セグレゲーション焙焼—浮選法による

ニッケル精鉱の直接電解について*

正 会 員 小 島 鴻 次 郎**

正 会 員 加 畑 長***

Direct Electrolytic dissolution of Metallic Nickel from the Ni-Concentrates of
Garnierite Ores obtained by Segregation-Flotation Process

Kôjiro KOJIMA and Hisasi KAHATA

We have studied on beneficiation of nickel-ferrous ores by segregation-flotation process.

The properties of the concentrates are as follows;

- i) high Ni-content
- ii) fine metallic Ni powder
- iii) high C-content
- iv) good electro conductivity.

Therefore we constructed some anode chambers and packed the concentrates in them, and then electrolytically dissolved metallic Ni in the concentrates.

Ni powder in the concentrates were dissolved very smoothly into the electrolyte containing Cl^- (pH 4).

The anodic current efficiency was 60~70%, cathodic current efficiency 95% and total Ni recovery was over 85%.

1. 緒 言

ガーニェライト、ラテライトなどのニッケル含有鉱石をセグレゲーション焙焼—浮選（磁選）処理により得られた高品位ニッケル精鉱の特長を生かした利用法の一つとして直接電解の実験を行なった。Ni精鉱の特長として

- (i) Ni品位が高いこと
- (ii) 金属状態のNiが粉末状であること
- (iii) 遊離カーボンが高いこと
- (iv) 電気伝導性が良いこと

等の特性に着目して、精鉱を粉体電極として陽極室をつくり、電解することにより直接陰極に金属Niを析出させることを考えた。

粉体電極については沢本ら¹⁾が硫化鉱の直接電解について報告されているが、本実験においても大体それに準拠した電極を作成した。

2. 供試試料および実験方法

実験に用いた試料は2.9% Niのニューカレドニア産ガーニェライト鉱に塩化カルシウムとコークス粉を配合してセグレゲーション焙焼—浮選処理した精鉱をさらに磁選してNi品位を高めたもので、その化学組成は第1

表に示す。粒度は-325meshが43.5%であつた。

電解液は市販特級試薬と蒸留水から調製したが、その組成も第1表に示してある。この液組成は通常のNi精製に使用されているもので、本研究においてはとくに液組成の変化の影響については検討していない。常温におけるこの溶液のpHは4.0であつた。

第1表 供試試料の化学組成および電解液組成

Ni	C	T.Fe	M.Fe	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
30.29	11.21	24.35	12.31	6.91	11.32	0.71
電 解 液						
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 45 g NaCl : 60 g H_3BO_3 : 20 g $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: 20 g/l						

つぎに電極の問題であるが、粉体を支持して粉体電極をつくるのに陽極室をどのようにするかにとくに苦心した。陽極室の良し悪しによつて、机上実験における再現性のある結果が得られるかどうか左右され、また工業化の可能性の有無も、適切な陽極室の開発にかかっていると考えられる。われわれの実験においてもガラス製のものや黒鉛製の陽極室数種をつくつて実験したが、もつぱらつぎのような形の黒鉛製のものをを用いた。すなわち電気炉用カーボン電極を加工して外径60mm、内径40mmの円筒の底部にエポキシ系接着剤を用いて汙布を張付け円筒外側は接着剤で絶縁した。その中に4.0gの試料をそのまま、あるいは市販の活性炭、黒鉛粉末を混合したものを装入したのち、上部より導線を付けた黒鉛棒

* 昭和42年9月23日受理、日本鉱業会昭和42年度春季大会講演において一部発表

** 工博 富士製鉄株式会社中央研究所

*** 富士製鉄株式会社中央研究所

により試料を圧縮してそのまま電解用電極とした。なお黒鉛棒外側にネジを切り手で締め付け、各実験ごとに圧縮率が変わらないように注意した。

ガラス製電極は外側の絶縁がより完全で陽極電流効率は一般に高くなるが、試料の圧縮率を一定に保つことが困難な点と、機械的強度の点で不適当と思われる。

電解は直径 20cm のガラス製円筒型電解槽に電解液 1 l を入れ、これに上述の粉体電極（陽極）、白金網電極（陰極）および飽和甘汞電極（照合電極）を挿入し、Wenking 社（ドイツ）製全真空管式定電位電解装置を用いた。このときの電解時に流れる全電流量を銅クロムメーターにより測定し、一定時間電解後に陽極室に残った残渣の秤量、および Ni%, Fe% を分析により求め、収支計算により、Ni の溶解率、Fe の溶解率、Ni の溶解に対する陽極の電流効率等を算出した。

なお電位-pH 図から明かなように、pH 4 の電解液においては金属 Ni はすべて 2 価の形で溶解するので、電解時に流れた全電流量が、金属 Ni をすべて 2 価の形で溶解するのに消費された場合の効率を 100% として陽極効率を求めた。

Ni の電解におよぼす電解電位の影響、電解時間、電解温度、および試料に添加したカーボン量の効果の検討を中心にして実験をした。

3. 実験結果および考察

3.1 電解電位

溶液の温度 60°C、電解時間 19 時間、黒鉛粉末の添加量 0.60 g と一定に保ち、電解電位を 1.0, 1.2, 1.4 V (S.C.E. 照合) に設定して電解を行なった結果を第 1 図に示す。

電極を溶液に浸した時に認められる電極電位（自然電位）は、最初不安定であるが、浸漬後 30~60min でほぼ

第 1 図
電解電位と Ni 溶解率、
電流効率、電流密度、電
解残渣の Ni % の関係

第 2 図
見かけの電流密度と電解
時間の関係

-0.30V の一定値に落着くのが観察された。電解はその後に行なっている。

図から明かなように、設定電位が高くなるにつれて陽極および陰極の電流効率 (η) は低下し、Ni の陽極溶解率 (χ_{Ni}) は若干高くなる傾向がある。また陽極の電流効率 (η_{Ni}) は本実験では 72~53%，陰極の電流効率 (η_c) は 97% 程度であつた。この実験結果より適正電解電位は 1.2V と考え、以下の実験はすべて 1.2V の定電位ですることとした。なお図にある“見かけの平均電流密度 (i_{ap})”とは、全電流量を電解時間と電極底部の面積の積で割った値である。

一般に電解時における電流の変化は時間の経過とともに減衰して行くのが見られる。たとえば 19 時間後には初期の電流値の $1/6 \sim 1/10$ 程度になる。

第 2 図は、その電流の減衰状態を示す一例である。一定時間ごとに陽極を流れている電流 (i_a) をメーターで読みとり、その値から 19 時間後ほぼ一定となつたと思われる電流値 (i_s) を差引いたものを時間ごとにプロットしたものである。その結果第 2 図に見られるごとく電流の減衰状態は一次反応式によって示されることが明らかとなつた。

この現象は電解電位、温度の変化によりこの直線の勾配すなわち速度定数は変わるが、常に一次反応である。減衰機構については多くのむずかしい問題があつて、今後の検討事項であろう。

3.2 電解時間

電解電位を 1.2V、液温 60°C 一定として、電解時間を 2.5, 10, 19 時間と変化させて得た結果を第 3 図に示す。図から明かなごとく、電解時間が長くなるほど η_{Ni} は小さく、また χ_{Ni} は大きくなることが認められた。また Fe の陽極溶解量 (χ_{Fe}) も大きくなるが、 χ_{Fe} と χ_{Ni} の比は小さくなることにより、電解初期に Fe 分が比較的よく溶解することがわかつた。

3.3 電解液温度

電解電位を 1.2V、電解時間を 19 時間に一定して、電

第3図
Niの陽極溶解と電解時間の関係

第4図
カーボン添加率とNiの陽極溶解との関係

第5図
Ni溶解率とFe溶解率の関係

溶解の温度を 25, 45, 60°C と変化させて実験した。その結果温度が低いほど η_{Ni} は大きくなるが、 χ_{Fe} と χ_{Ni} の比は温度が高くなるにつれて小さくなる。すなわち Fe の溶解が抑制される傾向にあることが認められた。

なおこの実験において、より酸化反応を促進するような条件、たとえば電解電位を高くすること、電解時間を長くすることおよび電解液温度を高くする場合に Fe の溶解率が若干抑制されるということは、久松²⁾が NiO の酸溶解の研究において記述しているように、Ni の酸化物は陽分極により溶解が促進されるが、Fe 酸化物の溶解は促進されず、反対に陰分極によつて促進されるという実験事実とも関連があるようで、電気化学的に興味ある問題と考えている。

3.4 添加カーボン量

電解条件一定で、全カーボン量を10~30%に変化させて実験した結果第4図に示すような結果を得た。またカーボンとして黒鉛粉末以外に活性炭の添加についても検討した。

この結果からカーボン量が多いほど χ_{Fe} も χ_{Ni} も増大するが、その比はやや小さくなる。また η_{Ni} はこの範囲ではあまり変化しない。またカーボン源としては、同一添加量においては活性炭の方が χ_{Ni} は大きいことが認められた。

3.5 Ni 溶解率と Fe 溶解率との関係

第5図は電解時間、カーボン添加量をいろいろ変化させて得た実験結果を基として作成したNiの溶解率とFeの溶解率の関係を示す。この両者の間には直線関係が認

められた。もちろんこの傾きは Ni 精鉱中の Fe 量、とくに M.Fe の量に強く依存していることが考えられる。

Ni の陽極電流効率は、Fe の溶解量の増大に伴つて必然的に下つてくるので、なるべくこの傾きが小さいものが望ましい。すなわち M.Fe の少ない精鉱を得ることが、直接電解法の開発に重要な問題となるであろう。

4. 総 括

セグリゲーション焙焼-浮選処理で得た Ni 精鉱の利用方法の一つとして、Ni 精鉱をそのままあるいはカーボンを添加したのち陽極室に充填して粉体電極を作り、直接電解することにより、金属 Ni を製造する方法について検討した。その結果、pH=4 の含 Cl 電解液中で Ni 粒子はきわめてスムーズに電解し、Ni 溶解の陽極電流効率は60~75%、Ni の溶解率は19時間で85%以上、また陰極の電流効率(電着)は95%以上の効率に達することが明らかとなつた。

しかし電流効率の減衰の問題、溶出 Fe の処理の問題、陽極室の構造の問題等、工業化のためには多くの解決せねばならない事項が残されているが、将来の発展の可能性を示す結果であると考えている。

参 考 文 献

- 1) 沢本・他：電気化学33, 358 (1966)
- 2) 久松・他：電気化学協会第34回大会講演 (1967)