

	いまむらまさき
氏名	今村正樹
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成9年9月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻
学位論文題目	ニッケルマットの湿式製錬プロセスに関する基礎的研究
指導教官	東北大学教授 板垣乙未生
論文審査委員	主査 東北大学教授 板垣乙未生 東北大学教授 山村力 東北大学教授 一色実

論文内容要旨

1. はじめに

ニッケル鉱石からのニッケルメタル製造には種々のプロセスが開発されているが、鉱石を溶錬し得られたニッケルマットを湿式処理するニッケルマット製錬がニッケル製錬の主流となっている。ニッケル製錬を取り巻く事業環境は不透明であり、そのような環境下においてニッケルマット製錬プロセスのさらなる効率化、高度化が求められている。そこで本研究では、ニッケルマット製錬を構成している浸出、浄液および電解工程に着目し、従来解析が不十分であった各工程での現象について実験的および理論的解析を行い、これを基にニッケルマット製錬の効率化を図ることを目的としている。

2. ニッケルマットによる酸性塩化ニッケル溶液中の銅の除去

浸出工程の課題として、今後ニッケルマット製錬の主流になると思われる塩素浸出法の問題点を取り上げ、検討した。塩素浸出法では、浸出性の向上および製品ニッケルの高純度化を図るためにニッケルマットによる浸出液中の銅イオンの効率的除去が課題となっている。ニッケルマットと銅イオンの量比と生成澱物の形態との関係などを明らかにするため、組成の異なるニッケルマットを使用して酸性塩化ニッケル溶液中の銅の除去実験を行い、以下の知見を得た。①銅イオンを含む溶液にニッケルマットを添加すると、銅イオンは1価に還元されたのち、さらにマットと反応し金属銅あるいは硫化物; Cu_2S として溶液から除去される。②マット中のニッケルメタルおよび Ni_3S_2 の含有量と溶液中の

銅イオン量の比で定義されるRの値に応じて、生成する銅の形態が変化する。③ Cu_2S の生成反応に比べ金属銅の生成反応は速やかに進行し、75℃の反応速度にはおよそ10倍の差がある。また、その反応は温度により促進され、銅除去反応として有利である。したがって、ニッケルマットによる銅の除去工程では、金属銅が生成するようにマットと浸出液の量を調整することにより、効率的な銅イオンの分離回収が可能となる。R値の導入により、これまで以上に確実な脱銅工程の操業が可能になるものと考えられる。

3. 有機溶媒による硫酸溶液中の銅の除去

高純度のニッケル製品を得るためには、浸出液中のニッケルイオンと不純物イオンの分離が確実に行われなければならない。不純物の中でも、量の多い銅との分離は特に重要である。硫酸ニッケルと硫酸銅の水への溶解度には比較的大きな差があることから、硫酸浸出液中でのニッケルと銅の分離に関して、エネルギー的に有利と考えられる有機溶媒を用いた晶析プロセスを適用することを考えた。そこで、下部臨界温度を有する一連の有機溶媒について、水との相互溶解度ならびに金属硫酸塩-水-有機溶媒に関する相平衡関係を5～60℃にわたり調べた。結果は以下に要約される。①リン酸エステルおよびグリコールエーテルの水との相互溶解度は、塩の共存および温度に極めて敏感である。各有機溶媒は塩水溶液に対して顕著な晶析効果を示し、均一溶液域では塩の溶解度は低下し、2液分離域では塩は水相に濃縮される。②常温近傍で下部臨界点を示すTBPO(Tri Butyl Phosphine Oxide)などの部分混和性有機溶媒は、溶解度の温度変化を利用することによって水溶液から回収できる。一方、水と完全混合するTEP(Tri Ethyl Phosphate)などは、TBP(Tri Butyl Phosphate)を媒介として繰り返し使用が可能である。このような有機溶媒を使用した晶析により硫酸浸出液からの銅の分離回収が可能となり、これまでに比べさらなる硫酸浸出法の低コスト化、製品の高純度化が期待できる。

4. ニッケル電解液の物理化学的性質

多くのニッケルマット製錬プロセスでは電解によりニッケルメタルを回収する。この工程での最適化が図れれば、製品ニッケルの高品質化およびエネルギーの削減が期待できる。最適化のための基礎データとして、電解操作で重要な電解液の密度、電気伝導度、粘度、表面張力などの基礎的な物性を30～70℃の温度範囲で測定した。さらに、これらの測定結果を電解液組成と温度の関数として整理することを試み、物性値相互間の関係について考察した。その結果、以下の知見が得られた。①ニッケル電解液の密度および粘度はニッケルイオン、ナトリウムイオンおよびほう酸濃度の増加とともに増大し、温度の上昇により減少する。粘度と温度の関係はAndradeの式で整理でき、活性化エネルギーは15.7～17.5kJ/molとなる。②電気伝導度は温度、ナトリウムイオン濃度および陰イオン比とともに増加した。電解液のニッケルイオン濃度が増加すると電気伝導度は上昇するが、ニッケルイオン濃度が2.2mol/Lのとき最大となり、それ以上のニッケルイオン濃度では伝導度は減少に転じる。③ニッケルイオンおよびナトリウムイオン濃度の増加とともに電解液の表面張力は大きくなり、高温ほど小さくなる。④電気伝導度および表面張力へのほう酸の影響は小さく無視できる。得られた実験式を用

いて電解液の物理化学的性質を推定することができる。また、これらの性質から判断すると、ニッケルイオン濃度 1.0~1.3mol/L の塩化ニッケル単独電解液が望ましいことがわかる。

5. ニッケルマット電解におけるアノードスライムの生成機構と槽電圧への影響

ニッケルマットをアノードとして電解するマット電解法では、アノードスライム層の抵抗による槽電圧の上昇が問題となっている。マット電解におけるスライム層の電気的作用とその生成メカニズムについて調査し、使用するマットアノードの銅濃度と槽電圧との関係などについて検討した。その結果、以下の知見を得た。①ニッケルマットの銅濃度が上昇するとマット中のニッケル金属相の溶解電位の上昇が認められ、 Ni_3S_2 相の溶解電位との差が小さくなる結果、電解初期から Ni_3S_2 が溶解しやすい。②スライム層の抵抗が増加するため電解時間とともに槽電圧が上昇するが、スライム層の抵抗はその多孔度により変化する。銅濃度の高いマットでは多孔度の高いスライム層が生成する。③銅濃度の高いマットを使用した場合、マット中の Ni_3S_2 の溶解性が良好であり、スライム中のニッケル濃度も低い。また、電解中の Ni_3S_2 の各面の配向性はほぼ 1 に保たれ、 Ni_3S_2 は特定面に偏らず均一に溶解する。このようなマットの均一溶解が多孔度の高いスライム層を形成し、アノード電位の上昇が緩慢になるものと推測される。以上の結果から、ニッケルマットの銅濃度を電解操業の指標とし、常に高銅濃度となるよう管理すれば、槽電圧の上昇を抑制し、安定したマット電解操業が可能となる。

6. 今後の課題および展望

ニッケルの硫化鉱石では銅を伴うことが多く、鉱石のダーティー化を考えると効率的なニッケルと銅の分離は今後重要性を増していくものと考えられる。塩素浸出法での脱銅工程では金属銅を生成させることが有利であることを明らかにした。銅イオンと反応したマットは塩素浸出工程に送られ塩素ガスにより浸出されることになる。その際、ニッケルの浸出率の向上と硫黄の酸化を最小限に抑えることが重要となるが、塩素浸出時のニッケルや銅の浸出性あるいは硫黄の酸化挙動が銅の形態により異なることが予想される。また工業的には浸出残渣の濾過性も変化するものと考えられ、これらの関係の把握は今後の研究課題として興味もたれる。有機溶媒を用いた晶析分離法による硫酸銅と硫酸ニッケルの分離に関しては、新しい晶析法を提案するため相平衡関係を調査したが、プロセスとして確立するためには、有機溶媒のロスや晶析された結晶の品質など長期にわたる繰り返し試験を含め調査が必要であろう。また、銅を分離した浸出液からのニッケルの回収についても検討が待たれる。電解工程の解析には、実験だけでなくシミュレーションも大きな役割を果たしていくものと考えられる。物理化学的性質に関する本測定値を活用し、電解槽内の電解液の流れや電極反応などの電解プロセスの解析を進める必要がある。さらに銅製錬で提唱されているような臭素イオンを含む電解液に関するこれらの性質やニッケルの拡散定数などの他の物理化学的性質の測定も今後必要とされよう。マット電解では、不純物として今回は銅に着目しその影響について調査した。マット中には銅以外に鉄やコバルトが含まれており、これらの不純物の影響についても調査すれば、スライム層の電気抵抗低減のためのさらなる施策が提起できるものと思われる。

審査結果の要旨

産業におけるニッケルの需要および用途の拡大に伴い、現行ニッケル製錬プロセスの効率化と高度化の課題が重要になっている。本研究は、プロセス改善の指針を得ることを目的として、ニッケルマットの製錬に関わる浸出、浄液、電解各工程の電気化学的現象について実験的ならびに理論的解析を行ったもので、全編6章からなる。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章では、ニッケルマットの塩素浸出法の脱銅工程に関して、組成の異なる3種類のニッケルマットを用いて酸性塩化ニッケル溶液中の銅イオンを置換反応により金属銅ないしは硫化銅として析出除去させる実験を行い、金属銅を析出する条件を設定することにより効率的な脱銅浄液が可能になることを見い出している。これは、実用上重要な成果である。

第3章では、有機溶媒による晶析分離法をニッケルマットの硫酸浸出液の脱銅浄液工程に適用することを目的として、下部臨界温度を有する一連の有機溶媒について、水との相互溶解度ならびにニッケル、銅などの金属硫酸塩水溶液との相関関係を278～333Kの温度範囲で調べ、Tri Butyl Phosphine Oxide (TBPO)を用いた場合に硫酸銅を効率的に晶析分離できることを明らかにしている。これは、実用上有益な知見である。

第4章では、ニッケルの電解採取工程の最適化を目的として、酸性ニッケル溶液および硫酸ニッケル溶液の密度、電気伝導度、粘度、表面張力などの基礎的物性を測定し、これらの結果を電解液組成ならびに温度の関数として整理すると共に、最適な電解液組成を検索することに成功している。

第5章では、ニッケルマットのアノード電解工程の効率化を目的として、マット電解におけるスライム層の電気化学的作用とその生成機構について調査し、銅濃度の高いマットをアノードとして使用した場合、スライム層の電気抵抗が低下してマットの溶解が著しく進行し、また、スライム中のニッケル濃度が低くなるので、電解に極めて有利になることを明らかにしている。これは、アノード電解工程の効率化を促進する上で重要な成果である。

第6章は、本研究全体から得られた結果の総括である。

以上要するに本論文は、ニッケルマットの湿式製錬プロセスの効率化と高度化を目的として、塩素浸出溶液および硫酸浸出液の脱銅浄液、電解液組成の最適化、アノード電解スライム層の特性制御などに関して研究を行い、プロセスの改善、開発の指針を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。