

# 含銅ニッケル硫化物の酸化焙焼浸出による脱銅について

鈴木隆三\*

(昭和53年9月8日受理)

Removal of copper from copper-bearing nickel sulphides  
by the oxidation roasting with subsequent acid leaching

RYUZO SUZUKI

**Abstract:** — Copper-bearing nickel sulphides, such as Cu-Ni matte, bessemer matte and Cu-Ni sulphide ore [concentrate], with no addition or adding pyrite or pyrrhotite were oxidized by air at temperatures 350~700°C. The roasted sulphides were leached with water and 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 50~55°C. The effects of the roasting temperature and the addition of the sulphide ores were investigated by analyzing the pregnant solutions from leach and the leach residues. The results obtained were summarized as follows:

[1] Roast of the Cu-Ni sulphide containing 10% Cu at temperatures 600~650°C: Extractions of Cu, Ni, and Co were about 90%, 4~8%, and 60~70% respectively. The leach residues showed the analyses of 1.1~1.3% Cu, 65.5~65.6% Ni and 0.6~0.7% Fe.

[2] Roast of the above sulphide with adding 30% of pyrrhotite at temperatures 500°C to 550°C: Extractions of Cu and Ni were respectively 80~88% and 6~8%. The addition of pyrite or pyrrhotite to the sulphide promoted the sulphatization of Cu, Ni and Co at lower temperatures and consequently led to the inverse effect for the separation of Cu.

[3] Roasts of the Cu-Ni-Fe sulphide and the Cu-Ni concentrate: In both cases it was affirmed that the effective recovery of Cu and Ni by sulfuric-acid leaching after oxidation roasting would not be expected.

## 1 緒言

含銅硫化ニッケル精鉱を原料とするニッケル製錬においては銅とニッケルの分離方法が重要な課題である。一般に知られている主な工業的処理法としては原料をまず溶錬炉および転炉によって処理し含銅ニッケル精鉱としたのち、これを Inco 法(徐冷浮選法による硫化銅と硫化ニッケルの分離)、Hybinette 法(精鉱を直接、または粗メタルにして隔膜電解する)、Mond-Carbonyl 法(精鉱を酸化焙焼後水性ガスでニッケル分を還元、これに CO ガスを作用させてカーボニルニッケルとして分離)等で処理する方法、鉱石の直接処理では Sheritt Gordon 法(アンモニア水による加圧浸出後脱銅)があり、まだ研究段階にある方法としてはかなりの数にのぼると思われるが、若干の例をあげると、含銅ニッケル精鉱の塩素培

<sup>1)</sup> 焼法、含銅ニッケル鉱の加圧浸出法<sup>2)</sup>、同じく鉱の撰択硫酸浸出法<sup>3)4)</sup>、ニッケル銅鉱のカーボニル法<sup>5)</sup>、銅ニッケル精鉱の電流付加浸出法<sup>6)</sup>等がある。

本研究では含銅ニッケル精鉱、鉱および鉱石について比較的低温での焙焼浸出法(硫化銅を撰択的に硫酸化または酸化し、希硫酸によって浸出)を検討した。このうち、含銅ニッケル精鉱に関してはすでに詳細な研究<sup>7)</sup>がなされているが、この実験では他の試料と比較検討する意味でこれについてもしらべることにした。

## 2 実験試料および実験方法

実験に供した含銅ニッケル鉱、含銅硫化ニッケル鉱および焙焼の際に添加した硫化鉱の分析値を表 1 に示す。含銅ニッケル精鉱試料は含銅硫化ニッケル精鉱を処理して得られる精鉱に成分的に近くなるように硫化ニッケル

\* 茨城大学工学部金属工学科(日立市中成沢町)

Table 1. Analysis (wt.%) of sulphide samples

Sulphide	Cu	Ni	Fe	Co	S	SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
Cu-Ni sulphide	10.22	61.38	0.72	0.62	24.36	-	-
Cu-Ni-Fe sulphide	5.11	31.80	31.74	0.43	29.12	-	-
Cu-Ni concentrate	1.38	9.35	31.71	0.32	28.09	9.56	2.33
Pyrite	0.11	-	40.47	-	43.20	-	-
Pyrrhotite	0.09	-	47.00	-	30.79	-	-

と硫化銅を混合して加熱溶解し、その冷却物を-150メッシュに粉砕して使用した。含銅ニッケル鉱試料はこの精鉱に硫化鉄の試薬を混合して加熱溶解し、精鉱試料と同様-150メッシュに粉砕したものである。含銅硫化ニッケル精鉱はアフリカ南ローデシアのエンプレス鉱山産の鉱石試料である。

硫化物試料6~8gを秤量して磁製ボートにとり所定温度(350℃~800℃)に保った電気炉内において100cc/minの割合で空気を通しながら所定時間(1.5~2.0h)焙焼した。焼成物は50~55℃の純水100ccで2h攪拌浸出した後、さらに同温度同量の10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液で浸出した。個々の試料の焙焼条件を表2に示す。含銅ニッケル精鉱にその30%の硫化鉄または磁硫鉄鉱を添加焙焼したのはそれによって精鉱中の硫化銅を硫酸化させることができるかどうかをみるためである。

Table 2. Roasting conditions

Roasting samples	Weight (g)	Temperature of roast (°C)	Time of roast (h)
Cu-Ni sulphide	6.0	400 - 700	1.5
Cu-Ni sulphide	6.0	400 - 650	2.0
Pyrite	1.8		
Cu-Ni sulphide	6.0	400 - 650	2.0
Pyrite	1.0		
Cu-Ni-Fe sulphide	6.0	400 - 650	2.0
Cu-Ni concentrate	6.0	350 - 800	1.5

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 含銅ニッケル精鉱の焙焼浸出

##### 3.1.1 精鉱の単独焙焼浸出

焙焼浸出結果を図1~2に示す。図1の10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浸出率は(100%)-(浸出残渣中分布%)で示されている。図1から、Cu成分の浸出率は焙焼温度600℃~650℃で最大となり、Ni成分は焙焼温度600℃付近で最小となることわかる。焙焼温度600℃以下ではCu、

Niともに水によっては殆んど浸出されない。文献8)によれば、Cu<sub>2</sub>Sの酸化焙焼の場合、550℃以下ではCuO、Cu<sub>2</sub>O、CuSO<sub>4</sub>の生成および分解の複雑な反応が起り、高温になるとCuOとなる。また、Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>の場合には500℃~750℃においてNiSO<sub>4</sub>、NiOが生成される。この実験結果では600℃以上でCuSO<sub>4</sub>の生成

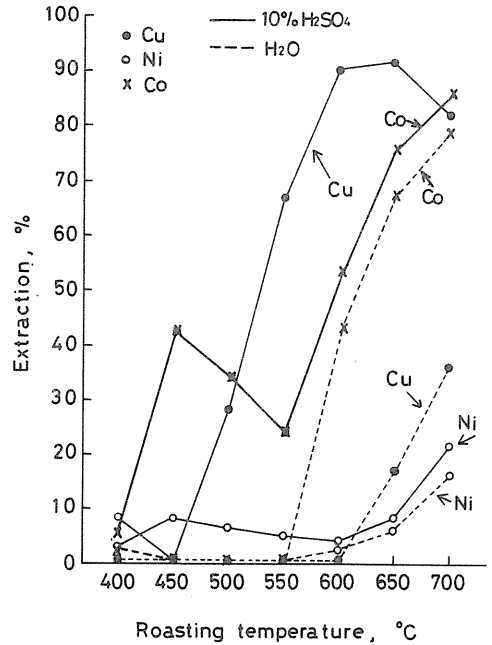


Fig. 1 Extractions of Cu, Ni and Co vs. roasting temperature. [Cu-Ni sulphide]

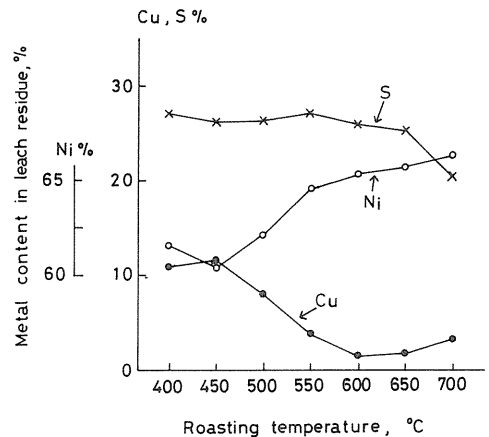


Fig. 2 Metal content in leach residue vs. roasting temperature. [Cu-Ni sulphide]

が考えられるが、一般に硫化物の酸化焙焼による硫酸塩の生成については焙焼雰囲気中の $O_2$ 、 $SO_2$ 、 $SO_3$ の分圧が関係するので、焙焼条件次第で当然このようなことも起りうるであろう。Co の場合は試料中の含有量が非常に少ないので確実にはいえないが、 $550^\circ C$ 以上の高温において温度の上昇とともに水による浸出率が急激に増大する傾向がみられる。

図1の結果から、Cu と Ni を分離するための最も有利な焙焼温度は  $600^\circ C$  付近であることがわかる。このときの Cu, Ni の浸出率はそれぞれ 90%, 4.3% である。文献7)では Cu 8%, Ni 66%, S 25% の精鉱について焙焼浸出を行ない、最も分離のよい焙焼温度  $650^\circ C$  で Cu の浸出率約 7%, Ni の浸出率 83% が示されているので、本実験の結果はこの結果に比較してかなり良い成績であるといえる。しかし、このような成績は焙焼条件の差によって大きく変わることが考えられるから、そのまま比較することはできないだろう。

図2には浸出残渣中の各成分の含有率と温度との関係を示す。焙焼温度  $600^\circ C \sim 650^\circ C$  において浸出残渣中の

Cu 含有率は  $1.1 \sim 1.3\%$  となったが、この値は徐冷浮選分離法による Ni 精鉱中の銅含有率<sup>9)</sup>に比較してそれ色のない値と考えられる。

### 3.1.2 硫化鉄鉱を添加した精鉱の焙焼浸出

実験結果を図3～4に示す。これらの図からわかるように、硫化鉄鉱を添加した焙焼では低温においても Cu, Ni および Co のいずれも硫酸化が促進され、全浸出量の大部分が硫酸塩として浸出される。 $10\% H_2SO_4$  による Cu の浸出率は  $550 \sim 660^\circ C$  において  $85\%$  以上となるが、Ni の浸出率もまた  $20\%$  以上となり精鉱単独焙焼の場合に較べて Cu と Ni の分離はかなり悪いものとなる。しかもこの場合には添加した Fe 分が焙焼温度  $550^\circ C \sim 600^\circ C$  で  $90\%$  程度浸出残渣中に残留するので、このような方法で Cu と Ni を分離することは実際的ではない。Fe が低温で比較的低温で浸出されやすいのは  $FeO$  として  $H_2SO_4$  に溶解するためと考えられる。Co の殆んど大部分は  $CoSO_4$  として浸出され、焙焼温度による差はあまりみられない。

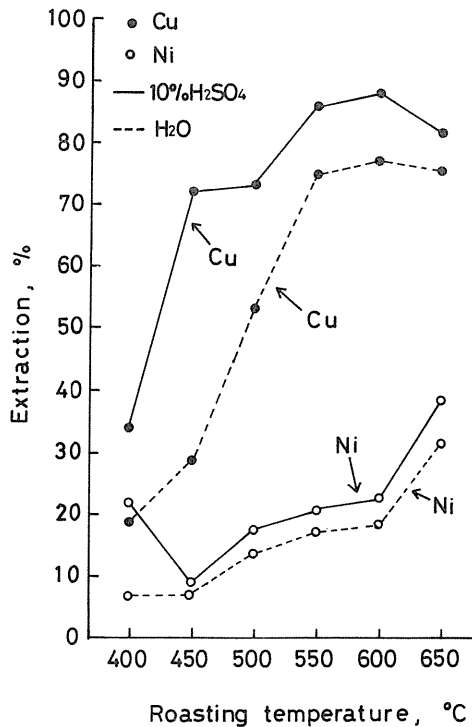


Fig. 3 Extractions of Cu and Ni vs. roasting temperature. [Cu-Ni sulphide + pyrite]

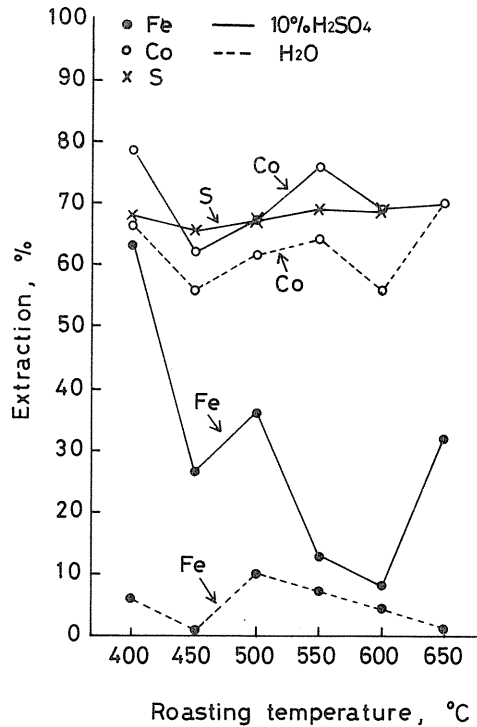


Fig. 4 Extractions of Fe, Co and S vs. roasting temperature. [Cu-Ni sulphide + pyrite]

3.1.3 磁硫鉄鉱を添加した精度の焙焼浸出

実験結果を図5～6に示す。これらの結果からわかるように、各成分の浸出率と焙焼温度との関係は硫化鉄鉱添加の場合と大体同じような傾向を示しているが、CuおよびNiの硫酸化の割合が減少し、したがって、それらの分離がかなりよくなっている。また、精鉱単独焙焼の場合に較べると、分離のための最適焙焼温度は70℃～80℃だけ低温側にずれ、550℃前後である。550℃におけるCu、Niの浸出率はそれぞれ88%、8%となった。しかし、この場合にもFeが浸出残渣中に残るので(約10%)、実際的には問題となるであろう。磁硫鉄鉱は硫化鉄鉱のように比較的低温においてS<sub>2</sub>を遊離しないので精鉱単独焙焼の場合に近い結果が得られたと考えられる。

3.2 含銅ニッケル鉱の焙焼浸出

含銅ニッケル鉱の成分の形態を知るためX線回折によってしらべた結果を図7-(1)～(3)に示す。図7-(1)～(2)に鉱を焙成する前の原料である含銅ニッケル精鉱と硫化鉄

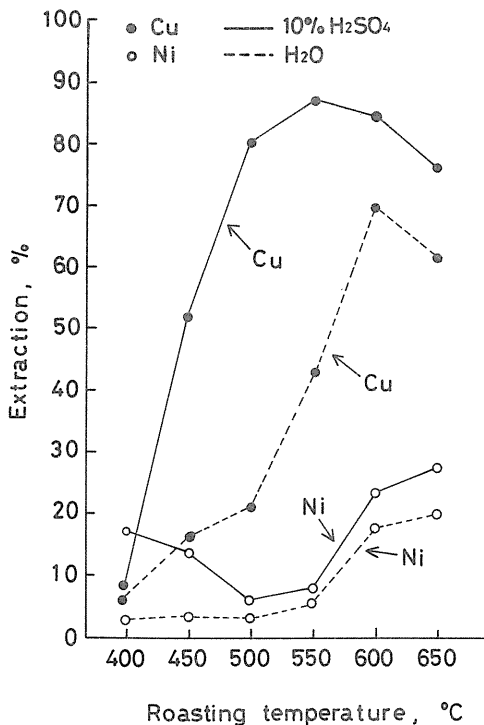


Fig. 5 Extractions of Cu and Ni vs. roasting temperature. [Cu-Ni sulphide +pyrrhotite]

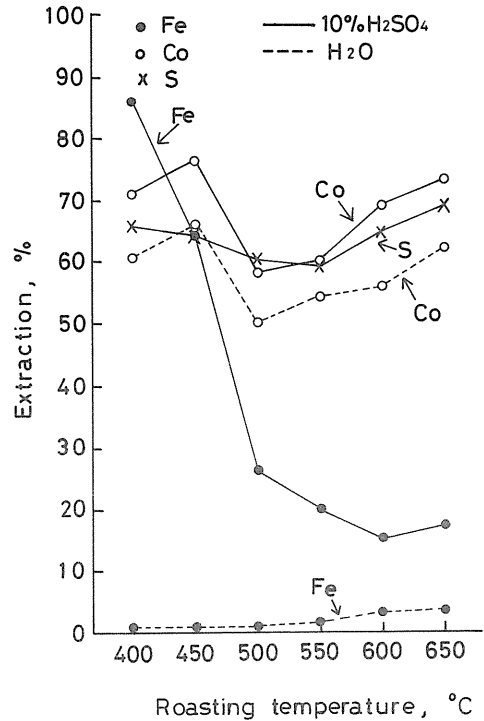


Fig. 6 Extractions of Fe, Co and S vs. roasting temperature. [Cu-Ni sulphide +pyrrhotite]

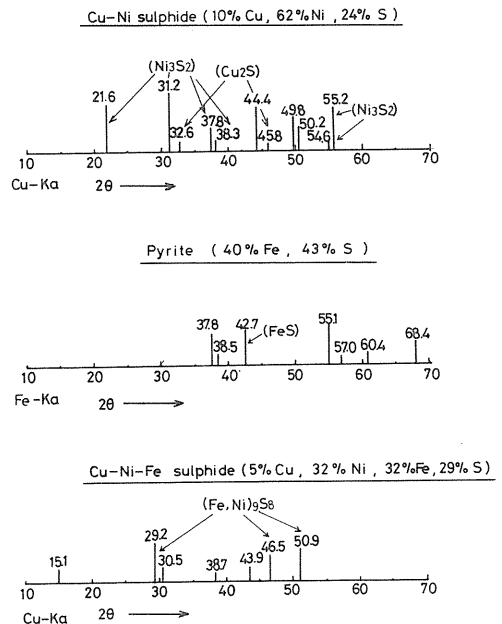


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of Cu-Ni-, Cu-Ni-Fe- and Fe-sulphides.

(FeS)の回折図を示した。含銅ニッケル精鉱ではNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>とCu<sub>2</sub>Sがはっきり分離していることがうかがわれるが、これにFeSを添加して焙成した鉱ではNi<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>SおよびFeSに該当する回折線はみられず、主成分が(Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub>となっていることがわかる。文献3)に述べられているようないろいろな化合物の存在については認められなかった。

焙焼浸出の結果を図8～9に示す。CuとNiの分離のための最適焙焼温度は前の場合と同様に550℃付近であるが、分離性は前の場合に較べて甚だ悪い。焙焼温度550℃～600℃で10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>による浸出率はCu：60～70%、Ni：20～25%である。また、この温度でCoは55%程度浸出されるが、Feは5～10%にすぎない。この場合もFeは低温ほど浸出率が大きい。

3.3 含銅ニッケル精鉱の焙焼浸出

浸出結果を図10～11に示す。焙焼温度500～550℃でCuの浸出率は90%となったが、Niの浸出率もかなり高く35～40%となった。文献10)によれば、Ni+Co 7.85%、Cu 1.95%、Fe 43.82%、S 31.76%の含銅硫化ニッケル精鉱を450℃で焙焼後、2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で

浸出した結果、CuおよびNiの浸出率それぞれ95%および15%が得られている。この結果を本実験の結果と比較するとNiの浸出率に特に大きな差のあることがわかる。そこで本実験の生鉱試料(5g)を50℃の純水100ccで浸出したところ次のような結果が得られ、原鉱試料中にすでにNiSO<sub>4</sub>が相当量混在していることがわかった。

	Cu	Ni	Fe	S
浸出量 g/l	0.04	0.94	0.56	1.07
浸出率 %	5.8	20.2	3.5	7.6

この種の含銅硫化ニッケル鉱は黄鉄鉱、硫鉄ニッケル鉱、碓硫鉄鉱等から成るものと思われ、自然酸化によってNiの一部が硫酸化すると考えられる。したがって、このような場合には焙焼浸出によるCuとNiの分離は実際的に不可能であろう。

4 結論

含銅ニッケル硫化物(精鉱、鉱および精鉱)を空気によって酸化焙焼し、焙焼生成物を50～55℃において10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液によって浸出する場合、どのような条件

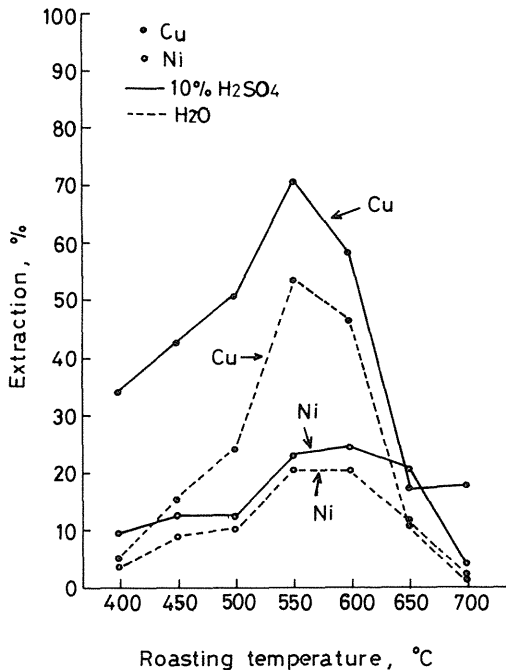


Fig. 8 Extractions of Cu and Ni vs. roasting temperature. [Cu-Ni-Fe sulphide]

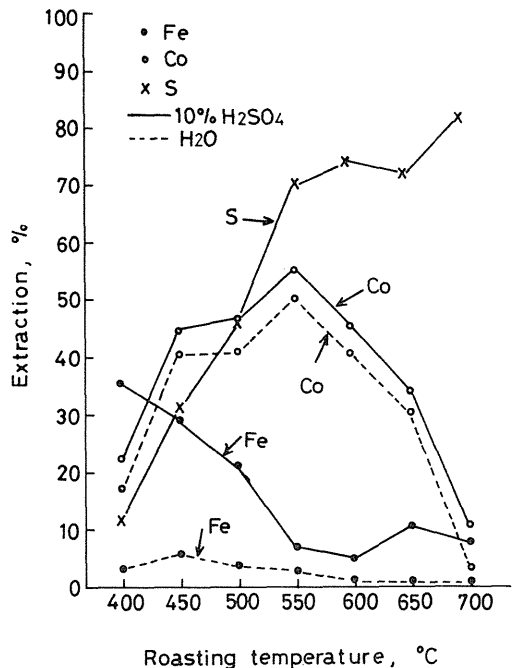


Fig. 9 Extractions of Fe, Co and S vs. roasting temperature. [Cu-Ni-Fe sulphide]

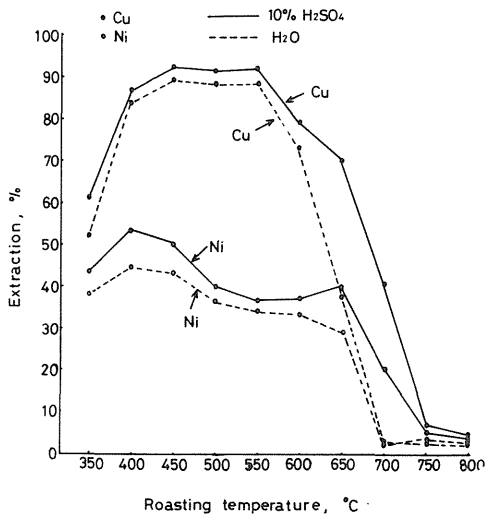


Fig. 10 Extractions of Cu and Ni vs. roasting temperature. [Cu-Ni concentrate]

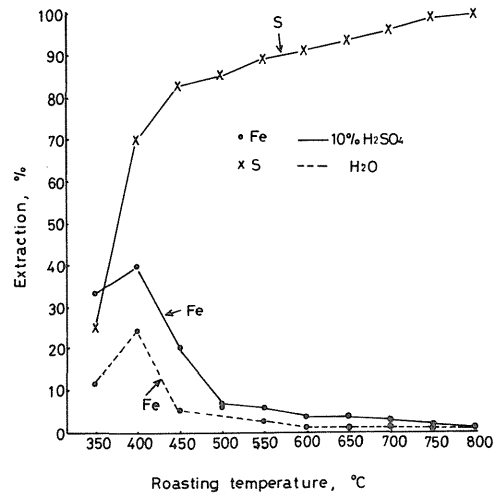


Fig. 11 Extractions of Fe and Co vs. roasting temperature. [Cu-Ni concentrate]

のときどの程度脱銅できるかについて検討した。実験の結果、焙焼温度と主要成分の浸出率の関係は次のようになることがわかった。

(1) Cu 10%の含銅ニッケル精鉱を600℃～650℃で焙焼し浸出した場合、CuおよびNiの浸出率はそれぞれ90%および4～8%、また、その際の浸出残渣中のCu含有率は1.1～1.3%となった。Coは焙焼温度が高くなるほど浸出率が増大し同じ焙焼温度で60～70%程度である。

(2) 精鉱に30% (対精鉱重量)の硫化鉄鉱を添加し、550℃～600℃で焙焼し浸出した場合、浸出率はCu : 85～90%、Ni : 20%、Fe : 9～13%となった。同様に磁硫鉄鉱を添加して500℃～550℃で焙焼浸出を行なった場合、浸出率はCu : 80～88%、Ni : 6～8%、Fe : 20～27%となった。また、いずれの場合にもCoの浸出率は焙焼温度にそれほど影響されず60～70%程度であった。硫化物の添加による焙焼はCu、NiおよびCoの硫酸化を促進させるのでCuの分離に対しては逆効果をもたらす。

(3) 含銅ニッケル鉱 (Cu 5.5%、Ni 31.8%、Fe 31.7%)を550℃～600℃で焙焼し浸出した場合、浸出率はCu : 60～70%、Ni 20～25%、Fe 5～10%となった。また、含銅ニッケル精鉱 (Cu 1.4%、Ni 9.4%、Fe 31.7%)を500℃～550℃で焙焼した場合には、浸出率はCu : 90%、Ni : 35～40%となり、どちらの場合にも酸化焙焼浸出法によってCuとNiを

分離することは不可能であることがわかった。

参 考 文 献

- Hans Höhm : Progr. in Mineral Dressing, Trans. Intern. Mineral. Dressing Congr., Stockholm, 1957
- R.F. Pearce, J.P. Warner and V.N. Mackiw : J. of Metals, Jan., 1960, P.28
- В.П.Говоров:Цветные металлы, 32 [2] 41-46. 1959
- Brit. Patent. 698, 162, Oct. 7, 1953, C.A. vol.48, P.6365, 1954
- Brit. Patent. 702, 011, Jan. 6, 1954 C.A. vol.48, P.7527, 1954
- Л.А.Сниев:Цветные металлы, №3, P.6-8. 1978
- 久島, 浅野:日鉱誌, vol.73, P.377, 1957
- 久島, 浅野:日鉱誌, vol.73, №823, P.103, 同 №828, 1957
- Kelvin Sproude, G.A. Harcourt and L.S. Renzoni : J. of Metals, March, P.214-219 1960
- 特許公報:昭和35-15670, 含銅硫化ニッケル鉱の処理法