

# 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・脱マンガンの研究(第2報)

光 富 勝 義\*・江 川 溶 一\*  
大 森 正 義\*・加 藤 高 浩\*

## Investigation on Leaching Characteristics With Diluted Sulphuric Acid to Reduction Roasted Pellet of Saprolitic Ore from Gebe Mine and De-Iron /De-Manganese with Ozone (Report No.2)

Katsuyoshi MITSUTOMI・Youichi EGAWA  
Masayoshi OOMORI・Takahiro KATO

We investigate for several years on reducibility and leaching characteristics of saprolitic nickel laterite ore from Gebe mine, Indonesia.

This is a report about Ni-Co extraction with diluted sulphuric acid on reduced pellet of saprolitic ore and oxidation removal of  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Mn}^{2+}$  with ozone.

In leaching stage with diluted sulphuric acid, extraction of  $\text{Ni}^0$ - $\text{Co}^0$  are obtained effectively with aeration and 92~93% of Ni-Co are extracted at 55°C for 120 min. After leaching of Ni-Co, ozone is super-charged immediately in leached pulp, and oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  are carried out with control of ORP and pH.

Optimum conditions are +1,050~+1,075 mv in ORP and 3.00 in pH,  $\text{Fe}^{2+}$  is oxidized as  $\text{FeO.OH}$  or  $\text{Fe(OH)}_3$  and 99.9% of Fe is removed.  $\text{Mn}^{2+}$  is, however, oxidized as  $\text{MnO}_2$  and 98% of Mn is also removed.

At 50~70°C of leaching temperature, Ni extraction has variation from 91% to 93%. Co extraction has, however, variation from 87% to 93%. Ni and Co extraction at 55~60°C of optimum temperature are obtained 93%, respectively.

Influence of temperature in oxidation stage with ozone is remarkable, and oxidation temperature to obtain the optimum ORP, pH and oxidation time is 55~57°C. Oxidation keeping time at pH 3.00  $\pm$  0.05, ORP +1,050mv and 55°C is also necessitated 25 min. In oxidation stage with 19.2ml/min of ozone, Mg extraction is depressed to about 10% by control from pH 2.20 to pH 2.70. Ni-Co extraction are, however, kept at 92~93%. Removal of Mn and Fe are also obtained 98% and 99.9%, respectively.

### 1. 緒 言

既報<sup>1)2)</sup>した様にゲーベ鉱山産蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱に硫黄3%、炭材40%添加して950°C、3時間で自生還元をおこなうことにより、高温で再結晶したフォルステライト中にFeが拡散して鉄フォルステライトになり、フォルステライト中のNi-CoとFeの置換反応により、 $\text{Ni}^0$ - $\text{Co}^0$ がその表面に析出する。これらの $\text{Ni}^0$ 及び $\text{Co}^0$ は希硫酸で空気曝気をおこなうことにより容易

前報は資源、素材学会、1995年春季大会講演集に掲載  
\*応用理化学科

に浸出される。この際の硫黄は、鉄フォルステライトの生成促進剤と考えられることを述べた。しかし、単純な空気曝気では、ORP 値が+300mvに上昇しないため、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ への酸化は不完全となり、浸出過程で7時間の空気曝気をおこなっても10%が残存する。また、単純空気曝気のみでは $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ への酸化に必要なORP+1050mvには達しないため、80%が残存することも述べた。

本研究は、炭材から発生する $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 及び $\text{H}_2$ によって還元された $\text{Ni}^0$ 及び $\text{Co}^0$ を、希硫酸を用いて浸出し、その後、直ちに酸化剤としてオゾンを用いてORP値を調整しながら、 $\text{Fe}^{2+}$ を $\text{Fe}(\text{OH})_3$ または $\text{FeO} \cdot 0\text{H}$ に、 $\text{Mn}^{2+}$ を $\text{MnO}_2$ へ酸化固定する。すなわち、Ni-Coの浸出と同時に、希硫酸で浸出された $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ を、酸化除去することを目的として研究をおこなったので報告する。

## 2. 試験方法

試料の調整、還元、Br-methanol試験方法は既報<sup>1)</sup>に準じた。

希硫酸浸出試験は、還元ペレット6gを、湿式で磁製乳鉢を用いて70mesh以下に粉碎し、最終パルプ濃度を6g/500mlとして、試験に供した。

浸出及びオゾン酸化をおこなうため、ナルミ技研製自動温度調節計付マルチミル A-01型浸出試験装置を用いた。装置の概要をFig.1に示す。

予備試験として、褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱の還元ペレットを、湿式粉碎後、6g/500mlになる様に浸出槽にいれ、所定温度に上昇した後に、硫酸  $0.025\text{mol/dm}^3$  を添加後、直ちに1,000ml/minの空気または岡野製作所製E0-302オゾン発生装置を使用してオゾンを19.2ml/min吹込みながら、所定時間酸化した。さらに、本試験においては、空気曝気を初段でおこない、後段で、オゾン酸化除去をおこなう場合には、既報<sup>1)</sup>に準じて、2時間の空気曝気をおこない、その後直ちに、オゾンを19.2ml/min吹込み、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 及び $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ への酸化を、所定時間おこなった。東亜電波工業製IM-40Sを使用して、ORP/pH値を所定時間毎に記録した。浸出一酸化試験終了後濾別し、濾液は島津製作所製原子吸光光度計AA-680で直ちに分析した。残渣は $\text{Na}_2\text{O}_2$ と $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を用いて完全に溶解し、その後、濾液に準じて分析した。

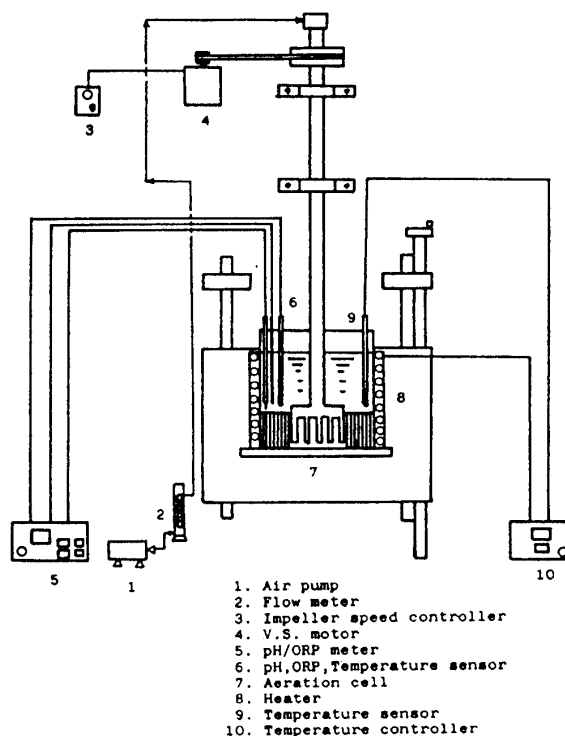


Fig.1 Schematic diagram of apparatus for leaching and oxidation

### 3. 試験結果と考察

#### 3-1. 空気曝気とオゾン酸化浸出試験

予備試験試料として、Mn及びFe品位の高い褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱を用いた。70mesh以下に粉碎した鉱石に、硫黄1.5%、炭材30%を添加して、900℃で2時間還元した後、55℃で硫酸0.025mol/dm<sup>3</sup>を添加して、空気曝気をおこないながら浸出試験をした。試験結果をFig. 2に示す。

Co浸出速度は、Niのそれに比較して大きく、2時間の空気曝気でほぼ90%が浸出されるが、その後は大きく変化はしない。Ni浸出率は3時間後に80%浸出されるにすぎない。その後は漸増して5時間後には85%が浸出される。Mn浸出率は、浸出時間と共に増加し、5時間後には50%が浸出される。Mgのそれは、浸出時間の延長につれて増加し、5時間後には28%が浸出される。一方、オゾンを用いた19.2ml/min吹込みながら浸出をおこなった結果をFig. 3に示す。150分の酸化浸出を

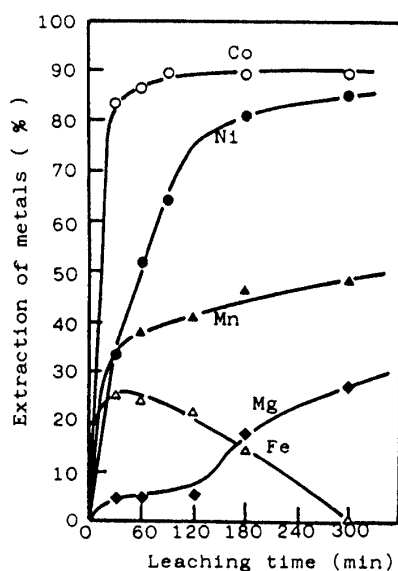


Fig. 2 Diluted sulphuric acid leaching with aeration

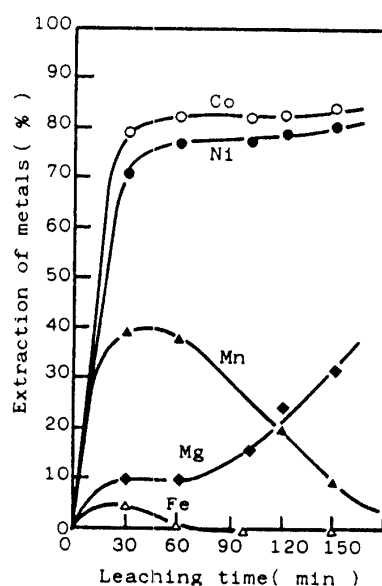


Fig. 3 Diluted sulphuric acid leaching with ozone

おこなっても、Co浸出率は85%となり、空気曝気をおこなった場合に及ばない。

Fe<sup>2+</sup>及びMn<sup>2+</sup>の酸化速度は著しく大きくなり、浸出液中へのFe浸出率は最大5%にすぎず、90分後にはFeは検出されなくなる。Mnの浸出率は、50分後には最大40%にも達するが、その後は、ORPの増加につれて急激に酸化除去され、150分後には液中残存率は10%のみとなる。

しかし、Mgは、Fe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>にほぼ完全に酸化除去され、Mn<sup>2+</sup>がMn<sup>4+</sup>に酸化され始める60分後から急速に溶解される様になり、150分後には35%に達する。以上の結果、Fe及びMnの酸化除去には、顕著な効果がみられるが、Ni及びCo浸出率の改善には効果が見られないので、以後の実験の浸出過程では、空気曝気のみをおこない、その後に、オゾン酸化をおこなうこととした。

#### 3-2. 最終pH一定下におけるORPの各金属浸出率に及ぼす影響

蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱に硫黄3%を添加して950℃、3時間で還元したペレットを上

述の試験方法に準じて、55℃で1,000 ml/minの空気曝気をおこないながら、2時間浸出した後、同一温度で直ちにオゾン进行吹込み、所要のORP値に保持して、最終pHが3.00~3.04になる様にオゾン酸化時間を調節した。結果をFig. 4に示す。

オゾン酸化につれ放出される $\text{SO}_4^{2-}$ は、珪酸塩鉱物中のMgにより $\text{MgSO}_4$ として溶出消費される。この結果、時間の経過と共に $\text{SO}_4^{2-}$ の生成によりpHが低下し、pH 3.00から1.90になる。その後は、Mgの溶解に消費されるため、再度上昇する。そのpHの上昇速度は、ORP値の増加につれ大きくなる。このため、ORP +1,000mvではpH 1.90→3.00になるのに200分を要するのに対して、ORP +1,150mvでは35分を要するにすぎない。このため、ORPが増加するとMg浸出率は急激に低下する。したがって、ORP +1,150mvで酸化する場合には、Mg浸出率は11%にすぎない。Feは、ORP +1,000mvでも完全に除去される。一方Mnは、ORP +1,025~+1,090mvにわたって安定的に97~98%が除去されることが判る。

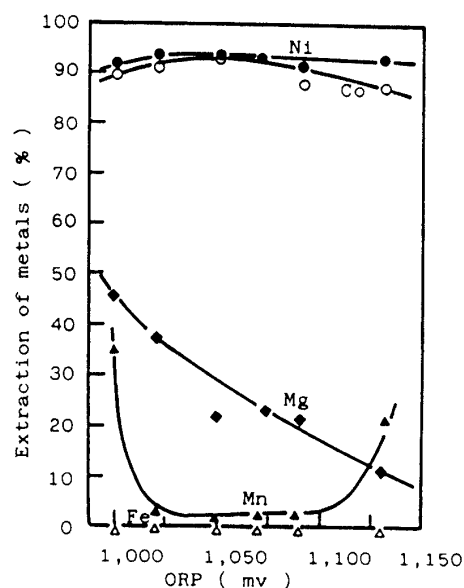


Fig. 4 Influence on metal extraction of ORP at final pH 3.00 ~ 3.04

さらに、ORPが+1,150mvになると再溶解が起こり、液中のMn濃度が高くなる。Niの浸出率は、オゾン酸化をおこなっても変化なく、93%を維持するが、Coのそれは、ORP +1,050~+1,075mv間で93%となる。それ以上のORPでは、シャルロー<sup>3)</sup>が論じているように $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の生成により酸化除去される。したがって、浸出に引続いてオゾンによって、ORP +1,050~+1,075mv、pH 3.00で、 $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ を酸化除去することが望ましいことが判る。

### 3-3. ORP+1,050mvとしてpH値を変化した場合の影響

ORPを+1,050mvに保ちながら、Mgと $\text{SO}_4^{2-}$ の反応による中和により、pHの上昇をはかりながら、最終pHが2.9~3.6になる様に、オゾン酸化時間を変更して実験をおこなった。実験結果をFig. 5に示す。

Ni及びCo浸出率共にpHの上昇につれて漸減するが、共に90%以上となる。Mnは、pH 3.0~3.4で96~97%除去されるが、そのpH領域外では、液中のMn残存率は上昇する。Feは、pH 2.8でも完全に酸化除去され問題はない。Mg浸出率は、pHの上昇を伴い、オゾン酸化時間の延長につれ著しく上昇し、pH 3.6では50%のMgが浸出される。これは、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ の酸化につれ放出されるフリーな $\text{SO}_4^{2-}$ が、Mg珪酸塩鉱物の溶解に消費され、pHの上昇がおこるためである。

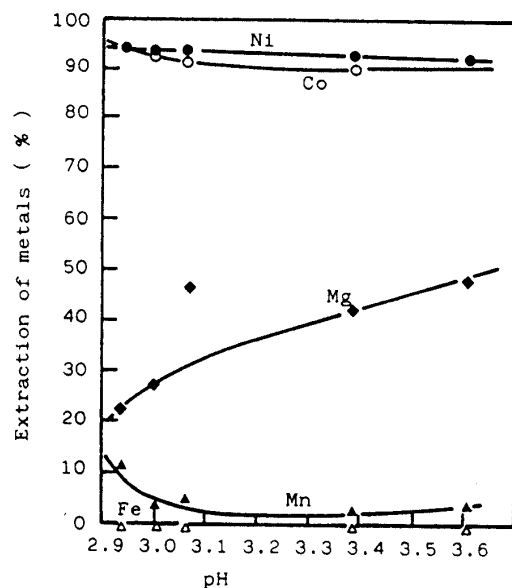


Fig. 5 Influence on metal extraction of pH at ORP + 1,050mv

### 3-4. 温度の影響

蛇紋岩質ニッケルラテライト鉱の還元ペレットに対して、浸出温度を50～70℃に変化して、2時間の空気曝気浸出をおこなった後に、オゾン酸化温度も浸出温度に対応して、同一の50～70℃に変化した。その後、オゾンを所定時間吹込み、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  を酸化させながらpHの上昇を計り、最終pHを3.00とした。すなわち、pH 3.00になるまで、オゾン酸化を継続した。実験結果をFig. 6に示す。オゾン酸化によるORPの上昇速度は、pHの上昇速度に比較して遅い。さらに、酸化温度を上昇すると、 $\text{Mg}$ と $\text{SO}_4^{2-}$ との中和反応がアクティブとなり、ORPの上昇よりもpH上昇速度が大きくなる。Fig. 6に示す様に、温度の上昇につれORP値は急速に低下して、 $\text{Mn}^{2+}$ を酸化するのに必要な+1,050mvを得ることが困難になる。Ni浸出率は、浸出温度に対して変動は少なく、50～70℃の温度範囲で91～94%の変動にとどまるが、Coのそれは、87～93%に変動する。50℃におけるCoの浸出率は87%となり、浸出温度の上昇につれて高くなり、55～60℃において93%に、70℃では90%となる。したがって、浸出温度及び酸化温度を55～60℃でおこなえば、Ni及びCoは92～93%の浸出率が得られ、オゾン酸化による抑制作用はみられない。MnとMgの浸出率の変動は大きく、前者は、酸化温度60℃以上ではORPの急速な低下のため、酸化除去されなくなる。後者の浸出率の変動は大きい。50℃の酸化温度ではpHの上昇速度が小さく、長いオゾン酸化が必要であるため、温度の影響よりも酸化時間の影響が大きく、Mg浸出率は、50%に達する。55℃では最小の22%に低下する。その後は、浸出及び酸化温度の上昇につれて、温度の影響が大きく作用して、Mg浸出率は、再度上昇する。したがって、Ni及びCoの浸出率を高く維持し、Mn/Mgの溶解を低く抑えるためには、55～57℃の温度域で浸出及びオゾン酸化をおこなうことが必要である。

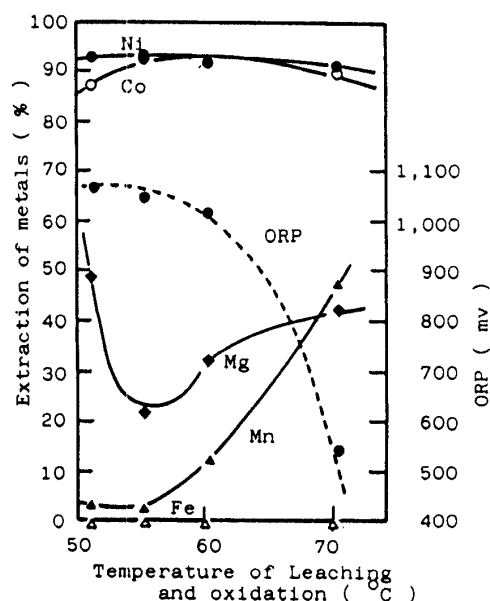


Fig. 6 Influence of metal extraction of leaching and oxidation temperature

### 3-4. 最適ORP値における酸化保持時間の影響

浸出及び酸化温度を55℃とし、浸出は空気曝気を2時間おこない、その後、オゾン酸化をおこなった。Fig. 7に見られる様に、オゾンを吹込みながら酸化をおこなうと、ORPの上昇につれてpHが低下する。ORPが+1,000mvとなると、pHは最低の1.90近くまで低下し、その後ORPは、上昇を続け、pHもMgの溶解につれて上昇する。最適ORPが+1,050mvに達した後にNaOHを添加し、最終pHを3.00±0.05に調節して、なお、ORPを+1,050mvに維持しながら、0～25分間酸化を継続した（これを酸化保持時間と称する）。その結果をFig. 8に示す。Ni浸出率の変化は、酸化保持時間を延長しても見られない。Coのそれは、酸化時間の延長につれて、わずかながら酸化除去され、ORPを1,050mvとして、25分間にわたって酸化をおこなうと、その浸出率は、95から90%に低下す

る。一方、Mnは酸化保持時間の延長につれて、著しく酸化除去され、0分の酸化保持時間では12%の浸出率となるが、25分間にわたり酸化をおこなうと3.5%となり、Mnの96%が酸化除去される。一方、MgはNaOHによるpH調節の結果、Mgと $\text{SO}_4^{2-}$ との中和反応が緩和され、Mg浸出率は、pHを調節しない場合に比較して著しく低下して20%前後となる。

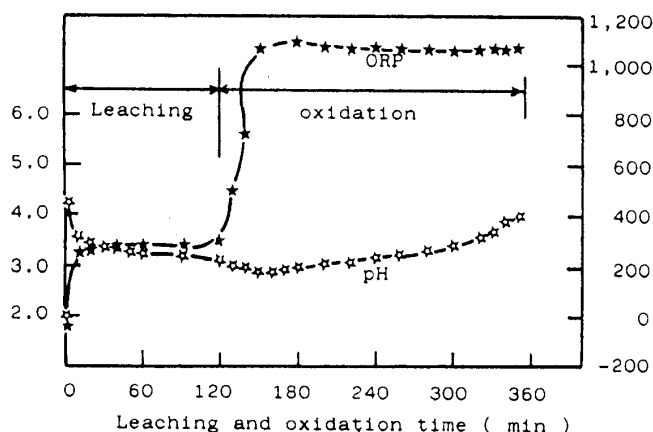


Fig. 7 Variation of pH and ORP at leaching and oxidation stage

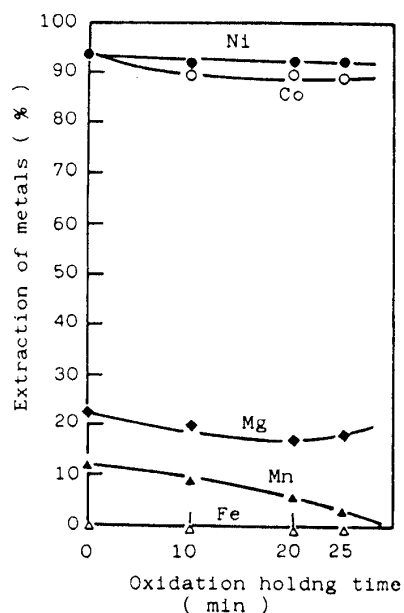


Fig. 8 Effect of oxidation keepnig time at ORP +1.050mv and pH 3.00±0.05

### 3-5. pH調節とORPの影響

前節で、オゾン酸化過程におけるNaOHによるpHの調節が、Mgの溶解を著しく低下させるのに有効であることが判明したので、55℃で2時間空気曝気して浸出をおこない、その後に、オゾンを吹込み、先ず、ORPが+1,025~1,150mvの所定の値に達した後に、pHを直ちにNaOHで3.00~3.04に調節し、さらに、オゾンの吹込み量を調整して所定のORP値で25分間保持した。その結果をFig. 9に示す。Ni及びCo浸出率は同一値を示し、ORPを変化させても、その浸出率はほとんど変化なく、92~94%を示す。Mg浸出率は、ORP>+1,050mvでは変動はきわめて少なく10~12%になる。一方、Mnの浸出率はORP+1,050mvで最低の4%となり、96%が酸化除去される。しかし、ORPが+1,050mvを越えると逆に再溶解する様になり、酸化除去率は低下する。また、pH調節をおこなった場合のFeの99.9%以上は、 $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ または $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として酸化除去される。

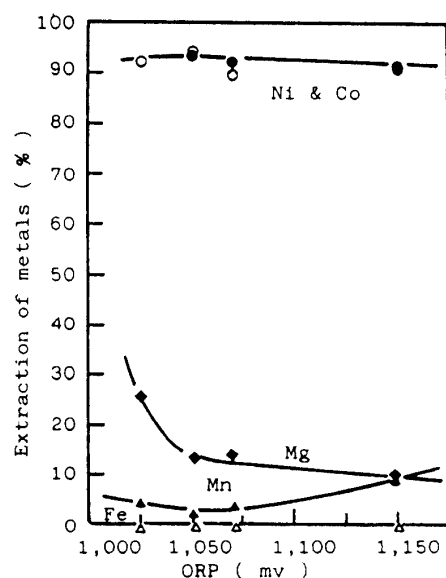


Fig. 9 Relation between ORP and metal extraction with pH control at 3.00~3.04

### 4. 結 び

- ①還元ペレットを希硫酸で浸出する過程で、空気曝気とオゾン曝気による各金属の酸化と浸出率の検討をおこなうため、褐鉄鉱質還元ペレットを使用した。  
オゾンを浸出過程で酸化剤として使用した場合、Fe及びMnの酸化除去には顕著な効果がみられるが、Ni及びCo浸出率の改善効果は見られない。
- ②したがって、浸出過程では空気酸化が効果的で、蛇紋岩質鉱に対しては、 $0.025 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸を添加して、 $55^\circ\text{C}$ で2時間の浸出により、Ni及びCoの浸出率は、共に92~93%が得られる。浸出後に、オゾンを $19.2 \text{ ml/min}$  吹込み、ORPを $+1,050 \sim 1,075 \text{ mV}$ 、pHを3.00にして、酸化することにより、 $\text{Fe}^{2+}$ は $\text{FeO} \cdot 0\text{H}$ または $\text{Fe}(\text{OH})_2$ として、 $\text{Mn}^{2+}$ は $\text{MnO}_2$ として酸化除去される。
- ③オゾン酸化に伴い、 $\text{Fe}^{2+}$ 及び $\text{Mn}^{2+}$ が酸化されるにつれて放出される $\text{SO}_4^{2-}$ は、Mg珪酸塩鉱物と作用して、pHの中性化を促し、Mgが液中に溶解される。
- ④ $50 \sim 70^\circ\text{C}$ の浸出温度では、Ni浸出率は91~93%の変動にとどまるが、Co浸出率は87~93%に変化する。最適浸出温度は、 $55 \sim 60^\circ\text{C}$ で、Ni及びCo浸出率は共に93%が得られる。
- ⑤オゾン酸化過程での温度の影響は大きく、 $\text{Mn}^{2+}$ を酸化除去するに必要なORP、pH及び酸化時間を得るためには、 $55 \sim 57^\circ\text{C}$ が最適酸化温度である。
- ⑥最適ORP値における酸化保持時間は、25分が必要である。
- ⑦オゾン酸化過程において、pH 2.20→2.70間をNaOHで調節することにより、Mg浸出率を、10%に抑制することが可能となる。一方、Ni及びCo浸出率には影響なく、92~93%が維持される。また、Fe及びMnは、それぞれ99.9%及び96%が酸化除去される。

## 5. 謝辞

本研究は、平成7年度文部省科学研究費でおこなった。なお試料を提出して頂いた ANEKA TANGBANG Co. Ltd に深謝申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 光富勝義：  
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浸出貴液からの脱鉄・脱マンガン法の研究  
資源・素材学会、1995年春季大会講演集、p. 38-39
- 2) 光富勝義、友定勇男、森田 武、山形 淳：  
褐鉄鉱質ニッケルラテライト鉱からの還元ペレットに対する希硫酸浸出と脱鉄・脱マンガン法の研究  
資源処理技術、Vol. 42、No. 2、p. 14-18
- 3) G. シャルロー著。曾根興三。田中元治訳：定性分析科学1、p. 23~36、p. 96~100

(平成7年12月8日受理)