

# 含銅硫化ニッケル鉱の塩素-酸素混合ガスによる 撰択塩化焙焼

鈴木 隆三\*

(昭和53年9月8日受理)

Selective chlorination of a copper-nickel sulphide ore  
by using chlorine-oxygen gas mixtures

RYUZO SUZUKI

**Abstract:** – The effects of the  $O_2/Cl_2$  ratio in the roasting gas mixture and the roasting temperature on the chlorination of copper and nickel in a copper-nickel concentrate were investigated. When the concentrate was roasted at temperatures lower than  $300^\circ C$  in the range of the  $O_2/Cl_2$  ratio by volume = 0~2.0, the amounts of water-soluble Cu and Ni in the roasted ore were more than 90% of the total amount of each of them in the initial concentrate, but at the same time 40~50% or more of iron was also chlorinated and sulphatized. When roasted at temperatures from  $350^\circ C$  to  $550^\circ C$ , soluble Ni % increased as the  $O_2/Cl_2$  ratio increased, while the dependence of soluble Cu % on the ratio was not observed. The soluble Fe % had a minimum value corresponding to the  $O_2/Cl_2$  ratio = 1.0. The degrees of chlorination of Cu, Ni, and Fe were 95~75%, 90~85%, and 25~6% respectively, when the roast of the concentrate was done in the temperature range of  $450\sim 350^\circ C$  holding the  $O_2/Cl_2$  ratio equal to 1.0.

## 1 緒言

含銅硫化ニッケル鉱から銅、ニッケルおよび硫黄を分離採取する方法の1つとして知られる塩素焙焼法<sup>1)</sup>に関連し、前報<sup>2)</sup>では各種硫化物および塩化物について熱天秤を用いて塩化または酸化焙焼し、その際に生じる焙焼反応についてしらべた。また、含銅硫化ニッケル鉱については混合比の異なる $O_2-Cl_2$ ガスによって焙焼したときの銅およびニッケルの撰択塩化の可能性について検討した。その結果、後者の場合、混合ガス中の $O_2$ の割合をかなり大きくしても、比較的低温において、まず硫化鉄の塩化が起って $FeCl_2$ が生成され、そして、それは十分に酸化される温度に達する前に大半が $Fe_2Cl_6$ となって揮発してしまうので、鉱石中の鉄を完全に酸化鉄として残留させるのはかなり困難なのではないかと考えられた。

本実験では含銅硫化ニッケル精鉱をいろいろな混合割合の $O_2-Cl_2$ 混合ガスによって焙焼し、鉱石中のニッケルと銅を撰択的に塩化させると同時に鉄を酸化させようとする際、焙焼ガス中の $O_2/Cl_2$ の割合および温度条件によってそれがどの程度可能となるかを定量的に検討した。

## 2 試料、実験装置および実験方法

### 2.1 試料

実験に用いた含銅硫化ニッケル鉱はカナダ・サドベリ一地区産鉱石からの浮選ニッケル精鉱で-100メッシュに粉砕したもので、化学分析値は次のようである。

成分	Cu	Ni	Fe	S
%	1.29	8.04	28.84	26.31

### 2.2 実験装置および実験方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。塩素ガスおよび酸

\* 茨城大学工学部金属工学科（日立市中成沢町）

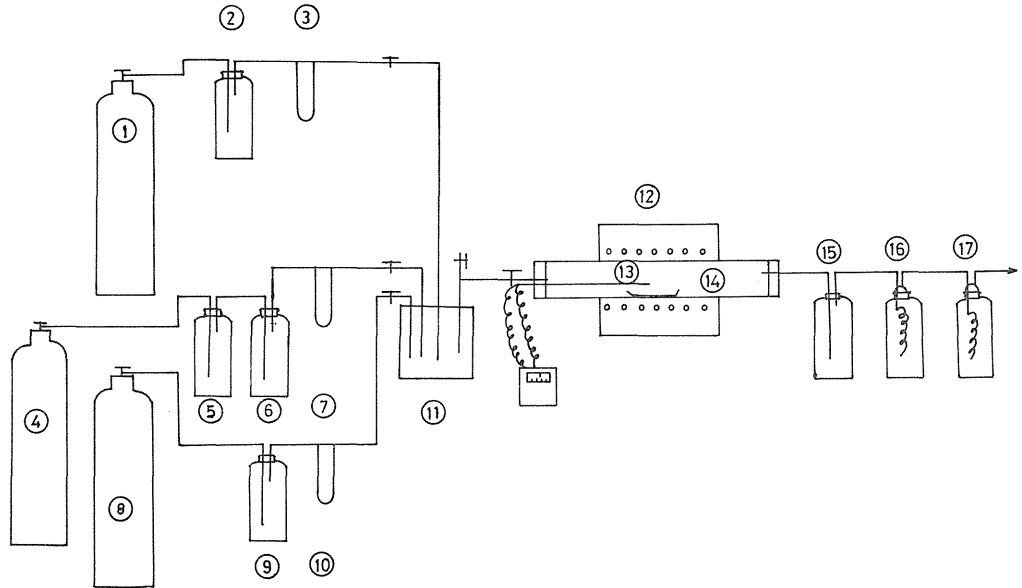


Fig. 1 Apparatus used for the chlorination roasting of Cu-Ni concentrate.

- 1  $\text{Cl}_2$  gas bomb. 2 Conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 3 Gas flowmeter. 4  $\text{N}_2$  gas bomb  
 5 Basic pyrogallol solution. 6 Silicagel. 7 Gas flowmeter.  
 8  $\text{O}_2$  gas bomb. 9 Silicagel. 10 Gas flowmeter. 11 Gas mixer.  
 12 Tube furnace. 13 Thermocouple. 14 Sample.  
 15 Fume condenser. 16 Absorber [ $\text{NaOH}$ ].

素ガスはボンベから乾燥ビン、流量計、ガス混合ビンを通して電気炉の反応管へ導かれる。窒素ガスは乾燥ビンに入る前にピロガロール溶液を通り含有 $\text{O}_2$ が除かれる。焙焼排ガスは炉出口のビンによって揮発物（主として塩化第2鉄）を捕収したのち $\text{NaOH}$ 溶液を通して未反応の $\text{Cl}_2$ ガスを吸収させ外部へ排出させられる。

試料（含銅硫化ニッケル精鉱）はよく乾燥して10gを秤量しポットにとり、ポット上でできるだけ一様な厚さの層になるようにならして炉内へ挿入した。 $\text{N}_2$ ガスを通しながら所定の焙焼温度まで上げ、その温度に達したならば直ちに $\text{N}_2$ ガスを所定の混合ガスに切替えて一定時間保持し焙焼した。その際の $\text{N}_2$ ガスの流量は100 cc/min、炉の昇温速度は約20℃/minとした。試験条件としては、焙焼温度200℃、350℃、450℃、550℃、送入ガス中の $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ （容量比）0、0.5、1.0、1.5、2.0、送入ガスの流量300 cc/min～450 cc/min、焙焼時間は $\text{Cl}_2$ の総送込量が800 ccとなるような時間とした。焙焼終了後は送入ガスを停止させて直ちに

$\text{N}_2$ ガスを送入し、反応管を炉内から外気中へ徐々に移動させて冷却させた。50℃以下になったとき反応管内からポートを取り出し、試料を秤量ビンに入れて密閉して秤量し、一部を分析試料とした。また、炉出口および捕収ビンに沈積した揮発物は合計して同様に秤量し、その一部は分析試料とした。

送入混合ガス中の各ガス量および濃度、焙焼時間を示すと次のようになる。

送入混合ガス流量 (cc/min)			ガス中濃度(%) (by volume)			焙焼時間 (min)
$\text{Cl}_2$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$	$\text{Cl}_2$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2/\text{Cl}_2$	
200	—	200	100	—	0	40
200	100	—	67	33	0.5	40
200	200	—	50	50	1.0	40
200	300	—	40	60	1.5	40
150	300	—	34	66	2.0	53

3 実験結果および考察

焙焼試料（ボート内焙焼産物および炉内外揮発物）は水で浸出し、浸出液と残渣の化学分析を行ない、各成分（Ni, Cu, Fe, S）について水溶性と非水溶性の成分量の元量に対する割合を求めた。この場合、焙焼温度 200℃ではボート下部に未反応鉱が少量残留したので上部と下部に分けて分析した。他の焙焼温度の場合には上下の層によって差はみられなかった。

水溶性の成分には塩化物と硫酸塩の成分があり、また非水溶性成分としては主として酸化物と残留硫化物が考えられるが、200℃以外の焙焼試料の場合非水溶性のSは最も高い場合でも0.5%程度（200℃焙焼の際のボ-

ト下部焙焼鉱では2~4%）であるので、非水溶性金属成分の大部分は酸化物であると考えられる。硫酸塩は水溶性Sの存在によって知られる。

各焙焼温度におけるO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>比と可溶性成分率（Fe<sup>2+</sup>+Fe<sup>3+</sup>）/Fe, Ni<sup>2+</sup>/Ni, Cu<sup>2+</sup>/Cuとの関係をFig. 2-(a)~(d)に示した。これらのNi, Cuの撰択塩化性とO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>との関係がわかる。また、Fig. 3-(a)~(c)にはそれらの焙焼温度による影響を示した。

(1) 送入ガス中O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>の比と水溶性成分率との関係

CuおよびNiの場合：200℃焙焼ではO<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub>比の変化によって可溶性成分率Cu<sup>2+</sup>/CuおよびNi<sup>2+</sup>/Niの値は殆んど変化しない。Niの場合、350℃以上での

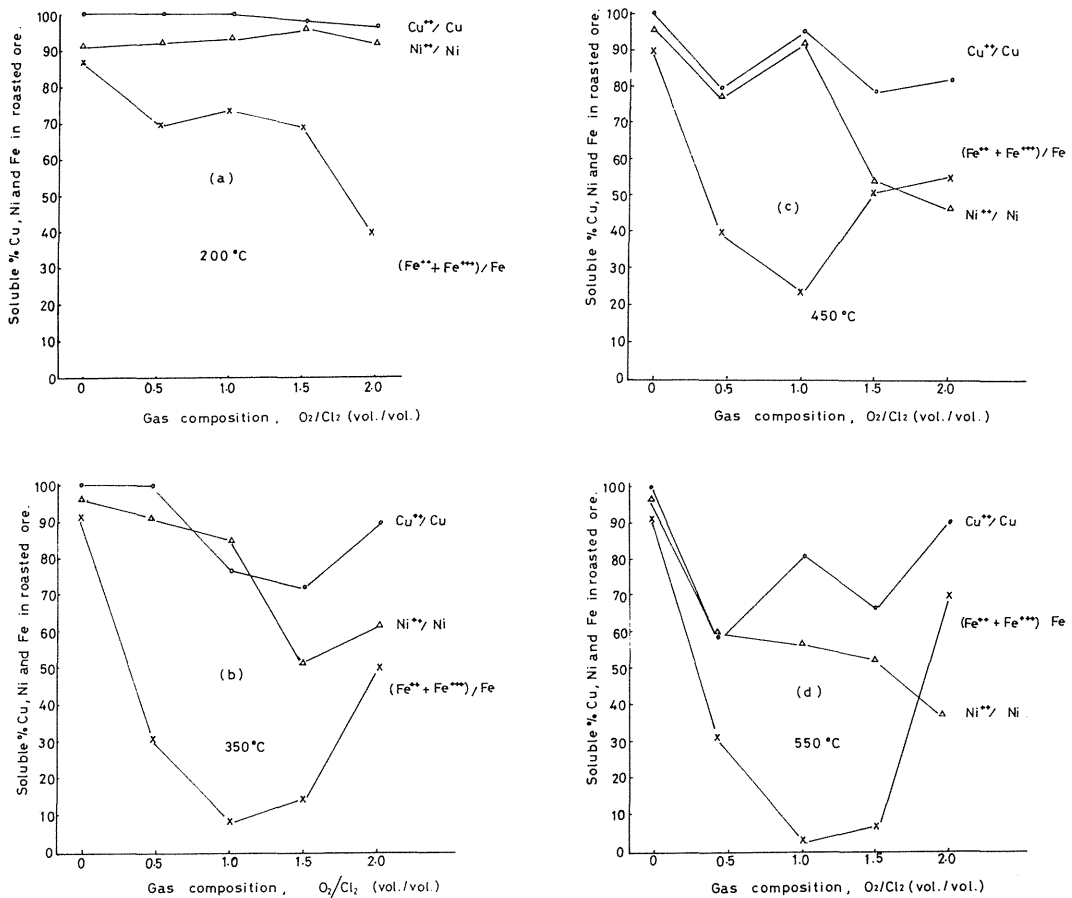


Fig. 2 Water-soluble % of Cu, Ni and Fe vs. O<sub>2</sub>/Cl<sub>2</sub> ratio.  
Roasting temperature: (a) 200°C (b) 350°C (c) 450°C (d) 550°C

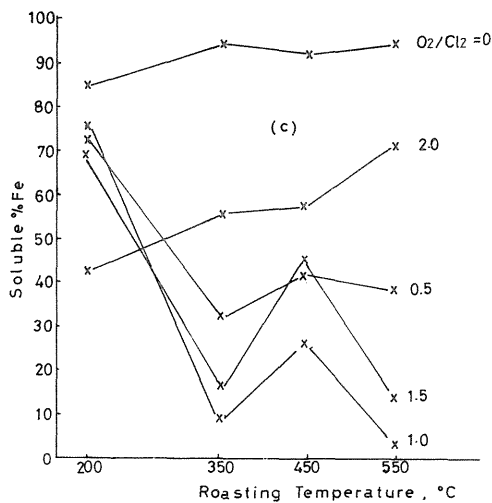
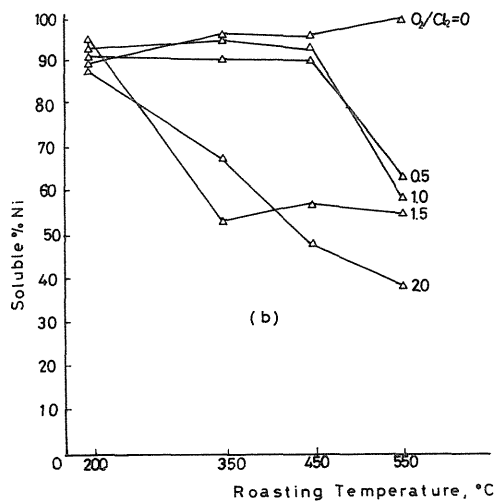
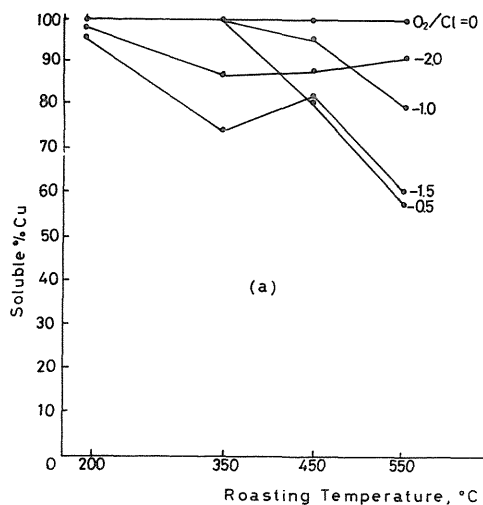


Fig. 3 Water-soluble % of Cu, Ni and Fe vs. roasting temperature. (a) Cu (b) Ni (c) Fe

焙焼では $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ は $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ の増加とともに明らかに減少する傾向を示すが、Cuの場合にはそれほどはっきりした減少傾向はみられず、むしろ550℃の焙焼においては $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ の値がある程度大きい方が可溶性成分率が高くなるという結果が得られた。これは前報<sup>2)</sup>の結果からもわかるように、この温度範囲では $\text{O}_2$ の増加によって $\text{CuSO}_4$ が生成されるので、これによる溶出率の増加が影響したためと考えられる。硫酸塩の生成が $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ の増加によって増大する様子はFig. 4によってもうかがい知ることができる。

Feの場合：200℃焙焼では $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ が大となるほど可溶性成分率が減少する傾向がある。焙焼温度が350℃以上の場合では、 $\text{O}_2/\text{Cl}_2 = 1.0$ までは $\text{O}_2/\text{Cl}_2$

が増すほど可溶性成分率は減少するが、その値を超えると逆に増加するようになる。Fig. 3-(c)の焙焼温度による影響をみると、 $\text{O}_2/\text{Cl}_2 = 2.0$ の場合には焙焼温度の上昇につれて可溶性成分率が增加するが、他の場合には逆に減少する傾向がみられる。この現象も前の場合と同様、 $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ の値によって水溶性のS含有量が関係するためと考えられる。水溶性S%と $\text{O}_2/\text{Cl}_2$ との関係はFig. 4に示されるように $\text{O}_2/\text{Cl}_2 = 1.0$ のとき水溶性S%が最も小さな値となっている。

#### (2) Cu, Niの撰択塩化性について

焙焼温度200℃では、 $\text{O}_2/\text{Cl}_2 = 0 \sim 2.0$ の範囲で鉱石中のCu, Niの90%以上を塩化させることができるが、Feの酸化はせいぜい50~60%である。焙焼温

度 350 ~ 550 °C では  $O_2/Cl_2 = 1.0$  のとき Fe は最も酸化されやすい。しかし、Cu, Ni もまたある程度の酸化をまぬがれず、例えば、焙焼温度 450 °C において Fe の酸化率 75 % のとき Cu および Ni の塩化率はそれぞれ 95 % および 90 %、350 °C において Fe の酸化率 94 % のとき Cu, Ni の塩化率はそれぞれ 75 %、85 % であった。

(3) 揮発物について

揮発物は分析の結果その殆んど大部分が塩化第 2 鉄からなることがわかった。 $O_2/Cl_2 = 1.5$  の場合でも揮発物中に含まれる酸化鉄（非水溶性成分）は 10 分の数% にすぎない。塩化第 2 鉄  $Fe_2Cl_6$  は前報<sup>2)</sup>の結果からわかるように 200 °C 付近から揮発するので、鉱石中の硫化鉄が酸化される以前に塩化揮発したものと考えられる。 $O_2/Cl_2 = 2.0$  の場合には揮発物は殆んどみられなかった。

$O_2/Cl_2 = 1.0$  の場合の揮発物の分析値（%）を示すと次のようである。

焙焼温度 (°C)	水溶性 Fe	非水溶性 Fe	水溶性 Ni	非水溶性 Ni
200	29.45	0.47	tr	tr
350	30.30	0.04	0.12	tr
450	30.68	0.10	0.08	0.01
550	28.91	0.10	0.52	0.04

焙焼温度 (°C)	水溶性 Cu	非水溶性 Cu	水溶性 S	非水溶性 S	Cl
200	0.24	tr	0.70	0.03	54.26
350	1.85	0.01	0.76	tr	62.26
450	1.67	tr	1.80	0.03	61.29
550	3.81	tr	2.45	0.14	54.82

(4) 焙焼反応について

撰択塩素焙焼は理想的には  $FeS + O_2 \rightarrow Fe_2O_3$  ,  $NiS, Cu_2S + Cl_2 \rightarrow NiCl_2, CuCl_2$  の反応が完全に行なわれることであるが、実際には、それらの生成物のほかにも  $FeSO_4, FeCl_2, Fe_2Cl_6, NiSO_4, NiO, CuSO_4, CuO$ 、またガス相には  $S_2, SO_2, SO_3, S_2Cl_2$  などの生成が考えられかなり複雑である。特に実際の鉱石の場合には、例えば、NiS 単独の塩化では前報<sup>2)</sup>の結果に示されたように 200 °C 付近で塩化され難いのに容易に塩化され [Fig. 3 - (b)]、また、前報<sup>2)</sup>の結果によれば、Fe および Ni の硫化物は 500 °C 付近にならないと殆んど酸化されないにもかかわらず 300 °C 程度の焙焼でも酸化が起る。これらのことは、も

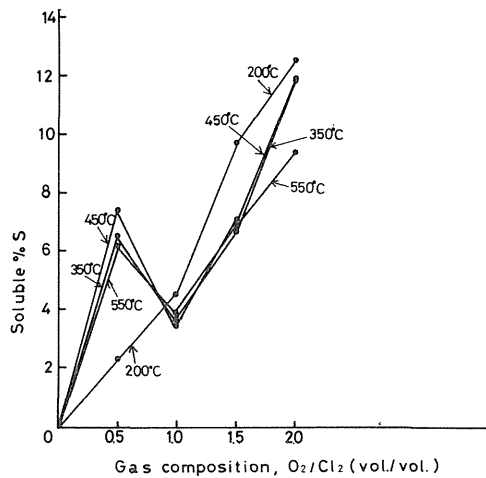


Fig. 4 Soluble % S vs.  $O_2/Cl_2$  ratio.

ちろん、鉱石中に存在する硫化物の形態の相違にもよるであろうが、上記のように塩化と酸化の複雑な反応の結果として起りうることである。

4 結 論

含銅硫化ニッケル鉱を  $Cl_2$  と  $O_2$  の混合ガス ( $O_2/Cl_2$  (容量比) = 0 ~ 2.0) によって焙焼し (200 °C ~ 500 °C)、鉱石中の銅およびニッケルを撰択的に塩化すると同時に鉄を酸化する際、送入ガス中の  $O_2/Cl_2$  の割合および温度の条件によってそれがどの程度可能となるかということについて検討した。実験の結果、次のようなことが明らかになった。

- (1) 焙焼温度 200 °C では  $O_2/Cl_2 = 0 \sim 2.0$  まで鉱石中の Cu および Ni の 90 % 以上を塩化させることができたが、Fe もまた 40 ~ 50 % 程度塩化された。
- (2) 350 °C ~ 550 °C の焙焼では、Ni の場合、 $O_2/Cl_2$  の値が大きくなるに伴い水溶性成分率は大体減少する傾向を示したが、Cu の場合には Ni の場合ほどはっきりした減少傾向はみられず、むしろ 550 °C の焙焼では  $O_2/Cl_2$  の値がある程度大きい方が可溶性成分率が高くなる傾向を示した。これは  $CuSO_4$  生成のためと考えられる。Fe の場合には  $O_2/Cl_2 = 1.0$  付近を境とし、その値までは  $O_2/Cl_2$  が増すほど水溶性成分率は減少し、 $O_2/Cl_2 = 1.0$  付近で最小となったが、それ以降は  $O_2/Cl_2$  の大となるほど増加した。
- (3)  $O_2/Cl_2$  混合ガスによる焙焼によって Cu およ

びNiをFeと完全に分離することは極めて困難である。最も良好な分離条件を示すと、焙焼温度450℃、 $O_2/Cl_2 = 1.0$ のとき、Cu、NiおよびFeの塩化率はそれぞれ95%、90%および25%、焙焼温度350℃、 $O_2/Cl_2 = 1.0$ のとき、Cu、NiおよびFeの塩化率はそれぞれ75%、85%および6%であった。

(4)  $O_2/Cl_2$ の値が0～1.5までの焙焼では多量の塩化第2鉄の揮発がみられたが、 $O_2/Cl_2 = 2.0$ の場合には揮発は生じなかった。

#### 参考文献

- 1) Hans Hohn : Progr. in Mineral Dressing, Trans. Intern. Min. Dressing Congr., Stockholm, 1957
- 2) 鈴木 : 含銅硫化ニッケル鉱の塩素-酸素ガスによる焙焼反応について, 茨大工学部研究集報第26巻, 1978