塩化鉄を利用するニッケルコバルト混合硫化物の塩素浸出

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. 81, No. 5 (2017), pp. 282-287
© 2017 The Japan Institute of Metals and Materials

Chlorine Leaching of Nickel and Cobalt Mixed Sulfide using Iron Chloride Solution

Hiroshi Kobayashi, Hirofumi Shoji, Satoshi Asano and Masaki Imamura

NIIHAMA RESEARCH LABORATORIES, SUMITOMO METAL MINING CO., LTD., Niihama 792-0002

The matte chlorine leach and electro-winning (MCLE) process, developed by Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (SMM) is well known as a unique commercial nickel refining process with a high nickel recovery ratio. SMM has gradually increased the ratio of mixed sulfide (MS; mixture of nickel and cobalt sulfides) that can be used as a raw material in the MCLE process over the past decade. However, the reactivity of MS in chlorine leaching remains insufficient and further improvements are needed.

We performed bench scale chlorine leaching tests with iron chloride, instead of the currently used copper chloride, as an oxidant medium for chlorine gas. However the reactivity of MS was not improved despite the higher oxidation-reduction potential (ORP) of iron chloride than that of copper chloride. Though stability studies of iron chloride complexes based on an E-pCl (potential, $-\log a_{Cl^-}$) diagram, the chlorine leaching potential that is suitable for copper chloride was found to be too low for iron chloride. Reactivity of MS was improved at a higher leaching potentials; however this did not represent a significant improvement over copper chloride based methods. We elucidated the reaction mechanism and showed that chlorine leaching with iron chloride is not suitable for industrial application to MS. [doi:10.2320/jinstmet.J2016065]

(Received November 21, 2016; Accepted February 24, 2017; Published April 25, 2017)

Keywords: mixed sulfide, chlorine leaching, iron chloride, oxidation-reduction potential (ORP), potential diagram (E-pCl)

1. 緒 論

現在、ニッケルの商業生産では、ニッケル硫化鉱およびニッケル酸化鉱を一次精錬(濃縮)して得られるニッケルマット(Ni_3S_2 : 金属ニッケルと硫化ニッケルの混合硫化物)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。

この精錬に用いるニッケル硫化物原料の種類としては、次第に世界のニッケル硫化鉱の生産量が減少していることと、中国を筆頭とした新興国による旺盛な消費を受けて、同鉱石を精錬して得られるニッケルマットを市場から有利な条件で入手しにくくなっており、熱帯および亜熱帯に豊富に賦存するニッケル酸化鉱を湿式精錬して得られる MS を湿式精錬の主要原料とすることが望まれる状況となっている。

前記ニッケル湿式精錬法の一例として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)プロセスが知られている。本方法は高い生産性を有するニッケル精錬方法¹⁾であるが、その根幹となる塩素浸出工程における MS の浸出速度は既報²⁾の通り、マットと MS の組織構造差と反応ポテンシャルの差により、ニッケルマットの40%と著しく小さいということが判明しており、このような反応性の低い MS を高速に塩素浸出処理する新しい技術の展開とその確立が求められている。

本報告はニッケル硫化物のうち MS を原料とした場合の塩

素浸出反応機構について解析したものである。具体的には MS の塩素浸出において、反応水溶液中における塩素ガスによる酸化還元対 Cl_2/Cl^- の酸化反応を塩化銅の酸化還元対 Cu^{2+}/Cu^+ を間接的な Cl 供給媒体とする場合(MCLE 工程で採用、操業中)と、より有利に浸出できる可能性のある塩化鉄の酸化還元対 Fe^{3+}/Fe^{2+} を間接的な Cl 供給媒体とする場合について比較し、塩化鉄による塩素浸出の可能性とそのメカニズムについて研究した。

なお、本報告ではこの酸化還元対(Cl_2/Cl^-)による間接的な酸化を進行させる酸化還元対 Cu^{2+}/Cu^+ の基となる塩化銅、あるいは酸化還元対 Fe^{3+}/Fe^{2+} を基となる塩化鉄を塩素浸出媒体(以下、媒体)と表現することとする。

上記、MCLE 工程で採用されている塩化銅を用いる MS 中のニッケルの塩素浸出反応は下記対となる酸化還元反応式(1)、(2)から構成される²⁾。

式(1)は塩化物水溶液中で1価の銅イオンが塩素にて酸化される形で水溶液中に塩素を吸収する酸化還元反応、式(2)は式(1)で生じる酸化された2価銅イオンが硫化ニッケル中の硫化物イオンを元素硫黄まで酸化させると同時に、ニッケルを塩化ニッケルとして浸出、反応に寄与した2価銅イオンは還元される反応である。これら2式が対となり、銅イオンの酸化還元対が塩素の酸化還元対の媒体として機能する。この反応において塩素は直接ニッケルの浸出に寄与せず、銅イオンが媒体として働く水溶液中で塩素ガスは強い酸化作用を

持つが、媒体を介することで緩和される。この緩和効果より、ニッケルの浸出を促進させながら、硫化物イオンの酸化を元素硫黄までに留めることが可能となる。このように、媒体の利用により間接的に硫化物イオンの酸化を進行させ元素硫黄までに酸化を抑制することは工業的に大変重要である。これは電解採取によるニッケルカソードの生産を行う MCLE プロセスにおいて、硫化物精錬より副産物として元素硫黄の回収を可能とし、同時に浸出工程の後段にある塩化ニッケルからのニッケル電解採取工程において硫酸イオンの増加による導電率の悪化³⁾を抑制し、電解電圧を低く維持をすることができるからである。

一方、ニッケル浸出反応が進行して浸出残渣中の元素硫黄の比率が上昇してくると、上記反応以外に式(3)の元素硫黄が硫酸イオンまで酸化される反応も進む。

生成した硫酸は系内液を中和処理することにより定期的に系外へ払い出すことが必要となるため、コストを上昇させることになり好ましくない。このため、上記のような硫黄の酸化抑制は非常に重要な技術要素である。本報告では MS 中の硫黄分(硫化物イオン)が反応によって生成される元素硫黄を経て硫酸イオンまで酸化される比率を塩素浸出反応における硫黄酸化率(以下、硫黄酸化率)と定義した。

塩化銅同様に、塩化鉄も式(4)、式(5)の対の反応を介して塩素浸出反応の媒体となると考えられる。

式(5)に寄与する酸化還元対 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化還元電位は式(2)に寄与する酸化還元対 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ よりも 0.62 V 高いため⁴⁾、塩化鉄を媒体として用いると塩化銅よりも反応速度が上昇して、反応の効率が高められる可能性がある。そのため、塩化鉄を媒体として用いた際の MS からのニッケルの塩素浸出挙動を解明することは、同法を用いた塩素浸出処理の工業適用可能性判断において重要であると考え、本研究にて取り組んだ。なお、酸性領域にて形成されうる酸化還元対としては $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ もあるが、これは酸化還元電位が塩素の酸化還元対電位よりも高く、媒体として機能しないため対象から除外した。

また、この反応でもニッケルの浸出反応が進み、浸出残渣中の元素硫黄比率が上昇してくると式(6)の元素硫黄を酸化させる反応も進行するため、硫黄酸化の抑制についての知見を得る意義は高い。

本研究では両媒体による MS の塩素浸出反応の差を明らかにすることを目的とする。なお、塩化鉄を媒体として用いる塩素浸出方法はフランスの Eramet 社にて操業中であるが、対象原料はニッケルマットとフェロニッケル⁵⁾であり、MS への適用可否、詳細な浸出条件については公開されていない。

2. 試料と試験方法

2.1 試料

塩素浸出試験に用いた 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⁶⁾である。

Table 1 に試験に用いた化合物組成を示す。この組成は ICP による各元素の化学分析値と XRD 分析結果から、化学等量計算を行って求めたものである。XRD 分析により認められた硫化物は硫化ニッケルとしては NiS と Ni_3S_4 であった。残りの硫化物は硫化コバルト(CoS)と硫化鉄(FeS)であった。MS は粉碎し、D50 粒径が $50\ \mu\text{m}$ となるように篩により粒度調整して用いた。

塩素浸出媒体には和光純薬工業株式会社製の塩化鉄(Ⅲ)六水和物(試薬 1 級、含量: 99%)、塩化銅(Ⅱ)二水和物(試薬特級、含量: 99%)を用いた。

2.2 塩素浸出反応とその評価法

本研究の目的は塩素浸出媒体による MS からのニッケル浸出機構確認である。

2.2.1 酸化剤の反応速度試験

最初に酸化剤である塩化銅(Ⅱ)および塩化鉄(Ⅲ)と MS を反応させ、式(2)、および式(5)に相当するそれぞれの酸化剤によるニッケル浸出速度を求めた。この速度は MS を塩化銅(Ⅱ)または塩化鉄(Ⅲ)水溶液に混合攪拌し、反応をさせることで評価した。反応容器としては 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。塩化銅(Ⅱ)と塩化鉄(Ⅲ)はそれぞれ純水に溶解し水溶液として利用した。MS と塩化鉄(Ⅲ)、および塩化銅(Ⅱ)水溶液の混合比率は、それぞれ MS 中のニッケル量に対して、酸化剤不足とならないことを前提とし、塩化鉄(Ⅲ)、および塩化銅(Ⅱ)の量は MS 試料中のニッケル量に対して mol 比で 100 倍とした。水溶液の中の塩化物イオン濃度は塩酸にて $2.0\ \text{kmol}/\text{m}^3$ となるように調製した。反応温度は 100°C 、反応時間は 7.2 ks(2 h)とした。

2.2.2 塩素浸出試験

次に、酸化還元電位(以下、ORP)制御にて塩素ガスを特定の ORP まで吹き込む塩素浸出反応における MS からのニッケル浸出速度を求めた。MS を塩素浸出反応の媒体である塩化鉄(Ⅲ)または塩化銅(Ⅱ)を含む塩化ニッケル水溶液中に攪拌により分散させ、そのスラリーを塩素ガスにて特定の制御 ORP に維持した。なお、本報告では ORP の単位は銀/塩化銀を基準とする電位とし、以降、vs Ag/AgCl を省略して電位を表記する。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。

反応始液は濃度 $1.1\ \text{kmol}/\text{m}^3$ となるように調製した塩化ニッケル(Ⅱ)水溶液中へ塩化銅(Ⅱ)および塩化鉄(Ⅲ)を混合、溶解し、塩素浸出媒体の濃度が $0.7\ \text{kmol}/\text{m}^3$ 、pH は 1.0 となるように調整した。上記調製した塩化ニッケル(Ⅱ)水溶液の中に MS を $100\ \text{kg}/\text{m}^3$ の濃度でスラリー化、制御 ORP を 530–700 mV の範囲に設定し、塩素吹込み速度 $4.2 \times 10^{-5}\ \text{mol}/\text{s}$ にて反応を進めた。

Table 1 Compound compositions of MS.

(mol%)			
NiS	Ni ₃ S ₄	CoS	FeS
81.6	7.3	7.8	1.3

反応温度は100℃、反応時間は最大 28.8 ks(8 h)とした。

2.2.3 分析評価

反応開始以降、一定時間経過毎に浸出スラリーの一部を採取し、ADVANTEC 社製 No. 5C 定量ろ紙にてろ過した。固形分は希塩酸を用いて十分に洗浄、乾燥後、ニッケル、コバルトを定量分析し、MS からのニッケル、コバルト浸出率を求めた。また水溶液中の硫酸イオン濃度の分析により、MS 浸出残渣中の硫酸化率を測定した。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。

3. 結果と考察

3.1 浸出反応

3.1.1 酸化剤の反応速度

塩化鉄(Ⅲ)および塩化銅(Ⅱ)と MS との反応試験結果を

Fig. 1 Schematic diagram of a chlorine leaching reactor.

Fig. 2 Reactivity comparison of leaching reagents in MS chlorine leaching tests. (a) Extraction curves and (b) $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ vs time plots.

Fig. 3 Chlorine gas consumption curves in MS chlorine leaching tests under controlling ORP at (a) 530 mV and (b) 560 mV (vs Ag/AgCl)

Fig. 2(a)に示す。Fig. 2(a)よりニッケル浸出率プロファイルは塩化鉄(Ⅲ)と塩化銅(Ⅱ)との酸化還元電位の差から期待された通り僅かに塩化鉄(Ⅱ)の方が上回るという浸出挙動を示した。

Fig. 2(b)には式(7)に示される Jander の式、時間に対する $(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$ の関係を示した。これは既報²⁾のとおり塩化銅(Ⅱ)を用いた時の MS の塩素浸出反応が生成層内拡散律速であったことによる。

$$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2 = K \cdot t \quad (7)$$

ただし、 α : ニッケル浸出率、 K : 反応速度定数(s^{-1})、 t : 時間(s)

Fig. 2(b)における Jander の式との相関係数はいずれも高く、塩化鉄(Ⅲ)も塩化銅(Ⅱ)と同様に反応は生成層内拡散律速と判断できる。反応速度定数(K)を表すプロットの傾きは塩化鉄(Ⅲ)が $0.0034 s^{-1}$ 、塩化銅(Ⅱ)が $0.0028 s^{-1}$ であった。

これらの結果より、MS の塩素浸出において塩化鉄と塩化銅との比較において塩化鉄のニッケル浸出速度が若干、大きくなる可能性が考えられる。なお、これら酸化剤媒体自体と MS の反応速度を酸化剤の反応速度とした。

3.1.2 塩素浸出試験

次に、これら塩素浸出媒体を塩化銅および塩化鉄とした場合の MS の塩素浸出試験結果を Fig. 3(a), Fig. 3(b)に時間に対する塩素消費量の関係として示す。Fig. 3(a), Fig. 3(b)の塩素浸出反応の制御 ORP はそれぞれ 530 mV および 560 mV とした。これらの制御 ORP を選択した理由は塩化銅を媒体とした塩素浸出において、硫化ニッケル中の硫化物イオンを元素硫黄まで酸化させ、元素硫黄から硫酸までの酸化を抑制できる反応条件⁷⁾であることが判明しているからである。

いずれの制御 ORP においても、媒体として塩化鉄を用いた方が、塩化銅を用いた場合に比べ、式(1)、式(4)で示され

るように塩素ガス消費量が小さい。これは同一の制御 ORP 下では、塩化鉄を用いたニッケルの塩素浸出速度の方が低いことを示している。Table 2 に反応 14.4 ks (4 h) 後の MS からのニッケル、コバルト浸出率と MS 中の硫黄酸化率を示す。制御 ORP 530 mV でのニッケルおよびコバルトの浸出率結果は塩化鉄利用の場合、それぞれ 44.8%、45.7%、塩化銅利用の場合の 90.1%、89.5% との比較で約 50% 程度の浸出率となった。ニッケルとコバルトの浸出率は各条件において、ほぼ同等であったが、これはイオン化傾向が近い⁴⁾ためである。また、硫黄酸化率は塩化鉄では ORP 530 mV のとき 0.8%、ORP 560 mV のとき 4.2% に対し塩化銅では 5.8%、8.4% であり、塩化鉄の方が小さい値となった。

このように媒体を塩化鉄として、塩素ガスの ORP 制御にて塩素浸出をさせた場合に塩化銅と比べて塩素ガス消費速度、ニッケルおよびコバルト浸出率の低下が見られ、塩素浸出反応速度が低下した。Fig. 2 に示した塩化鉄(Ⅲ)、塩化銅(Ⅱ)の酸化剤の反応速度比較において塩化鉄(Ⅲ)の方がより高速であったことから、塩素浸出反応においては硫化ニッケルと媒体との反応機構に違いがあると考えられる。そこで、このニッケル浸出反応機構の差について検証を実施した。

3.2 ニッケル浸出反応機構

3.2.1 酸化剤となるイオン種の不足

媒体で MS からのニッケル浸出反応速度に差が生じる原因として、媒体であるイオン種の量の不足の可能性につき検討した。この検討の前に塩素浸出媒体となる塩化鉄および塩化銅の錯安定度定数⁸⁻¹¹⁾を参照し、Fe-Cl-H₂O 系および Cu-Cl-H₂O 系の電位-pCl 図をそれぞれ Fig. 4(a)、Fig. 4(b) として作成した。両図の横軸の pCl は塩化物イオンの活量 a_{Cl^-} の負

の常用対数 ($-\log a_{Cl^-}$) とした。Cu および Fe イオン種の活量は 0.5 として計算した。今回、塩素浸出試験を実施した反応条件は制御 ORP が 530-560 mV、pCl は塩素浸出試験条件では塩素イオン濃度が 5-6 kmol/m³ となるため、-0.7 近傍であり、Fig. 4(a)、(b) 中の斜線部分に相当する。この図より塩素浸出反応中は、それぞれ $[FeCl_2^+]$ 、 $[CuCl_2]$ の 2 価銅錯体、3 価鉄錯体が媒体として優位に存在していると考えられる。媒体として塩化鉄利用の観点から Fig. 4(a) と Fig. 4(b) を比較すると、塩化鉄の場合、本塩素浸出反応の制御 ORP 領域は 2 価、3 価形態の境界線近傍にあり、実際の状態と平衡値とのズレにより仮説の酸化剤となるイオン種の量が不足した可能性を否定できないことがわかる。

そこで、この図を参考に酸化剤となるイオン種である $[FeCl_2^+]$ の量を増加させた試験を行った。試験は 2.2.2 と同じやり方で塩化鉄を媒体とする反応の制御 ORP を 700 mV まで約 50 mV 刻みで上昇させた。Fig. 5 に浸出の塩素ガス消費量プロファイルを示す。この図には本試験共通の塩素吹込み速度および 560 mV、600 mV の制御 ORP が安定してから塩素吹込み速度の傾きを浸出反応速度の指標として併記した。同ガス消費量の相対比率を Table 3 に、浸出結果を Table 4 に示す。

制御 ORP を上昇させたことにより、600、650 および 700 mV の塩素消費量は塩化銅を媒体とした 560 mV 条件を基準として 65%、97%、110% と増加したが、ニッケル浸出率はそれぞれ、51.0%、54.7%、63.8% と微増にとどまり、塩化銅の

Fig. 5 Chlorine gas consumption curves of MS chlorine leaching using iron chloride at various ORP.

Table 2 Elements extraction ratio of MS chlorine leaching in the case of medium difference. (4 h)

Chlorine-leaching reaction	ORP	Leaching ratio (mol%)		
		Ni	Co	S*
NiS / Di-chloro Copper (Ⅱ)	530 mV	90.1	89.5	5.8
NiS / Tri-chloro Iron (Ⅲ)		44.8	45.7	0.8
NiS / Di-chloro Copper (Ⅱ)	560 mV	97.5	89.2	8.4
NiS / Tri-chloro Iron (Ⅲ)		47.3	48.0	4.2

*SO₄²⁻ (produced by MS oxidation) / total S in MS

Fig. 4 Eh-pCl diagram of the (a) Fe(Ⅱ)-Fe(Ⅲ)-Cl-H₂O system and (b) Cu(Ⅰ)-Cu(Ⅱ)-Cl-H₂O system at 297 K. (All soluble Cu and Fe species are assumed to have activity of 0.5)

場合の97.5%を下回った。このように塩素ガス消費量とニッケル浸出率が乖離していることから、制御 ORP の上昇により増加した塩素ガスが消費される内訳を成分毎の浸出率と塩素ガス消費量から求め、Fig. 6 に塩化銅と比較として示す。ここで塩素ガス消費の内訳は、ニッケル、コバルト、鉄の浸出量と元素硫黄の酸化量から算出した。塩素消費量の過剰分は吸収されずに塩素ガスとして系外にロスするとした。なお、過剰分を塩素ガスのロスとした理由は本塩素浸出試験の pH = 1 近傍の酸性かつ、1000 mV までの ORP 領域では次亜塩素酸等のより酸化力のある過酸化物は液中に形成されない⁴⁾という知見を考慮したためである。

この図より塩化鉄を媒体とした場合、制御 ORP が 600 mV までの範囲においては塩素のロスなく式(4)から式(6)の反応が進み、酸化剤となるイオン種である $[\text{FeCl}_2^+]$ の量の増加による反応の促進効果が確認できる。その反応速度は Fig. 5 の塩素ガス吹込み速度の傾きで示されるが、塩化銅媒体の 560 mV 条件では反応終盤まで塩素ガス吹込み速度である $4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ に対応した速度であることに對し、塩化鉄媒体の

560 mV および 600 mV 時では、それぞれ制御 ORP 到達後塩素ガス吹込み速度 $0.8 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$, $0.9 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ に対応した速度となっており 1/4 程度まで低下している。すなわち、反応に寄与している酸化剤量が不足していることになる。この結果は塩素ガスの供給を伴わない塩化鉄(III)、塩化銅(II)の酸化剤の反応速度が塩化鉄(III)の方が僅かに高速であったこととも矛盾しない。

一方、制御 ORP の上昇に伴い、前出の式(6)反応によって硫黄酸化率が増加するとともに、650 mV 以上で塩素ガスとして系外へロスしている。Fig. 7 に塩化鉄媒体を用いたときの 560 mV および 700 mV 反応の浸出残渣の SEM 像を示す。浸出速度が低下する 700 mV 反応の残渣表面は最表面に大きな隙間なく板のように平らに連なり緻密な元素硫黄表面を有しているのに対して、560 mV では最表面に表面積の大きな微細構造を有する隙間を有していることが分かる。すなわち、式(4)から式(6)の反応以外に、式(8)、(9)に示す塩素ガスが直接 MS または硫黄と残渣表面で反応が進むことにより表面層が物質拡散を抑制する形態に変化し、反応を抑制していると言える。

この結果から考察すると、650 mV 以上の反応では①まず塩素ガスが媒体を酸化、②過剰分の塩素ガスが MS または生成された元素硫黄表面で媒体を介さず直接反応、③浸出残渣

Table 3 Chlorine gas consumption in MS chlorine leaching. (4 h)

Chlorine-leaching reaction	ORP	Cl ₂ gas consumption ratio*
NiS / Di-chloro Copper (II)	560 mV	100%
	560 mV	51%
NiS / Tri-chloro Iron (III)	600 mV	65%
	650 mV	97%
	700 mV	110%

*ratio vs Cu medium at 560 mV as 100%

Table 4 Elements extraction ratio of MS chlorine leaching in the case of ORP difference. (4 h)

Chlorine-leaching reaction	ORP	Leaching ratio (mol%)		
		Ni	Co	S *
NiS / Di-chloro Copper (II)	560 mV	97.5	89.2	8.4
	560 mV	47.3	48.0	4.2
NiS / Tri-chloro Iron (III)	600 mV	51.0	53.0	4.5
	650 mV	54.7	61.7	6.8
	700 mV	63.8	66.6	8.5

*SO₄²⁻(produced by MS oxidation) / total S in MS

Fig. 6 Breakdown of Chlorine gas consumption in MS chlorine leaching using iron and copper chloride at various ORP.

Fig. 7 SEM images of the surface of leach residues with the use of FeCl₃. ORP; (a) 560 mV, (b) 700 mV.

表面に物質拡散を抑制する層を形成し、ニッケルの浸出反応を抑制という機構が働き、ほとんどが媒体を介する生成層内拡散による塩化銅の場合と異なる反応が生じていると考えられる。

これらの結果から MS の塩素浸出工程の効率向上を目的とした塩化鉄媒体の塩化銅媒体への代替は以下の点で困難と判断される。

①塩化鉄(Ⅲ)と塩化銅(Ⅱ)の酸化剤のニッケル浸出速度は酸化還元対の酸化還元電位が高い塩化鉄(Ⅲ)の方が高速であるが、塩化銅を媒体とする塩素浸出において、効果的な 600 mV の反応 ORP 条件では、塩化鉄の酸化剤イオン種である $[\text{FeCl}_2^+]$ が塩化銅の酸化剤イオン種 $[\text{CuCl}_2]$ との比較で不足するため、塩化銅媒体と同等の反応速度は得られない。

②制御 ORP 650 mV 以上では反応機構が変化し、反応の一部が媒体を経由せずに MS または元素硫黄と塩素ガスとの直接反応となるため、ニッケル浸出反応速度が上昇しない。

4. 結 言

MS の塩素浸出において同じ硫化物のであるニッケルマットと比して劣る化学反応性を向上させる手段として、塩素浸出の塩素浸出媒体として従来の塩化銅の代わりに塩化鉄を利用する方法を比較検証した。その結果、MS の塩素浸出に対する塩化鉄利用の見地から以下の結論を得た。

(1) MS の塩素浸出における酸化剤である塩化鉄(Ⅲ)のニッケル選択浸出機構は塩化銅(Ⅱ)同様、Jander の式との相関性が高く、生成層内拡散律速と判断できる。

(2) 塩化銅を媒体とする塩素浸出において、高いニッケル浸出率を得られ、かつ硫黄酸化率を抑制できる 530–560 mV の制御 ORP 範囲では塩化銅媒体の場合の 50% 程度のニッケル浸出速度しか得られないことを確認した。

(3) ニッケル浸出速度が低い原因の一つは反応制御 ORP が低いことによる、生成酸化剤 $[\text{FeCl}_2^+]$ 量の不足であると考

えられる。

(4) 制御 ORP の上昇により酸化剤量を増やせるが、650 mV 以上まで上昇させると反応機構が変化し、塩化鉄媒体を経由しない塩素ガスと MS および元素硫黄との直接反応が促進される。この反応により浸出残渣表面に物質拡散を抑制する層が形成され、ニッケル浸出が抑制されると考えられる。このため生成層内拡散により反応が進む塩化銅媒体への代替は困難である。

最後に本研究を報告するに当たってご助言を頂いた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) S. Makino, N. Kemori, N. Matsumoto and S. Matsumoto: Proc. The NICKRL-COBALT 97 International Symposium, (27th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, Sudbury, Ontario, 1997) vol. 1, pp. 123–135.
- 2) H. Kobayashi, H. Shoji, S. Asano and M. Imamura: J. Japan Inst. Metals **80**(2016) 713–718.
- 3) M. Imamura: The study of Hydrometallurgical process of nickel matte, Doctor TOHOKU UNIVERSITY, 1997, ph. D. in metal engineering.
- 4) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, (Pergamon Press, London, 1966).
- 5) L. Gordon and J. M. Demarthe: Hydrometallurgical treatment process for extracting constituent metal values from ferro-nickel. U. S. Patent 4,016,054. 1977–04–05.
- 6) N. Tsuchida, Y. Ozaki, O. Nakai and H. Kobayashi: Proc. International Laterite Nickel Symposium, (TMS Annual Meeting, Charlotte, NC, 2004) pp. 151–160.
- 7) H. Kobayashi and M. Imamura: Proc. Hydrometallurgy of Nickel and Cobalt 2009 International Symposium, (39th Annual Hydrometallurgical Meeting of CIM, Sudbury, Ontario, 2009) pp. 27–37.
- 8) Y. Meng and A. J. Bard: Anal. Chem. **87**(2015) 3498–3504.
- 9) H. K. Lin, X. J. Wu and P. J. Rao: JOM **43**(1991) 60–65.
- 10) R. Winand: Hydrometallurgy, **27**(1991) 285–316.
- 11) L. G. Sillen and A. E. Martell: *Stability Constants of metal ion complexes*, (Chemical Society, London, 1964).