

褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱に対する 硫黄硫化剤の諸効果について

光 富 勝 義* ・ 押 田 稔*

On Effects of Sulfurizing Reagent with Native Sulphur to the Limonitic Nickel Laterite Ore

Katsuyoshi Mitsutomi and Minoru Oshida

ABSTRACT

In order to research a rule of sulphur, the reduced pellets in which include several sulphur percentage are analyzed with X-ray diffractometer. The reduced pellets are also extracted with bromine-methanol solution for research the reducibility.

Ni and Co extractions with sulphuric acid to the reduced pellets in which include 7.5 % sulphur are improved 13% in Ni and 7% in Co as compared with to no addition of sulphur.

In case of no addition of sulphur, the reduced nickel elements present as Ni-Fe alloys such as tetrataenite and josephinite.

Forsterites are almost recrystallized as forsterite ferroan. On the other hand, enstatites do not contain iron element almost.

With increase of addition of sulphur, the peak intensities of tetrataenite and josephinite decrease rapidly and peak intensities of metallic iron increase remarkably.

Peaks of NiS, CoS and FeS appear at 1.0%, 2.5%, and 1.0% respectively.

These NiS, CoS and FeS are dissolved easily with heated sulphuric acid. Therefore, it is understood that an additive sulphur of more than 5% promotes recrystallization of forsterite ferroan and reducibility of goethite. As a result, substitution between Ni(Co) and Fe is promoted and the formation of NiS and CoS are also increased.

Addition of sulphur depresses the rising rate of pH during oxidation period with O_3 and decreases the extraction of Mg, and oxidation time becomes longer. As a result, Fe^{2+} and Mn^{2+} are oxidized, sedimentated and removed effectively.

* 応用理化学科

1. 緒 言

蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱に対する硫化剤としての硫黄は, forsterite ferroan の生成促進作用として働き, その結果 forsterite 中への Fe の拡散と Ni(CO)との置換反応により, Ni(Co)はその表面に析出して還元され, 金属ニッケル及び金属コバルトが生成される。一方 enstatite 中への Fe の拡散はなく, enstatite ferroan の生成は見られないことを既報した^{1) 2)}。

しかし, 通常の褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱には, 一般に antigorite 等の珪酸塩鉱物を含まず, 高温での forsterite の再結晶は見られない。したがって, 硫黄添加は硫化ニッケルや硫化コバルトを生成するので, NICARO法では, これら硫化物は浸出できないため硫黄硫化剤は用いられない。しかし, 本試験に使用した試料は, 褐鉄鉱質鉱と蛇紋岩質鉱の混合で, 硫黄無添加では, Ni/Coの浸出率を 90 %以上にすることが困難であることが判明したので, Ni/Coの還元率の改善と熱希硫酸浸出率の向上を計るべく硫黄添加量を1~7.5%に変化して, その効果を調べたので報告する。

2 供試試料の諸特性

試験に供した試料の主成分品位を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical composition of main elements in limonitic nickel laterite ore (%)

Ni : 1.85	Co : 0.13	Fe : 31.94	SiO ₂ : 28.92	Cu : 0.0022
Zn : 0.030	Mn : 0.55	Mg : 9.38	Cr : 1.39	Al ₂ O ₃ : 3.79

試料のX線回折チャートを Fig. 1 に示す。

主要構成鉱物は次の様である。

goethite, clinochrysotile, quartz, hematite, chrysotile, antigorite

したがって, 供試料は少量の蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱が混合した褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱であることが判る。

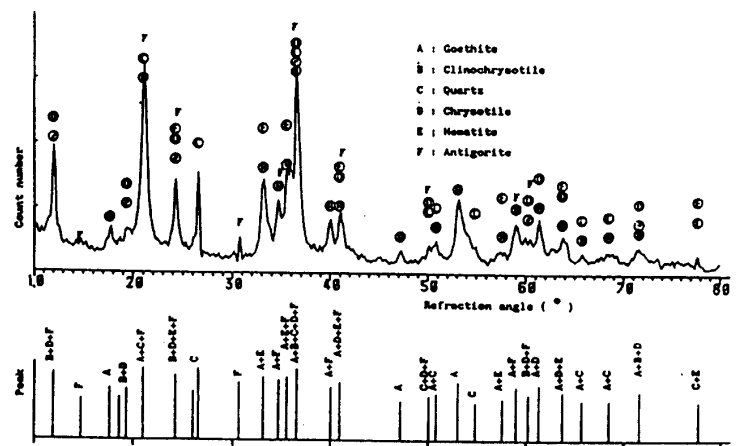


Fig. 1 Diffraction chart on the ore

3. 試料調製及び実験方法

試料及び還元材としてのSAXSON VALE COALは, 70mesh 以下に粉砕したものを使用した。Bentonite 及び硫化材としての硫黄は共にナカライテック社製特級試薬を用いた。これら添加物

の混合比率は、石炭 30 %，Bentonite 1.5 %，硫黄 0～7.5 %とした。

SAXSON VALE COAL の主成分品位を，Table 2 に示す。

Table 2 Chemical composition of main elements (%)

Ash : 14.26	Volatile matter : 32.21	Fixed carbon : 53.53
Inorganic sulphur : 0.01	Organic sulphur : 0.54	

所定量の添加物を褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱に混合した試験試料を，10～15mm φの green pellet とした。この green pellet 60g を SUZUKI DKRO-14 型電気炉で，既報した手法³⁾ に準じて，石炭からの H_2 ， CH_4 ， CO の還元ガスにより，900～975℃で2時間強還元をおこなった。その後，還元ペレットの中から 2g を分取して，臭素-メタノール溶液（臭素：蟻酸：メタノール＝20ml：20ml：360ml，以下 Br-methanol と記す）で浸出し， Ni^{2+} ， Co^{2+} ， Fe^{2+} （それぞれの金属及び硫化物を意味する）の還元率を求めた。残部の還元ペレットは熱希硫酸浸出用として真空デシケーター中に保存した。熱希硫酸浸出試験は，既報²⁾した様に還元ペレット 6g を 70mesh 以下に湿式摩砕し，浸出セルに移して 500ml とした。浸出及びオゾン酸化は，ナルミ技研製自動温度調節付マルチミル A-01 型試験装置を用いた。パルプは 55℃に加温後，硫酸を 0.016 mol/dm³ 添加して空気曝気のみおこないながら，120 分間浸出した。その後濾過することなく，オゾンと酸素の混合気体（1.98ml/min O_3 ）を吹き込み，55℃，ORP +1,050mV (vs SHE)，pH 3.00～3.50 に調節して，280 分間に亘って酸化をおこない， Fe^{2+} を $Fe(OH)_3$ として，また Mn^{2+} を MnO_2 として酸化析出除去した。

浸出試験終了後濾液と残渣に濾別した。残渣は Na_2CO_3 と Na_2O_2 で完全に熔融して，また濾液は，直接島津製作所製 AA-680 型原子吸光光度計で分析した。

4 試験結果と考察

4-1 酸化浸出時間と各金属の浸出率との関係

石炭 30 %，ベントナイト 1.5 %，硫黄 5.0 % 混合した green pellet を，950℃で120分還元をおこない，前節の試験方法に準じて，空気曝気-オゾン酸化をおこなった。試験結果を Fig. 2 に示す。浸出開始後 pH は 2.5 から 6.5 に急上昇するが，30 分後には 3.8 に低下し，その後は空気曝気が完了するまで pH は変化なく，一定に保たれる。

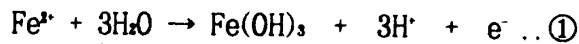
一方 ORP は浸出開始の -200mV から 30 分後には +220mV となるが，その後，空気曝気が完了するまで +220～+250mV に維持される。空気曝気期間中に Ni および Co の 80% が浸出される。

しかし，Fe は空気曝気 30 分後には 25 % が浸出されるが，90 分後には 15 % に浸出率は低下する。その後はほとんど変化しない。

空気曝気完了後，濾過することなく直ちに純酸素とオゾンの混合ガス（1.98 ml/min O_3 ）を吹き込み，ORP +1050mV，pH 3.0 に調整しながら，所定時間酸化をおこない， Fe^{2+} を $FeOOH$ に， Mn^{2+} を MnO_2 として同時に除去した。オゾン吹き込みにつれ pH は約 2.2 まで低下し，その後は Ni，

Co, Mgの溶出につれ、再度上昇する。

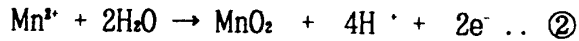
Fe^{2+} 及び Mn^{2+} の酸化反応は (1) および (2) 式で表すことができる。



$$E_{330-\text{Fe}(\text{OH})_3} = 1.162 - 0.196\text{pH} - 0.065 \log[\text{Fe}^{2+}]$$

pH=3.20, $[\text{Fe}^{2+}] = 1.03 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ における ORPは

$$E_{330-\text{Fe}(\text{OH})_3} = +0.664 \text{ volt} \text{ となる。}$$



$$E_{330-\text{MnO}_2} = 1.434 - 132\text{pH} - 0.033 \log[\text{Mn}^{2+}]$$

pH=3.20, $[\text{Mn}^{2+}] = 6 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ における ORPは

$$E_{330-\text{MnO}_2} = +1.118 \text{ volt} \text{ となる。}$$

したがって、 Mn^{2+} を MnO_2 として 酸化析出させるには、約 1,100mV の ORPが必要である。

実験では Co の酸化析出を抑えるため、ORP 1,050 mVとした。280 分のオゾン酸化後、Ni および Co の浸出率は、共に 96 % になり、Fe はほぼ 100% 除去され、Mn の 98 % が酸化析出除去されることが判る。しかし、Mg の 50 % が浸出される。

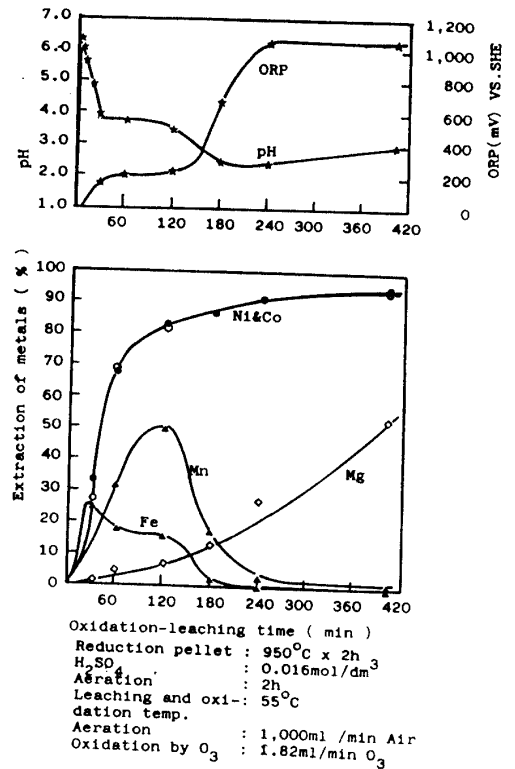


Fig. 2 Relation between extraction of metals, pH, ORP and oxidation times

4-2 金属浸出率に及ぼす硫黄の影響

硫黄添加量を 0~7.5% に変化した green pellets を、950°C、2 時間で還元した後、Br-methanol 及び熱希硫酸浸出をおこなった。試験結果を Fig. 3 に示す。

Ni 浸出率に関しては前者と後者の差は殆んど見られないが、Co 浸出率に関しては前者が高い。7.5 % S の還元ペレットを熱希硫酸で浸出した場合の Ni 及び Co 浸出率は、それぞれ 97 % と 95 % となり、大量の硫黄の添加にも拘わらず、高い浸出率を示し、S 添加の悪影響は見られない。

Br-methanol による浸出の結果、Fe 還元率は、S=7.5 % を使用したペレットでは、90% に達するが、熱希硫酸浸出—オゾン酸化により、 Fe^{2+} はほぼ完全に酸化析出除去される。

一方空気曝気により Mn の 50% が浸出されるが、オゾン酸化により液中には分布率にして、2 % のみが残留する。オゾン吹き込みにつれて、pH は 2.20 まで低下し、再度上昇するが S > 2.5% では上昇速度が極めて遅くなり、所定の pH 3.00 に上昇させるのに NaOH の添加が必要となる。このため、S > 5.0% では、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ に対して十分な酸化時間がとれ、しかも Mg の溶出を抑制することができるため、Fig. 3 から明らかな様に Mg の浸出率の上昇はなく、Fe と Mn が効果的に酸化除去されている。

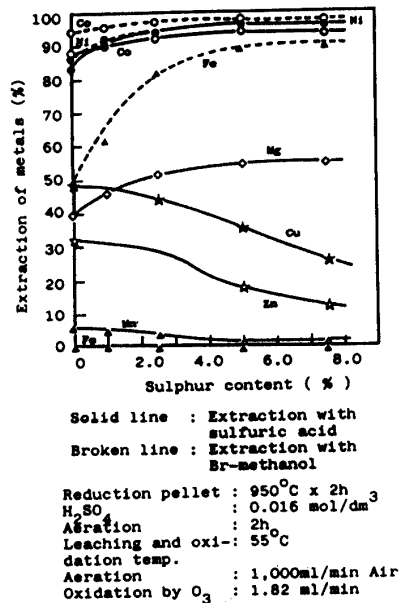


Fig. 3 Influence of sulfur on extraction of metals

S 添加量の上昇につれ，CuS 生成のため，その浸出率は著減している。

S 添加量を変えて還元したペレットのX線回折図を Fig. 4 に示す。

S=0.0 %での主要鉱物は，josephinite, metallic iron tetraenaite, forsterite ferroan, clinoenstatite, quartz からなる。

S=1.0 % での主要鉱物は，S=0.0 %の場合と変わらないが FeS 及び NiS の peak が出現。

一方 josephinite の回折強度は減少する。

S=2.5 % となると josephinite と metallic iron の回折強度が著しく減少するが，FeS, NiS の回折強度は高くなる。しかし forsterite ferroan, clinoenstatite 及び quartz の回折強度は変らない。

S=7.5 % では，josephinite が消滅し，metallic iron の回折強度が減少する。さらに，NiS と FeS の回折強度が増大する。

以上の結果，硫黄は forsterite ferroan の結晶化と Ni と Fe 間の置換反

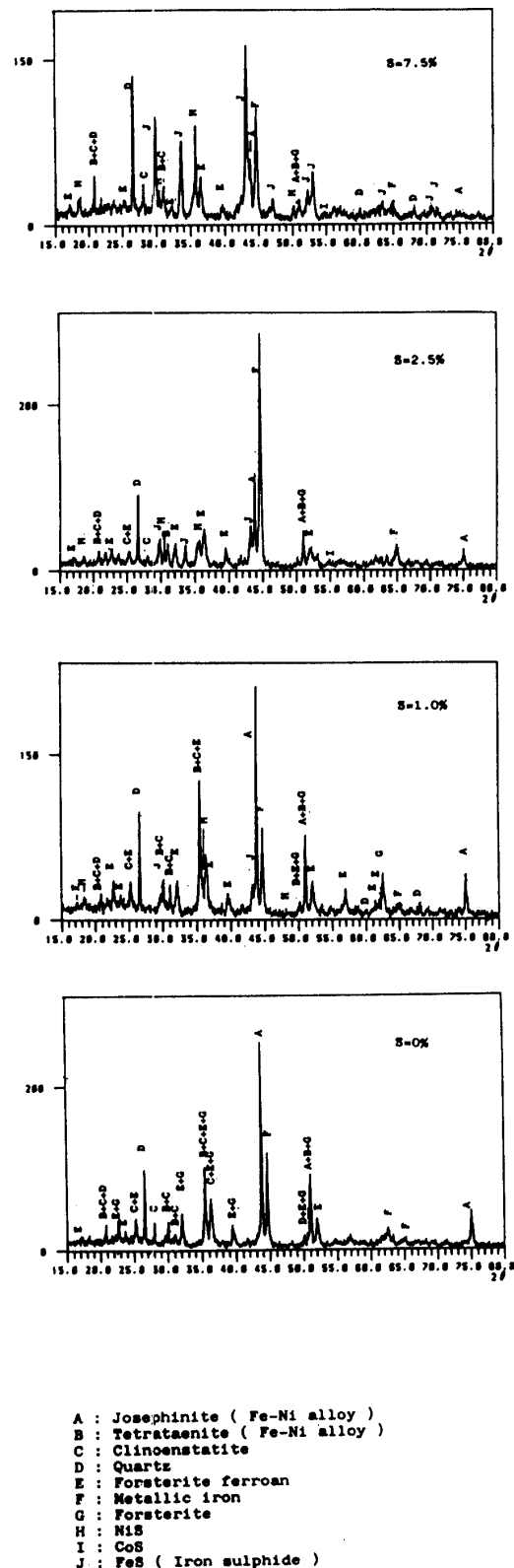


Fig. 4 X ray diffraction chart on reduced pellets

応を促進する結果、Feがforsterite中に拡散して行くと共にNi(Co)が表面に析出して、過剰にある金属鉄と合金を形成するものと考えられる。硫黄添加量の増大につれ、goethiteの還元とNiS, CoS, FeSの結晶化が促進される。これらのNiS, CoS, FeSは既報⁴⁾した様に、容易に熱希硫酸と反応してH₂Sを発生しながら溶解する。これらのことから5~7.5%S添加はNi及びCoの浸出特性を著しく改善することが判る。7.5%S添加は、S無添加の時に比し、Ni及びCo浸出率は、それぞれ、13%及び7%高くなる。

4-3 浸出及び酸化温度の影響

浸出-酸化温度を40~57℃に変化させながら、還元ペレットを希硫酸で浸出した結果をFig. 5に示す。Ni及びCo浸出率は、浸出-酸化温度の上昇に伴い直線的に上昇する。一方Fe²⁺は40℃でも完全に酸化析出除去される。さらに、Mn²⁺は40~57℃間で変化なく98%が酸化除去される。Ni, Co浸出率を95%以上を期待し、さらに、Mg浸出率を40%程度に抑えるためには、55℃での浸出酸化温度が最適であることが判る。

4-4 オゾン酸化過程におけるNaOHによるpH制御の影響

硫黄 7.5% を添加後、所定温度、所定時間で還元したpelletを、55℃で空気曝気2時間後、オゾンを吹き込みORPを+1,050mVに保ちながら280分間酸化をおこなった。

オゾン吹き込み後、pHが2.3~2.4に低下した時点で、最終pHが3.00~3.50なる様に、またオゾン酸化時間280分になる様にNaOHでpHを調整した。

実験結果をFig. 6に示す。Ni及びCoの浸出率は、それぞれ97%と93%が維持され、Feは完全に酸化析出除去されている。Mnは安定的に98%が酸化析出除去される。

Mgは最終pH=3.00では、50%浸出されてるがpH=3.50では35%に低下して、効果的に抑制できることが判る。Cu浸出率もpH 3.00の55%から、pH 3.50の25%へ低下する。しかし、Znは安定的に10%しか浸出されない。

したがって、最終pHは3.50にすることが、Mg浸出を抑制する観点からも望ましいことが判る。

4-5 還元温度の金属浸出率に及ぼす影響

所定量のS, bentonite及び石炭を添加したgreen pelletを、120分に亘って900~975℃で還元した後、前述の方

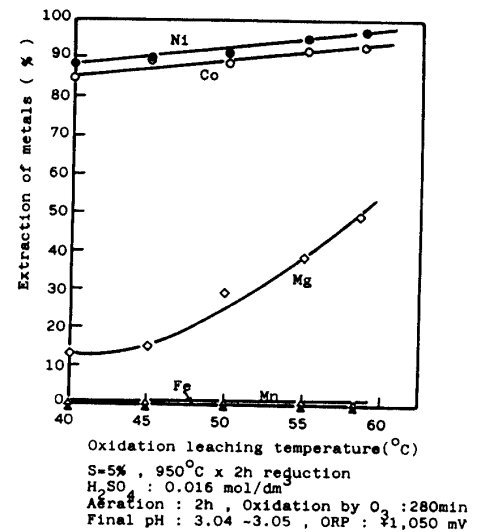


Fig. 5 Influence of oxidation leaching temperature on extraction of metals

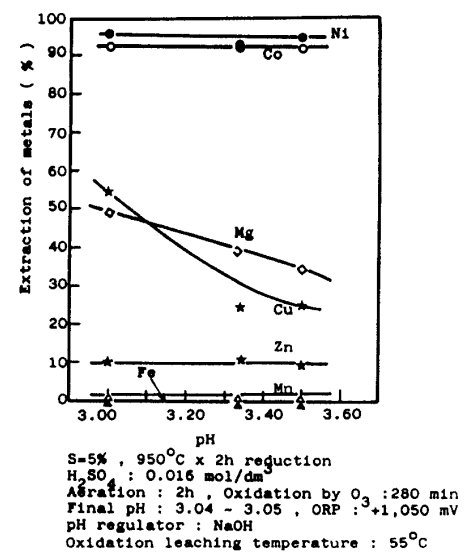


Fig. 6 Influence of final pH regulated with NaOH

法にしたがい、Br-methanol 溶液で浸出すると同時に 6 g を所定の方法に則り、55℃ で希硫酸浸出／空気曝気／オゾン酸化をおこなった。

その結果をFig. 7 に示す。破線はBr-methanol 溶液による結果で、実線は希硫酸による結果である。Ni浸出率曲線は、両者共同一直となり、還元温度の上昇につれ増大する。Co 浸出率に関しては前者が後者よりも若干高い値を示すが、還元温度の上昇につれ共に増大する。

Fe は還元温度が上昇するにつれて、還元率が高くなり金属鉄の生成が多くなる。950℃では85%の還元率となるが、それ以上の還元温度では、forsterite-ferroan の生成が4-2 節で論じた様に顕著になるため低下する。さらに、希硫酸で浸出した場合のMg に関しても、forsterite-ferroan の生成により、還元温度の上昇に伴い著しく浸出率は低下する。

Fe は高い還元率となるが、希硫酸浸出—オゾン酸化により、900～975℃に亘って完全に酸化析出除去される。Mn も98%が同時にMnO₂ として酸化析出除去されることが判る。

Cu 浸出率はMg のそれと同一傾向となり、還元温度の上昇と共に低下する。これは硫化銅の生成が増大し、希硫酸で溶解し難いことによるものと推察される⁹⁾。

一方 Zn は900～975℃ の還元温度域で 10%程度浸出され、還元温度には無関係である。これは硫化亜鉛の生成が増大しても、容易に熱希硫酸で浸出されることに起因すると考えられる⁹⁾。

以上の結果、Ni/Co浸出率の改善とMg浸出率の抑制から、975℃の還元温度が望ましいことが判る。

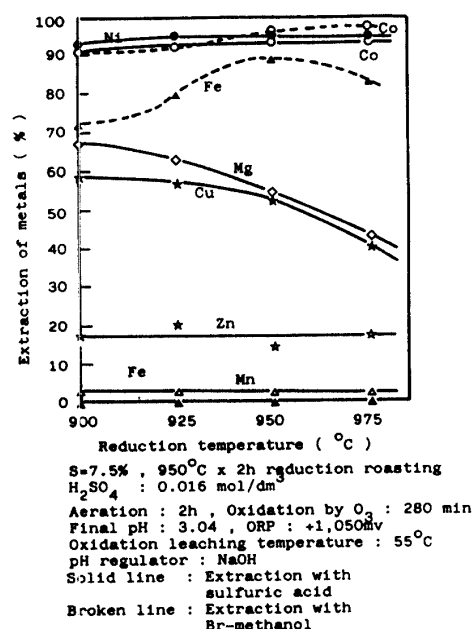


Fig. 7 Effect of reduction temperature on extraction of metals

5. 結 び

- ① 7.5 % S を添加した還元pelletを希硫酸で浸出し、その後オゾン酸化を行なうことにより S 無添加 の場合に比較して Ni及びCo 浸出率はそれぞれ 13 %及び7%高くなる。
- ② S 無添加の場合、還元された Ni(Co) は metallic iron との合金即ち josephinite や tetrataenite として存在する。
- ③ Mg forsterite は高温還元過程で forsterite ferroan に再結晶するが、enstatite ferroan は、ほとんど認められない。
- ④ NiS及びFeSの回折線は1.0%S添加から、またCoの回折線は2.5%S 添加から現れる。
- ⑤ josephinite 及び tetrataenite の回折強度はS添加の増加に伴い著しく減少し、7.5%S 添加で消滅するが、NiS, CoS 及び FeS の回折強度は著しく増大する。

- ⑥ NiS, CoS 及び FeS はアンモニア浸出の場合は不溶であるが, 熱希硫酸によりH₂Sを発生しながら容易に溶解される。
- ⑦ S添加は針鉄鉱の還元と forsterite ferroan の再結晶化を促進する。
熱希硫酸浸出ーオゾン酸化方式ではSの最適添加量は5.0~7.5%である。
- ⑧ 5.0~7.5%S添加の場合, オゾン酸化過程での pH 上昇速度が減少し, Fe²⁺及びMn²⁺に対して十分な酸化時間を与え, Feは100%, Mnは98%が同時に除去される。
- ⑨ オゾン酸化過程で, NaOHを用いて最終pHを3.50に制御することにより, Ni及びCoの浸出率を阻害することなく, Mg浸出率を改善することができ, 35%に抑制できる。
- ⑩ 還元温度は975℃が望ましく, また, 浸出温度及び酸化温度は, Mg浸出を抑制して, Ni/Co浸出率を93%以上を維持するためには, 55℃が最適であるが, オゾンと純酸素を用いて, Fe²⁺とMn²⁺を同時に除去する方式では, Mg浸出率を35%以下にすることは困難である。
- ⑪ Fe²⁺ 及び Mn²⁺ は ORP +1,050mV, pH3.00 ~ 3.50, 40 ~ 55℃で効果的に酸化析出除去される。

6. 参 考 文 献

- 1) ニッケルラテライトの還元鉱に対する硫酸浸出法の適用: Florentinus Firdiyono, 光富勝義, 資源処理技術, 第39巻, 第3号, 1992, p.6~13
- 2) ゲーベ鉱山産蛇紋岩質ニッケルラテライトの還元ペレットに対する希硫酸浸出と脱鉄ー脱マンガンの研究: 光富勝義, 江川溶一, 大森正義, 加藤高浩, 福井工業大学研究紀要, No.26, 1996, p. 235~241
- 3) ゲーベ鉱山産蛇紋岩質ニッケルラテライトの還元ペレットに対する希硫酸浸出液からの脱鉄ー脱マンガン及び不純物イオンの除去に関する研究: 光富勝義, 資源と素材学会(研究。業績発表講演要旨集) 春季大会, 1996, p.158
- 4) 褐鉄鉱質ニッケルラテライトの還元ペレットに対する希硫酸浸出と脱鉄ー脱マンガン法の研究: 光富勝義, 友定勇男, 森田 武, 山形 淳, 資源処理技術, 第42巻, 第2号, 1995, p.76~80
- 5) 非鉄金属製錬, 製錬編: 日本金属学会, p. 156~159

(平成9年12月5日受理)