

非鉄製錬原料の加圧浸出における不純物の反応挙動 に関する研究

平郡, 伸一

<https://doi.org/10.15017/1785395>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

非鉄製錬原料の加圧浸出における不純物の反応挙動に関する研究

2016年9月

平郡 伸一

目次

第 1 章 序論

1.1 緒言	1
1.2 湿式銅製錬プロセスについて	5
1.3 ニッケル酸化鋳製錬プロセスについて	10
1.4 本研究の目的	17
1.5 本論文の構成	20
参考文献	22

第 2 章 銅精鋳の加圧浸出における不純物の反応挙動

2.1 緒言	25
2.2 実験方法	27
2.2.1 3 価の鉄イオンによる反応触媒作用の調査 方法	27
2.2.2 鉄の沈殿物の形態調査方法	30
2.2.3 硫酸濃度の経時変化の調査方法	30
2.2.4 光学顕微鏡による浸出残渣の観察	30
2.2.5 浸出残渣中の SO_4 成分の定量方法	31
2.3 結果および考察	32
2.3.1 銅精鋳浸出に及ぼす Fe^{3+} イオンの影響	32
2.3.2 鉄の沈殿物による硫黄の包含	34
2.3.3 硫酸の副生に及ぼす温度と時間の影響	43
2.3.4 反応条件の最適化	45
2.4 結言	46
参考文献	47

第3章 ニッケル酸化鉱の加圧浸出における鉄の挙動

3.1 緒言	4 9
3.2 実験方法	5 2
3.2.1 ニッケル酸化鉱の浸出試験方法	5 2
3.2.2 酸素富化試験方法	5 4
3.3 結果および考察	5 6
3.3.1 鉄の浸出挙動に及ぼす酸化還元電位の影響	5 6
3.3.2 酸化還元電位に及ぼす原料中の炭素と硫黄成分の影響	6 0
3.3.3 酸素富化による酸化還元電位の上昇	6 3
3.4 結言	6 7
参考文献	6 8

第4章 ニッケル/コバルト中間物の加圧浸出における鉄の挙動

4.1 緒言	7 0
4.2 実験方法	7 1
4.2.1 温度を変化させた時のニッケル浸出率の調査方法	7 1
4.2.2 反応容器内の酸素濃度調節方法	7 2
4.2.3 MSの粉砕方法	7 2
4.3 結果および考察	7 5
4.3.1 浸出率に及ぼす反応温度と時間の影響	7 5
4.3.2 ニッケル浸出率に及ぼす気相部の酸素濃度の影響	7 9
4.3.3 ニッケル/コバルト混合硫化物粉砕によるニッケル浸出率の向上	8 0
4.3.4 鉄の浸出挙動に及ぼす酸化還元電位の影響	8 2
4.4 結言	8 4
参考文献	8 5

第 5 章 総括 8 7

謝辞 8 9

第1章 序論

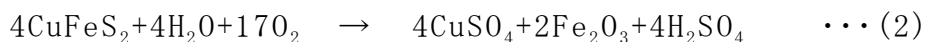
1.1 緒言

鉱石から目的の金属を生産する手法である製錬は、その金属や鉱石の種類により様々な方法があるが、大別すると原料を熔融状態で処理する乾式製錬 (pyrometallurgy) と、溶液状態で処理する湿式製錬 (hydrometallurgy) に分けられる。また、鉱石は前処理を行ない、目的の金属濃度を高める場合が多く、鉱石の前処理と乾式製錬あるいは湿式製錬の組み合わせにより多くの金属が生産されている。

銅は、鉱石の多くが硫化鉱であり、採掘する山元において選鉱法による前処理を行ない、銅品位が 20～30%の黄銅鉱 [chalcopyrite (CuFeS_2)] を主成分とする銅精鉱が製錬工程に供される。近年、資源の枯渇が進む中、銅精鉱中の不純物品位は世界的に上昇の一途を辿っており、これらの精鉱に適した製錬プロセスの開発が求められている。現在の主要な銅製錬プロセスである乾式製錬では、原料である銅精鉱中の不純物の上昇により、副産物である硫酸およびスラグの品質低下や、銅電解工程における電流効率の低下などの生産性の悪化を引き起こす。このような状況の中、高不純物精鉱に対応した製錬プロセスとして湿式銅製錬プロセスの開発が全世界で行なわれている¹⁾。

湿式銅製錬プロセスは塩酸や硫酸などの鉱酸を用いて鉱石を浸出する方法やバイオリーチングなどいくつかの浸出方法の開発が進められているが、現在は硫酸を用いたプロセスが主流であり、硫酸系プロセスにおける浸出方法は、低温浸出 (100℃以下)、中温浸出 (140～180℃)、高温浸出 (200℃以上) に大別される。低温～中温浸出は、下記の式 (1) の硫酸消費型の反応が、高温浸出は式 (2) の硫酸発生型の反応が主

反応とされている（いずれも、鉄の沈殿物形態が Fe_2O_3 の場合の代表式）。



低温浸出は特別な浸出設備（圧力容器）が不要であるが、反応時間が長く、設備が大型になる。一方、高温浸出は短時間で高浸出率が得られ、高効率であるが、副生する硫酸の処理のため、中和剤の費用を要し、また、浸出設備が耐高温高压容器となるため、設備投資が大きい。

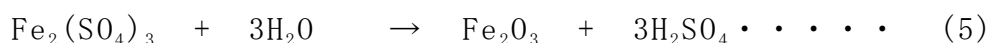
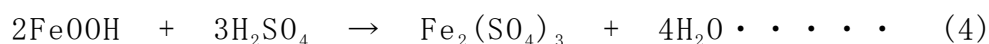
以上の理由により、近年は中温浸出プロセスを採用するケースが多い。中温の浸出においては、反応により生成される硫黄による銅の浸出阻害が起きやすいため、これを抑制する方法、そして、副生する硫酸を低減させるために硫黄の酸化を抑え、かつ銅の反応速度を向上させる方策が必要となる。

次にニッケルについて、現在、全世界において広く採掘されているニッケル鉱床は、Pentlandite[硫鉄ニッケル鉱： $(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$]を主成分とする硫化鉱床と、Goethite(針鉄鉱： FeOOH ; Ni 一部置換)および通称 Garnielite(珪ニッケル鉱)を主成分とする酸化鉱床の2種類に分類される。全世界の資源量としては、硫化鉱床が28%、酸化鉱床が72%の割合とされている。一方、年間生産量1,600千t(2010年)の内、生産量上位20鉱山(計939千t)では、硫化鉱床が52%、酸化鉱床が48%の割合となっており、酸化鉱床の割合が年々増加している^{2,3)}。

硫化鉱は、ニッケル品位が1~3%であり、選鉱工程により濃縮され精鉱とし、主には乾式製錬を用いてニッケル純度50~70%のマットが生成され、精製工程を経てニッケル製品となる。

ニッケル酸化鉱類の代表である通称ラテライト鉱は、ニッケル品位が 0.5～2.0%であり、主には湿式製錬を用いてニッケル純度が 50～60%の中間物とした後、精製される。

ラテライト鉱の製錬プロセスとしては、近年、装置材質や加工技術およびエンジニアリング技術の発展により、HPAL法 (High Pressure Acid Leaching、高圧硫酸浸出法) を採用する企業が増加している⁴⁾。HPAL法は、高温高圧下における硫酸浸出により、目的元素の浸出率が高く、かつ、主成分である酸化水酸化鉄 (Goethite) を酸化鉄(Ⅲ) (Hematite) として残渣中に固定できるため、薬剤の消費が少ないことを特徴としている^{5,6)}。浸出反応においては、ニッケルの溶解と、鉄の溶解および加水分解沈殿反応が同時に進行し、ニッケルの選択浸出[式(3)]が達成される。このときの鉄の反応は式(4)、(5)に示すように、Goethite が硫酸を消費して溶解した後加水分解反応が進行し Hematite と硫酸が生成するものとなる。



ここで、式(5)の加水分解反応が十分に進行しない場合は、余分な硫酸が消費されるだけでなく、鉄が不純物として溶液中に残留するため、後工程において中和等により鉄を除去するための薬剤が必要となり、商業プラントにおいてはコストを圧迫する要因となる。したがって、浸出時に大部分の鉄を残渣中に固定することが重要となってくる。

上述した HPAL 法により溶解されたニッケルは浄液工程を経て、一旦、製錬の中間物であるニッケル濃縮物を形成する。この濃縮物の形態としては、ニッケル/コバルト混合硫化物

(MS : nickel/cobalt mixed sulfide) 、ニッケル/コバルト混合水酸化物 (MH : nickel/cobalt mixed hydroxide) など、各プラントによって異なる。これらのニッケル濃縮物の中で、MS は Mg、Mn などの不純物との選択分離性が良好であり、後工程であるニッケル精製工程の不純物負荷を低減できることから有利である。一方で、MS は溶解度が低いため、化学的に溶解する際には MH などと比べると大きなエネルギーを要する課題がある⁷⁾。MS を湿式処理するプロセスの一つとして、スラリー状の MS を酸素または空気を供給することにより高温、高圧で酸化、溶解させる加圧酸化浸出法が挙げられる。加圧酸化浸出法による MS の浸出反応は発熱反応であるため、他の方法に比べて外部から供給するエネルギーが低くて済み、また、条件によっては MS 中に共存する鉄の溶出を低く抑え、脱鉄に要する薬剤の低減が可能である。

このように、湿式製錬による銅精鉱、ニッケル酸化鉱およびニッケル濃縮物である MS の浸出においては圧力容器を用いた加圧浸出法が適用されており、浸出時に原料中の主要な不純物である鉄の溶出を抑えることにより、薬剤使用量の低減などの利点を享受できる。したがって、これらの浸出反応において、鉄や不純物の挙動を明らかとし、鉄の溶出を抑え、かつ目的金属を効率良く浸出させる方法の開発が求められている。

1.2 湿式銅製錬プロセスについて

上述のように、湿式銅製錬プロセスは硫酸系のプロセスが主流であり、その代表的なプロセスを Table 1-1 に示す⁸⁻¹⁰⁾。また、中温浸出のプロセスである Morenci と AAC/UBC のプロセスフローを Fig. 1-1 および Fig. 1-2 に示す^{11, 12)}。硫酸系の湿式銅製錬は主に、精鉱の粉碎工程、加圧浸出工程、浸出したスラリーの固液分離工程、銅を抽出する溶媒抽出工程、そして電解採取工程から構成され、電気銅を生産する。

低温浸出は式(1)の反応が主であり、浸出反応により単体硫黄が生成するが、それ以上の硫黄の酸化は進みにくく、硫酸の副生は抑えられる。しかしながら、反応時間は数時間～数十時間を要するため商業的に大量の精鉱を処理する場合には効率が悪い。一方、高温浸出では1～2時間で高い浸出率が得られ反応速度は速いが、式(1)の反応により生成した単体硫黄は平衡論的には2価の鉄イオンよりも優先的に酸素を消費し、式(2)に従い硫酸を生成する。過剰に硫酸が生成された場合は、次工程の不純物浄液工程において鉄などの不純物の分離性に悪影響を及ぼす場合があり、また、硫酸を中和するための余分な中和剤が必要となるため、商業プロセスとしては経済的に不利となる。

Table1-1. Hydrometallurgical process of copper by using sulfuric acid.

Process	Bagdad	Sepon	PLATSOL
	High temperature		
Company•University	Freeport	LXML	UBC
E-Cu (kt/y)	16	60-63	25(conc)
Cu extraction (%)	98	Unknown	99
Retention time(h)	1-1. 2	1	2
Operation start※	2003	2005	F/S 2006

Process	Morenci	CESL	AAC/UBC
	Middle temperature		
Company•University	Freeport	Teck Cominco	AAC/UBC
E-Cu (kt/y)	66	10	Unknown
Cu extraction (%)	F/S 97.5	90	95
Retention time(h)	1.5	0.75-1	2
Operation start※	2007	2007	-

Process	Albion	BIOCOP	GALVA- NOX
	Low temperature		
Company•University	XSTRATA	BHP Billiton	UBC
E-Cu (kt/y)	Unknown	Unknown	45
Cu extraction (%)	97	Max.90	94.6
Retention time(h)	30	Unknown	4-12
Operation start※	-	-	-

※Commercial plant (including demo plant)

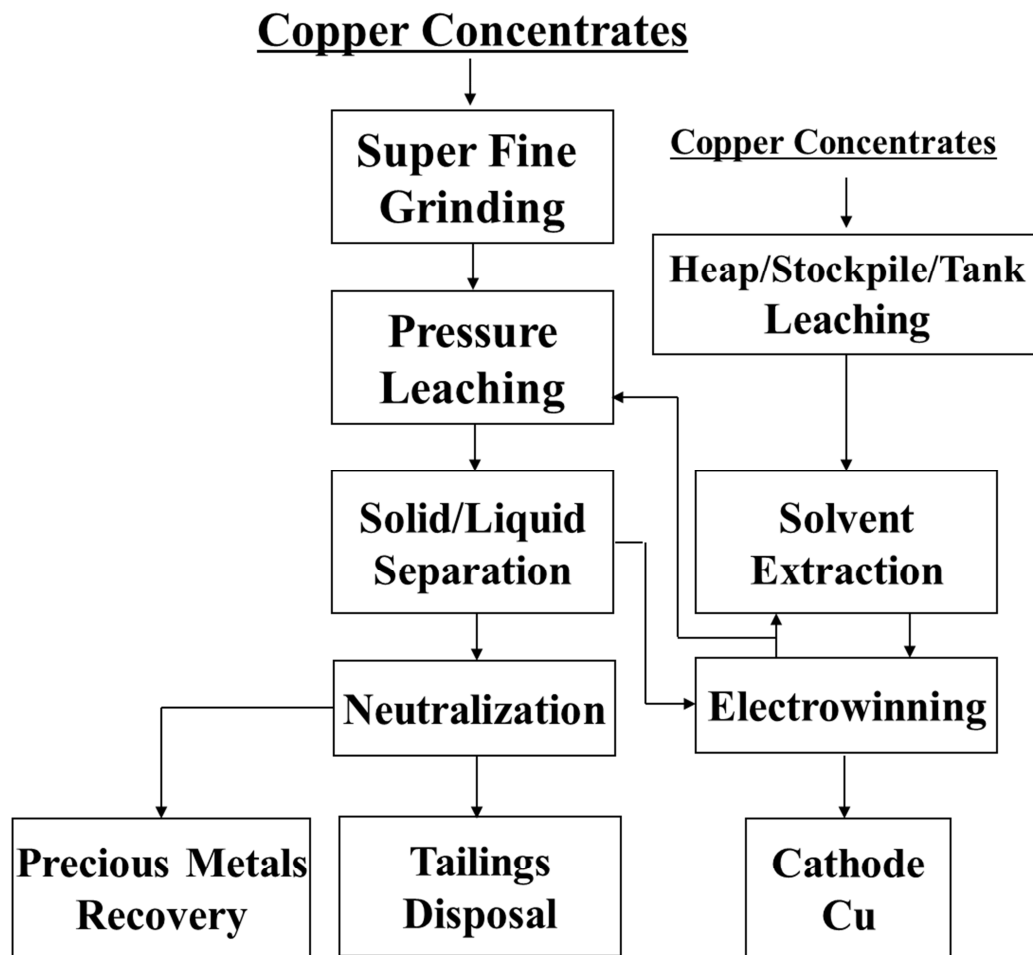


Fig.1-1 Schematic flow sheet for the treatment of copper concentrates in Morenci.

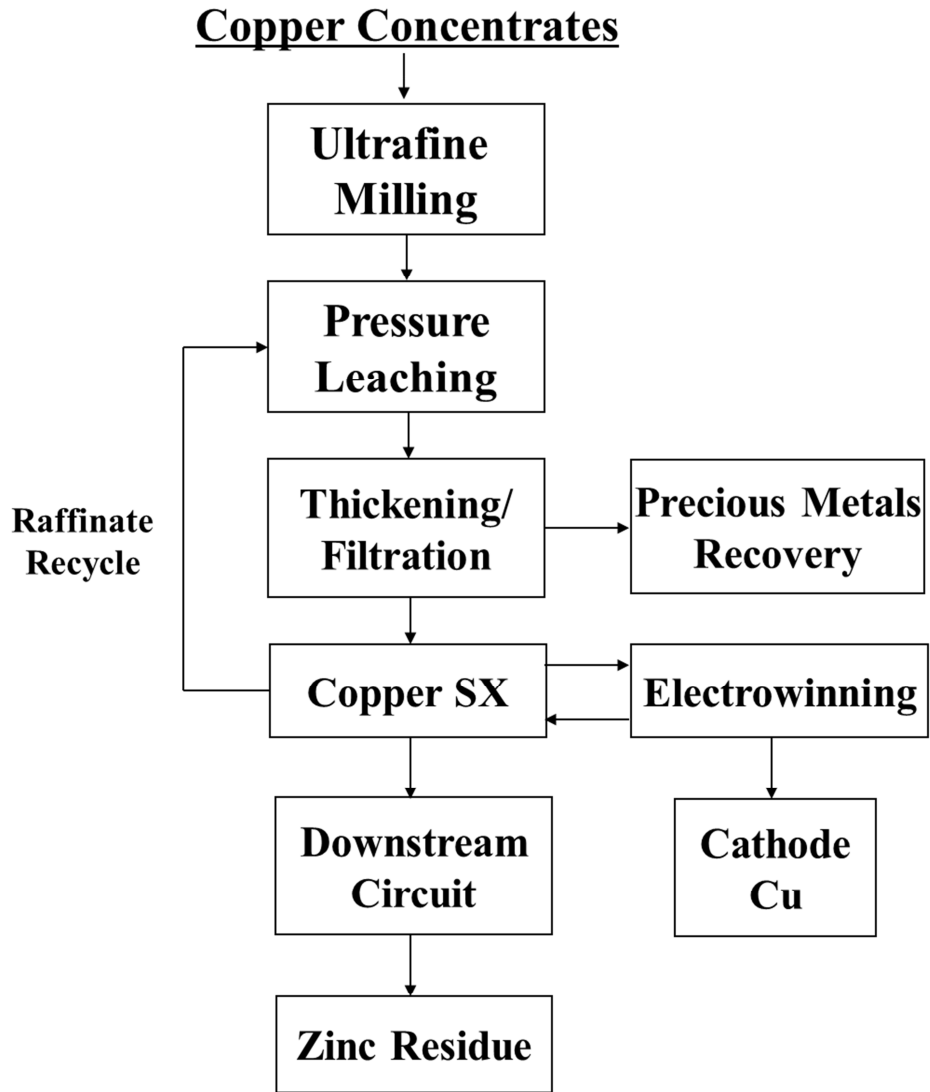


Fig.1-2 Schematic pilot flow sheet for the treatment of copper concentrates in AAC/UBC.

これら両方の利点を併せ持つ中温浸出においては、式(1)と(2)の反応の競合反応が起こることから、以下のことが課題となる。

第一の課題は、銅の浸出速度の向上である。銅精鉱の主成分である黄銅鉱は酸化速度が遅いため、装置規模の縮小、生産性の向上のために反応速度の向上を図る必要がある。

第二の課題は、反応により生成される硫黄による黄銅鉱の包含防止である。硫黄は融点が119℃であり中温浸出時は液状となるが、155℃付近から温度上昇に伴いポリマー化が進行し、急激に粘度が上昇する。この高粘度の熔融硫黄が未反応の黄銅鉱を包含することにより、硫酸および酸素との接触が絶たれ浸出反応が阻害されることが考えられ、硫黄による包含を抑制する方策が必要となる。

第三の課題は、硫黄の酸化抑制である。副生した硫酸による弊害は上述の通りであり、硫酸の生成量は極力低く抑えることが望ましい。

1.3 ニッケル酸化鈰製錬プロセスについて

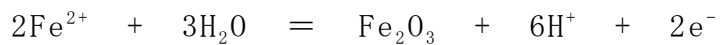
ラテライト鈰床の代表的な断面図と化学組成を Fig.1-3 に示す。超苦鉄質岩 (Ultramafic rock) の風化の進行度合いにより深度方向に化学組成が変化していることがわかる。深度が深いほどニッケルの品位が高くなり、ニッケルとマグネシウム品位が高い Saprolite、Garnierite、Serpentine は主にフェロニッケルの原料として、乾式製錬により処理される。湿式製錬が適用されるのは、深度が比較的浅い所に分布する Limonite 層であり、その中でもマグネシウム品位が高い鈰石は浸出時にマグネシウムが硫酸を消費するため HPAL 法には不向きであり、より地表面に近い Limonite が適している。

ラテライト鈰の製錬プロセスである HPAL 法を用いた商業プラントのプロセスフロー例を Fig.1-4 に示す。HPAL により生成された浸出スラリーは、固液分離、洗浄 (CCD: Counter Current Decantation) 後に中和処理などにより鉄やアルミニウムなどの不純物を低減させた後にニッケル/コバルト混合硫化物 (MS: nickel/cobalt mixed sulfide) としてニッケルおよびコバルトを中間物として回収し、精製工程を経てニッケルおよびコバルト製品が製造される。

HPAL 法における鉄の挙動に関して、影響を及ぼす因子の一つとして酸化還元電位が挙げられる。Fig.1-5 に Fe-S-H₂O 系の電位-pH 図を示す。HPAL 法における浸出反応は Fig.1-5 の点線丸印で示す範囲で進行しており、電位-pH 図より Hematite が Fe²⁺と平衡する標準電極電位は 0.728V であり、浸出液の酸化還元電位が低い場合は式(5)の加水分解反応が十分に進行せず溶液中の鉄残留量が増加する。

したがって、ニッケル酸化鈰を浸出する際に系内の酸化還元電位を上昇させることにより、鉄を残渣中に固定できると

考えられ、その手法が求められる。



上式の酸化還元平衡電位 E^{eq} は下記の通りである。

$$E^{\text{eq}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2} \right) \quad (\text{V})$$

$$= 0.728 - 0.177 \text{ pH} - 0.059 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{V})$$

上式の標準電極電位 E^0 は 0.728 (V) である。

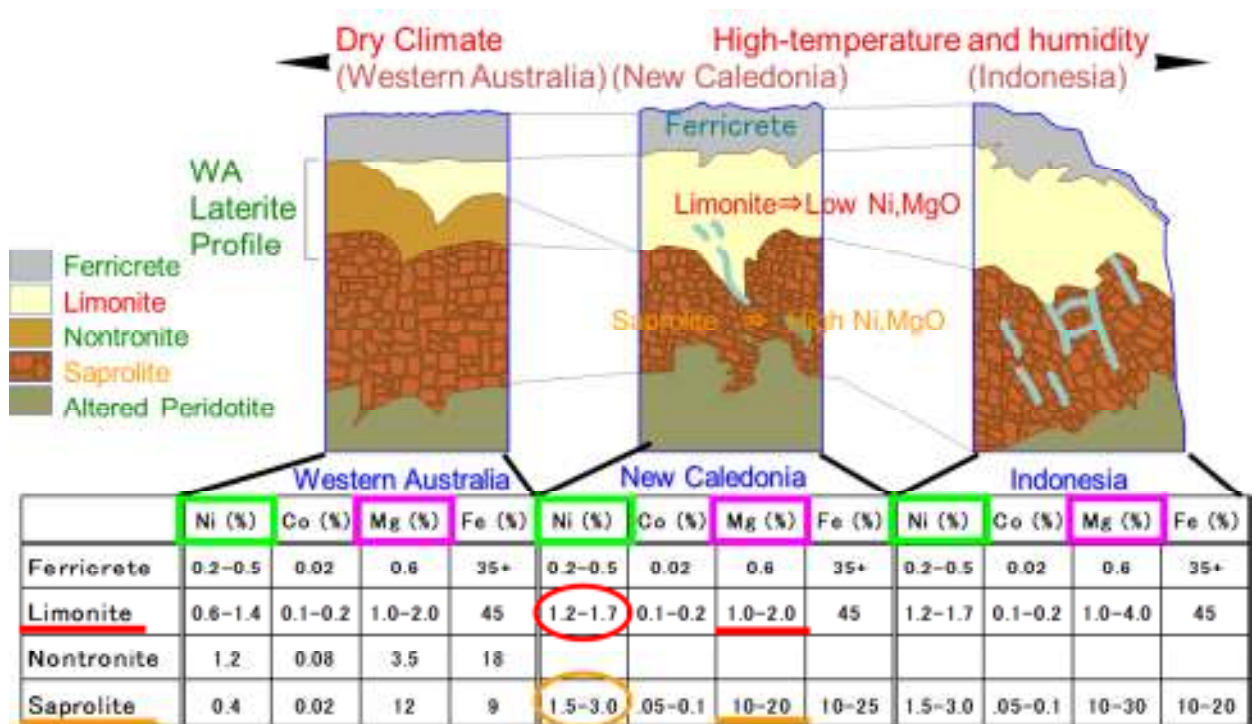


Fig.1-3 Illustration of laterite deposits and contents.

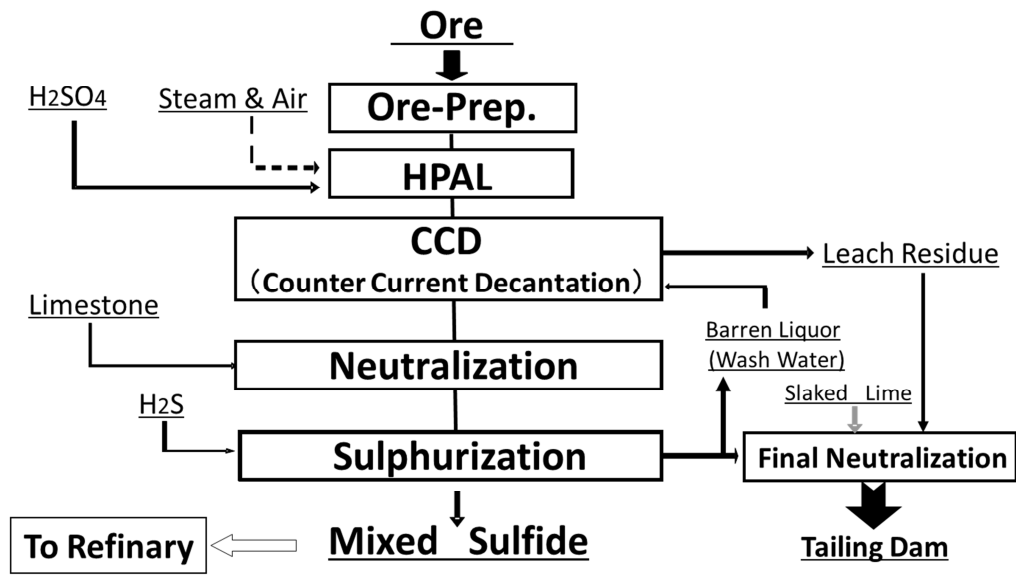


Fig.1-4 Schematic hydrometallurgical process flow sheet for the treatment of nickel laterite ore.

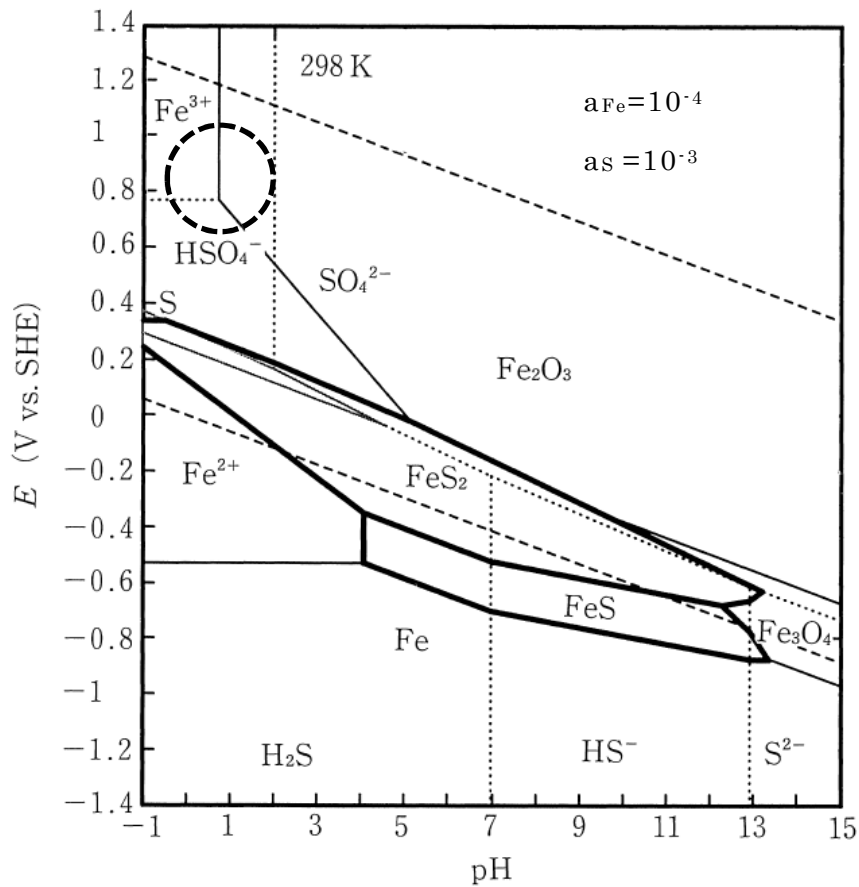


Fig.1-5 Potential-pH diagram for Fe-S-H₂O. (at 25°C)¹³⁾

次に、HPAL 法により処理されたニッケルの代表的な処理プロセスを Fig.1-6 に示す¹⁴⁾。HPAL から産出されるニッケル浸出液の処理について、ニッケルを濃縮せずに中和 (NTRL: Neutralization) や溶媒抽出 (SX: Solvent extraction) により不純物を除去し、最終製品とするプロセスは、ニッケルの濃縮に係る費用が不要であり、一つの地域で生産が完結することから、ユーティリティ設備や物流などが集約できる点が有利である。一方で系内のニッケル濃度が薄いため、取り扱う液量が多く、巨大な処理設備が必要となる。

ニッケルを一旦沈殿させ、製錬の中間物であるニッケル濃縮物を形成するプロセスは、HPAL プラントと精製プラントの場所が離れている場合に採用されるほか、濃縮物の再溶解時にニッケル濃度を任意に調整できるため、精製工程の設備をコンパクトにでき、設備コストを抑えることができる点で有利である。ニッケル濃縮物の形態としては MS と MH が主流であり、Table 1-2 に示すように各社で異なり¹⁵⁻¹⁷⁾、また、ニッケル濃縮物を処理する精製工程や最終製品の形態も様々である。

MS、MH それぞれの特徴は前述のとおりであり、不純物との分離性の点においては MS が有利である。精製工程において MS を処理する際には、加圧酸化浸出法を適用することにより、他の方法に比べ低エネルギーで浸出ができ、条件によっては鉄の溶出を低く抑えることが可能であり、さらに不純物を低減させることができる。

MS の精製工程において、加圧酸化浸出により溶出した鉄は、ニッケルの最終製品への混入を避けるため、浄液工程において除去される。浄液工程における薬剤の消費や負荷を低減させるためには、加圧酸化浸出時の鉄の溶出を抑えることが望ましい。MS の主成分である NiS の浸出反応における電

位-pH 図を Fig.1-7 に示す。これより、図の丸で示したエリアの条件で反応させることにより、鉄を Fe_2O_3 の形態で浸出残渣に固定することが可能と考えられ、その手法が求められる。

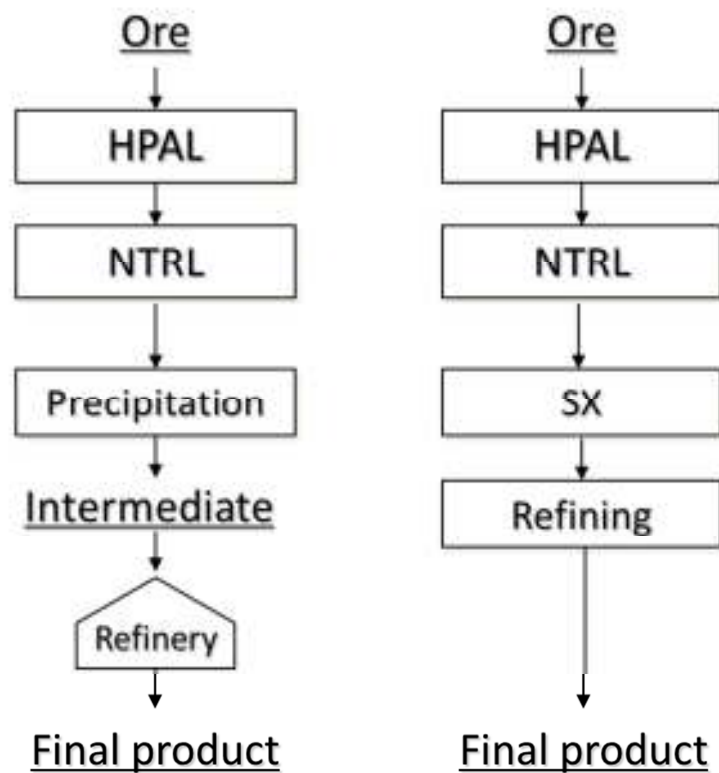


Fig.1-6 Schematic flow sheet for the treatment of nickel laterite ore.

Table1-2. Nickel/cobalt intermediate products produced by HPAL.

MS : Nickel/Cobalt Mixed Sulfide

MH : Nickel/Cobalt Mixed Hydroxide

Plant	Intermediate	Refining process	Final product
Ambatovy	MS	SX, Hydrogen Reduction	Briquette
Coral Bay (SUMITOMO)	MS	MCLE* ¹	Cathode
Goro	-	SX,FBR	Oxide
Moa Nickel (Sherritt)	MS	SX, Hydrogen Reduction	Briquette
Murrin Murrin	MS	SX, Hydrogen Reduction	Briquette
Ramu	MH	-	MH
Ravensthorpe	MH	-	MH
Taganito (SUMITOMO)	MS	MCLE* ¹	Cathode

*1 : MCLE : Matte Chlorine Leach Electrowinning Process

*2 : FBR : Fluid Bed Roasting

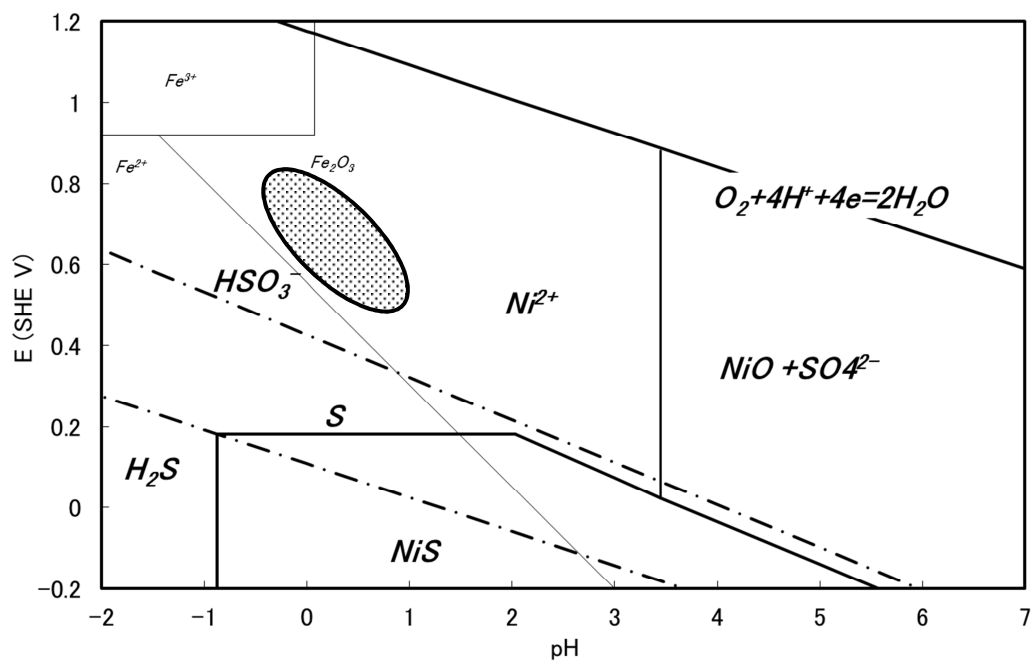
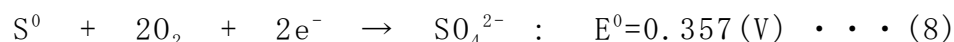


Fig.1-7 Potential-pH diagram for Ni-S, Fe-O and S-H. (at 150°C)

1.4 本研究の目的

前述した課題に対し、本研究では銅精鉱、ニッケル酸化鉱およびニッケルの製錬中間物であるニッケル/コバルト混合硫化物 (MS) の加圧浸出反応における鉄およびその他不純物の反応挙動を調査し、目的の元素について高い浸出率が得られ、かつ鉄を分離できる浸出条件を明らかにすることを目的としている。上記目的に対し、銅精鉱の浸出反応では、以下の3つの内容について調査した。

・銅精鉱の主成分である黄銅鉱の浸出反応系では溶液中の3価の鉄イオンが黄銅鉱中の硫化物イオンから電子を受け取り、2価へと変化し、2価の鉄イオンは酸素により酸化され再び3価となり、鉄イオンが電子の授受を促進させる反応触媒として作用することが期待される[式(6)～(8)]¹⁸⁾。そこで、銅の浸出率に及ぼす3価の鉄イオンの影響を調査した。



・浸出反応により生成する浸出残渣により硫黄の影響を抑制する方法について検討した。浸出反応により溶出した3価の鉄イオンの一部は、加水分解反応により、中温領域においては jarosite ($(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$) を形成し、さらに温度が上昇すると Hematite (Fe_2O_3) を形成するとされている^{19,20)}。本浸出反応系における鉄の沈殿物の形態を調査し、生成したこれらの鉄の沈殿物を硫黄表面に付着させることにより、熔融硫黄による黄銅鉱の包含を防止することができないか検証した。

・本浸出反応における硫酸の消費反応と生成反応の制御因子を調査した。特に、反応時間と温度の影響について明らかにした。

次に、ニッケル酸化鉱の加圧浸出反応においては、以下の3つの内容について調査した。

・ニッケル酸化鉱の浸出時における鉄の価数による挙動の相違を明らかにするため、浸出液中の2価、3価の鉄イオンの濃度と酸化還元電位との関係について調査した。

・商業プラントにおける浸出工程では、浸出条件が同一であっても浸出液の酸化還元電位が大きく変動する現象が見られる。変動の要因として、原料に含まれる還元性物質の存在が考えられる。そこで、ニッケル酸化鉱に含まれる炭素と硫黄に着目し、炭素、硫黄の含有量と酸化還元電位との関係について調査した。

・浸出時の酸化還元電位を上昇させ、鉄の溶出を抑える手段として、酸素ガスを浸出時に注入し、酸素分圧を上昇させることが考えられる。そこで、酸素分圧を高めた酸素富化浸出によりニッケル浸出率が高く、かつ鉄を残渣中に固定する方法について検討した。

さらに、MSの加圧浸出反応においては、以下の4つの内容について調査した。

・MSを浸出する条件について、加圧酸化浸出における反応速度に及ぼす温度、圧力、酸素濃度の影響について調査した。

・酸化を促進させるために酸素ガスを吹き込む方法について、液相吹き込みと気相吹き込みの場合について浸出率を向上させる効果について調査した。

・粉砕によってMSの比表面積を増加させることにより気液との接触面積が増え、浸出率が向上することが期待されるので、粉砕の効果について調査した。

・浸出時に鉄を残渣中に固定する方法として、酸化還元電位

の影響について調査し、鉄を残渣中に固定させ分離することを検討した。

1.5 本論文の構成

本論文は 5 章にて構成される。

第 1 章では本研究の背景について、湿式銅製錬プロセスおよびニッケル酸化鉱製錬プロセスの現状と課題について説明し、本研究の目的および本論文の構成について述べている。

第 2 章では、黄銅鉱の加圧浸出反応における鉄イオンの影響および硫黄の酸化挙動を明らかにするため、溶液中の鉄イオンが銅精鉱の浸出に及ぼす触媒的な作用について調査している。また、生成した鉄化合物が溶融した硫黄を覆うことにより溶融した硫黄が黄銅鉱を包含することを防止することが可能であるか調査している。硫黄の酸化による硫酸の副生を抑制するために反応温度と反応時間の影響について調査を行なっている。

第 3 章では、ニッケル酸化鉱の加圧浸出反応におけるニッケルの浸出と鉄の溶出、沈殿生成反応に及ぼす酸化還元電位の影響について明らかにすることを目的として、ニッケル酸化鉱浸出時の Fe^{2+} イオン、 Fe^{3+} イオンの溶出挙動に及ぼす酸化還元電位の影響について調査している。さらに、浸出液の酸化還元電位に及ぼす原料中の炭素および硫黄の影響について調査している。また、酸化還元電位を上昇させるために、気相中の酸素濃度を上昇させた実験を行ない、鉄の溶出挙動を確認している。

第 4 章では、ニッケル/コバルト混合硫化物 (MS) の加圧酸化浸出における反応速度を明らかにすることを目的として、ニッケルの浸出率に及ぼす温度と時間の影響について調査している。また、浸出時の酸化還元電位を上昇することにより、鉄分を残渣中に固定することを目的として、気相中の酸素濃度を上昇させる実験および MS を粉砕してから浸出する実験を行なっている。

第5章では総括として、各章で得られた結果、考察をまとめている。

参考文献

- 1) K. Mayhew, P. Parhar, H. Salomon-de-Friedberg : Proc. Copper2010, (Hamburg, Germany, 2010) , vol. 5, pp. 1983-1998.
- 2) 金属資源レポート, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、2013.07 (2013) 、 pp. 33-51.
- 3) 金属資源レポート, 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、2012.01 (2012) 、 pp. 71-76.
- 4) Michael Moats, Venkoba Ramachandran, Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, pp. 123-134.
- 5) Y. Ozaki, T. Okabe, Y. Kagawa: Journal of MMIJ, **130** (2014), pp. 93-103.
- 6) M. Lahtinen, K. Svens, L. Lehtinen: Proc. the third international symposium on Iron Control in hydrometallurgy、2006、 pp. 93-101.
- 7) Tony Treasure, Harald Muller, 2011, Why make MHP, p roceedings of ALTA2011, pp. 66-80.
- 8) D. Dreisinger, K. Baxter, A. Langley, C. Fleming, J. Ferron, A. Mwzei, J. Brown, R. Monlnar: Proc. The sixth international Copper-Cobre conference, (Tronto, Ontario, 2007), vol. **IV**, pp. 43-59.

9) J. O. Marsden and J. C. Wilmot: Proc. The sixth international Copper-Cobre conference, (Tronto, Ontario, 2007), vol. **IV**, pp. 77-100.

10) L. Haavanlammi, K. Hietala, J. Karonen: Proc. The sixth international Copper-Cobre conference, (Tronto, Ontario, 2007), vol. **IV**, pp. 369-377.

11) John O. Marsden, John C. Wilmot, Freeport-McMoran Developments in copper Concentrate Leaching, The sixth international Copper-Cobre conference short course session of hydrometallurgical treatment of copper concentrates (2007), pp. 1-19.

12) Johann Steyl, AAC/UBC Process Medium Temperature Autoclave Leaching, The sixth international Copper-Cobre conference short course session of hydrometallurgical treatment of copper concentrates (2007), pp. 1-29.

13) 辻川茂男ら, 腐食防食協会, 腐食防食ハンドブック, 第 I 編, 1-13-1-16 (2000) .

14) Meyze R., Bateman Brown, Root, 1999, AN ENGINEERING COMPARISON OF THE THREE TREATMENT FLOWAHEET IN WA NICKEL LATERITE PROJECTS, ALTA1999, Nickel/Cobalt, Pressure Leaching & Hydrometallurgy Forum.

15) James Vaughan, William Hawker, David White, 2011, CHEMICAL ASPECTS OF MIXED NICKEL-COBALT HYDROXIDE PRECIPITATION AND REFINING, proceedings of ALTA2011, pp.

81-91.

16) Sherritt international co., Annual report 2013.

17) Michael Moats, Venkoba Ramachandran, Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum Group Metals, pp. 347-354.

18) A. Vizsolyi, H. Veltman, F. A. Foreard, A. Frank: Trans. AIME, **227** (1963), pp. 215-220.

19) M. Lahtinen, K. Svens, L. Lehtinen: Proc. the third international symposium on Iron Control in hydrometallurgy, 2006, pp. 98-100.

20) J. O. Claassen, E. H. O. Meyer, J. Rennie, R. F. Sandenbergh: The Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, vol. **103(4)** (2003), pp. 253-263.

第2章 銅精鉱の加圧浸出における不純物の反応挙動

2.1 緒言

第1章で述べた通り、高不純物の精鉱に対応した湿式銅製錬プロセスにおける浸出方法として、短時間で浸出でき、硫酸の副生を抑えることが可能であることから、中温浸出プロセスを採用するケースが多い¹⁻⁴⁾。中温の浸出においては、以下のことが課題となる。

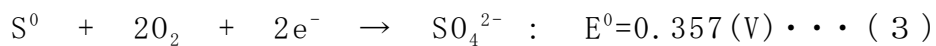
第一の課題は、銅の浸出速度の向上である。銅精鉱の主成分である黄銅鉱[chalcopyrite (CuFeS_2)]は酸化速度が遅いため、装置規模の縮小、生産性の向上のために反応速度の向上を図る必要がある。

第二の課題は、反応により生成される硫黄による黄銅鉱の包含防止である。硫黄は融点が 119°C であり中温浸出時は液状となるが、 155°C 付近から温度上昇に伴いポリマー化が進行し、急激に粘度が上昇する。この高粘度の熔融硫黄が未反応の黄銅鉱を包含することにより、硫酸および酸素との接触が絶たれ浸出反応が阻害されることが考えられ、硫黄による包含を抑制する方策が必要となる。

第三の課題は、硫黄の酸化抑制である。生成した硫黄は平衡論的には2価の鉄イオンよりも優先的に酸素を消費し、硫酸を生成する。過剰に硫酸が生成された場合は、次工程の不純物浄液工程において鉄などの不純物の分離性に悪影響を及ぼす場合があり、また、硫酸を中和するための余分な中和剤が必要となるため、商業プロセスとしては経済的に不利となる。したがって、硫酸の生成量は極力低く抑えることが望ましい。上記課題に対し、本章では以下について検討した。

本浸出反応系では、溶液中の3価の鉄イオンが黄銅鉱中の

硫化物イオンから電子を受け取り、2価へと変化し、2価の鉄イオンは酸素により酸化され再び3価となり、鉄イオンが電子の授受を促進させる反応触媒として作用する効果が期待される[式(1)～(3)]⁵⁾。また、ヒープリーチング、バイオリーチングなどの反応速度が遅い精鉱の浸出においては、鉄イオンを反応促進剤として活用している報告がある^{6,7)}。そこで、銅の浸出率に及ぼす3価の鉄イオン濃度の影響を調査した。



浸出反応により生成する浸出残渣により硫黄の影響を抑制する方法について検討した。浸出反応により溶出した3価の鉄イオンの一部は、加水分解反応により、中温領域においては jarosite ($(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$) を形成し、さらに温度が上昇すると Hematite (Fe_2O_3) を形成するとされている^{8,9)}。本浸出反応系における鉄の沈殿物の形態を調査し、生成したこれらの鉄の沈殿物を硫黄表面に付着させることにより、熔融硫黄による黄銅鉱の包含を防止することができないか検証した。

本浸出反応における硫酸の消費反応と生成反応の制御因子を調査した。特に、反応時間と温度の影響について明らかにした。

2.2 実験方法

2.2.1 3価の鉄イオンによる反応触媒作用の調査方法

3価の鉄イオンの反応触媒作用を確認するため、反応前の水溶液中の Fe^{3+} イオン濃度と硫酸濃度を変化させた時の浸出挙動を調査した。

原料として使用した黄銅鉱を主成分とする銅精鉱の組成を Table 2-1 に示す。銅精鉱は、前処理として、湿式ビーズミル（浅田鉄工製 NM-G5M）を用いて 900 秒粉碎した。粉碎後は固液分離を行ない、粉碎物を回収した。粉碎物はレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置（日機装製、マイクロトラック HRA）を用いて粒度分布の測定に供した。粉碎物の粒度分布測定の結果、累積 90%の粒子径 (D_{90}) は $19\mu\text{m}$ であった。粉碎処理した銅精鉱と 64%硫酸、工業用硫酸鉄（Ⅲ）・n水和物（圓商産業製）、および硫黄の分散剤としてリグニンスルホン酸ナトリウム（日本製紙製）をそれぞれ 0.2kg 、 $0\sim 60\times 10^{-6}\text{m}^3$ 、 $0\sim 222\times 10^{-3}\text{kg}$ 、 $0.5\times 10^{-3}\text{kg}$ 添加した後に純水を加え、混合物の全液量を $1\times 10^{-3}\text{m}^3$ に調整した。前記混合物を内筒缶（チタン製）に装入し、この内筒缶を Fig. 2-1 に示す全容積 $3\times 10^{-3}\text{m}^3$ のオートクレーブ（ハステロイ製）内に設置した。オートクレーブを密閉した後に攪拌しながら電気ヒーターにて 165°C まで昇温し、その後、圧力容器の内圧（全圧）が 1.3MPa となるように流量・圧力調節器（マスフローコントローラー）を用いて流量 $8.3\times 10^{-6}\text{m}^3/\text{s}$ にて酸素ガス（純度：99.9%）を圧力容器内に導入した。その後、内圧が 1.3MPa に保持されるように酸素ガスをマスフローコントローラーの制御により断続的に供給しながら、1～7 時間維持した。反応終了後、酸素ガスの供給を停止後にオートクレーブを空冷し、内筒缶を取り出して反応後の混合物を回収した。混合物は浸出液と浸出残渣に固液分離し、それぞれ前

処理後、I C P 発光分光分析装置を用いて銅、鉄、硫黄の分析を行なった。回収した浸出液の液量、浸出残渣の質量およびそれぞれの分析値より、浸出液と浸出残渣中に含まれる各元素質量の比率から浸出率を算出した。

$$\text{銅浸出率 (\%)} = \frac{\text{(浸出液中に含まれる銅質量)}}{\text{(浸出液中に含まれる銅質量+浸出残渣に含まれる銅質量)}} \times 100$$

$$\text{鉄浸出率 (\%)} = \frac{\text{(浸出液中に含まれる鉄質量)}}{\text{(浸出液中に含まれる鉄質量+浸出残渣に含まれる鉄質量)}} \times 100$$

また、浸出液中の硫酸濃度は、自動滴定装置（平沼産業製 COM-550 : 1mol/l の水酸化ナトリウム溶液を使用）を用いて測定した。

Table2-1. Content of copper concentrates (Metal : dry-mass%)

C u	F e	S	Zn	Sb	As
18.8	25.1	27.0	0.81	0.03	0.31

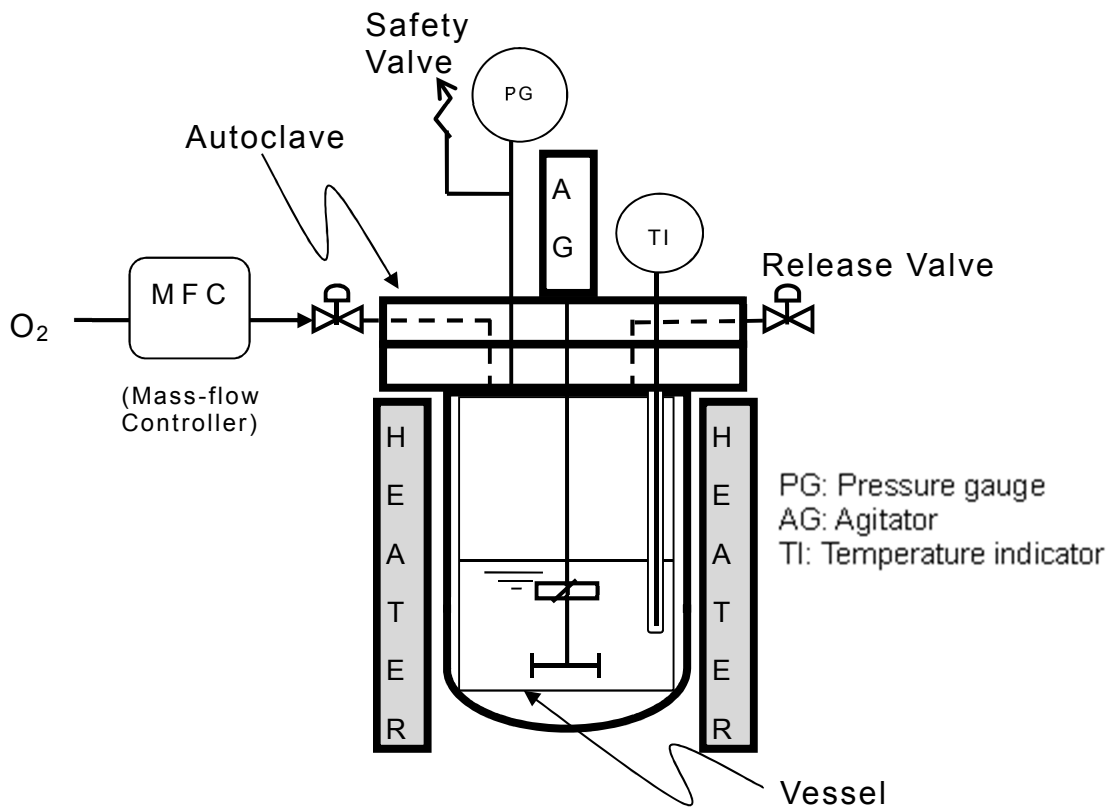


Fig.2-1 Schematic diagram of a reactor and gas injection system.

2.2.2 鉄の沈殿物の形態調査方法

硫酸鉄（Ⅱ）七水和物（和光純薬工業、試薬特級） $214 \times 10^{-3} \text{kg}$ と64%硫酸 $420 \times 10^{-6} \text{m}^3$ に純水を加え、合計の液量が $1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ になるように調整した。調整した液を内筒缶に入れ、オートクレーブに設置し、2.2.1と同様の方法で温度を105、120、140、160℃に昇温した後にオートクレーブ内に酸素ガスを供給し、マスフローコントローラーにより全圧を1.3MPaに調整し4時間維持した。反応後の混合物は固液分離し、残渣は洗浄、乾燥後、X線回折装置による形態分析に供した。

2.2.3 硫酸濃度の経時変化の調査方法

浸出温度と時間を変化させた時の硫酸濃度の変化について調査した。2.2.1と同様に、銅精鉱と64%硫酸、工業用硫酸鉄（Ⅲ）・n水和物（圓商産業製）、および硫黄の分散剤としてリグニンスルホン酸ナトリウム（日本製紙製）をそれぞれ 0.2kg 、 $30 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 、 $191 \times 10^{-3} \text{kg}$ 、 $0.5 \times 10^{-3} \text{kg}$ 添加した後に純水を加え、混合物の全液量を $1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ に調整した。調整した液を内筒缶に入れ、オートクレーブに設置し、2.2.1と同様の方法で温度を165、180、200℃に昇温後、酸素を供給してオートクレーブ内の圧力を1.3MPa（200℃の試験では2.85MPa）にし、圧力を保持するように酸素ガスをマスフローコントローラーの制御により断続的に供給しながら1～7時間維持した。反応後の混合物は浸出液と浸出残渣に固液分離し、自動滴定装置を用いて浸出液中の硫酸濃度を測定した。

2.2.4 光学顕微鏡による浸出残渣の観察

顕微鏡観察の前処理として、浸出残渣を乾燥後、熱間固結樹脂と共に熱間埋込装置（丸本ストルアス製シトプレス-20）を用いて固結片を作製した。この固結片を乾式研磨し、研磨

後の固結片を光学顕微鏡にて観察し、鉱物の特定を行なった。

2.2.5 浸出残渣中の SO_4 成分の定量方法

浸出残渣中の SO_4 成分の測定は次のように行なった。まず、浸出残渣中の元素状硫黄 (S) を二硫化炭素で浸出後、硫化物 (S^{2-}) を塩酸と亜鉛を添加し H_2S として揮発分離し¹⁰⁾、残留する硫黄を ICP 発光分光分析装置を用いて分析した。

2.3 結果および考察

2.3.1 銅精鉱浸出に及ぼす Fe^{3+} イオンの影響

鉄イオンの反応触媒作用を確認するため、反応前の水溶液中の Fe^{3+} イオン濃度と銅浸出率との関係を調査した結果を Fig. 2-2 に示す。このときの反応前の水溶液中の硫酸濃度は $15\text{kg}/\text{m}^3$ である。反応前の水溶液中の Fe^{3+} イオン濃度が低い場合、銅浸出率が低く、 Fe^{3+} イオン濃度の上昇に伴い、銅浸出率が上昇していることがわかる。また、 Fe^{3+} イオン濃度が約 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 以上では銅浸出率は変わらない結果となった。

次に、初期 Fe^{3+} イオン濃度が低い場合において、反応時間を延長することにより高い銅浸出率が得られないか確認した。その結果を Fig. 2-3 に示す。初期 Fe^{3+} イオン濃度が低い場合においては、反応時間を延長しても銅浸出率はほとんど向上しなかった。

以上の結果より、反応初期に十分な濃度の鉄イオンを存在させることにより、溶液中の鉄イオンは $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 反応により電子の授受を促進させる反応触媒としての作用を示し、銅精鉱の浸出速度を向上させると考えられる。

一方、Fig. 2-2 において反応後の水溶液中の硫酸濃度と初期 Fe^{3+} イオン濃度の関係より、初期 Fe^{3+} イオン濃度が高いほど、硫酸の生成（硫黄の酸化）が抑制されることが確認された。これらより、 Fe^{3+} イオンは銅精鉱の浸出反応を促進させる作用と、硫酸の副生を抑制する作用を有すると推定される。硫酸副生の抑制メカニズムについては、鉄を含む沈殿物生成による作用と関係があると考えられるため、2.3.2 にて考察する。

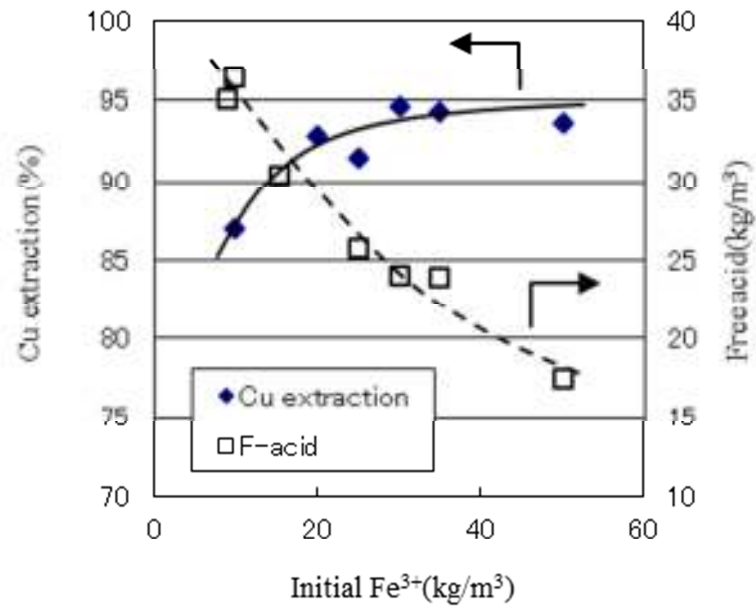


Fig.2-2 Extraction of copper and free acid concentration in leaching solution in various initial Fe³⁺ concentrations. (165°C, 5h)

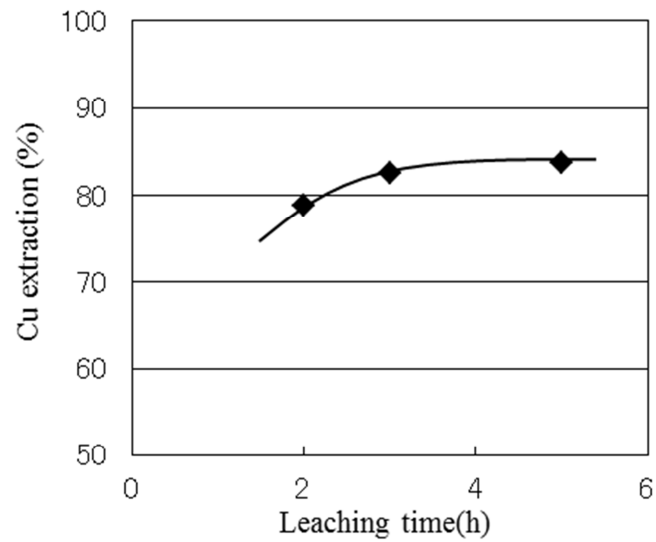


Fig.2-3 Effect of leaching time on the extraction of copper under low initial Fe³⁺ concentration. (Initial Fe³⁺: 2kg/ m³, 165°C)

2.3.2 鉄の沈殿物による硫黄の包含

まず、浸出不良の残渣の状況を観察するために、反応前の水溶液中に鉄イオンが存在しない条件下において、銅精鉱を浸出し、銅浸出率が77.6%となる反応の後に浸出残渣を得た。この時の銅および鉄の浸出率をTable 2-2に示す。この浸出残渣を光学顕微鏡を用いて観察した結果をFig. 2-4に示す。黄銅鉱[chalcopyrite (CuFeS_2)]が溶融した硫黄に包含されている様子が観察され、浸出反応により生成した単体硫黄が黄銅鉱の浸出を阻害していることが明らかとなった。

Table 2-2. Copper/iron extraction for oxidation leaching. (Initial Fe^{3+} : $0\text{kg}/\text{m}^3$, 165°C , 5h)

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Cu}$ -mol ratio	Cu (%)	Fe (%)
1.0	77.6	19.1

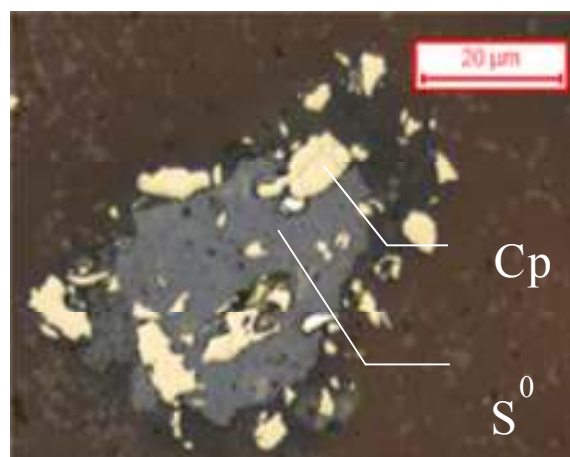


Fig. 2-4 Optical microscope observation of the residue. (Initial Fe^{3+} : $0\text{kg}/\text{m}^3$, 165°C , 5h) (Cp: Chalcopyrite)

次に、中温浸出時における反応後の混合物中の鉄の沈殿物の形態を調査した。その結果を Fig. 2-5 および Table 2-3 に示す。温度 105, 120, 140°C では jarosite ($\text{H}_3\text{O}[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$) が検出された。また、160°C では jarosite に加え、わずかに Goethite [$\text{FeO}(\text{OH})$] が検出されているが、ピーク強度が低く含有量は非常に微量であると考えられ、中温領域では鉄は主に jarosite として沈殿析出することが分った。

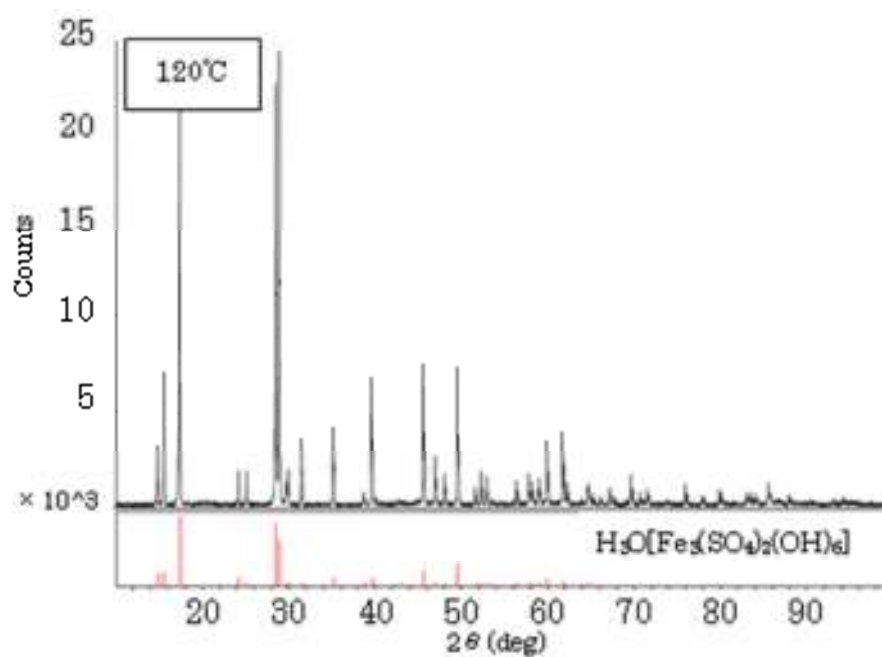
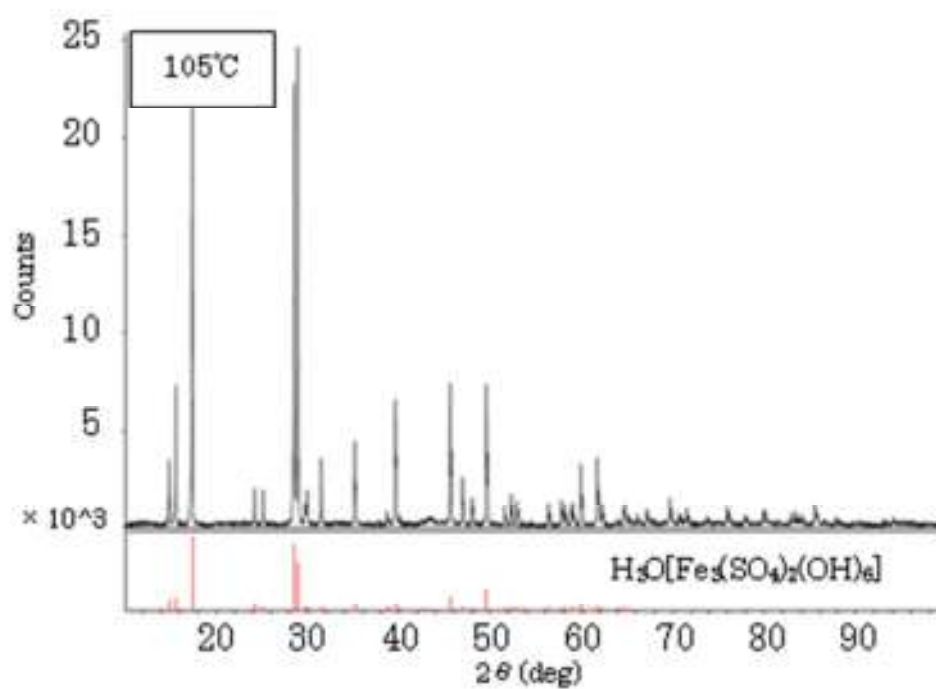


Fig.2-5(1) X-ray diffraction patterns of the residue after leaching at each temperature.

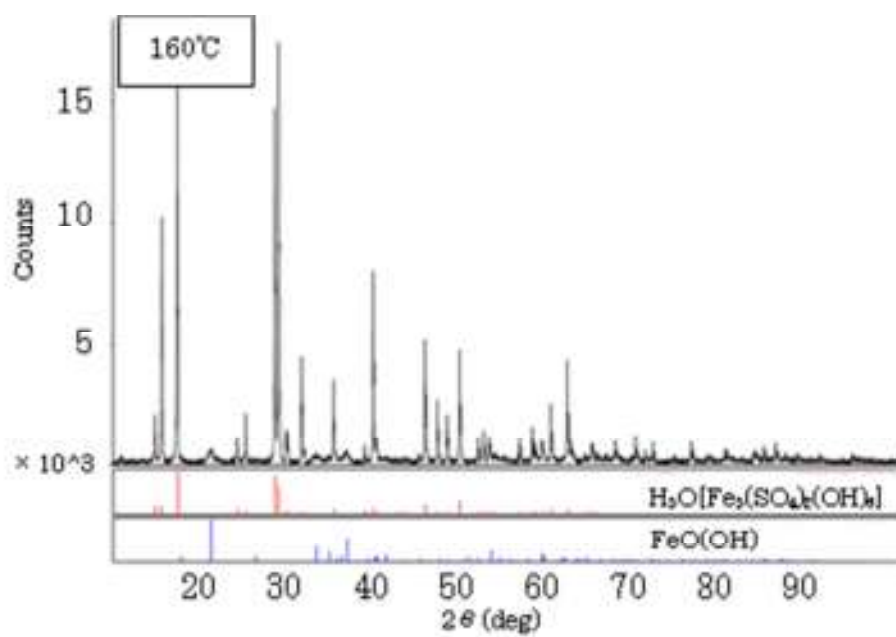
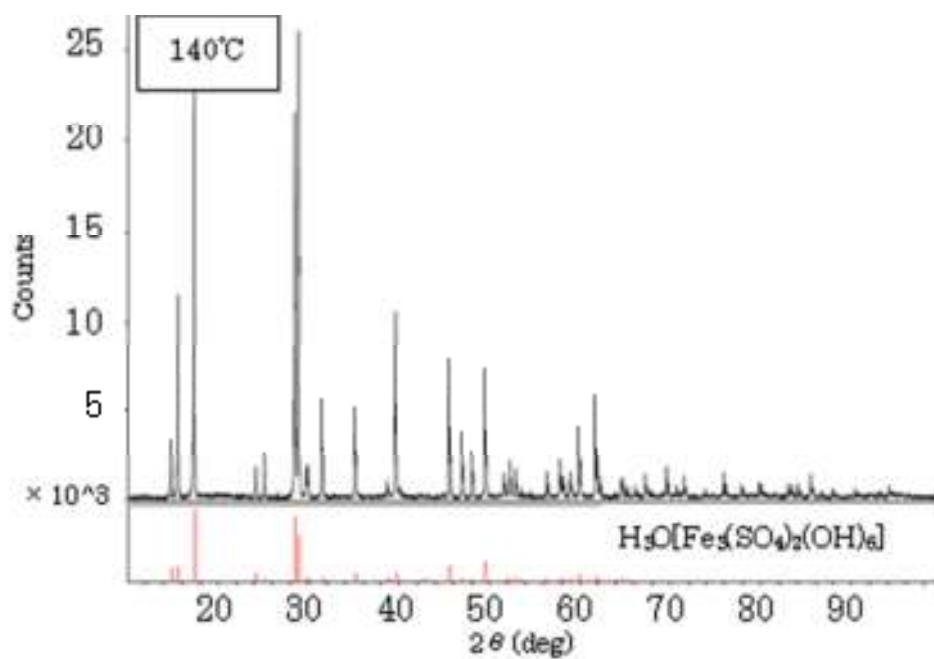


Fig.2-5(2) X-ray diffraction patterns of the residue after leaching at each temperature.

Table2-3. Iron compound in the residue after leaching in the condition of 420kg/m³ H₂SO₄ at each temperature.

	Iron compound
105°C	Jarosite
120°C	Jarosite
140°C	Jarosite
160°C	Jarosite, (Goethite)

次に、浸出時の鉄の溶出挙動について、反応前の水溶液中の硫酸濃度を変化させた時の影響を Fig. 2-6 に示す。反応前後の溶液中の鉄濃度差（ ΔFe ：反応後の溶液中濃度-反応前の溶液中濃度、kg/m³）と反応前の水溶液中の硫酸濃度には相関が見られ、反応前の水溶液中の硫酸濃度が約 40kg/m³ において ΔFe が 0 となることから、jarosite の沈殿と銅精鉱からの鉄の溶出とが均衡していることが分った。すなわち、反応前の水溶液中の硫酸濃度を変化させることにより、鉄の沈殿物の生成量を調整できる可能性を見出した。

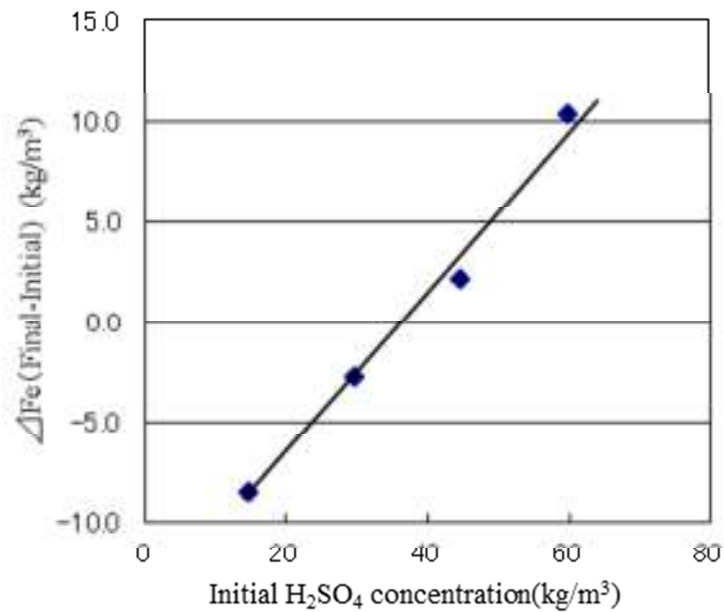


Fig.2-6 Relationship between initial sulfuric acid concentrations and $\Delta\text{Fe}(\text{Final-Initial})$. (165°C、5h)

次に、銅浸出率に及ぼす jarosite 生成量の影響を明らかにするため、jarosite を構成する成分である浸出残渣中の SO_4 濃度と銅浸出率の関係を Fig. 2-7 に示す。混合物中の SO_4 濃度の上昇により銅の浸出率が向上しており、反応前の水溶液中の Fe^{3+} イオン濃度が同じであっても、jarosite の生成量の増加により銅精鉱の浸出反応が促進されることが分った。

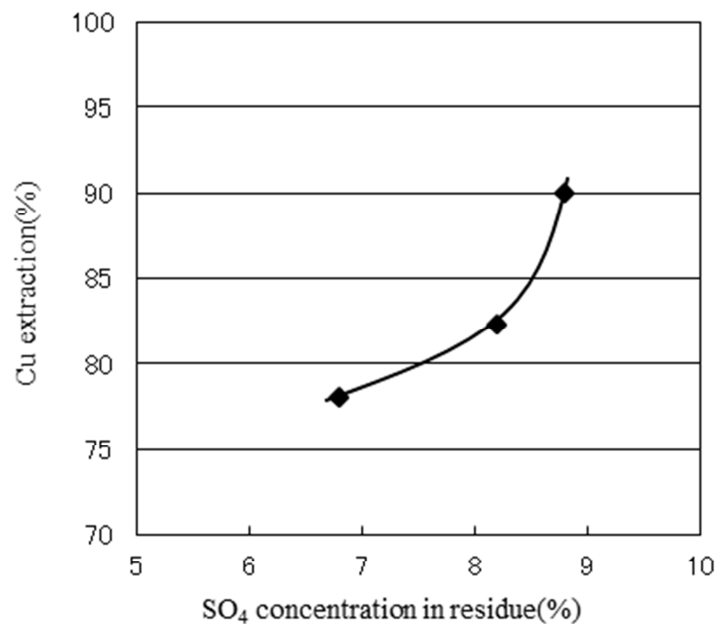
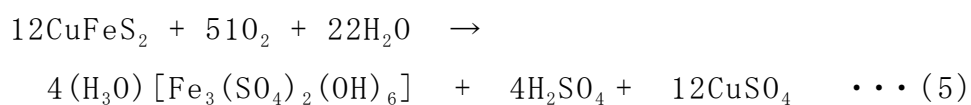
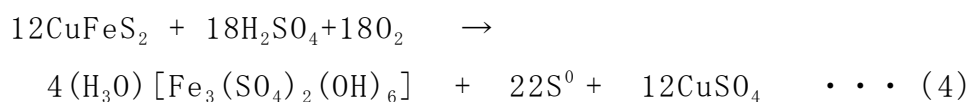


Fig.2-7 Relationship between SO₄ concentration and copper extraction. (Initial H₂SO₄:15, 30, 60 kg/m³, Fe³⁺:35 kg/m³, 165°C, 5h)

これまでの試験結果から、反応前の水溶液の中に Fe³⁺イオンを存在させることにより銅の浸出反応が促進され、また、鉄の沈殿物である jarosite の生成量は反応前の水溶液中の硫酸濃度に依存することが明らかとなった。そこで、反応前の水溶液の Fe³⁺イオン濃度および硫酸濃度を適正化することにより、反応式(4)および(5)にて生成する鉄沈殿物(jarosite)により熔融硫黄を包含させ、銅の浸出率を向上させることが可能であるかどうかを調査した。



反応前の水溶液中の Fe^{3+} イオン濃度を 50 kg/m^3 、硫酸濃度を 30 kg/m^3 とし、反応後に得られた銅浸出率が 89.9% の浸出残渣を光学顕微鏡を用いて観察した結果を Fig.2-8 に示す。わずかに chalcopyrite (CuFeS_2) が硫黄に付着しているものの、Fig.2-4 に示すような chalcopyrite が硫黄に包含されているものは見られなかった。また、Fig.2-4 では見られなかった、鉄の沈殿物が溶融硫黄を包含している様子が観察された。

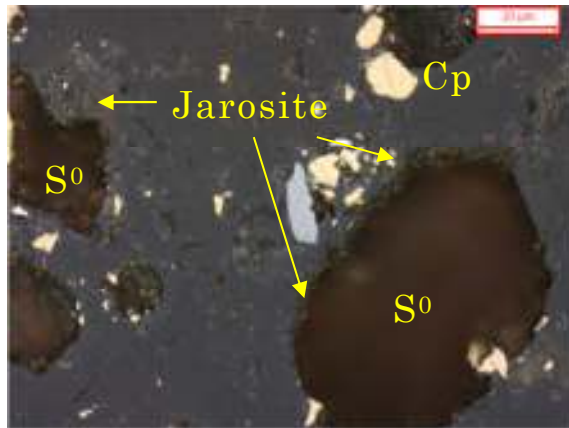


Fig.2-8 Optical microscope observation of the residue.
(Initial Fe^{3+} : 50kg/m^3 , H_2SO_4 : 30kg/m^3 , $165 \text{ }^\circ\text{C}$,5h)
(Cp:Chalcopyrite)

以上の結果から、鉄の反応機構について、Fig. 2-9 に示すようなモデルの推定を行なった。

溶液中の鉄イオンの効果について、反応前の水溶液中に Fe^{3+} イオンが十分に存在する場合は、鉄イオンが銅精鉱の浸出反応に対し酸化触媒的な作用を示すことにより反応を促進させ、また、鉄イオンは反応により沈殿物 (jarosite) を生成し、浸出反応により生成した硫黄の表面を早期に被覆することにより硫黄が未反応の銅精鉱を包含するのを抑制する効果を発揮する。銅精鉱の表面は浸出反応により硫酸と酸素が消費され、硫酸濃度と酸化還元電位が低い雰囲気となっており Fe^{3+} イオンが還元されてしまい jarosite が生成し難い状況であるため、jarosite に阻害されることなく浸出反応が起こると推察される。硫黄の表面においても式(3)に示す $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ の酸化が起こるが、銅精鉱表面で起こる式(2)に示す $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^0$ の反応の方が平衡電位が低く優先的に起こるため、銅精鉱の浸出反応が進行し、高い銅の浸出率が達成できると考えられる。

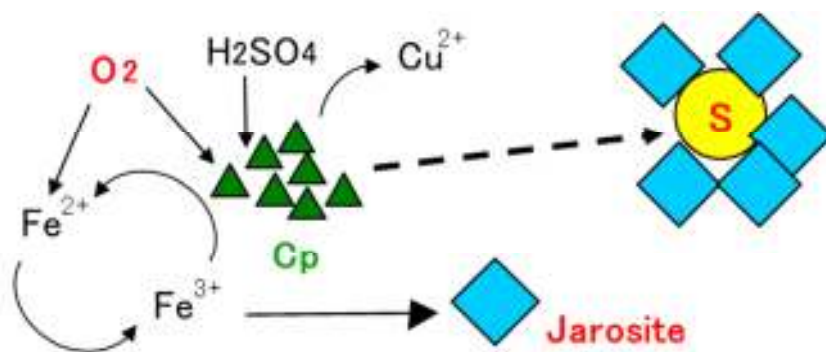


Fig. 2-9 Proposed mechanism of Fe^{3+} performance to copper leaching and sulfur control.

2.3.3 硫酸の副生に及ぼす温度と時間の影響

Fig. 2-10 に反応温度と銅精鉱中の硫黄の酸化率との関係を示す。なお、硫黄の酸化率は、銅精鉱から溶出し、溶液中の SO_4^{2-} となった割合であり、溶液中の SO_4 質量の増加量から算出した。170℃付近から急激に硫黄の酸化反応が進行することが明らかとなった。次に、浸出温度を 165、180、200℃とした時の反応時間と硫酸の副生量の関係を Fig. 2-11 に示す。反応初期では、硫酸消費反応[式(4)]が硫酸生成反応[式(5)]に比べ優先的に起こっていることがわかる。これは、反応初期においては、銅精鉱の浸出反応が速やかに進行するため、急激に硫酸が消費されることによる。その後、銅精鉱の浸出反応が緩やかになり、系内の酸化還元電位が上昇することにより硫酸の生成反応が進行すると考えられる。また、200℃の高温条件では、硫黄の酸化反応が激しく起こり、硫酸の副生を抑制するのは困難であると考えられる。

以上の結果より、中温領域において反応時間を 2~3 時間以内にすることにより硫酸の副生を抑制することが可能であると考えられる。

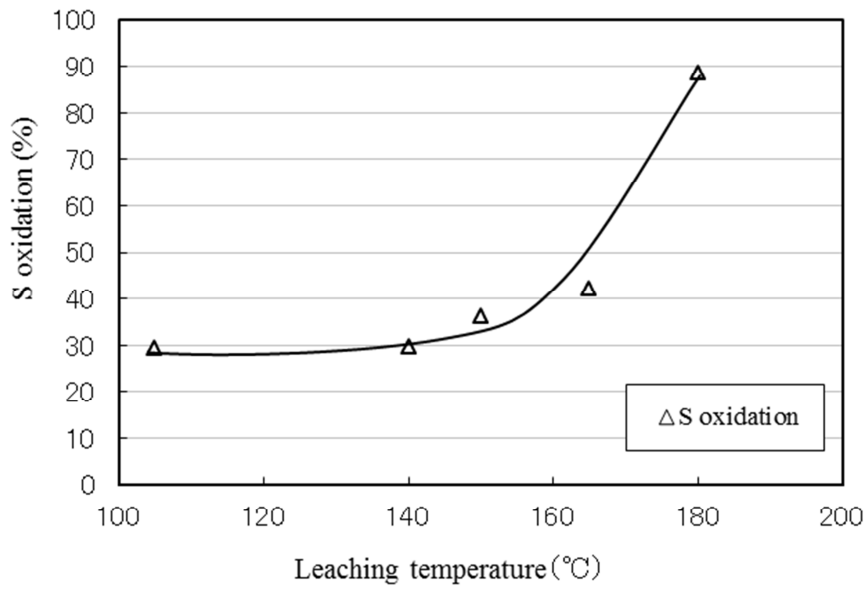


Fig.2-10 Sulfur oxidation in various leaching temperatures. (Initial Fe^{3+} :43 kg/m^3 , H_2SO_4 :30 kg/m^3 , 7h)

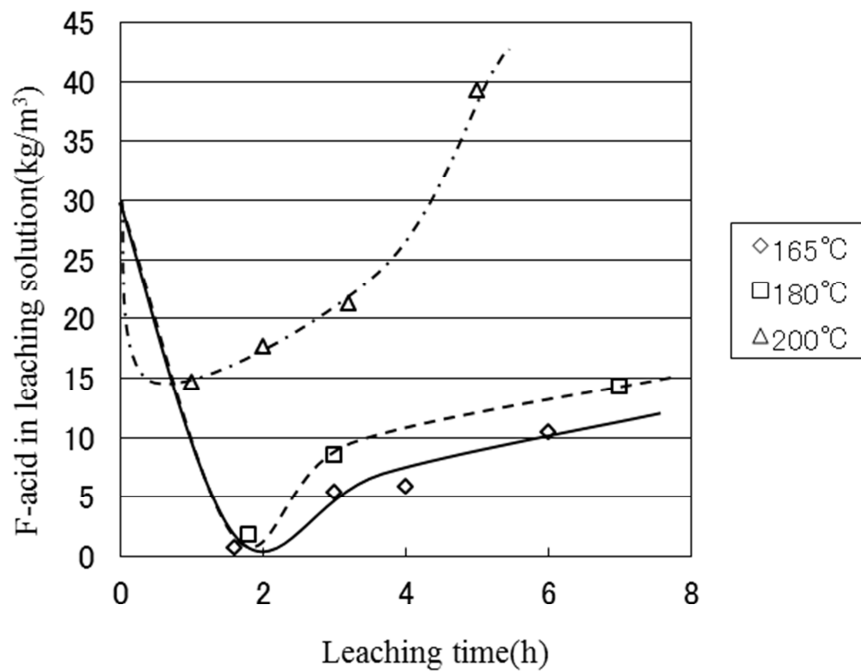


Fig.2-11 Trend of free acid concentration in each leaching temperature and duration. (Initial Fe^{3+} :43 kg/m^3 , H_2SO_4 :30 kg/m^3)

2.3.4 反応条件の最適化

前述の知見を反映させ、中温（165℃）浸出を行なった際の銅浸出率、硫酸濃度および鉄濃度の変化を Fig. 2-12 に示す。銅浸出率の変化より、主要な浸出反応は3時間以内にほぼ終了していることがわかる。硫酸濃度は銅浸出反応が完了に近づく2時間後から増加に転じていた。また、本試験条件（反応前の水溶液中 Fe^{3+} イオン濃度：43kg/m³、温度：165℃）では、溶液中の鉄濃度は反応前後でほとんど変化がなかった。つまり、反応温度および時間を適正化することにより、3価の鉄が jarosite として析出する量と、黄銅鉱から新たに生成する3価の鉄との量がほぼ等しくなると考えられる。

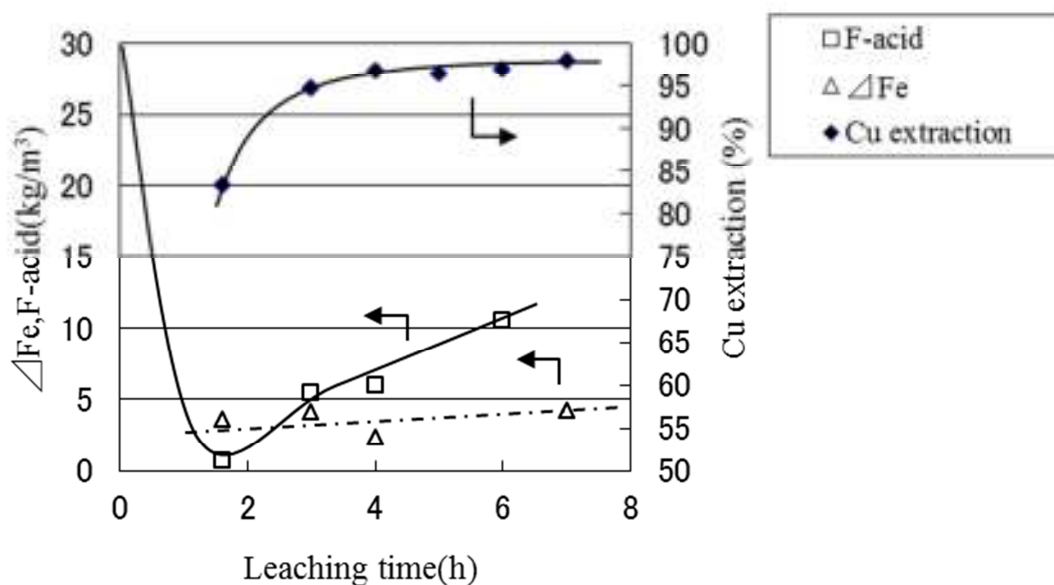


Fig.2-12 Extraction of copper and free acid concentration in the leaching solution under the condition at 165℃ and initial Fe^{3+} 43kg/m³.

2.4. 結言

黄銅鉱の加圧浸出反応における鉄イオンの影響および硫黄の酸化挙動について調査し、次の知見を得た。

(1) 溶液中に 3 価の鉄イオンが存在すると銅の浸出速度が向上した。鉄イオンが銅浸出に対して触媒的な作用を示すと同時に生成した jarosite が溶融した硫黄を覆うことにより溶融した硫黄が黄銅鉱を包含することを防止していると推察した。

(2) 副生する硫酸について、反応初期では硫酸消費反応が優先し、その後硫酸生成反応が進行していることが明らかとなり、上記鉄イオンの作用を利用し、短時間で銅浸出反応を進行させることにより副生する硫酸を低減できることが可能となった。

(3) 反応前の水溶液中の 3 価の鉄イオン濃度、および反応時間を適正化することにより、約 3 時間で副生する硫酸および鉄の溶出を抑え、かつ、高い銅浸出率の浸出反応が可能となった。

参考文献

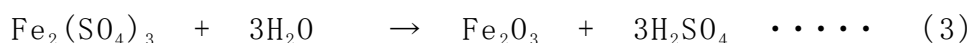
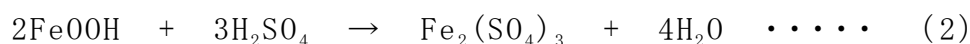
- 1) K. Mayhew, P. Parhar, H. Salomon-de-Friedberg: Proc. Copper2010, (Hamburg, Germany, 2010), vol. 5, pp. 1983-1998.
- 2) D. Dreisinger, K. Baxter, A. Langley, C. Fleming, J. Ferron, A. Mwzei, J. Brown, R. Monlnar: Proc. The sixth international Copper-Cobre conference, (Tronto, Ontario, 2007), vol. IV, pp. 43-59.
- 3) J. O. Marsden and J. C. Wilmot: Proc. The sixth international Copper-Cobre conference, (Tronto, Ontario, 2007), vol. IV, pp. 77-100.
- 4) L. Haavanlammi, K. Hietala, J. Karonen: Proc. The sixth international Copper-Cobre conference, (Tronto, Ontario, 2007), vol. IV, pp. 369-377.
- 5) A. Vizsolyi, H. Veltman, F. A. Foreard, A. Frank: Trans. AIME, **227** (1963), 215-220.
- 6) D. G. Dixon, D. D. Mayne, K. G. Baxter, GALVANOX a novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates, The John Dutrizac international symposium on copper hydrometallurgy (2007), pp. 191-207.
- 7) K. Konishi, N. Saitoh, T. Nomura, Bioleaching of chalcopyrite by the thermophilic archae acidianus brierleyi in batch and continuous-flow stirred tank reactors, The John Dutrizac international symposium on copper hydrometallurgy (2007), pp. 335-347.
- 8) M. Lahtinen, K. Svens, L. Lehtinen: Proc. the third international symposium on Iron Control in hydrometallurgy, 2006, pp. 98-100.

- 9) J. O. Claassen, E. H. O. Meyer, J. Rennie, R. F. Sandenbergh:
The Journal of the South African Institute of Mining
and Metallurgy, vol. **103(4)** (2003), pp. 253–263.
- 10) E. Toda, T. Iwakiri:JP5182209(2013).

第3章 ニッケル酸化鉱の加圧浸出における鉄の挙動

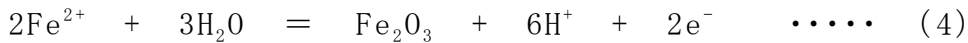
3.1 緒言

第1章で述べたように、ニッケル酸化鉱類の代表である通称ラテライト鉱の製錬プロセスである HPAL 法は、高温高压下における硫酸浸出により、目的元素の浸出率が高く、かつ、主成分である酸化水酸化鉄（Goethite）を酸化鉄（Ⅲ）（Hematite）として残渣中に固定できるため、薬剤消費が少ないことを特徴としている^{1,2)}。浸出反応においては、ニッケルの溶解と、鉄の溶解および加水分解沈殿反応が同時に進行し、ニッケルの選択浸出[式(1)]が達成される。この時の鉄の反応は式(2)、(3)に示すように、Goethite が硫酸を消費して溶解した後に加水分解反応が進行し Hematite と硫酸が生成するものとなる。



ここで、式(3)の加水分解反応が十分に進行しない場合は、式(1)および(2)の溶解反応に必要な硫酸の生成量が低減し余分な硫酸が消費されるだけでなく、鉄が不純物として溶液中に残留するため、後工程において中和等により鉄を除去するための薬剤が必要となり、商業プラントにおいてはコストを圧迫する要因となる^{3,4)}。したがって、浸出時に大部分の鉄を残渣中に固定することが重要となってくる。これらの鉄の挙動に影響を及ぼす因子の一つとして浸出液の酸化還元電位が挙げられる。Fig. 3-1 に Fe-S-H₂O 系の電位-pH 図を

示す。浸出反応は図中の丸印で示す範囲で起こっていると考えられ、Hematiteが Fe^{2+} と平衡する標準電極電位 E^0 は0.728Vであり、酸化還元電位が低い場合は式(3)の加水分解反応が十分に進行せず溶液中の Fe^{2+} イオンの残留量が増加する。



式(4)の酸化還元の平衡電位 E^{eq} は下記の通りである。

$$\begin{aligned} E^{\text{eq}} &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^6}{a_{\text{Fe}^{2+}}^2} \right) \quad (\text{V}) \\ &= 0.728 - 0.177 \text{pH} - 0.059 \log[\text{Fe}^{2+}] \quad (\text{V}) \end{aligned}$$

上式の標準電極電位 E^0 は0.728(V)である。

本章ではニッケル酸化鉱の浸出時における鉄の沈殿生成に及ぼす酸化還元電位の影響を明らかにし、効率的に鉄を残渣中に固定する手法について検討した。まず、鉄の価数による挙動の相違について確認するため、浸出液中の2価、3価の鉄イオンの濃度と酸化還元電位との関係について調査した。

次に、商業プラントにおける浸出工程では、浸出条件が同一であっても浸出液の酸化還元電位が大きく変動する現象が見られる。変動の要因として、原料に含まれる還元性物質の存在が考えられる⁵⁾。そこで、ニッケル酸化鉱に含まれる炭素と硫黄に着目し、炭素、硫黄の含有量と酸化還元電位との関係について調査した。

浸出時の酸化還元電位を上昇させ、鉄の溶出を抑える手段として、酸素ガスを浸出時に注入し、酸素分圧を上昇させることが考えられる⁶⁾。そこで、酸素分圧を高めた酸素富化浸出によりニッケル浸出率が高く、かつ鉄を残渣中に固定する方法について検討した。

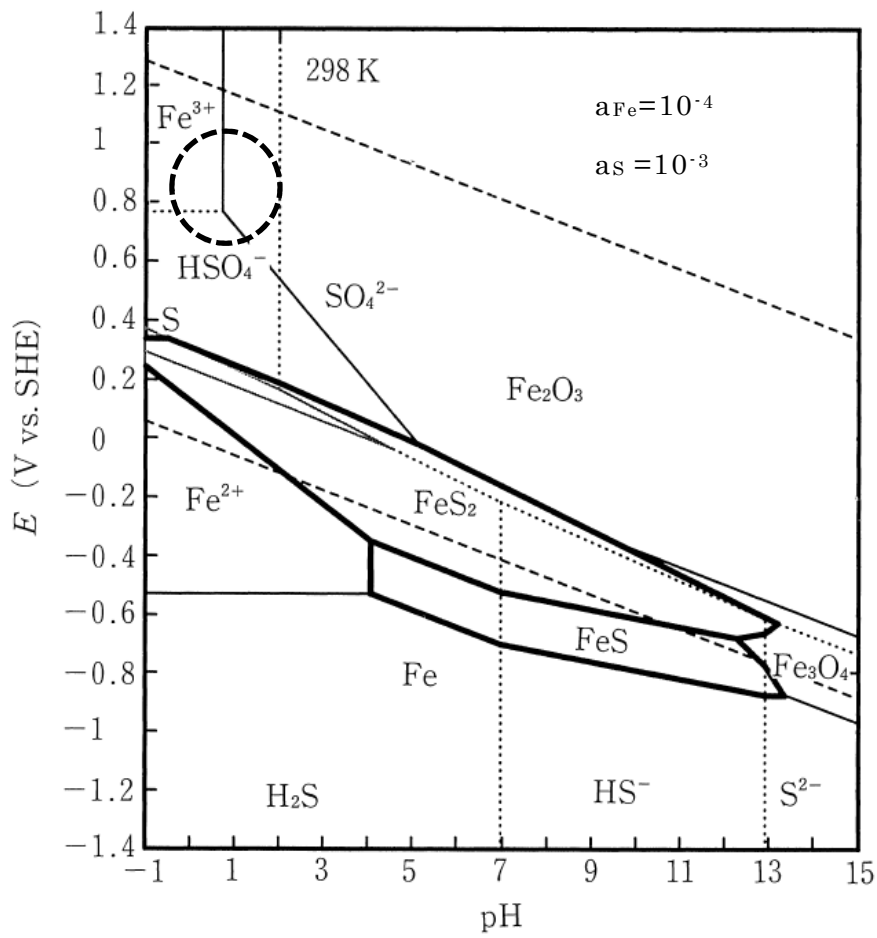


Fig. 3-1 Potential-pH diagram for Fe-S-H₂O. (at 25°C)⁷⁾

3.2 実験方法

3.2.1 ニッケル酸化鉱の浸出試験方法

前処理として、目開きが $1.4 \times 10^{-3} \text{m}$ のふるいを用いてニッケル酸化鉱を湿式篩別し、その篩下を固液分離して回収したニッケル酸化鉱を試験に用いた。試験に使用したニッケル酸化鉱の組成を Table 3-1 に示す。組成の異なる 5 種類のニッケル酸化鉱を準備した。これらは、同一のラテライト鉱床の中の Limonite 層のものであり、それぞれ採取した場所が異なるものである。これらのニッケル酸化鉱 0.5kg に純水 $1.06 \times 10^{-3} \text{m}^3$ と 64%硫酸を $0.166 \times 10^{-3} \text{m}^3$ (初期硫酸濃度: $134 \text{kg}/\text{m}^3$) 加え、ニッケル酸化鉱スラリーを作製した。この時のニッケル酸化鉱あたりの硫酸添加量は $0.329 \text{kg}/\text{kg}$ となる。作製したスラリーをチタン製の内筒缶に入れ、Fig. 3-2 に示す全容積 $3 \times 10^{-3} \text{m}^3$ のハステロイ製オートクレーブ装置に大気雰囲気の下で装入し、密閉した後に攪拌しながら電気ヒーターにて 2 時間加温し 241°C まで昇温した後、1 時間保持した。反応終了後、オートクレーブを 2 時間空冷した後、内筒缶を取り出し浸出後スラリーを回収した。回収した浸出後スラリーは浸出液と浸出残渣に固液分離し、それぞれ前処理後、ICP 発光分光分析装置を用いてニッケルおよび鉄の分析を行ない、浸出液と浸出残渣中の元素質量の比率から浸出率を算出した。

$$\text{ニッケル浸出率 (\%)} = \frac{\text{(浸出液中に含まれるニッケル質量)}}{\text{(浸出液中に含まれるニッケル質量} + \text{浸出残渣に含まれるニッケル質量)}} \times 100$$

$$\text{鉄浸出率 (\%)} = \frac{\text{(浸出液中に含まれる鉄質量)}}{\text{(浸出液中に含まれる鉄質量} + \text{浸出残渣に含まれる鉄質量)}} \times 100$$

また、浸出液の pH と酸化還元電位を pH 計 ((株)平間理化研究所製 pH-CON-2) および ORP 計 [(株)平間理化研究所製 ORP-CON-2、Ag|AgCl 電極(飽和 KCl、 0.199V vs. SHE , 25°C)]

を用いて測定した。測定した ORP 値は換算表⁸⁾ (25℃では測定値+0.199V) に従い、標準水素電極基準の酸化還元電位に換算した。原料として使用したニッケル酸化鉱および浸出残渣は、X線回折装置により形態分析に供した。

Table 3-1. Content of laterite ore under 1.4×10^{-3} m mesh used as experimental for leaching. (unit: mass%)

	Ni	Co	Fe	Mg	C	S
Ore-1	1.29	0.11	42.3	2.21	0.28	0.39
Ore-2	1.37	0.10	40.4	3.45	0.38	0.04
Ore-3	0.88	0.04	49.4	0.45	0.31	0.44
Ore-4	1.07	0.06	42.0	1.59	0.17	0.09
Ore-5	1.27	0.15	47.1	1.58	0.71	0.44

3.2.2 酸素富化試験方法

3.2.1と同様の前処理を行なった Table 3-2 に示す組成のニッケル酸化鉱 0.5kg に、初期硫酸濃度 154kg/m³ (浸出後の硫酸濃度が 40kg/m³ となる添加量) に調製する時は純水 1.02×10⁻³m³ と 64%硫酸 0.188×10⁻³m³ を、初期硫酸濃度 170kg/m³ (浸出後の硫酸濃度が 50kg/m³ となる添加量) に調製する時は純水 1.00×10⁻³m³ と 64%硫酸 0.208×10⁻³m³ を加え、ニッケル酸化鉱スラリーを作製した。3.2.1と同様の方法によりオートクレーブ装置に装入し、密閉した後に攪拌しながら電気ヒーターにて 241℃まで昇温した後、空気、酸素 40%：窒素 60%、酸素 60%：窒素 40%の 3 種類のガスをそれぞれ 0.5MPa 分吹き込み (水蒸気圧 3.4MPa+ガス 0.5MPa)、その後 20 分間保持した。なお、保持中にはガスの吹き込みは行っていない。回収した浸出後スラリーは浸出液と浸出残渣に固液分離し、3.2.1と同様の前処理と測定を行なった。

Table 3-2. Content of laterite ore under 1.4×10⁻³m mesh used as experimental for O₂ rich leaching. (unit: mass%)

Ni	Co	Fe	Mg	C	S
1.07	0.06	41.2	1.71	0.38	0.08

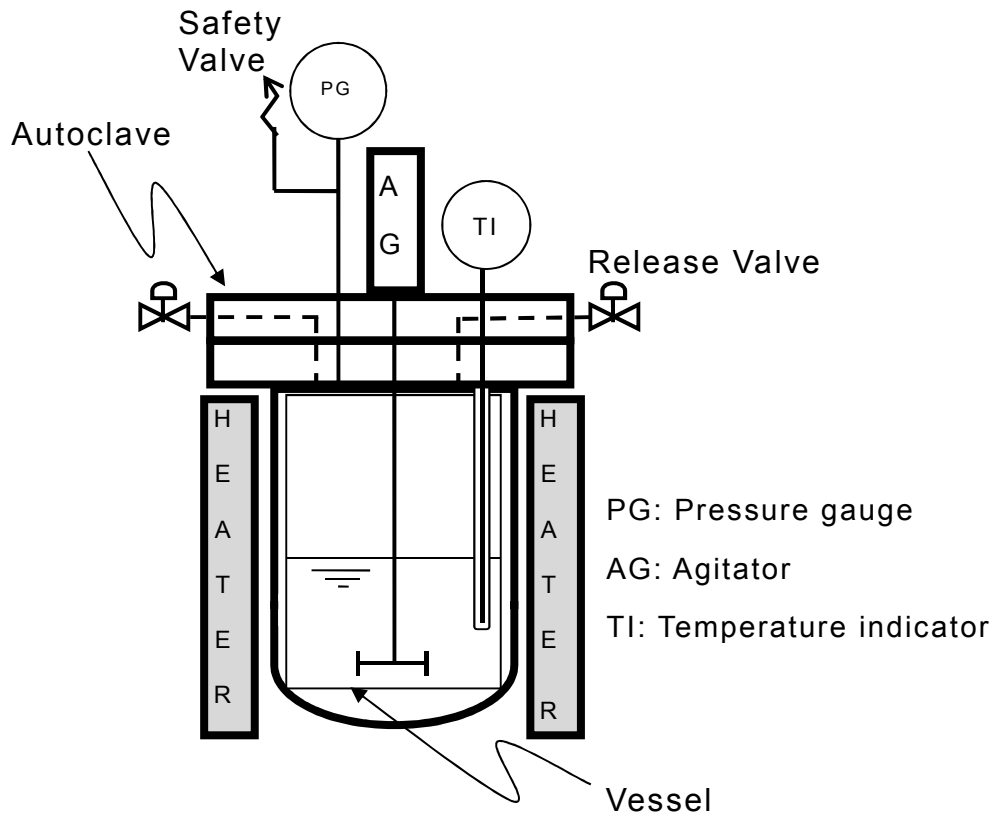


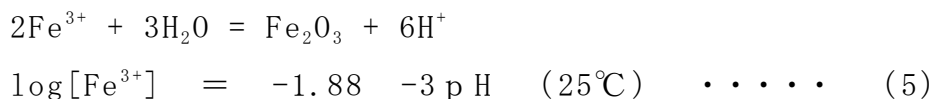
Fig.3-2 Schematic diagram of reactor.

3.3 結果および考察

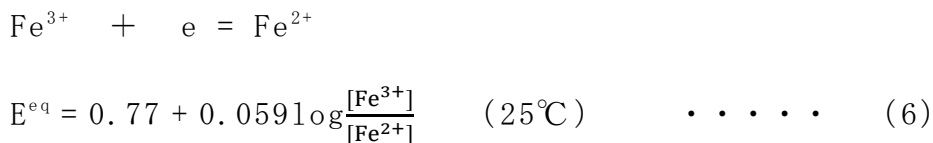
3.3.1 鉄の浸出挙動に及ぼす酸化還元電位の影響

Table 3-1 に示した 5 種類のニッケル酸化鉱を浸出した時の浸出残渣中のニッケル濃度とニッケル浸出率を Table 3-3 に示す。いずれも高い浸出率が得られており、また、Fig. 3-3 に示す浸出残渣の形態分析の結果、鉄化合物として、ニッケル酸化鉱の主成分である Goethite (FeOOH) は検出されず、反応式(2)、(3)により生成された Hematite (Fe₂O₃)のみが検出されたことから、ニッケルの浸出反応だけでなく、Goethite の溶解反応および Fe³⁺の加水分解反応についても平衡に到達しているとみなすことができる。

次に、浸出後に回収した浸出液の酸化還元電位 (V vs. SHE) と浸出液中の Fe²⁺、Fe³⁺濃度の関係を調査した結果を Fig. 3-4 に示す。前述の式(3)の反応による Fe³⁺と Fe₂O₃の化学平衡式は以下の式(5)となり、反応が平衡に達している場合、Fe³⁺の飽和濃度は pH に依存し酸化還元電位による影響は受けない。



一方、浸出液中の Fe²⁺濃度は酸化還元電位が低下するに従い、上昇した。Fe²⁺⇌Fe³⁺反応の平衡電位は下記の式(6)より求められ、Fe³⁺と Fe²⁺の比率により変動する。



浸出液中の Fe^{3+} と Fe^{2+} の濃度比と酸化還元電位との関係を Fig. 3-5 に示す。式 (6) による計算値に比べ、実測電位値から標準水素電極基準値への換算式に代表式を用いているため計算値と実験値には差が生じるが、傾きは同様になり、酸化還元電位の変化にともない、化学平衡に従って鉄の溶出が進むことが確認された。

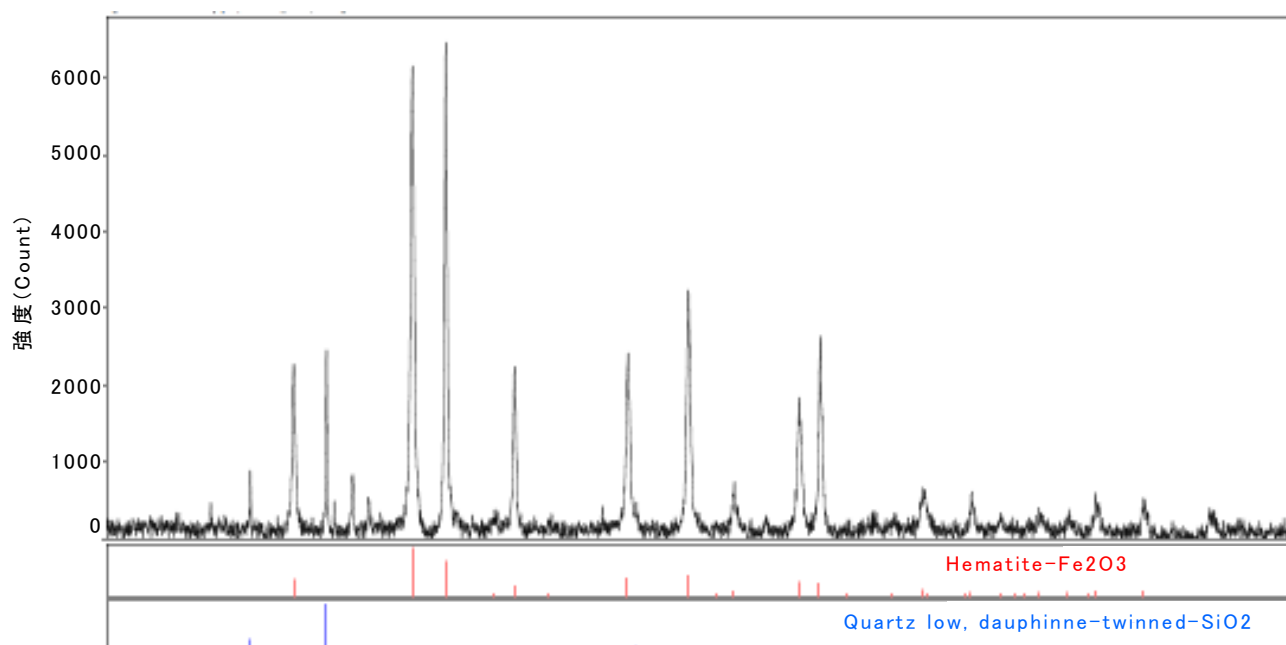


Fig. 3-3 X-ray diffraction patterns of the leached residue after leaching Ore-2.

Table 3-3. Nickel content in the leached residue and nickel extraction.

	Ni in residue (%)	Ni extraction (%)	Potential (V vs. SHE)	pH
Ore-1	0.03	98.1	0.61	0.63
Ore-2	0.03	97.1	0.71	0.59
Ore-3	0.05	94.9	0.64	0.75
Ore-4	0.05	96.7	0.78	0.61
Ore-5	0.04	96.7	0.59	0.71

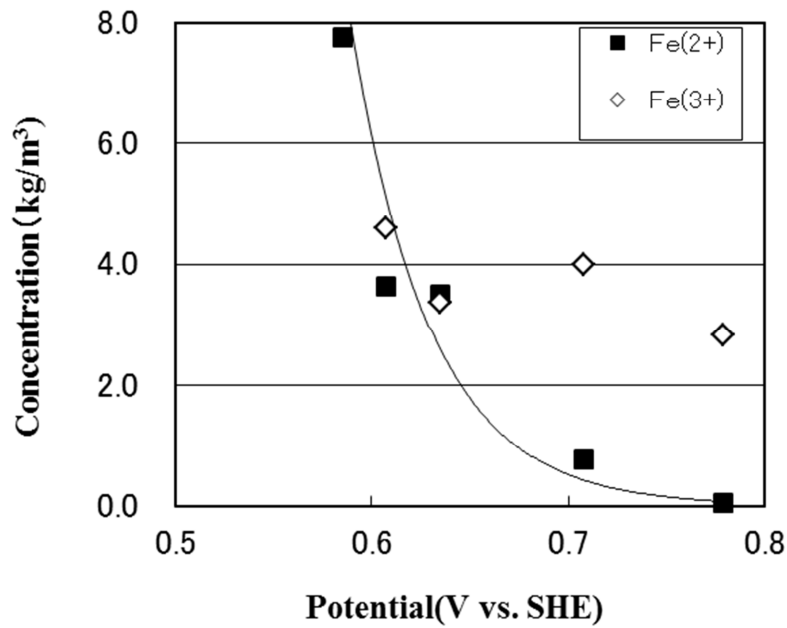


Fig. 3-4 Relationship between Fe²⁺ / Fe³⁺ concentrations and potential in leached solutions for the samples shown in table 3-1 without the gas injection. (Initial free acid: 134kg/m³)

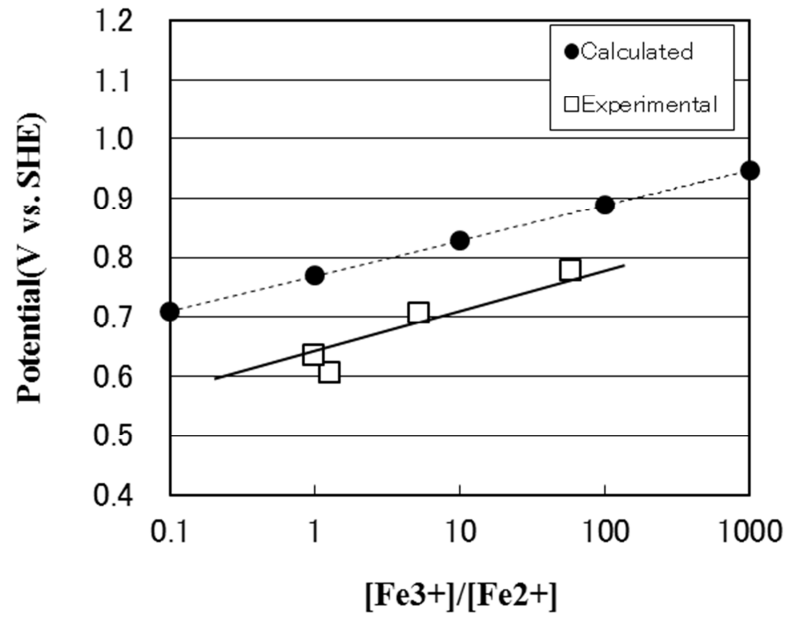
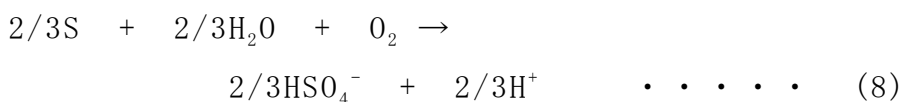


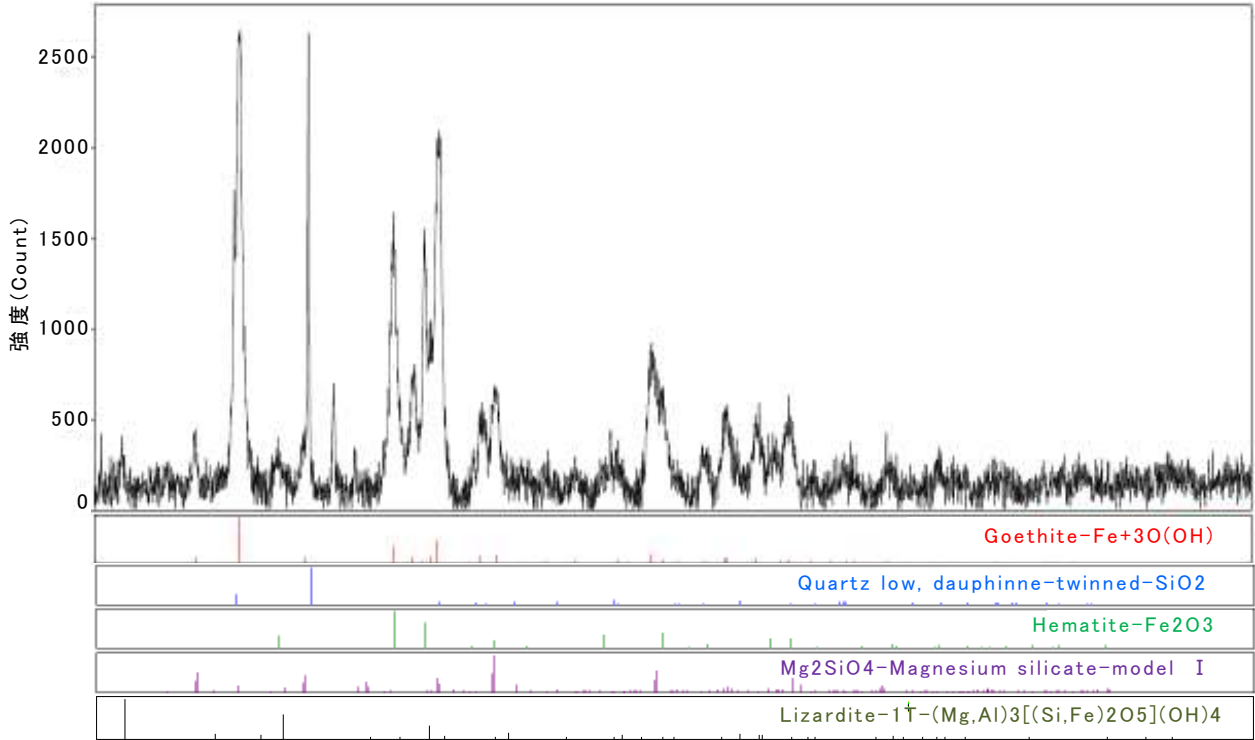
Fig.3-5 Comparison of calculated value and experimental value for the relationship between $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio and potential in leached solutions for the samples shown in table 3-1 without the gas injection.

3.3.2 酸化還元電位に及ぼす原料中の炭素と硫黄成分の影響

原料であるニッケル酸化鉱の形態分析の結果を Fig.3-6 に示す。主成分は酸化水酸化鉄 (Goethite: FeOOH) であり、その他、 Mg_2SiO_4 、 SiO_2 、 $MgSiO_3 \cdot H_2O$ 、 Fe_2O_3 などの酸化物と $(Mg, Al)_3[(Si, Fe)_2O_5](OH)_4$ などの水酸化物が検出されたが、炭酸塩、硫酸塩などの化合物は検出されなかった。次に、Table 3-1 に示した原料の 5 種類のニッケル酸化鉱を浸出した時の原料中の炭素濃度、硫黄濃度 (原料 100g 中に含まれるモル濃度) および炭素濃度と 2/3 を乗じた硫黄濃度の合計値と浸出液の酸化還元電位との関係を Fig.3-7 に示す。炭素と硫黄それぞれ単独では各濃度と酸化還元電位との相関性が低い、炭素濃度と 2/3 を乗じた硫黄濃度の合計値と浸出液の酸化還元電位には負の相関が見られ、浸出時における炭素および硫黄の酸化挙動としては下記の式(7)、(8)に示す反応により進行すると考えられる。原料中の炭素および硫黄の上昇に伴い、式(7)、(8)に示す炭素、硫黄の酸化反応により溶液中の酸素が消費され、系内の酸化力が減少する、即ち、浸出液中の酸化還元電位が低下したと考えられ、これらの成分が浸出時の酸化還元電位の上昇を妨げていると推察される。

ラテライト型鉱床は露天掘りであり、HPAL 法にて処理される Limonite は地表面に近い箇所に存在しているため、地表に存在していた植物等の天然由来の物質が炭素、硫黄成分の混入源である可能性が考えられ、採取場所によってそれらの濃度が増加するものと推察される。





	主成分	その他検出された成分
Ore-1	FeOOH	Mg ₂ SiO ₄ 、SiO ₂ 、(Mg, Al) ₃ [(Si, Fe) ₂ O ₅](OH) ₄ 、 MgSiO ₃ · H ₂ O、Fe ₂ O ₃

Fig. 3-6 X-ray diffraction patterns of laterite ore.

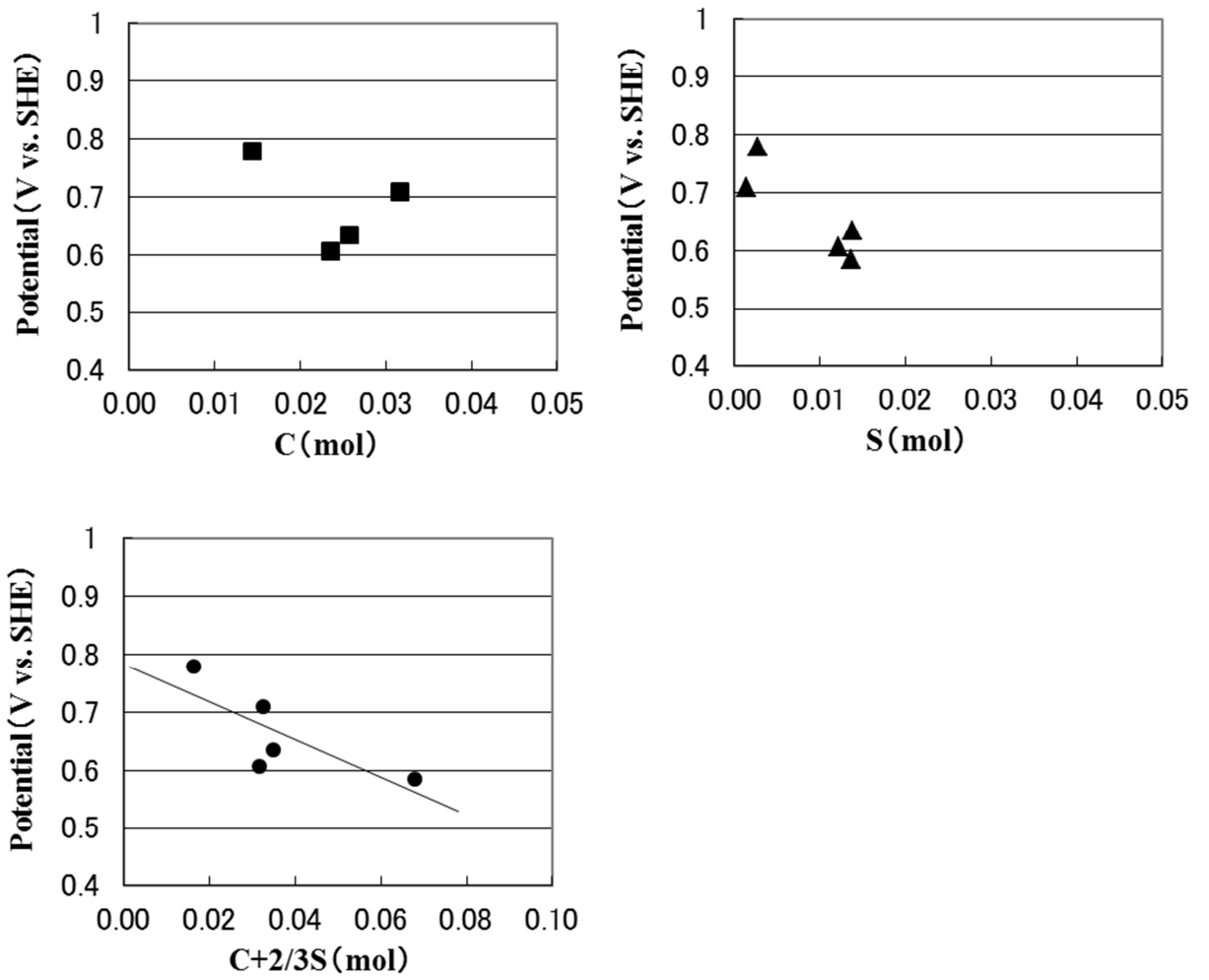


Fig.3-7 Relationship between carbon plus sulfur contents in 100g ore and potential in leached solutions for the samples shown in table 3-1 without the gas injection.

3.3.3 酸素富化による酸化還元電位の上昇

気相中へ吹き込んだガスの酸素分圧を変化させた時の浸出液の酸化還元電位に及ぼす影響について調査した結果を Fig. 3-8 に示す。気相中の酸素分圧と浸出液の酸化還元電位は直線関係となり、ヘンリーの法則より溶液中への酸素分率が上昇したことが原因と考えられる。近似直線の傾きから換算すると酸素濃度 10%の上昇(初期酸素分圧 0.05MPa の上昇)により酸化還元電位は 0.01V 上昇した。また、添加した硫酸濃度の影響について、硫酸濃度が高いほど得られた浸出液中の酸化還元電位が上昇しており、これは硫酸の増加により前述した式(3)の逆反応により Fe^{3+} の溶出が進み式(6)に示す平衡電位が上昇したためと推察される。

気相中へ吹き込んだガスの酸素分圧と浸出液中の鉄濃度の関係を Fig. 3-9 に示す。 Fe^{2+} は初期硫酸濃度の増加にともない、系内の余剰酸が増加するため pH が低下し、式(4)に従い Hematite の溶出が進むが、酸化還元電位が高い場合は Fe^{2+} の平衡濃度が低くなり、溶出する全 Fe に占める Fe^{2+} の割合は低くなる。硫酸濃度については、式(1)に示すニッケルの浸出反応を進行させるためには高いほうが有利である。一方、Fig. 3-10 に示すように鉄を残渣に固定する反応では、式(3)より、硫酸濃度の上昇に伴い Fe^{3+} の溶出が進むため、不利となる⁹⁾。このように硫酸濃度は生産性に影響を与える因子であり、商業的には硫酸濃度はニッケルの回収率と硫酸消費量、硫酸および溶出した鉄の中和剤に掛かる薬剤費とを精査し、総合的に低コストとなる条件に設定される¹⁰⁾。Fig. 3-8 の結果より、硫酸濃度に関わらず反応時の酸素分圧を上昇(酸素富化)させることにより、酸化還元電位を上昇させ、 Fe^{2+} の溶出を抑制することが可能であることが分った。

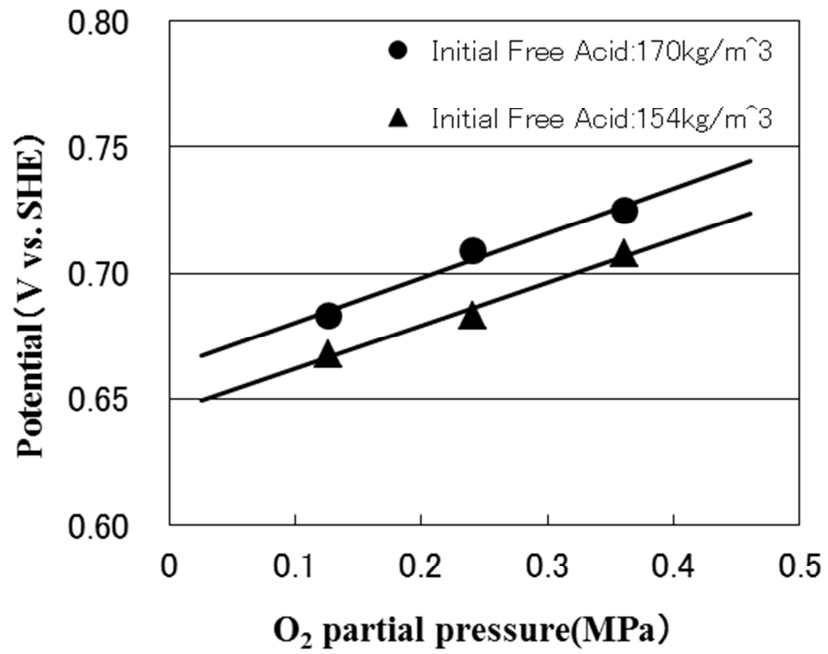


Fig. 3-8 Relationship between O₂ partial pressure in the gas phase and potential of leached solutions for the sample shown in table 3-2.

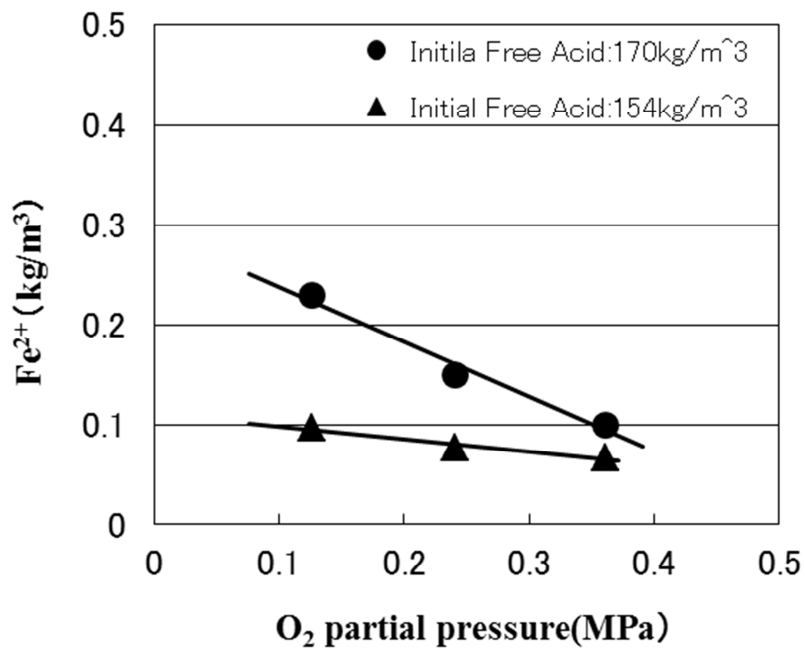
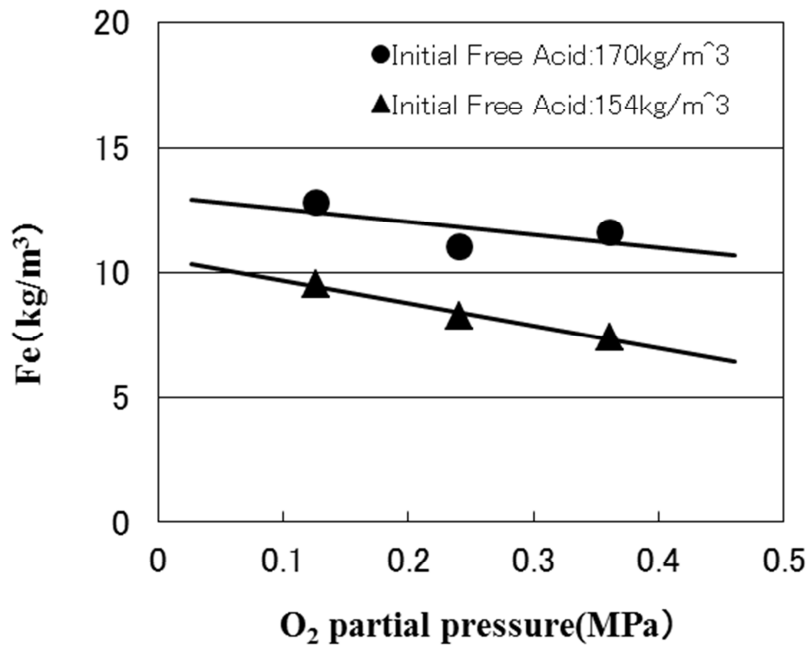


Fig. 3-9 Relationship between O₂ partial pressure in the gas phase and Fe/Fe²⁺ concentration of leached solutions for the sample shown in table 3-2.

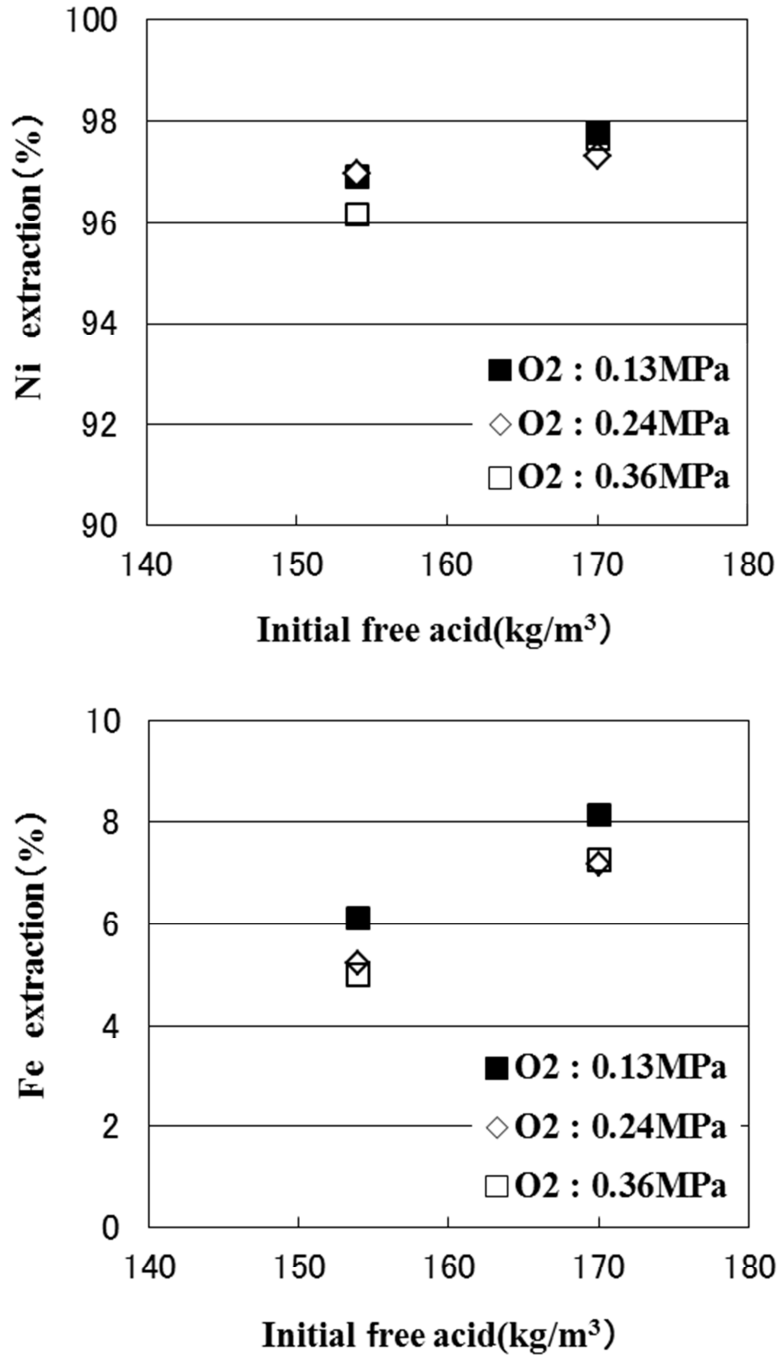


Fig.3-10 Relationship between initial free acid concentration in the leached solutions and Ni/Fe extraction for the sample shown in table 3-2.

3.4 結言

ニッケル酸化鉱の加圧浸出反応におけるニッケルの浸出と鉄の溶出、沈殿生成反応に及ぼす酸化還元電位の影響について調査し、次の知見を得た。

(1) ニッケル酸化鉱浸出時の鉄イオンの挙動は Fe-S-H₂O 系の電位-pH 図の化学平衡に従い、Fe²⁺、Fe³⁺の溶出が進むことが確認された。

(2) 原料中の炭素および硫黄の上昇に伴い、浸出液中の酸化還元電位が低下し、これらの成分が浸出時の酸化還元電位の上昇を妨げていると推察される。

(3) 気相中の初期酸素濃度 0.1MPa の上昇により酸化還元電位は 0.01V 高くなり、Fe²⁺の溶出を抑制することができた。

参考文献

- 1) Y.Ozaki, T.Okabe, Y.Kagawa: Journal of MMIJ, **130** (2014), pp.93-103.
- 2) M. Lahtinen, K. Svens, L. Lehtinen: Proc. the third international symposium on Iron Control in hydrometallurgy, (METSOC, 2006), pp.93-101.
- 3) M. J. Latva-Kokko, Iron removal as part of the nickel matte leaching process, Iron control technologies (MET SOC, 2006), pp.391-401.
- 4) D.T. White, M.J. Miller, A.C. Napier, Impurity disposition and control in the ravensthorpe acid leaching process, Iron control technologies (MET SOC, 2006), pp.591-609.
- 5) Julian Johnson, Barry Whittington, Robbie McDonald, David Muir, Effect of Eh in the high pressure acid leaching of nickel laterite ores, International laterite nickel symposium (TMS 2004), pp.273-288.
- 6) C.J. Ferron, C.A. Fleming, Co-treatment of limonitic laterites and sulphur-bearing materials as an alternative to the HPAL process, International laterite nickel symposium (TMS 2004), pp.245-261.
- 7) 辻川茂男ら: 腐食防食ハンドブック, 第I編, (腐食防食協会, 2000), pp.1-13-1-16.

- 8) 化学便覧 基礎編Ⅱ, (日本化学会編, 2004) , p.594.
- 9) M. Reid, V.G. Papangelakis, New data on hematite solubility in sulphuric acid solutions from 130 to 270°C, Iron control technologies(MET SOC, 2006), pp.673-686.
- 10) Y. Okita, A. Singhal, Iron control in the GORO nickel process, Iron control technologies(MET SOC, 2006), pp.635-651.

第4章 ニッケル/コバルト中間物の加圧浸出における鉄の挙動

4.1 緒言

第1章で述べた様に、HPAL法により産出された製錬中間物であるニッケル/コバルト混合硫化物 (MS: nickel/cobalt mixed sulfide)、は Mg、Mn などの不純物との選択分離性がニッケル/コバルト混合水酸化物 (MH: nickel/cobalt mixed hydroxide) などに比べて良好であり、後工程であるニッケル精製工程の不純物負荷を低減できるという点において有利である^{1,2)}。一方で、MSは溶解度が低いため、化学的に溶解する際にはMHなどに比べると大きなエネルギーを要するという課題がある³⁻⁵⁾。MSを湿式処理するプロセスの一つとして、スラリー状のMSを酸素または空気を供給することにより高温、高圧下で酸化、溶解させる加圧酸化浸出法が挙げられる^{6,7)}。加圧酸化浸出法によるMSの浸出反応は発熱反応であるため、他の方法に比べて外部から供給するエネルギーが低くて済み、また、条件によってはMS中に共存する鉄の溶出を低く抑え、脱鉄に要する薬剤の低減が可能である。また、さらに反応効率を高める手段として、事前にMSを粉砕する方法も有効と考えられる。

本章では、MSの加圧酸化浸出における反応速度に及ぼす温度の影響、浸出率に及ぼす気相中の酸素濃度およびMSの粒径の影響、および浸出時の鉄の溶出挙動について調査し、鉄を残渣に固定し、かつニッケルの浸出率を高める浸出条件について検討した。

4.2 実験方法

試験で使用した MS の組成を Table 4-1 に示す。粒子径(D50 値、累積 50%の粒子径)はレーザー回折・散乱式粒度分布測定装置(日機装製、マイクロトラック HRA)を用いて測定した。また、Fig. 4-1 に試験装置の図を示す。反応容器であるオートクレーブの攪拌翼は攪拌により効率的に気相部中のガスを液相部へ取り込むことを目的として 2 段羽根とし、上段に 45° のパドル羽根、下段にタービン羽根を用いた。

4.2.1 温度を変化させた時のニッケル浸出率の調査方法

MS の加圧酸化浸出反応における活性化エネルギーを調査するため、MS の浸出速度に及ぼす反応温度の影響を調査した。

MS を 0.2kg 採取し、純水を加え、全容積を $1 \times 10^{-3} \text{m}^3$ に調整した混合物をチタン製の内筒缶に充填した。内容積 $3 \times 10^{-3} \text{m}^3$ のハステロイ製オートクレーブに、内筒缶を装入し、密閉後、ヒーターによる加温を行ない、150、160、170°C に昇温した。昇温後、オートクレーブ内が目的の圧力(各温度の飽和水蒸気圧+0.2MPa)になるように気相部へ酸素ガス(99.9%)を供給し、その後内圧が一定に保持されるように酸素ガスを圧力/流量調節器(マスフローコントローラー)の制御により断続的に供給しながら維持した。反応終了後、酸素ガスの供給を停止後にオートクレーブを空冷し、内筒缶を取り出して反応後の混合物を回収した。反応後の混合物は浸出液と浸出残渣に固液分離し、それぞれ前処理後、ICP 発光分光分析装置を用いてニッケルおよび鉄の分析を行ない、浸出液と浸出残渣中の元素質量の比率から浸出率を算出した。

$$\text{ニッケル浸出率 (\%)} = \frac{\text{(浸出液中に含まれるニッケル質量)}}{\text{(浸出液中に含まれるニッケル質量 + 浸出残渣に含まれるニッケル質量)}} \times 100$$

$$\text{鉄浸出率 (\%)} = \frac{\text{(浸出液中に含まれる鉄質量)}}{\text{(浸出液中に含まれる鉄質量+浸出残渣に含まれる鉄質量)}} \times 100$$

また、浸出液の酸化還元電位を ORP 計[(株)平間理化研究所製 ORP-CON-2、Ag|AgCl 電極(飽和 KCl、0.199V vs. SHE、25℃)]を用いて測定した。測定した ORP 値は換算表⁸⁾(25℃時は測定値+0.199V)に従い、標準水素電極基準の酸化還元電位に換算した。

4.2.2 反応容器内の酸素濃度調節方法

ニッケル浸出率に及ぼす反応容器内の気相中酸素濃度の影響について調査した。反応容器内の酸素濃度の調整方法は次のように行なった。

4.2.1 と同様の条件で作製した混合物を内筒缶に充填し、内筒缶をオートクレーブに装入した。オートクレーブ内が 170℃に到達後、気相中の酸素濃度が目的値となるように、先に窒素ガスを導入して加圧し、その後、酸素ガスを供給し容器内の圧力を 1.8MPa に維持した。各酸素濃度条件におけるそれぞれの分圧を Table 4-2 に示す。反応終了後、酸素ガスの供給を停止後にオートクレーブを空冷し、内筒缶を取り出して反応後の混合物を回収した。反応後の混合物は浸出液と浸出残渣に固液分離し、それぞれ前処理後、ICP 発光分光分析装置を用いてニッケルの分析を行ない、浸出液と浸出残渣中の元素質量の比率から浸出率を算出した。

酸素ガスの吹込みは気相部への供給と液相部への供給の両方で試験を行なった。液相吹込みの場合は、Fig4-2 に示すように、オートクレーブ内に吹込み管を設置し、下段羽根付近から酸素ガスを供給した。

4.2.3 MS の粉砕方法

浸出率に及ぼす MS の粒径(表面積)の影響を調査するため、MS の粉砕を行なった。ロッドミルに MS を 0.2kg と純水

200×10⁻⁶m³ 装入し、15 分間粉碎を行なった。その後スラリーを取り出し固液分離し、粉碎した MS を回収した。粉碎後の MS は 4.2.1 と同様の方法で加圧酸化浸出を行なった。

Table4-1. Chemical composition of MS. (mass%)

	Ni	Co	Cu	Fe	Mn	D50 (μ m)
MS	57	4.5	≤ 0.01	≤ 0.5	0.002	65

Table4-2. Partial pressure of each conditions for O₂ rich leaching.

O ₂ concentrations in the injected gas	Total (MPa)	O ₂ (MPa)	N ₂ (MPa)	Vapor (MPa)
10%	1.8	0.10	0.91	0.79
15%	1.8	0.15	0.86	0.79
20%	1.8	0.20	0.81	0.79
40%	1.8	0.40	0.61	0.79
59%	1.8	0.60	0.41	0.79

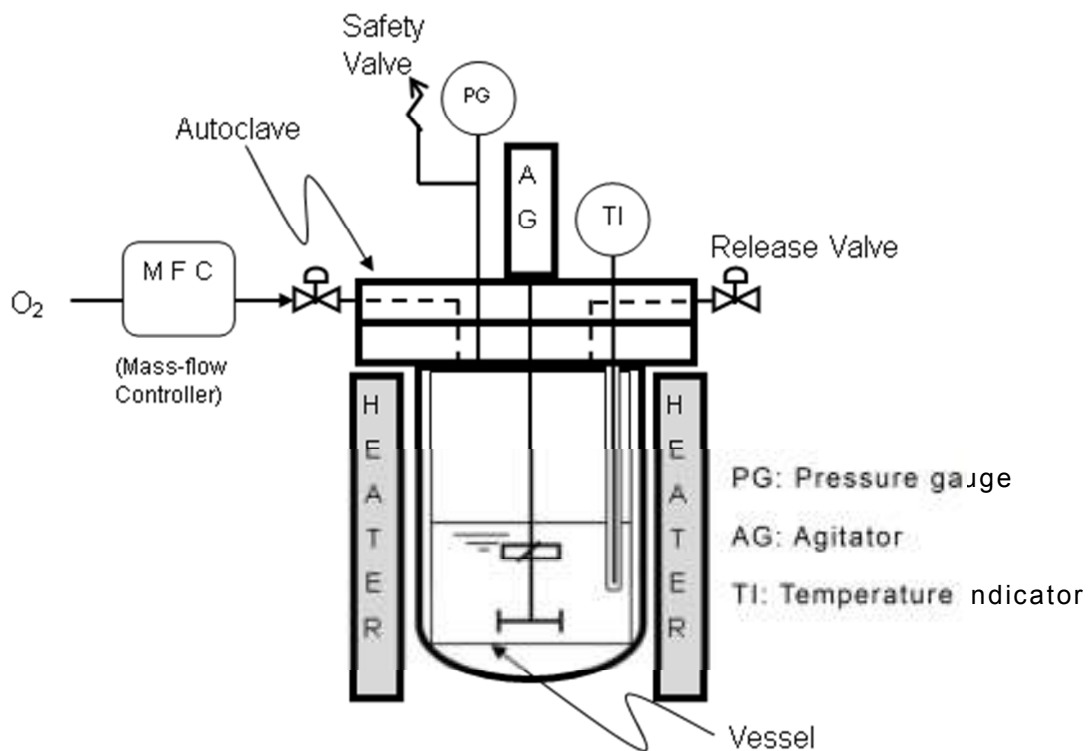


Fig.4-1 Schematic diagram of the reactor and gas injection system used.

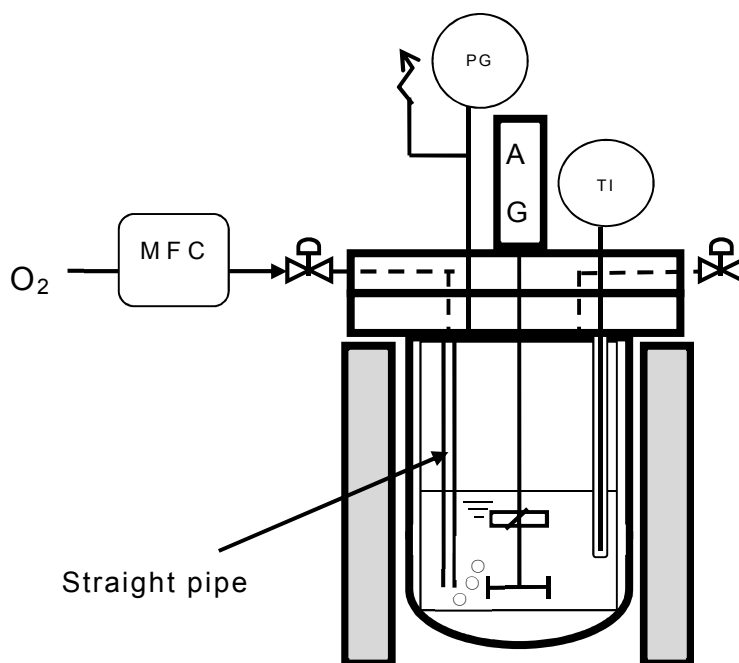


Fig.4-2 Schematic diagram of the reactor for gas injection to liquid phase.

4.3 結果および考察

4.3.1 浸出率に及ぼす反応温度と時間の影響

反応温度と時間を変化させた時のニッケル浸出率を Fig. 4-3 に示す。この結果より、ニッケル浸出率の目標を 99% 以上とした場合、反応温度 160°C では、3.3 時間以上、170°C では 2.5 時間以上の反応時間が必要であることが分った。また、反応温度 150°C では、反応時間 4 時間の場合でもニッケル浸出率は 96% に留まった。

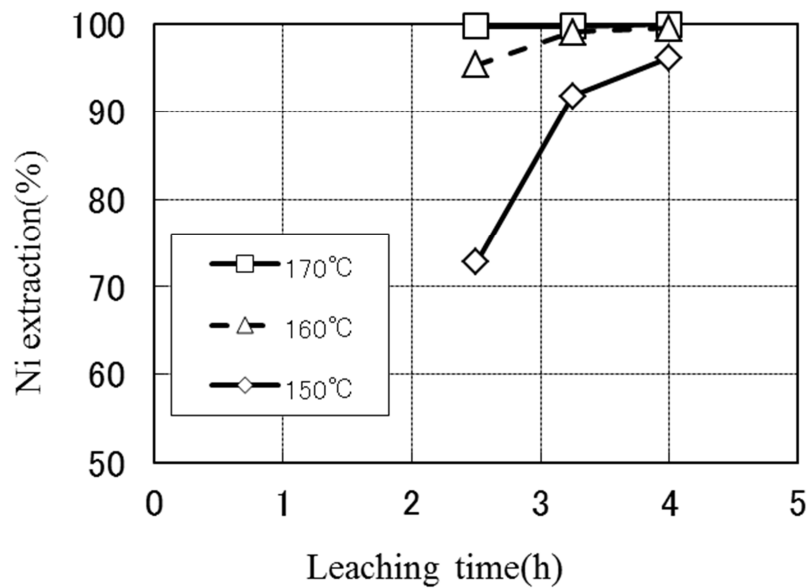


Fig.4-3 Relationship between retention time and Ni extraction in various temperature. (Gas phase condition : O_2 0.2MPa+vapor pressure of water, injection O_2 to gas phase)

次に、得られた浸出反応の温度依存性より、MS の浸出反応における活性化エネルギーについて算出した。式(1)に示す反応速度定数を求めるアレニウスの式より、

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (1)$$

両辺の自然対数をとって、

$$\ln k = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \quad (2)$$

となる。ここで、 k : 反応速度定数、 A : 頻度因子、 Ea : 活性化エネルギー[J/mol]、 R : 気体定数[J/mol・K]、 T : 絶対温度[K]である。

MS の浸出反応は反応式(3)で表せるため、反応速度定数は酸素の消費速度より算出した。浸出反応時の酸素の積算消費量の経時変化を Fig. 4-4 に示す。反応速度定数の算定には、各温度条件における実線で示した範囲の近似直線の傾きを用いた。



計算結果を Table 4-3 および Fig. 4-5 に示す。このようにして求めた浸出反応の活性化エネルギーは約 35 kJ/mol であった。

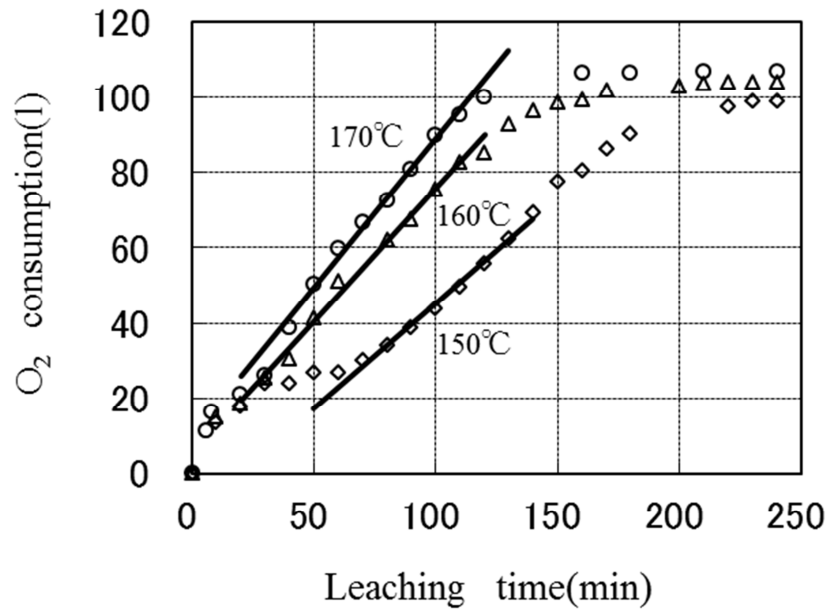


Fig.4-4 Oxygen consumption during leaching at 150-170 °C (slope of straight line = k).

Table4-3. Activation energy of MS leaching by pressurized oxidation.

Temperature [°C]	k [mol/l · s]	Frequency factor, A	E_a [kJ/mol]
150	3.79×10^{-4}	7.66	34.8
160	5.05×10^{-4}		
170	5.90×10^{-4}		

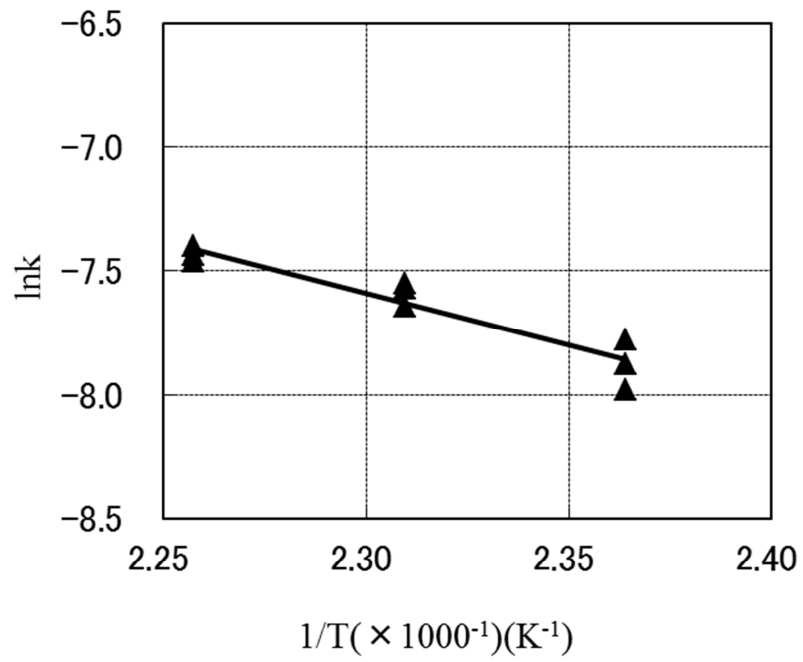


Fig. 4-5 Arrhenius plots for the pressurized oxidation of MS (slope of straight line = $-Ea/R$).

4.3.2 ニッケル浸出率に及ぼす気相部の酸素濃度の影響

ニッケル浸出率に及ぼす反応容器内の気相中酸素濃度の影響について調査した結果を Fig. 4-6 に示す。気相吹き込みの場合、気液界面および攪拌により液相に取り込まれる気相との接触により浸出反応が進行するが、この場合、気相中の酸素濃度の低下により、ニッケル浸出率が顕著に低下した。この悪影響は液相部へ酸素を吹き込むことにより大幅に改善されることが分った。このことから、浸出反応において酸素の水溶液への溶解速度の影響が大きいと考えられる。

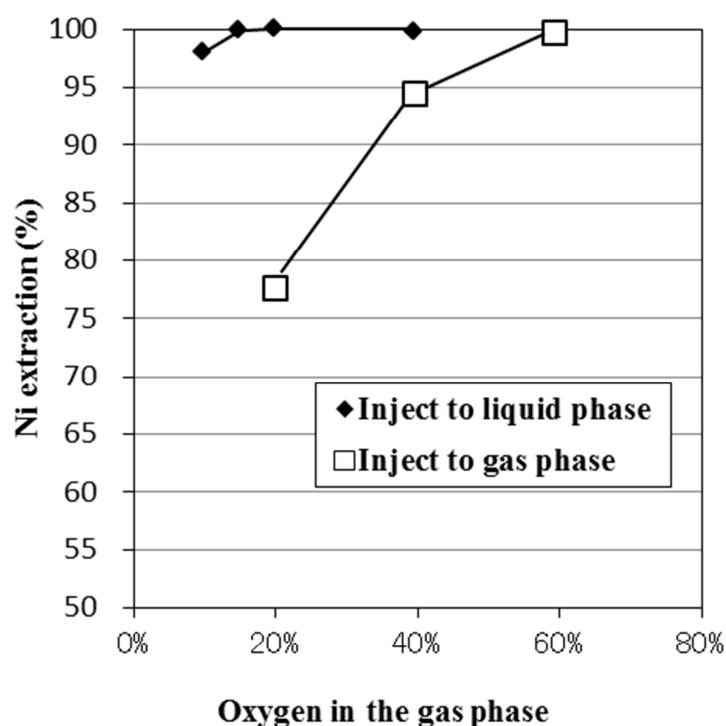


Fig.4-6 Relationship between gas-phase oxygen levels and nickel extraction with oxygen injection into the liquid or gas phase. (Leaching time = 4 h at 170 °C)

4.3.3 ニッケル/コバルト混合硫化物粉砕によるニッケル浸出率の向上

Table 4-4 にロッドミルを用いて MS を湿式粉砕した時の粒度分布および比表面積を示す。また、これらの MS を酸化浸出した時のニッケル浸出率の結果を Fig. 4-7 に示す。粉砕により比表面積を倍にすると、160℃では約 4%浸出率が向上し、150℃では 20%浸出率が向上する結果となった。

Table4-4. Particle size distribution and surface area of ground MS.

	D10 [μ m]	D50 [μ m]	D90 [μ m]	Surface area [m^2/g]
Original MS	20	65	144	2.2
Ground MS	4	13	33	4.4

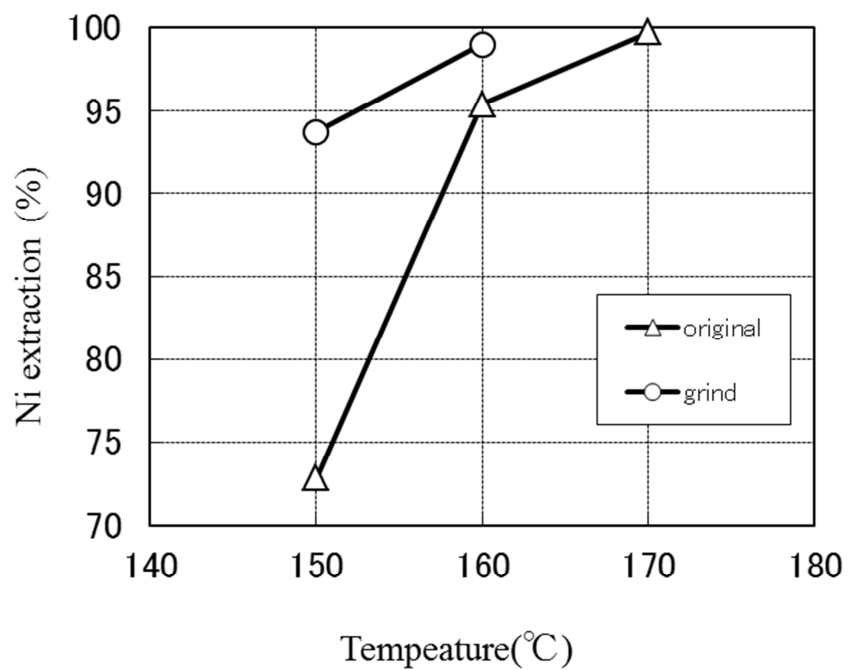


Fig.4-7 Relationship between temperature and nickel extraction with or without grinding (Retention time = 2.5 h, Gas phase condition : O_2 0.2MPa+vapor pressure of water).

4.3.4 鉄の浸出挙動に及ぼす酸化還元電位の影響

酸化浸出により溶出した鉄は、ニッケルの最終製品への混入を避けるため、浄液工程において除去される。浄液工程における薬剤の消費や負荷を低減させるために、酸化浸出時に鉄の溶出を抑えることが望ましい。Ni-S、Fe-O、S-H 系の 150°C における電位-pH 図を Fig. 4-8 に示す。これより、図の丸で示したエリアの条件で浸出反応を起こすことにより、鉄を Fe_2O_3 の形態で浸出残渣に固定することが可能と考えられる。

浸出反応後の酸化還元電位とニッケルおよび鉄の浸出率の関係を Fig. 4-9 に示す。電位が 0.7V(vs. SHE)を超えたところから鉄の浸出率が低下しており、固形物として沈殿分離していることがわかる。従って、このような酸化雰囲気下にて浸出することにより、鉄を残渣に固定し、かつ、高いニッケル浸出率を得ることができる。

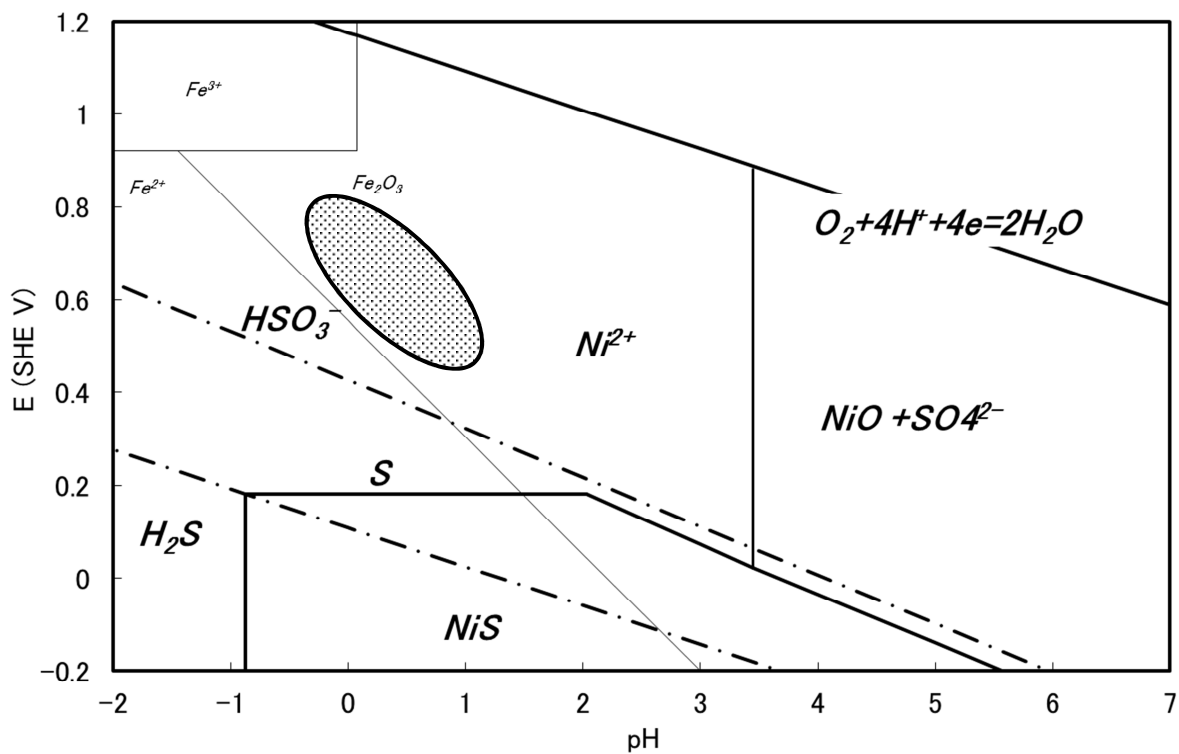


Fig. 4-8 Potential-pH diagram for Ni-S, Fe-O and S-H. (at 150°C)

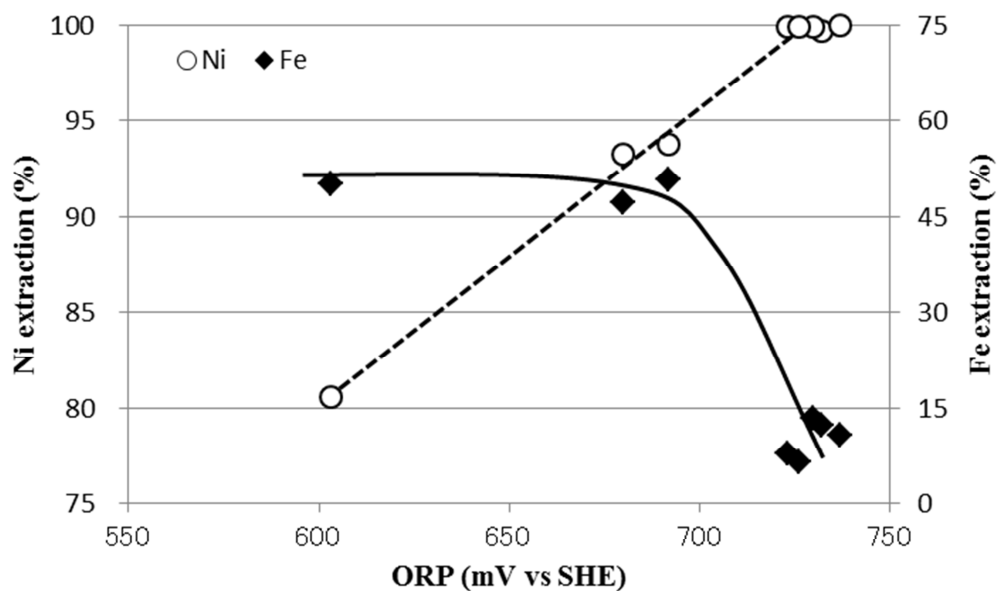


Fig. 4-9 Relationship between nickel, iron extractions and ORP of leached solutions. (170°C, 4h)

4.4 結言

MS（ニッケル/コバルト混合硫化物）の加圧酸化浸出における反応速度に及ぼす温度、圧力、酸素濃度の影響について調査し、以下の知見を得た。

(1) 浸出温度は反応促進のために重要であり、160℃以上であれば4時間以内で99%以上の浸出率が得られた。

(2) アレニウスの式より MS の加圧酸化浸出反応における活性化エネルギーを求めたところ、約 35kJ/mol であることが分った。

(3) 酸素ガスを液相から吹き込むことが有効であるが、気相吹き込みの場合においても気相中の酸素濃度を上昇させることにより浸出率は向上した。

(4) 粉砕によって MS の比表面積を増加させることにより浸出率は向上し、その効果は低温度側で顕著であった。

(5) 浸出時の酸化還元電位を 0.7V(vs. SHE)より高くすることにより、鉄分を残渣中に固定し、鉄の溶出を抑えることができた。

参考文献

1) Boyd Willis, Developments and trends in hydrometallurgical processing of nickel laterites, proceedings of ALTA 2012 nickel/cobalt/copper conference (2012), pp.45-76.

2) Richard Mayze, An engineering comparison of the three treatment flowsheets in WA nickel laterite projects, ALTA 1999 nickel/cobalt pressure leaching & hydrometallurgy forum (1999), pp.1-19.

3) Tony Treasure, Harald Muller, Why make MHP, proceedings of ALTA2011 nickel/cobalt/copper conference(2011), pp.66-80.

4) Mike Adams, Dwight van der Meulen, Chad Czerny, Piloting of the beneficiation and EPAL circuits for Ravensthorpe nickel operations, International laterite nickel symposium(TMS 2004), pp.193-202.

5) James Vaughan, William Hawker, David White, Chemical aspects of mixed nickel-cobalt hydroxide precipitation and refining, proceedings of ALTA2011 nickel/cobalt/copper conference(2011), pp.81-91.

6) Mike Adams, Dwight van der Meulen, John Angove, A complete approach to flowsheet development-niquel do vermelho(CVRD) case study, International laterite nickel symposium(TMS 2004), pp.161-169.

7) I. M. Masters, L. A. Barta, J. Stikma, M. J. Collins,
Iron control in processes developed at Dynatec, Iron
control technologies (MET SOC, 2006), pp. 653-671.

8) 化学便覧 基礎編Ⅱ, (日本化学会編, 2004), p. 594.

第 5 章 総括

本研究では、非鉄金属製錬の原料である銅精鉱とニッケル酸化鉱、およびニッケル製錬の中間物であるニッケル/コバルト混合硫化物 (MS) の加圧浸出反応における不純物の反応挙動を調査し、目的の元素について高い浸出率が得られ、かつ不純物を分離する浸出条件について検討した。

第 1 章では本研究の背景について、湿式銅製錬プロセスおよびニッケル酸化鉱製錬プロセスの現状と課題について説明し、本研究の目的および本論文の構成について述べた。

第 2 章では、黄銅鉱の加圧浸出反応における鉄イオンの影響および硫黄の酸化挙動について調査し、溶液中に 3 価の鉄イオンが存在すると銅の浸出速度が向上することを明らかとし、これは、鉄イオンが銅浸出に対して触媒的な作用を示すと同時に生成した Jarosite ($(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$) が溶融硫黄を覆うことにより溶融硫黄が黄銅鉱を包含することを防止していると推察した。硫黄の酸化による硫酸の副生については、反応初期では硫酸の消費反応が優先し、その後硫酸の生成反応が進行していることから、短時間で銅浸出反応を進行させることにより副生する硫酸を低減できることが明らかとなった。以上の結果より、反応前の水溶液中の 3 価の鉄イオン濃度、および反応時間を適正化することにより、約 3 時間で副生する硫酸および鉄の溶出を抑え、かつ、高い銅浸出率を得られることが分った。

第 3 章では、ニッケル酸化鉱の加圧浸出反応におけるニッケルの浸出と鉄の溶出、沈殿生成反応に及ぼす酸化還元電位の影響について調査し、Fe-S-H₂O 系の電位-pH 図の化学平衡に従い、2 価および 3 価の鉄イオンの溶出が起こることが分った。さらに、原料中の炭素および硫黄が浸出時の酸化還元電位の上昇を妨げていることを明らかとし、気相中の酸素濃

度を上昇させることにより酸化還元電位を上昇させ、2価鉄の溶出を抑制することが可能であることを明らかにした。

第4章では、MSの加圧酸化浸出における反応速度に及ぼす温度、圧力、酸素濃度の影響について調査し、160℃以上であれば4時間以内で99%以上のニッケルが浸出可能であることを明らかにした。アレニウスの式よりMSの加圧酸化浸出反応における活性化エネルギーは約35kJ/molであることが分った。また、浸出時の酸化還元電位を0.7V(vs. SHE)より高くすることにより、鉄分を残渣中に固定し、効率よく鉄を分離できることを明らかにし、これらの効果を高めるための手法として、気相中の酸素濃度の上昇やMSを粉砕することが有効であることを示した。

謝辞

本研究論文の作成にあたり、多大なるご指導、ご助言を賜りました中野博昭教授（九州大学大学院工学研究院材料工学部門）に厚く御礼申し上げます。

本論文を査読して頂き、貴重なご意見を頂きました高木節雄教授（九州大学大学院工学研究院材料工学部門）、国友和也教授（九州大学大学院工学研究院材料工学部門）に深く感謝いたします。誠にありがとうございました。

本研究の遂行にあたり、住友金属鉱山株式会社技術本部新居浜研究所、金属事業本部の皆様には多大なるご協力を頂き、心より感謝いたします。そして、博士号取得の機会を与えて頂いた住友金属鉱山株式会社に感謝の意を表します。