



# ニッケル製錬の現状と今後の動向

戸沢 一光\*

Recent Trend of Nickel Extractive Metallurgy

Kazuteru TOZAWA

**Key words :** nickel ; extractive metallurgy ; pyrometallurgy ; hydrometallurgy ; smelting ; leaching ; refining ; carbonyl ; solvent extraction.

## 1. はじめに

ニッケルの製錬は、Boldtの著書<sup>1)</sup>、Canterfordの集録<sup>2)</sup>によくまとめられ、また1979年には、SME-AIME主催でラテライト処理の国際シンポジウム<sup>3)</sup>が、1985年には日本鉱業会主催でラテライトの国際セミナー<sup>4)</sup>が、1988年にはTMS-AIME主催でニッケル、コバルト製錬に関する国際シンポジウム<sup>5)</sup>が開催され、各報告はProceedingsとして出版されている。

Simons<sup>6)</sup>はニッケル製錬の歴史的発展過程について述べ、戦後、ステンレス鋼が原子炉に多用されるようになり、コバルトを積極的に副産物として回収する製錬法が検討され、また石油危機に遭遇し、エネルギー・コストの急激な上昇も克服して今日に至っていると記している。本報では金属ニッケルを得る製錬法の現状と今後の動向について述べることとする。

## 2. ニッケルの生産と価格の変動

最近5年間の世界のニッケル生産を表1<sup>7)</sup>に示す。また世界の代表的なニッケル製錬所を表2<sup>8)</sup>に示す。金属ニッケルの代表的生産国は、ソ連、カナダ、日本である。1986年に生産が減少するが、それ以後は順調に伸びている。

1975年までは、金属ニッケルの価格は圧倒的生産量を誇るカナダのINCO社によって決められていたが、世界の各製錬会社がニッケル製錬に参入し、1976年にはINCO社の生産量は世界のニッケル生産量の35%に落ち込み、1977年からは市場の需要により価格が決定され、2ドル/ポンド台で始まった。1986年には1.76ドル/ポンドとなり、ニッケル製錬は苦境に立たされたが、1987年後半にはステンレス需要の増大などにより3ドル/ポンドに回復し、製錬所のストライキなどが相次いだ1988年3月末には史上最高の10.84ド

表1 ニッケル生産 (単位: 1000t)

| 暦年<br>国名 | 1985  | 1986  | 1987  | 1988  | 1989  | 1990  |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| フィンランド   | 15.7  | 17.8  | 15.4  | 15.7  | 13.4  | 16.9  |
| フランス     | 7.0   | 9.3   | 6.7   | 9.0   | 8.3   | 10.8  |
| ギリシャ     | 15.9  | 10.3  | 9.2   | 13.1  | 13.9  | 16.1  |
| ノルウェー    | 37.5  | 38.3  | 44.5  | 52.5  | 54.9  | 57.8  |
| 英国       | 17.8  | 30.9  | 29.5  | 28.7  | 26.1  | 26.8  |
| 南アフリカ    | 24.0  | 25.4  | 27.0  | 27.2  | 27.2  | 30.0  |
| ジンバブエ    | 11.5  | 16.4  | 16.7  | 18.3  | 16.3  | 15.9  |
| インドネシア   | 4.8   | 4.5   | 1.7   | 4.9   | 5.0   | 5.0   |
| 日本       | 95.2  | 92.8  | 91.6  | 100.6 | 105.8 | 101.6 |
| フィリピン    | 14.8  | 2.6   |       |       |       |       |
| 韓国       |       |       |       |       | 5.0   | 7.6   |
| 台湾       | 2.1   | 8.5   | 8.2   | 10.5  | 10.0  | 9.7   |
| カナダ      | 108.0 | 111.3 | 131.5 | 136.6 | 138.5 | 126.8 |
| 米国       | 33.0  | 1.5   |       |       | 0.3   | 3.7   |
| ブラジル     | 13.2  | 13.5  | 13.4  | 13.1  | 13.7  | 13.4  |
| コロンビア    | 11.4  | 19.0  | 19.3  | 16.9  | 16.0  | 18.4  |
| ドミニカ     | 25.4  | 21.8  | 32.5  | 29.3  | 29.8  | 33.7  |
| オーストラリア  | 40.8  | 42.1  | 45.2  | 37.4  | 41.0  | 37.3  |
| ニューカレドニア | 36.1  | 33.0  | 29.5  | 37.4  | 36.3  | 32.3  |
| 自由世界計    | 517.0 | 515.1 | 534.5 | 571.2 | 572.8 | 570.1 |
| ソ連       | 198.0 | 195.0 | 210.0 | 215.0 | 225.0 |       |
| 中国       | 24.6  | 28.0  | 29.0  | 30.0  | 26.3  |       |
| キューバ     | 16.1  | 16.9  | 17.4  | 25.0  | 26.5  |       |
| その他      | 11.0  | 11.2  | 11.0  | 11.8  | 11.2  |       |
| 世界合計     | 766.7 | 760.6 | 798.6 | 847.1 | 861.8 |       |

ル/ポンドとなった。しかし1988年9月には5ドル台となったが、1989年後半からはステンレスの需要の低迷、1991年には、ソ連からの多量のニッケル地金の売り込みもあって大きく価格が低落し、以後、3.5ドル/ポンドで推移している。INCO社は2.65ドル/ポンドが損益分岐点としているという<sup>9)</sup>。

## 3. ニッケル資源

ニッケルは地殻に0.01-0.02%存在すると推定され、鉱石は硫化鉱と酸化鉱に大別されるが、世界のニッケル資源の

平成4年9月7日受付 平成4年12月8日受理 (Received on Sep. 7, 1992; Accepted on Dec. 8, 1992) (依頼解説)

\* 青森職業能力開発短期大学校校長 (Aomori Polytechnic College, Iizume Goshogawara 037)

表2 世界のニッケル製錬会社 (1983年)

| 国名       | 会社名                                                     | 製錬所               | 生産物                     |
|----------|---------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| フィンランド   | Outokumpu Oy                                            | Harjavalta        | Ni metal                |
| フランス     | Societe Metallurgique le Nickel (SLM)                   |                   | Ni metal, oxide         |
| ギリシャ     | LARCO-Societe Miniere et Metallurgique de Larymna S. A. |                   | Fe-Ni                   |
| ノルウェー    | Falconbridge Nikkelverk A. S.                           | Kristiansand      | Ni metal                |
| 英国       | INCO, Ltd.                                              |                   | Ni metal, Ni-Co salts   |
| 南アフリカ    | Rustenburg Platinum Mines, Ltd.                         |                   | Ni metal                |
|          | Impala Platinum Mines, Ltd.                             |                   | Ni metal                |
|          | Matte Smelters Pty., Ltd.                               |                   | Ni matte                |
| ボツワナ     | Botswana Concession, Ltd. (BCL)                         | Botswana          | Ni-Cu-Co matte          |
| インドネシア   | P. T. International Nickel Indonesia                    | Soroako           | Ni-matte                |
|          | P. T. Aneka Tambang                                     | Pomaloo           | Fe-Ni                   |
| 日本       | Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.                         | Niihama           | Ni metal, Fe-Ni         |
|          | Nippon Yakin Kogyo Co., Ltd.                            |                   | Fe-Ni                   |
|          | * Nippon Mining Co., Ltd.                               | Hitachi           | Fe-Ni, Ni metal         |
|          | Pacific Metals Co., Ltd.                                | Hachinohe         | Fe-Ni                   |
|          | Nippon Nickel Co.                                       |                   | Ni-oxide                |
|          | Tokyo Nickel Co.                                        |                   | Ni-oxide                |
| フィリピン    | * Marinduque Mining Corp.                               |                   | Ni Briquets & powder    |
| カナダ      | INCO, Ltd.                                              | Copper Cliff      | Ni metal, powder, oxide |
|          | Falconbridge, Ltd.                                      | Thompson          | Ni metal                |
|          | Sherritt Gordon Mines, Ltd.                             | Falconbridge      | Ni-Cu matte             |
| 米国       | * Hanna Mining Co.                                      | Fort Saskatchewan | Ni-metal powder         |
|          | * AMAX Nickel Division, AMAX Inc.                       |                   | Fe-Ni                   |
| ブラジル     | Morro do Niquel                                         |                   | Ni briquets & powder    |
|          | Companhia Tocantins                                     |                   | Fe-Ni                   |
|          | Codemin                                                 |                   | Ni metal                |
| コロンビア    | Cerro Matoso S. A. Colombia                             | Montelibano       | Fe-Ni                   |
| ドミニカ     | Falconbridge Dominicana C. Por A                        | Santo Domingo     | Fe-Ni                   |
| オーストラリア  | Western Mining Corp., Ltd.                              | Kalgoorlie        | Ni metal & matte        |
|          | Queensland Nickel Pty.                                  |                   | Ni-oxide                |
|          | Western Selcast Pty., Ltd.                              |                   | Ni-matte                |
|          | Mt. Isa Mines, Ltd.                                     |                   | Ni-matte                |
| ニューカレドニア | Societe Metallurgique le Nickel (SLN)                   |                   | Fe-Ni, matte            |

\*) 現在(1992)操業していない。

分布状況を示すと、図1<sup>10)</sup>となる。

硫化鉱の大部分は、カナダの Sudbury に代表される含ニッケル磁硫鉄鉱床から得られる。1958年に発見され、1965年から採掘が始まった中国甘肅省金川の大規模なニッケル鉱床もこれと同じ磁硫鉄鉱床である。構成鉱物は Pentlan-

dite ((NiFe)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>), Millerite (NiS), Pyrrhotite (Fe<sub>1-x</sub>S), Arsenopyrite (FeAsS), Pyrite (FeS<sub>2</sub>), Chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) などである。粗鉱品位は Ni 0.2-4% であり、Cu も同程度含まれるが、選鉱によって銅精鉱とニッケル精鉱に濃縮分離できる。

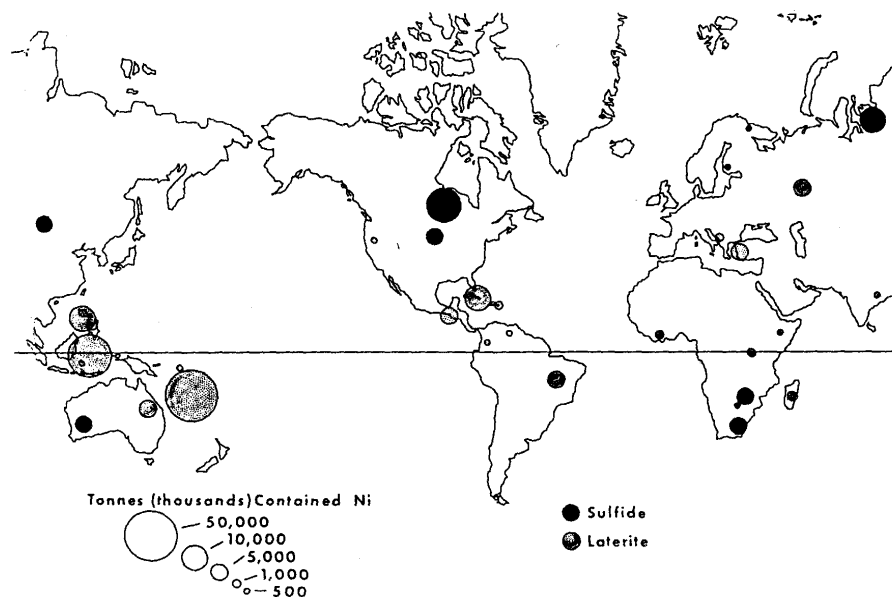


図1 世界のニッケル資源分布状況

表3 ニッケル鉱石の分析例 (%)

| 鉱石   | Ni      | Cu      | Co       | Fe    | S     | SiO <sub>2</sub> | MgO   | CaO | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 水分    |
|------|---------|---------|----------|-------|-------|------------------|-------|-----|--------------------------------|-------|
| 硫化鉱  | 1.04    | 0.34    | 0.15     | 17.15 | 7.72  | 38.65            | 13.54 | 3.4 | 3.7                            | —     |
| 硫化精鉱 | 3-11    | 0.4-5.5 | 0.15-0.3 | 25-44 | 20-32 | 9-21             | 4.5   | —   | —                              | 9-15  |
| 酸化鉱  |         |         |          |       |       |                  |       |     |                                |       |
| 高MgO | 1.6-2.9 | —       | 0.05-0.1 | 13-20 | <0.3  | 33-45            | 15-28 | 1-2 | 1-2                            | 20-30 |
| 低MgO | 1.35    | 0.02    | 0.15     | 47.5  | —     | 3.7              | 1.7   | —   | —                              | 12.5  |

酸化鉱はニッケル・ラテライト鉱床から得られ、鉄が高く、MgOの低い Limonite を主体とする鉱石 (Ni 2%, Fe 40%以上, MgO 2%) と、鉄が比較的低く、MgOの高い Serpentine ((Mg, Fe, Ni)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>), Garnierite ((Ni, Mg)<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>, 珪苦土鉱) からなる鉱石 (Ni 2%前後, Fe 10-15%, MgO 20-30%) がある。

ニッケル製錬の原料となるニッケル硫化精鉱、酸化鉱の組成範囲を表3に示す。この他に海底に多量に存在するといわれるマンガン・ノジュールなども将来の資源となることが考えられるが、まだ遠い先のことである。

## 4. ニッケル製錬の概要

ニッケル資源には、前述のように硫化鉱と酸化鉱があり、その製錬法は多様である。Diaz ら<sup>11)</sup>はニッケルの乾式製錬について、Kerfoot, Weir<sup>12)</sup>はニッケルの湿式製錬についてまとめている。本稿では、硫化鉱の製錬、酸化鉱の製錬としてまとめることとした。

石油危機後のエネルギー・コストの上昇から、硫化鉱は選鉱によってニッケルと銅を分離濃縮した後、マット溶錬によって大部分の鉄を酸化除去して鉄含有量の低い精製マットとし、この精製マットを湿式処理してニッケルとコバルトを分離・回収するのが常道となった。

酸化鉱は選鉱のような物理的手段による濃縮は不可能であり、直接製錬する以外に道はなく、還元溶錬によってフェロ・ニッケルを作るのが、最も普通の方法である。しかし金属ニッケルを得る場合には、鉱石の組成によって色々なプロセスがあり、還元溶錬するときに硫黄源 (CaSO<sub>4</sub>, NaSO<sub>4</sub>, S など) を加えてマットを作り、硫化鉱からのマ

ットと同じ湿式処理をする、あるいは還元焙焼によって鉱石中のニッケルを優先還元した後、金属ニッケルをアンモニアで溶解する、あるいは酸化鉱を直接酸浸出して、浸出液からニッケルを硫化物として沈澱分離した後、金属ニッケルを得るなどの方法がある<sup>13)</sup>。以上の製錬法をまとめると、図2となる。次に主要なプロセスについて簡単に説明する。

## 5. 硫化鉱の製錬

### 5.1 浮選

硫化ニッケル鉱の代表的な鉱物は Pentlandite, Millerite であるが、これは磁硫鉄鉱と共生し、その上黄銅鉱などの銅鉱物も随伴する。これらの鉱物を分離するためには、粗砕、摩鉱した後、ザンセート系の捕収剤、パイン油などの起泡剤、ソーダ灰、珪酸ソーダ、デキストリンなどの抑制剤、硫酸、硫酸銅、石灰などの条件剤を用いる浮選に、磁選を併用する。最初に関ニッケル・銅精鉱を浮鉱として回収し、この浮鉱は再度浮選により銅精鉱、ニッケル精鉱とする。尾鉱の磁硫鉄鉱は再摩鉱した後、磁選により磁性部と非磁性部とに分け、非磁性部からは浮選によって含ニッケル磁硫鉄鉱を回収し、ニッケル含有量の低い磁硫鉄鉱は棄却する。各精鉱の代表的な分析例を表4に示す<sup>14)</sup>。

### 5.2 マット溶錬

硫化鉱を製錬するとき、あるいは酸化鉱中のニッケルを硫黄源を加えて硫化物融体 (マット) として濃縮するマット溶錬は、基本的には銅製錬のマット溶錬と同じであり、1200-1350°C においては FeS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S の順で酸化され易いことを利用する。ニッケルの硫化物は高温では Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> が安定な硫化物である。表3に示したように、ニッケル硫

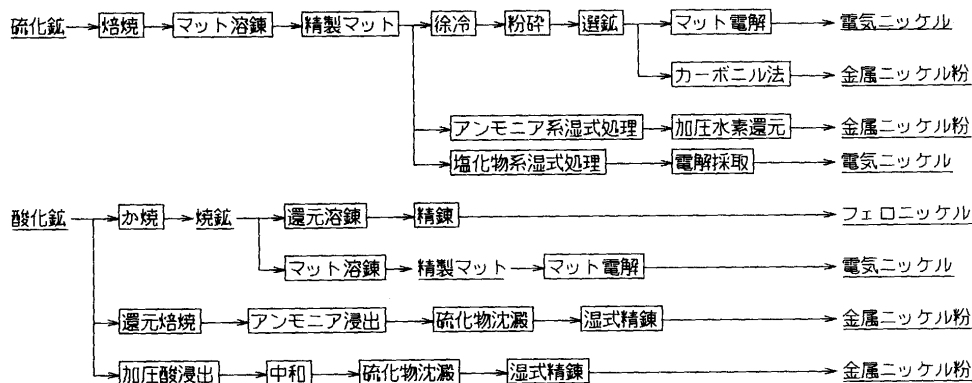


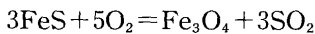
図2 ニッケル製錬法の概略

表4 硫化鉱浮選工程からの産出物の分析例

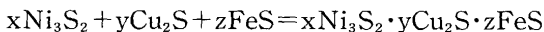
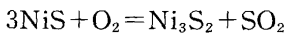
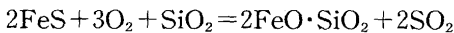
| 精鉱      | Cu(%) | Ni(%) | 磁硫鉄鉱(%) |
|---------|-------|-------|---------|
| Ni-Cu精鉱 | 10.6  | 10.2  | 23      |
| Ni精鉱    | 2.5   | 9.5   | 50      |
| Cu精鉱    | 29.0  | 1.2   | 8       |
| 磁硫鉄精鉱   | 0.11  | 1.1   | 90      |
| 棄却磁硫精鉱  | 0.05  | 0.6   | 66      |
| 尾鉱      | 0.25  | 0.5   | 13      |

化精鉱にはニッケルの他に Cu, Fe を含み、これらの硫化物もマットに入るの、これを除去しなければならない。ニッケル精鉱は乾燥後、直接自溶炉で酸化溶錬するか、流動焙焼炉により600-700℃で酸化焙焼して精鉱中の硫黄の一部(50-60%)をSO<sub>2</sub>として除き、得られた焼鉱を反射炉または電気炉でFeSのみを酸化する。酸化により生じたFeOは溶剤として装入したSiO<sub>2</sub>と結合させてスラグとし、またSはSO<sub>2</sub>となり、それぞれスラグ相、ガス相として分離する。酸化されないNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>とCu<sub>2</sub>Sはマットとして濃縮する。

(焙焼)



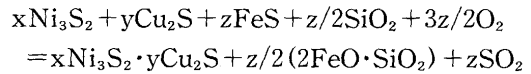
(マット溶錬)



ここで得られたマットは、まだ少量の鉄を含んでいるので、転炉でさらに酸化し、ほぼ完全に鉄を除去し、精製マット

とする。

(転炉溶錬)



ニッケル硫化物は銅硫化物よりも酸化し易いから、銅製錬のように酸化溶錬によって金属ニッケルを得ることも、ニッケルと銅を分離することも難しい。マット溶錬の化学は、矢沢<sup>15)</sup>、Kellogg<sup>16)</sup>によって論じられている。

INCO 社は Copper Cliff において多段式焙焼炉と流動焙焼炉を用いて焙焼した後、反射炉で<sup>17)</sup>(図3)、Falconbridge 社は Sudbury において流動焙焼した後、電気炉で<sup>18)</sup>、オーストラリアの Kalgoorlie<sup>19)</sup>、ボツワナの BCL (Botswana Concessions Limited) 社<sup>20)</sup>、中国の金川では、乾燥したニッケル精鉱を自溶炉で、マット溶錬している。得られたマットは更に転炉で酸化溶錬し、精製マットとする。

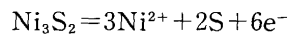
### 5・3 精製マットからの金属ニッケルの製造

得られた精製マットから金属ニッケルを得るには、各社それぞれ異なる方法で行っている。

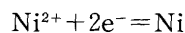
(1) INCO法<sup>21)</sup>

INCO 社では、ニッケル・マットを徐冷すると、Cu<sub>2</sub>S と Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> と Ni-Cu 合金 (Ni/Cu=80/20) に分離することを利用し、徐冷後、粉碎、摩鉱し、磁選と浮選を組み合わせる銅精鉱とニッケル精鉱 (Cu 1%以下、尾鉱) に分離する徐冷・選鉱法を開発した。その系統図は図3に示す。転炉からの精製マットを鑄型に鑄造し、3日間徐冷し、粉碎、摩鉱 (+325mesh) した後、磁選により Ni-Cu 合金を分離し、ついで磁選と浮選を繰り返す。銅精鉱とニッケル精鉱に分離する。最初に分離した Ni-Cu 合金は後述するカーボニル法による粉状、粒状ニッケル製造の原料とする。ニッケル精鉱は、溶融、鑄造し、徐冷後、硫化物陽極とする。この硫化物陽極は陽極室に入れ、ニッケルを溶出させ、得られた陽極液は浄液 (銅、コバルト、鉄の除去) した後、陰極液として陰極室に送り、種板の純ニッケル板の上にニッケルを電着させ、電気ニッケルを得る。この際陰極室液面は陽極室液面より高くし、陽極液の陰極室への侵入を防ぐ。

陽極反応：(硫化物陽極)



陰極反応：(純ニッケル陰極)



(2) Falconbridge 法<sup>22)23)</sup>

Falconbridge 社では、カナダの Sudbury で作った精製マットをノルウェーの Kristiansand に送り、1981年から全く新しい塩素法を採用して金属ニッケルを製造している。その系統図を図4に示す。Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>S、Ni-Cu 合金 (Ni/Cu=7/3) からなる精製マットを摩鉱 (-80mesh100%) し、電解採取で回収される塩素ガスを吹き込みながら温度を沸

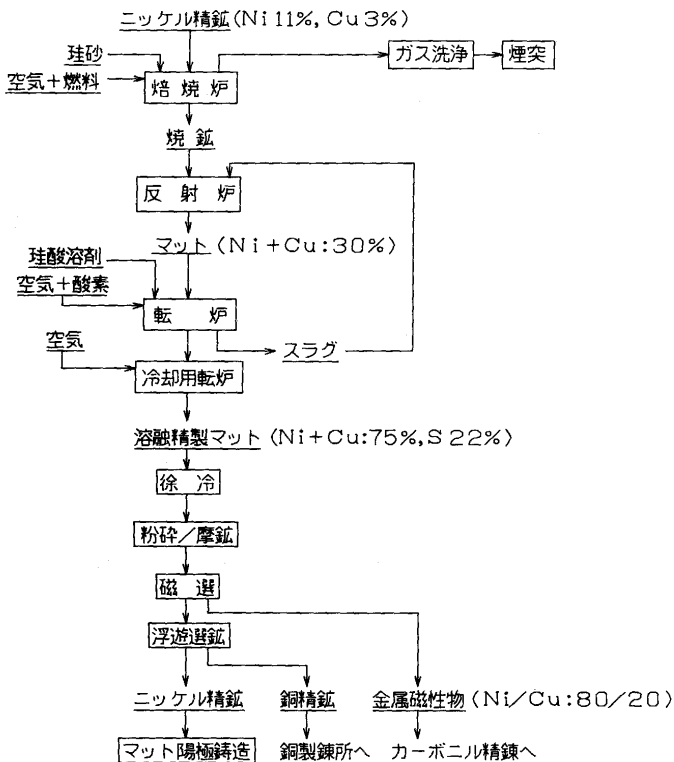


図3 INCO 社 Copper Cliff 製錬所の反射炉溶錬系統図



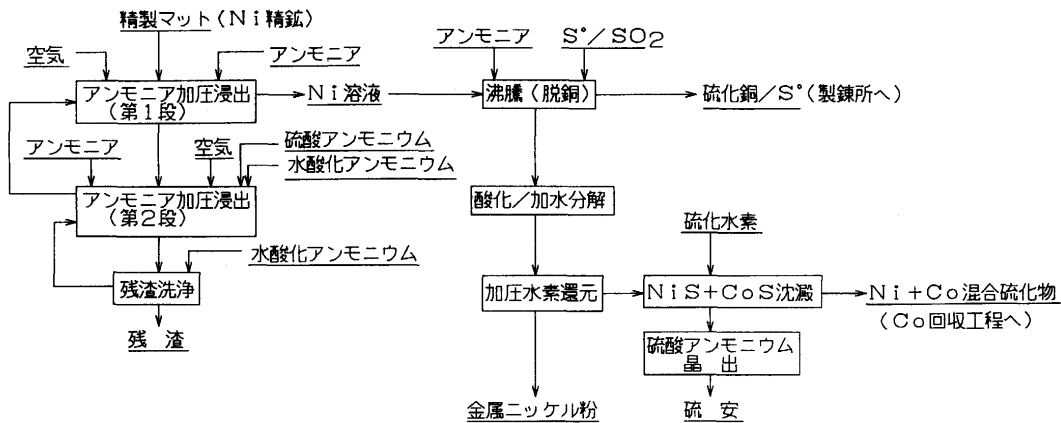


図5 Sherritt法による精製マットの処理系統図

ンタカーレント方式で3段浸出を行う。

3段浸出からの浸出残渣はさらにオートクレーブで浸出し、NiSを完全に溶解し、浸出残渣は銅製錬に送る。

1段浸出槽からの浸出液は固液分離後、Ni(OH)<sub>2</sub>のスラリーを電解酸化して作ったNi(OH)<sub>3</sub>を加えてコバルトを酸化し、Co(OH)<sub>3</sub>として沈澱除去する。濾液には硼酸、硫酸ソーダを加えてpH4.5に調節した後、陰極液(Ni 170g/L)として陰極室(pH3.0-3.5)に送られ、純鉛シートが陽極、金属ニッケル種板が陰極とし、陰極液面は陽極液面より10-20mm高くして電解採取により金属ニッケルを得る(電流効率91-96%)。

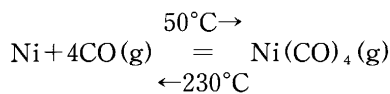
#### (5) 加圧酸浸出法<sup>28)29)</sup>

南アフリカのRustenburg Refiners社、Impala Platinum社、Western Platinum社では、粉碎、摩鉱したマット(Ni 45-48%, Co 1.2%, Cu 25%, Fe 1.0%, S 22.4%, Pt-group 40-50 ounces per ton)を加圧空気下で硫酸により浸出する。これはマット中にかなり含まれている白金族元素を浸出残渣の中に濃縮する必要があるからである。この酸浸出によって白金族元素含有量はマットでは1%以下であったものが、浸出残渣では20%までに濃縮する。オートクレーブからのスラリーは固液分離し、濾液は脱銅した後、ニッケル回収工程に、フィルター・ケーキに残っているニッケル、銅を溶出させた後、白金族元素回収工程に送る。脱銅後、含ニッケル溶液にはアンモニアを加え、酸素加圧下で150°Cで鉄、鉛をジャロサイト化合物として沈澱除去し、固液分離後の濾液にアンモニアを加え、ニッケルをアンミン錯イオンとし、水素加圧還元により金属ニッケル粉を得る。

Rustenburg Refiners社では、第1段オートクレーブからの浸出液を浄液後、電解採取により金属ニッケルを、Western Platinum社では、第1段オートクレーブの浸出液からNiSO<sub>4</sub>結晶を得ている。

#### (6) カーボニル法<sup>30)31)</sup>

この方法は、ニッケルが一酸化炭素と反応してできるニッケル・カーボニル(Ni(CO)<sub>4</sub>)は比較的低温で生成、分解する性質があることを利用する。



金属ニッケルを選択的にNi(CO)<sub>4</sub>としてガス相に分離した後、加熱して分解し、種として加えたニッケル粒の表面にニッケルを析出させて純ニッケルを得る。

INCO社では、加圧COガスによりNi(CO)<sub>4</sub>の生成速度を早める方法を開発し、前述の精製マットの徐冷・選鉱法で得られるNi-Cu合金を対象とし、カナダのCopper Cliffで操業している。

Ni-Cu合金(Ni 65%, Cu 15%, S 10%)をKaldo転炉に似ている回転上吹転炉(TBRC)により1500°Cで溶融、酸化して硫黄を完全に除去し、ついで石油コークスを加えて溶体中の酸素を除去した後、水碎し、乾燥後、粒径1cm以下のものをカーボニル法の原料としている。円筒回転式カーボニル反応器の中では、180°Cで70kg/cm<sup>2</sup>の高圧COガスと反応させ、鉄とニッケルをカーボニルとし、循環するCOガスと一緒に反応器から出てきたNi(CO)<sub>4</sub>、Fe(CO)<sub>5</sub>は冷却して液状とした後、沸点の差(大気圧下ではNi(CO)<sub>4</sub>: 43°C, Fe(CO)<sub>5</sub>: 102.8°C)を利用した分別蒸留により鉄を除去し、得られた精製Ni(CO)<sub>4</sub>ガスを240-270°Cに加熱したニッケル・ペレットの上に通すと、分解してペレット表面に金属ニッケルが析出する。種ニッケル無しで、300°Cで分解すると、ニッケル粉が得られる。蒸留器の下部からはフェロ・ニッケル(Fe 70%, Ni 30%)が出てくる。

#### (7) MCLE法

住友金属鉱山(株)新居浜製錬所では1970年からマット電解を行ってきたが、後述するニッケル・コバルト混合硫化物の湿式処理で取得した製錬技術を基に、塩素系による精製マットの湿式処理法を確立し、MCLE法(Matte Chlorine Leach Electrowinning Process)と命名した<sup>32)</sup>。1989年よりマット電解の一部をこの湿式法で処理しており、1993年には全ての精製マットを湿式処理するという<sup>33)</sup>。その系統図を図6に示す。第1段浸出はCuCl<sub>2</sub>による酸化浸出であり、ニッケルを溶かし、銅を金属銅、硫化銅として沈澱・

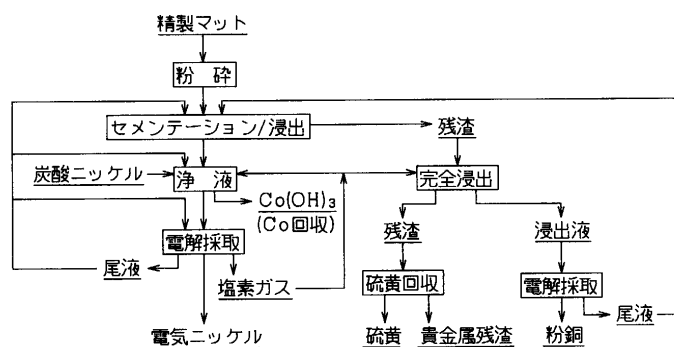


図6 住友金属鉱山(株)のMCLE法による精製マツト処理系統図

除去する。浸出液は浄液（コバルト，鉄除去）後，ニッケル電解採取に送られる。残渣は第2段浸出に送り，塩素ガスを吹き込み，残ったニッケルと沈澱銅を完全に溶解し，得られた浸出液は，大部分の銅を電解採取により粉銅として回収した後，第1段浸出に返す。

## 6. 酸化鉱の製錬

### 6・1 乾式製錬

#### (1) フェロ・ニッケルの製造<sup>34)</sup>

酸化鉱は硫化鉱のように選鉱によって濃縮することができないので，そのまま原料として使用することになり，Ni 約2%の鉱石をロータリ・キルンで乾燥，還元焙焼した後，電気炉でコークス，溶剤を加えて還元溶錬し，フェロ・ニッケルを製造するのが最も一般的な方法である。

#### (2) マツト溶錬

現在，Le Nickel社はニュー・カレドニアでNi 2.5-2.9%の鉱石を乾燥した後，石膏を硫黄源，コークスを還元剤として加え，電気炉で溶錬してマツトを作り，更に転炉によってNi 78%の精製マツトを製造している。

INCO社はインドネシアのセレベス島Soroakoでは，フェロ・ニッケルを製造すると，スラグの $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ の比が高くなり，低融点のスラグができ，炉の耐火材を侵食するため，マツト溶錬をしている<sup>35)</sup>。 $\text{SiO}_2/\text{MgO}$ の比が1.9までの鉱石をロータリ・キルンで乾燥と還元を行い，キルンから出た熱い焼鉱に元素状硫黄を加え，電気炉で溶錬し，Ni 32%のマツトを作り，転炉でNi 78%の精製マツトとし，日本で金属ニッケルとしている。精製マツトの処理は硫化鉱の場合と同じである。

### 6・2 湿式製錬

Ni 2%以下の酸化鉱を処理する場合は，エネルギー・コストの上から湿式製錬が経済的に有利のようである。現在稼働している酸化鉱対象の湿式製錬法は，還元焙焼によってニッケルを優先還元し，得られた金属ニッケルを炭酸アンモニウム溶液で浸出するCaron法と，酸を消費するマグネシウムの含有量が少ない酸化鉱を直接硫酸で加圧浸出するMoa Bay法の二つがある。

#### (1) Caron法

還元焙焼－炭酸アンモニウム浸出法は1924年Caronによって開発され<sup>36)</sup>，キューバのNicaroに始めて建設，操業された<sup>37)</sup>ので，Nicaro法とも言われる。オーストラリアのQueensland社のGreenvaleで行っている系統図を図7に示す<sup>38)39)</sup>。ロータリ・ドライヤーで乾燥した鉱石を多段焙焼炉に送り，石油を燃焼して作った $\text{CO} + \text{H}_2$ 混合ガス( $\text{CO}$  10%，

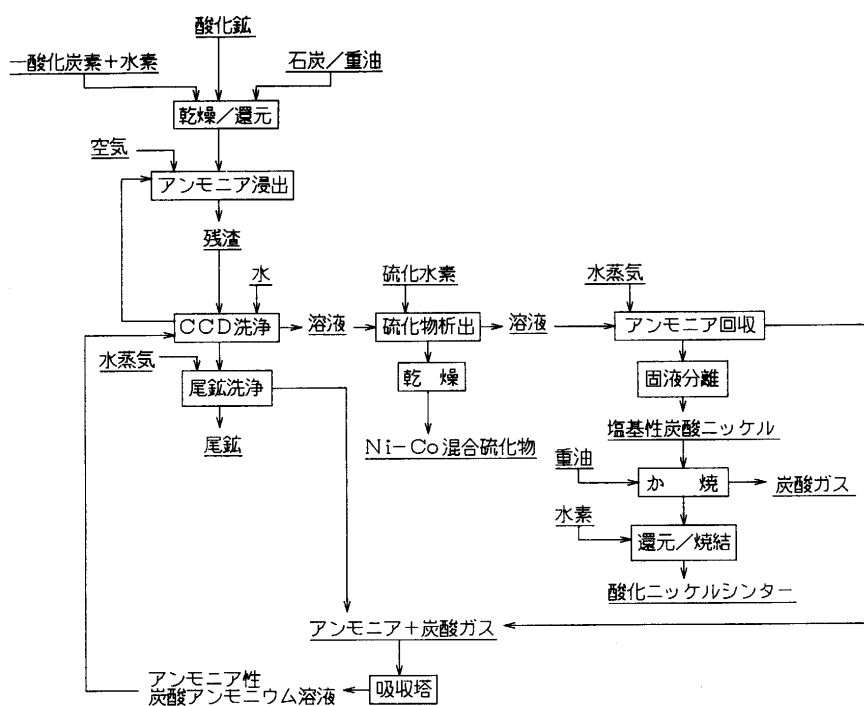


図7 オーストラリア Greenvale 製錬所における酸化鉱製錬系統図 (Caron 法)

H<sub>2</sub> 10%) の雰囲気中で還元焙焼 (650°C) すると、ニッケルとコバルトは金属に優先還元され、鉄は不溶の酸化物あるいは珪酸塩となる。還元焙焼からの焼鉱はアンモニア性炭酸アンモニウム溶液に投入して冷却し、空気を吹き込みながら浸出し、浸出槽とシックナーをカウンタークレント方式に組合せ、浸出と固液分離を行う。ニッケル、コバルトが溶解しているシックナーのオーバー・フローには硫化アンモニウムを加え、コバルトの全部とニッケルの10%を硫化物として沈澱させ、硫化物沈澱を除去したコバルトを含まない溶液からは、水蒸気加熱によりアンモニアを除去し、塩基性炭酸ニッケルを沈澱させる。硫化物沈澱はコバルトの原料とする。アンダー・フローは全て水蒸気で洗浄し、付着しているアンモニアを回収し、再利用する。塩基性炭酸ニッケルは煅焼すると Ni 77% となり、水素還元により Ni 85, 88, 90% の酸化ニッケルとし、市販する。またこの塩基性炭酸ニッケルを溶解し、加圧水素還元あるいは電解採取により金属ニッケルも得る。

## (2) Moa Bay 法<sup>40)</sup>

酸を無駄に消費するマグネシウム含有量が低い酸化鉱の場合には、硫酸による加圧浸出により酸化鉱中のニッケルを浸出できる。この方式による湿式製錬プラントはキューバの Moa Bay に1959年建設された。その系統図を図8に示す。

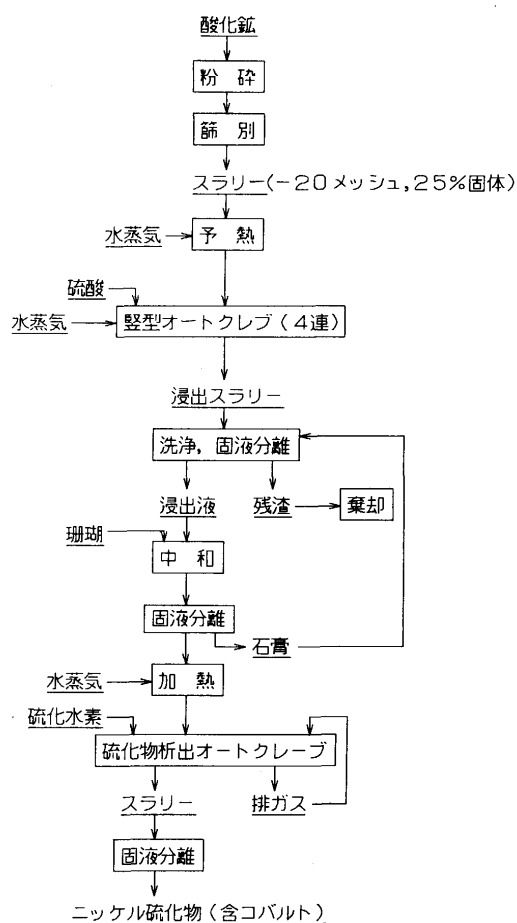
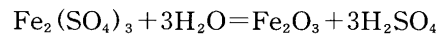


図8 Moa Bay 法系統図

す。25-30%固体のスラリーは70-80°Cに余熱した後、水蒸気を下から吹き込むことにより加熱と攪拌を兼ねる4連の縦型オートクレブに装入し、250°Cで1-2時間浸出する。硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/鉱石=0.2-0.25)は第1段のオートクレブに加える。鉱石中の鉄も一度は溶解するが、250°Cでは加水分解してFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として沈澱し、浸出液にはほとんど入らない。



この酸は酸化鉱または珊瑚(炭酸カルシウム)を加えて中和し、固液分離した後、沈澱用オートクレブに送り、5kg/cm<sup>2</sup>の硫化水素雰囲気中でニッケル、コバルトを硫化物沈澱して回収する。

## 7. ニッケル・コバルト混合澱物からのコバルト回収

コバルトは中央アフリカのザイール、ザンビアのように銅鉱石に随伴する例もあるが、化学的性質が類似しているニッケルとは常に共存し、ニッケル製錬の副産物としても回収される。磁性材料としてのコバルト需要の増大もあり、ニッケル製錬におけるコバルトの分離・回収は重要なプロセスとなっている。最近、新しい有機溶媒の開発によって溶媒抽出がこの分離技術の発展に大きく寄与し、前述のFalconbridge社Kristiansandの精製マットの湿式処理<sup>21)</sup>に取り入れられている。現在、ニッケル製錬においてコバルトが濃縮し、コバルト回収の対象となるものは、精製マットを湿式処理した場合、あるいは酸化鉱の湿式製錬の場合に得られるニッケルとコバルトの混合硫化物や混合炭酸塩の沈澱である。

### 7・1 混合硫化澱物からのコバルトの回収

#### (1) Sherritt 法<sup>41)</sup>

この系統図は図9に示す。ニッケルとコバルトの混合硫化物沈澱を150°Cで加圧空気(12kg/cm<sup>2</sup>)の下で硫酸溶液で浸出する。浸出液をアンモニアで中和し(pH 2.5)、鉄を沈澱除去した後、脱鉄溶液にアンモニアを加えてニッケル、コバルトをアンミン錯イオンとし、加圧空気ではコバルトを3価に酸化して安定なCo(III)のアンミン錯イオンとする。この溶液に硫酸を加え、ニッケルをpH 2-3で硫酸アンモニウム複塩(NiSO<sub>4</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O)として沈澱させ、溶液中のCo/Ni比を3000/1とする。この複塩はニッケル製錬に返す。得られた溶液にはコバルト粉と硫酸を加え、コバルトを2価に還元し、180°Cで加圧水素還元(水素圧: 43 kg/cm<sup>2</sup>)により金属コバルト粉とし、洗浄後、窒素雰囲気中で乾燥し、市販する。

#### (2) 住友法<sup>42)</sup>

フィリピンのMarinduque社がラテライト鉱をCaron法で処理したときに生ずるニッケル・コバルト混合硫化物と



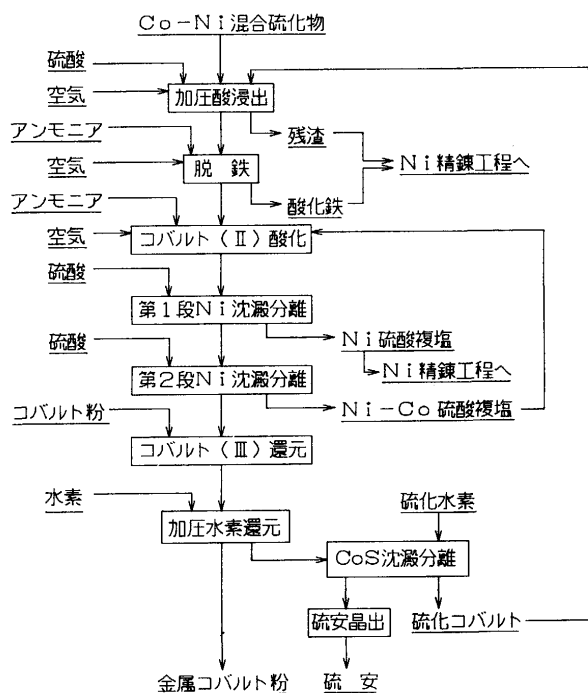
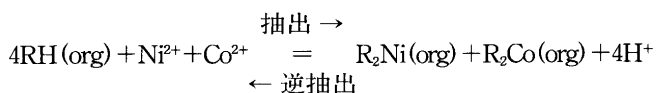
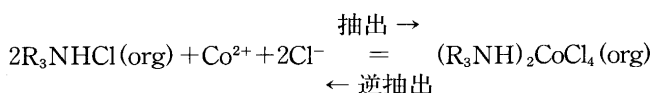


図9 Sheritt法による混合硫化物処理系統図

自社で発生するコバルト澱物を処理する目的で住友金属鉱山(株)が開発した方法である。混合硫化物は空気加圧下160℃で加圧浸出し、ニッケル製錬で塩素ガスを吹き込んで得られる $\text{Co}(\text{OH})_3$ 澱物を加えてマンガンを酸化し、沈澱除去した後、硫化水素を吹き込み、銅、亜鉛を硫化物として沈澱除去する。得られた精製液は2段の溶媒抽出工程に送られる。第1段では、アンモニアを加えpH 6.6-6.9に保持しながら、クロシンで希釈した3級モノカルボン酸(Versatic acid)によってニッケルとコバルトを一緒に抽出し、次に塩酸で逆抽出して塩化物溶液( $\text{Ni} > 100\text{g/L}$ )を得る。



このニッケルとコバルトの塩化物混合溶液からキシレンで希釈した3級アミン(TNOA)溶媒でコバルトのみを抽出し、微酸性溶液で逆抽出し、ニッケルを含まない塩化コバルト溶液( $\text{Co } 60\text{g/L}$ )を得る。



次にDSA陽極を用いる電解採取により、この塩化コバルト溶液から電気コバルトを、溶媒抽出尾液からは電気ニッケルを得ている。

### (3) 日本鉱業法<sup>43)</sup>

オーストラリアのGreenvale製錬所でラテライト鉱をCaron法で処理する際に得られるニッケル、コバルトの混合硫化物の処理のために日本鉱業(株)が開発した方法である。混合硫化物を空気加圧下で140-170℃で加圧浸出し、ア

ンモニアを吹き込んでpH 4.5まで中和して鉄を除き、次にNaHSを加えて銅を $\text{CuS}$ として沈澱除去する。得られた溶液中の亜鉛をdi-2-ethylhexylphosphoric acid (DEHPA)による溶媒抽出で除去した後、ethylhexylphosphoric acid mono-2-ethylhexyl ester (商品名PC-88A)によりコバルトを溶媒抽出する。微酸性溶液(pH 3.3)で逆抽出して得られた硫酸コバルト溶液からは鉛を陽極とし、電解採取によりステンレス陰極板上にコバルトを析出させる。PC-88Aによる溶媒抽出尾液中のニッケルはLIX64N(商品名、Henckel社製)により溶媒抽出し、微酸性液(pH 2.5)で逆抽出してニッケル電解採取工程に送られる。この方法は硫酸塩溶液中のニッケルとコバルトを直接分離できる方法であり、溶媒もわが国で開発されたもので注目されたが、原料が途絶え、中止した。

### 7・2 炭酸塩混合澱物からのコバルトの回収

INCO社<sup>12)</sup>では、カーボニル法からの残渣を湿式処理した時に生ずるニッケルとコバルトの炭酸塩混合物は、硫酸で溶解し、得られた硫酸塩溶液に塩素ガスを吹き込み、コバルトを3価に酸化し、炭酸ソーダを加えて中和し、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ としてコバルトを沈澱分離する。この沈澱はコバルト電解採取尾液で溶解し、イオン交換樹脂により亜鉛、銅、ニッケルを除去した後、電解採取により電気コバルトを得る。

南アのRustenburg社<sup>12)</sup>では、精製マットの湿式処理で $\text{Ni}(\text{OH})_3$ を加え、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ として沈澱分離した澱物( $\text{Co/Ni} = 3/1$ )は硫酸とフォルムアルトヒドで溶解し、pH 4とし、コバルトをDEHPAで溶媒抽出し、逆抽出により $\text{Co/Ni}$ 比が500/1の液とする。これから $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を晶出させ、市販する。

## 8. ニッケル製錬の今後の問題

INCO社、Falconbridge社、住友金属鉱山(株)などの世界の主要ニッケル製錬会社は、ニッケルの新しい需要を開拓するため国際的な組織NiDI(Nickel Development Institute)を結成し、新しい需要に関係する情報の提供や研究の支援を始めている。INCO社のConard製錬技術開発部長によると、ニッケル生産量の伸びは当分年間3%で推移する<sup>44)</sup>という。硫化鉱は選鉱によって濃縮でき、得られたニッケル精鉱を原料とするニッケル精錬では、乾式精錬(マット溶錬)と湿式製錬を合理的に結合させた形ができ上り、コンピュータ制御による操業が可能になり、省力化が進み、ニッケル、コバルト、銅の実収率も著しく向上した。問題は、硫化鉱に随伴する磁硫鉄鉱も尾鉱として棄却される<sup>45)</sup>が、この中にニッケルが少量ながら含まれていることである。磁硫鉄鉱の利用も含めてこのニッケルの経済的な回収法を考えねばならないだろう。

酸化鉱は硫化鉱と違い選鉱によって濃縮できないので、フェロ・ニッケルの原料とするのが常道である<sup>46)</sup>が、これか

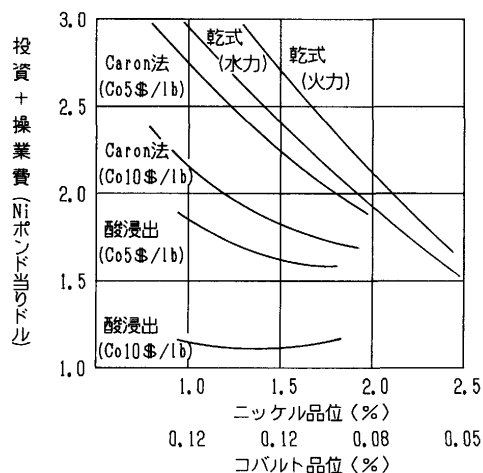


図10 酸化鉍処理製錬費の比較

らのニッケルの需給は、酸化鉍に負うところが大きくなると考えられる。O'Kane<sup>46)</sup>によると、酸化鉍の製錬費はエネルギー・コストを考慮すると、図10のようになり、コバルトの価格、回収率に大きく影響されるという。また Roorda, Hermans<sup>13)</sup>はニッケル製錬法を比較し、この報告についても検討している。

Caron 法, Moa Bay 法よりも省エネルギーで、コバルトの分離回収も可能な新製錬法の開発が望まれる。酸化鉍を塩化し、揮発した塩化ニッケルを炭材上に導き、金属ニッケルを還元析出させるセグリゲーション法が酸化鉍のニッケル濃縮法として注目を浴び、1960年から1970年代にかけて多くの研究成果<sup>47)~49)</sup>が発表された。石井<sup>50)</sup>が報告しているボールミル内で発生する熱を利用し、雰囲気を変えることなく加熱できるメカニカル・キルンを使用する方法は、実用化の可能性があるとして期待されたが、実現に至っていない。岡島<sup>51)</sup>の石炭含有ペレット法による選択還元焙焼も新しい製錬法の開発を目的としている。小菅, 古井<sup>52)</sup>により報告された八幡製鉄所で行ったラテライト鉍処理, 中沢, 岡島<sup>53)</sup>による酸化鉍処理の進歩について報告や白根らの基礎研究<sup>54)</sup>も酸化鉍の処理を考えるときに参考となろう。

## 9. おわりに

ニッケル製錬の現状について概括した。Boldt<sup>1)</sup>がまとめた当時から大きく飛躍しているとはいえないが、オイル・ショックによるエネルギー・コストの高騰を契機にして製錬法が整理され、乾式製錬と湿式製錬それぞれの長所をうまく結び付けた合理的製錬法になっている。Ni 2%の鉍石を赤道を越えて運び、エネルギー・コストの高い条件下で、価格が世界市場で決められるフェロ・ニッケルを製造しているわが国の製錬技術の高さには心から敬意を払い、製錬に関わってきたものとして誇りに思うものである。しかし現地で濃縮し、コバルトの回収も可能な新しい製錬法の開

発が依然として重要な課題として残されている。ニッケルはステンレス鋼、蓄電池材料、リードフレーム材などの需要の外に、多様な新しい用途が期待される有用な金属である。ニッケルの製錬は、酸化鉍の処理を中心に、一層の飛躍が期待される。

## 文 献

- 1) J. R. Boldt, Jr.: The Winning of Nickel, (1967), [D. Van Nostrand Co. Inc., Princeton, N. J.]
- 2) J. H. Canterford: Rev. pure appl. Chem., **22** (1972), p.13
- 3) International Laterite Symposium, ed. by D. J. I. Evans, R. S. Shoemaker, H. Veltman, (1979), [SME-AIME]
- 4) International Seminar on Laterite, ed. by Ogura, (1985), [日本鉍業会]
- 5) Extractive Metallurgy of Nickel & Cobalt, ed. by G. P. Tyröler and C. A. Landolt, (1988), [TMS-AIME]
- 6) C. S. Simons: 文献5), p.91
- 7) 鉍山(日本鉍業協会編), No.8, (1991), p.84
- 8) S. F. Sibley: Nickel, Mineral Commodity Profiles 1983, U. S. Bureau of Mines, (1983), [United States Dept. of the Interior]
- 9) レアメタル・ニュース, No.1570 (1990年11月16日), p.3
- 10) R. A. Alcock: 文献5), p.67
- 11) C. M. Diaz, C. A. Landolt, A. Vahed, A. E. M. Warner and J. C. Taylor: 文献5), p.211
- 12) D. G. E. Kerfoot and D. R. Weir: 文献5), p.241
- 13) H. J. Roorda and J. M. A. Hermans: Erzmetall, **34** (1968), p.82, p.186
- 14) Milling Practice in Canada, (1980), p.144
- 15) 矢沢 彬: 日本金属学会会報, **8** (1969), p.752
- 16) H. H. Kellogg: Can. Metall. Q., **26** (1987), p.285
- 17) 文献11), J. W. Matousek: CIM Bulletin, **76** (1983) Aug., p.86
- 18) A. L. McKague and G. E. Norman: CIM Bulletin, **77** (1984) June, p.86
- 19) C. J. D. Williams: Extractive Metallurgy'81, (1981), p.214 [IMM]
- 20) B. J. Elliot, K. Robinson and B. V. Stewart: Advances in Sulfide Smelting, vol. 2, ed. by H. Y. Sohn, D. B. George and A. D. Zunkel, (1983), p.875 [TMS-AIME]
- 21) K. Sproule, G. A. Harcourt and L. S. Renzoni: J. Met., **12** (1960), p.28
- 22) E. O. Stensholt, H. Zachariasen and J. H. Lund: J. Inst. Min. Metall., **95** (1986), C10
- 23) E. O. Stensholt, H. Zachariasen, J. H. Lund and P. G. Thornhill: 文献5), p.403
- 24) R. F. Pearce, J. P. Warner and V. N. Mackiw: J. Met., **12** (1960), p.28
- 25) F. A. Forward and V. N. Mackiw: J. Met., **7** (1955), p.457
- 26) i) 中沢元一: 電気化学, **28** (1960), p.246  
ii) D. J. I. Evans: Advances in Extractive Metallurgy, (1968), p.831 [Inst. Min. Metall., London, U. K.]
- 27) P. Koskinen, M. Virtanen and H. Eerola: 文献5), p.355
- 28) R. P. Plasket and S. Romanchuk: Hydrometallurgy, **3** (1978), p.135
- 29) R. P. Plasket and G. M. Dum: Iron Control in Hydrometallurgy, ed. by J. E. Dutrizac and A. J. Monhemius, (1986), p.454 [Ellis Horwood Ltd., Chichester, U.K.]
- 30) L. G. Wiseman, R. A. Bale, E. T. Chapman and B. Martin: 文献5), p.373
- 31) P. M. Tyröler, T. S. Sanmiya and E. W. Hodkin: 文献5), p.391
- 32) 石川幸男, 福井 巖, 土田直行: 資源・素材'92 (資源素材学会秋季大会分科会資料) E・I・X, (1992), p.25
- 33) 牧野 進, 久木山和人, 白岡 稔: 資源・素材学会誌, **108** (1992), p.333
- 34) R. Musu and J. A. E. Bell: 文献3), p.300
- 35) J. D. Guiry and A. D. Dalvi: 文献4), p.141
- 36) M. H. Caron: J. Met., **2** (1560), p.67
- 37) A. Alonso and J. Daubenspeck: J. Met., **12** (1960), p.253

- 38) J. Reid : 文献 3 ), p.368, 文献 4 ), p.213
- 39) J. Reid : International Symposium on Hydrometallurgy, ed. by K. Osseo-Asare and J. D. Miller, (1983), p.109 [TMS-AIME]
- 40) E. T. Carson and C. S. Simons : J. Met., **12** (1960), p.206
- 41) V. N. Mackiw and T. W. Benz : Extraction Metallurgy of Cu, Ni and Co, (1960), p.503 [Interscience, N. Y.]
- 42) 小野長城 : 日本鉱業会誌, **95** (1979), p.441
- 43) 笠井忠彦 : 日本鉱業会誌, **102** (1986), p.451
- 44) B. R. Conard : 私信
- 45) I. Iwasaki : 文献 5 ), p.271
- 46) P. T. O'Kane : 文献 3 ), p.503
- 47) 高橋愛和, 小島鴻次郎, 永野恭一 : 日本鉱業会誌, **84** (1968), p. 1372
- 48) I. Iwasaki : Minerals Sci. Engng, **4** (1972), p.14
- 49) J. K. Wright : Minerals Sci. Engng, **5** (1973), p.119
- 50) 石井小太郎 : 日本鉱業会誌, **101** (1985), p.433
- 51) 岡島靖弘 : 日本鉱業会誌, **103** (1987), p.49, p.115
- 52) 小菅 高, 古井健夫 : 鉄と鋼, **50** (1964), p.196
- 53) 中沢元一, 岡島靖弘 : 日本金属学会会報, **14** (1975), p.51
- 54) 白根義則 : 日本鉱業会誌, **81** (1965), p.469, **85** (1969), p.1001, **87** (1971), p.419, **89** (1973), p.811, **91** (1975), p.397, p.541, **92** (1976), p.625