

蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱の浸出特性の 改善と有価金属の回収

光 富 勝 義*

Improvement of Leaching Characteristics on the Saprolitic Nickel Laterite Reduced Pellets and Recovery of valuable Metals from the Leach Liquor

Katsuyoshi Mitsutomi

This paper described the leaching characteristics on the reduced pellets of saprolitic nickel laterite ore and the following processes on the recovery of valuable metals from the leached liquor.

After saprolitic nickel laterite ore from Gebbe mine was treated with reduction gases generated in situ from the coal admixed with the ore, the reduced ore was repulped and then the air was introduced into the leaching pulp and leached with 0.03 mol/dm^3 of the sulfuric acid for two hours at 55°C . After that, weak oxidation gas of (air+ O_3) was introduced into the leaching pulp and adjusted to $+400\text{mV} \sim +450\text{mV}$ of ORP at 3.20 of pH. More than ninety nine percent of ferrous ion were oxidized and removed as ferric hydroxide to the residue.

The weak oxidation gas of (air + O_3) was introduced again in order to oxidize manganese ion in the de-ironed filtrate and manganese concentrate containing 27% Mn was recovered with 80% of recovery to raw ore.

From the filtrate that deprived manganese concentrate, nickel and cobalt were recovered by following two processes. One process was a collection of mixed sulfide concentrate with sodium sulfide. Another process was a selective solvent extraction of cobalt ion with Cyanex#302. The former process was simple and nickel and cobalt recovery were 99% in Ni and 100% in Co individually. In the latter process, ninety five % of cobalt was extracted selectively in the organic phase at equilibrium pH 3.55, while nickel and magnesium remained in the raffinate.

* 応用理化学科

1. 緒 言

前報¹⁾において、Gebbe 鉱山産褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱の還元ペレットを、熱希硫酸—単純空気曝気で浸出して、その後空気とオゾンの弱酸化ガスを吹き込み、pH 3.20、酸化還元電位 (ORP) を +400mV とすることにより、選択的に Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化除去できることを、さらに、その濾液に対して酸素とオゾンの強酸化ガスを吹き込み、pH 3.00、ORP +1,000mV に調整することにより、Mn>31% の Mn 精鉱を 98% の回収率で回収できることを述べた。本研究は、同鉱山産蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱の還元ペレットを前報と同じ手法で、浸出—脱鉄をおこなった後に、空気とオゾンの混合弱酸化ガスを吹き込んで、ORP +900mV、pH 3.00、5 分間の酸化で高品位の Mn 精鉱を 98% の回収率で回収できた。さらに、その濾液に対して Na_2S を用いて、ORP - 300~-350mV、pH 6.00、液温 40℃ とすることにより、Ni - Co の混合精鉱を 98% 以上の回収率で回収できた。一方、同じ濾液に対して、Cyanex # 302 を用いて、 Co^{2+} の溶媒抽出をおこなった。その結果 Cyanex # 302 は Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} に対して極めて選択性に優れ、平衡 pH 3.55 で Co^{2+} のみを 95% 抽出できることが判明したので報告する。

2. 試料の調整および実験方法

実験に供した Gebbe 鉱山産の蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱の主成分品位は、1.70% Ni、0.06% Co、11.41% Fe、14.05% Mg、0.17% Mn、0.60% Cr、37.59% SiO_2 、0.32% Al_2O_3 、0.01% Zn であり、天日乾燥後 70 mesh 以下に粉碎した。添加剤である Native sulphur、Bentonite はナカライテック製 1 級試薬を、炭材は豪州 SaxsonVale 炭を使用した。蛇紋岩質鉱 : Sulphur : 炭材 : Bentonite = 56 : 2.5 : 40 : 1.5 の比率で green pellet を作製し、約 60g を既報¹⁾ した円筒型電気炉で 975℃、2 時間還元をおこない、直ちに真空デシケーター内に保存した。還元ペレット 6 g を磁性乳鉢で湿式粉碎して 70mesh 以下とし、浸出試験に供した。

浸出—脱鉄—Mn 精鉱等の試験フローシートを Fig. 1 に示す。

浸出は既報¹⁾ したナルミ技研製 A-01 型浸出機を用いて、パルプ濃度を 6g/500ml として、60℃ に昇温後、所定濃度の硫酸を添加して、1,000ml/min の空気を吹き込みながら 2 時間浸出した。その後濾過することなく、空気とオゾンの混合弱酸化ガス (0.45ml/min O_3) を吹き込み、ORP +425mV、pH 3.30 として脱鉄をおこなった。pH および ORP はそれぞれ、東亜電波工業製 GST - 5311C、TPS - 5011C で測定した。脱鉄濾液に対して、空気とオゾンの混合弱酸化ガス (0.45ml/min O_3) を吹き込み、ORP +900mV、pH 3.00 として、酸化時間を 0~10 分に変化して、Mn 精鉱の回収をおこなった。Mn 回収濾液を 40℃ に加温して、 Na_2S を添加して、ORP - 350~-400mV、pH 6.00 の条件下で 10 分間維持して、 Ni^{2+} - Co^{2+} を硫化物に変え、混合硫化精鉱を回収した。一方、Mn 回収濾液に Cyanex # 302 を用いて、O/A=1/1 として、平衡 pH を 2.5~7.0 に変化して、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} に対する Co^{2+} の選択的抽出試験をおこない、さらに、その

抽出残液から、 Na_2S を用いて、上記の混合硫化回収試験と同一試験条件で NiS 精鉱を回収した。

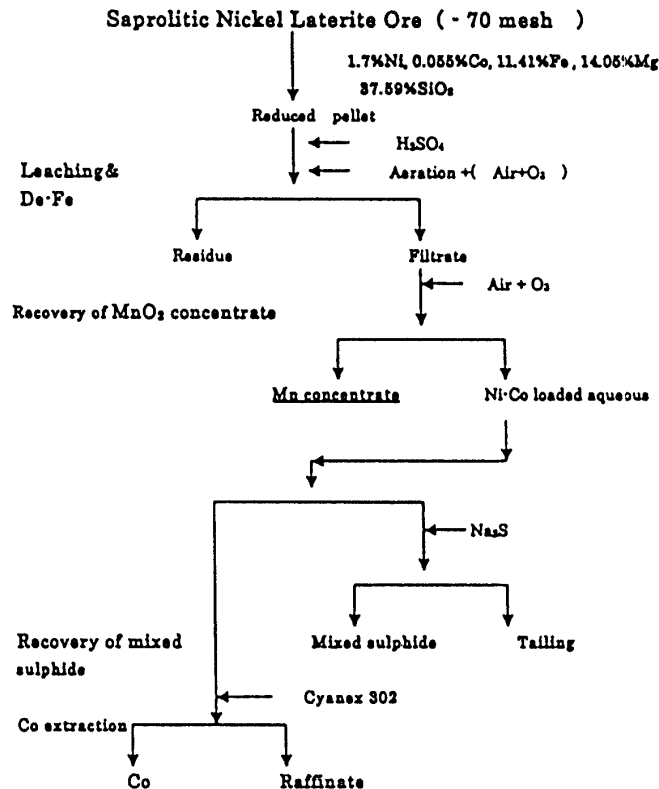


Fig. 1 Experimental flowsheet on saprolitic nickel laterite ore

3. 実験結果と考察

3. 1 還元ペレットの希硫酸浸出

還元ペレット 6g を磁性乳鉢に入れ、イオン交換水を添加して、70 mesh 以下に湿式粉碎後、ナルミ技研製マルチミル A-01 に移し、イオン交換水を加えて、全量を 500ml とした。自動温度制御装置により、 $55 \pm 1^\circ\text{C}$ に昇温後、硫酸を添加して、1,000ml/min の空気を吹き込み、120 分間単純空気曝気下で浸出した。その結果を Fig. 2 に示す。Ni、Co、Mn 浸出率は、硫酸初期濃度 0.015 mol/dm^3 でそれぞれ 88%、81%、80% であり、硫酸添加量を 0.025 mol/dm^3 に増加しても、それぞれの浸出率は 90%、88%、80% と微増するにすぎない。Fe 浸出率は硫酸添加量が増加するにつれて最終 pH が著しく低下するため漸増し、硫酸初期濃度 0.015 mol/dm^3 で最終 pH=3.21 となり 74% が浸出される。Mn 浸出率は硫酸添

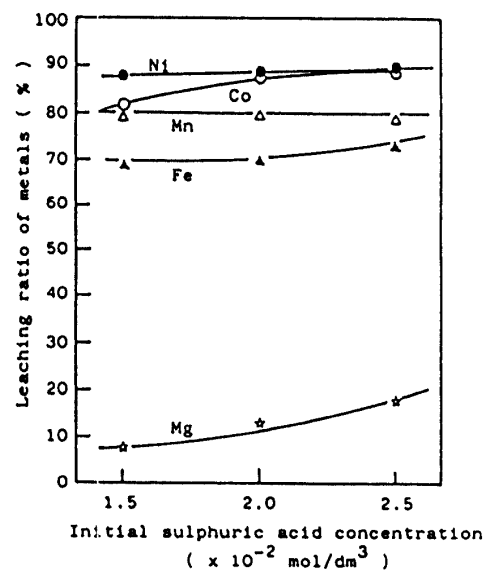


Fig. 2 Influence of initial sulfuric acid concentration on leaching ratio of metals

加量には関係なく 80%が浸出される。強還元により生成したフェロマンガが硫酸マンガンとして浸出されたと推測される。しかし、還元ペレット及び浸出残渣に対してX線回折分析をおこなったが、同定できなかった。さらに、Mg 浸出率を 10%以下に抑えるためには、硫酸初期濃度 0.015mol/dm^3 が最適であることが判る。

3. 2 脱鉄

熱希硫酸浸出液中に直接、空気とオゾンの弱酸化ガス (0.42ml/min O_3) を吹き込み、最終 pH を 3.30 として、ORP を変化して、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化して除去した。水溶液中の Fe に関する Pourbaix の pH - ORP 図²⁾ から、pH 3.30、ORP +400~+500mV の領域では、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が安定な形態として存在する。 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化するのに、空気とオゾンの混合ガス(空気 $1,000\text{ml/min}$ に対してオゾン 0.42ml/min) を用いたが、空気量に対してオゾン量が極めて少ないので、オゾンの影響を無視すると、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化するに必要な ORP (E) は、以下の様に計算される。



$$E(55^\circ\text{C}) = 1.163 - 0.065 \log[\text{Fe}^{2+}] - 0.195\text{pH} \quad (2)$$

$[\text{Fe}^{2+}] = 6.0 \times 10^{-3} \text{mol/dm}^3$ 、pH = 3.30 において、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生成するための ORP は、 55°C で +668mV となるが、ORP の上昇につれて、 Mn^{2+} が著しく酸化除去されるので、脱鉄段階での Mn^{2+} 除去率を 10%以下に押さえるため、最終の総合脱鉄試験では 55°C 、pH 3.30、ORP +425mV の条件で反復二十数回おこなった。浸出—脱鉄過程での pH および ORP の時間的変化を Fig. 3 に、また、pH を 3.30 として、ORP を変化した場合の脱鉄試験結果を Fig. 4 に示す。さらに、反復脱鉄試験の総合結果を Table 1 に示す。

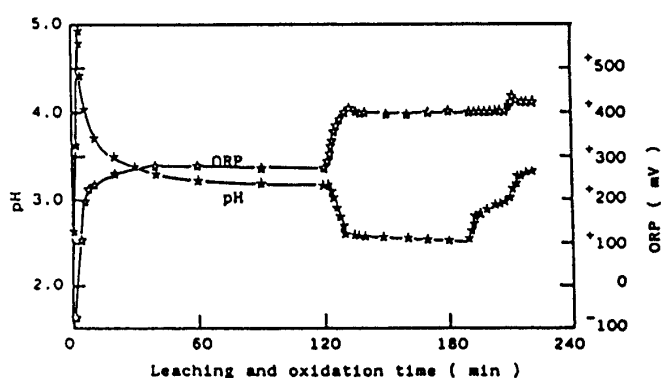


Fig. 3 Variation of pH and ORP in leaching and oxidation stage

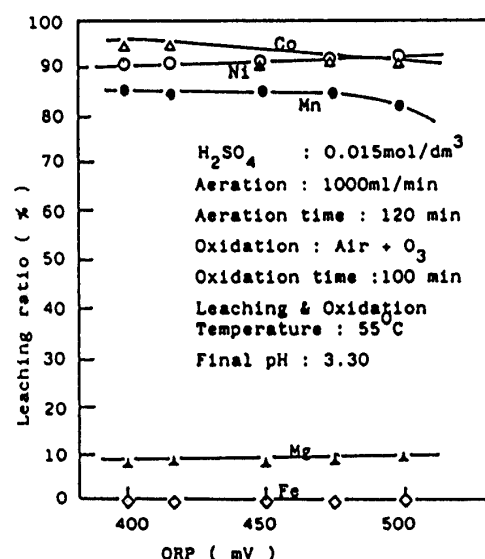


Fig. 4 Effect of ORP on leaching ratio of metals

熱希硫酸で浸出後、オゾンと空気の混合ガスを吹き込むと、pH は急激に低下して、 $3.30 \rightarrow 2.50$ となる。一方 ORP は $+280\text{mV} \rightarrow +400\text{mV}$ となる。ORP 値を +400mV に維持する様に、混合酸化ガス量を調節すると、約 60 分にわたって pH 値は 2.50 が維持される。酸化開始後 80 分間 Fe^{2+} の酸化に伴い放出される SO_4^{2-} は Ni、Co の浸出に消費される結果、それらの浸出

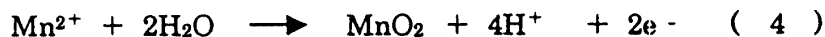
率は92%以上となる。その後Mgの溶出が始まりpHは急激に上昇するので、既報した褐鉄鉱質鉱に対する酸化処理法¹⁾と同様、ORPを+425 mVに保ちながら、pHを2.50 → 3.30に上昇させて、Fe²⁺を酸化除去した。

Fig. 4 から、ORPが+400mVでは、Feの96%が、+450mVではFeの99.9%以上が酸化沈殿除去される。しかし、ORP+450mVでは、Mn浸出率が80%以下に低下するので、ORPは+425mVが最適と判る。また、Table 1 から明らかなように、浸出—酸化過程を通して、Ni、Co浸出率は共に92%以上となり、Feの99.99%が選択的に酸化除去され、Mgは8%が浸出され、Mn浸出率は79%となることが判る。

3. 3 Mn 精鉱の回収

前節の脱鉄試験濾液を供試液とした。濾液250mlに対して、ORP+800~+1,100mV、酸化時間5~29分、液温55~70℃、pH 2.85~3.25に変化させて試験をおこなった。

Mn²⁺は水溶液中で酸化剤により次式により酸化され、65℃でのORP(E)はMn²⁺の酸化に空気とオゾンの混合ガスを用いたので、Fe²⁺酸化と同様、オゾンの影響を無視すると(5)式で表される。



$$E(65^\circ\text{C}) = 1.435 - 0.034 \log[\text{Mn}^{2+}] - 0.136\text{pH} \quad (5)$$

[Mn²⁺] = 1.01×10⁻⁴ mol/dm³、pH = 3.00においてMnO₂が生成するためのORPは+1,163 mVとなる。しかし、既報¹⁾したように、Mn²⁺の酸化除去過程でORPの上昇に伴い、Co²⁺の酸化除去が同時におこなわれるので、Co²⁺の酸化除去率を10%以内に抑えるため、最終の総合反復試験ではORPを+900mVに設定して実験をおこなった。

pH 3.00、液温65℃、5分間の酸化で、ORPを+800~+1,100mVに変化した場合の各金属イオンの液中残存率をFig. 5に示す。ORPが+800mVから+900mVに上昇すると、Mn²⁺の液中残存率は40%から2%に急減する。それ以上ORPを上昇させても、Mn除去率は変化なく、液中残存率は一定値の2%が維持される。一方、Ni²⁺及びMg²⁺は酸化除去されずに100%液中に残留する。Co²⁺は、ORPの上昇につれ、ほぼ直線的に酸化除去されるので、Co²⁺の酸化除去率90%以下に抑えるためには、ORPは+900mVが最適であることが判る。ORP+900mVとして、液温を55~70℃に変化した場合の各金属の液中残存率をFig. 6に示す。

Table 1 Performance of iron removal in oxidation stage

Product Amount	Concentration (ppm or %)						Distribution (%)				
		Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Ni	Co	Fe	Mn	Mg
Feed 138.1g		1.84	0.04	8.26	0.12	10.4	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Filt. 23.00g		81.9	2.34	1.20	5.56	80.96	92.1	93.2	0.01	79.2	8.1
Residue 148.8g		0.10	0.003	7.65	0.02	8.89	7.9	6.8	99.99	20.8	91.9

Filt: Filtrate

Concentration of Feed and Filtrate are represented in ppm

Concentration of Residue is represented in %

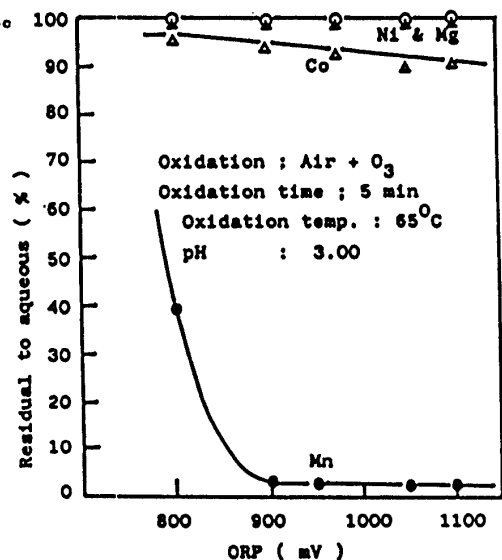


Fig. 5 Effect of ORP on metal residual in the leached liquor

酸化温度の上昇につれ、 Mn^{2+} の液中残存率は著しく減少するが、 Ni^{2+} 及び Mg^{2+} は酸化除去されずに100%液中に残存する。一方、 Co^{2+} は酸化温度65℃以上になると、顕著に酸化除去されるようになる。したがって、酸化温度は65℃が最適温度であることが判る。PH 3.00、ORP+900mV、酸化時間5分、酸化温度65℃の条件で反復二十数回の実験をおこなった結果をTable 2に示す。27%Mn、7%Feの高品位のMn精鉱を脱鉄濾液に対して、98%の収率で回収できることが判る。

Table 2 Performance of manganese concentrate recovery

Product	Amount	Concentration (ppm or %)				Distribution (%)			
		Ni	Co	Fe	Mn	Ni	Co	Fe	Mn
Feed	12.5t	73.03	2.10	1.04	3.80	100.0	100.0	100.0	100.0
Filt.	25.00t	36.45	0.97	0.03	0.04	99.8	93.5	5.7	2.1
Mn conc.	0.172g	0.86	0.98	7.10	27.06	0.2	6.5	94.3	97.9

Filt: Filtrate, Mn conc: Mn concentrate

Concentration of Feed and Filtrate are represented in ppm

Concentration of Mn concentrate is represented in %

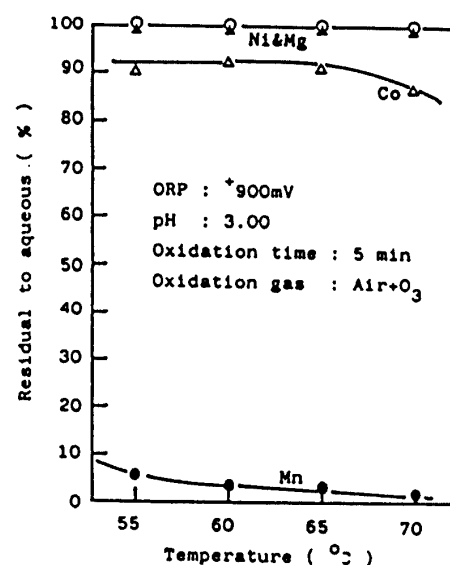


Fig. 6 Influence of oxidation temperature On metal residual in de-Mn filtrate

3. 4 Mn 精鉱回収濾液からの NiS—CoS 混合硫化精鉱の回収

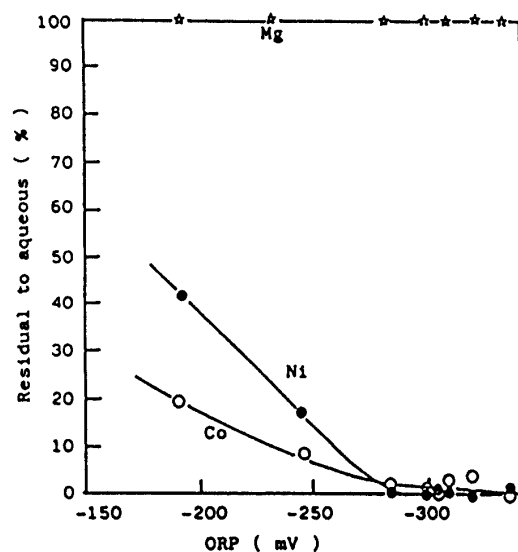
3. 1 節及び 3. 2 節に述べた様に、Mg 浸出率を 8 %以下に抑制できたが、その濾液中には、なお Mg が 51ppm 存在する。Ni/Co 回収産物への Mg の混入をさけるため、 Na_2S を添加して Ni/Co を混合硫化精鉱として回収する試験をおこなった。液温 45℃、pH 6.00~6.30 として、 Na_2S を添加して ORP を -180~-350mV に変化した場合の Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mg^{2+} の液中残存率との関係を Fig. 7 に示す。-300mV になると Ni および Co 共に 99%が硫化物として沈殿回収される。一方、Mg は硫化されずに 100%液中に残存する。なお、pH 6.30~6.50、液温 45℃、ORP-325mV での保持時間を 10 分とした場合の反復試験の総合結果を Table 3 に示す。

Table 3 Performance of mixed sulfide concentrate recovery

Product	Amount	Concentration (ppm or %)			Distribution (%)		
		Ni	Co	Mg	Ni	Co	Mg
Feed	9.00t	37.30	0.847	24.28	100.00	100.00	100.00
Filtrate	10.0t	0.51	Tr	21.84	1.50	0.00	99.95
Mixed sulphide	0.587g	56.33	1.299	0.020	98.50	100.00	0.05

Concentration of Feed and Filtrate are represented in ppm

Concentration of mixed sulphide concentrate is represented in %

Fig. 7 Residual of Ni^{2+} , Co^{2+} and Mg^{2+} in the liquor

56%Ni、1.3%Co の混合硫化精鉱として、Mn 精鉱回収濾液に対して、Ni 98.5%、Co 100%の収率で回収でき、一方、Mg は 99.9%以上を液中に残存させ得ることが判る。

3. 5 Mn 精鉱回収濾液からの Co^{2+} の溶媒抽出分離

Mn 精鉱回収濾液に対して、Cyanex #302 を用いて Mg^{2+} 、 Ni^{2+} を液中に残留させ、 Co^{2+} を選択的に抽出した後、抽出残液から Ni^{2+} を NiS として回収する試験をおこなった。

Cyanex #302 を特級試薬ケロシン中に容積比で 20%に希釈した溶媒を用いた。O/A=1/1 として、平衡 pH を 2.5 から 7.0 に変化した場合の Co、Ni、Mg の等温抽出曲線を Fig. 8 に、また、平衡 pH3.55 で Co^{2+} を 1 段抽出後 3N H_2SO_4 (O/A=1/1) で 2 段ストリッピングした場合の Ni、Co、Mg の配分率および Co 抽出残液から Na_2S で NiS 精鉱を回収した場合の諸条件およびそれらの総合回収成績を Table 4 に示す。

Fig. 8 から明らかな様に、平衡 pH3.55 で分離すれば、Co のみを選択的に 98~99%回収可能になることが判る。Cyanex #302 による硫酸溶液中の Ca^{2+} の等温抽出曲線は、一般に、 Mg^{2+} のそれよりはアルカリ領域にあるため、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} を含有する硫酸溶液からの Co^{2+} の抽出に対して、極めて選択性にすぐれた抽出溶媒であることが判る。また、Table 4 から抽出剥離液中には Ni、Mg は抽出されず、 NiS 精鉱中には若干 Co が混入したが、Mg の混入がない、高品位の NiS 精鉱を回収できることも判る。

Table 4 Result of solvent extraction and sulphurization (%)

	Ni	Co	Mg
Stripped solution	0.74	91.67	0.20
Raffinate	99.26	8.33	99.80
NiS Concentrate	93.59	5.53	0.00
Tailing	5.67	2.80	99.80

Co extraction : Ni sulphurization :
 Equilibrium pH = 3.55 pH : 6.00
 No. of extraction : one time ORP : -300mV
 CYANEX 302 : 20%v/v in kerosene
 A/O : 1/1
 Stripping solution : 3 mol/dm³ H_2SO_4
 Stripping time : 2 times

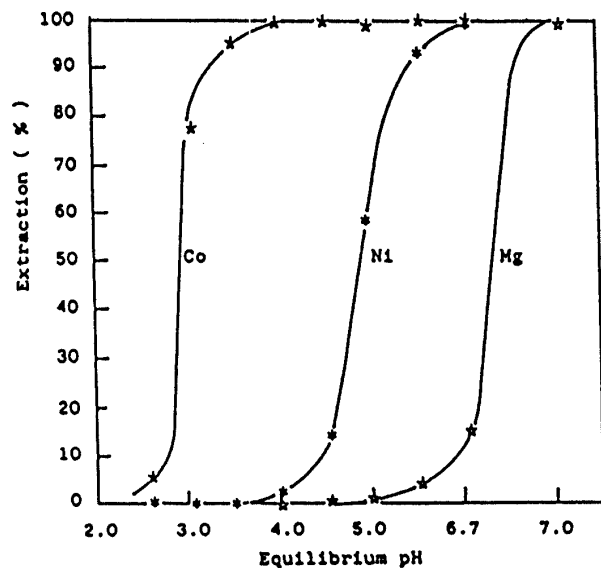


Fig. 8 Extraction of Ni, Co and Mg with Cyanex #302 from sulfuric acid solution

4. 結 び

- 1) 蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱の還元ペレットを 0.015mol/dm³、55℃、単純曝気しながら 120 分浸出後濾過することなく、空気とオゾンの混合弱酸化ガスを吹き込み酸化をおこなうと、 $\text{FeO} \cdot \text{OH}/\text{Fe}(\text{OH})_3$ の生成沈殿に伴い pH が低下し 2.40~2.50 となる。
- 2) pH 2.40~2.50 が約 1 時間保たれ、Ni、Co の浸出が継続され、それらの浸出率は 92%以

上となる。この段階までは Mg の浸出は低く抑えられ 8 % 以下である。

- 3) 上記過程が終わると、Mg の溶解にフリーな SO_4^{2-} が消費されるため、pH が上昇する。
ORP を +425mV に維持しながら pH を 3.20~3.30 に急上昇させることにより、Mg の溶出率を 8 % 以下に抑えて、 Fe^{2+} を 99% 以上酸化沈殿除去できる。
- 4) 脱鉄濾液に空気とオゾンの混合ガスを吹き込み、ORP +900mV、pH 3.00、5 分間の酸化により、27%Mn の Mn 精鉱を脱鉄濾液に対して 98%、原鉱に対して 80% の収率で回収できる。
- 5) Mn 精鉱回収濾液に Na_2S を添加して、pH 6.20~6.30、ORP -300mV、10 分間の硫化時間で 56%Ni、1.3%Co の Ni—Co 混合精鉱を、Mn 精鉱回収濾液に対して Ni 98%、Co 100% の回収率で回収できる。
- 6) Cyanex #302 は平衡 pH 3.55 で、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} を抽出残液に残し Co^{2+} のみを選択的に有機相に抽出できる。抽出残液中の Ni^{2+} は Na_2S で Mg の混入のない NiS 精鉱として回収できる。

引用文献

- 1) 褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱の浸出特性と浸出液からの有価金属の回収：光富勝義、平谷周平、金築昌史：福井工業大学研究紀要、第 29 号、p.225~232、1998
- 2) pourbaix, M (1966) : Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution、Pergamon Press、London、p.286 ~341

(平成11年12月 6 日受理)