

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4142848号
(P4142848)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 2 B	26/22	(2006.01)	C 2 2 B 26/22
C 2 2 B	1/02	(2006.01)	C 2 2 B 1/02
C 2 2 B	3/04	(2006.01)	C 2 2 B 3/00
C O 1 F	5/00	(2006.01)	C O 1 F 5/00

A

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-559263 (P2000-559263)	(73) 特許権者	501011370
(86) (22) 出願日	平成10年8月14日 (1998.8.14)		クルー ディヴェロップメント コーポレイション
(65) 公表番号	特表2002-520483 (P2002-520483A)		ノルウェー国、エンオー-1363 ヘーヴィク、オー、ホー、バングズ ヴェイ 54-58
(43) 公表日	平成14年7月9日 (2002.7.9)	(74) 代理人	100080791
(86) 国際出願番号	PCT/N01998/000241		弁理士 高島 一
(87) 国際公開番号	W02000/003044	(72) 発明者	バロウ、ブライアン ジェイ、ノルウェー国、エン-1352 コルソ、リレハウゲル 6
(87) 国際公開日	平成12年1月20日 (2000.1.20)		
審査請求日	平成17年7月7日 (2005.7.7)	審査官	横山 敏志
(31) 優先権主張番号	983150		
(32) 優先日	平成10年7月8日 (1998.7.8)		
(33) 優先権主張国	ノルウェー (N0)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム金属、塩化マグネシウム、マグネサイトおよびマグネシウムをベースとした生成物の単離並びに製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 天然ラテライト中の天然マグネシウム化合物を溶解してラテライト物質中のマグネシウム化合物を含む全ての成分を溶解した後に、浸出流(leach stream)のダウンストリーム処置によってマグネシウム化合物を形成し、

b) Na₂CO₃および/またはCaCO₃を添加することによってマグネシウム化合物をマグネサイトとして提供する

工程を含むことを特徴とする、酸を用いたラテライト物質の浸出からのマグネシウム化合物の単離および製造方法。

【請求項 2】

工程 b に引き続き、HClを添加することによってマグネサイトを塩化マグネシウムに変換する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 b に引き続き、酸を添加し、塩素反応を行うことによってマグネサイトを塩化マグネシウムに変換する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 b に引き続き、MgCO₃をMgOに変換することによりマグネサイトがマグネシアに変換する温度で焼して、マグネサイトをマグネシアに変換する工程を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

ニッケルおよびコバルトを溶液から除去した後に、塩化マグネシウムまたはマグネサイトを単離することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、ラテライト物質の浸出からのマグネシウム金属、塩化マグネシウムおよびマグネシウムをベースとした生成物の単離および製造方法、マグネシウムをベースとした生成物を単離するためのラテライト物質の浸出方法の使用、並びに前述の方法に従って単離されるマグネシウムをベースとした生成物に関する。

【0002】

従って、ラテライト物質の浸出からのマグネシウムおよび種々のマグネシウムをベースとした生成物を製造する方法が提供される。

10

【0003】

JP54155999では、ニッケル含有鉱石から酸化マグネシウムを抽出するため、CO₂を含有するガスを当該鉱石のスラリー中に導入する方法が記載されている。NaClをスラリーに添加し、酸化マグネシウムの抽出を容易にすることを含めた改良がなされている。当該スラリーは、(1) 500 ~ 800 でニッケル含有鉱石をか焼するか、または当該鉱石に含まれるニッケルを選択的に還元か焼してか焼鉱石を得、そしてか焼鉱石を水に添加するか、あるいは(2) 鉱石に含まれるニッケルを選択的に還元か焼するために500 ~ 800 に鉱石を加熱してか焼鉱石を得、そこから有用な金属(例えば、ニッケル)を抽出するために、か焼した鉱石をイオウを含まないアンモニア水溶液と接触させ、そして得られる抽出残渣を水に添加することによって得られる。1つの例では、ニッケル鉱石は500 ~ 700 で1時間か焼された。得られたか焼鉱石は、スラリーを得るために1g/lのNaCl水溶液に添加された。CO₂を10%含む廃ガスをスラリー中に導入してそこから酸化マグネシウムを抽出した。

20

【0004】

WO81/02153では、高純度でかつ表面積の広い酸化マグネシウムの製造が記載されている。MgSO₄を含む金属硫酸塩溶液からのMgOの製造方法が記載されており、この方法は、当該溶液からMg以外の金属の、例えば水酸化物を沈殿させ、沈殿物と溶液を分離し、硫酸カルシウムを含んだ不純物が沈殿するように、分離した溶液を約1.35 ~ 1.5の比重まで濃縮し、沈殿物と濃縮溶液を分離し、当該濃縮溶液から無水MgSO₄結晶を単離し、そして当該無水MgSO₄結晶を分解してMgOを形成することを含んでなる。従って、マグネシウムとニッケルを含有する鉱石の精練方法が記載されており、この方法は、当該鉱石を粉碎し、粉碎した鉱石の、水を10%未満含む硫酸溶液を調製し、酸-鉱石のスラリーに硫酸化反応を開始するのに十分な量の水を添加し、酸-鉱石の当該スラリーを加熱する硫酸化反応において加熱することを含んでなり、これによって水溶性金属硫酸塩および不溶性残渣を形成する。硫酸化生成物を水で浸出して水溶性金属硫酸塩を溶液状態で抽出し、続いて不溶性残渣と金属硫酸塩溶液を分離する。その後、Mg以外の金属を水酸化物として沈殿させる。金属水酸化物の沈殿物と溶液を分離し、そして分離溶液を十分に濃縮して、CaSO₄を沈殿させる。その後、濃縮溶液と沈殿物を分離し、無水MgSO₄結晶を当該濃縮溶液から単離する。無水MgSO₄結晶を破壊することにより、制御された表面積を有するMgOを形成する。

30

40

【0005】

DE2906808では、ラテライト鉱石、特にマグネシウム含量が高いものからニッケルを単離する方法を記載している。これは、硫酸で浸出し、それによって分離した浸出溶液を中和し、重金属を当該溶液から分離することによって行われる。硫酸マグネシウム含有溶液を少なくとも一部除去し、そして結晶化した硫酸マグネシウムを分離する。二酸化イオウ、水蒸気および酸化マグネシウムが形成する間、分離した硫酸マグネシウムを還元性雰囲気中で加熱し、生成した二酸化イオウから硫酸が生成し、浸出工程に戻される。

【0006】

US5,571,308では、大量のマグネシウムおよび鉄を含むラテライト鉱石からニッケルを単離する方法を記載している。当該鉱石はサブロライト鉱石(saprolitic ore)と呼ばれ、HC

50

1、 H_2SO_4 および HNO_3 からなる群からの鉍酸を用いる浸出に供される。 HCl を用いて浸出した後、溶解していない固体物質と溶液を分離し、好ましくは当該溶液を、ニッケルを選択的に吸収する樹脂と接触させることによってニッケルを単離する。当該残渣は鉄および塩化マグネシウムを含んでおり、当該残渣は、それらの各酸化物および浸出系へ再循環する遊離 HCl を生成するように熱加水分解(pyrohydrolysis)に供してもよい。ニッケルは、当該酸の溶離溶液を用いることによって樹脂から抽出し、次いでニッケルを多量に含んだ溶離溶液からニッケルを抽出する。

【0007】

DE3140380では、ニッケル含有酸化(oxidic)供給原料(マグネシウムおよび鉄も含む)の硫酸浸出によって、酸化マグネシウムとセメントを同時に生成しながらニッケルを単離する方法が記載されている。この方法は、7～8.5の間のpH、100未満の温度、および25%未満の硫酸マグネシウム濃度で、被精製物(refinate)を含む硫酸マグネシウムを二酸化炭素およびアンモニアと反応させることを含んでなり、ここで場合によっては、炭酸マグネシウムまたは水酸化物炭酸塩(hydroxide carbonate)が沈殿し、硫酸アンモニウム溶液が形成する。沈殿生成物と硫酸アンモニウム溶液を分離し、当該沈殿生成物をか焼することにより、酸化マグネシウムと二酸化炭素が形成する。二酸化炭素は沈殿工程に戻される。焼成したカルシウムを添加することによって当該硫酸アンモニウム溶液から石膏スラリーが形成し、アンモニアが放出される。アンモニアは次いで、沈殿工程に戻される。添加物を添加し、石膏スラリーを乾燥し、焼成することにより、セメントクリンカーを得る。セメント焼成中に生成するイオウ含有ガスをイオウ工場で硫酸に転換し、その少なくとも一部は浸出供給原料に戻す。

【0008】

従って、金属を単離するためにラテライト物質を浸出することは新しいプロセスではない。しかしながら、ニッケル含有ラテライトに関して、浸出したラテライト物質からの標的の金属は現在までニッケルおよびコバルトであった。ニッケルラテライト鉍石からニッケルおよび/またはコバルトを単離するために使用される浸出プロセスはまた、他の金属イオンを溶解する。これらのイオンのうちの1つは、とりわけアルミニウムとの合金を作る際に使用されるマグネシウムである。現在公知の技術を用いれば、マグネシウム製造は高エネルギープロセスである。

【0009】

従って、本発明は、ラテライト物質の浸出からのマグネシウム金属、塩化マグネシウム、マグネサイトおよびマグネシウムをベースとした生成物の単離および製造方法に関し、ラテライト物質の浸出の間、任意の工程でマグネシウム金属、塩化マグネシウムおよびマグネサイトを単離することを特徴とする。

【0010】

本発明の方法によれば、天然ラテライト中の天然マグネシウム化合物を溶解した後、マグネシウム金属、塩化マグネシウムおよびマグネサイトが単離される。

【0011】

本発明の方法はさらに、天然ラテライト中の天然マグネシウム化合物を溶解した後、 $NaCO_3$ および/または $CaCO_3$ を浸出溶液に添加することによって、ラテライト物質の浸出における任意の工程でマグネサイトを製造することを特徴とする。マグネシウムをベースとした生成物を単離するためのラテライト物質の浸出方法の使用もまた記載されている。

【0012】

公知のラテライト浸出プロセスでは、ラテライト物質中の酸化マグネシウムは可能な限り低レベルで維持されている。なぜなら、酸化マグネシウムは加工コストを増大させる要素であると考えられており、また廃棄物とも考えられているからである。本発明の方法を用いることによって、ラテライトプロセスにおける任意の工程で有益なマグネシウムをベースとした副生成物が生成される。本質的な特徴は、物質中のマグネシウム化合物を含む全ての成分を溶解するのに十分な酸を添加し、所望の鉍石無機物がこの溶液から抽出されるようにすることである。マグネシウムをベースとした生成物は、任意のラテライト浸出プ

10

20

30

40

50

ロセスで製造することができる。従って、本発明によって、ラテライト物質を浸出する公知のプロセスから、以前は廃棄されていた、マグネシウム金属および他のマグネシウムをベースとした生成物を単離することが可能となる。MgOは浸出プロセスにおいて酸を消費し、従ってラテライト物質を浸出する公知の方法によるニッケルおよびコバルトの製造においてコストを増大させると実際考えられているため、MgOは現在可能な限り低レベルに維持されている。本発明によってラテライト鉱石からマグネシウム金属を製造する際、当該鉱石は大量のMgOを含み、その結果、より大量のニッケルを生成することが可能になるだろう。

【 0 0 1 3 】

今日、酸浸出技術は、異なる圧力および温度で操作されている。いくつかの場合では大気温度および大気圧が使用され、他のプロセスでは高圧および高温が利用されている。

10

【 0 0 1 4 】

種々の浸出プロセスのいずれかより、マグネシウムが溶液中に存在する場合は、同定したマグネシウム生成物を本発明に従って製造することができる。

【 0 0 1 5 】

マグネシウムが溶液中に存在する場合、本発明によれば、炭酸ナトリウム（「ソーダ灰」）が添加され、これによりマグネサイトが生成する。



【 0 0 1 6 】

以下は、本発明に従って、マグネシウムをベースとした生成物をラテライト物質の浸出から単離する方法の例を示す例示の実施態様である。

20

【 0 0 1 7 】

実施例 1

鉱石のバルクサンプルを混合し、火炉中、100 で乾燥する。次いでドラム中で混合する。これから1kgの乾燥ラテライト鉱石を取り出し、大気圧でH₂SO₄中、沸騰温度（100）で8時間浸出する。水を500gのH₂SO₄に添加して総体積4リットルのスラリーを得る。液体が固体物質からろ過されるように、浸出溶液をプフナーフィルターでろ過する。次いで、NaOHを用いて酸液体を2.5-3.5のpHに調節し、不純物を沈殿させる。Ni、CoおよびMgはこの時点で溶液中に存在している。液体を固体物質から再びろ過する。500mlの液体をフラスコに通し、マグネチックミキサーで攪拌する。液体の表面下に25g/lのNa₂Sをピペットで移す。これにより、硫化水素の供給源として硫化ナトリウムを用いて溶液からNiおよびCoを沈殿させ、NiおよびCoの混合硫化物が形成される。固体物質から液体をもう一度ろ過する。Na₂O₂を添加することによってpHを4.5まで増加させる。これによって少量の不純物が沈殿し、この時点でMgは溶液中に存在している。次いで、固体物質から液体をろ過する。MgCO₃を沈殿させるため、Na₂CO₃を添加し、pHを6.0より下とする。MgCO₃をろ過し、乾燥する。さらに精製するため、H₂SO₄を再度添加し、MgCO₃をNa₂CO₃で再度沈殿させる。

30

【 0 0 1 8 】

MgOの生成

火炉中、約900 でMgCO₃をか焼する。CO₂は放出され、Na₂CO₃を用いてMgCO₃を沈殿させるために再度使用される。これによってMgOが沈殿する。

40

【 0 0 1 9 】

MgCl₂の生成

35%MgCl₂溶液を形成するためにMgOをHClに溶解する。沸騰による体積減少に基づく過飽和を用いることにより、水和MgCl₂が当該溶液から結晶化する。

【 0 0 2 0 】

実施例 2

Mgを2.4%含む乾燥ラテライト物質450gを濃硫酸225gと混合し、総体積が1.5リットルとなるように水を添加する。このスラリーを圧力下、255 で3時間浸出す

50

る。反応が終了すると、加圧オートクレーブを室温まで冷却し、反応したスラリーを取り出す。次いで、当該スラリーをブフナーフィルターでろ過して液体と固体物質を分離する。500mlのろ液をガラス容器に移し、攪拌する。再循環/中和パラメーターをシミュレートするために、当該液を約100gの固体硫酸マグネシウムでドープして、20g/lのMgからなるものとレベルを等しくする。NaOH溶液を用いてpHを2.0まで増加させる。次いで、硫化ナトリウム溶液を添加してNiおよびCoを硫化物として除去する。得られるスラリーをろ過する。次いで、硫化物沈殿工程からの溶液を5gの固体MgOで処理して、pHを4.5まで増加させ、かつ当該溶液のMg含量を増加させる。次いで、30gの過酸化ナトリウムを当該溶液に添加し、一方で少量の硫酸を添加することによってpHを同レベルに保持する。これによって、溶液のORPがAgClに対して約655mVまで増加し、鉄のような不純物を効率的に沈殿させることが可能となる。得られるスラリーをろ過する。

10

【0021】

次いで、前述の工程からの液体を、100g/lの炭酸ナトリウムからなる670mlの溶液で処理する。pHが9.0~9.5に達するまでこれを添加する。マグネシウムは炭酸マグネシウム(マグネサイト)として液体から効率的に沈殿する。得られるスラリーをろ過して液体から固体物質を分離する。この手順を使用することによって、約30gの乾燥炭酸マグネシウムが生成した。

【0022】

塩化マグネシウムを生成するために、20gの炭酸マグネシウムを75mlの濃HClと反応させる。炭酸マグネシウムを溶解するためにこの混合物をホットプレート上の容器中で加熱攪拌する。次いで当該溶液をろ過する。過飽和によって塩化マグネシウム結晶を沈殿させるため、透明なる液を沸騰させる。得られるスラリーをろ過する。この手順を使用することによって、20gの固体塩化マグネシウムが生成した。

20

【0023】

酸化マグネシウムを生成するために、5gの炭酸マグネシウムを溶融試金るつばに添加する。次いで、この物質を900で2時間火炉に移す。二酸化炭素を除去し、残存する固体物質は酸化マグネシウムである。結果として、約2.40gの酸化マグネシウムが生成した。

【0024】

従って、本発明は、ラテライトニッケル鉱石の加工からマグネシウム金属およびマグネシウムをベースとした生成物を製造する方法を記載する。ラテライトニッケル鉱石の加工ではマグネシウムは溶液中にあり、次いで本発明による沈殿によってマグネシウムをベースとした生成物およびマグネシウム金属を生成することができる。これは注目すべき進歩を表しており、マグネシウムの他の製造方法と比較してコストの大幅な節約になる。マグネシウム金属は、とりわけ天然マグネサイトまたは海水から生成される。マグネシウム金属の製造に要する高コストは、どのようなプロセスもマグネシウムイオンのホストからの放出を必要とし、そしてマグネシウムイオンの溶解を必要とすることが多いせいである。マグネシウムがラテライト物質の公知の浸出プロセスで溶解させられるという事実は、本発明による廃棄物質からのマグネシウム製造が経済的に非常に好ましいことを意味する。任意の従来の浸出プロセスに従ってマグネシウムを溶解した後、本発明に従って、Na₂CO₃および/またはCaCO₃を添加するか、あるいは電着または電気分解することによってマグネシウムを沈殿させる。マグネサイトはとりわけセメントの添加物として使用され、マグネサイトレンガがほとんどの工業炉で使用されている。公知の浸出プロセスでは、供給原料中にMgOを含まないようにする試みがなされる。なぜなら、MgOはニッケルおよびコバルトの製造コストを増加させるからである。技術の変化、主としてプロセスのオートクレーブ部分における変化は、ニッケルおよびコバルトの製造にとって、従って、本発明によるマグネシウム金属、塩化マグネシウム、マグネサイトおよびマグネシウムをベースとした生成物の製造にとって、浸出プロセスを経済的により好ましいものにしたのである。

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-075536(JP,A)
特開昭47-034117(JP,A)
特開昭50-074518(JP,A)
特開昭54-052615(JP,A)
特開昭54-155999(JP,A)
特開昭55-134140(JP,A)
特開昭52-022505(JP,A)
特開平08-035023(JP,A)
特開平09-020935(JP,A)
特表平11-506167(JP,A)
特表2001-515146(JP,A)
米国特許第04006215(US,A)
米国特許第05571308(US,A)
国際公開第99/006603(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01F1/00-17/00
C22B26/22
C22B1/02
C22B3/00
C22B3/04