

■ 解 説 ■

マンガン・ノジュールの製錬

On the Metallurgy of Manganese Nodule

藤 井 雄 二 郎*

Yujiro Fujii



1. はじめに

深海底のマンガン・ノジュールが Challenger 号によって発見されてからはほぼ100年を経過したが、近年に至り21世紀の資源あるいは地球最後の宝庫とも言われ、世界各国の強い関心を集めている。マンガン・ノジュールの内外の情勢・動向および開発の動向、その採掘技術については既に本誌に特集¹⁾されているので参照されたい。

マンガン・ノジュールは現在のところ商業的規模で採掘されるには至っていないが、テスト規模の採掘に成功したと一部報じられ、わが国においても調査専用船第二白嶺丸が最新鋭設備を駆使し鋭意詳細な調査を進めている段階である。秩序ある本格的なノジュールの開発が進むのは近い将来、1990年代後半になるものと予想されている。一方、マンガン・ノジュールの採掘及び製錬を含む開発は原子力開発あるいは宇宙開発事業と同様に一企業では行えない大きなプロジェクトであるため、国家規模あるいは国際コンソーシアムを形成して、計画が進められることになる。

マンガン・ノジュールの製錬に関し、わが国においては既に鉱業、金属等の8社がプロジェクトチームを編成し、マンガン・団塊の製錬技術調査研究を行い、基礎調査、システムの解析、研究開発計画を内容とする貴重な報告²⁾が行われた。

他方、(社)日本鉱業会においては(財)日本鉱業振興会の援助により、1976年以来マンガン・ノジュール処理技術、同研究、同調査研究及び同製錬技術の各研究委員会を設け、処理あるいは製錬技術に関する情報把握と交換、製錬法の検討、大学・研究所の研究啓発、企業との連絡の密接化を重ね、既にその成果^{3,4)}をまとめた。一方、1970年以来日本鉱業会秋季大会においてマンガン・ノジュール製錬に関し採掘部門を含め海

洋開発の分科研究会をもち積極的に成果を発表⁵⁾してきた。

2. 製錬に関係するマンガン・ノジュールの特性

陸上産の金属鉱石は採鉱ののち、まず破碎・摩鉱によって有用鉱物を単体分離し、所要品位の精鉱に分離・回収する選鉱工程を経て製錬工程で製錬・精製するのが常法である。しかし、マンガン・ノジュールは通常の金属鉱石とは全く異なる性質をもつもので、その性質を十分に熟知したうえで処理に対処しなければならない。製錬の内容に先立ち製錬に直接、間接関係するマンガン・ノジュールの特異な性質を挙げてみよう。

- (1) マンガン・ノジュールは深海底に莫大な量が広く分布していると報じられるが、北太平洋ハワイ東乃至南東のいわゆるマンガン銀座(5~25°N, 110~180°W, 水深3,500m以上)の周辺が特に資源価値が高く、現在注目を集めている。
- (2) 化学成分としてMn 10~30%, Fe 10~20%を主成分とする酸化物から成り、Ni, Cu, Co等は資源価値を決定する回収の対象となす元素で計1~3%である。またSiO₂を主とする酸不溶性成分は10~20%に及ぶ。このほか多種の微量元素を含有する。
- (3) 特有の物理的性質をもつ。すなわち真比重2.0~3.5、見掛け比重1.3~1.5、多孔質で空隙率50~60%に及び、細孔分布は主に1μm以下が大部分で、水分含有量は多孔質のため毛管凝縮によって30~40%を含み、うち結合水は10~15%で、比表面積は200~300m²/gで触媒のそれに匹敵する。
- (4) 構造・組織に関しては、中心部に火山岩、その風化物、粘土質脈石、鮫の歯等の核を持つものが多く、周囲に年輪状にFe, Mn酸化物とケイ酸質粘土の互層すなわちコロフォラム構造を成すことが顕微鏡観察で見られる。層の厚さは0.25~10μm 平均2~5μmで、Fe, Mn酸化物を主とした非晶質の2~6cmの塊状である。Ni, Cu, Co等の微量成分は吸着あるいは

* 山口大学工学部資源工学科教授

〒755 宇部市常磐台

置換反応によって層内あるいは層間に取り込まれている。一部には todorokite, birnessite, δ -MnO₂, goethite の存在が認められるものの、X線回析法による鉱物の同定は極めて困難であることから、非晶質コロイドサイズの粒子から成ると考えられる。

3. マンガン・ノジュール製錬法の概要

マンガン・ノジュールは上記のように、およそ陸上鉱石には見られない諸性質をもつので、選鉱によって精鉱を回収し処理費を節減することは事実上不可能である。マンガン・ノジュールの破碎・摩砕あるいはその核部分の除去のような前処理は考えられるが、Mn を主成分とする点を除くとニッケルラテライトと類似の事情にあり、マンガン・ノジュールの処理は従って化学的処理が主流となる。

マンガン・ノジュール中の金属元素に関し、主成分の第1がMnであることから不純物の多いマンガン鉱と見ることができるが、Mn約30%のままではMn45~50%の陸上産マンガン鉱と競争できない。第2の主成分のFe品位も陸上産鉄鉱石の品位にとうてい及ばない。次に、ノジュール中のNiはラテライト鉱より多く、深海底からの採鉱のためノジュールの採鉱費は高いが、Cuまで回収すれば採算に合うと思われる。Niの陸上資源はgarnierite, pentlandite, laterite等に限られ、当分Niの代替は利かないと予想されるので、Ni, Cu, Coを回収することがマンガン・ノジュール処理の第1目標となる。

このようにNi, Cu, Coは第1に挙げられる有価金属であるが、Mnを回収するかしないかが製錬方式の決定に大きな要因となる。後述するように、Mn, Fe, を残渣とし、Ni, Cu, Coを選択的に回収するには限度があり、Mn, Fe酸化物相のマトリックスを破壊すればNi, Cu, Coの回収成績は向上するものの、有価金属の分離・回収のダウンストリームが強力でなければならない。大別して乾式製錬法あるいは湿式製錬法が行われ、表1のように分類することができる。

4. マンガン・ノジュールの製錬

マンガン・ノジュールの製錬に関しては多数の研究が内外とも行われ、また経済性の比較も一部進められているが、総花的な紹介を避け、ここでは各コンソーシアムが既に発表した数種の製錬法に限定して紹介する。

4.1 乾式製錬法

表1 マンガン・ノジュール製錬法の分類

乾式焙錬—精製法
(1) 乾式焙錬—合金—湿式精製
(2) 乾式焙錬—合金—硫化マット—湿式処理
乾式前処理—湿式浸出法
(1) 還元焙焼—アンモニア浸出法
(2) 硫酸化焙焼—水浸出法
(3) 塩化水素焙焼—水浸出法
(4) セグリゲーション—浸出法
直接浸出法
(1) 硫酸浸出法
(2) 亜硫酸水浸出法
(3) 塩酸浸出法
(4) アンモニア浸出法
(5) その他

MnおよびFe相のマトリックスを破壊するのに乾式の還元反応を用いマットに濃縮のち浸出させる方式で、INCOを中心とするOMI(Ocean Management Inc.)の製錬系統図を図-1に示す。図-1において、まずマンガン・ノジュールを燃料油あるいは石炭で乾燥、還元し、電気炉で焙錬し97%以上のMnをスラグとして除去し、フェロマンガン製造に向けてとともに、Fe, Ni, Cu, Coから成る合金を得る。さらに、この合金を転炉で硫化し、Fe分を酸化除去し、Cu25%, Ni40%, Co5%, Fe5%, S25%のマットを、いずれの金属も95%以上の回収率で得る。マットの重量はノジュール給鉱の約5%に濃縮される。次に、マットを摩砕のちオートクレーブで硫酸浸出し、得られたNi, Cu, Coを含む貴液を常法によって処理するものである。

この製錬方式は既に確立されたNi製錬の設備と技術を活用できる関係でINCOは支持しており、また、Mnを回収するか廃棄するかを市況に応じて選択できる特徴があるが、Mnスラグは35~40%の低品位で不純物が多い。一方、ノジュール給鉱中には多量の水分が含まれ、これらの水分を加熱乾燥し、乾式製錬する工程には莫大なエネルギーを要し、一般論としては不利と考えられる。しかし、INCOはラテライトに対するNicaro型アンモニア浸出法に匹敵するエネルギー消費ですむと述べている。

4.2 硫酸浸出法

直接浸出法の一つで、マンガン・ノジュールは多孔質で空隙率が50~60%に及ぶこと、H₂SO₄が比較的安価で入手しやすいことからこの浸出は有利と考えられ、よく検討されてきた。しかし、H₂SO₄の常温浸出ではMn, Fe分を残渣とし、Cu, Niを選択的に浸出さ

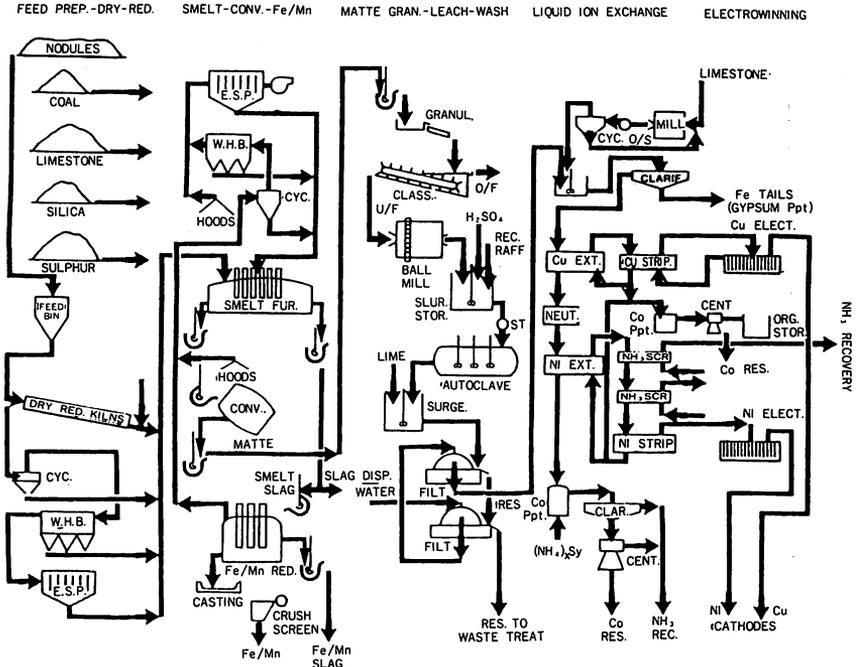


図-1 OM1のマンガン・ノジュール製錬フローシート

せることができるが、十分な浸出率を得るには浸出時間が長くなり、他方、 H_2SO_4 濃度を上げると一般に浸出率は向上するものの、多量の Fe 分が溶出し、選択性が低下してくる。また、浸出後石こうが中和産物として多量に生成し、 H_2SO_4 のリサイクルが困難なため、この浸出方式を主流とするコンソーシアムはない。他方、ニッケルラテライトに対し Cuba で AMAX

が工業化を進めた Moa Bay 法をマンガン・ノジュールの処理に応用した H_2SO_4 による高温加圧浸出があり、その系統図を図-2に示す。図-2において、 $115^\circ C$ 、500psi のオートクレーブ多段浸出によって、マトリックスの少量が溶解するが、Ni、Cu、Coの有価金属をよく浸出させることができる。ここでMn相は還元されることなく、再結晶するものと思われる。固液分離

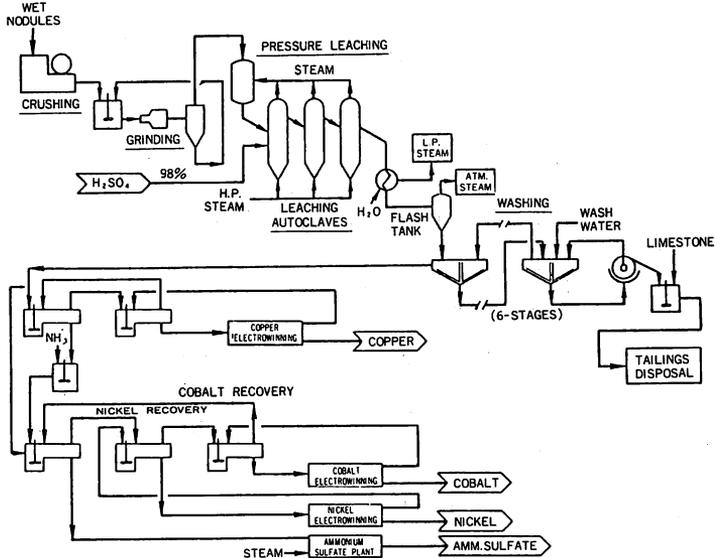


図-2 マンガン・ノジュールの硫酸加圧浸出フローシート

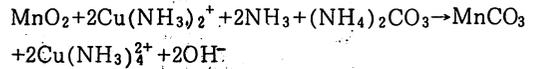
後、貴液から常法によってCu, Ni, Coと順次分離・回収する。入手しやすいH₂SO₄が使える、実証済みの技術を使える等の利点はあるが、耐食性オートクレーブの価格等が問題となる。

4.3 KCC Cuprion法

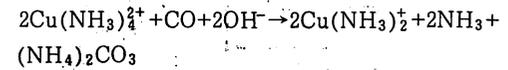
Kennecott Copper Corp. を中心とする Kennecott グループに三菱金属が参加しており、ニッケルラテライトに使われる Caron 法をノジュール製錬に応用する特許を持っている。ここにはマンガン・ノジュールから Ni, Cu, Co, Mo を回収する目的で開発された新しい還元・アンモニア浸出法を用いた KCC Cuprion 法について述べよう。系統図を図-3に示す。図-3のパイロットプラントにおいて、NH₃性スラリーはNH₃-CO₂溶液とともに反応槽へ入りCOガスを吹き込み約50°C、常圧のもとでFeの還元を抑えつつマトリックスを形成するMnO₂の98%をMn²⁺に還元する。Ni, Cu, Co等の有価金属はすべてNH₃と反応し可溶性アンミン錯体を形成して浸出されるが、Fe, Mn, シリカ、炭酸塩成分はNH₃にほとんど不溶であるため、ノジュールの処理に適していると言われる。次に、清澄槽のアンダーフローは有価金属を含み、CCD回路においてNH₃とCO₂を含む洗浄水で固液分離と洗浄を行い、Fe分とMnCO₃を沈澱として回収し、この尾鉱から蒸気がNH₃とCO₂を回収する。一方、

浸出された貴液から LIX 64N を用い Ni と Cu を同時抽出し、NH₃ を除くため2段のスクラブののちH₂SO₄でNi, Cu の順に選択的ストリッピングを行い、それぞれ電解採取する。さらに溶媒抽出のラフィネートからCoをH₂Sで沈澱させ、Moをモリブデン酸として回収する。Ni, Co の回収率はともに90%以上、Coのそれは報じられていないが、50%に近いと考えられる。

本法は Cuprion 法と呼ばれるが、それはMnO₂の還元の際にCu⁺イオンが触媒としての作用をなすためである。すなわち、



の反応によってCu(NH₃)₂⁺はCu(NH₃)₄⁺となるが、スラリーに吹き込まれるCOガスによって



の反応で元のCu(NH₃)₂⁺に再生される。このような機構を巧妙に利用しているため、常温常圧のもとで浸出を行う点が特徴となっている。従って、経済的に有利な処理法として望まれる条件、すなわち常温、常圧、海水を使える操業、NH₃の回収可能、低エネルギー消費、Ni, Cu, Co, Moの高い回収率、装置・設備の非腐蝕性、有害試薬の僅少、環境への影響の僅少等の諸条件を満たした処理法ということができる。

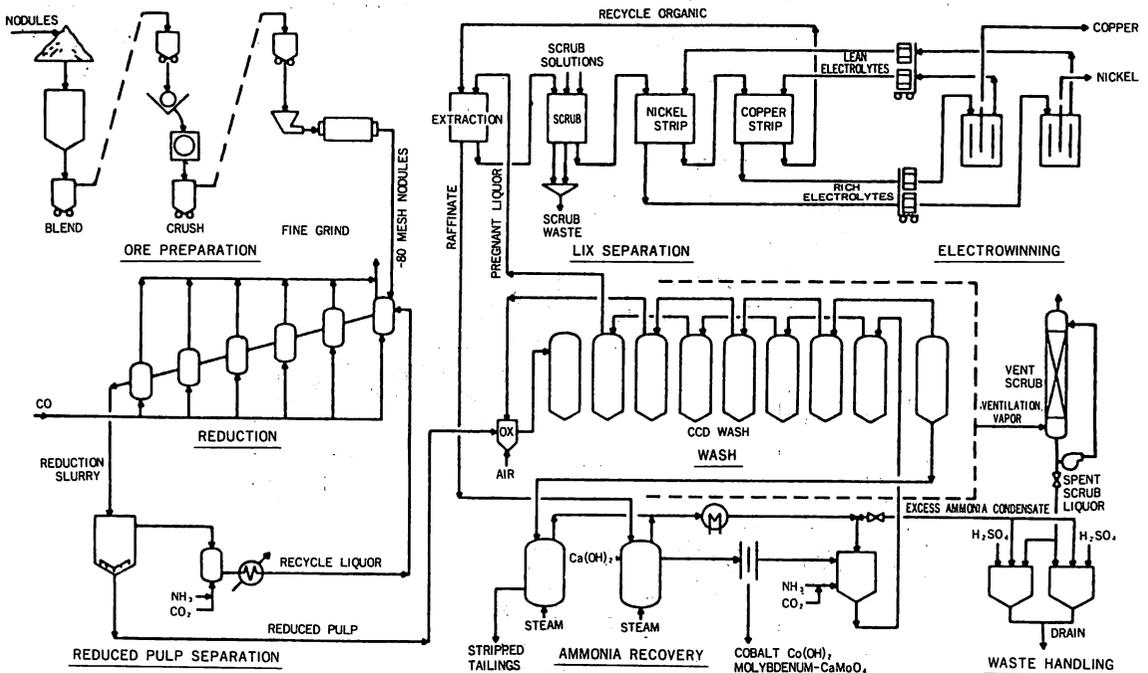


図-3 KCCのマンガン・ノジュール Cuprion 法フローシート

5. 日本における研究活動

わが国の各企業におけるマンガン・ノジュールの製錬に関しては、多くの特許の関係があり、またそれぞれコンソーシアムに参加しているので、ここでは割愛する。

国立研究機関におけるマンガン・ノジュールの製錬の研究に関しては、工業技術院公害資源研究所において従来から広範かつ多角的な研究を進めているが、通商産業省における特別研究が開始された。その一部として研究されている湿式処理法について特徴を述べる。系統図を図-4に示す。図-4に示すようにHClによる浸出法を基本としている。まず、マンガン・ノジュールを粉碎後、HCl溶液による向流浸出を行い、Ni、Cu、CoのほかMn、Feを浸出させる。固液分離ののち浸出残渣を分離する。浸出貴液からD2EHPAでFeを抽出、希HClで逆抽出してFeCl₃とし、焙焼し高純度Fe₂O₃となす。このとき発生するHClガスはリサイクルする。次にAlamine336によってMo、V、Znを抽出・回収し、続いてLIX64NでCuを抽出電解採取し金属Cuをうる。以上の重金属元素の溶媒抽出ののち、さらに沈澱分離の回路に入る。すなわち、NaOHでpH4~5としAl(OH)₃、次にNaHSによってNi、Coの硫化物を沈澱分離し、続いてpH5~9においてCl₂ガスによってMnCl₂としたのちMnO₂として回収する。最終尾液からMg、Caを分離し、NaCl隔膜電解によって、NaOHとCl₂を回収し、NaOHは沈澱剤、Cl₂ガスはHClとし、浸出剤としてそれぞれリサイクルさせる。

HCl直接浸出法はDeep Sea Venturesが主導しているOMA(Ocean Mining Associates)コンソーシアムも図-5に示すように系統図で重金属のみの回収を

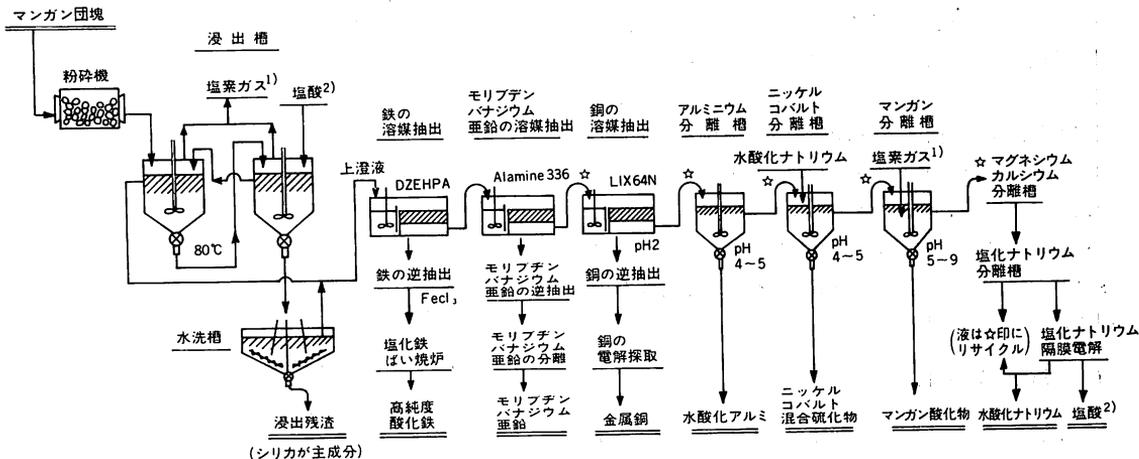


図-4 公害資源研究所のマンガン・ノジュール処理フローシート

提唱している。しかし、図-4に示した公害資源研究所の湿式製錬法では次の諸点で大きな特徴をもつものである。

(1) H₂SO₄あるいはNH₃浸出ではMnとFeを残渣に残すが、常温常圧でHCl溶液で浸出を行うことによってMn、Fe酸化物から成るマトリックスを破壊することにより有価金属をすべて浸出させ、当然高い浸出率をうる事ができる。資源の乏しいわが国から貴重なマンガン・ノジュール資源を完全かつ有効利用することを目標としたユニークな製錬方式である。

(2) 浸出工程においてMnO₂が還元浸出するとき

$$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
 の反応式に示すように、還元を要したHClの約半量が酸化しCl₂ガスを生成するが、これは沈澱分離の最終段階でMn²⁺溶液からMnCl₂を回収する工程で有効に利用している。

(3) 浸出液からの有価金属の回収は溶媒抽出と沈澱分離に大きく区分され、浸出液の性格に適合した経済的な処理となっている。

(4) 溶媒抽出における抽出剤のリサイクルはいうまでもないが、ノジュールの浸出剤となるHCl溶液は最終工程のNaCl電解のCl₂から得るとともに、沈澱剤としてのNaOHも同じく電解で得られるNaOHを用いることによって、系外からの化学試薬の導入を極力避け全工程がクローズドシステムを成しているので、環境保全に万全を期した無公害の操業が可能である。

(5) マンガン・ノジュールの完全利用を旨とするため当然回収産物の種類は多種となるが、できるだけ高純度の産物を得て、付加価値の向上に努めている。

(6) 浸出残渣はかなり大量となり、酸不溶性のシリカを主成分とするので、建材、骨材等への積極的有効利

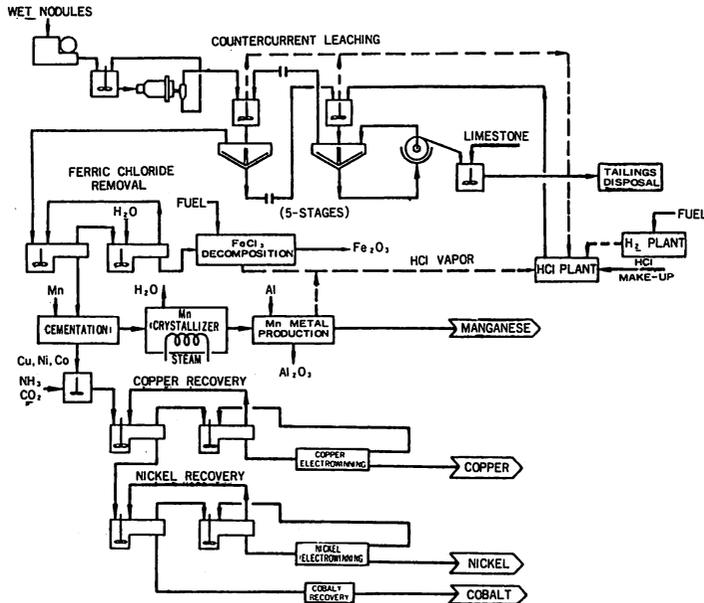


図-5 DSV のマンガン・ノジュール塩酸浸出法フローシート

用¹⁰⁾を検討し、海洋投棄による汚染等の問題に対処している。

(7) 直接湿式製錬法のためノジュール中の水分を乾燥あるいは焙焼等の工程を必要としないので、エネルギーの観点からも有利である。また、常温常圧の浸出が可能であるため、一部耐蝕性の設備を除けば特殊な装置が少なく、有利である。

6. 製錬費の評価

各種製錬方式間の比較あるいは評価^{11,12)}は従来から検討されているので、ここでは前述のKCC Cuprion法につき British Columbia の Kitimat 地区におけるノジュール処理を想定したモデルに対する製錬費評価の一例¹³⁾を示す。表2は投資総額の内訳を示す。操業開始の5年半前から建設に着手し、当初1ケ年は港湾、現地関係、4年半前から半年前までの3ケ年は工場関係、半年前から製錬関係の年次計画を仮定しており、資金支出の年次計画として、操業開始5年前の年には11.7%、4年前には29.1%、3年前には21.0%、2年前に16.4%、1年前に21.8%を予定している。表3はノジュール年間乾燥重量272万tを処理する場合の操業費の推定である。

7. 今後の問題点

マンガン・ノジュールの製錬に関したあらゆる今後の問題を挙げることは筆者の器でないので、私見とし

てまとめたことをご了承承がいたい。

(1) 各種製錬方式にはそれぞれ長所、短所をもち、かなり特徴が明確になっている、マンガン・ノジュールの製錬方式は、どの金属を第1目標として処理するか、派生的に回収される産物をいかに扱うかの基本的な考え方にかかりをもつので、将来かなりの長期にわたる需給の見通し、世界的な市況の動向、既存産業への影響等総合的な見地からの検討が必要となってくる。

表2 製錬投資額 (100万カナダドル)

製錬工場および設備	
工場現地周辺の造成と施設	39.4
付帯設備：港湾施設、陸路輸送、ガス製造、自家発電	129.9
貯鉱設備、摩鉱、原材料貯蔵	14.1
還元、浸出、固液分離施設	47.3
廃液処理	4.0
NiおよびCuの溶媒抽出	8.9
Co回収	17.9
電解採取	70.2
尾鉱処理	17.7
製錬工場と施設関係係費小計	349.4
その他経費	
技術料 (工場経費の18%)	62.9
上記合計	412.3
故障・事故 (工場経費の20%)	82.5
上記合計	494.8
予備、在庫、教育、操業開始、税金、保険、土地	44.5
上記合計	539.3
稼行資本 (操業費の6ヶ月分)	56.0
総計	595.3

表3 年間操業費 (100万カナダドル)

直接費	
原材料費 燃料	34.7
燃料以外	9.9
原材料費 小計	44.6
人件費：オペレータ800人，管理職，俸給者等	44.8
補給費：運転，維持，補修，安全，研究等	15.1
直接費計	104.5
間接費	
資産税，保険	1.5
販売，報酬	6.0
間接費計	7.5
操業費合計	112.0

開発がいったん軌道に乗った時点では，年間300万tすなわち1日約1万tの規模でノジュールを処理するものと予想され，設備投資，製錬工場における操業を考えるとかなりの大型プロジェクトとなる。向う数十年間にわたって定期的な連続操業が予想されるので，設備，エネルギーのほかが国に適した処理方式の検討，洋上製錬を含む製錬場所の選定，海洋を含めた環境問題等につき，ノジュールの採鉱と製錬との密接な連携にたつて多角的かつ総合的なフィジビリティスタディを十分に進める必要がある。また，実操業に到達するまでに何段階かのパイロットによる試験研究によって技術の蓄積を期さねばならない。このためには，単に既存の製錬技術のみならず，幅広い多方面にわたる技術の協力，結集，総合によってはじめて計画が進むものと思われる。

(2) 一方，製錬に関する基礎研究も各大学，研究機関において強力に進められている。成果の詳細は別の機会にゆずりたい。

前記の H_2SO_4 浸出法はそれ自身いくつかの問題を抱えているが，たとえば $FeSO_4$ を併用すれば，その還元力によって常温常圧でマトリックスをよく浸出させることができ，有価金属の浸出率が格段に向上するとともに，浸出時間が著しく短縮され，現在詳細に研究されている。この浸出時間の短縮は操業において浸出槽の容量と基数にかかわり，設備費に直接関係してくるものである。

また，硫黄資源の豊かなわが国において SO_2 ガスあるいは SO_2 水を用いる製錬は，予備還元を含め研究され，有望な処理法の1つと思われる。

各種浸出によって得られた貴族から有価金属の分離・回収する工程も製錬の重要な部分を成すが，紙面の都合で割愛せざるを得ない。

8. おわりに

マンガン・ノジュールの製錬についてコンソーシアムの方式を中心に概要と特徴を解説し，わが国の状況の一部も紹介した。

陸上資源の製錬は長い経験と技術の蓄積のうえに立って今日では確立された技術に成長している。しかし，深海底において極めて長い期間をかけて生成したマンガン・ノジュールは莫大な量がまだそのままの状態で見積りされている。マンガン・ノジュールの特異な性格を十分に把握・理解し，それらに基づきふさわしい製錬法あるいはわが国に適した方式も近い将来明らかになろう。マンガン・ノジュールは地球最後の資源と言われる貴重な与えられた賜物だけに謙虚に技術的な取り組みをしたいし，これにはすそ野の広い学術的，技術的協力と理解が望まれるところである。

参考文献

- 1) 伊藤福夫；エネルギー・資源，4(1981) 131—139, 140—146.
- 2) 深海底鉱物資源開発協会；マンガン団塊の製錬技術調査研究報告書(1981)
- 3) 日本鉱業会マンガン・ノジュール処理技術研究委員会；マンガン・ノジュールの処理技術(第1集)(1978)
- 4) 日本鉱業会マンガン・ノジュール調査研究委員会；マンガン・ノジュールの処理技術(第2集)(1982)
- 5) 全国地下資源関係学協会合同秋季大会 O-8(1970), L-7(1975), K-4(1976), O-10及びO-11(1977), Q-3(1978), A-18(1979), G-4及びG-5(1981), J-3(1983)
- 6) Fuerstenau, D. W. et al.; Chapter 12 Extractive Metallurgy in Glasby, G.P.: Marine Manganese Deposits, Elsevier(1977) 357—390.
- 7) Sridhar, R. et al.; J. Metals, 28(1976) 32—37.
- 8) Agarwal, J. C. et al.; Min. Eng., 31(1979) 1704—1707.
- 9) Barner, H. E. et al.; J. Metals, 35(1983) 59—66
- 10) 大崎和夫，一条美智夫；公害資源研究所第10回研究発表会予稿集(1981) 75—84.
- 11) Agarwall, J. C. et al.; J. Metals, 28(1976) 24—31.
- 12) Stein, R. B.; Soc. Min. Eng. AIME Preprint No. 82—360(1982)
- 13) Pasho, D. W. and King, D. E. C.; Mineral Policy Sector Internal Report, MRI 82/5(1980) Energy Mines and Resources Canada.