マンガン団塊の製錬技術の開発*

小 島 和 浩¹

Review of MMAJ Studies on Recovery of Metals from Manganese Nodules

by Kazuhiro KOJIMA¹

1. Metal Mining Agency of Japan, Minato - ku, Tokyo 105

People has regarded manganese nodules as an increasingly important source of valuable metals, including nickel, cobalt, copper, and manganese. From both technical and economical points of view, it is necessary for exploitation of manganese nodules to develop a suitable metallurgical process. It is difficult to recover nickel, copper, and cobalt contained in manganese nodules by any usual process, for such metals are present as oxides and oxyhydroxides of the manganese and iron phases. Moreover, a French institute (IFREMER-GEMONOD) estimated that the cost of processing would account for more than half of the total cost of exploitation.

Since 1989 Metal Mining Agency of Japan (MMAJ) has performed studies on the recovery of iron, manganese, copper, cobalt, and nickel from manganese nodules under the umbrella of the Ministry of International Trade and Industry's Development of Deep Ocean Minerals Program. After investigating existing processes and comparing their respective performance with the same manganese nodules, the MMAJ developed a smelting and chlorine leaching process. The process is the combination of pyrometallurgical and hydrometallurgical treatments, which enables the efficient recovery of manganese, nickel, copper and cobalt.

KEY WORDS : Manganese Nodule, Processing, Smelting and Chlorine Leaching

1. は じ め に

マンガン団塊は、ニッケル、コバルト、銅等の有用金属を含有していることから、将来の重要な金属供給源として位置付けられ、我が国でも通商産業省を中心に賦存状況の調査や採鉱システムの研究開発が積極的に進められている。

マンガン団塊の商業生産に至るためには、探査、採鉱のみならず、マンガン団塊の物性・化学特性に応じた製錬技術の開発を進めていくことが必要である。

マンガン団塊の製錬技術については1970年代に活発に研究がなされ、米国系コンソーシアム等が多くの製錬方法を提案し、テスト段階は既に終了したと言われている (Black, 1982), (Haynes, 1982), (Charles, 1990), (甲賀, 1996)。しかし、我が国においては、部分的な実験が行われていたのみで、各製錬方法の同一条件下での比較や工程全体についての検討を行った例はなかった。

そこで、通商産業省は平成元年度より金属鉱業事業団に委託し、マンガン団塊から効率的かつ経済的に有用金属を回収する技術の開発 (「深海底鉱物資源有用金属の回収技術プロジェクト」)を行うこととした。

本稿は、資源・素材関係学協会合同秋季大会 (資源・素材'96 仙台) における発表を基に当プロジェクトの成果の概要をとりま

とめたものである。

2. 技術開発の必要性

マンガン団塊はマンガンや鉄の水酸化物や複合酸化物で構成されており、ニッケル、銅、コバルトは単独相としてではなく、マンガンや鉄相と複雑に絡み合って存在している。また、マンガン団塊を陸上鉱物資源と比較すると、含水率が30%と極めて大きい、多孔質であるため表面積が極めて大きい、等の特徴を有する。

こういったマンガン団塊の特徴から判断して、乾式処理を中心とした従来の陸上資源の製錬方法は、マンガン団塊の製錬方法としては、エネルギーコスト的に不利であることが明らかである。

一方、溶液浸出等の湿式の製錬方法を適用するには乾燥等の前工程が必要となる。したがって、乾式法と湿式法とを組み合わせ、より経済的で効率的な製錬技術を新たに開発することが必要とされている。

3. 研究結果の概要

当プロジェクトは、平成元年度～7年度まで7か年にわたって実施された。研究開発の推移を図1に示す。

当プロジェクトでは、まず、従来より提案されているマンガン団塊の製錬法から、有望と判断される5方法 (還元焙焼アンモニア浸出法、キュブリオンアンモニア浸出法、塩化焙焼水浸出法、高温高圧硫酸浸出法、熔錬硫化硫酸浸出法) を抽出した。これら5方法について、同一のマンガン団塊を試料として用い、各方法の比較検討を行った。さらに、これらの方法の改良法 (カーボン還元アンモニア浸出法、亜硫酸アンモニウム浸出法、熔錬硫化塩

* 1996年9月27日受付 11月14日受理

1. 金属鉱業事業団技術開発部探鉱技術開発課

[著者連絡先] FAX 03-3503-3274 (金属鉱業事業団技術開発部)

キーワード: マンガン団塊, 製錬, 熔錬硫化塩浸出法

図1 研究開発の推移

素浸出法)を提案し、従来法との比較検討を行い、最終的に焙錬硫化塩素浸出法を最適処理法として開発した。

また、マンガング塊処理量 6,000 t/日の規模を将来の商業プラントとして想定し、20 t/日パイロットプラントの設備仕様、設備配置の検討および建設費の算定を行った。

研究結果の概要は以下のとおりである。

(1) プロセス案作成

従来より提案されているマンガング塊の処理法をまとめてみると図2のようになる。

一方、理想的なマンガング塊の処理法に要求される条件としては、次のものが挙げられる(甲賀, 1996)。

- ・常温、常圧で処理できること
- ・水分を含んだまま処理できること
- ・抽出試薬が安価なこと
- ・エネルギー消費が少ないこと
- ・有価金属の抽出率が高いこと
- ・装置に耐食性の材料を用いる必要のないこと
- ・試薬の毒性が低く、環境汚染のないこと

このような観点から処理法を検討し、1)還元焙焼アンモニア浸出法、2)キュブリオンアンモニア浸出法、3)塩化焙焼水浸出法、4)高温高圧硫酸浸出法、5)焙錬硫化硫酸浸出法の5法を当プロジェクトでの研究対象として選定した。

図2 マングング塊処理法の分類

図3 還元焙焼アンモニア浸出法のフロー

以下に各法の概要およびフローを示す。

1) 還元焙焼アンモニア浸出法 還元焙焼アンモニア浸出法は、Nicaro 法(矢沢・江口, 1975)とも呼ばれ、低品位ニッケル酸化鉱に適用され、各所で実操業されている実績のあるプロセスである。フローの概要は図3に示すとおりである。

マンガング塊を乾燥後、一酸化炭素ガスまたは水素ガスにより還元焙焼し得られた焼鉱をアンモニア-炭酸アンモニウム混合水溶液で浸出する。ニッケル、銅およびコバルトはアンミン錯イオンの形で抽出される。鉄は水酸化物として、またマンガンは炭酸塩として残渣に固定される。

浸出されたニッケルおよび銅はキレート抽出剤 LIX64 を用いて抽出され、それぞれの電解尾液で逆抽出された後、電解採取される。

LIX64 で抽出されなかったコバルトは NH_4HS により硫化物として回収する。この沈澱は加圧浸出され、コバルトとニッケルの液とされた後、水素還元によりニッケルを分離する。大部分のニッケルを除去した硫酸コバルト溶液は蒸発晶析され、ニッケル、コバルトの複塩となる。複塩は強アンモニア溶液で再溶解し、溶液中のコバルトを空気中3価の状態に酸化溶解させ、ニッケルのアンモニウム塩と分離する。得られた溶液をオートクレーブ中で水素還元することにより、コバルトを回収する。

2) キュブリオンアンモニア浸出法 Kennecott 社の特許となっている方法である(Agarwal et al., 1974)。図4にフローの概要を示す。

このプロセスの主反応は、アンミン錯イオンを含む溶液中で一酸化炭素ガスによりマンガング塊を還元抽出することである。銅アンミン錯イオン溶液は一酸化炭素の優秀な吸収剤であり、吸収の結果生成される $Cu(I)$ アンミン錯イオンにより二酸化マンガ

図4 キュプリオンアンモニア浸出法のフロー

ンを還元破壊し、ニッケル、コバルト、銅が浸出される。還元を受けたマンガンは溶液中の炭酸イオンと反応し、 MnO_3 として固定される。

抽出された有価金属は、還元焙焼アンモニア浸出法と同様の工程により回収される。

3) 塩化焙焼水浸出法 Deep Sea Ventures Inc. が開発した製錬方法であり (Kane and Cardwell, 1974), マンガン団塊中の金属酸化物を塩酸により可溶性の塩化物に変え水で浸出する方法である。図5にフローの概要を示す。

まず、マンガン団塊を塩酸蒸気中で焙焼することにより、ニッケル、銅、コバルト、マンガンおよび鉄の塩化物が生成される。焙焼物は水で冷却されるとともに、 FeCl_3 が加水分解を受け不溶性の Fe_2O_3 となる。浸出は水中で行われ、溶解性のニッケル、コバルト、銅およびマンガンの塩化物が溶出する。

浸出液からキレート剤 LIX65N を用いて銅を抽出する。抽出された銅は銅電解尾液で逆抽出された後、電解採取される。銅回収後の抽残液から、TIOA を用いコバルトを抽出する。抽出されたコバルトは水で逆抽出し、硫化水素で硫化コバルトとした後、コバルト回収工程に送られる。コバルトの回収は、他のプロセスと同様の方法で行われる。

銅およびコバルトを分離した後の抽残液からは、LIX65N を用いてニッケルを抽出する。抽出されたニッケルは、ニッケル電解尾液で逆抽出された後、電解採取される。

ニッケルが分離された後の抽残液に硫化水素を吹き込み、残存

図5 塩化焙焼水浸出法のフロー

図6 高温高压硫酸浸出法のフロー

しているニッケル、銅およびコバルトを硫化物として濾別する。濾液は蒸発濃縮し塩化マンガンを晶析させる。この塩化マンガンを溶融電解し金属マンガンを得る。

4) 高温高压硫酸浸出法 ラテライト鉱の処理法である Moa Bay 法 (矢沢・江口, 1975) を応用したものである。フローの概要は図6に示すとおりである。

マンガン団塊を高温 (245℃) 高压 (35 atm) で 30% 硫酸溶液中で浸出させる。ニッケル、コバルト、銅が選択的に浸出され、鉄、マンガンは残渣中に残る。

抽出液を消石灰により中和した後、LIX64N により銅を抽出する。抽出した銅は電解尾液で逆抽出された後、電解採取される。

抽残液から、LIX64N でニッケルを抽出しコバルトと分離する。抽出されたニッケルは、ニッケル電解尾液で逆抽出された後、電解採取される。

コバルトは、硫化物として加圧浸出し、他のプロセスと同様、水素還元しコバルトを回収する。

5) 熔錬硫化硫酸浸出法 INCO コンソーシアムが開発を進めていた方法 (Sridhar et al., 1976) でインドネシアで行われているラテライト鉱の処理プロセスに類似している。図7にフロー

図7 熔錬硫化硫酸浸出法のフロー

表1 マンガン団塊試料の平均組成 (重量%)

Mn	Fe	Ni	Cu	Co	Zn	Mo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO
28.4	5.07	1.36	1.04	0.18	0.14	0.16	12.2	4.35	2.19

表2 製錬直接指数比較

	還元焙焼 アンモニア 浸出法	キュプリオン アンモニア 浸出法	塩化焙焼 水浸出法	高温高压 硫酸浸出法	熔錬硫化 硫酸浸出法
コスト指数	119	116	129	149	100
収入指数	240	238	239	244	246
差	121	122	110	95	146

表3 5法の特徴

プロセスの概要	RAL	CAL	RHL	HSL	SSL
乾燥	175℃		175℃		175℃
還元	625℃		500℃		900℃
加水分解			200℃		
焙焼					1300℃
硫化					1300℃
浸出	40℃	50℃	40℃	245℃, 35atm	110℃, 10atm
回収率 ニッケル(%)	93	95	92	96	95
コバルト(%)	80	70	92	86	90
銅(%)	93	90	88	97	95
【特徴】					
温度・圧力	×	○	×	×	×
試薬のリサイクル性	○	○	○	×	△
装置の耐食性	○	○	×	×	○
試薬の毒性	○	×	×	○	○
残渣処理	×	×	×	×	○
マンガンの回収	?	?	?	?	○

RAL:還元焙焼アンモニア浸出法 CAL:キュプリオンアンモニア浸出法
 RHL:塩化焙焼水浸出法 HSL:高温高压硫酸浸出法
 SSL:熔錬硫化硫酸浸出法

の概要を示す。

マンガン団塊を還元、硫化することによりマンガン、鉄をスラグへ分離し、ニッケル、コバルト、銅をマットとして回収する。得られたマットはオートクレーブで硫酸により加圧浸出する。浸出後濾過し不溶性残渣を除去する。

濾液からLIX64Nにより銅を抽出する。抽出した銅は電解尾液で逆抽出された後、電解採取される。

抽残渣から、LIX64Nでニッケルを抽出しコバルトと分離する。抽出されたニッケルは、ニッケル電解尾液で逆抽出された後、電解採取される。

コバルトは、硫化物として加圧浸出し、他のプロセスと同様、水素還元しコバルトを回収する。

(2) 選択された製錬方法の比較検討

選択された5法について、同一のマンガン団塊試料を用い、前処理（乾燥・粉碎）、焙焼、浸出、および有用金属の分離・抽出の各実験を実施した。

実験に際しては、太平洋で採取された80kgのマンガン団塊が実験用試料として供された。マンガン団塊試料の平均組成は、表1のとおりである。

その実験結果および文献値から各法のフロー、マテリアルバランス、エネルギーコストを想定し、表2に示すとおり、製錬直接（コスト）指数を、また、回収率から得られる収入指数を試算した。この値の差をとり、5法の優劣判定を行った。マンガンの回収を考慮すると、熔錬硫化硫酸浸出法 > キュプリオンアンモニア浸出法 > 還元焙焼アンモニア浸出法 > 塩化焙焼水浸出法 > 高温高压硫酸浸出法の順で、（収入指数－製錬直接指数）が大きくなった。

この結果ならびに表3に示す各法の長所および短所から5法の

図8 カarbon還元アンモニア法のフロー

図9 亜硫酸アンモニウム浸出法のフロー

優劣をつけてみると、熔錬硫化硫酸浸出法、キュプリオンアンモニア浸出法、還元焙焼アンモニア浸出法の3法が、塩化焙焼水浸出法、高温高压硫酸浸出法に比し、有利であると判断された。

(3) 改良法の提案および従来法との比較検討

上述の研究結果により絞り込まれた3法（熔錬硫化硫酸浸出法、キュプリオンアンモニア浸出法、還元焙焼アンモニア浸出法）の問題点を解決するために、各法の改良法を以下のとおり提案し、従来法との比較検討を行った。

1) 還元焙焼アンモニア浸出法の改良 還元焙焼アンモニア浸出法は、マンガン団塊と還元剤である気体（水素または一酸化炭素）との接触面積を確保するために大きな還元炉が必要となる。また、熱効率やダスト率の問題もある。これらの問題点を解消するため、カーボンとマンガン団塊を混ぜ合わせたペレットにより還元を行う、カーボン還元アンモニア法を提案した。フローの概要は図8に示すとおりである。

試験の結果、同法では効率的な還元が行われるものの、有用金属の浸出率、特にコバルトの浸出率が低下するという問題点が明らかになった。

2) キュプリオンアンモニア浸出法の改良 毒性の高い酸化炭素ガスを使用するキュプリオンアンモニア浸出法の改善案として、亜硫酸を還元剤としてマンガン団塊を浸出する亜硫酸アンモニウム浸出法を取り上げた。フローの概要は図9に示すとおりである。

同法は、有用金属、特にコバルトの浸出率が高い、毒性が低く入手容易な亜硫酸ガスを使用する、浸出残渣への銅の吸着がない等の長所を持つことから、キュプリオンアンモニア浸出法に比べ魅力的な処理法であると判断された。一方、同法の課題としては、多量に発生する硫酸アンモニウムの処理が挙げられた。

3) 熔錬硫化硫酸浸出法の改良 熔錬硫化硫酸浸出法では、硫酸浸出工程でオートクレーブを使用し高温高压で浸出を行う必要があること、また、硫化剤として用いる硫黄の繰り返し使用ができない等の改善点を有している。これらの問題点を解消するた

図 10 熔錬硫化塩素浸出法のフロー

表4 亜硫酸アンモニウム浸出法と熔錬硫化塩素浸出法の収益性の比較

	亜硫酸アンモニア浸出法	焙錬硫化塩素浸出法
取入／日（百万円）		
ニッケル	1 2 9	1 2 9
コバルト	5 1	4 3
銅	3 0	3 0
石膏	3 8	
S i - M n	1 8 5	1 8 5
計	4 3 3	3 8 7
支出／日（百万円）		
資材	1 6 4	6 5
エネルギー	1 9 0	1 7 5
人件費	?	?
計	3 5 4	2 4 0
収入－支出（百万円）	7 9	1 4 7

めに、精製マットを塩素ガスで浸出する熔錬硫化塩素浸出法を提案した。フローの概要は図 10 に示すとおりである。

同法は、有用金属の浸出率が高い、得られた浸出液からの金属の分離が容易である、硫黄の繰返し利用が可能であること等から、熔錬硫化硫酸浸出法に比べ有利な処理法であると判断された。一方、同法の問題点としては、腐食性の高い塩素ガスを使用するので浸出装置には耐食性の材料を使用する必要があること、および銅電解での塩素イオンの悪影響が挙げられた。

(4) 浸出工程の改良と残渣処理の検討

今までの試験結果から、有望プロセスとして絞り込まれた4法（還元焙焼アンモニア浸出法、カーボン還元アンモニア浸出法、亜硫酸アンモニウム浸出法、熔錬硫化塩素浸出法）について、有価金属の浸出率向上を目的とした浸出工程の改良、および浸出残渣からのマンガン等の回収に関する研究を実施した。

この結果、還元焙焼アンモニア浸出法、およびカーボン還元アンモニア浸出法については、有価金属、特にコバルトの浸出率が低いことから、以後の研究の対象から外されることとなった。

(5) 最適工程の確立

絞り込まれた2法（亜硫酸アンモニウム浸出法と熔錬硫化塩素浸出法）について、実際のマンガン団塊を処理し、両者の比較試

表5 マンガン団塊製錬法の評価

製錬法	有価金属 の回収率	試薬価格 の安い	装置の 耐食性	試薬の 毒性	処理条件 圧力温度	エネルギー 消費	残渣処理	総合
熔錬硫化 塩素浸出法	○	○	○ ただし塩 素浸出△	○ (ΔCl_2)	×	△	○	○
熔錬硫化 硫酸浸出法	○	△	○	○	×	△	○	△
亜硫酸 アンモニア浸出法	○	×	○	△	○	○ Mn回収 すれば△	×	△
キョーリオン アンモニア浸出法	△	○	○	×	○	○ Mn回収 すれば△	×	△
還元焙焼 アンモニア浸出法	△	○	○	○	△	○ Mn回収 すれば×	×	△
カーボン還元 アンモニア浸出法	×	○	○	○	△	○ Mn回収 すれば×	×	×
塩化焙焼 水浸出法	○	△	×	△	△	×	×	×
高温高压 硫酸浸出法	○	×	×	○	△	○ Mn回収 すれば△	×	×

表6 マンガン団塊の各製錬方法の比較

プロセス名	工程概略	主要設備	主操業資材	回収製品	回収率	残渣、スラグ
熔錬硫化 塩素浸出法	還元 900℃ 熔錬 1450℃ 酸化 1450℃ 硫化 1100℃ 酸化 1400℃ 浸出 100℃	ロータリーキルン 電気炉 浸出槽	石炭 SiO ₂ CaO O ₂ 硫黄 Cl ₂	Ni,Cu,Co Si-Mn Fe ₂ O ₃	Ni:93% Cu:87% Co:80%	4種のスラグ 熔錬工程スラグ からはSi-Mnを回収
熔錬硫化 硫酸浸出法	還元 900℃ 熔錬 1400℃ ～1450℃ 硫化 1100℃ 酸化 1350℃ 浸出 150℃	ロータリーキルン 電気炉 オートクレーブ	石炭 CaO O ₂ 硫黄 硫酸	Ni,Cu,Co Si-Mn or Fe-Mn	Ni:93% Cu:87% Co:80%	4種のスラグ 熔錬工程スラグ からはSi-Mnを回収
亜硫酸 アンモニア浸出法	浸出 80℃ NH ₃ 100g/l CO ₂ 100g/l SO ₂ 50g/l スラリー 100g/l	浸出槽	アンモニア SO ₂ CO ₂	Ni,Cu,Co Si-Mn	Ni:98% Cu:95% Co:94%	浸出残渣 (Fe:4.5% Mn:25%) Si-Mnとして回収 可能
キューパソン アンモニア浸出法	浸出 50℃ NH ₃ 100g/l CO ₂ 75g/l Cu 35g/l スラリー 30g/l	浸出槽	Co アンモニア CO ₂ CuSO ₄	Ni,Cu,Co Si-Mn	Ni:91% Cu:72% Co:72%	浸出残渣 (Fe:5.6% Mn:30.8%)
塩化焙焼 アンモニア浸出法	還元 625℃ 浸出 40℃ NH ₃ 100g/l CO ₂ 50g/l スラリー 67g/l	ロータリーキルン 浸出槽	H ₂ または CO アンモニア CO ₂	Ni,Cu,Co Si-Mn	Ni:94% Cu:98% Co:74%	浸出残渣 (Fe:5.7% Mn:28.5%) Si-Mnとして回収 可能
カーボン還元 アンモニア浸出法	還元 750℃ ～800℃ 浸出 40℃	ロータリーキルン 浸出槽	石炭 アンモニア CO ₂	Ni,Cu,Co Si-Mn	Ni:99% Cu:98% Co:54%	浸出残渣 (Fe:5.9% Mn:28.4%) Si-Mnとして回収 可能
塩化焙焼 水浸出法	塩化焙焼 450℃ 加水分解 200℃ 浸出 40℃	ロータリーキルン 浸出槽 HCl製造 設備	HCl ブタン	Ni,Cu,Co, Mn	Ni:93% Cu:88% Co:92% Mn:91%	浸出残渣 (Fe:13.1% Mn:2.7%)
高温高压 硫酸浸出法	浸出 245℃ 35atm	オートクレーブ	硫酸	Ni,Cu,Co	Ni:97% Cu:97% Co:86%	浸出残渣 (Fe:7.5% Mn:32.3%)

験を行った。

以下に両者の比較検討結果をまとめる。

1) 収益性の比較 両者の収益性の検討結果を表4に示す。
有価金属の生産については、コバルトの実収率の高い亜硫酸アンモニウム浸出法の方が有利である。また、同法では、副産物として石膏が生産される。以上の要因により、1日当たりの生産額

は、亜硫酸アンモニウム浸出法が425百万円、熔錬硫化塩素浸出法が387百万円となり、前者が38百万円上回る結果となった。

一方、原料代、エネルギーコスト等の支出面では、亜硫酸ガス製造のための原料硫黄代の嵩む亜硫酸アンモニウム浸出法の支出が354百万円/日（人件費を除く）、熔錬硫化塩素浸出法の支出が240百万円/日（人件費を除く）となった。

以上により、熔錬硫化塩素浸出法の方が収益面で優れていると判断された。

2) その他の要因 市場の動向によっては、マンガング合金が市場に出せないことも想定される。その場合、残渣またはスラグは、積立、あるいは廃棄処分となる。

その際、熔錬硫化塩素浸出法で発生するスラグは、体積が比較的小さく、化学的に安定であることから、問題は少ないと思われる。一方、亜硫酸アンモニウム浸出法の浸出残渣は、水分を多く含む泥状であるため、乾燥時の飛散防止対策や残留薬品の管理といった問題が生じる。

また、亜硫酸アンモニウム浸出法では、浸出剤の亜硫酸の確保および副産物の石膏の販売が容易でないという問題がある。

3) 総合判定 以上に述べたとおり、収益面での優位性、および残渣の取り扱いの容易性等から、熔錬硫化塩素浸出法が最適プロセスとして選定された。

表5および表6に本プロジェクトで研究された各マンガング塊処理法の比較を示す。

(6) 熔錬硫化塩素浸出法のフローの完成

熔錬硫化塩素浸出法の技術的課題を解決するため、要素実験を行いプロセスの完成を図った。研究結果は以下のとおりである。

1) 最適精製マット品位の決定 鉄とともにTBPに抽出された塩素は塩酸として回収し、銅の逆抽出に使用するので、マットのCu/Feモル比は3/2とすることが望ましい。

2) マット酸化工程で発生するスラグの繰り返しによる各工程の回収率向上 精製マットを製造する際に発生するスラグはコバルトの品位が高いが、熔錬工程に繰り返すことで回収率の向上につながる。

3) 銅溶媒抽出工程での塩素による逆抽出および塩化浴からの銅電解採取試験 銅を抽出した抽出剤（Kelex100）は、銅濃度5g/l以下の銅電解尾液で逆抽出することができる。

4) 微量成分の挙動確認 マングング塊に含有されるモリブデン、亜鉛、鉛および希土類元素は乾式工程で揮発あるいはスラグへ移行するため、これら元素は精製マットには含まれず、湿式工程での回収は不可能である。

5) 熔錬硫化塩素浸出法の概略 以上の試験によりフローの確立した熔錬硫化塩素浸出法の概略について述べる。

フローは図10に示すように、マンガング塊中の有価金属をマット（硫化物）の形態で濃縮する乾式工程と、得られたマットから塩素ガスを用いて有価金属を浸出しそれぞれの金属を得る湿式工程からなる。

まず、粗砕したマンガング塊を乾燥し付着水分を除去した後、フラックス成分であるCaOとSiO₂を添加し混合する。その後カーボン添加し900℃付近で還元し、続く熔錬工程では1,400℃で加熱しスラグと粗金属に分離する。

スラグはマンガングを含むのでさらに還元熔錬しシリコマンガング

としてマンガングを回収する。

ここで得られる粗金属は鉄、銅、ニッケルおよびコバルトを含有する。この粗金属から鉄の荒取りをするため、SiO₂を加え酸素を吹き込み粗金属中の鉄をSiO₂-2FeOスラグの形で除去する。鉄を除去し有用金属を濃縮した粗金属に硫黄を添加しマット化し、さらに酸素を吹き込んで鉄を除去する。この際発生するスラグにはコバルトが混入するため熔錬工程に戻す。

精製されたマットは粉碎された後、塩素を吹き込みながら浸出し、ニッケル、銅およびコバルトを塩化物の形で浸出する。浸出液には鉄が含まれているので、まずTBPで鉄を抽出する。鉄イオンの抽出は3価の状態では促進されるので、抽出に先立ち浸出液に塩素を吹き込み、鉄イオンを完全に3価まで酸化する。TBPに抽出された鉄は水で逆抽出され、塩化鉄の溶液とした後、高温加水分解で酸化鉄とし、同時に塩酸を回収する。

鉄を除去した液からKelex100で銅を抽出する。抽出された銅は、塩酸を用い逆抽出した後、電解採取される。ここで使用する塩酸は酸化鉄を製造する際副生されるものである。銅を除去した液から、さらにTNOAを用いコバルトを抽出する。水で逆抽出されたコバルトは電解採取される。最後に残ったニッケルを含む液は、NiO₃でpHを調整し、ニッケルを電解採取する。

(7) パイロットプラント概念設計

過年度の試験でフローの確立した熔錬硫化塩素浸出法の概念設計を中心に検討を進めた。20t/日のパイロットプラントの設備仕様、設備配置および建設費の算定を行い、プロセスの実用化に向けてのデータが蓄積された。主な検討結果は以下のとおりである。

1) マングング塊を日量20t処理するパイロットプラントでは、一日当たりニッケル262kg、銅189kg、コバルト32.5kg、シリコマンガング3.83tを回収できる。

2) 20t/日処理のパイロットプラントの建設費は、約47億円となる。

4. 今後の課題

先に述べたように、本プロジェクトではマンガング塊の処理法の開発を目的として、平成元年度～7年度まで7か年にわたり試験研究を実施した。

本プロジェクトで実施した種々の試験および検討を通じて熔錬硫化塩素浸出法は、プロセスとして一応確立されるに至った。また、本プロセスが経済的に成立するための条件も明らかになった。

今後、マンガング塊製錬の商業化を目指すためには、ベンチスケール、パイロットプラントによる連続試験を行い、化学工学的なデータを蓄積してプロセスとしてさらに完成度を上げる必要がある。

引用文献

- Agrwal, J. C. et al. (1974): U. S. Patent 3,788,841
- Black, J. R. H. (1982): Marine Mining Conf. Proc. p. 93-107
- Charles, C. et al. (1990): Materials and Society, Vol. 14, No. 3/4, p. 299-326
- Haynes, B. W. et al. (1982): Marine Mining Conf. Proc. p. 116-140
- Kane, W. S. and Cardwell, P. H. (1974): U. S. Patent 3,832,165
- Kohga, T. et al. (1995): JOM, Vol. 47, No. 12 (1995), p. 40-43
- 甲賀哲義 (1996): エネルギー・資源, Vol. 17, No. 1, p. 64-72
- Sridhar, R. et al. (1976): J. Metals, 28 (1976), 32