

## 環境調和型湿式銅製錬をめざした塩化物溶液からのCuの溶媒抽出

|          |  |
|----------|--|
| 著者       | 芝田 隼次, 松本 茂野, 間宮 聡, 河原 孝宏, 山本 秀樹   |
| 雑誌名      | 資源と素材 : 資源・素材学会誌   |
| 巻        | 115  |
| 号        | 11   |
| ページ      | 837-840  |
| 発行年      | 1999   |
| 権利       | 資源・素材学会 (<br><a href="http://www.jstage.jst.go.jp/browse/shigentosoza/_vols/-char/ja">http://www.jstage.jst.go.jp/browse/shigentosoza/_vols/-char/ja</a> ) |
| その他のタイトル | Solvent Extraction of Copper from Chloride Solution for Environmentally Friendly Copper Hydrometallurgical Process   |
| URL      | <a href="http://hdl.handle.net/10112/5586">http://hdl.handle.net/10112/5586</a>  |



## 環境調和型湿式銅製錬をめざした塩化物溶液 からの Cu の溶媒抽出\*

芝田 隼次<sup>1</sup> 松本 茂野<sup>2</sup> 間宮 聡<sup>3</sup>  
河原 孝宏<sup>3</sup> 山本 秀樹<sup>4</sup>

### Solvent Extraction of Copper from Chloride Solution for Environmentally Friendly Copper Hydrometallurgical Process

by Junji SHIBATA<sup>1</sup>, Shigeno MATSUMOTO<sup>1</sup>, Satoshi MAMIYA<sup>1</sup>,  
Takahiro KAWAHARA<sup>1</sup> and Hideki YAMAMOTO<sup>1</sup>

1. Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi, Osaka 564-8680

The present refining of copper from sulfide copper ores by pyrometallurgical process is lack for the environmental concerns, that is, generation of harmful SO<sub>2</sub> gas and high energy consumption. Considering our environmental aspect and saving the energy, we directed our attention to recover Cu by using the more advantageous L-SX-EW (Leaching-Solvent Extraction-Electrowinning) method. This hydrometallurgical L-SX-EW method can be designed as a closed system and lessen the wastes from the process. Based on the investigation we have already reported with respect to the extraction mechanism of Cu<sup>2+</sup> with EHO (2-ethylhexanal oxime), in this study the separation of Cu<sup>2+</sup> was examined from the leached solution obtained after leaching copper sulfide ores with ferric chloride solution, and the realizability of the environmentally friendly hydrometallurgical process was also investigated.

The extractant EHO is very effective to separate Cu<sup>2+</sup> from the leached solution containing Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. Cupric ions are selectively extracted in the organic phase at chloride ion concentration, 3~5 mol/dm<sup>3</sup>, while Fe<sup>3+</sup> and Zn<sup>2+</sup> are not transferred into the organic phase. The stages and phase ratio (A/O) required to attain the desired Cu<sup>2+</sup> recovery are estimated to be 2-stage countercurrent extraction with the phase ratio (A/O) of 1.5. In order to strip Cu with water from the organic phase, 6-stages countercurrent stripping with the phase ratio (O/A) of 1.8 are required. By the extraction and stripping operation, 10 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup> is purified and concentrated to 25 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup>.

**KEY WORDS** : Solvent Extraction, Copper Sulfide Ore, Ferric Chloride, Chloride Solution, 2-Ethylhexanal Oxime, Hydrometallurgy

#### 1. 緒 言

現在採業中の硫化銅鉱からの銅製錬は、高炉・転炉を用いる乾式製錬プロセスであって、鉱石中に含まれるイオウ成分が亜硫酸ガスとして発生し、これを吸収塔で硫酸または石膏として回収しなければならない。孔雀石や珪孔雀石を中心とした酸化銅鉱の製錬には浸出、溶媒抽出、電解採取の湿式製錬プロセスが約 30 年前から用いられてきた。この湿式製錬プロセスは、L-SX-EW と呼ばれている。湿式製錬法はクローズドシステムを取りやすく、廃棄物の少ない、環境調和型の製錬法であるといえる。低品位鉱石にも適用でき、常温付近の低い温度で操作されるので、エネルギー消費量も少なくてよい。

ギー消費量も少なくてよい。

近年、環境上の問題および高温による高いエネルギー消費の問題から硫化銅鉱からの銅の製錬にも、湿式製錬プロセスを採用しようとする試みが行われている。湿式製錬法では、硫化銅鉱は塩化第 2 鉄溶液で浸出されるか、塩化焙焼後に水によって浸出される。このような浸出液の浄液工程として、1つの環境調和型技術である溶媒抽出法を適用すれば、浸出液から Cu を選択的に抽出し、浸出液中に含まれる Cu 以外の金属成分から Cu を分離することができる<sup>1)~6)</sup>。

前報<sup>7)</sup>では、2-ethylhexanal oxime (EHO と略記する)を用いて、塩化物溶液からの Cu, Fe, Zn の抽出挙動を調べて、Cu の抽出機構を明らかにした。さらに、抽出反応および剥離反応の温度依存性を調べて、抽出反応は発熱反応で、剥離反応は吸熱反応であることを見出した。

この研究では、硫化銅鉱の環境調和型湿式製錬プロセスを念頭に置いて、その浄液工程の 1つとして硫化銅鉱を塩化第 2 鉄溶液で浸出した後の浸出液に溶媒抽出を適用して、Cu の分離・回収について検討した。さらに、抽出等温線および剥離等温線から

\* 1999年4月7日受付 7月27日受理

1. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

2. 工博 関西大学非常勤講師 工学部化学工学科

3. 関西大学大学院生 工学部化学工学科

4. 正会員 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・化学工学)

キーワード: 溶媒抽出, 硫化銅鉱, 塩化第 2 鉄, 塩化物溶液, 2-エチルヘキサナルオキシム, 湿式製錬

Cuの回収および分離に要する理論段数を求めて、環境調和型の湿式製錬プロセスの可能性を明らかにしようとした<sup>8)</sup>。

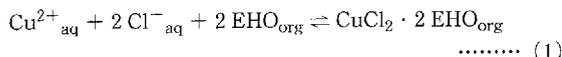
### 2. 試薬および実験方法

供試水相として 10 g/dm<sup>3</sup> の Cu<sup>2+</sup>, 40 g/dm<sup>3</sup> の Fe<sup>3+</sup>, 5 g/dm<sup>3</sup> の Zn<sup>2+</sup> を含む塩化物溶液を用いた。溶液中の塩化物イオン濃度は LiCl を用いて調整した。有機相には、ケロシンで希釈した EHO を使用した。EHO は 2-エチルヘキシルアルデヒドと硫酸ヒドロキシルアミンを出発原料として、これを NaOH の存在下で攪拌して合成した。得られた EHO の構造と物理的性質は前報<sup>7)</sup> に示したとおりである。EHO はキャピラリーカラムを持つガスクロマトグラフ (島津 GC-17 A) を用いて測定し、その純度が 99.9 % であることを確かめた。EHO は 0.5 ~ 1.5 mol/dm<sup>3</sup> の濃度の範囲で使用した。比較のために、抽出剤 Acorga CLX-50 (ICI, 現 Zeneca) を使用した。

これらの水相と有機相とを 15 cm<sup>3</sup> ずつ 50 cm<sup>3</sup> の栓付き遠心分離管にとり、縦型振とう機で 1.2 ks, 300 spm で振とうして平衡化させた。その後、遠心分離器にて 0.9 ks, 2,500 rpm で水相と有機相とを分離した。水相中の金属イオン濃度は原子吸光分光光度計にて測定した。有機相中の金属濃度は、抽出操作の前後で体積変化がなかったため、初期水相金属濃度と平衡水相金属濃度の差として物質収支により求めた。

### 3. 実験結果および考察

Fig. 1 は、1.0 mol/dm<sup>3</sup> の EHO を用いて Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup> の抽出率を塩化物濃度の関数として調べた結果を表している<sup>7)</sup>。Cu<sup>2+</sup> の抽出は広い塩化物濃度の範囲で極めて高い値を示し、特に塩化物濃度が 3 ~ 7 mol/dm<sup>3</sup> のときにはほぼ完全な抽出を与える。前報<sup>7)</sup> で述べたように、EHO による Cu<sup>2+</sup> の抽出反応は次式に示すような溶媒和反応であることがスローブアナリシスの手法によりわかっている<sup>9)</sup>。



これに比べて、Zn<sup>2+</sup> はどの塩化物濃度でもほとんど抽出されず、Fe<sup>3+</sup> は 5 mol/dm<sup>3</sup> の塩化物濃度で約 7 % の抽出を示し、これ以上の塩化物濃度では Fe<sup>3+</sup> の抽出は徐々に増加する。したがって、この抽出剤を用いると、塩化物溶液から Cu<sup>2+</sup> を選択的に抽出し、Fe<sup>3+</sup> や Zn<sup>2+</sup> から分離することが容易であることがわか

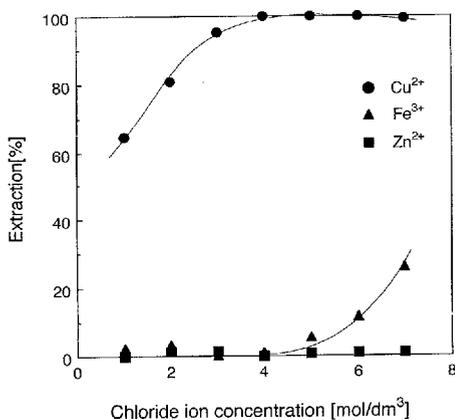


Fig. 1 Extraction of metal ions with 1.0 mol/dm<sup>3</sup> EHO as a function of chloride ion concentration (This figure was cited from our previous paper<sup>7)</sup>).  
Aq-phase: 10 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup>, 40 g/dm<sup>3</sup> Fe<sup>3+</sup>, 5.0 g/dm<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup> in LiCl solution

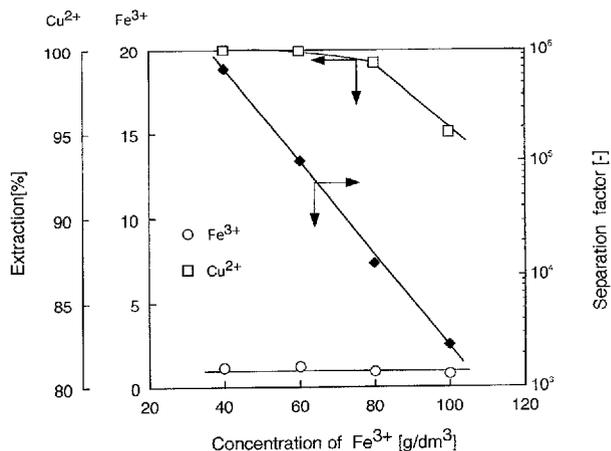


Fig. 2 Effect of ferric chloride concentration on extraction of Cu<sup>2+</sup> with 1.0 mol/dm<sup>3</sup> EHO.  
Aq-phase: 10 g/dm<sup>3</sup> Cu<sup>2+</sup>, 40~100 g/dm<sup>3</sup> Fe<sup>3+</sup>, 5.0 g/dm<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup> in 4.5 mol/dm<sup>3</sup> LiCl solution

る。浸出液中の Fe の濃度は浸出操作によって異なってくると思われるので、1.0 mol/dm<sup>3</sup> の EHO を用いて、水溶液中の Fe の濃度を 40 ~ 100 g/dm<sup>3</sup> に変化させて Cu<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の抽出を調べた。得られた結果は Fig. 2 に示されている。水溶液中の Fe 濃度が増加すると、Cu<sup>2+</sup> の抽出率はいくらか低下し、一方 Fe の抽出率はほぼ一定である。Cu<sup>2+</sup> の抽出率の低下は、溶液中の塩化物イオンの増加によるものと Fe の抽出量の増加によるものである。この結果、Cu<sup>2+</sup> の Fe に対する分離係数は Fe 濃度 40 g/dm<sup>3</sup> の場合の約 70 万と比べて、Fe 濃度 100 g/dm<sup>3</sup> の場合には約 2,500 となる。しかし、いずれの Fe 濃度であっても Cu の Fe に対する分離係数は十分に大きく、この抽出剤による Cu と Fe の分離は容易である。Fig. 3 は 3 mol/dm<sup>3</sup> の NaCl 水溶液を用いて、Cu と Fe を抽出した有機相からスクラビング操作を行って、有機相から Fe が除去されたかどうかを調べたものである。2~3 段のスクラビング操作を行うことによって、有機相から Fe を痕跡量まで除去できることがわかる。抽出剤 EHO はその抽出特性として、もともと Cu を選択的に抽出することは Fig. 1 で明らかにしたところであるが、スクラビング操作を行うことによって有機相から Fe を完全に除去することが可能である。スクラビング操作は、抽出工程での段数を増加させることと等価であると考えられるので、向流多段抽出操作で 3 段程度の段数を用いることによ

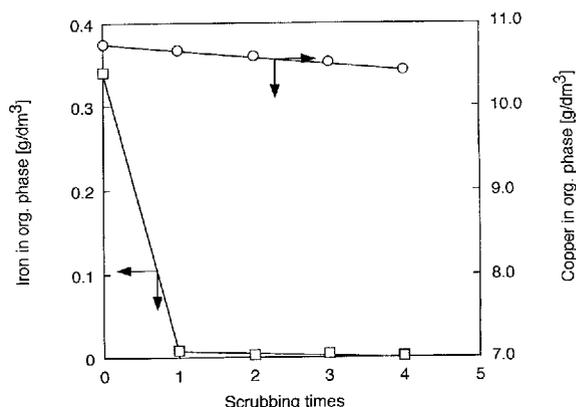
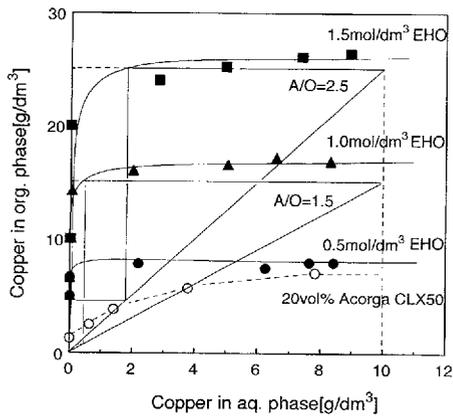


Fig. 3 Removal of Fe from organic phase by scrubbing operation with 3.0 mol/dm<sup>3</sup> NaCl solution

Fig. 4 Extraction isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  with EHO.

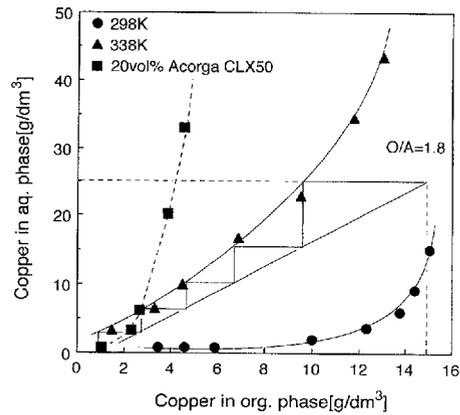
りスクラビング操作を特に設ける必要はないかもしれない。

抽出反応および剥離反応の温度依存性を明らかにするために、反応温度を 298~338 K に変えて抽出および剥離の操作を行い、得られた結果を van't Hoff の式にしたがってプロットした結果、抽出反応は  $\Delta H = -130 \text{ kJ/mol}$  の発熱反応であり、剥離反応は  $\Delta H = 43 \text{ kJ/mol}$  の吸熱反応であることがわかった。したがって、抽出操作は低い温度が好ましく、剥離操作は高い温度が適当である<sup>7)</sup>。

298~338 K の温度で Cu の抽出等温線を求めると、抽出反応は発熱反応であるので、温度が高くなると Cu の抽出は低下して、その結果抽出等温線は温度が高くなると、下方に移動する。詳しい結果は前報<sup>7)</sup>に示されている。Fig. 4 は常温で EHO 濃度を 0.5~1.5 mol/dm<sup>3</sup> に変えて、抽出等温線を描いたものである。抽出剤濃度が高くなると、抽出容量が増加するので、抽出等温線は上方に移動する。EHO は Cu を極めて抽出しやすいので、水相中の Cu 濃度の低いところでシャープに立ち上がる抽出等温線となる。このことは逆反応である剥離の反応が難しいことを示唆している。

EHO 濃度が 1.0 および 1.5 mol/dm<sup>3</sup> に着目して、入り口水相 Cu 濃度、Cu の回収率、回収有機相中の Cu 濃度および入り口有機相中の Cu 濃度を設定して、McCabe-Thiele 解析を行うと、必要な抽出段数および相比 (A/O) が決定できる。いま、入り口水相 Cu 濃度を 10 g/dm<sup>3</sup>、Cu の回収率を 98%、回収有機相中の Cu 濃度を 25 g/dm<sup>3</sup> または 15 g/dm<sup>3</sup> (それぞれ EHO 濃度 1.5 と 1.0 mol/dm<sup>3</sup> に対応) および入り口有機相中の Cu 濃度を 1 g/dm<sup>3</sup> とすると、Fig. 4 の EHO 濃度 1.5 mol/dm<sup>3</sup> に対して点 (10, 25), (0.2, 1.0) を、EHO 濃度 1.0 mol/dm<sup>3</sup> に対して点 (10, 15), (0.2, 1.0) をとることができる。この 2 点を結んだ直線は McCabe-Thiele 解析の操作線である。図から EHO 濃度 1.5 mol/dm<sup>3</sup> の場合および EHO 濃度 1.0 mol/dm<sup>3</sup> の場合には、2 段の向流抽出で Cu の目的の回収が可能となる。水相と有機相の流量比 (A/O) は、EHO 濃度 1.5 mol/dm<sup>3</sup> の場合には A/O = 2.5, EHO 濃度 1.0 mol/dm<sup>3</sup> の場合には A/O = 1.5 とする。

Cu を抽出した有機相から水で Cu を剥離するときの条件を明らかにするために、水による剥離等温線を求めた。1.0 mol/dm<sup>3</sup> の濃度の EHO を用いて、温度 298 K と 338 K の場合に求めた剥離等温線は Fig. 5 に示されている<sup>7)</sup>。温度 298 K の場合には、Cu の剥離は極めて悪く、有機相中の Cu 濃度が 10 g/dm<sup>3</sup> 以下ではほとんど剥離できなくなる。一方、338 K での剥離では剥離等温線は急な勾配を持つ直線的な形状となり、Cu の剥離は改善

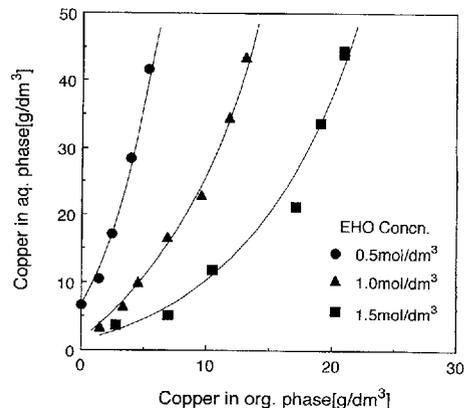
Fig. 5 Stripping isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  with water from 1.0 mol/dm<sup>3</sup> EHO at different temperatures.

(This figure was cited from our previous paper<sup>7)</sup>)

される。すでに述べたように、これは剥離反応が吸熱反応であることから生じる現象である。剥離工程にはいる有機相中の Cu 濃度を 15 g/dm<sup>3</sup>、剥離率を 94%、回収水相中の Cu 濃度を 25 g/dm<sup>3</sup>、入り口水相中の Cu 濃度を 0 g/dm<sup>3</sup> に設定すると、Fig. 5 に点 (15, 25), (1.0, 0.0) をとることができる。これらの 2 点を結ぶと、剥離の操作線が得られる。図から有機相と水相の流量比 (O/A) 1.8 で、6 段の向流剥離操作 (段効率を考慮して 1 段増とした) を行うことにより目的の条件を満足させることができる。Fig. 6 は 338 K の温度で 0.5~1.5 mol/dm<sup>3</sup> の EHO 濃度の場合に得られる剥離等温線を表したものである。高い温度での剥離のために剥離等温線は急な勾配を持つ形状を与えるが、EHO 濃度 1.5 mol/dm<sup>3</sup> のときには高い剥離率が得られないことが認められる。このことから、剥離と抽出の両工程を考慮すると、EHO 濃度 1.0 mol/dm<sup>3</sup> 程度が適切であると考えられる。

以上のように、硫化銅鉱の塩化第 2 鉄水溶液による浸出液に抽出剤 EHO による抽出・剥離操作を適用すると、例えば 10 g/dm<sup>3</sup> の Cu および多量の Fe および Zn を含む水溶液から Cu を選択的に抽出し、剥離後には 2.5 倍に濃縮された 25 g/dm<sup>3</sup> の Cu を含む水溶液を得ることが可能になる。その際に、剥離温度や抽出剤濃度は適切にコントロールされねばならない。

Cuprex プロセスは、ICI UK, Nercor Minerals USA, Tecnicas Reunidas S. A. Spain の 3 社からなるジョイントベンチャーが開発およびパイロットプラント操作を行った硫化銅鉱の湿式製錬プロセスである<sup>10)</sup>。このプロセスでは、硫化銅鉱は 95 °C の温度で塩化第 2 鉄溶液で浸出される。つぎの反応に従って浸出反応が

Fig. 6 Stripping isotherms of  $\text{Cu}^{2+}$  with water from EHO.

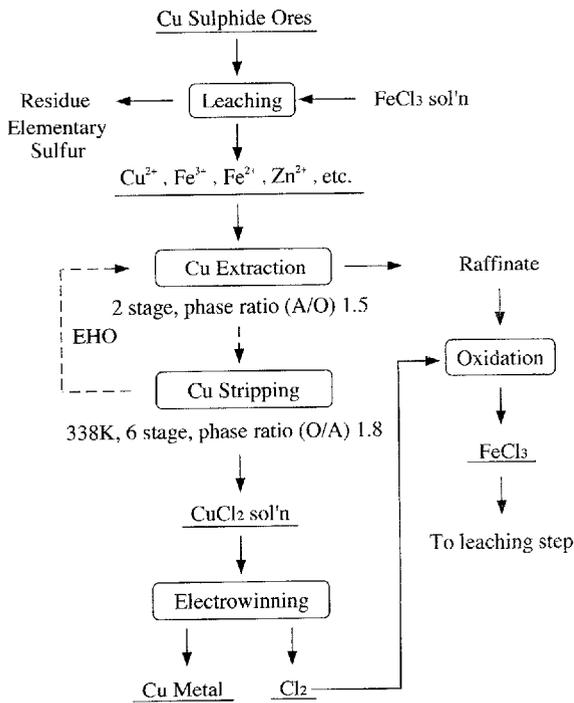
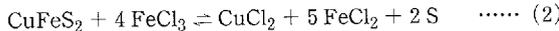


Fig. 7 Environmentally Friendly Copper Hydrometallurgical Process.

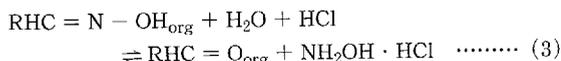
起り、塩化鉄を含む塩化銅水溶液と元素状硫黄が生じる。



浸出貴液の代表的な組成は、25 g/dm<sup>3</sup> Cu、120 g/dm<sup>3</sup> Feで、不純物として Zn、Pb、Ag などを含み、塩化物濃度 5.5~6 mol/dm<sup>3</sup> である。このプロセスの溶媒抽出工程では、ICI (現 Zeneca) が製造した Acorga CLX-50 が使われた。Acorga CLX-50 の正確な構造は明らかにされていないが、ピリジンジカルボン酸エステルといわれている。抽出は常温で 2 段、スクラビング 2 段、剥離は 65℃ の高温で水を用いて 4 段で行われた。比較のために、Acorga CLX-50 による抽出等温線と Acorga CLX-50 で抽出した Cu の水による剥離等温線を Fig. 4 と Fig. 5 に示した。図から、ここで取り扱った EHO は Acorga CLX-50 と比べて、湿式銅製錬をめざした塩化物溶液からの Cu の溶媒抽出剤として十分に高い性能を有していることが理解できる。

これまでの結果から、抽出剤 EHO を用いた硫化銅鉱の塩化第 2 鉄浸出剤による塩化物溶液からの銅回収プロセスを Fig. 7 に提案した。Cu<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Zn<sup>2+</sup> を含む塩化物浸出液は抽出工程に入り、Cu<sup>2+</sup> の抽出分離が行われる。EHO により抽出された Cu<sup>2+</sup> は、水を用いて剥離され、濃厚な CuCl<sub>2</sub> 溶液となる。剥離後水相は、電解採取工程に送られ、陰極室で高純度の金属銅として還元析出される。一方、陽極室で発生した塩素ガスは、抽残液に含まれる Fe<sup>2+</sup> の酸化 (FeCl<sub>3</sub> の再生) に使用される。

EHO のような非キレート型アルドキシムは、無機酸との接触により部分的に分解して、次式のように出発物質であるアルデヒドとヒドロキシルアミンになることが知られている。



EHO の分解について詳しく検討しているが、ここでは定性的な説明にとどめる。例えば、トルエン希釈の 1.0 mol/dm<sup>3</sup> EHO が 298 K の温度で相比 (A/O) 1/1 で 1.0 mol/dm<sup>3</sup> の塩酸溶液と 100 時間攪拌接触されると、分解の程度は約 8% である。同じ条

件で、5 mol/dm<sup>3</sup> HCl と接触させるときには、約 30% の EHO が分解する。一方、EHO を含む有機相と水との接触では、333 K の温度で 100 時間接触させても EHO の分解は全く起こらない。このように、EHO の分解の程度は、接触時間、接触する水溶液の酸濃度、温度、EHO 濃度などに依存する<sup>11)</sup>。

分解した EHO は、EHO を含む有機相と、ヒドロキシルアミンと苛性ソーダを含む水溶液とを攪拌混合することにより、完全にもとの EHO に再生することができることを確かめている。

#### 4. 結 言

硫化銅鉱の環境調和型湿式製錬プロセスを念頭に置いて、その浄液工程の 1 つとして硫化銅鉱を塩化第 2 鉄溶液で浸出した後の浸出液に溶媒抽出法を適用することを想定して、塩化物溶液からの Cu の分離・回収について検討した。さらに、抽出等温線および剥離等温線から Cu の分離および回収に要する理論段数を求めて、環境調和型の湿式製錬プロセスの可能性を明らかにしようとした。

抽出剤 EHO は、塩化物濃度 3~5 mol/dm<sup>3</sup> の条件で Cu を選択的に抽出し、共存成分である Fe や Zn をほとんど抽出しない。抽出反応は発熱反応であり、剥離の反応は吸熱反応である。したがって、常温での抽出操作と 338 K 程度での剥離操作が Cu の分離濃縮のために適切である。例えば、浸出液中の Cu 濃度を 10 g/dm<sup>3</sup> とすると、1.0 mol/dm<sup>3</sup> の EHO を用いて、水相と有機相の流量比 (A/O) 1.5 で 2 段の向流抽出、有機相と水相の流量比 (O/A) 1.8 で 338 K の温度で 6 段の向流剥離操作を行うことにより、Cu の回収が可能である。このような操作で回収水相中の Cu 濃度は 25 g/dm<sup>3</sup> となる。Cuprex プロセスで用いられた Acorga CLX-50 を比較のために試験したところ、EHO は Acorga CLX-50 と比べて湿式銅製錬をめざした塩化物溶液からの Cu の溶媒抽出剤として十分に高い性能を有していることを明らかにした。

抽出剤 EHO は塩酸の存在により、いくらか分解する傾向を示した。これは工業的な使用にとって極めて大きい問題である。EHO の分解およびその再生についてはすでに検討しているので、別の機会に公表したいと考えている。

#### 引 用 文 献

- 1) Dalton, R. F., Price, R. and Quan, P. M. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1983, p. 189-190, (1983)
- 2) Soldenhoff, K. H. : Solvent Extraction and Ion Exchange, 5 (5), p. 833-851, (1987)
- 3) Dalton, R. F. and Burgess, A. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1990, p. 1145-1150, (1990)
- 4) Borowiak-Resterna, A., Szymanowski, J., Cierpiszewski, R., Prochaska, K. and Banczyk, I. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1993, p. 578-584, (1993)
- 5) Bart, H. J., Dalton, R. F., Hillisch, W., Hughes, H. A. and Slater, M. J. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1996, p. 845-850, (1996)
- 6) Borowiak-Resterna, A. and Szymanowski, J. : Proc. Int. Solvent Extr. Conf. 1996, p. 569-574, (1996)
- 7) 芝田隼次・間宮 聡・松本茂野・山本秀樹 : 資源と素材, Vol. 115, p. 695-699, (1999)
- 8) Shibata, J., Yamada, K. and Matsumoto, S. : Solvent Extraction Research and Development, Japan, Vol. 5, p. 25-34, (1998)
- 9) Inoue, K., BaBa, Y., Oka, T., Takagi, M. and Dohtsu, K. : Solvent Extraction and Ion Exchange, 4 (2), p. 237-254, (1986)
- 10) 田中幹也・六川暢子・小山和也 : 資源と環境, Vol. 4, p. 19-31, (1995)
- 11) Radden, L. D. and Groves, R. D., SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, 28 (1-3), p. 201-225, (1993)