

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4895454号  
(P4895454)

(45) 発行日 平成24年3月14日 (2012. 3. 14)

(24) 登録日 平成24年1月6日 (2012. 1. 6)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 2 B 23/00 (2006. 01)

C 2 2 B 23/04

C 2 2 B 3/04 (2006. 01)

C 2 2 B 3/00

A

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-535622 (P2001-535622)  
 (86) (22) 出願日 平成12年10月25日 (2000. 10. 25)  
 (65) 公表番号 特表2003-514110 (P2003-514110A)  
 (43) 公表日 平成15年4月15日 (2003. 4. 15)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2000/041511  
 (87) 国際公開番号 W02001/032944  
 (87) 国際公開日 平成13年5月10日 (2001. 5. 10)  
 審査請求日 平成19年10月25日 (2007. 10. 25)  
 (31) 優先権主張番号 09/433, 110  
 (32) 優先日 平成11年11月3日 (1999. 11. 3)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 502132841  
 ビーエイチビー ミネラルズ インターナ  
 ショナル インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 ネヴァダ州 89502  
 リーノ エディソン ウェイ 204  
 (74) 代理人 100059959  
 弁理士 中村 稔  
 (74) 代理人 100067013  
 弁理士 大塚 文昭  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 禎男  
 (74) 代理人 100065189  
 弁理士 穴戸 嘉一  
 (74) 代理人 100096194  
 弁理士 竹内 英人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含ニッケルラテライト鉱石の浸出法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程を含む、含ニッケルラテライト酸化鉱石からニッケル及びコバルトを抽出する湿式冶金硫酸浸出プロセス；

a . 低マグネシウム含量の含ニッケル酸化鉱石の水性パルプを供給する工程；  
 b . 該水性パルプを少なくとも約 2 0 0 の温度と高い圧力で、含有されるニッケル及びコバルトの浸出効果を奏するのに少なくとも十分な化学量論量の硫酸を添加して浸出し、それにより硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び浸出残渣の浸出液排出を行う工程、ここで該浸出液は少なくとも 7 6 g / L の硫酸を含む；

c . 未精製の高マグネシウム含有含ニッケル酸化鉱石を工程 ( b ) の浸出液へ大気圧で添加して、最終中和スラリーを形成する工程であって、下記を特徴とする工程、

( i ) 未精製の鉱石を 8 0 ～最終中和スラリーの大気圧における沸点で添加する、

( ii ) 未精製の鉱石からニッケル及びコバルトの抽出を有効とするのに十分な攪拌と時間をかける、

( iii ) 酸化 / 還元電位をコントロールするために最終中和スラリーに還元剤を添加しない、

及び

d . アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン及びそれらの混合物からなる群より選択される沈澱剤の十分な量を、工程 ( a ) のパルプ、工程 ( b ) の浸出液、または工程 ( c ) の最終中和スラリーへ添加して、第二鉄をジャロサイトとして沈殿する。

10

20

## 【請求項 2】

工程 (b) の該浸出液及び浸出残渣を、工程 (c) の前に分離しない、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 3】

工程 (b) の浸出液に未精製の高マグネシウム含有含ニッケル酸化鉱石を添加する前に、前記未精製の鉱石の一部を大気圧で硫酸を用いて浸出することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 4】

アルカリ及びアルカリ土類酸化物、水酸化物、炭酸塩及びこれらの混合物からなる群より選択される中和剤を最終中和スラリーへ添加することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

10

## 【請求項 5】

該最終中和スラリーを固体 / 液体分離工程にかけて、ニッケル及びコバルト並びに最終浸出残渣を回収するのに適する最終プレグナント浸出液を生成させることをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 6】

工程 (b) の浸出液に未精製の鉱石を添加する前に、高マグネシウム含有含ニッケル酸化鉱石を粉砕することをさらに含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 7】

最終中和スラリーの pH を、未精製の高マグネシウム含有含ニッケル鉱石の添加の間コントロールしないことを特徴とする、請求項 1 に記載のプロセス。

20

## 【請求項 8】

工程 (b) の浸出液が、 $76 \text{ g/L} \sim 114 \text{ g/L}$  の間の硫酸を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 9】

工程 (b) の浸出液が、 $92 \text{ g/L} \sim 114 \text{ g/L}$  の間の硫酸を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 10】

工程 (b) の浸出液が、 $102 \text{ g/L} \sim 114 \text{ g/L}$  の間の硫酸を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

30

## 【請求項 11】

含ニッケルラテライト酸化鉱石に存在する少なくとも 73.7% のニッケルを抽出する、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【請求項 12】

含ニッケルラテライト酸化鉱石に存在する 73.7% ~ 94.1% のニッケルを抽出する、請求項 1 に記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 発明の分野

本発明は、含ニッケル鉱石の湿式冶金プロセス（精錬プロセス）に関し、特に、鉱石のライモナイトフラクションの高圧及び高温浸出と組み合わせた、そのような鉱石の高マグネシウムまたはサブロイトフラクションからニッケル価を浸出する改良方法に関する。

40

## 【0002】

## 発明の背景

含ニッケルラテライト鉱石のライモナイト部分の硫酸を用いた高圧及び高温浸出は周知であり、商業的にキューバのモアベイで 1959 年から行われている (Boldt and Queneau, "The Winning of Nickel", Longmans Canada Ltd., Toronto, pp.437-449)。鉱石に含有されるニッケル及びコバルトの大部分（ほぼ 90% 以上）及び幾つかの不純物元素の変動部分を浸出するのに必要な硫酸の量は、相当する水溶性硫酸金属化合物を形成するのに必要な量より多い。これは、硫酸が、この浸出工程で使用される高温、通常 200 に

50

において、単一プロトン ( $H^+$ ) 及び重硫酸塩 ( $HSO_4^-$ ) イオンに単に解離するからである。重硫酸塩イオンは浸出スラリーを冷却すると硫酸 ( $SO_4^{2-}$ ) イオンに解離し、さらにプロトンを放出する。このように冷却浸出スラリーは必然的に溶解した金属価及び不純物元素に加えて過剰の硫酸を含有する。この過剰の酸は、当業者に明らかなように、溶解したニッケル及びコバルト価の回収の前に中和しなければならない。浸出工程に添加しなければならない過剰の硫酸のコスト及び最終浸出液において過剰の硫酸を中和するのに必要な中和剤のコストはこのプロセスの重大な不利益点である。

#### 【0003】

さらに、高圧浸出液から実質的に純粋な形態のニッケル及びコバルトを有効に回収するには、しばしば、第二鉄、アルミニウム及びクロムのような圧力浸出の間に多かれ少なかれ溶解する不純物を前もって除去することが必要がある。これらの不純物は溶液から除去しないと、下流段階でのニッケル及びコバルトの回収を妨害する場合もある。除去は、浸出液のpHを上昇させ、これらの不純物を水酸化または硫酸化 (hydroxysulfate) 化合物として沈殿させることにより行うことができる。不利なことに、大気圧及び溶液の沸点より低い温度で行うと、この加水分解はしばしば多量の沈殿を生成し、従来の沈降や濾過技術ではプレグナント液から分離が困難である。更なる不利益点は、この加水分解工程において多量のニッケル及びコバルト価が共沈殿して失われてしまうことである。

上述した高圧浸出プロセスの欠点及び問題点を処理する様々な方法が開発された。

#### 【0004】

テイラーら (Taylor et al. 米国特許第3,720,749号) は、鉄及びアルミニウムの沈殿及び除去を、溶解性中和剤、例えばマグネシアを130 を超える温度で浸出液に添加することにより容易に分離しやすい形態で鉄及びアルミニウムを沈殿させる方法を開示している。

#### 【0005】

改良された中和プロセスは、ローエンホートら (Lowenhaupt et al., 米国特許第4,548,794号) により特許化されている。この特許は、低マグネシウム鉱石の高圧浸出後、高マグネシウム鉱石の低圧浸出を行って、アルミニウム及び鉄を沈殿させることによるラテライト鉱石からニッケル及びコバルトの回収を開示している。ラテライト鉱石原料のサイズ分離を行い、このプロセスのための低及び高マグネシウム鉱石フラクションを生成させる。より精製された低マグネシウムフラクションを高温及び高圧で浸出し、圧力浸出液を浸出残渣から分離した後、その液体をより粗製の鉱石の高マグネシウムフラクションと大気圧より高い圧力と、鉄及びアルミニウムが結晶形態で (例えば、ヘマタイト、アルナイト) 沈殿するような温度で接触させる。これは続く沈殿した鉄及びアルミニウムの沈降及び濾過を助け、また鉱石の高マグネシウムフラクションからさらなるニッケル単位を溶解させる。中和工程の好ましい温度は、140 ~ 200 であり、高い温度及び圧力を維持するオートクレーブの使用が必要である。この特許はまた、高マグネシウム鉱石を、大気圧及び沸点より低い温度で、低圧浸出工程の前に圧力浸出工程からの浸出液と接触させる方法を開示する。ニッケル抽出は、大気浸出工程では非常に低く (33 ~ 44% のみ)、低圧浸出は依然として、十分なニッケル抽出を達成する必要がある、また鉄及びアルミニウムを容易に沈降及び濾過する形態で沈殿する必要がある。

#### 【0006】

鉱石の高マグネシウムフラクションを用いて高圧浸出液を中和する他の方法も特許化されている。米国特許第3,991,159号には、低マグネシウム鉱石の高圧酸浸出から得られる酸を中和するための、高マグネシウム鉱石の使用が開示されている。低マグネシウムフラクションの浸出と、高マグネシウムフラクションの高温及び圧力における浸出を統合させることにより行われる。この方法では高マグネシウムフラクションの浸出を鉄及びアルミニウムの除去に効果的な高い温度 (150 ~ 250 ) 及び圧力で行うが、高マグネシウム鉱石からのニッケル抽出は比較的少ない。さらに、このプロセスは中和工程に比較的高い温度及び圧力を必要とするという欠点も有する。

#### 【0007】

米国特許第 3, 804, 613 号は、高マグネシウム鉱石を比較的低い酸 / 鉱石比において行う高圧酸浸出法を開示している。これは高マグネシウム鉱石を高圧浸出工程の浸出液により予め調製し、調製した高マグネシウム鉱石を高圧浸出をすることにより行われる。この高マグネシウム鉱石は、依然として大気圧調製工程後に高圧浸出工程を行わなければならない。

米国特許第 4, 097, 575 号には、予め焼成した高マグネシウム鉱石を使用して低マグネシウム鉱石の高圧酸浸出から得られる浸出スラリー中に存在する酸を中和する方法が開示されている。高マグネシウム鉱石を 500 ~ 750 で酸化条件下で中和工程前に熱的に処理し、中和キャパシティーを増加させる方法が開示されている。最終液体の pH を 2 にするが、非浸出高マグネシウム鉱石を含む中和残渣をオートクレーブに再循環させ、より多くのニッケル回収を得る。さらに、除去された鉄及びアルミニウムは水酸化物形態であり、処理するのが困難である。このプロセスは、焼成設備に高額な固定出費が必要であるという欠点を有し、高マグネシウム鉱石大気浸出スラリーの高圧オートクレーブへの注入に関し不利である。

#### 【0008】

米国特許第 4, 410, 498 号には、400 ~ 600 mV (vs. 標準塩化水銀参照電極) の酸化還元電位を維持する還元剤を添加しながら、1.5 ~ 3.0 に制御した pH で硫酸を用いて高マグネシウムラテライト鉱石を浸出する方法が開示されている。還元剤の添加は鉱石中の蛇紋石の反応性を上昇させ、鉄及びマグネシアの最小抽出及び最小酸消費と一致したニッケルの最大抽出を結果として生ずる。このプロセスは還元剤の付加コストという欠点を有し、電気化学的電位コントロールの必要性があり、また浸出雰囲気をコントロールして、二酸化硫黄のような毒性でガス状の還元剤の場合には外部流出を防ぐ必要性がある。

#### 【0009】

上記方法は、鉱石体を完全に使用し、ニッケル及びコバルトの抽出を最大にし、最終浸出液中の鉄および / またはアルミニウム含量を最小にするために、含ニッケルラテライト鉱石の高及び低マグネシウムの両フラクションを使用することを意図している。全てのこれらの方法は、高マグネシウム鉱石を有効に浸出するために次のうちの一つを使用する：a) 高い温度及び圧力；b) 焼成または焙焼による予備処理；または c) 調整された pH を有する還元剤の添加。

#### 【0010】

本発明の目的は、鉱石の低マグネシウム部分の高圧浸出と鉱石の高マグネシウムフラクションの浸出を組み合わせ、高い温度及び圧力、焼成予備処理または還元剤の添加を行わず、かつ依然として高いニッケル及びコバルト回収を、比較的短い浸出時間、溶液への低い鉄抽出、かつ良好な固体 / 液体分離特性をもって、達成することである。

#### 【0011】

多くの例において、浸出スラリーの pH 調整は金属水酸化物（第二鉄、クロム及びアルミニウムの水酸化物を含む）の沈殿を起こし、これは続く液体 / 固体分離において浸出溶液から分離する。このプロセスにおいて、ニッケル及びコバルトは金属水酸化物と共沈し、金属回収は低下する。他の重要な考慮すべき点は、液体 / 固体分離プロセスの効率である。一般に大気圧で生成した水酸化物はコロイド状であり、濾過または沈降させるのが困難であり、有効な分離のために非常に大きな装置を必要とする。一方、アルカリ金属またはアンモニウムジャロサイトは結晶であり、これは濾過及び沈降を容易にする。アルカリ金属またはアンモニウムイオンの存在下で、かつ所定の pH 範囲では、第二鉄は塩基性硫酸化物であり式  $M[Fe_3(SO_4)_2(OH)_6]$ （式中 M はナトリウム、リチウム、カリウムまたはアンモニウム）で表されるジャロサイトを形成する。

#### 【0012】

本発明の更なる目的は、アルカリ金属またはアンモニウムイオン存在下、大気圧下でのジャロサイトの形成により鉄が非常に減少した溶液を提供することである。ニッケル及びコバルトの、金属水酸化物の沈殿による損失は最小限になり、最大限の金属回収を与え、よ

10

20

30

40

50

り容易に沈降する鉄化合物が形成される。

#### 【 0 0 1 3 】

##### 発明の要約

本発明の目的は、ニッケルラテライト鉱石から低マグネシウム及び高マグネシウムの両フラクションを効率的に浸出するプロセスを提供することである。鉱石の低マグネシウムフラクションを他のプロセスにおいて既に述べたように高温及び高圧で浸出する。特別な還元剤、予備処理工程及び高圧工程は、鉱石の高マグネシウムフラクションの浸出に必要ではなく、これは従来技術を実質的に単純化することを示している。本発明はまた、アルカリ金属ジャロサイト（例えばジャロサイトナトリウム）の形成により鉄を除去し、ニッケル及びコバルト回収に適する低鉄溶液を作成する方法を提供する。

10

#### 【 0 0 1 4 】

##### 発明の詳細な説明

本発明は、含ニッケルラテライト鉱石の高マグネシウムフラクションの浸出を、該鉱石の低マグネシウムフラクションの高圧浸出と組み合わせて、ニッケル及びコバルト抽出を最大限にする新規な方法を提供する。

#### 【 0 0 1 5 】

図 1 において、ラテライト鉱石は二つのフラクションに分離される（ 1 0 ）。この分離は選択的採鉱、またはサイズ分類（例えばスクリーニング）により行うことができる。一つのフラクションは他のものより精製されており、よりマグネシウム含量が低い。この低マグネシウムラテライトまたはいわゆるライモナイトを水と混合し、水性パルプを提供する。このパルプを硫酸を用いて高い温度（少なくとも約 2 0 0 ）及び圧力で浸出する。この浸出プロセスの間（ 2 0 ）、鉱石中のほとんどの金属は完全にまたは部分的に可溶化する。

20

#### 【 0 0 1 6 】

浸出反応を終えた（通常 3 0 ～ 4 5 分内）後、圧力浸出スラリーを大気圧に解放し、浸出溶液の通常の沸点またはそれに近い温度に冷却する。この工程の間、蒸気をフラッシュする。この浸出スラリーまたは浸出液を、液体 / 固体分離して圧力浸出残渣を除去した後、他のラテライトフラクションと大気圧で接触させる（ 3 0 ）。高マグネシウムラテライトまたはサブロライトを使用して、8 0 ～ 9 8 で、好ましくは 9 0 より高い温度で浸出液中の遊離酸を中和する。この温度は、大気圧にフラッシュした後の低マグネシウム鉱石浸出スラリーの温度であることが便利である。圧力浸出溶液中の遊離硫酸濃度は、通常 2 0 ～ 1 0 0 g / L  $H_2SO_4$  である。高マグネシウム鉱石またはサブロライトの添加量は、予め測定したサブロライトの酸消費特性及び圧力浸出溶液中の遊離酸の量を基本に計算する。米国特許第 4 , 4 1 0 , 4 9 8 号に記載されるように浸出スラリーの pH をコントロールする必要はない。実際に、圧力浸出溶液の比較的低い pH（通常、< 1 . 0）または高い酸性度は、より低い pH でサブロライト浸出割合がより高いという利点がある。驚くべきことに、圧力浸出スラリー又は溶液中で通常より高い酸濃度におけるサブロライトの迅速な浸出を行うために、スラリーの酸化 / 還元電位（米国特許第 4 , 4 1 0 , 4 9 8 号の図 3 参照）をコントロールする還元剤を添加する必要が無い。

30

#### 【 0 0 1 7 】

高マグネシウム鉱石の高ニッケル抽出を、鉱石前処理を行うことなくまたは鉱石の反応性を高めるためのいずれかの試薬を使用することなく、このプロセスにおいて行うことができる。

40

本発明の他の実施態様を示す図 2 では、ラテライト鉱石の高マグネシウムフラクションを最初に付加的な硫酸を用いて浸出する（ 6 0 ）。添加すべき酸の量は、予め測定したサブロライト鉱石の酸消費特性、圧力浸出溶液中の遊離酸の量及び望ましいライモナイトからサブロライトへの加工比から計算する。このプロセスでは、ニッケル及び他の金属は可溶化される。本発明のこの実施態様は、ニッケル及びコバルトの高い合計抽出と最小限の鉄抽出を維持しながら、ライモナイトからサブロライトへの比を変化させ得る。サブロライトの添加前に熱した圧力浸出スラリーに直接付加的な硫酸を添加すると、圧力浸出工程の

50

間沈殿した鉄化合物の再溶解化が起こる。鉄再溶解化は、圧力浸出スラリーと混合する前にサブロライト鉱石の全部又は一部と付加的な酸を混合することによりほとんど防止される。

#### 【0018】

サブロライトによる中和後のスラリーの最終酸性度は、有利なことに5～10 g/L 遊離硫酸である。もしサブロライト中和工程までの全原料におけるサブロライトに対する遊離酸の比が低すぎる場合には、浸出抽出は低くなる。一方、もしサブロライトに対する遊離酸の比が高すぎる場合には、最終中和スラリー中に過剰の酸が存在し、鉄沈殿の前に中和が必要となる。

他の実施態様のプロセスでは、サブロライト中和工程を、連続した攪拌タンク中で連続的に行う。タンクの数及びサイズは、浸出比を最大にし、サブロライトから望ましいニッケル抽出を達成するのに必要な保持時間が最小限となるように選択される。可能な最も高い平均酸性度で浸出プロセスを行うためには複数のタンクを使用する。硫酸濃度が上昇するにつれて浸出速度が上昇するので、これにより反応速度が上昇する。

#### 【0019】

ジャロサイト形成(40)前のいずれかの工程の間に、アルカリ金属イオン、アンモニウムイオン又はこれらの混合物からなる群より選択される沈殿剤をプロセスに添加することができる。好ましくは、沈殿剤はナトリウムイオン源である。一つの方法は、下流の回収プロセスからの硫酸ナトリウム溶液を再循環させることである。これは、金属炭酸塩沈殿物の形成における濾過生成物である。鉄ジャロサイトの形成は、約90～100の温度で、大気圧で、少なくとも2時間、1.6～2.0のpH(好ましくは1.8)で、有利に行われる。鉄加水分解により生じた酸は、いずれかの中和剤により中和して目的のpHに維持することができる。中和剤の例としては、以下に制限されないが、石灰石、石灰、またはマグネシアが挙げられる。または、より高マグネシウムラテライトを添加してジャロサイトの形成により生じる酸を中和することができる。ジャロサイト沈殿は、水酸化鉄沈殿よりも十分に低いpHで生じ、ニッケル及びコバルトの共沈及び続く損失という問題を実質的に排除する。

#### 【0020】

ジャロサイト形成後、浸出スラリーの液体/固体分離プロセス(50)が行われる。これは好ましくは向流デカンテーション回路(circuit)であることが好ましく、これは実質的にニッケル及びコバルトを含まない固形物残渣と、金属回収が行われる透明な浸出液を生成する。

以下の実施例は、制限するものではないが、本発明を説明するものである。

特に示さない限り、全ての部及び%は重量ベースである。

#### 【0021】

##### 実施例1

この実施例はサブロライト鉱石を硫酸を用いた、一定酸濃度の、80～90の温度における大気浸出を示す。サブロライト鉱石は、脱イオン水中で15質量%固形物濃度でバルブ化し、十分に密閉したケトル中で、硫酸を用いて80または90の温度で攪拌した。硫酸の濃度を試験の間中、一定に維持した。液体試料を試験の間分析のために異なる時間において採取した。試験の最後の固形物は濾過し、洗浄し、乾燥して、化学分析のために分離した。表1は各試験の最終浸出結果を示す。

#### 【0022】

##### 【表1】

一定硫酸濃度において行われたサブロライト大気浸出テストの結果

酸濃度 (g/L)	温度 (°C)	サンプル ID	重量 (g)	組成			抽出 (%)			酸消費	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	kg/ton (鉱石)	Kg/Kg Ni
100	80	鉱石	50	1.92	8.01	14.10	94	84.2	79.7	599	32.26
		残渣	30.2	0.192	2.1	4.75					
50	80	鉱石	50	1.87	7.14	13.59	89.7	66.2	77.7	--	--
		残渣	31.1	0.309	3.89	4.87					
25	80	鉱石	50	1.87	7.35	13.91	77.6	38.7	66.4	529.6	34.89
		残渣	34.6	0.606	6.51	6.77					
10	90	鉱石	233.5	1.91	7.31	16.07	70.1	31.6	71.8	625.0	45.50
		残渣	192.6	0.693	6.06	5.49					

10

## 【0023】

これらの結果は、サブロライト鉱石が、硫酸により、大気圧で沸点に近い温度で、いずれの鉱石予備処理または浸出時の追加試薬を必要とすることなく、有効に浸出されることを示す。データはまた、より低い酸濃度において、鉄溶解がニッケル及びマグネシウム溶解より遅延するというキネティクスにより、高いニッケル抽出と低い鉄抽出という結果を生じることを示す。これは重要な特徴である。何故なら、下流の当業者に既知の方法によるニッケル回収において鉄が問題となるからである。従って、サブロライト鉱石からの高ニッケル及び低鉄溶解を示すプロセスは約 50 g / l より低い酸濃度を用いて鉱石を浸出することにより工夫することができる。時間の関数としてのニッケル抽出量を図 3 に示す。図 3 はニッケル抽出速度が硫酸濃度と強い相関関係にあることを示す。

20

## 【0024】

## 実施例 2

この実施例は、固定量の硫酸を用いた 90 におけるサブロライト鉱石の大気浸出を示す。サブロライト鉱石は、脱イオン水中で 15 % 固形物でパルプ化され、十分に密閉したケトル中で硫酸を用いて 90 で 3 時間撹拌された。初期硫酸濃度は、記載した 4 試験において 106 ~ 114 g / L に変えた。液体試料を試験の間分析のために異なる時間で採取した。試験の最後の固形物は濾過し、洗浄し、乾燥して、化学分析のために分離した。表 2 は各試験の最終浸出結果を示し、図 4 はサブロライト鉱石からのニッケル溶解のキネティクスを示す。

## 【0025】

30

## 【表 2】

硫酸を用いた 90 におけるサブロライト大気浸出の結果

試験 番号	初期 [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (g/L)	サンプル ID	重量 (g)	組成			抽出 (%)			酸消費	
				Ni	Fe	Mg	Ni	Fe	Mg	Kg/ton	Kg/Kg Ni
1	106	鉱石	107.8	1.91	7.45	15.90	86.7	28.7	86.6	559	33.6
		残渣	71.8	0.38	7.98	3.19					
2	106	鉱石	165.9	1.11	9.10	14.60	76.2	36.4	65.6	512	60.5
		残渣	103.5	0.42	9.28	8.07					
3	114	鉱石	167	2.04	8.54	15.30	84.1	46.3	76.3	565	32.9
		残渣	104.7	0.51	7.27	5.73					
4	101	鉱石	164	1.28	11.40	16.10	73.7	33.3	69.6	507	53.8
		残渣	112.4	0.50	11.20	7.21					

40

## 【0026】

各試験間の最終ニッケル抽出の変動は、主に、各試験において使用した酸の異なる量及び試料組成の変動によるものである。溶液中の金属及び遊離酸濃度の時間関数を表 3 に示す。概算の金属抽出量を、時間に対する溶液アッセイから計算した。これらのデータは、酸濃度がより高い場合にはほとんどのニッケルが浸出の最初の 15 分間に溶解することを示す。この時間の後、サブロライトは継続してより十分に遅い速度で、ほとんどの酸が消費されるまで反応する。サブロライト鉱石はほとんどの試験期間において 50 g / l より

50

低い酸濃度で浸出されるので、最終鉄溶解量は比較的低い。

【 0 0 2 7 】

【表 3】

サブロライト鉱石の 90 における大気浸出における溶液組成の時間変化（試験 3）

時間 (分)	溶 液 濃 度 (g/L)				抽 出 (%)		
	Ni	Fe	Mg	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ni	Fe	Mg
0	0	0	0	114	0	0	0
5	2.37	4.4	11.4	34.4	65.9	29.4	42.2
15	2.82	5.4	14.9	21.6	79.3	36.5	55.7
30	2.91	5.6	16.1	16.7	82.6	38.1	61.0
45	2.72	5.4	15.5	13.7	78.6	37.4	59.5
60	2.80	5.6	16.4	12.3	81.7	39.1	63.6
90	2.67	5.2	15.5	9.3	79.1	36.9	61.1
120	2.69	5.1	15.9	7.8	80.5	36.9	63.2
150	2.68	5.4	16.6	6.9	81.3	38.7	66.4
180	2.85	5.5	17.4	6.9	86.9	40.3	70.3

【 0 0 2 8 】

実施例 3

この実施例は、低マグネシウムまたはライモナイト鉱石の圧力浸出からの浸出スラリー生成物を用いたサブロライト鉱石の大気浸出を示す。ライモナイト鉱石は最初にチタンオートクレーブ中で 30 分間、酸 / 鉱石比 0 . 3 8、2 7 0、及び 4 0 w t % 固形物で、浸出した。浸出及び圧力解放後、サブロライト鉱石を 5 0 w t % スラリーとして添加して、低い温度で重硫酸塩 - 硫酸塩シフトから生じるオートクレーブ排出物中の残存する遊離酸を中和する。この方法でサブロライトを浸出した時、サブロライト / ライモナイト比は約 0 . 1 7 であった（試験 1 及び 2）。幾つかのケースでは、より多くのサブロライト鉱石を浸出し、及びサブロライト / ライモナイト比を上昇させるために、濃縮した硫酸を浸出スラリーに添加した（試験 3 ~ 5）。サブロライト浸出は、90 で 3 時間、攪拌タンク中で行った。各試験の結果を表 4 に示す。

【 0 0 2 9 】

【表 4】

90 でオートクレーブを用いたサブロライト大気浸出の結果。追加の硫酸を試験 3 ~ 5 に添加した。



試験 番号	サンプル ID	重 量 (g)	組 成 (%)			抽 出 (%)		
			Ni	Fe	Mg	from	Ni	Mg
1	ライモナイト鉱石	738	1.95	37.5	3.55			
	HPAL 残 渣	650	0.13	43.7	0.9	ライモナイト	94.2	76.5
	サブロライト鉱石	110	1.91	7.6	15.6	サブロライト	70.8	66.0
	最 終 残 渣	722	0.20	40.1	1.7	合 計	91.2	72.3
2	ライモナイト鉱石	721	1.89	36.4	3.35			
	HPAL 残 渣	634	0.09	44.1	0.9	ライモナイト	95.8	77.5
	サブロライト鉱石	120	1.91	7.6	15.6	サブロライト	66.1	64.4
	最 終 残 渣	724	0.19	40.1	1.7	合 計	91.5	71.8
3	ライモナイト鉱石	802	1.97	37.9	3.44			
	HPAL 残 渣	705	0.11	41.0	1.0	ライモナイト	95.3	75.6
	サブロライト鉱石	335	1.91	7.6	15.6	サブロライト	80.4	66.0
	最 終 残 渣	897	0.22	33.8	2.7	合 計	91.0	69.3
4	ライモナイト鉱石	658	1.88	36.5	3.46			
	HPAL 残 渣	579	0.13	41.7	0.9	ライモナイト	93.7	76.0
	サブロライト鉱石	245	1.91	7.6	15.6	サブロライト	76.1	67.2
	最 終 残 渣	741	0.26	34.6	2.4	合 計	88.9	70.5
5	ライモナイト鉱石	790	2	36.9	3.66			
	HPAL 残 渣	695	0.14	41.60	0.96	ライモナイト	94.0	76.8
	サブロライト鉱石	315	1.91	8.25	15.00	サブロライト	74.9	73.2
	最 終 残 渣	927	0.27	32.90	2.09	合 計	88.7	74.6

10

20

## 【 0 0 3 0 】

これらの結果は、サブロライト鉱石を、ライモナイト鉱石の高圧酸浸出からのオートクレーブ排出物中の遊離酸を中和するのに使用でき、一方、この高マグネシウムフラクションから高ニッケル抽出を得ることができることを示す。この結果はまた、オートクレーブ排出物に余分の硫酸を添加することによりサブロライト/ライモナイト比を変化させることができることを示す。

## 【 0 0 3 1 】

## 実施例 4

この実施例は、高圧及び高温におけるライモナイト鉱石の浸出後、ジャロサイトを沈殿させ、90 でサブロライト鉱石により残存する酸を中和することによる鉄のコントロール方法を示す。ライモナイト鉱石を最初にチタンオートクレーブ中で30分間、酸/鉱石比0.38、270、及び40wt%固形物で、浸出した。浸出及び圧力解放後、サブロライト鉱石を50wt%スラリーとして添加して、大気圧及び90 でオートクレーブ排出物スラリー(ACD)中の残存する遊離酸を中和した。より多くのサブロライト鉱石を浸出し、及びサブロライト/ライモナイト比を0.4に上昇させるために、濃縮した硫酸をまた添加した。硫酸ナトリウムをサブロライトスラリーに、ACDに添加する前に添加し、ジャロサイト形成のためのアルカリイオン源を提供した。サブロライト浸出後の最終工程は、溶液中の鉄をナトロ-ジャロサイトとして沈殿させることからなる。これは遊離酸濃度を5g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(pH~1.5)付近に維持し、温度を約95 にさらに3時間維持することにより行われる。浸出200分後にCaCO<sub>3</sub>スラリーを定期的に添加することにより、遊離酸濃度を記載したレベルに維持した。この試験の結果を表5及び6に示した。

30

40

## 【 0 0 3 2 】

## 【表5】

90 におけるオートクレーブ解放によるサブロライト大気浸出及び続くジャロサイト沈殿の結果

試験 番号	サンプル ID	重 量 (g)	組 成 (%)			抽 出 (%)		
			Ni	Fe	Mg	from	Ni	Mg
6	ライモナイト鉱石	355	1.92	35.7	4.9			
	HPAL 残 渣	312	0.13	40.7	1.4	ライモナイト	94.1	73.9
	サブロライト鉱石	140	1.91	7.3	16.1	サブロライト	75.3	69.7
	最終残渣	448	0.24	32.6	2.5	合 計	88.8	71.5

【 0 0 3 3 】

【表 6】

90 におけるオートクレーブ解放によるサブロライト大気浸出及び続くジャロサイト沈殿のキネティクス

時間 (分)	溶 液 濃 度 (g/L)					抽 出 (%)	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ni	Fe	Mg	Na	Ni	Mg
0	76	0	0	0	4.2	0	0
20	46.6	7.42	3.66	15.9	4.15	33.5	24.6
60	15.7	7.96	4.82	21.4	3.87	63.5	56.9
120	10.3	7.75	4.52	22.1	3.97	57.9	62.0
180	10.1	7.48	3.70	22.1	4.03	49.6	63.5
230	3.0	7.78	1.00	22.8	3.93	68.0	69.1
280	5.2	7.81	0.92	23.4	3.81	73.5	73.8
330	4.4	7.83	0.56	22.6	3.78	76.5	70.8

【 0 0 3 4 】

これらの結果もまた、サブロライトがオートクレーブ排出物中の酸を有効に中和でき、サブロライト鉱石中に含まれるニッケルを高い比率で浸出できたことを示す。大気浸出プロセスの最後に、溶液中の鉄濃度が約 0.5 g / l に達するまでジャロサイトが形成することにより、溶液中の鉄は最大約 5 g / l 減少した。ジャロサイトとして約 5 g / l の鉄の沈殿にもかかわらず、ジャロサイト沈殿後の最終残渣のニッケル含有率は低かった。

【 0 0 3 5 】

実施例 5

この実施例は、高圧酸浸出 (HPAL) 条件下におけるライモナイト鉱石の連続加工及び続く圧力浸出 (AL) 条件下におけるサブロライト鉱石の加工を示す。

38.5 wt % 固形物のライモナイトスラリーを高圧及び高温 (270 及び 820 psi) で酸 / 鉱石比が 0.4 トン (酸) / トン (鉱石) において連続オートクレーブにおいて浸出した。ライモナイトを 0.8 乾燥トン / 日の割合で浸出し、オートクレーブ保持時間は 30 分であった。オートクレーブの排出物は HPAL 残渣と金属及び遊離硫酸 (92 g / L) を含む浸出溶液であった。オートクレーブに供給した鉱石及び排出物残渣並びに計算した金属抽出量の組成を表 7 に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 7】

高圧浸出 (HPAL) の結果

	Al (%)	Co (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni (%)
ライモナイト供給	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
HPAL 残 渣	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
抽 出 量	20.0%	100.0%	9.5%	1.1%	78.4%	79.7%	96.0%

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 7 】

オートクレープ排出物スラリーをサブロライト鉱石（46wt%固形物）と、0.3トン（サブロライト）/トン（ライモナイト）の比率で混合した。ナトリウムを硫酸ナトリウムとしてサブロライト鉱石スラリーを調製するために使用した水に添加した。硫酸を、0.46トン（濃縮酸）/トン（サブロライト）の比率で混合物に添加した。HPALからの残存酸と混合した濃縮酸により、0.96トン（酸）/トン（サブロライト）の酸/サブロライト比を与えた。合計の酸/鉱石比は、0.41トン（酸）/トン（鉱石）（ライモナイト+サブロライト）であった。

大気浸出回路（AL）は、連続した3つのタンクからなり、合計保持時間は4.2時間（1.4時間/タンク）であった。この回路の後、連続した2タンクからなり合計保持時間が5.9時間（第一時間が1.4時間、第二時間が4.5時間）であるジャロサイト沈殿回路（JP）が続く。ライモナイトスラリーをジャロサイト沈殿タンクに添加し、スラリーのpHをコントロールした。これらのタンクのおぼ 70 時間にわたる試験期間における平均条件を表8に示す。

## 【 0 0 3 8 】

【表8】

大気浸出及び鉄沈殿条件

タンク	pH	遊離酸 (g/L)	温度 (°C)
AL1		37.7	97
AL2		33.5	92
AL3		27.1	94
JP1	1.5	10.5	94
JP2	1.9	5.9	92

## 【 0 0 3 9 】

連続操作から得られる残渣の組成及び大気浸出においてサブロライトから得られる計算した金属抽出量及びHPAL及び続く大気浸出からの合計抽出量を表9に示す。

## 【 0 0 4 0 】

【表9】

鉱石及び浸出残渣組成及び各工程における金属抽出量

	Al (%)	Co (%)	Cr (%)	Fe (%)	Mg (%)	Mn (%)	Ni (%)
ライモナイト鉱石	2.82	0.125	1.47	34.4	3.72	0.71	1.63
サブロライト鉱石	1.58	0.085	0.85	11.4	14.83	0.48	1.31
HPAL 残 渣	2.62	0.000	1.54	39.5	0.93	0.17	0.075
AL 残 渣	2.45	0.027	1.38	32.9	2.00	0.23	0.13
JP 残 渣	2.04	0.007	1.19	29.2	1.53	0.18	0.092
サブロライトからの抽出	17.6%	82.6%	13.9%	-5.4%	73.3%	38.8%	85.6%
サブロライト及びライモナイトからの抽出	20.0%	97.5%	10.3%	0.6%	75.6%	72.8%	94.1%

## 【 0 0 4 1 】

浸出及び沈殿工程から得られる溶液は、ニッケル及びコバルトの増加した含有量を示し、並びに遊離酸量の低下を示す。表10に示されるように、Fe含有量は大気浸出工程の間初めは増加したが、その後ジャロサイト沈殿では低下した。

## 【 0 0 4 2 】

【表10】

各工程後の溶液組成

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	遊離酸 (g/L)
HPAL 溶 液	2741	695	491	2463	16847	3791	9826	92
AL 溶 液	3728	825	768	13715	33066	4472	12084	27
JP 溶 液	2819	820	587	1417	35663	4500	12591	5.9

10

## 【 0 0 4 3 】

## 実施例 6

この実施例は、高圧酸浸出（HPAL）条件下におけるライモナイト鉱石の連続加工及び続く大気浸出（AL）条件下におけるサブロライト鉱石の加工を示す。

35wt%固形物のライモナイト鉱石スラリーを高圧及び高温（270 及び 820 psi）で酸／鉱石比が 0.34 トン（酸）／トン（鉱石）において連続オートクレーブで浸出した。ライモナイトを 0.8 乾燥トン／日の割合で浸出し、オートクレーブ保持時間は 30 分であった。オートクレーブの排出物は HPAL 残渣と金属及び遊離硫酸（102 g／L）を含む浸出溶液であった。オートクレーブに供給した鉱石及び排出物残渣並びに計算した金属抽出量の組成を表 11 に示す。

20

## 【 0 0 4 4 】

## 【表 11】

高圧浸出（HPAL）の結果

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
ライモナイト供給	0.11	40.33	2.79	1.66
HPAL 残 渣	0.004	43.8	0.82	0.091
抽 出 量	96.1%	1.2%	70.5%	94.8%

## 【 0 0 4 5 】

オートクレーブ排出物スラリーをサブロライト鉱石（51wt%固形物）と、0.38 トン（サブロライト）／トン（ライモナイト）の比率で混合した。ナトリウムを硫酸ナトリウムとしてサブロライト鉱石スラリーを調製するために使用した水に添加した。硫酸を、0.23 トン（濃縮酸）／トン（サブロライト）の比率で混合物に添加した。HPAL からの残存酸と混合した濃縮酸により、0.59 トン（酸）／トン（サブロライト）の酸／サブロライト比を与えた。合計の酸／鉱石比は、0.31 トン（酸）／トン（鉱石）（ライモナイト＋サブロライト）であった。

30

大気浸出回路（AL）は、連続した 4 つのタンクからなった。サブロライトの半分を濃硫酸と共に第一タンク（1 時間保持）に添加し、一方残りの半分を第二タンク（1.4 時間保持）にオートクレーブ排出物スラリーとともに添加した。第一タンクから第二タンクにオーバーフローさせ、次にこれを連続した 2 タンク（各 1.4 時間保持）にオーバーフローさせた。この回路に、連続した 2 タンクからなり合計保持時間が 5.9 時間（第一時間が 1.4 時間、第二時間が 4.5 時間）ジャロサイト沈殿回路（JP）が続く。ライモナイトスラリーをジャロサイト沈殿タンクに添加し、スラリーの pH をコントロールした。これらのタンクのほぼ 70 時間にわたる試験期間における平均条件を表 12 に示す。

40

## 【 0 0 4 6 】

## 【表 12】

大気浸出及び鉄沈殿条件

タンク	pH	遊離酸 (g/L)	温度 (°C)
AL1		54.4	71
AL2		21.5	92
AL3		20.3	91
AL4		14.7	91
JP1	1.7	7.6	94
JP2	2.1	6.5	93

【 0 0 4 7 】

10

連続操作から得られる残渣の組成及び大気浸出においてサブロライトから得られる計算した金属抽出量及びHPAL及び続く大気浸出からの合計抽出量を表13に示す。

【 0 0 4 8 】

【表13】

鉱石及び浸出残渣組成及び各工程における金属抽出量

	Co (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ni (%)
ライモナイト鉱石	0.11	40.33	2.79	1.66
サブロライト鉱石	0.088	11.4	14.2	1.30
HPAL残渣	0.004	43.8	0.82	0.091
AL残渣	0.016	36.7	1.83	0.147
JP残渣	0.018	33.0	1.83	0.132
サブロライトからの抽出	42.9%	-4.7%	62.7%	76.5%
サブロライト及びライモナイトからの抽出	83.6%	0.6%	69.9%	91.8%

20

【 0 0 4 9 】

浸出及び沈殿工程から得られる溶液は、金属含有量の増加と、同時に遊離酸量の低下を示す。表14に示されるように、Fe含有量は大気浸出工程の間初めは増加したが、その後ジャロサイト沈殿では低下した。

【 0 0 5 0 】

30

【表14】

各工程後の溶液組成

	Al (mg/L)	Co (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	Mg (mg/L)	Mn (mg/L)	Ni (mg/L)	遊離酸 (g/L)
HPAL溶液	4391	764	719	3820	17220	4264	12030	102
AL溶液	3261	698	640	6618	32628	3982	11228	14.7
JP溶液	3343	757	547	1568	35399	4279	12185	6.5

40

【 0 0 5 1 】

本発明の好ましい実施態様であると現在考えられるものを記載したが、本発明の精神から逸脱することなくこれらの変更及び改変を行えることは当業者に理解されるところである。本発明の観点に包含される全てのこのような変更及び改変をクレームすることを意図している。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のプロセスの一実施態様のフローシートを示す。

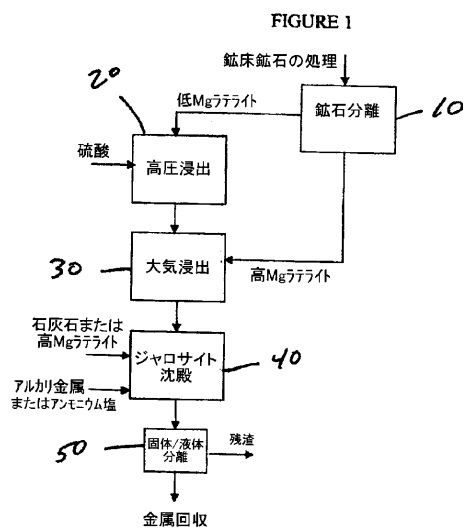
【図2】 本発明のプロセスの他の実施態様のフローシートを示す。

50

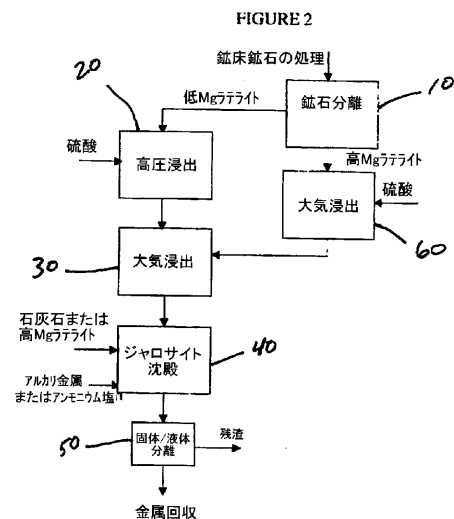
【図 3】 高マグネシウム鉱石またはサブロライトからのニッケル抽出率を硫酸濃度の関数として示したグラフである。

【図 4】 90 で硫酸によるサブロライトの大気浸出におけるニッケル抽出率を時間の関数として示したグラフである。

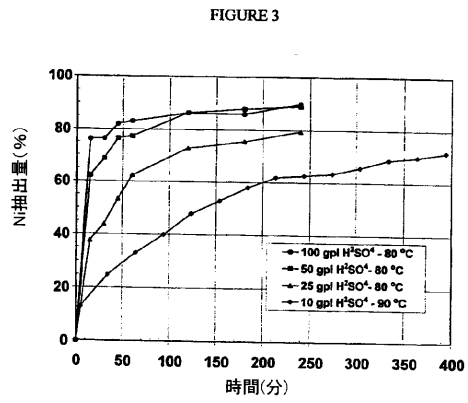
【図 1】



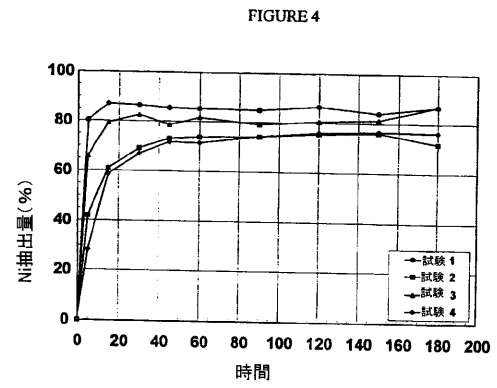
【図 2】



【 図 3 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (74)代理人 100074228  
弁理士 今城 俊夫
- (74)代理人 100084009  
弁理士 小川 信夫
- (74)代理人 100082821  
弁理士 村社 厚夫
- (74)代理人 100086771  
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663  
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 アーロイヨ ジェイ カルロス  
アメリカ合衆国 ネヴァダ州 89434 スパークス パーンサイド ドライヴ 1601
- (72)発明者 ジラスピー ジェイムズ ディー  
アメリカ合衆国 ネヴァダ州 89506 リーノ ホイップアーウィル レーン 1740
- (72)発明者 ヌードルフ ディヴィッド エイ  
アメリカ合衆国 ネヴァダ州 89509 リーノ ラップウィング レーン 3285
- (72)発明者 ウィーニンク エリック エム  
アメリカ合衆国 ネヴァダ州 89434 スパークス ラルフ コート 970

審査官 平塚 義三

- (56)参考文献 特開平09-020935(JP,A)  
特開平08-209374(JP,A)  
特開平06-116660(JP,A)  
特表平11-510857(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C22B 3/04