セグレゲーション法の展望

原 田 種 臣*・大和田 秀 二**

Akskadi Djohari***

A Perspective of the Segregation Process

Taneomi HARADA, Shuji OWADA
and Akskadi DJOHARI

The segregation process is an effective method for treating oxide ores containing metals such as antimony, bismuth, cobalt, copper, gold, lead, nickel, palladium, silver and tin which form volatile chlorides or oxychlorides.

In the process an ore is heated, together with a chloride and carbon, to some optimum temperature. The metal in the ore is chloridized and volatilized, and is then deposited in a metallic state on the carbon surfaces. The metal can then be concentrated cheaply by a subsequent screening, magnetic separation or flotation prior to smelting.

In this paper, 1) reaction mechanism of the segregation (generation of hydrogen chloride gas; formation and volatilization of metal chlorides; precipitation of metals on carbon surfaces), 2) segregation of oxide copper ores (history of development; commercial operation at Katanga Mine in Peru), 3) segregation of oxide nickel ores (history of studies; test operation by the MINPRO-PAMCO process), and 4) segregation of manganese nodules (trend of studies; a study by Parekh, Jensen and Goldberger; a study by the authors) are outlined.

1. ま え が き

セグレゲーション法 (Segregation process) は, “塩化物と還元剤の存在のもとで鉱石をばい焼し, 酸化金属鉱物などを還元した後, 浮選などにより金属を分離, 回収する方法”と定義されている¹⁾。この方法については, 今泉常正東大名誉教授が, かつて本誌に優れた総説²⁾を発表しておられる。当時は, 米国 Lake shore 鉱山で1960年に本法を適用した直後であり, ほかにもペルー Berenguela 鉱山やモリタニア Akjoujt 鉱山で試験操業が開始されていて, 世界的にセグレゲーション法への関心が高まりをみせていた時期であった。対象鉱石はいずれも酸化銅鉱であった。

その後セグレゲーション法の熱力学的考察の進歩³⁾やわが国の三井金属鉱業によるペルー国 Katanga 鉱山(酸化銅鉱)での本法による操業開始(1973年)^{4~7)}などがあり, また Svensson によるいわゆるメカニカルキルン

の発明(1975)⁸⁾により, 酸化ニッケル鉱へのセグレゲーション法の導入も, 実現する日が近いと期待されている^{9,10)}。

最近では, マンガンノジュールへの本法適用の可能性を研究した成果が報告されるようになった^{11~15)}。この場合, 回収対象となる金属は銅, ニッケルおよびコバルトである。

セグレゲーション法は, 揮発性塩化物またはオキシ塩化物を形成する金属に適用できるから, 上記のほかアンチモン, ビスマス, 金, 銀, パラジウム, 鉛, 錫などを含む鉱石の処理に応用の可能性がある。これに関する研

表1 メカニカルキルンの仕様(石井⁹⁾による)

メカニカルキルンの寸法	内径×内長	3.5 mφ×3.8 mL
	外径×外長	4.5 mφ×5.0 mL
ライニング	電铸煉瓦とシャモット質耐火断熱煉瓦の二層張り	
モーター	850 kW	
回転数	0~14 rpm (臨界回転数の0~62%)	
粉碎媒体	60 mmφ アルミナボール: 33 t	

* 工博 早稲田大学教授 理工学部資源工学科

** 工博 早稲田大学助教授 理工学部資源工学科

*** 早稲田大学大学院 理工学研究科博士課程
平成元年12月28日受理

図1 750°C 水蒸気圧 0.3 atm における Cu/Ni/Co/Fe/Mn-H₂/HCl 系の平衡状態図 (Iwasaki³⁾ による)

究も今後大いに進展するものと思われる。

2. セグレージョン反応の機構

冒頭の定義をもう少し肉づけすると、セグレージョン法は、炭素の存在下で鉱石を塩化物とともに加熱し、金属酸化物を塩化、揮発させて炭素表面上に吸着させた

のち、それを炭素と水蒸気との反応で発生した水素により還元する方法といえる。Rey¹⁶⁾ は、その基本的な反応として次の三つを挙げている。

- 1) 塩化水素ガスの発生
- 2) 金属成分の塩化および金属塩化物の蒸発
- 3) 炭素表面上への金属相の析出

図2 ペルー Katanga 鉱山鉱石処理系統図 (Kaneko³⁾ による)

表 2 MINPRO-PAMCO 法による磁選試験成績の例
(石井⁹⁾による)

	重量比 %	分 析		分 布 率	
		Ni%	Fe%	Ni%	Fe%
ドラム磁選機の給鉱	100.0	2.47	13.7	97.9	94.5
〃 精鉱	4.0	55.4	27.4	87.7	7.6
〃 尾鉱	96.0	0.27	13.1	10.2	86.9
ジョーンズ磁選機精鉱	8.1	1.38	13.9	4.4	7.8
〃 尾鉱	87.9	0.16	13.0	5.8	79.1

2.1 塩化水素ガスの発生

セグレゲーション焙焼において、塩化剤となるのは水蒸気と塩化物 (NaCl, CaCl₂ など) との反応によって発生する塩化水素ガスである。その発生量は、この反応で生成する酸化物 (Na₂O, CaO など) と、鉱石中の酸性成分である石英や粘土鉱物との反応に影響される。その反応式を示せば次のようである。

2.2 金属成分の塩化および金属塩化物の蒸発

鉱石中に存在する Cu, Ni および Co の酸化物は、発生した塩化水素と次式のように反応して金属塩化物の蒸気を形成する。

2.3 炭素表面上への金属相の析出

金属塩化物の蒸気は炭素表面に吸着し、そこで、炭素と水蒸気との反応で発生した水素ガスにより還元が進むと推測される。水素の発生および各金属塩化物の還元は、次式のように進行するものと考えられる。

図 1 に、750℃ 水蒸気圧 0.3 atm における Cu/Ni/Co/Fe/Mn-H₂/HCl 系の平衡状態図を示す。図中、五つの金属元素のうち、Cu が最も容易に塩化、還元されることがわかる。Co は Ni と比べ塩化しやすいが、還元に要する水素分圧は Ni よりも高い。また Mn および Fe は、MnO, FeO の状態では Ni に比べて若干塩化しやすいが、還元に要する水素分圧は非常に高い。これらのことから、Mn, Fe が共存するマンガンノジュールの場合にも、Cu, Ni および Co を選択的に還元しうることが示唆される。

一方、Cu, Ni, Co についての温度別状態図から、これら元素の塩化および還元のための塩化水素と水素の分圧は、温度の上昇とともに増大することが知られている³⁾。なお、系内の水素分圧が過剰または過度の還元雰囲気

表 3 塩化剤の種類および量が磁選成績におよぼす影響 (Parekh ら¹⁴⁾による)

試験 番号	塩化剤の種類 および量	産物	分 析 値		分 布 率	
			%Ni	%Cu	%Ni	%Cu
A	CaCO ₃ (12 wt%)	精鉱	12.30	6.80	43.3	31.1
	NaCl (14 wt%)	尾鉱	0.60	0.85	17.9	32.9
B	Ca(OH) ₂ (10 wt%)	精鉱	12.10	7.00	46.7	35.9
	NaCl (14 wt%)	尾鉱	0.49	0.77	12.6	26.2
C	CaCl ₂ (15 wt%)	精鉱	12.68	7.50	59.4	43.6
		尾鉱	0.70	0.98	23.6	41.0
D	CaO (7.5 wt%)	精鉱	5.07	2.55	30.1	21.0
	NaCl (14 wt%)	尾鉱	1.17	1.25	30.1	44.6
E	CaSO ₄ (19 wt%)	精鉱	2.87	1.66	4.2	3.4
	NaCl (13 wt%)	尾鉱	2.03	1.45	66.4	88.3

表 4 セグレゲーション産物の浮選および磁選結果の比較

セグレゲーション 産物	重量%	種 別	浮 選			磁 選		
			Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co
>212 μm	18-22	実 収 率%	82.24	82.42	82.37	95.76	97.36	96.72
		精鉱品位%	5.70	5.93	0.87	12.23	12.81	1.60
<212 μm	78-82	実 収 率%	30.11	26.22	21.57	75.34	65.32	63.04
		精鉱品位%	1.88	2.57	0.48	0.43	0.53	0.24

となれば、金属酸化物はそのまま金属にまで還元されて炭素上に析出せず、鉱石中に微細な形で散在するようになるので効果的なセグレージョンが期待できなくなる。このため、炉内の水素分圧を適切に調整することは極めて重要である。

3. 酸化銅鉱のセグレージョン

3.1 発展の経過

(1) セグレージョン法の発明¹⁹⁾ 1923年、浮選法のパイオニアである British Minerals Separation 社は、チリーの Sagasca 鉱の処理法を研究した。そのアイデアは Perkins 法を用いるというもので、同法では銅は金属相に還元され、そしてアンモニアで浸出される。還元のため、ガスの代りに固体炭素を用い 750°C に加熱した際、予期せぬことが起きた。すなわち、銅は鉱石中で還元せず、炭素粒子上に外皮や沈殿物となって付着した。この現象は鉱石中に少量の NaCl が存在したため起こったものである。結晶質で輝く銅は、浸出法よりも操業が簡単な浮選法で容易に回収される。この方法は、難処理鉱の二つの欠点を克服しうるので、大きな関心を集めた。すなわち、クリソコラのような珪酸塩から銅が回収でき、また脈石中に種々の形体で散らばる銅分も同様に回収できる。銅が鉱石粒子から炭素まで移送されることになみ、本法はセグレージョン法と命名された。

(2) コンゴ Katanga 鉱山での操業¹⁹⁾ Union Minière du Haut-Katanga 社は難処理鉱の大鉱体を所有していたので、ほどなくセグレージョン法に興味を寄せた。1927年に研究を開始したが、これを担当したのが Rey¹⁹⁾ である。パイロットプラント (1 t/24 h) テストを経て、1931年には 350 t/日の工場が完成した。しかし折悪しく世界的不景気のあおりを受け、当初から大幅な減産を余儀なくされた。また操業も不安定で、機械的故障に悩まされ、間もなく工場は閉鎖された。

(3) ロードニア Alaska 鉱山での操業¹⁹⁾ 1931年に多段ハース炉により操業が開始された。上方ハースで加熱が、下方ハースでセグレージョンが行なわれた。3,500 tの鉱石が成功裡に処理されたが、カタンガ鉱山におけると同様、不況のために工場は閉鎖された。

(4) モーリタニア Akjoujt 鉱山での操業¹⁹⁾

a. 第1期 (1956年～1959年) この期間は、フランス人技師が操業に参画した。当初 25 t/日のパイロットプラントが計画されたが、実際にはその3倍の規模のものが建設された。加熱キルンの直径は3フィート、長さは80フィートで、燃料油を熱源とした。反応炉は非常にコンパクトであった。セグレートされた鉱石は水で急冷後浮選工程へ送られた。1958年から59年にかけての10か月連続操業期間中に、このプラントは 2,500 t の鉱石

図3 ペルー Katanga 鉱山セグレージョン設備 (Kaneko⁵⁾ による)

を処理した。しかしこのプラントは、パイロットプラントとしては過大で、改造工事をするには経費が嵩みすぎるほか、日常操業も割高のため長続きしなかったという。

b. 第2期 (1971年～1975年) この期間は、英国人技師が操業に参画した。まず第1期に行なわれたプロセスを改良し、これを TORCO (Treatment of Refractory Copper Ores) 法とよんだ。

TORCO 法において、加熱は流動層中で行なわれる。熱せられた鉱石は、反応炉中にオーバフローし、炉から排出する前の数分間、半流動状態に保たれる。

小規模パイロット設備による Akjoujt 鉱の予備試験結果は、実収率87.5%という好成績であったので、4,000 t/日の大型工場が建設され、1971年から操業に入った。1972年から75年までの間に鉱量の40%が処理されたが、操業不調のためにその大半が浪費されたという。1975年、モーリタニア政府はこの工場を国有化し、生産規模を縮小した。

(5) 米国 Lake Shore 鉱山での操業¹⁹⁾ 米国鉱山局が開発した1段処理方式に基づきこの鉱山では、天然ガスで加熱する小形工場が1960年に操業を始め、好成績のもとに6か月間稼働した。この方法の難点は、炉の処理能力が非常に小さいこと (7～8 t/h) と、とくに清浄な天然ガスの代りに燃料油を用いた場合、鋼鉄の炉体寿命が不確

図4 MINPRO-PAMCO 法試験操業におけるロータリーキルンおよびメカニカルキルン配置図 (Ericson ら¹⁰⁾ による)

かとなることであった。

1 段処理方式の単純性を生かし、1963年鉱山局は、厚い鉱石層を用いた直接燃焼キルンにより同様の操業を試みた。この方法は Homestake Mining 社で試験され、のちに大形の200フィートキルンの規模で、Lake Shore 鉱山で操業に移された。鉱石中のダストの含有が問題点であり、ガス流による塩化物和塩酸の流出を補うため、食塩の使用の増大が余儀なくされた。この工場は、のちに豊富な硫化物鉱石の利用が可能となった段階で閉鎖された。この方法はおそらく、フィードをペレタイジングすることで完璧なものとなったであろうし、単純かつ有効なセグレゲーション法となる可能性をもつものといわれる。

(6) ベルー Berenguela 鉱山での試験操業²⁾ 英国系の Lampa Mining 社は、この鉱山の大量の低品位銅鉱を対象としてセグレゲーション法の採用を企図し、同所に 1 t/h の試験工場を建設した。粗鉱品位は不定で、1~3%Cu, 60~15,000 g/t Ag の範囲におよぶ。

50 t 鉱倉に貯えた粉碎鉱石は、一定量の水をスプレーによって加え、ロータリーフィーダーでパンペレタイザに装入する。ペレットは立型焼鉱炉に装入される。ペレットは固定炉床上に充填され、反応が終ると耐熱鋼の押し棒で、順次下の水冷タンクに焼鉱を落してゆく。この炉の所要熱量は焼鉱 1 t 当り 700,000 Kcal (net) である。

焼鉱ペレットは水冷タンクに落ちると砕けて、小片を含む泥状になる。これをボールミルで軽く粉碎し、浮選により金属銅を回収する。精鉱品位は通常

40~60%Cu, 0.6~1.5%Ag である。銅実収率は80~85%, 銀実収率は70~75%である。この試験工場での操業成績を基礎として、100 t/日 および 300 t/日のセグレゲーション

図5 MINPRO-PAMCO 法の工業化のために提案された操業系統図 (Ericson ら¹⁰⁾ による)

ン工場の操業費(1960年9月現在)が試算されている。

(7) ベルー Katanga 鉱山での操業^{7,19)} 三井金属鉱業は、多年基礎研究に取り組んだ末、セグレージョン法の改良技術を確立し工業化に成功した。すなわち1973年、ベルー Katanga 鉱山で工場の操業を開始し、1982年末対象鉱石が枯渇するまで操業を続けた。セグレージョン法の最大の問題点は、熱源を持たない鉱石を 800°C 前後まで加熱することであり、この熱効率の良否が本法の経済性を左右する。三井方式は排ガス温度 250°C で、前述の TORCO 法のそれよりも低く、熱効率の点で非常に優れているといわれる。また、TORCO 法が直接加熱方式であるため燃料の種類が限定されるが、三井方式は間接加熱であるため燃料の種類を問わないという長所が指摘されている。

三井方式の操業の詳細を次節に示す。

3.2 ベルー Katanga 鉱山における操業の実際^{3,7)}

(1) 概説 Katanga 鉱山は、三井金属鉱業(株)の系列会社であるカタンガ鉱業(株)により運営された。鉱山はベルー南部 Cuzco 県に位置し、標高は 4,000 m に達する。鉱床は古生代の石灰岩層に花崗閃緑岩が侵入して生成された接触鉱床である。鉱床深部では局部的に黄銅鉱、輝銅鉱、斑銅鉱なども認められるが、量的にはごく僅かであり、主たる稼行対象は孔雀石、珪孔雀石等の緑色銅鉱物である。脈石としては石英、方解石、灰鉄ざくろ石および少量の雲母類を伴う。鉱体が丘の斜面に露出しているので、採掘は階段式露天掘りによる。

(2) 鉱石処理(図2)

a. 破碎・摩砕 粗鉱鉱舎からフィーダで抜き出した鉱石は、シングルトッククラッシャで1次破碎し、これを振動スクリーンでふるい分ける。網上はコンクラッシャで2次破碎し、網下とともに細粒鉱舎に貯える。

細粒鉱舎から抜き出した鉱石は、ボールミルとサイクロンの閉回路で 65 mesh 以下に粉碎し、サイクロンオーバフローはさらにサイクロンで濃縮し、ドラムフィルタで脱水してセグレージョン原鉱とする。

b. セグレージョン(図3) セグレージョン原鉱はシャフトドライヤ①で気流乾燥し、2段サイクロン②で捕集してセグレージョン給鉱ホッパー⑤に貯える。ホッパーからコンスタントフィーダ⑥で抜き出した鉱石は、サイクロン3段で構成されるサスペンションプレヒータ⑦⑧⑨で予熱する。熱ガス温度は 1,100°C にまで達する。鉱石がプレヒータに滞留する時間は、僅か 20~30秒に過ぎない。予熱された鉱石は、最下位のサイクロン⑨から設定温度 800°C の状態で排出する。これに適量の食塩とコークスを加えて反応炉(ロータリーキルン)⑪に投入しセグレージョン反応を起こさせる。反応は約20分間で完了する。反応炉から出た鉱石は直ち

図6 実験室規模での鉱石処理系統図
(Parekh ら¹⁴⁾による)

に水で急冷し、次いでカラーコーンおよびシクナで濃縮する。

c. 浮選 カラーコーンとシクナのアンダフローはコンディショナを経て浮選回路に送る。コークスの表面に沈積した金属銅の浮選は、カリウムアミルザンセート(KAX), バイン油, Z-200 などを用い、pH 約10¹⁴⁾の条件で行なう。浮選機はデンバーサブ A21 番型である。精鉱フロスはドラムフィルタで脱水し、袋詰して出荷する。

(3) 操業成績(1981年実績) 工場処理能力 150 t/日。原鉱品位 4.15%Cu, セグレ精鉱品位 42.9%Cu, Cu 実収率 89.6%。主要原単位は食塩 4.38 kg/t, コークス 20.8 kg/t, KAX 230 g/t, バイン油 150 g/t, Z-200 54 g/t, 燃料(軽油) 12.29 gal/t, 電力 9.48 kWh/t などである。

a) 石灰質脈石の影響下での自然 pH。

図7 セグレゲーション温度が磁選成績におよぼす影響 (Parekhら¹⁴⁾による)

4. 酸化ニッケル鉱のセグレゲーション

4.1 研究の経過^{3,19)}

ニッケル鉱石をセグレゲーション処理することの可能性は、1958年に米国コロンビア大学研究生の Carlos Diaz によって明らかにされた。そしてこの方法は1966年から83年にかけて、日本、ユーゴスラビア、米国、南ア連邦、フランス、スウェーデンなどで研究された。

銅に比べニッケルの場合は、遵守すべき条件が一層厳しく制約されている。1,000°C という高温が要求され、また NaCl 0.1~1.0% の代わりに多量の CaCl₂ (鉱石当たり4~7%) が必要となる。これは塩化ニッケルガスの加水分解を妨げるため、セグレゲーション室内を高い HCl : H₂O 比に保つ必要があるからである。銅の場合、塩化銅ガスは加水分解に鋭敏でなく、ガス内にはほんの僅かの塩化水素があるだけで十分である。珪酸質鉱石の場合、セグレゲートされたニッケルは磁選で容易に回収されるが、褐鉄質鉱石の場合は、セグレゲーション後にかなりの量の磁鉄鉱が存在することもあるので、浮選によるニッケルの回収が必要となる場合もある。

反応は吸熱的であり、セグレゲーション反応炉が単なる断熱体であることは、銅に対してはそれで十分だが、ニッケルに対しては不十分であり熱が適切に供給される必要がある。Le Nickel 社および AMAX 社のために Minerais et Métaux 社研究所は、セグレゲーション反応の初めから終わりまでに発生するガス分析をしつつ、化学反応の詳細な検討を行なった。得られた結果は非常に興味深いものであった。

一つの重要な研究プロジェクトが Hanna Mining 社に

図8 乾燥、仮焼、セグレゲーション等の実験系統図

より実施され、薬品として炭素および塩化カルシウムの代りに金属鉄と塩化第1鉄が用いられた。日本では三井金属鉱業が、1 t/日および 10 t/日 処理のロータリーキルンを用いて試験操作を行なった。ニッケル鉱石のセグレゲーションに関する総合討論が、1972年2月、Abraham A. Dor および AIME の The Metallurgical Society の主催によって行なわれた。この問題についての詳細な文献研究は、Dor²⁰⁾ および Kondo²¹⁾ によりなされている。

スウェーデンの Svensson が発明したメカニカルキルンと称するセグレゲーション反応炉はボールミル形式のものであり、経済性に優れ試験操作にも成功している^{9,10)}。この方式の詳細を次節に述べる。

4.2 MINPRO-PAMCO 法による試験操作^{9,10)}

(1) 概説 MINPRO はスウェーデンのエンジニアリング会社であり、PAMCO は日本の太平洋金属 (株) の英文名 Pacific Metals Co. の略称である。従って本法は両社の協力により開発されたものである。本法の最大の特徴は、セグレゲーション反応を行なわせるメカニカルキルンにある。10年間にわたる基礎研究を土台にパイロットプラントを建設し、1981年~83年の間成功裡に操業を続けた。

(2) メカニカルキルン (表1および図4) 装置的には、ボールミルに耐火および断熱煉瓦を内張りし、外部の雰

図9 磁選における精選の効果

囲気と遮断するようシーリング装置を工夫したものである。ボールミルを駆動すると、駆動モータの負荷電力量の85~90%は熱として損失されることが知られている。そこでボールミルに耐火および断熱煉瓦を内張りし、この熱を蓄積することによってミルの炉内温度を高温に保つことができるという考えが、メカニカルキルンの基本原理となっている。用いられたボールミルの機種は自生粉碎機で、粉碎媒体はアルミナボールである。

(3) 試験操業

a. 鉱石の化学成分 使用した鉱石は、フィリピン Palawan 島 Rio Tuba 鉱山産の酸化ニッケル鉱である。鉱石の化学成分(%)の一例を示すと、Ni 2.30, Fe 13.21, Co 0.04, Cr 0.70, Mn 0.26, P 0.0014, S 0.029, SiO₂ 42.6, MgO 22.6, CaO 0.2, Al₂O₃ 0.8, 水分28.0である。

b. 乾燥、仮焼 鉱石は重油燃焼ロータリーキルン内で、水分18%程度になるまで乾燥される。仮焼炉部分では、鉱石を加熱するため軽油を 75 l/t の割合で用いる。水分18%の乾燥鉱 1 t から、760 kg の仮焼産物が得られる。仮焼炉内の温度は 950°C に保持する。

c. セグレージョン スクリューフィーダにより仮焼産物、塩化カルシウムおよびコークブリーズをメカニカルキルンに供給する。仮焼産物 760 kg 当り、塩化カルシウム 40 kg, コークス 20 kg を添加する。

添加剤の量は厳密に規制する必要がある。炭素分の過剰は固相還元には有利であるが、ニッケル実収率の実質的低下をもたらす。水分の過剰は、同様の影響を伴う塩化物の加水分解を招く。塩化物の過剰は固体の流れや適切な排出を妨げる。このように、C-H-O-Cl 間のバラン

図10 セグレージョンでのコークス添加率が磁選成績によぼす影響(精選)

スを保つことが重要である。

反応過程において、3価の Fe のすべてが還元されると、極端に色が変わる。すべての FeO は珪酸塩中に固定される。

セグレージョン産物は、マルチコイルクーラで外気と遮断しながら 100°C まで冷却し、大気中に排出する。

d. 磁選 セグレージョン後冷却した産物は水でスラリー化させ、ボールミルで粉碎後磁選機へフィードする。磁選機はドラム型低磁場磁選機2段処理を基本システムとし、必要に応じドラム型磁選機の尾鉱を Jones 高磁場磁選機で処理する。磁選成績の1例を表2に示す。表2に示されるように、ドラム型と Jones 磁選機の精鉱を合わせれば、Ni 実収率は90%以上となる。

e. エネルギー消費 本法の場合の鉱石加熱温度は約 950°C であり、電気炉や溶鉱炉の加熱温度が約 1,600°C であることに比べると、エネルギーが大幅に節約できる。工業化の場合の電力原単位は、乾燥鉱 1 t 当り 150 kWh と想定されている。

(4) 工業化のために提案された操業系統図 図5に示す。

5. マンガンノジュールのセグレージョン

5.1 研究の動向

マンガンノジュール(以下ノジュールと略記する)は、深海の堆積層上に存在する丸味を帯びた暗褐色塊状の鉱物集合体で、20~30%の Mn, 5~20%の Fe, 合わせて1~3%の Cu, Ni および Co を含有する。これらを資源として活用することには多くの国で関心がもたれ、採鉱

から製錬にいたるより安価で有効な技術の探究が現在続けられている。

資源的価値からみると、ノジュール中の元素のうち、Cu, Ni および Co がとくに注目される。これらを金属として回収する工程に選鉱操作が組み入れられれば、それに応じたコスト低減が期待できる。しかしこれら3元素は、Mn や Fe の化合物中に固溶成分として存在するため、ノジュールを直接選鉱処理することによって各元素を効果的に濃縮するのは困難である。この問題を解決するため、ノジュールにセグレゲーション法を適用し、その産物を何らかの選鉱法で処理することが、過去いく人かの研究者により試みられている^{11~15, 22~24)}。

本稿では、最も最近行なわれた二つの研究の成果の要点を紹介する。

5.2 ケンタッキー大学 Parekh, Jepsen および Goldberger らの研究¹⁴⁾

(1) 試料および実験方法 実験に使用したノジュールの化学分析値 (%) は、Ni 1.33, Cu 1.14, Co 0.21, Fe 5.81 である。鉱処理系統図を図 6 に示す。

セグレゲーションに用いた炉は電気管状炉である。ノジュールの粒度は 20 mesh 以下とした。また 1,000°C での保持時間は 60 分とした。高磁場磁選の着磁産物はミドリリングであるが、これはフィードに混ぜて再処理する方法をとった。ミドリリングの化学分析値 (%) は、Ni 2.02, Cu 1.27, Co 0.31, Fe 6.22 である。

(2) 実験結果および考察の要点

a. 温度の影響 (図 7) 効果的焙焼温度は 900°C 以上であり、850°C 以下になるとその効果は急激に減退する。

b. 塩化剤の影響 (表 3) $\text{CaCO}_3\text{-NaCl}$, $\text{Ca(OH)}_2\text{-NaCl}$ および CaCl_2 が最適塩化剤と認められる。ただし、 CaCl_2 を用いた場合 (試験 C)、尾鉱中への金属の逃失がかなり高かった。そこで本研究では、 $\text{CaCO}_3\text{-NaCl}$ または $\text{Ca(OH)}_2\text{-NaCl}$ の組合せを以後の研究に用いることとした。

c. ミドリリングの繰返し効果 ミドリリングを 50% 混合した場合、最良の結果が得られた。この場合、精鉱品位として 35% Ni, 24% Cu が期待できる。ただし、Co は 3% にとどまる。また、精鉱とミドリリングを合わせた総合金属実収率は 80% 以上となる。精鉱中の Ni, Cu および Co は、Fe との合金の形で存在する。

5.3 筆者らの研究^{13, 15)}

(1) 試料および実験方法 実験に供したノジュールは、東太平洋中部地域で第二白嶺丸により採取されたものであり、その化学分析値 (%) は、Ni 1.42, Cu 1.25, Co 0.29, Mn 30.56, Fe 5.41 である。

試料は磁製乳鉢で 150 μm 以下に粉碎し、これをさら

に所定粒度にふるい分け、110°C にて乾燥後実験に使用した。

ノジュールは結晶水が多いため、系内の水素分圧が過剰となってセグレゲーションでない直接還元が起こる可能性が高い。そこでまず仮焼条件の検討を行なった。次いでセグレゲーション条件の検討を行なった。セグレゲーション産物は 212 μm でふるい分け、それぞれに対する浮選試験および磁選試験を実施し、それらの成績を比較検討した。

乾燥、仮焼、セグレゲーション等の実験系統図を図 8 に示す。仮焼には電気マッフル炉を、セグレゲーションには電気管状炉を使用した。また浮選にはガラス浮選機と小型 MS-浮選機を、磁選には Eriez 湿式高磁力選鉱機 (L-4 型) を用いた。

(2) 実験結果および考察の要点

a. 仮焼 最適条件は、温度 950°C、時間 30 分であった。

b. セグレゲーション NaCl , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlCl_3 の 3 種の塩化剤を比較した結果では、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が最も有効であった。その他最良の効果が得られた条件を列記すると以下のようである。焙焼温度 900°C、時間 120 分、ノジュール粒度 53~75 μm 、コークス粒度 300~425 μm , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 添加率 26%^{a)}。

c. 浮選および磁選結果の比較 表 4 に示す。なお、この際の実験条件は次のようである。

+212 μm 粒群 (粗選のみ)

浮選：浮選粒度 -38 μm , pH 7, MIBC 添加 3.7 kg/t。

磁選：磁選粒度 -38 μm , 磁束密度 6,200 G。

-212 μm 粒群 (粗選のみ)

浮選：浮選粒度 -212 μm , pH 7.8, カリウムアミルザンセート 1.25 kg/t, CuSO_4 2.5 kg/t, MIBC 0.54 kg/t。

磁選：自動メノウ乳鉢で 20 分粉碎したものをフィードとした。磁束密度 7,200 G。

表 4 に示されるように、浮選、磁選とも +212 μm 粒群の選別成績のほうが優れている。ただし +212 μm については、金属と炭素との分離^{b)} が目的で、-212 μm については、脈石中で還元された金属の濃縮が目的で浮選、磁選が行なわれた。+212 μm の浮選と磁選を比較すると、後者の成績のほうがはるかに優れていることがわかる。

d. 好成績を得るために留意すべき点 1) 炭素上に析出した金属と炭素との単体分離を十分ならしめるため、セグレゲーション産物の +212 μm 粒群は、選別操

a) 酸化銅鉱や酸化ニッケル鉱に比べ塩化剤の使用量が大量となる原因は、多量の MnO により塩化剤が消費されてしまうためと解釈される。

b) 浮選では炭素を浮かせる。

作の前に粉碎する必要がある。−300 μm , −150 μm , −75 μm , −38 μm の4種に粉碎して磁選成績を比較した例では、−38 μm の成績が最も良好であった。

2) 選別に際し、精選は有効である。粗選を 6,200 G, 精選を 4,300 G で行なった際の磁選成績を図9に示す。精選を行なうことにより、Cu品位は12.23%から14.27%へ、Ni品位は12.81%から15.22%へ、Co品位は1.60%から1.89%へと上昇する。この実験は、精選尾鉱を粗選フィードに繰返す操作を入れて行なった。

3) セグレージョン段階でコークス添加率を増やすと磁選実収率は僅かに向上するものの、精鉱品位は著しく低下する。これは図10に反映されているように、セグレージョン産物中の金属鉄含有率が増えるためである。従って、図の範囲ではコークス添加率は少ないほどよいと判断される。もしコークス添加率を4%とすれば、Cu, Niの精選精鉱品位はともに30%以上となる。そして実収率も90%前後を保つ。

6. む す び

セグレージョン法の展望と題し、1) セグレージョンの反応機構(塩化水素ガスの発生、金属成分の塩化および金属塩化物の蒸発、炭素表面上への金属相の析出、2) 酸化銅鉱のセグレージョン(発展の経過、ペルーKatanga 鉱山における操業の実際)、3) 酸化ニッケル鉱のセグレージョン(研究の経過、MINPRO-PAMCO法による試験操業)、4) マンガンジュールのセグレージョン(研究の動向、ケンタッキー大学 Parekh, Jepsen および Goldberger らの研究、筆者らの研究)などにつき概要を述べた。

セグレージョン法は、そのままでは通常の選鉱技術が適用しにくい鉱石のうち、揮発性塩化物またはオキシ塩化物を形成する金属を含むものの処理に適する。酸化銅鉱、酸化ニッケル鉱、マンガンジュール等へのセグレージョン法の適用技術がさらに発展するとともに、Sb, Bi, Au, Ag, Pd, Sn等のレアメタルを含有する鉱石への本法適用の可能性の探究も期待されることである。

参 考 文 献

- 1) JIS 鉱山用語 M 0102 (1978) p. 63
- 2) 今泉常正：セグレージョン・プロセスについて、浮選, No. 17 (1962) p. 1~8
- 3) Iwasaki, I.: A Thermodynamic Interpretation of the Segregation Process for Copper and Nickel Ores, Minerals Sci. Engng., Vol. 4, No. 2 (1972) p. 14~23
- 4) 山口武晴：ペルー、カタンガ鉱山の酸化銅鉱の処理について、日本鉱業会秋季大会分科研究会資料, G-4 (1974) p. 1~4
- 5) Kaneko, M.: Mitsui Segregation Process Treats Peruvian Copper Oxides, E/MJ, Dec. (1974) p. 61~64
- 6) 山口武晴, 中尾正英, 松井暢夫, 坂本秀人：酸化銅鉱の処理について(第1報), 浮選, Vol. 28, No. 3 (1981) p. 141~148
- 7) 有田義正：カタンガ, セグレージョン選鉱工場, 日本鉱業会誌, Vol. 98, No. 1134 (1982) p. 869~871
- 8) Svensson, J.: US Patent No. 3,929,463 (1975)
- 9) 石井小太郎：酸化ニッケル鉱石のセグレージョン焙焼法について, 日本鉱業会誌, Vol. 101, No. 1169 (1985) p. 433~436
- 10) Ericson, A. S., Svensson, J. and Ishii, K.: The MINPRO-PAMCO Nickel Segregation Process, Int. J. Miner. Process., Vol. 19 (1987) p. 223~236
- 11) Hoover, M., Han, K. N. and Fuerstenau, D. W.: Segregation Roasting of Nickel, Copper and Cobalt from Deep-sea Manganese Nodules, Int. J. Miner. Process., Vol. 2 (1975) 173~185
- 12) 朝倉岩三, 真保良吉, 小川 修, 後藤佐吉：ノジュールに対するセグレージョン法の応用(藤井雄二郎編：マンガンノジュールの処理技術—その後の進展), 日本鉱業会誌, Vol. 102, No. 1186 (1986) p. 836~837
- 13) Djohari, A., 大和田秀二, 原田種臣, 後藤佐吉：マンガンノジュールのセグレージョンにおける焙焼条件の検討—セグレージョン法によるマンガンノジュールからの Cu, Ni および Co の回収(第1報), 日本鉱業会誌, Vol. 104, 1207 (1988年) p. 615~620
- 14) Parekh, B. K., Jepsen, T. L. B. and Goldberger, W. M.: Segregation Roasting and Beneficiation of Deep Sea Nodules, Marine Mining, Vol. 7 (1988) p. 417~429
- 15) Djohari, A., Owada, S., Harada, T. and Goto, S.: Application of the Segregation Process to Manganese Nodules, Proceedings of MMIJ/IMM Joint Symposium (Today's Technology for the Mining and Metallurgical Industries), Kyoto (1989) p. 359~371
- 16) Rey, M.: Le Procédé de Ségrégation des Minerais de Cuivre Oxydés Pauvres, VII^e Congrès International des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie Appliquée, Paris, Section de Métallurgie, Vol. 2, No. 3 (1935) p. 55~62
- 17) Kellogg, H. H.: Thermodynamic Relationships in Chlorine metallurgy, Trans. Am. Inst. Min. Engrs., Vol. 188 (1950) p. 862~872
- 18) 三村晴夫, 今井 直, 菅原泰造, 鈴木隆三：珪ニッケル鉱のセグレージョン法に関する基礎的研究, 日本鉱業会誌, Vol. 82, No. 938 (1966) p. 514~518
- 19) Rey, M.: Memoirs of Milling and Process Metallurgy (4) Segregation Processes, Trans. Instn. Min. Metall. (Sect. C: Mineral Process. Extr. Metall.), Vol. 89, Sep (1980) p. C101~C107
- 20) Dor, A. A.: Nickel Segregation Symposium at 101st Annual Meeting of AIME, San Francisco (1972)
- 21) Kondo, Y.: Segregation Process for Lateritic Nickel Ores, The Mining and Metallurgical Institute of Japan 90th Anniversary Number (1975)
- 22) Grigor'yeva, V. M. and Ogorodnikova, L. A.: Extraction of Nickel, Copper and Cobalt from Iron-manganese Concretions by the Segregation Method, Isvetnyye Metally, Vol. 9 (1972) p. 19~23
- 23) Sridhar, R.: Thermal Upgrading of Sea Nodules, J. of Metals, Vol. 26 (1974) p. 18~27
- 24) Beil, M. C. E. and Sridhar, R.: Dressing of Manganese Nodules, German Patent No. 2,438, 773 (1975)