黄銅鉱の高圧酸化浸出における 鉄と硫黄の挙動*

平 郡 伸 一¹ 浅 野 聡² 井 手 上 敦³

Behavior of Iron and Sulfur in the Pressure Leaching of Chalcopyrite

by Shinichi HEGURI^{a*}, Satoshi ASANO^a and Atsushi IDEGAMI^a

a. SUMITOMO METAL MINING CO., LTD., 17-5, ISOURA-CHO, NIIHAMA, EHIME, 792-0002, JAPAN
(Corresponding author, FAX: 0897-37-7173, E-mail: Shinichi_Heguri@ni.smm.co.jp)

Due to the continual depletion of resources and higher impurity levels found in copper concentrates worldwide, hydrometallurgical processes are being developed worldwide as a more suitable smelting process for high impurity concentrates.

There are many cases in recent years where ‘medium temperature’ leaching process is preferred because of the costs associated with the use of neutralizing reagents for the processing of the sulfuric acid by-product.

By studying the properties of sulfur and iron during ‘medium temperature’ leaching, it was observed that Fe (III) was effective for improving copper leaching by acting as an oxidation catalyst. Sulfur contained in chalcopyrite was melted and depressed the leaching reaction by covering remaining chalcopyrite. This effect was reduced with the formation of jarosite by the incorporation of sulfur and iron. During the initial stages of the reaction, sulfuric acid consumption preceded sulfuric acid formation as a by-product, since in the catalyst effects of Fe (III) promote leaching reaction of acid formation.

KEY WORDS: Chalcopyrite, Pressure Leaching, Sulfur, Sulfuric Acid, Oxidation, Jarosite

1. 結 言

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法では、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硫酸系のプロセスが主流であり、代表的なプロセスを Table 1 に示す²⁻⁴⁾。硫酸系プロセスにおける浸出方法は、低温浸出 (<100℃)、中温浸出 (140～180℃)、高温浸出 (>200℃) 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 Fe₂O₃ 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、高収率であるが、副生する硫酸の処理のため、中和剤費用を要し、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、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 (CuFeS₂)) 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。この高粘度の溶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、硫黄の影響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、本研究では以下について検討した。

*2014年11月21日受付 2015年5月12日受理

1. 正会員 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所 主任研究員

2. 正会員 博士 (工学) 住友金属鉱山株式会社 新居浜研究所 統括研究員

3. 正会員 住友金属鉱山株式会社 執行役員 技術本部副本部長

[著者連絡先] FAX: 0897-37-7173

E-mail: Shinichi_Heguri@ni.smm.co.jp

キーワード: 黄銅鉱, 加圧浸出, 硫黄, 硫酸, Jarosite

Table 1 Hydrometallurgical process of copper by using sulfuric acid.

Process	(Bagdad)	(Sepon)	PLATSOL	(Morenci)	CESL	AAC/UBC	Albion	BIOCOP	GALVA-NOX
	High temperature			Middle temperature			Low temperature		
Company・University	Freeport	LXML	UBC	Freeport	Teck Cominco	AAC/UBC	XSTRATA	BHP Billiton	UBC
E-Cu (kt/y)	16	60-63	25 (conc)	66	10	Unknown	Unknown	Unknown	45
Extraction (%)	98	Unknown	99	F/S 97.5	90	95	97	Max.90	94.6
Retention time (h)	1-1.2	1	2	1.5	0.75-1	2	30	Unknown	4-12
Operation start※	2003	2005	F/S 2006	2007	2007	-	-	-	-

※ Commercial plant (including demo plant)

(1) 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の効果が期待される(式(3)～(5))⁵⁾。そこで、3価の鉄イオン濃度が銅の浸出率に及ぼす影響を調査した。

(2) 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 ($(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$)を生成し、さらに温度が上昇するとHematite (Fe_2O_3)を生成するとされている⁶⁻⁷⁾。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。

(3) 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. 実験方法

2・1 3価の鉄イオンによる反応触媒効果の調査

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+} 濃度と硫酸濃度を变化させたとき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に示す。銅精鉱は、前処理として、湿式ピーズミル(浅田鉄工株式会社製 NM-G5M)を用いて900秒粉碎した。粉碎物の累積90%の粒子径(D90)は19 μm 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(日本製紙株式会社製)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 $\times 10^{-3}\text{kg}$ 添加したのちに純水を加え、混合物の液量を1 $\times 10^{-3}\text{m}^3$ に調整した。前記混合物を内筒缶(Ti製)に装入し、この内筒缶をFig. 1に示す全容積3 $\times 10^{-3}\text{m}^3$ のオートクレーブ内に設置した。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 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、圧力容器の内圧が1.3MPaとなるように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、

Table 2 Content of copper concentrates. (Metal : dry-wt%)

Cu	Fe	S	Zn	Sb	As
18.8	25.1	27.0	0.81	0.03	0.31

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

内圧が1.3MPaに保持されるように酸素ガスを断続的に供給しながら、1 $\sim$ 7時間維持した。反応終了後、オートクレーブを空冷し、反応後の混合物を回収した。混合物は浸出液と浸出残渣とに固液分離し、それぞれ前処理後、ICP発光分光分析装置を用いて銅、鉄、硫黄の分析を行ない、浸出液と浸出残渣中の元素質量の比から浸出率を算出した。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。

2・2 鉄の沈殿物の形態調査

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、2・1と同様の条件でオートクレーブ内に酸素を供給し、温度を105, 120, 140, 160 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、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線回折装置により形態分析に供した。

2・3 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(丸本ストラス社製シトプレス-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。

Fig. 2 Extraction of copper and free acid concentration in leaching solution in various initial Fe^{3+} concentrations. (165°C, 5h)

Table 3 Copper extraction for oxidation leaching in each acid condition. (Initial Fe^{3+} : 0 kg/m³, 165°C, 5h)

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

2・4 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⁸⁾、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・5 硫酸濃度の経時変化の調査

浸出温度と時間を変化させたときの硫酸濃度の変化について調査した。

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(日本製紙株式会社製)をそれぞれ0.2kg、 $30 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 、 $191 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 、 $0.5 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 添加したのちに純水を加え、混合物の液量を $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ に調整した。2・1と同様に酸素を供給してオートクレーブ内の圧力を1.3MPa(200°Cの試験では2.85MPa)に制御し、温度165, 180, 200°Cにて1~7時間維持した。反応後の混合物は固液分離し、浸出液中の硫酸濃度を自動滴定装置を用いて測定した。

3. 結果および考察

3・1 Fe^{3+} 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+} 濃度と銅浸出率との関係を調査した結果を Fig. 2 に示す。反応前の水溶液中の Fe^{3+} 濃度が低い場合、銅浸出率が低く、 Fe^{3+} 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+} 濃度: 約 30 kg/m³ 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+} 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が得られないか確認した。その結果を Fig. 3 に示す。初期 Fe^{3+} 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 $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 反応により電子の授受を促進させる反応触媒としての効果を示し、銅の浸出速度を向上させると考えられる。

Fig. 3 Effect of leaching time on the extraction of copper. (Initial Fe^{3+} : 2 kg/m³, 165°C)

Fig. 4 Optical microscope observation of the residue. (Cp:Chalcopyrite)

一方、Fig. 2 において反応後の水溶液中の硫酸濃度と初期 Fe^{3+} 濃度の関係より、初期 Fe^{3+} 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+} は銅浸出の反応を促進させる作用と、硫酸の副生を抑制する作用と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、3・2にて考察する。

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において、銅精鉱を浸出し、銅浸出率が77.6%の反応後混合物を得た。このときの銅および鉄の浸出率を Table 3 に示す。この混合物を光学顕微鏡を用いて観察した結果を Fig. 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。

次に、中温浸出時における反応後混合物中の鉄の沈殿物の形態を調査した。その結果を Fig. 5 および Table 4 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、150°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わかった。

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ときの影響を Fig. 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硫酸濃度には相関が見られ、反応前の

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

Table 4 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)

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 の沈殿と鉄の溶出とが均衡していることがわかった。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。

次に, jarosite の生成量による影響について, jarosite を構成する成分である反応後混合物中の SO₄ 濃度と銅浸出率の関係を Fig. 7 に示す。混合物中の SO₄ 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 Fe³⁺ 濃度が同じであっても, jarosite の生成量により銅の浸出反応が促進されることがわかった。

これまでの試験結果から, 反応前の水溶液の中に Fe³⁺ 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⁺ 濃度および硫酸濃度を適正化することにより, 反応式 (6) および (7) にて生成する鉄沈殿物 (jarosite) により溶融硫黄を包含させ, 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。

Fig.6 Relationship between initial sulfuric acid concentrations and ΔFe (Final-Initial). (165°C, 5h) Fig.7 Relationship between SO₄ concentrations and copper extraction. (Initial H₂SO₄: 15, 30, 60 kg/m³, Fe³⁺: 35 kg/m³, 165°C, 5h)

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

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

反応前の水溶液中の Fe^{3+} 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. 8 に示す。わずかに chalcopyrite (CuFeS_2) が硫黄に附着しているものの、Fig. 4 のように 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. 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。

以上の結果から、鉄の反応機構モデルについて、Fig. 9 に示すような推定を行なった。

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+} が十分に存在する場合は、鉄イオンが銅の浸出反応に対し酸化触媒的な効果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単体硫黄の表面を早期に被覆することにより単体硫黄が未反応精鉱を包含するのを抑制する効果を発揮し、高い銅の浸出率が達成できると考えられる。

3・3 硫酸の副生に及ぼす温度と時間の影響

Fig. 10 に反応温度と銅精鉱中の硫黄の酸化率 (銅精鉱から溶出し、溶液中の SO_4^{2-} となった割合。溶液中の SO_4 質量の増加量から算出した。) の関係を示す。170°C 付近から急激に硫黄の酸化反応が促進されることがわかる。浸出温度を 165, 180, 200°C としたときの反応時間による硫酸の副生量を Fig. 11 に示す。これより、反応初期では、硫酸消費反応 (式 (6)) が硫酸生成反応 (式 (7)) 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

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

Fig.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)

Fig.12 Extraction of copper and free acid concentration in the leaching solution in the condition at 165°C and initial Fe^{3+} 43 kg/m^3 .

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、積極的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°C 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 2 ~ 3 時間以内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。

3・4 反応条件の最適化

前述の知見を反映させ、中温 (165°C) 浸出を行なった際の銅浸出率、硫酸濃度および鉄濃度変化を Fig. 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+} 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最適化することにより、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いと考えられる。

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効果を示すと同時に生成したjarosite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考えられる。
- (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から、上記鉄イオン

の効果を利用し、短時間で銅浸出反応を進行させることにより副生硫酸を低減できることがわかった。

- (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。

References

- 1) K. Mayhew, P. Parhar, H. Salomon-de-Friedberg : Proc.Copper 2010, (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) M. Lahtinen, K. Svens, L. Lehtinen : Proc. the third international symposium on Iron Control in hydrometallurgy, 2006, pp.98-100.
- 7) 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), 253-263.
- 8) E.TODA, T.Iwakiri : JP5182209 (2013).