

ロータリーキルンによるサブロライト Ni 鉍石の製錬における還元とリング付着のメカニズムに関する研究

2013 年 4 月
辻 均

目次

第 1 章 序論

1 . Ni の起源と特性	1
2 . Ni 鉱石の分類	2
2-1 . 硫化鉱(Sulfide ores)	2
2-2 . 酸化鉱(Oxide ores)	2
3 . Saprolite Ni 鉱石の生成	3
3-1 . マグマの分化	3
3-2 . マントルに於ける超塩基性岩の生成	4
3-3 . 蛇紋岩化作用による超塩基性岩の一次蛇紋岩への変態	6
3-4 . 地殻変動による一次蛇紋岩の隆起	7
3-5 . 化学的な風化作用	9
3-6 . 風化過程における一次蛇紋岩の 非化学量論的な二次蛇紋岩への変態	14
3-6-1 . 風化の進行	16
3-6-2 . 下降水の排水経路の影響	18
4 . サプロライト Ni 鉱石の製錬法 (エネルギー多消費型産業)	18
4-1 . 電気炉法(Elkem 法: electro-metallurgical processes at Norway,1904 年)	18
4-2 . ロータリーキルン法	19
5 . 大江山法(Nippon Yakin Oheyama process)	19
5-1 . クルップ・レン法(Krupp-Renn process, クルップ社の直接製鉄法)	19
5-2 . 製造プロセス	21
5-3 . 大江山法の利点と欠点	25
5-3-1 . 利点	25
5-3-2 . 欠点	27
6 . 大江山法に関する過去の研究	28
7 . 本研究の目的	30

8 . 本論文の構成	30
参考文献	31

第 2 章 Saprolite Ni 鉱石の基本的な特性

1 . 緒言	34
2 . 実験方法	34
2-1 . TGA(熱天秤)による鉱物重量の測定	34
2-2 . DTA(示差熱分析)測定から得られた鉱石の熱的性質	35
2-3 . TMA(熱機械分析)による鉱石の軟化挙動の測定	35
2-4 . XRD(X 線回折)による鉱物の同定	36
2-5 . SEM-EDS による鉱物の同定と化学組成	36
2-6 . 鉱石の粒度分布	36
3 . 実験結果	36
3-1 . TGA	36
3-2 . DTA	38
3-3 . TMA	40
3-4 . XRD	41
3-5 . SEM-EDS による鉱物の化学組成の測定	43
3-6 . 鉱石の粒度分布	46
4 . 考察	48
4-1 . TGA	48
4-2 . 非化学量論的な蛇紋岩	52
4-3 . 鉱石中の点欠陥濃度の計算	55
4-4 . 風化作用での Fe とそれに関連する挙動	57
5 . 結言	67
参考文献	68

第 3 章 ニッケル鉱石の加熱変化と軟化挙動

1 . 緒言	69
2 . 実験方法	70

2-1 . 焼成した Ni 鉱石の SEM-EDS 分析	70
2-2 . 鉱石粒度と液相の発生	72
2-3 . 荷重軟化温度	72
3 . 実験結果	72
3-1 . SEM-EDS 分析	72
3-1-1 . 還元された goethite の形状	72
3-1-1-1 . Ore-A	73
3-1-1-2 . Ore-B	74
3-1-2 . 非化学量論的な蛇紋岩の再結晶反応	75
3-1-2-1 . Ore-A	75
3-1-2-2 . Ore-B	76
3-1-3 . 炭材添加量と液相の発生との関係	77
3-1-3-1 . Ore-A	77
3-1-3-2 . Ore-B	80
3-1-4 . 石灰石と液相の発生との関係	83
3-1-4-1 . Ore-A	83
3-1-4-2 . Ore-B	86
3-1-5 . 遊離シリカとの反応	89
3-1-5-1 . Ore-A	89
3-1-5-2 . Ore-B	91
3-1-6 . スピネルとの反応	93
3-1-6-1 . Ore-A	93
3-1-6-2 . Ore-B	94
3-2 . 鉱石粒度と液相の発生	95
3-3 . 荷重軟化温度	101
4 . 考察	101
4-1 . Goethite と液相発生との関係	101
4-2 . 平衡相の同定とその重量比(%)の計算	103
4-3 . 蛇紋岩の再結晶と enstatite の生成	104
4-4 . 低 MgO・高 SiO ₂ silicate の液相への変化	107

4-5 . CaO と Al ₂ O ₃ の同化反応	111
4-6 . 液相の化学組成	113
5 . 結言	116
参考文献	117

第 4 章 ニッケル鉱石の還元とメタルの成長

1 . 緒言	118
2 . 実験方法	119
2-1 . キルン炉内サンプリング	119
2-2 . 試験キルンでの焼成実験	119
2-3 . 急冷落下実験	121
3 . 実験結果	121
3-1 . キルン炉内サンプリング	121
3-2 . 試験キルンでの焼成実験	123
3-3 . 急冷落下炉実験	125
4 . 考察	127
4-1 . Ni 鉱石の Ni・Fe 還元平衡値	127
4-2 . Ni・Fe 還元率の平衡値と実測値との差	129
4-2-1 . プロメタ法による Ni・Fe の分析	129
4-2-2 . 試験キルン実験での差異	130
4-2-3 . 急冷落下炉実験での差異 (還元平衡図)	130
4-2-4 . 実機ロータリーキルンでの差異	133
4-3 . SEM による還元メタルの発生過程の観察	133
4-3-1 . 分別結晶作用による 低 MgO-高 SiO ₂ ・FeO・NiO silicate の発生	133
4-3-2 . 微粒メタルの発生状況と鉱石の化学組成との関係	136
4-3-3 . 微粒メタルの発生過程	141
4-4 . 珪酸塩の中の Ni の還元メカニズム	144
4-4-1 . 今迄に報告されている還元メカニズム	144
4-4-2 . 点欠陥と拡散との関係	144

4-4-3 . 焼成された Ni 鉱石中の点欠陥濃度	145
4-4-4 . (負電荷を帯びた陽イオン空孔 + 正孔)対による還元.....	147
4-4-5 . 点欠陥 , 酸素空孔を介した拡散経路による メタルの凝集と酸素の除去	148
4-5 . 微粒メタルの成長メカニズム	150
4-5-1 . 拡散 , 及び液相を介した微粒メタルの成長	150
4-5-2 . 焼成温度とメタル粒径・Ni 品位との関係	150
5 . 結言	152
参考文献	152

第 5 章 Ring の付着メカニズム

1 . 緒言	154
2 . 実験方法.....	155
3 . 実験結果.....	156
3-1 . SR (Slag Ring)の化学分析	156
3-2 . SR の X 線回折	156
3-3 . SR の SEM 観察.....	157
4 . 考察	158
4-1 . SR の付着位置	158
4-2 . SR に含まれる液相	160
4-3 . SR 中の液相の発生源	162
4-4 . SR 付着メカニズム	163
5 . 結言	169
参考文献	169

第 6 章 試験キルンによる付着メカニズムの検証

1 . 緒言	171
2 . 実験方法.....	171
2-1 . 試験キルンでの単味鉱石の焼成実験	171
2-2 . 試験キルンでの焼結ブリケットの焼成実験	172

2-3 . 原料の付着・脱落の判定方法	173
3 . 実験結果	174
3-1 . 試験キルンでの単味鉍石の焼成実験	174
3-1-1 . 付着物の発生と還元率・ガス分析との関係	174
3-1-2 . 試験キルンから採取した試料の SEM 観察	175
3-2 . 試験キルンでの焼結ブリケットの焼成実験	178
4 . 考察	180
4-1 . 実機キルンと試験キルンでの付着現象の差異	180
4-2 . 表面張力と液体からの晶出による付着力の差異	180
4-3 . SR が縮小するメカニズム	183
4-4 . 焼結よる付着の抑制	184
4-5 . MR (Metal Ring)の付着メカニズム	186
5 . 結言	187
参考文献	187
第 7 章 総括	189
謝辞	195
業績リスト	196

第1章 序論

1. Ni の起源と特性

ニッケルは、鉄族元素のひとつであり、元素記号 Ni、原子番号 28、原子量 58.69、銀白色の強磁性の金属である。地殻中の Ni 存在比は O 47.4%、Si 27.71、Al 8.2、Fe 4.1、Ca 4.1 に次いで 24 番目になり、約 80ppm¹⁾と推定されている。鉄隕石中には数%含まれ、鉄と共に最も安定な元素である。地球中心部の核にも数%含まれると推定されている。レアメタルの 1 つであり、耐食性が高く、メッキなどに用いられ、鉄との合金であるフェロニッケルはステンレス鋼の原料として使われている。スウェーデンの化学者で鉱物学者であるアクセル・クロンステット(Axel Frederik Cronstedt)が、1751 年に紅砒ニッケル鉱石(Niccolite, NiAs)から新元素ニッケルを発見し、単体分離した。

ヨーロッパでは、赤いヒ素・ニッケル鉱物(例えばニコライト niccolite：ラテン語 niccolum に由来し、小さい妖精を意味する)は 1094 年に発見され、緑色ガラスを生成するために、ガラスに混合されていた。しかし、銅鉱石に似ているにもかかわらず、精錬しても、銅が得られないのはドイツの神話の災いをなす妖精・悪魔・悪鬼(Nickel；英語で Old Nick は悪魔)²⁾の仕業だと中世の銅を探している鉱山労働者は考えた。そこで、ドイツ語で「Kupfernickel クプファーニッケル(悪魔の銅・魔法にかけられた銅色の鉱石)」³⁾と呼ばれていたことに因み、「Kupfer(銅)」を除いて、その名を、「Nickel」⁴⁾とした。しかし、中国では紀元前 200 年頃から、銅、ニッケルと亜鉛の合金を精錬し、食器・茶器・金属製品(銭貨、鏡、刀装具、鋏等)として既に使用されていた。

Fe、Co、Ni の基底状態の電子配置(電子収容数：s=2、p=8、d=10 個)は、それぞれ [Ar]3d⁶4s²、[Ar]3d⁷4s²、[Ar]3d⁸4s² であり主量子数 4(電子殻 N)の s 軌道(波動関数)のエネルギーが主量子数 3(M 殻)の d 軌道より低いために内側に分布して混在している。Ni はその代表的な遷移元素であり、三個の元素の中で d 軌道の閉殻(電子数 = 10)に最も近い元素である。Fe、Co、Ni が遊離した状態でイオン化(Fe²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺)すると、電子配置はそれぞれ、[Ar]3d⁶、[Ar]3d⁵、[Ar]3d⁷、[Ar]3d⁸⁵⁻⁶⁾となり、d 軌道は縮重しているので、電子は任意の d 軌道に等しい確率で入ることができる。しかし、これらのイオンが結晶内に入ると、周囲に配置しているイオンの型、位置、対称性等の影響によって、非球状性電場が発生するために、電子が存在できるエネルギー準位は縮重状態から分裂⁷⁾する。特に、八面体配位内で Ni²⁺は、d 軌道の閉殻電子数 10 に最も近いために、四つのイオンの中で最も安定に配位することができる特性を持っている。

2. Ni 鉱石の分類

ニッケル鉱石は硫化鉱と酸化鉱(ラテライト鉱+珪ニッケル鉱)に分けられる。硫化鉱は主に、ロシアとカナダに存在し、風化作用によって生成された酸化鉱は主に、ニューカレドニア、インドネシア、フィリピン、キューバなどの亜熱帯地方に分布している。世界の Ni 埋蔵量は硫化鉱 30%、酸化鉱 70%、それに対して Ni 生産量は硫化鉱 50%、酸化鉱 50% で、ほぼ同等であると推定されている。⁸⁾

2-1. 硫化鉱 (Sulfide ores)

マンツルの岩石が融解して生じる高温のマグマ(超塩基性~塩基性)に含まれているニッケルは、硫化物メルトとケイ酸塩メルトへ分離する。銅とともに硫化物メルトに入ったものが磁硫鉄鉱(pyrrhotite: FeS_{1-x})、黄銅鉱(chalcopyrite: CuFeS_2)、ペントランド鉱(pentlandite: $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$)の混合物となる。カナダ・オンタリオ州のサドベリー(Sudbury)市にあるニッケル・銅硫化物鉱床は、隕石の衝突が引き金になって熱が発生し、それによって生成したマグマから形成されたと言われている。更にロシア・ノリリスク(Norilsk)に世界最大のニッケル・銅・パラジウム鉱床がある。この鉱床は、大規模な火山活動によって噴出したマグマが硫黄と結合して硫鉄ニッケル鉱や黄銅鉱などの硫化鉱物を形成したものと考えられている。同時に、白金、パラジウムを産出する。

2-2. 酸化鉱 (Oxide ores)

マグマのケイ酸塩メルトへ分離した Ni は Fe と共に、Mg 珪酸塩(olivine: $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni})_2\text{SiO}_4$, Ni=0.4~0.5%, Fe=5~6%)となってマグマ溜りに沈殿する。マグマが冷却後、(Mg, Fe)珪酸塩が蛇紋岩化作用を受けて、一次蛇紋岩となる。それが、地殻変動によって隆起し、風化作用を受けて生成した二次蛇紋岩を主成分とする鉱石が酸化 Ni 鉱床である。地表付近では風化作用が激しいために Ni 1.0~1.5%、Fe 40~50%程度のラテライト(laterite: 煉瓦)、中間部には Ni が 2.0~2.4%程度まで濃縮され、Fe を 8~15%程度、含むサプロライト(saprolite: 腐敗した、脆い)、変質した蛇紋岩の割れ目には Ni 20~40%程度のガーニエライト(garnierite)が生成する。高温、多湿な亜熱帯地方は風化作用に好条件であり、風化が促進されるが、鉱石の Ni 品位は風化条件によって大きく変動する。

3 . Saprolite Ni 鉱石の生成

マグマ溜りに沈殿した(Mg,Ni,Fe)珪酸塩から , Ni 鉱石が生成される過程は概略 , 以下のように考えられている。

3-1 . マグマの分化

N. L. Bowen (1887 ~ 1956 年 , カナダ) によると , 先ず , マントル上部で発生した玄武岩質マグマから晶出温度が高い鉱物が結晶して沈殿する。さらに Fig. 1-1 に示すように , 残液 (residual) と晶出した結晶とが反応して , 残液の組成が変わる。そして , そのマグマから別の鉱物が晶出する。こうして様々な組成を持ったマグマ , あるいは火成岩ができる過程はマグマの分化といわれている。

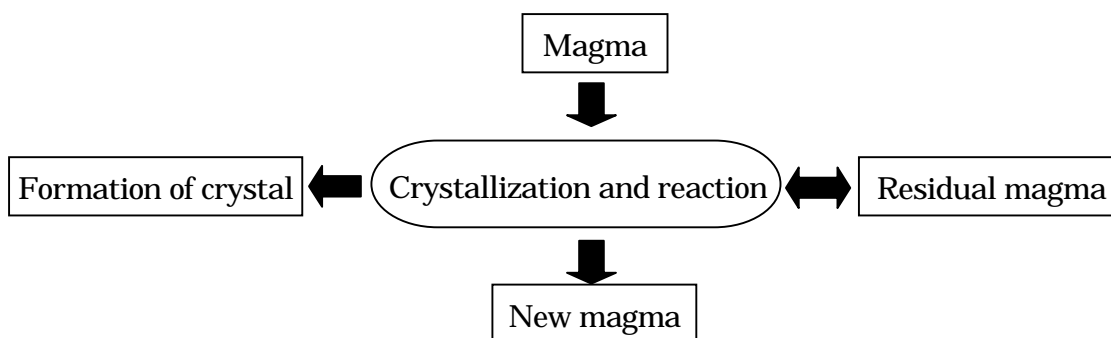


Fig. 1-1. Process of magmatic differentiation

具体的には , プレート境界部での地殻変動によって地下深部から上昇してきたマントルが減圧融解をおこし , それによって生じた玄武岩質マグマが冷える過程で分化して様々な火成岩を作って行く。玄武岩質マグマ(basaltic magma)から晶出した橄欖石や Ca に富む斜長石(plagioclases)が沈殿したり , また残液と反応して再び融けることによって , 残った残液(マグマ)は安山岩質(andesitic)のものになり , 晶出する鉱物も , 有色鉱物としては輝石や角閃石 , 無色鉱物としては Ca の割合が少し減り , ナトリウム(Na)の割合が増えてきた斜長石となる。このようなマグマがそのまま固まれば安山岩(閃緑岩)になる。さらに反応が進み , マグマはデイサイト質から流紋岩質へと変化し , 晶出する有色鉱物は黒雲母 , 無色鉱物はますます Na に富んだ斜長石 , さらにカリ長石や石英も晶出する。こうしてデイサイト , 流紋岩や花崗岩ができる。このように , 玄武岩質マグマから , マグマの分化によって様々な火成岩ができる凝固・晶出の過程を Fig. 1-2 に示した。

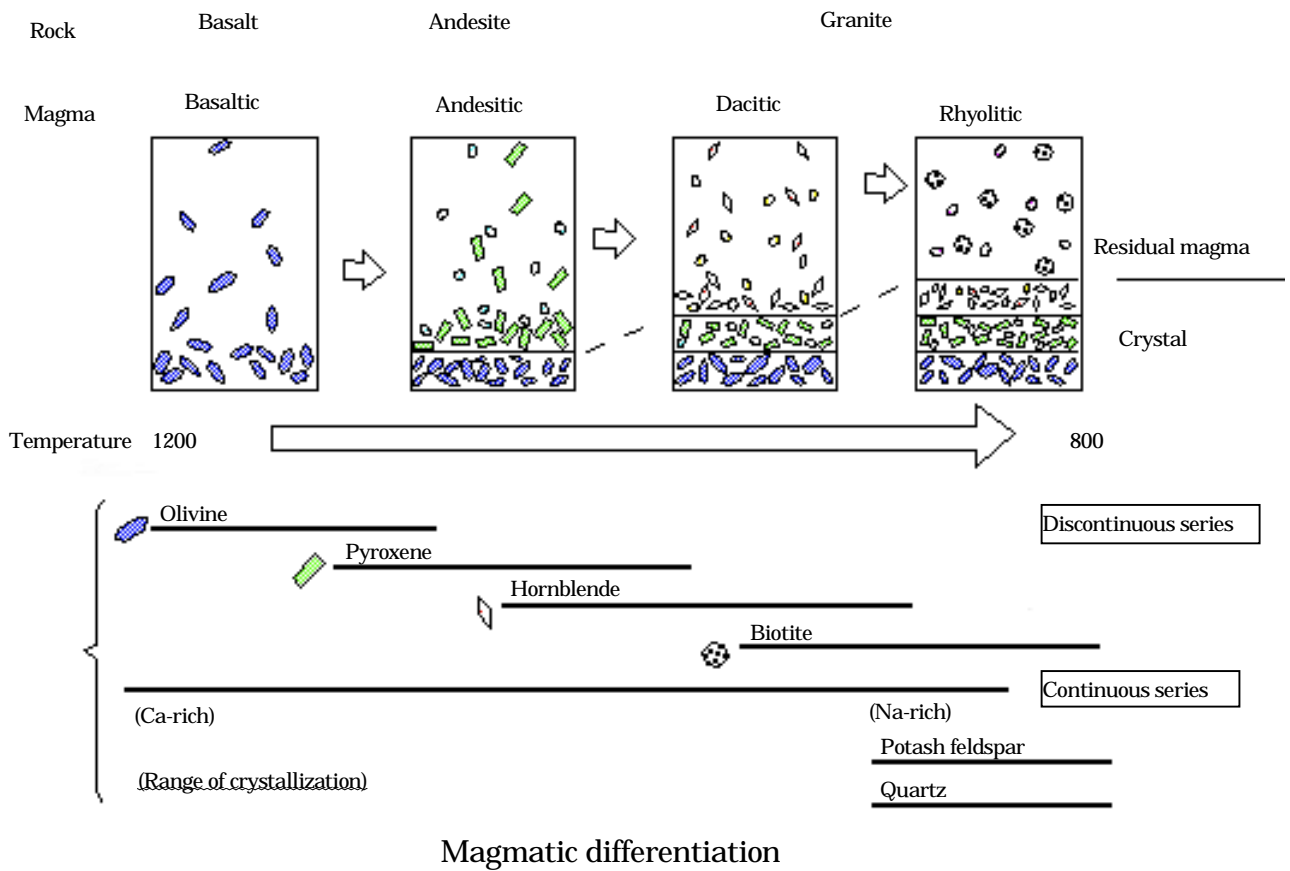


Fig. 1-2. Formation of igneous rocks due to the magmatic differentiation.

3-2 . 上部マントルに於ける超塩基性岩の生成

玄武岩質マグマから、先ず、最も融点の高い橄欖石(olivine : m.p = 1890)が晶出する。続いて、olivine が低 SiO₂ 濃度の残液マグマと反応して Mg²⁺がイオン半径の大きな Fe²⁺に置換されて、2MgO · SiO₂-2FeO · SiO₂の固溶体を生成して融点が低下する。この時、同時に Ni²⁺が Mg²⁺を置換して約 0.4%固溶する。一方、高 SiO₂ 濃度の残液マグマと反応すると輝石(Mg,Fe)O · SiO₂が生成される。このようにして、上部マントルに存在する超塩基性岩(peridotites)は Table 1-1 の四種類に分けられる、それを Fig. 1-3 の橄欖石-斜方輝石-単斜輝石の三角グラフ⁹⁾の olivine 40%の領域を四つに区分けして示した。超塩基性岩は主に色付きの領域に存在し、wherlite はほとんど見られない。その大部分を占めている複輝石橄欖岩(lherzolite, レルゾライト)が地殻運動等によって地下深部から上昇して来て、減圧融解を起こして部分溶融し、玄武岩質マグマ(SiO₂ < 53%)を生成すると考えられ

Table 1-1. Classification of peridotite in the mantle.

	Peridotite	Remarks	Basaltic magma
1	Lherzolite	Most upper mantle is composed of lherzolite, which contains both orthopyroxene and clinopyroxene.	Formation of magma.
2	Dunite	High melting temperature leads to the first precipitation from magma. Olivine makes up over 90% of dunite, which is the secondary resource of nickel.	Precipitation from magma.
3	Harzburgite	Olivine makes up over 50% of harzburgite. Harzburgite contains much orthopyroxene, being the primary resource of nickel.	
4	Wherlrite	Wherlrite contains much clinopyroxene, but exist very few in the upper mantle.	

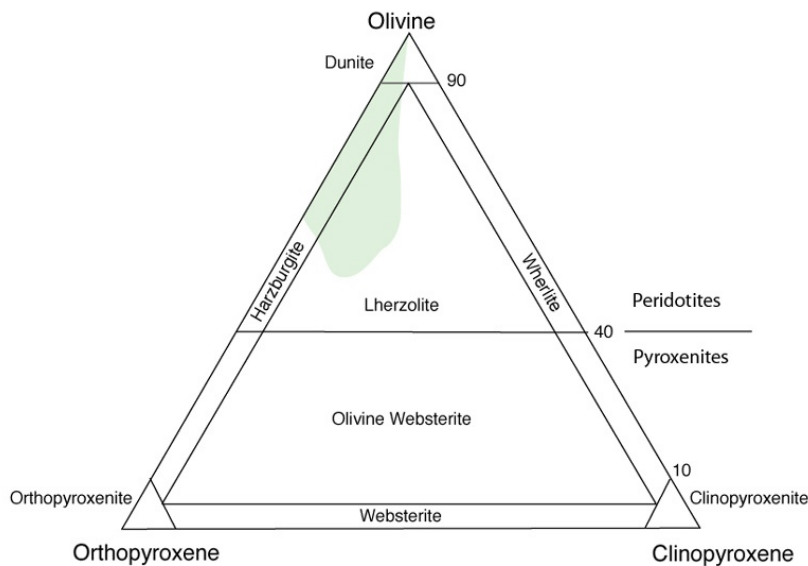
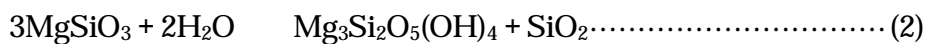


Fig. 1-3. Classification diagram for peridotite and pyroxenite. (The pale green area encompasses the most common compositions of peridotite in the upper part of the Earth's mantle.)

ている。そして、そのマグマから晶出する過程で、橄欖石、斜方輝石、単斜輝石の含有比率によって超塩基性岩は dunite , harzburgite , wherlrite の 3 種類に分けられる。このように、マントルには合計、4 種類の超塩基性岩が存在する。

3-3 . 蛇紋岩化作用による超塩基性岩の一次蛇紋岩への変態

地殻のマントル最上部を形成している超塩基性岩(olivine を 40%以上含む苦鉄質岩 ; harzburgite + 少量の dunite)がマントル対流によって海底近くに浮上して, オフィオライト (ophiolite)を形成する。それが, 高圧の水蒸気・熱水・海水・地下水と地殻変動による圧力によって蛇紋岩化反応を起こし, 蛇紋石と磁鉄鉱が生成される。特に, プレーートの衝突・沈み込み帯では水濃度が高くなるために反応が促進されると言われている。この反応で生成した蛇紋石は橄欖石(例えば Mg_2SiO_4 と Fe_2SiO_4 の固溶体である harzburgite)や輝石に比べてFeを固溶しにくい, そのため(1)式によってFeが吐き出されてmagnetite (Fe_3O_4)を生成する。尚, この magnetite は母岩の olivine とともに風化作用中の Fe の主要な供給源になる。ただし, 蛇紋岩化作用の時に Fe が全て, 排出されるのではなく, Mg と Fe を含んだ蛇紋石も存在し, 地表に近い所では Fe^{2+} は Fe^{3+} に酸化される。(2), (3), (4)式の蛇紋石は不安定な鉱物で, 反応し易く, 500 以下では安定であるが, 500 以上になると, serpentine forsterite + talc + 水蒸気の反応で分解する。



ここで, Ni は主に, dunite と harzburgite に含まれる。例えば, 蛇紋岩化されていない harzburgite の Ni 品位は 0.29 ~ 0.36%である。蛇紋岩化される前の超塩基性岩の分析値を Table 1-2 に示した。

Table 1-2. Example of chemical analysis of unserpentinized peridotite. ¹⁰⁾

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	TiO ₂	NiO	Cr ₂ O ₃	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	M/S
Dunite	39.98		0.76	5.89	0.08	49.93	0.24	0.08	0.43	2.30	0.65	0.16	1.249
Harzburgite	53.62	2.07	0.33	7.12	0.11	33.37	2.14	0.18	0.03	0.89	0.24	0.12	0.622

Ni 磁石の母岩である蛇紋岩化された超塩基性岩の分析値を Table 1-3 に示す。一般的に, 蛇紋岩化された母岩の指標は MgO = 40%, Fe = 6%と言われている。

Table 1-3. Example of chemical analysis of serpentinized peridotite existing in the bottom of Ni-deposits.¹¹⁾

Deposits	Ni	Co	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	M/S
Nakety	0.24	0.11	3.63 Fe=2.82	8.03 Fe=5.62	41.6	40.7	0.33	0.39	0.45	1.022
Palawan	0.25	0.01	Fe 5.76		43.9	41.5	0.38	0.85	0.53	1.058

3-4 . 地殻変動による一次蛇紋岩の隆起

一次蛇紋岩 primary serpentine (Ni 0.5%に濃縮)・蛇紋岩から排出された磁鉄鉱・蛇紋岩化されていない橄欖岩等の混合物からなる超塩基性岩体(オフィオライト)はプレート沈み込み帯や大陸衝突境界などにおいて 海洋プレートが大陸プレートに押し上げられて、地表に露出する。例えば, Fig. 1-4, 5 に示すようにニューカレドニアの東海岸の海洋プレートが大陸プレートに乗り上げて, 超塩基性岩で覆われたニューカレドニア島が形成されている。

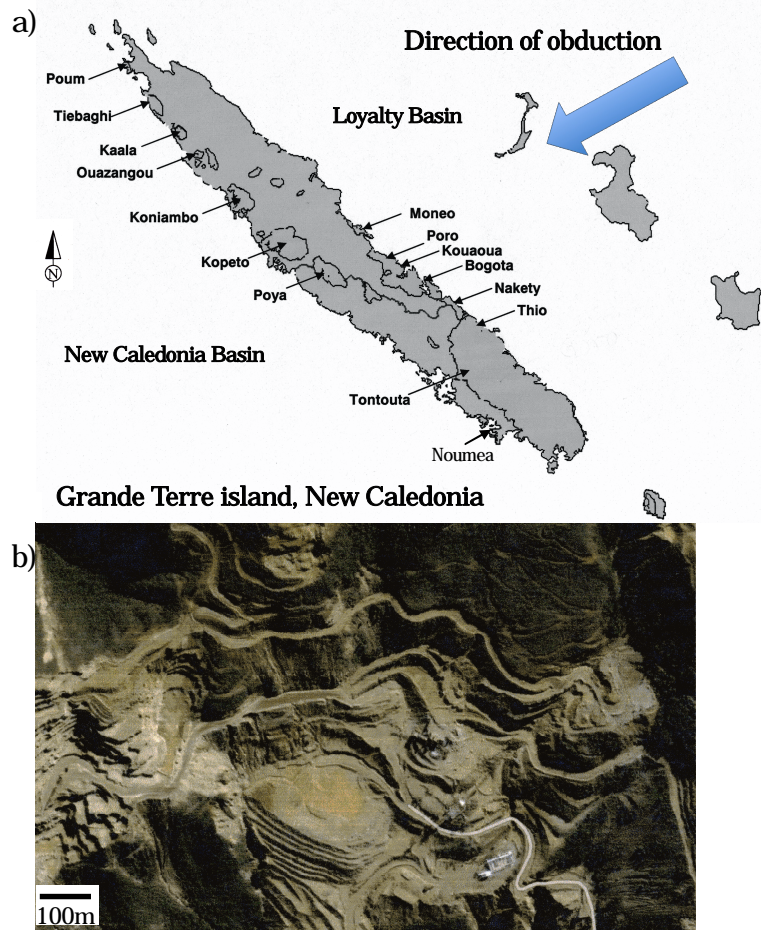


Fig. 1-4. a) Direction of obduction and Ni mine sites⁸⁾.
b) Open cut mining at Nepoui nickel mine near Poya.

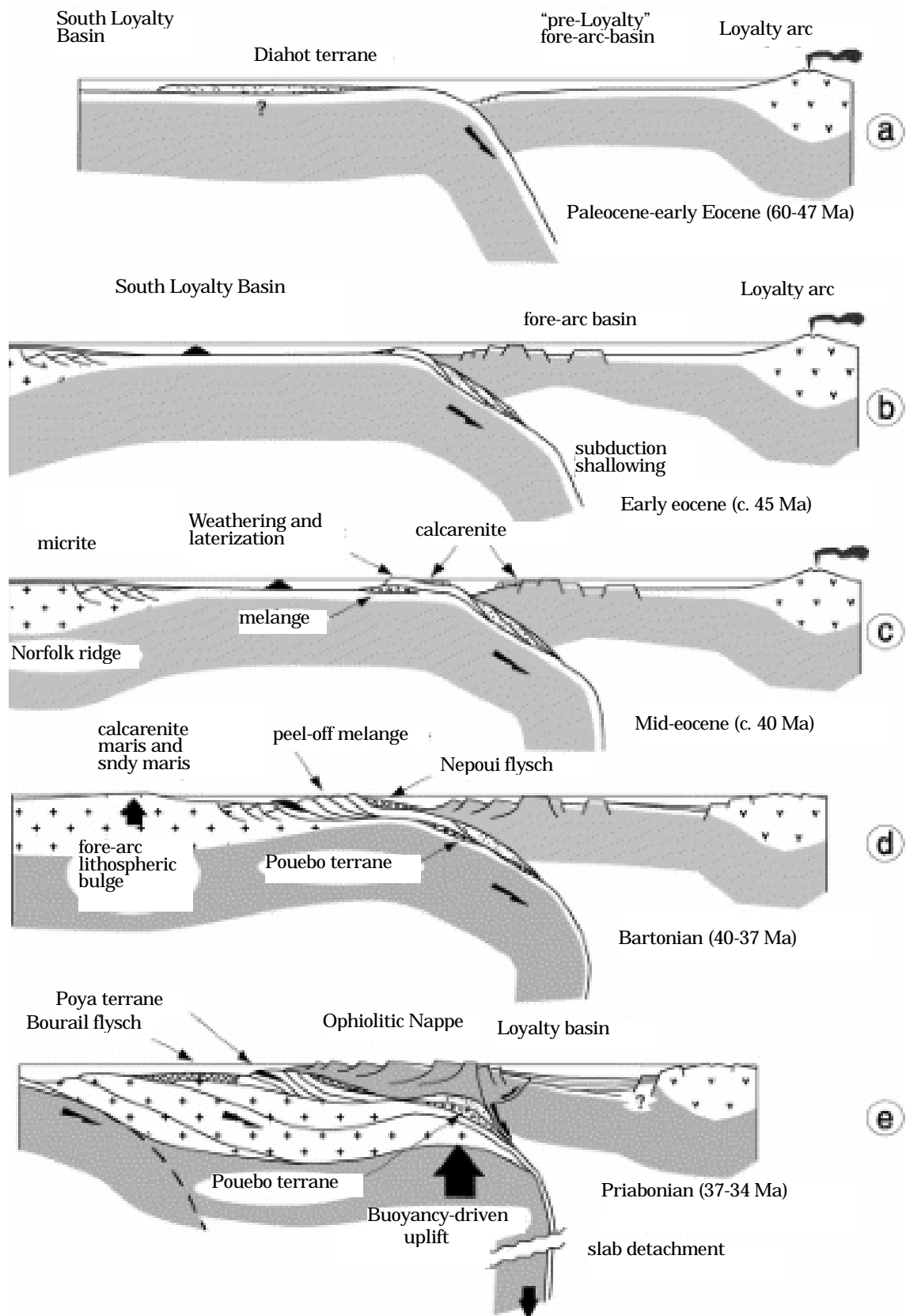


Fig. 1-5. A tectonic/geodynamic model for the evolution of the Eocene accretion/subduction complex of New Caledonia. ¹²⁾

3-5 . 化学的な風化作用^{13,14)}

風化作用は岩石が大気，水圏，生物と反応して，より安定な鉱物相になるプロセスであり，以下の反応からなり，Fig. 1-6，1-7，1-8¹⁵⁾に示すように Eh-pH の影響を受ける。

(1) 加水分解 (酸素，二酸化炭素，下降水，溶けた酸による鉱物の浸食)

1. 結晶の中では，正負電荷の合計は，等しくなければならない。
2. しかし，結晶表面の上のむき出しの原子とイオンは，不飽和原子価を持っているので帯電している。
3. そのため水と接触すると，帯電した表面に水分子が引き付けられて水和が起こる。
4. その引力によって，水が H^+ と OH^- イオンに分極する。
5. 水酸イオン OH^- は，むき出しの陽イオンと結合する。
6. 水素イオン H^+ はむき出しの酸素，その他の負イオンと結合する。

(2) 酸化 (化学的な風化によって放出された元素の酸化)

1. 下降水の中に溶けた大気中の酸素は土壤中で酸化剤となる。
2. 風化プロファイル中の Fe^{2+} は，高度の酸化条件で Fe^{3+} に変わる。
3. 酸化条件が，地下水面より上だけに存在する。
4. 地下水面より下では，通常，還元条件になっている。
5. 暑くて，よく排水される環境では，有機物質の分解と地下水面の低下によって酸化が促進される。

(3) 水和 (水酸イオン OH^- と鉱物との反応)

1. 鉱物の崩壊によって生成された酸化物は水酸イオン OH^- と反応して水酸化物に変わる。
2. ラテライト土壌の中に見られる代表的な水酸化物は針鉄鉱である。
3. 水和によって，蛇紋石・滑石・緑泥石等の苦鉄質鉱物，さらに粘土鉱物もできる。

(4) 溶解 (風化で分解されて溶解した生成物の除去)

1. 化学的な風化が続く場合は，分解した成分は取り除かれる。
2. 分解した成分が溶け出ると，新しい表面が発生する。

3. 溶け出した成分は、下降水によって取り除かれる
4. 下降水は、一般的に、風化プロファイルの中を上から下まで移動する。
5. 溶け出した成分は、最終的には、川、湖と海に排出される。
6. 下降水に溶け出した成分の相対的な比率から、様々な酸化物の相対的な溶解度が分かる。
7. 下降水に溶けた CO_2 は、非常に強い浸出剤である。

(5) 化学的な風化作用に影響を与える要因

これらの反応に影響を与える要因として以下の項目が挙げられ、風化の速度と同様に、生成物の特性に影響を与える

1. 鉱物の安定性（結晶構造，融点）
2. 酸性度/塩基性（pH）条件
3. 環境の還元/酸化（酸化還元電位）
4. 岩石の粒度と割れ目
5. 溶け出した成分の除去速度
6. 気候（温度，雨量，地下水面の揺らぎ）
7. 地形
8. 時間
9. 岩石の条件（割れ目，接合，粒度）
10. 地下水面の役割

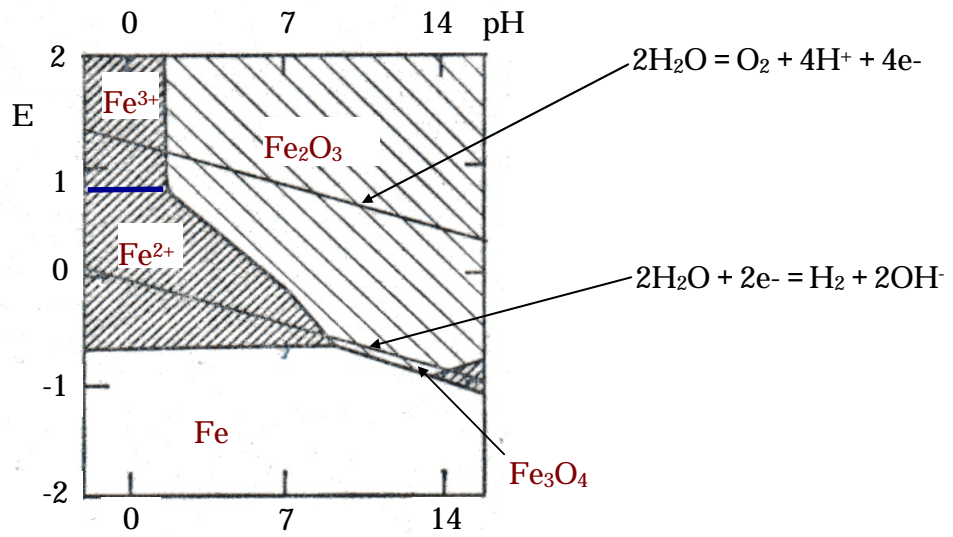


Fig. 1-6. Eh-pH equilibrium diagram for the Fe-H₂O system¹⁵⁾

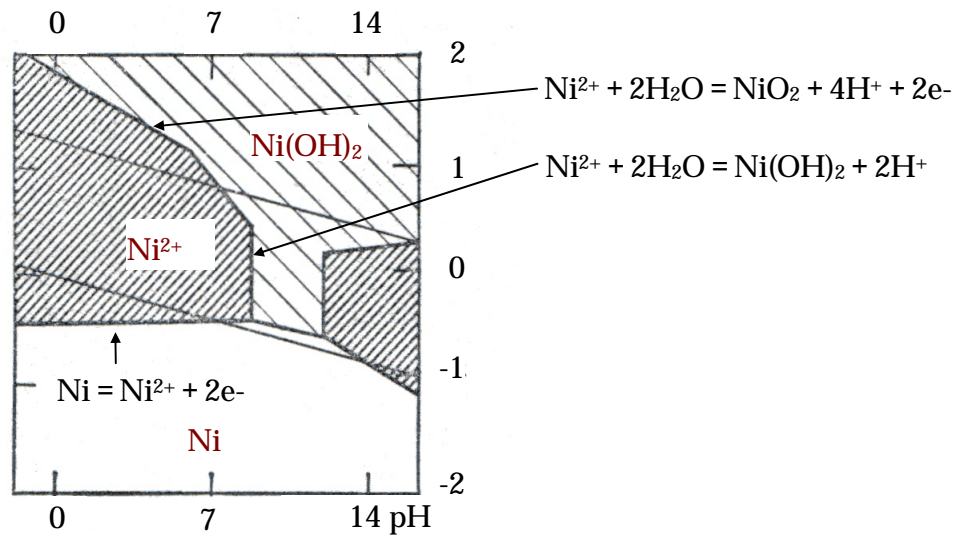


Fig. 1-7. Eh-pH equilibrium diagram for the Ni-H₂O system¹⁵⁾

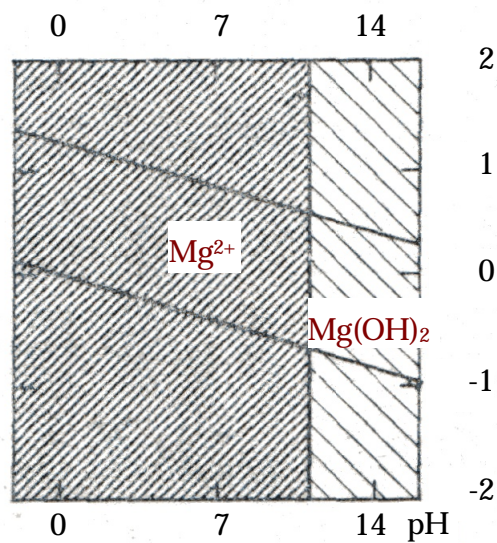


Fig. 1-8. Eh-pH equilibrium diagram for the Mg-H₂O system¹⁵⁾

Fig. 1-9 に Fe が関与する反応の Eh-pH 図 , Fig. 1-10 に Fe を含む相と Eh-pH 図との関係を示した。pH が 4 を越えると急速に Fe^{2+} Fe^{3+} の反応が進み , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈殿することを示している。

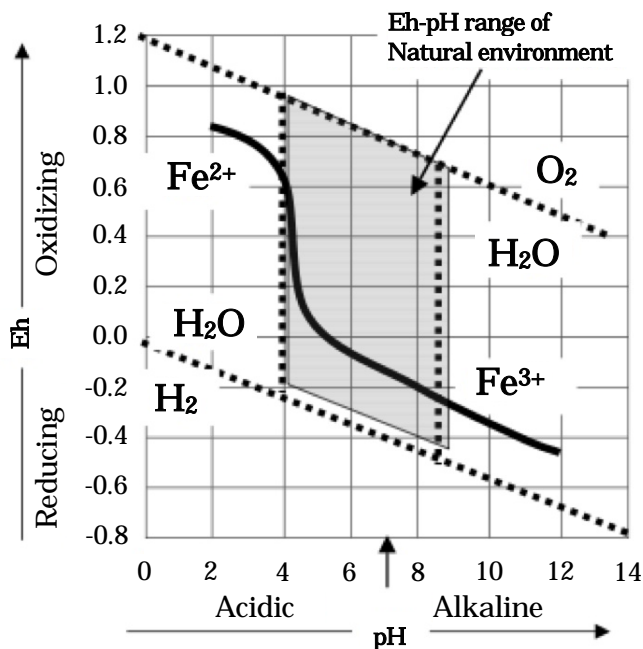


Fig. 1-9. Relation between for some reactions involving Fe. ¹⁶⁾

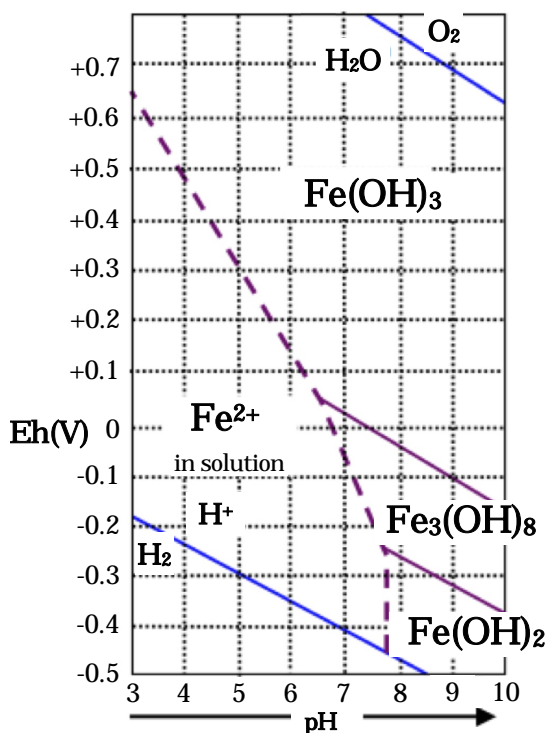


Fig. 1-10. Equilibrium fields of various phases of Fe in terms of Eh-pH conditions. ¹⁷⁾

次に、laterite の代表的な化学組成の分布を Fig. 1-11, 1-12 に示した。

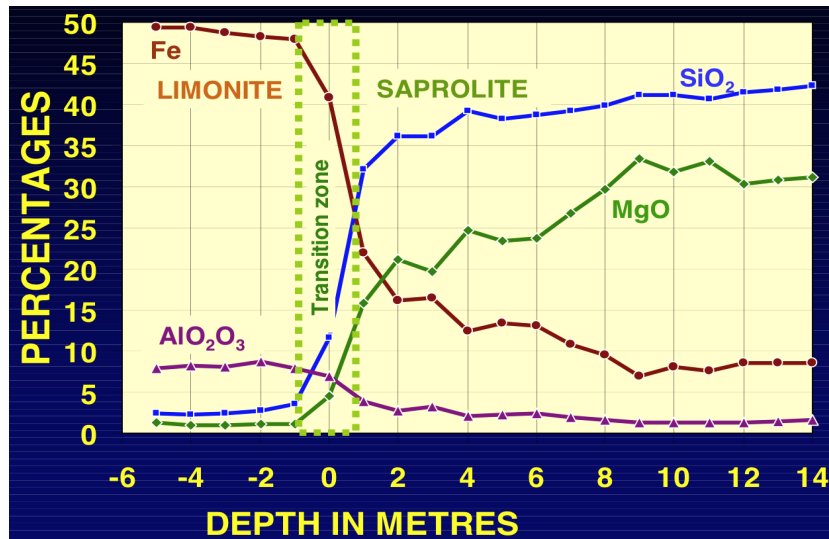


Fig. 1-11. Major-element profiles of Fe, Al₂O₃, SiO₂ and MgO.¹⁴⁾

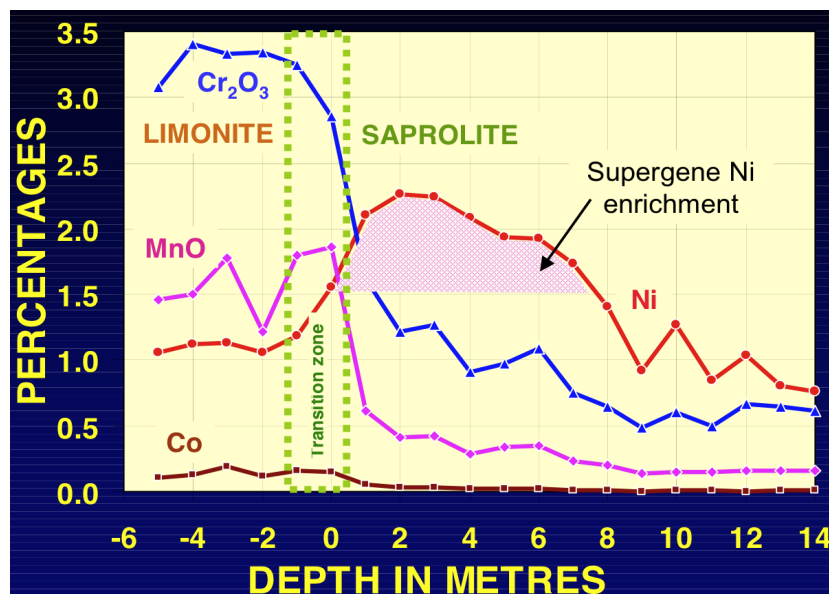


Fig. 1-12. Minor-element profiles of Ni, Co, MnO and Cr₂O₃.¹⁴⁾

ここで、Fig. 1-12 に示すように、Ni が二次的に富化・濃縮(supergene)される。この理由としては、一番目は、Ni²⁺は酸性の下降水に比較的、溶け易い。しかしながら、下降水がサプロライト・ゾーンに入ると、(Mg,Fe) silicate から新たに放出された MgO によって中和されて pH が上がる。Fig. 1-7, 1-8 に示すように、Mg²⁺は pH 11 まで溶けて、それを越えてから析出する。それに対して、Ni²⁺は pH 9 から析出し始めて、Ni(OH)₂ として沈

殿するためである。Ni が部分的に Mg を置換すると , garnierite $3(\text{Ni},\text{Mg})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ になる。更に , (5)式によって , Ni が蛇紋石の中の Mg を完全に置換すると , Ni 蛇紋石となり , 変質残留蛇紋岩の表面・割れ目に沈殿・析出して Ni が濃縮される。



二番目は , 水酸化物の移動度に差があり , $\text{Mg}(\text{OH})_2 > \text{Ni}(\text{OH})_2 > \text{Fe}(\text{OH})_3$ であり , Mg は下降水に流出し易いことである。Fig. 1-13 に Phillipines の Rio Tuba 鉱山での Ni 濃縮状況を示した。

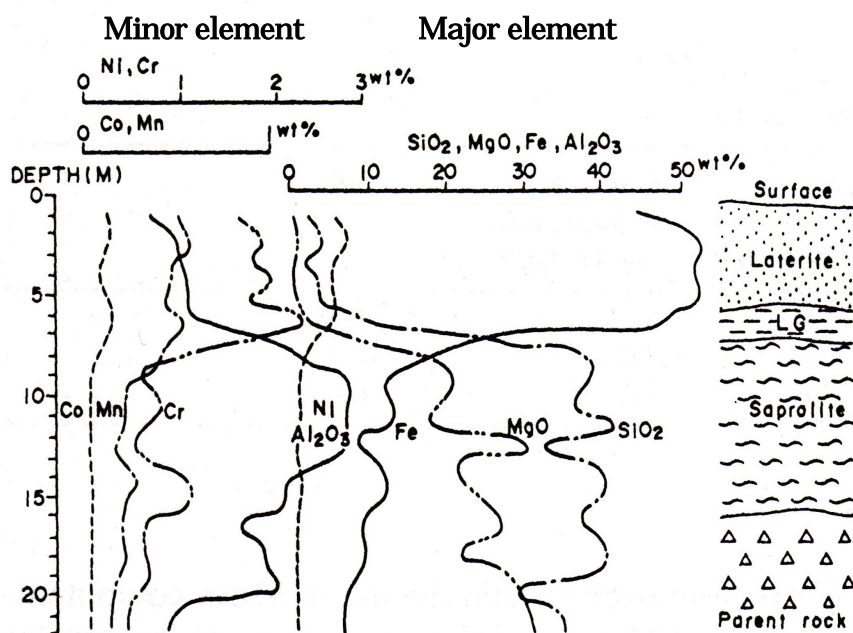
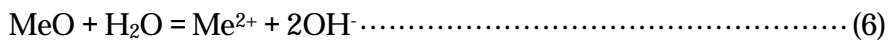


Fig. 1-13. Typical distribution of chemical elements from the surface to the parent rock at Rio Tuba in Phillipines.¹⁸⁾

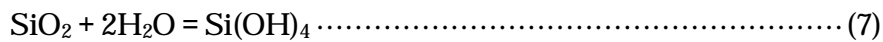
3-6 . 風化過程における一次蛇紋岩の非化学量論的な二次蛇紋岩への変態

大陸プレートに押し上げられた一次蛇紋岩(Fe 5~7%, Ni 0.5, Co 0.01)は熱帯雨林や多湿なサバンナといった赤道直下の熱帯性の高温多湿な気候 , 溶出物質の速やかな除去が可能な排水 , 地形 , 母岩の構造などの条件の下で , 風化作用を受ける。この過程での溶出・沈殿・置換反応によって , MgO, SiO₂ が溶出し , 非移動性の元素(Ni, Fe)が濃縮される。その結果 , goethite , 二次蛇紋岩 , クロライト(緑泥石: chlorite) , 遊離シリカ , 粘土などの鉱物が形成される。¹⁹⁾ ニューカレドニアでは , これらの条件が全て満たされているため , Ni 鉱床が広域に渡って形成されている。その風化プロセスは次のように表される。

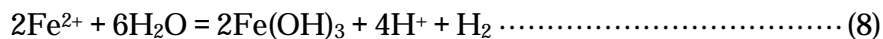
地表に隆起した一次蛇紋岩を含む混合岩体がCO₂を含む弱酸性の雨水によって風化作用を受ける。先ず，珪酸塩の中のMe (Mg,Fe,Ni,Co)は(6)式によって溶出する。



SiO₂は水溶性珪酸となって(7)式で溶出する。



次に，溶出したFe²⁺は(8)式によってFe³⁺に酸化され，アモルファスで結晶性の悪いFe(OH)₃として沈殿する。

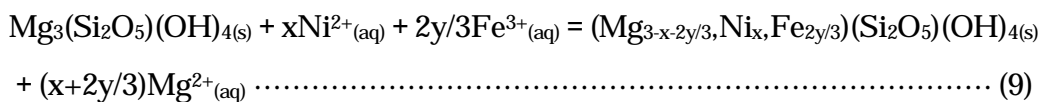


風化プロファイル(層準)の最初の地層には，鉄以外の全ての元素が溶出するので，Fe(OH)₃から生じた鉄殻とラテライトが見られる。このように，地表に向かってMgが減少し，Feが増加するという傾向が見られる。

NiとCoは，主成分元素(Mg, Si)とは異なった振舞いをする。橄欖石にNi, Coがそれぞれ0.3%, 0.02%程度，含まれているが結晶性が悪いFe(OH)₃との化学親和力が強い。そのため，それに固溶あるいは，吸着してFe³⁺を置換し，1.5%Ni, 0.1%Coまで濃縮される。²⁰⁾

非晶質で結晶性が悪いFe(OH)₃は，時間とともに黄褐色の針鉄鉱(goethite FeO·OH)になり，更に，地表付近では脱水して赤茶色の赤鉄鉱(hematite Fe₂O₃)に変化する。その場合，Ni, Coは赤鉄鉱の格子の中に固溶することができないので下降水に放出され，プロファイルの下方に向かい，Niは(9)式によって蛇紋岩のMgを置換する。一方，Coは鉱物の割れ目に析出したMn酸化物(アスポライト)の中にNiと共に，取り込まれる。¹⁹⁾

プロファイルの上部で水素イオンH⁺が消費されるためにラテライト層から下の層では，下降水は塩基性になり，(9)式によって，下降水中のNi²⁺とFe³⁺が珪酸塩のMg²⁺を置換して二次蛇紋岩に固溶する。



尚，一次蛇紋岩が生成される時に，発生した磁鉄鉱のFeも同じ反応をする。

サプロライト層でNi²⁺はMg-silicateのMgを置換して濃縮される。その濃縮物はNi品位が10~30%にもなるガーニエライト(garnierite: 珪酸ニッケル)となり，風化された岩石の割れ目，亀裂部に濃集して緑色の沈殿をする。

3-6-1 . 風化の進行

このように、以下の過程を繰り返すことによって Fig. 1-14 , 1-15 , 1-16 に示すような風化プロフィール (laterite , limonite , saprolite , bed rock)が形成される。

- (1) 一次蛇紋岩中の MgO, SiO₂, Ni²⁺, Fe²⁺, Co²⁺の溶出
- (2) Fe²⁺の Fe³⁺への酸化 ,その一部が Fe(OH)₃ となって沈殿し,そこに Ni²⁺と Co²⁺が固溶あるいは吸着する。
- (3) Fe(OH)₃ の脱水による針鉄鉱(goethite)の生成 $\text{Fe(OH)}_3 = \text{FeO} \cdot \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- (4) Goethite の脱水による hematite の生成 $2\text{FeO} \cdot \text{OH} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (5) Hematite からの Ni²⁺と Co²⁺の排出
- (6) Fe³⁺, Ni²⁺, Co²⁺の下降水への流出
- (7) Ni²⁺と Fe³⁺による二次蛇紋岩の Mg²⁺の置換 (Mg,Ni,Fe)蛇紋岩の生成
- (8) Co は鉱物の割れ目に析出した Mn 酸化物(アスポライト)の中に取り込まれる。
- (9) 蛇紋岩の割れ目への高Ni珪酸塩(garnierite)の再沈殿による Ni の二次富化(supergene)。

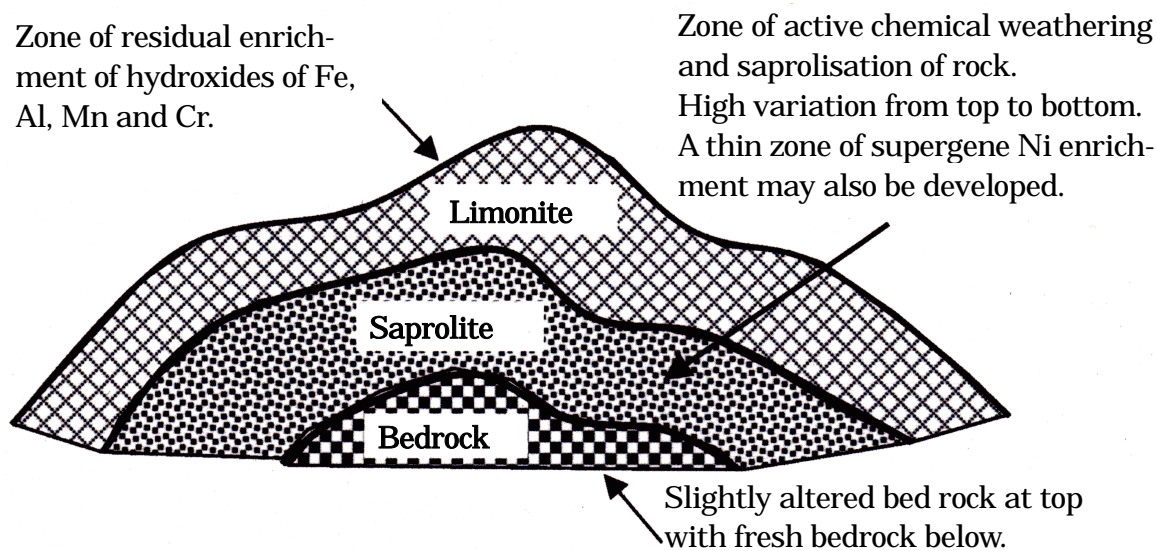


Fig. 1-14. Simplified laterite profile on a hill. ¹⁴⁾

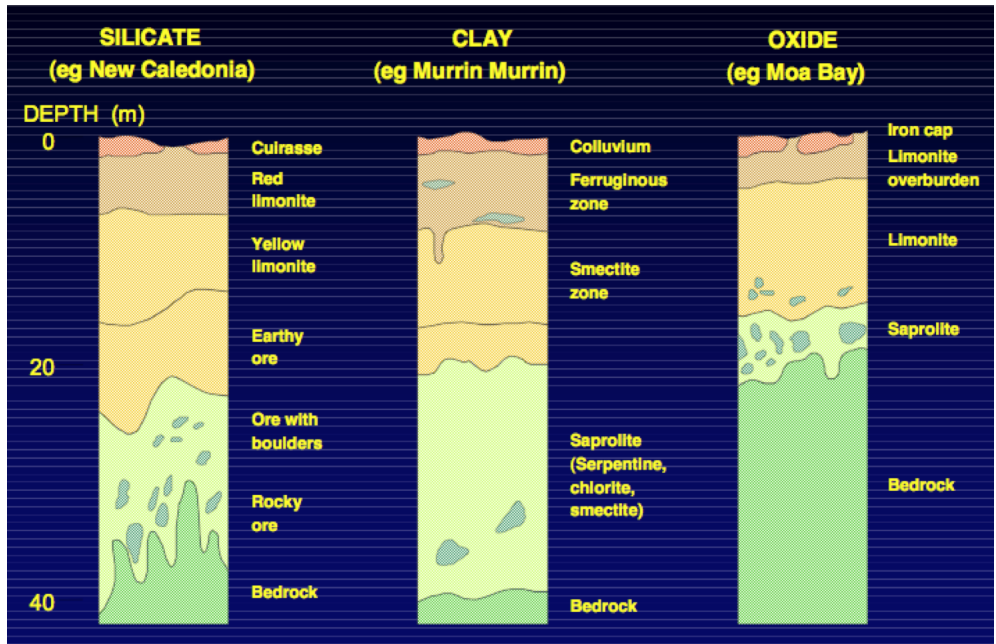


Fig. 1-15. Variation of laterite profile due to climate and topography.¹³⁾

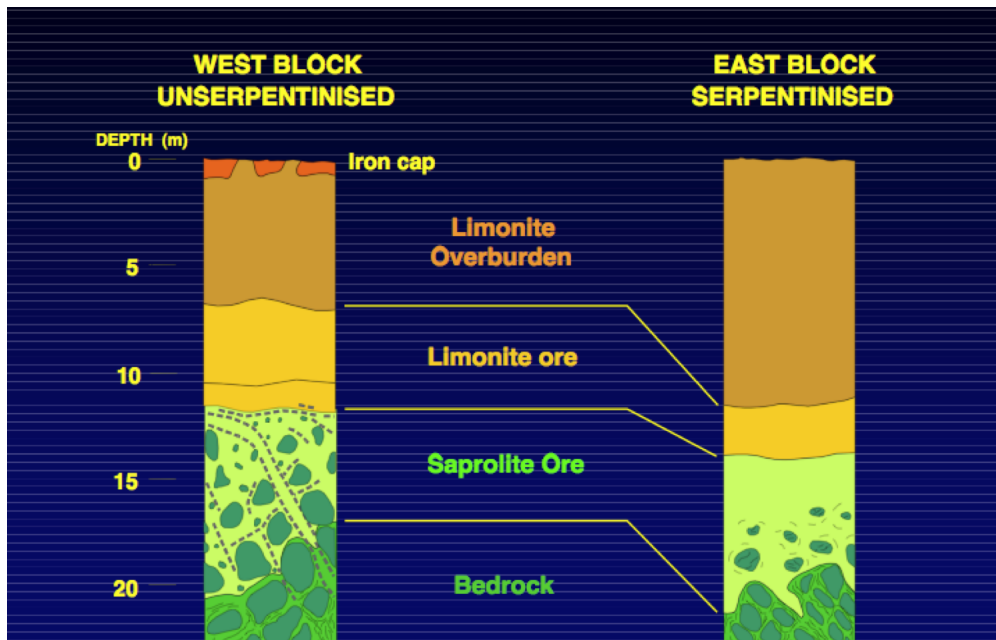


Fig. 1-16. Variation of laterite profile due to climate and topography at Sorowako in Indonesia.¹³⁾

3-6-2 . 下降水の排水経路の影響

更に, Fig. 1-17, Table 1-4 に示すように, 蛇紋岩の中の MgO, SiO₂ 等の溶出は地形・地殻構造に関連した排水経路の影響を大きく受ける。

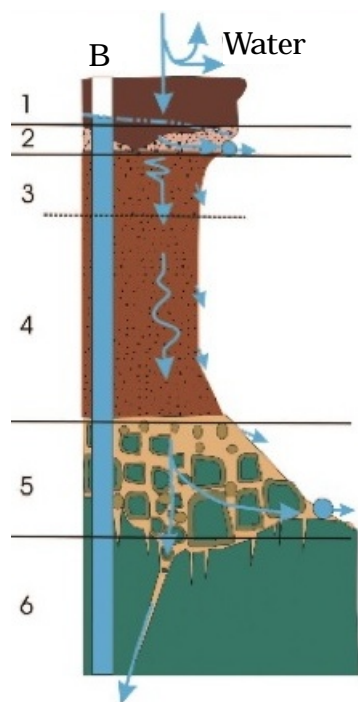


Table 1-4. Profile of weathering

1	Ferricrete
2	Soft nodular layer
3	Red mottled zone
4	Yellow fine saprolite
5	Coarse saprolite
6	Bedrock
B	Borehole with water level
Arrow	Groundwater flows and outflows

Fig. 1-17. Typical lateritic weathering mantle over ultramafic rocks of New Caledonia and ground-water pathway.²¹⁾

4 . サプロライト Ni 鉱石の製錬法 (エネルギー多消費型産業)

サプロライト・ニッケル鉱石の乾式製錬はロータリーキルンで乾燥と予備還元を行い, 電気炉で熔融還元する電気炉法とロータリーキルンで半熔融還元を行うロータリーキルン法に分けられる。

4-1 . 電気炉法(Elkem 法: electro-metallurgical processes at Norway, 1904 年)

粉碎した鉱石を還元剤(無煙炭)と共にロータリーキルンへ装入し, 付着水分と結晶水とを除去し, 予備還元(Ni, Fe 還元率 50~60%)を行う。その焼鉱(約 1000~1100)を電気炉に装入して, 熔融還元する。その概略図を Fig. 1-18 に示した。炉底に溜まったスラグ

とメタルをそれぞれ約 1600 , 1400 でタップする。電気炉のライニングが MgO 質であるために、ライニング保護の面から塩基度(M/S)の低い鉱石の処理には適していない。

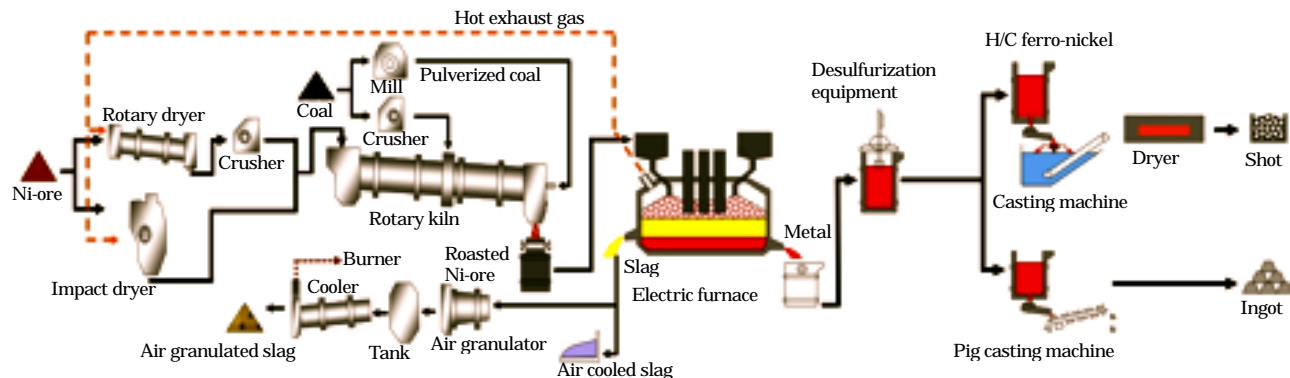


Fig. 1-18. Flow of the Elkem process.²²⁾

4-2 . ロータリーキルン法

原料の予熱，乾燥，還元，還元微粒メタルの成長をロータリーキルンだけで行う方法であり，大江山法と呼ばれている。

5 . 大江山法 (Nippon Yakin Oheyama process)

5-1 . クルップ・レン法 (Krupp-Renn process, クルップ社の直接製鉄法)

1931年にドイツのKrupp社の冶金学者F. JohannsenがTable 1-5に示すような溶鉱炉では使えない珪酸質の低品位鉄鉱石を処理するために開発した直接製鉄法である。この技術は、溶鉱炉のように原料を完全に溶解する方法でなく、Fig. 1-19に示すようにロータリーキルン(直径4.2m×長さ70m)を使って半熔融状態で製錬する。この利点としては、製錬温度が低いために燃料原単位が低く、製品の不純物が少ない、コークスを必要としない、直接、鋼に近い製品が得られ、製鋼原料として使うことができる等が挙げられる。

Table 1-5. Chemical analysis of low grade iron ore.²³⁾

Ore	Fe	Mn	P	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	26.0	0.23	0.49	0.14	28.3	7.7	3.6	1.9
2	32.5	0.19	0.11	0.70	32.1	2.3	2.5	1.0

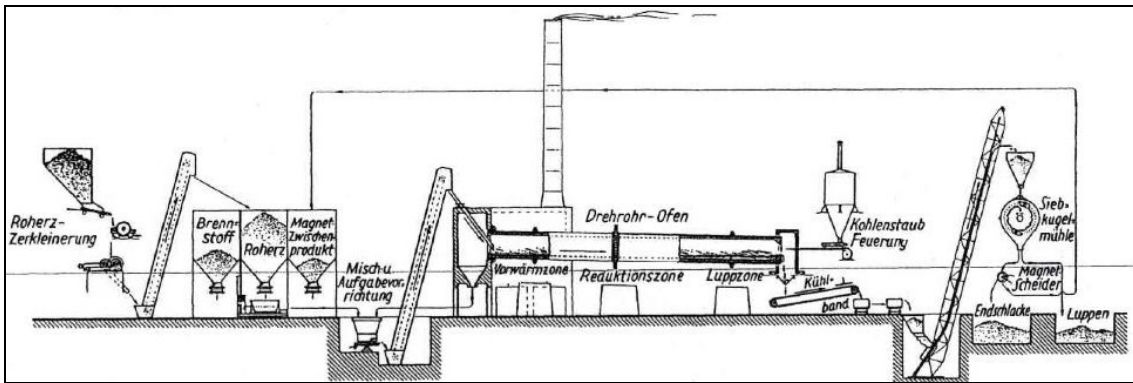


Fig. 1-19. Flow of the Krupp-Renn process in 1931. ²⁴⁾

予熱帯で予熱乾燥して，還元帯で鉱石を石炭で還元し，還元微粒メタルをルッペ帯で製品であるルッペ(粒鉄)まで成長させるプロセスを Fig. 1-20 に示した。

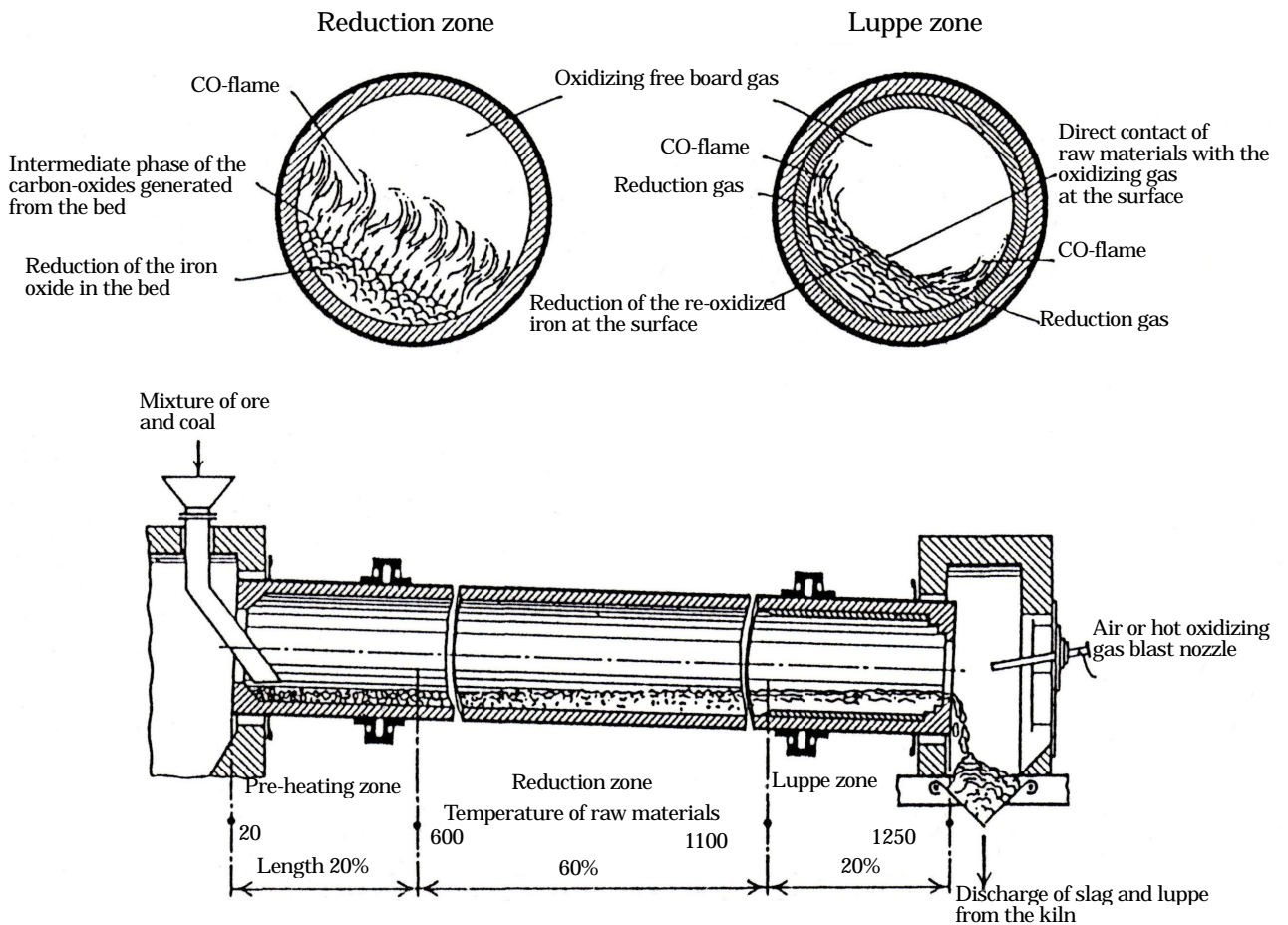


Fig. 1-20. The reduction procedure in the Krupp-Renn process. ²⁵⁾

5-2 . 製造プロセス

1934年, ニッケル製錬に熱意を持っていた日本火工(株)の社長, 森轟昶(もり のぶてる) は大阪鉱山局の技師と蛇紋岩地帯を調査した。その結果, 大江山連峰が殆ど Ni 0.6 ~ 0.7% , Fe 20% ~ 25%の珪酸ニッケル鉱からなり, 貧鉱ではあるが, 数十億トンの埋蔵量があることが判明した。そこで, 大江山ニッケル鉱業株式会社を創立し, 1939年に大江山の鉱石を七尾セメント工場(石川県七尾市)に送って試験的に製錬を行った。その結果, 含ニッケル粒鉄として回収できることを確認した。1942年に政府と陸軍省の強い要請と援助により, クルップ・レン法をドイツから導入して与謝郡吉津村(現在の宮津市須津と与謝野町岩滝)に岩滝製錬所を建設して, 操業を開始した。大江山鉱山では連合軍の捕虜と連行された中国人・朝鮮人を使って鉱石を採掘し, 貨車で製錬所まで運搬していた。²⁶⁾

終戦後, 一次, 操業を中止していたが, 昭和 27年(1952)にニューカレドニアから Ni 鉱石(Ni 2.3 ~ 2.5%)を輸入して, ステンレス鋼の原料であるフェロニッケルの製造を再開した。この間ほぼ 60年にわたって, 原料処理設備, 予熱グレート, 選別設備に改良を加えてできたのが大江山法²⁷⁻²⁹⁾である。過去, 様々な改良が行なわれ, 現在では原料工程は半乾式(乾式と湿式で鉱石の予備処理する方式)の処理工程になっている。一方, 選別工程は比重選鉱で選別してから, その尾鉱を磁選機に給鉱する方式をとっている。工程は大きく原料, 溶鉱, 選別工程の三つに分けられる。その工程の概要を Fig. 1-21 に示した。

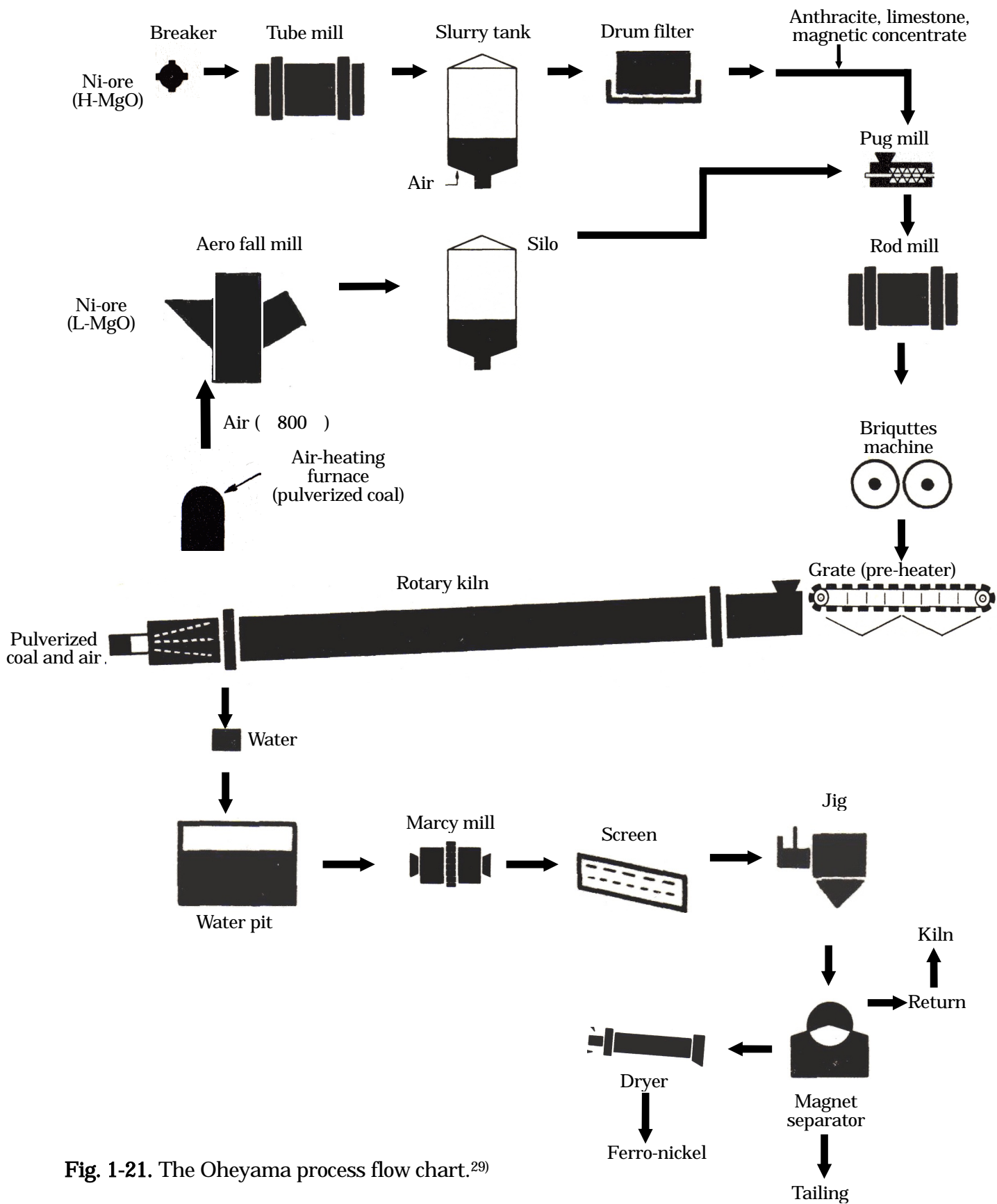


Fig. 1-21. The Oheyama process flow chart.²⁹⁾

(1) 原料工程

Table 1-6 に示した New Caledonia のような粘土分が少ない鉱石を、先ずインパクト・ブレイカーで粗砕し、続いてチューブミル(回転円筒型ボールミル)で2mm に湿式粉碎する。更に篩を通して、鉱石スラリー(泥漿)をタンクに貯蔵し、エア-攪拌によって原料の混合と沈殿防止を行なう。続いて、鉱石スラリーにキルンから発生したダストスラリーを加えて混合し、凝集剤を添加してフロック(集塊・懸濁粒子)を作る。それを回転式真空ドラムフィルターで30~35%程度まで脱水してケーキ(濾塊)にする。一方、粘土分が多い鉱石はスラリー粘度が高くて輸送が困難であるために湿式処理せずに、エロフォルミルに、約800の熱風を送りながら、自生粉碎によって、乾式粉碎して乾粉(水分=4~5%)を作る。次に、ケーキに無煙炭、石灰石、それに選別工程で発生した片刃(MC: magnet concentrate)を加える。更に、乾粉を加えてパグミルで混合してロッドミル(横型)に送り、粉碎と混練を行なって水分約17~18%の混練原料(Table 1-7)を作る。それを、双ロール型成形機(ブリケット・マシーン)で枕型のブリケット(30×25×15 mm)を作製する。

Table 1-6. Typical chemical analysis of saprolite Ni-ore (mass%)

Origin	Crushing	Ig. loss	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	Co	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO
New Caledonia	Wet	10.65	46.15	8.97	0.40	2.49	0.05	0.77	0.05	26.27
Indonesia	Dry	8.88	47.07	13.05	2.09	2.21	0.03	0.94	0.79	18.50
Philippines	Dry	10.66	43.08	14.24	0.86	2.28	0.04	1.12	0.04	20.49

Table 1-7. Typical chemical analysis of the kneaded and mixed materials (mass%)

C	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Ni
8.45	37.69	10.26	1.40	3.38	20.46	2.06

(2) 溶鉱工程

ブリケットを移動式予熱グレート(幅4m×長さ17m)に装入し、原料層厚を約250mmに設定して、滞留時間、約1hrで走行させる。その過程で、原料層上部から約500~600のキルン排ガスが原料層内部を通過してグレート目皿下に通過する。この時、通過したガス温度は熱交換によって200~250程度まで下がる。このようにして、約300までブリケットを予熱・乾燥してキルンに装入する。尚、目皿を通過したガスはグレート下部から誘引された空気によって約150まで冷却され、煙道シャワーと電気集塵機(EP :

electrostatic precipitator)で脱塵して煙突から排気する。回収されたフルーダストはダスト・シクナーに送られ、凝集剤を添加して濃縮し、ダストスラリーとし、原料に混合してキルンに戻す。グレートの格子目皿から落下した原料も戻りダストとして、グレート排出端から、キルンに戻す。更に、補助装置として、キルン炉内の炭材の燃焼状態、残炭量に応じて炭材をグレート排出端から切り出すための外装炭装入設備がキルン毎に取り付けられている。キルンに装入された原料は原料排出端で焚かれる微粉炭バーナーの燃焼ガスの熱と原料中の無煙炭の燃焼熱で加熱・昇温される。キルン予熱帯で 1000 程度まで加熱された原料は、還元帯に入り、無煙炭で還元される。還元帯で還元を充分に行ってから、ルッペ帯(メタル成長帯)で炉内原料を半熔融状態にして、還元微粒メタルを造粒・粗大化する。キルンでの原料の滞留時間は約 10hr で、原料温度は原料排出端から約 8~10m 付近で最高、約 1350~1400 になる。キルンから排出されるクリンカーは外気と接触して、約 1250~1300 まで冷却され、選別工程で破碎し易くするために、流水中に落下して水砕する。キルンの運転は、特殊操炉は未だマニュアルで行なわれているが、通常操炉においては、PC 操炉(自動制御システム)が行なわれており、オペレーターの勘と経験に頼ることが少なくなりつつある。Table 1-8 にクリンカー中のスラグの代表的な分析値を示した。

Table 1-8. Typical chemical analysis of slag in the water quenching clinker (mass%)

C	S	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	T-Ni
0.36	0.05	54.7	7.5	2.0	4.4	29.1	0.39

(3) 選別工程

水砕クリンカーをマーシーミルで粉碎し、続いてジガーで比重選鉱してメタルと尾鉱に分離する。回収したメタルをドライヤーで乾燥して製品(ルッペ：Ni 20~25 mass%，粒径 0.1mm，平均 1mm)とする。次に、ジガーの尾鉱を磁選機に給鉱して尾鉱に含まれる片刃(微粒メタルが噛み込んだスラグ)を回収して、キルンに戻す。非磁着物はテールリングスラグとし、濃縮槽で沈殿物と浮遊物に分離する。その沈殿物は 1.2~0.1mm でテールリングスラグの 80%を占め、ナスサンド(土木建築用材、約 30,000~35,000 t/月)として販売される。浮遊物は海岸の沈殿池に送られ、沈降分離した-0.1mm は微粒スラグ(約 8,000~9,000 t/月)として、埋立て等に利用されている。それらの代表的な分析値を Table 1-9, 1-10 に示した。

Table 1-9. Typical chemical analysis of the ferro-nickel (mass%)

C	Si	P	S	Ni	Co	Cr	Slag
0.03	0.01	0.02	0.44	22.52	0.46	0.24	2.54

Table 1-10. Typical chemical analysis of NAS Sand and NAS Fine Sand (mass%)

	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	NiO
NAS Sand	53.7	6.4	2.5	5.2	28.5	0.23
NAS Fine Sand	54.0	6.5	3.0	5.7	27.0	0.28

5-3 . 大江山法の利点と欠点

5-3-1 . 利点

製錬プロセスで使用されるエネルギーの操業実績値から，その内訳を計算して Fig. 1-22 に示した。それは，1) クリンカーまで焼成するためのキルンと予熱グレートでの原料とガスの顕熱 = 約 35% ; 2) Ni, Fe の還元熱，石灰石・結晶水の分解熱等に用いられる反応熱 = 約 22% ; 3) 付着水の蒸発潜熱 = 約 11% となる。エネルギー源は主に無煙炭と石炭の燃焼熱であり，高価な電気エネルギーを使わない利点が挙げられる。無煙炭，石炭，重油の燃焼熱の合計は約 135 (× 10⁴ kcal/ore-t) であり，鉬石の Ni 品位を 2.3% ，Ni 回収率を 90% とすると，Ni トン当たりの消費エネルギーは $135 / (0.023 \times 0.9) = 6,521.7$ (× 10⁴ kcal/Ni-t) になる。

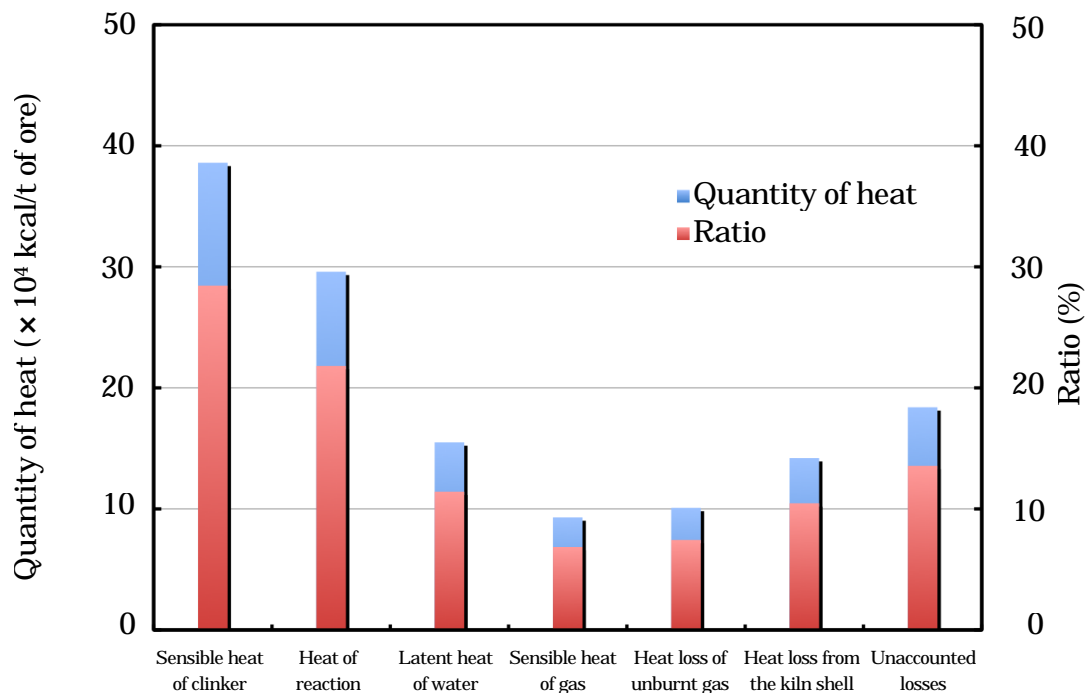


Fig. 1-22. Heat balance of rotary kiln in Oheyama process.

Fig. 1-23 に示すように、キルンで使用する熱の約 65%は無煙炭(炭材)の燃焼熱であり、最も大きい。Fig. 1-24 に示した電気エネルギーは工場全体のエネルギーの約 1~2%であり、非常に少ない。

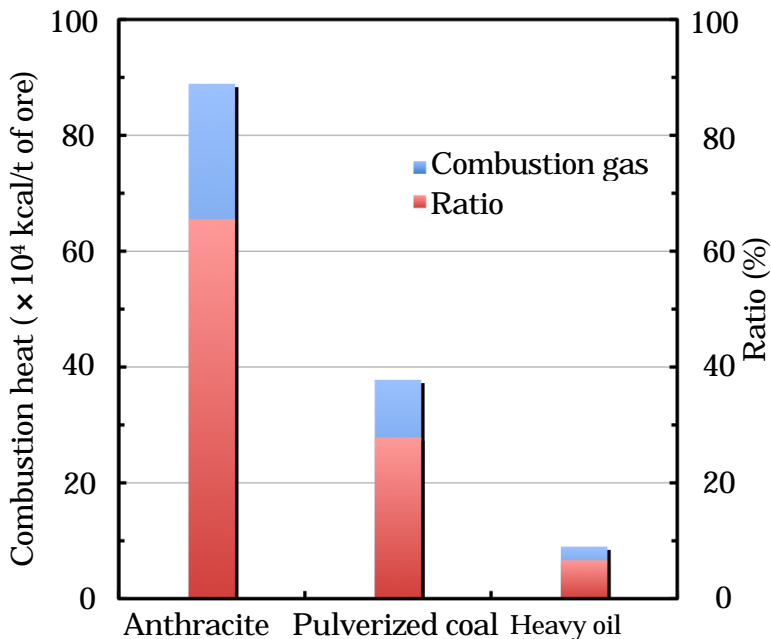


Fig. 1-23. Classification of the heat of combustion of rotary kiln in the Oheyama process.

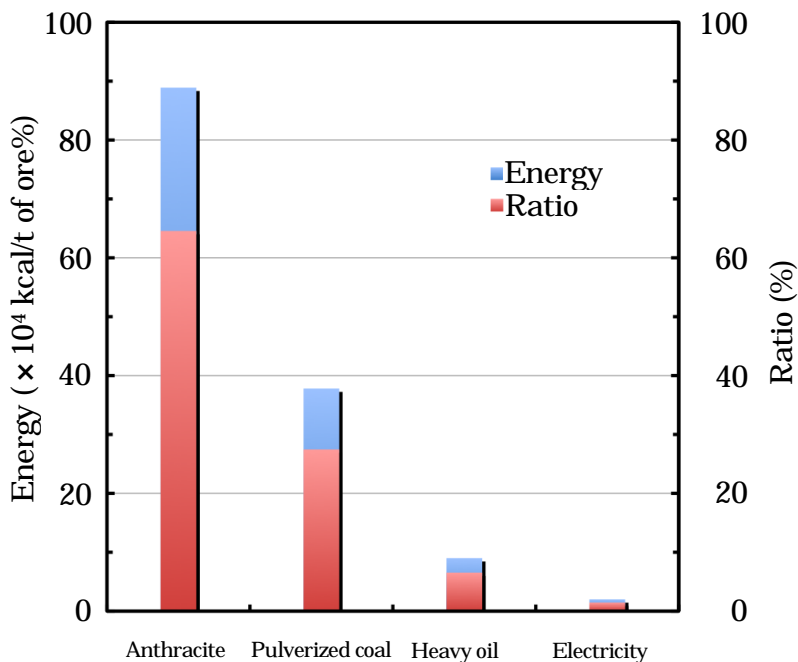


Fig. 1-24. Classification of the heat of combustion in the Oheyama works.

5-3-2 . 欠点

(1) 炉内の原料が軟化すると、Fig. 1-25 に示すように、スラグが炉壁に付着し、局部的なリング (SR : Slag Ring)を形成する。そのために、炉内原料の移動が妨げられ、キルンの生産性が低下する。Fig. 1-26 の写真は SR 縮小により休転したキルン炉内の状況を示したもので、このようにリングが縮小して原料が移動できなくなった場合には、休転して SR を除去しなければならない。更に、原料排出端側に近づくと、メタルが炉壁に付着し、局部的なリング (MR : Metal Ring)を形成する。このために、微粉炭バーナーから重油バーナーに切り替え、溶かして落とす特殊操炉を定期的(約 7~10 日毎)に行わなければならない。これらの付着現象は、古くから指摘されている宿命的な問題であるが、今でも、その付着メカニズムは解明されていない。

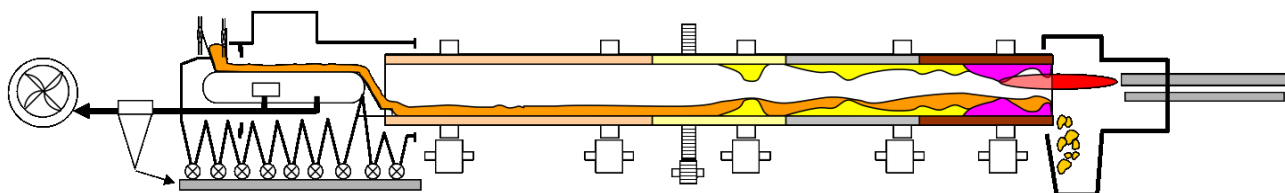


Fig. 1-25. Schematic diagram of rotary kiln process and sticking position of SR and MR.

exhauster grate pre-heater rotary kiln SR (Slag Ring)
MR (Metal Ring) laundry pulverized coal burner

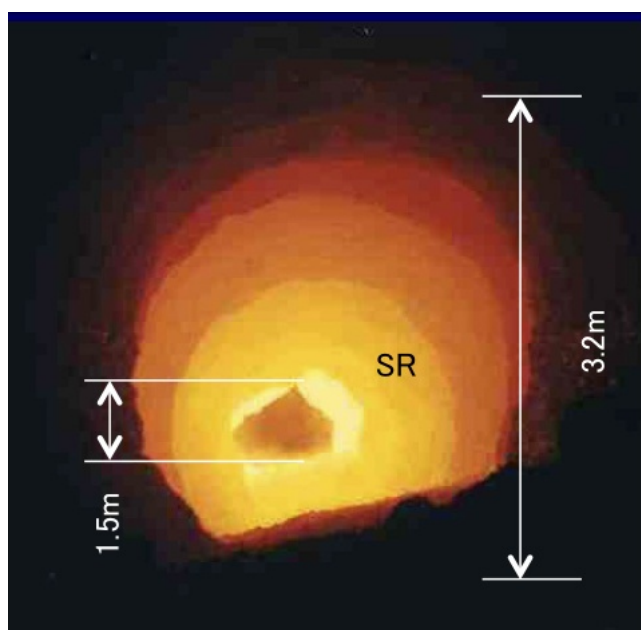


Fig. 1-26. Shrinkage of SR in a kiln out of operation.

- (2) キルンのルッペ帯では半溶融状態で製錬が行なわれているので、還元微粒メタルの成長・造粒が不十分である。そのために、微粒メタルを製品として回収することができず、テーリングスラグに持ち去られて行く。その結果、Ni 回収率は約 90%程度しかなく、Elkem の 95～96%に比べてかなり悪い。
- (3) 選別工程では硬いクリンカーを処理するために、設備の摩耗が激しく、補修費が高い。さらに処理工程が煩雑であるために設備の管理が難しい。
- (4) 比重選鉱、磁力選鉱での効率を上げるために、クリンカーを過度に粉碎処理して粒度を細かくすると、土木建築材料として販売できるサンドが減り、処理が困難である微粒スラグが増加する。

6. 大江山法に関する過去の研究

大江山法に関して、過去に多くの研究が社内で行われている。³⁰⁻³⁴⁾

(明らかになった点)

- (1) 鉱石の軟化指標として経験的に使われていた CaO/MgO よりも $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ の方が適している。これによって適正な石灰石量を添加する指標を得ることができるようになった。但し、鉱石の軟化現象は Fe^{2+} に大きく依存するために、両者の影響をバランスすることに改善する余地が残されている。
- (2) 鉱石の加熱変化等における固相に関する情報は XRD によって得ることができた。しかしながら、XRD による研究では、液相に関する情報を得るのが困難であるために鉱物相の細かい変化を把握することができなかった。

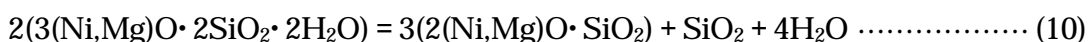
(疑問な点)

- (1) TGA から推定した Fe を含む鉱物

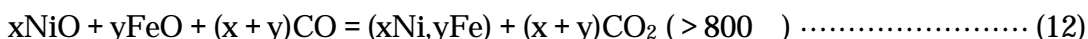
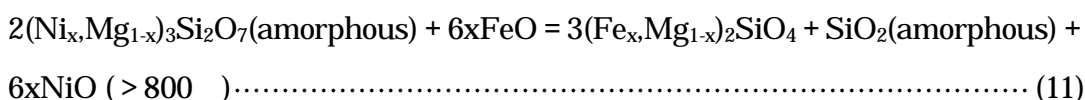
Saprolite Ni 鉱石は結晶水以外の層間水等の水を含んでいる。そのために、TGA での重量減量曲線の goethite の結晶水の脱水開始と終了に対応する変曲点での試料の重量減の差を、そのまま結晶水として計算すると、goethite の量が異常に高くなる。その結果、鉱石中の Fe がほぼ全量 goethite に固溶することになり、蛇紋岩の組成 $3(\text{Mg,Ni,Fe}) \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を $3(\text{Mg,Ni}) \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とせざるを得なくなった。

(2) 鉍石の軟化と Fe, Ni の還元メカニズム

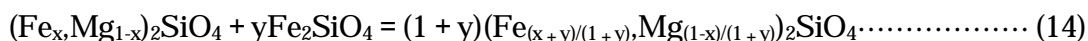
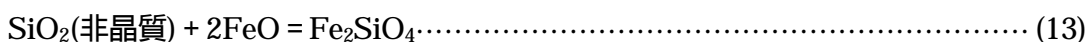
TGA の結果から ,Fe はほぼ全量 ,goethite に存在し ,蛇紋岩には存在しないと考えた。そのため ,鉍石中の蛇紋岩が 800 以上での(10)式の再結晶によって , (Ni,Mg)₂SiO₄ が生成されるはずであるが , XRD によると(Fe,Mg)₂SiO₄ が生成し , 更に還元メタルとして Fe-Ni 合金が現われる。



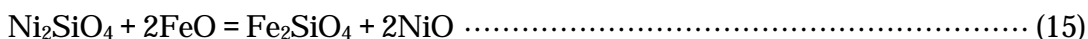
このことから針鉄鉍の FeO が Fe²⁺ となって非晶質な(Ni_x,Mg_{1-x})₃Si₂O₇ へ拡散移動し ,反応(11)により NiO を置換して(Fe_x,Mg_{1-x})₂SiO₄ が生成する。そして , 放出された NiO と遊離状態の FeO の一部が , 反応(12)によって Fe-Ni 合金へ還元されると推定した。



更に , 反応系内には遊離した非晶質 SiO₂ と反応(10)で発生した SiO₂ が多量に存在することから ,これと FeO が反応(13)によって fayalite (Fe₂SiO₄)を生成し ,それが反応(11)で生成した(Fe_x,Mg_{1-x})₂SiO₄ と反応(14)によって , 新たに全率固溶体を形成すると推定した。



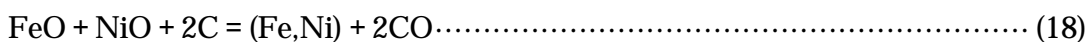
この根拠として , FeO による珪酸塩鉍中の NiO の置換に関しては , 反応(15)が(16)式³⁵⁾から熱力学的に右側に進みやすいことを挙げている。



更に , 実験的な根拠として , 白根^{36,37)}らが珪ニッケル鉍石に鉄粉を添加して , 水蒸気焙焼する時(炭材無し) , 再結晶が起きる 700 以上の温度において , 反応(17)の置換反応が起きること , また遊離 NiO が Ni²⁺ として逆拡散して , FeO 側に富化することを挙げている。



そして , 1200 以上で(Fe_x,Mg_{1-x})₂SiO₄ が液相になり鉍石の軟化を促進する。更に , その液相を介して goethite から発生した FeO と , FeO によって置換されて珪酸塩から系外に放出された NiO が(18)式によって固体 C で直接還元されると推定している。



しかしながら , 反応式(11) , (13)に関してはデータに基づいた議論と考察が充分に行われて

おらず、非常に疑問である。尚、この点に関しては後述するが、SEM 観察から、炭材の存在する場合には、FeO が NiO を置換する反応は全く見られなかった。更に、遊離シリカが珪酸塩と反応を開始するのは 1250~1300 であり、1000 付近で反応することはない。

7. 本研究の目的

大江山法による saprolite Ni 鉱石の製錬では、乾燥・予熱・還元・メタルの成長の全ての工程を、長さ 72m、内径 3.2m の一本のロータリーキルンによって行なっている。この製錬法による Ni 製錬は国内にも世界にも無いために技術的な交流が無く、全く独自の技術で作上げられたものである。そのために、オペレーターの長年にわたる勘と経験によるキルン操業を行なってきた。この過程で、様々な課題・問題が発生し、それに対してオペレーター・技術者の知恵と努力で解決してきた。しかしながら、今、現在でも、次に挙げる問題は未解決のままである。それは、(1) Ni 回収率が低いことである。大江山の再開以来、約 60 年にわたって課題として挙げられ、改善されてはいるが現状で 90%程度である。しかしながら、Ni の還元と還元微粒 Fe-Ni メタルの成長メカニズムが十分に把握されていないために、改善するための合理的な対策を打つことができない。(2) キルン炉内にリング状の付着物(SR)が付着する現象である。SR が付着すると、原料の移動が妨げられるために生産性が低下し、最終的には休転を余儀なくされる。この付着した SR を落下させる操炉技術は長年の経験によって編み出されているが、付着現象の根本的な要因となるものが十分に把握されていない。そこで、本研究では、これらの問題をミクロな立場から調査して、解決する手段を見出すことを目的とする。

8. 本論文の構成

第 1 章では、超塩基性岩が風化作用を受けて、saprolite Ni 鉱石が生成される過程とその製錬法について、その概略を述べる。

第 2 章では、ロータリーキルンで saprolite Ni 鉱石を製錬する過程で起こる原料の軟化・溶融・付着・還元・メタルの粒成長等の炉内反応を議論するに当たって、Ni 鉱石の基本的な性質と結晶学的な特性について述べる。

第 3 章では、saprolite Ni 鉱石をロータリーキルンで製錬して、フェロニッケルを製造する工程において、鉱石内に含まれる鉱物(goethite、非化学量論的な蛇紋岩、遊離シリカ、

spinel), 副原料(炭材, 石灰石), 鉍石の再結晶反応が原料の軟化挙動に与える影響について述べる。

第4章では, 実機キルン炉内でのサンプリング・試験キルン実験・急冷落下炉実験を行い SEM-EDS 分析と化学分析によって, ロータリーキルン法による Ni 鉍石の還元とメタル成長のメカニズムについて述べる。

第5章では, キルン操業を不安定にし, さらにキルンの生産性を大きく低下させる SR の断片を実機キルン炉内でサンプリングして, 化学分析・SEM 観察を行ない, その結果から付着メカニズムについて述べる。

第6章では, 試験キルン実験を行なって, 第5章で推定した SR 付着メカニズムの妥当性, 並びに, SR 縮小から休転に到るメカニズム, MR 付着メカニズムについて述べる。

第7章では, 以上の結果を総括し, 本論文の結論を述べる。

参考文献

- 1) Barbalace, Kenneth. :“ Periodic Table of Elements ”. Environmental Chemistry.com.
- 2) Baldwin, W. H. : "The story of Nickel. I. How "Old Nick's" gnomes were outwitted". Journal of Chemical Education 8 (9) (1931), p.1749.
- 3) Chambers : Twentieth Century Dictionary, W&R Chambers Ltd, (1977), p.888.
- 4) Weeks, Mary Elvira. : "The discovery of the elements: III. Some eighteenth-century metals". Journal of Chemical Education 9 (1932), p.22.
- 5) G.L. Miessler and D.A. Tarr : "Inorganic Chemistry" 2nd ed., Prentice-Hall (1999) p.38.
- 6) R.H. Petrucci et al : “General Chemistry” 8th ed., Prentice-Hall (2002), p.950.
- 7) バーンズ, 大森 啓一 (訳) : 鉍物の結晶場理論, 内田老鶴圃新社 (1975).
- 8) 三菱商事(株) ニッケル・フェロアロイ-ユニット : ニッケル鉍石情勢 (2006)
- 9) Bodinier, J.L., Godard, M.,: Orogenic, ophiolitic, and abyssal peridotites. In: Carlson, R.W. (Ed.), The Mantle and Core, Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon 2, Oxford, p.103-170.
- 10) 薩摩 晃(住友金属鉍山) : 仏領ニュー・カレドニア島のニッケル鉍床 鉍山地質 19 (94-95) (1969), p.175-185.
- 11) 薩摩 晃 : 南西太平洋地域の酸化ニッケル鉍床 (Nickel oxide ore deposits in the southwestern pacific) 地学雑誌 81, 2 (1972), p.40.
- 12) Dominique Cluzel, Jonathan C. Aitchison and Christian Picard Tectonophysics 340 (2001) 1-2, p.23-60

- 13) Nickel laterites: Chemistry, Mineralogy and formation of nickel laterites, INCO Revised May 12, (2005).
- 14) Nickel Laterites: Fundamentals of chemistry, mineralogy, weathering processes, formation, and exploration Waheed Ahmad VALE Inco-VITSL, October 16, (2008).
- 15) Pourbaix, M. : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press (1966).
- 16) F.C. Loughnan : Chemical Weathering of the Silicate Minerals, American Elsevier Pub. Co., (1969).
- 17) N. van Breemen : Genesis and solution chemistry of acid sulfate soils in Thailand (1970), p.47.
- 18) H. Hirai, K. Katamura, F.P Mamacalay and T. Fujimura: Development and mine operation at Rio Tuba nickel mine, Pacific Metals Co. Ltd. Int. J. Miner. Proc, 19 (1987), p.99.
- 19) M. Elias: Nickel laterite deposits-geological overview, Univ. of Tasmania, CODES Special Publication 4, Tasmania, Australia, (2002), p.205.
- 20) Gerth, J., Unit-cell dimensions of pure and trace metal-associated goethite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 54 (1990), p.363-371.
- 21) B. ROBINEAU Australian Journal of Earth Sciences 54 (2007), p.773-781.
- 22) 大平洋金属株式会社 : 2009 年度 3 月期決算資料.
- 23) Stahl und Eisen 59 (1939), p.1281.
- 24) Stahl und Eisen 59 (1939), p.1041.
- 25) Stahl und Eisen 54 (1934), p.969.
- 26) 京都府与謝郡加悦町史 (1974)
- 27) Matsumori T., Ishizuka T., Matsuda T.: The Metallurgical Society of CIM, Nickel Cobalt 97. Vol. (1997), p.141-150.
- 28) 内山 恭輔, 松田 健男, 松森 豊己: 資源と素材 , 非鉄製錬号, Vol. 109 (1993), p.1082-1086.
- 29) T. Watanabe, S. Ono, H. Arai and T. Matsumori: Int. J. Miner. Proc, 19 (1987), p.173-187.
- 30) 松森 豊己 : 関西大学博士論文(2001).
- 31) T. Matsumori: J.MMLJ, 115 (1999), p.448-454.
- 32) T. Matsumori: J.MMLJ, 115 (1999), p.603-609.
- 33) T. Matsumori: J.MMLJ, 116 (2000), p.141-146.
- 34) T. Matsumori: J.MMLJ, 116 (2000), p.597-602.
- 35) Roine. A: Outokumpu IISC Chemistry for Windows, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database (1994).

36) 白根 義則 ,河原 正泰 ,光根 裕 :日本鉱業会誌 , Vol.99, No.1145 (1983a), p.579-583.

37) 白根 義則 ,河原 正泰 ,光根 裕 :日本鉱業会誌 , Vol.99, No.1149 (1983b), p.999-1003.

第2章 Saprolite Ni 鉱石の基本的な特性

1. 緒言

海洋プレートで超塩基性岩が蛇紋岩化作用を受けて一次蛇紋岩となり、地殻変動によって大陸プレートに押し上げられる。そして、亜熱帯地方での高温多湿の環境で風化作用を受けて、二次蛇紋岩(Ni 鉱石)が生成される。風化作用は気候・地形・地殻変動・水利等の影響を受けるために、鉱山によって鉱石の特性が大きく異なる。その鉱石を特徴づけ、キルン操業での操業指標となるものとして、先ず挙げられるのが鉱石の化学分析値である。それは、入港した船から鉱石が陸揚げされる時にサンプリングを行ない、その縮分試料を分析することによって得られる。この分析値から大凡の鉱石特性は分かる。しかし、キルン内での原料の軟化・鉱石の還元・還元メタルの成長・Ring 付着等を議論するためには、saprolite Ni 鉱石の基本的な特性に関する知識が必要である。そこで、鉱物の化学組成・重量比率・結晶学的な特徴、鉱石の加熱変化・軟化温度・粒度分布等について記述する。

2. 実験方法

2-1. TGA(熱天秤)による鉱物重量の測定

Ni 鉱石を構成する鉱物は XRD 測定等から、主に蛇紋岩 $3(\text{Mg,Fe,Ni})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、針鉄鉱 $\text{FeO} \cdot (\text{OH})$ 、タルク $3(\text{Mg,Fe,Ni})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、遊離シリカ、クローム鉄鉱 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 、スピネル $(\text{Mg,Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ から成っていることが分かっている。その鉱物は、一部を除いて結晶水を持っているので、加熱時の脱水重量から鉱物重量を逆算して求めることができる可能性がある。そこで、

- (1) 陸揚げ時にサンプリングし、縮分して-100mesh(-0.149mm)に粉碎して分析した標準試料から鉱石約 2g を取り、デシケーターに入れて恒量にする。その後、乾燥器(105)に一晩、入れて水分を求める。
- (2) 同じ試料から鉱石、約 30mg を秤量する。
- (3) SHIMAZU TGA-60H に試料をセットする。雰囲気ガスとして Ar を流しながら、昇温速度 10 /min で 1000 まで加熱する。昇温過程での重量減量曲線と微分熱重量曲線(DTG, mg/min)を測定する。
- (4) 重量減量曲線から全減量 W(mg)を求める。
- (5) 後述するように、saprolite Ni 鉱石は結晶水以外の水を含んでいるので、重量減量曲線の変曲点で区切られた二点の重量差から鉱物毎の結晶水を求める方法は誤差が非常

に大きい。そこで、DTG 曲線に現れたピーク(付着水, goethite, serpentine, talc)を切り取り、紙の重量を秤量して面積比を求め、その比から全減量 W(mg)を割り振って、各々の鉱物の結晶水の重量を求めた。

2-2 . DTA(示差熱分析)測定から得られた鉱石の熱的性質

-100mesh に粉碎した鉱石を SHIMAZU DTA-60H にセットし、昇温速度 10 /min で測定した、そして試料と基準物質との温度差(μV)を焼成温度の関数として表した。

2-3 . TMA(熱機械分析)による鉱石の軟化挙動の測定

-100mesh に粉碎した鉱石に水を加えて混合し、水分を 15%程度にする。一晩寝かせてなじませた後、加圧成形機で $1t/cm^2$ の荷重を掛けて $6mm \times 10mmH$ の円筒状ペレットを作製する。乾燥後、SHIMAZU TMA-60H に試料をセットし、上部から鉛直方向に荷重を加えながら、Ar を流して昇温し、試料の寸法の温度変化を測定する。Fig. 2-1 に示すように、元寸法 (L_0) の試料から結晶水が放出されて安定した寸法 (L_1) を基準にして、20% 収縮した寸法 (L_2) を計算し、それに対応する温度を寸法変化曲線から読み取り、それを荷重軟化温度とした。

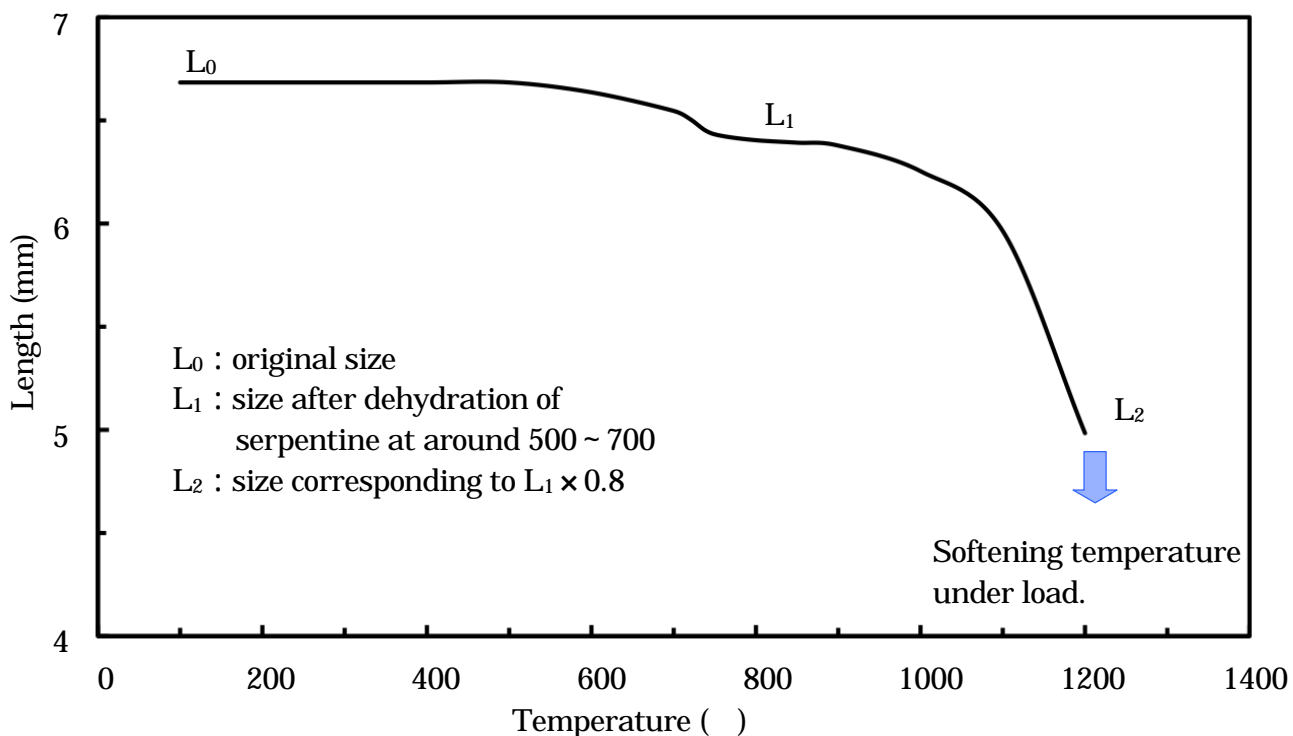


Fig. 2-1. Measurement of softening temperature of ore.

2-4 . XRD(X 線回折)による鉱物の同定

-100mesh に粉碎した鉱石を、更にメノウ乳鉢で粉碎してから SHIMAZU XRD-6100(Cu K α) で New Caledonia , Indonesia の代表的な鉱石の XRD を測定した。

2-5 . SEM-EDS による鉱物の同定と化学組成

生鉱石に水を加えて成形機で成型し、乾燥後、測定に適した大きさに分割する。それをエポキシ樹脂溶液に浸し、真空ポンプで減圧して試料内のガスを抜き取りながら含浸する。その後、溶液から引き上げて、一晩、乾燥したものを、熱間樹脂埋込みプレスで成型した。続いて、ダイヤモンド・カッターで切断して観察面を出した。湿式研磨を長時間行くと、切断面から鉱石粉が溶け出るので、エメリー紙(#1000)で軽く研磨した。そして、乾燥後、金蒸着して SEM-EDS 分析を行った。

2-6 . 鉱石の粒度分布

鉱石の軟化・還元に対して粒度分布が大きな影響を与えるので、湿式で粒度分布を測定した。鉱石ヤードから未粉碎の鉱石を 10kg 程度、採取し、9.52 ~ 0.025mm で篩い分けた。篩い下を 10L の容器に静置して沈降させ、デカンテーション法で上澄み液を注意深く流し出して沈降物を取り出し、乾燥して重量を秤量した。

3 . 実験結果

3-1 . TGA

TGA 分析を行うと、脱水による重量減は Fig. 2-2 の TGA 曲線(TGA curve)で表される。Fig. 2-3 の微分熱重量曲線 (DTG curve, mg/min)の 120 $^{\circ}$ 付近に付着水、290 $^{\circ}$ 付近に goethite、620 $^{\circ}$ 付近に serpentine、800 $^{\circ}$ 付近に talc の脱水ピークが見られる。DTG 曲線に見られる特徴は、付着水も含めて、全てのピークが基線に戻らず、約 250 ~ 800 $^{\circ}$ の区間に平坦な脱水が見られる。これは前述したように結晶水以外の水と思われる。

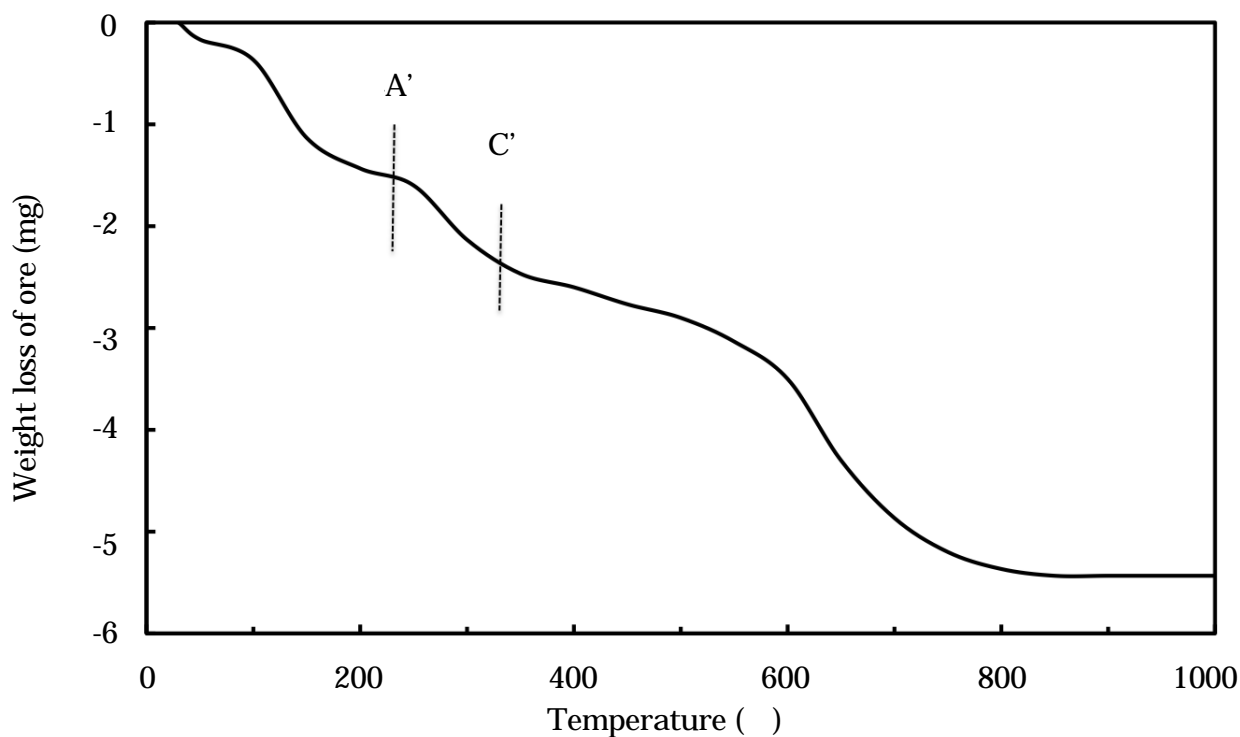


Fig. 2-2. A typical TGA curve for saprolite Ni-ore at a heating rate of 10 °C/min under argon flow of 200 cc/min.

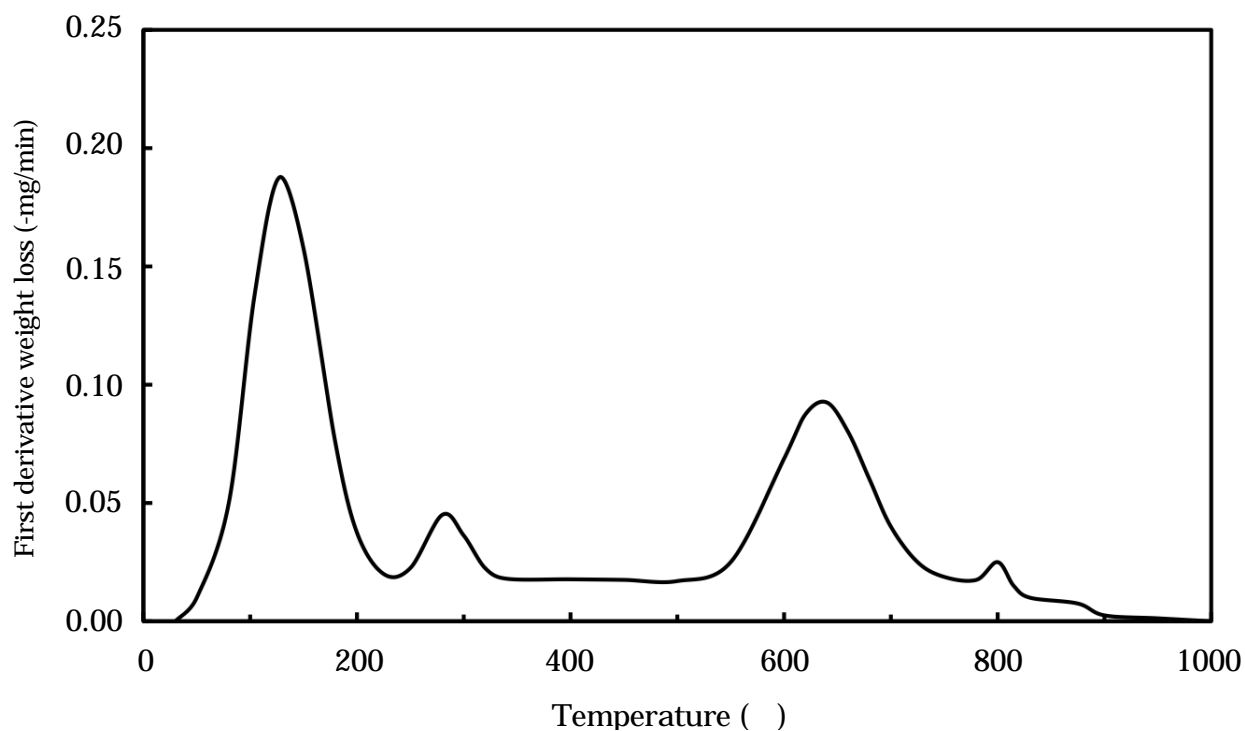


Fig. 2-3. A typical DTG curve for saprolite Ni-ore at a heating rate of 10 °C/min under argon flow of 200 cc/min.

3-2 . DTA

Saprolite Ni 鉱石の代表的な測定例を Fig. 2-4 に示した。

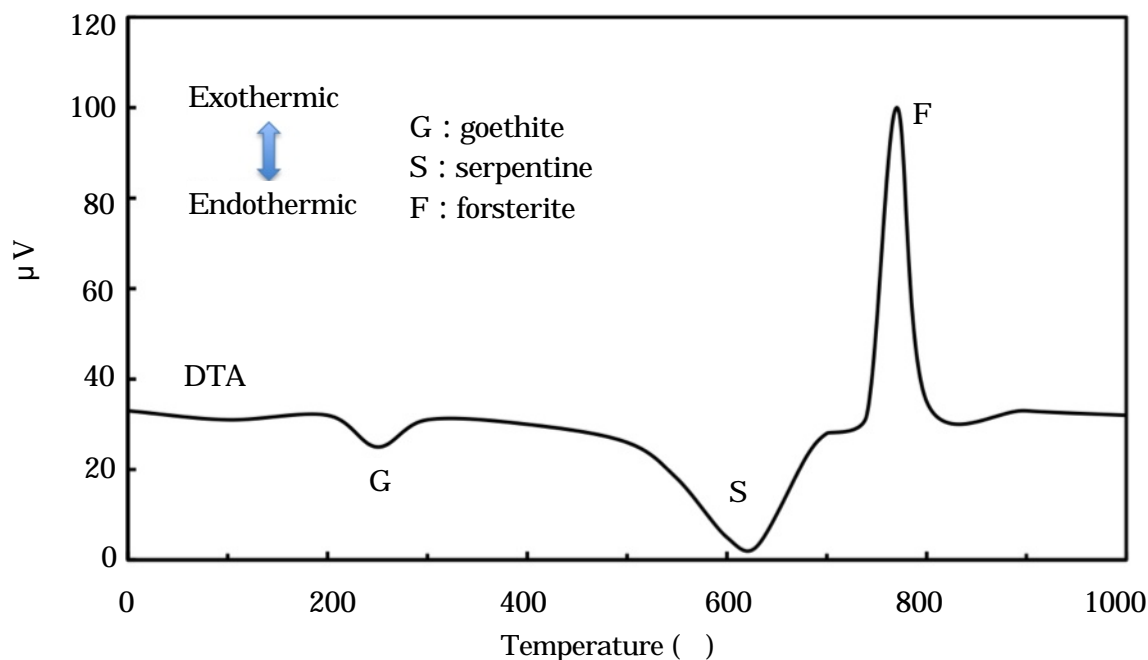


Fig. 2-4. A typical DTA curve for saprolite Ni-ore at a heating rate of 10 °C/min under argon flow of 200 cc/min.

Table 2-1 , Fig. 2-5 , 2-6 に示すように , Fe が増えると goethite が増えるので吸熱量が増える。同様に , MgO が増えると serpentine と forsterite の吸発熱量が増える傾向が見られる。

Table 2-1. Typical Heat in DTA and chemical analysis of ore.

Origin	Heat in DTA (mcal/mg-ore)			Chemical analysis (mass%)							
	Goethite	Serpentine	Forsterite	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	Ig.loss	M/S
Thio	-7.009	-45.034	19.928	42.97	10.35	0.66	2.45	0.09	26.34	10.86	0.61
Nakety	-14.155	-37.176	13.016	40.59	14.82	1.32	2.37	0.19	22.38	9.24	0.55
Poya	-12.154	-52.217	21.919	41.95	14.83	0.93	2.48	0.10	21.14	11.62	0.50
Teoudie	-6.156	-42.360	20.495	40.64	11.53	1.04	2.43	0.11	26.71	10.60	0.66
Thono	-8.111	-27.739	15.116	41.79	15.57	1.20	2.40	0.09	19.34	10.77	0.46
Gee	-6.924	-45.440	18.772	43.06	11.72	2.29	2.23	0.29	22.77	10.74	0.53
Buli	-6.136	-24.870	12.650	45.53	11.67	1.43	2.37	0.35	22.64	8.90	0.50
Pomalaa	-6.275	-12.231	6.769	47.15	12.96	2.07	2.16	0.73	18.94	8.22	0.40

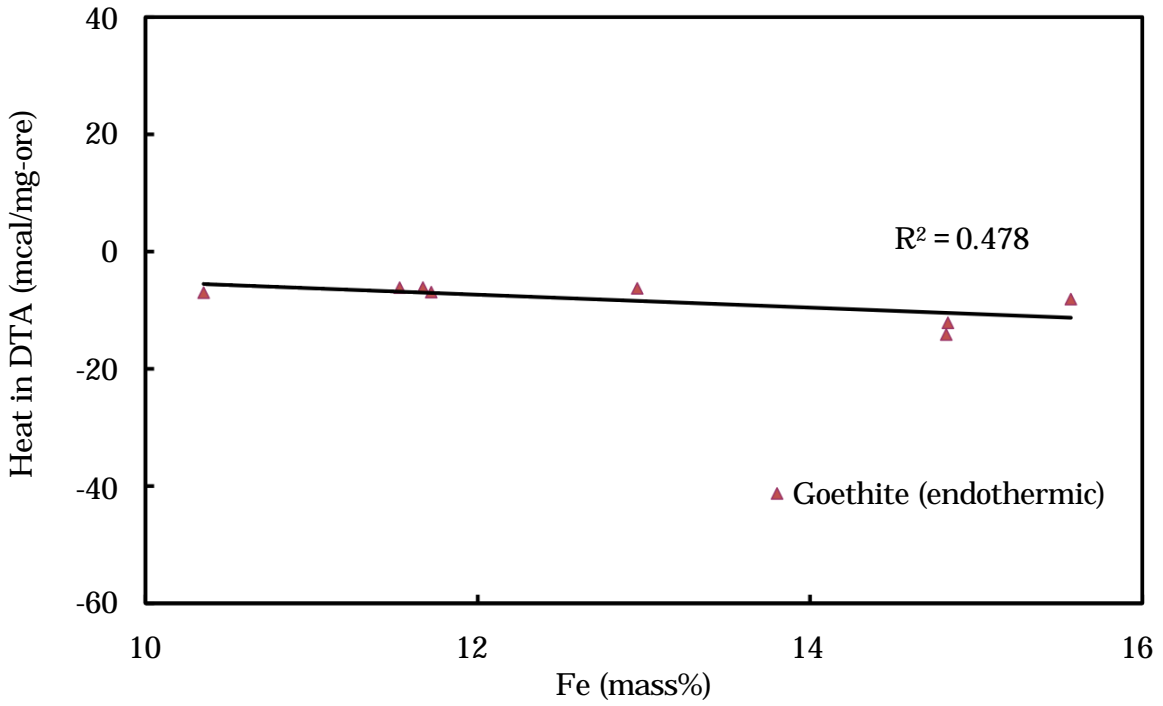


Fig. 2-5. Relation between Fe contents of ore and endothermic heat in DTA of goethite.

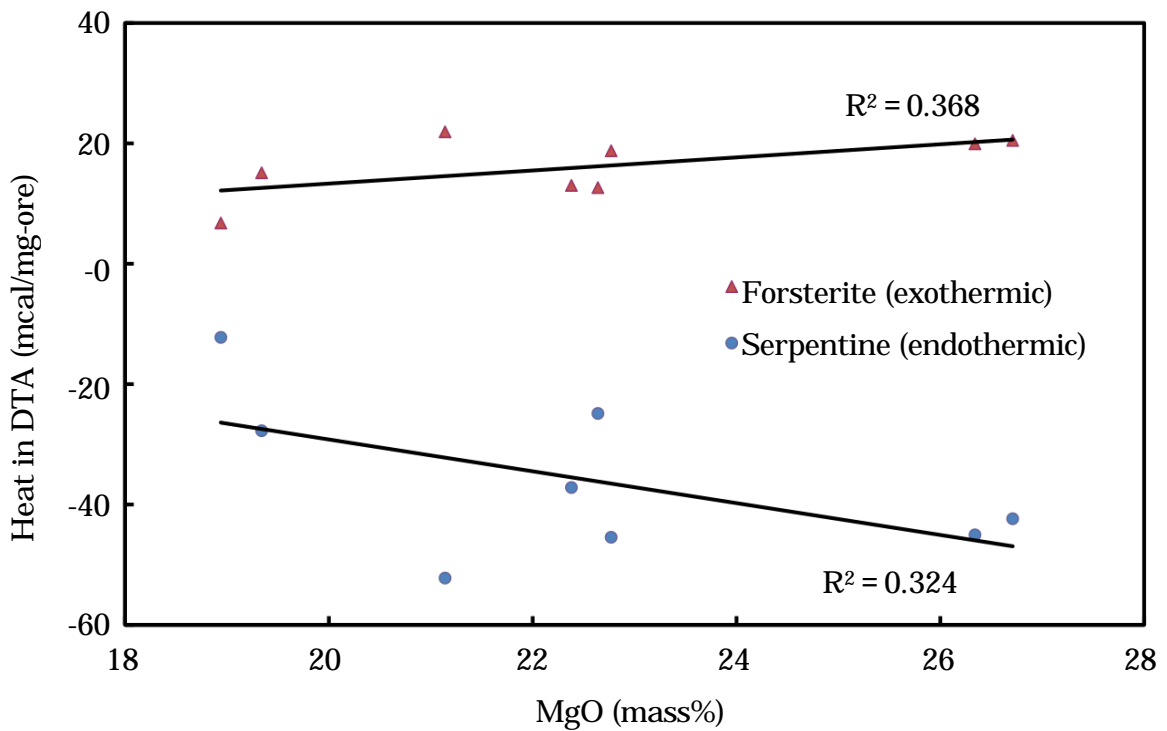


Fig. 2-6. Relation between MgO contents of ore and endothermic, exothermic heat in DTA of serpentine, forsterite, respectively.

3-3 . TMA

Table 2-2 , Fig. 2-7 , 2-8 に示すように , 鉱石単味の荷重軟化温度は Fe が増加すると下がり , MgO が増加すると上がる傾向が見られる。

Table 2-2. Softening temperature by the origin of ore.

Origin	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	M/S	Softening Temperature ()
Thio	42.07	9.76	0.49	2.34	0.03	27.71	0.66	1378
Nepoui	45.69	8.01	0.74	2.33	0.19	27.68	0.61	1391
Poya	45.74	9.06	0.49	2.16	0.08	26.09	0.57	1365
Nakety	41.54	12.95	0.94	2.25	0.12	24.06	0.58	1345
Teoudie	41.61	10.85	0.76	2.17	0.11	26.39	0.63	1359
Thono	40.78	14.38	1.13	2.17	0.12	22.18	0.54	1343
Buli	44.80	11.95	1.43	2.19	0.03	23.04	0.51	1356
Pomalaa	45.67	10.73	1.71	2.04	0.47	22.86	0.50	1338
Mornopo	41.28	13.01	0.93	2.05	0.07	23.50	0.57	1343

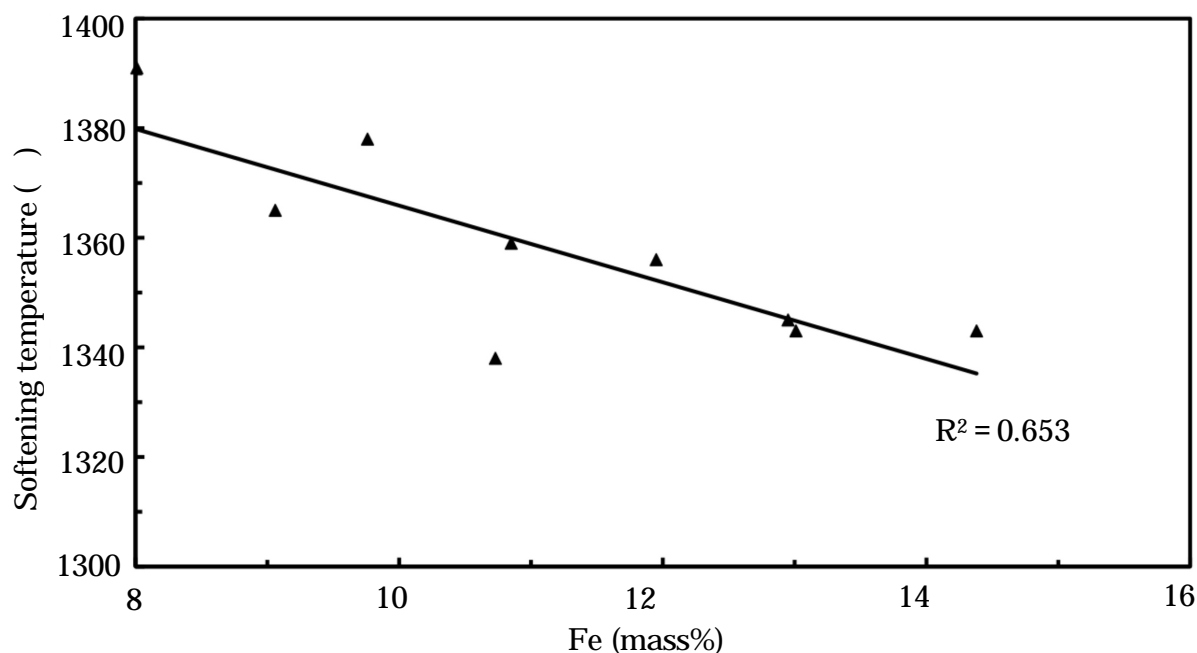


Fig. 2-7. Relation between Fe contents of ore and softening temperature.

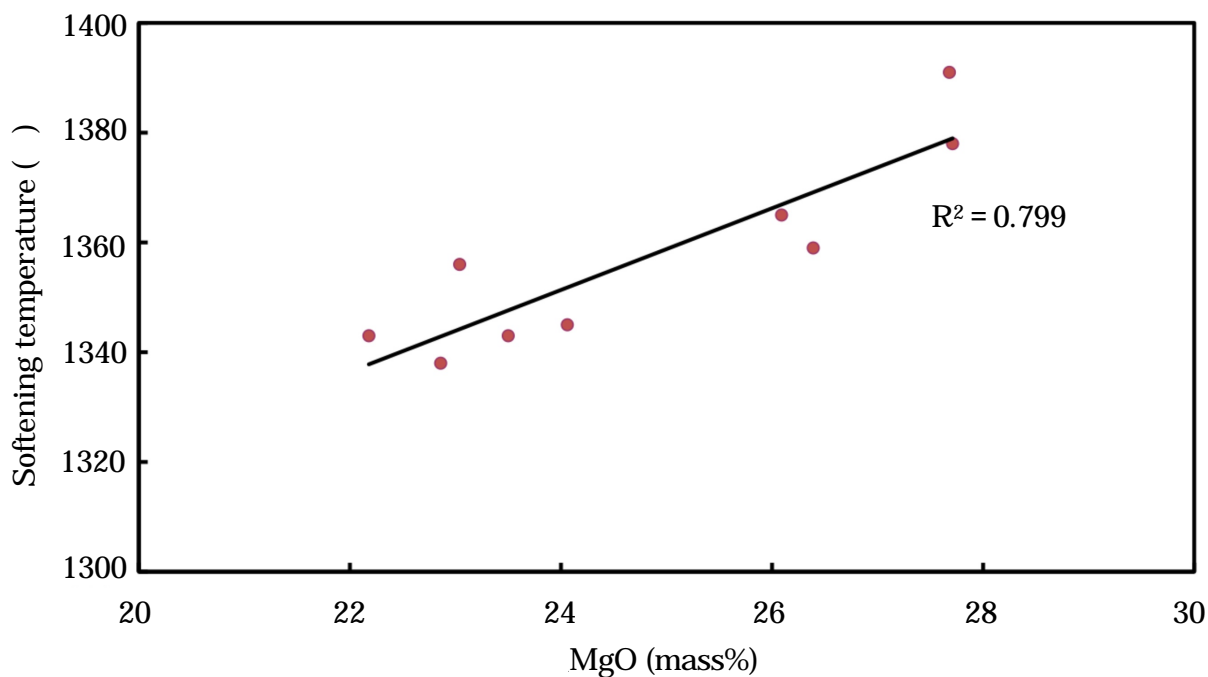


Fig. 2-8. Relation between MgO contents of ore and softening temperature.

3-4 . XRD

Fig. 2-9 , Table 2-3 に示すように , New Caledonia の鉍石の回折ピークは Indonesia 鉍石よりも回折強度が高く , 半価幅が狭いことから風化作用による一次 serpentine の崩壊の程度が小さいことが分かる。一方 , Fig. 2-10 , Table 2-4 に示すように , Indonesia 鉍石には goethite のピークが見られ , 風化作用が強烈であることが分かる。

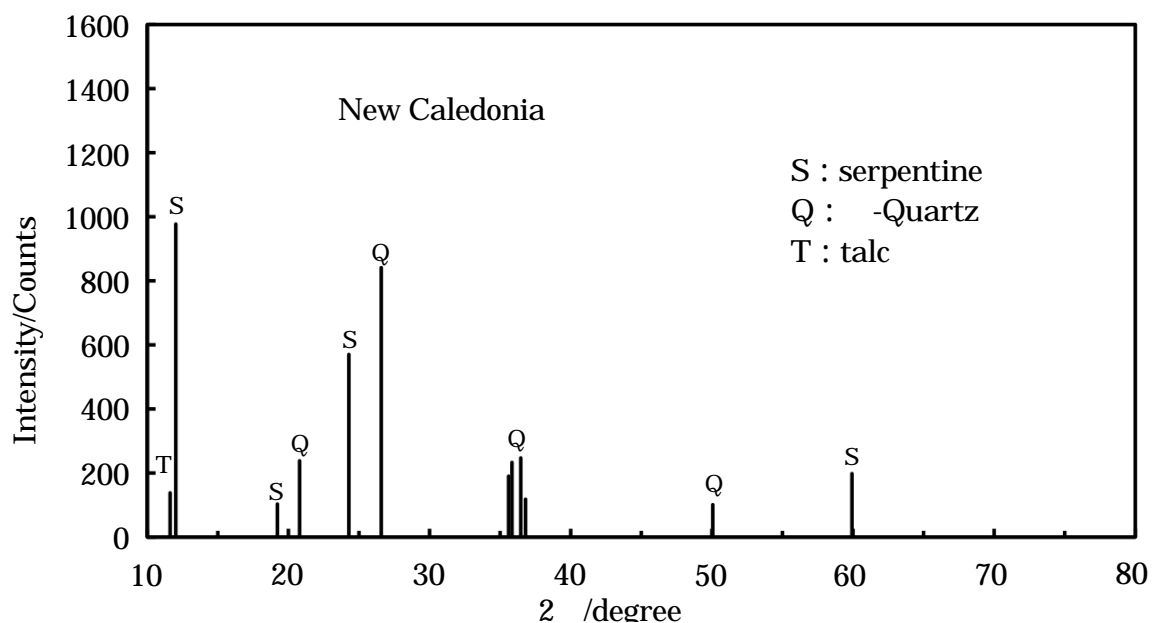


Fig. 2-9. XRD analysis for the New Caledonia ore.

Table 2-3. XRD powder diffraction data of New Caledonia ore.

2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Half-value width(°)	Intensity (Counts)	Mineral
11.620	7.6094	14	0.000	138	T
12.023	7.3552	100	0.247	977	S
19.220	4.6142	11	0.304	103	S
20.793	4.2685	24	0.188	238	Q
24.284	3.6622	58	0.257	570	S
26.578	3.3511	86	0.165	841	Q
35.600	2.5198	19	0.289	190	Q
36.463	2.4622	25	0.446	247	Q
36.800	2.4404	12	0.274	118	Q
50.066	1.8204	10	0.185	101	Q
59.926	1.5423	20	0.253	198	S

S : serpentine , Q : -quartz , T : talc

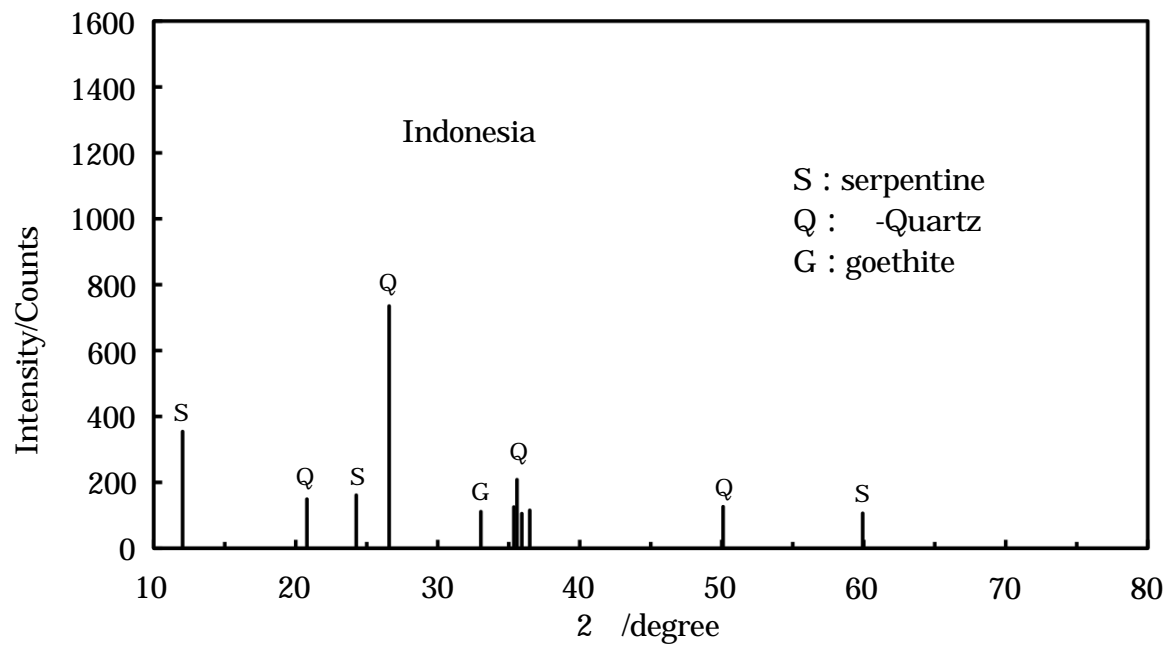


Fig. 2-10. XRD analysis for the Indonesia ore.

Table 2-4. XRD powder diffraction data of Indonesia ore.

2θ (°)	d (Å)	I/I ₀	Half-value width(°)	Intensity (Counts)	Mineral
12.031	7.3505	48	0.311	354	S
20.786	4.2699	20	0.190	149	Q
24.260	3.6658	22	0.000	161	S
26.577	3.3513	100	0.148	735	Q
33.036	2.7093	15	0.111	111	G
35.360	2.5364	17	0.189	125	Q
35.580	2.5212	28	0.320	208	Q
35.920	2.4981	14	0.178	105	Q
36.480	2.4610	16	0.236	115	Q
50.096	1.8194	17	0.149	126	Q
59.926	1.5423	14	0.275	106	S

S : serpentine , Q : -quartz , G : goethite

3-5 . SEM-EDS による鉱物の化学組成の測定

Table 2-5 に示した生鉱石 A, B の SEM 観察視野内(2.4 × 1.8mm) に含まれる約 200 点について SEM-EDS 分析を行い、鉱物の化学組成を求めて Table 2-6 , 2-7 に示した。Ni 鉱石は主に珪酸塩、goethite、遊離シリカからなり、極少量の spinel、粘土鉱物、Mn 酸化物を含んでいる。珪酸塩を同定する場合、X 線回折¹⁾と熱分析²⁾によって鉱石中の talc は少ないことが分かっているので、次のように珪酸塩を分類した。1) 蛇紋岩 : Mg²⁺ + Fe³⁺ < 65 atom%そして Mg²⁺ + Fe³⁺ > 45 atom%; 2) 蛇紋岩化されていない橄欖岩 : Mg²⁺ + Fe³⁺ 65 atom%かつ Fe³⁺ 10 atom%; 3) 高-Fe 珪酸塩 : Mg²⁺ + Fe³⁺ 65 atom%かつ Fe³⁺ 10 atom%; 4) 滑石 : Mg²⁺ + Fe³⁺ 45 atom%。尚、goethite、遊離シリカについては SEM 定量分析値が大きく変化しないので、測定しなかった。

Table 2-5. Chemical composition of ores.

Ore	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Ig. loss
A	40.58	14.67	1.57	2.07	0.14	20.98	1.21	10.79
B	39.53	9.84	0.49	2.29	0.12	30.08	0.83	11.55

Table 2-6. Values of SEM quantitative analysis of mineral in Ore-A (base-free crystal water).³⁾

	Element	Serpentine			Olivine	Talc	H-Fe Silicate	H-Ni Silicate	Mn-Co Oxides	Spinel	Clay minerals
		H-MgO	L-MgO	Av							
Mass %	MgO	38.47	17.53	29.08	None	16.52	8.27	None	6.29	9.89	21.63
	Al ₂ O ₃	0.81	2.14	1.40		2.34	2.92		2.69	18.15	24.45
	SiO ₂	48.68	45.97	47.47		53.69	37.96		11.30	1.26	40.70
	CaO	0.18	0.32	0.24		0.36	0.36		0.31	0.23	0.24
	Cr ₂ O ₃	0.39	0.60	0.48		0.65	0.72		0.37	43.77	0.41
	MnO	0.44	0.87	0.63		0.25	0.65		39.84	4.81	0.58
	Fe ₂ O ₃	8.04	28.78	17.34		22.68	45.64		17.75	21.17	9.51
	NiO	3.00	3.79	3.35		3.51	3.48		18.84	0.73	2.47
	CoO								2.61		
Atom %	MgO	50.89	28.49	40.84		25.52	17.40		10.53	22.12	31.95
	Al ₂ O ₃	0.43	1.45	0.89		1.32	2.86		1.79	16.06	15.09
	SiO ₂	43.17	52.34	47.28		61.77	46.20		12.69	1.88	42.01
	CaO	0.17	0.39	0.27		0.52	0.45		0.36	0.37	0.26
	Cr ₂ O ₃	0.13	0.29	0.20		0.23	0.38		0.17	26.00	0.17
	MnO	0.33	0.77	0.53		0.35	1.50		38.15	6.12	0.51
	Fe ₂ O ₃	2.74	12.76	7.23		7.73	27.23		16.75	26.58	7.97
	NiO	2.15	3.53	2.77		2.56	3.98		17.17	0.88	2.05
	CoO								2.39		
Number		64	52	116	0	6	6	0	10	11	9

Table 2-7. Values of SEM quantitative analysis of mineral in Ore-B (base-free crystal water).³⁾

	Element	Serpentine			Olivine	Talc	H-Fe Silicate	H-Ni Silicate	Mn-Co Oxides	Spinel	Clay mineral
		H-MgO	L-MgO	Av							
Mass %	MgO	38.46	29.20	36.83	47.80	23.23	22.44	10.40	5.57	12.93	None
	Al ₂ O ₃	1.13	1.56	1.21	0.79	3.98	1.44	1.01	3.20	18.48	
	SiO ₂	47.18	44.76	46.76	41.65	54.62	36.20	50.85	11.61	2.40	
	CaO	0.19	0.39	0.23	0.08	11.00	0.23	0.26	0.48	0.34	
	Cr ₂ O ₃	0.46	0.65	0.49	0.18	1.12	0.58	0.54	0.48	44.92	
	MnO	0.42	0.62	0.46	0.36	0.95	0.86	0.38	31.14	5.29	
	Fe ₂ O ₃	9.14	17.95	10.69	8.34	3.69	33.83	1.66	20.52	14.36	
	NiO	3.01	4.87	3.34	0.79	1.41	4.44	34.88	24.55	1.29	
	CoO								2.45		
Atom %	MgO	51.29	42.08	49.66	60.58	32.32	38.23	15.65	9.23	28.05	
	Al ₂ O ₃	0.58	1.07	0.66	0.40	2.19	0.77	0.62	2.17	16.05	
	SiO ₂	41.55	47.79	42.65	35.41	50.97	38.72	52.35	13.31	3.18	
	CaO	0.18	0.45	0.22	0.07	11.00	0.32	0.29	0.59	0.53	
	Cr ₂ O ₃	0.16	0.27	0.18	0.06	0.41	0.23	0.22	0.22	26.44	
	MnO	0.34	0.44	0.36	0.26	0.75	0.82	0.33	30.13	6.63	
	Fe ₂ O ₃	3.47	5.03	3.75	2.67	1.30	16.54	1.43	19.21	17.66	
	NiO	2.43	2.89	2.51	0.54	1.06	4.37	29.11	22.85	1.46	
	CoO								2.30		
Number	98	21	119	3	1	6	5	3	11	0	

Table 2-6, 2-7 に示すように、鉍石 A, B の serpentine の Ni 品位に大きな差は見られない。更に、鉍石 B は MgO が高く、風化が強烈に進んでいないにも係わらず、Table 2-5 に示した鉍石全体の Ni 含有量が高い。その理由は、鉍石 A には H-Ni silicate がほとんど存在しないが、鉍石 B には豊富に含まれていることである。つまり、Ni の二次的な濃縮 (supergene) が進んでいることを表している。その理由として、推測では有るが、1) 母岩である風化前の超塩基性岩の Ni 品位が高い 2) 下降水の pH が Ni 濃縮の起こり易い範囲(9 ~ 11)に長時間、維持された、あるいは、その pH を維持しながら水平方向に排水されたこと等が挙げられる。

ここで、Table 2-6, 2-7 で Fe を Fe_2O_3 で表したのは、Table 2-8 に示すように、様々な産地の鉱石の Fe の化学分析値は、ほとんど Fe^{3+} であるためである。このことから珪酸塩の大部分を占める蛇紋岩に含まれる Fe は Fe^{2+} (二価鉄) でなく、 Fe^{3+} (三価鉄) であることが分かる。

Table 2-8. Chemical analysis of T-Fe, Fe^{2+} and Fe^{3+} in ore.

Origin	T-Fe	Fe^{2+}	Fe^{3+}
Thio	9.64	0.49	9.15
Nepoui	7.73	0.60	7.13
Karembe	10.86	0.41	10.45
Kouaoua	21.97	0.52	21.45
Kabaena	13.06	0.34	12.72
Pomalaa	12.39	0.80	11.59
Buli	11.94	0.96	10.98
Mornopo	10.97	0.39	10.58
Narra	14.37	0.49	13.88
Venget	13.07	1.12	11.95

3-6 . 鉱石の粒度分布

Fig. 2-11 , 2-12 に鉱石の粒度分布を示した。風化が激しく起こっている Indonesia 鉱石は微粉部 ,特に-0.025mm が 23%もあることから粘土分が多いと考えられる。Table 2-9 のデータから粗粒率を求めると New Caledonia: 8.38, Indonesia: 7.47 であり , New Caledonia 鉱石の方が粗い傾向がある。ここで、粒度の粗さを示す目安になる粗粒率 = (各篩目の累積残留率) / 100 である。

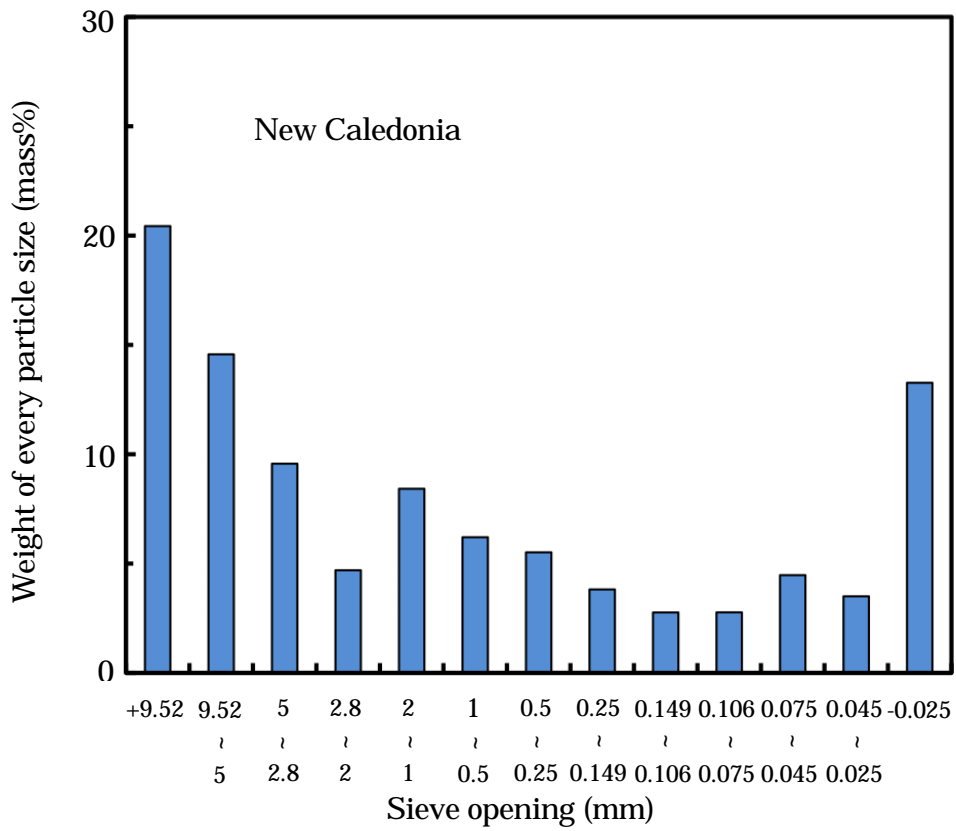


Fig. 2-11. Sieve size analysis for New Caledonia ore.

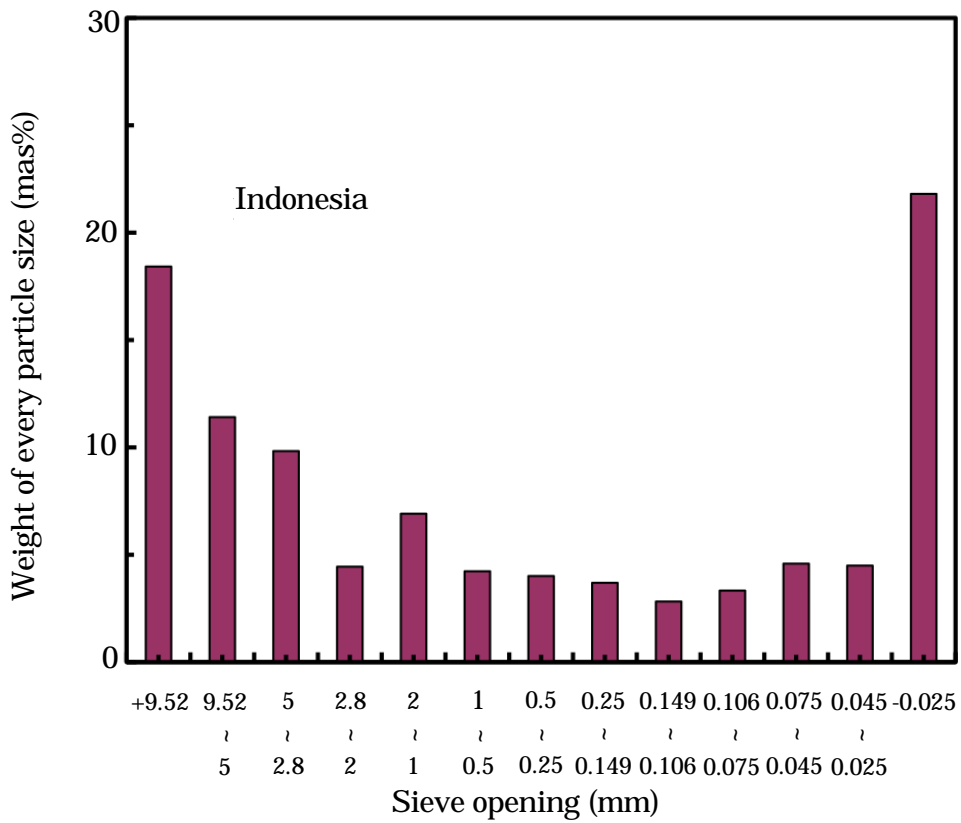


Fig. 2-12. Sieve size analysis for Indonesia ore.

Table 2-9. Weight of every sieve (mass%)

Sieve opening (mm)	New Caledonia	Indonesia
+ 9.52	20.43	18.42
9.52 ~ 5.00	14.57	11.41
5.00 ~ 2.80	9.57	9.83
2.80 ~ 2.00	4.69	4.45
2.00 ~ 1.00	8.42	6.91
1.00 ~ 0.50	6.20	4.23
0.50 ~ 0.25	5.51	4.01
0.25 ~ 0.149	3.82	3.69
0.149 ~ 0.106	2.77	2.82
0.106 ~ 0.075	2.77	3.33
0.075 ~ 0.045	4.47	4.59
0.045 ~ 0.025	3.50	4.50
-0.025	13.27	21.81
Fineness modulus values	8.38	7.47

4. 考察

4-1. TGA

Fig. 2-3 に示した DTG 曲線は goethite の脱水が終了しても、基線に戻らずに serpentine の脱水が始まり、250 ~ 550 間で、脱水速度がほぼ一定になっている。これについて、一部の粘土鉱物では約 700 まで加熱して、結晶水を脱水してから、水浸けすると再水和⁴⁾する現象が報告されている。そこで、Indonesia 鉱石を大気雰囲気中で 600 × 2hr 加熱して、付着水、goethite、serpentine の結晶水を脱水する。冷却後、これに加水して一晩水浸けにする。次に、水を切って風乾し、TGA 測定を行なった。Fig. 2-13 の DTG 曲線を見ると、goethite、serpentine の脱水ピークは見られない。一方、約 250 ~ 550 の平坦部はレベルが少し下がっているが、依然として残っている。つまり、Fig. 2-3 に見られる約 250 ~ 550 の平坦部は goethite、serpentine の結晶水によるものではなく、鉱物の層間水、あるいは結晶水と付着水の間接的な結合力で goethite、serpentine 等の鉱物に結び付いていた水の脱水によるものと考えられる。そして、その再水和量は結晶度が高くなると減少する。そのために、Fig. 2-13 の DTG 曲線における、減量速度は測定温度が高くなるにつれて減少する。特に、550 付近から平坦部が低下し始める。さらに、焼成温度を 800 × 2hr に上げて焼成し、水浸けして TGA を測定すると、DTG 曲線には 120 付近に、付着水の脱水ピークは見られるが 200 ~ 800 間での脱水による重量減は、ほとんど見られ

ない。これは、焼成温度を 600 から 800 に上げると、800 で蛇紋岩の再結晶が起こって、結晶度の高い olivine が発生するために、再水和することができないことを表している。TGA による鉱物の結晶水の重量は、通常、重量減量曲線の変曲点を脱水の開始と終了点と見なして、その二点における水の累積減量の差から求めている。しかし、累積減量は DTG (mg/min) の時間積分値であるので、Fig. 2-3 のように、結晶水以外の水による平坦な減量がある場合、それを結晶水の一部と見なすために大きな誤差が生じる。

そこで、従来法によらず、ピーク面積から計算できないかを検討した。Fig. 2-14 の DTG 曲線と横軸、図形 ABC、図形 DEF、図形 GHI で囲まれた面積、つまり紙の面積重量を S_0, S_1, S_2, S_3 とすると、 S_1, S_2, S_3 は化学量論的な goethite $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 、serpentine $3(\text{Mg, Fe, Ni})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Talc $3(\text{Mg, Fe, Ni})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ に含まれる水の重量に比例する。例えば、goethite は Fe、極微量の Ni と H_2O から構成されているので、Ni を無視すれば、測定値 $S_0, S_1, S_2, S_3 = 701.2, 22.3, 146.9, 6.9\text{mg}$ からつぎのように容易に計算できる。

$$\text{Goethite (FeO} \cdot \text{OH)重量} = \text{脱水重量} \times (2 \times 55.85 + 3 \times 16 + 18) / (18 \times 2) \times (S_1 / S_0) \dots (1)$$

従来法で goethite の結晶水の重量を求める場合、脱水の開始点(left unit)を Fig. 2-2 の A'、脱水の終了点(right unit)を Fig. 2-2 の C' とすると、その間の脱水重量に対応する DTG (mg/min) の面積は Fig. 2-14 の図形 ABCC'A' であり紙重量は 60.5mg であり、真の脱水重量に対応する面積 ABC の紙重量($S_1 = 22.3\text{mg}$)を超える値になる。

つまり、TGA で一般的に行なわれている方法で goethite の結晶水の重量を求めると、結晶水以外の水の重量が含まれているので、計算から求めた goethite の重量は真値よりも $(38.2 + 22.3 = 60.5) \text{ mg} / 22.3\text{mg} = 2.71$ 倍にもなる。そのために、ほとんどの Fe が goethite に存在することになり、serpentine の中で FeO と結合していた SiO_2 が計算上、余って遊離 SiO_2 に組み込まれるために、間違った鉱物組成比率を与える。一方、serpentine で、同様の計算をすると、 $(77.3 + 146.9) \text{ mg} / 146.9\text{mg} = 1.53$ 倍ほどになるが、goethite よりも影響が小さい。しかしながら、鉱石の主成分である serpentine の Mg^{2+} は Fe^{3+} 、 Ni^{2+} に置換されていて、その置換比率を化学分析から求めることはできない。更に、陽イオン部の MgO が風化作用によって溶出して点欠陥が発生し、 $3(1-x)\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で H_2O が付着している。つまり、serpentine の中の MgO のモル数が化学量論値でも、あるいは、それ以下であっても結晶水の量は変わらないので、脱水重量から serpentine の量を計算することは困難である。点欠陥の比率 x を大雑把に仮定すれば、計算はできるが間違った情

報を得る可能性が大きい。あえて，serpentine が点欠陥も Fe も全く含まない $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で存在すると考えて，面積法から従来法よりも真値に近い値を求めることは可能であるが，概略値であり，あまり意味が無い。talc も serpentine と同様である。したがって，TGA の重量減量曲線から層間水，点欠陥， Mg^{2+} を置換した Fe^{3+} ， Ni^{2+} を含む goethite, serpentine 等の鉱物重量を累積重量減の差，あるいは DTG 曲線のピーク面積から適正なデータを得ることは困難である。ここで，TGA 測定に使用した鉱石の化学分析値を Table 2-9 に示す。

Table 2-9. Chemical analysis of ore (mass%)

Origin	SiO_2	Fe	Al_2O_3	CaO	MgO	Cr_2O_3	M/S
Pomalaa	44.82	12.09	2.10	0.50	22.13	1.00	0.494

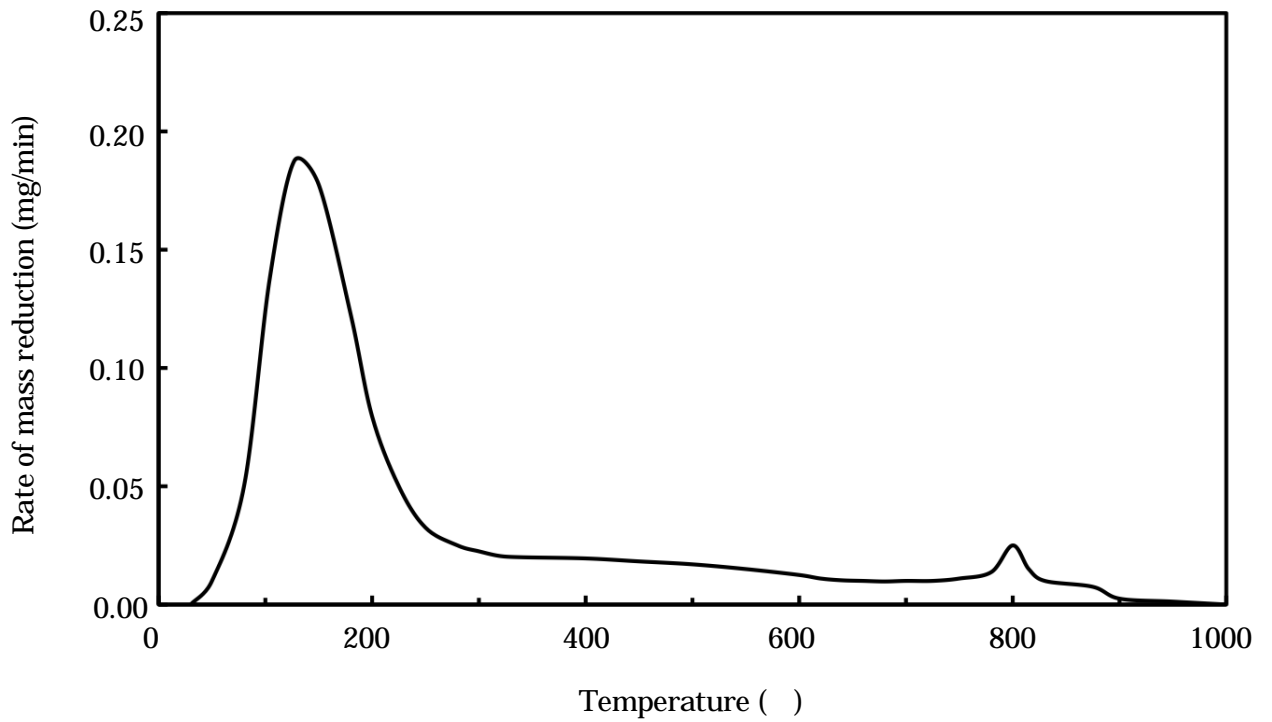


Fig. 2-13. A typical DTG curve for rehydrated saprolite Ni-ore at a heating rate of 10 °C/min under argon flow of 200 cc/min.

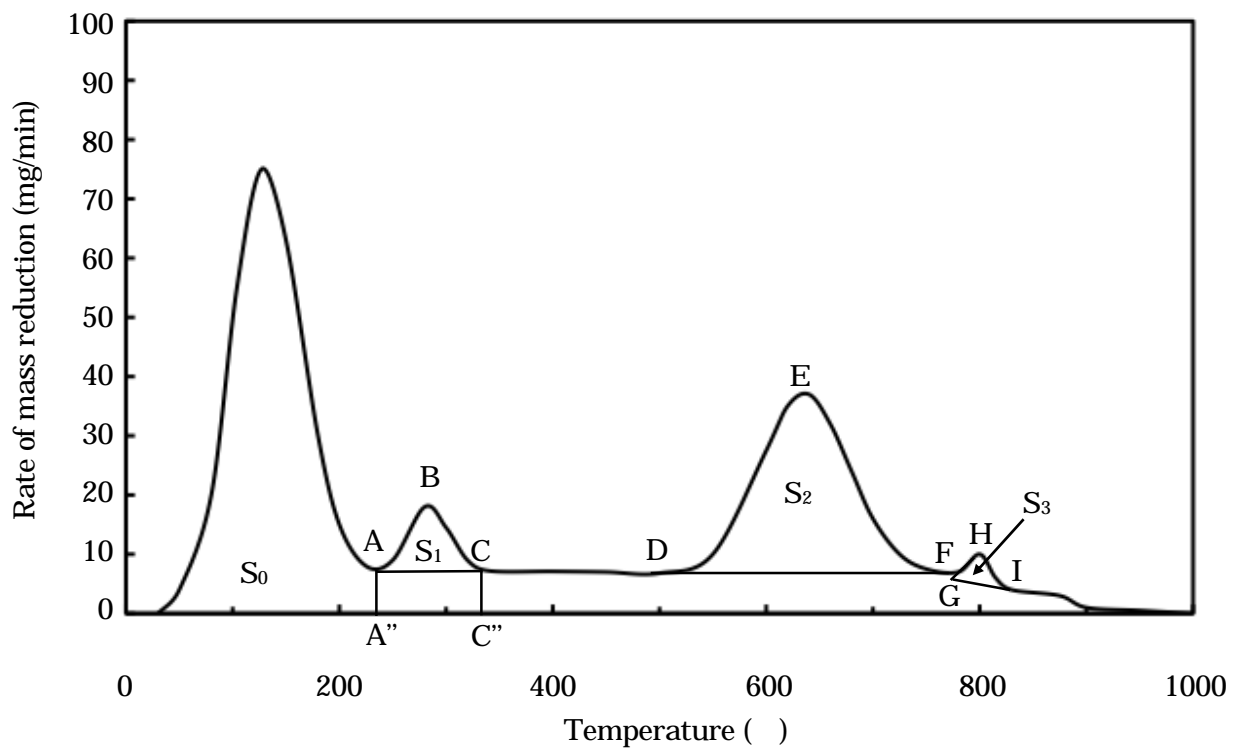
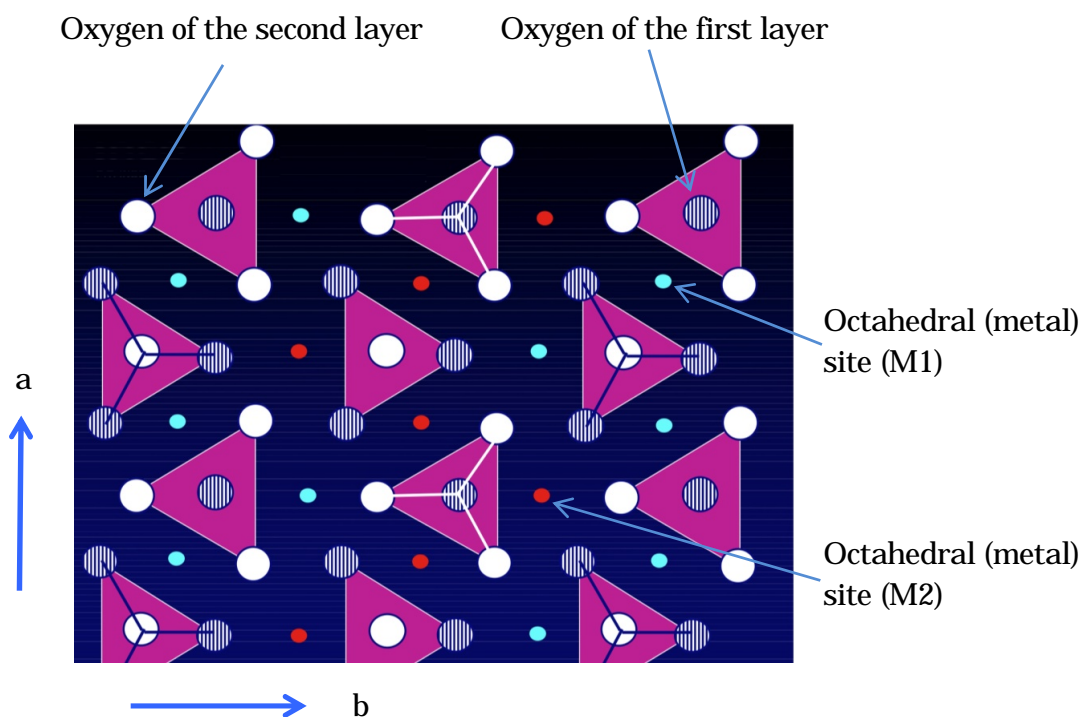


Fig. 2-14. Division of DTG curve for saprolite Ni-ore into the dehydration area at a heating rate of 10 °C/min under argon flow of 200 cc/min.

4-2 . 非化学量論的な蛇紋岩

サプロライト Ni 鉱石は主成分の蛇紋岩と少量の針鉄鉱，遊離シリカ，それに，微量の滑石，スピネルからなっている。一般的に，Fig. 2-15 に示す Si-O 四面体[SiO₄]⁴⁻が独立して，島状に存在している珪酸塩鉱物(neso-silicates)である olivine を主成分とする超塩基性岩が海洋プレートで蛇紋岩化作用を受けて，Fig. 2-16 に示した Si-O 四面体の網状結合をなす層状型珪酸塩鉱物(phylo-silicates)に属し，八面体層(octahedral sheet)：四面体層(tetrahedral sheet) = 1 : 1 である一次蛇紋岩が生成される。



Oxygen ions : hexagonal close-packing^{*1}

Number of metal ions : octahedral sites of oxygen (M1+M2)^{*2} × 1/2

Number of silicon ions : tetrahedral sites of oxygen × 1/8

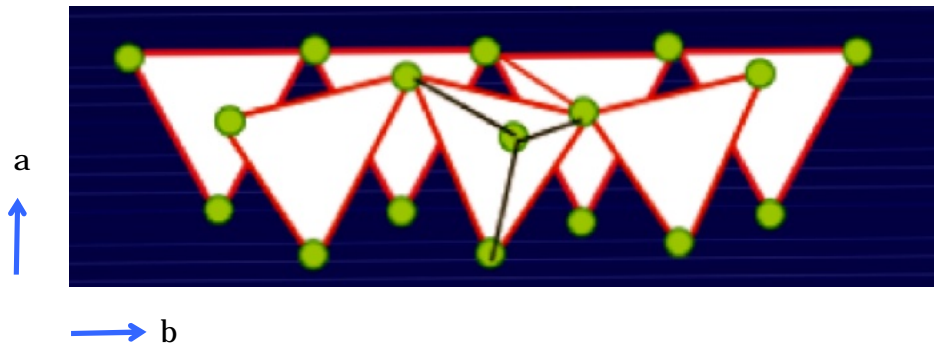
*1 : sequence of oxygen packing (ABABAB·····)

*2 : average distance between metal and oxygen : M2 > M1.

M : metal (Mg, Fe, Ni·····)

Fig. 2-15. Schematic illustration of olivine structure. ⁵⁾

1) Plane figure of serpentine (phyllo-silicate of layer type 1:1)



2) Front figure of serpentine (phyllo-silicate of layer type 1:1)

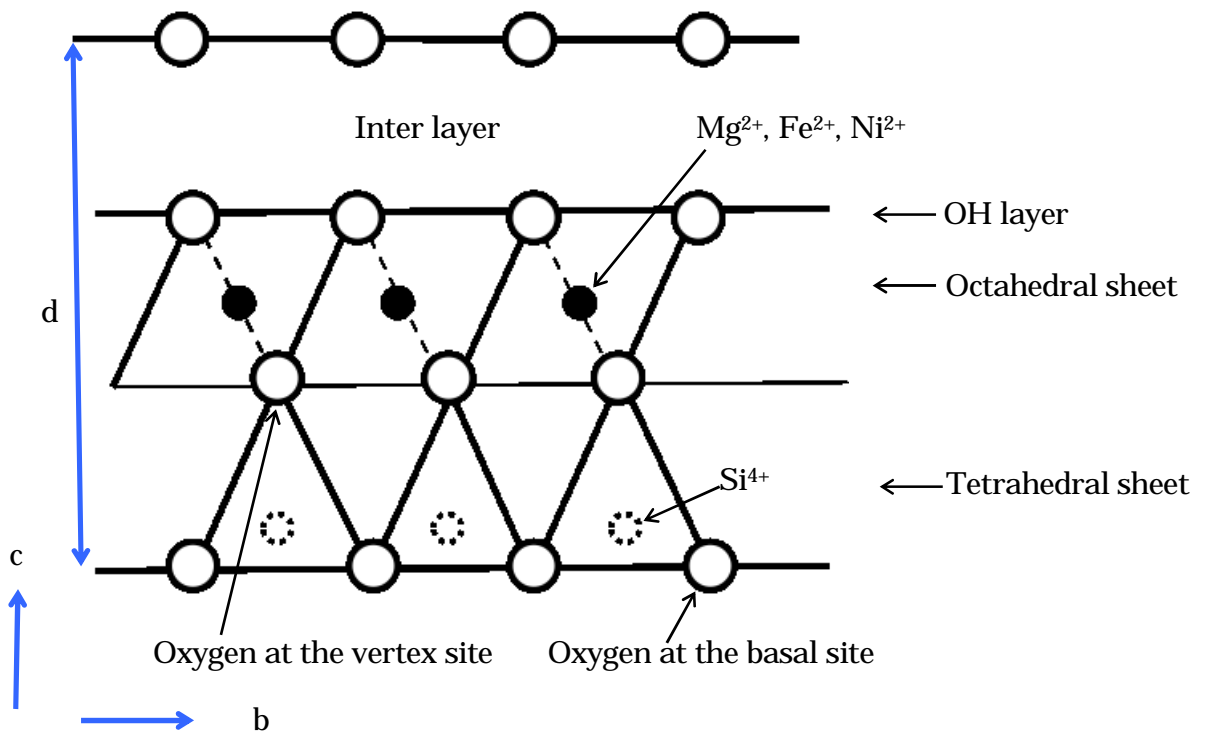
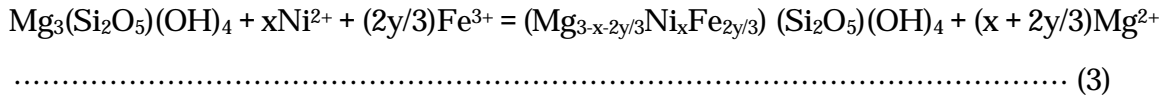
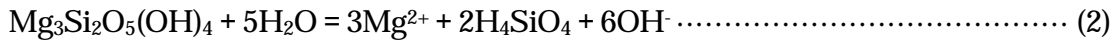
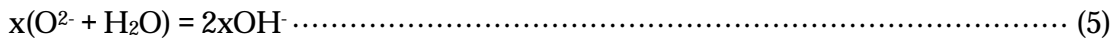


Fig. 2-16. Schematic illustration of serpentine structure.⁵⁾

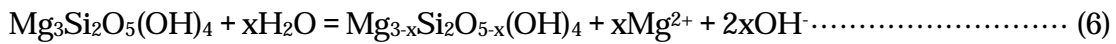
それが、地殻変動によって大陸プレートに押し上げられ、風化作用⁶⁻¹⁰⁾を受ける。一般的に、一次蛇紋岩から(2)式に従って、 MgO ^{7, 11)}が Mg^{2+} 、 SiO_2 が $Si(OH)_4$ の形で、蛇紋岩でのモル比 $MgO : SiO_2 = 3 : 2$ を維持しながら溶出し、同時に、一次蛇紋岩の中の Mg^{2+} は(3)式に従って下降水の中の Ni^{2+} 、 Fe^{3+} によって置換されると考えられている。



しかしながら，SEM 定量分析による測定では二次蛇紋岩の陽イオン部のモル数が化学量論値より小さい，つまり，非化学量論的な蛇紋岩が大量に存在する。そのために，(2)式による MgO の溶出反応，(3)式による置換反応を再検討する必要がある。そこで，非化学量論的な問題は欠陥化学で扱われている点欠陥で説明するのが適している，とは言っても Ni 鉱石での点欠陥⁷⁾の存在は既に，Fe-Ni 水酸化物で考えられている。Schottky 欠陥の理論によると，(Mg²⁺-O²⁻)対は結晶表面に向かって移動し，その代わりに結晶内部に点欠陥の対が発生する。続いて，(Mg²⁺-O²⁻)対は(4)，(5)，(6)式によって，弱酸性の下降水に溶出する。更に，空孔の発生によって結晶格子内部が乱れるために(6)式による MgO の溶出と Ni²⁺と Fe³⁺による Mg²⁺の置換反応が(3)式によって促進される。



(4)と(5)式を組み合わせると(6)式が得られる。



このように，MgO の溶出と Ni²⁺と Fe³⁺による Mg²⁺の置換には，空孔対の発生が関与していると考えるのが適切である。

ここで，Mg²⁺だけが溶出して O²⁻が残留し，後述する負電荷を帯びた陽イオン(Mg²⁺)空孔と正孔によって電気的な中性を保っている場合も考えられる。しかし，(Mg²⁺-O²⁻)対で溶出した Mg²⁺と区別できないので，同じものと考えた。尚，陽イオン空孔と正孔は還元時に大きな働きをする。

Table 2-6 と 2-7 に示したように，非化学量論的な二次蛇紋岩を SEM-EDS 定量分析値によって，二つのグループに分けた：1) 高 MgO 型 MgO 45 モル%，2) 低 MgO 型 MgO < 45 モル%。鉱石 A は多量の低 MgO 型蛇紋岩，それに対して鉱石 B は多量の高 MgO 型蛇紋岩から成っている。鉱石 A は多量の低 MgO・高 Fe₂O₃ 型蛇紋岩からなり，Fig. 2-17 に示したように MgO は 10～45%の範囲にある。ここで，Mg²⁺と Fe³⁺は陽イオン部にあるので，両成分間には負の相関がある。つまり MgO が減ると Fe₂O₃が増える。一方，鉱石 B は高 MgO・低 Fe 型蛇紋岩からなり，MgO は 35～45%の範囲に散らばっている。

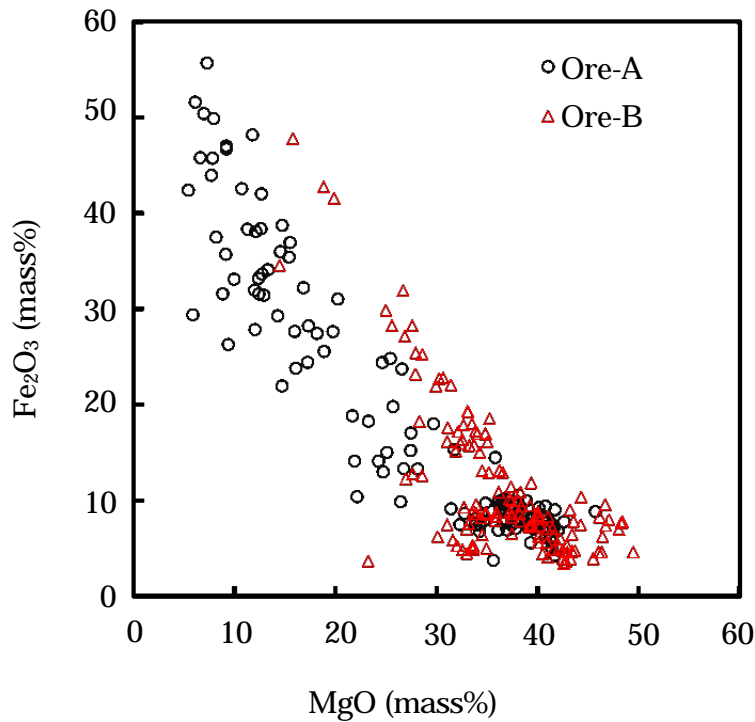


Fig. 2-17. Relation between MgO and Fe₂O₃ in non-stoichiometric serpentine.

4-3 . 鉱石中の点欠陥濃度の計算

化学量論的な蛇紋岩の陽イオン部のモル数とSEM定量分析から測定したモル数の差から非化学量論的な二次蛇紋岩の点欠陥濃度を計算した。先ず，非化学量論的な蛇紋岩の陰イオン部に対する陽イオン部のモル比 X を(7)式から計算する。

$$X = (\text{MgO} + 2.0\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{CaO} + \text{MnO} + 2.0\text{Cr}_2\text{O}_3) / (\text{SiO}_2 + 2.0\text{Al}_2\text{O}_3) \dots\dots\dots (7)$$

ここで，各分子はモル(%)を表し，Al³⁺ は四面体位置に存在すると仮定した。

$$\text{蛇紋岩の点欠陥濃度} = (2X-3)/3 \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

そこで，(8)式から点欠陥濃度を計算した。Fig. 2-18 ,19 から，明らかに鉱石 A ,B 共に(Mg²⁺ + Fe³⁺ : モル%)と点欠陥濃度(%)の関係をほぼ直線で表せる。このことから，点欠陥濃度を塩基部のモル数の不足比率で表すことができることを確認した。ここで，結晶格子の侵入型位置に固溶すると，化学量論値を越えて正值になる。反対に，一次蛇紋岩から強烈に溶出すると化学量論値以下になって，負値になる。Fig. 2-18 に示した鉱石 A の点欠陥濃度の平均値は-18.0%である。明らかに，強烈な風化作用によって，MgO が溶出するために，ほとんどの点の点欠陥濃度(%)は負値である。しかし，(Mg²⁺ + Fe³⁺)(モル%)が増加すると点欠陥濃度は低下する。更に，鉱石 A では一次蛇紋岩から，大量の MgO が溶出するために，結晶格子内が非常に乱れる，そのために蛇紋岩の中の Mg²⁺は下降水に含まれる Ni²⁺と Fe³⁺に容易に置換される。反対に，Fig. 2-19 に示した鉱石 B では点欠陥濃度

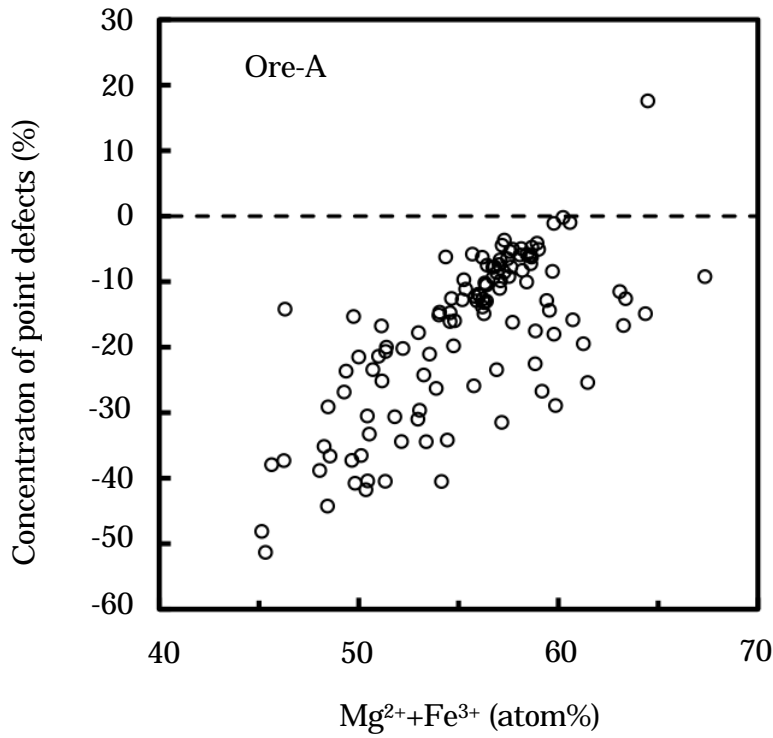


Fig. 2-18. Relation between $Mg^{2+} + Fe^{3+}$ (atom%) and concentration of point defects in non-stoichiometric serpentine in Ore-A.

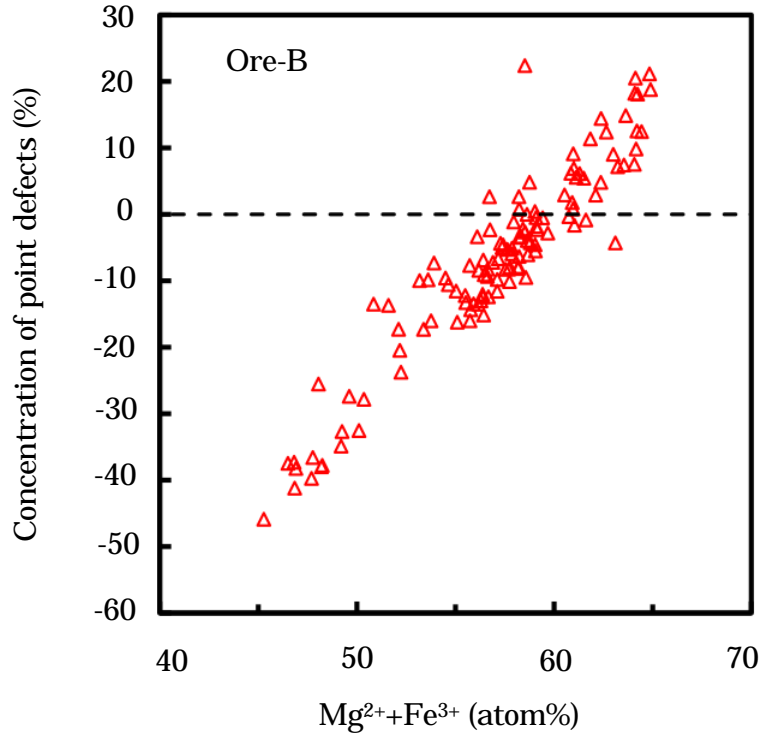
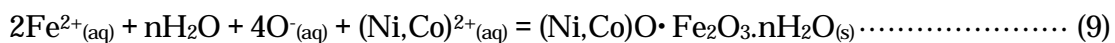


Fig. 2-19. Relation between $Mg^{2+} + Fe^{3+}$ (atom%) and concentration of point defects in non-stoichiometric serpentine in Ore-B.

(%)が正值となる点も含まれ、その平均値は-7.0%である。そのため、結晶格子内の乱れが小さく、Ni²⁺とFe³⁺がMg²⁺を置換するのが難しい。

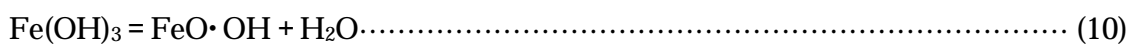
4-4. 風化作用での Fe とそれに関連する挙動

Ni 鉱石の母岩である超塩基性岩には Ni が約 0.4%程度、含まれている。そして、それは蛇紋岩化によって生成した一次蛇紋岩 Mg₃(Si₂O₅)(OH)₄ に 0.5%程度まで、濃縮される。一方、蛇紋岩化で発生した蛇紋岩に Fe は固溶しにくいために、一部を系外に magnetite として排出する。これは、蛇紋岩化されていない母岩の olivine とともに、風化作用での Fe の主要な供給源になる。CO₂ の溶解及び有機酸によって酸性化された雨水が、プロファイルを通過して Ni, Mg, Si, Fe(Fe²⁺), Al 等を浸出しながら下方に浸透する。地表付近では、magnetite などの Fe-酸化物、および(Mg,Fe) silicate (olivine や斜方輝石)から浸出され、溶解した Fe²⁺は急速に Fe³⁺に酸化されてアモルファス水酸化第二鉄として沈殿する。そして、その中に Ni とほぼ全ての Co が吸着され、Ni 濃度は 1.5%程度に濃縮される。

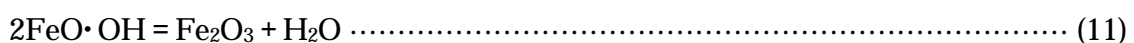


そして、アモルファス水酸化第二鉄は水酸化第二鉄 Fe(OH)₃ 沈殿物に移行する。

さらに、脱水して結晶性を増し、goethite FeO·OH を形成する。



そして最終的に最も安定で自然な hematite Fe₂O₃ に変化する。



しかし、hematite は、その結晶格子に Ni 及び Co を受け入れることが出来ず、下降水に放出する。Co は Mn 酸化物に吸着され、一方、Ni は二次蛇紋岩の Mg を置換して再沈殿することによって濃縮される。更に、下降水が降下すると、未風化の岩石との反応によって H⁺イオンが消費されて Table 2-10, Fig. 2-20 に示すように pH が増加する。下降水中の Ni²⁺は塩基性領域で Mg²⁺よりも低い pH で再沈殿する。更に、Mg²⁺水酸化物の除去速度が Ni²⁺水酸化物より非常に速い。その結果、saprolite ゾーンの下部付近の残留変質原岩の表面・空洞・割れ目に高 Ni 品位(20%程度)の Mg-Ni 珪酸塩(garnierite)が沈殿・形成されて Ni が二次富化(supergene)される。ニューカレドニアのような地殻構造学的に活性な、つまり地殻運動が激しく、断層などが多い地域においては、より顕著に発生する。これについては、雨期の地下水面に対して、乾期が長いために、地下水レベルが急激に下がり、Ni が濃縮する範囲が広がるためではないかとも言われている。ここで、garnierite の存在

領域を Fig. 2-21 に示した。更に garnierite の層格子に関連して serpentine , talc , chlorite を構成している一般的な層格子を Fig. 2-22 に示した。

Table 2-10. Typical relation pH and relative depth from the surface to the bottom (m)

Zone	pH	Relative depth from the surface to the bottom (m)
Crust	< 4	0
Laterite	4 ~ 7	0 ~ 5
Transional zone	around 7	5 ~ 6
Saprolite	7 ~ 10	6 ~ 10
Bed rock	> 10	> 10

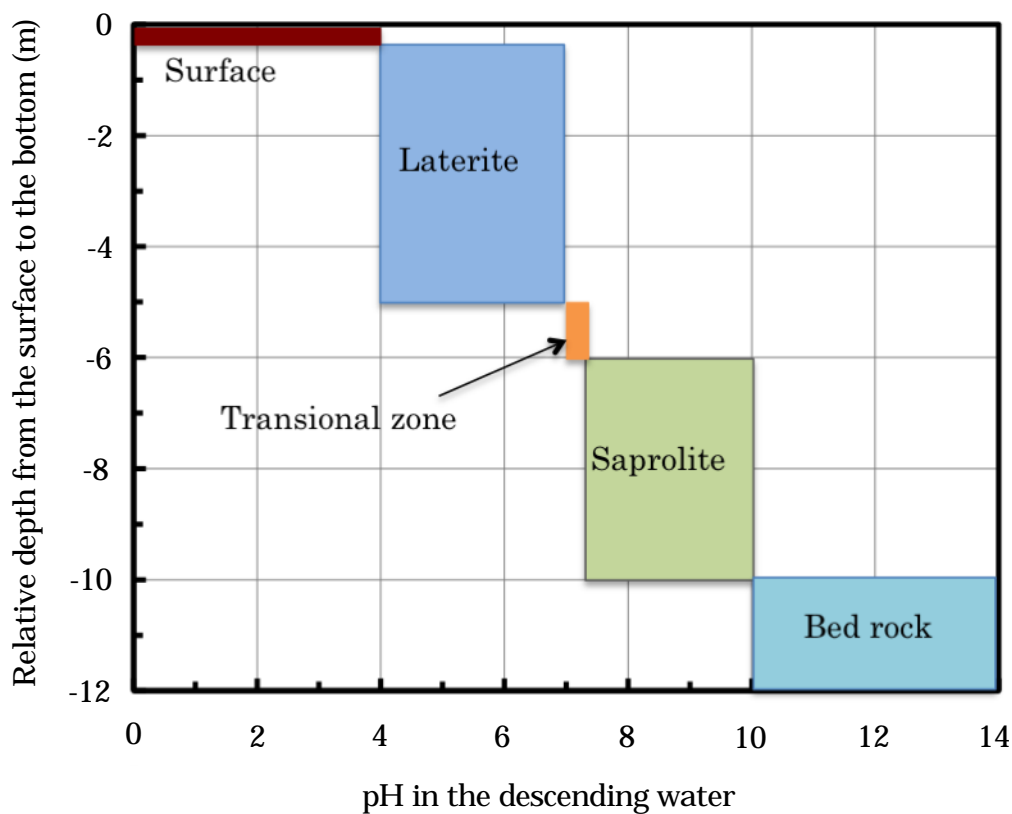


Fig. 2-20. Typical relation between pH in the descending water and relative depth from the surface to the bottom (m).¹²⁾

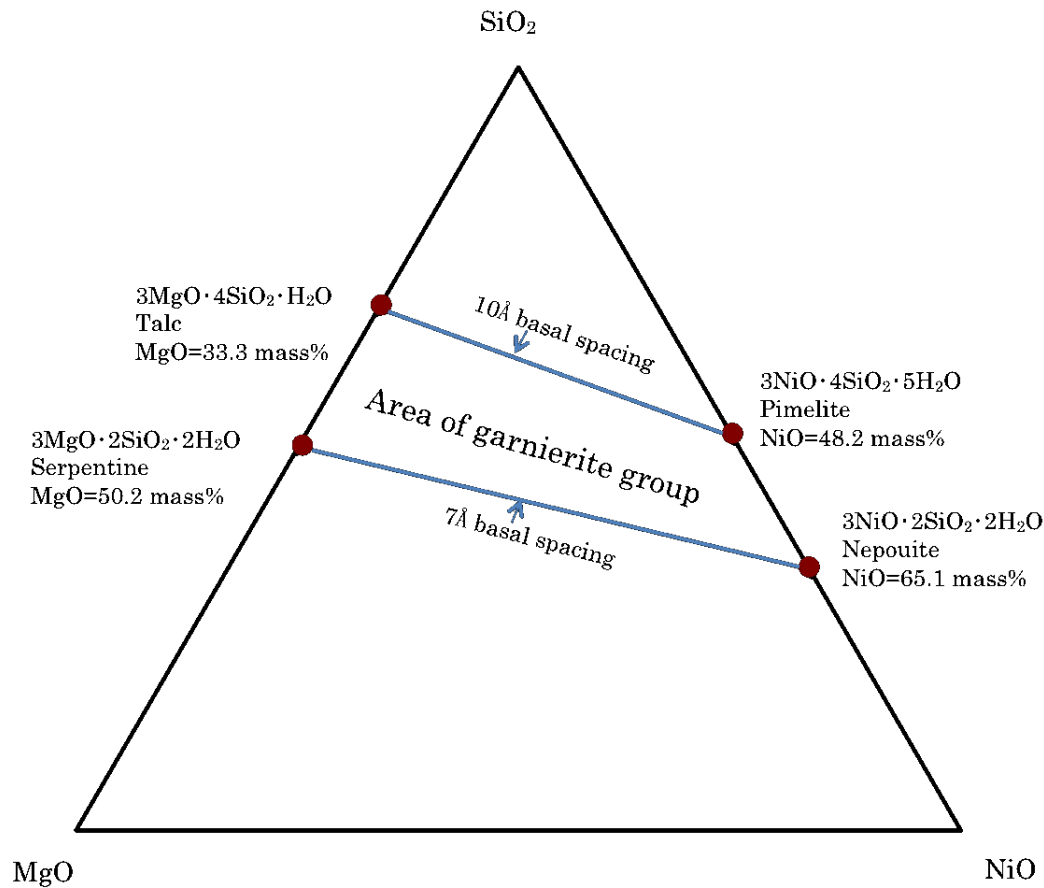


Fig. 2-21. MgO-NiO-SiO₂ ternary phase diagram.⁵⁾

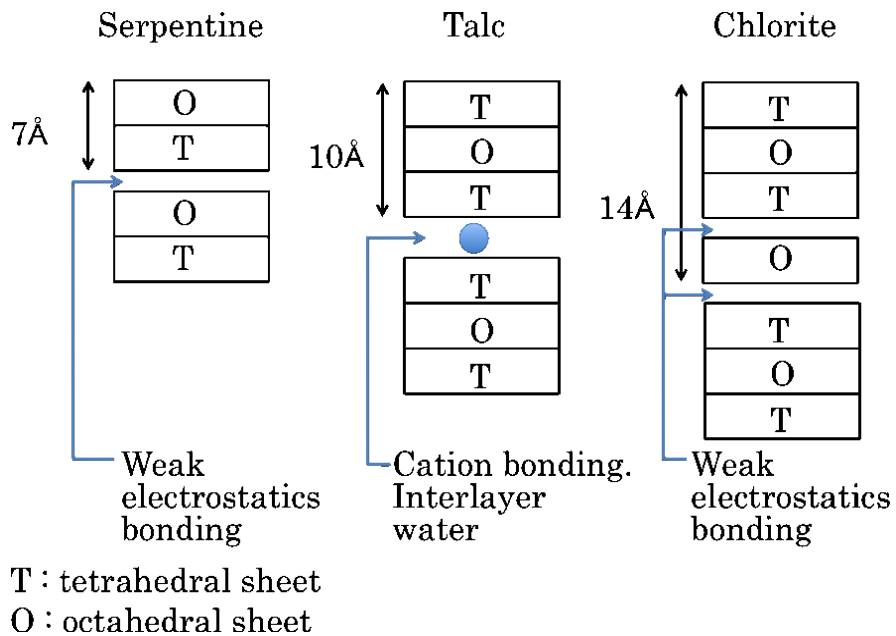


Fig. 2-22. Schematic diagram of basal spacing in the silicate.⁵⁾

Talc は serpentine よりも風化が進んだ鉱物であるので、底面間隔が広く、粘土に近い鉱物である。尚、形成された二次蛇紋岩は X 線回折での底面反射位置(層格子の高さ)によって、三種類に分けられる。

Table 2-11. Classification of silicate by the basal spacing.²⁾

Basal spacing ()	Phyllo-silicate
7	Serpentine
10	Talc
14	Chlorite

ここで、高 Ni 品位の Mg-珪酸塩の SEM image と定量分析値を Fig. 2-23 , Table 2-12 に示す。

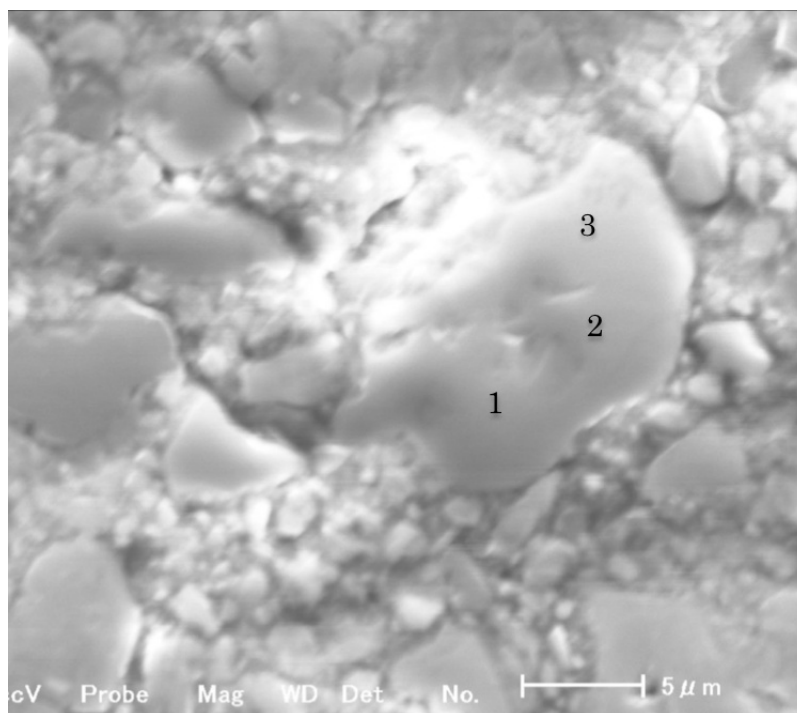


Fig. 2-23. SEM image of high Ni-silicate in Ore-B at 800 (1.2A₀).

Table 2-12. Quantitative analysis of high Ni-silicate in Ore-B at 800 (1.2A₀).

	Mass%			Atom%		
	1	2	3	1	2	3
MgO	34.38	30.32	31.70	45.30	41.04	42.41
Al ₂ O ₃	0.72	0.67	0.56	0.38	0.36	0.30
SiO ₂	46.14	45.81	46.60	40.78	41.59	41.82
CaO	0.24	0.06	0.33	0.22	0.06	0.32
Cr ₂ O ₃	0.02	0.41	0.15	0.01	0.15	0.05
MnO	0.21	0.39	0.51	0.16	0.30	0.39
FeO	5.88	6.37	5.87	4.34	4.83	4.41
NiO	12.40	15.99	14.27	8.82	11.68	10.30

次に，Fe₂O₃ から放出された Ni, Co の一部は酸化されて酸化物となる。そして，酸化還元反応によって蛇紋岩の割れ目に析出した皮膜状のマンガン酸化物に吸着したり，取り込まれたりしている。

Fe の一部は Fig. 2-24 , Table 2-13 に示すようなスピネル (Mg,Fe)O·(Cr,Al,Fe)₂O₃ の形で存在し，Cr は主にクローム鉄鉱(FeO·Cr₂O₃)の形で存在する。スピネルの中の Al₂O₃ は液相に溶け込んで，キルン炉内原料の軟化溶融を促進する。



Fig. 2-24. SEM image of spinel in Ore-A at 1050 (1.2A₀).

Table 2-13. Quantitative analysis of spinel in Ore-A at 1050 (1.2A₀).

	Mass%		Atom%	
	1	2	1	2
MgO	9.31	12.19	20.92	27.41
Al ₂ O ₃	11.75	18.37	10.44	16.33
SiO ₂	4.22	0.77	6.36	1.16
CaO	0.60	0.22	0.98	0.36
Cr ₂ O ₃	48.45	47.60	28.87	28.39
MnO	6.51	3.89	8.31	4.97
FeO	18.77	16.68	23.65	21.05
NiO	0.39	0.28	0.47	0.34

次に、メタルまで還元されていない goethite の存在状況を示した。先ず、**Fig. 2-25** (600 × 2hr) の点 1, 7, 8 に見られる高 Fe 鉱物は、Fe が水酸化鉄 Fe(OH)₃ として沈殿し、脱水して goethite に変化したものである。珪酸塩の間に粒状の結晶が集合体を作っているのが特徴である。

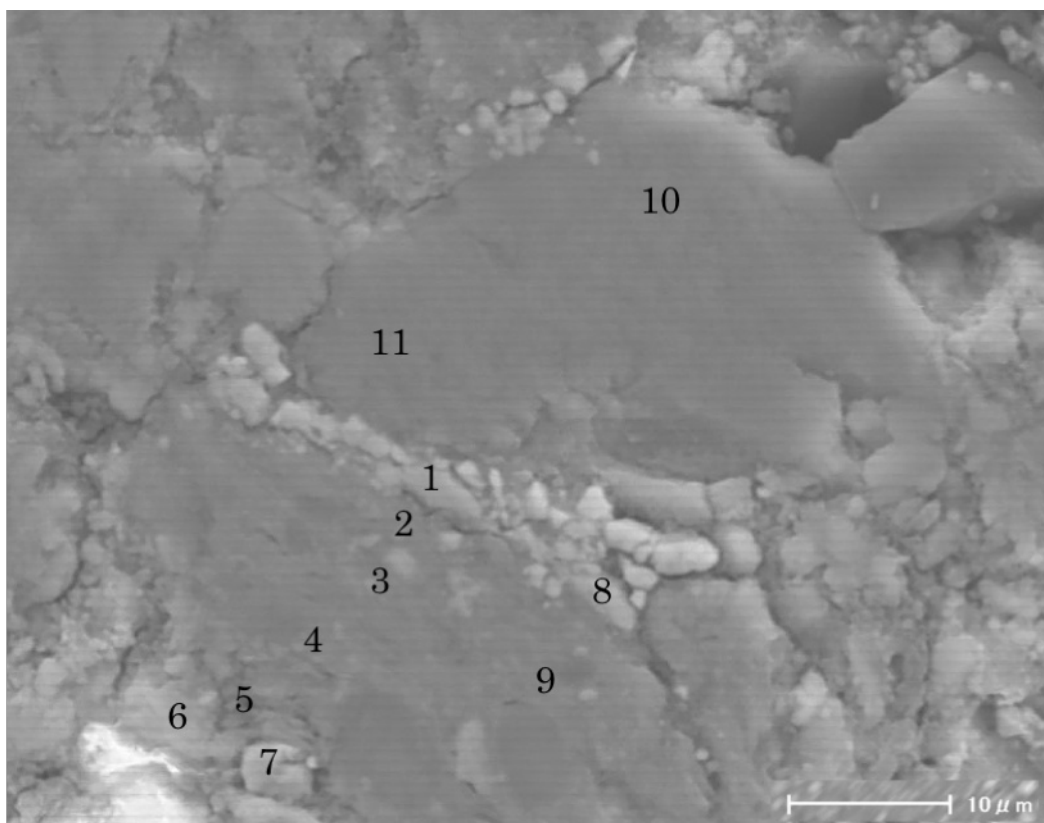


Fig. 2-25. SEM image of the phase of around goethite in Ore-A at 600 (1.2A₀).

更に，図中の点の SEM 定量分析値を示した Table 2-14 から分かるように，2 3 4 5

6 の順に Fe 品位が低下していることから，風化作用の過程で goethite の FeO が珪酸塩に固溶して，高 Fe の serpentine に変化したものと考えられる。一方，点 10, 11 は風化作用によって，一次蛇紋岩から MgO が溶出し，それによって発生した点欠陥を含んだ，典型的に見られる非化学量論的な二次蛇紋岩である。

Table 2-14. Quantitative analysis of the phase of around goethite in Ore-A at 600 (1.2A₀).

Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Mass (%)	MgO	2.80	8.72	8.92	10.83	16.04	14.80	1.82	2.21	8.93	31.01	29.85
	Al ₂ O ₃	0.77	2.91	2.50	3.08	2.08	1.44	0.62	0.77	3.69	1.78	1.91
	SiO ₂	4.74	37.64	41.22	47.20	45.91	50.98	2.66	3.57	36.71	49.95	50.16
	CaO	0.10	0.82	0.86	1.09	1.17	3.84	0.26	0.30	0.85	0.80	0.91
	Cr ₂ O ₃	0.29	0.20	0.46	0.29	0.25	0.25	0.22	0.21	0.45	1.13	0.68
	MnO	2.70	0.53	0.44	0.63	0.32	0.27	0.12	0.52	0.27	0.22	0.57
	FeO	86.53	44.81	40.35	34.84	30.30	23.98	92.64	91.03	45.06	11.07	12.06
	NiO	1.06	3.40	4.43	1.23	3.09	3.61	0.97	0.57	3.18	3.14	2.97
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Atom (%)	MgO	4.85	13.70	13.92	16.51	23.60	21.63	3.19	3.85	14.08	41.53	40.17
	Al ₂ O ₃	0.52	1.81	1.54	1.85	1.21	0.83	0.43	0.53	2.30	0.94	1.01
	SiO ₂	5.51	39.68	43.15	48.24	45.34	49.96	3.12	4.18	38.83	44.88	45.27
	CaO	0.13	0.92	0.97	1.19	1.24	4.03	0.33	0.38	0.96	0.77	0.88
	Cr ₂ O ₃	0.13	0.08	0.19	0.12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.19	0.40	0.24
	MnO	2.66	0.47	0.39	0.54	0.27	0.23	0.12	0.51	0.24	0.17	0.43
	FeO	84.12	39.50	35.32	29.78	25.02	19.65	91.03	89.03	39.86	8.32	9.10
	NiO	0.99	2.89	3.73	1.01	2.45	2.85	0.92	0.53	2.70	2.27	2.16
Mineral	G	H-Fe-S	H-Fe-S	H-Fe-S	H-Fe-S	H-Fe-S	G	G	H-Fe-S	S	S	

G : goethite , H-Fe-S : High-Fe-non-stoichiometric serpentine , S: non-stoichiometric serpentine

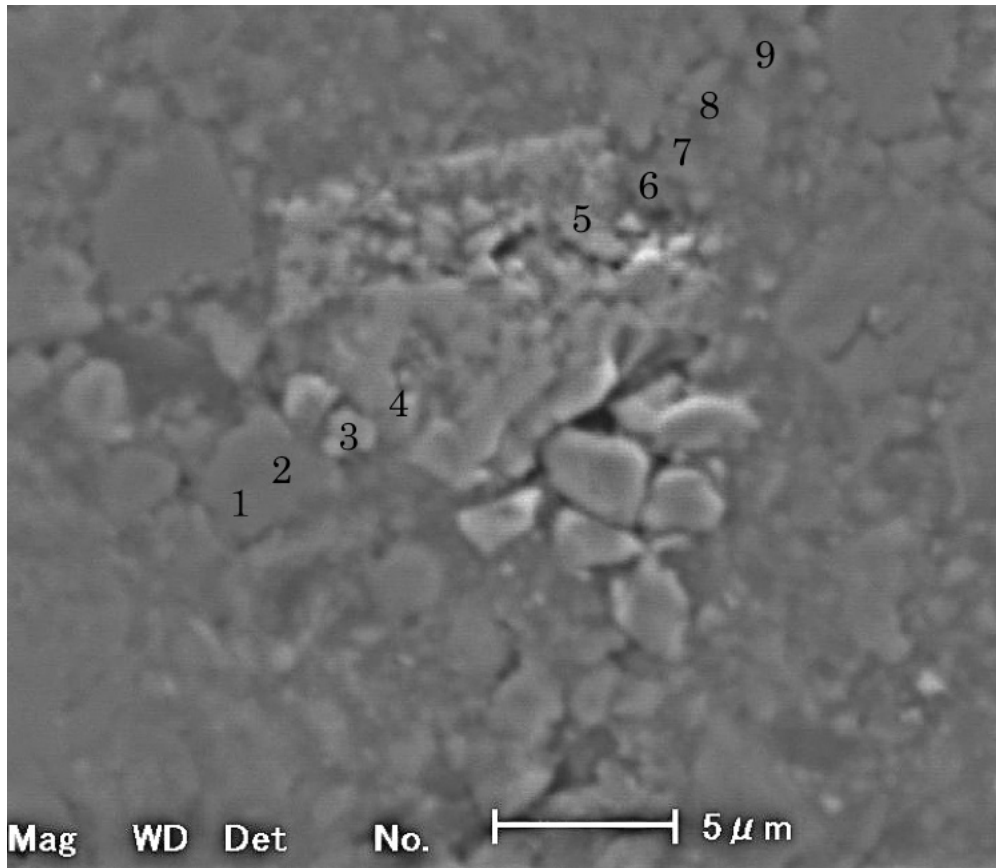


Fig. 2-26. SEM image of the phase of around goethite in Ore-A at 800 °C (1.2A₀).

次に、**Fig. 2-26** (800 °C × 2hr)に、風化の過程で沈殿・脱水によって形成された goethite の FeO が極、周辺の珪酸塩に拡散して、2 μm 程度、離れた点 3 に高 Fe-silicate、2 ~ 5 μm 程度、離れた点 7, 8, 9 に高 Fe-serpentine を形成しているのが見られる。その分析値を **Table 2-15** に示した。

Table 2-15. Quantitative analysis of the phase of around goethite in Ore-A at 800 (1.2A₀).

Point		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mass (%)	MgO	39.48	34.99	6.86	2.37	3.13	5.89	13.84	22.34	27.94
	Al ₂ O ₃	1.30	1.38	1.00	1.02	0.97	1.55	1.74	2.39	2.04
	SiO ₂	48.52	50.30	11.44	1.27	2.09	15.31	54.81	49.05	49.09
	CaO	0.39	0.21	0.61	0.00	0.18	0.99	1.90	1.01	1.83
	Cr ₂ O ₃	0.26	0.20	0.46	0.26	0.40	0.34	0.85	0.65	0.73
	MnO	0.18	0.61	1.58	2.06	1.75	1.77	0.57	0.39	0.24
	FeO	8.59	10.55	72.31	85.53	87.79	69.48	22.27	19.95	14.83
	NiO	0.46	1.09	4.45	5.72	2.05	4.00	3.12	3.24	2.50
Point		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Atom (%)	MgO	50.26	45.58	11.40	4.16	5.44	9.80	20.38	31.54	38.01
	Al ₂ O ₃	0.66	0.71	0.66	0.70	0.67	1.02	1.01	1.33	1.10
	SiO ₂	41.44	43.96	12.75	1.50	2.44	17.09	54.12	46.44	44.81
	CaO	0.35	0.20	0.73	0.00	0.22	1.18	2.01	1.03	1.79
	Cr ₂ O ₃	0.09	0.07	0.20	0.12	0.18	0.15	0.33	0.24	0.27
	MnO	0.13	0.45	1.49	2.05	1.72	1.68	0.47	0.31	0.18
	FeO	6.14	7.71	67.44	84.13	85.55	64.85	18.39	15.80	11.32
	NiO	0.32	0.76	3.99	5.41	1.92	3.59	2.48	2.47	1.83
Mineral		S	S	H-Fe -silicate	G	G	H-Fe -silicate	H-Fe -S	H-Fe -S	H-Fe -S

G : goethite , H-Fe-S : high-Fe-non-stoichiometric serpentine

S : non-stoichiometric serpentine

次に，風化作用に関連している Fe 珪酸塩鉱物を Fig. 2-27 の MgO-FeO-SiO₂ 三元系状態図に示した。キルン内の原料の軟化に大きな影響を与えるのは forsterite (2MgO·SiO₂) と fayalite (2FeO·SiO₂，融点 1205) が作る連続固溶体である。

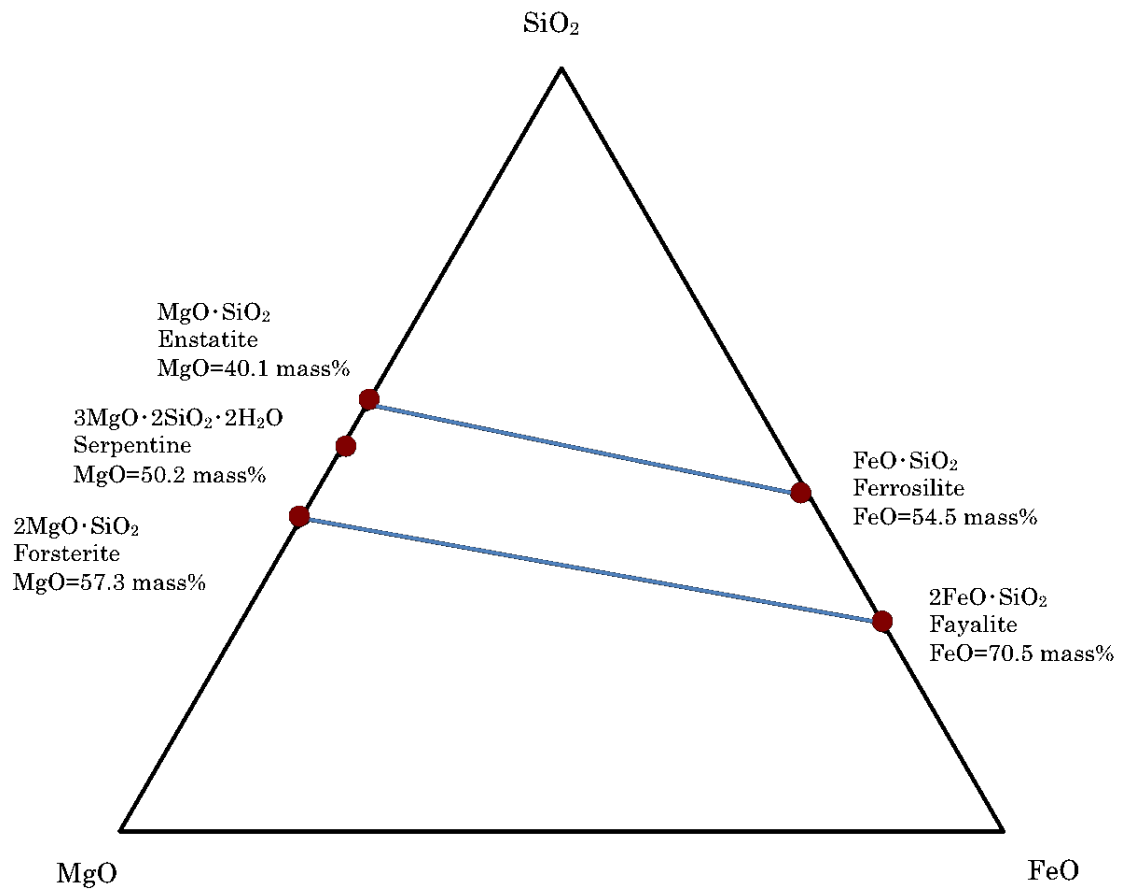


Fig. 2-27. MgO-FeO-SiO₂ ternary phase diagram. ⁵⁾

5. 結言

ロータリーキルンで saprolite Ni 鉱石を製錬する過程で起こる原料の軟化・溶融・還元・メタルの粒成長・Ring 付着等の炉内反応を議論するに当たって、Ni 鉱石の基本的な特性を記述した。

(1) Ni 鉱石をキルンで製錬する時の指標として、先ず鉱石の化学分析値が挙げられる。しかしながら、更に、その特性を適切に表す指標を得るために鉱石に含まれる鉱物の重量比率を TGA から測定することを試みた。

- 重量減量曲線の変曲点に対応する二点の累積減量の差は(結晶水 + 層間水等)の脱水重量に相当する。そのために、それを結晶水として計算すると鉱物重量が真値より大きくなる。更に、MgO の溶出によって点欠陥が発生すること、 Fe^{3+} ・ Ni^{2+} が Mg^{2+} を置換していること等のために TGA から適切な鉱物重量を求めることは困難である。
- Goethite の場合、計算値が真値の約 2~3 倍にもなる。そのために Ni 鉱石の Fe の大部分が goethite に存在するとか、それによって蛇紋岩の中で FeO と結合している SiO_2 が、計算上、系外に出るために遊離シリカ濃度が高くなるという大きな誤差を生む可能性が高い。

(2) 生鉱石の荷重軟化温度は MgO 濃度と共に上昇し、反対に Fe 濃度と共に低下する。このように鉱石の軟化挙動に対して、この二つの成分が大きな影響を及ぼす。

(3) SEM-EDS 定量分析値からサブロライト Ni 鉱石中の鉱物の化学組成の測定と同定を行った。

- 風化作用において蛇紋岩から MgO が溶出して、結晶内部に点欠陥が発生する。そのために、Ni 鉱石の主要な鉱物である蛇紋岩は塩基性部のモル数が量論値より少ない非化学量論的な鉱物である。
- MgO の溶出によって結晶格子が乱れ、 Fe^{3+} による Mg^{2+} の置換が促進されて、低 MgO・高 Fe 型のサブロライト Ni 鉱石が生成する。
- MgO の溶出量が少ないと、結晶格子の乱れが小さいために、 Fe^{3+} による Mg^{2+} の置換が抑えられる。そのために、高 MgO・低 Fe 型のサブロライト Ni 鉱石が生成する。
- 蛇紋岩の Mg^{2+} を置換する Fe^{3+} の量は、後述するように鉱石の軟化に大きな影響を与える。

(4) キルン炉内の原料の軟化に影響を及ぼす Fe の大部分は蛇紋岩に存在する。Goethite の量は少量であり、珪酸塩の周囲あるいは bulk に独立して散らばっている。

参考文献

- 1) T. Matsumori: J.MMIJ, 115 (1999), p.448.
- 2) T. Matsumori: J.MMIJ, 116 (2000), p.141.
- 3) H. Tsuji: ISIJ Int., 52 (2012), p.333.
- 4) 日本粘土学会：粘土ハンドブック，技報堂，(1976), p.396.
- 5) INCO：Chemistry, Mineralogy and Formation of Nickel Laterites, May 12, (2005).
- 6) G. Troly: International Laterite Symposium, New York (1979), p.85.
- 7) J. P. Golightly: Economic Geology, 75 (1981), 710 Nickeliferous Laterite Deposits. In: International Laterite Symposium
- 8) J. P. Golightly: International Laterite Symposium, New York (1979), 3.
- 9) M. Elias: Nickel laterite deposits—geological overview, Univ. of Tasmania, (2002). p.205.
- 10) J. R. Boldt and P. Queneau: The Winning of Nickel, Longman Canada Ltd., Toronto, (1967), p.64.
- 11) B. Pelletier: Nickel'96 Conference, Kalgoorlie, (1996), p.197.
- 12) 薩摩 晃：南西太平洋地域の酸化ニッケル鉱床 (Nickel oxide ore deposits in the southwestern pacific) 地学雑誌 81, 2 (1972), p.40.

第3章 ニッケル鉱石の加熱変化と軟化現象

1. 緒言

Krupp-Renn 法(Krupp : ドイツの会社名 ; Renn : 動詞 rinnen に由来する rennen 溶かす , 直接 , 鉄を作るの名詞形)¹⁾は低品位の鉄鉱石を製錬するために開発された。この技術は , 溶鉱炉のように原料を完全に溶解する方法でなく , ロータリーキルン(直径 4.2m ×長さ 70m)を使って半熔融状態で製錬する直接製鉄法である。この利点は , 1) 燃料原単位が低く , 2) 製錬温度が低いために製品の不純物が少ない , 3) コークスを必要としない , 4) 直接 , 鋼に近い製品が得られなどの利点が挙げられる。Saprolite Ni 鉱石は , 主に電気炉を使用する Elkem 法によって製錬されている。一方 , Krupp-Renn 法に種々の技術的な改良を加えた日本冶金大江山プロセス²⁾でも同等なコストで Fe-Ni を生産している。しかしながら , その製錬法は Ni 回収率が悪い , 工程が煩雑である等の欠点がある。更に , 原料が炉壁にリング状に付着(SR : Slag Ring)するという大きな欠点がある。これは , 原料の温度が融点に近づくと発生し , 避けることができない現象である。そうではあるが , 適度な軟化・付着によるリングであれば , 原料の急速な移動を抑えて , 原料を適切に昇温することができる。しかし , 急速に軟化・付着してリングが縮小すると , 炉内原料の移動が妨げられて , キルンの生産性が低下する。

Ni 鉱石の還元に関する文献は多いが , 軟化・付着に関する文献は少ない。その中で , 先ず , 荒川³⁾は 3m ×46mL のキルンで砂鉄の製錬を行い , 原料排出端から石炭を投げ込むことによってダムリングの付着を防止できると報告している。次に , A. Chatterjee⁴⁾ は Tata 製鉄のパイロット・キルン(直径 1.25m ×長さ 13m)で連続式の実験を行い , 鉱石と石炭の微粉部 , 弱還元性雰囲気によって SR 生成が促進されると報告している。更に , Detlev W. Schlebusch⁵⁾はバッチ式試験炉(内径 800 ×820mmL)で実験を行い , 温度差(原料温度・炉壁温度) t が小さくなると , つまり , 炉壁温度が高くなると付着が促進されると報告している。ここで , 工業用ロータリーキルンでは , 通常 , 炉壁温度 > 原料温度であり , 炉壁に蓄えられた熱によって原料が加熱される。一方 , Aachen 工科大のバッチ式試験炉では炉壁からの放熱が多いために , 炉壁温度 < 原料温度で逆になっている。

大江山法にも軟化・付着に関して , 多くの要因が関与している。しかしながら , 多くの問題が未解決のまま残されている。原料面から見ると , 炭材不足 , あるいは , 石灰石の過剰な添加による融点の低下と液相量の増加によってSR付着が起こると言われている。キルン操業では塩基度(MgO/SiO₂) , Fe品位が適正値になるように数銘柄の鉱石をブレンドしている。しかしな

から 鋳石配合を変更した直後にSR付着によるトラブルが発生することが多い。言い換えると、鋳石の特性・性状がSR付着に関与していると考えられる。そこで、1) 炭材・石灰石内装ペレット、2) 鋳石粒度別のペレットを急冷落下炉で焼成した試料のSEM-EDS分析、3) 荷重軟化温度に及ぼす炭材と石灰石の影響を調査して鋳石の加熱変化、軟化現象と液相発生メカニズムを調査した。

2. 実験方法

2-1. 焼成したNi 鋳石の SEM-EDS 分析

Table 3-1, 2, 3にサブロライトNi鋳石、無煙炭、石灰石の化学分析値を示した(A, Bは Philippines, New Caledonia鋳山の略語)。尚、反応性を良くするために全て、 $-44\ \mu\text{m}$ に粉砕し、水分が15%程度になるように水を加えて混練し、一晩寝かせてなじませた。その後、加圧成形機で $1\text{t}/\text{cm}^2$ の荷重を掛けて、(鋳石+炭材+石灰石)内装ペレット($10\text{mm} \times 5\text{mmH}$)を油圧式成型機で作製した。ここで、副原料の添加量は炭材 $0.8 \sim 2.0A_0$ (A_0 :理論炭材量であり、鋳石中のFe, Niを(1)式で全量還元するための炭材量)、石灰石 $50\ \text{kg}/\text{t}$ である。

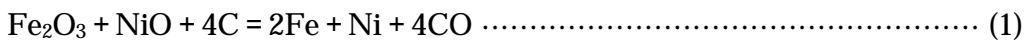


Table 3-1. Chemical composition of ore (mass%).

Ore	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	Ig.loss
A	40.58	14.67	1.57	2.07	0.14	20.98	1.21	10.79
B	39.53	9.84	0.49	2.29	0.12	30.08	0.83	11.55

Table 3-2. Chemical composition of anthracite (mass%).

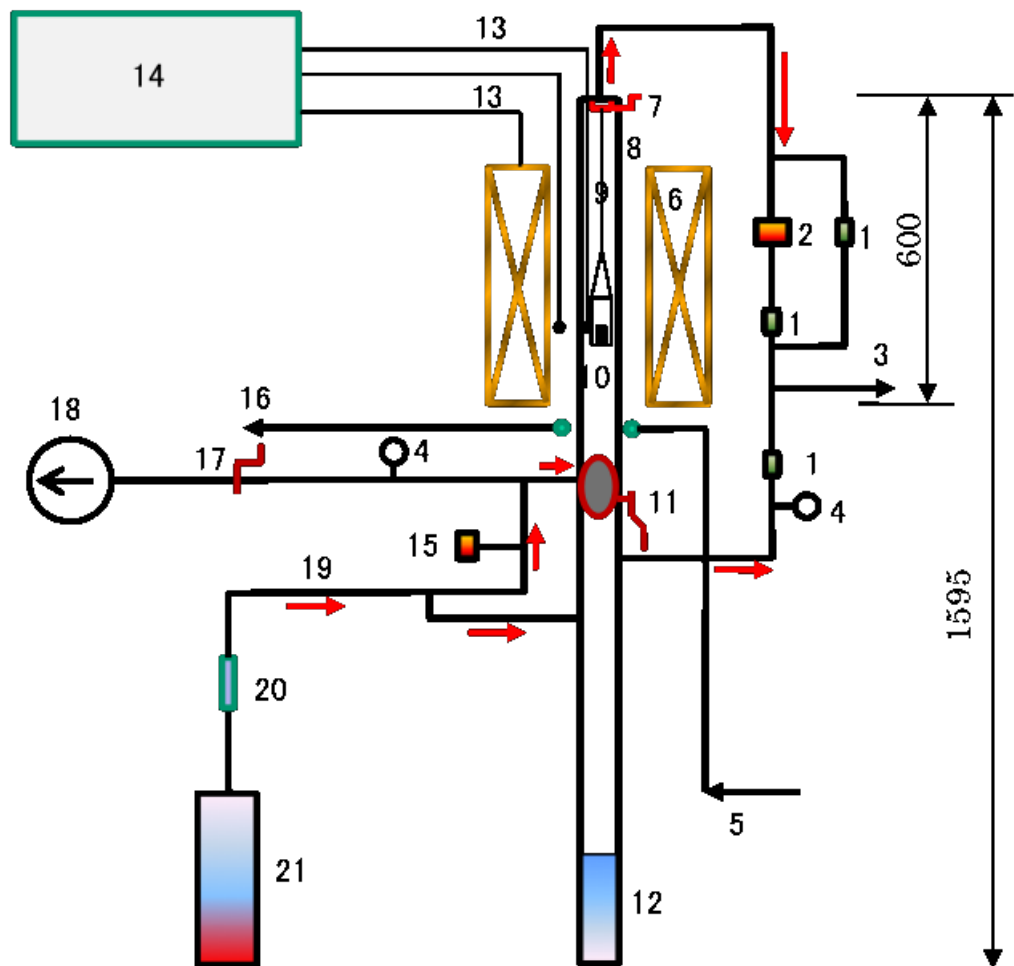
I.M	Ash	V.M	F.C	P	S	Kcal/Kg
4.0	12.3	6.4	77.3	0.004	0.14	6240

Table 3-3. Chemical composition of limestone (mass%).

Ig. loss	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	S
43.63	0.29	0.10	0.15	55.08	0.37	0.004	0.007

乾燥後、内装ペレットをMo線の籠に入れて、Mo線で吊るし、Fig. 3-1に示した急冷落下炉(NIKKATO CORPORATION)の中に取り付けた。所定温度まで $5\ \text{°C}/\text{min}$ で昇温して、2hr保持後、Arガス($200\text{cc}/\text{min}$)を流しながら水中に落下して急冷した。高温状態の焼成試料を

徐冷すると液相が固相と反応して変化する。しかし、急冷すると液相と固相との反応を防止できるので、高温の組織と組成が常温まで保持される。その後、焼成試料を樹脂に埋め込み、研磨した後、SEM 観察と EDS 分析(SHIMAZU SSX-550)を行った。



- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1 . Check valve | 11 . Ball valve |
| 2 . Solenoid operated valve | 12 . Water tank for quench |
| 3 . Gas outlet | 13 . Thermo-couple |
| 4 . Pressure gauge | 14 . Control board |
| 5 . Cooling water inlet | 15 . Pressure switch |
| 6 . MoSi ₂ heater | 16 . Cooling water outlet |
| 7 . Lever for drop of samples | 17 . Butterfly valve |
| 8 . Alumina tube (50mm) | 18 . Vacuum pump |
| 9 . Mo wire (0.5mm) | 19 . Gas inlet |
| 10 . Mo basket | 20 . Gas flow meter |
| | 21 . Gas cylinder |

Fig. 3-1. Schematic diagram of the vertical water-quenching furnace.

2-2. 鉍石粒度と液相の発生

鉍石粒度と軟化現象との関係を把握するために、2-1節と同様に、Table 3-4に示した鉍石IBに炭材(1.2A₀)と石灰石(50kg/t)を添加して粒度別(石部：+0.25mm，泥部：-0.25mm)にペレット(15mm × 15mmH)を作製し、急冷落下炉で焼成して焼成物のSEM-EDS分析を行った。

Table 3-4. Chemical composition of Ore-IB (mass%).

	Ig. loss	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	M/S	A ₀ (kg/t)	Weight (%)
Rock	8.55	47.37	7.55	1.03	2.06	0.59	0.63	27.68	0.584	35.7	66.4
Mud	9.67	39.28	18.73	1.58	2.64	1.06	0.63	17.04	0.434	82.2	33.6
Blend	8.92	44.65	11.31	1.21	2.25	0.75	0.63	24.10	0.534	51.3	

2-3. 荷重軟化温度

Table 3-5 に示した鉍石に炭材と石灰石を添加して、第二章 2-3 節で述べた方法で円筒状試料(6mm × 10mmH)を作製した。そして、荷重軟化温度を測定し、炭材と石灰石の影響を調査した。

Table 3-5. Chemical composition of Ore-NT (mass%).

Ig. loss	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	M/S	A ₀ (kg/t)
10.31	42.57	12.96	0.95	2.54	0.06	23.22	0.545	58.7

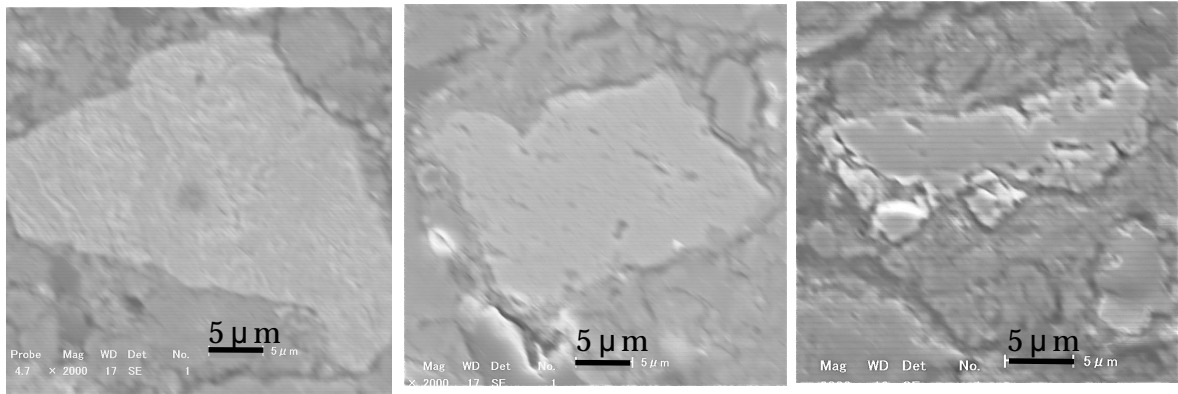
3. 実験結果

3-1. SEM-EDS 分析

3-1-1. 還元された goethite の形状

鉍石 A, B に 0.8A₀ を添加して、還元された goethite の形状を比較した。Fig. 3-2, 3-3 に示す鉍石 A, B とともに goethite の結晶水が 300 付近から放出されて、Fe₂O₃ になり、600 付近から FeO に還元されて、金属 Fe が現われる。約 1000 以下では、マトリックスとの境界面は密着している。しかし、約 1000 を越えて還元が進むと、収縮してメタルが緻密な塊になるために、境界にギャップが発生し、周縁の珪酸塩とは反応しない。

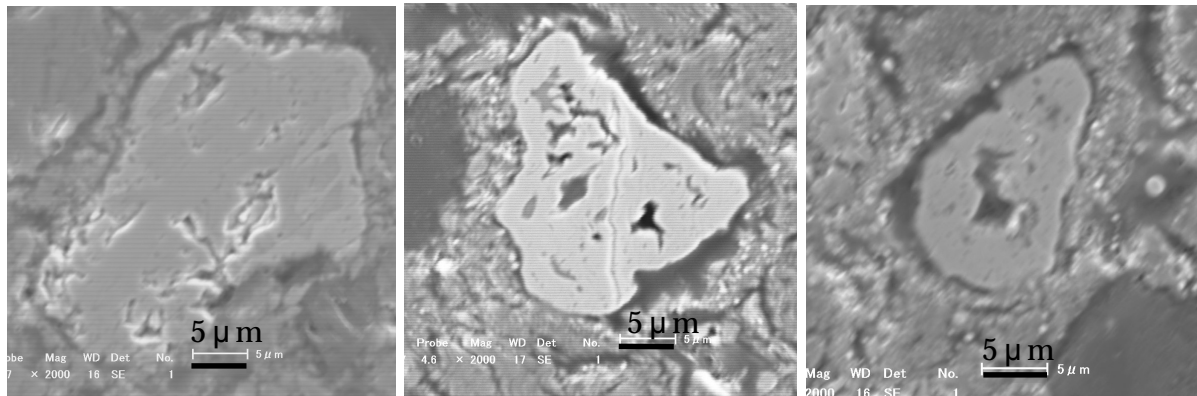
3-1-1.1. Ore-A



800

850

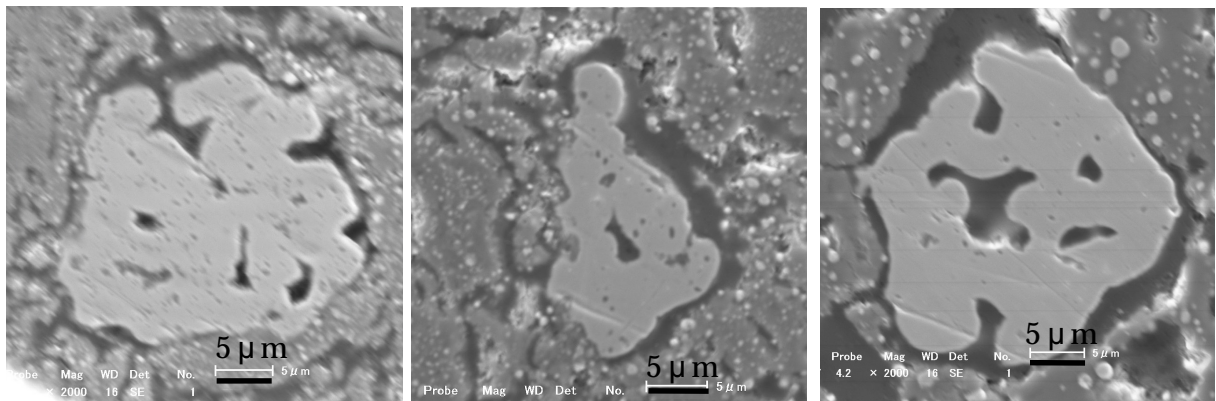
900



950

1050

1100



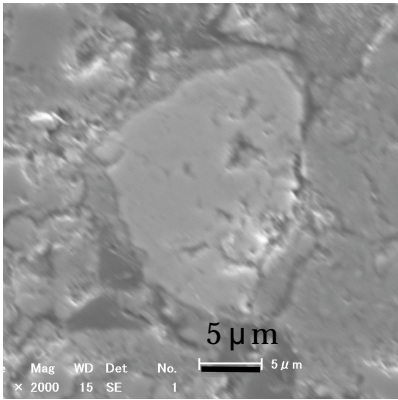
1150

1200

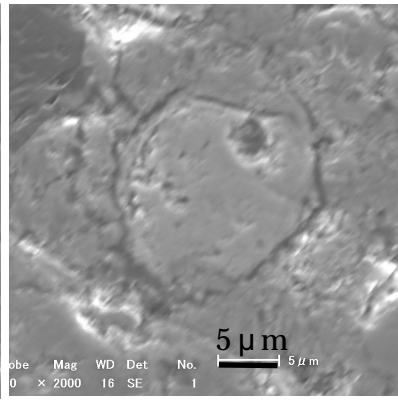
1250

Fig. 3-2. Shape of reduced goethite in Ore-A in various temperatures (0.8A₀).

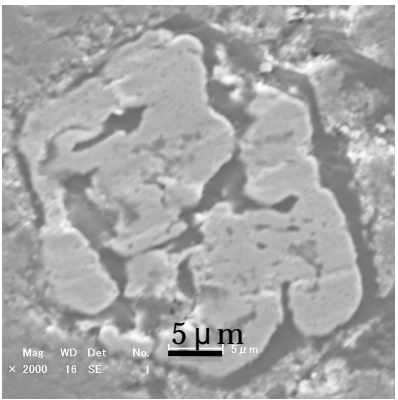
3-1-1-2. Ore-B



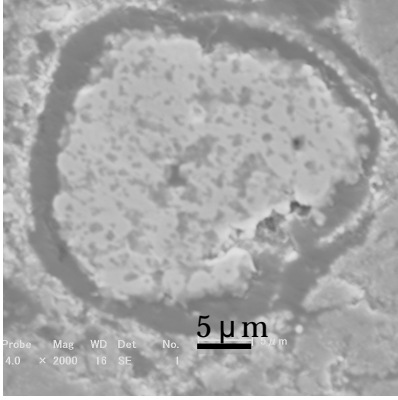
800



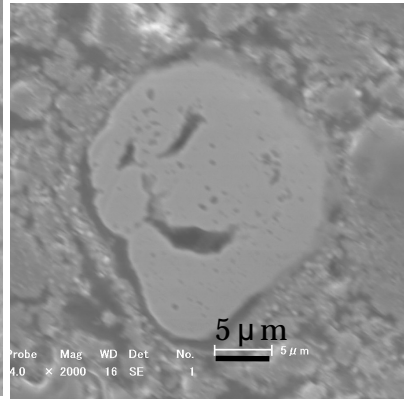
850



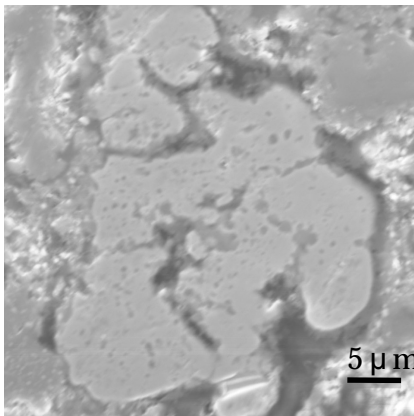
1050



1100



1200



1250

Fig. 3-3. Shape of reduced goethite in Ore-B in various temperatures (0.8A₀).

3-1-2. 非化学量論的な蛇紋岩の再結晶反応

3-1-2-1. Ore-A

第二章 2-2 節で述べた示差熱分析では、鉱石 A でも 800 °C 付近に、serpentine の olivine への再結晶に伴う小さな発熱ピークが現れる。しかし、Fig. 3-4、Table 3-6 に示す SEM 観察では明瞭な olivine 相はほとんど見られない。

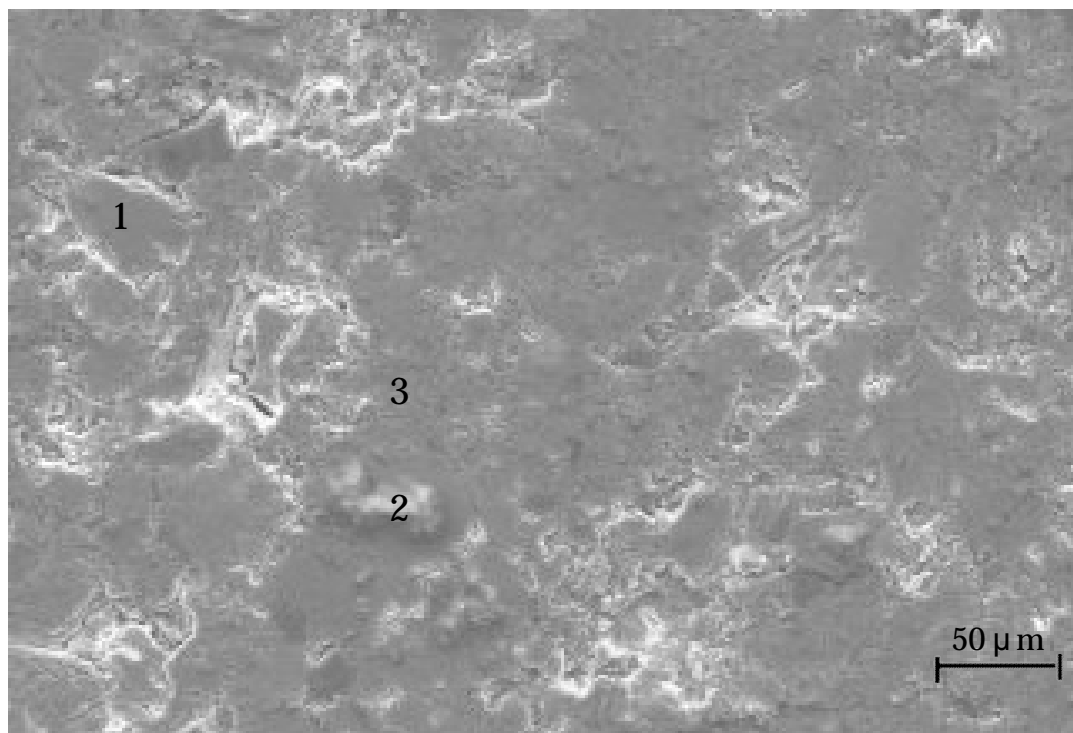


Fig. 3-4. SEM micrograph of mineral in Ore-A at 900 °C (1.2A₀, ×100).

Table 3-6. Chemical composition of mineral in Ore-A at 900 °C (atom%).

Elements	1	2	3
MgO	54.03	57.88	37.56
Al ₂ O ₃	0.34	0.31	2.27
SiO ₂	39.21	37.39	42.41
CaO	0.07	0.30	0.70
Cr ₂ O ₃	0.06	0.12	0.03
MnO	0.14	0.20	0.15
FeO	4.51	3.38	14.22
NiO	1.63	0.43	2.66
Mineral	Serpentine-anhydride	Serpentine-anhydride	Serpentine-anhydride

3-1-2-2. Ore-B

それに対して 鉱石 B では Fig. 3-5 ,Table 3-7 に示すように ,800 ~ 900 で明瞭な olivine が出現する。

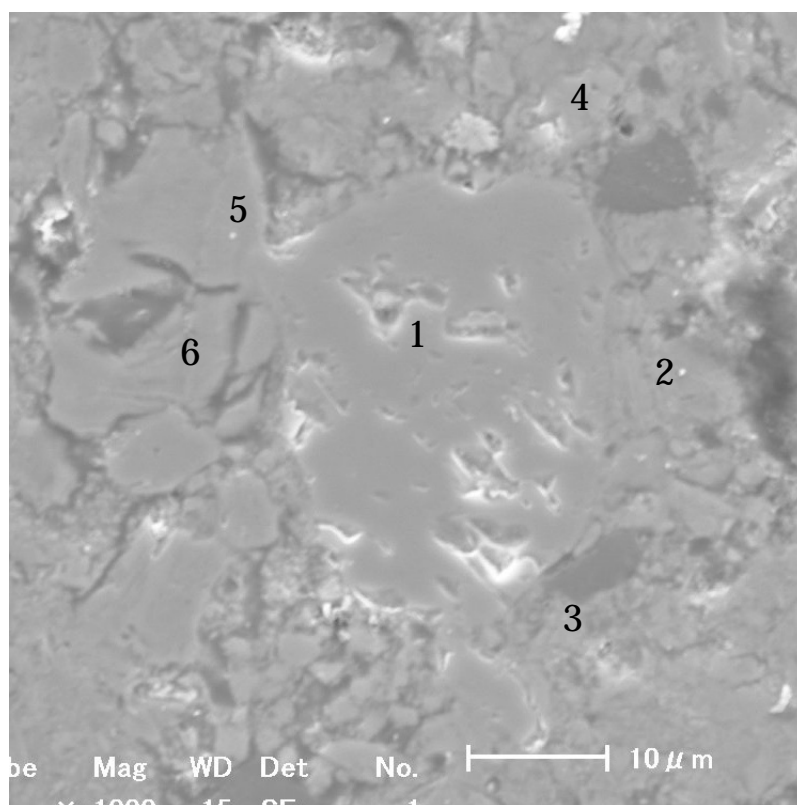


Fig. 3-5. SEM micrograph of olivine in Ore-B at 900 °C (1.2A₀, × 1000).

Table 3-7. Chemical composition of mineral in Ore-B at 900 °C (atom%).

Elements	1	2	3	4	5	6
MgO	59.44	49.72	45.14	43.36	42.47	45.56
Al ₂ O ₃	0.27	0.43	0.54	0.62	0.48	0.47
SiO ₂	34.77	39.23	40.09	45.61	42.92	44.65
CaO	0.03	0.58	0.90	0.76	1.77	0.99
Cr ₂ O ₃	0.09	0.14	0.15	0.07	0.05	0.02
MnO	0.14	0.37	0.29		0.18	0.06
FeO	4.72	8.27	10.09	8.13	5.90	3.05
NiO	0.54	1.27	2.81	1.44	6.24	5.20
Mineral	Olivine	Serpentine-anhydride	Serpentine-anhydride	Pyroxene	Serpentine-anhydride	Pyroxene

3-1-3. 炭材添加量と液相の発生との関係

3-1-3-1. Ore-A

炭材添加量が少ないと未還元 FeO が多いため、軟化が進むが、炭材を 0.8A₀ (Fig. 3-6, Table 3-8) 1.2A₀ (Fig. 3-7, Table 3-9) 2.0A₀ (Fig. 3-8, Table 3-10) に増やすと組織が角張って、軟化が抑制される。

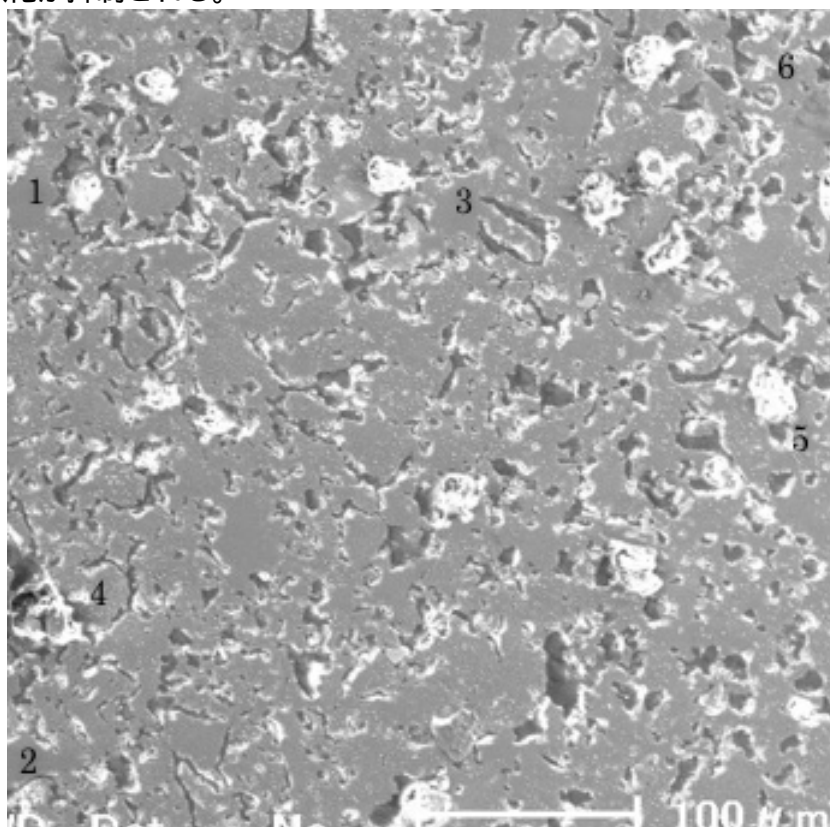


Fig. 3-6. SEM micrograph of ore-A at 1250 °C (0.8A₀, ×100).

Table 3-8. SEM quantitative analysis values (atom%) of ore-A at 1250 °C (0.8A₀).

Elements	1	2	3	4	5	6
MgO	45.49	47.14	49.06	36.23	39.42	20.18
Al ₂ O ₃	1.62	1.14	1.21	1.91	0.84	2.90
SiO ₂	44.53	40.92	39.59	51.49	50.16	64.29
CaO	2.53	1.83	1.93	3.68	0.59	5.26
Cr ₂ O ₃	0.32	0.25	0.51	0.25	0.44	0.23
MnO	0.55	0.59	0.45	0.53	0.64	0.42
FeO	4.51	6.66	6.76	5.25	7.06	6.44
NiO	0.47	1.48	0.49	0.67	0.86	0.28
Mineral	Pyroxene	Serpentine -anhydride	Serpentine -anhydride	Pyroxene	Pyroxene	H-SiO ₂ silicate

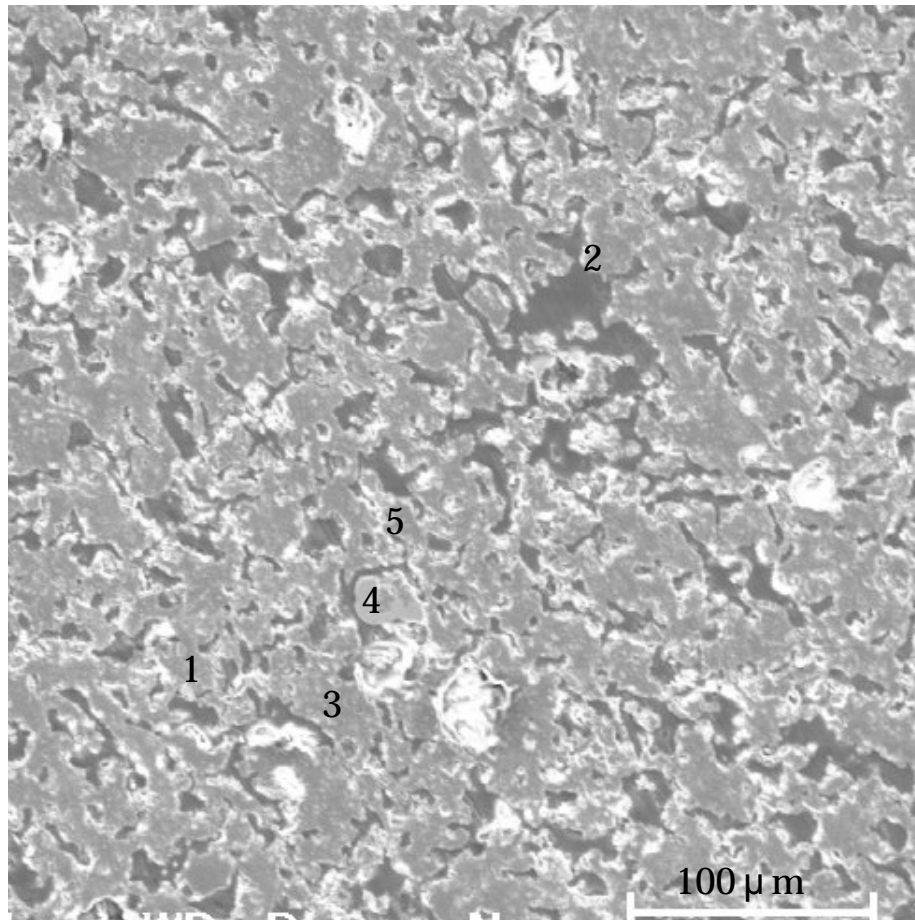


Fig. 3-7. SEM micrograph of ore-A at 1250 °C (1.2A₀, ×100).

Table 3-9. SEM quantitative analysis values (atom%) of ore-A at 1250 °C (1.2A₀).

Elements	1	2	3	4	5
MgO	38.15	32.84	35.70	1.30	16.99
Al ₂ O ₃	0.87	2.17	1.02	0.48	18.94
SiO ₂	51.68	49.85	50.98	1.19	33.61
CaO	1.98	4.09	3.20	0.17	8.95
Cr ₂ O ₃	0.35	0.33	0.43	0.09	5.32
MnO	0.24	0.45	0.45	0.36	0.06
FeO	6.48	9.69	7.54	74.64	15.32
NiO	0.26	0.58	0.69	21.78	0.82
Mineral	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Metal	Serpentine-anhydride

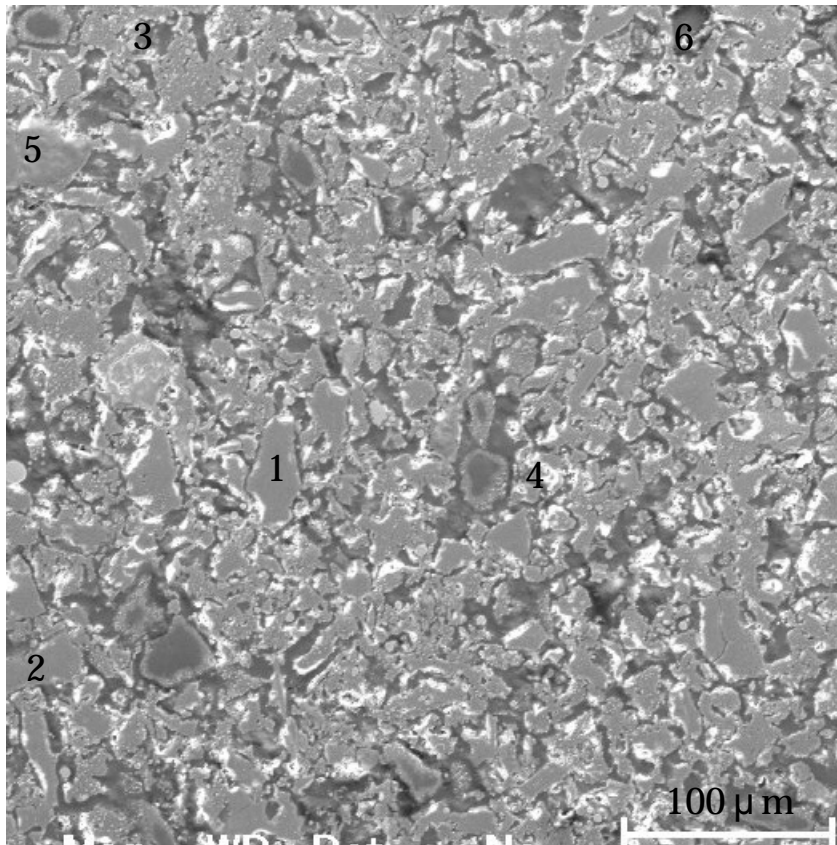


Fig. 3-8. SEM micrograph of ore-A at 1250 (2.0A₀, × 100).

Table 3-10. SEM quantitative analysis values (atom%) of ore-A at 1250 (2.0A₀).

Elements	1	2	3	4	5	6
MgO	54.35	51.66	41.94	45.07		21.83
Al ₂ O ₃	0.76	0.74	0.91	1.43		1.72
SiO ₂	37.53	37.67	46.17	44.32		45.56
CaO	1.64	1.77	1.90	2.14		19.67
Cr ₂ O ₃	0.25	0.39	0.48	0.26		0.33
MnO	0.59		0.22	0.43		0.86
FeO	4.16	6.43	4.36	4.75		8.14
NiO	0.72	1.35	4.02	1.58		1.89
Mineral	Serpentine-anhydride	Serpentine-anhydride	Pyroxene	Pyroxene	Quartz	Pyroxene

3-1-3-2. Ore-B

一方, Fig. 3-6, Table 3-8 (0.8A₀), Fig. 3-7, Table 3-9 (1.2A₀), Fig. 3-8, Table 3-10 (2.0A₀) に示すように, 鉍石-B も炭材が減ると軟化する傾向にあるが, 鉍石-A ほどの差異は見られない。

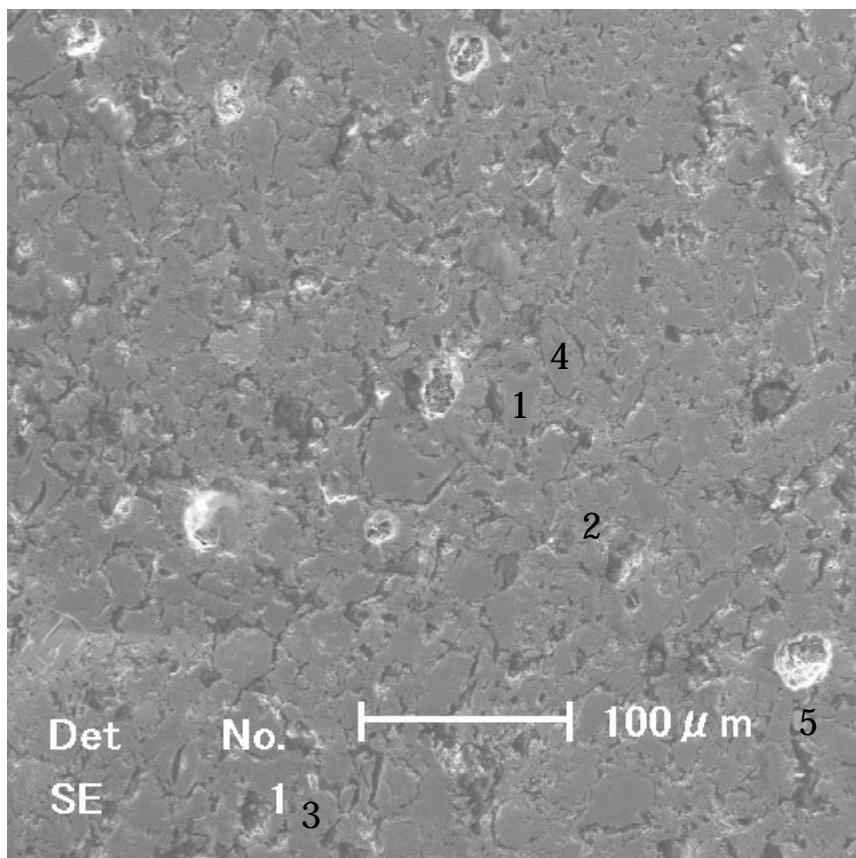


Fig. 3-9. SEM micrograph of ore-B at 1250 (0.8A₀, ×100).

Table 3-11. SEM quantitative analysis values (atom%) of ore-B at 1250 (0.8A₀).

Elements	1	2	3	4	5
MgO	57.95	60.87	48.95	43.48	1.92
Al ₂ O ₃	0.40	0.24	0.57	0.57	1.10
SiO ₂	36.08	33.45	36.80	45.62	0.80
CaO	0.58	0.03	1.87	4.36	0.43
Cr ₂ O ₃	0.02		0.33	0.28	0.31
MnO	0.20	0.49	0.35	0.35	0.42
FeO	3.85	4.14	7.96	4.08	87.31
NiO	0.30	0.14	2.53	0.55	6.60
Mineral	Olivine	Olivine	Serpentine-anhydride	Pyroxene	Metal

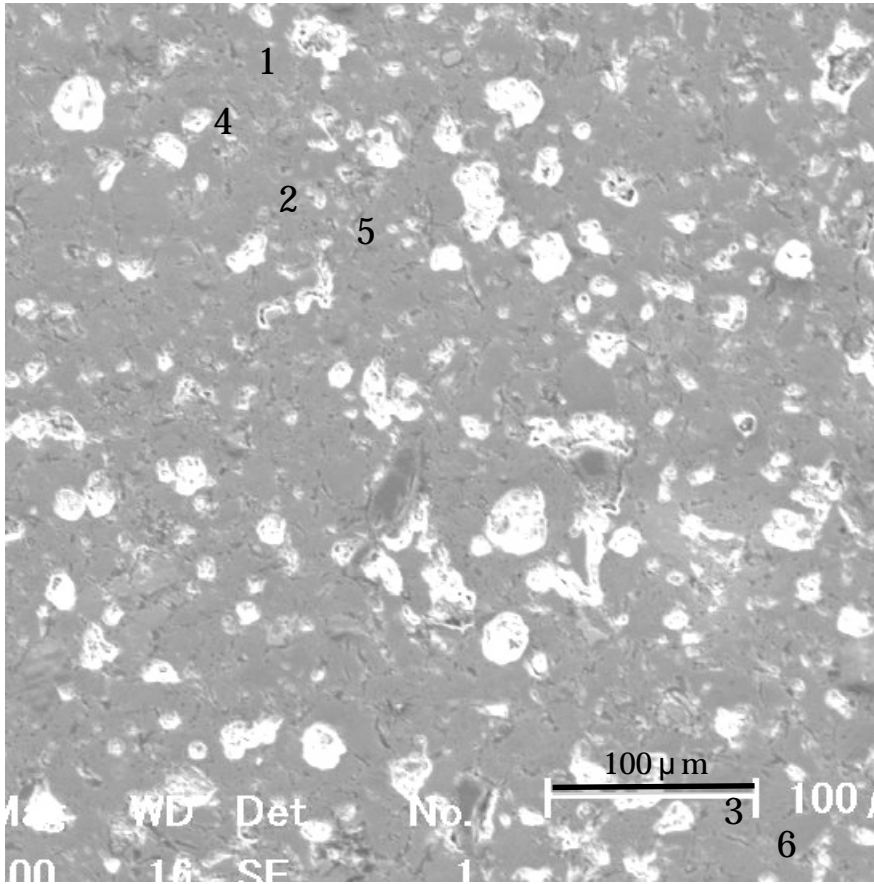


Fig. 3-10. SEM micrograph of ore-B at 1250 °C (1.2A₀, × 100).

Table 3-12. SEM quantitative analysis values (atom%) of ore-B at 1250 °C (1.2A₀).

Elements	1	2	3	4	5	6
MgO	61.81	60.69	62.75	50.97	45.73	43.77
Al ₂ O ₃	0.34	0.34	0.30	0.86	0.59	0.71
SiO ₂	30.97	31.33	32.54	42.48	38.55	46.00
CaO	0.15	0.21	0.11	1.69	2.12	1.53
Cr ₂ O ₃		0.04	0.05	0.13	0.12	0.20
MnO	0.27	0.09		0.46	0.21	0.36
FeO	5.80	6.61	3.91	2.67	10.33	5.53
NiO	0.67	0.69	0.35	0.74	2.35	1.89
Mineral	Olivine	Olivine	Olivine	Serpentine-anhydride	Serpentine-anhydride	Pyroxene

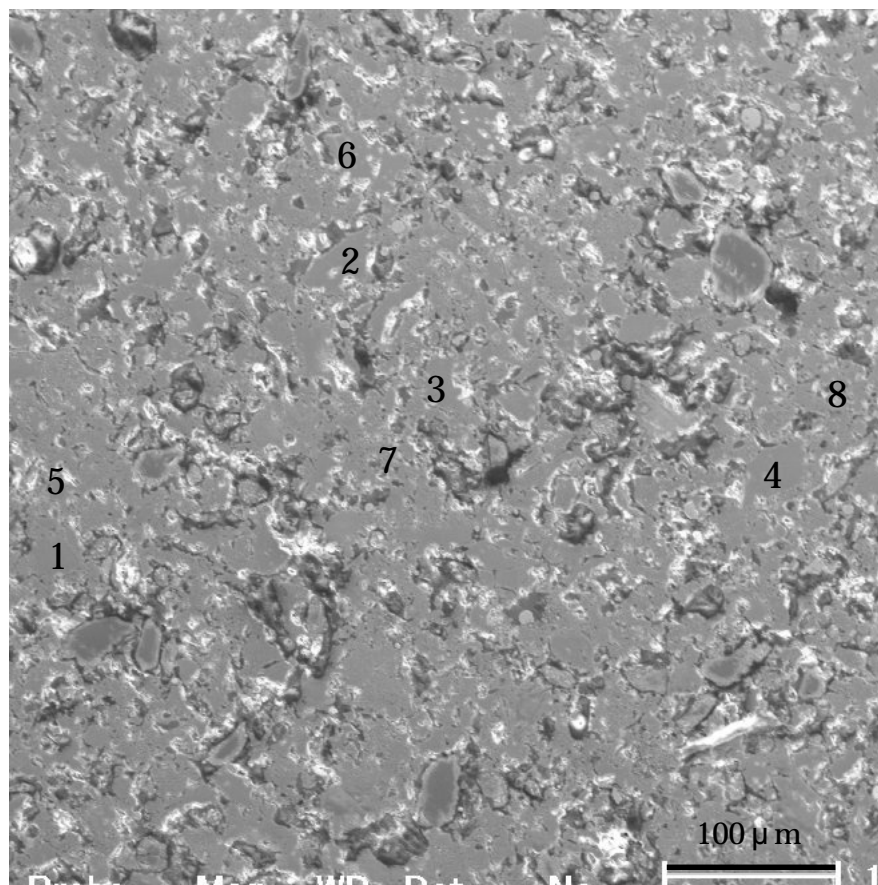


Fig. 3-11. SEM micrograph of ore-B at 1250 °C (2.0A₀, × 100).

Table 3-13. SEM quantitative analysis values (atom%) of ore-B at 1250 °C (2.0A₀).

Elements	1	2	3	4	5	6	7	8
MgO	57.76	57.97	59.87	56.01	46.67	42.57	42.59	41.96
Al ₂ O ₃	0.39	0.44	0.34	0.30	0.88	0.95	0.59	0.77
SiO ₂	35.09	35.49	33.85	32.46	36.81	49.26	49.07	50.64
CaO	0.52	1.23	0.11	0.16	1.41	3.25	2.69	3.28
Cr ₂ O ₃	0.02	0.11	0.05	0.15	0.29	0.24	0.21	0.10
MnO	0.19	0.07	0.19	0.29	0.50	0.36	0.13	0.32
FeO	5.41	4.13	4.98	9.88	7.47	2.47	4.15	2.70
NiO	0.63	0.56	0.62	0.75	5.96	0.90	0.57	0.24
Mineral	Olivine	Olivine	Olivine	Olivine	Serpentine-anhydride	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene

3-1-4. 石灰石と液相の発生との関係

3-1-4-1. Ore-A

鉍石 A は点欠陥濃度が高いために、石灰石との反応性が良く、Fig. 3-12 と Table 3-14 に示すように、1050 °C 付近から反応を開始する。石灰石にも珪酸塩の一部が拡散している。

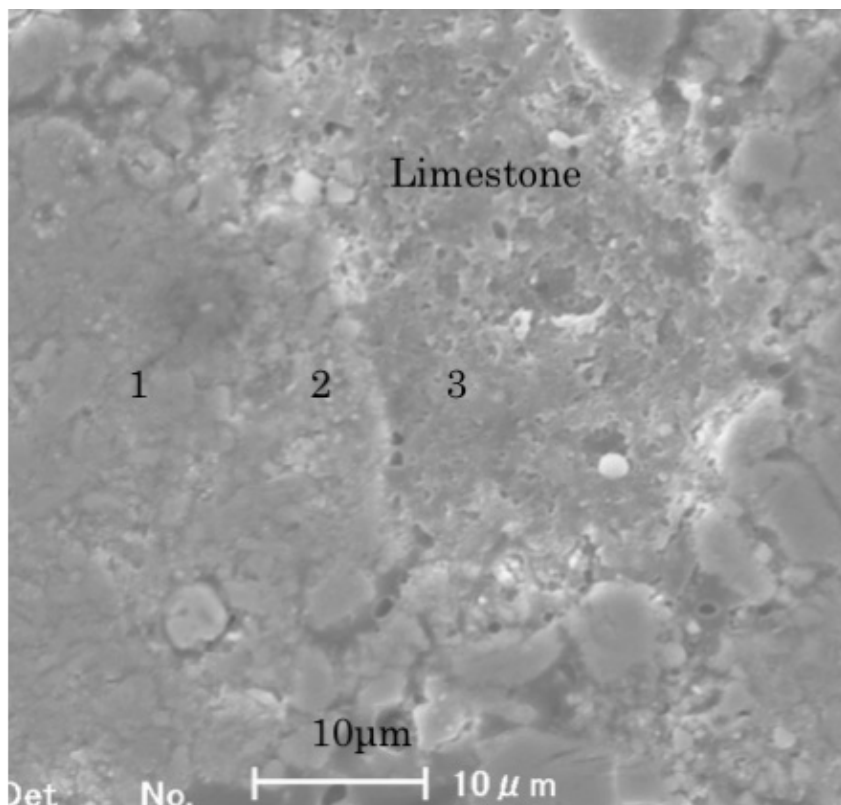


Fig. 3-12. SEM micrograph of assimilation of limestone in ore-A at 1050 °C (1.2A₀, × 1000).

Table 3-14. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of limestone in ore-A at 1050 °C.

Elements	1	2	3
MgO	31.41	25.89	7.89
Al ₂ O ₃	1.15	0.86	1.38
SiO ₂	50.59	34.08	11.91
CaO	0.27	26.06	62.77
Cr ₂ O ₃	0.19	0.24	0.03
MnO	0.42		0.66
FeO	13.32	11.91	13.08
NiO	2.65	0.96	2.28
Mineral	Pyroxene	Olivine	H-lime silicate

1200 になると、石灰石が周辺部の silicate に溶け込んで、Fig. 3-13 と Table 3-15 に示すように、中央部に空洞が見られる。

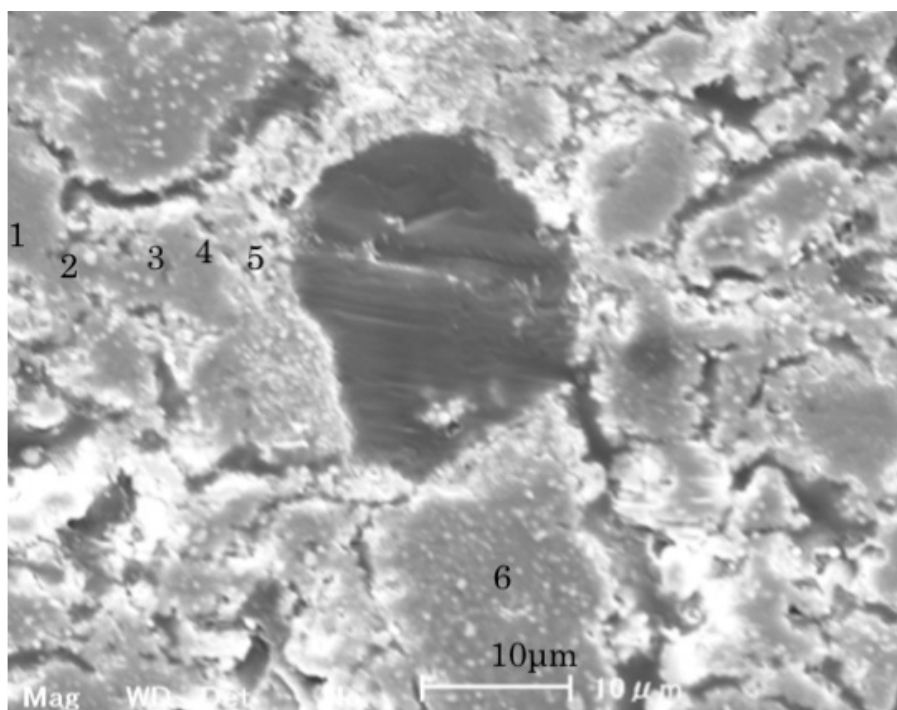


Fig. 3-13. SEM micrograph of assimilation of limestone in ore-A at 1200 (1.2A₀, × 1000).

Table 3-15. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of limestone in ore-A at 1200 .

Elements	1	2	3	4	5	6
MgO	46.83	34.37	33.82	31.80	18.89	14.77
Al ₂ O ₃	0.41	1.18	0.68	1.18	1.26	0.74
SiO ₂	39.53	44.38	49.12	41.80	33.86	64.04
CaO	0.62	3.16	8.11	18.37	27.92	6.43
Cr ₂ O ₃	0.13	0.11	0.16	0.18	0.17	0.34
MnO	1.25	1.28	1.10	0.33	0.34	0.14
FeO	9.30	13.67	6.15	5.55	14.44	12.12
NiO	1.93	1.86	0.85	0.79	3.13	1.43
Mineral	Serpentine-anhydride	Pyroxene	Pyroxene	Serpentine-anhydride	Olivine	H-SiO ₂

更に ,1250 まで上がると Fig. 3-14 と Table 3-16 に示すように 組織全体が軟化し ,1200 よりもスラグ化が進んでいる。

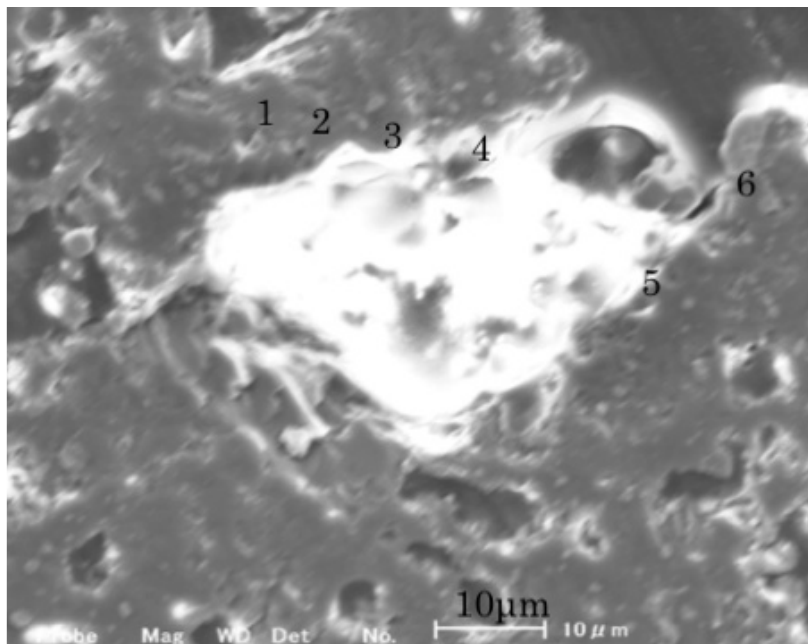


Fig. 3-14. SEM micrograph of assimilation of limestone in ore-A at 1250 (1.2A₀ , × 1000).

Table 3-16. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of limestone in ore-A at 1250 .

Elements	1	2	3	4	5	6
MgO	28.24	23.48	16.52	6.73	12.01	20.40
Al ₂ O ₃	1.34	2.69	2.42	0.47	3.29	3.18
SiO ₂	49.53	45.98	41.08	20.03	27.44	46.13
CaO	14.55	22.92	35.70	57.53	23.21	20.04
Cr ₂ O ₃	0.54	0.70		0.31	0.29	0.70
MnO	0.44	0.23	0.20	0.53	0.20	0.25
FeO	5.02	3.55	3.39	13.48	32.98	8.97
NiO	0.34	0.44	0.70	0.92	0.58	0.33
Mineral	Pyroxene	Pyroxene	Serpentine-anhydride	Lime	Olivine	Pyroxene

3-1-4-2. Ore-B

Fig. 3-15 と Table 3-17 に示すように , 点 2 の CaO = 20.04% に比べて , 約 5 μm 離れた 1 は 0.49% であり , 1200 $^{\circ}\text{C}$ でも周辺部の silicate との反応が悪い。この原因としては , 鉍石 B の点欠陥濃度が低いことが挙げられる。

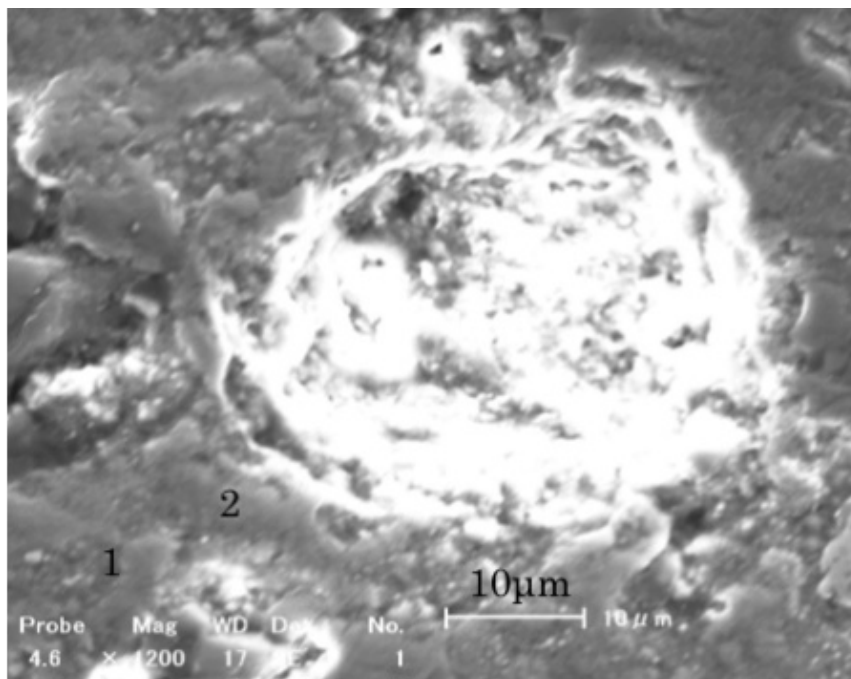


Fig. 3-15. SEM micrograph of assimilation of limestone in ore-B at 1200 (1.2A₀ , × 1200).

Table 3-17. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of limestone in ore-B at 1200 $^{\circ}\text{C}$.

Elements	1	2
MgO	46.55	39.99
Al ₂ O ₃	0.84	0.38
SiO ₂	39.81	31.69
CaO	0.49	20.01
Cr ₂ O ₃	0.13	0.12
MnO	0.47	0.18
FeO	8.51	5.65
NiO	3.19	1.96
Mineral	Serpentine-anhydride	Olivine

Fig. 3-16 と Table 3-18 に示すように ,1250 になると CaO の拡散が進行しているが ,周辺部の silicate との反応は悪い。

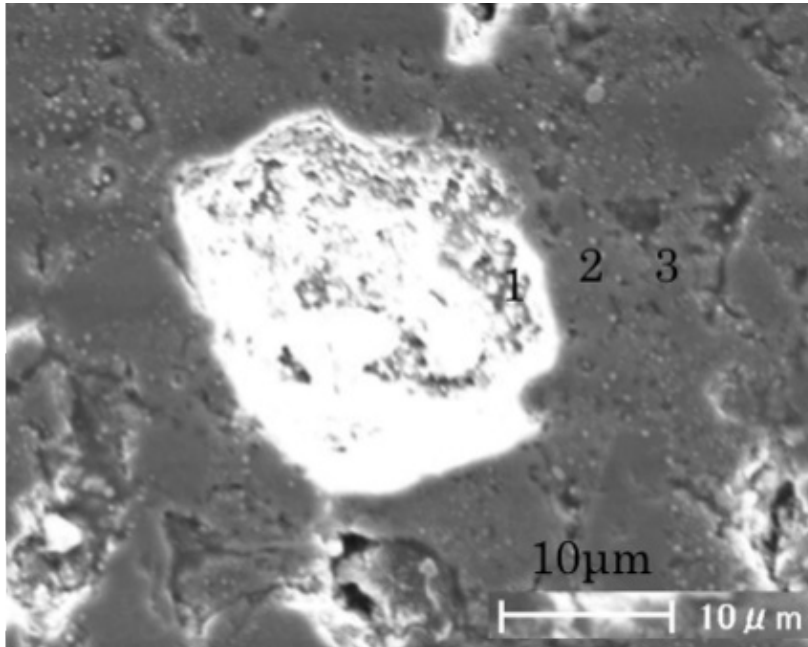


Fig. 3-16. SEM micrograph of assimilation of limestone in ore-B at 1250 (1.2A₀ , × 1000).

Table 3-18. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of limestone in ore-B at 1250 .

Elements	1	2	3
MgO	33.60	25.60	51.86
Al ₂ O ₃	0.48	0.76	0.53
SiO ₂	34.58	46.78	38.36
CaO	17.33	21.15	2.68
Cr ₂ O ₃	0.22	0.03	0.07
MnO	0.16	0.10	0.32
FeO	10.64	4.16	4.86
NiO	2.99	1.42	1.32
Mineral	Olivine	Pyroxene	Serpentine-anhydride

Fig. 3-17 と Table 3-19 に示すように，1300 °C では 1250 °C よりも CaO の拡散が進行しているが，周辺部の silicate との反応は大きく変化していない。

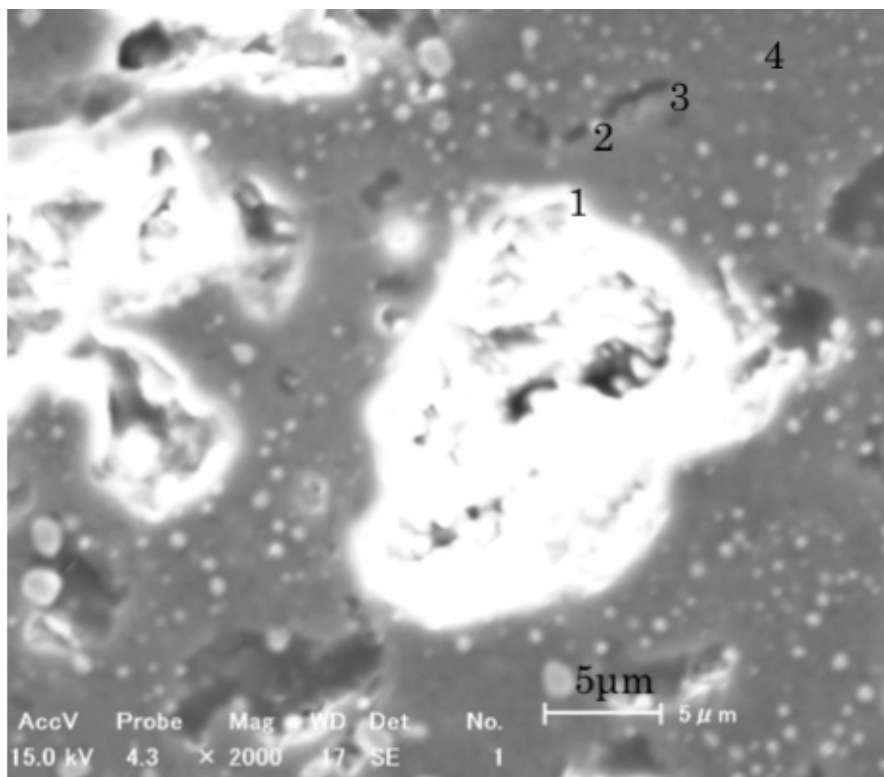


Fig. 3-17. SEM micrograph of assimilation of limestone in ore-B at 1300 °C (1.2A₀ , × 2000).

Table 3-19. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of limestone in ore-B at 1300 °C .

Elements	1	2	3	4
MgO	28.48	36.86	38.83	55.35
Al ₂ O ₃	0.79	0.74	0.82	0.77
SiO ₂	49.85	50.00	49.68	39.14
CaO	19.22	9.69	8.34	1.70
Cr ₂ O ₃	0.19	0.18	0.37	0.08
MnO	0.30	0.23	0.27	0.16
FeO	0.61	1.44	1.59	2.00
NiO	0.56	0.86	0.10	0.80
Mineral	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene	Serpentine-anhydride

3-1-5. 遊離シリカとの反応

3-1-5-1. Ore-A

Fig. 3-18 と Table 3-20 に示すように，1200 で点 2，4 の quartz とその周辺の点 1，3 の pyroxene との間に反応界面が見られ，反応が開始したと考えられる。

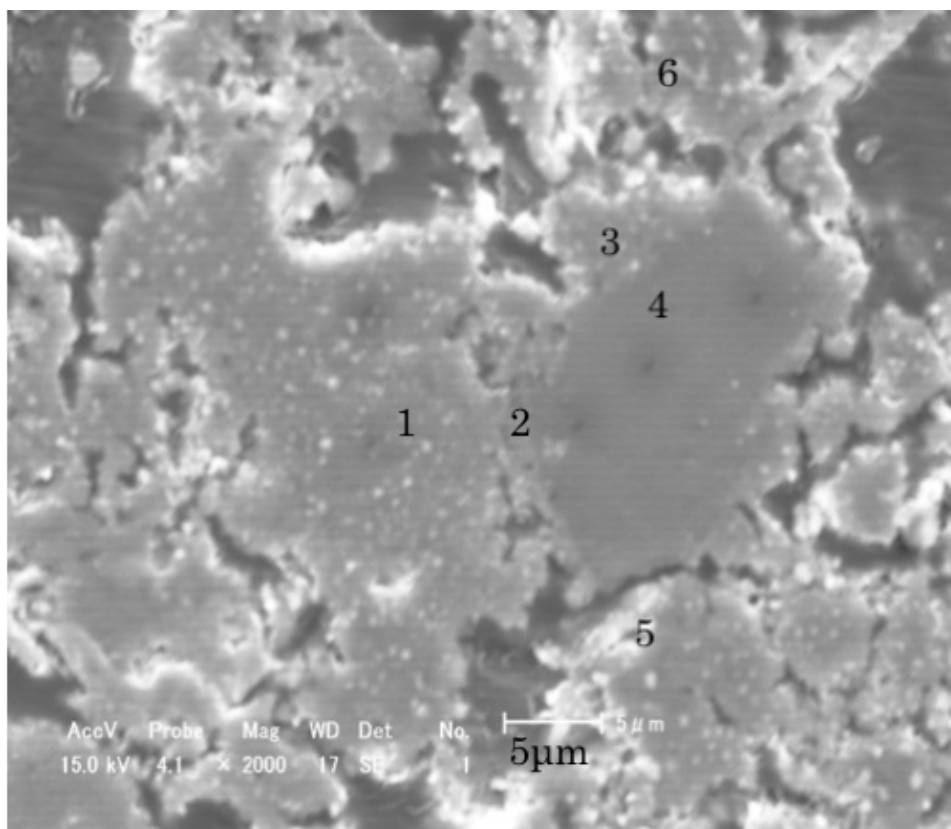


Fig. 3-18. SEM micrograph of assimilation of free-quartz in ore-A at 1200 (1.2A₀ , × 2000).

Table 3-20. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of free-quartz in ore-A at 1200 .

Elements	1	2	3	4	5	6
MgO	33.92	2.35	28.93	3.02	33.13	31.30
Al ₂ O ₃	1.33	0.45	1.30	0.45	1.06	1.22
SiO ₂	51.29	95.09	54.79	94.10	51.59	47.73
CaO	1.89	0.13	2.23	0.22	3.11	2.25
Cr ₂ O ₃	0.22		0.21	0.10	0.32	0.33
MnO	0.38	0.09	0.39	0.31	0.45	0.31
FeO	9.94	1.49	11.15	1.46	9.30	14.84
NiO	1.03	0.40	1.00	0.34	1.04	2.01
Mineral	Pyroxene	Quartz	Pyroxene	Quartz	Pyroxene	Pyroxene

Fig. 3-19 と Table 3-21 に示すように，1250 になると，点 1，2 の quartz とその周辺の点 4，5 の pyroxene との間に界面が見られず，反応が進行していると考えられる。

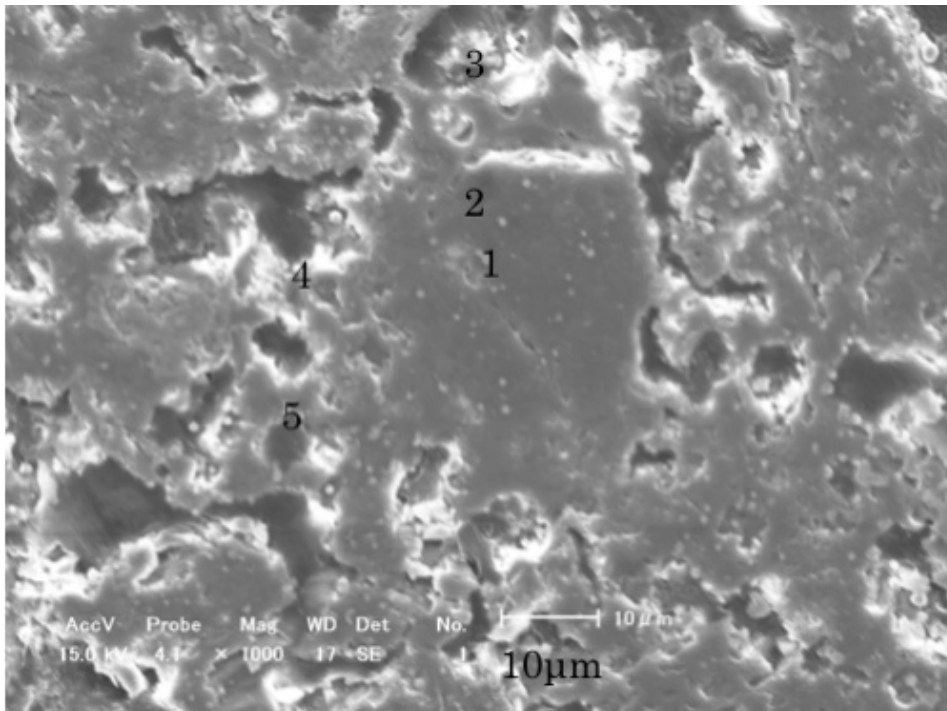


Fig. 3-19. SEM micrograph of assimilation of free-quartz in ore-A at 1250 (1.2A₀ , × 1000).

Table 3-21. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of free-quartz in ore-A at 1250 .

Elements	1	2	3	4	5
MgO	0.72	2.40	36.96	34.76	35.67
Al ₂ O ₃	0.48	1.27	0.73	0.63	0.65
SiO ₂	97.51	91.57	48.35	50.69	49.59
CaO	0.25	1.90	3.87	3.99	2.78
Cr ₂ O ₃	0.04	0.09	0.50	0.54	0.45
MnO	0.03	0.16	0.44	0.55	0.40
FeO	0.42	2.13	8.51	8.64	9.33
NiO	0.55	0.48	0.64	0.20	1.12
Mineral	Quartz	Quartz	Pyroxene	Pyroxene	Pyroxene

3-1-5-2. Ore-B

Fig. 3-20 と Table 3-22 に示すように，点 1 の serpentine-anhydride と点 3 の quartz が反応して，点 2 の pyroxene が生成している。鉱石 A に比べて quartz との反応開始温度が約 1200 1250 に上がっている。

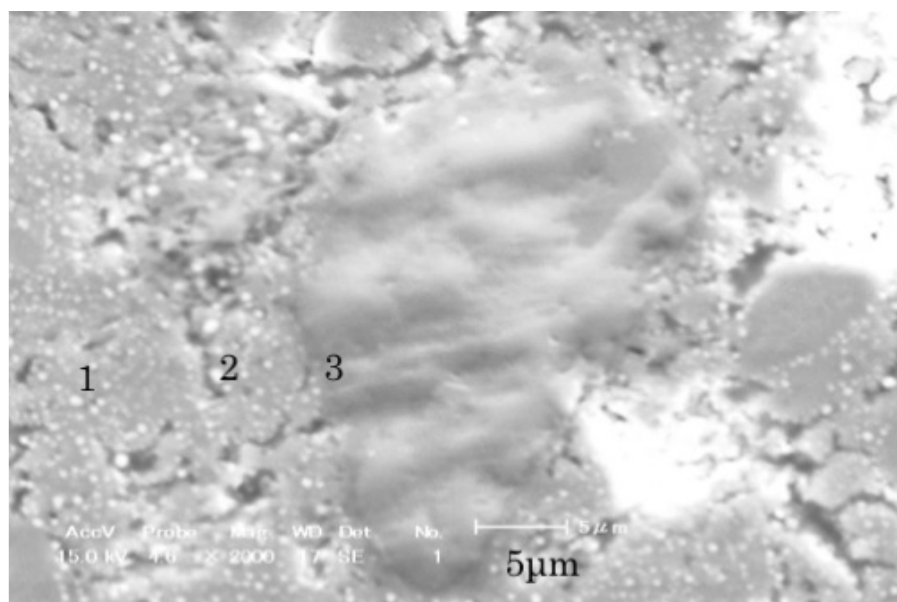


Fig. 3-20. SEM micrograph of assimilation of free-quartz in ore-B at 1250 (1.2A₀ , × 2000).

Table 3-22. SEM quantitative analysis values (atom%) in the assimilation of free-quartz in ore-B at 1250 .

Elements	1	2	3
MgO	49.92	38.98	7.39
Al ₂ O ₃	0.87	0.58	0.55
SiO ₂	39.69	47.54	90.03
CaO	1.23	1.81	0.43
Cr ₂ O ₃	0.14	0.13	0.11
MnO	0.22	0.34	0.23
FeO	5.87	8.65	1.26
NiO	2.07	1.96	
Mineral	Serpentine-anhydride	Pyroxene	Quartz

Fig. 3-21 と Table 3-23 に示すように、1300 になると、点 1 の quartz が溶融して点 3 の pyroxene と反応して点 2 に高 SiO₂-silicate が生成している。

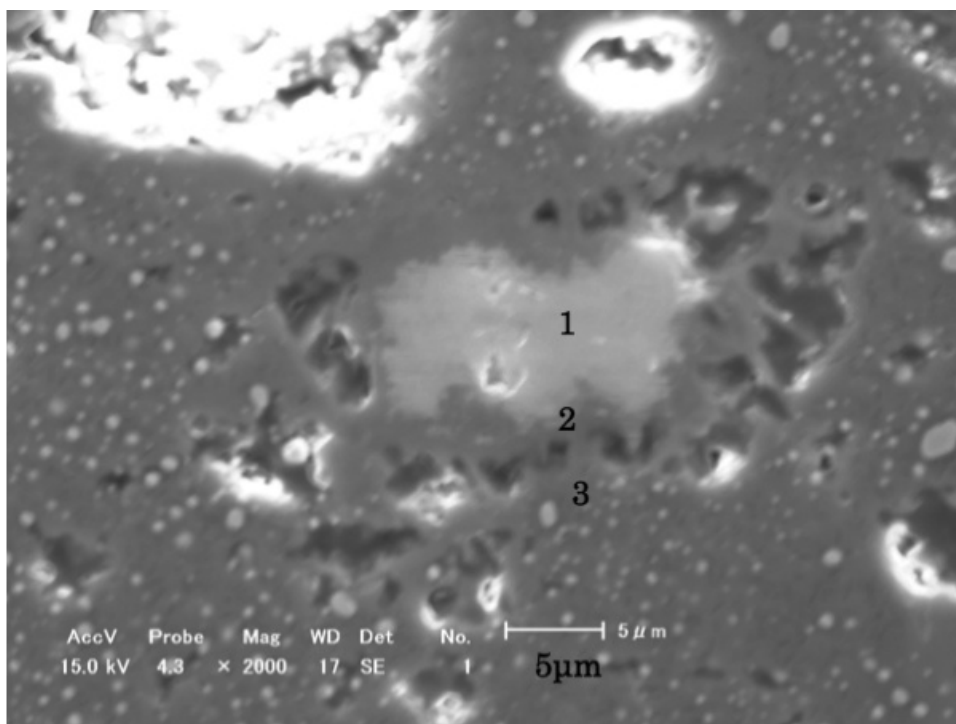


Fig. 3-21. SEM micrograph of assimilation of free-quartz in ore-B at 1300 (1.2A₀, × 2000).

Table 3-23. SEM quantitative analysis values (atom%) in the of free-quartz in ore-B at 1300 .

Elements	1	2	3
MgO	0.62	18.44	43.32
Al ₂ O ₃	0.36	1.87	0.66
SiO ₂	97.62	74.09	49.07
CaO	0.06	4.34	2.75
Cr ₂ O ₃	0.13	0.14	0.16
MnO	0.36	0.33	0.36
FeO	0.46	0.59	2.59
NiO	0.39	0.20	1.08
Mineral	Quartz	High-quartz silicate	Pyroxene

3-1-6. スピネルとの反応

3-1-6-1. Ore-A

Fig. 3-22 と Table 3-24 に示すように，点 4, 5 の spinel に含まれる Al_2O_3 と FeO が点 1 の serpentine-anhydride に拡散して，点 2 に高 Al_2O_3 で高 Fe の pyroxene，点 3 に高 Fe の serpentine-anhydride が生成しているのが分かる。

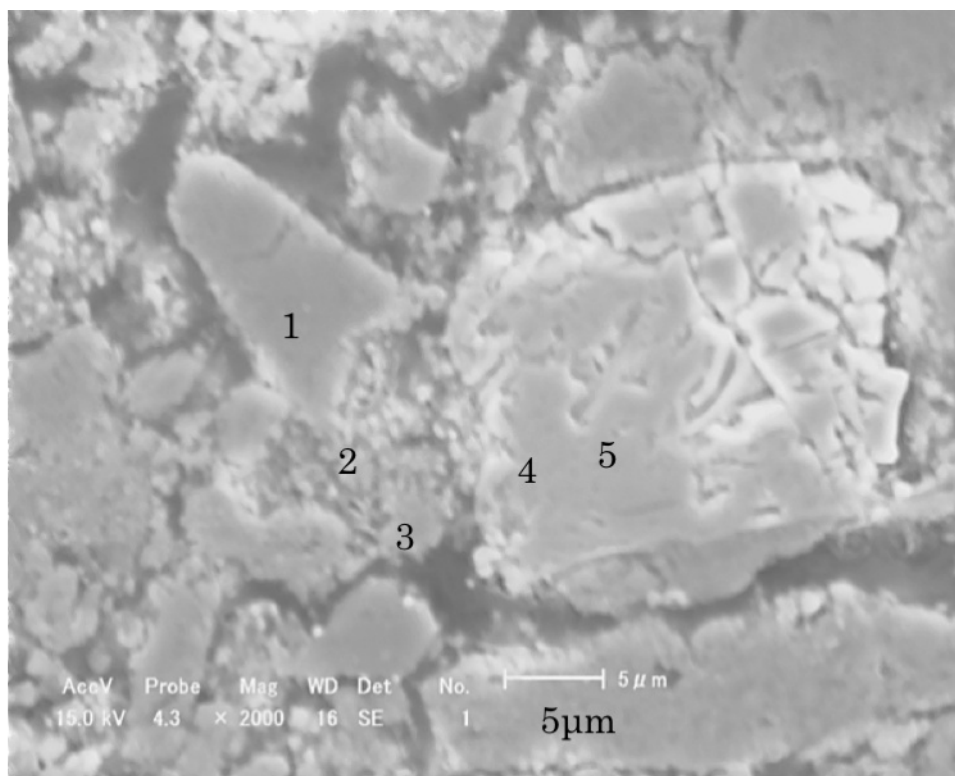


Fig. 3-22. SEM micrograph of spinel in ore-A at 1050 (1.2A₀, × 2000).

Table 3-24. SEM quantitative analysis values (atom%) of spinel in ore-A at 1050 .

Elements	1	2	3	4	5
MgO	55.09	41.84	30.51	20.92	27.41
Al_2O_3	0.29	3.05	1.18	10.44	16.33
SiO_2	40.15	43.10	39.10	6.36	1.16
CaO	0.08	0.80	0.91	0.98	0.36
Cr_2O_3	0.20	0.51	0.24	28.87	28.39
MnO	0.18	0.26	0.51	8.31	4.97
FeO	3.59	10.22	25.31	23.65	21.05
NiO	0.42	0.23	2.24	0.47	0.34
Mineral	Serpentine-anhydride	Pyroxene	Serpentine-anhydride	Spinel	Spinel

3-1-6-2. Ore-B

Fig. 3-23 と Table 3-25 に示すように，点 1, 2 の spinel の周辺部に点 3 のような Fe, Ni 濃度が高い metal 濃集部が生成している。これは，還元によって生成した metallic の Fe, Ni が spinel から排出されたものと考えられる。尚，鉍石 B においては，spinel との反応が 1250 付近まで見られず，鉍石 A(1050)に比べて spinel との反応性が悪い。

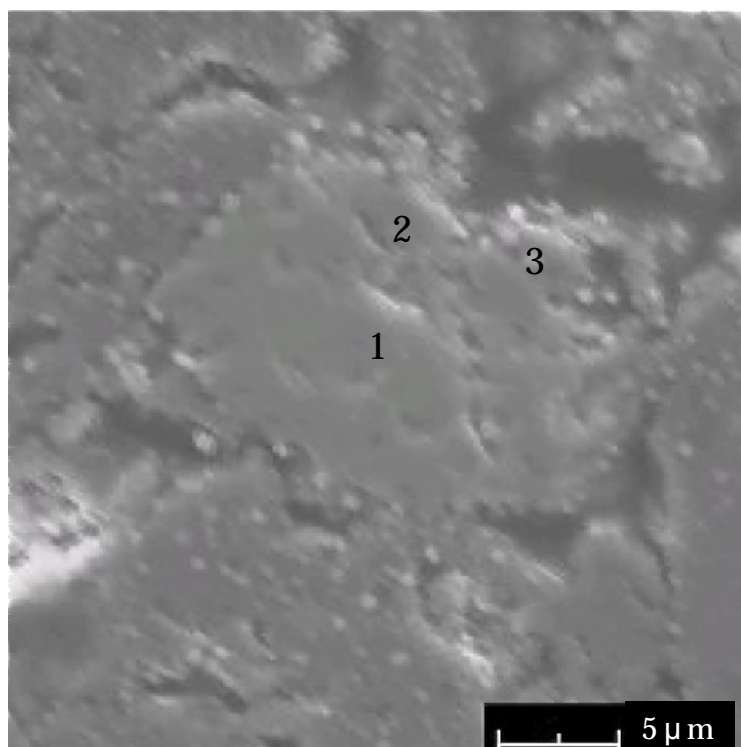


Fig. 3-23. SEM micrograph of spinel in ore-B at 1250 (1.2A₀, ×2000).

Table 3-25. SEM quantitative analysis values (atom%) of spinel in ore-B at 1250 .

Elements	1	2	3
MgO	23.42	40.39	17.23
Al ₂ O ₃	11.98	12.45	1.03
SiO ₂	1.20	5.27	12.17
CaO	0.31	0.20	0.64
Cr ₂ O ₃	30.55	24.73	1.18
MnO	9.93	6.33	0.60
FeO	21.98	10.01	62.37
NiO	0.63	0.63	4.78
Mineral	Spinel	Spinel	Enrichment zone of metal

3-2. 鉱石粒度と液相の発生

石部、泥部とそのブレンド別に MgO と($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{FeO}$), ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$)との関係を Fig. 3-24, 3-25, SEM-EDS 定量分析値を Table 3-26, 3-27, 3-28 に示した。($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{FeO}$) に関しては 1250 では泥部とブレンドが高いが, 1300 では FeO の還元が進むために $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{FeO}$ が急激に減少する。そして, 1350 になると再結晶が終了し, 生成した高・低 MgO silicate の二つに分離している。

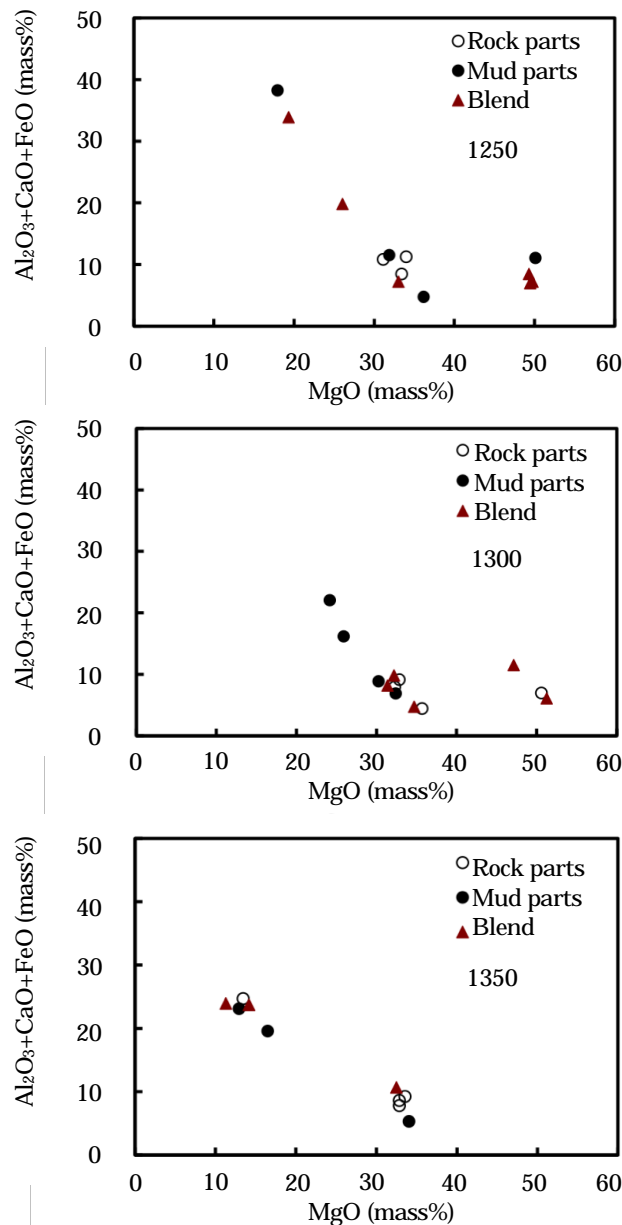


Fig. 3-24. Relation between MgO and ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{FeO}$) in the rock, mud parts and blend of Ore-IB fired at 1250, 1300 and 1350 (1.2A₀).

次に、MgO と($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$)との関係を見ると、1300、1350 では、泥部の silicate は低 MgO で($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$)濃度が高くなっていることから、泥部から液相が激しく発生することが考えられる。

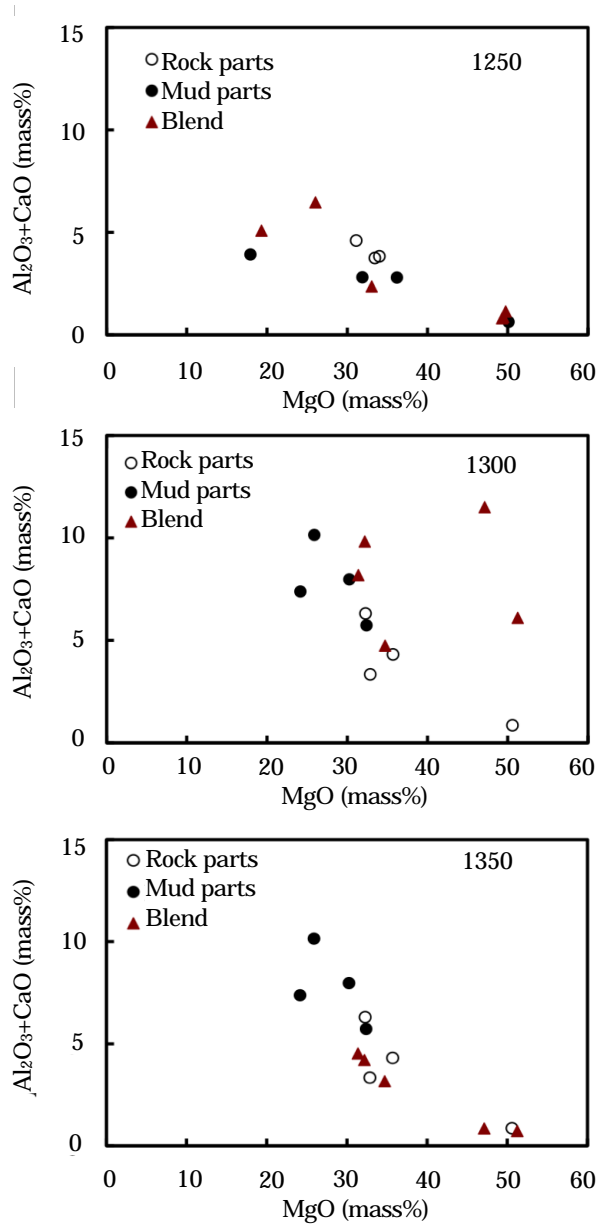


Fig. 3-25. Relation between MgO and ($\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}$) in the rock, mud parts and blend of Ore-IB fired at 1250, 1300 and 1350 (1.2A₀).

次に、焼成温度と $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{FeO})$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ の平均値との関係を Fig. 3-26, 3-27 に示した。何れも泥部は石部、ブレンドよりも高い傾向が見られ、液相が発生し易いことが分かる。特に、1350 になると再結晶が終了して高低 MgO-silicate に分離すると、低 MgO-silicate の測定点が増えるために上昇している。

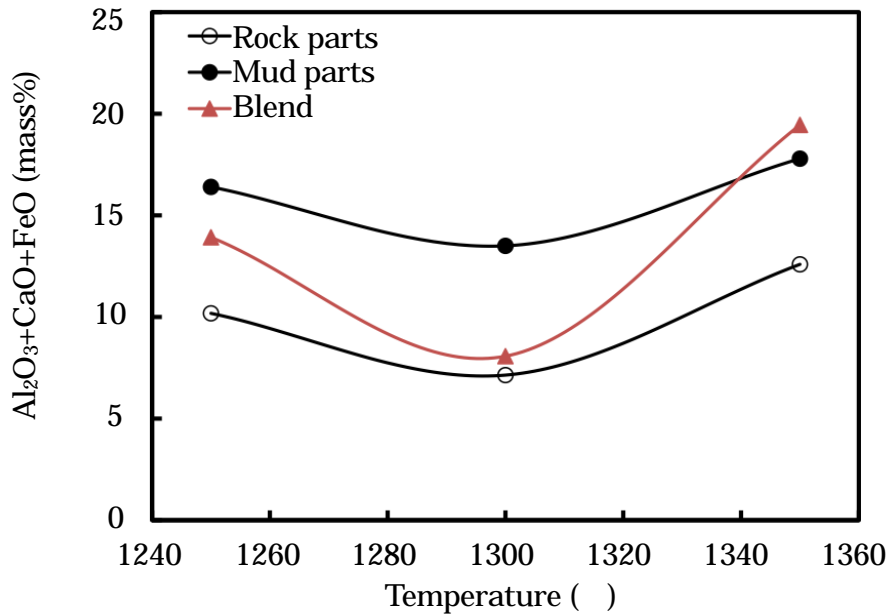


Fig. 3-26. Relation between fired temperature and $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ in the rock, mud parts and blend of Ore-IB (1.2A₀).

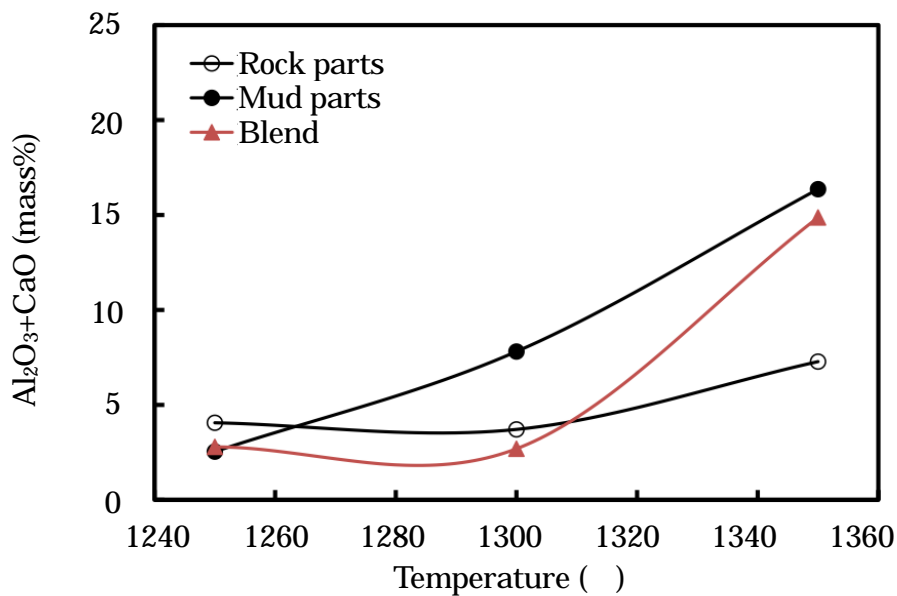


Fig. 3-27. Relation between fired temperature and $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO})$ in the rock, mud parts and blend of Ore-IB (1.2A₀).

Table 3-26. Values of MgO, Al₂O₃+CaO+FeO and Al₂O₃+CaO (mass%) in the rock parts.

1250	Point	1	2	3		Av
	MgO	33.42	31.10	33.99		32.84
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	8.46	10.82	11.25		10.18
	Al ₂ O ₃ +CaO	3.75	4.60	3.83		4.06
1300	Point	1	2	3	4	
	MgO	50.60	32.85	32.26	35.69	37.85
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	6.98	9.14	7.97	4.45	7.14
	Al ₂ O ₃ +CaO	0.86	3.34	6.31	4.31	3.71
1350	Point	1	2	3	4	
	MgO	32.84	32.84	13.46	33.54	28.17
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	8.61	7.80	24.71	9.23	12.59
	Al ₂ O ₃ +CaO	3.19	3.43	19.47	3.01	7.28

Table 3-27. Values of MgO, Al₂O₃+CaO+FeO and Al₂O₃+CaO (mass%) in the mud parts.

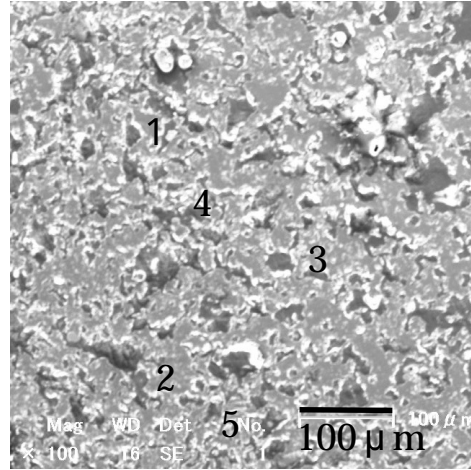
1250	Point	1	2	3	4	Av
	MgO	50.11	31.87	17.94	36.17	34.02
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	11.06	11.52	38.26	4.76	16.40
	Al ₂ O ₃ +CaO	0.64	2.81	3.92	2.80	2.54
1300	Point	1	2	3	4	
	MgO	24.15	25.89	30.25	32.38	28.17
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	22.05	16.17	8.88	6.91	13.50
	Al ₂ O ₃ +CaO	7.38	10.15	7.97	5.73	7.81
1350	Point	1	2	3	4	
	MgO	12.95	34.04	12.95	16.51	19.11
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	23.12	5.30	23.12	19.60	17.79
	Al ₂ O ₃ +CaO	21.77	3.84	21.77	18.07	16.36

Table 3-28. Values of MgO, Al₂O₃+CaO+FeO and Al₂O₃+CaO (mass%) in the blend.

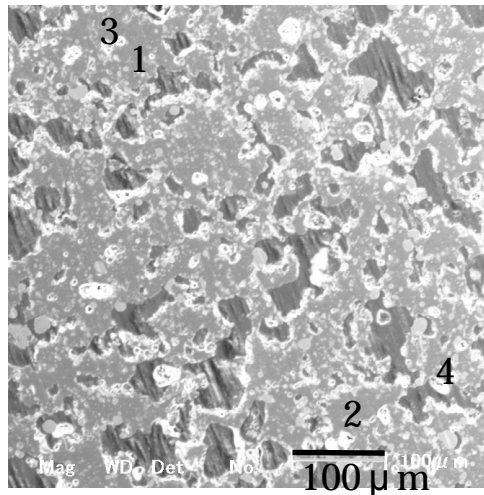
1250	Point	1	2	3	4	5	6	Av
	MgO	49.46	49.75	49.31	26.03	33.03	19.32	37.82
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	6.96	7.21	8.45	19.80	7.21	33.88	13.92
	Al ₂ O ₃ +CaO	0.87	1.14	0.81	6.46	2.36	5.08	2.79
1300	Point	1	2	3	4	5		
	MgO	32.17	51.25	47.14	34.70	31.36		39.32
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	9.82	6.09	11.50	4.74	8.18		8.07
	Al ₂ O ₃ +CaO	4.21	0.72	0.85	3.16	4.53		2.69
1350	Point	1	2	3				
	MgO	14.18	32.48	11.31				19.32
	Al ₂ O ₃ +CaO+FeO	23.73	10.67	23.94				19.45
	Al ₂ O ₃ +CaO	22.57	5.51	16.53				14.87

次に ,Fig. 3-28 に示した組織写真からブレンドと泥部は 1300 から軟化しているが , Al_2O_3 , CaO , FeO が少ない石部は 1350 まで上げないと同程度の軟化状態にはならないことが分かる。

Blend 1300



Mud 1300



Rock 1350

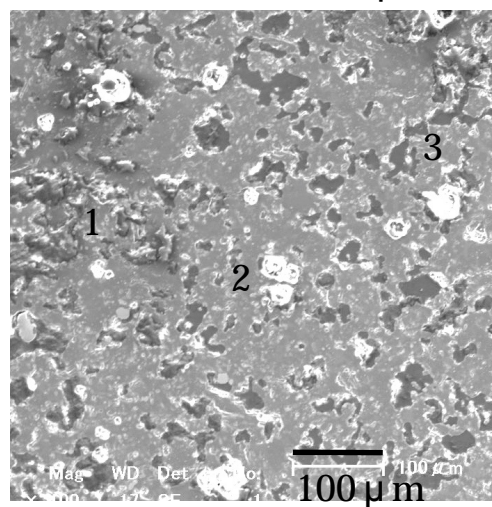


Fig. 3-28. SEM micrograph of rock, mud parts and blend of Ore-IB fired at 1300 and 1350 (1.2A₀).

3-3. 荷重軟化温度

CaO/MgO 指標で石灰石を添加して測定した荷重軟化温度を Table 3-29 に示した。そこで、石灰石原単位に換算してプロットすると、Fig. 3-29 のようになる。石灰石の造滓効果のために添加量とともに、荷重軟化温度が低下する傾向が見られる。更に、炭材添加量が増えると、FeO の還元が進むために荷重軟化温度が上昇する。

Table 3-29. Softening temperature ()

	CaO/MgO	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24
Anthracite ($\times A_0$)	0.50	1299	1300	1284	1282	1270	1263	1275	1269
	0.75	1318	1317	1304	1299	1299	1300	1295	1293
	1.00	1369	1359	1357	1352	1345	1329	1339	1333

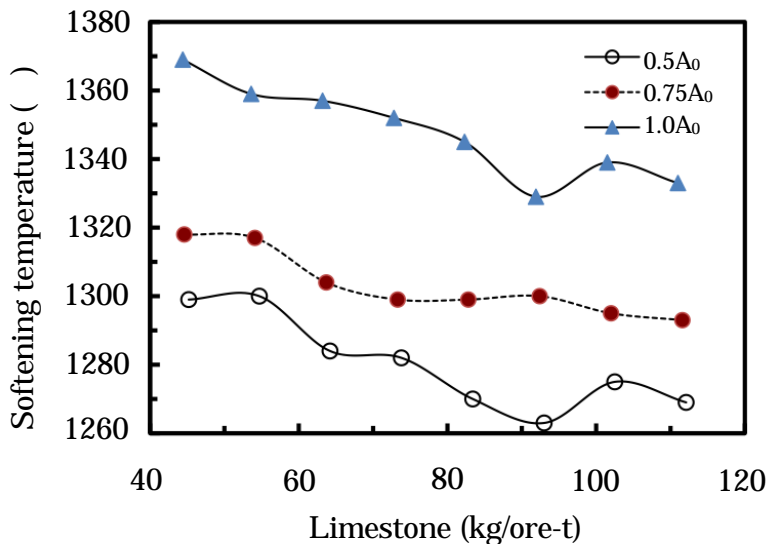


Fig. 3-29. Relation between softening temperature and the additions of limestone.

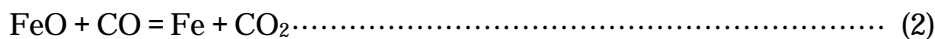
4. 考察

4-1. Goethite と液相発生との関係

今回の研究では、原料の軟化に大きな影響を与えていると言われている Fe⁶⁺を含んだ針鉄鉱にも焦点を当てた。鉱石を加熱すると、先ず、約 300 で FeO·OH が脱水して Fe₂O₃ になり、FeO への還元は約 600 から始まって、900 付近で完了し、1000 付近から金属 Fe が発生する。FeO と蛇紋岩との反応について、今まで、多くの研究が行われて報告されている。例えば、Ni 鉱石と鉄粉を混合したものを Ar-H₂O 混合ガス中で 600~800 に加熱する

と、鉄粉の酸化で発生した FeO が非晶質な蛇紋岩の中の NiO を置換^{7,8)}することが報告されている。更に、プレスされた FeO と(Mg,Ni)-olivine とのカップリング反応⁹⁾ (1300 20hr, Ar 中で焼成)でも同様な結果が得られている。しかしながら、その実験では炭材を添加していないために未還元 FeO の濃度が高い。その結果、FeO の濃度勾配による拡散が容易になって、NiO を置換したと考えられる。

今回の SEM 観察では、上述した置換反応を見ることができなかった。その理由として、炭材を添加して焼成したために、針鉄鉱から O が除去されて還元生成ガスが発生する、更に Fig. 3-30 に示すように、還元に伴って針鉄鉱が収縮して、針鉄鉱と周辺部との間に隙間ができることが考えられる。そのために、針鉄鉱の還元で生成された FeO が局部的に蛇紋岩の中に拡散することは考えられるが、ほとんどの FeO は周辺の蛇紋岩と反応することなく、独立して(2)式によって還元される。



従って、針鉄鉱中の FeO が珪酸塩と反応して NiO を置換したり、遊離のシリカと反応して低融点の fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, mp = 1205)を生成して、SR 付着付近での原料の軟化に影響を与えることはないと考えられる。但し、キルンの luppe 帯(還元メタルが粒成長するゾーン)では原料排出端から空気が侵入してメタル Fe が再酸化されて FeO になるために、Fe 量が軟化に関与すると考えられる。

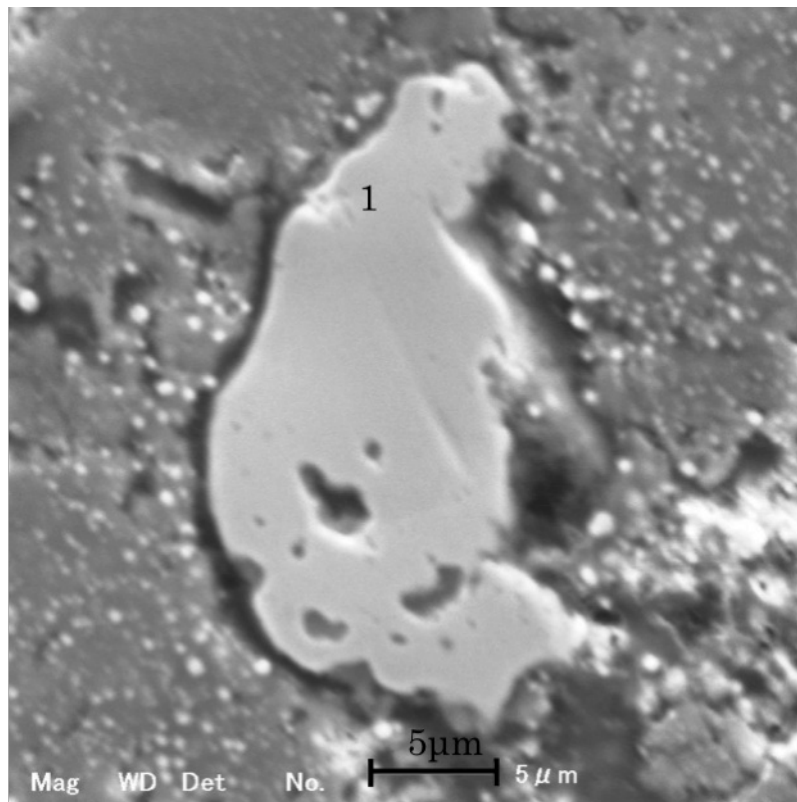


Fig. 3-30. SEM micrograph of reaction boundary between goethite and silicate in Ore-B at 1250 °C (× 2000).

4-2. 平衡相の同定とその重量比(%)の計算

熱力学ソフト MELTS¹⁰⁾ を用いて、酸素分圧 ($P_{O_2}=10^{-10} \sim 10^{-13}$ atm)、石灰石原単位 50kg/t に設定して 1100 ~ 1400 °C での平衡相の同定とその重量比(%)を計算した。その結果を **Figs. 3-31(a), (b)** に示した。鉍石 A, B での augite ($(Ca,Mg,Fe)O \cdot SiO_2$) は 1180, 1260 °C 付近で消滅し、同時に enstatite ($MgO \cdot SiO_2$) の減少とともに、液相が増加する傾向が見られる。しかしながら、遊離シリカは平衡相には見られないが、焼成試料には反応せずにほとんど残っている。これは、焼成試料が反溶融状態では未だ平衡に到達していないためだと考えられる。その理由は、拡散のような速度論的な要因にあると思われる。しかしながら、MELTS の計算結果は液相発生を理解するために有益である。

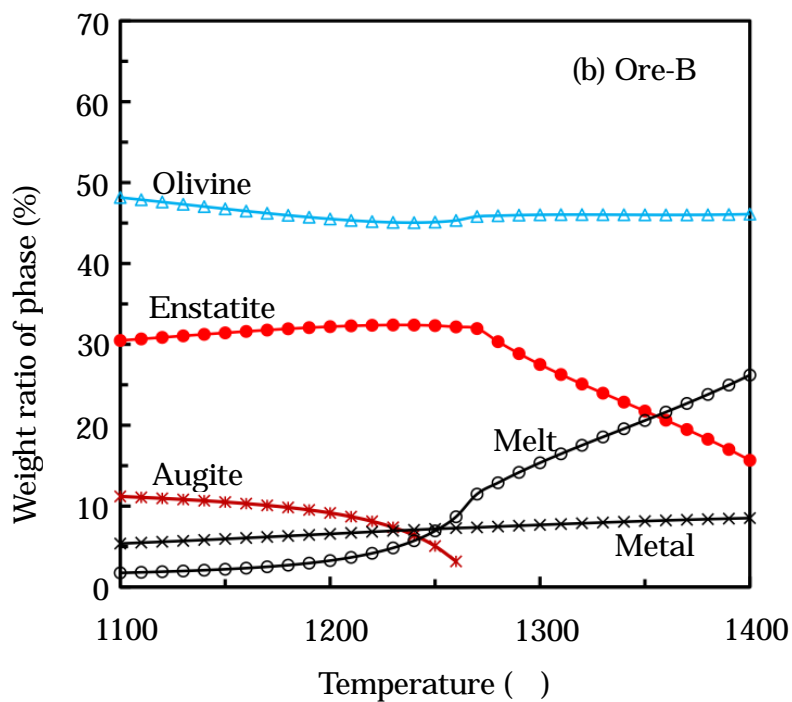
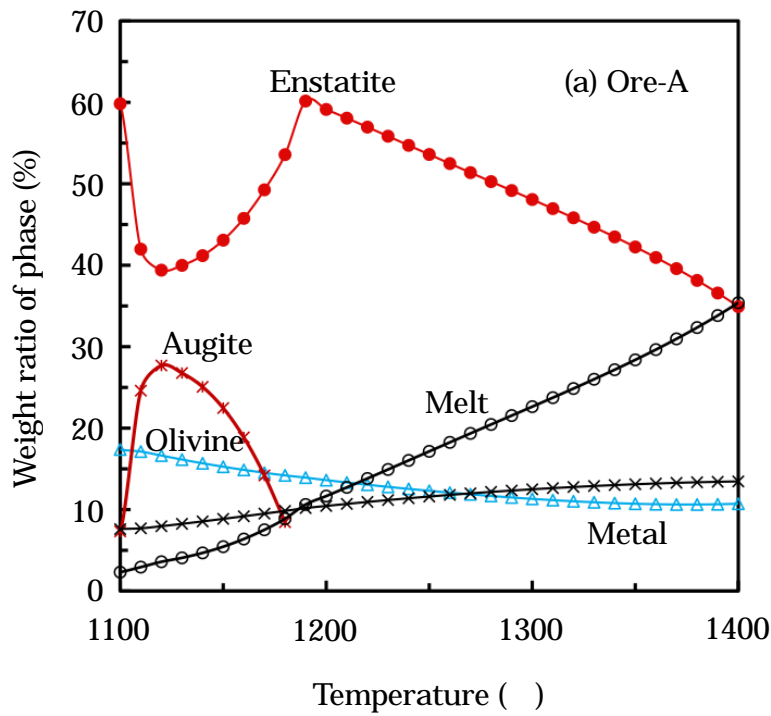


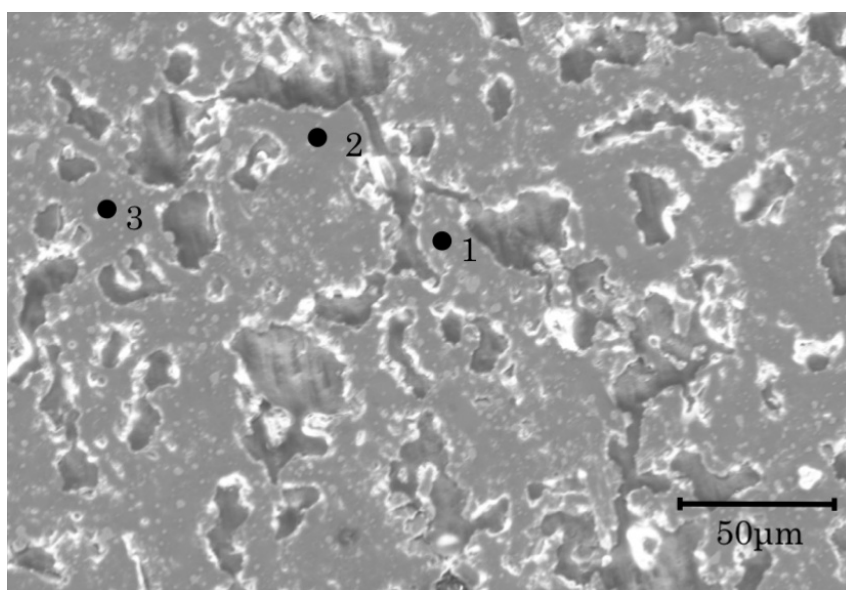
Fig. 3-31. Calculation of weight ratio of phase in reduction equilibrium.

4-3. 蛇紋岩の再結晶と enstatite の生成

純粋な蛇紋岩を焼成すると、600～800 °Cでの脱水と分解によって非晶質な蛇紋岩無水物が発生することは確認されている。次いで、800～1000 °C付近で、再結晶が起こって、必然的に olivine と quartz が発生する。更に 約 1000～1200 °C で olivine と quartz が反応して、

enstatite が発生する。そのために，olivine と enstatite が混合した組織が見られる。鉍石 A, B においては，Figs. 3-31(a), (b)に示すように，平衡状態では olivine は 1100 ~ 1400 で安定に存在する。

しかしながら，鉍石 A に含まれる低 MgO・高 Fe 型の非化学量論的な蛇紋岩は，Fig. 3-32 の点 1 のように，1300 になってから，初めて olivine が発生することが SEM 観察から分かる。その理由は，鉍石 A には olivine を生成するために必要な MgO 源が少ないためだと考えられる。言い換えると，再結晶による olivine の生成反応は 800 ~ 1300 の範囲で連続的に起こっているが，MgO 不足による反応速度の低下等の速度論的要因のために，olivine の生成が高温側にシフトする。



1 : Olivine 2 : Enstatite 3 : Melt

Fig. 3-32. SEM micrograph of olivine occurred at 1300 in Ore-A (1.2A₀ , × 300).

Fig. 3-33 に鉍石 A を 1050 で焼成した時に出現した低 MgO 型で非化学量論的な蛇紋岩の組織，そして，その SEM-EDS 分析の結果を Table 3-30 に示した。蛇紋岩が存在していたと思われる点 1, 3 では，FeO が放出されて，蛇紋岩無水物が生成されている。その代わりに，点 4, 6, 7 では蛇紋岩から放出された FeO が低 MgO・高 FeO silicate を形成し，点 2, 5 では高 CaO silicate が形成される。このように，低 MgO 型の蛇紋岩が再結晶すると，結晶構造は崩壊するが，1300 まで olivine がほとんど生成されず，蛇紋岩無水物と FeO，CaO を多量含んだ低 MgO・高 SiO₂ silicate が発生する。

一方，鉍石 B の 1050 での高 MgO 型で非化学量論的な蛇紋岩の再結晶を Fig. 3-34 に示

した。Table 3-31 に示したSEM-EDS分析値から 点1 では鉍石Aには見られなかったolivine が形成されている。この理由は、蛇紋岩が大量の MgO を含んでいるためである。点2 では、MgO 不足のために反応は蛇紋岩無水物で終わり、olivine 生成まで至っていない。点3 では、低 MgO・高 SiO₂-FeO silicate が生成している。点4, 5, 6, 7 では、蛇紋岩から放出された FeO が silicate へ固溶している。このように、上述した SEM-EDS の結果から、高 MgO 型の蛇紋岩が再結晶すると 900 付近から多量の olivine が、そして少量の低 MgO・高 SiO₂-FeO silicate が発生することが分かる。

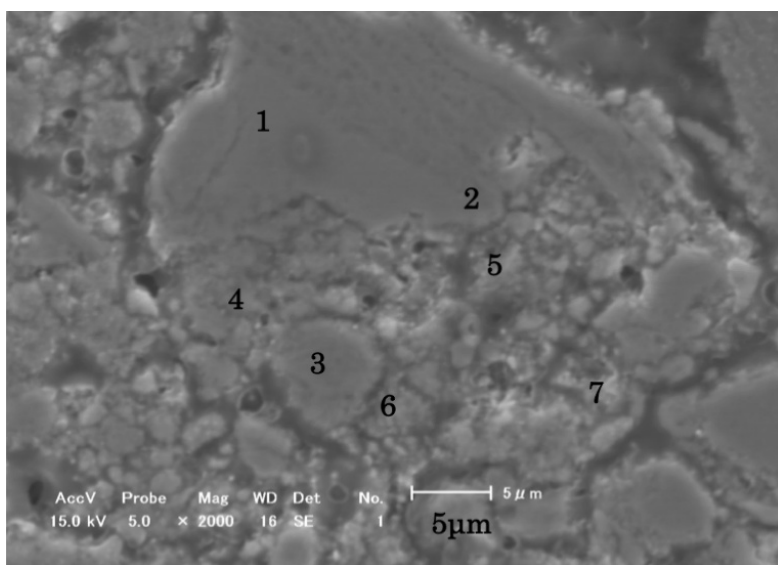


Fig. 3-33. SEM micrograph of recrystallization of non-stoichiometric serpentine at 1050 °C in Ore-A (1.2A₀, × 2000).

Table 3-30. Values of SEM quantitative analysis (mass%) in recrystallization of non-stoichiometric serpentine at 1050 °C in Ore-A.

Elements	1	2	3	4	5	6	7
MgO	42.21	34.13	42.46	21.58	19.24	15.43	19.66
Al ₂ O ₃	0.83	0.94	0.71	2.73	1.29	2.49	2.35
SiO ₂	43.43	46.52	44.52	47.76	50.71	47.90	48.41
CaO	0.22	5.31	0.63	1.43	16.49	0.99	1.05
Cr ₂ O ₃	0.53	0.34	0.21	0.59	0.26	0.87	0.40
MnO	0.26	0.50	0.48	0.65	0.59	0.38	0.39
FeO	9.75	11.51	7.75	22.39	9.96	29.14	23.75
NiO	2.77	0.75	3.24	2.87	1.46	2.80	3.98

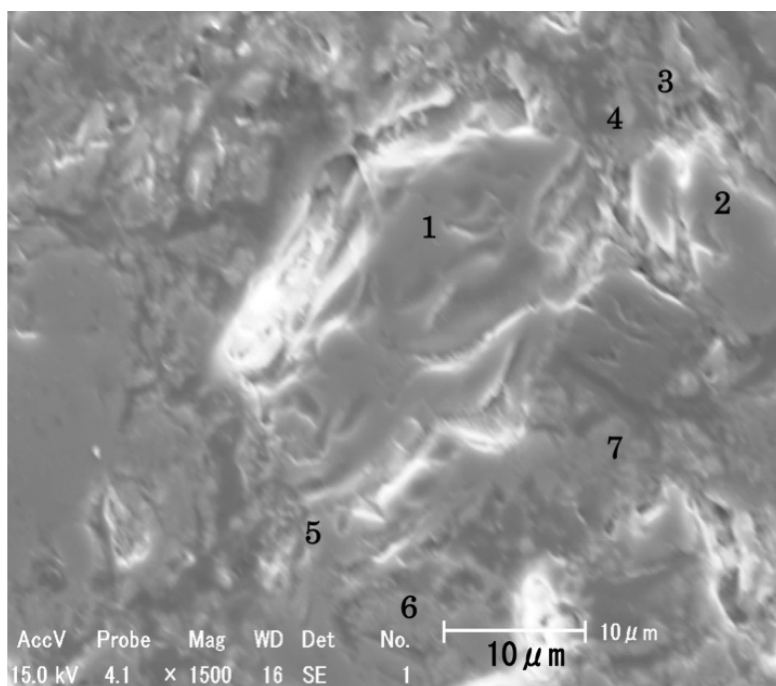


Fig. 3-34. SEM micrograph of recrystallization in non-stoichiometric serpentine at 1050 °C in Ore-B ($1.2A_0$, $\times 1500$).

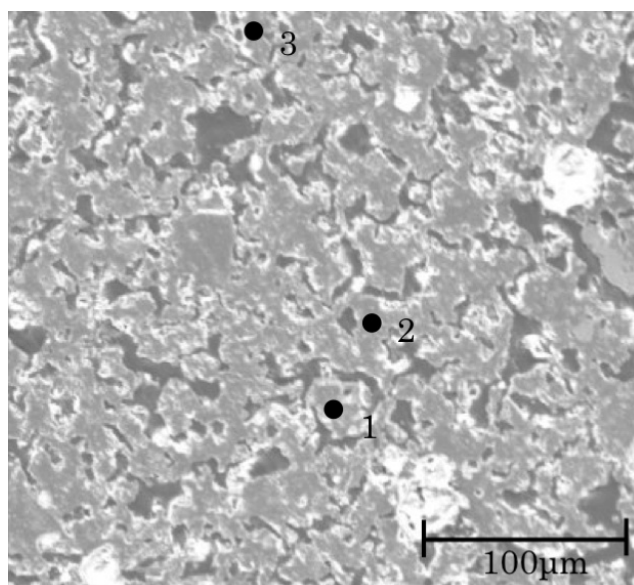
Table 3-31. SEM quantitative analysis values (mass%) of in recrystallization of non-stoichiometric serpentine at 1050 °C in Ore-B.

Elements	1	2	3	4	5	6	7
MgO	47.52	42.72	19.01	36.36	36.93	31.66	32.50
Al ₂ O ₃	0.70	0.67	0.80	0.91	0.91	2.07	1.24
SiO ₂	42.02	48.05	58.38	47.46	44.56	47.31	45.91
CaO	0.23	0.14	0.76	0.62	0.45	0.54	0.66
Cr ₂ O ₃	0.16	0.19	0.31	0.30	0.39	0.53	0.29
MnO	0.52	0.18	0.17	0.39	0.33	0.32	0.31
FeO	8.13	5.06	16.04	12.35	13.69	14.22	15.21
NiO	0.70	2.99	4.54	1.61	2.74	3.34	3.89

4-4. 低 MgO・高 SiO₂ silicate の液相への変化

鉍石 A では Fig. 3-35, Table 3-32 に示した点 2 のような軟化した低 MgO・高 SiO₂ silicate が 1250 °C での SEM 像に多く見られる。それは、1) 生鉍石に含まれる低 MgO・高 Fe の蛇紋岩、2) 低 MgO 型の蛇紋岩の再結晶に伴って発生した低 MgO・高 FeO silicate が部分的に還元された silicate の内のどれかである。これらは、非晶質な相であるので正確には区別で

きない。蛇紋岩無水物の化学量論値よりもかなり低い MgO 組成を持ったこれらの silicate から, Fig. 3-31(a)の平衡図に従って 1300 で olivine と enstatite が発生する。その場合, 同時に, 再結晶の残渣として発生した低 MgO・高 SiO₂-FeO の非晶質な silicate が液相となる。



1. Non- stoichiometric serpentine-anhydride. 2. Low-MgO and high-SiO₂ silicate. 3. Free-quartz.

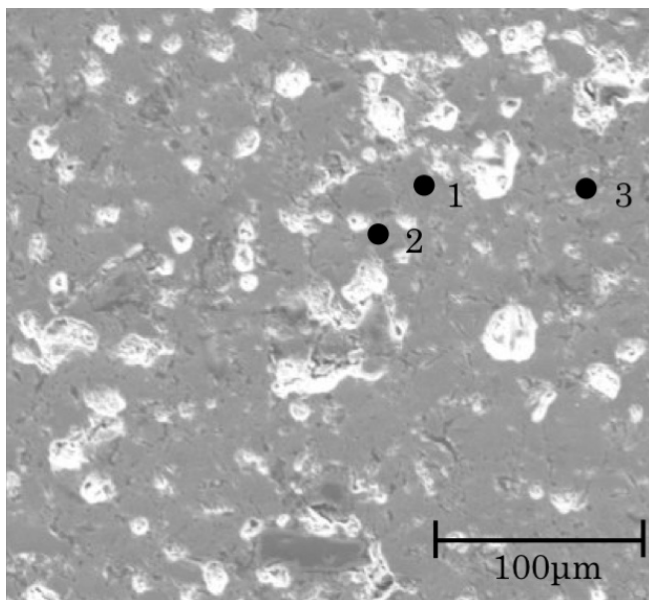
Fig. 3-35. SEM micrograph of mineral occurred from non-stoichiometric serpentine at 1250 in Ore-A (1.2A₀, × 100).

Table 3-32. SEM quantitative analysis values (mass%) of mineral occurred from non-stoichiometric serpentine at 1250 in Ore-A.

Elements	1	2	3
MgO	24.45	25.87	
Al ₂ O ₃	1.61	2.38	
SiO ₂	48.14	54.33	
CaO	2.36	4.96	
Cr ₂ O ₃	0.85	1.05	
MnO	0.42	0.68	
FeO	18.96	10.03	
NiO	3.22	0.70	
Mineral	Serpentine-anhydride	H-SiO ₂	Quartz

*H-SiO₂ : low-MgO high-SiO₂ silicate.

一方、鉍石 B では Fig. 3-36 の点 1 に見られるような olivine が 1250 °C での SEM 像に多く見られ、軟化は全く起こっていないことが分かる。点 3 に、鉍石 A と同様に、低 MgO・高 SiO₂ silicate が見られる。しかしながら、Table 3-33 に示すように、それは鉍石 A より MgO は高く、FeO は低い。Fig. 3-31(b) の平衡図に従い、再結晶反応を繰り返し起こして 1300 °C を越えると、Fig. 3-36 の点 3 に見られるような非晶質な silicate の MgO は低下し、反対に FeO は上昇する。しかしながら、鉍石 A とは異なり、高 MgO・低 FeO であるために、液相に変化することができない。そうではあるが、再結晶を繰り返し起こして、1400 °C で液相が発生する。



1. Olivine.
2. Non- stoichiometric serpentine-anhydride.
3. High-MgO and high-SiO₂ amorphous silicate.

Fig. 3-36. SEM micrograph of mineral occurred from non-stoichiometric serpentine at 1250 °C in Ore-B (1.2A₀ , × 100).

Table 3-33. SEM quantitative analysis values (mass%) of mineral occurred from non-stoichiometric serpentine at 1250 in Ore-B.

Elements	1	2	3
MgO	51.98	30.57	36.59
Al ₂ O ₃	0.66	0.88	0.85
SiO ₂	40.98	43.87	52.07
CaO	0.07	14.30	1.06
Cr ₂ O ₃	0.68	0.14	0.31
MnO	0.38	0.20	0.35
FeO	4.84	8.29	6.80
NiO	0.42	1.76	1.97
Mineral	Olivine	Serpentine-anhydride	H-SiO ₂

*H-SiO₂ : low-MgO high-SiO₂ silicate.

ここで、低 MgO の非化学量論的な蛇紋岩無水物が再結晶によって olivine と低 MgO・高 FeO 型の非晶質な silicate に分離し、それが一次液相に変化し、更に Al₂O₃ と CaO が加わって二次液相が発生するプロセスの模式図を Fig. 3-37 に示した。

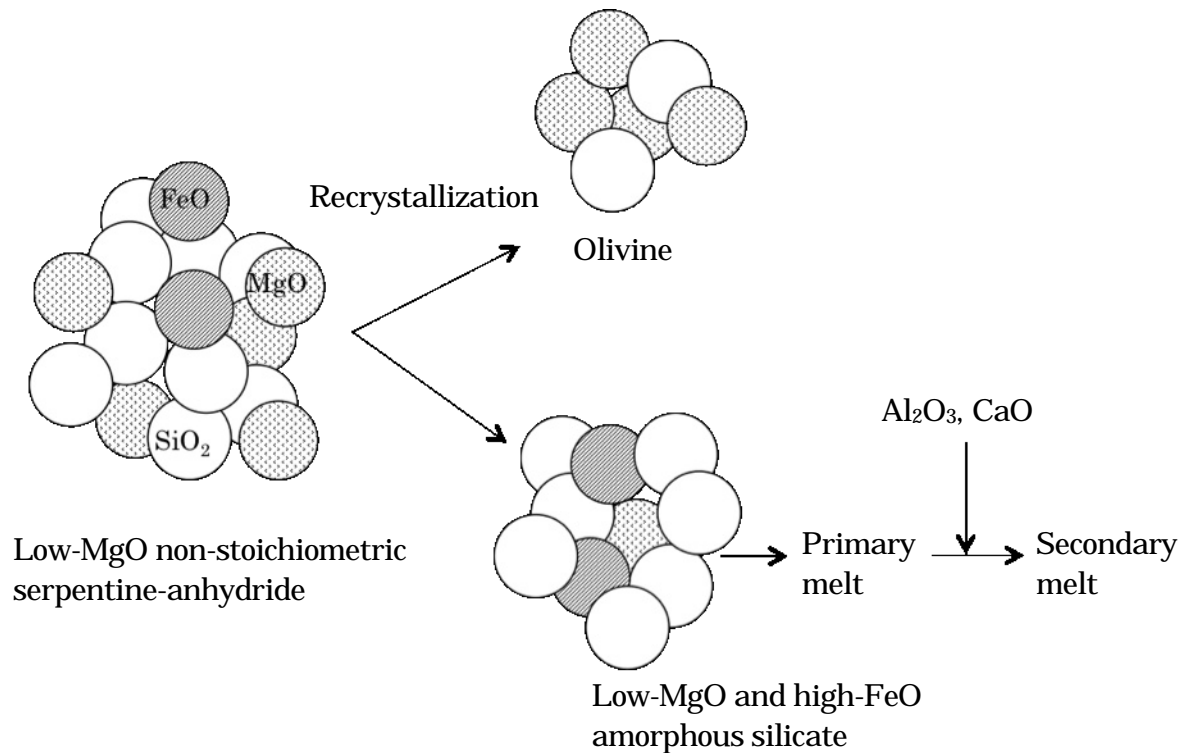


Fig. 3-37. A schematic representation of the formation of low-MgO and high-FeO amorphous silicate and melt from low-MgO non-stoichiometric serpentine-anhydride.

4-5. CaO と Al₂O₃ の同化反応

SEM-EDS で測定した silicate の CaO と Al₂O₃ を温度毎に平均して、液相発生との関係を調査した。その場合、高 MgO silicate への CaO と Al₂O₃ の固溶は少ないので、挙動を明確に理解するために、MgO < 40% の silicate のデータに絞った。更に、高 CaO あるいは Al₂O₃ を持った silicate が局所的に存在すると、データがばらつくので、10%以上のサンプルデータを除外し、更にその中の最大値と最小値をカットして平均値を求めた。

鉱石 A の silicate の Al₂O₃ 濃度(鉱石 B の約 3 倍含む)は 1250 でピークに達し、1300 で液相が発生すると、Al₂O₃ 濃度が急速に減少することが Fig. 3-38 から分かる、そして Fig. 3-39 に示すように、CaO も Al₂O₃ と同様の挙動を示す。一方、鉱石 B においては、Fig. 3-40 に示すように Al₂O₃ は鉱石 A と同じような挙動を示す。しかしながら、鉱石 B の中に多く存在する MgO > 40% の silicate と石灰石との反応性が悪く、CaO はその中に固溶し難い。そのために、少量の MgO < 40% silicate の中に固溶して、高 CaO-enstatite が局所的に発生する。その結果、Fig. 3-41 に示すように silicate の CaO 濃度が高く、バラツキが大きくなる。そうではあるが、1400 で液相が発生すると、silicate の CaO 濃度は急速に低下する。

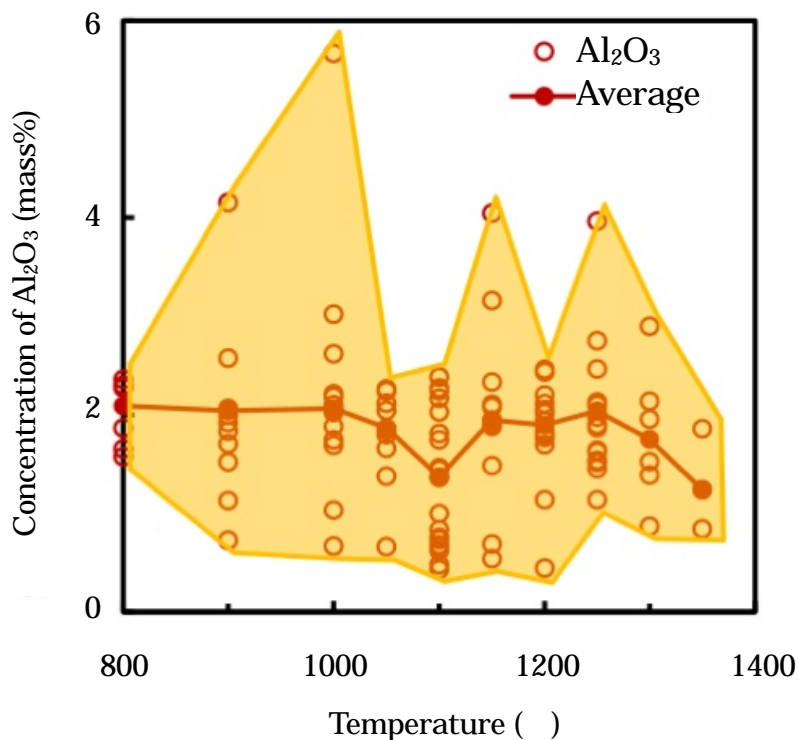


Fig. 3-38. Concentration of Al₂O₃ in silicate in Ore-A (1.2A₀).

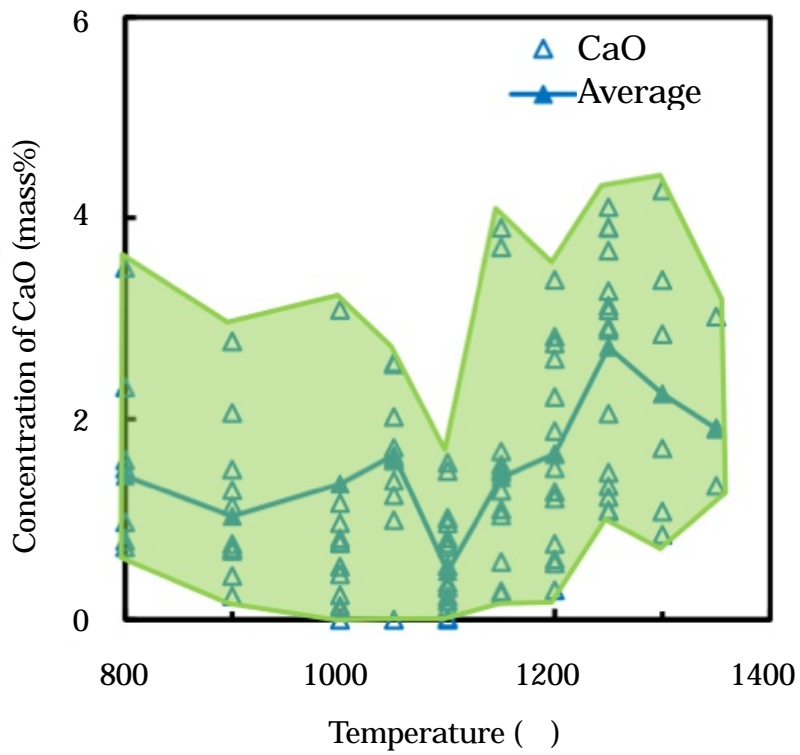


Fig. 3-39. Concentration of CaO in silicate in Ore-A (1.2A₀).

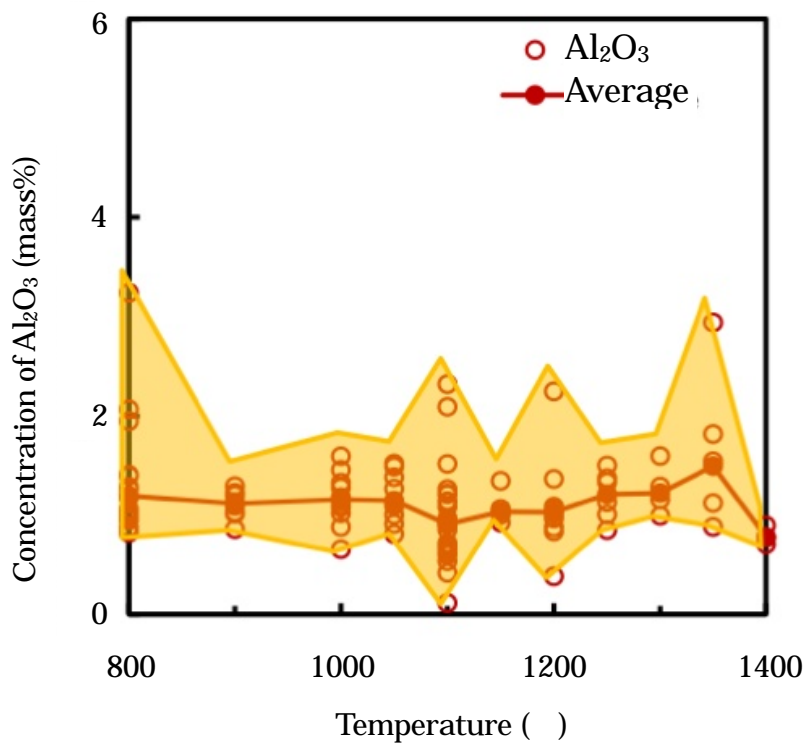


Fig. 3-40. Concentration of Al₂O₃ in silicate in Ore-B (1.2A₀).

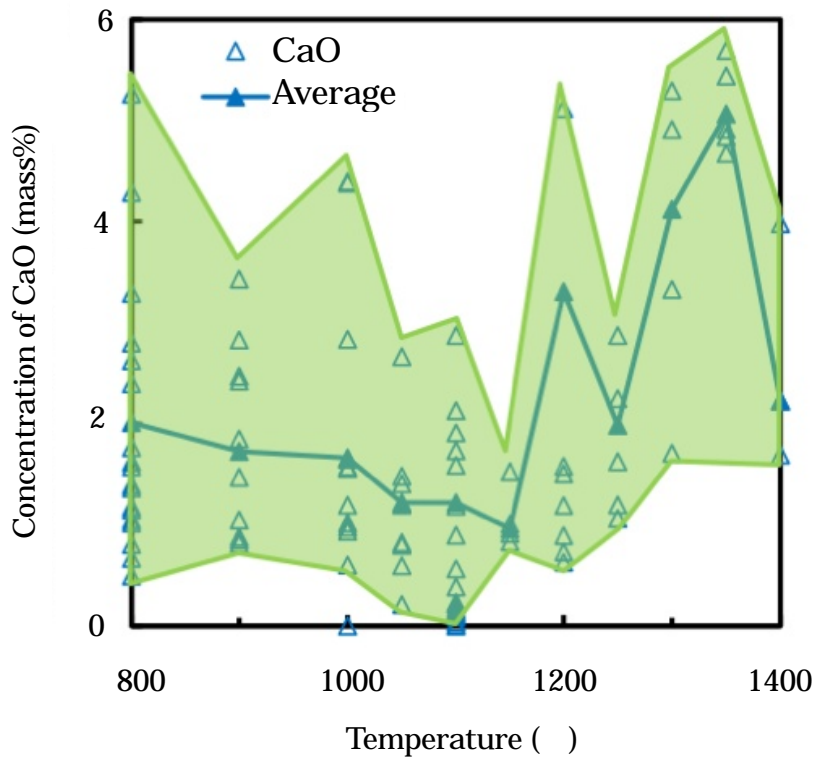


Fig. 3-41. Concentration of CaO in silicate in Ore-B (1.2A₀).

4-6. 液相の化学組成

鉍石 A の低 MgO-高 SiO₂・FeO・Al₂O₃・CaO の液相(1300, 1350)と鉍石 A より高 MgO-低 FeO という特徴を持った鉍石 B の液相(1400)の組成を Fig. 3-42 ,43 と Table 3-29 ,30 に示した。両者 共に MELTS で計算した液相組成(平衡値)に近い。そこでは silicate と spinel に含まれている Al₂O₃は液相に溶け込み, 更にまた, 造滓剤として加えられ silicate に固溶して高 CaO-silicate として存在していた CaO は液相に溶け込む。そして, 両成分は network modifier として働き, 液相の融点を更に低下させる。

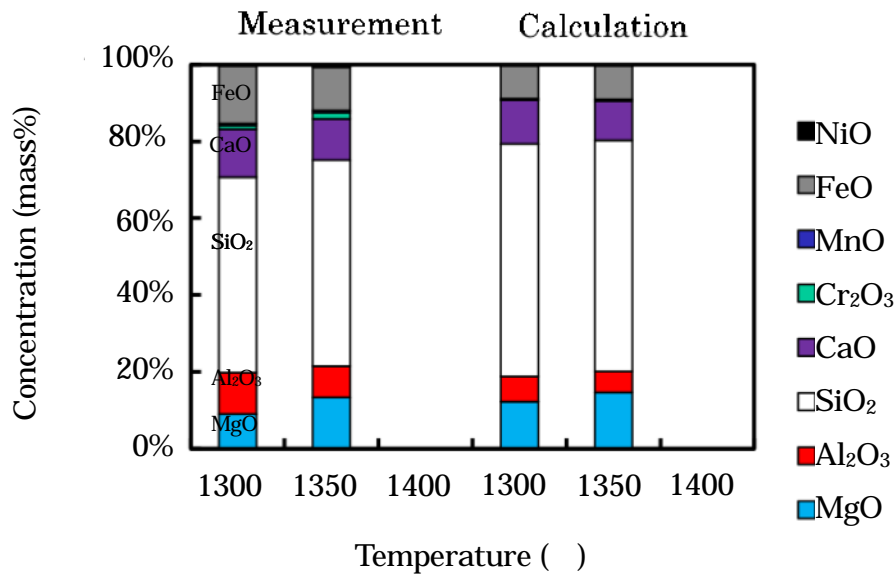


Fig. 3-42. Illustration of measured and calculated values of chemical composition of melt (mass%) in Ore-A (1.2A₀).

Table 3-29. Measured and calculated values of chemical composition of melt (mass%) in Ore-A.

Temperature ()	Measurement			Calculation		
	1300	1350	1400	1300	1350	1400
MgO	9.04	13.37		12.26	14.66	
Al ₂ O ₃	10.75	8.11		6.54	5.44	
SiO ₂	50.90	53.63		60.61	60.25	
CaO	12.53	10.78		11.39	10.17	
Cr ₂ O ₃	0.95	1.65		0.40	0.50	
MnO	0.54	0.56				
FeO	15.02	11.27		8.80	8.99	
NiO	0.28	0.64				

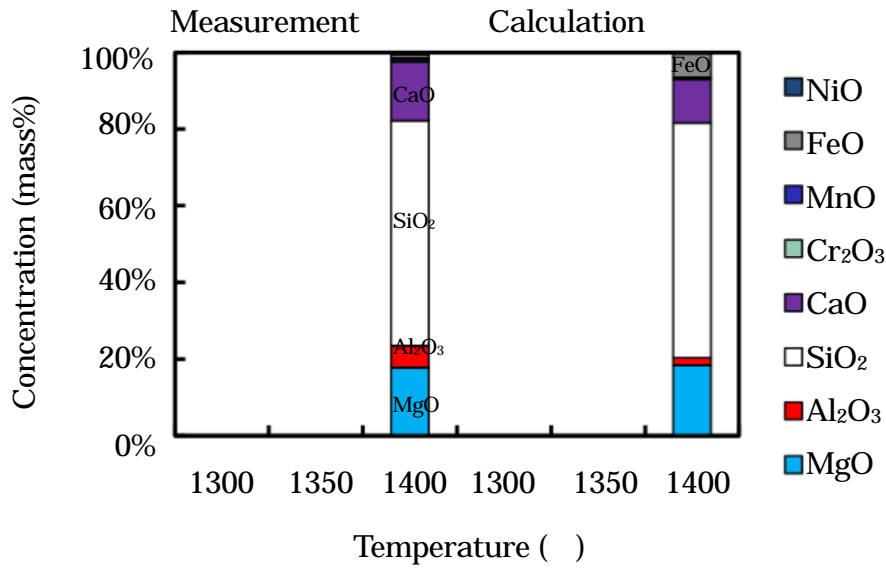


Fig. 3-43. Illustration of measured and calculated values of chemical composition of melt (mass%) in Ore-B (1.2A₀).

Table 3-30. Measured and calculated values of chemical composition of melt (mass%) in Ore-B.

	Measurement			Calculation		
	1300	1350	1400	1300	1350	1400
Temperature ()						
MgO			17.82			18.42
Al ₂ O ₃			5.69			1.92
SiO ₂			58.76			61.34
CaO			15.38			11.35
Cr ₂ O ₃			0.60			0.55
MnO			0.37			
FeO			0.90			6.41
NiO			0.48			0.01

5. 結言

サブロライト Ni 鉱石をロータリーキルンで製錬して、フェロニッケルを製造する工程において、鉱石内に含まれる鉱物(goethite, 非化学量論的な蛇紋岩, 遊離シリカ, spinel), 副原料(炭材, 石灰石)が原料の軟化挙動に対してどのような影響を与えるのかを調査した。先ず, 急冷落下炉で焼成した鉱石・炭材・石灰石内装ペレットを SEM-EDS 分析して, 鉱物相の化学組成の測定と同定を行った。更に荷重軟化温度を測定して, 次の結果が得られた。

- (1) Goethite は周囲の珪酸塩とは反応することなく, 独立して還元される。文献¹¹⁾で提唱されている鉱石の軟化メカニズム: 1) hematite が還元されて生成した FeO が周囲の遊離シリカと反応して fayalite($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)を作る。 2) FeO が珪酸塩 $2(\text{Mg}, \text{Ni})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 中の NiO を置換して, 少量の Fe を含んだ珪酸塩 $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を作る。 3) それが fayalite($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)と反応して大量の Fe を含んだ珪酸塩 $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ を作って鉱石を軟化させるという挙動は見られない。Fe は元々から蛇紋岩の中に大量に含まれている。
- (2) 非化学量論的な低 MgO-高 Fe 型鉱石は再結晶を起こしても, MgO 不足のために olivine はほとんど発生しない。しかし, 平衡に従って, 低 MgO・高 FeO の蛇紋岩無水物を生成しながら, 再結晶が連続的に起こっている。その反応に従って, 低 MgO・高 SiO_2 -FeO の非晶質な silicate が残渣として放出され, 1250 付近で primary melt になる。更に, 造滓剤の CaO と spinel の Al_2O_3 が液相に溶け込んで secondary melt になり, 融点が更に低下する。Olivine は 1300 付近になってやっと発生する。
- (3) 非化学量論的な高 MgO-低 Fe 型鉱石は約 900 で再結晶して olivine を生成する。同時に, 低 MgO・高 FeO の非晶質な silicate が再結晶の残渣として生成する。しかしながら, 低 MgO-高 Fe 型鉱石より MgO が高く, FeO が低い組成であるために, 液相の発生はより高温側にシフトし, 1400 付近から発生する。
- (4) 原料の軟化現象は炭材添加量の影響を受ける。炭材が多いと FeO の還元が進むために軟化が抑制されて, 角張った組織になる。それに対して, 炭材が少ないと FeO が増加するために, 低温から原料の軟化が始まる。
- (5) 石灰石添加量が増えると軟化温度が低下する傾向が見られる。その場合に, 石灰石と鉱石との反応は鉱石中の点欠陥濃度に依存し, 点欠陥が多い低 MgO・高 Fe 鉱石は点欠陥が少ない高 MgO・低 Fe 鉱石よりも低温側から反応する。この理由は, 点欠陥が拡散を促進するためである。

- (6) 遊離シリカの同化反応は点欠陥を多く含む低 MgO・高 Fe 型鉍石と約 1250 ，点欠陥が少ない高 MgO・低 Fe 型鉍石とは 1300 付近から始まる。
- (7) 鉍石の泥部(微粉部，-0.25mm)は MgO が低くて，FeO，Al₂O₃が高い。そのために，低温側から液相が発生し易く，軟化を促進する。
- (8) 荷重軟化温度は石灰石添加量を増やすと低下し，反対に炭材を増やすと FeO の還元が進むために上昇する。

参考文献

- 1) F. Johannsen: Stahl und Eisen, 34 (1934), p.969.
- 2) T. Watanabe, S. Ono, H. Arai and T. Matsumori: Int. J. Miner. Proc., 19 (1987), p.173.
- 3) H. Arakawa: Tetsu-to-Hagané, 52 (1966), p.10.
- 4) A. Chatterjee and B. D. Pandey: Ironmaking and Steelmaking. 8 (1981), p.250.
- 5) Detlev W.Schlebusch: Untersuchungen zur Ansatzbildung an der Feuerfesten Ausmauerung von Drehrohröfen zur Directreduktion von Eisenerzen, RWTH Aachen University, Aachen, (1978).
- 6) A. D. Dalvi, W. G. Bacon and R. C. Osborne: The Past and the Future of Nickel Laterites, Inco Limited, (2004), p.1.
- 7) Y. Shirane: J.MMIJ, 99 (1983), p.579.
- 8) T. Matsumori: J.MMIJ, 115 (1999), p.603.
- 9) Y. Shirane: J.MMIJ, 99 (1983), p.999.
- 10) M. S. Ghiorso: Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (1994), p.5489.
- 11) 松森 豊己：関西大学博士論文(2001).

第4章 ニッケル鉱石の還元とメタルの成長

1. 緒言

超塩基性岩の風化によって生成し、蛇紋岩を主成分とするサブロライト Ni 鉱石(以後、Ni 鉱石と略す)の乾式製錬は一般的には Elkem 法で行われている。それは電気炉で熔融製錬(約 1600)を行うので、Ni 収率は高く約 96%程度にもなる。一方、クルップレン法を改良した“Nippon Yakin Oheyama Process,”¹⁾ではロータリーキルンを使い、製錬温度 1400 程度で、半熔融製錬を行い、続いて、焼成したクリンカーを破碎し易くするために流水中に落下して急冷する。更に、選別工程で破碎して、比重、磁力選鉱を行い、スラグと metal (luppe, 粒状のフェロニッケル; Fe : Ni 75 ~ 80 : 25 ~ 20%, 平均粒度 1mm , 粒度 約 0.1mm)に分離する。その場合、粉碎度はスラグの骨材としての規格の維持あるいは電力費低減のために制限される。そのために、クリンカーに含まれる微粒 metal(数 μm 以下)はスラグに混入して回収することができない。その結果、Elkem 法に比べて Ni 収率が低く、90%程度である。このようなことから、Ni 収率を向上させるためには、還元されてクリンカー中に散らばっている微粒メタルを成長させて粒径を大きくする必要があるのである。特に、最近では資源保護の立場から、入手できる Ni 鉱石の Ni 品位の低下は激しく、2%を切るものも現れている、そのために、Ni の回収が更に困難になっている。

Ni 鉱石の還元、metal 成長に関しては、多くの研究が行われている。例えば、還元に関しては Shirane²⁻⁴⁾が行い、(Mg,Ni) olivine 中の Ni の還元は MgO 量に依存していると報告している。更に metal 成長に関しては、クルップレン法の開発者である Johannsen⁵⁾は、次のような推測を行っている;1) ロータリーキルンの luppe 帯でキルンの回転によって、原料中の metal がガス相と接触すると Fe が再酸化され、その酸化熱によって metal が溶けて互いに合体して成長する。2) Ni 鉱石の製錬においては Fe が Ni の collector として働いて metal を成長させる。これに関しては、Elkem 法でも Ni 収率を上げるためには Fe 収率⁶⁾を上げる必要があると言われている。更に、Matsumori¹⁾は、S で覆われた微粒メタルの表面層の融点が低下することによって、合体して成長すると提案している。しかし、Ni-鉱石は多くの鉱物が混合したものであり、更にロータリーキルンの炉内反応が非常に複雑である。そのために、これらの技術的な課題は未だに、未解決のまま残されている。一方、最近になって、Kobayashi⁷⁻⁹⁾と Tsuji¹⁰⁾は還元メタルの合体を促進する液相の挙動について、鉱物学的に調査し、風化作用によって鉱石中に発生した点欠陥、CaO、Al₂O₃、塩基度(MgO/SiO₂)が非常に大きな影響を与えることを見出した。しかしながら、Ni-鉱石

の還元とメタル成長の挙動については、依然として、十分に解明されていない。そこで、数 10 μm 以下の微粒メタルに焦点を当てて、還元実験と SEM-EDS 分析によってその解明を試みた。

2. 実験方法

2-1. キルン炉内サンプリング

先ず、ロータリーキルンにおける Ni 鉱石の還元状況を知るために、Fig. 4-1 に示すロータリーキルンが休転して、約 3 日後、冷温状態になってから炉内に入り、5 ~ 10m 毎に 20 ~ 30kg の炉内試料をサンプリングした。採取試料を粉碎し、スラグとメタルに分離して化学分析を行った。キルンに装入された原料の分析値を Table 4-1 に示した。

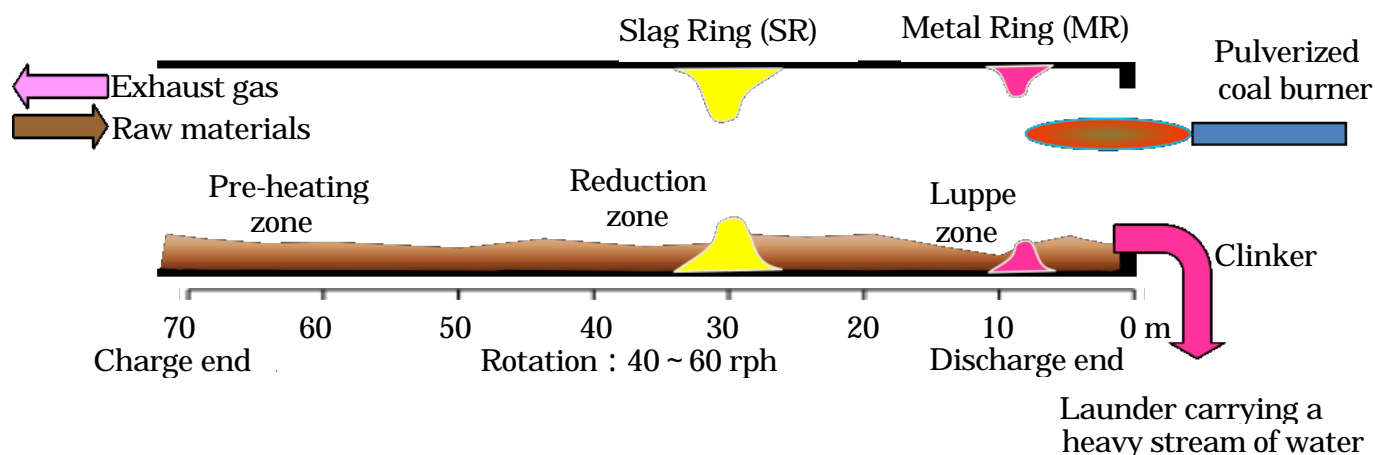


Fig. 4-1. Simplified schematic illustration of actual rotary kiln (72mL × 3.6m).

Table 4-1. Chemical analysis values of ores and raw materials (mass%).

Ore	C	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO
Charge*	8.98	40.43	10.78	1.82	2.21	3.60	20.06
NC	-	44.36	9.05	0.41	2.45	0.08	26.68
A	-	40.58	14.67	1.57	2.07	0.14	20.98
B	-	39.53	9.84	0.49	2.29	0.12	30.08

*in actual rotary kiln

2-2. 試験キルンでの焼成実験

操業中のロータリーキルンから焼成原料を直接、サンプリングすることができない。そこで、Table 4-1 に示した Ore-NC に無煙炭(4A₀, A₀: 鉱石中の Ni, Fe を還元するために

必要な理論炭材量；無煙炭 約 180kg/t，LPG 燃焼ガス中の CO₂ による C の消耗を考慮) と石灰石(80kg/t)をブレンドしてブリケット(枕型 30 × 25 × 15mm)を約 700kg(dry)作製して Fig. 4-2, Table 4-2 に示すバッチ式の試験キルンでシミュレーション実験(空気比 = 1.0，LPG = 30m³/h，キルン回転数 = 20rph)を行った。LPG に対する燃焼空気量を自動コントロールし，排ガス中の酸素濃度が 0% になるようにダンパー開度を手動操作して焼成した。炉内原料が軟化溶融した時点で休転した。実験操業時間は約 7hr であった。炉内試料のサンプリングについては，0.5 ~ 1hr 毎に試験キルンの回転を止めて，200mm のサンプリング孔から焼成試料(2 ~ 3kg)を採取して，水中に急冷した。試料を乾燥後，粉碎してスラグとメタルに分離して，化学分析を行った。

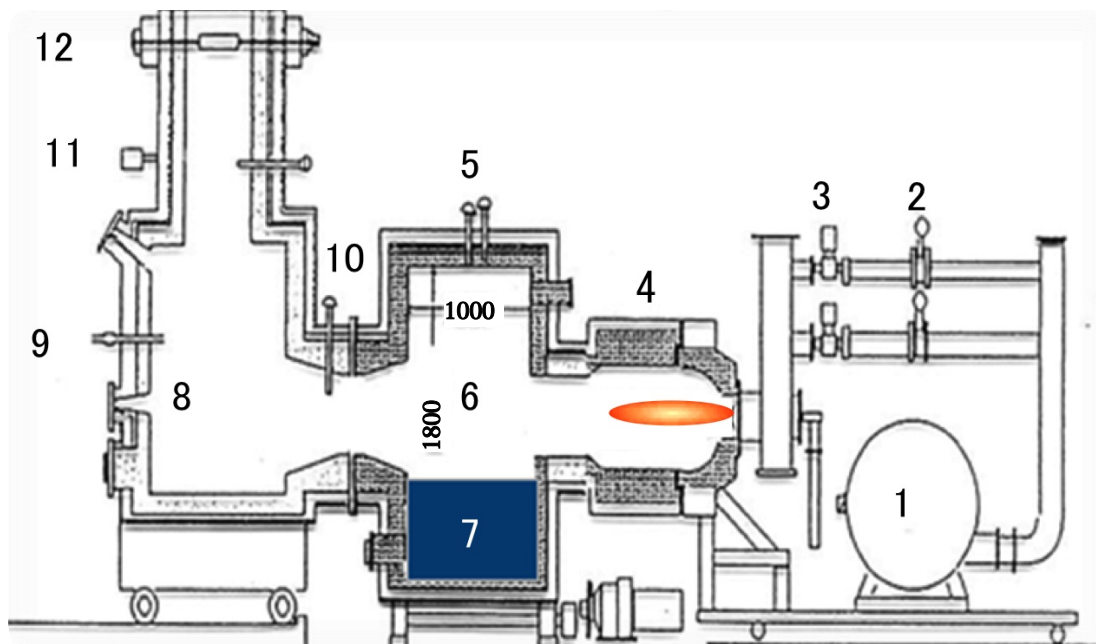


Fig. 4-2. Experimental kiln (1.0mL × inside diameter 1.8m × outside diameter 2.2m)

Table 4-2. Schematic diagram and details of the experimental kiln (1.0mL × inside diameter 1.8m × outside diameter 2.2m).

1	Blower	Briquette charge : 500 ~ 750 dry-kg Calcination temperature : max 1500 LPG : max 40Nm ³ /h (23,000kcal/Nm ³) Refractory lining : Al ₂ O ₃ base Air ratio=1.0
2	Air flow-meter	
3	Control valve	
4	Combustion chamber	
5	Thermocouple	
6	Batch-type rotary kiln, rotation: 20rph	

7	Raw materials	
8	Exhaust hood	
9	Gas sampling tube	
10	Thermo-couple for exhaust gas	
11	Differential pressure meter	
12	Exhaust gas damper	

2-3. 急冷落下炉実験¹¹⁾

更に、温度と還元率の関係を正確に測定して、試験キルン実験を補足するために、急冷落下炉(NIKKATO CORPORATION)実験を行い、次の手順でSEM-EDS分析(SHIMAZU SSX-550)を行った：1) Table 4-1 に示した Ore-A, B に無煙炭(1.2A₀)と石灰石(50kg/t)を添加して約 10g のペレット(15mm × 15mmH)を加圧成型した、2) Ar ガスを流しながら焼成して、水中に急冷した、3) 乾燥後、樹脂に埋め込んで研磨し、金蒸着を行った。残りの試料を-44 μm に粉砕して、化学分析を行った。

3. 実験結果

3-1. キルン炉内サンプリング

Fig. 4-3, 4-4, Table 4-3 にロータリーキルン内の Ni, Fe の還元率、スラグ残 C と Fe の還元挙動の推移を示した。原料排出端から 40m(原料温度 1000)付近から還元率が上昇し始めている。25m からは Ni の増加勾配は小さく、Fe のそれは停滞している。つまり、還元率が停滞領域に入っている。しかし、15m からは残 C がほとんど無いにも関わらず、Ni, Fe 還元率ともに急勾配で上昇している。同時に、クリンカー中のメタル(+0.105mm%)が急速に増加している。これは、この領域では還元が起こった訳ではなく、プロメタで検出できる粒径まで還元微粒メタルが成長して見かけの還元率が平衡値に近づいていることを表している。

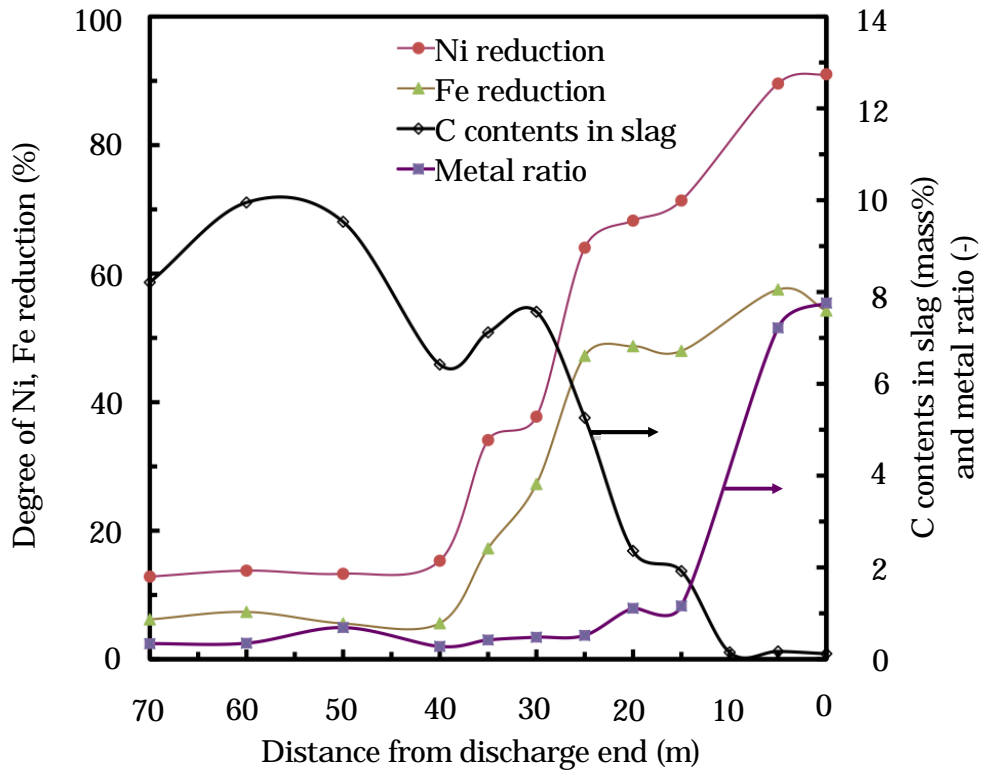


Fig. 4-3. Degree of Ni and Fe reduction, C contents in the slag and metal ratio of the raw materials in the actual rotary kiln.

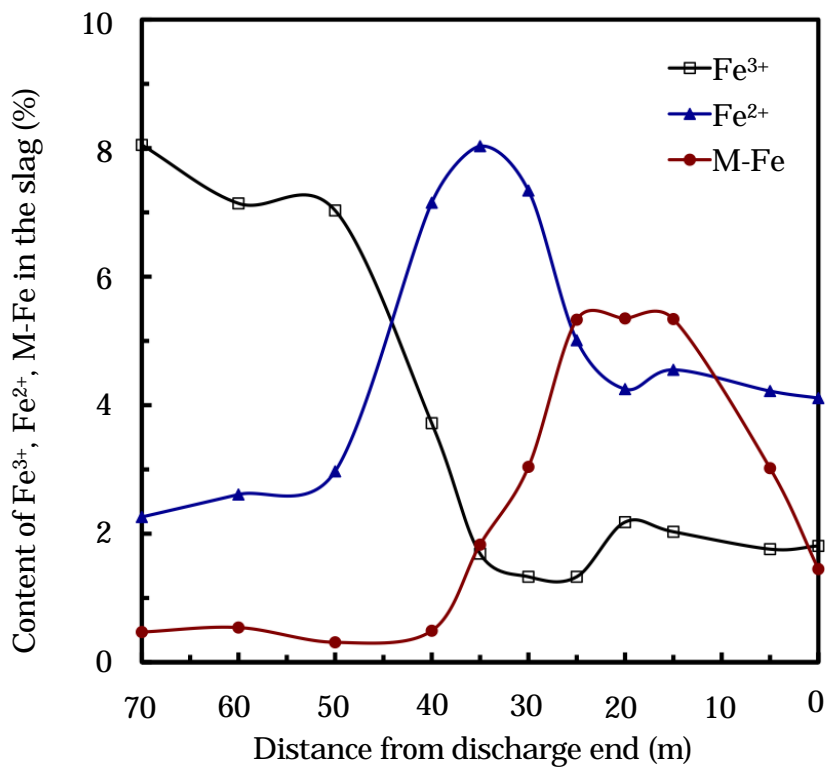


Fig. 4-4. Chemical analysis of M-Fe, Fe²⁺ and Fe³⁺ of the raw materials in the actual rotary kiln.

Table 4-3. Chemical analysis values of the raw materials in the actual kiln (mass%).

Distance (m)	Slag							Metal		Weight ratio of metal/slag	Degree of reduction(%)	
	C	T-Ni	M-Ni	T-Fe	Fe ³⁺	Fe ²⁺	M-Fe	Ni	Fe		Ni	Fe
0	0.12	0.92	0.60	7.37	1.81	4.11	1.45	32.2	67.8	7.76	91.0	54.3
5	0.17	1.45	1.03	9.00	1.76	4.22	3.02	33.7	66.3	7.22	89.6	57.5
15	1.92	2.26	1.55	11.92	2.03	4.55	5.34	23.3	76.7	1.16	71.4	48.0
20	2.36	2.21	1.45	11.78	2.18	4.25	5.35	19.5	80.5	1.11	68.3	48.7
25	5.26	2.32	1.45	11.67	1.33	5.01	5.33	22.5	77.5	0.52	64.0	47.2
30	7.57	2.33	0.84	11.71	1.33	7.34	3.04	23.3	76.7	0.48	37.8	27.3
35	7.12	2.33	0.74	11.55	1.69	8.03	1.83	29.6	70.4	0.42	34.1	17.3
40	6.42	2.34	0.32	11.36	3.72	7.15	0.49	22.7	77.3	0.28	15.3	5.6
50	9.53	2.15	0.20	10.31	7.03	2.97	0.31	26.1	73.9	0.69	13.3	5.6
60	9.95	2.12	0.24	10.29	7.14	2.61	0.54	20.5	79.5	0.35	13.8	7.4
70	8.21	2.21	0.23	10.78	8.05	2.26	0.47	22.9	77.1	0.34	12.9	6.2

ここで、70m 付近(装入端)に金属 Ni, Fe が存在するのは、選別工程で発生した片刃 (MC : Magnet Concentrate)をキルンに戻しているためである。15m ~ 排出端の間で、微粒メタルがスラグから分離して成長するために、スラグ中の M-Fe が急速に減少していること、更に、炉冷中に再酸化されたために、スラグに Fe³⁺が約 2%も含まれていることが Fig. 4-4 から分かる。

3-2. 試験キルンでの焼成実験

Fig. 4-5 ,4-6 に示すように、4hr (原料温度 1120) ~ 5hr (原料温度 1200) の間に、残炭が 8 ~ 10%も存在するにもかかわらず、Ni, Fe 還元率が落込領域に入っている。続いて、5hr 付近から還元率が上昇するが、実験が終了に近づくと炭材が消耗されて、残炭が少なくなるために、サンプリング時に Ni, Fe が再酸化されている。Table 4-4 に化学分析結果を示した。

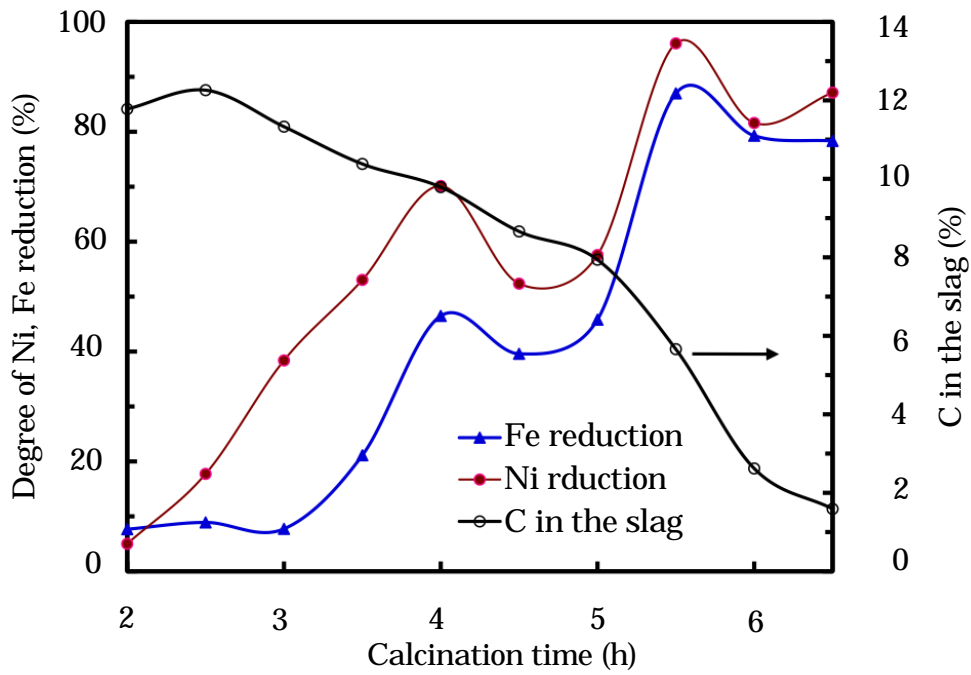


Fig. 4-5. Degree of Ni and Fe reduction of the quenched sample in the experimental kiln.

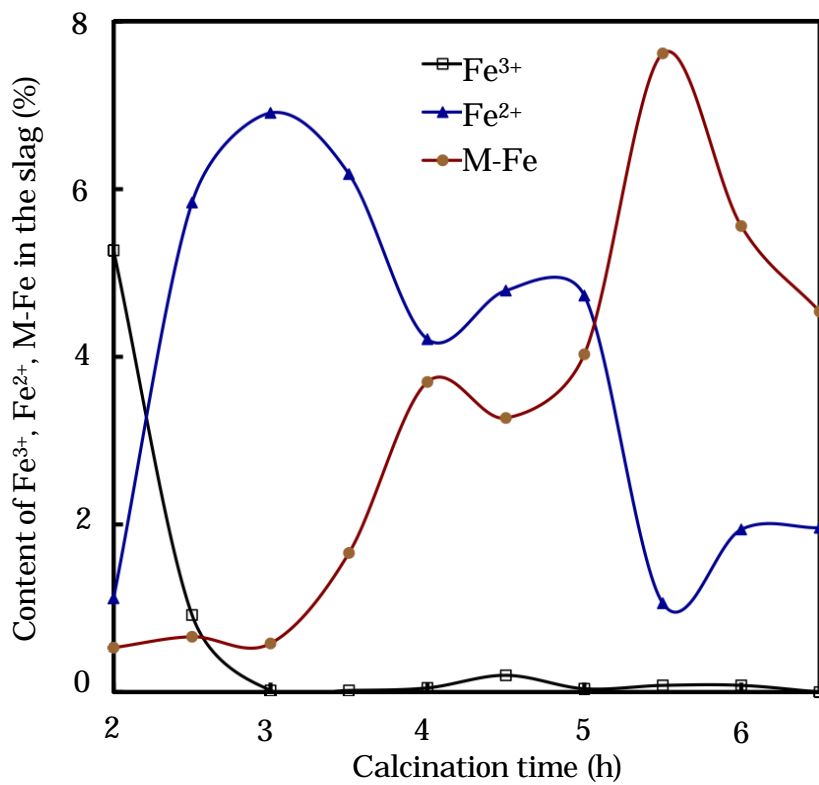


Fig. 4-6. Chemical analysis of M-Fe, Fe²⁺ and Fe³⁺ of the quenched sample in the experimental kiln.

Table 4-4. Chemical analysis values of the raw materials in the experimental kiln (mass%).

Time (h)	Slag (mass%)							Metal (mass%)			Weight ratio		Reduction degree (%)	
	C	T-Fe	M-Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	T-Ni	M-Ni	C	Fe	Ni	Slag	Metal	Fe	Ni
2.0	11.78	6.92	0.53	1.12	5.27	2.00	0.10				1.00	0.00	7.7	5.0
2.5	12.26	7.42	0.66	5.84	0.92	2.14	0.38				1.00	0.00	8.9	17.7
3.0	11.33	7.51	0.58	6.91	0.02	2.19	0.84				1.00	0.00	7.7	38.4
3.5	10.38	7.86	1.66	6.18	0.02	2.26	1.20				1.00	0.00	21.1	53.0
4.0	9.79	7.96	3.70	4.21	0.05	2.30	1.61				1.00	0.00	46.5	70.1
4.5	8.66	8.26	3.27	4.79	0.20	2.47	1.29				1.00	0.00	39.6	52.4
5.0	7.94	8.80	4.03	4.73	0.04	2.55	1.47				1.00	0.00	45.8	57.6
5.5	5.66	8.76	7.62	1.06	0.08	2.45	2.36				1.00	0.00	87.0	96.1
6.0	2.62	7.58	5.56	1.94	0.08	2.09	1.60	2.02	72.37	19.24	0.97	0.03	79.3	81.6
6.5	1.59	6.50	4.54	1.96	0.00	1.67	1.36	2.08	72.37	20.00	0.97	0.03	78.3	87.1

3-3. 急冷落下炉実験

温度を変えて鉍石 A ペレットを焼成した時の Ni, Fe 還元率と Fe の還元挙動を Fig. 4-7, 4-8, 化学分析結果を Table 4-5 に示した。Fe₂O₃ から FeO への反応は約 600 から始まって約 900 で完了している, 続いて FeO から Fe への反応が始まり, 1000 付近から Fe 還元率が急速に上昇する。一方, Ni も Fe と同様に, 約 900 付近から NiO から Ni への反応が起こり, 1000 で約 70%まで, 急速に還元される。このように, Ni は Fe に比べて被還元性が良いことが分かる。1000 を越えると試験キルン実験と同様に, 還元率が見かけ上, 低下して落込領域に入る。しかし, 実機キルンのような 1300 以上での再酸化は見られないが, 残炭がほとんど無いにも関わらず, 還元率が上昇している。これは実機キルンの炉内試料で見られた現象とほぼ同じものと考えられる。

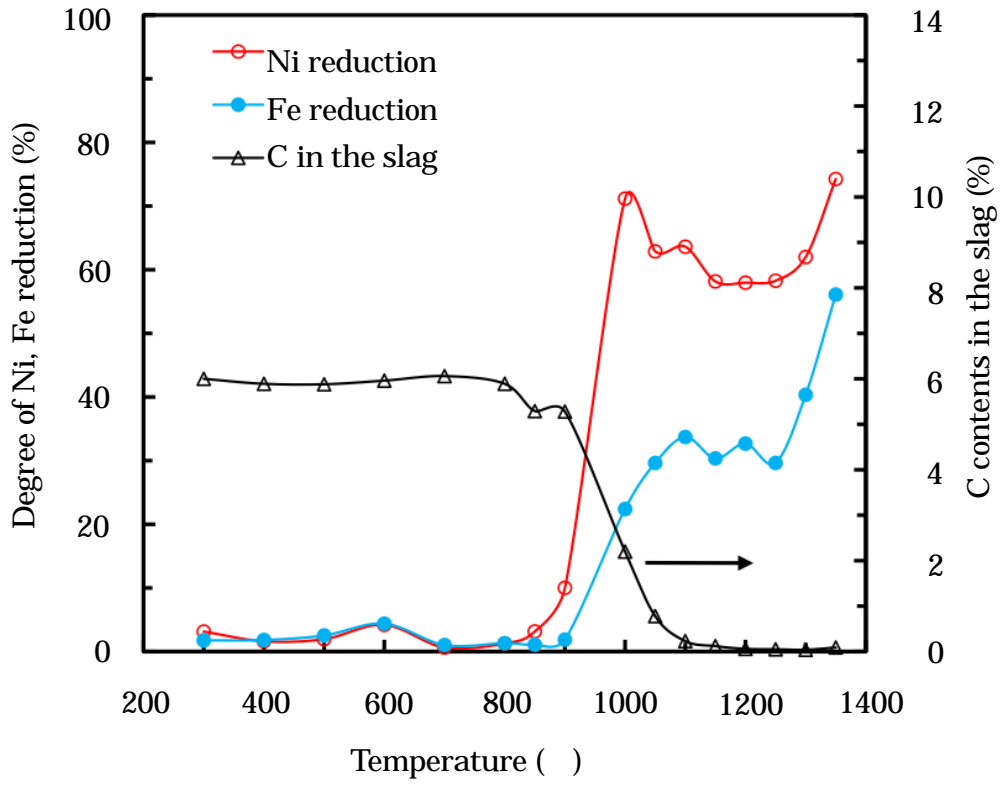


Fig. 4-7. Degree of Ni, Fe reduction and C contents of the water quenched sample in the water quenching experiment in Ore-A (1.2A₀).

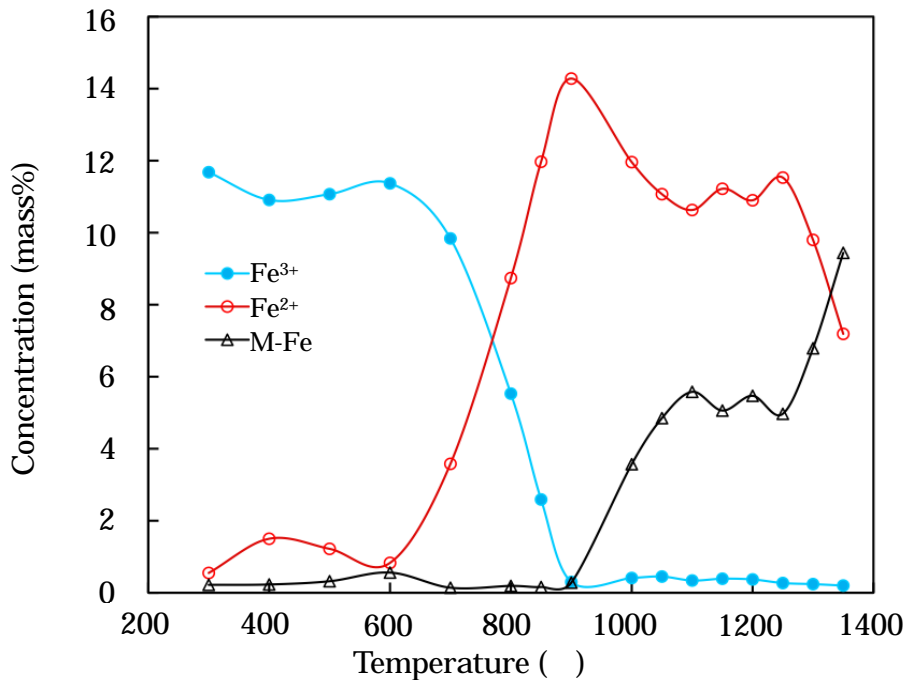


Fig. 4-8. Chemical analysis of the water quenched sample in the water quenching experiment in Ore-A (1.2A₀).

Table 4-5. Chemical analysis values of quenched sample in the water quenching experiment (mass%).

Temperature ()	Chemical analysis							Reduction	
	C	T-Fe	M-Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	T-Ni	M-Ni	Fe	Ni
300	6.00	12.45	0.22	0.55	11.68	1.463	0.046	1.8	3.1
400	5.89	12.64	0.23	1.50	10.91	1.789	0.029	1.8	1.6
500	5.88	12.61	0.32	1.22	11.07	1.793	0.035	2.5	2.0
600	5.96	12.76	0.56	0.83	11.37	1.815	0.076	4.4	4.2
700	6.06	13.56	0.14	3.58	9.84	1.920	0.012	1.0	0.6
800	5.89	14.46	0.19	8.74	5.53	2.037	0.026	1.3	1.3
850	5.29	14.72	0.16	11.97	2.59	2.087	0.066	1.1	3.2
900	5.28	14.86	0.28	14.28	0.30	2.097	0.210	1.9	10.0
1000	2.20	15.94	3.57	11.96	0.41	2.240	1.594	22.4	71.2
1050	0.78	16.37	4.85	11.07	0.45	2.303	1.448	29.6	62.9
1100	0.23	16.55	5.58	10.63	0.34	2.319	1.475	33.7	63.6
1150	0.12	16.67	5.06	11.22	0.39	2.340	1.361	30.4	58.2
1200	0.06	16.74	5.47	10.90	0.37	2.343	1.358	32.7	58.0
1250	0.05	16.77	4.97	11.53	0.27	2.353	1.371	29.6	58.3
1300	0.04	16.83	6.79	9.80	0.24	2.357	1.461	40.3	62.0
1350	0.09	16.83	9.44	7.19	0.20	2.345	1.741	56.1	74.2

4. 考察

4-1. Ni 鉱石の Ni・Fe 還元平衡値

試験キルンでの還元率の実測値が妥当かどうかを検証するために、熱力学ソフト MELTS¹²⁾を使い、酸素分圧を $P_{O_2}=10^{-10} \sim 10^{-13}$ atm、石灰石原単位を 50kg/t に固定して 1100~1400 での Ni・Fe 還元平衡値を計算した。ここで、このソフトでの酸化物の活量に関しては 純粋な固体を標準状態にし、液相については近似正則溶液を基準にしている。珪酸塩の中の Ni, Fe は陽イオン部の Mg を置換して存在し、Ni は 2.0~2.4%で大きく変化しない。そこで、Table 4-1 の低 MgO-高 FeO 鉱石 A に対して、還元に必要な影響を与える FeO, MgO 以外を一定に保って、モル比 Fe/(Mg+Fe)を 0.1~0.4 の範囲で、変化させて Ni, Fe 還元率を計算した。ただし、鉱石中の goethite (FeO・OH)の量は少ないので、Fe は珪酸塩に全量固溶していると仮定した。Fig. 4-9, 4-10 に示すように、珪酸塩の中の Ni の被還元性は Fe に比べて非常に良好である。しかし、Fe を上げると、陽イオン部の Ni/(Mg+Fe+Ni) 比が下り、NiO の活量が下がるので Ni 還元率が下がる傾向が見られる。鉱石 A に近い組成 Fe/(Mg+Fe)=0.3 での還元率は 1400 で Ni 96, Fe 68%であり、両

者とも平衡値よりも実測値の方が低い，特に Ni 還元率は低い。これは，Ni は優先還元されるが，鉱石中の Ni 品位が低いので非常に細かい高 Ni メタルを作り，分析が困難になるためである。

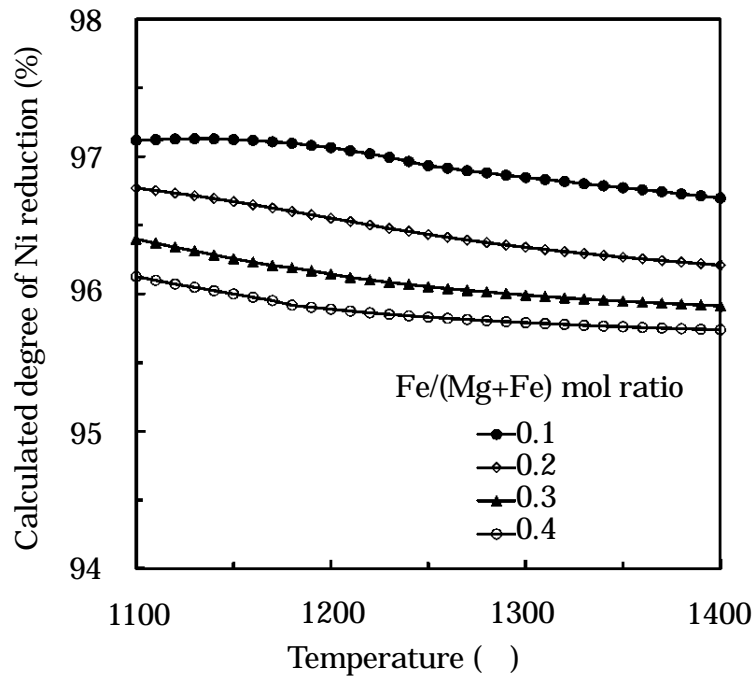


Fig. 4-9. Relation the degree of Ni reduction and molar ratio of Fe/(Mg+Fe), temperature.

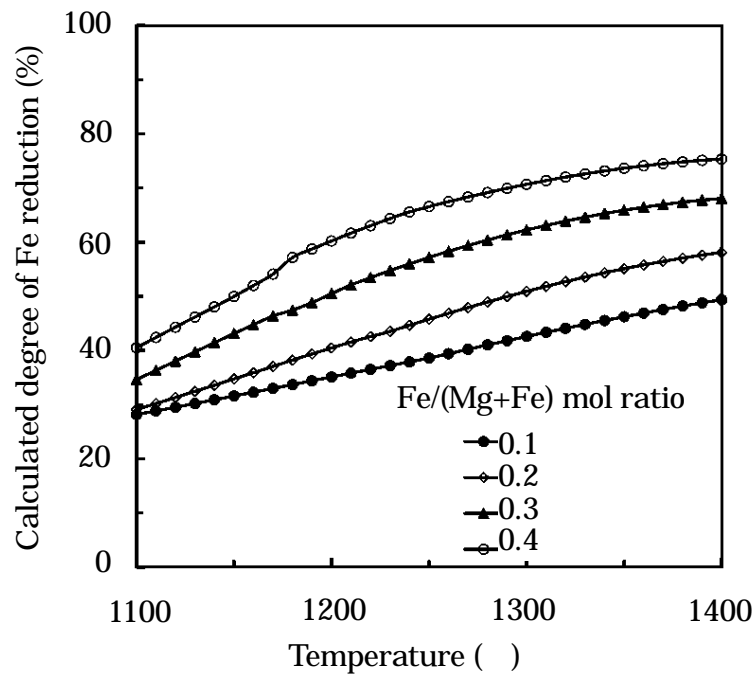
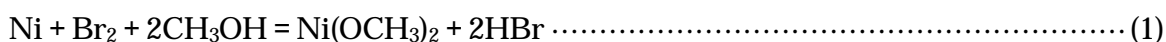


Fig. 4-10. Relation the degree of Fe reduction and molar ratio of Fe/(Mg+Fe), temperature.

4-2. Ni・Fe 還元率の平衡値と実測値との差異

4-2-1. プロメタ法による Ni・Fe の分析

次に、両者の差異が化学分析方法にあるのではないかと考えて、プロメタ法について調査した。確かに、プロメタ法はスラグと分離しているメタルを効率よく(1)式に従って抽出することができるが、珪酸塩に閉じ込められているメタルとの反応は悪い。



そこで、プロメタ溶液を濾過した残渣を顕微鏡観察すると、Fig. 4-11 から分かるように、抽出できなかった約 2 μm 以下のメタルが残っている。やはり、微細な還元メタルが珪酸塩の中に閉じ込められて、還元率が平衡値よりも低目に出ている可能性がある。これに関して、岡島¹³⁾は 1000 で焼成した Ni 還元鉱の(Mg,Ni) olivine 中に約 0.6 μm の金属 Ni 粒子が閉じ込められているのを EPMA で観察している。そして、そのために、Ni 還元率が低下したのではないかと報告している。

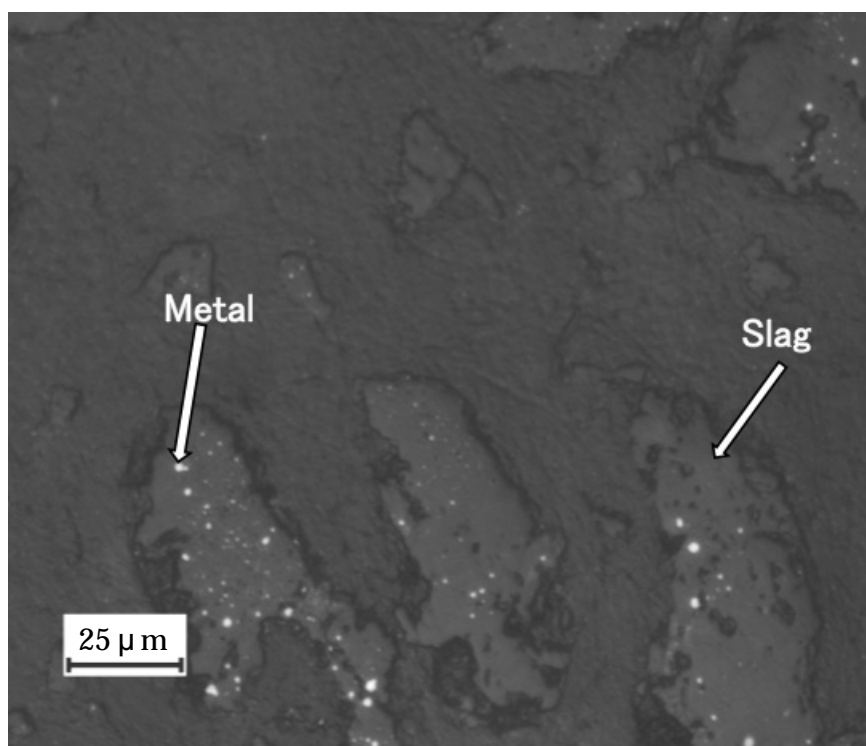


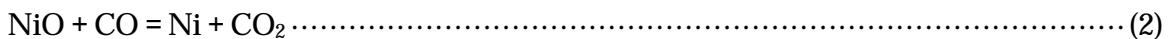
Fig. 4-11. Observation by an optical microscope of residual prepared by the filtration bromine methyl alcoholic solution.

4-2-2. 試験キルン実験での差異

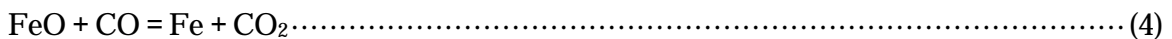
Fig. 4-5 における Ni, Fe 還元率の落込現象は、珪酸塩に閉じ込められた微細なメタリック Ni, Fe をプロメタ分析では抽出できないためだと考えられる。還元微粒メタルは 1100 ~ 1200 の高温状態では珪酸塩の結晶内に散らばっている。この状態で急冷すると、微粒メタルは結晶内に包含されるために、プロメタで十分に検出することができない。しかしながら、焼成時間が 5hr を越えると、液相が発生して、微粒メタルが液相を介してプロメタで検出できる程度まで成長するために、還元率が平衡値に近づく。しかし、実験が終了する間際になると、炭材が消費されて残炭が減少するために再酸化が起こって、還元率が低下する。

4-2-3. 急冷落下炉実験での差異 (還元平衡図)

蛇紋岩が約 600 から脱水して約 900 ~ 1000 で再結晶する迄の amorphous 状態では、被還元性が良い状態にあると言われている²⁻⁴⁾。Fig. 4-7 に示すように、Ni, Fe 還元率は 900, 1000 から急上昇している。特に Ni は Fe よりも被還元性が良く、1000 で約 70% まで還元されている。これは、(2) ~ (5)式¹⁴⁾の自由エネルギー変化と Fig. 4-12, 4-13 の酸素ポテンシャル、還元平衡図から分かる。



$$G^0 = -37,850 - 11.69T \quad (\text{J.mol}^{-1}) \dots\dots\dots (3)$$



$$G^0 = -22,800 + 24.26T \quad (\text{J.mol}^{-1}) \dots\dots\dots (5)$$

しかしながら、Ni, Fe はそれぞれ約 1000, 1100 から落込領域に入る。これは、残 C が約 2 %も残存していることから、再酸化ではなく、再結晶によって発生した珪酸塩の中に還元微粒メタルが包含されて、プロメタ溶液による抽出が困難になったためであると考えられる。ここで、Ni が Fe よりも、低温側から落込領域に入るのは次のような理由が考えられる：1) Fig. 4-7 に示すように 900 での還元率は Ni, Fe それぞれ 10.0, 1.9%であり、Ni が優先的に還元されていることから、還元の初期段階では、high-Ni および high-Fe の微粒メタルが生成する。；2) 鉱石の Ni, Fe 品位が 2.07, 14.67 mass%であるために、Ni の被還元性は高いが high-Ni メタル粒子径は小さく、反対に Fe の被還元性は低いが高-Fe メタル粒子径 Fe は大きい。Fig. 4-9, 4-10 の 1100 での平衡値 (Ni = 96.4, Fe = 34.6% at Fe/(Mg+Fe)=0.3) と実測値 (Ni=63.6, Fe=33.7%)を比較すると、Fe はほとんど

差はないが，Ni には大きな差があることも，この考え方で説明できる。

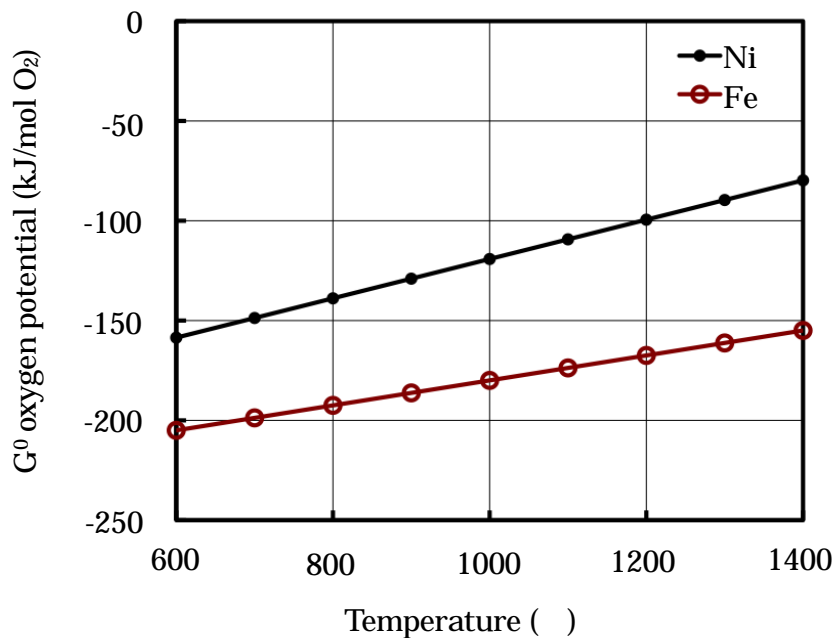


Fig. 4-12. Oxygen potential of NiO and FeO.

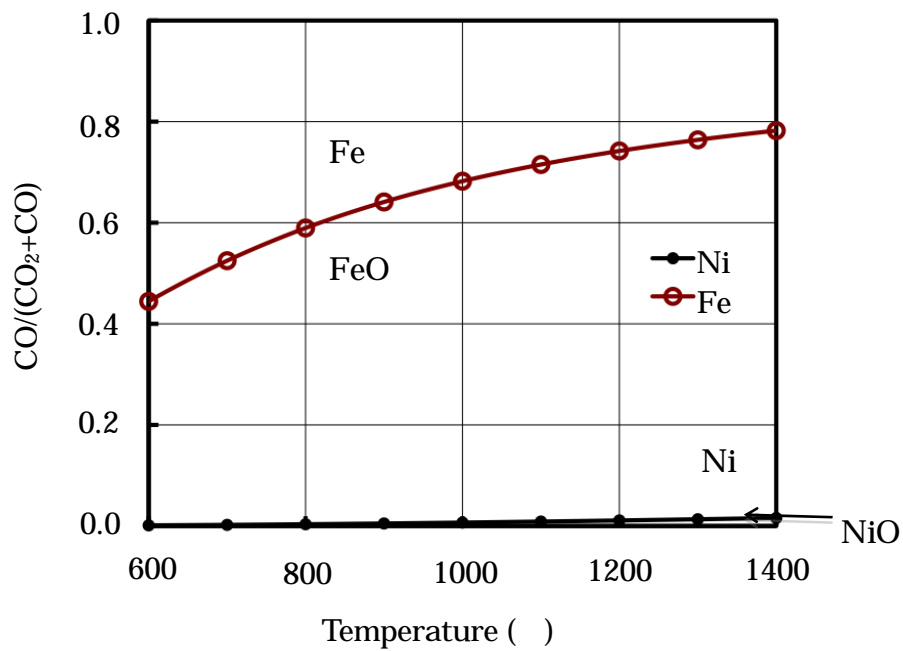
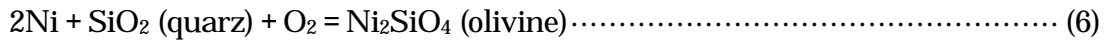


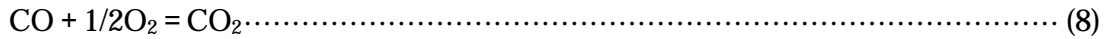
Fig. 4-13. Reduction equilibrium diagram of NiO and FeO.

次に， Ni_2SiO_4 と Fe_2SiO_4 との還元平衡図を(6)～(21)式から求めて，珪酸塩の中の Ni と Fe の被還元性を調査した。

Ni_2SiO_4

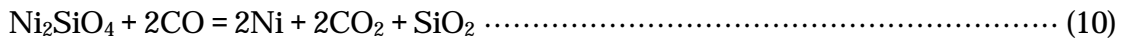


$G^0 = -516,690 + 362.97T - 22.297T \ln T \quad (\text{J.mol}^{-1}) \quad (960 < T < 1820 \text{ K})^{15)} \dots\dots (7)$



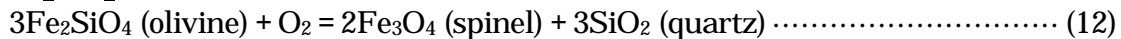
$G^0 = -282,400 + 86.81T \quad (\text{J.mol}^{-1})^{14)} \dots\dots\dots (9)$

から

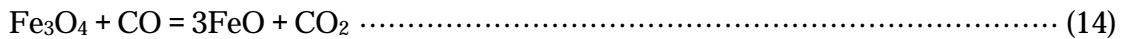


$G^0 = -48,110 - 189.35T + 22.297T \ln T \quad (\text{J.mol}^{-1}) \dots\dots\dots (11)$

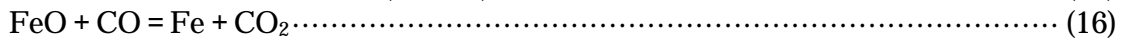
Fe_2SiO_4



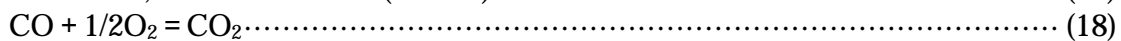
$G^0 = -471,750 + 160.06T \quad (\text{J.mol}^{-1})^{16)} \dots\dots\dots (13)$



$G^0 = 29,860 - 38.29T \quad (\text{J.mol}^{-1})^{14)} \dots\dots\dots (15)$

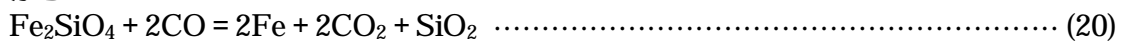


$G^0 = -22,800 + 24.26T \quad (\text{J.mol}^{-1})^{14)} \dots\dots\dots (17)$



$G^0 = -282,400 + 86.81T \dots\dots\dots (19)$

から



$G^0 = 5,320 + 18.47T \quad (\text{J.mol}^{-1}) \dots\dots\dots (21)$

Fig. 4-14 に示すように，珪酸塩においても，酸化物 NiO，FeO と同様に Ni は Fe に比べて被還元性が非常に良く，Fig. 4-4 (実機キルン)，Fig. 4-5 (試験キルン)，Fig. 4-7 (急冷落下炉) で Ni 還元率が Fe 還元率よりも高くなることを裏付けている。

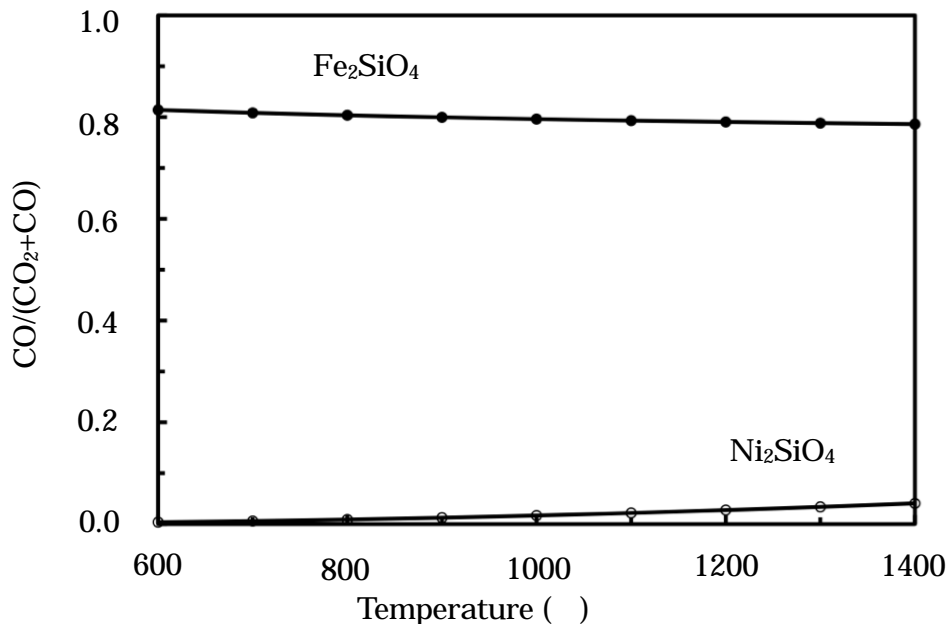


Fig. 4-14. Reduction equilibrium diagram of Ni_2SiO_4 and Fe_2SiO_4 .

4-2-4. 実機ロータリーキルンでの差異

Fig. 4-3 の炉内サンプリング結果には、試験キルン実験と急冷落下炉実験に存在する落込領域は見られず、停滞領域が見られる。これは、高温の珪酸塩に包含されていた微粒の金属 Ni, Fe がキルン休転後の冷却期間での珪酸塩の結晶化に伴い、分別結晶作用によって、珪酸塩からメタルが放出されてプロメタ溶液で抽出できる粒径まで成長したためであると考えられる。

4-3. SEM による還元メタルの発生過程の観察

4-3-1. 分別結晶作用による低 MgO-高 SiO₂・FeO・NiO silicate の発生

そこで、急冷落下炉実験でのメタルの発生過程を SEM で観察した。視野(1)では Fig. 4-15 に示すように 蛇紋岩の再結晶に伴って、右側の高 MgO 相から低 MgO-高 SiO₂・NiO・FeO 相が放出される。そして、MgO 濃度が下がり、FeO-SiO₂系の鉱物相に近づき、最終的に SiO₂が排出されて、点 1 に微粒メタルが析出する。そして Fig. 4-16 のマップライン分析に FeO/SiO₂の鋭いピークが現れる。尚、SEM 定量分析ではメタリック Ni, Fe と Ni²⁺, Fe²⁺の区別ができないので本実験では両者を合わせて NiO, FeO として表した。

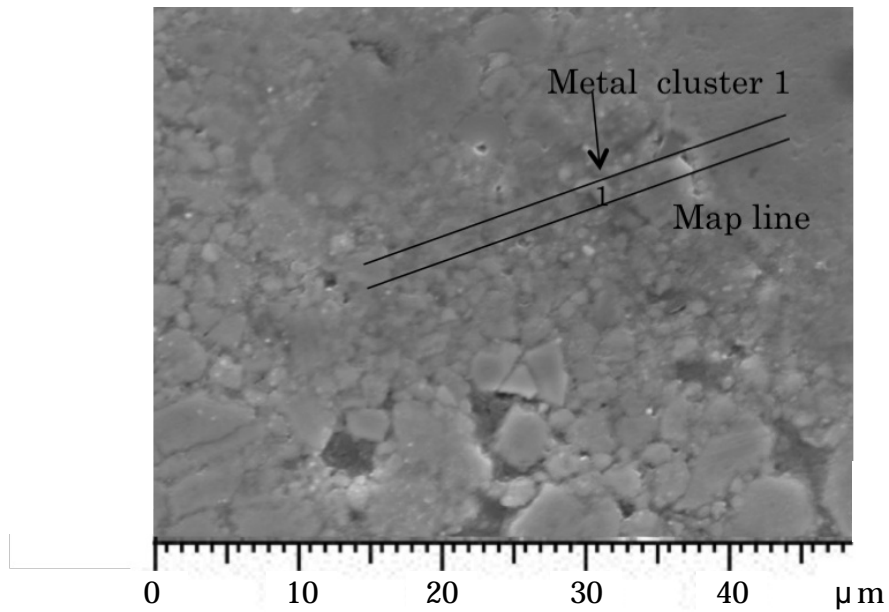


Fig. 4-15. SEM-image (field 1) of inter-diffusion of FeO, SiO₂ and MgO in low-MgO and high-FeO silicate in Ore-A at 1000 °C (1.2A₀).

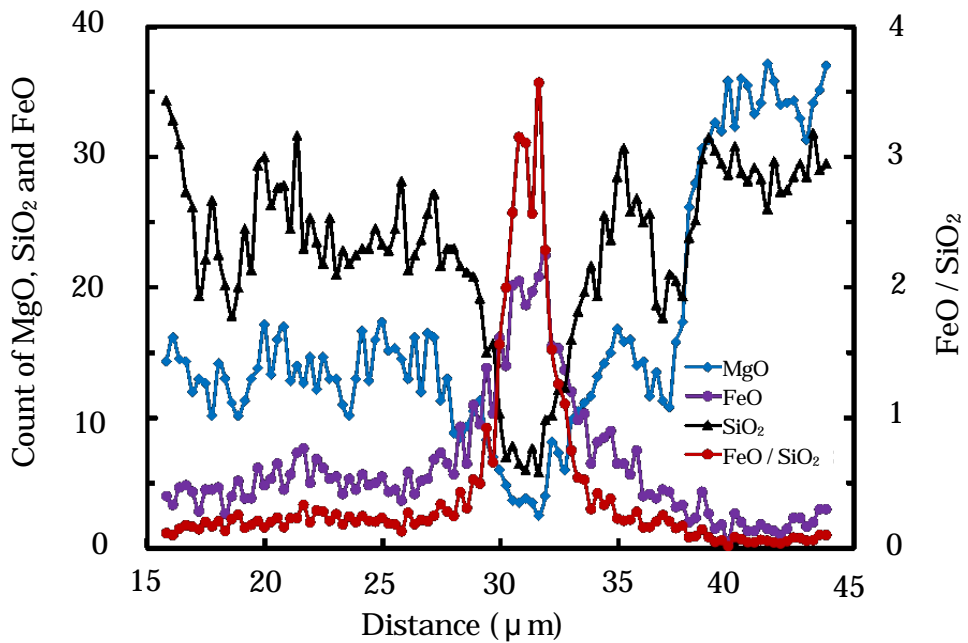


Fig. 4-16. Inter-diffusion (field 1) of FeO, SiO₂ and MgO in low-MgO and high-FeO silicate in Ore-A at 1000 °C (1.2A₀).

別視野(2)の SEM 像を Fig. 4-17 ,定量分析を Fig. 4-18 に示した。視野(1)と同様に , SiO_2 ,
 FeO が珪酸塩から放出され ,点 2 に MgO が低い FeO-SiO_2 系の鉱物相が発生する。更に ,
 SiO_2 が放出されて FeO が高くなり FeO/SiO_2 が急速に上昇する。

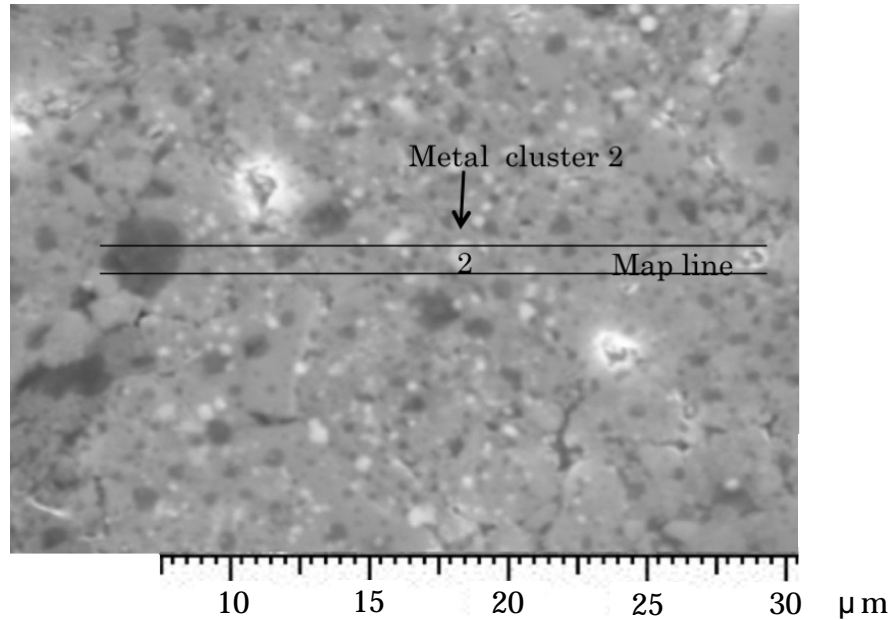


Fig. 4-17. SEM-image (field 2) of inter-diffusion of FeO , SiO_2 and MgO in low- MgO and high- FeO silicate in Ore-A at 1000 °C (1.2 A_0).

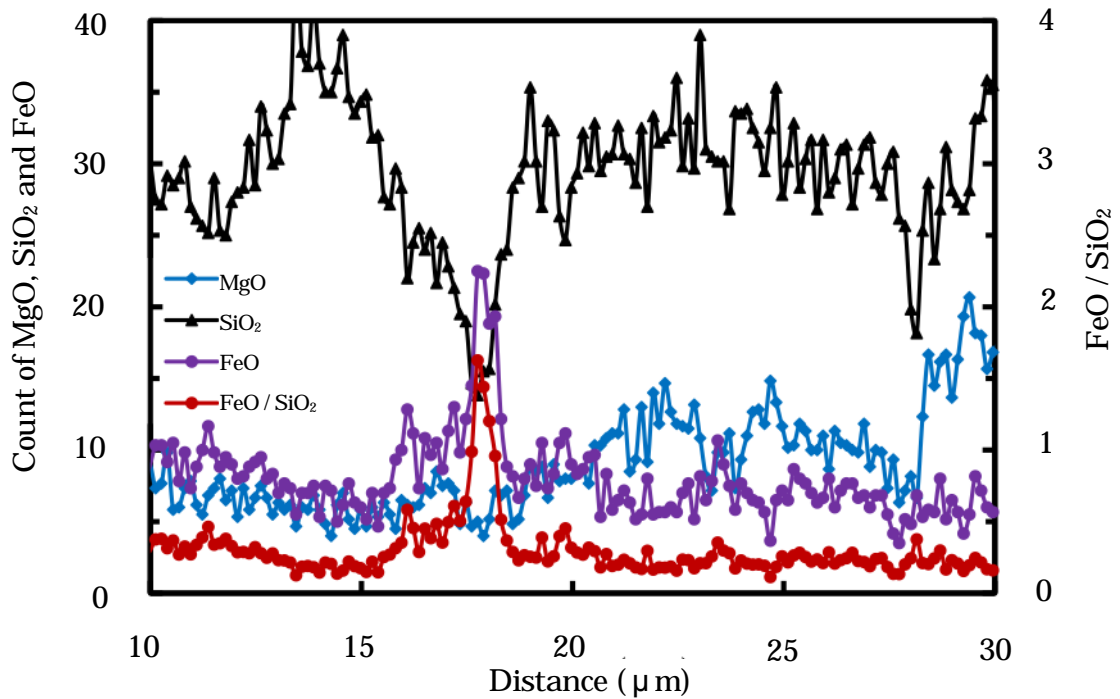


Fig. 4-18. Inter-diffusion (field 2) of FeO , SiO_2 and MgO in low- MgO and high- FeO silicate in Ore-A at 1000 °C (1.2 A_0).

4-3-2. 微粒メタルの発生状況と鉱石の化学組成との関係

低 MgO-高 FeO 型の鉱石 A における 1100 での微粒メタルの発生状況と化学組成を Fig. 4-19, 4-20 に示した。点 5, 6, 7, 8 の低 MgO・高 SiO₂・NiO・FeO 珪酸塩から分別結晶によって点 1, 2, 3, 4 へ NiO, FeO, SiO₂ が排出される。そして, NiO と FeO が還元されて, 低 Ni 品位(約 7%)の微粒メタルができる。

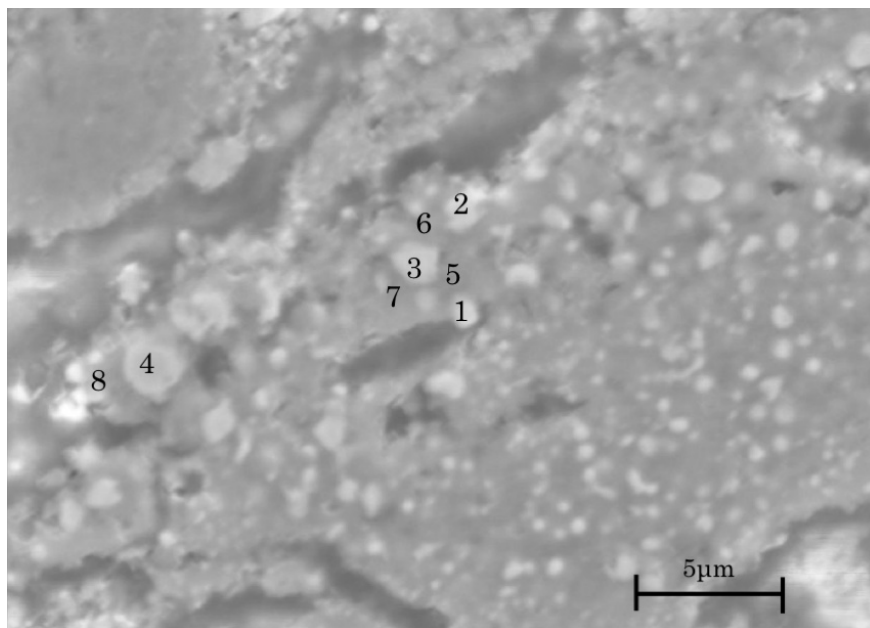


Fig. 4-19. SEM image of occurrence of fine metals at 1100 in Ore-A (1.2A₀).

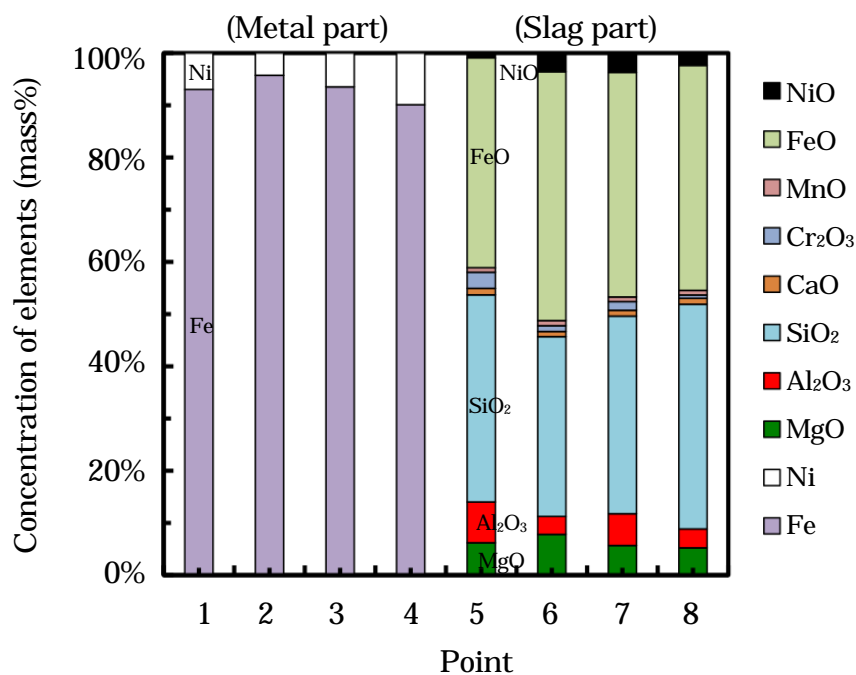


Fig. 4-20. Values of SEM quantitative analysis of slag and fine metals at 1100 in Ore-A (1.2A₀).

1200 でのメタルの発生状況と化学組成を Fig. 4-21 , 4-22 に示した。1100 に比べてメタル部の Ni 品位が高くなり , スラグ部の MgO 濃度が高くなっている。これは分別結晶により低 MgO・高 SiO₂・FeO 珪酸塩の NiO と FeO がメタル部へ移動したためである。

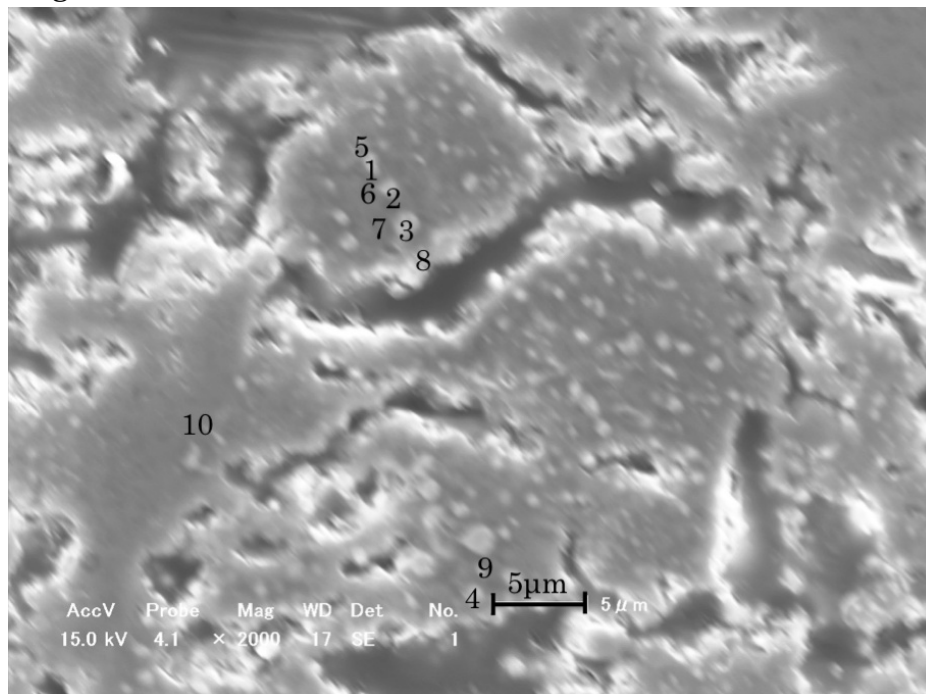


Fig. 4-21. SEM image of occurrence of fine metals at 1200 in Ore-A (1.2A₀).

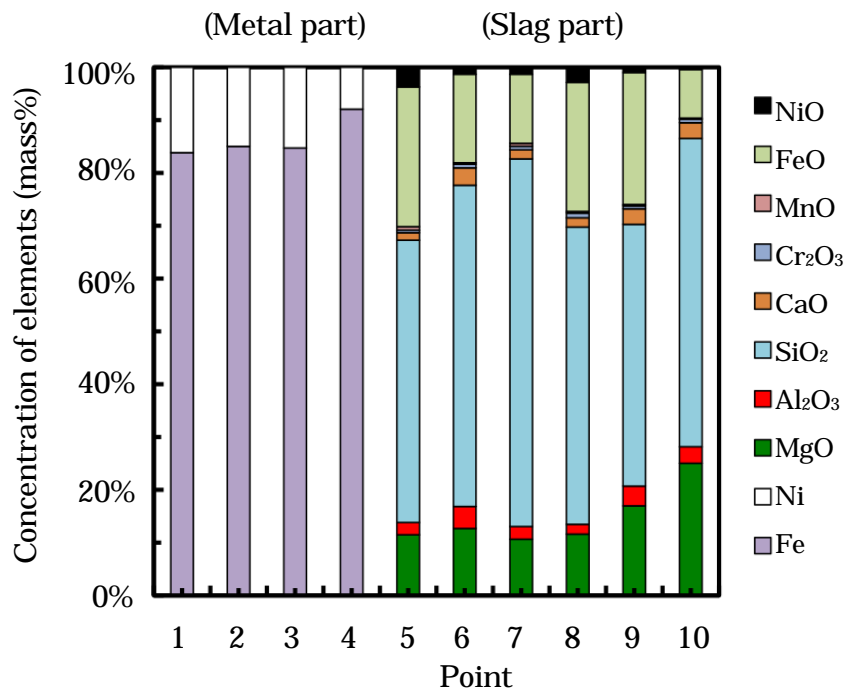


Fig. 4-22. Values of SEM quantitative analysis of slag and fine metals at 1200 in Ore-A (1.2A₀).

更に、1250 まで上がると、メタル発生状況と化学組成は Fig. 4-23, Fig. 4-24 のようになる。メタルの Ni 品位は 16~18% にまで上昇し 製品(luppe)に近い Ni 品位の ferro-nickel になっている。

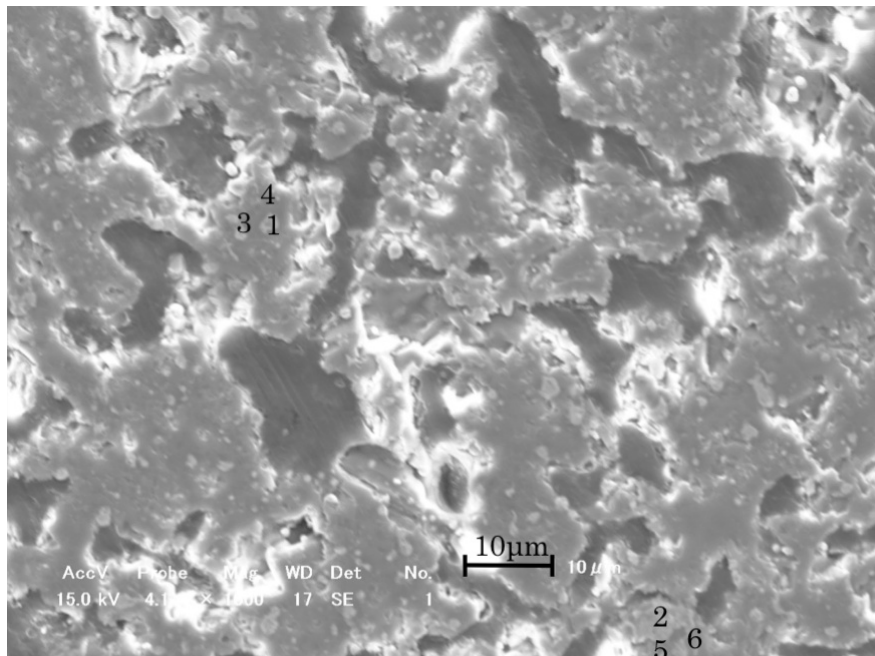


Fig. 4-23. SEM image of occurrence of fine metals at 1250 in Ore-A (1.2A₀).

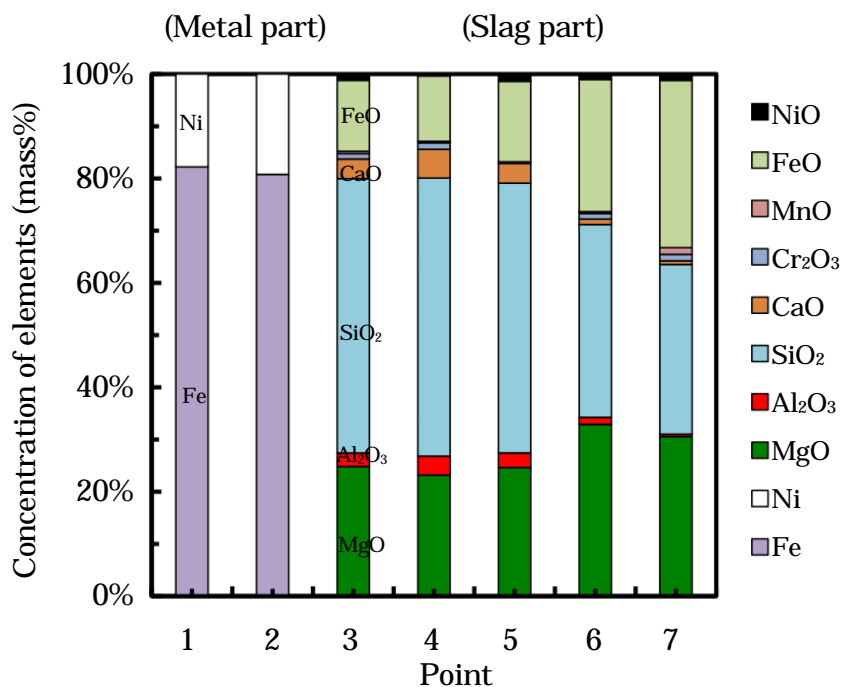


Fig. 4-24. Values of SEM quantitative analysis of slag and fine metals at 1250 in Ore-A (1.2A₀).

一方，高 MgO-低 FeO 型の Ore-B では Fig. 4-25 , 4-26 に示すように，蛇紋岩の再結晶に伴って高 NiO・FeO・SiO₂ 珪酸塩が残渣として排出され，分別結晶によって濃集して，1250 から低 Ni 品位(約 11%)の微粒メタルが発生し始める。しかしながら，点 3 に示すような高 MgO の珪酸塩が多いために被還元性と還元メタルの凝集が悪い。

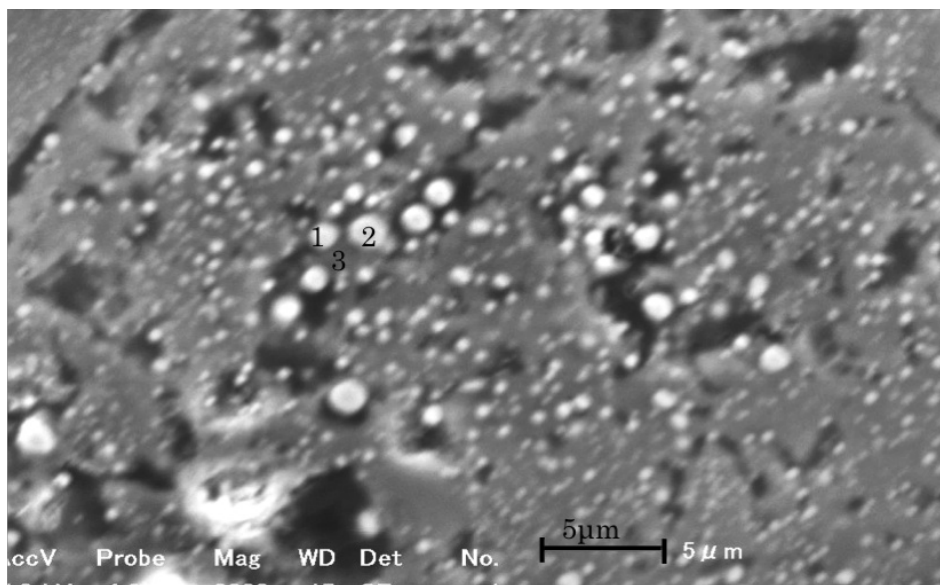


Fig. 4-25. SEM image of occurrence of fine metals at 1250 in Ore-B (1.2A₀).

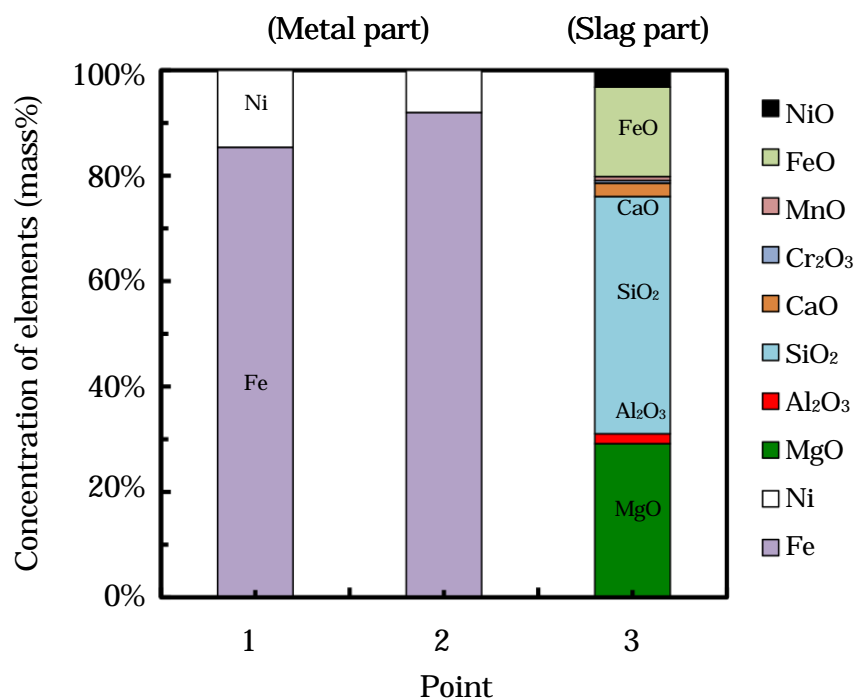


Fig. 4-26. Values of SEM quantitative analysis of slag and fine metals at 1250 in Ore-B (1.2A₀).

そのために、大きなメタルはほとんど結晶表面と空洞の近くだけにしか見られず、結晶内部には非常に細かいメタルしか見られない。更に、1300 まで上がっても、Fig. 4-27 に示したメタル発生状況を見ると、メタルの成長は非常に悪い。その原因としては、Fig. 4-28 に示したスラグ部の MgO の分析値が高いことから、点欠陥が少ないために Ni、Fe の移動が困難であることが考えられる。

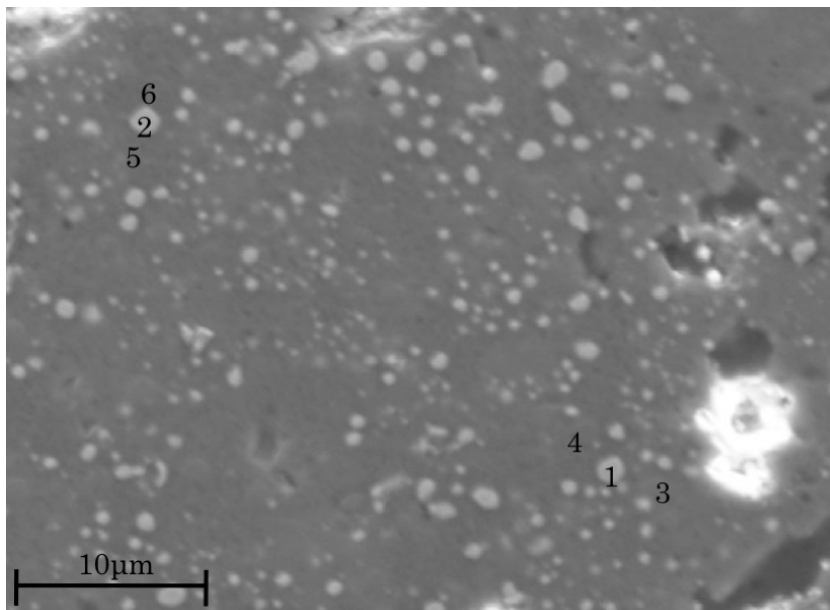


Fig. 4-27. SEM image of occurrence of fine metals at 1300 in Ore-B (1.2A₀).

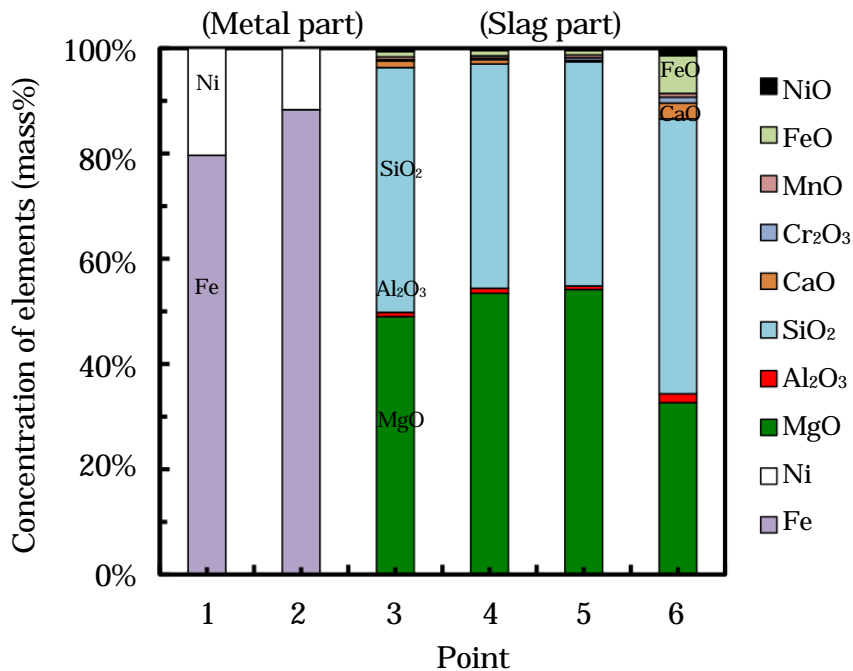


Fig. 4-28. Values of SEM quantitative analysis of slag and fine metals at 1300 in Ore-B (1.2A₀).

4-3. 微粒メタルの発生過程

したがって、上述したことから、Fig. 4-29 に示すように微粒メタルは、次の順序で生成すると考えることができる: 1) 非化学量論的な蛇紋岩の再結晶によって、放出された低 MgO-高 $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO} \cdot \text{NiO}$ 相が、更に、分別結晶を起こして擬-(Mg,Fe) olivine あるいは pyroxene ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)と夾雑物である高 $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO} \cdot \text{NiO}$ silicate とに分離する; 2) 高 $\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO} \cdot \text{NiO}$ silicate が濃集する; 3) Ni が優先還元されるために高 Ni 品位の微粒メタルと高 Fe 品位の微粒メタルが発生する; 4) 微粒メタルを包んでいる高 SiO_2 の珪酸塩が一次液相へ変化して、微粒メタルが凝集する; 5) 更に、一次液相に CaO と Al_2O_3 が溶け込んで二次液相を作る。そのために、融点が下がって高 Ni・Fe 品位の微粒メタルの合体と微粒メタルの凝集が促進される。

Process of formation of fine ferro-nickel metal particles

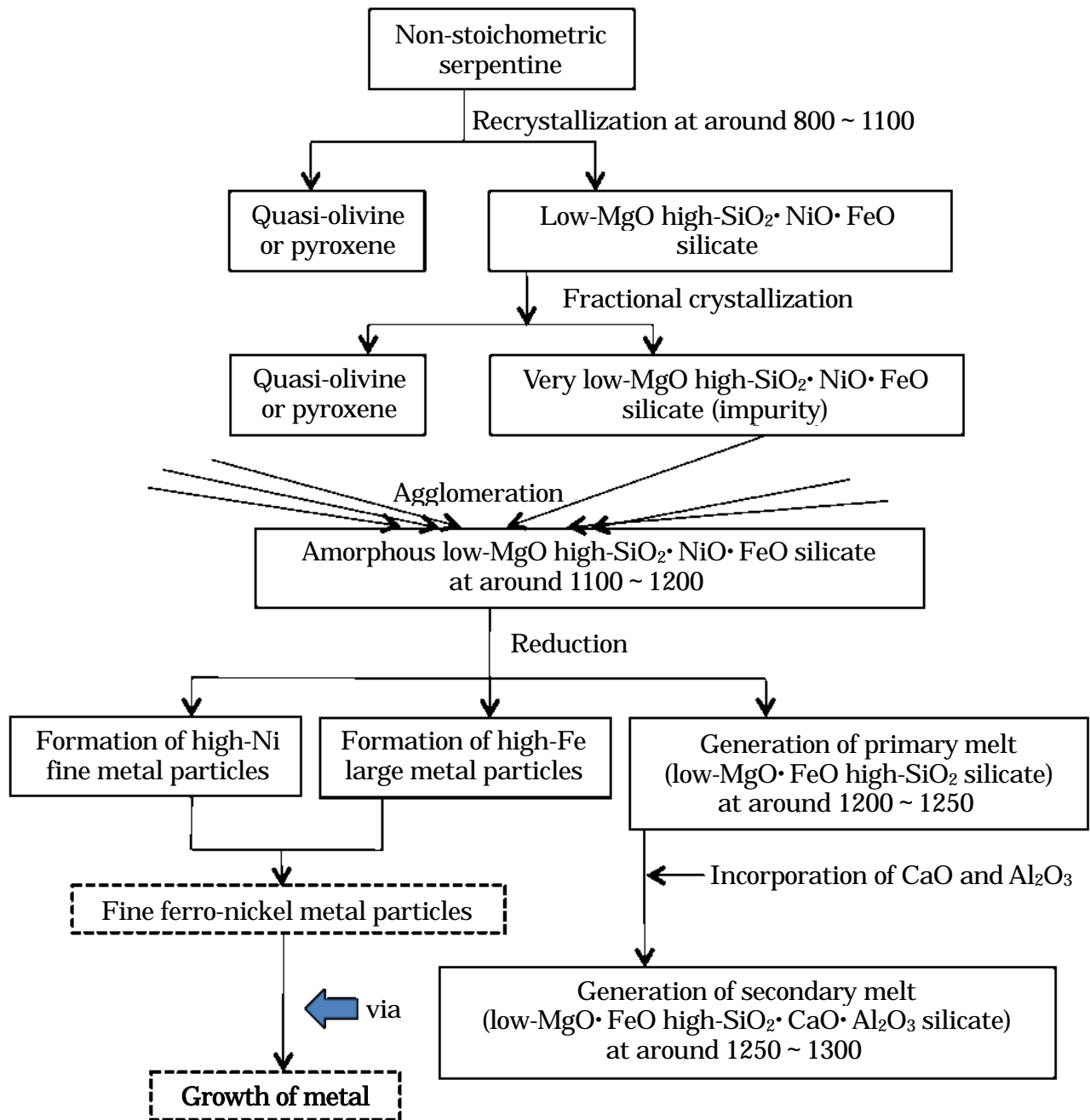


Fig. 4-29. Schematic representation of the mechanism of the formation of fine ferro-nickel metal particles.

次に、上述した微粒の ferro-nickel は珪酸塩から発生するが、それとは別に、Ni 鉱石に含まれる少量の goethite は脱水して hematite になり、Fig. 4-30、Table 4-6 に示すように珪酸塩とは独立して、容易に還元されて塊状の Fe が生成され、昇温と共に、ferro-nickel に固溶する。

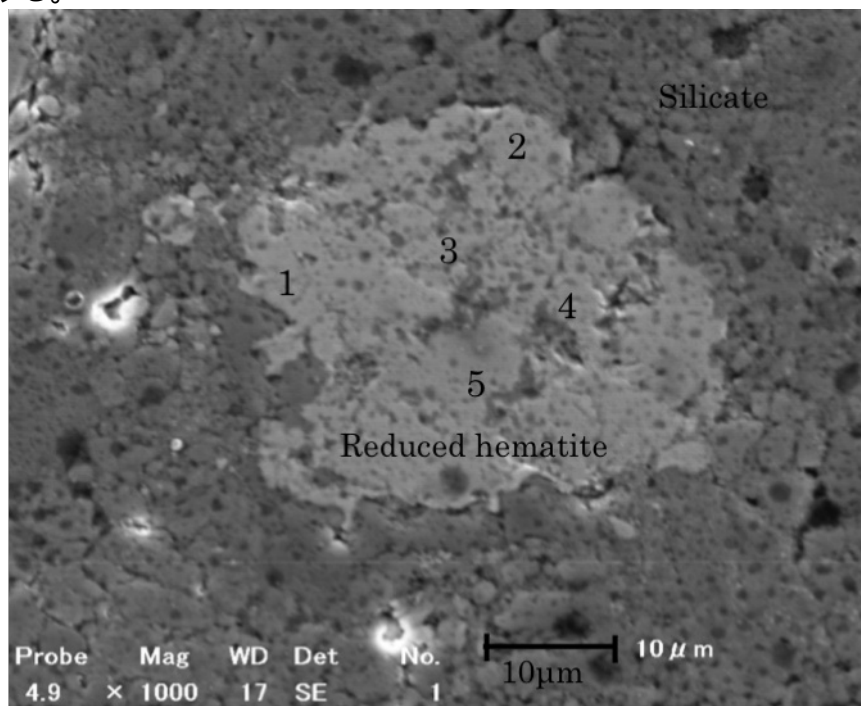


Fig. 4-30. SEM image of reduced goethite-anhydride (hematite) at 1000 in Ore-A (1.2A₀).

Table 4-6. Values of SEM quantitative analysis of reduced goethite-anhydride (hematite) at 1000 in Ore-A (1.2A₀).

Atom(%)						Mass(%)					
Elements	1	2	3	4	5	Elements	1	2	3	4	5
O	18.16	28.85	25.39	21.66	31.35	O	6.13	10.94	9.13	7.52	11.84
Mg	1.90	3.81	1.83	1.80	1.24	Mg	0.97	2.19	1.00	0.95	0.71
Al	0.79	0.67	0.85	0.64	0.62	Al	0.45	0.43	0.51	0.37	0.39
Si	1.32	2.80	1.33	1.13	1.34	Si	0.78	1.86	0.84	0.69	0.89
Ca	0.12	0.08	0.19	0.28	0.27	Ca	0.10	0.08	0.17	0.25	0.26
Cr	0.11	0.17	0.59	0.11	0.23	Cr	0.12	0.22	0.69	0.13	0.28
Mn	0.15	0.06	0.24	0.02	0.13	Mn	0.17	0.08	0.30	0.02	0.17
Fe	76.52	63.31	69.32	74.00	64.48	Fe	90.13	83.84	87.01	89.63	85.00
Ni	0.93	0.26	0.26	0.36	0.33	Ni	1.15	0.36	0.34	0.46	0.46
Deoxidation of Fe (%)	89.5	81.0	82.4	85.4	73.4	Reduction of Fe (%)	84.3	71.5	73.6	78.1	60.1

このように、珪酸塩の中に含まれる Fe に比べて goethite の Fe は被還元性が良好であり、成長が速い。ここで、鉄鉱石の還元¹⁷⁾は、Ni 鉱石の goethite と同様に hematite 表面の酸素と CO ガスが直接接触することによって還元され、O は CO₂ となってガス相に放出される。そのために、hematite 表面での Fe/O 比が大きくなり、その濃度勾配によって空孔を介して Fe が結晶内部に向かうことによってメタルが成長するとされている。このように Ni 鉱石の珪酸塩と鉄鉱石の中の Fe が還元されるメカニズムが異なるのは Fe と酸素との結合形態が異なるためである。

4-4. 珪酸塩の中の Ni の還元メカニズム

4-4-1. 今までに報告されている還元メカニズム

Shirane は Ni 鉱石の塊部(Ni = 11.0, Fe = 1.3, MgO = 12.3, SiO₂ = 61.0% ; いわゆる green garnierite)の水素還元実験³⁾を行っている。そして、600 からの脱水に続いて 800 付近での amorphous な蛇紋岩の再結晶によって発生した(Mg,Ni) olivine が還元されること、その場合、Mg₂SiO₄ のモル分率が増加すると Ni₂SiO₄ の活量が減少するために、Ni の被還元性が悪くなると述べている。一方、Matsumori¹⁶⁻²⁰⁾は次のような報告を行っている； 1) goethite の脱水で生じた hematite が還元されて FeO となり、それが amorphous な (Mg,Ni) 蛇紋岩と反応し、NiO を置換して(Mg,Fe) 珪酸塩となる、 2) それが FeO と遊離シリカの反応で生じた fayalite (2FeO・SiO₂)と反応して高 Fe 品位の(Mg,Fe) olivine を生成する、 3) それが軟化溶融して液相となり、その中に遊離状態で存在する FeO と NiO が C によって直接還元されると報告している。しかし、SEM 観察ではこのような挙動は全く見られなかった。

4-4-2. 点欠陥と拡散との関係

次に、還元微粒メタルが生成される過程を議論するために、先ず、還元に大きな影響を及ぼすと考えられる点欠陥と拡散との関係を文献で調査した。多くの研究者が点欠陥と拡散との関係について研究している。例えば、Dimanov²¹⁾は ferro-johannsenite (Ca,Fe,Mn)O・SiO₂ と diopside (Ca,Mg)O・SiO₂ の間での Fe-Mg と Mn-Mg 相互拡散の実験を行い、点欠陥の増加とともに、拡散の活性化エネルギーが大きく減少することを見出している。さらに Azough²²⁾は天然及び合成 diopside を使って Fe 拡散実験を行い、合成 diopside より点欠陥を多く含む天然 diopside での拡散の方が速く起こることを見出した。以上のこ

とから，点欠陥は拡散を促進することを確認することができた。

4-4-3. 焼成された Ni 鉱石中の点欠陥濃度

そこで 焼成試料の中の(Mg,Ni,Fe) silicate に 風化作用で発生した点欠陥がどの程度，残っているのかを 900～1250 °C での SEM-EDS 定量分析値から(22)式¹¹⁾で計算した。この場合，珪酸塩は 1) olivine，2) 蛇紋岩無水物，3) pyroxene，4) SiO₂ 過多の silicate の形で存在するが，それらを明確に識別することができない。そこで，点欠陥の指標として olivine を使い，陽イオン部で不足しているモル数の比率を点欠陥濃度とした。

$$\text{点欠陥濃度 (\%)} = ((\text{MgO} + \text{CaO} + \text{MnO} + \text{FeO} + \text{NiO}) / (\text{SiO}_2 + 2 \times \text{Al}_2\text{O}_3) - 2) / 2 \times 100 \text{ (\%)} \\ \dots\dots\dots (22)$$

ここで，分子名はモル数を表す。Fig. 4-31 に 1000 °C での点欠陥濃度の分布を示すように，再結晶が起こっても，点欠陥は残っている。

そして，鉱石 A は鉱石 B より点欠陥濃度が高い。更に，Fig. 4-32 に各温度での点欠陥濃度の平均値を見ると，温度が上昇するにつれて鉱石 A は分別結晶によって点欠陥濃度が増加して，擬-pyroxene 及び SiO₂ 過多の silicate に変化していることが分かる。それに対して，鉱石 B は MgO が多いために，再結晶に不要な SiO₂ 等を放出し，点欠陥濃度は減少して擬-olivine 組成に近づいている。このことから，鉱石 A は易還元性，鉱石 B は難還元性になっていることが分かる。これは 4.3.2 節の SEM 観察結果からも推測できる。

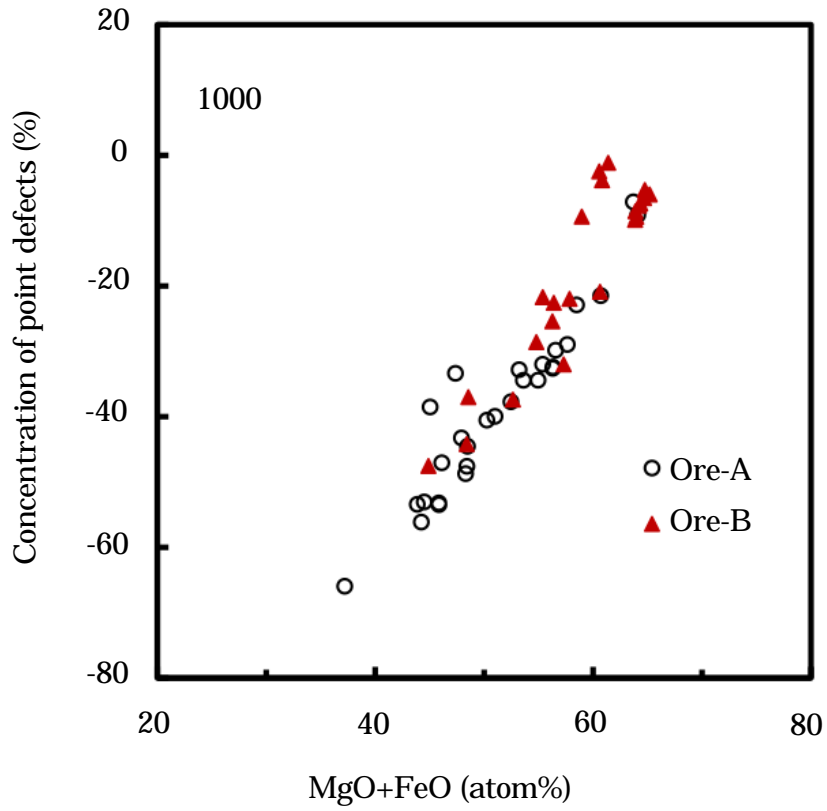


Fig. 4-31. Concentration of the point defects calculated from the values of SEM-EDS in case of regarding all minerals as olivine at 1000 .

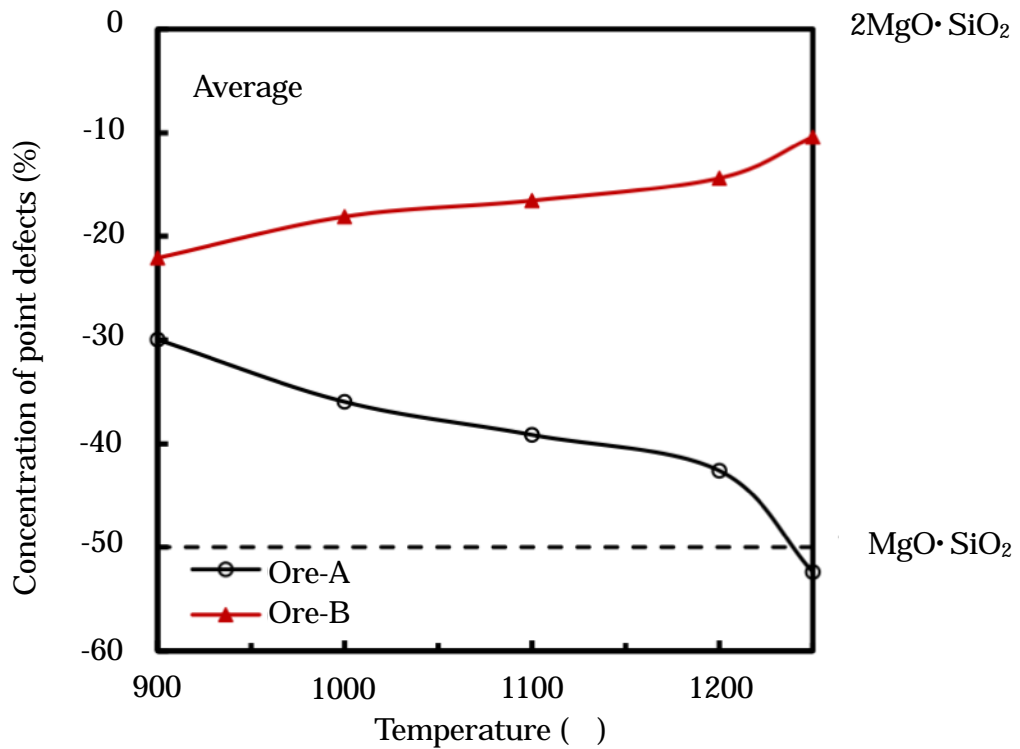
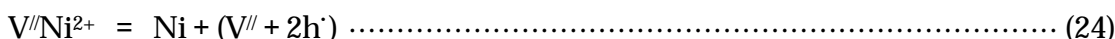
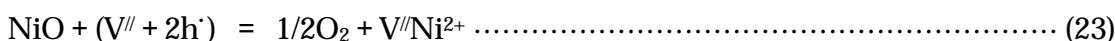


Fig. 4-32. Average of concentration of the point defects calculated from the values of SEM-EDS in case of regarding all minerals as olivine.

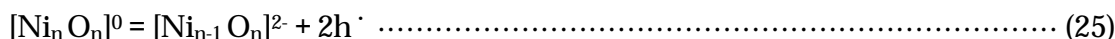
4-4-4. (負電荷を帯びた陽イオン空孔 + 正孔)対による還元

ここで, Si 四面体(SiO₄)が独立(olivine) 鎖状(pyroxene) 層状(serpentine)に配置され, その酸素 O の全て, あるいは一部を Mg²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺等の金属イオンと共有している珪酸塩よりも酸素 O との結合が強く, 点欠陥がほとんど無い食塩型の酸化物 (Mg,Ni,Fe)O の還元でも bulk にメタルが発生する。これを Schmalzried²³⁻²⁴)はガス相の酸素分圧に対応して結晶内部に発生した(負電荷を帯びた陽イオン空孔 + 正孔: V^{///} + h[·])対による電荷の授受で説明している。例えば, NiO は (23), (24)式によって還元される。



ここで, Schmalzried によると(V^{///} + 2h[·])は結晶の外表面で消滅すると考えられているが, (23)式で O²⁻に正電荷を与えた(V^{///} + 2h[·])は(24)式によって再生され, その一部が(23)式の反応に使われ, 余剰な(V^{///} + 2h[·])は系外に放出されたと考えた。

ここで, Ni²⁺-O²⁻の結晶から Ni²⁺が系外に飛び出して, 空孔が発生すると, 空孔周辺の O²⁻は結合の相手を失うために不安定になる。そのために, Fig. 4-33 に示すように, 価電子帯と伝導帯の中間に電子の欠陥準位が生成される。そして, 結晶全体としての電気的中性条件を保つために, 酸素の価電子帯から二個の電子が欠陥準位に移動し, (25)式に示すように, その脱け殻として価電子帯に正孔が二個, 発生する。



その結果, 負電荷を帯びた陽イオン空孔と正孔対(V^{///} + 2h[·]):必ずしも対で存在しなくても, 結晶全体で電気的に中性であればよい)が生成する。一般的に, 金属(陽イオン)空孔が多い場所に正孔が多いと言われ, Fig. 4-34 に示すように, Ni²⁺は負電荷を帯びた空孔から電子をもらって Ni に還元され, O²⁻は正孔から正電荷をもらって酸素 O になる。

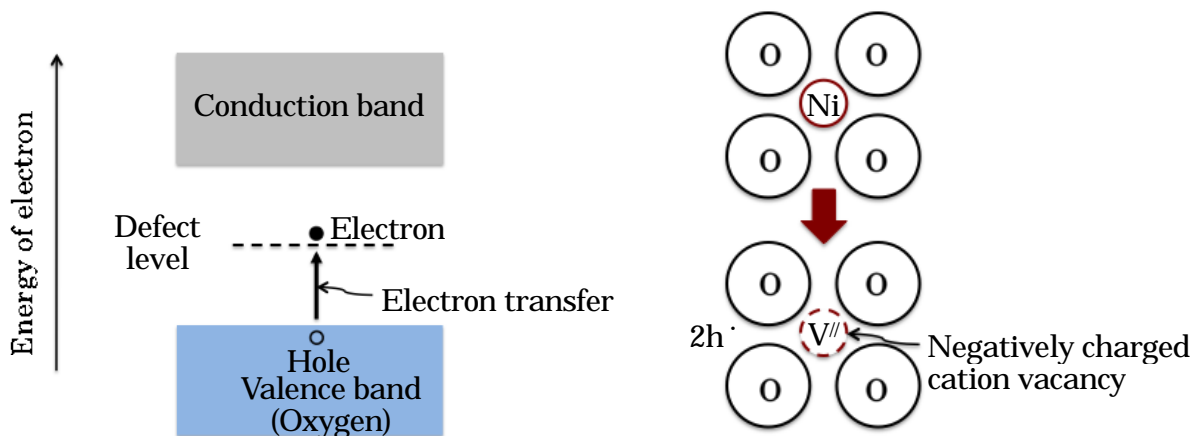


Fig. 4-33. Schematic representation of the creation of (V^{///} + 2h[·]) pair. ²⁵⁾

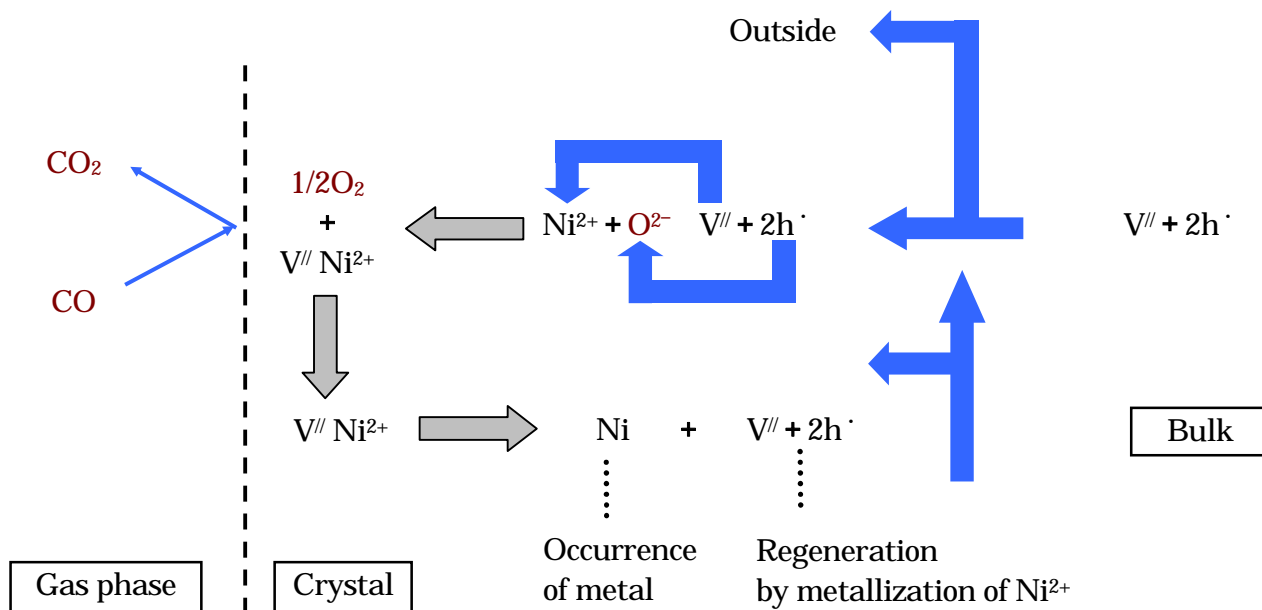


Fig. 4-34. Schematic representation of reduction mechanism by a pair of ($\text{V}^{\text{II}} + 2\text{h}^\bullet$).

4-4-5. 点欠陥，酸素空孔を介した拡散通路によるメタルの凝集と酸素の除去

次に，還元によって発生した原子状の Ni の凝集と O の除去過程を考える。Ni 鉱石には，風化作用によって発生した点欠陥が大量に存在する。更に，Fig. 4-35 に示すように amorphous な蛇紋岩に含まれる Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されると，(26)式によって， Fe 2mol 当たり，1mol の O が除去されて，珪酸塩の中に酸素空孔が発生すると考えられる。

(1) Before reduction

Simplified schematic illustration of amorphous serpentine.

(2) After reduction

Occurrence of oxygen vacancies due to the reduction of $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ by CO .

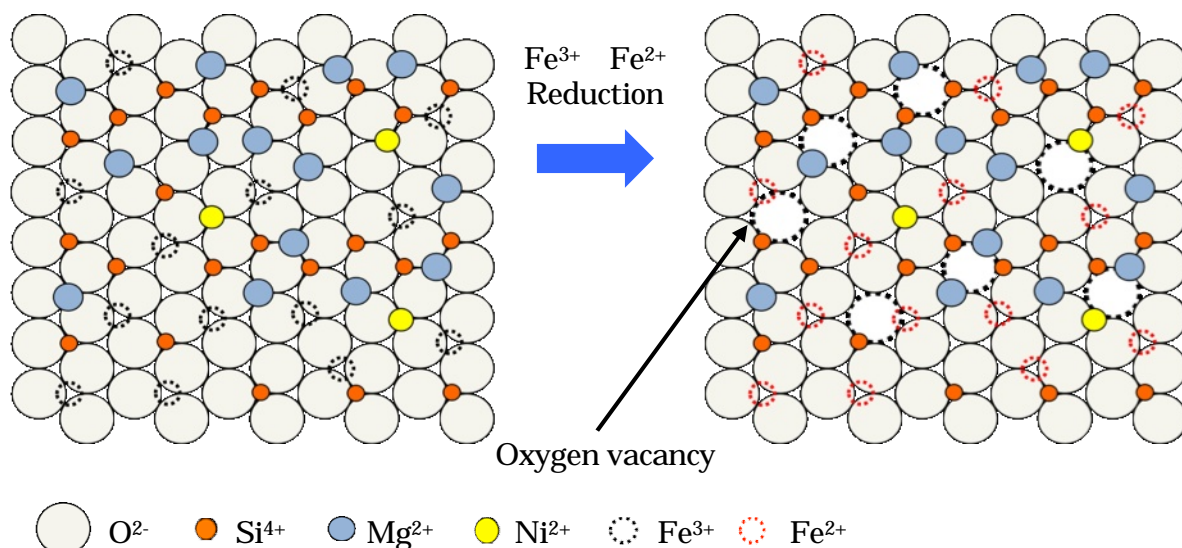
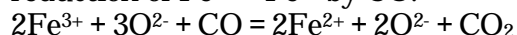
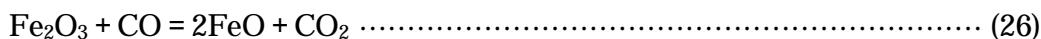
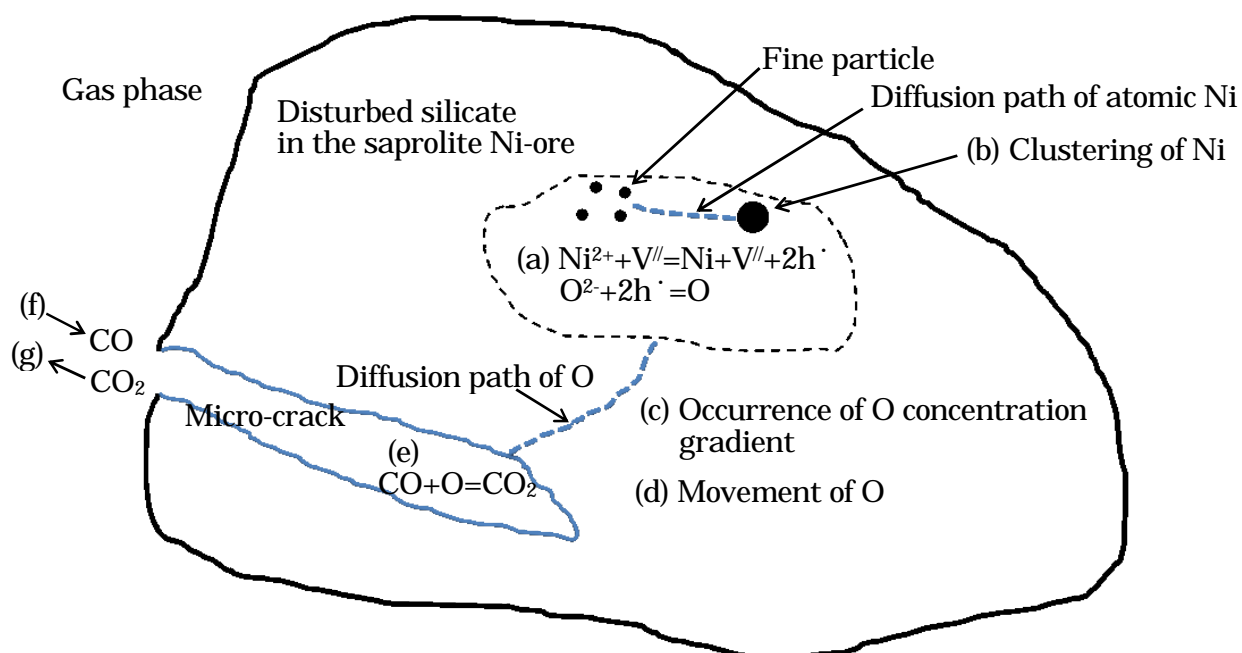


Fig. 4-35. Schematic representation of occurrence of oxygen vacancies by the reduction of $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ in amorphous serpentine.

そして、これらの欠陥が原子状の Ni の凝集と酸素の除去に大きな影響を与えると推測される。



例えば、珪酸塩の bulk での NiO, FeO の還元に伴って、発生した Ni, Fe, O は SiO₂, MgO 等に囲まれているために移動するのが非常に難しい。そのために拡散通路が必要になる。それに対して、点欠陥、酸素空孔等が重要な役割を果たしていると考えられる。そこで、それを考慮すると Fig. 4-36 に示すようなモデルを推測することができる。しかしながら、Ni 鉱石では defect chemistry に関する実験的な裏付けが無いので、推論の域を脱しない。



- (a) Occurrence of atomic Ni and O due to the reduction of silicate by the (V^{II} + 2h[·]).
- (b) Clustering of nickel.
- (c) Occurrence of the oxygen concentration gradient between bulk and micro-crack by the removal of O by CO.
- (d) Movement of atomic O to micro-crack via diffusion path with the point defects and oxygen vacancies.
- (e) Removal of O by the reaction CO + O = CO₂.
- (f) Entrance of CO.
- (g) Release of CO₂.

* The formation of melt allows atomic O and Ni particles confined in the silicate to be released outside, which allows the rapid occurrence of CO gas and growth of metal.

Fig. 4-36. Schematic representation of reduction mechanism of the (Mg,Ni,Fe) silicate in the Ni-ore.

4-5. 微粒メタルの成長メカニズム

4-5-1. 拡散，及び液相を介した微粒メタルの成長

Fig. 4-19 の点 4 に，1100 で鉱石 A に発生した約 2.0 μm の微粒メタルが見られる。このメタルは，結晶分別作用によって濃集した低 MgO-高 SiO₂・NiO・FeO silicate から発生したものである。還元に伴って Ni²⁺，Fe²⁺イオン濃度が低下すると，その濃度勾配によって周辺の鉱物相，点 8 等から，点欠陥を介して金属イオンが拡散によって補充され，還元されてメタルが成長すると考えられる。更に，還元に伴って，Ni，Fe が抜け出た低 MgO-高 SiO₂ silicate がメタル周辺に液相を作るために，液相を介してメタル同士が合体して，更に成長する。

一方，Fig. 4-25 に示した鉱石 B に発生した微粒メタルを見ると，メタルの成長メカニズムは鉱石 A と同じと考えられる。しかし，MgO が高くて FeO が低い組成であるので，点欠陥が少なく，melt の発生が高温側に移行する。そのために，約 1250 から，max 1.6 μm 程度の微粒メタルが珪酸塩の表面と空洞の周辺に発生する。

4-5-2. 焼成温度とメタル粒径・Ni 品位との関係

Fig. 4-37 に鉱石 A での焼成温度と微粒メタルの粒径とその平均値 (max と min をカット) との関係を示した。粒径は約 1250 から上昇している，これは，液相が約 1250¹⁰⁾ から発生することから液相を介して微粒メタルが大きく成長していることを示している。

尚，Fig. 4-37 で焼成温度が 1250 から 1300 に上がると微粒メタルの粒径の平均値が急激に低下している。しかしながら，昇温して粒径が下がることはないので，その原因を調査した。そこで，1250 でのデータ 14.42 μm を更にカットすると平均値は 7.50 5.77 μm に下がる。それは 1300 の平均値 4.08 μm に比べてまだ高いが，なだらかな曲線が得られる。このことから，1250 で液相が局部的に大量に発生した領域が存在するので，異常に成長したメタルをサンプリングした可能性があることを示している。

次に，Fig. 4-38 に焼成温度と微粒メタルの Ni 品位の平均値と の関係を示した。Ni 品位の平均値は 1250 でほぼ飽和に達している。一方，Ni 品位の の推移を見ると，1050～1150 の範囲では低い。これは鉱石の Ni 品位が低いために，高 Ni 品位のメタルを検出するのが難しいためだと考えられる。1200～1250 になると高 Ni メタルと高 Fe メタルの粒子径が拡散によって大きくなり，両者が共存するために が大きく変動する。しかし，1250 を越えると が大きく低下している，これは，melt の発生によって高 Ni メタルと高 Fe メタルが合体したためだと考えられる。

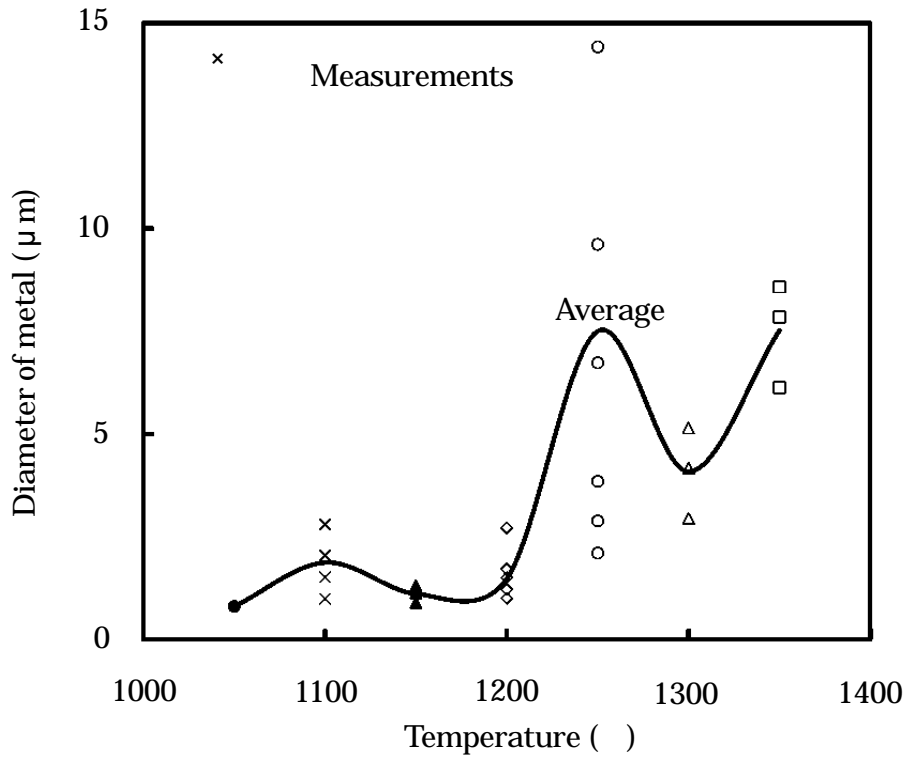


Fig. 4-37. Relation obtained by SEM observation between the diameter of metal and temperature.

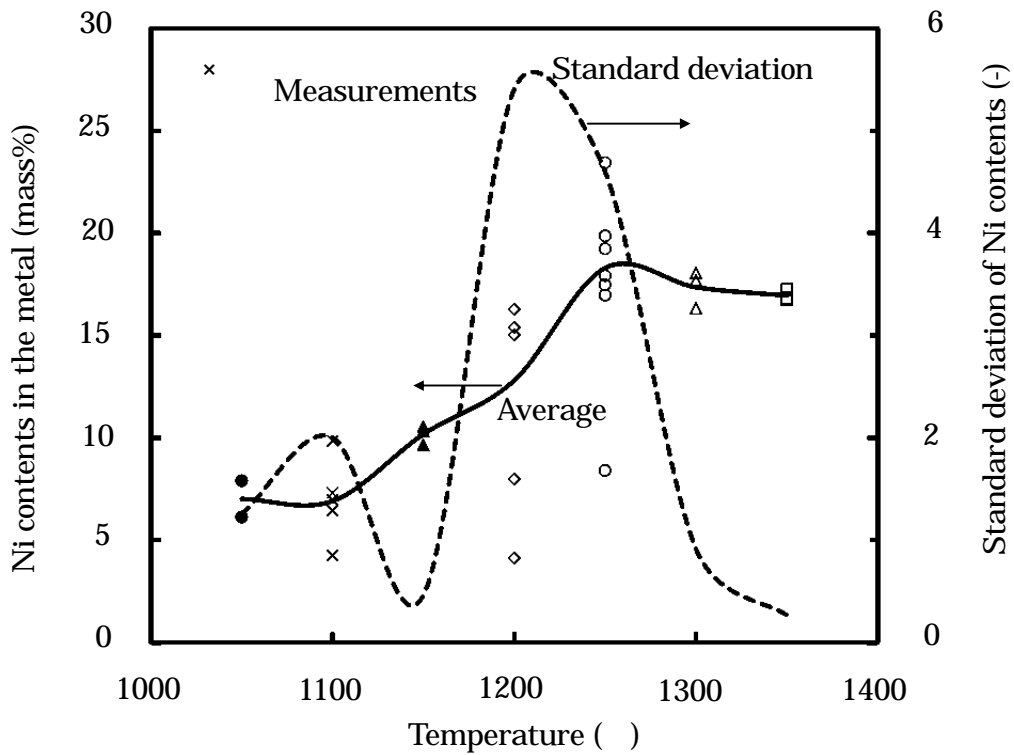


Fig. 4-38. Relation obtained by SEM observation between Ni content, standard deviation of Ni content in the metal and temperature.

5. 結言

実機キルン炉内でのサンプリング・試験キルン実験・急冷落下炉実験を行いSEM-EDS分析と化学分析によって、ロータリーキルン法によるNi 鉱石の還元とメタル成長の挙動の解明を試みて、次の結果を得た。

- (1) 蛇紋岩が約 600 から脱水し始めて olivine に再結晶するまでの amorphous 領域では Ni の被還元性は良好で、1000 で 70%程度まで還元される。一方、Fe は難還元で 35%程度までしか還元されない。尚、Fe は珪酸塩と goethite に存在するが、goethite の脱水で発生した hematite の被還元性は非常に良い。
- (2) 約 900 付近から、非化学量論的な蛇紋岩が再結晶して、低 MgO-高 SiO₂・FeO・NiO silicate を系外に放出する。1000 を越えると、それが分別結晶作用によって濃集し、点欠陥濃度が高くなるために、被還元性が高くなって還元反応が促進される。
- (3) Ni 鉱石が還元されるメカニズムをミクロな立場から見ると、珪酸塩の結晶格子の中の Ni²⁺、Fe²⁺は Schmalzried が提唱している(負電荷を帯びた空孔 + 正孔 : V^{///} + 2h[•])対による電荷の授受によって還元されると推定される。ここで、点欠陥を多く含む低 MgO-高 FeO 鉱石は、高 MgO-低 FeO 鉱石よりも低温側から大量にメタルが発生するという SEM 観察結果から、風化作用で発生した点欠陥、Fe³⁺の還元で生成した酸素空孔等の欠陥を介した拡散経路を通して、原子状の金属 Ni が凝集したり、原子状の O が拡散して、系外に除去されることが考えられる。しかしながら、残念ではあるが、Ni 鉱石では欠陥化学に関する実験的な裏付けが無いので、推論の域を脱しない。
- (4) 還元によって生成した微粒メタルは再結晶によって発生した olivine 等の珪酸塩に包含されるために、プロメタ法による分析が困難になる。そのために、還元率が見かけ上、低下して落込領域に入る。しかし、約 1250 を越えると液相が発生するために微粒メタルが合体して、プロメタ法による抽出が可能な粒径にまで成長する。その結果、還元率は平衡値(例えば、約 Ni 96%、Fe 60%, at 1300)に近づく。
- (5) 凝集した微粒メタルが液相を介して合体することによって、急速に成長する。これは、液相が発生する温度と、メタルの粒径が急速に大きくなる温度とが符合するという SEM 観察結果によって確認された。

参考文献

- 1) T. Watanabe, S. Ono, H. Arai and T. Matsumori: Int. J. Miner. Proc., 19 (1987), p.173.

- 2) Y. Shirane: J.MMIJ, 85 (1969), p.1001.
- 3) Y. Shirane: J.MMIJ, 87 (1971), p.419.
- 4) Y. Shirane: J.MMIJ, 89 (1973), p.811.
- 5) F. Johannsen: Tetsu-to-Hagané, 25 (1939), p.976.
- 6) 奈古屋嘉茂：“酸化ニッケル鉱石の還元製錬について”，日本学術振興会，冶金物質の高温物性委員会提出資料，p.15.
- 7) Y. Kobayashi, H. Todoroki and H. Tsuji: Proc. MMIJ Fall Meeting, MMIJ, Tokyo, (2007), CD 159.
- 8) Y. Kobayashi, H. Todoroki and H. Tsuji: The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking, ISIJ, Tokyo, (2008), p.518.
- 9) Y.Kobayashi, H.Todoroki, H.Tsuji: ISIJ Int., 51 (2011), p.35.
- 10) H. Tsuji, H. Todoroki and Y. Kobayashi: Proc. MMIJ Fall Meeting, MMIJ, Tokyo, (2007), CD 157.
- 11) H. Tsuji:ISIJ Int., 52 (2012), p.333.
- 12) M. S. Ghiorso: Geochimica et Cosmochimica Acta, 58 (1994), p.5489.
- 13) Y. Okajima: J.MMIJ, 103 (1987), p.41.
- 14) Y. Waseda: Thermodynamics, AGNE Gijutsu Center, Tokyo, (1998)
- 15) Hugh St. C. O'Neill: American Mineralogist, 72 (1987), p.280.
- 16) K.T. Jacob, G.M. Kale, and G.N.K. Iyengar: Metall. Trans. B, 20B (1989), p.679.
- 17) R. Nicolle and A. Rist; Metall. Mater. Trans. B, 10 (1979), p.429.
- 18) T. Matsumori: J.MMIJ, 115 (1999), p.603.
- 19) T. Matsumori: J.MMIJ, 116 (2000), p.141.
- 20) T. Matsumori: J.MMIJ, 116 (2000), p.597.
- 21) A. Dimanov and M. Wiedenbeck; European Journal of Mineralogy, 18 (2006), p.705.
- 22) F. Azough and R. Freer; Phys Chem Minerals, 27 (2000), p.732.
- 23) H. Schmalzried and D. L. Ricoult: journal of materials, 22 (1987), p.2257.
- 24) H. Schmalzried: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984), p.1186.
- 25) 市村正也：高校化学からはじめる半導体，オーム社 (2011), p.94.

第5章 Ringの付着メカニズム

1. 緒言

サブライト Ni 鉱石はニューカレドニア, インドネシア, フィリピン等の熱帯地方で超塩基性岩が風化作用を受けて生成された鉱石であり, 蛇紋岩を主成分とし, Ni, Fe を 2.0 ~ 2.5, 8 ~ 20%程度, 含んでいる珪酸塩鉱物である。それを Elkem 法, ロータリーキルン法等で製錬して, フェロニッケルとし, 主に, ステンレス鋼のニッケル源として使用されている。Elkem 法ではロータリーキルンで約 1000 °C まで焼成して, 乾燥と予備還元を行い, 焼成鉱を電炉に装入して熔融還元する。スラグ, メタルを約 1600, 1400 °C でタップする。一方, クルップレン法¹⁾を改良した“日本冶金大江山法”²⁾では微粉炭バーナーと無煙炭の燃焼熱によって最高温度約 1400 °C まで焼成して, ルッペと呼ばれる粒状のフェロニッケル(平均 1mm, 粒度 約 0.1mm)として回収する。このプロセスは, 電気エネルギーを使わない利点はある。しかし, 原料が炉壁に付着して, リングが発生し, 操業トラブルを起こすという宿命的な問題が古くから指摘されている。これは固体から液体が発生する段階で発生するものであり, 避けて通ることができない現象である。セメント・キルン³⁾でも同様な現象が報告されている。

大江山法では製錬の過程で炉内に二つのリングが付着する。その特徴は次のようなものである。

1) Slag-Ring (以後, SR); 原料温度が約 1200 ~ 1250 °C に加熱されて原料が軟化し始める時に, 炉壁に付着する。炉内径 3.2m に対して 1.8m 程度(開口率 = 25%)まで付着するのであれば, 原料の移動を調整する重要な役割を果たす。しかしながら, 更に付着成長して, 1.4 ~ 1.6m 程度(開口率 = 15 ~ 20%)まで SR 径が縮小すると, 炉内原料の移動が困難になり, 不安定な操業, 稼働率の低下等を引き起こす。そして, 最終的にはキルンを休転せざるを得なくなる。

2) Metal-Ring (以後 MR)

還元された微粒の高Cフェロニッケルが溶けて炉壁に付着したもので, SRと同様の要因, 特に, メタルのC濃度と粒度が関与していると考えられている。付着量が増えるとSRと同様に原料の移動を妨害する。但し, スラグに比べてメタルは量が少ないのと, 付着位置が高温帯(1300 ~ 1400 °C)であることからSRのような縮小現象はあまり起こらない。しかし, キルンへの鉱石装入量を下げて, 付着したメタルを溶解して落とす特殊操炉を定期的(7 ~ 10 日毎)に行わなければならない。

ここで、SR が付着する原因として、1) 原料面では風化作用で発生した点欠陥、Fe、CaO、Al₂O₃、塩基度(MgO/SiO₂)等の鉱石特性、無煙炭(還元剤)と石灰石(溶剤)の添加量、微粉炭バーナーの ash、2) 操業面からは炉内原料の温度、装入量、充填率、滞留時間、hold-up (滞留重量)、キルン回転数、炉内通風ガス量、ダムの高さ等が考えられ、それらが重なり合って非常に複雑な挙動を示している。

鉄鉱石をロータリーキルンで製錬するプロセスでも SR の発生が観察されている。例えば、JFE Steel 福山の宮門⁴⁾は、SL/RN⁵⁾還元鉄プラント^{*}で操業実験を行い、キルン炉内の原料の転動によって発生した粉体から olivine 系の低融点物質が生じることによって SR が付着すると報告している。また Tata 製鉄の Chatterjee⁶⁻⁹⁾は連続式ロータリーキルンのパイロット・プラント(1.25m × 13mL)で実験を行い、弱還元性雰囲気、及び鉄鉱石と石炭の微粉部が SR 生成を促進すると報告している。更に、Schlebusch¹⁰⁾はバッチ式試験炉(0.8m × 0.82mL)で実験を行い、原料の微粉部、及びキルンの内壁温度の上昇によって付着が促進されると報告している。これらの実験では、付着物の SEM 観察・化学分析等を行なっているが、SR が付着するメカニズムについて詳細には議論していない。そこで、実機キルン炉内から SR 片をサンプリングして SEM-EDS 分析・XRD・化学分析によって SR の付着メカニズムの解明を試みた。

* : 6.0m × 70mL : キルン・セルに空気吹き込み用ファンを約 10m 毎に設置して、原料層から発生した CO、H₂ ガスを燃焼させることによって、炉内の温度をかなり正確に調節することが可能。

2. 実験方法

Fig. 5-1 に示したキルンで採取した SR サンプルを樹脂に埋め込み 研磨して SEM・EDS 分析 (SHIMAZU SSX-550)¹¹⁾ を行い、さらに-44 μm に粉碎して化学分析・X 線回折 (SHIMAZU XRD-6100)を行った。

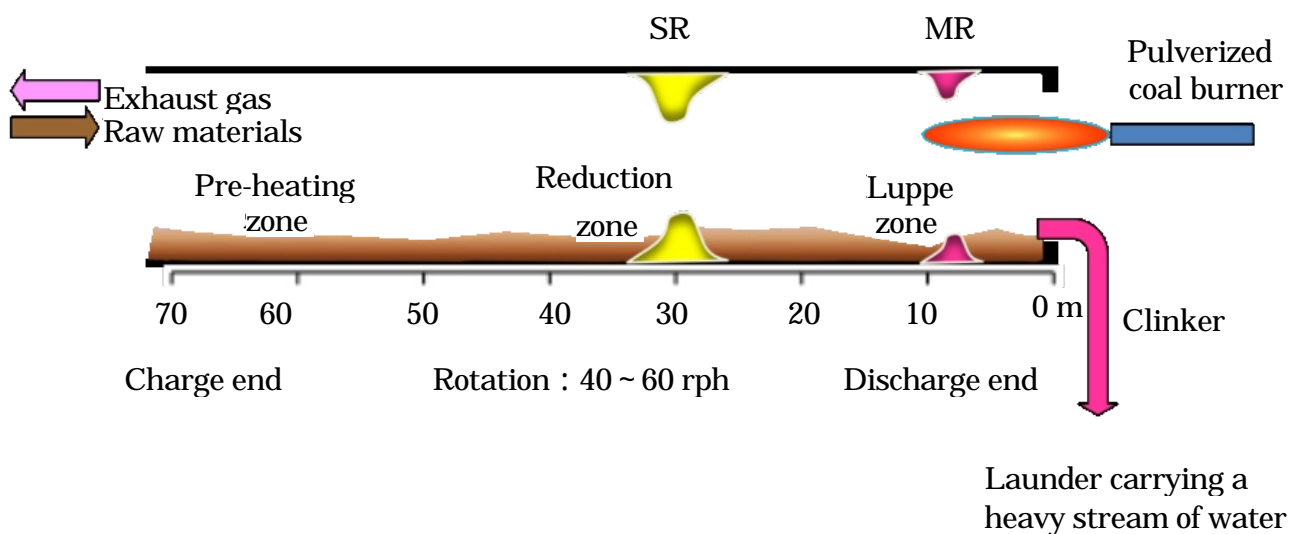


Fig. 5-1. Simplified schematic illustration of the actual rotary kiln (external diameter: 3.6m ; internal diameter: 3.2m ; length: 72m).

3. 実験結果

3-1. SR (Slag Ring)の化学分析

キルン炉内で採取したSR片の分析値とNi, Fe還元率をTable 5-1に示した。SRの附着位置は還元帯のほぼ中央にあり, スラグ, メタル中のCは2.02, 1.00%もあり, 強還元性雰囲気には保たれている。Ni, Fe還元率は96.7, 89.8%であることから, SR内でほぼ還元が終了していることが分かる。

Table 5-1. Chemical analysis value of SR (mass%)

	C	SiO ₂	Fe	M-Fe	Fe ²⁺	Al ₂ O ₃	Ni	M-Ni	CaO	MgO	Weight ratio	Degree of reduction	
Slag	2.02	52.36	8.19	6.11	1.46	3.19	1.39	1.24	4.17	26.35	81.9	Ni	Fe
Metal	1.00		78.34				16.55				18.9	96.7	89.8

3-2. SRのX線回折

次に, X線回折のパターンをFig. 5-2に示した。2θ = 28.0°に遊離シリカが見られることから, 珪酸塩との反応が未だ, 終わっていないことが分かる。更に, 2θ = 30.9°にpyroxene (MgO·SiO₂)が急速に発達し, 2θ = 35.8°にolivine (2MgO·SiO₂)がわずかに見られる。

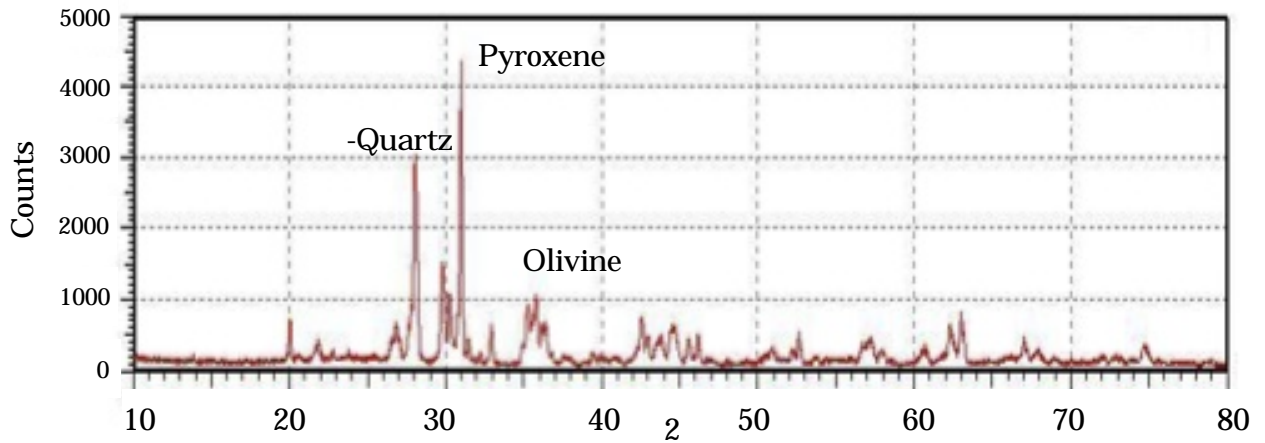


Fig. 5-2. XRD pattern of the piece of SR sampled in the actual rotary-kiln.

3-3. SR の SEM 観察

Fig. 5-3 に SEM マッピングを示した。空洞が多く見られ、スラグ化が進んでいることが分かる。更に、SEM 定量分析値を Table 5-2 に示した。メタルの分析値は化学分析値とほとんど変わらない。一方、スラグ相は主に、pyroxene と olivine からなり、共に、化学量論値にほぼ近い鉱物である。両者の比率は、Fig. 5-2 の X 線回折のパターンから分かるように、pyroxene が圧倒的に多い。鉱物に固溶している NiO, FeO 共に、ほぼ還元されている。Ni は olivine の中で安定であるので、pyroxene に比べて Ni 濃度が高い。次に、液相は凝固の過程で相が変化しているので明確には分からないが、 Al_2O_3 濃縮部の組成は $\text{MgO}=4.11$, $\text{CaO}=9.78$, $\text{Al}_2\text{O}_3=20.03$, $\text{SiO}_2=64.81\%$ であった。

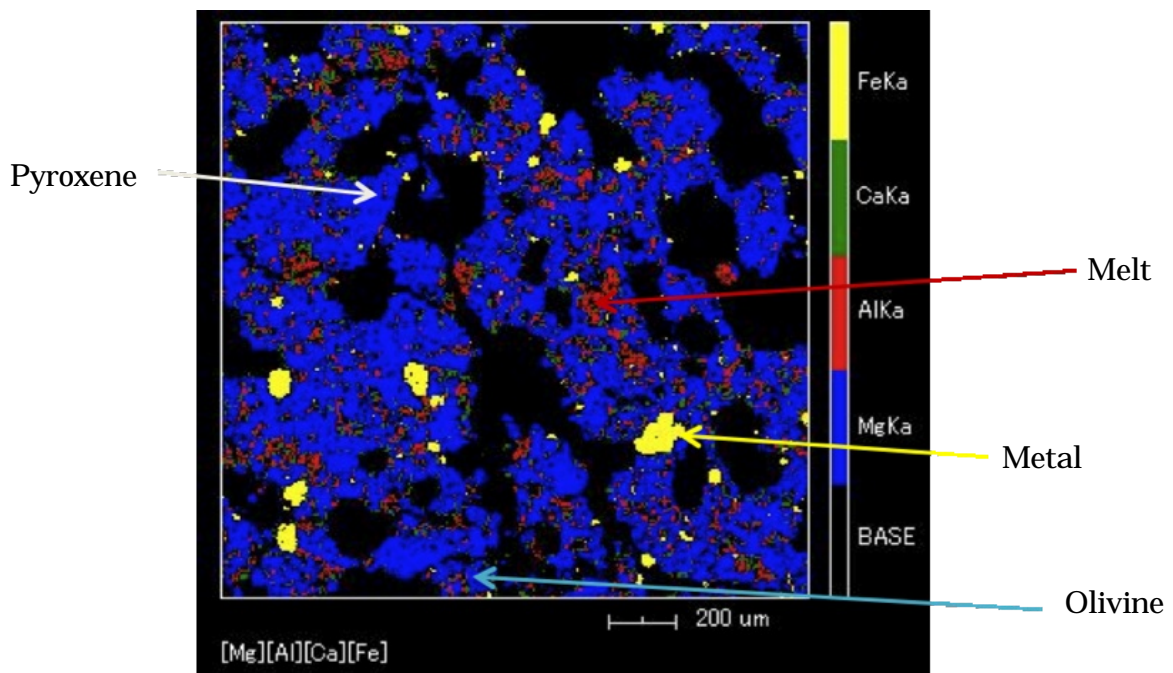


Fig. 5-3. SEM image of the piece of SR sampled in the actual rotary-kiln.

Table 5-2. SEM quantitative analysis value of SR (mass%)

Metal	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni
	0.58	0.40	1.65	0.40	81.53	15.45

Slag	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO
Olivine	54.94	2.19	40.39	0.74	0.38	0.21	0.22	0.93
Pyroxene	39.86	0.75	55.60	1.77	0.76	0.58	0.53	0.14
Melt	4.74	19.09	62.70	9.76	0.40	0.40	0.24	0.28

4. 考察

4-1. SR の付着位置

原料が移動している実機キルンでは、Fig. 5-4 に示したように、限定的なゾーン A (原料排出端から 20 ~ 35m, 原料温度 1200 ~ 1250)に、SR が付着する。そこから、わずかに、原料排出端に向かって、A から B へ移動すると付着量が急激に減少する、そのために、リング状の付着物になっている。一方、B から 10m 付近までは、平坦なコーティングが連続的に付着している。

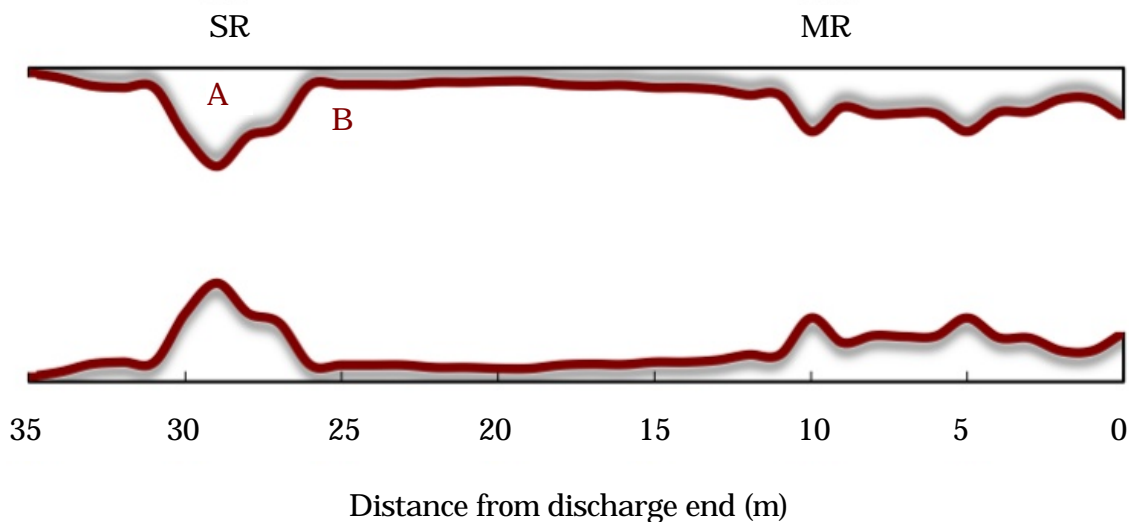


Fig. 5-4. Distribution of accretions in the actual kiln.

この点に関して、Chatterjee⁹⁾は、SR が付着する位置はキルン装入物の中の FeO が安定で、最も低い融点を持った物質が発生する位置に対応していると報告している。それはそ

うであるが，SR とコーティングの付着現象において，大きな違いは炉内を移動している原料の形状にある。つまり，SR の背後には，原料の転動によって破壊したブリケットから発生した粉状原料が大量に存在するのに対して，コーティングが付着するゾーンには粉体¹²⁾はほとんど存在しない。このことから，SR 付着位置は粉体が塊状になり始める位置に対応すると考えられる。

更に，Table 5-3 と Fig. 5-5 に示すように，粉状原料は高濃度の FeO，Al₂O₃ を含んでいるので，低融点の液相が多量に発生する。

Table 5-3. Chemical analysis value and weight ratio of typical saprolite Ni-ore in every grain size (mass%).

		SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	M/S	Mass%
Typical saprolite Ni-ore		38.87	12.65	1.22	2.45	0.13	24.16	0.622	100.0
Screen (mm)	+ 1.00	41.86	7.09	0.67	1.97	0.14	31.48	0.752	56.7
	1.00 ~ 0.50	39.73	11.57	1.44	2.56	0.14	26.36	0.663	6.3
	0.50 ~ 0.25	40.55	12.49	1.59	2.73	0.16	28.15	0.694	4.5
	0.25 ~ 0.149	39.40	15.24	1.76	2.89	0.20	23.11	0.587	4.9
	0.149 ~ 0.045	40.53	16.55	1.85	2.71	0.21	22.20	0.548	8.4
	0.045 ~ 0.025	34.88	19.00	1.76	2.48	0.28	17.44	0.500	3.6
	-0.025	30.17	22.83	1.98	2.44	0.23	12.16	0.403	15.6

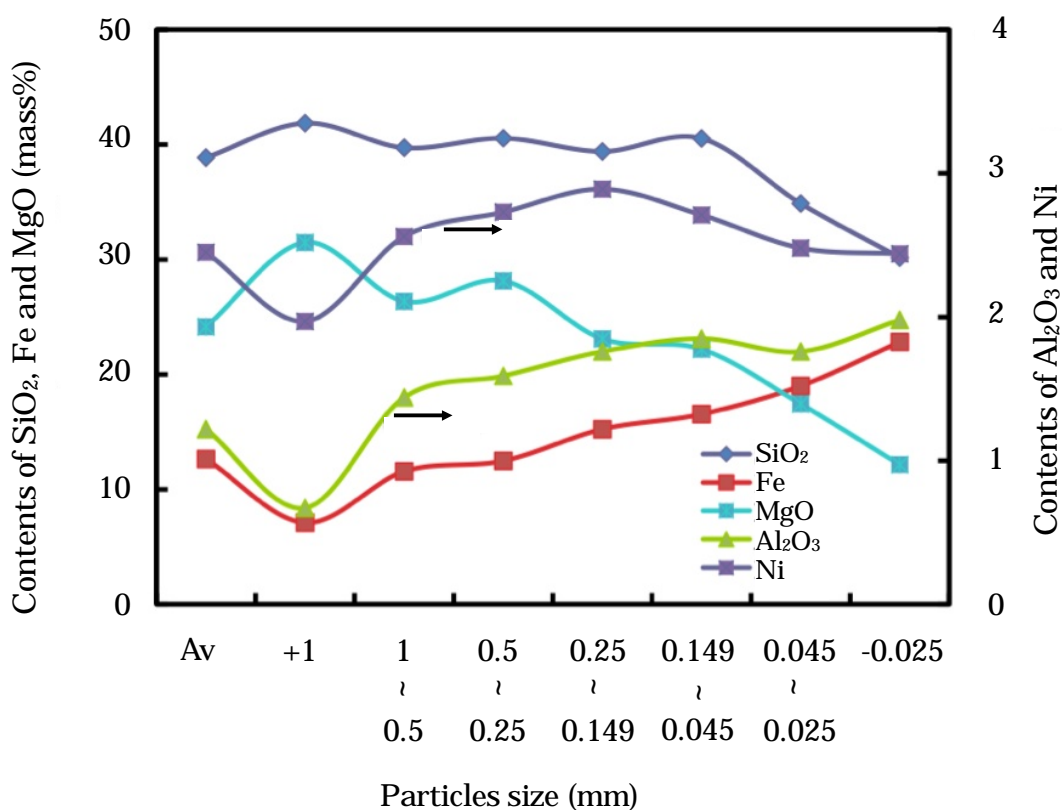


Fig. 5-5. Chemical analysis of every particle size fraction in ore (mass%).

特に、ブリケットの場合は、キルンの回転で発生した粉体が原料層の底に溜まるために、ダストとして炉内ガスによって持ち去るのが難しい。その結果、付着を助長する悪い影響を与える。粉体から液相が発生し易い理由としては、1) 高濃度の FeO, Al₂O₃ を含んでいる、2) 強烈な風化作用で形成された低 MgO-高 Fe 型鉱石の微粉部は、高 MgO-低 Fe 型鉱石のそれに比べて、点欠陥濃度が高いこと等が挙げられる。このように、SR の付着性は Ni, Fe 還元率¹³⁾と同様に、珪酸塩の中の点欠陥濃度の影響を受ける。しかしながら、SR 付着部で多量の液相が発生するが、通常キルン操業では SR 部の原料が溶け落ちるという現象は見られない。このことから、液相が固相に変化していると考えられる。

4-2. SR に含まれる液相

Table 5-4 に、キルン炉内でサンプリングした 5 個の SR に含まれる Al₂O₃ 濃縮部(液相)の組成を示した。ほとんど CaO-Al₂O₃-SiO₂ 三元系からなり、モル比(Al₂O₃/CaO)の平均は 1.07, 標準偏差=0.07 である。このことから、この相は anorthite (CaO·Al₂O₃·2SiO₂, 融点: 1552 °C)-SiO₂ 共晶物であることがわかる。

Table 5-4. SEM quantitative analysis value of Al₂O₃ rich parts of melt in SR (mass%).

No.	1	2	3	4	5	Av
MgO	3.00	6.78	0.08	1.16	4.11	3.03
Al ₂ O ₃	24.62	24.06	13.45	19.03	20.03	20.24
SiO ₂	56.68	55.24	76.95	58.35	64.81	62.41
CaO	11.68	13.18	7.01	10.43	9.78	10.42
Cr ₂ O ₃	0.20	0.40	0.75	0.00	0.29	0.33
MnO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.23	0.06
FeO	3.49	0.11	1.15	11.03	0.33	3.22
NiO	0.33	0.23	0.54	0.00	0.42	0.30

この相は Fig. 5-6 の状態図¹⁴⁾に示す点 C の周辺の組成に相当する。更に、少量の MgO と FeO が含まれていることから、SR の Al₂O₃ 濃縮部(液相)は、次の順序で発生したと考えられる。

- 1) 非化学量論的な蛇紋岩の再結晶に伴って、放出された低 MgO-高 SiO₂・FeO 珪酸塩¹¹⁾ が昇温と共に、一次液相に変化する。
- 2) Table 5-3 に示した FeO、Al₂O₃ を多量に含む鉍石の微粉部と石灰石の微粒部が一次液相に溶け込む。

このことから、SR の Al₂O₃ 濃縮部(液相)は Fig. 5-6 の点 D の三元共晶付近の液相に少量の MgO が溶け込んだ組成であると推定した。Table 5-4 に示した SR に含まれる Al₂O₃ 濃縮部(液相)の FeO の SEM 定量分析値は D 点より低い。しかし、FeO に関しては還元されることを考慮すると、D 点に近い FeO 濃度であることは十分にあり得ると考えられる。

C 点：anorthite-SiO₂ の二元共晶 (1368)
anorthite(50)-SiO₂(50 mass%)
Al₂O₃(18)-SiO₂(72)-CaO(10 mass%)

D 点：anorthite-SiO₂-FeO の三元共晶 (1070)
anorthite(28)-SiO₂(32)-FeO(40 mass%)
Al₂O₃(10)-SiO₂(44)-CaO(6)-FeO(40 mass%)

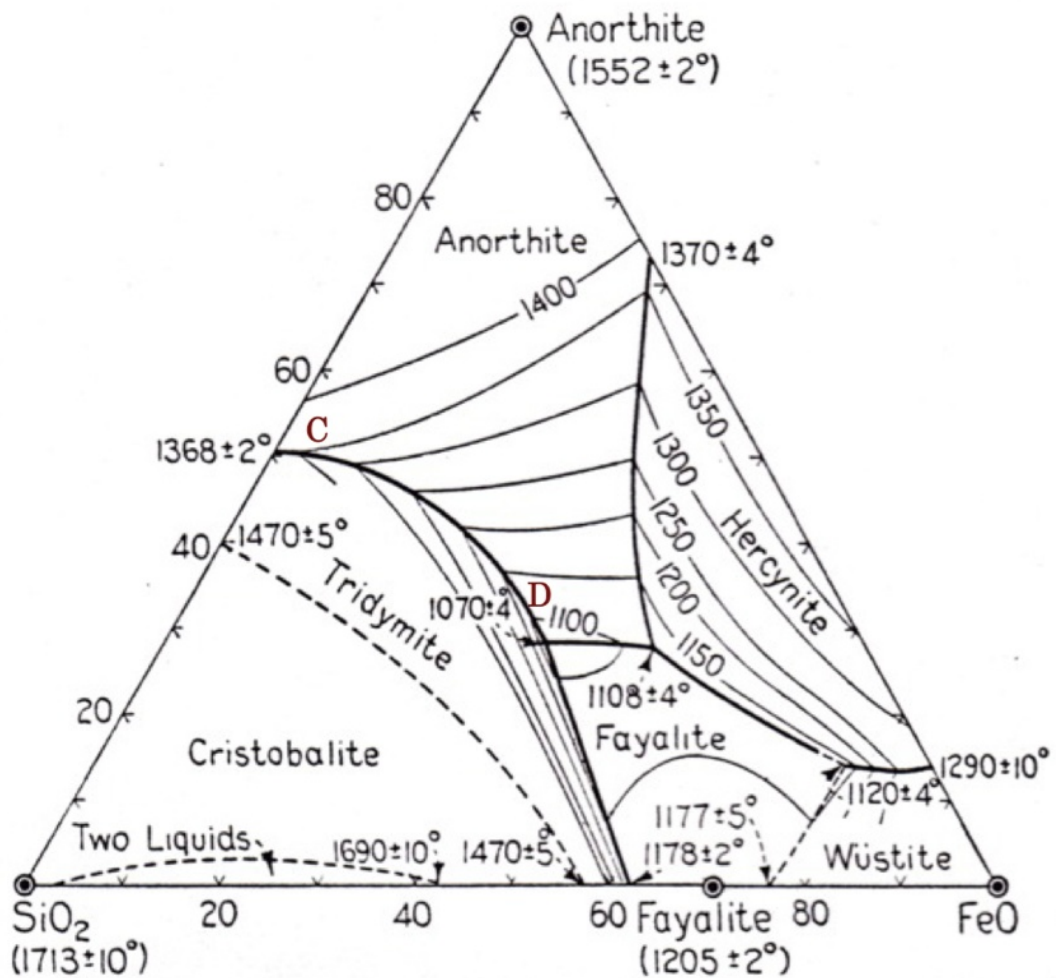


Fig. 5-6. Phase diagram of (anorthite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)- FeO - SiO_2 (temperature :).

4-3. SR 中の液相の発生源

Chatterjee⁷⁻⁹⁾はSRの主な化学成分が SiO_2 , Al_2O_3 , CaO であることから、液相の発生源として、石炭のashを挙げている。Ni製錬においても、ashの組成はTable 5-5に示すように SiO_2 , Al_2O_3 , CaO を主成分とする組成で、SRの液相の Al_2O_3 濃縮部に近い。しかしながら、次のことからashの影響は少ないと考えられる：

- 1) 無煙炭、微粉炭のashに含まれる CaO , Al_2O_3 は鉍石に含まれる量に比べて、一桁、少ない。
- 2) SR付着帯は、ちょうど無煙炭の燃焼が始まる段階である。
- 3) 重油バーナー使用時もSRが付着する。
- 4) 鉍石配合変更時にSRが付着することが多い。

Table 5-5. Chemical analysis value and weight ratio of ash (mass%)

Brand	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Weight ratio
Anthracite	45.7	5.7	15.2	19.0	2.1	0.9	2.2	15.0
Pulverized coal	48.5	10.6	21.0	9.1	2.9	0.4	1.6	6.0

4-4. SR 付着のメカニズム

SR の付着メカニズムについては、Chatterjee⁸⁾は、SR がキルンの中心軸に向かって成長していることから、重力とキルンの回転によって SR が生成したと報告している。しかしながら、排出端に向かって、わずかに移動すると付着力が急激に低下するために、リング状の付着物が発生するのは明らかであるので、これは当たらないと考えられる。また、Gorog³⁾はパルプ・スラッジから CaO を回収するキルンにおいて、表面が溶けた粒子がキルンの回転によって合体して、塊に成長するのと同じメカニズムで溶けた粒子が炉壁に付着して SR が形成されると報告している。しかし、そうであれば、長い範囲に渡って付着するために、リングにはならないと考えられる。

一般的に、キルン炉壁はガス相と原料層からの対流・放射伝熱に曝されているために、炉壁温度が原料温度よりも高いという特徴を持っている。そこで、Schnabel¹⁵⁾ が測定した還元キルンの炉内温度分布を見ると、Fig. 5-7 の点 E 付近は炉壁の中で最も温度が高い。更に、Fig. 5-8 から分かるように原料層に潜り込んで冷却される。

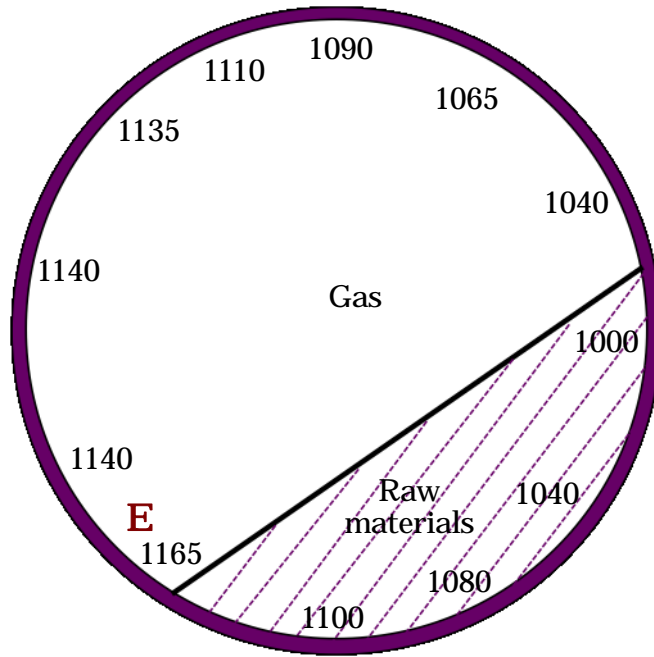


Fig. 5-7. Distribution of wall temperature () in the reduction zone (according to Schnabel).

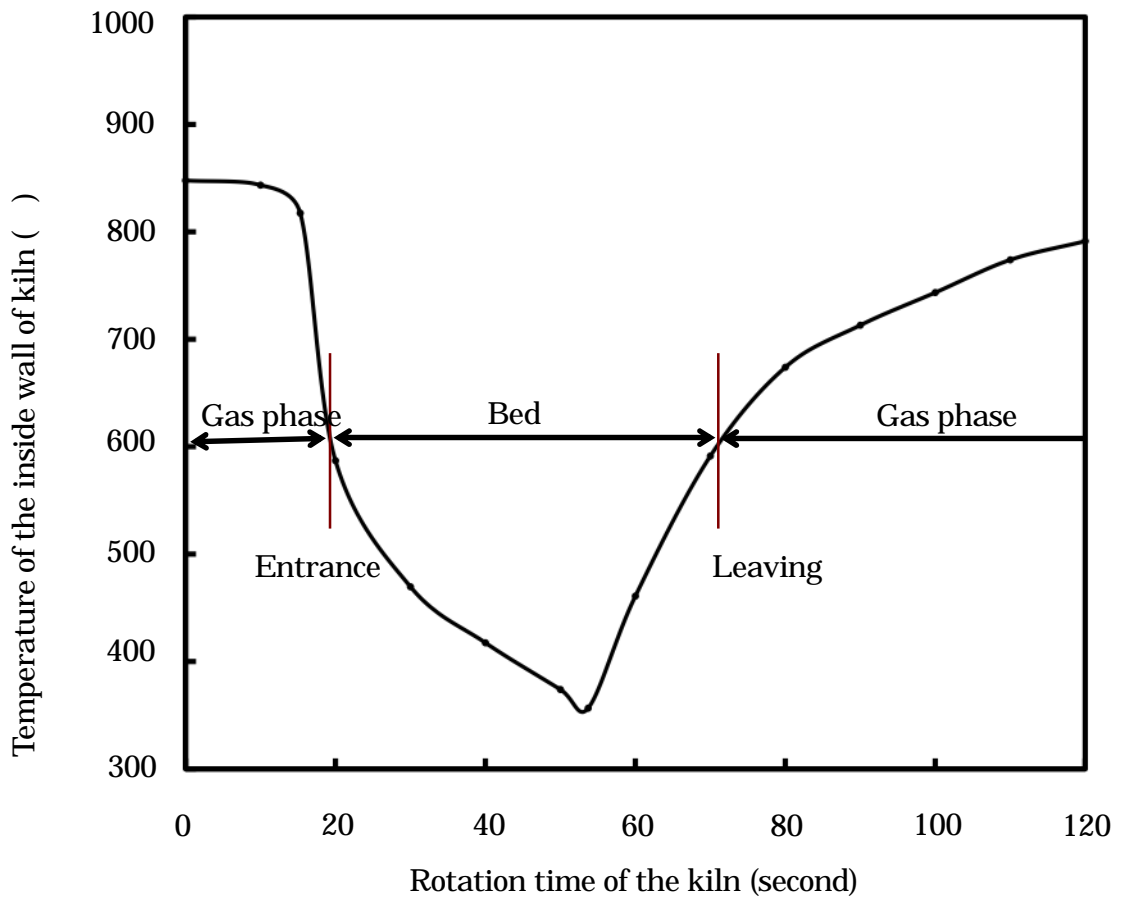


Fig. 5-8. Relation between temperature of inside wall of kiln and position (according to Schnabel).

そこで，4.2 節で述べたことから，Fig. 5-9 に示した Ostwald ripening の考え方を使って付着メカニズムを次のように考えるのが適切である。

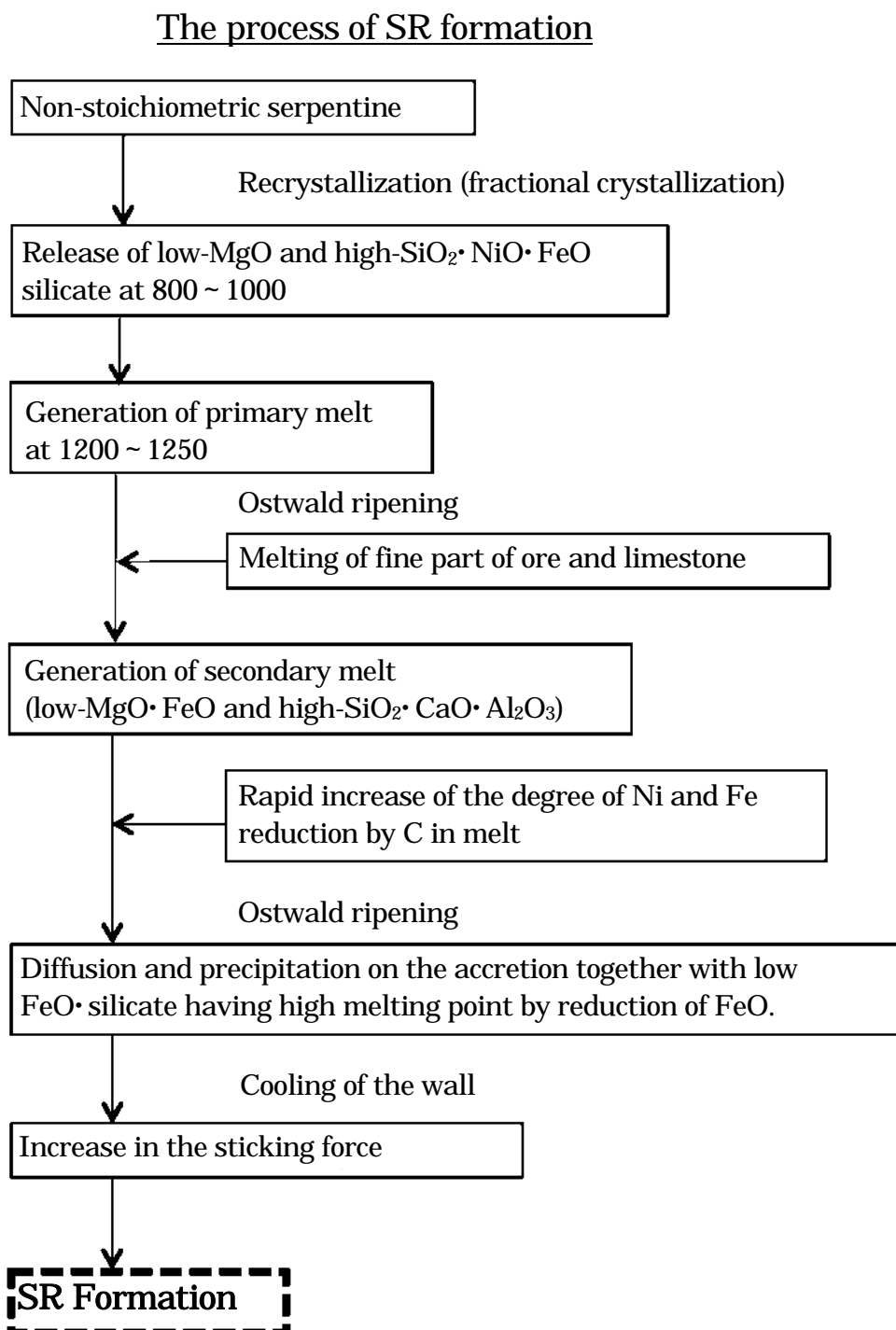


Fig. 5-9. Schematic representation of the process of SR formation.

- (1) 原料層の斜面を転がり落ちて、炉壁に衝突した原料の表面に存在する一次液相へ FeO と Al_2O_3 を多量に含んでいる鉱石と石灰石の微粒部が表面エネルギーを減らすために溶け込み、二次液相になる。
- (2) 二次液相から粗粒子に相当する炉壁、付着物の表面に固相が晶出する。
- (3) キルンの回転によって、原料層に潜り込んで冷却される過程で、付着力が強化される。
- (4) ブリケット、還元メタル等を巻き込みながら、溶け込みと晶出を繰り返して、層状の切断面を持った SR が生成する。

このように、SR は上述した粉体とキルンの特性から生成されとも言える。Fig. 5-10, 5-11, 5-12 に付着した SR 塊を示した。その後、排出端側に、わずかに移動すると、付着量が急激に低下するのは粒子が Ostwald ripening によって粗大化して、液相への溶け込みが抑えられ、炉壁・付着物への晶出量が減少したためであると考えれば説明できる。更に、Table 5-1 に示すように、SR 付着帯では Fe の還元が進んでいるので、液相の融点が上がって、晶出し易くなっていると考えられる。一方、コーチング付着ゾーンには粉状の原料がほとんど無いので Ostwald ripening による付着ではなく、通常の液相焼結が起きている。ここで、両者の付着現象の差異を Fig. 5-13 に示した。



Fig. 5-10. Fraction of SR involving briquettes in the raw materials side of the kiln.

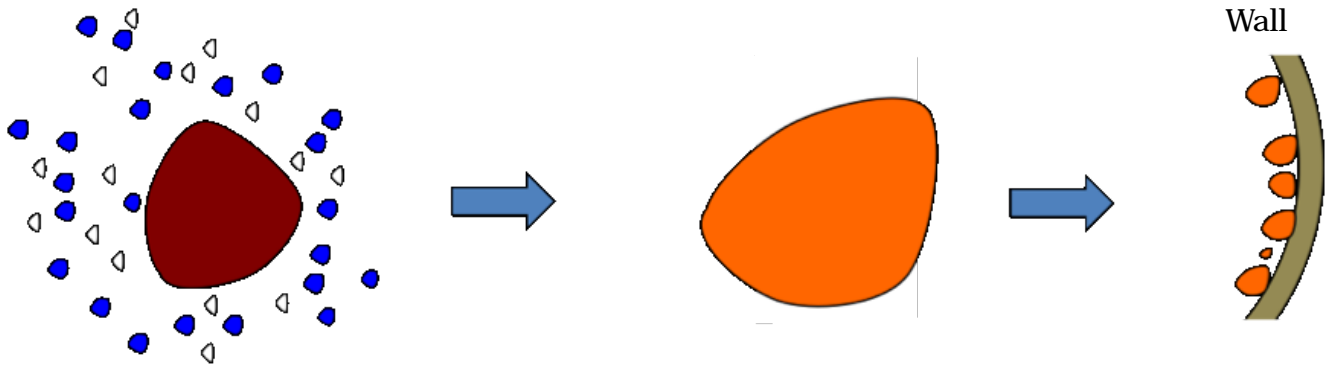


Fig. 5-11. Fraction of SR in the wall side of the kiln.



Fig. 5-12. Cutting plane of fraction of SR.

a) SR Formation by Ostwald ripening.



1) Solution of the fine particles to the primary melt.

2) Formation of the secondary melt (low-MgO and high-FeO·SiO₂·Al₂O₃·CaO)

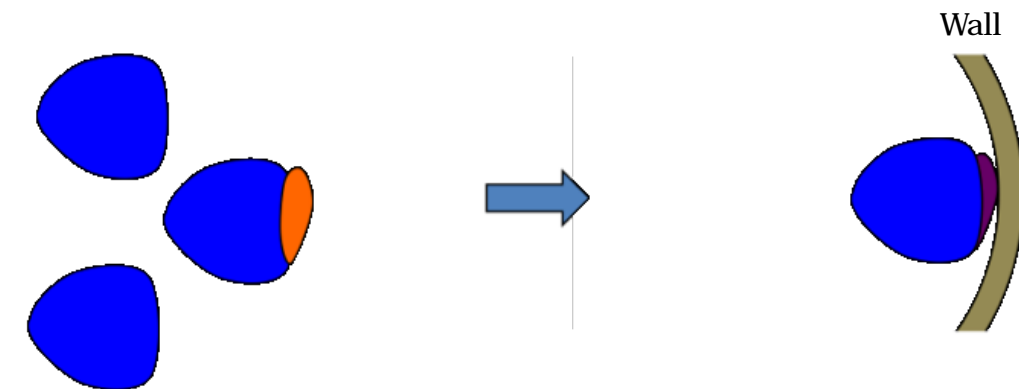
3) Precipitation on the wall

● Fine ore (FeO, Al₂O₃ rich)

◊ Fine limestone

● The primary melt accompanied with recrystallization of non-stoichiometric serpentine (low-MgO and high-FeO·SiO₂)

b) Formation of coating by the liquid phase sintering.



● Coarse particles.

● Melting on the surface of the coarse particles.

Liquid phase sintering due to migration of atom via melt on the surface of the coarse particles.

Fig. 5-13. Difference in the sticking mechanism between SR and coating.

5. 結言

実機キルンで SR 片を採取して SEM-EDS 分析・X 線回折・化学分析を行ない，SR 付着メカニズムの解明を試みて，次のような結果を得た。

- (1) キルンの炉壁温度は原料温度よりも高く，特に原料層に潜り込む直前の点が最も高い。その付近で，非化学量論的な蛇紋岩の再結晶に伴って放出された低 MgO・高 SiO₂・FeO 珪酸塩が一次液相に変化し，そこに FeO，Al₂O₃ を多量に含む鉍石微粉部と石灰石微粒部が，Ostwald ripening によって，溶け込んで二次液相になる。
- (2) 二次液相から炉壁・付着物の表面に固相が晶出して付着が起こる。
- (3) キルンの回転によって，原料層に潜り込むと，冷却されて，付着力が強化される。
- (4) SR 付着位置から原料排出端側に，わずかに移動すると，付着量が急激に低下する。これは粒子の粗大化によって，Ostwald ripening による液相への溶け込みが抑えられて，液相から炉壁と付着物への晶出量が減ったためである。その結果，局所的な SR が形成される。このように SR は粉体とキルンの特性によって形成されたものである。
- (5) 低 MgO-高 Fe 型鉍石の微粉部は，高 MgO-低 Fe 型鉍石のそれに比べて，点欠陥濃度が高い。そのために，前者は後者よりも，融点が低く，拡散速度が速いので，SR 付着が発生する可能性が高い。
- (6) 二次液相の組成は anorthite-SiO₂-FeO 三元共晶付近の液相に少量の MgO が溶け込んだものであることが次のことから，推定される； 1) 液相から晶出した相は，少量の MgO と FeO を含む anorthite (CaO・Al₂O₃・2SiO₂)-SiO₂ の共晶物である； 2) FeO は還元される。
- (7) 石炭の ash は SR の液相部と同様に SiO₂，Al₂O₃，CaO の濃度が高い。しかしながら，以下の理由からその影響は小さい； 1) 無煙炭，微粉炭の ash に含まれる CaO，Al₂O₃ は鉍石に含まれる量に比べて，1 桁少ない； 2) 重油バーナー使用時でも SR は付着する。

参考文献

- 1) F. Johannsen: Stahl und Eisen, 34 (1934), p.969.
- 2) T. Watanabe, S. Ono, H. Arai and T. Matsumori: Int. J. Miner. Procss, 19 (1987), p.173.
- 3) J. Peter Gorog: Lime Sludge Kiln Operation, Weyerhaeuser Technology Center, (2002), p.15.
- 4) S. Miyakado, A. Honda, Y. Yamaoka, K. Yatunami, R. Yamamoto, K. Shiobara: NKK

- Steel Technical Report, 80 (1979), p.34.
- 5) L. Bogdandy and H. J. Engell: *The Reduction of Iron Ores*, Springer-Verlag, New York, (1971), p.306.
 - 6) A. Chatterjee, B. D. Pandey, C. C. Ojha, M. Tiwary, M. N. Poddar and P. K. Mukhopadhyay: *SEAIISI Quarterly*, (1978), p.64.
 - 7) C. C. Ojha and A. Chatterjee: *Trans. Indian Inst. Met.*, 32 (1979), p.101.
 - 8) A. Chatterjee and B. D. Pandey: *Ironmaking and Steelmaking*, 6 (1981), p.250.
 - 9) A. Chatterjee and P. K. Mukhopadhyay: *Metall. Trans. B*, 14B (1983), p.393.
 - 10) D. W. Schlebusch: *Dissertation*, The University of RWTH Aachen, Germany, (1978).
 - 11) H. Tsuji: *ISIJ Int.*, 52 (2012), p.333.
 - 12) A. L. Morrison, J. K. Wright and K. McG. Bowling: *Ironmaking and Steelmaking*. 1 (1978), p.32.
 - 13) H. Tsuji: *ISIJ Int.*, 52 (2012), p.1000.
 - 14) *Phase diagrams for ceramists* by the American ceramic society Columbus, Ohio, (1964), p.288.
 - 15) W. Schnabel: *Dissertation*, The University of RWTH Aachen, Germany, (1977).

第6章 試験キルンによる付着メカニズムの検証

1. 緒言

クルップ・レン法¹⁾を改良した“日本冶金大江山法”²⁾でサブロライト Ni 鉱石を製錬して、フェロニッケルを製造する過程でロータリーキルンの炉壁に Slag Ring (SR) が付着する。これは、どうしても避けることができない。その付着メカニズムについて、第5章³⁾で次のような順序で付着することを提唱した：

- 1) 非化学量論的な蛇紋岩が(1)式によって再結晶すると、分別結晶作用によって低 MgO-高 SiO₂・FeO silicate を放出する。そして、昇温に伴って、それが一次液相に変化する。
$$2(3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2) = 3(2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{SiO}_2 \dots\dots\dots (1)$$
- 2) そこに、FeO, Al₂O₃ を大量に含む鉱石微粒部と石灰石の微粒部が界面エネルギーを減らすために、Ostwald ripening によって溶け込んで二次液相が発生する。
- 3) 二次液相から炉壁あるいは付着物の表面に固相が晶出して付着が起こる。
- 4) キルンの回転によって、原料層に潜り込むと、冷却されて付着力が強化される。
- 5) 排出端側に、わずかに移動すると、微粒子が粗大化しているために Ostwald ripening による溶け込みと晶出量が急激に低下する。
- 6) その結果、局部的にリング状の SR が形成される。

つまり、SR は次のようなキルンの特性と粉体原料の軟化挙動が絡み合って起こる現象であると考えられる；1) 原料層に潜り込む直前で炉壁温度が最も高くなり、続いて原料層で冷却される；2) 多量の FeO と Al₂O₃ を含む微粉から低融点物質が発生する。

そこで、鉱石 + 無煙炭 + 石灰石をブレンドして作った生ブリケット及びそれを焼結したブリケットの試験キルン実験を行い、その考え方を検証した。更に、付着した SR が縮小してキルン操業が不能になったり、MR が付着するメカニズムについても調査した。

2. 実験方法

2-1. 試験キルンでの単味鉱石の焼成実験

実機操業では、数種類の産地の鉱石を配合しているが、付着に対する要因を減らすために単味鉱石で実験を行った。Table 6-1 に示した鉱石 A, B, 無煙炭 (125 + 1.25A₀) kg/t (A₀：化学量論的な理論炭材量) と石灰石を-2mm に粉砕して混合する。それに、水を加えて水分を約 15%にして、ブリケット・マシンでブリケット(30 × 25 × 15mm)を約 700kg 作製した。そして、稼働中の実機キルンの下に一昼夜、置いて乾燥後、Fig. 6-1 に示した試験キルンに装入して次の条件で焼成した: 1) 空気比 1.0; 2) LPG 30m³/h; 3) キルン回転

数 20rph; 4) ガス分析 (Fuji Electric Gas-Rack) O₂ : 磁気力式, CO, CO₂ : 赤外線式。1hr 毎にキルンの回転をしばらく止めて(約 5 分間), サンプリング孔から炉内試料を約 2 ~ 3kg 採取して水冷し, 乾燥した。その後, 樹脂に埋め込み, 研磨して SEM・EDS 分析 (SHIMAZU SSX-550)⁴⁾ を行い, さらに-44 μm に粉碎して化学分析を行った。尚, 実験終了後, 炉冷し, 焼成試料を炉内から取り出して, 炉内を檢視すると炉内の耐火物が部分的に損傷している。そこで, 実験条件を同じにするために, 実験毎にコーチングの剥離, キャスター補修等の炉修を行った。

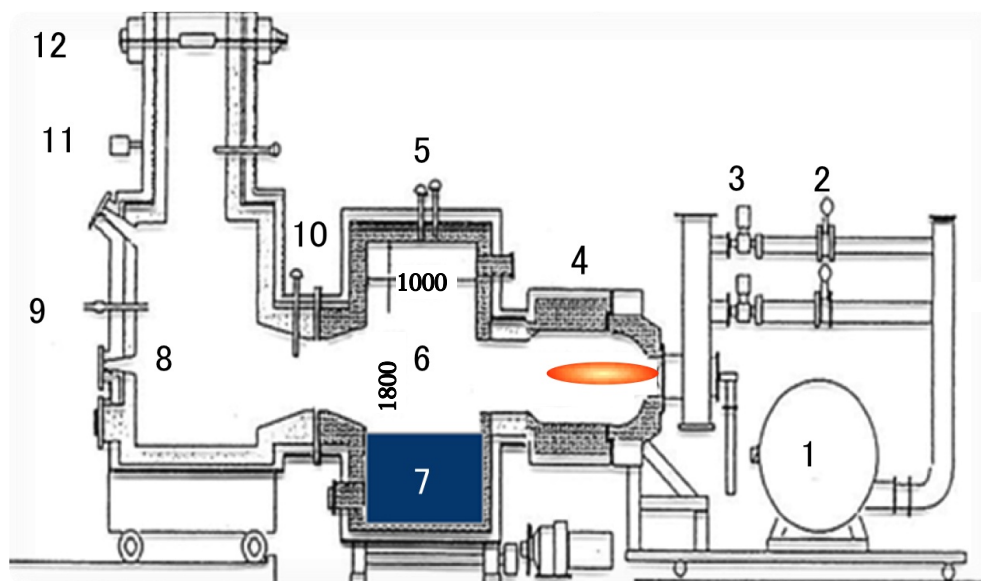


Fig. 6-1. Schematic diagram of the batch-type experimental kiln.
The number (1 ~ 12) is corresponding to Table 4-2.

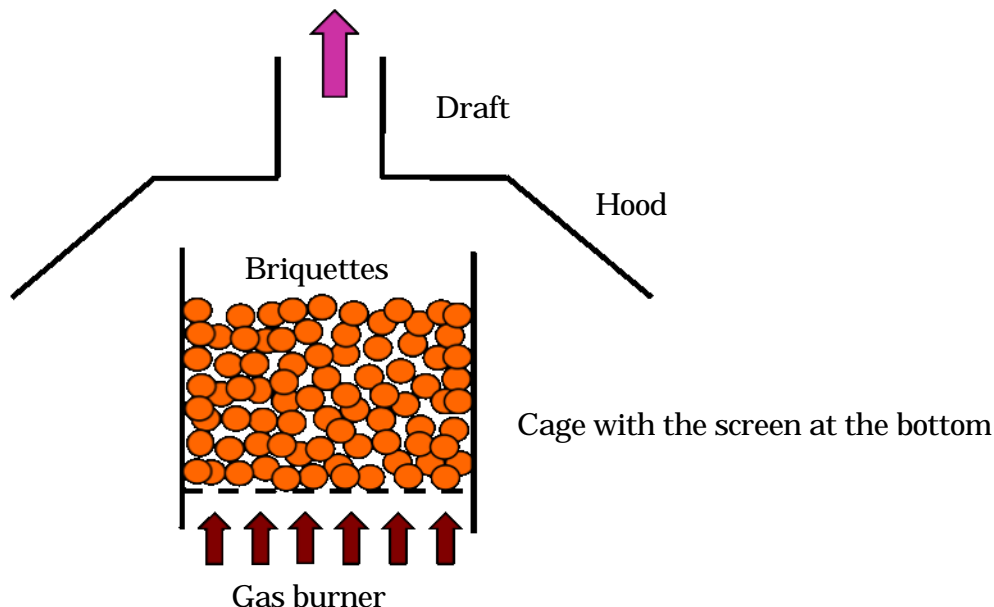
Table 6-1. Chemical composition of ore (mass%).

Ore	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	Ni	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
A	44.36	9.05	0.41	2.45	0.08	26.68	0.87
B	45.81	12.59	2.23	2.14	0.80	19.71	1.08
C	41.80	10.94	1.19	2.17	0.06	21.66	0.95

2-2. 試験キルンでの焼結ブリケットの焼成実験

Table 6-1 に示した鉍石 C, 無煙炭 200kg/t, 石灰石 66kg/t を-2mm に粉碎して, 水を加えて混合し, ブリケット・マシンでブリケットを約 1.3 dry-t 作製して, Fig. 6-2 に示す実験用焼結炉で焼結した。冷却後, 焼結によって塊状になったブリケット 750dry-kg (還元率 Ni = 1.4, Fe = 1.2%) に無煙炭 150kg/t を外装して試験キルンで焼成した。ここで, 焼結の効果を見るために, 焼結無ブリケットの焼成実験も行った。その場合, 焼成条件を

できる限り、同じにするために、一度、試験キルンで 1000 まで焼成して、付着水と結晶水を除去し、徐冷後、休転時のスラグ残炭が 0.3~0.5%になるように外装炭を添加して焼成した。実験条件は 2.1 節と同じである。



The sintering temperature reach around 1300 by the self-burning of anthracite.

Fig. 6-2. Schematic diagram of the experimental sintering furnace.

2-3. 原料の付着・脱落の判定方法

原料が炉壁に付着すると熱電対が入った保護管も原料に覆われ、付着した原料が断熱するために原料温度が見かけ上、低下する。反対に、脱落すると上昇する。そこで、Fig. 6-3 に示すように、試験キルンの原料温度をより正確に測定するために、熱電対を内装したアルミナ保護管(SSA-S)の先端を内張りキャスト表面から約 2~3mm、炉内側に突き出した。尚、保護管は実験毎に取替えた。

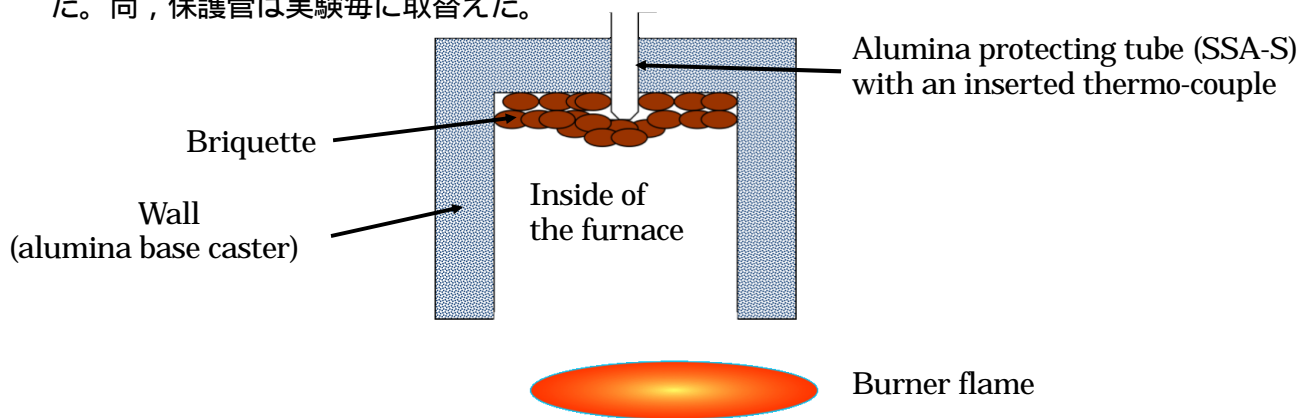


Fig. 6-3. Installation of the thermo-couple for measurement of temperature.

3. 実験結果

3-1. 試験キルンでの単味鉱石の焼成実験

3-1-1. 付着物の発生と還元率・ガス分析との関係

Fig. 6-4 に鉱石 A (高 MgO-低 Fe 型) を焼成した時の原料とガス温度, Ni と Fe 還元率を示した。

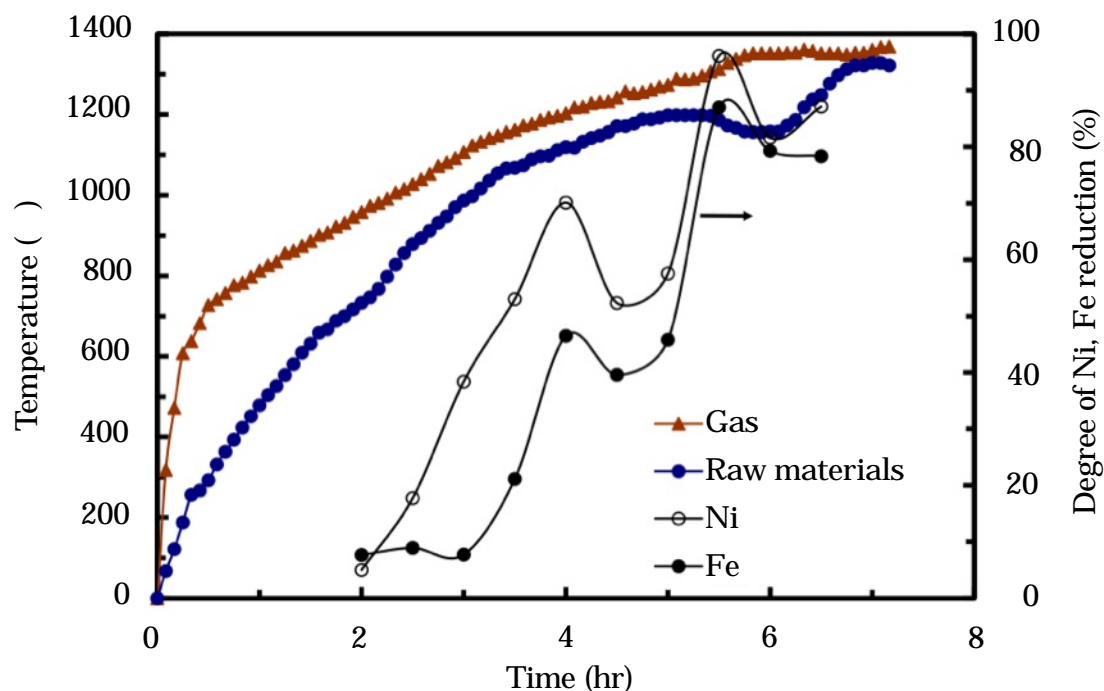


Fig. 6-4. Temperature of gas and raw materials, and degree of reduction of Ni and Fe.

ブリケットは 4hr 付近から粉化し始めて, 5hr 付近から保護管の表面を付着物が覆う。そのために, 5.4hr (約 1200)から見かけ上, 原料温度が低下し, 落込領域に入る。その後, 付着物の量が増えて, その重量を支えることができなくなり 5.9hr 付近から付着物が脱落し始める, そして 6.8hr (1320)で完全に脱落して落込領域から抜け出る。このように, 試験キルンでも, SR に相当する付着物が発生する。しかし, 実機キルンのように原料が移動しないので, 付着状況は異なる。そうではあるが, 付着現象だけを見ると, 試験キルンでの実験は実機キルンの SR を再現していると言える。一方, Ni, Fe 還元率にも, 還元微粒メタルが珪酸塩の中に閉じ込められるために, 原料温度と同様の落込領域⁵⁾が存在し, 見かけ上, 還元率が一旦, 低下する。更に, Fig. 6-5 に示すように, 5.4hr で CO 濃度がピ

ークに達する。このように付着開始，液相の発生，還元率の急増，CO 濃度のピーク出現がほぼ，同時に起こることは明らかになった。鉱石 B(低 MgO-高 Fe 型)でもほぼ同様な結果が見られた。

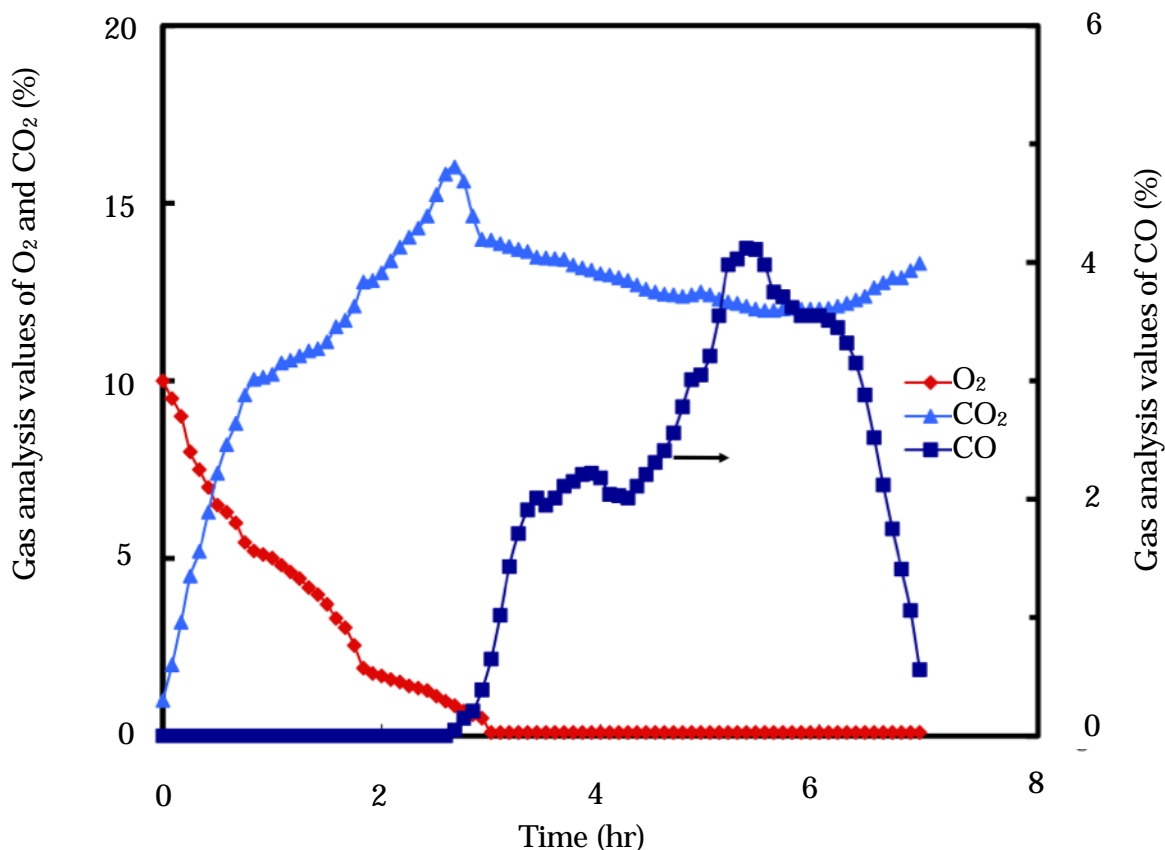


Fig. 6-5. Analysis results of exhaust gas in the experimental kiln.

3-1-2. 試験キルンから採取した試料のSEM 観察

次に，試験キルン炉内から焼成試料をサンプリングし，水中に急冷して SEM 観察を行った。Fig. 6-6 に鉱物相の，Fig. 6-7 に化学組成の時間変化を示した。5hr で液相は極少量，見られるが，CaO (19.61%)と FeO (7.19%)は高いが Al₂O₃ (1.63%)は低い。そのために，鉱石粒子は角張って，軟化していない。更に，メタルの析出も極わずかである。付着開始に対応する 5.5hr で原料温度は落込領域に入り，液相の発生量も多くなって，液相の Al₂O₃ が 8.22%まで増加する。一方，FeO は，逆に 1.15%まで減少している。6.0hr では，メタルの成長(高 Fe メタルと高 Ni メタルの合体)が進んで，Ni 品位が 23.46%まで上昇している。Table 6-2 に液相の SEM 定量分析値を示した。Al₂O₃ は付着開始の 5.5hr から増加し，

それ以後は液相量の増加とともに減少している。付着物の脱落が完了する直前の 6.5hr では、液相組成は $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6.51\%$, $\text{CaO} = 15.66\%$ となる。olivine , pyroxene に固溶している FeO はほとんど還元されている。ここで SEM 観察した試料はブリケットであるので、試験キルンの回転によって発生した微粉を含まない、そのために付着物の中の液相の FeO 濃度はブリケットの液相のそれよりも、かなり高いと考えられる。

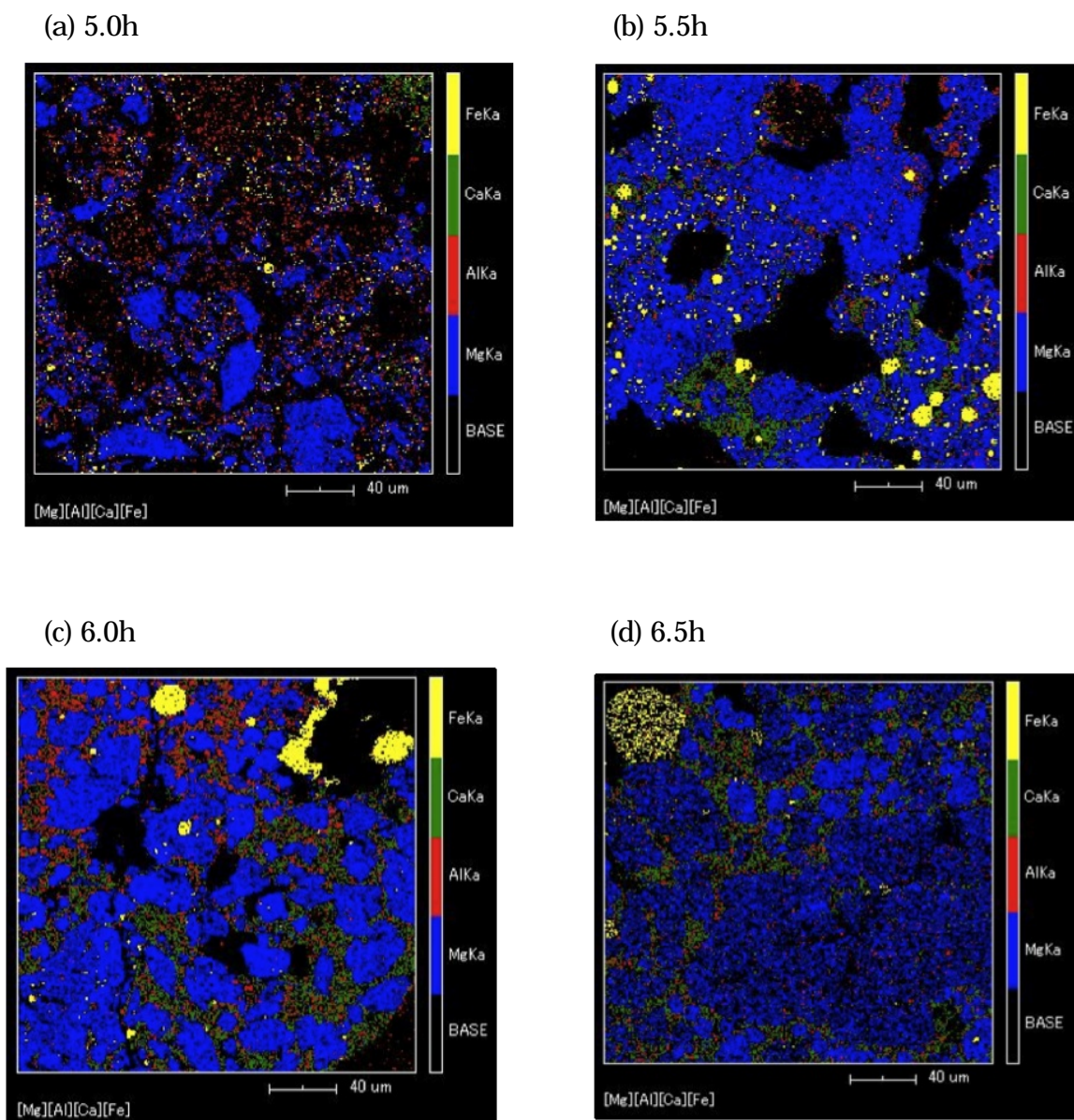


Fig. 6-6. Time variation of the mineral phase (Ore-A).

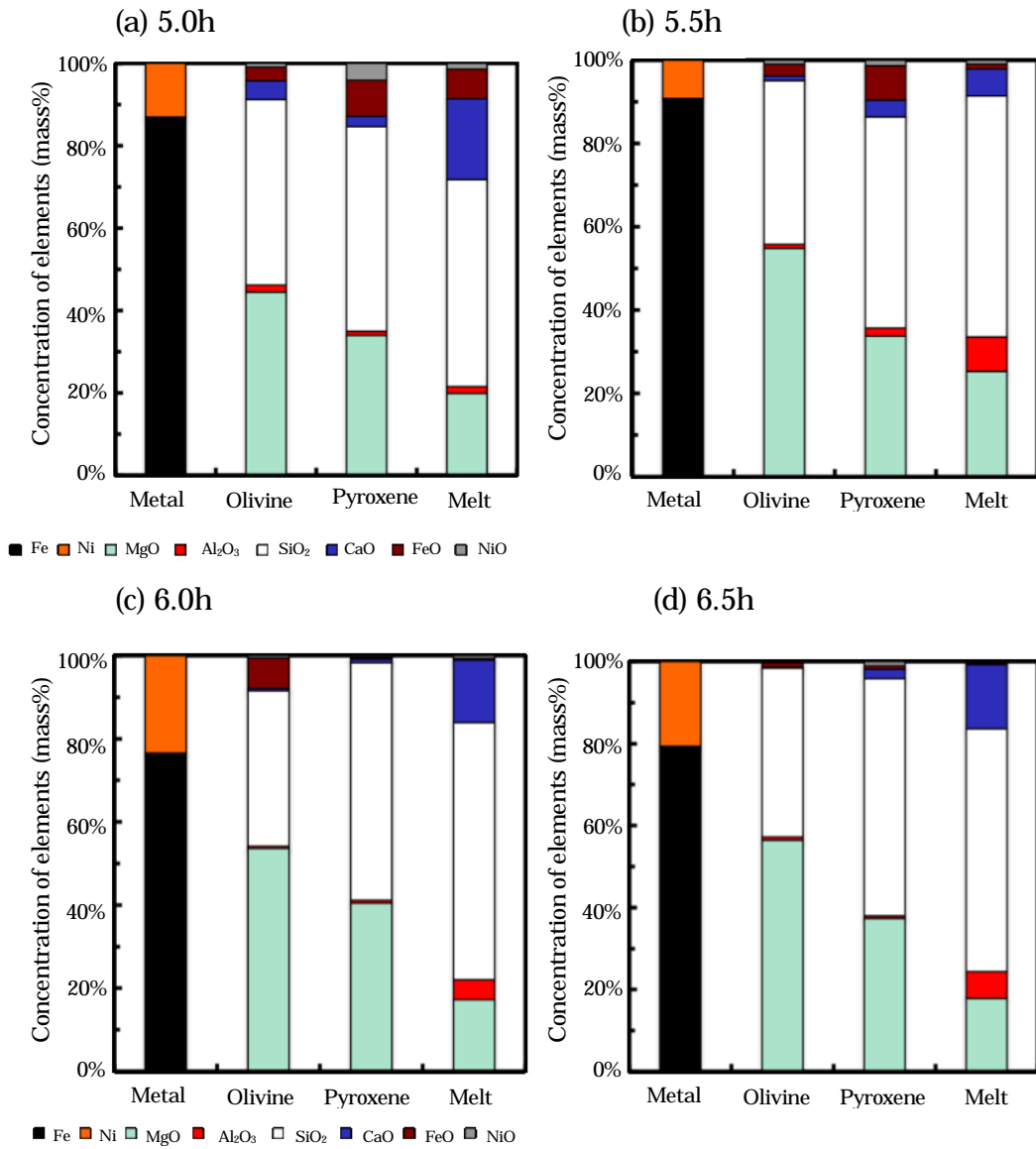


Fig. 6-7. Time variation of the composition of phase (Ore-A), where the melt is amorphous phase.

Table 6-2. SEM quantitative analysis of the melt in the experimental kiln (mass%).

Firing time (h)	Ore-A				Ore-B			
	5.0	5.5	6.0	6.5	5.0	5.5	6.0	6.5
MgO	19.90	25.31	17.20	17.85	12.07	12.01	13.40	16.61
Al ₂ O ₃	1.63	8.22	4.83	6.51	16.78	19.27	14.51	10.25
SiO ₂	50.27	57.89	61.89	59.31	58.24	54.23	64.47	58.32
CaO	19.61	6.48	15.06	15.66	11.58	9.77	4.92	12.77
FeO	7.19	1.15	0.34	0.39	0.55	4.05	1.88	1.29
NiO	1.40	0.96	0.67	0.27	0.78	0.67	0.82	0.75

3-2. 試験キルンでの焼結ブリケットの焼成実験

焼結有無ブリケットの原料温度・ガス温度・Ni,Fe 還元率と焼成時間との関係を Fig. 6-8 , 6-9 に示した。Fig. 6-9 の焼結無では 4.5hr 付近から付着によって原料温度が落込領域に入り、5.2hr 付近で付着量 (温度落差) が最大になる。5.5hr 付近で脱落して落込領域を抜ける。ここで、還元率が急速に増加し始める時に付着が開始するという大きな特徴が見られる。更に、5.2hr 付近で液相が急激に発生したために、還元率が急速に上昇したと考えられる。

尚、この実験では、サンプリング試料を水冷せずに、N₂ ガスを吹き付けて冷却したために、還元率の落込領域が非常に小さい。ここで、6.2hr での Fe 還元率の異常値はサンプリングでの再酸化のためである。一方、Fig. 6-8 の焼結有では付着による原料温度の落込領域は全く、見られず、付着が抑制されている。5hr 付近での還元率の上昇は焼結無に比べて、緩やかであり液相の発生速度が小さいことを表している。

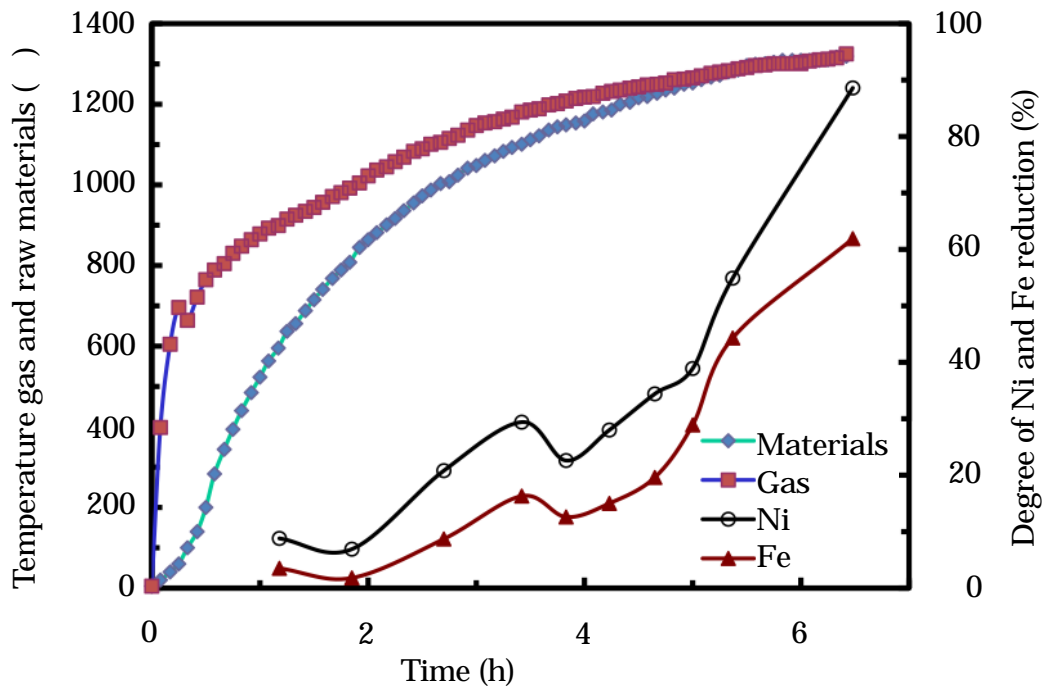


Fig. 6-8. Time variation of the raw materials temperature and degree of Ni and Fe reduction in the case of sintering.

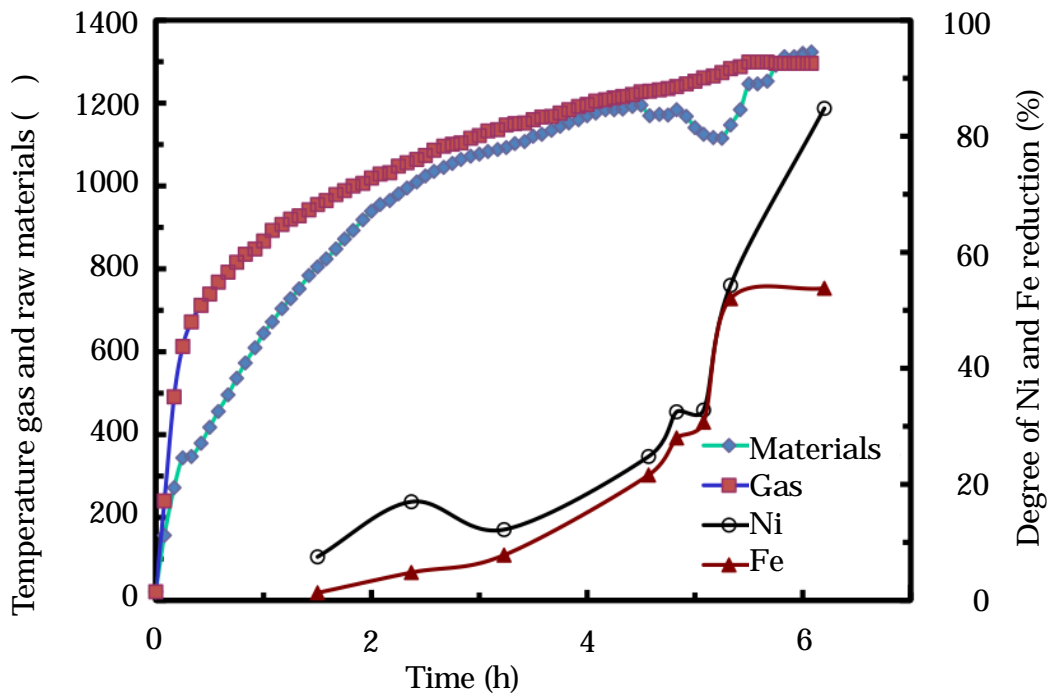


Fig. 6-9. Time variation of the raw materials temperature and degree of Ni and Fe reduction in the case of non-sintering.

4. 考察

4-1. 実機キルンと試験キルンでの付着現象の差異

長さ1mの炉壁を持ったバッチ式(原料が移動しない)の試験キルンで実機キルンのSR付着の再現を試みた。しかしながら、鉬石 A の試験キルン実験では次のように、実機キルンとは異なった付着の挙動が見られた。

- 1) 長さ 1m の炉壁が、実機キルンの各温度帯に $7.2\text{hr}/72\text{m} = 0.1(\text{hr}/\text{m})$ 時間だけ回転しながら、滞留する。
- 2) 炉壁に付着物を付けた状態で、装入端から排出端まで 7.2hr かけて移動する。
- 3) Fig. 6-6 (d) の 6.5hr に示したように、液相が増えて、付着物の重量が付着力を上回って脱落するまで、約 1hr に渡って付着している。

実機キルンの炉壁への付着物の分布は長期間での付着が積み重なったものであり、試験キルンではそれを再現することはできない。しかし、焼成試料をサンプリングして水冷することによって、Fig. 6-4, 6-5 に示すように炉内原料の還元率と排ガス中の CO ガス濃度が急増し始めると同時に、付着が発生するという貴重な情報を得ることができた。ここで、還元によって発生した微粒メタルは珪酸塩に閉じ込められるが、液相の発生によって合体して、プロメタ溶液で検出できるサイズにまで成長する。その結果、還元率が急増する。同様に、還元で発生して珪酸塩に閉じ込められていた酸素も液相発生により系外に拡散し、CO ガスと反応して CO_2 となる。そして CO_2 は C と Boudouard 反応を起こして CO ガスを生成する、そのために CO 濃度が急増する。

4-2. 表面張力と液体からの晶出による付着力の差異

Fig. 6-10, Table 6-3 に示した二つの固相間に液体で満たされている時の液架橋力を液相内の圧力とガス相の圧力の差 P から求めことができる。Laplace の式⁶⁾から $P_1 - P_0 = (-1/r + 1/R)$ となり、 $R = r$ であるので(2)式が得られる。

$$P_1 - P_0 = -\frac{2\sigma \cos \theta}{D} \dots \dots \dots (2)$$

液相量が増えて距離 D が大きくなると、圧力の差 P が小さくなり、液架橋力が低下する。SR 付着帯では、固相が完全に液相で囲まれているので液架橋の形状を保てない。そのために、(2)式を適用することができない。一方、コーチング・ゾーンでは粒子が粗大化して大きく成長しているので、液相に完全に包まれることはなく、(2)式を適用することができる。液架橋力が増加すると、粒子が接触して原子の移動を伴う液相焼結が起こる。

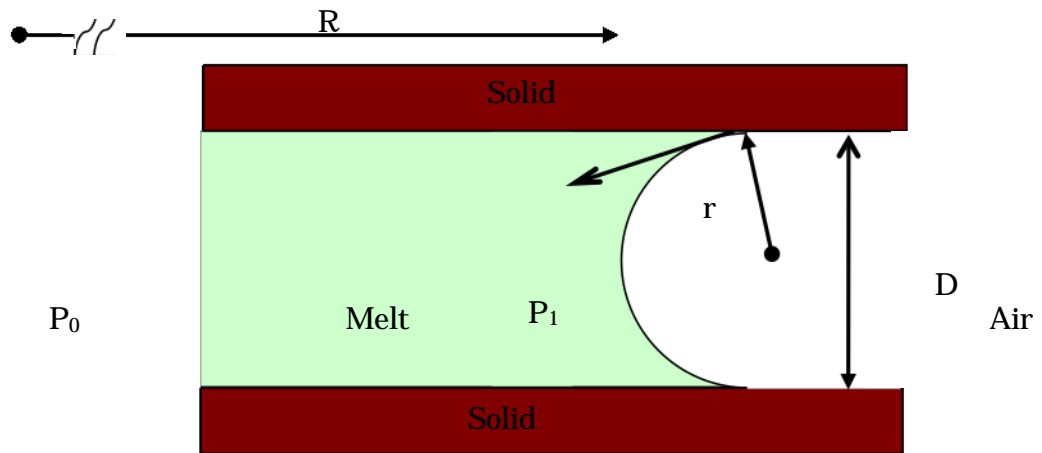


Fig. 6-10. Liquid bridge force between two solids via melt.

Table 6-3. Symbols and descriptions in Fig. 6-10.

Symbol	Description
D	Distance between the solid phases
σ	Surface tension of liquid
θ	Contact angle
r	Radius of curvature of the concave surface (凹)
R	Radius of curvature of the convex surface (凸)
P_0	Atmospheric pressure
P_1	Pressure in liquid

一方, Majdic⁷⁾と Polesnig⁸⁾は引っ張り試験装置で Fig. 6-11 に示すように耐火煉瓦と液相間の付着力を求めている。設定温度を下げると, 点 A では液相は凝固し始めて固相がレンガ面に晶出する。更に温度が下がると点 B で晶出相が, 再結晶するために付着力が急速に大きくなる。更に温度が下がると, 点 C で固相とレンガとの間の膨張係数が異なるために破断して付着力が急激に減少する。このように液相からの晶出によって大きな付着力が得られることを指摘している。

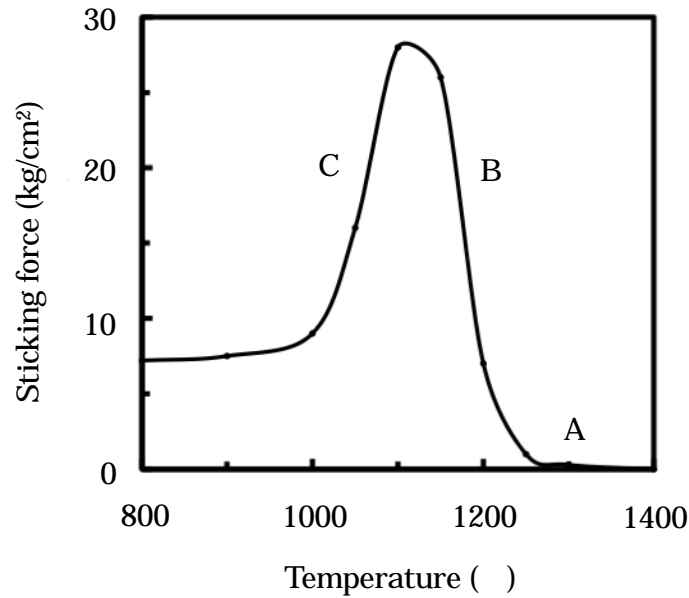


Fig. 6-11. Sticking force between melt and brick (according to Majdic et al.).

以上のことと、試験キルン実験で液相が急速に発生する時⁴⁾に、付着が起こるという結果から、第5章³⁾で提唱したSR生成メカニズムを確認することができた。ここで、SR形成の概略図をFig. 6-12に、図の中の低MgO silicateをFig. 6-13のMgO-FeO-SiO₂三元系状態図に示した。

*メタルが粗大化することによって、還元率が急速に増加することから類推できる⁵⁾。

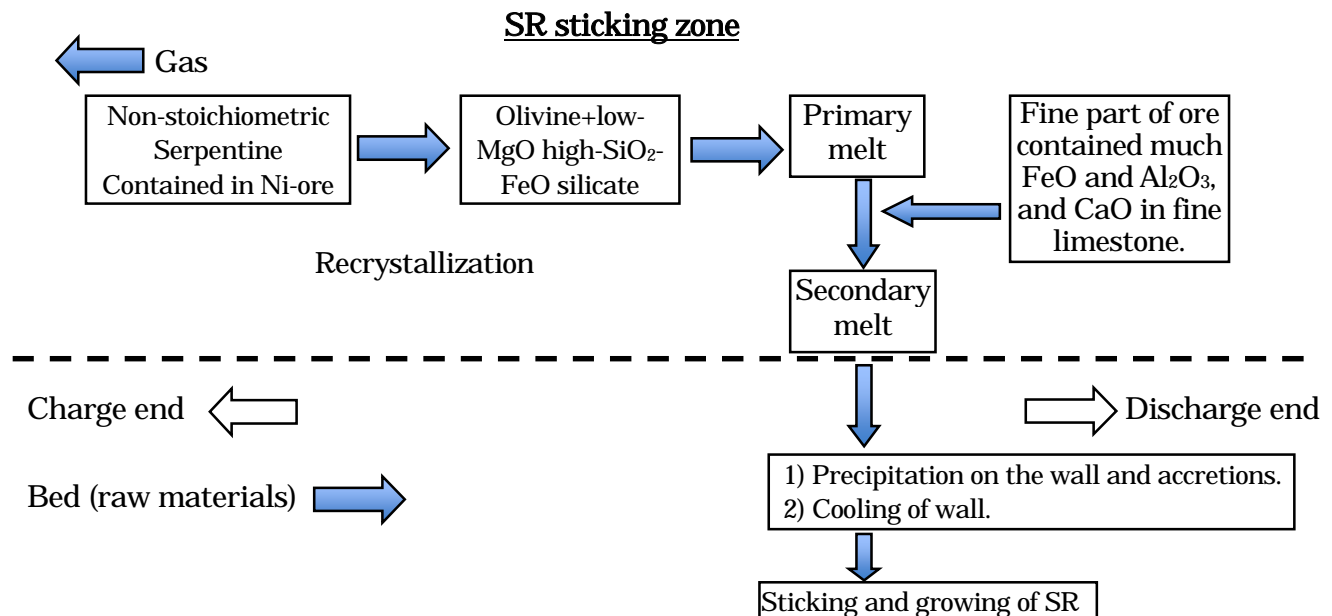


Fig. 6-12. Schematic flow diagram of SR formation.

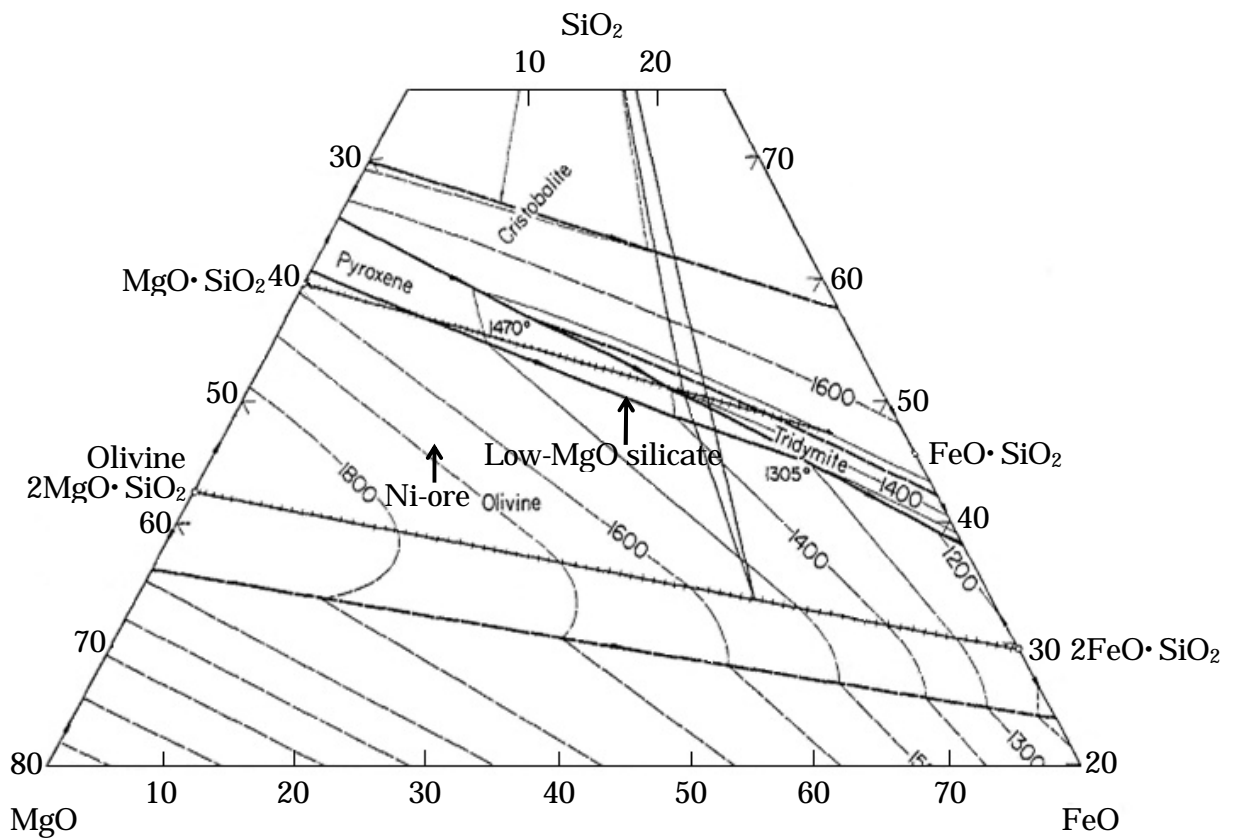


Fig. 6-13. Phase diagram of $\text{SiO}_2\text{-MgO-FeO}$ system and formation of low MgO silicate due to the recrystallization of Ni-ore.

4-3. SR が縮小するメカニズム

もし液相からの晶出によって SR が付着し続けると、最終的にはキルンが閉塞することになる。しかし、通常のキルン操業においては、SR 径は、ほぼ一定に維持されている。それは、SR の内周が炉内を移動する原料によって、次の順序で削られると考えると説明できる。1) 微粉の溶け込みと固相の晶出、2) SR 付着、3) SR 内周の温度上昇、4) SR 内周の軟化、5) 炉内を移動する原料による SR 内周の削り取り、6) SR 径の拡大、7) SR 径がほぼ一定に維持される。一般的には、炉内通過ガスと SR 内周との間の伝熱は境膜を介した伝導伝熱によって行われる。SR 径が小さくなって風速が大きくなると境膜が薄くなり、伝熱が促進されて SR 内周が軟化して削られる。そのために、SR 径が維持される。しかし、次のような場合には、SR の縮小が急速に進行する；1) 粉体を多量に含む原料が装入されて、Ostwald ripening による晶出量が原料の移動による SR の削り取り量を上回る。；2) ガス量を増やすと、風速が大きくなって、境膜が薄くなる。そのために、SR の内周が極端に軟化して、原料が液相に埋め込まれる。これによって、SR を通過する原料が減るために SR 内周の削り取り量が減る。それによって、SR が縮小して、更に、風速が大きくなる。このような悪循環に陥って SR が更に縮小する。その結果、SR が急速に縮小

して、操業不能に陥る。

4-4. 焼結による付着の抑制

Fig. 6-8~9 に示すように焼結有ブリケットの試験キルン実験では付着が見られない。焼結によって、マグネシウムフェライト ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) が発生するが、XRD によると 800 付近から分解して珪酸塩に固溶し、1000 付近で消滅しているため、付着現象に大きな影響を与えているわけではない。一方、還元率の時間変化を見ると、焼結無ブリケットでは付着量が最も大きくなった 5.2hr で還元率が急速に上昇している、つまり多量の粉体が溶け込むために液相の発生量が多いことを表している。それに対して、焼結有ブリケットでは還元率が緩やかに上昇している。つまり、液相の発生量が少ないと考えられる。このことから、付着が発生しなかった大きな原因は、明らかに、ブリケットを塊状に焼結することによって、炉内でのブリケット破壊による粉体の発生が抑えられたことである。以上の議論から、SR が縮小して、キルン操業が不能になる一因として、 FeO 、 Al_2O_3 濃度が高い鉍石の微粉部 ($-2.5 \mu\text{m}$ で約 15%) が大きく関与していることは明らかである。そこで、SR 付着を抑制するために、次のような方法が考えられる；

- 1) ブリケット強度を弱くして、キルンからのダスト発生量を増やして循環させることによって、鉍石微粒部の焼結・造粒を行う。省エネルギーには反するが、SR の付着が抑制され、キルンの性能が向上する。
- 2) 成型したブリケットの篩工程で発生した粉体、予熱グレーの目皿から落下した粉体、予熱グレーとキルン炉尻の接続部から漏れ出る戻りダストを直接、キルンに装入せずに、原料処理工程に戻して、再ブリケット化する。
- 3) ブリケットを焼結する。
- 4) 鉍石を湿式で石部と泥部 (-0.25mm で約 30%) に篩い分けし、泥部を別処理(焼結等)する。
- 5) キルン径を大きくすると、Fig. 6-14, 6-15 に示すようなキルンの力学的な特性から SR の成長を抑制することができる； a) SR 内での半径方向の圧縮応力が減少すること； b) SR の奥側に堆積している原料によるキルン軸方向の圧力が増加することによって、SR 内周が削り取られ易くなること； これは、3.6m キルンに比べて 4.2m キルンは SR が付着し難いという実機キルンでの操業結果から裏付けられる。

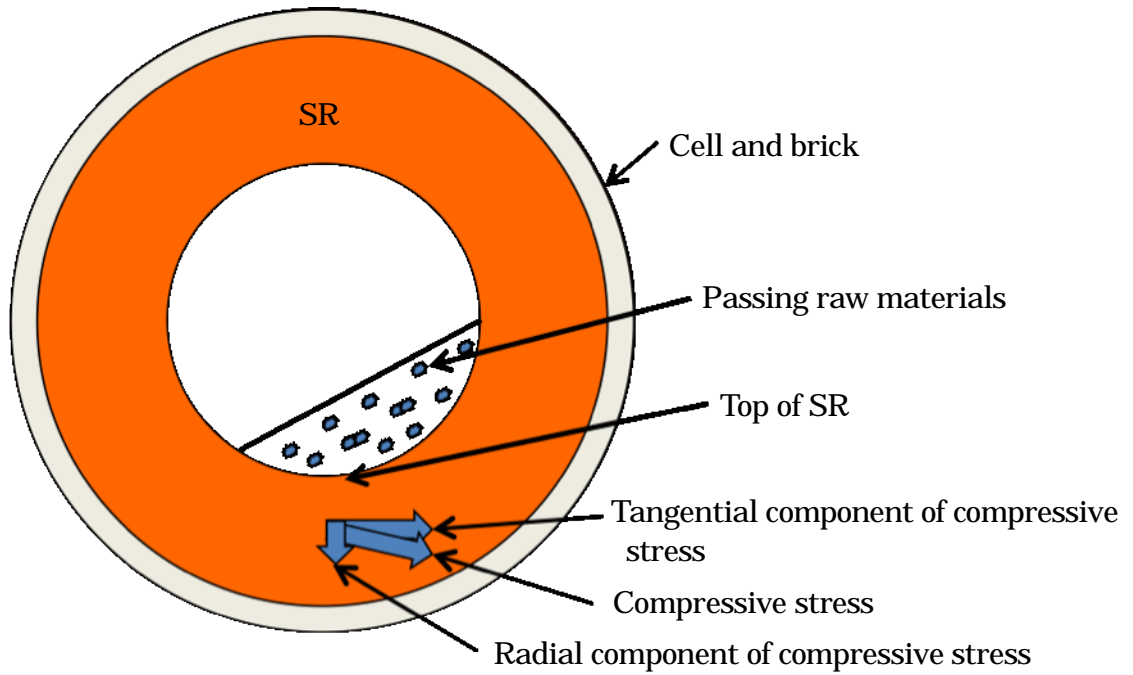


Fig. 6-14. Radial component of compressive stress in SR.

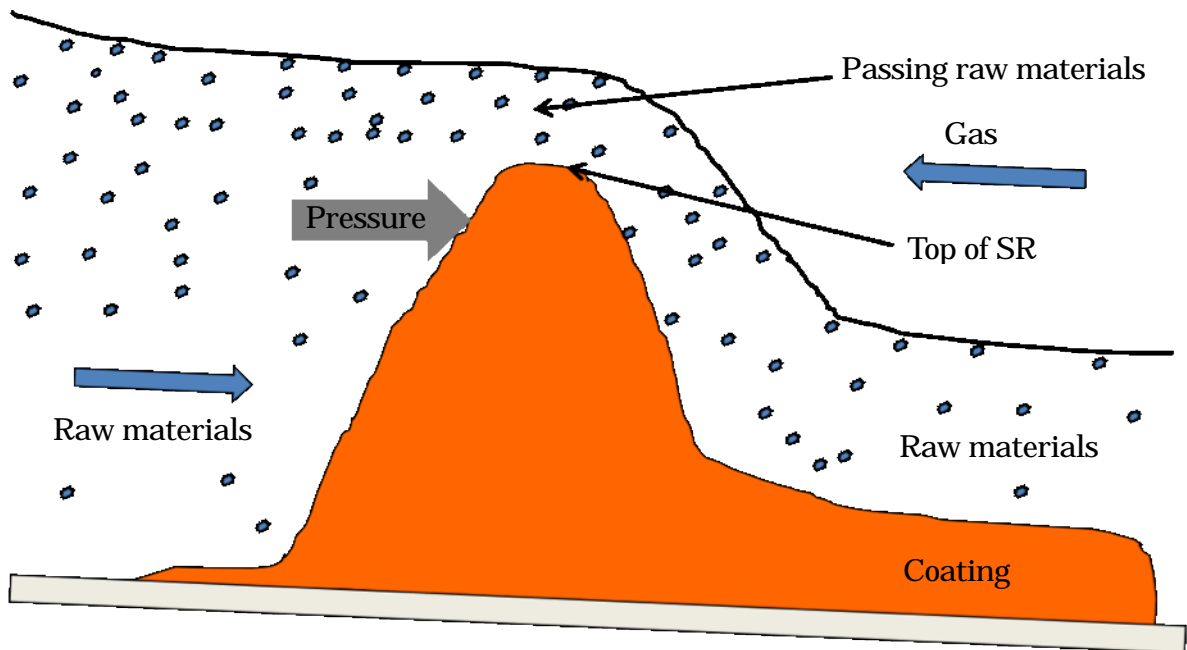


Fig. 6-15. Pressure in the central axis direction (kiln inclination: 2°).

4-5. MR (Metal Ring)の付着メカニズム

SRと同様に、Ostwald ripening が関与した生成メカニズムによって、原料排出端から10m 付近にMR が付着すると考えられる。つまり、成長していない高C 微粒メタルが大量に原料排出端に向かって移動して来ると、界面エネルギーを減らすために溶ける。そして粗粒子に相当する炉壁あるいは付着物に晶出することによってMR が付着・成長する。それに対して、成長した還元メタルが移動して来ると、溶けずに互いに合体し、成長して製品となる。Fig. 6-16¹⁰⁾ に典型的なキルン炉内のNi, Fe 還元率、+0.25mm のメタルの分布と原料排出端からの距離との関係を示した。メタルの粒度分布が原料排出端側にずれるとMR が付着し易くなる。ここで、原料装入端に近づくにつれて、Fe 還元率が低下しているのは再酸化のためである。

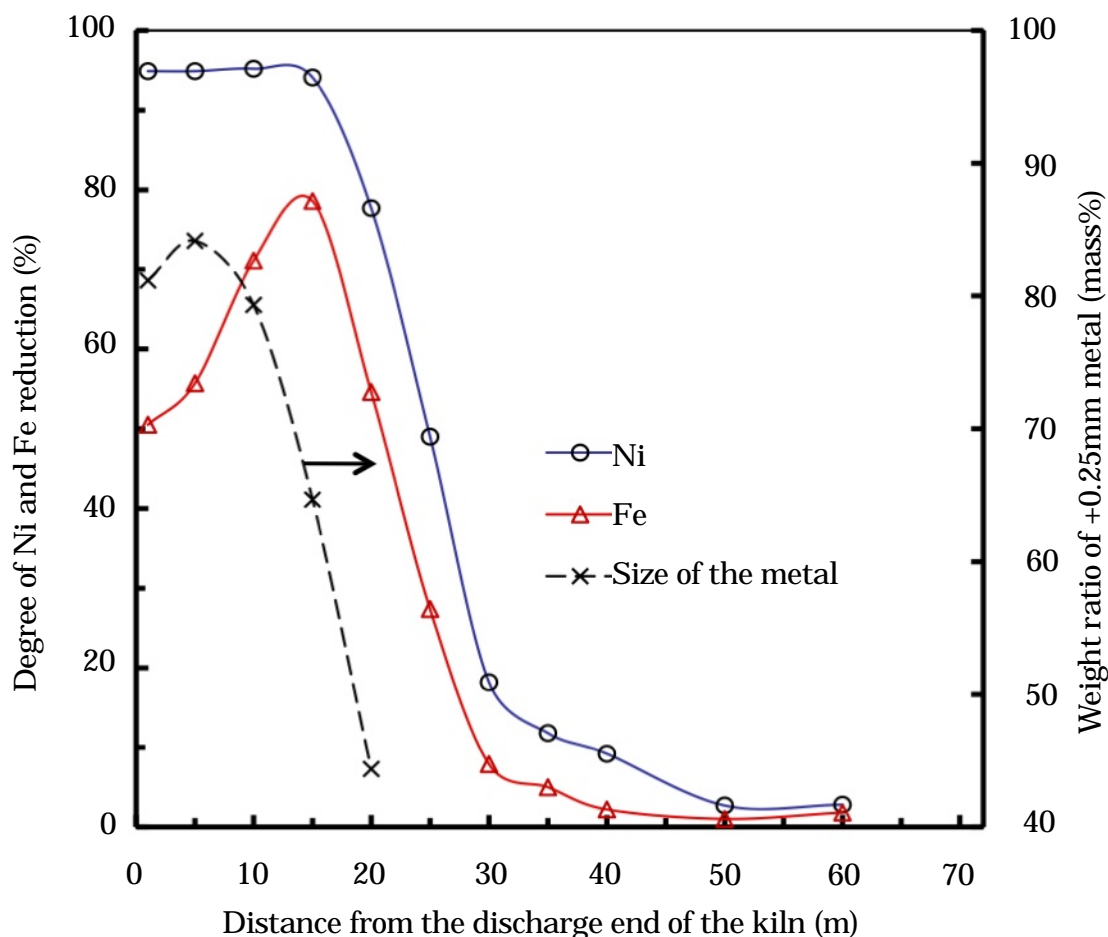


Fig. 6-16. Relation between distance from the discharge end of the kiln and degree of Ni and Fe reduction and weight ratio of +0.25 mm metal (mass%).

5. 結言

第5章で提唱したロータリーキルンにSRが付着するメカニズムを試験キルン実験で検証し、次のような結論を得た。

- (1) 試験キルン実験から、Ni・Fe還元率とCOガス濃度の急速な増加、原料の付着開始の三つの現象が同時に起こるといふ貴重な結果が得られた。このことから、一次液相が発生し、そこに、 Al_2O_3 とFeOを大量に含む鉍石微粉部と石灰石の微粉がOstwald ripeningによって溶け込んで二次液相になり、そこから固相が晶出してSRが付着するメカニズムを確証することができた。
- (2) ブリケットを焼結して、試験キルン実験を行うと付着が起こらない。その原因は、ブリケットを焼結することによって、ブリケットの破壊が抑えられて粉体の発生が減ったためである。これによって、SR付着に粉体が関与していることが裏付けられた。
- (3) SR径が小さくなると、風速が大きくなって、ガスからSR内周への伝熱境膜が薄くなる。そのために、伝熱量が増加して、SR内周が軟化する。その結果、原料に削られて、SR径がほぼ一定に維持される。しかし、次のような要因でSRの付着状態が悪循環に陥ると、SRが縮小して操業が不能になる；1) FeO, Al_2O_3 濃度が高い粉体原料の大量装入；2) SR縮小部を通過するガス風速の急激な上昇。
- (4) MRの生成メカニズムもSRと同様に微粒子の挙動が関与している。成長していない高C微粒メタルが排出端に向かって大量に移動して来ると、Ostwald ripeningによって溶解して炉壁に晶出する。その結果、MRが付着する。MR付着を防止するためには、ルッペ帯で微粒メタルを成長させることが重要である。

参考文献

- 1) F. Johannsen: Stahl und Eisen, 34 (1934), p.969.
- 2) T. Watanabe, S. Ono, H. Arai and T. Matsumori: Int. J. Miner. Proc., 19 (1987), p.173.
- 3) H. Tsuji: ISIJ Int., 52 (2012), p.1723.
- 4) H. Tsuji: ISIJ Int., 52 (2012), p.333.
- 5) H. Tsuji: ISIJ Int., 52 (2012), p.1000.
- 6) A. W. Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, 4th Ed., A Wiley-Interscience Pub., John Wiley & Sons, New York, (1967), p.6.
- 7) A. Majdic und H. E. Schwiete: Zement Kalk Gips, 15 (1962), p.45.
- 8) W. Polesnig und W. Zednicek: Radex Rundschau, (1973), p.695.

- 9) Phase diagrams for ceramists by the American ceramic society Columbus, Ohio, (1964), p.236.
- 10) T. Matsumori: J.MMIJ, 115 (1999), p.603.

第7章 総括

戦前、昭和 17 年、ドイツの Krupp Renn 法を導入して大江山鉬山の低品位 Ni 鉬石 (Ni=0.4~0.7%) を製錬して軍事用にフェロニッケルを供給していたが、終戦とともに休止した。しかし、戦後は昭和 27 年に再開し、ニューカレドニア、インドネシア等から Ni 鉬石を輸入して製錬し、主にステンレス鋼の Ni 源として使用している。このプロセスで Ni を製錬しているのは世界でただ一つしかないために、技術交流がなく、全く独自に工夫・改良を加えて“日本冶金大江山法”というプロセスを確立した。この製錬法は電気エネルギーを使わないという利点はあるが、1) Ni 収率が低い、2) キルンにリングが付着するという二つの大きな欠点がある。そこで、還元及び付着のメカニズムを解明して、より生産性の高いキルン操業を行うために本研究を行った。

第 1 章では本研究が必要な背景と目的を述べた。Saprolite Ni 鉬石が生成する地質学的な背景、蛇紋岩化作用によって発生した一次蛇紋岩が風化作用によって二次蛇紋岩、つまり Ni 鉬石に変質する過程、下降水の pH 条件によって Ni が二次的な富化・濃縮(supergene)される過程を述べた。更に、Ni 鉬石を電気炉で製錬する Elkem 法と大江山法の製造工程について、その概要を比較しながら説明した。次に、過去に行われた Ni 鉬石の研究について、1) 熱分析による水酸化鉬物の結晶水からの鉬物の重量測定と、それに基づく鉬物組成の計算に不具合があったこと、更に、2) X 線回折によって鉬物の加熱挙動の研究が行われたが、ミクロ観察が行われていないために十分な考察が行われていないことを述べた。

第 2 章では、ロータリーキルンで Ni 鉬石を製錬する過程で起こる原料の軟化・溶融・還元・メタルの粒成長・Ring 付着等の炉内反応を議論するために必要な Ni 鉬石の基本的な特性を記述した。

(1) Ni 鉬石をキルンで製錬する時の鉬石の特徴を表す指標を得るために鉬石に含まれる鉬物の重量を TGA から測定することを試みた。しかし、重量減量曲線の変曲点に対応する二点の累積減量の差は(結晶水+層間水等)の脱水重量になる。そのために、鉬物重量が真値よりも大きくなる。更に、MgO の溶出による点欠陥及び Fe^{3+} 、 Ni^{2+} による Mg^{2+} の置換による非化学量論的な珪酸塩を生成しているために、TGA から適正な鉬物重量を求めることは困難である。Goethite の場合、計算値が真値の約 2~3 倍にもなる。そのために Ni 鉬石の Fe の大部分が goethite に存在するとか、あるいは珪酸塩の中で FeO

と結合している SiO_2 が、計算上、系外に出て遊離シリカ濃度が高くなるという大きな誤差を生む可能性が高い。

- (2) 生鉱石の荷重軟化温度は MgO 濃度と共に上昇し、反対に Fe 濃度と共に低下する。このように鉱石の軟化挙動に対して、この二つの成分が大きな影響を及ぼす。
- (3) SEM-EDS 定量分析値から saprolite Ni 鉱石中の鉱物の同定を行った。風化作用において塩基性部の MgO が溶出して、結晶内部に点欠陥が発生する。そのために、結晶格子が乱れ、 Fe^{3+} と Ni^{2+} による Mg^{2+} の置換が促進される。その程度の大小によって低 MgO ・高 FeO と高 MgO ・低 FeO 型の saprolite Ni 鉱石に分けられる。このように、Ni 鉱石の主要な鉱物である蛇紋岩は陽イオン部のモル数が量論値より少ない非化学量論的な鉱物である。

第 3 章では、ロータリーキルンで製錬する過程で、鉱石内に含まれる鉱物が原料の軟化挙動に対してどのような影響を与えるのかを調査した。そこで、鉱石・炭材・石灰石内装ペレットを急冷落下炉で焼成して、SEM-EDS 分析で化学組成の測定と鉱物相の同定を行った。更に荷重軟化温度の測定を行い、次の結論を得た。

- (1) Goethite の還元で生成した FeO が珪酸塩 $2(\text{Mg},\text{Ni})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 中の NiO を置換して、少量の Fe を含んだ珪酸塩 $2(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ を作る。更に、 FeO が周囲の遊離シリカと反応して生成された fayalite($2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) と反応して大量の Fe を含んだ低融点の珪酸塩 $2(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ を作り、それによって鉱石を軟化させるというという文献で報告されている反応は全く見られない。Goethite は周囲の珪酸塩とは反応せずに、独立して還元される。鉱石中の Fe は元々から $3(\text{Mg},\text{Ni},\text{Fe})\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の形で蛇紋岩中に大量に含まれている。
- (2) 非化学量論的な低 MgO 型の蛇紋岩が再結晶しても、 MgO 不足のために olivine はほとんど発生しない。しかし、平衡に従って、低 MgO ・高 FeO の蛇紋岩無水物を生成しながら、再結晶が連続的に起こっている。その反応に伴って、低 MgO ・高 $\text{SiO}_2\cdot\text{FeO}$ の非晶質な silicate が残渣として放出され、1250 付近で primary melt になる。更に、造滓剤の CaO と spinel の Al_2O_3 が液相に溶け込んで secondary melt になり、融点が更に低下する。Olivine は 1300 付近になってやっと発生する。
- (3) 非化学量論的な高 MgO 型の二次蛇紋岩は約 900 で再結晶して olivine を生成する。同時に、高 MgO ・低 FeO の非晶質な silicate が再結晶の残渣として生成する。しかし

ながら、高 MgO・低 FeO な組成であるために、液相の発生はより高温側にシフトし、1400 付近から発生する。

- (4) 原料の軟化現象は炭材添加量の影響を受ける。炭材が多いと FeO の還元が進むために軟化が遅れ、角張った組織になる。それに対して、炭材が少ないと FeO が増加するために、低温度から原料の軟化が始まる。
- (5) 石灰石添加量が増えると融点が下がる。更に、石灰石と鉍石との反応は点欠陥が多い低 MgO・高 Fe 鉍石は点欠陥が少ない高 MgO・低 Fe 鉍石よりも低温側から反応する。この理由は、点欠陥が拡散を促進するためである。
- (6) 遊離シリカは点欠陥が多い低 MgO・高 Fe 鉍石と約 1250 ，点欠陥が少ない高 MgO・低 Fe 鉍石とは 1300 付近から反応が始まる。
- (7) 再結晶反応で発生した低 MgO・高 FeO の残渣から発生した一次液相に spinel の Al_2O_3 と石灰石の CaO が溶け込んで高 FeO- Al_2O_3 -CaO 濃度の二次液相を作って融点を下げる。
- (8) 鉍石の泥部(微粉部、 $-0.25mm$)は MgO が低くて、FeO、 Al_2O_3 が高い。そのために、液相が低温側から発生し易く、軟化を促進する。
- (9) 荷重軟化温度は石灰石添加量を増やすと低下し、それに対して炭材を増やすと FeO の還元が進むために上昇する。

第 4 章では、実機キルン炉内でのサンプリング・試験キルン実験・急冷落下炉実験を行い SEM-EDS 分析と化学分析によって、ロータリーキルン法による Ni 鉍石の還元とメタル成長のメカニズムの解明を試みて、次の結論を得た。

- (1) 蛇紋岩が約 600 から脱水し始めて olivine に再結晶するまでの amorphous 領域では Ni の被還元性は良好で、1000 で 70%程度まで還元される。一方、Fe は難還元で 35%程度までしか還元されない。この Fe は珪酸塩と goethite に存在するが、goethite の脱水で発生した hematite の被還元性は非常に良い。
- (2) 900 ~ 1000 を越えると、非化学量論的な蛇紋岩が再結晶し、低 MgO-高 FeO・NiO silicate が系外に放出される。それは分別結晶によって濃集し、点欠陥濃度が高いために、被還元性が良く、還元反応が促進される。
- (3) Ni 鉍石が還元されるメカニズムをミクロな立場から見ると、珪酸塩の結晶格子の中の Ni^{2+} 、 Fe^{2+} は Schmalzried が提唱している(負電荷を帯びた空孔 + 正孔 : $V^{//} + 2h^{\cdot}$)対によ

って還元されると考えられる。ここで、点欠陥を多く含む低 MgO-高 FeO 鉱石は、高 MgO-低 FeO 鉱石よりも低温側から大量にメタルが発生するという SEM 観察結果から、風化作用で発生した点欠陥、 Fe^{3+} の還元で生成した酸素空孔等の欠陥を介した拡散経路によって、原子状の金属 Ni が凝集したり、原子状の O が系内を拡散して、系外に除去されると考えられる。しかしながら、残念ではあるが、Ni 鉱石では欠陥化学に関する実験的な、裏付けが無いので、推論の域を脱しない。

- (4) 還元によって生成した微粒メタルは再結晶によって発生した olivine 等の珪酸塩に包含されるために、プロメタ法による分析が困難になる。そのために、還元率が落込領域に入り、見かけ上、低下する。しかし、約 1250 を越えると液相が発生するために微粒メタルが合体して、プロメタ法による抽出が可能な粒径にまで成長する。その結果、還元率は平衡値(例えば、約 Ni 96%、Fe 60%, at 1300)に近づく。
- (5) 拡散によって凝集した微粒メタルが液相を介した合体によって、急速に成長する。これは、液相が発生する温度と、メタルの粒径が急速に大きくなる温度とが符合するという SEM 観察結果によって確認された

第 5 章では、SR の付着メカニズムを解明するために、実機キルンで SR 片を採取して SEM-EDS 分析・X 線回折・化学分析を行ない、次のような結論を得た。

- (1) キルンの炉壁温度は原料温度よりも高く、特に原料層に潜り込む直前の点が最も高い。その付近で、非化学量論的な蛇紋岩の再結晶に伴って放出された低 MgO・高 SiO_2 ・FeO silicate が一次液相に変化し、そこに、FeO、 Al_2O_3 を多量に含む鉱石微粉部と石灰石微粒部が、Ostwald ripening によって溶け込んで二次液相になる。
- (2) 二次液相から炉壁・付着物の表面に固相が晶出する。
- (3) キルンの回転によって原料層に潜り込むと、冷却されて、付着力が強化される。
- (4) SR 付着位置から原料排出端側に、わずかに移動すると、付着量が急激に低下する。これは粒子が粗大化したために、Ostwald ripening による液相への溶け込み量と炉壁への晶出量が減ったためである。その結果、局所的な SR が形成される。このように SR は粉体とキルンの特性によって形成されたものである。
- (5) 低 MgO-高 Fe 型鉱石の微粉部は、高 MgO-低 Fe 型鉱石のそれに比べて、点欠陥濃度が高い。そのために、前者は後者よりも、融点が低く、拡散速度が速いので、SR 付着が発生する可能性が高い。

- (6) 二次液相の組成は anorthite-SiO₂-FeO 三元共晶付近の液相に少量の MgO が溶け込んだものであることが次のことから、推定される； 1) 液相から晶出した相は、少量の MgO と FeO を含む anorthite (CaO·Al₂O₃·2SiO₂)-SiO₂ の共晶物である； 2) FeO は還元される。
- (7) 石炭の ash は SR の液相と同様に SiO₂, Al₂O₃, CaO 濃度が高い。しかしながら、以下の理由からその影響は小さい； 1) 無煙炭、微粉炭の ash に含まれる CaO, Al₂O₃ は鉍石に含まれる量に比べて、1 桁少ない； 2) 重油バーナー使用時でも付着する。

第 6 章では、ロータリーキルンに SR が付着するメカニズムを試験キルン実験で検証し、次のような結論を得た。

- (1) 付着による原料温度の低下、還元率の急速な上昇、CO ガス濃度の急増の三つの現象が同時に起こるといふ試験キルンでの実験結果から、Ostwald ripening による SR 付着メカニズムを確認することができた。
- (2) SR 径が小さくなると、風速が大きくなって、ガスから SR への伝熱境膜が薄くなる。そのために、伝熱量が増加して、軟化する。その結果、SR 内周が原料に削られて、SR 径がほぼ一定に維持されている。しかし、次のような要因で SR の付着状態が悪循環に陥ると、操業が不能になる； 1) FeO, Al₂O₃ 濃度が高い粉体原料の大量装入； 2) SR 縮小部を通過するガス風速の急激な上昇。
- (3) ブリケットを焼結して、試験キルン実験を行うと付着が見られない。その原因は、ブリケットを焼結することによって、ブリケット破壊による粉体の発生が抑えられるためである。これによって、SR 付着に粉体が関与していることが裏付けられた。
- (4) MR の生成メカニズムも SR と同様に微粒子の挙動が関与している。成長していない高 C 微粒メタルが排出端に向かって大量に移動して来ると、Ostwald ripening によって溶けて炉壁に晶出する。その結果、MR が付着する。MR 付着を防止するためには、微粒メタルの発生を抑えて、微粒メタルの成長を図ることである。

以上の結果から、本論文の結論は次のようにまとめることができる。

- 1) 蛇紋岩が風化作用を受けると、MgO の溶出に伴って点欠陥が発生し、Fe³⁺と Ni²⁺による Mg²⁺の置換によって非化学量論的な saprolite Ni 鉍石が生成する。その程度によって低 MgO-高 Fe 型と高 MgO-低 Fe に分けられる。

- 2) 蛇紋岩の再結晶で残渣として放出された低 MgO-高 SiO₂・FeO・NiO silicate が昇温と共に一次液相になり，そこに Al₂O₃ と CaO が溶け込んで二次液相が生成する。低 MgO-高 Fe 型の鉍石は残渣の MgO が低いために軟化・溶融が低温側から起こる。一方，高 MgO-低 Fe 型の鉍石は残渣の MgO が高いために軟化・溶融が高温側にシフトする。
- 3) Ni 鉍石の珪酸塩に含まれる Ni，Fe の還元の素反応は(負電荷を帯びた空孔 + 正孔： $V^{//} + 2h$)対と金属酸化物との間の電荷の授受によって起こると考えるのが妥当である。
- 4) 珪酸塩鉍物である Ni 鉍石の Ni は Fe に比べて非常に被還元性が良い。Ni 珪酸塩と酸化 Ni の還元平衡図を比較すると，ほぼ同程度の酸素ポテンシャルを持っていると考えられる。
- 5) 還元微粒メタルが再結晶に伴って発生した olivine, pyroxene 系の silicate に包含されるために還元率が落込み領域に入る。しかし，液相が発生すると落込み領域から出て平衡値に近づく。
- 6) 還元によって発生した原子状の Ni と O は風化作用によって発生した点欠陥 Fe^{3+} Fe^{2+} への還元によって生成した酸素空孔を介した拡散通路によって凝集，除去される。そして，液相が発生すると，凝集・除去反応が急速に進行する。
- 7) Fe，Al₂O₃ を多量に含んだ鉍石微粉部が界面エネルギーを減らすために非化学量論的な蛇紋岩の再結晶に伴って発生した液相に溶け込む。そして，粗粒子に相当する炉壁・付着物に晶出するメカニズム(Ostwald ripening)によってキルン炉内に Slag Ring (SR) が付着する。
- 8) 試験キルンでの SR 付着メカニズムの検証実験で，付着開始・還元率の急上昇・CO ガス濃度の急増の三つの現象が同時に起こることから，そのメカニズムを確認することができた。
- 9) Metal Ring (MR)も SR と同様に，Ostwald ripening によって高 C の微粒メタルが溶けて炉壁に晶出してリングが付着する。

最後に，上述した各章の研究結果とともに，ロータリーキルンによる saprolite Ni 鉍石の製錬反応における軟化・還元・微粒メタルの凝集と成長，及びキルン操業での SR 付着に対して点欠陥等の結晶格子欠陥が速度論的あるいは，物性論的な立場から大きな影響を及ぼしていることを述べて本論文の結論とする。

謝辞

本論文の作成に当たり、京都大学エネルギー科学研究科 平藤哲司教授、長谷川将克准教授に御助言と御指導を賜りました。謹んで心から感謝の意を表します。また、本論文をまとめるにあたり、適切なる御指導と有益な御助言を賜りました日本冶金工業株式会社 技術開発室 轟秀和次長(工学博士)に、謹んで感謝申し上げます。

本研究は、著者が日本冶金工業株式会社 大江山製造所 製造部技術研究チームにて行なったものであります。実験装置の購入に御尽力いただきました宮津海陸運輸株式会社 社長 山崎重信様(元 取締役 大江山製造所 所長)に、深く感謝申し上げます。また、試験キルンの焼成実験への技術的な助言並びに実験費用への配慮をしていただきました日本冶金工業株式会社 取締役 大江山製造所 所長 野田真人様に、深く感謝申し上げます。更に、本研究に関する実験に御協力して頂いた日本冶金工業株式会社 大江山製造所技術研究チーム 品質保証課、製造部各位殿に、深く感謝申し上げます。

業績リスト

1. 査読論文

- 1) Y. Kobayashi, H. Todoroki and H. Tsuji: "Melting Behavior of Siliceous Nickel Ore in a Rotary Kiln to Produce Ferronickel Alloys", *ISIJ Int.*, 51 (2011), p.35-40.
- 2) H. Tsuji: "Influence of Non-Stoichiometric Serpentine in Sapolite Ni-Ore on a Softening Behavior of Raw Materials in a Rotary Kiln for Production of Ferro-Nickel Alloy", *ISIJ Int.*, 52 (2012), p.333-341.
- 3) H. Tsuji: "Behavior of Reduction and Growth of Metal in Smelting of Sapolite Ni-Ore in a Rotary Kiln for Production of Ferro-Nickel Alloy", *ISIJ Int.*, 52 (2012), p.1000-1009.
- 4) H. Tsuji and N. Tachino: "Ring Formation in the Smelting of Sapolite Ni-Ore in a Rotary Kiln for Production of Ferro-Nickel Alloy : Mechanism", *ISIJ Int.*, 52 (2012), p.1724-1729.
- 5) H. Tsuji and N. Tachino: "Ring Formation in the Smelting of Sapolite Ni-Ore in a Rotary Kiln for Production of Ferro-Nickel Alloy : Examination of the Mechanism", *ISIJ Int.*, 52 (2012), p.1951-1957.

2. 国際会議(Proceedings)

- 1) Y. Kobayashi, H. Todoroki and H. Tsuji: "Melting Behavior of Nickel Ore in a Rotary Kiln for Ferronickel Alloys", *The 4th International Congress on the Science and Technology of Steelmaking*, ISIJ, Tokyo, (2008), p.518-521.

3. 国内学会発表

- 1) 辻 均, 田中 一英, 古沢 浩一: "変形した純鉄の低温内部摩擦", *日本金属学会講演概要*, 昭和 49 年度春期(第 74 回 習志野)大会, (1974-4), p.27.
- 2) 辻 均, 轟 秀和: "フェロニッケル製造用ロータリーキルンにおける原料付着現象 (1); 炉内壁付着物の観察", *資源・素材学会 春季大会講演集 素材編*, (2007), p.99-100.

- 3) 辻 均, 轟 秀和, 小林 祐介: “フェロニッケル製造用ロータリーキルンにおける原料付着現象(2); 試験炉を用いたスラグリングのシミュレーション”, 資源・素材学会秋季大会講演試料 CD, (2007), p.157-159.
- 4) 辻 均, 轟 秀和, 小林 祐介: “バッチ式回転炉の炉壁への原料の付着現象”, 日本鉄鋼協会 秋期講演大会, CAMP-ISIJ Vol.22 (2009), p.893.