

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***

Leaching Characteristics on the Limonitic Nickel Laterite Reduced Pellet and Recovery of Valuable Metals from the Leach Liquor

Katsuyoshi Mitsutomi, Syuhei Hiratani and Masasi Kanetsuki

Authors have made an investigation, for several years, on the sulphuric acid leaching processes from the reduced nickel laterite ore. That is, the nickel laterite ore was reduced by reduction gas from coal and then the reduced pellets were leached with diluted sulphuric acid under aeration. After that, in order to remove Fe^{2+} and Mn^{2+} , using ozone as oxidant, these ions were oxidized and removed selectively from the leach liquor in the form of FeO.OH/Fe(OH)_3 and MnO_2 . Nickel and cobalt were leached out at more than 90% of the leaching ratio. This process, however, had disadvantage of higher magnesium dissolution. The present paper describes a new process for recovery of high grade ferromanganese, depression of magnesium dissolution and higher recovery of nickel and cobalt. The reduced pellets were leached with 0.03 mol/dm^3 of sulphuric acid at 55°C for 120 minutes under aeration. Weak oxidation gas (air + ozone) was injected in the leaching pulp and the pulp was kept in $+400\text{mV}$ of ORP at 55°C , and pH was finally regulated at 3.30 by sodium hydroxide at last stage of oxidation. More than 99% of iron was oxidized and rejected selectively in the residue. Ninety two % of nickel and 94% of cobalt were also leached out in the leach liquor. Magnesium dissolution was halved and was under 11%. After filtration, the leach liquor was oxidized again with the weak oxidation gas ($0.48 \text{ ml / min O}_3$), that is, the leach liquor was kept in $+1000\text{mV}$ of ORP at pH 3.00 for 15 minutes. Thus, more than 98% of Mn was recovered as the high grade ferromanganese concentrate containing 31% Mn and 12% Fe. The over all leaching ratios to the raw limonitic laterite ore were 92% in Ni and 87% in Co.

* 応用理化学科 ** 特殊電極(株) *** 京浜コーポレーション(株)

1 ・ 結 言

著者らは、前報^{1) 2)}までに蛇紋岩質鉱および褐鉄鉱質鉱と蛇紋岩質鉱の混合鉱に対して、硫黄添加物がこれらの Mg 珪酸塩鉱から高温で生成した Mg-forsterite を Fe-forsterite に再結晶させ、Ni(Co)と Fe の置換反応を促進し、さらに熱希硫酸—オゾン酸化浸出をおこなうことにより、Fe²⁺を FeO·OH/Fe(OH)₃として、Mn²⁺を MnO₂として同時に酸化除去しながら、Ni-Co をそれぞれ、93%以上の浸出率で回収できることを述べた。さらに、その酸化の過程で FeO·OH/Fe(OH)₃および MnO₂が生成するにつれて、経時と共に pH 値は放出される SO₄²⁻によって 2.4~2.5 まで低下し、それに伴って Ni⁰/Co⁰、Ni(Co)-Fe alloy および NiS/CoS の溶出が進み、その後は Mg 珪酸塩の分解溶出がおこなわれる。したがって、酸化還元電位 (ORP) を +1050 mV に維持しながら pH 2.4 → 3.2 を NaOH で短時間で上昇して、酸化時間を完了することにより、Mg 溶出率を低く抑えることができるが、それでも Mg 浸出率を 35% 以下にすることは困難であることを述べた。本研究は褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱の還元ペレットを 1 次段階で希硫酸—単純空気曝気で 2 時間浸出し、その後、所定時間オゾンと空気の混合気体を吹き込み、ORP を +400mV に、pH を 3.00~3.30 に調節して、Fe²⁺のみを FeO·OH/Fe(OH)₃として沈殿除去した。濾別後の濾液に対して 2 次段階で酸素とオゾンの混合気体を吹き込んで、ORP +1000mV、pH 3.00 として、Mn²⁺を高品位の MnO₂精鉱として回収すると共に Mg 溶出率を 11%に低下させうることを判明したので、詳述する。

2 ・ 試料の調製および実験方法

実験に供した褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱、硫化剤としての native sulphur, bentonite および炭材は共に前報²⁾したものを使用した。Native sulphur の混合比は 2.5%および 7.5%としたが、その他の混合比は前報²⁾に準じた。Green pellet の還元温度は 975℃、還元時間はすべて 90 分とした。

浸出および酸化装置はナルミ技研 A-01 型を、オゾン発生装置は岡野製作所製 EO-302 型を、pH/ORP は東亜電波工業製 IM-40S 型を用いて、前者は GST-5311C 電極で、後者は TPS-5011C 電極で測定して自動記録した。パルプ温度は井内盛栄堂製 BX-305 型を用いて所定温度±1℃の範囲内に自動制御した。実験は、還元ペレット 6g を磁性乳鉢で湿式粉碎して 70 mesh 以下とし、固体パルプを 6g/500ml (イオン交換水) にして、所定温度に上昇させた後、0.025~0.045mol/dm³の硫酸を添加して、1000ml/min の単純空気曝気で 120 分浸出

した。その後、空気曝気のみで、さらに、4～8時間浸出一酸化を行なって濾別し、その濾液に対して、酸素とオゾンの混合気体(1.94 ml/minO₃)を吹き込み、Fe²⁺-Mn²⁺をフェロマンガング精鉱として回収するテスト並びに前述の120分の単純空気曝気後、濾過することなく、空気とオゾンの混合弱酸化気体による脱鉄をおこない、濾別後その濾液に対して、空気とオゾンの混合弱酸化気体でMn²⁺を酸化してMn品位の高いフェロマンガング精鉱を回収する試験をおこなった。濾過後の濾液は直接、残渣はNa₂CO₃とNa₂O₂を混合して熔融させ、強塩酸溶液とした後、共に島津製作所製AA-680型原子吸光光度計で測定した。

3・実験結果及び考察

3. 1 金属浸出率におよぼす浸出一酸化温度の影響

硫黄7.5%, bentonite 1.5%, 還元温度975℃, 還元時間120分で得られた還元鉱に対する予備試験の結果, Ni, Coの浸出率を90%以上に, Mg浸出率を20%以下に抑えるためには, 6時間の単純空気曝気が必要で, また, 硫酸添加量は, 0.035 mol/dm³が最適であることが判ったので, これらの条件下で浸出および酸化温度を変化した結果をFig. 1に示す。45℃におけるNi, Co浸出率は, それぞれ86%, 90%にすぎないが, 温度上昇につれ漸増し, 60℃ではそれぞれ, 94%, 96%に達する。単純空気曝気のみではORPは270～300mVしか得られないため, Feは45℃で50%, 60℃で41%液中に残存する。

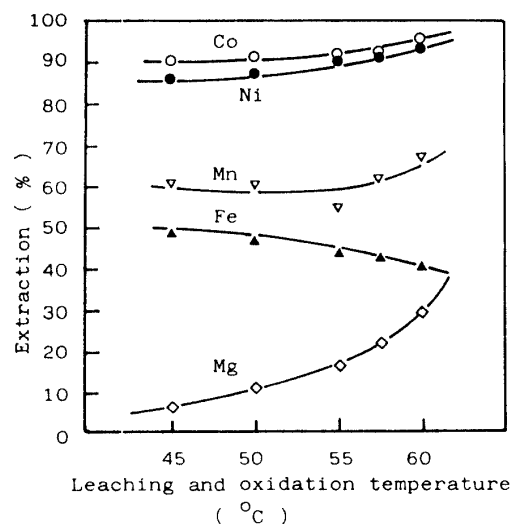


Fig. 1 Influence of leaching oxidation temperature on metal extraction under aeration

一方Mnは45℃で60%浸出され, 55℃以上になると急上昇する。しかし, Mg浸出率は温度依存性が大きく, 45℃で7%にすぎないが, 60℃では30%に達する。Mg浸出率を20%以下に抑えるためには, 浸出一酸化温度は55℃が最適である。この場合のNi, Coの浸出率は, それぞれ91%, 92%となる。

3. 2 単純空気曝気浸出液からの脱鉄—脱マンガ

55℃, 硫酸添加量 0.025 mol/dm³, 浸出時間6時間, 1000ml/minで単純空気曝気のみで十数回反復テストをおこなった濾液を集めて供試液とした。その濾液250mlに対して液温60℃, pH 3.00, 酸化時間40分として酸素+オゾ

ンの混合気体(1.94ml/min O₃)により ORP を変化して Fe²⁺および Mn²⁺を酸化沈殿除去した結果を Fig. 2 に示す。Ni の液中残存率は、ORP が +1060~1100 mV に変化しても 97~98% となり変化は見られない。一方、Co のそれは、ORP の上昇につれ酸化除去され低くなる。Fe および Mn は、ORP+1060 mV でも 99% が酸化回収されるが、回収フェロマンガンは 42% Fe, 3.5% Mn で、きわめて Mn 品位の低いものしか得られない。

3. 3 空気とオゾン混合気体による脱鉄

褐鉄鉱質鉱の還元ペレットを 6.0g / 500 ml にパルプ化して、設定温度 55℃, 硫酸添加量 0.025ml/dm³ として、単純空気曝気のみで 2 時間浸出した。その後、濾過することなく、直ちに空気とオゾンの混合気体 0.42 ml/min O₃ を吹き込み pH を 3.0 として、ORP+400~+600 mV の所定値を 30 分間維持しながら、酸化をおこなった結果を Fig. 3 に示す。また、2 時間の単純空気曝気後、空気とオゾンの混合気体 0.42ml/min O₃ を吹き込んで、ORP+400mV, pH3.00 を維持しながら酸化時間を 30~120 分と変化した場合の結果を Fig. 4 に示す。2 時間の単純空気曝気のみでは、Ni, Co の浸出率は、それぞれ 83% および 85% にすぎないが、その後の空気とオゾンの混合気体による酸化過程でも Fe²⁺ の酸化に伴って放出される SO₄²⁻ によって Ni-Co は浸出が進行し、酸化 30 分後にはそれぞれ浸出率は 93%, 91% に達する。

浸出直後 pH は 1.3~2.0, ORP は - 400~- 300mV を示し、還元雰囲気となり H₂S を放出しながら NiS, CoS, FeS が溶解する。さらに、2 分後には ORP は +10~+50mV となると共に pH も 6.5 まで上昇する。その間酸化雰囲気となり、Ni°, Co°, Fe-Ni/Fe-Co 合金 が溶解する。さらに、酸化が進行し、第 2 鉄水酸化物の生成に伴い上述の理由により浸出が進行するものと考えられる。Fe は ORP が +600mV に上昇すると 99% 酸化除去される。

Mn は Fig. 3 に見られる様に、450mV 以上では著しく酸化除去され、+600mV では、30 分の酸化にも拘わらず、92% が酸化除去される。また Mg 浸出率も ORP+400mV の 12% から +600mV では 17% となる。したがって、Mg 浸出率を 12% 以下に抑え、Mn の液中残存率を 50% 前後維持するためには ORP は +400mV が最適であると考えられる。ORP+400mV, pH 3.00 として酸化時間を変化した Fig. 4 から明らかな様に、Ni, Co 浸出率は共に酸化時間の延長に

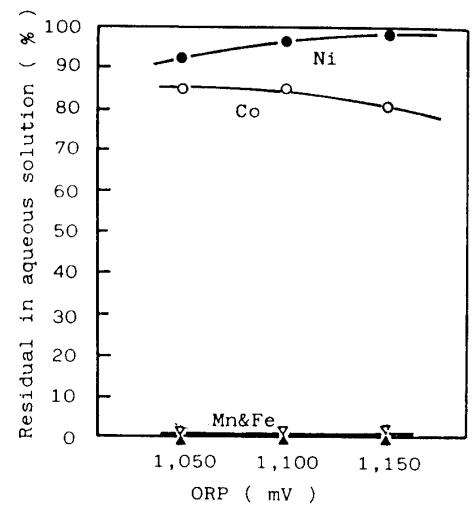


Fig. 2 Relation between ORP and Fe-Mn removals

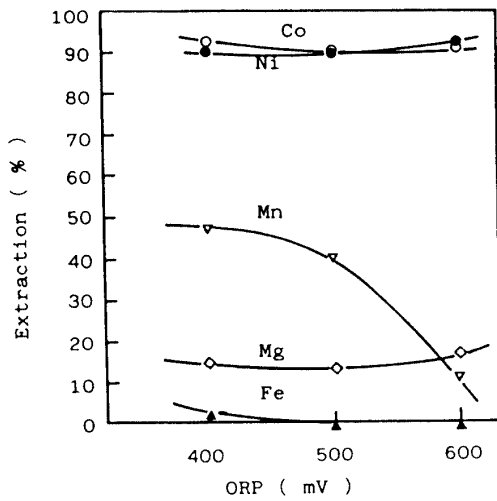


Fig. 3 Relation between metal extractions and ORP

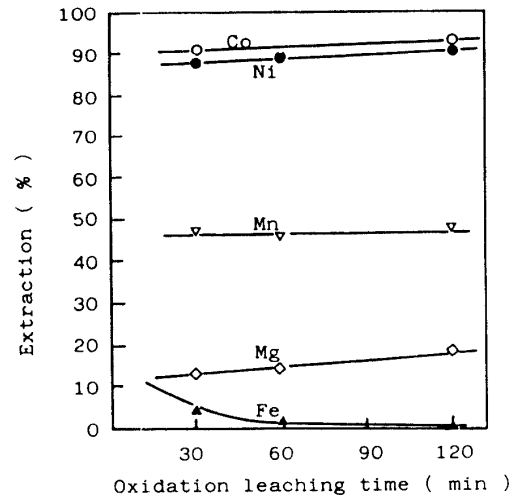


Fig. 4 Relation between metal extractions and oxide time

つれて漸増し、120分後には90%以上に達する。MnはこのORPでは酸化されず酸化時間の延長につれ、その浸出率は漸増する。Feは60分の酸化時間で99%以上が酸化除去される。ORP+400mVで30分と120分の酸化では、Mg浸出率はそれぞれ12%および18%で微増するにすぎない。したがって、脱鉄の効果とNi, Coの浸出率を高めるため、120分の酸化が望ましいことが判る。

3.4 空気とオゾン混合気体による酸化過程におけるpH制御の影響

前節においては、浸出後の空気とオゾン混合気体による酸化過程では、ORPを+400mVに、NaOHでpH3.00に維持しながら酸化時間を変化した。しかし、浸出後の酸化過程では酸化の進行につれ、 $\text{FeO.OH} / \text{Fe(OH)}_3$ の生成により遊離する SO_4^{2-} のため、pHは低下して2.4~2.5になり、溶出される可きNi-Coは溶出が完了し、また酸化除去される可き Fe^{2+} の酸化も完了する。その後はMgの溶解が促進され、再度pHは上昇し始める。したがって、pH再上昇期間を短縮することによって、Mgの溶

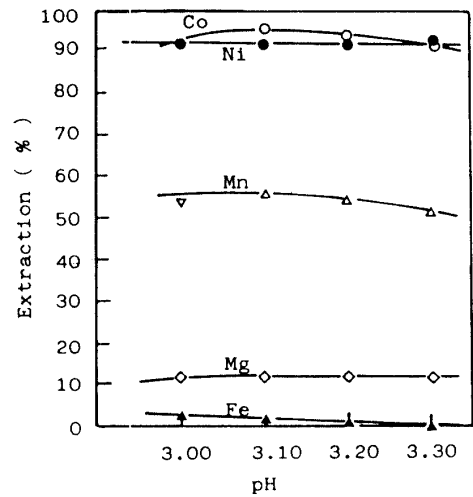


Fig. 5 Influence of pH regulation in oxidation stage

出を低く抑えることが可能であると推測される。このため酸化過程での最低 pH 値が 10 分程度維持された後に、ORP を +400~+410mV に維持しながら、NaOH で pH を調整して、最終 pH 値を 3.00~3.30 とした。pH 所定値から 0.01 上昇始める時点を実験完了時間とした。したがって、オゾン酸化時間は 90~95 分であった。実験結果を Fig. 5 に示す。Ni および Co に関しては、硫酸初期濃度が一定であれば、最終 pH 値には余り影響されずに、それぞれ 92% および 95% が浸出される。Mn も MnO₂ として酸化除去するために必要な ORP 値には達していないため、ORP 値が +400~+410mV では、余り影響を受けずに 51~56% 程度浸出される。Mg 浸出率は Fig. 5 に見られる様に、最終 pH 値に関係なく 11~12% となり、極めて低く抑えることができる。さらに、Fe 除去率は、最終 pH を 3.30 にすることにより 99% に達し選択的に酸化除去される。硫酸初期濃度 0.030mol/dm³、単純空気曝気 120 分後、ORP +400mV に維持しながら、最終 pH 3.30 に NaOH で pH 調整して脱鉄テストを十数回反復テストした結果を Table 1 に示す。

Table 1 Result of iron removal

Products	amount	Concentration (ppm or %)					Distribution (%)				
		Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Ni	Co	Fe	Mn	Mg
Feed	120 g	1.57	0.10	25.3	0.52	7.07	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Filtrate	2000 ml	86.6	5.47	10.3	16.18	48.3	91.6	94.9	0.7	51.5	11.4
Residue	141.5g	0.11	0.004	21.2	0.22	5.31	8.4	5.1	99.3	48.5	88.6

Grade of Feed and Residue are represented in % . Concentration of Filtrate is represented in ppm.

3. 5 脱鉄濾液からの Mn²⁺ の酸化

3. 5. 1 温度の影響

Table1 に示した Filtrate を試験に供した。まず、一定温度 65℃ に到達後、H₂SO₄ で pH を 3.00 に調節し、オゾンと空気の混合気体(0.42ml/ min O₃) を吹き込み、ORP+1100mV として 30 分の酸化をおこなった結果を Fig. 6 に示す。Ni は酸化温度に無関係に 99% 以上が液中に残存している。Co は温度の上昇と共に液中残存率は上昇し、60℃ で 86% となっている。したがって、Co の酸化を抑えながら Fe—Mn を酸化析出させるためには、pH 3.00、酸化温度 60℃ でオゾンと空気の弱酸化ガスによる酸化が望ましいことが判る。

3. 6. 1 ORP および酸化時間の影響

前節と同一の脱鉄濾液を 60℃ に保ちながら、オゾンと空気の混合気体を吹き込み、ORP を +1000~1050 mV と変化させた場合の各金属の液中残存率との

関係を Fig. 7 に示す。Ni はテスト範囲では 99% とほとんど変化なく、Fe も

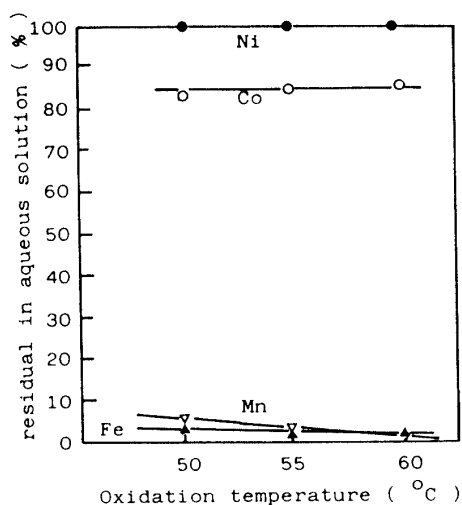


Fig. 6 Influence of oxidation temperature on metal oxide precipitations

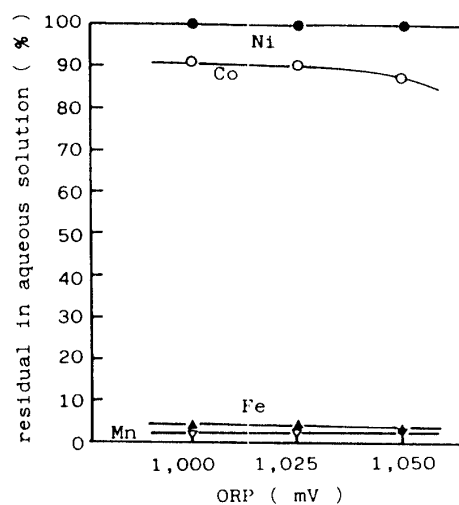


Fig. 7 Relation between ORP and metal residuals in aqueous solution

95%が酸化除去され、液中の Fe 濃度は 0.1 ppm 以下となる。Mn は安定的に 97%が酸化析出除去される。Co は ORP の上昇につれ、液中残存率は漸減するが、ORP +1000mV で、89%が液中に残存する。次に、Co の酸化を抑制するため、60°C, ORP +1025 mV, pH3.00 に保ちながら、オゾン酸化時間を 15~30 分と変化した結果を Fig.8 に示す。Fe および Mn の酸化除去率は Fig.7 と変化なく、それぞれ、酸化時間の経過と共に液中残存率は漸減するが、95%および 97%が除去される。Co は 15 分の酸化時間で 91%が液中に残存する。したがって、空気とオゾンの弱酸化気体を用いて、酸化温度 60°C, ORP +1000~+1025mV, pH 3.00, 酸化時間 15 分が最適条件である。

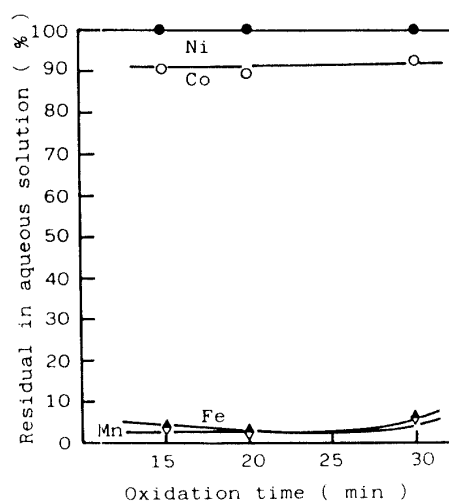


Fig. 8 Relation between pH and metal residuals in aqueous solution

この条件で、MnO₂ 精鉱の反復酸化析出回収テストをおこなった結果を Table 2 に示す。脱鉄濾液に空気とオゾンの混合気体 (0.48 ml/min , O₃) を吹き込み、60°C, ORP+1000mV, pH 3.00 , 15 分間の酸化をおこなうことにより、31%Mn, 12%Fe の高品位フェロマンガング精鉱を

98%の収率で酸化析出回収することができることが判る。

Table 2 Result of MnO₂ concentrate recovery from the iron removal

Product	Amount	Concentration (ppm or %)						Distribution (%)					
		Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Cu	Ni	Co	Fe	Mn	Mg	Cu
I.R.A.S.	8500 ml	86.2	5.30	4.54	12.1	50.8	0.07	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Filtrate	17000 ml	42.8	2.42	0.07	0.11	25.4	0.04	99.7	91.3	2.9	1.8	100.0	95.9
MnO ₂ C.	0.324g	0.77	1.21	11.8	31.2	0.02	0.01	0.3	8.7	97.1	98.2	0.0	4.1

I.R.A.S is represented as the iron removal aqueous solution .

MnO₂ C. is represented as the MnO₂ concentrate.

Concentration of MnO₂ concentrate is represented in % .

Concentration of I.R.A.S. and Filtrate are represented in ppm.

4 . 結 び

- ① ゲーベ鉱山の褐鉄鉱質鉱の還元ペレットを、希硫酸添加—単純空気曝気で6時間浸出することにより、Ni, Coは90%以上、Mgは20%、FeおよびMnはそれぞれ、45%、60%が浸出される。その浸出液に対して、混合弱酸化気体で酸化すると、Fe-Mnの99%以上を回収できるが、3.5%Mn, 42%Feのフェロマンガンの精鉱品位のものしか得られない。
- ② 還元ペレットに対して、希硫酸添加後、120分間単純空気曝気して、濾過することなく、混合弱酸化気体で+400mVにORPを維持しながら、酸化過程の後段のpHを3.30に制御することにより、Mg浸出率は11%に抑制される。一方、Feは99%以上除去され、Mn, Ni, Coはそれぞれ、液中に52%、92%、95%残存させることが可能である。
- ③ その脱鉄濾液に対して、60℃、混合弱酸化気体でORP +1000mVに、pHを3.00に維持しながら15分の酸化でNi, Coをそれぞれ99.7%、91%液中に残存させ、Mnは、脱鉄濾液に対して98%の回収率で、31%Mn, 12%Feの高品位マンガンのフェロマンガンの精鉱として回収できる。

6 . 参 考 文 献

- 1) ゲーベ鉱山産蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱の還元ペレットに対する希硫酸浸出と脱鉄—脱マンガンの法の研究：光富勝義、江川裕一、大森正義、加藤高浩：福井工業大学研究紀要、第26号、p.235~241、1996
- 2) 褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱の還元、浸出特性に及ぼす硫化剤の諸効果について：光富勝義、押田 稔：福井工業大学研究紀要、第28号、p.213~220、1998

(平成10年12月3日受理)