低品位ニッケル鉱処理技術の最近の進歩

中 沢 元 一* 岡 島 靖 弘**

1. 緒 言

ニッケル資源の寡占化とニッケルの需要の増大に伴って、ニッケル製錬の処理原料であるニッケル鉱は、品位および性状において、従来のものとは大幅な変動の時期をむかえている。すなわちニッケル鉱の Ni 品位は低下し、かつ鉄等の共存成分の品位さらにはニッケルの鉱石中での存在形態が、従来のものと比べて多様化している。

従来、ニッケル製錬の主原料は硫化鉱、珪苦土鉱であった。硫化鉱は選鉱技術の応用によって、Ni 品位の高いニッケル精鉱として主として金属ニッケル製造原料として利用されていた。また、珪苦土鉱も平均 Ni 品位 2% 以上で Fe 品位 10~15% 程度であり、一部は金属ニッケル製造原料⁽¹⁾として用いられたが、大部分はフェロニッケル原料として使用されてきた。

ニッケル鉱の低品位化および多様化は、珪苦土鉱に代表されるニッケル酸化鉱においてより顕著であり、かつ重要である。すなわち、硫化鉱の低品位化は、Ni 品位の高いニッケル精鉱を得る選鉱技術がすでに確立されており、既存の技術によって解決可能なものと考えられ

る。ニッケル酸化鉱においては、従来から使用されてきた珪苦土鉱の低品位化に加えて、従来利用されなかったラテライト鉱を新しいニッケル源として処理する必要性が生じてきつつある。近年、開発されつつあるインドネシア、フィリピン等の南西太平洋のニッケル賦存地域においては、旧来のニューカレドニア型の珪苦土鉱(ガーニエライト鉱と呼ばれている)に加えて、Ni 品位が低く Fe 品位の高いラテライト鉱が大量に賦存している。これら南西太平洋のニッケル賦存地域内においても、表 1 に示すように各地区において、Ni 品位等の化学組成および鉱物組成が大幅に異っている。さらに、ニューカレドニア、インドネシア、フィリピン等のニッケル賦存地区のような高温多雨による風化生成型 Ni 鉱床(一般にガーニエライト鉱、ラテライト鉱)以外に、マグネタイトおよびヘマタイトを主成分とする含ニッケル鉄鉱石とも言ふべき Ni 鉱床も存在する。

このようなニッケル酸化鉱の低品位化、多様化に対処するためには、これらの鉱石の性状に適した経済的な処理技術の応用が必要である。比較的 Ni 品位が高くかつ Fe 品位の低い珪苦土鉱の一部は現行のフェロニッケル

表 1 南西太平洋各地区の Ni 鉱石例(住友金属鉱山(株)入手試料例)

地 区 名	化 学 組 成 (%)					鉱 物 組 成	
	Ni	T. Fe	MgO	SiO ₂	Ig. loss	主 要	そ の 他
ニューカレドニア島 ボ ヤ	2.5	15	27	34	11	S, G	Q
パラワン島 リオ・チューバ	2.3	18	16	44	9	M, S	G, Q
パラワン島 インファンタ	2.3	28	12	30	10	T, G	S, Q
スラベシ島 ボ マ ラ	1.3	9	27	46	9	S, M	E
〃 〃 〃	1.3	42	3	15	9	G, H	C
ゲベ島 ウ ブ リ エ	2.3	17	24	30	10	S, G	
オベ島 マ ラ マ	1.5	40	7	9	10	G, Ch	

(註) M: モンモリロナイト S: 蛇紋石 G: 針鉄鉱 Q: 石英 E: 輝石
C: クロム鉄鉱 H: 赤鉄鉱 T: 滑石 Ch: 緑泥石

* 住友金属鉱山株式会社中央研究所所長

** 住友金属鉱山株式会社中央研究所

Recent Progress in Processing of Low Grade Nickel Ores;
Genichi Nakazawa, Yasuhiro Okajima (Central Research
Laboratory, Sumitomo Metal Mining Co. Ltd., Chiba)
1974年11月29日受理

製造法で経済的に処理可能であるが、現状以下に鉱石中の Ni/Fe 比(0.15~0.25)が低下した場合、現行の方法では必要な Ni 品位(たとえば JIS G 2316: Ni+Co 18% 以上)を得ることはむずかしい(還元剤を減調して電気炉

溶解することによって、Ni 品位の維持は可能であるが、この場合 Ni 実収率が大幅に低下する。したがって、低品位珪苦土鉱を含めてラテライト鉱等の低品位ニッケル酸化鉱の処理技術の開発が急務となっている。この低品位ニッケル鉱を対象とした処理技術・方法に関して、多くの特許、論文が発表されているが、鉱石から最終製品（あるいは、既存技術で最終製品化可能な中間産物）までの一貫したプロセスに関する報告は比較的少ない。低品位ニッケル鉱に対する処理プロセスは、対象とされる鉱石の性状の十分な把握によって最適化され、市場性のある最終製品の形態に対する要望によって決定される。したがって、現在公開されている処理技術・方法は多岐にわたっており、種々の分類がなされている⁽²⁾が、本報文では、一貫プロセスとして完成されているもの、あるいは完成途上にあると考えられるものを中心に、最近数年に公表および公開された論文、特許を加味して、つぎに示すようなおおまかな分類を試みその要点を述べる。

(1) 鉱石中のニッケルの濃縮分離法

鉱石の単純な物理的濃縮（選鉱）および化学的な前処理をとまなう物理的濃縮（セグリゲーション法、還元-磁選法）を含む。

(2) 優先還元によるフェロニッケル製造法

通常のコークス、無煙炭以外の還元剤を用いた電気炉溶解法およびロータリーキルンによるクルップ・レン方式の発展、さらに予備還元段階を持つ電気炉溶解法を含む。

(3) 優先還元・硫化によるニッケルマット製造法

予備還元・硫化段階を持つ電気炉溶解法

(4) アンモニア抽出法

(5) 各種の酸浸出法

(6) その他

2. 鉱石中のニッケルの濃縮分離法

物理的濃縮法の前処理の有無あるいは前処理の内容によって次の3種類に分類できる。

(1) 単純な物理的濃縮法

採掘した鉱石の性状（Ni の存在形態、鉱物、粒径等）を利用して、単純な選鉱手段によってニッケルの濃縮分離を行う方法である。ガーニエライト鉱およびラテライト鉱において、選択粉碎、比重選鉱、磁選、浮選等が試みられたが、成功例はなく大きな成果は望めない。すなわちガーニエライト鉱の主要鉱物は珪酸塩鉱物（蛇紋石、緑泥石、滑石等）であり、Ni の大部分がこの珪酸塩鉱物の構成成分が随伴する針鉄鉱中で Fe と共存しており、また、ラテライト鉱では、Ni の大部分が主成分である針鉄鉱中で Fe と共存しているため、Ni と珪酸塩成分

（主として MgO、SiO₂）および Fe との分離が困難であることによる。ただし、ガーニエライト鉱（および珪酸塩鉱物を含むラテライト鉱）の場合には、適度な粒度で粉碎し（選択粉碎）、適度な粒度で篩別することによって、かなりの Ni の犠牲のもとに、珪酸塩鉱物からなる粗粒部分にある程度の Ni 濃縮が可能である。しかしながら、Ni 品位の高い微粒部分の別途処理が必要となる。

また、未風化の超塩基性岩部分が、風化生成したサプロライト（通常ガーニエライト鉱と言われている）中に散見される鉱床からのニッケル鉱石は、この超塩基性岩からなる塊鉱部分を篩別することによって、ある程度の Ni の濃縮が可能である。インドネシア、スラベシ島の Soroako nickel project では、この方法を実操業計画に取り入れている。

さらに、鉱石がマグネタイト、フェライトのような磁性鉱物と非磁性の珪酸塩鉱物からなっており、しかも、Ni が一方に偏して存在する場合には、適度な粒度での粉碎および磁選の併用によって、Ni の濃縮分離が可能である。しかしながら、この場合の成績は Ni の偏析の度合、構成鉱物粒の大きさ等によって大きく異なる。

(2) セグリゲーション焙焼—選鉱法⁽³⁾

鉱石にコークス、木炭、石炭等の還元剤粉末とともに、NaCl、CaCl₂、NH₄Cl 等のハロゲン化剤を混合し、約 900°C 以上の温度で加熱し、Ni を一旦ハロゲン化物とした後、還元剤上に金属として析出せしめ、析出金属を浮選、磁選によって回収する方法である。この方法は、本来、酸化銅鉱の濃縮法として開発された方法であり、現に銅精鉱を製造しているいわゆる Torco プロセス⁽⁴⁾がザンビアにおいて操業している。

この方法のニッケル鉱石に対する応用に関する研究は、1950 年代以来、わが国においても、(i) ハロゲン化剤の種類⁽⁵⁾、(ii) 処理温度⁽⁶⁾、(iii) 予備処理方法^{(7)~(9)}、(iv) 選鉱方法⁽¹⁰⁾、(v) 焙焼炉型式^{(7)(8)(11)~(13)}等広範囲にわたって各所で研究がなされており、多くの論文、特許が報告されている⁽²⁾。しかしながら、本法による低品位ニッケル鉱処理の実用化計画は未だない。この原因は、各々の処理方式によって異なるが、つきるところは、“Cu に比べて、Ni はハロゲン化されがたく、かつハロゲン化された Ni が還元されやすい” ことによるものと考えられる。セグリゲーション焙焼は、上記したように、Ni を一旦ハロゲン化物として揮発せしめ、鉱石中に分散している還元剤上にセグリゲートせしめ、選鉱手段によって回収可能な形態および大きさにするものであり、Ni 酸化物の塩化反応と塩化ニッケルの還元反応を処理鉱石中において同時に行なわせることが必要な不均一反応系である。したがって、この両反応のバランス

をとり、良好なセグリゲートを行うためには、適切な温度条件、雰囲気の設定が必要となる。Ni 酸化物の塩化反応の進行を妨害する因子の一つは、雰囲気中の H_2O 、 CO_2 である。雰囲気中の高い H_2O 、 CO_2 分圧は、 HCl 分圧を低下して、 NiO の塩化を妨害するのみならず、セグレーション焙焼温度で還元剤と水性ガス反応、ブルドク反応によって、 H_2 、 CO ガスを発生し、塩化されたニッケルのみならず、酸化状態のニッケルまでも還元してしまう。このようなセグリゲートしない状態で金属化された Ni の回収は選鉱の効率を大幅に低下せしめ経済的でない。内熱式焙焼炉においては、加熱ガス中の H_2O 、 CO_2 が上述したような悪影響を及ぼすため、近年の研究の大部分は、この外部雰囲気および鉱石の結晶水の悪影響を除去することによって、良好なセグリゲートを行うことが可能な焙焼方式の研究に向けられておる。これらの焙焼方法は、1 段目の加熱炉からの鉱石の持ち込み熱を利用して、2 段目の炉を主として反応炉とするもので、ロータリーキルンの 2 段処理、ロータリーキルンとシャフト炉、流動炉とシャフト炉等色々な炉型式の組み合わせと、還元剤および塩化剤の添加方法さらに加熱炉装入鉱の形状(ペレット化等)等について報告されている⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹²⁾⁽¹³⁾。外熱式加熱炉は、熱効率の点で経済的でない。また、塩化剤の大量添加は、排ガス中の HCl 回収・塩化剤の再生に問題がある。

(3) 還元 - 磁選法

鉱石を還元処理して、Ni を優先的に還元し、還元析出したフェロニッケル粒を磁選によって回収する方法である。鉱石の溶融点以下の温度で、金属分を磁選によって回収可能な大きさ(約 $10\ \mu$)まで粗粒化するため、各種の添加剤を加える。未だ実用プラントは公表されていないが、添加剤の種類あるいは焙焼方式等に関して、多くの特許が報告されている。添加剤としては、S 源⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、あるいは、アルカリ、アルカリ土類の塩⁽¹⁵⁾を用い、ペレットあるいはブリケット状で高温処理している。また、特殊な円周加熱炉を用いて、脱水-還元-粗粒化(1370°C)を 10 分程度の短時間で行う方法も発表されている⁽¹⁶⁾。これらの方法においては、Ni 品位 $1.5\sim 2.0\%$ 、Fe 品位 $20\sim 35\%$ の鉱石から、Ni 品位約 15% の Ni 精鉱が 90% 程度の Ni 実収率で得られると報告されているが、還元析出した金属の粗粒化が未だ不十分であること、および鉱石の溶融温度に近い高温で加熱処理すること等解決すべき問題が残されている。

3. 優先還元によるフェロニッケル製造法

優先還元方式および処理炉型式等の違いによって、多くの方法が提案され、一部の方法は実用化されている。

これらの方法の基本となっているのは、現行法のクルップ・レン法(ロータリーキルン)および電気炉法(エルケム方式と呼ばれるもの)である。わが国にはこれらの他に、現行法として溶鉱炉法がある。

旧来から、行なわれている Ugine プロセスと呼ばれる Hanna 社の方法では、脱水乾燥した鉱石を電気炉で溶解し、この溶融鉱と種フェロニッケル合金とからなる浴を形成し、これにフェロシリコンを添加し、スキップミキサー中で反応せしめて、鉱石中の Ni を還元しフェロニッケルとして回収する。フェロシリコンによる Ni、Fe の還元反応は発熱反応であり、同様の操作が数回くり返えられる。操業例によれば、Ni 品位 1.65% 、Fe 品位 12% の鉱石から、Ni 品位 47% の粗フェロニッケルを得ている⁽¹⁷⁾。このときの Ni 収率は 90% 程度である。還元剤として、フェロシリコンを使用する点、他のフェロニッケル製造法とは趣きを異にしており、レードル操作の手間がかかるおよびフェロシリコンを必要とする等大量処理設備としては問題があろう。また、Ugine プロセスのように、特殊な還元剤を用いて電気炉溶解する方法として、Bagasse を用いた研究がなされている⁽¹⁸⁾。これは、フィリピン Surigao 鉱床の開発に関連して行われたもので、還元剤として、砂糖工場の副産物である Bagasse(固定炭素 19% 、揮発分 64% 、水分 10%)を用いて、Ni 品位 1.97% 、Fe 品位 26.2% のラテライト鉱の電気炉溶解スラグから、Ni 品位 47% のフェロニッケルを 93% の Ni 収率で回収できると報告している。なお、Surigao 鉱床の開発は、現在、Marinduque 社によってアンモニア抽出法による実用プラントが建設されつつある。

ロータリーキルン方式によるクルップ・レン法の応用としては、ラテライト鉱に SiO_2 源(例えば、 MgO 除去後のガーニエライト鉱)を添加して、 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ の半軟状態で還元し、鉱石中の Fe を、ファヤライトスラグとして還元を抑制し、高品位フェロニッケル金属を回収する方法が報告されている⁽¹⁹⁾。Ni 品位 1.41% 、Fe 品位 50.5% 、 SiO_2 3.2% 、 MgO 1.3% のラテライト鉱に、鉱石の約 3% の無煙炭および 20% の珪石を添加し、最高温度 1250°C でロータリーキルンで処理した場合、得られたルッペから、テーブル、磁力選鉱を用いて、Ni 品位 11% の金属が、Ni 収率 87% で回収されたと報告されている。この方法では、鉱石の Fe 品位の上昇に伴い多量の SiO_2 源が必要であり、また、電気炉溶錬と比べて、Ni 実収が低いように見られる。

優先還元によるフェロニッケル製造法の多くの発展は、予備還元-電気炉溶解法において見られる。

この方式は、予備還元段階と電気炉溶解段階を含むものであるが、現行法のエルケム方式での予備処理段階が

予熱・乾燥(煨焼)が主目的であるのに比して、還元役目も加味したものである。予備還元段階における還元方式、還元炉型式等によって、多くの特許、論文が報告されているが、大部分がアイデアあるいはパイロットプラント段階であり、すでに実用化されている場合においても、操業経験が短く未だ充分な評価がなされていない。したがって、今後の報告に期待する点が多い。以下に、予備還元電気炉法の二、三の例について概要を記す。

(1) L・M プロセス(ギリシャ法)⁽²⁰⁾⁽²¹⁾

モスロス法とも呼ばれている方式で、ギリシャのラテライト鉱処理のため開発された方法である。設定したフェロニッケルの Ni 品位によって、鉱石を二分割し、一方の塊粉鉱をロータリーキルンで炭素質還元剤で還元し、他方は乾燥・脱水のみを行う。この両者を混合し電気炉溶解する。電気炉での還元の主反応が還元鉱中の金属鉄による未還元ニッケルおよび Fe_2O_3 の還元反応になることを意図している。したがって、還元用ロータリーキルンからの産物中の残炭はできるだけ減少する必要がある。しかしながら、図 1 からわかるように還元鉱中の残炭の低下は、還元鉱の再酸化($\text{Fe}^0 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{CO}$)を誘うため、このようなロータリーキルン方式の還元では、残炭の減少にも限界が生ずるものと考えられる。したがって、得られるフェロニッケルの Ni 品位にも上限が生じ、かつ塊粉鉱に石炭を添加してロータリーキルンで処理する方式では、Fe 還元率と残炭の管理が困難であろうと考えられる。この方式の実用プラントはギリシャにおいて、一時期稼動したようであるが、最近では Larco プロセスと称するモスロス法と異なる還元方式のプラントが操業しているようである。

図 1 還元鉱の残炭品位(残炭 C%)と Fe 還元率の関係。鉱石 Ni 1.2% Fe 27%, 石炭添加率 15%。

(2) Falconbridge プロセス⁽²²⁾⁽²³⁾

ドミニカの低品位鉱床(Ni 品位 1.58%, Fe 品位 45%)処理のため、Falconbridge 社によって開発された方法である。鉱石を微粒と粗粒に分離し、含水率の高い微粒部分は乾燥しマイクロペレットとし、粗粒部分(珪酸塩鉱が主体)と混合して団鉱とする。団鉱をシャフト炉で重油の不完全燃焼によって得た還元性ガスによって還元し、Ni を優先還元してそのまま電気炉溶解する⁽²²⁾。Ni 品位 1.66%, Fe 品位 16.9% の鉱石を用いて、上述の方法によって処理することにより、Ni 品位 47.6% のフェロニッケルを 90% の Ni 収率で得ている。現在、Falcondo 社がドミニカにおいて操業⁽²³⁾しているが、この方式によるものと考えられる。詳細な報告がないため、使用鉱石の Ni, Fe 品位および Ni 収率等の操業データがなく、その評価ができないが、一般に、珪酸塩鉱中の Ni を予備還元において、100% 近く還元するのは、鉱石の加熱処理に伴うフォーステライト化(珪酸塩鉱物が脱水分解後、カンラン石、輝石等に再結合する現象)によって、未還元ニッケルがその構成成分となるため困難であり、電気炉で、予備還元によって生成した金属鉄がこの未還元ニッケルの還元捕集に寄与しているものと考えられる。

(3) Hanna プロセス⁽²⁴⁾

鉱石に石炭およびコークスの両方を、添加したペレットをシャフト炉で加熱処理し、反応性の良好な石炭によって鉱石中の Ni を選択還元する。選択還元は Fe 分の大部分が FeO となり、かつ金属鉄の生成を抑制するような条件が用いられ、電気炉において、石炭と比べて反応性が悪いペレット中に残存するコークスによって未還元ニッケルを還元してフェロニッケルを得る。Ni 品位 2.8%, Fe 品位 20.3% の鉱石を用いて、Ni 品位 38% のフェロニッケルで Ni 収率 96%, Ni 品位 50% の場合には、Ni 収率 91% という結果を得ている⁽²⁴⁾。この方式による実操業の報告は未だなく、パイロットプラント段階と思われる。

(4) 住友プロセス⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾

鉱石を、設定したフェロニッケルの Ni 品位によって二分割し、一方は石炭を添加したペレットとし、かつ他方は鉱石単味のペレットとする。この両方のペレットを同時に加熱炉で処理すると、炭材含有ペレット内部が強還元雰囲気となつて、ペレット中の Ni, Fe の大部分が金属化される。また、炭材を含有しないペレットは、炭材含有ペレットからの還元性ガスと加熱ガスの混合ガス雰囲気(弱還元雰囲気)で弱還元され、ペレット中の Fe は FeO まで還元される。これらの還元生成物は電気炉

溶解され、未還元ニッケルが金属鉄によって還元捕集される。この方式は、(i) 図 1 に示すように、予備還元産物が、低残炭でしかも高 Fe 還元率であること、および (ii) 還元剤(石炭)原単位が低い、等の特徴がある。予備還元用加熱炉としてシャフト炉の一種であるアニュラーキルンを用いたパイロットプラントテストでは、Ni 品位 2.0%、Fe 品位 25% の鉱石において、Ni 品位 26% のフェロニッケルで Ni 収率 97% が得られ、また、Ni 品位 2.5%、Fe 品位 14% の鉱石において、Ni 品位 41% のフェロニッケルで Ni 収率 95% が得られた。現在、実用化試験が進行中である。

以上に、予備還元-電気炉法の概要を示したが、これら 4 法がそれぞれ異った還元方式と異った性状の還元産物を電気炉溶解していることがわかる。これらのフェロニッケル製造法の優劣は、いかに経済的な予備還元方法を採用するかおよびその還元産物と電気炉反応をいかに組み合わせるかの 2 点にかかっていると見えよう。予備還元方法の優劣を比較する場合の一つの要因は、必要な Fe を還元するために必要な還元剤の原単位である。図 1 より、炭材内装法が炭材外装法に比べて、低残炭で高 Fe 還元率が得られることが理解できる。したがって、炭材の利用効率の点から見れば、Hanna プロセス、住友プロセスのような炭材内装法が、L・M プロセスのような外装法よりも優れていることがうかがえる。また、Hanna プロセス、住友プロセスは、通常、重油燃焼加熱によって行われるため、加熱炉内部は燃焼ガスによる弱還元性であり、シャフト炉の場合、還元ペレットの排出端(落口)は還元性ガスをほとんど含まない酸化性ガスにさらされる。住友プロセスの場合、重油燃焼ガスと排ガスの混合ガス CO_2 13%、 H_2O 15%、 CO 2%、 O_2 0.5% である。したがって、金属ニッケルおよび金属鉄の NiO および FeO への再酸化を防止するためには、ペレット内部に、ある程度の残炭が必要である。

Hanna プロセスでは、この残炭として、前もってコークスを添加しているものと思われ、住友プロセスでは、炭材含有ペレット中に 1~2% の残炭を残す。これは、還元産物平均では、1% 以下である。

図 2 は、炭材内装ペレットの場合の炭材添加率と Fe 還元率の関係をあらわす。この図によれば、住友プロセスでは、炭材含有ペレット中に多量の金属鉄が還元され、Hanna プロセスのような均一添加法では、同一石炭添加率で、還元段階の金属鉄が抑制されることがわかる。石炭を還元剤として使用する方式について簡単な比較を行ったが、Falconbridge プロセスでは、還元性ガスの製造源が安価に入手できるかいたが大きな因子となる。

図 2 炭材内装法における石炭添加率と Fe 還元率の関係。鉱石 Ni 2.0%、Fe 26% (*Hanna プロセスの石炭添加率を 6% とした場合、住友プロセスでは 12% 石炭含有ペレットと石炭を含まないペレットの混合比が 1:1 となる)。

処理鉱石、試験プラントサイズが異なるが、図 3 に、上記の Falconbridge, Hanna, 住友プロセスについて、Fe 還元率(フェロニッケルへの Fe 回収率)と Ni 収率の例を示し、現行のエルケム方式と比較した。いずれの方法においても、現行法よりも、大幅な Ni 収率の上昇が得られ、かつ高 Fe 品位の鉱石からも現状のフェロニッケルが製造できることがわかる。

図 3 フェロニッケル製造法における Fe 収率と Ni 収率の関係。

4. 優先還元・硫化によるニッケルマットの製造法

予備還元-電気炉法によるフェロニッケル製造プロセスの予備還元段階に硫化を加味することによって、ニッケルマットを製造できる。Falconbridge 法では、S 含有ガスを送入する⁽²⁷⁾ことにより、住友法では石炭とともに元素状イオウを含有したペレットを用いる⁽²⁸⁾ことにより、フェロニッケル製造法とはほぼ同様の条件でニッケルマットが高収率で得られる。また、鉱石をロータリーキルンで、重油を還元剤として選択還元し、キルンの排

出端で溶融イオウを加えて硫化した後、電気炉溶解する方法⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾の特許がある。この方法は、インドネシア Soroako project において採用され、現在、実用プラントが建設されつつある。

これらの方法で得られた粗マットは、従来の方法に従って脱 Fe された後、Ni 濃鍍となる。この方法の特徴は、低融点のマットを扱うことによって、フェロニッケルと比べて電力原単位の低下が期待できることである。

5. アンモニア抽出法

オランダの Caron によって発明された方法⁽³¹⁾⁽³²⁾で、鉱石中のニッケル(およびコバルト)を、Fe に対して優先的に金属化(選択還元)し、アンモニア-炭酸アンモン溶液で抽出する。アンモニア-硫酸溶液でも可能であるが、Ni の抽出速度および製品回収工程が異なる。以下、炭酸アンモン系について記す。

抽出反応は、

であらわれ、還元鉱中の Ni メタルは送入空気によって酸化され、アンミン錯塩として溶解する。また、金属化された Fe も酸化され、一旦溶解するが、ただちに Fe^{3+} まで酸化され加水分解によって $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈澱する。分別ろ過された汚液(生成液)は、浄液(脱 Fe, Mn, Co)の後、蒸留器でスチームを通すことによって、脱 NH_3 (CO_2 も大部分除去)される。このとき、液中の Ni は、次の反応によって、Basic Carbonate として沈澱する。

アンモニア抽出法の低品位ニッケル鉱への適用の可否は、対象とする鉱石の還元性によるところが大きい。われわれの研究によれば、一般に針鉄鉱を主成分とするラテライト鉱は易還元性であり、600~900°C の温度域で、鉱石中の Ni の 90~98% が還元される。このとき、Fe の還元は、還元条件(雰囲気、温度、時間)の最適化によって制御され、金属鉄は金属ニッケルの 1~2 倍に抑制することができる⁽³³⁾。したがって、ラテライト鉱はアンモニア抽出法に好適な鉱種であると言えよう。それに反して、蛇紋石を主成分とするガーニエライト鉱は、ラテライト鉱に比して難還元性で銘柄によっては 50~60% の Ni 還元率しか得られない場合もある。この場合、イオウ源(S^0 , FeS_2 , 硫酸塩)の添加が、Ni 還元率の上昇のため効果的であり、鉱石に対して、1% 以下のイオウの添加によって 20~30%、ときには 40% 以上の Ni 還元率の上昇が得られる⁽³¹⁾⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾。ただし、蛇紋石を主成分とする鉱石においても、鉱床によってはイオウ源を添

加するまでもなく、90% 以上の Ni 還元率が得られる場合もある。したがって、ガーニエライト鉱へのアンモニア抽出法の適用を考える場合、実際の鉱石についての十分な試験・検討が肝要である。イオウ源の添加の有無にかかわらず、ガーニエライト鉱の場合の最適処理温度は 600~850°C である⁽³³⁾。850°C 以上では、フォルステライト化のため、末還元ニッケルのみならず、還元析出金属(フェロニッケル)も難抽出性となる。

選択還元条件について、多くの報告がなされているが、実用化を考えた場合、最も重要であるのは、より経済的な還元方式の研究であろう。これに関して、従来のヘレショフ炉還元の問題点であった処理能力が低いという点について、より効果的な還元方式として、流動還元、流送還元⁽³⁶⁾、シャフト炉還元⁽³³⁾等が報告されている。流動還元、流送還元は、従来のヘレショフ炉還元と同様に還元性ガスを直接還元剤として反応炉に送入するものであるが、シャフト炉還元⁽³³⁾は、低質石炭を混合したペレット(団鉱)を用いて、重油燃焼雰囲気中で選択還元を行う方式である。この方式は、良好な選択還元性と再酸化の恐れが少ないという特徴がある。

現在、アンモニア-炭酸アンモン系のアンモニア抽出法は、キューバ Nicaro およびチェコ Sered において稼動している。Nicaro プロセスの報告⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾によれば、Ni 品位 1.39%、Fe 品位 38.2% の鉱石をヘレショフ炉還元(還元ガスは発生炉ガス)し、向流 3 段抽出 4 段洗浄によって、Ni 1.2%、 NH_3 6.5%、 CO_2 3.5% の生成液を得ている。このときの Ni 抽出率は 75~80% と見られる。Basic Ni Carbonate は焼成・焼結の後、オキサイド・シンターとなる。Sered 製錬所の操業は Nicaro 法と同様と見られ⁽³⁹⁾、アルバニア産ラテライト(Ni 品位 1%、Fe 品位 50%)をヘレショフ炉還元(還元ガスは cracked natural gas)し、向流 3 段抽出 4 段洗浄によって、Ni 0.7~0.8%、 NH_3 6~7%、 CO_2 5~6% の生成液を得ている。Ni 抽出率は 72~76% である。Basic Ni Carbonate を硫酸溶解した後、電解を行い電気ニッケルを製造している。

フィリピンの Surigao nickel project⁽⁴⁰⁾は、Marinduque 社によって、アンモニア抽出法の採用が決定され、現在建設中である。ここの方式は、Sherritt 社の技術援助で進められており、Nicaro 法と比べて、Co を Mixed Sulfide (Ni と Co の複合硫化物)として回収する点と Basic Ni Carbonate スラリーを加圧水素還元し金属ニッケル粉(後でブリケット)を得る点⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾に特徴がある。この技術は、硫化鉱に対する Sherritt プロセス⁽⁴³⁾の発展である。

アンモニア抽出法の特徴は、製品(Basic Ni Carbonate

：半製品)の回収と同時に、抽出剤であるアンモニアの分離回収が可能であることである。アンモニアの蒸留、凝縮、吸着に関しては、多くの報告⁽⁴⁴⁾がある。アンモニアの回収を確実に行うことが、この方法の実施に際して重要である。Nicaro では、 NH_3 原単位が 2 kg/t ore, Sared では、6.8 kg/t ore との報告がある。

6. 各種の酸浸出法

浸出の前処理工程、浸出鉱酸の種類、浸出方法および製品回収工程によって、多くの論文・特許がある。これらのうち、最近報告されたものとして、鉱石を選択還元後、このスラリーに Cl_2 ガスを吹込んで Ni を抽出する方法⁽⁴⁵⁾、ラテライト鉱の硫酸加圧浸出とガーニエライト鉱の選択還元-酸浸出を組み合わせた方法⁽⁴⁶⁾、鉱石を珪弗酸とともに焙焼後、弗化アルカリ塩として抽出する方法⁽⁴⁷⁾、ラテライト鉱の直接 HCl 浸出と高温浸出を組み合わせた方法等があるが、いずれの方法においても、Ni および Co だけを選択的に抽出することは困難であり、脱 Fe、脱 Mg、脱 Mn 等の問題が残っている。

硫酸を用いた酸浸出法としては、キューバの Moa Bay⁽⁴⁸⁾⁽⁴⁹⁾が著名である。ラテライト鉱を高温加圧浸出し、浸出液中の Ni を H_2S ガスによって加圧下で硫化物として分離し、加圧酸化によって硫酸塩溶液とし浄液した後、 NH_3 を加え加圧 H_2 還元によって、金属ニッケル粉(製品はブリケット)を製造し、残液から金属コバルト粉を製造している。Moa Bay の処理鉱石(Ni 1.35%, Fe 47.5%, MgO 1.7%)が示すように、 MgO の低いラテライト鉱にのみ応用できる。この場合でも MgO の抽出率は 60% である。この方法の特徴は、高温加圧下の抽出であるため、Fe 抽出率が非常に低くかつ Fe 沈澱が一部脱水して Fe_2O_3 となり、滲過性が良好になることである。しかしながら、鉱種によっては、かなりの Fe が溶解する⁽⁵⁰⁾ことに注意する必要がある。

実用化はまだであるが、オートクレーブを全面的に採用している方法として、Republic Steel 社の HSO-HTCP 法⁽⁵¹⁾がある。この方法は、鉱石にイオウを加え高温加圧硫化し、空気(酸素)によって加圧酸化(hydrothermal sulphidization and oxidation)して、Ni を硫酸塩溶液として抽出し、金属鉄粉を用いて加圧下でセメンテーション(high temperature cementation in pulp)を行い、Ni をフェロニッケル粉として磁選機によって回収する方法である。各工程の代表的な処理条件は、硫化工程が 242°C, 51 atm, 1.5 hr, 酸化工程が 242°C, 49 atm, 2 hr 中和工程が 227°C, 47 atm, pH 2, セメンテーション工程が 149°C, 42 atm (H_2) である。ニッケルとして回収す

る場合には、フェロニッケル粉をアンモニア抽出することを報告している。

7. その他の処理方法

上記以外に、塩化揮発法、塩化焙焼-浸出法、硫酸化焙焼-浸出法、セグリゲーション-アンモニア抽出法、カーボニール法等多くの処理技術・方法が報告されている。

高圧カーボニール法⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾は、常圧カーボニール法⁽⁵⁴⁾のカーボニール化の時間を大幅に短縮し、カーボニール法を鉱石から Ni を回収する方法として進展させたが、大量の鉱石処理、特に低品位ニッケル鉱処理の場合、適切な方法とは言えない。

8. 結 言

低品位ニッケル鉱処理法に関して、ニッケル酸化鉱の処理技術について概要を記したが、上述したように、低品位ニッケル鉱を処理対象とするニッケル製錬技術は多岐にわたっているが、近年の海外プロジェクトの動向および低品位ニッケル鉱の性状から判断して、大型処理プロセスとして、乾式法としては、優先還元-電気炉法(予備還元-電気炉法によるフェロニッケル製造：たとえばドミニカ)、あるいは、優先還元・硫化-電気炉法(ニッケルマット製造：たとえば、インドネシアのSoroako)が有力であり、湿式法としては、アンモニア抽出法(例、フィリピンのSurigao)が現在のところ最右翼にあると思われる。しかしながら、今後の溶媒抽出・分離技術の発展によっては、酸浸出法等の他の処理プロセスの応用も検討に値しよう。

文 献

- (1) A. Murayama, M. Fugimori and A. Kato : Joint Meeting MMIJ-AIME 1972, Print No. T IV d 3.
- (2) 科学技術庁資源調査会報告第 54 号：ニッケル資源の確保と低品位鉱処理技術の開発に関する調査報告, (1970), 132.
- (3) *Nickel Segregation*, The Metallurgical Society AIME, (1973).
- (4) K. E. Mackay and N. Gibson : Trans. Inst. Min. Met., (1968), C 19.
- (5) 加賀谷悌蔵, 菅原泰造ほか：日本特許, 公昭 39-16774.
- (6) 中 俊一, 嶋谷敬夫ほか：日本特許, 公昭 40-16893.
- (7) 小川忠治, 荒城 博：日本特許, 公昭 46-30382.
- (8) 中 俊一, 野口 健ほか：日本特許, 公昭 49-10567.
- (9) 藤重晴昭, 岡島靖弘：日本特許, 公昭 49-10893.
- (10) 菅原泰造, 加賀谷悌蔵：日本特許, 公昭 39-16772.
- (11) M. R. E. Bell, J. A. E. Bell et al. : 日本特許, 開昭 48-89121.

- (12) N.Plint : 日本特許, 公昭 49-6971.
- (13) M.Rey : 日本特許, 開昭 49-13023.
- (14) 西原清廉 : 日本特許, 公昭 43-25814.
- (15) J.A.E.Bell : U.S.Patent, 3503734 (1970).
- (16) D.Beggs, F.H. Bungel et al. : U. S. Patent, 3503735 (1970).
- (17) *The Winning of Nickel*, Methuen and Co.Ltd., London, (1967), 415.
- (18) L.H.Banning and W.E.Anable : U.S. Bureau of Mines Report of Investigations 5129, (1955).
- (19) 佐藤洋太, 松田正賢ほか : 日本特許, 公昭 49-8766, 49-8767.
- (20) L.S.Moussoulos : U.S.Patent, 3077396 (1963).
- (21) L.S.Moussoulos : *Advances in Extractive Metallurgy*, The Institution of Mining and Metallurgy, (1968), 264.
- (22) F.R.Archibald : U.S.Patent, 3535105 (1970).
- (23) Eng.Min.J., (1972), August, 64.
- (24) D.N.Vedenaky : U.S.Patent, 3634064 (1972).
- (25) 林 俊樹, 岡島靖弘 : 日本特許, 開昭 47-31814.
- (26) 日吉孝雄, 林 俊樹ほか : 日本特許, 開昭 48-71723.
- (27) F.R.Archibald : 日本特許, 公昭 49-17136.
- (28) 岡島靖弘 : 日本特許, 開昭 49-78622.
- (29) P.E.Queneau : U.S.Patent, 3004846 (1961).
- (30) P.E.Queneau and P.E.Brubaker et al. : U.S. Patent, 3272616, (1966).
- (31) M.H.Caron : U.S.Patent, 2400098 (1942).
- (32) M.H. Caron : Trans. AIME, **188** (1950), 67.
- (33) 林 俊樹, 岡島靖弘ほか : 日本特許, 開昭 48-71722.
- (34) P.T.Brooks and G.M.Potter : Bureau of Mines Processing Nickel Ore Program Technical Progress Report-57, U.S.Department of the Interior, (1972).
- (35) 末綱愛里, 厚地一男ほか : 日本特許, 公昭 49-13129.
- (36) D. R. Weir and S. Wallullah : U. S. Patent, 3658508 (1972).
- (37) Eng.Min.J., **158** (1957), 82.
- (38) A.Alonso and J.Daubenspek : Trans.AIME, **217** (1960), 253.
- (39) 矢沢 彬 : 日本鉱業会誌, **83** (1967), 839.
- (40) P.T.O'kane : Philippine Mining Record, (Sep., 1972), 27.
- (41) D.R.Weir : 日本特許, 開昭 48-22.
- (42) D.J.I. Evans and D.R. Weir : 日本特許, 公昭 49-9012.
- (43) *The Winning of Nickel*, Methuen and Co.Ltd., London, (1967), 299.
- (44) M.A. Hewedi and L. F. Engle : *International Symposium of Hydrometallurgy*, AIME, Inc., New York, (1973), 806.
- (45) H.G.Roder and P.E.Queneau et al. : 日本特許, 開昭 47-11804.
- (46) C.E.O'Neill : 日本特許, 開昭 47-34014.
- (47) 植木英吉 : 日本特許, 開昭 48-45418.
- (48) E.T.Carson : J. Metals, **12** (1960), 206.
- (49) *The Winning of Nickel*, Methuen and Co.Ltd., London, (1967), 437.
- (50) 谷内研太郎 : 日本鉱業会誌, **81** (1965), 257.
- (51) P.D.Bush, L.F.Engle, E.H.Gates and M.D. Vijayaraghavan : *International Symposium of Hydrometallurgy*, AIME, Inc., New York, (1973), 63.
- (52) P.E.Queneau : U.S.Patent, 2944883 (1960).
- (53) *The Winning of Nickel*, Methuen and Co.Ltd., London, (1967), 374.
- (54) L.Mond : U.S.Patent, 455228 (1891).

トピックス

世界最大高炉

日本鋼管福山製鉄所には現在5基の高炉があるが第2高炉以降はいずれも火入れ当時としては世界最大の高炉であった。なかでも昭和48年11月に火入れされた第5高炉は内容積4617 m³, 炉床径14.4 mと文字通り世界最大の高炉である。常用2.5 kg/cm²の超高圧設備, 日本鋼管で設計したNKK式4ベル, ムーブブルアーマー, クーリングステーブ, 独得の2銑床3出銑口の銑床配置に加え, 各種の計測機器を駆使しコンピューターを利用し

た操業を実施している。高炉の大型化に伴い炉容の増加を主として横に拡大することによって対処してきたので, 炉口部における装入物分布が大きな問題となってきた。当所においてはNKK式4ベルとムーブブルアーマーを組合せ特殊な装入法を開発し, 第5高炉においては, 月間平均出銑量(49年8月)11063 t/日の世界記録を達成するとともに, 燃料比も450~460 kg/tと優れた成績をあげている。現在改修中の第3高炉を除き順調な操業が続けているが, 昨今の原料炭事情の悪化に伴い如何に操業していくかが, 今後における大型高炉操業のキイポイントになろう。

(日本鋼管福山製鉄所 飯塚元彦)