ラテライトの事前処理に関する研究* (第1報)

——脱ニッケルについて——

正 会 員 大 山 正^{*1} 正 会 員 上和野 満 雄^{*4}
 正 会 員 下飯坂 潤 三^{*2} 菅 田 祐 一^{*5}
 正 会 員 松 岡 功^{*3}

On the Pretreatment of Laterite Ores for using as Iron Raw Materials (1st Report)

——On the denickelizing——

Tadashi ŌYAMA, Junzō SHIMOIZAKA, Isao MATSUOKA,
 Mitsuo KAMIWANO, and Yūichi SUGATA

The denickelizing of laterite ores by means of sulfuric acid leaching has been investigated for the purpose of using those ores as raw materials of iron smelting.

Before leaching test, laterite ores were roasted in a reducing atmosphere by the addition of charcoal.

When iron minerals contained in the ores were reduced to magnetite and a small amounts of wüstite, nickel could be extracted effectively by dilute sulfuric acid solution from the ores. Under the optimum reducing condition, namely, the roasting temperature of 710~730°C, the roasting time of 3 hours and the mixing ratio of 10% charcoal, the extraction of nickel with 5% sulfuric acid solution was more than 95%, while that of iron was 15 to 20%.

1. 緒 言

ラテライトを良質の鉄鉱石として活用するためには、鉄鋼の有害成分であるニッケル、クロムを除去しなければならない。ラテライトのニッケル除去については、従来数多くの研究があり、特に、選択還元—アンモニア浸出法¹⁾、選択塩化焙焼²⁾、選択硫酸化法あるいは選択還元—亜硫酸浸出法³⁾などによつてニッケルを抽出し、その残渣を製鉄原料に活用しようとする試みが種々提案されている。

本研究はラテライト試料を還元焙焼し、硫酸溶液に対し鉄成分を難溶性のままにしてニッケル成分を選択的に浸出させて、脱ニッケルを行なうことを目的としたものである。

2. 試 料

試料としてフィリッピン、マニカニ産とスリガオ産ラテライトを 115°C で乾燥後、礫性ボールミルで -74 μ に粉碎したものをもちいた。本試料の鉄、ニッケル、ク

ロムの品位を第1表に示す。

第1表 試料の分析結果

試料名	分析成分	TFe(%)	Ni (%)	Cr (%)
マニカニ産		48.50	0.75	1.30
スリガオ産		49.03	0.72	1.30

3. 実験装置および方法

石英燃焼管 (第1図) のAの部分に 15 g の試料^{a)} (48~65mesh の木炭を所定量配合している) を入れ、Bの部分にアスベストウールを充填し、この石英燃焼管を電気炉に挿入し、所定温度に達した時から一定時間焙焼をおこなった。この石英燃焼管を炉内より取り出し、室温まで空冷した後、焙焼産物を取り出し、200meshのふるいでふるい分けして、木炭残留分を除去し、<200meshを浸出試料とした。

浸出実験は試料 5 g と 95 ml の稀硫酸溶液 (硫酸濃度

第1図 石英燃焼管

a) 結晶水除去のため 500°C で 1hr 均熱した。

* 昭和41年11月21日受理 昭和39年9月、日本鉱業会秋季大会にて発表

*1 理・工博 元東北大学教授, *2 工博 東北大学工学部教授 資源工学科, *3 東北大学工学部講師 資源工学科, *4 横浜国立大学工学部講師 化学工学科, *5 岩手大学工学部鉱山工学科

1~5%) を 200ml のコニカルビーカーに入れて、マグネチックスタラーで90min攪拌後、ただちにろ過し、浸出液中のニッケル、鉄イオンの定量分析をおこない、ニッケル、鉄の浸出率を算出した。鉄イオンの定量は $\frac{1}{10}$ N過マンガン酸カリ溶液による容量法によりおこない、ニッケルイオンはジメチルグリオキシムによる重量法により定量をおこなった。

4. 実験結果および考察

はじめに、マニカニ鉱の場合について述べる。第2図は木炭配合率10%、焙焼時間3hrと一定として500~900℃の温度で焙焼した産物の1%、3%、および5%硫酸溶液によるニッケル、鉄の浸出率を示す。焙焼温度700℃以下では鉄、ニッケルともほとんど浸出されないが、焙焼温度が700℃より高くなるにつれてニッケルは急激に浸出しはじめ、710~750℃付近でニッケル浸出率は最大となり800℃付近より漸次低下しはじめる。一方鉄の浸出率は焙焼温度が700℃より高くなるにつれて徐々に増加している。すなわち5%硫酸溶液により浸出を行なう時は、温度710~730℃でニッケルが90%以上浸出されるに対し、鉄の溶解は15~20%程度であり、せまい温度範囲ではあるが、ニッケルが鉄成分よりある程度選択的に浸出されることがわかる。また硫酸濃度を1%とするとニッケルの浸出率は80%程度に低下するが、鉄の溶解を10%程度に抑えることができる⁶⁾。また第2図にこれら焙焼産物のX線回折の結果と磁性測定の結果⁷⁾も示しているが、680℃付近までは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元反応が、それ以上の温度で $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の還元がおこなわれているものと考えられる。これらの結果と浸出結果を比較してみると、産物中の鉄成分が Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 である場合には、鉄、ニッケルはほとんど浸出されないが、微量の FeO ⁸⁾ が生成されるまで還元されると⁹⁾、急激にニッケルは浸出されて来ることがわかる。しかし、その際生成される FeO は稀硫酸に易溶性¹⁰⁾であるために、若干の鉄の溶解は避けられない。

焙焼：木炭10%配合、焙焼時間3hr。浸出：浸出液温13℃。
 ……磁性(I)。 ()内の組成はX線回折による

第2図 焙焼温度とニッケル浸出

つぎに、このようなニッケルの選択的浸出に好ましいと思われる産物を得るために、700℃以上の高温では焙焼時間を30minと短縮し、木炭の配合率を1~5%と減らして還元を抑制する条件で、また700℃以下の低温では焙焼時間を3~9hrと延長し、30%の木炭を配合することにより還元を促進する条件で焙焼し、それらの産物についてニッケル浸出実験をおこなった。

まず高温で短時間焙焼した場合のニッケル、鉄の浸出率を第3図に示す。また焙焼産物の磁性およびX線回折の結果も同図に示す。木炭配合率1%の場合には $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の還元反応はあまり進行せずニッケル、鉄ともほとんど浸出されない。木炭配合率2%以上のときは焙焼温度の上昇とともに $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の反応が進行し、ニッケルの浸出率が増加してくる。しかし、この場合には焙焼温度710~730℃、木炭10%、3hr焙焼した場合と比較して、磁性がかなり低下しているところ、すなわち FeO が多量に生成されているところでニッケルが浸出されるために、鉄の溶解率も大となつて¹¹⁾いる。このように、X線回折、磁性測定の結果から、鉄成分の還元の状態が同様と思われる産物でも焙焼温度の違いによって、ニッケルの浸出性に差がみられることはニッケル成分と鉄成分の還元性の差異にもとづくものと考えられる。

一方低温で長時間焙焼した産物の磁性測定とニッケル浸出の結果を第4図に示す。焙焼温度600℃では焙焼時間を9hrに延長しても $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の還元反応までしか進行しないが、650~700℃になると、焙焼産物の磁性の低下から判断して、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の還元がおこなわれるものと思われ、それに対応してニッケルが浸出されてくる。しかし、この場合には高温で焙焼した場合にくらべてニッケルの高い浸出率は得られず、5%硫酸によつ

- 焙焼温度500℃付近で若干浸出される。
- ニッケル、鉄のほかはアルミニウムも溶解している。730℃焙焼産物の場合、その溶解率は硫酸濃度5%のとき46%程度であり、硫酸濃度1%で16%程度である。
- 磁性は外部磁場860Oeにおける単位重量あたりの磁気能率 (gauss/g) で示す。測定方法は粉末試料をもちい、弾動検流計法によつた。
- 磁性の減少から FeO が生成されていると考えられるが、X線回折では FeO は認められない。
- 小野氏はラテライトの水素還元焙焼をおこなっているが鉄成分が $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{FeO}$ まで還元されているときは、ニッケルは金属まで還元されていると推察している¹¹⁾。
- 人工ゲーサイトを500~900℃で木炭を配合して還元焙焼した結果、産物が $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim \text{Fe}_3\text{O}_4$ の場合には稀硫酸に対してほとんど溶解しないが、 FeO の生成とともに溶解が大となることがわかつた。
- 例えば木炭配合率5%、焙焼温度850~900℃産物に対しては3~5%硫酸濃度のときニッケル浸出率90%以上、鉄の溶解率は30%以上であり、1%硫酸濃度のときニッケル浸出率は80%で鉄の溶解率は15~20%である。

第3図 高温(700°C以上)焙焼によるニッケル浸出

第4図 低温(700°C以下)焙焼によるニッケル浸出

てもニッケルは80%程度しか浸出されないⁱ⁾。しかし、鉄の溶解は10%程度におさえられるようである。

これらのことから結局、木炭を10%配合し、710~730°Cで3hr焙焼した場合にニッケルがもつとも選択的に、しかもよく浸出されることがわかる^{j)}。また、前述したように硫酸濃度によってニッケル、鉄の浸出率が影響されるが、工業的に適正な浸出硫酸濃度はニッケル、鉄の浸出率ばかりでなく、硫酸消費量^{k)}などからも考慮されなければならないと考えられる。

以上、マニカニ鉱についてニッケルの浸出特性を検討してきたが、つぎに、スリガオ鉱について焙焼温度 680~750°C、木炭配合率10%、焙焼時間 3hr の条件で焙焼

した産物の浸出実験を行ない、マニカニ鉱のそれと比較検討した。その結果を第5図に示す。スリガオ鉱の場合もマニカニ鉱と同様に、FeO がわずかに生成していると思われるところで、ニッケル浸出率が大きくなっているが、スリガオ鉱の場合にはニッケル浸出のピークがマニカニ鉱のそれにくらべて低温側にずれており、マニカニ鉱の場合にくらべて鉄、ニッケルの選択性は良好のようである。これらの実験から推察して、ラテライトの鉱種^{m)}(産地による相違など)により、ニッケルの浸出特

焙焼：木炭10%配合、焙焼時間3hr。浸出：浸出液温13°C、浸出液5% H₂SO₄。

第5図 マニカニ鉱とスリガオ鉱のニッケル浸出

- 1%硫酸ではニッケルは60%程度しか浸出されない。木炭10%で710~730°Cで3hr焙焼した場合には硫酸濃度1%でも80%以上のニッケルが浸出される。
- なお空気中(石英管の両側を開放して)で木炭を配合しないで焙焼した場合、浸出液温を高めない(70°C)、ニッケルの高い浸出率が得られない(この際鉄の溶解がいつもじしい)が、この際、700°C付近にニッケル浸出のピークがみとめられ、焙焼条件によらずニッケル鉱物が700°C付近で硫酸に溶解しやすい何らかの組成に変化するのではないかと考えられる。
- 硫酸浸出残渣の鉄、ニッケル品位は硫酸濃度5%のときNi 0.17%、TFe 55.67%であり、硫酸濃度1%のときはNi 0.18%、TFe 57.65%である。また、この場合浸出に消費される硫酸量は硫酸濃度5%のときは試料あたり330kg/t、1%のときは170kg/t程度である。なお、5%硫酸で浸出を行なった場合浸出液中に多量の硫酸が残存しているので、そのくり返し使用が考えられるがくり返し回数が2回まではニッケル浸出率の減少はほとんど認められず、鉄の溶解率が漸次低下することが判った。
- 木下氏はラテライトをクエン酸処理して鉄、ニッケル、クロムの溶解を求めているが、その際、鉱種によりかなりの相違を認めている⁵⁾。

性かなりの差異がみられるものと思われる。また、ラテライトの磁性を天然の Fe_3O_4 にくらべると非常に低い。いま外部磁場 860Oe で天然の Fe_3O_4 は 60gauss/g 程度を示すが、スリガオ、マニカニ鉱の最大でそれぞれ 40gauss/g, 30gauss/g 程度であり、これはおそらく Al^{3+} などの不純物が固溶するためと考えられるが、この点についてはさらに検討すべき問題が残されていると思われる。

5. 結 言

以上、マニカニ産、スリガオ産ラテライトの木炭による還元焙焼産物を常温の稀硫酸溶液(1, 3, 5%)で浸出した結果をまとめると、

(1) 還元焙焼産物中の鉄成分が Fe_3O_4 からわずかに FeO が生成されるまで還元されるところで、ニッケルが急激に浸出される。一方、鉄は Fe_2O_3 , Fe_3O_4 であるときはほとんど溶解されないが、 FeO の生成とともにその溶解率は増加してくる。

(2) 木炭10%配合し、3hr 焙焼した場合、710~730°Cの比較的せまい温度範囲であるが、ある程度ニッケルを選択的に浸出させることができる。すなわち、5%硫酸濃度で浸出をおこなうときは、ニッケルの浸出率は95%以上であるのに対し鉄のそれは15~20%程度であり、硫酸濃度1%のときは、ニッケル浸出率は80~85%、鉄のそれは10%程度である。

(3) 800°C以上の高温で、焙焼時間を30minと短縮し、木炭配合率を1~5%に減らして焙焼した場合には、 FeO が多量に生成されるまで還元されたところでニッケルが高い浸出率を示すが、そのため鉄の溶解もいちじるしい。

n) 浸出液中にはニッケル0.1g/l, 鉄は5g/l程度溶解している。

o) ラテライト中にはコバルトが0.02%程度含まれており、ニッケルの浸出の際にはコバルトも浸出されるものと考えられる。

一方、700°C以下の低温で焙焼した場合でも、木炭配合率を30%と増し、焙焼時間を6~9hrと延長させることによつて $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ の還元反応がおこなわれるが、この場合には高温で焙焼した場合にくらべてニッケルの高い浸出率は得られない。

(4) マニカニ鉱とスリガオ鉱のニッケル浸出特性を700°C付近の焙焼温度で比較すると、スリガオ鉱のニッケル浸出のピークはマニカニ鉱のそれより低温側にずれており、ニッケルがよく浸出されるところで鉄の溶解が若干低い傾向にあり、ニッケル浸出特性の鉱種による差異がみとめられる。

(5) ラテライトの還元焙焼産物の磁性は、天然の Fe_3O_4 にくらべるとかなり低い磁性しか示さない。

なお、浸出液ⁿ⁾にザンセートを添加して Fe^{2+} などより Ni , Co^{2+} をそのザンセート塩として選択的に沈殿させ、その沈殿物に NaOH を添加して、 Ni は水酸化ニッケルとしてコバルトザンセートより分離することを試みたが、 Ni , Co の相互分離は良好であり、その際ニッケルザンセートより遊離回収されるザンセートは約80%であつた⁶⁾⁷⁾。

本研究を遂行するにあたり、終始多大の御支援を賜つた八幡製鉄株式会社関係各位に深謝するものである。

参 考 文 献

- 1) 小野健二・松島知夫：東北大選研彙，17，p. 100 (1961)
- 2) 石光章利・古井健夫・諏訪章：鉄と鋼，48，p. 432 (1962)
- 3) 谷村瀬・伊藤尚・八木貞之助・大守明・桑野禄郎・溝口数一：鉄と鋼，48，p. 434 (1962)
- 4) 松塚清人・桃崎順二郎：鉄と鋼，48，p. 431 (1962)
- 5) 木下亀城・本田康夫・田中信也・宮久三千年・木村孔明：鉱山地質，13，p. 286~292 (1963)
- 6) 大山正・下飯坂潤三・山崎太郎・馬場一郎・池内駿：日鉱誌，78，p. 391 (1962)
- 7) 山崎太郎・下飯坂潤三・佐々木弘・大山正：日鉱誌，78，p. 97 (1963)