ニッケル硫化物の塩素浸出機構の解明

小林 宙* 庄司 浩史 浅野 聡 今村 正樹

住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 11 (2016), pp. 713-718
© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Chlorine Leaching Mechanism of Nickel Sulfide

Hiroshi Kobayashi*, Hirofumi Shoji, Satoshi Asano and Masaki Imamura

Niihama Research Laboratories, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. Niihama 792-0002

MCLE (Matte Chlorine Leach and Electro-winning) process developed by Sumitomo Metal Mining Co., LTD. is well known as a unique commercial nickel refining process with high nickel recovery ratio. Two types of nickel sulfide, nickel matte and mixed sulfide (MS: mixture sulfide of nickel and cobalt), are treated in the MCLE process, and the leaching rate difference for each materials become obvious in this process. Bench scale tests had been carried out and leaching rates and activation energies of chlorine leaching reactions were identified. The nickel leaching rate of MS in chlorine leaching reaction is 60% smaller than that of nickel matte.

The nickel leaching rate difference between nickel matte and MS in chlorine leaching reaction is derived from their reaction free energy difference. The determinants of the chlorine leaching reaction rate of nickel matte and MS are respectively a chemical reaction rate and elements diffusion ratio on their surface. [doi:10.2320/jinstmet.J2016019]

(Received March 31, 2016; Accepted August 5, 2016; Published September 30, 2016)

Keywords: nickel matte, mixed sulfide, chlorine leaching, reaction mechanism, rate determine step, activation energy

1. 緒 論

現在、ニッケルの商業生産は、ニッケル硫化鉱およびニッケル酸化鉱を一次精製、濃縮して得られるニッケルマットおよびニッケルコバルト混合硫化物 (Mixed Sulfide: 以下 MS) を出発原料とする湿式精錬法が主流となっており、世界各地で本法による精錬が行われている。

具体的にはニッケルマットをアノードとして鑄造し、これを電解精製してニッケルカソードを得る方法¹⁾、MS をオートクレーブにて酸化浸出し、その浸出液を溶媒抽出にて高純度の硫酸ニッケル水溶液に精製した後、アンモニア共存下で、水素還元を行いニッケル粉 (またはニッケル粉を焼結させたニッケルブリケット) を得る方法²⁾、ニッケルマットや MS をスラリー化し、塩素を作用させることにより、これらニッケル硫化物に含まれる硫化物イオンを硫黄まで酸化させると同時に、同ニッケル硫化物から塩化ニッケル水溶液としてニッケルを選択的に浸出し、得られた浸出液から不純物除去した後得られる高純度塩化ニッケル水溶液を電解採取してニッケルカソードを得る方法³⁾などが知られている。

これらニッケル硫化物の主要湿式精錬法のうち、ニッケル硫化物の塩素浸出-電解採取 (Matte Chlorine Leach and Electro-winning, 以下 MCLE) プロセスは、ニッケルの商業生産において、高い生産性を有している³⁾が、これまで同プロセスの詳細な解析結果に関する報告は成されていない。

本報告では MCLE プロセスの主要技術要素であるニッケル硫化物の塩素浸出反応機構について報告する。具体的には、同工程において同じ硫化物を主成とする原料でありながら、MS はニッケルマットに対し著しく反応速度および反応率が低いことに注目し、この差異が発生する要因を明らかにすることを目的とした。

2. 試料と試験方法

2.1 ニッケル硫化物試料

塩素浸出試験には硫化ニッケル試料としてニッケルマットおよび MS を利用した。ニッケルマットは PT ヴァーレイ・インドネシア社 (PT Vale Indonesia Tbk.) 産出物⁴⁾を、ユーラステクノ株式会社製振動ミル YAMT-2200 型にて粉碎・調整したものをを用いた。MS はコーラルベイニッケルコーポレーション社 (Coral Bay Nickel Corporation) 産出物⁵⁾を FRITSCH 社製遊星ボールミル・PULVERISETTE 5 型にて粉碎・調整したものをを用いた。両サンプルとも篩を通し、45 μm 以下の粒径が 90% 以上となるように調整した。Table 1 にそれぞれの品位を示す。乾式熔錬により産出されるニッケルマ

Table 1 Chemical compositions of Nickel sulfide.
(mass%)

	Ni	Co	Fe	S
Nickel Matte	76.0	1.2	1.5	20.0
MS	57.0	4.3	0.7	36.0

* Corresponding author,
E-mail: Hiroshi_Kobayashi@ni.smm.co.jp

ットは湿式精錬により産出される MS と比較して、Ni 品位が高く、S 品位が低いという一般的な傾向を有する。

2.2 塩素浸出反応とその評価法

本研究では、上記浸出反応を前提に粉碎・粒度調整したニッケルマットおよび MS を酸化剤である塩化銅(II)水溶液に混合、反応をさせ塩素浸出した。Fig. 1 に塩素浸出試験装置の略図を示す。反応容器には 1 L の蓋付きセパラブルフラスコを利用し、オイルバスにて一定温度に維持した。

ニッケルマットおよび MS と塩化銅(II)水溶液の混合比率は、試料中のニッケル量に対して酸化剤不足としないことを前提とし、塩化銅(II)の量が試料中のニッケル量に対して mol 比で 100 倍となるように試験条件を統一した。また、塩化銅(II)水溶液の塩化物イオン濃度は塩酸にて 2 kmol/m^3 となるように調整、反応温度は 70 から 100°C 、反応時間は最大 7.2 ks (2 h) とした。

一定時間経過毎に浸出溶液を採取し、これら水溶液中のニッケル濃度の分析により評価し、ニッケルマットおよび MS からのニッケル浸出率を求めた。分析装置としては SII ナノテクノロジー社製の ICP 発光分析(ICP-AES)装置 ARCOS

FHS12 を用いた。なお、MS 試料の一部は大気中で硫酸塩まで自然酸化される。この酸化により生じた硫酸塩が試験液中へ溶出すると、試験におけるニッケル浸出率、硫黄酸化率のプラス要素となる。そこで試料を純水でスラリー化した際の硫酸ニッケル溶解量からニッケルおよび硫黄の自然酸化率を算定し、この値をニッケル浸出率、硫黄酸化率から差し引き補正した。

粉碎・調整されたニッケルマット、MS、および浸出残渣は、真空乾燥させた後、エポキシ樹脂に埋め込み、SiC 製の粒度 # 4000 の研磨紙まで湿式研磨した後、 $1 \mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒によるバフ研磨を行い、光学顕微鏡、SEM による断面観察試料とした。断面観察にはライカ社製の金属材料顕微鏡システム(OM) DMRXA、および日本電子(JEOL)製走査電子顕微鏡(SEM) JSM-7100F を用いた。

3. 結果と考察

3.1 浸出反応

ニッケル硫化物の塩素浸出反応は下記 2 つの基本酸化還元反応から構成される。本反応の最大の特徴は塩素が直接ニッケルの浸出に寄与するのではなく、塩素ガス吸収媒体として銅イオンを利用することにより、ニッケルの浸出率を落すことなく、硫化物イオンを硫黄までの酸化にとどめ、硫黄から硫酸イオンまでの酸化を大きく抑制することにある³⁾。

硫黄から硫酸イオンまでの酸化については、塩素ガスの利用効率を低下させるため工業的に望まれていない。

式(1)は塩化物水溶液中で価数が増える銅イオンを塩素ガス吸収媒体として利用し、1 価銅イオンが 2 価銅イオンまで塩素酸化される形で水溶液中に塩素をイオンとして吸収する酸化還元反応、式(2)は式(1)で生じる 2 価銅イオンが硫化ニッケル中の硫化物イオンを硫黄まで酸化させると同時に、ニッケル純分を塩化ニッケルとして浸出、酸化剤として寄与した 2 価銅イオンが 1 価銅イオンまで還元される反応である。

塩化銅(II)によるニッケルマットの浸出試験結果を Fig. 2 (a)に、MS の浸出結果を Fig. 2(b)に時間に対するニッケル浸出率の関係として示す。

Fig. 1 Schematic diagram of a chlorine leaching reactor.

Fig. 2 Ni extraction of (a) matte and (b) MS in Copper (II) chloride solution.

Fig. 2 より、ニッケルマット、MS 共にニッケル浸出速度は反応開始直後(60 s)が大きく、以降徐々に低下する傾向であった。これはニッケルマットおよび MS 表面と水溶液の接触確率が特に微細粒子において大きいため、微細粒子が多い反応初期に高速に反応が進行し、微細粒子が時間と共に消滅していくことで、速度が低下していったと推定された。また、高温ほどニッケル浸出率が高いことから、反応に温度依存性があることが確認された。

MCLE 工程において確認されている MS のニッケル浸出速度が、ニッケルマットのニッケル浸出速度に対して遅いとされる現象も Fig. 2(a), (b)の比較により明確に確認された。例えば 7.2 ks (2 h) 後のニッケル浸出率比較では 70~100℃ の反応温度範囲において、MS のニッケル浸出率がニッケルマットのニッケル浸出率の約 40%であった。

3.2 ニッケル浸出反応機構

原料がニッケルマットと MS の場合でニッケル浸出率の差が生じる理由として、式(2)の反応において浸出残渣表面に生成する硫黄による物理的な反応阻害を仮定した。ニッケル浸出率速度に影響を及ぼす律速段階としては界面化学反応律速と物理的な阻害生成層内の拡散律速の2種類が考えられる。それぞれの未反応核モデルを Fig. 3(a), (b)に図解する。

Fig. 3(a)は反応にて生成される硫黄が表面から脱離し界面化学反応律速となるモデルであり、Fig. 3(b)は反応で生成される硫黄中の酸化剤および溶質の拡散が律速となるモデルである。

化学反応においてはこれら2つの律速段階以外に浸出溶液中における物質の拡散も考えられるが、今回の試験においては試料である硫化ニッケルを、十分な酸化剤の存在下、十

分な攪拌動力の元に行っていることから、硫化物表面までの浸出溶液中の物質拡散の可能性は低いと考えられるため、検討から除外した。

界面化学反応律速においてはニッケル浸出率を α 、反応速度定数を k として、式(3)の McKewan の式で整理することとした。一方、生成層内拡散律速には同じパラメーターを用い式(4)の Jander の式で整理することとした⁶⁾。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \quad (3)$$

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = kt \quad (4)$$

ニッケルマットの浸出反応について、式(3)、式(4)の速度式の関係を図示したものを Fig. 4 に示す。

ニッケルマットの浸出反応に関しては界面化学反応律速、生成層内拡散律速のいずれの式に対しても高い相関性を持つことが確認された。今回試験に用いた試料の粒度において、ニッケル浸出反応にて生成される硫黄層は拡散層としては極めて薄い、または反応中に拡散層が崩れ、未反応部分が十分な反応表面を有することが原因であると推定される。

次に MS の浸出反応について、式(3)、式(4)の速度式の関係を図示したものを Fig. 5 に示す。

Fig. 3 Un-reacted core model of (a) chemical reaction and (b) element diffusion controlled in chlorine leaching reaction.

Fig. 4 (a) $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ and (b) $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ vs time plots at various temperatures (matte).

Fig. 5 (a) $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ and (b) $(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$ vs time plots at various temperatures (MS).

MS の浸出反応に関しても、同様に検討した。ニッケルマットと同様に界面化学反応律速、生成層内拡散律速のいずれの式に対しても高い相関性を有することが確認された。このことはニッケルマットと同じく、MS 試料も未反応部分が十分な反応表面を有することが原因であると推定される。

また、ニッケルマットと MS の浸出反応の温度依存性については Fig. 4 と Fig. 5 との比較で MS の方が温度による値の差が(a), (b)共に小さいことからニッケルマットよりも温度依存性が低いと判断できる。

Fig. 6 にニッケルマット、および MS それぞれの界面化学反応律速を仮定して求めたニッケル浸出速度の温度依存性を示す。試験温度域において良好なアレニウスの関係が成立しており、両者の傾きの差からニッケルマットの方が温度依存性が高いことがわかる。また、活性化エネルギーはニッケ

Fig. 6 Arrhenius plots for Ni leaching rate of nickel sulfide.

ルマットでは 62 kJ/mol, MS では 27 kJ/mol と算出された。この値の差から、ニッケルマットと、MS とで律速段階に違いがあることが考えられる。

すなわち、活性化エネルギーを用いた律速段階の判別法⁷⁾によれば、活性化エネルギーが 29 kJ/mol 程度以上である場合、化学反応が律速であるとされており、この値より大きい活性化エネルギーを示したニッケルマットの浸出反応は界面化学反応律速、この値より小さい活性化エネルギーを示した MS の浸出反応は生成層内拡散律速であると考えられる。

3.3 浸出残渣の形態

Fig. 7 および Fig. 8, Fig. 9 にニッケル硫化物試料および浸出残渣の断面像を示す。Fig. 7 は金属材料顕微鏡, Fig. 8, Fig. 9 は SEM により撮影した。

試料はニッケルマット, MS および、それぞれ 100°C, 2 時間反応させた後の浸出残渣である。Fig. 8(a) に示すニッケルマットの浸出残渣の Ni 浸出率は 92.8%, Fig. 8(b) にしめす MS の浸出残渣の Ni 浸出率は 45.5% であった。Fig. 9 (a), (b) はそれぞれ Fig. 8(a), (b) の拡大図である。

ニッケルマットと MS それぞれの原料と浸出残渣を比較すると以下の特徴を有している。

原料に関しては初期形状が大きく異なり、ニッケルマットは破砕物、MS は凝集粒子体形状である。これはマットが乾式熔錬後水砕されて得られるのに対し、MS は硫酸ニッケル水溶液に硫化水素を吹込み凝集沈殿として得られるという製造方法に依存するものである。また、MS は硫化ニッケルの一様な組織であるが、ニッケルマットは硫化ニッケルのマトリックス中にニッケルメタル (Fig. 7(a) 中白色部) が散在す

Fig. 7 Cross-section OM images of initial sulfides in (a) matte and (b) MS.

Fig. 8 Cross-section SEM images of leach residues of (a) matte and (b) MS at 100°C-2 h.

Fig. 9 Cross-section SEM images of leach residues of (a) matte and (b) MS at 100°C-2 h.

る組織となっている。このメタル散在組織構造も浸出反応を促進させる一因となっていると推定できる。具体的にはニッケルメタル部分が優先浸出し、同反応によってメタル部分の浸食が生じることで反応表面積が増加して反応確率が上昇するという機構である。

一方、浸出残渣形態には大きな差は見られない。両残渣でニッケルの浸出率に違いはあることから、MSでは未浸出部分に硫黄層による完全な物理的な障害があると推定していたが、それに反して未浸出部分のどこかは露出していた。また、浸出によって形成される硫黄は硫黄同士で凝集し、その硫黄凝集体の外側に硫化ニッケルの未浸出部分が露出する粒子も存在していた。以上の観察結果から以下のように律速段階について推察した。

ニッケルマットの浸出反応に関しては未反応粒子表面が露出していることと、活性化エネルギーの値から界面化学反応律速であることを肯定できると判断した。

一方、MSの浸出反応に関しては未浸出部分を覆うような生成硫黄層は断面観察から確認できなかったが、反応の活性化エネルギーの値を重視しMS反応部分(表面)における酸化剤または溶質の拡散が律速段階になっていると推測した。

3.4 硫化ニッケルの反応性

前項までの試験結果の解析によるニッケルマット、MSの反応性評価を受け、塩素浸出反応性の差は、原料化学種に由来すると考えられる。両者の化学反応性の差を自由エネルギー計算にて評価した。

原料組成を元にニッケルマットは一般的な化学量論組成であるニッケルメタルと硫化ニッケルのmol比1対2の混合物として反応の自由エネルギー算定の出発原料とした。これはFig. 7(a)の組織断面像に硫化ニッケルマトリックス中にニッケルメタルが散在することとも矛盾しない。また、MSは硫化ニッケルを出発原料とした。両者とも水溶液反応の関与する主要成分の熱力学データ⁷⁾を基にそれぞれに算定した。

算定における塩化物水溶液中の塩化銅の形態は塩化銅錯体の温度依存性データ⁸⁾を引用し、塩化銅水溶液中の塩化物イオン濃度2 kmol/m³という浸出条件から酸化剤となる2価銅のクロロ錯体の化学種としては[CuCl₂]を、反応生成される1価銅のクロロ錯体として[CuCl₃]²⁻と決定した。

算定基礎となる反応式は式(5)、式(6)にて、25°Cおよび90°Cの2水準で算定した。

Table 2 Free energy change in nickel-leaching reaction. (kJ/mol)

Reaction	25°C	90°C
Ni/Di-chloro Copper(II)	-144.2	-136.6
NiS/Di-chloro Copper(II)	-58.0	-50.1

Table 2は反応の自由エネルギー変化をまとめたものである。上段の反応が式(5)、下段が式(6)に相当する。これより、ニッケルマットのニッケル1 mol当りの浸出反応の自由エネルギー変化は25°Cで-86.8 kJ/mol、90°Cで-79.0 kJ/molと算定された。一方、MSのニッケル1 mol当りの浸出反応の自由エネルギー変化は25°Cで-58.0 kJ/mol、90°Cで-50.1 kJ/molと算定されている。すなわち反応の駆動力はニッケルマットの浸出反応の方がMSの浸出に対してより大きいといえる。

この反応の自由エネルギー変化の差も、実操業における浸出反応速度の差の一因となっていると結論付けた。

4. 結 言

ニッケル硫化物の塩素浸出において、出発原料のニッケルマット、MSの間に生じる反応性の差について、その要因特定試験を実施し、以下の結果を得た。

(1) MSを出発原料とした場合のニッケル浸出反応はニッケルマットを出発原料とした場合に対して遅く、その速度はマットの40%程度であった。

(2) この反応速度の差はマットとMSとの組織構造の差と反応の自由エネルギー変化(反応ポテンシャル)の差によって生じると判断した。

(3) 未反応核モデルによる浸出反応機構考察、反応の活性化エネルギー算定、および浸出残渣の断面観察により、ニッケルマットの塩素浸出反応は界面反応速度律速、MSの塩素浸出反応は生成層内拡散律速であると判断した。MSにおいては塩素浸出反応において生成され、浸出反応を妨害すると考えられていた硫黄の関与は残渣観察からは得られなかったが、MS表面での酸化剤または溶質の拡散が影響しているものと推定した。

最後に本研究を報告するに当ってご助言を頂いた八戸工業高等専門学校の松本克也教授，東北大学多元物質研究所の福山博之教授，大塚誠准教授に感謝の意を表します。

文 献

- 1) Joseph R. Boldt, Jr. and Paul Queneau: *The Winning of Nickel*, (D. Van Nostrand Company, INC., Princeton, New Jersey, 1967) pp. 362-368.
- 2) T. Saarinen, L. Lindfors and S. Fugleberg: *Hydrometallurgy* **47** (1998) 309-324.
- 3) S. Makino, N. Kemori, N. Matsumoto and S. Matsumoto: *Proc. The NICKREL-COBALT 97 International Symposium*, (27th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, Sudbury, Ontario, Canada, 1997) vol. 1, pp. 123-135.
- 4) R. A. Bergman: *CIM Bulletin*. **96** (2003) 127-138.
- 5) N. Tsuchida, Y. Ozaki, O. Nakai and H. Kobayashi: *Proc. International Laterite Nickel Symposium*, (TMS Annual Meeting, Charlotte, NC, United States, 2004) pp. 151-160.
- 6) K. Shimakage, T. Onozaki, T. Ejima and S. Morioka: *J. Japan Inst. Metals* **33** (1969) 1188-1195.
- 7) A. Yazawa and M. Eguchi: *Shitsusikiseiren to Haisuisyori*, (Kyoritsu Shuppan Co., Ltd., Tokyo, 1975) pp.12-13, pp.45-46.
- 8) Y. Meng and A. J. Bard: *Anal. Chem.* **87** (2015) 3498-3504.