
硫化銅精鋅の酸化酸浸出の促進を
目指したマイクロ波加熱処理の開発

18560715

平成 18 年度～平成 19 年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成 20 年 5 月

研究代表者 伊藤 秀行
九州工業大学 工学部 助教

目次

1	はしがき	1
1.1	研究の背景および目的	1
1.2	研究組織	3
1.3	交付決定額 (配分額)	3
1.4	研究発表	3
1.5	研究成果による産業財産権の出願・取得状況	3
2	実験方法	4
2.1	試料	4
2.2	加熱処理	14
2.2.1	電気炉加熱	14
2.2.2	マイクロ波加熱	16
2.3	試料の分析	19
2.4	浸出実験	20
2.4.1	CuCl ₂ 溶液による浸出	20
2.4.2	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 系溶液による浸出	22
2.4.3	浸出率の浸出温度依存性	22
2.5	溶液電位の制御	23
2.5.1	目的	24
2.5.2	実験方法	24
2.5.3	浸出条件	25
2.5.4	電位-pH 図の作成	26
2.5.5	XRD 分析	26
2.6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 系溶液での Fe ²⁺ 添加浸出実験	27
2.6.1	目的	27
2.6.2	実験方法	27
2.6.3	試料	27
2.6.4	装置	27
2.6.5	浸出条件	27
2.7	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 系溶液での溶液電位制御浸出実験	28
2.7.1	目的	28
2.7.2	実験方法	28
3	加熱処理による分解挙動	28

3.1	組成の変化	28
3.1.1	電気炉加熱処理	28
3.1.2	マイクロ波加熱処理	33
3.2	結晶構造の変化	36
3.2.1	電気炉加熱処理	36
3.2.2	マイクロ波加熱処理	56
3.3	表面状態の変化	59
4	CuCl₂ 系溶液による浸出挙動	64
4.1	電気炉加熱処理の黄銅鉱	64
4.2	電気炉加熱処理の銅精鉱	67
4.3	マイクロ波加熱処理の銅精鉱	70
5	Fe₂(SO₄)₃ 系溶液による浸出挙動	72
5.1	電気炉加熱処理の銅精鉱	72
5.1.1	浸出温度 80 °C、初期 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 濃度 0.5 mol/L の場合	72
5.1.2	CuCl ₂ 系溶液、Fe ₂ (SO ₄) ₃ 系溶液での浸出挙動	76
5.1.3	浸出液の温度依存性	77
5.1.4	浸出時の溶液電位の測定	79
5.1.5	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 系溶液での Fe ²⁺ 添加浸出実験	85
5.1.6	Fe ₂ (SO ₄) ₃ 系溶液での溶液電位制御浸出実験	87
5.2	マイクロ波加熱処理による銅精鉱	89
5.2.1	浸出率	89
5.2.2	浸出残渣の XRD 分析	90
6	総括	94
	参考文献	96
	謝辞	97

1. はしがき

1.1 研究の背景および目的

銅は他の金属と比べ加工性が良く、製造が比較的容易であったことから歴史的にも古くから使用された金属の一つである。また高い電気伝導性を持ち、銅以上の電気伝導性を持つ銀と比べても地金代が安いこと、電気の配線、部品、回路など比較的身近な金属材料として現在でも多用されている。

銅は主に硫化鉱として存在し、その中でも黄銅鉱 (Chalcopyrite, CuFeS_2) が主体である。現在の銅製錬では、銅精鉱を反射炉や自溶炉で熔融、部分酸化し、脈石および鉄、あるいは硫黄の一部を除去する。さらに残った銅-鉄-硫化物融体に空気を吹き込み鉄と硫黄を酸化し、それらをスラグもしくは SO_2 ガスとして除去して粗銅を得る。乾式製錬に続いて、電解精製をおこない電気銅を得ている。

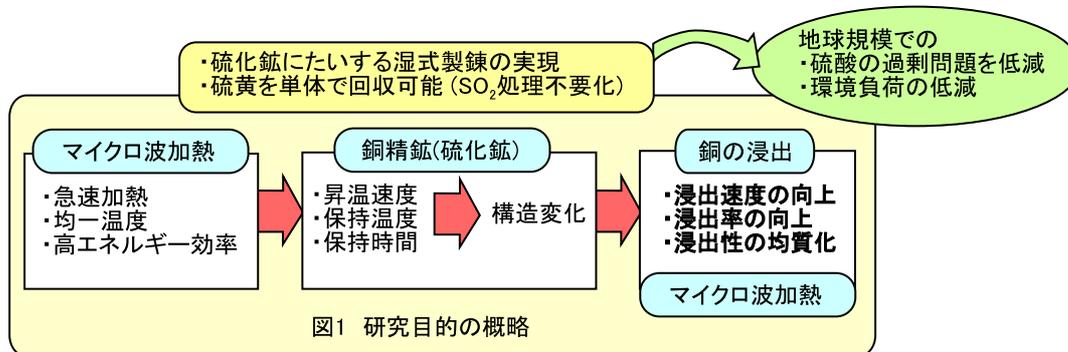
乾式製錬で発生する SO_2 ガスが大気中に排出されると、人体に呼吸疾患を起こす原因になることや、酸性雨の原因になることから、酸化して硫酸として回収している。また、乾式製錬法は一般に、大量生産には適しているが、高温での操業を必要とするため多量のエネルギーを消費するプロセスでもあり、環境負荷の大きな技術である。硫酸が供給過剰になっている現在、硫酸を発生しないプロセスの開発が望まれている。

一方、酸化鉱や低品位硫化鉱については湿式製錬が適用され、世界生産量の 25% を占めるようになっている。しかしながら、銅資源として酸化鉱は少なく、硫化鉱が主体である。湿式製錬を硫化鉱に適用できれば、硫黄を単体として回収できるため、環境負荷の低減に寄与できる。しかし、銅精鉱の主体をなす黄銅鉱は極めて安定で浸出液に対して難溶性の鉱物であるため、浸出に長時間を要し、銅の浸出率が低いことが問題である。また一般に湿式処理では鉱石の銅濃度だけでなく各種性状によっても反応性が異なることが多いことに注意が必要である。

硫酸を発生しない銅資源処理プロセスの開発に寄与することを狙って、本研究では、黄銅鉱を主体とする銅精鉱の均質化および反応性の向上を目的としてマイクロ波による加熱処理を行い、浸出率の向上を図った。マイクロ波加熱の長所は、内部発熱であるため急速な加熱が行なえること、試料の内部まで均質に加熱できること、エネルギー効率が高いことである。銅鉱石の浸出前処理に適した加熱方法としてだけでなく、電気炉などによる外部加熱と異なり、昇温の過程での熱分解の影響を押さえることができることも期待できる。すなわち、黄銅鉱の熱分解に基づく鉱物相の構造の変化はわずかな硫黄の揮発を伴うことから、処理時間を短く設定することで生成物構造および浸出挙動が大きく異なる可能性があり、マイクロ波加熱を用いることで、銅精鉱の熱分解に及ぼす時間の影響を調べ、その構造が浸出に与える影響と機構を検討した。

研究目的の概略を図 1 に示す。マイクロ波による銅精鉱の温度制御の特性を把握し、保持温度、保持時間が熱分解特性に及ぼす影響を調査した。次に、得られた試料を用いて浸

出実験を行い、銅の浸出率の経時変化を調査した。電気炉加熱を用いた処理についても合わせて検討した。



浸出させた銅の電解採取は、硫酸浴中で行われているため、液性を整える手間を省くためにも浸出を硫酸浴中で行うことが望ましい。しかし、塩酸浴中での浸出と、硫酸浴中での浸出では、塩酸浴中の方が浸出率が高いといわれて言われている。これは、塩酸浴中では、浸出中に銅精鉱の表面に多孔質な硫黄層が形成されるのに対し、硫酸浴中では、緻密な硫黄層が形成される⁽¹⁾ためである。銅精鉱を焙焼することにより、銅の浸出率が向上することが確認されている。これは、焙焼により一部硫黄が揮発し、Chalcopyriteの結晶構造が変化するためである。



また、硫酸浴中での銅の浸出速度に関して、酸化還元電位 (以後溶液電位と略記する) に最適値が存在すると言われている⁽²⁾。

本研究では、加熱処理による銅精鉱の組成および構造の変化と CuCl₂ 系溶液および Fe₂(SO₄)₃ 系溶液での浸出挙動を調査した。

1.2 研究組織

研究代表者：伊藤秀行 (九州工業大学 工学部 助教)

研究分担者：高須登実男 (九州工業大学 工学部 准教授)

1.3 交付決定額 (配分額)

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 18 年度	2,290,000	0	2,200,000
平成 19 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,590,000	390,000	3,890,000

1.4 研究発表

該当なし

1.5 研究成果による産業財産権の出願・取得状況

該当なし

2. 実験方法

2.1 試料

実験試料には、日鉱金属(株)佐賀製錬所から提供いただいた6鉱山9種類の銅精鉱と釈迦内鉱山産の黄銅鉱石を使用した。

試料3、8、9は、同じ鉱山からの銅精鉱である。鉱山が同じでも採掘時期と採掘場所、切り出しなどが違って、組成が異なるために別試料とした。試料4と7も同じ鉱山の試料であるが、同様の理由により別試料とした。

銅精鉱試料は乾燥させたあと、振動ミル(川崎重工業(株)、T-100)を用いて100mesh以下に粉碎、混合して均質化して実験に使用した。

試料1~5の化学分析値を表1、試料7~10の化学分析値を表2に示す。表1の分析値は、蛍光X線分析で求めた。水分は、110°Cで一昼夜乾燥させ、重量減から求めた。

試料の結晶相を調べるために、X線回折装置(XRD, 日本電子(株)、JDX-3500K)を使用して測定をおこなった。

試料1~5のX線回折結果を図1~図5に、試料6~10のX線回折結果を図6~図10に示す。X線回折で同定できた主な結晶相を表3にまとめて示す。これらの結晶相は化学分析値とよく対応している。試料6は、釈迦内鉱山産の黄銅鉱石でChalcopyrite(黄銅鉱)の参照試料として用いた。

また試料の熱的な性質を確かめるために、Ar雰囲気、Air雰囲気におけるTG・DTA分析をおこなった。TG/DTAの測定は、Ar雰囲気、Air雰囲気ともにガス流量100mL/min、加熱速度10°C/minである。装置は、自動示差熱・熱重量同時測定装置((株)島津製作所、DTG-60H)を使用した。TG・DTA分析結果を図11~図17に示す。

試料1, 4, 5の銅品位は、23~26%程度で $\text{Cu} < \text{Fe} < \text{S}$ と傾向が似ていた。試料2は、43.3%と極めて銅品位が高く、Feが15.8%と少なく、図2の結果からは、 CuFeS_2 のピークよりも SiO_2 , Cu_2S , FeS_2 がはっきり同定されている。 Cu_2S が多く、 FeS_2 が少ない鉱石と言える。試料3は、Cuが30%と高く、Sと同じくらいであり、Feが低いといった特徴があり、CaOを2%含み他の試料と異なる。試料4は、銅品位が低く、ガング成分の SiO_2 が12.4%と多く、他にPb, Znをそれぞれ0.72%含むことがわかった。

試料5は、典型的な銅精鉱組成でガング成分の SiO_2 は3.36%とこの試料の中では高くないが、Pb, Znが高いといった特徴がある。XRDではFeSが確認されている。

試料6の参照試料とした釈迦内鉱山産の黄銅鉱石でも、Chalcopyrite(CuFeS_2)の他に僅かではあるが、Pyrite(FeS_2)が同定された。

表2に示す試料7~10の化学分析値は、試料を酸で溶解後、Cu: 電解重量法、Fe: 重クロム酸カリウム滴定法、S: 硫酸バリウム重量法、 SiO_2 : 重量法で含有率を求めた。

試料10は、他の銅精鉱に比べ、銅品位が36%と高いことがわかった。

図9で試料9に Cu_5FeS_4 が、わずかに含まれていることがわかった。いずれの試料から

表 1. 銅精鉱の化学分析値 Group1 (mass%)

試料 No.	San Antonio 1	Escondida 2	Ertuberg 3	Mamut 4	Gold Stream 5
Cu	26.1	43.3	30.8	22.9	23.2
Fe	30.3	15.8	23.1	25.8	29.8
S	34.3	29.4	29.9	28.2	32.1
SiO ₂	4.56	6.71	8.91	12.4	3.36
As	0.000	0.061	0.004	0.009	0.000
Sb	0.000	0.005	0.001	0.000	0.000
Bi	0.000	0.016	0.000	0.061	0.010
Pb	0.04	0.05	0.00	0.72	1.48
Zn	0.22	0.06	0.18	0.72	5.84
CaO	0.05	0.00	2.06	0.06	0.00
Moisture	3.3	4.1	4.1	5.6	3.8

表 2. 銅精鉱の化学分析値 Group2 (mass%)

試料 No.	Mamut 7	(A)Ertuberg 8	(B)Ertuberg 9	Ros Peranbures 10
Cu	19.74	26.40	25.72	35.82
Fe	19.46	22.48	24.56	21.20
S	22.20	27.73	30.46	29.30
SiO ₂	9.44	4.12	7.00	5.36

も CuFeS₂(Chalcopyrite) の強いピークが同定された。

CuFeS₂ を主成分とする銅精鉱でも、産地や採掘時期、切り出し方によっても成分や鉱物組成が異なることがわかった。

試料 7 ~ 10 の TG・DTA 分析を見てみると、100 °C 手前での水分の蒸発に伴う重量減と吸熱ピーク、400 °C 付近での酸化によると思われる重量増と発熱ピーク、750 °C 付近での分解に伴う吸熱ピークが、いずれの試料からも観察された。

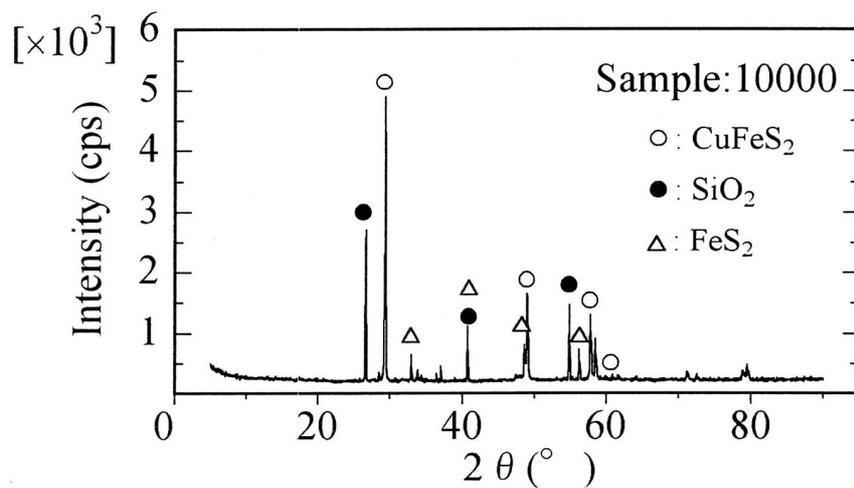


図 1. 試料 1、XRD 分析結果

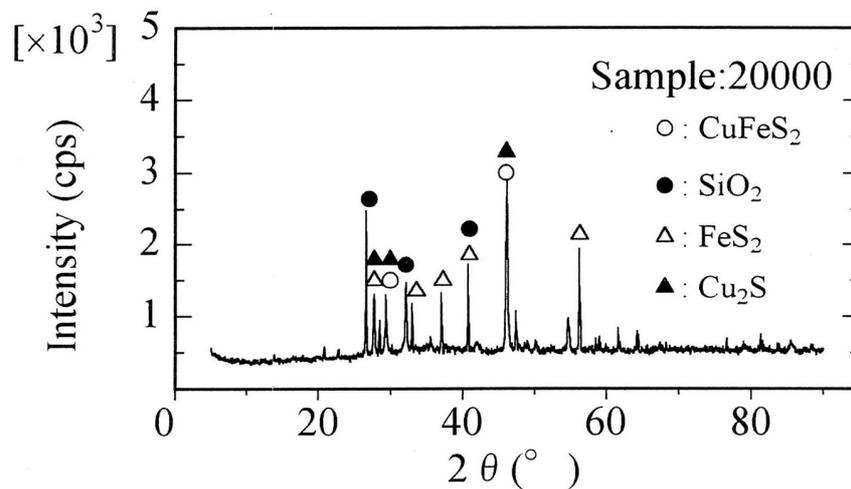


図 2. 試料 2、XRD 分析結果

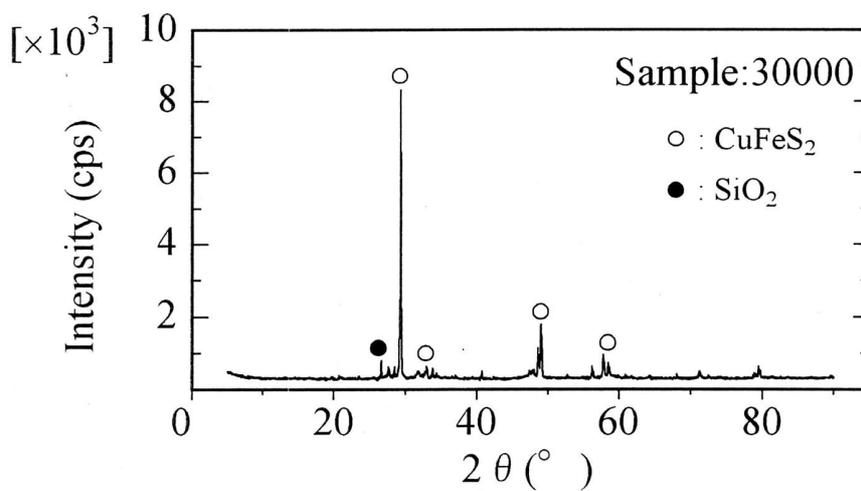


図 3. 試料 3、XRD 分析結果

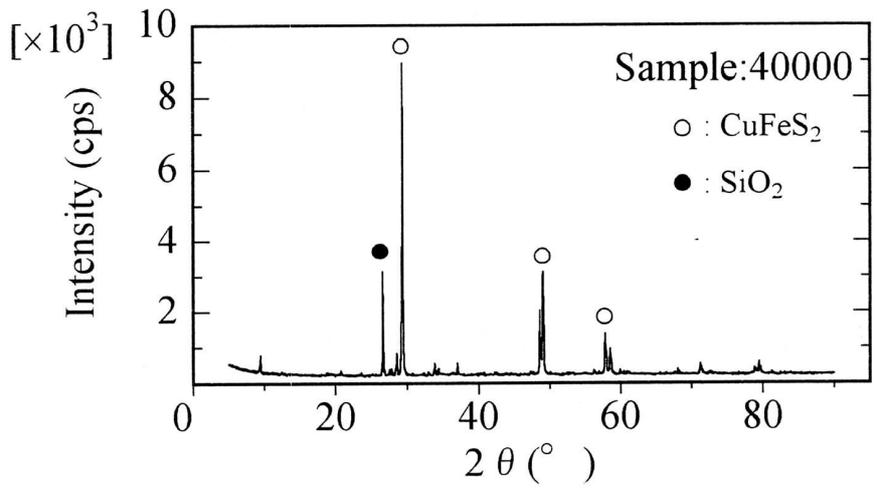


図 4. 試料 4、XRD 分析結果

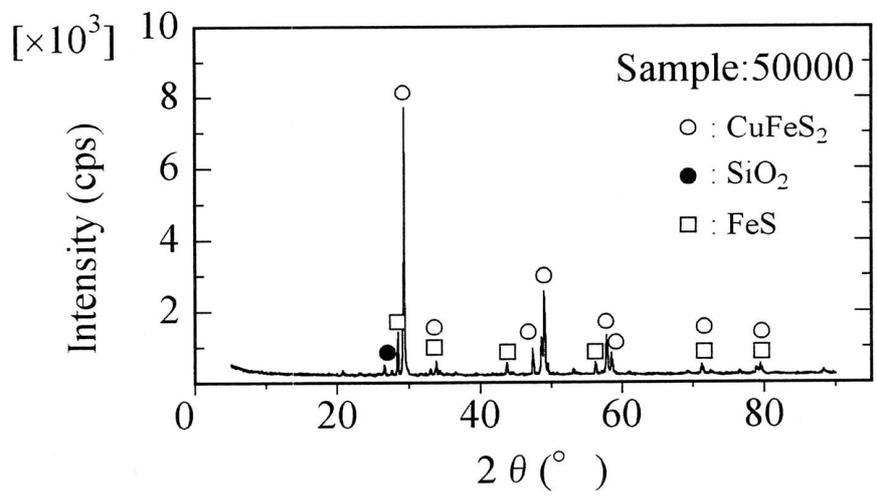


図 5. 試料 5、XRD 分析結果

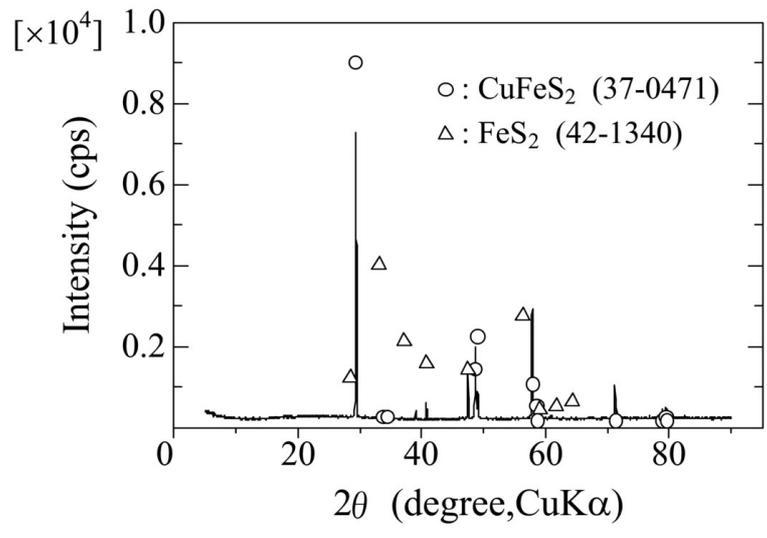


図 6. 試料 6、釈迦内産黄銅鉱石の XRD 分析結果

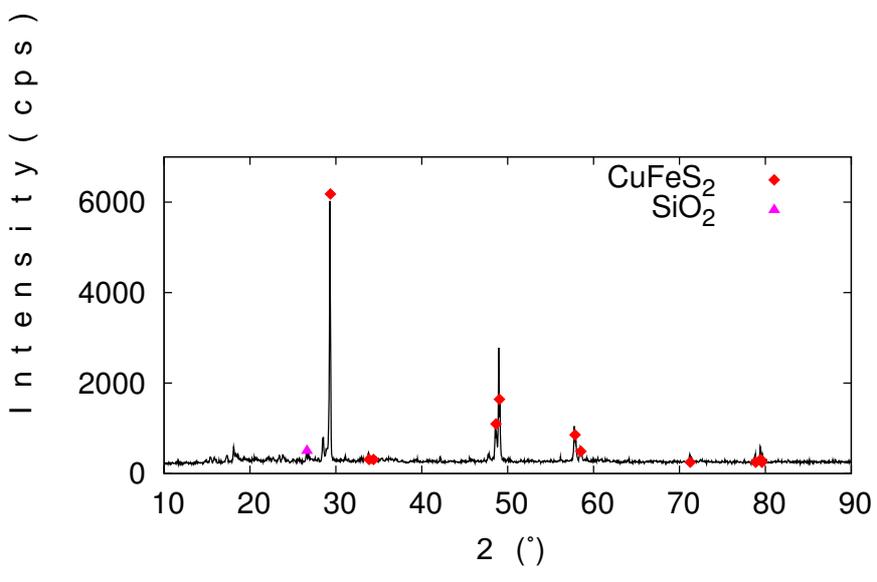


図 7. 試料 7、XRD 分析結果

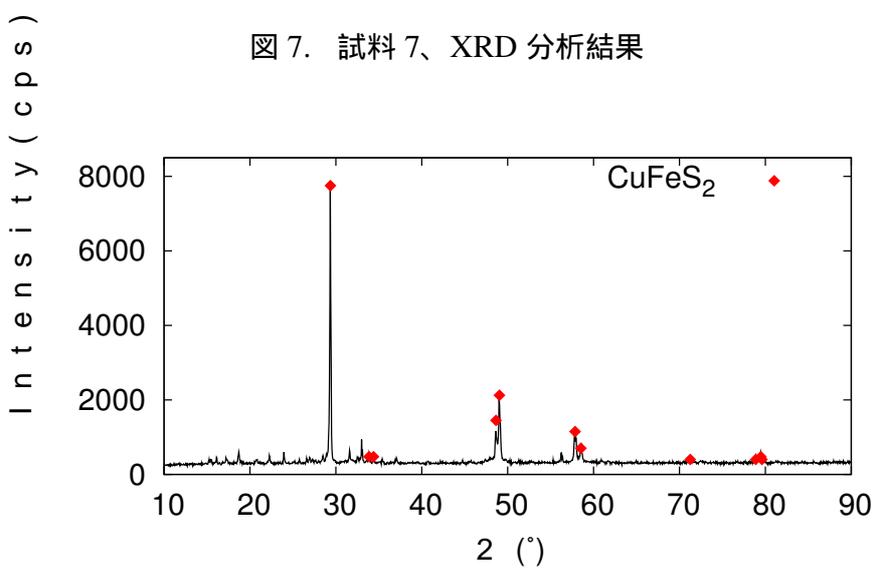


図 8. 試料 8、XRD 分析結果

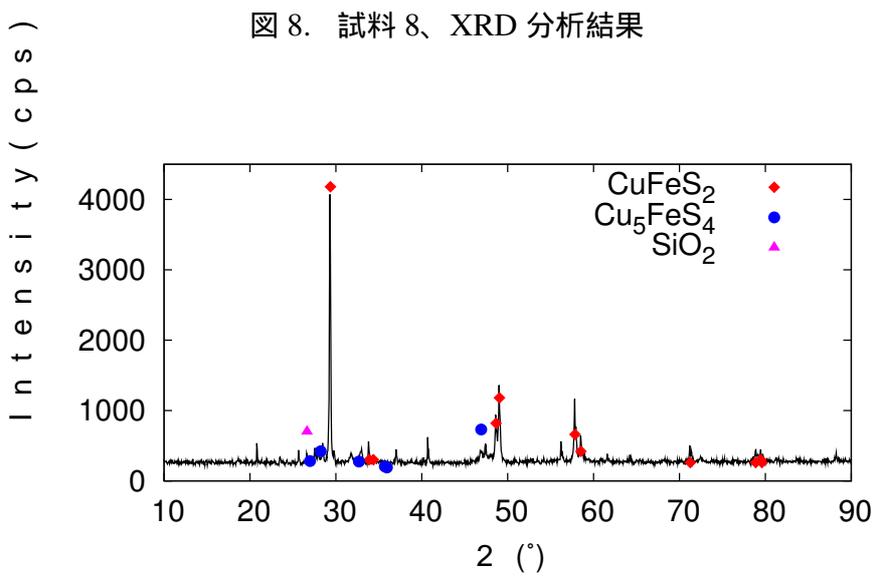


図 9. 試料 9、XRD 分析結果

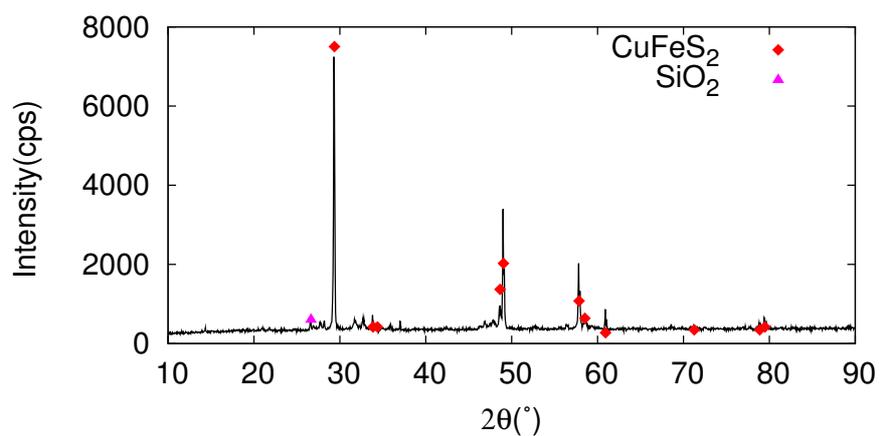


図 10. 試料 10、XRD 分析結果

表 3. XRD で同定された結晶相

Sample	Compounds identified by XRD
1	CuFeS ₂ , SiO ₂ , FeS ₂
2	CuFeS ₂ , SiO ₂ , Cu ₂ S, FeS ₂
3	CuFeS ₂ , SiO ₂
4	CuFeS ₂ , SiO ₂
5	CuFeS ₂ , SiO ₂ , FeS
6	CuFeS ₂ , FeS ₂
7	CuFeS ₂ , SiO ₂
8	CuFeS ₂ , Cu ₅ FeS ₄
9	CuFeS ₂ , SiO ₂
10	CuFeS ₂ , SiO ₂

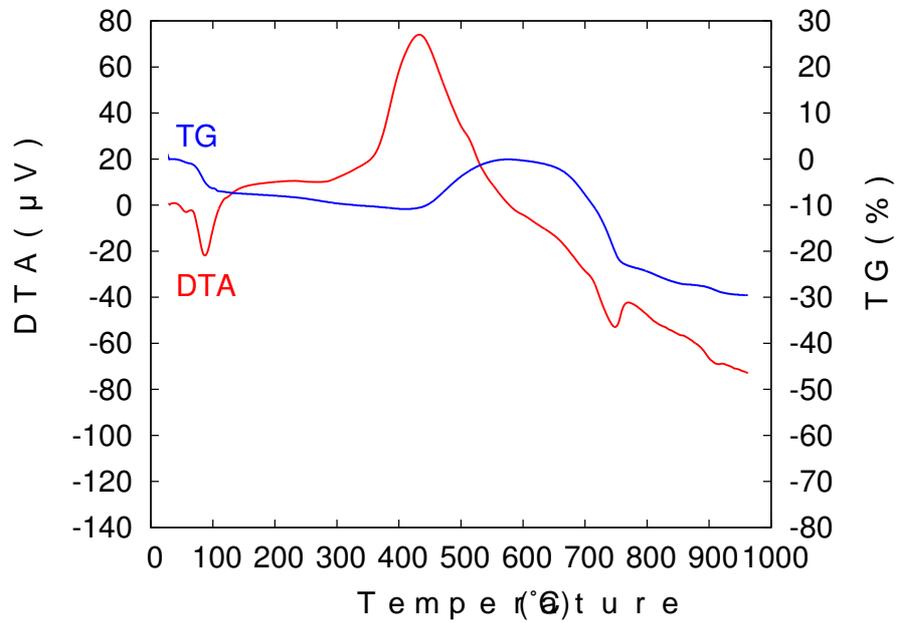


図 11. 試料 7、TG・DTA 分析結果 (Ar 雰囲気)

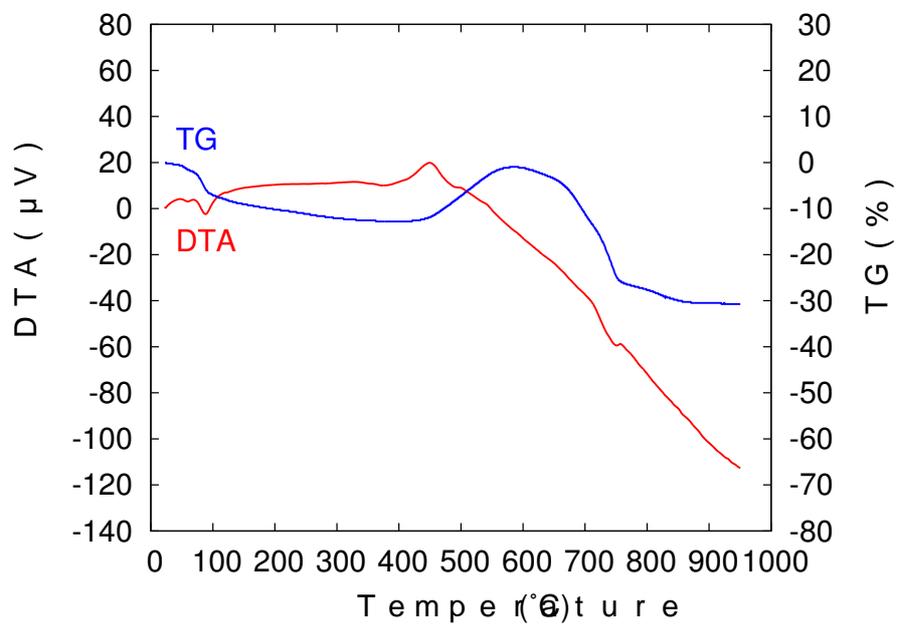


図 12. 試料 7、TG・DTA 分析結果 (Air 雰囲気)

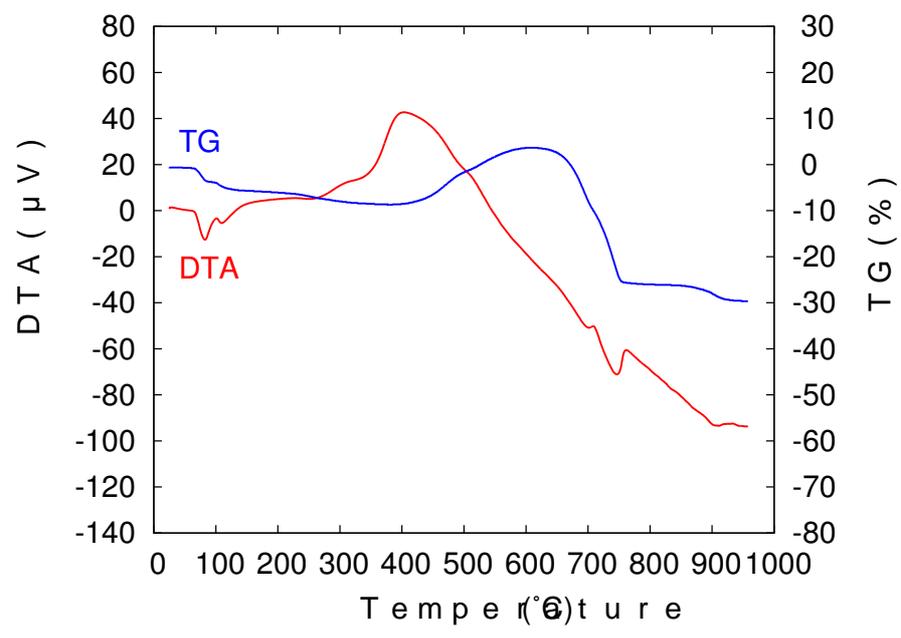


図 13. 試料 8、TG・DTA 分析結果 (Ar 雰囲気)

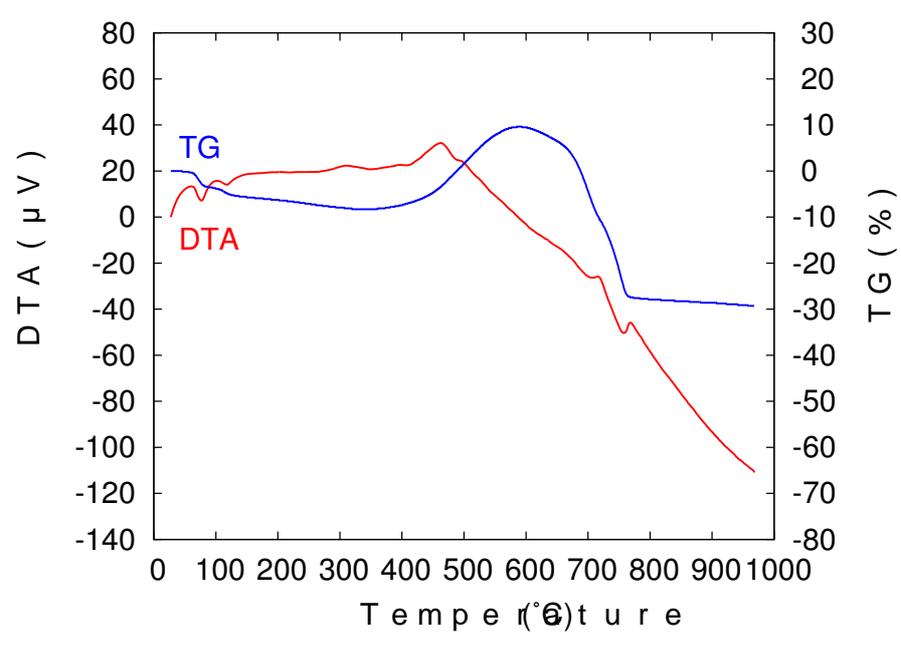


図 14. 試料 8、TG・DTA 分析結果 (Air 雰囲気)

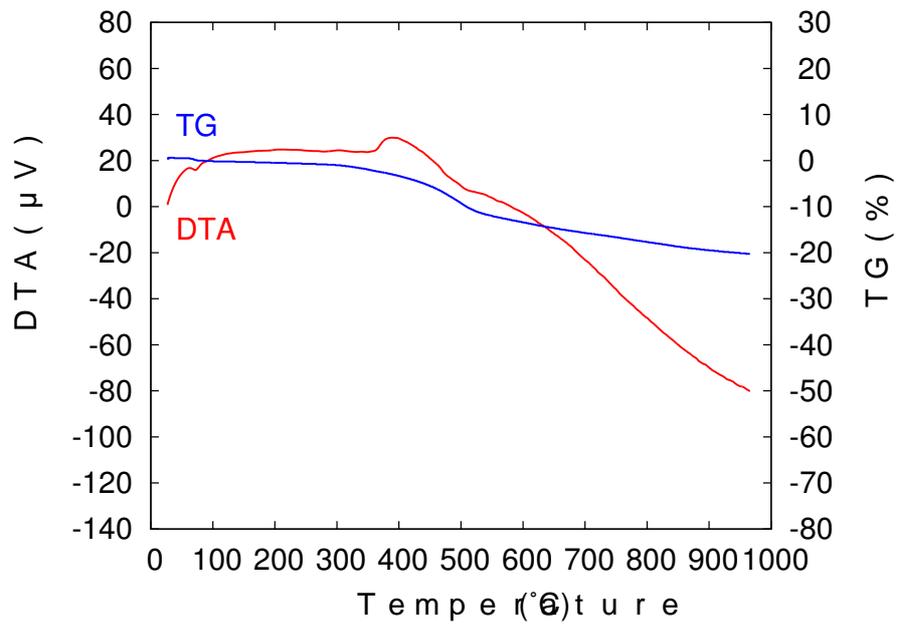


図 15. 試料 9、TG・DTA 分析結果 (Ar 雰囲気)

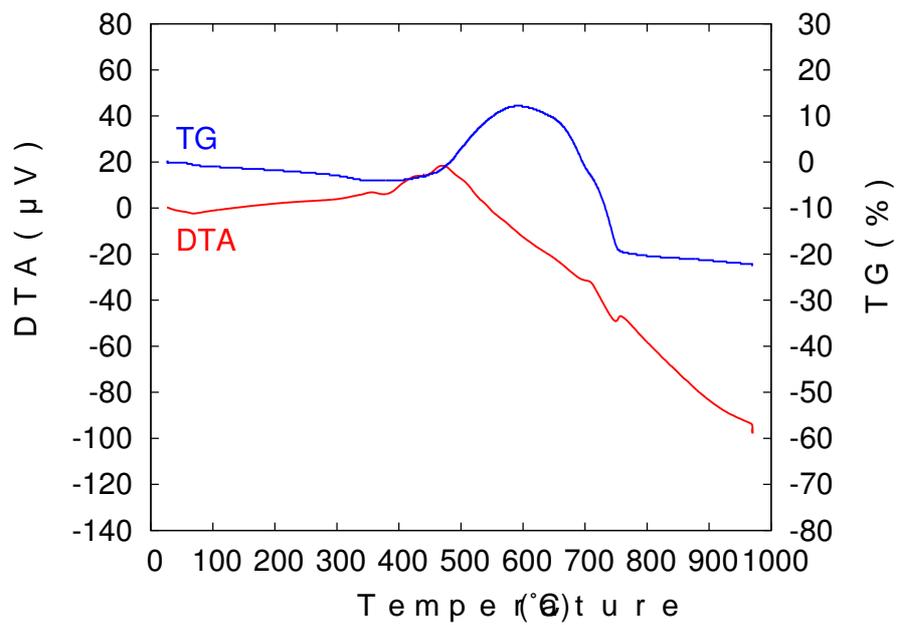


図 16. 試料 9、TG・DTA 分析結果 (Air 雰囲気)

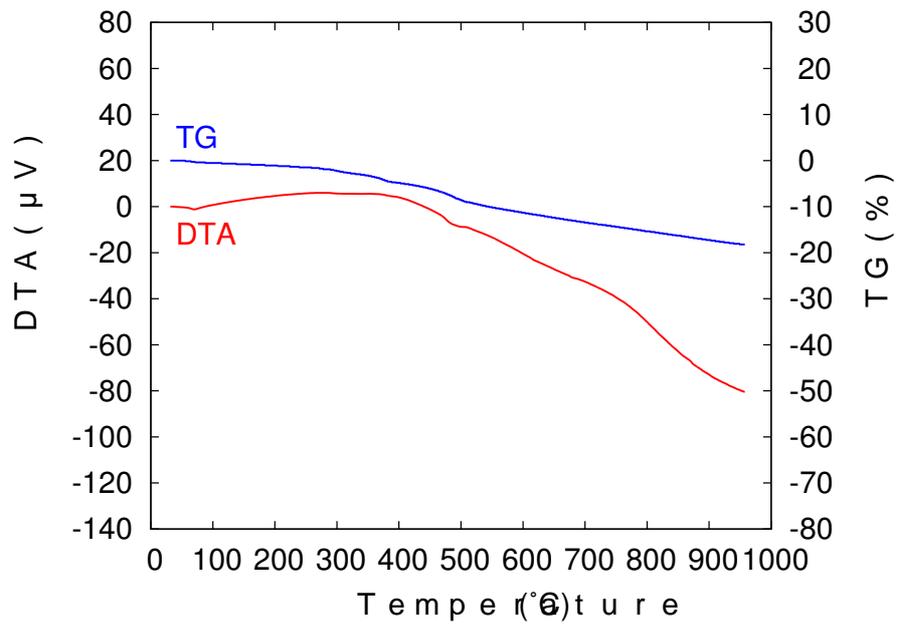


図 17. 試料 10、TG・DTA 分析結果 (Ar 雰囲気)

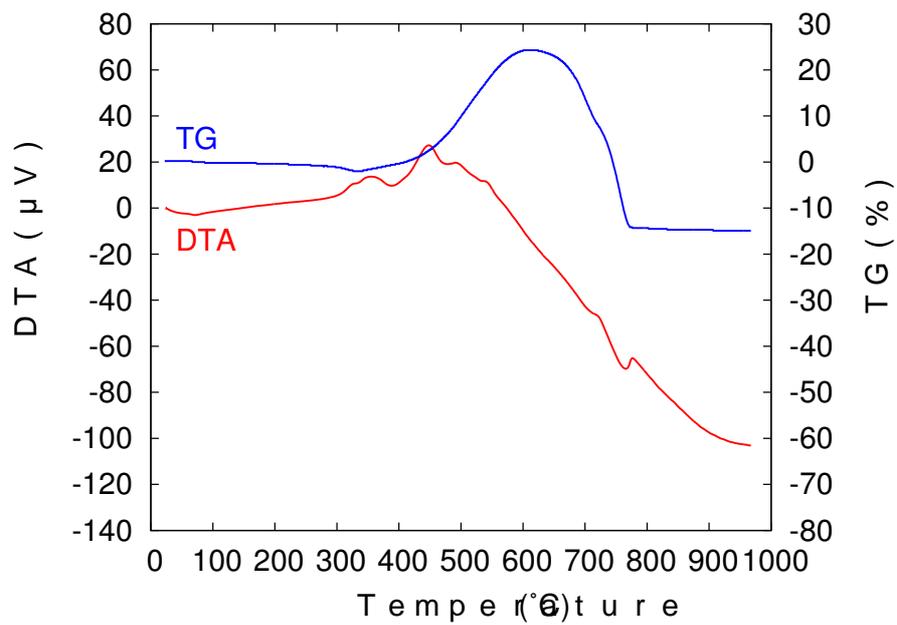


図 18. 試料 10、TG・DTA 分析結果 (Air 雰囲気)

2.2 加熱処理

2.2.1 電気炉加熱

銅精鉱試料を Ar 雰囲気中で、500 ~ 800 °C で 0.5 ~ 2 時間加熱処理をおこなった。試料 7 ~ 10 Group 2 の 4 つの試料については、500 ~ 800 °C で 2 時間加熱処理をおこなった。実験に用いた電気炉の概略図を図 19 に示す。

反応管は一端封の石英管で、ルツボはアルミナ製のタンマン管 (外径 50mm、内径 40mm、高さ 150mm) を用いた。試料約 200g をルツボに入れ、反応管にセットする。Ar ガスで十分に反応管内を置換後、設定温度に保たれた電気炉に反応管全体を静かに入れ、Ar ガスを 150mL/min で流しながら 2 時間加熱保持した。加熱処理後は電気炉から反応管を取り出して、空気を吹き付けて冷却した。加熱処理試料を粉碎ミルで均一化し、X 線回折、組成分析、比表面積の測定、浸出実験をおこなった。

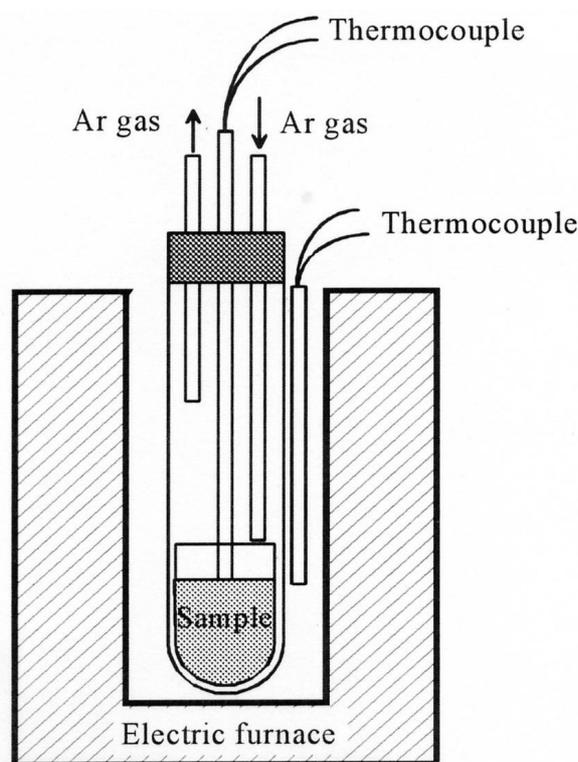


図 19. 電気炉加熱処理装置の概略図

図 20 に Ar ガス雰囲気中で加熱処理をおこなった際の各種設定温度での昇温曲線を示す。設定温度は、発熱体近傍に置いた制御用熱電対による温度である。今回の実験での設定値と実測値との比較を表 4 に示す。保持温度は、設定値に比べて若干低くなった。

これらより、加熱時間が 2 時間の試料が十分に一定温度で加熱処理されているとわかるので、以後 2 時間加熱をおこなった試料を中心に各分析をおこなった。

試料を番号化した。今後、試料とそれぞれ加熱処理後の試料を表 5 のように番号化して示す。

表 4. 設定温度と測定温度の比較

Mark	Setting temperature (°C)	Measured temperature (°C)
	500	425
	600	542
	700	647
	800	740

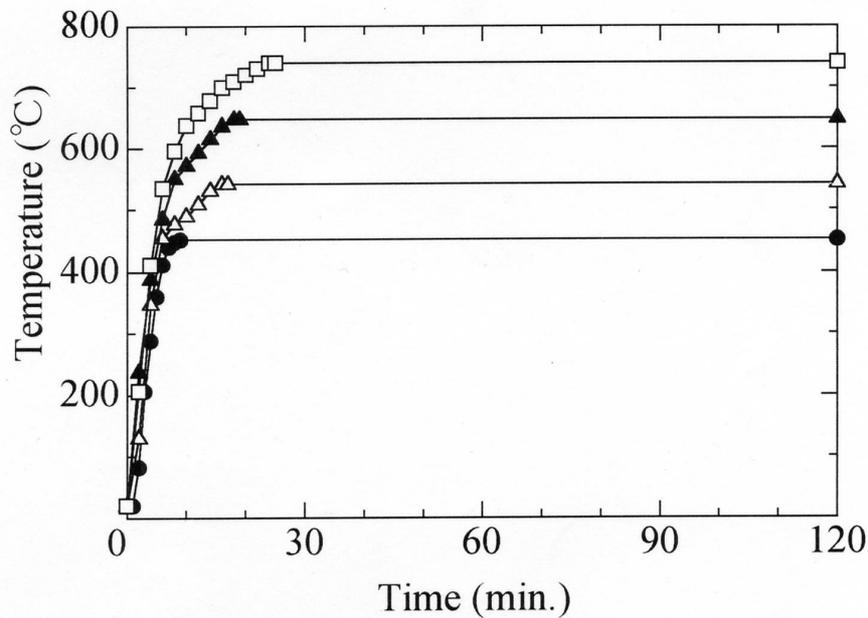


図 20. 加熱処理時の昇温曲線

表 5. 実験試料の番号化

Sample	No	Heating temperature (°C)	No	Heating time (hr)	No
San Antonio	1	500	05	No treatment	00
Escondida	2	600	06	0.5	05
Ertuberg	3	700	07	1.0	10
Mamut	4	800	08	2.0	20
Gold Stream	5				
Syakanai	6				

2.2.2 マイクロ波加熱

マイクロ波は物質に入射すると誘電損失を伴い、エネルギーが吸収される。その大きさは誘電損失 (誘電正接 $\tan \delta$) に比例し、物質の内部加熱を引き起こす。この特性を利用して、これまでも調理加熱や木材の乾燥用のみならずセラミックの焼結や廃棄物の熔融処理等に応用されている。そこで本実験ではマイクロ波を用いて実操業で用いられている銅精鉱を Ar ガス雰囲気中で加熱処理を行い、その表面性状ならびに結晶構造の変化と浸出反応性を調べた。

2.2.2.1 試料

マイクロ波加熱処理に用いた試料は、表 1 の中から X 線回折結果等から組成が比較的純粋な黄銅鉱主体であると考えられた試料 4 (マムート鉱) を用いた。表 2 の中からは、銅品位が 35.82% と高く、XRD で不純物の SiO_2 の少ない CuFeS_2 が主の試料 10 (ロスペラムブレス鉱) を使用した。

マイクロ波加熱処理をおこなった試料の Cu, Fe, S の分析値を表 6 に示す。

表 6. 銅精鉱 試料 4, 10 の化学分析値 (mass%)

試料 No.	Cu	Fe	S
4	21.2	23.9	27.3
10	35.82	21.20	29.30

2.2.2.2 加熱装置

本実験で用いたマイクロ波加熱装置概略図を図 21 に示す。この装置のマイクロ波発生部は、新日本無線 (株) 製で発振周波数 2450MHz、最大出力 1.2kW である。また、この装置はマイクロ波パワーユニット (NJA2103A)、スリースタブチューナー (NJC9225)、アイソレーター (NJC2202)、可変短絡器 (NJC4207)、パワーモニターから構成されている。反応管には透明石英管を用い、ルツボはアルミナ製を用いた。また、マイクロ波加熱装置内の試料の温度測定に通常の熱電対を用いるとそれ自体がマイクロ波電界により誘導加熱を受け昇温してしまうために試料温度を測定することが困難である。そこで本研究では、熱電対への誘導加熱を除去できる NCF600 (インコネル) を保護管素材に使用している CHINO 製のシース型熱電対を用いて試料温度を測定した。また、熱電対のマイクロ波による加熱の影響を調べるために空のるつぼにマイクロ波を放射し、温度を測定した。

図 23 に空のるつぼにマイクロ波を照射したときの昇温冷却曲線を示す。昇温速度が低かったため、マイクロ波を 8 分間照射したら照射を止めた。図 22 と図 23 を比較すると、図 22 ではマイクロ波照射時間 4 分で 800°C に達しているのに対して、図 23 では 35°C 程度だった。よって、熱電対自体のマイクロ波による加熱の影響は小さいことがわかった。

2.2.2.3 加熱処理手順

マイクロ波による加熱処理の手順は、試料を電子天秤で 40g はかりとり、アルミナルツボに入れ、ルツボを軽くたたき空気を抜いた。試料を石英管内にセットした後、真空ポンプを使って排気、管内に Ar ガスを導入、この操作をくり返し、十分に Ar ガスで置換をおこなった。置換終了後、Ar ガスを 150 mL/min 流しながらマイクロ波を発振させて加熱処理をおこなった。この時、入射波と反射波の差 (入射波 > 反射波) が約 0.4kW になるように調節をおこなった。目的温度 (500, 600, 700, 800 °C) に達したところで出力を調整しながら温度を 5 分間保持し、その後発振を止めて Ar ガスを流しながら冷却をおこなった。その時の試料の昇温・冷却曲線を 図 22 に示す。

加熱処理後の試料には後に述べるように溶融したように見える部分 (以下溶融部) と粉末部が存在したが、X 線回折、組成分析、浸出実験には両部分を混合して乳鉢で粉碎したものを試料として用い、表面観察には 800 °C、5 分間の加熱処理をおこなった際の溶融部と粉末部を分けたものを試料として用いた。

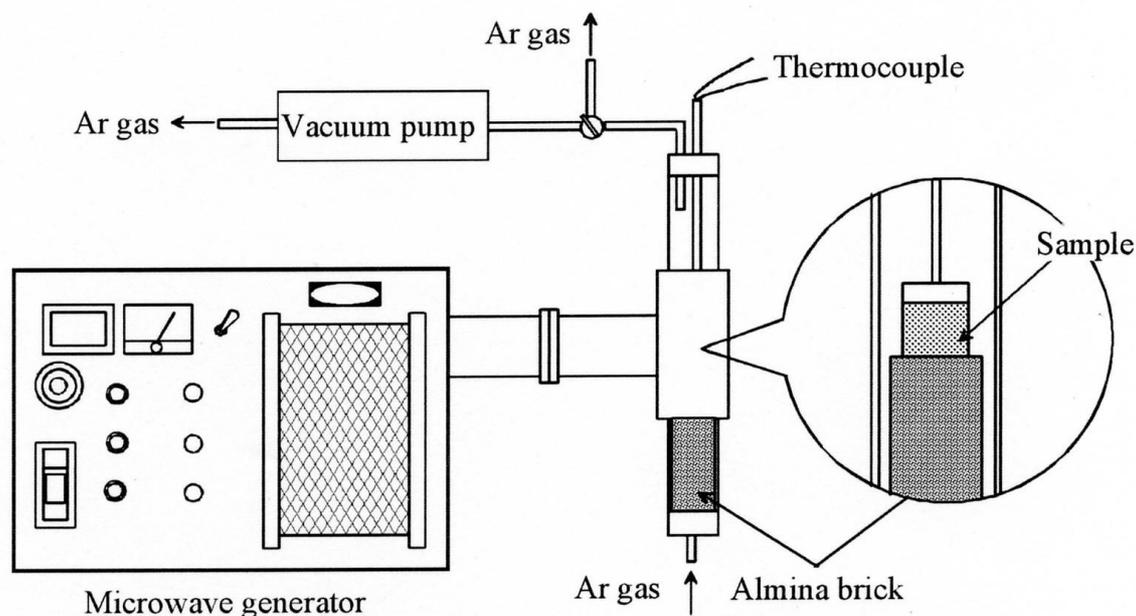


図 21. マイクロ波加熱装置の概略図

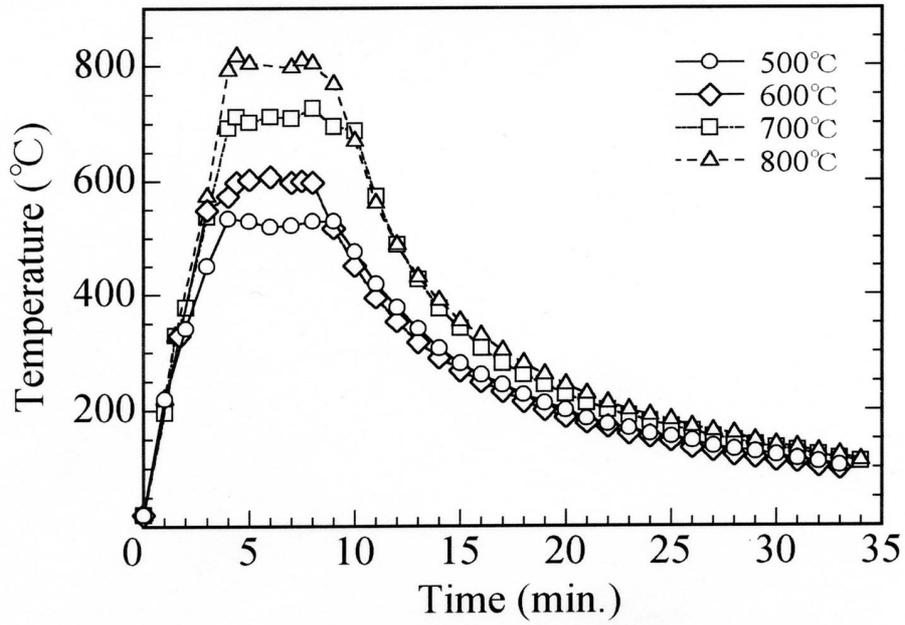


図 22. マイクロ波加熱の昇温-冷却曲線

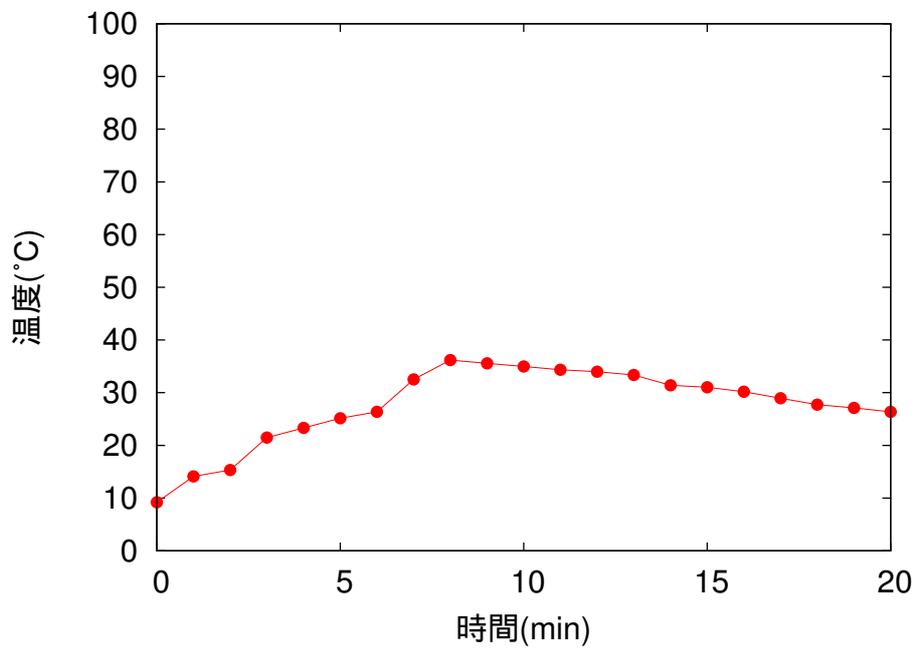


図 23. 空のるつぼの昇温-冷却曲線

2.3 試料の分析

試料中の Cu, Fe, S は、試料を酸で溶解後、Cu：電解重量法、Fe：重クロム酸カリウム滴定法、S：硫酸バリウム重量法、SiO₂：重量法で含有率を求めた。

結晶構造の変化は、特殊環境 X 線回折装置 (日本電子 (株) JDX3500K) で測定した。測定は、粉末法を用い $2\theta = 5 \sim 90^\circ$ の間で測定を行った。

比表面積とは、一般に試料単位質量当たりの表面積である。加熱処理によって精鉱の比表面積が変化するか調べるために島津製作所の比表面積計 (ASAP2010) を用いて測定をおこなった。測定の原理はガス吸着現象を利用している。また、吸着ガスには窒素ガスを用いた。測定は、試料 1.0g を試料セルに入れて、約 200 °C まで加熱をおこないながら試料表面に付着しているガスを 1 日 ~ 2 日間脱気を行い、十分に脱気されていることを確認した後、測定をおこなった。

鉱石については、レーザ顕微鏡 (OLYMPUS 製 OLS1000) による直接観察をおこない、昇温にともなう表面状態の変化を調べた。昇温には hot-thermocouple⁽⁹⁾ を用い、アルゴン雰囲気とした。

2.4 浸出実験

加熱処理によって浸出反応性が変化するか確認するために、図 24 に示す装置を用いて浸出実験をおこなった。

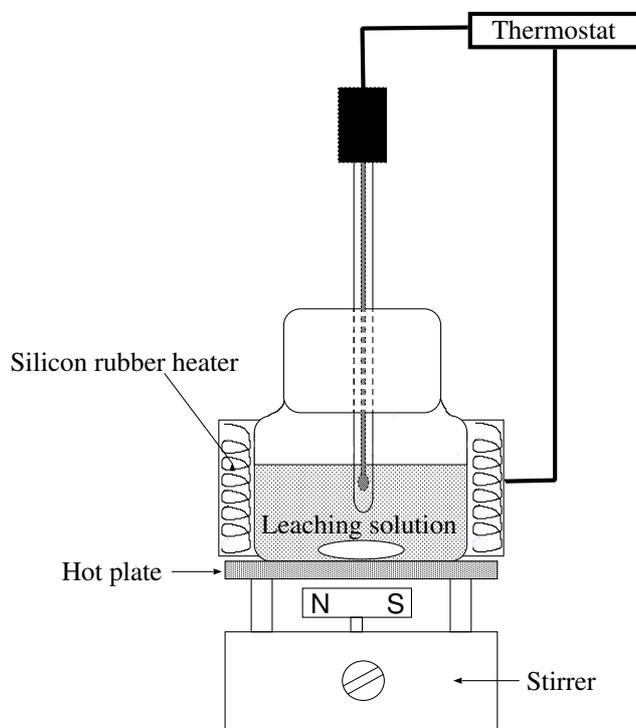


図 24. 浸出装置の概略図

浸出液は、容量 120mL のガラス容器外側に巻かれたラバーヒーターと、ガラス容器底部をスターラー上面に埋めこまれたホットプレートで加熱し、目的の温度で液温を保持した。浸出液の攪拌はスターラーを用いておこなった。

浸出操作は、加熱処理後の試料を電子天秤で正確に 1.0g はかりとり、浸出液が所定の温度に達した後に試料を投入し浸出を開始した。

所定時間浸出後、直ちに 1.0 μ m のメンブレンフィルターで吸引ろ過した。CuCl₂ 系、Fe₂(SO₄)₃ 系浸出液を用いて浸出反応性の違いを調べた。

2.4.1 CuCl₂ 溶液による浸出

電気炉による加熱処理の浸出率への影響を CuCl₂ 系浸出液を使って調査した。CuCl₂ 系溶液による反応は式 (2) で表される。



浸出条件を表 7 に示す。

表 7. CuCl₂ 系溶液による浸出条件

浸出液組成	1.0mol/L CuCl ₂ + 2.0mol/L NaCl + 0.2mol/L HCl
試料重量	1.0g
浸出液量	50ml
攪拌速度	250rpm
浸出温度	80 °C
浸出時間	10min, 0.5h, 1h, 2h, 6h, 24h

ただし、黄銅鉱の粉碎試料の浸出では、浸出温度を 40 °C、浸出重量を 0.5g、浸出時間を 2 時間とした。

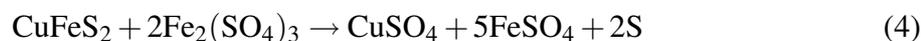
浸出終了後、固液分離したメンブレンフィルターと残渣は洗浄後、ビーカーに入れ硝酸と硫酸で加熱分解、白煙処理した。冷却後、蒸留水で希釈し原子吸光分光光度計を用いて、Cu 量を定量し、浸出率を求めた。残渣から求めたのは浸出液中の Cu 濃度が高く、Cu の溶出量を計ることが難しいため、浸出前の試料中の Cu 量と浸出残さ中の Cu 量の差分を浸出 Cu 量とし、Cu 浸出率を式 (3) で求めた。

$$\text{Cu 浸出率 (\%)} = \frac{(\text{浸出前の試料中の Cu 量 (g)}) - (\text{浸出残さ中の Cu 量 (g)})}{\text{浸出前の試料中の Cu 量 (g)}} \times 100 \quad (3)$$

また、CuCl₂ 系浸出溶液へ溶解する Cu の化合物形態を調べるために、加熱処理無の試料を 6h 浸出した残さの XRD 分析をおこなった。浸出前後で同定される化合物の変化で形態を調べた。

2.4.2 Fe₂(SO₄)₃ 系溶液による浸出

電気炉による加熱処理の浸出率への影響を Fe₂(SO₄)₃ 系浸出液を使って調査した。Fe₂(SO₄)₃ 系溶液による浸出反応は式 (4) で表される。



浸出条件を表 8 に示す。

表 8. Fe₂(SO₄)₃ 系溶液による浸出条件

浸出液組成	0.5mol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0.2mol/L H ₂ SO ₄
試料重量	1.0g
浸出液量	50ml
攪拌速度	250rpm
浸出温度	80 °C
浸出時間	0.5h, 1h, 2h, 6h, 24h

浸出終了後、固液分離したろ液を蒸留水で希釈し原子吸光分光光度計を用いて、Cu 量を定量し、Cu 浸出率を式 (5) で求めた。

$$\text{Cu 浸出率 (\%)} = \frac{\text{浸出液中の Cu 量 (g)}}{\text{浸出前の試料中の Cu 量 (g)}} \times 100 \quad (5)$$

メンブレンフィルターと残さは洗浄後、乾燥し残渣量を秤量した。

加熱処理無と加熱処理有 (800 °C) の試料について、6h 浸出後、24h 浸出後の残さを XRD 分析し式 (4) の反応を考察した。

2.4.3 浸出率の浸出温度依存性

浸出率の浸出温度依存性を調べるために、浸出温度 40 °C, 90 °C で CuCl₂ 系溶液, Fe₂(SO₄)₃ 系溶液による浸出実験をおこなった。

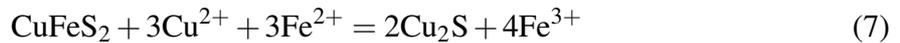
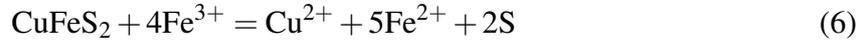
浸出条件を表 9 に示す。

表 9. 浸出条件

浸出液組成	<ul style="list-style-type: none"> ・ 1.0mol/L CuCl₂ + 2.0mol/L NaCl + 0.2mol/L HCl ・ 0.5mol/L Fe₂(SO₄)₃ + 0.2mol/L H₂SO₄
試料重量	1.0g
浸出液量	50ml
攪拌速度	250rpm
浸出温度	40 °C, 90 °C
浸出時間	0.5h, 1h, 2h, 6h, 24h

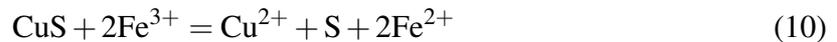
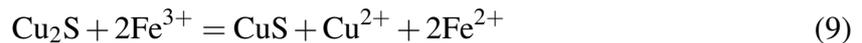
2.5 溶液電位の制御

Hiroyoshi-Miki らの反応モデル⁽²⁾によると、式 (6)~ 式 (8) の反応で、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} および Fe^{3+} を含む H_2SO_4 溶液中で Chalcopyrite から Cu を浸出する。



高い溶液電位では式 (6) の Chalcopyrite の酸化反応が起こる。溶液電位が下がると式 (7) の Chalcopyrite の還元反応が起こり、酸化浸出速度が高い Cu_2S が反応中間体として生成する。その後、式 (8) の反応で Cu_2S が酸化されて Cu が浸出する。

また、式 (8) の反応は 2 段階の反応プロセスで進行し、1 段階目の反応を式 (9)、2 段階目の反応を式 (10) に示す。



第 1 段階では Cu_2S が種々の不定比組成の中間体 Cu_{2-x}S ($1 > x > 0$) を経て逐次的に CuS に酸化分解される。第 2 段階では CuS が S に酸化分解されるが、式 (10) の反応は式 (9) の反応が終了して Cu_2S が消滅した後にのみ進行する。このため、式 (7) の反応で CuFeS_2 から Cu_2S が生成する限り、不働態化を引き起こす元素硫黄は生成せず、高い速度で Cu の浸出が進行する。

式 (7) および式 (8) の酸化還元電位をそれぞれ E_c および E_{ox} とすると、式 (7) の反応は E_c よりも低い酸化還元電位で進行し、式 (8) の反応は E_{ox} よりも高い酸化還元電位で進行する。したがって、Chalcopyrite が中間体 Cu_2S を経て高い速度で浸出されるのは、溶液電位 E が E_c と E_{ox} との間に存在する場合、すなわち、 $E_c > E > E_{ox}$ の条件が満たされる場合である。

また、 E 、 E_c および E_{ox} は、溶液中の金属イオン i の活量 a_i 、濃度 $[i]$ と気体定数 R 、絶対温度 T 、ファラデー定数 F を用いて、式 (11)~ 式 (13) でそれぞれ表される。

$$E = 0.670 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (11)$$

$$E_c = 0.681 + 0.059 \log \frac{(a_{\text{Cu}^{2+}})^{0.75}}{(a_{\text{Fe}^{2+}})^{0.25}} \quad (12)$$

$$E_{ox} = 0.561 + 0.059 \log (a_{\text{Cu}^{2+}})^{0.5} \quad (13)$$

式 (6)～式 (8) の反応に基づいて、Chalcopyrite 浸出速度 K の電位依存性を近似的に描いた概略図を図 25 に示す。溶液電位が E_c の近傍では、式 (7) と式 (8) のうち、式 (7) が全過程を律速するので、この領域における浸出速度は式 (7) の反応速度 K_2 (図 25 の直線 II) で近似され、Cu の浸出速度は溶液電位の低下に伴って高くなる。一方、溶液電位が E_{ox} の近傍では、式 (8) が律速段階となり、この領域における浸出速度は式 (8) の反応速度 K_1 (図 25 の直線 I) で近似され、Cu の浸出速度は溶液電位の上昇に伴って高くなる。したがって、式 (7) と式 (8) が交わる溶液電位 E_{op} のときに Cu の浸出速度 K が最大となる。このときの K を K_{max} とする。よって溶液電位を制御しない場合と比べて、溶液電位を E_{op} に保つことで Cu の浸出速度を向上させることができるといわれている⁽²⁾。

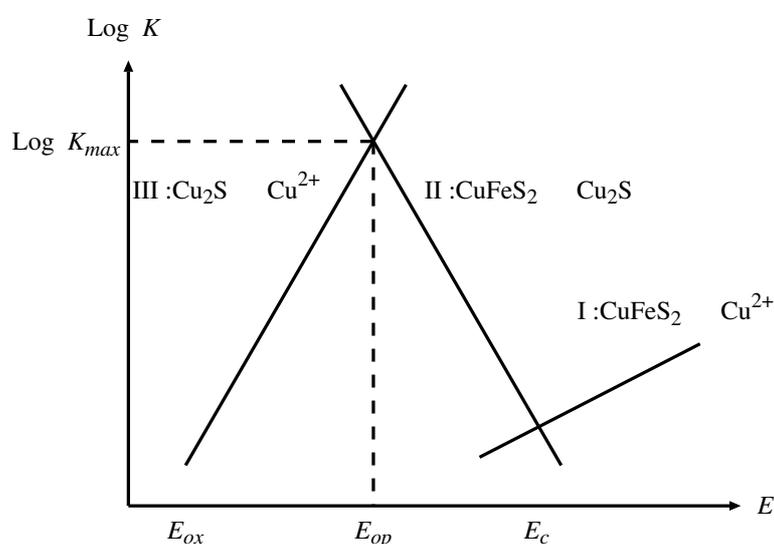


図 25. Chalcopyrite の浸出速度 K と電位の関係の略図

Hiroyoshi-Miki らの反応モデル⁽²⁾ を加熱処理した銅精鉱からの Cu の浸出率向上に適用を試みる。

2.5.1 目的

浸出液 CuCl_2 系溶液および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液における溶液電位を測定し、浸出中の溶液電位の挙動を調査することを目的とした。

2.5.2 実験方法

試料は加熱処理無試料, 電気炉加熱処理試料およびマイクロ波加熱処理試料を用いた。

pH および ORP の測定には、F-53((株) 堀場製作所) を使用した。装置の概略図を図 26 に示す。

200mL のビーカーに浸出液を入れ、 60°C に保持した恒温水槽の中に漬ける。

ビーカーの上部はアクリルカバーをして、液の蒸発を防ぐ。アクリルカバーにあけた穴に pH 電極および ORP 電極、モーターに取り付けたガラス製ペラを通して浸出液に漬ける。モーターを 250rpm で回転させながら浸出液温が、60 °C になったら試料を投入し、pH、ORP を 24 時間測定する。

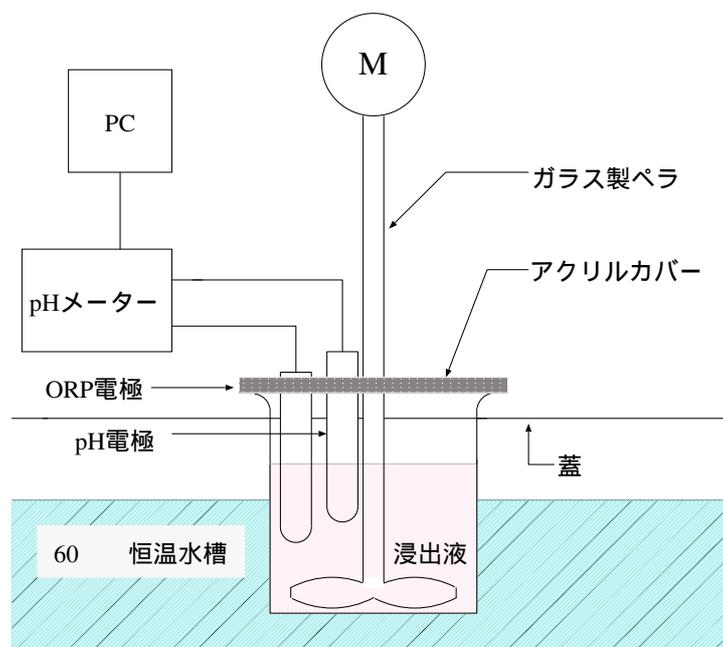


図 26. pH および ORP 電位測定装置の概略図

2.5.3 浸出条件

表 10 の条件で浸出実験をおこなった。処理無試料および電気炉加熱処理試料の場合には、浸出液の pH-ORP を測定した。また、マイクロ波加熱処理試料は、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液でのみ浸出実験をした。

表 10. 浸出条件

浸出液組成	1.0mol/L CuCl_2 + 2.0mol/L NaCl + 0.2mol/L HCl 0.5mol/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ + 0.2mol/L H_2SO_4
浸出温度 (°C)	60
攪拌 (rpm)	250
試料重量 (g)	1, 4
浸出液量 (ml)	50, 200
浸出時間 (h)	0.5, 1, 2, 6, 24

2.5.4 電位-pH 図の作成

測定した pH-ORP 測定結果と電位-pH 図を比較するために、FactSage により電位-pH 図を作成した。

2.5.5 XRD 分析

マイクロ波加熱処理試料を $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液で浸出後、残渣の組成変化を調査するために、浸出時間 0.5, 1, 2, 6, 24 時間のそれぞれの浸出残渣を XRD 分析した。

2.6 Fe₂(SO₄)₃ 系溶液での Fe²⁺ 添加浸出実験

2.6.1 目的

加熱処理無試料において浸出中に Fe²⁺ を添加し、溶液電位を下げ、CuFeS₂ から Cu₂S の反応を経て Cu を浸出させ、浸出速度を高めることを目的としている。

2.6.2 実験方法

2.6.3 試料

試料には処理無試料および電気炉加熱処理試料を用いた。

2.6.4 装置

浸出装置および pH-ORP 電位測定装置は、図 26 の装置を使用した。

2.6.5 浸出条件

浸出条件を表 11 に示す。浸出開始 1h で Fe²⁺ 添加した。

表 11. Fe²⁺ 添加浸出条件

浸出液組成	0.5mol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0.2mol/L H ₂ SO ₄
浸出温度 (°C)	60
攪拌 (rpm)	250
試料重量 (g)	1, 4
Fe ²⁺ 添加量 (g)	13.90, 55.60
浸出液量 (ml)	50, 200
浸出時間 (h)	0.5, 1, 2, 6, 24
添加時間 (h)	1

2.7 Fe₂(SO₄)₃ 系溶液での溶液電位制御浸出実験

2.7.1 目的

広吉らの論文によると、浸出液の酸化還元電位が 600 ~ 630mV のときに Cu の浸出速度が高くなると言われている。これは、Chalcopyrite の還元反応により Cu₂S が生成し、その Cu₂S が酸化される際に不働態となる S が生成しないため浸出速度が高くなる。

このことを踏まえて、溶液電位を 600 ~ 630mV に制御し、不働態となる S の生成を抑え、浸出速度を高めることを目的としている。

2.7.2 実験方法

広吉らは、浸出液の酸化還元電位が 600 ~ 630mV のときに Cu の浸出速度が高くなると述べている⁽¹⁰⁾。これは、Chalcopyrite の還元反応により Cu₂S が生成し、その Cu₂S が酸化される際に不働態となる S が生成しないため浸出速度が高くなる。

このことを踏まえて、溶液電位を 600 ~ 630mV に制御し、不働態となる S の生成を抑え、浸出速度を高めることを目的としていた。

試料は、ロスペランプレス鉱の処理無を用いた。

浸出および pH-ORP 電位の測定には、図 26 の装置を使用した。

表 19 の条件で浸出実験を行った。

表 12. 浸出条件

浸出液組成	0.125mol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0.2mol/L H ₂ SO ₄
浸出温度 (°C)	60
攪拌 (rpm)	250
試料重量 (g)	1
浸出液量 (ml)	200
浸出時間 (h)	0.5, 1, 2, 6, 24

3. 加熱処理による分解挙動

3.1 組成の変化

3.1.1 電気炉加熱処理

電気炉加熱処理後の試料中の Cu, Fe, S の化学分析結果を表 13 に示す。分析方法は、加熱処理試料を酸で溶解後、Cu : 電解重量法、Fe : 重クロム酸カリウム滴定法、S : 硫酸バリウム重量法、SiO₂ : 重量法で定量をおこなった。

これから、各試料とも S の揮発除去が確認された。表 13 の結果を各試料ごとにグラフ化したものを図 27 ~ 図 31 に示す。いずれの試料も加熱温度の上昇と共に S が減少する

様子がよくわかる。中でも試料 1,2 の精鉱は硫黄の減少が明確で、試料 3,4,5 については大きく Fe が減少している。この理由は不明で、試料の焙焼中に FeS_2 成分が分解し、その反応により物理的にルツボから飛散した可能性もある。いずれにしろ、この試料 3 を除いて、S の揮発に対応し、Cu,Fe の相関的割合が増加する。また各試料中の Cu/Fe をとると、試料 3 を除き、いずれの試料も加熱前の試料中の Cu/Fe と変わらず、S の分解揮発のみが起こっていることがわかった。

表 13. 電気炉加熱処理後の Cu, Fe, S の分析値 (mass%)

	Cu	Fe	S		Cu	Fe	S
Sample 1 * ¹	26.1	30.3	34.3	30000	27.8	19.7	28.7
Sample 2	43.3	15.8	29.4	30510	29.8	21.9	28.3
Sample 3	30.8	23.1	32.1	30610	29.9	23.3	27.9
Sample 4	22.9	25.8	28.2	30710	30.7	23.1	27.7
Sample 5	23.2	29.8	29.9	30810	31.0	23.6	25.4
10000	24.7	27.0	33.9	40000	21.2	23.9	27.3
10520	25.9	28.6	33.8	40520	21.4	24.1	26.7
10620	25.6	28.5	33.9	40620	21.9	24.8	26.9
10720	26.9	29.7	32.1	40720	22.3	25.4	26.3
10820	27.0	30.1	31.0	40820	21.9	25.0	25.9
20000	41.8	11.9	29.8	50000	21.0	25.9	30.9
20520	43.2	9.9	27.3	50520	21.5	26.0	30.2
20620	44.3	13.0	26.0	50620	22.3	26.9	29.6
20720	44.8	13.1	25.8	50720	22.4	27.0	30.2
20820	45.2	13.3	25.5	50820	22.3	27.0	30.9

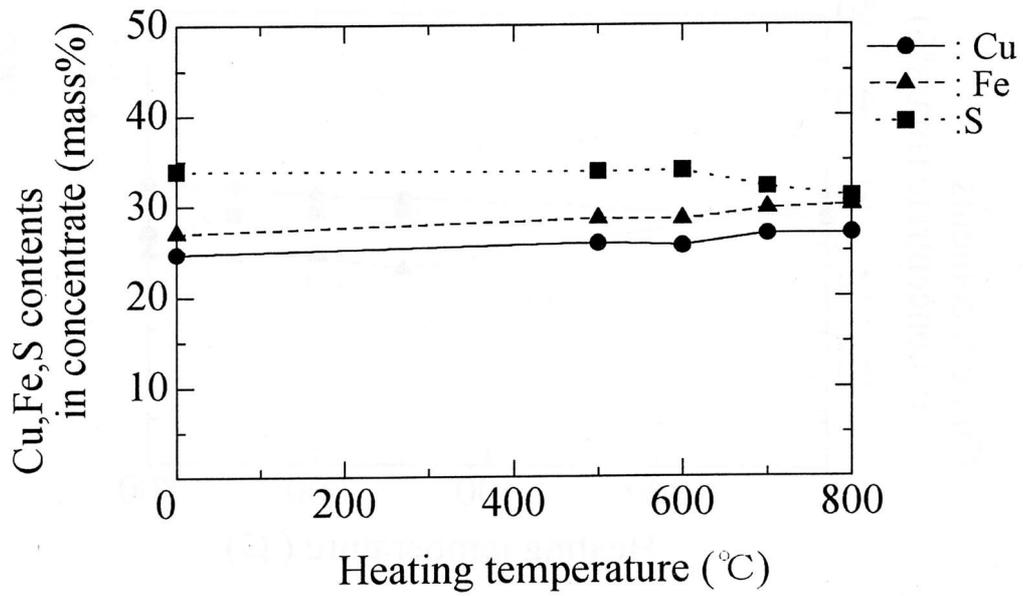


図 27. 電気炉加熱処理による銅精鉱中の Cu, Fe, S 含有率の変化 (Sample 1)

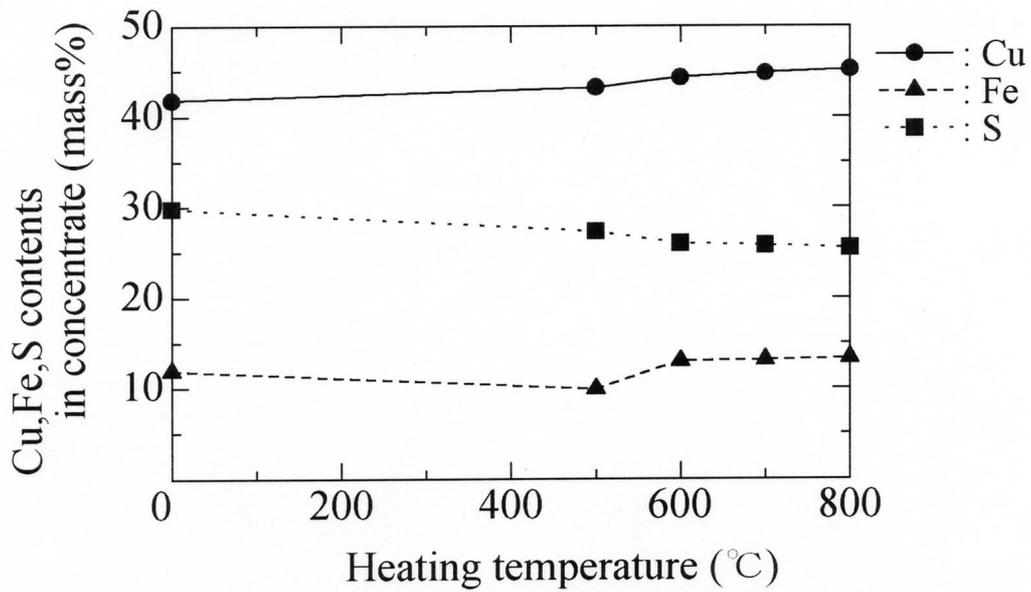


図 28. 電気炉加熱処理による銅精鉱中の Cu, Fe, S 含有率の変化 (Sample 2)

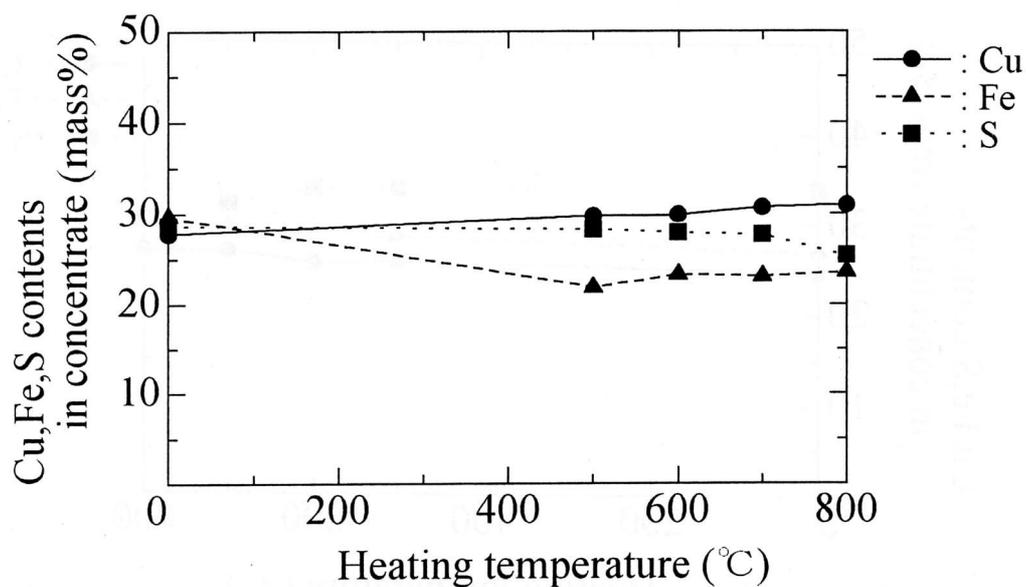


図 29. 電気炉加熱処理による銅精鉱中の Cu, Fe, S 含有率の変化 (Sample 3)

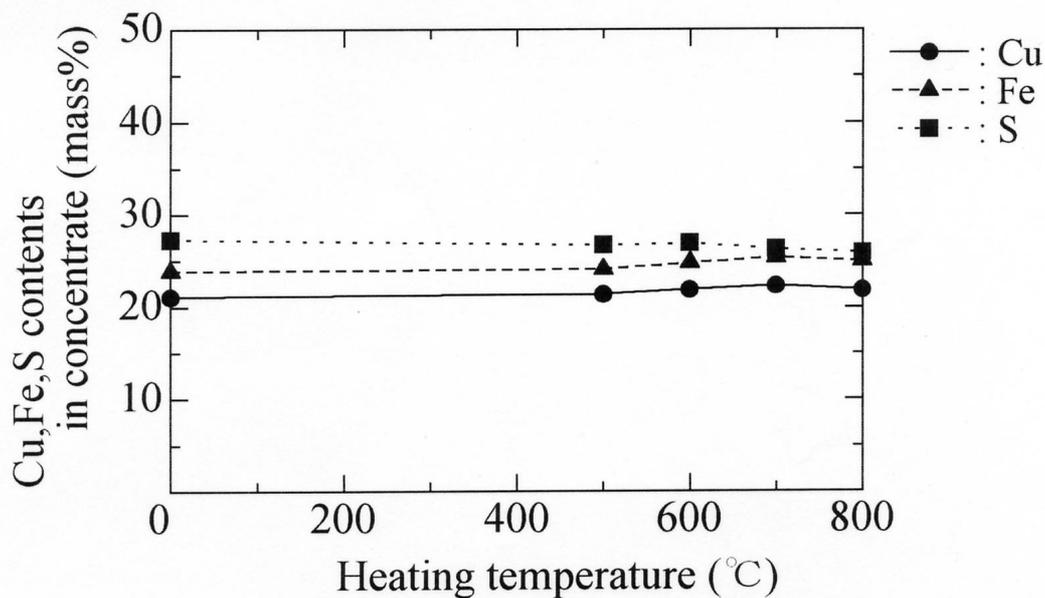


図 30. 電気炉加熱処理による銅精鉱中の Cu, Fe, S 含有率の変化 (Sample 4)

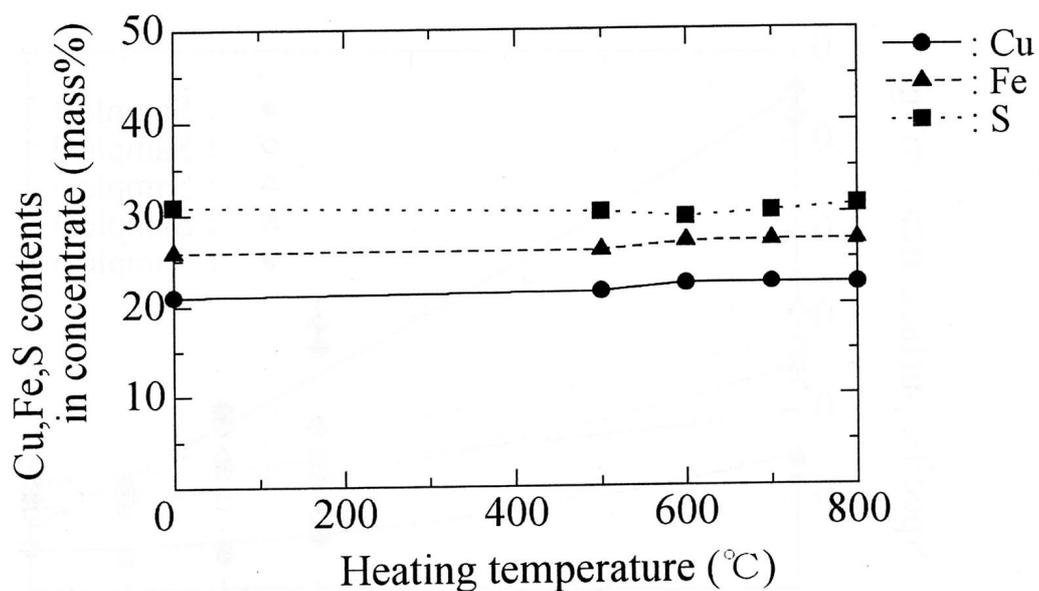


図 31. 電気炉加熱処理による銅精鉱中の Cu, Fe, S 含有率の変化 (Sample 5)

表 2 の試料の電気炉加熱処理の中から浸出実験に使用した試料 10(ロスペラムプレス鉱)の Cu, Fe, S の化学分析結果を表 14 に示す。表 14 からは S の揮発を確認することはできなかった。

表 14. 試料 10、電気炉加熱処理後の化学分析結果 (mass%)

加熱温度	Cu	Fe	S
500 °C	35.65	20.90	30.23
600 °C	34.35	24.56	30.10
700 °C	36.39	24.44	31.08
800 °C	35.84	25.66	30.47

3.1.2 マイクロ波加熱処理

マイクロ波加熱後の銅精鉱の模式図を図 32 に示す。加熱後の銅精鉱は、この図のようにシース熱電対の先端に溶融した部分と粉末に分かれていた。この溶融部分は、加熱温度の高い方が大きくなる傾向にあった。先に述べたように两部分を乳鉢で粉碎し混合したものを X 線回折、組成分析、浸出実験に用い、表面観察には 800 °C、5 分間の加熱処理をおこなった際の溶融部と粉末部を分けたものを試料として用いた。

表 15. 加熱処理前後の試料重量 (g)

加熱処理前	加熱処理後			重量変化
	粉末部	溶融部	るつぼへの付着分	
39.95	23.15	15.38	0.06	-1.36

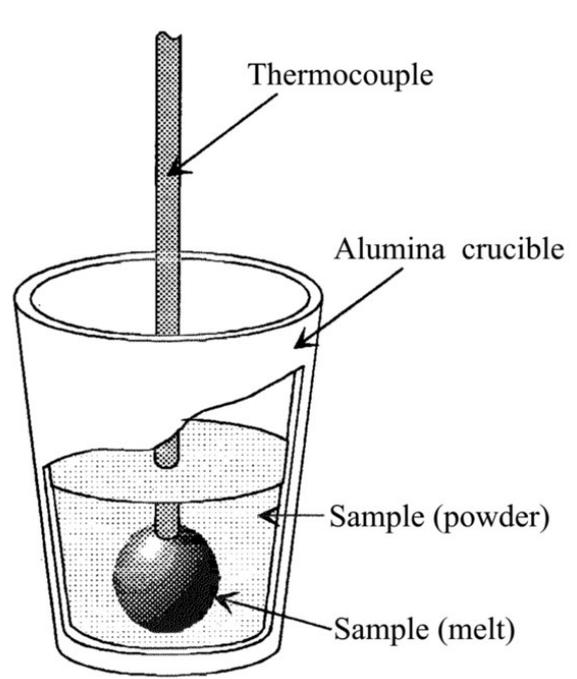


図 32. マイクロ波加熱処理後のるつぼ内の模式図

加熱処理後の試料の様子を図 33 に示す。加熱処理後るつぼから熱電対を取り出すと、熱電対の先に図 33-(a) のような固まりができており、この固まりを少し崩すと図 33-(b) のように溶融したように見える試料が現れた。熱電対に付着した試料をすべて取り除こうとしたが、図 33-(c) の様にわずかに残った。

加熱処理前後の試料重量を表 15 に示す。加熱処理前の試料はすべて 100mesh 以下なので、それより大きいものは溶融もしくは焼結した部分と考え、加熱処理後の試料を 100mesh 以下のものを粉末部、それより大きいものを溶融部とした。図 33-(d) はふるい

にかけてあとの溶融部のみの写真である。

試料の減量分については揮発した S や熱電対への付着分と考えている。

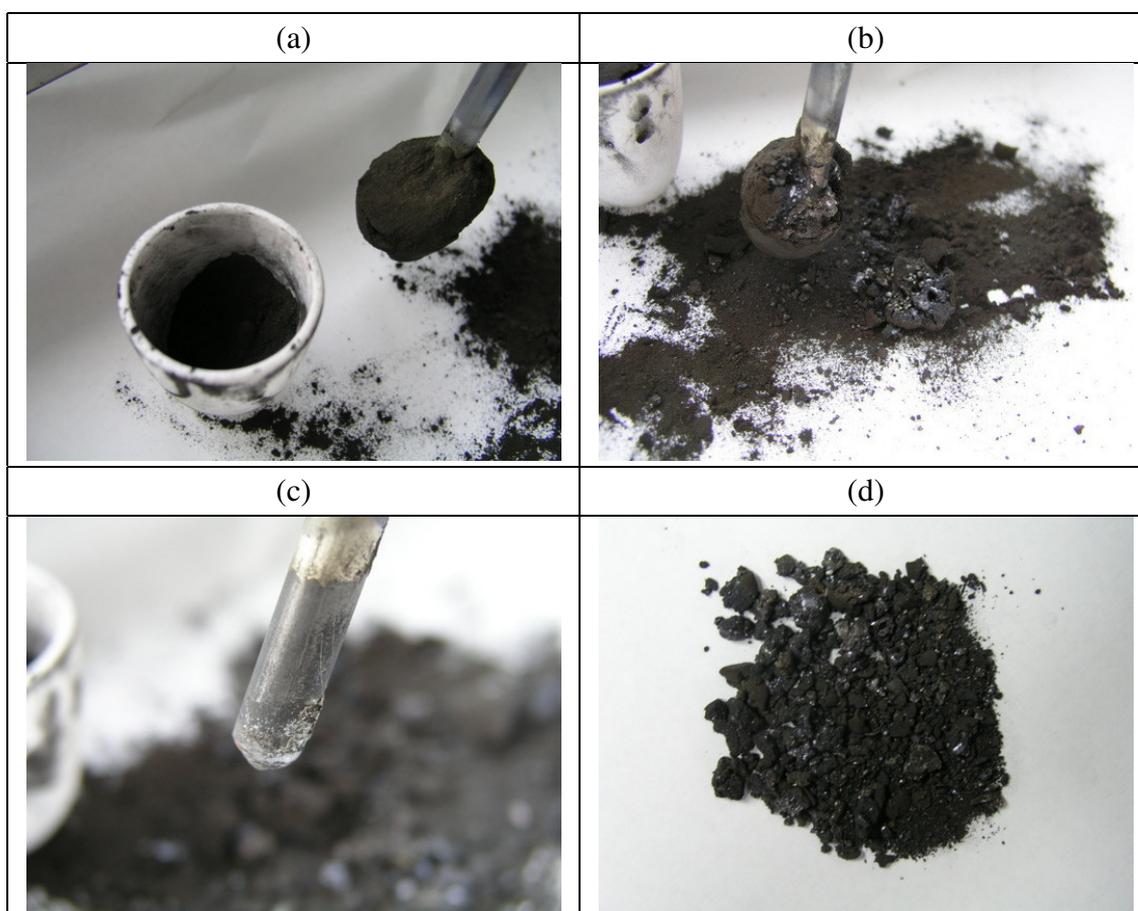


図 33. 加熱処理後の試料の様子

マイクロ波を用いて Ar 雰囲気中で加熱処理をおこなった試料 4 の Fe, Cu, S の化学分析結果を表 16 に示す。これから、硫黄の揮発除去が観察された。表 16 ではわかりにくいので、表の結果をグラフ化したものを図 34 に示す。

Cu, Fe については加熱温度の上昇と共に多少増加しているが、これは加熱処理を行うことによって試料中の水分、S などが揮発することによって Cu, Fe の相対的割合が増加するためである。これらの結果は黄銅鉍や精鉍を電気炉を用いて Ar 雰囲気中で加熱処理を行った場合と同様であった。

以上のことより、精鉍をマイクロ波を用いて Ar 雰囲気中で加熱処理を行うと組成変化が生じることが分かった。

同様にマイクロ波加熱をおこなった試料 10 の組成変化を電気炉加熱処理の結果と合わせて表 17 に示す。

表 16. マイクロ波加熱処理後の銅精鉱組成変化 (mass%)

	Cu	Fe	S
No Treatment	21.2	23.9	27.3
500 °C, 5 min.	23.3	24.8	26.5
600 °C, 5 min.	23.2	24.8	26.4
700 °C, 5 min.	24.7	25.2	26.3
800 °C, 5 min.	24.8	25.6	24.8

表 17. 試料 10 の化学分析結果 (mass%)

加熱処理法	Cu	Fe	S
未処理	35.82	21.20	29.30
電気炉	35.84	25.66	30.47
マイクロ波	35.67	21.34	31.56

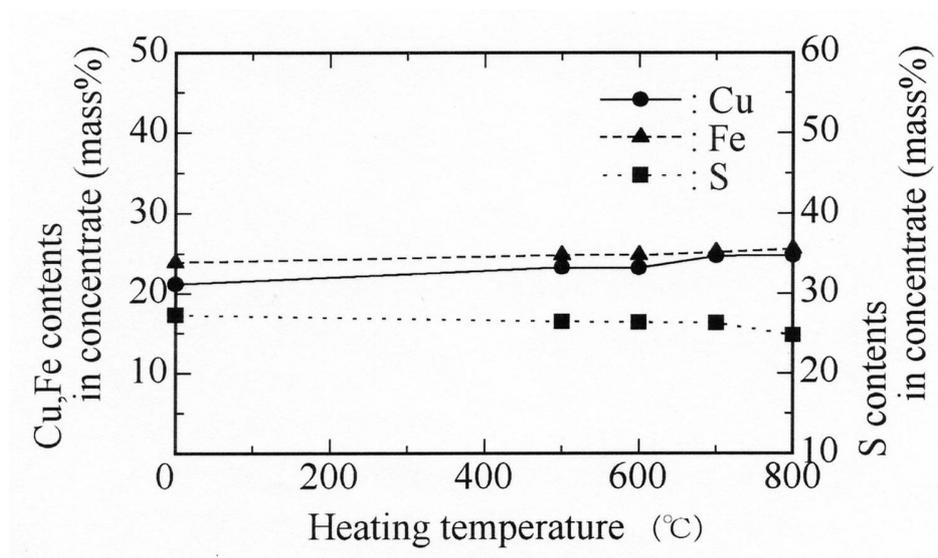


図 34. マイクロ波加熱処理による銅精鉱中の Cu, Fe, S の変化 (Sample 4)

3.2 結晶構造の変化

3.2.1 電気炉加熱処理

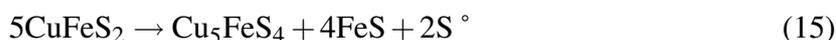
黄銅鉱の XRD の結果を図 35 に示す。これよりわずかに FeS_2 を含んでいるが典型的な黄銅鉱であることがわかる。

黄銅鉱を電気炉で加熱処理した後の X 線回折結果は、図 35 と同じ走査範囲でみると、それほど大きく変化していなかった。黄銅鉱のメインピークの 1 つである $2\theta = 29^\circ$ 近傍のピークの加熱温度による変化を 1 時間の処理時間で整理したものを図 36 に示す。

未処理では $d=3.041$ の α -Chalcopyrite のピークが見られるが、 500°C の加熱により、 $d=3.041$ と $d=3.06$ のピークも確認できた。このピークは加熱温度が高くなるにつれ、 d 値がわずかずつ大きくなり、 600°C では $d=3.041$ のピークは消失している。 700°C では完全に $d=3.087$ に移行しており、 800°C では $d=3.087$ のピークが強くなっている。このピークはセン亜鉛鉱型の結晶構造から一部 S がとれ、立方晶が生じることによって現れる β -Chalcopyrite のものである。



以上のことより、 500°C から黄銅鉱の分解が始まっていることがわかる。これは、図 27 に示した硫黄濃度の低下とも、およそ対応している。さらに、 800°C では $2\theta = 28.5^\circ$ 近傍に Bornite のピークが見られるようになり、黄銅鉱の分解がかなり進むことが分かった。



銅精鉱試料の 2 時間、Ar ガス気圏で加熱処理した後の XRD 結果を図 37 ~ 図 55 に示す。ただし、試料 3 は、1 時間加熱処理後の XRD 結果を示す。

表 2 の試料の電気炉加熱処理後の X 線回折結果を図 59 ~ 図 74 に示す。また、各試料の加熱処理による $2\theta = 28.5^\circ$ 付近の Chalcopyrite のピークの移行を図 75 ~ 図 78 に示す。

すべての試料において、 700°C からピーク値が移行している。これは、加熱処理したことで硫黄がわずかに揮発し、 CuFeS_2 (Chalcopyrite) の結晶構造が変化したことを表している。また、 Cu_5FeS_4 (Bornite) のピークも確認できようになり、加熱処理温度が高くなるにつれて X 線強度が大きくなる傾向にある。しかし、試料 9 の (B) エルツベルグ鉱は、 700°C 、 800°C で Bornite のピークが見られず、式 (15) の分解反応は、確認できなかった。

この結果を試料毎に $2\theta = 29^\circ$ 近傍の黄銅鉱のピークについて整理したものを図 56 ~ 図 58 に示す。

未処理では $d=3.041$ の α -Chalcopyrite のピークは、 800°C では $d = 3.06$ と β 型に変化していた。これは基本的には高品位黄銅鉱の回折結果と同様であった。

銅精鉱の場合は、黄銅鉱のみの場合とは異なり、ガング成分や他の硫化物があるため変化がわかりにくいものになっている。いずれの精鉱についても同様に、黄銅鉱の回折ピークおよびその加熱処理温度への依存性が明確に認められた。精鉱によってピークおよびその温度依存性に若干の違いは見られるが、精鉱中の黄銅鉱は加熱温度の上昇に伴い α 型からセン亜鉛鉱型の結晶構造から一部のSがとれ、立方晶が生じることによって表れる β 型へ移行することがわかった。

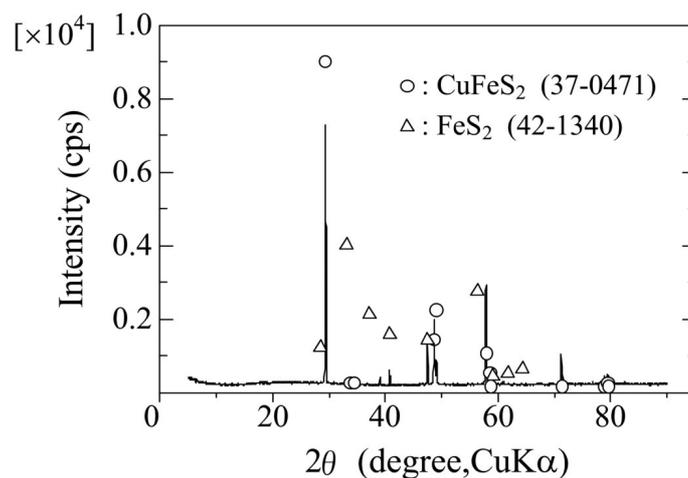


図 35. 枳迦内産黄銅鉱の XRD 結果

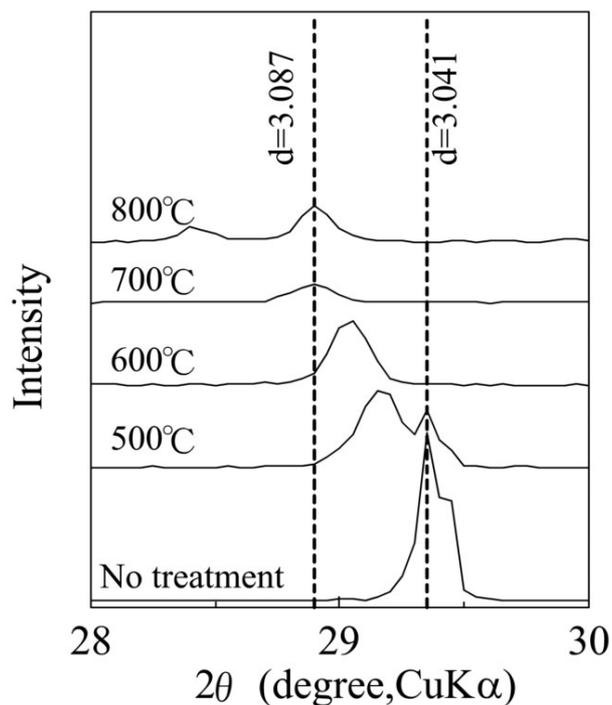


図 36. 1hr 電気炉加熱処理後の参照黄銅鉱の (112) ピーク変化

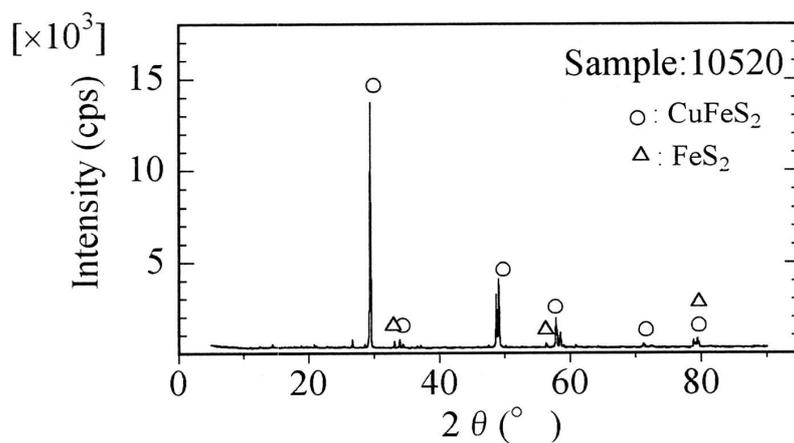


図 37. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 10520)

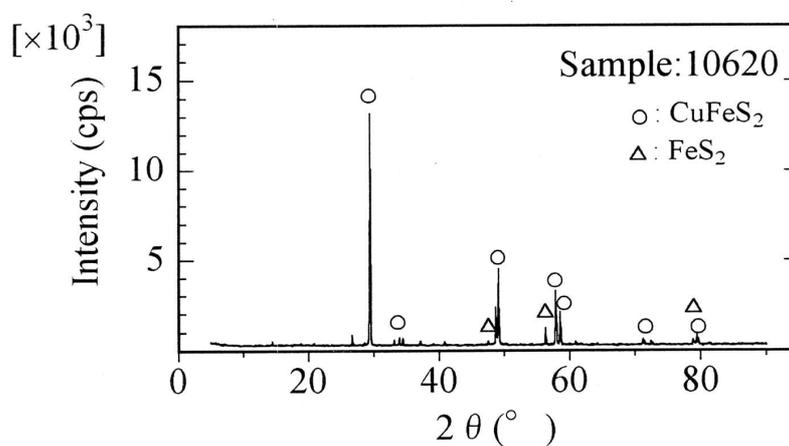


図 38. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 10620)

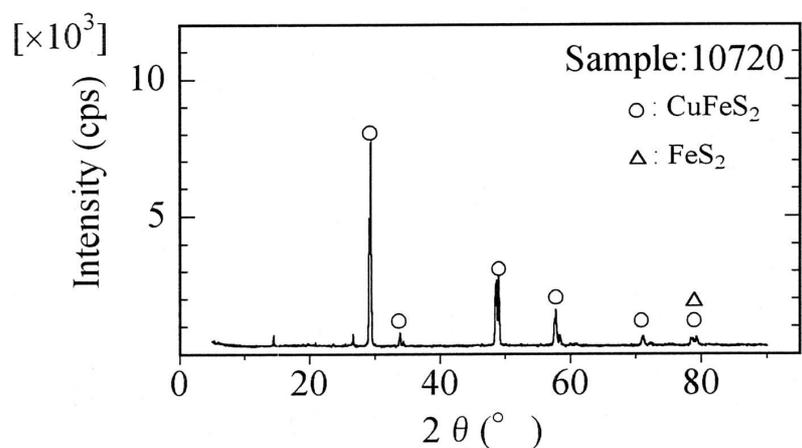


図 39. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 10720)

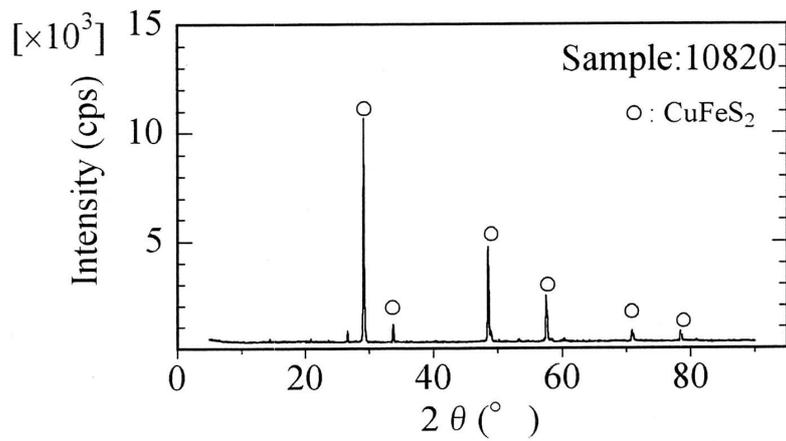


図 40. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 10820)

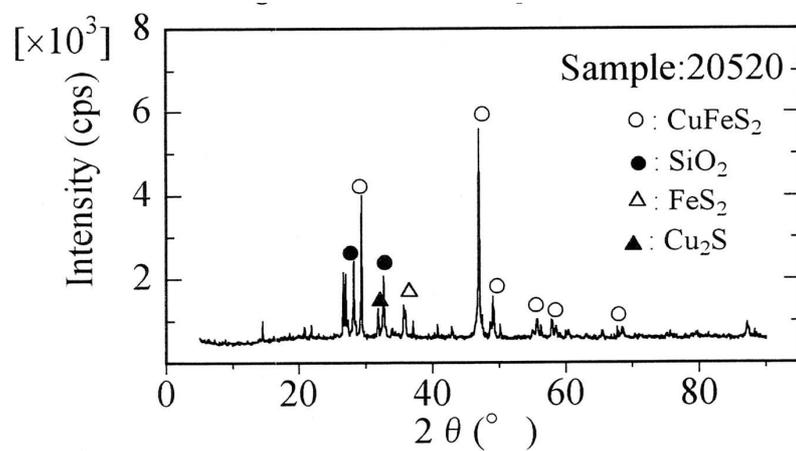


図 41. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 20520)

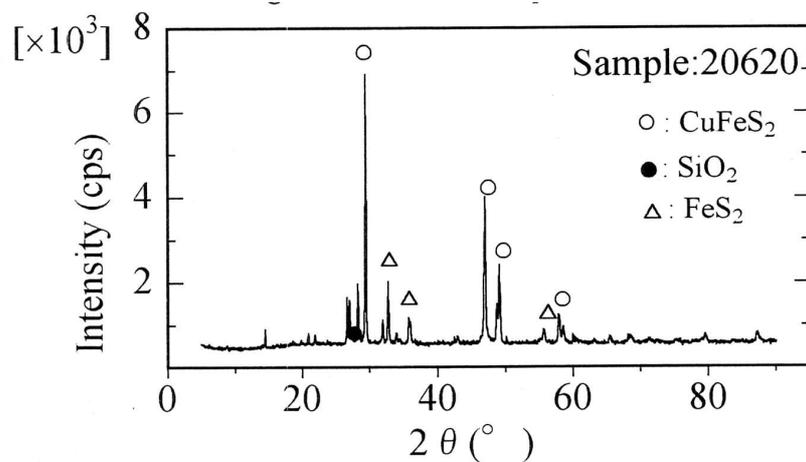


図 42. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 20620)

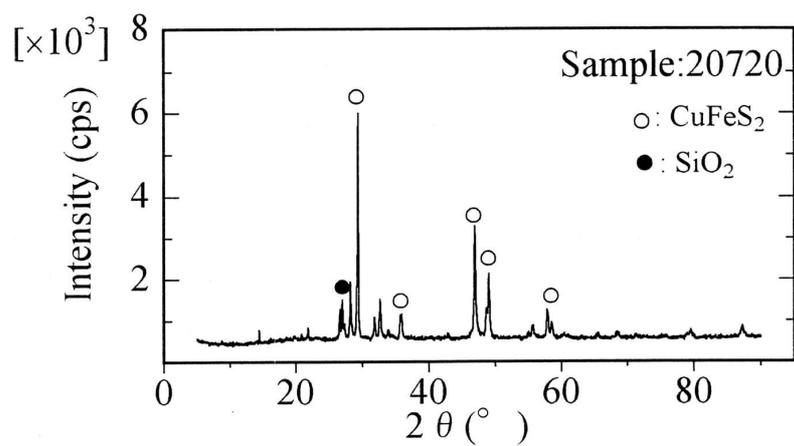


図 43. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 20720)

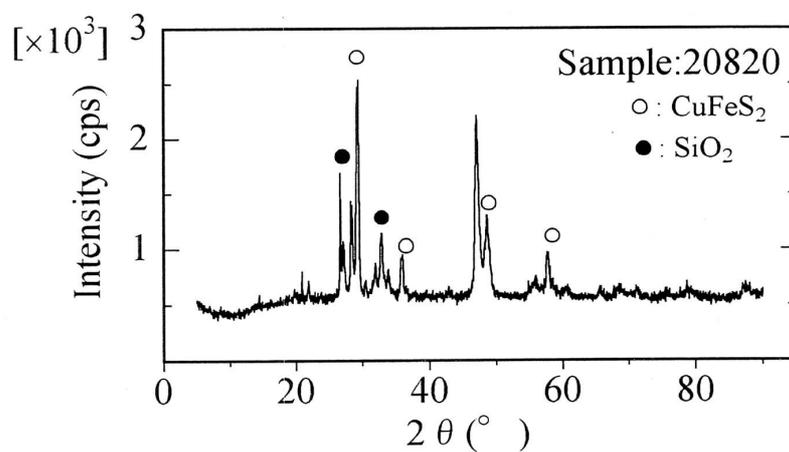


図 44. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 20820)

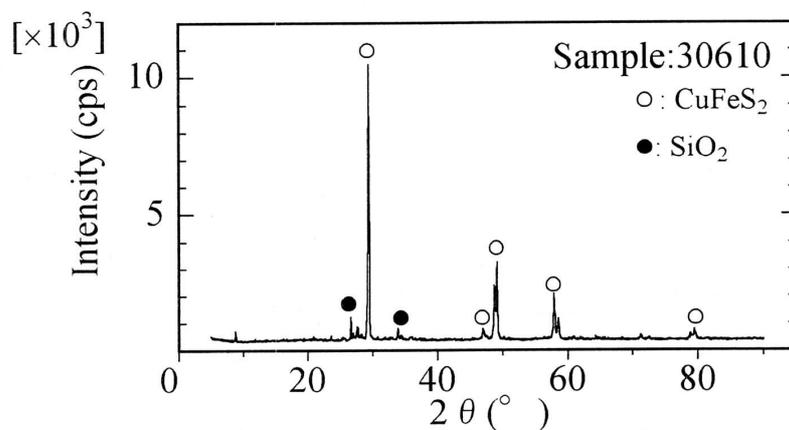


図 45. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 30610)

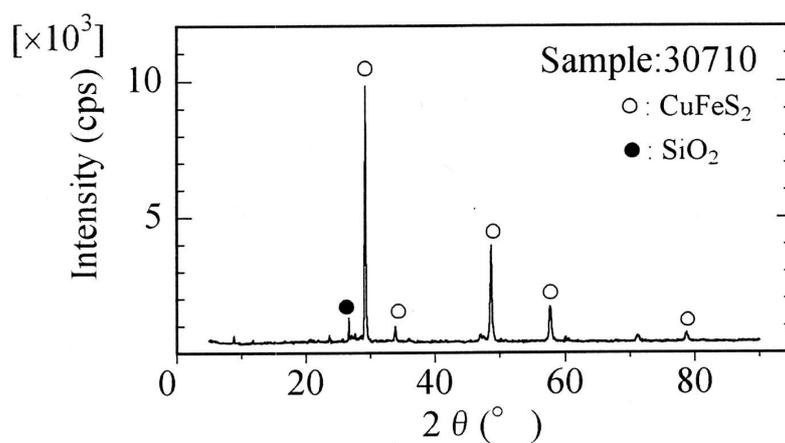


図 46. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 30710)

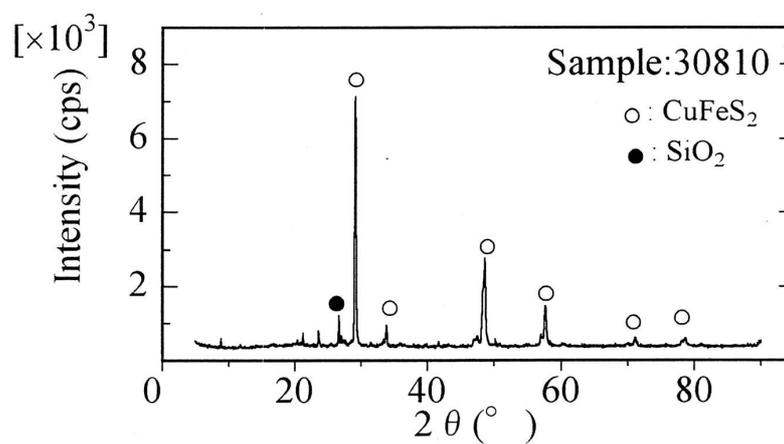


図 47. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 30810)

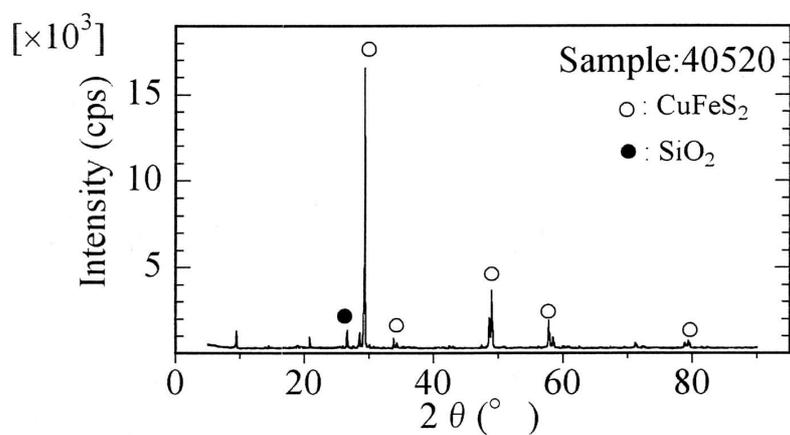


図 48. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 40520)

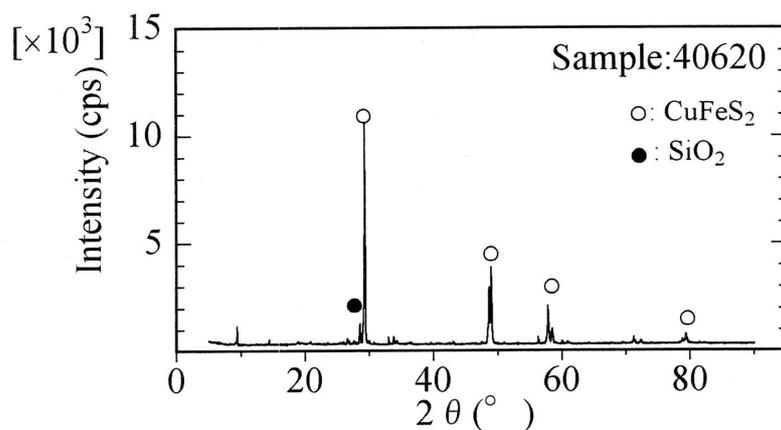


図 49. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 40620)

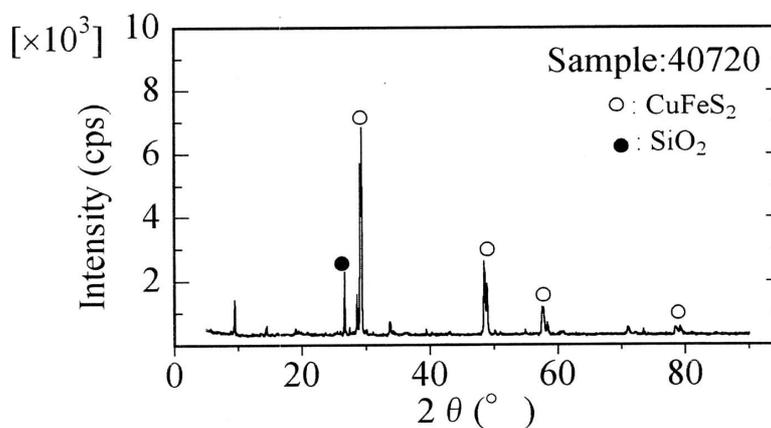


図 50. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 40720)

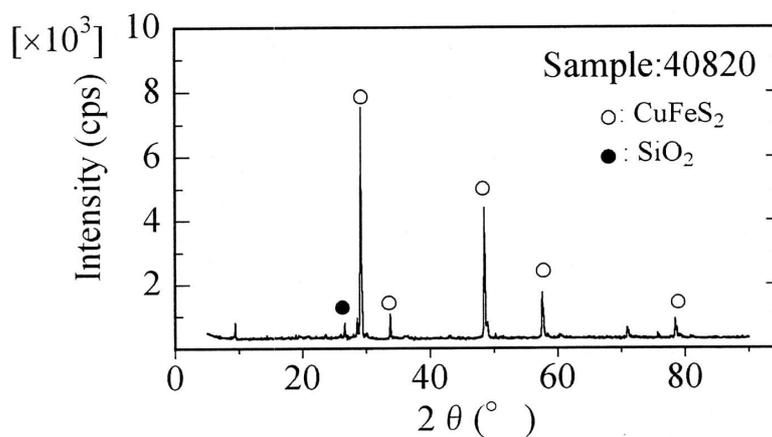


図 51. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 40820)

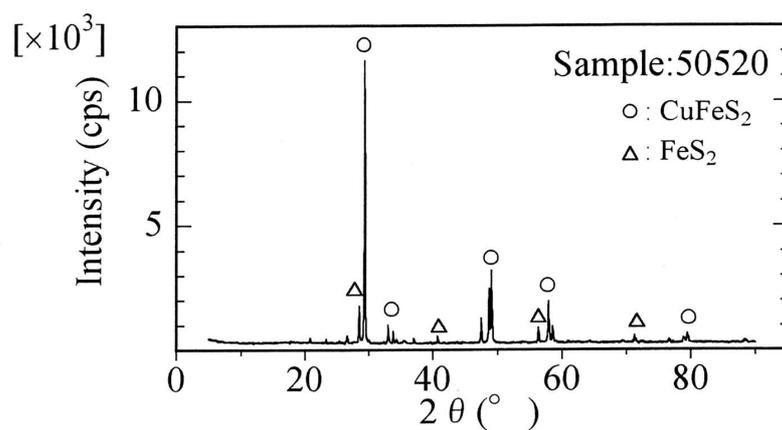


図 52. 加熱処理後の XRD 結果 (sample 50520)

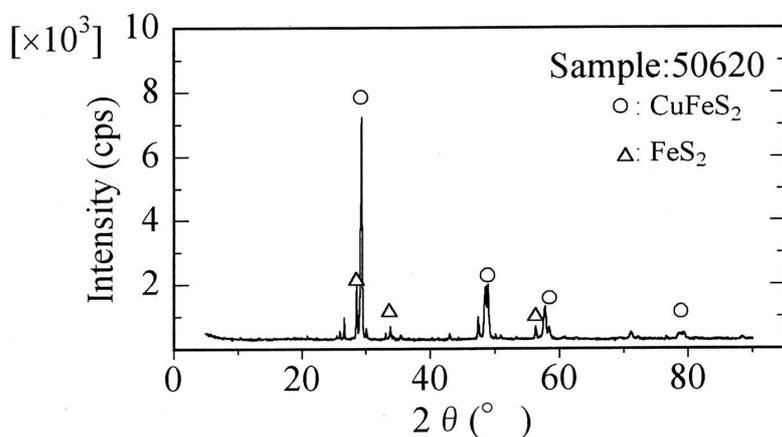


図 53. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 50620)

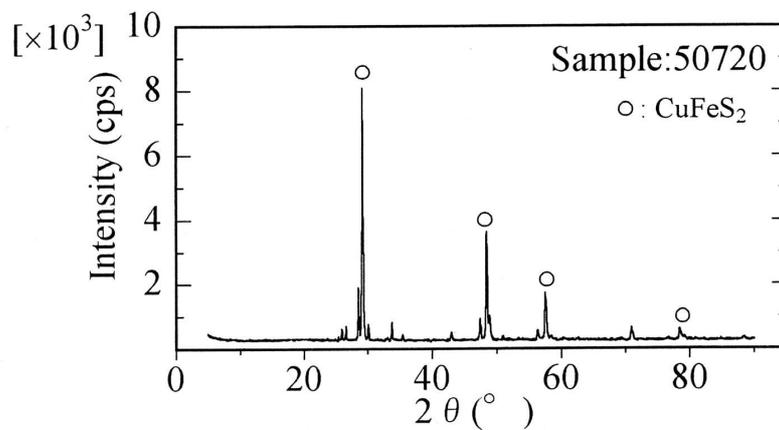


図 54. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 50720)

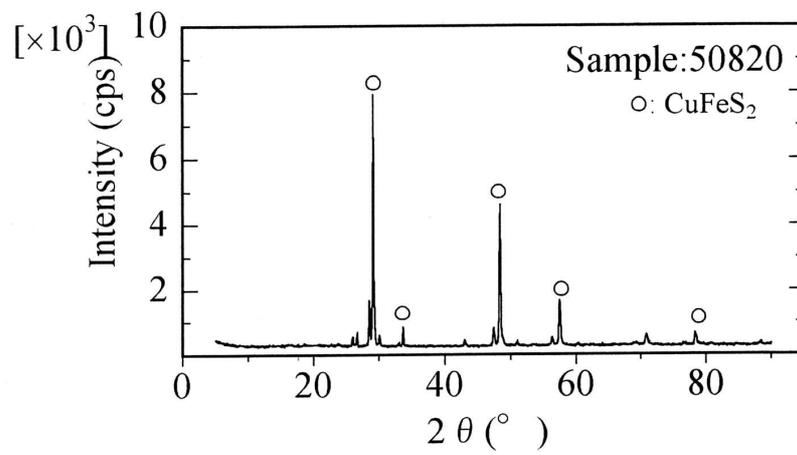


図 55. 加熱処理後の XRD 結果 (Sample 50820)

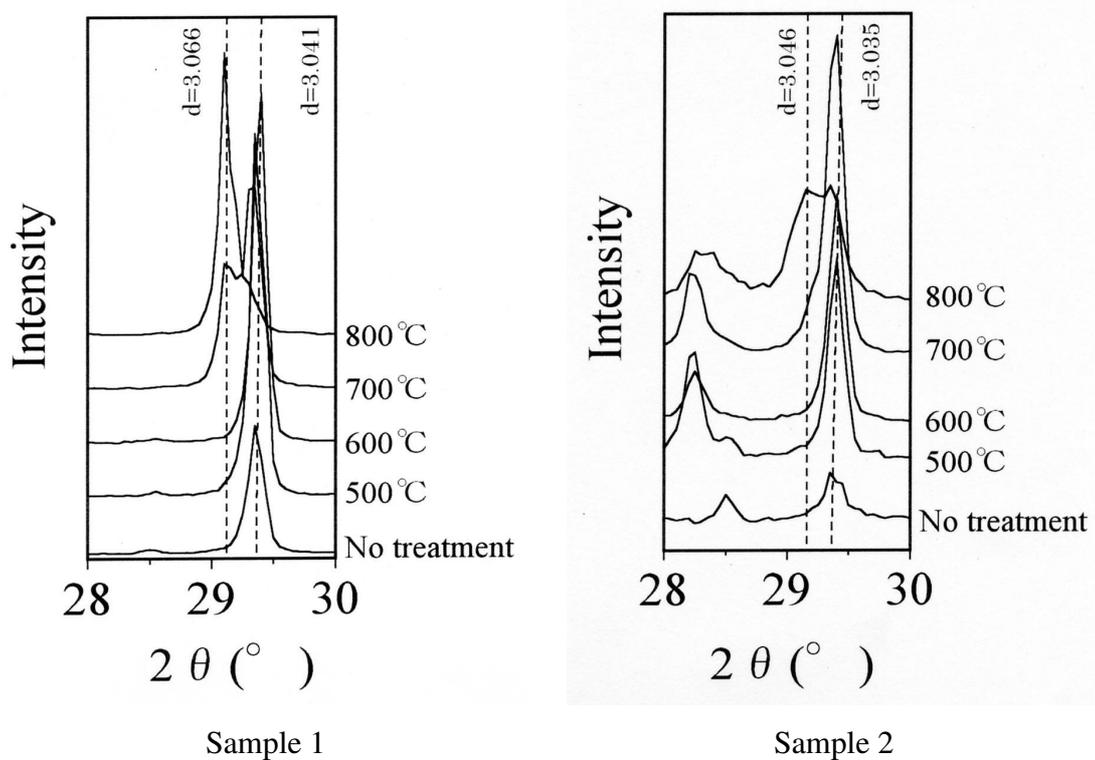
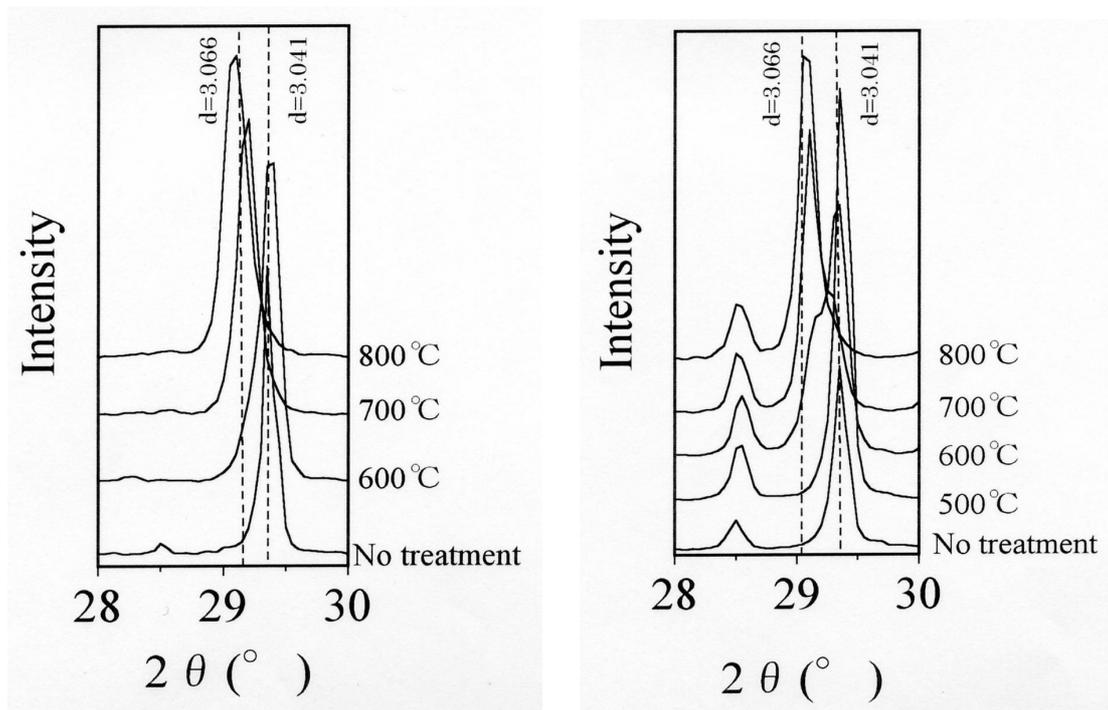


図 56. 2hr 電気炉加熱処理後の Chalcopyrite(112) のピーク変化



Sample 3

Sample 5

図 57. 2hr 電気炉加熱処理後の Chalcopyrite(112) のピーク変化

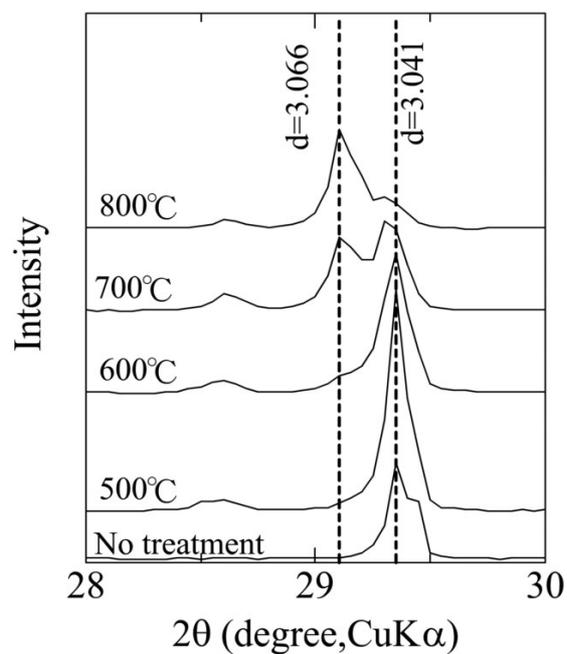


図 58. 2hr 電気炉加熱処理後の Chalcopyrite(112) のピーク変化

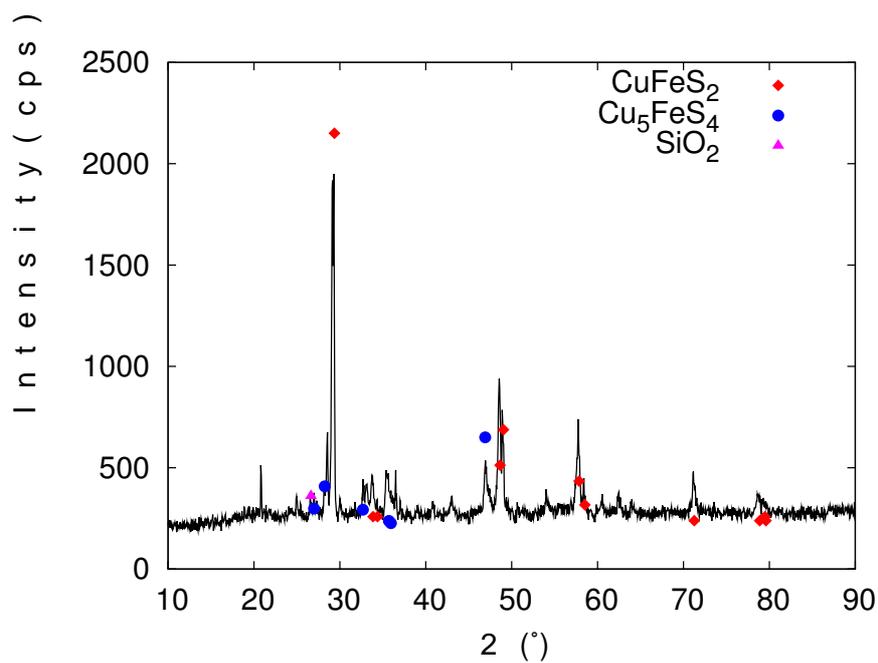


図 59. マムート (500°C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

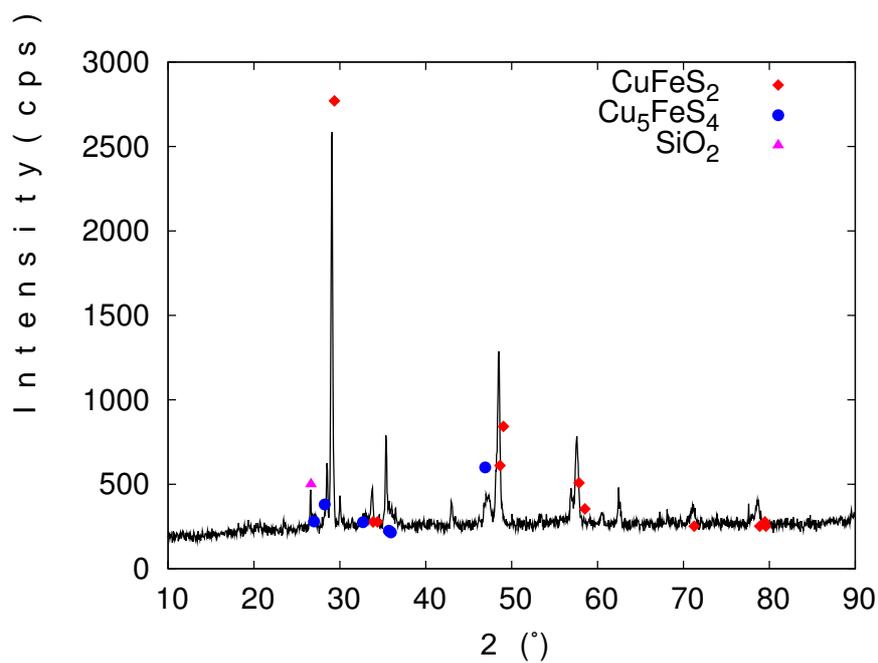


図 60. マムート (600°C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

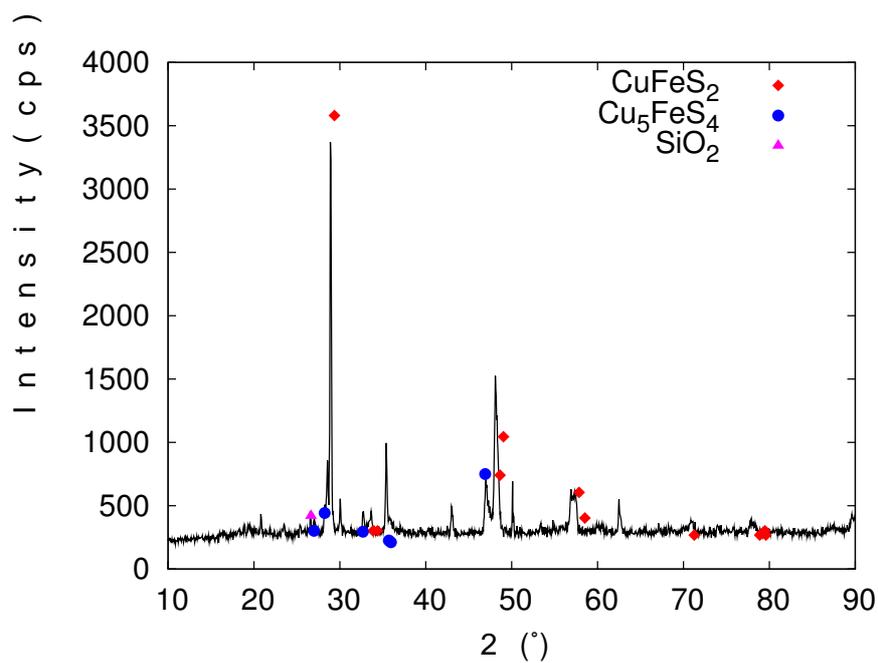


図 61. マムート (700 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

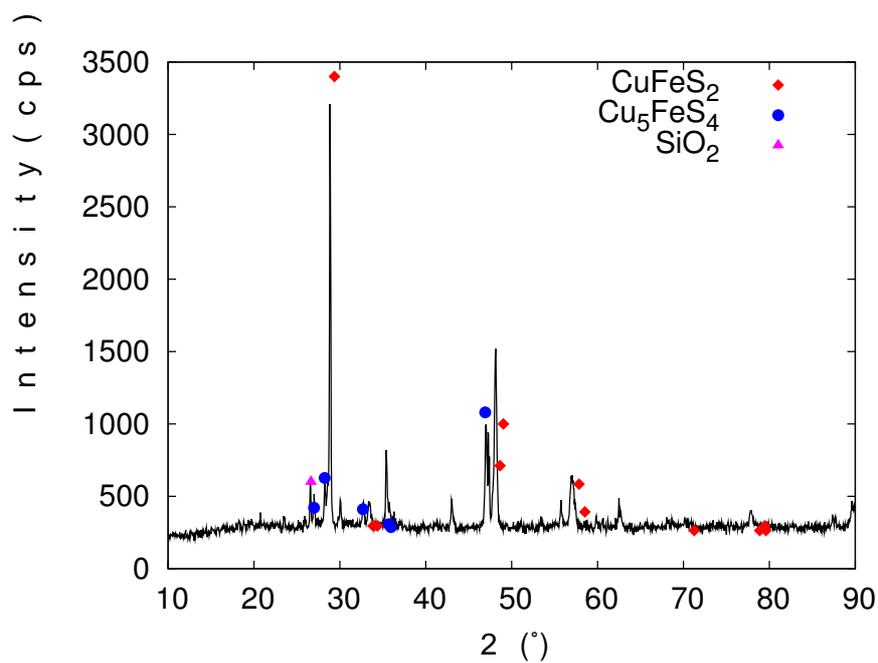


図 62. マムート (800 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

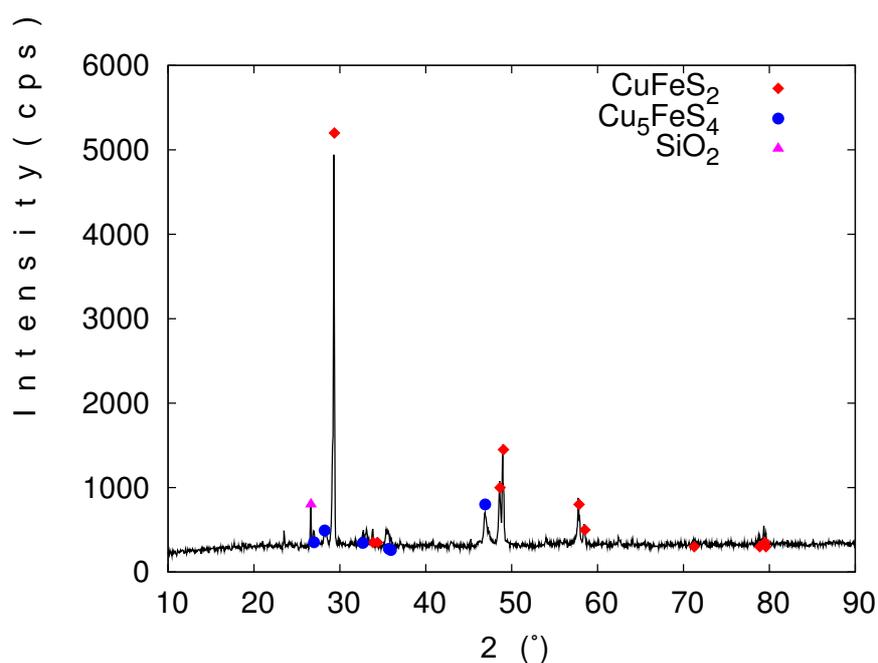


図 63. (A) エルツベルグ (500 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

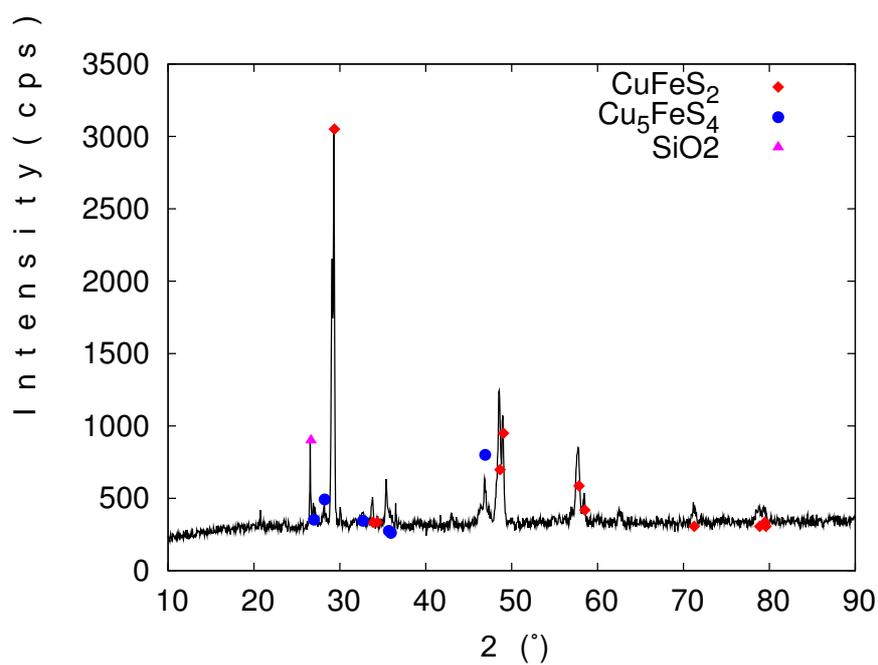


図 64. (A) エルツベルグ (600 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

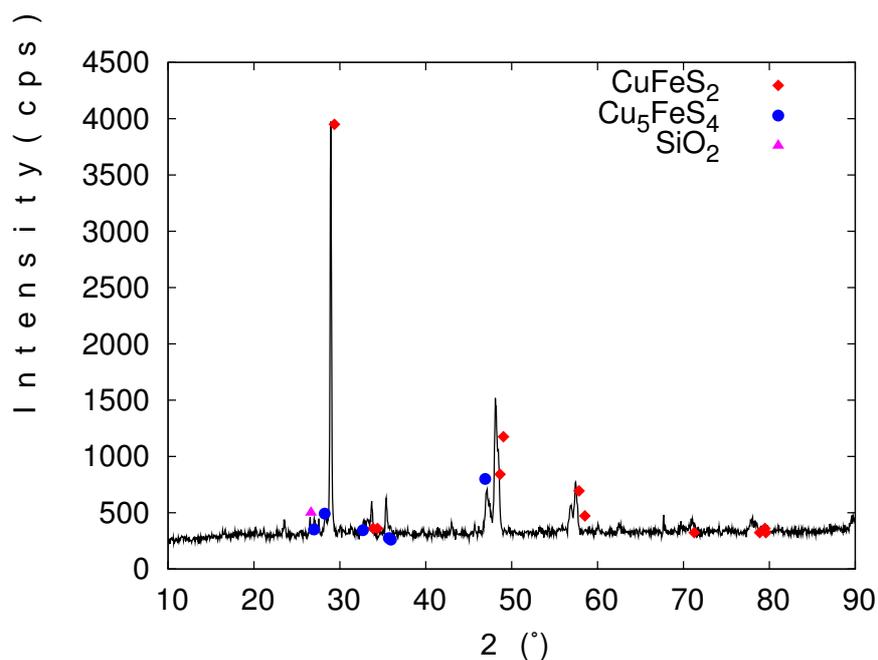


図 65. (A) エルツベルグ (700 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

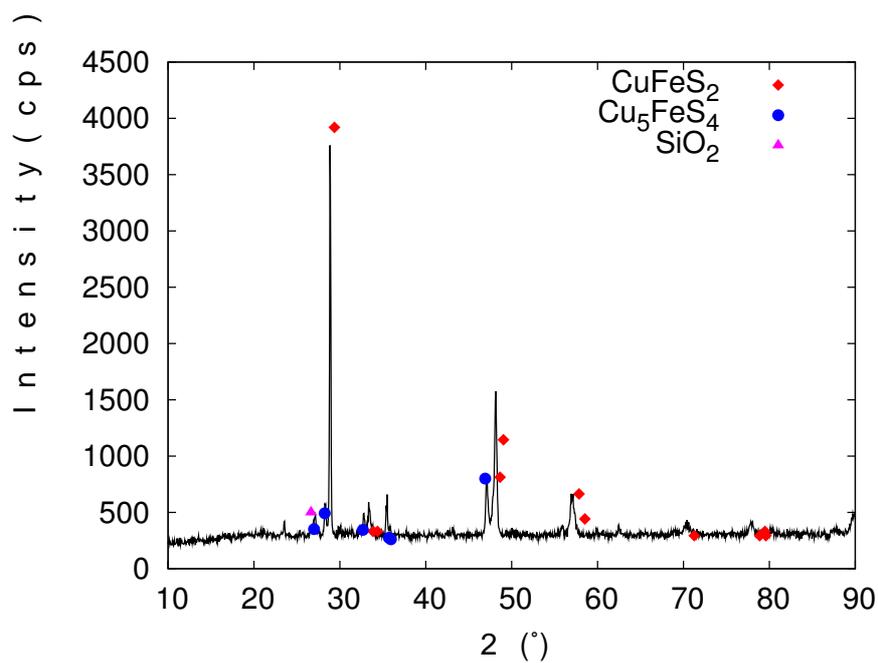


図 66. (A) エルツベルグ (800 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

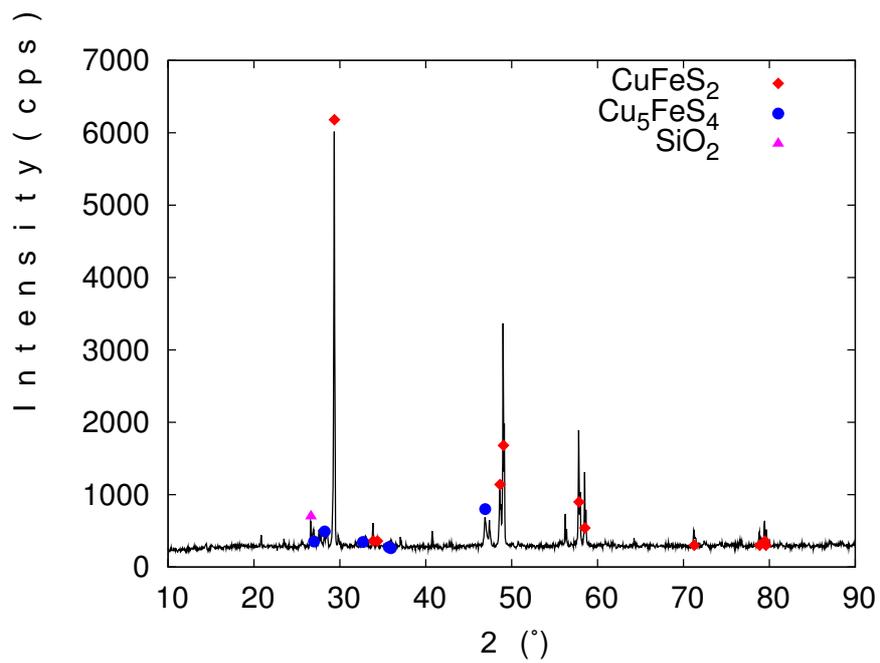


図 67. (B) エルツベルグ (500°C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

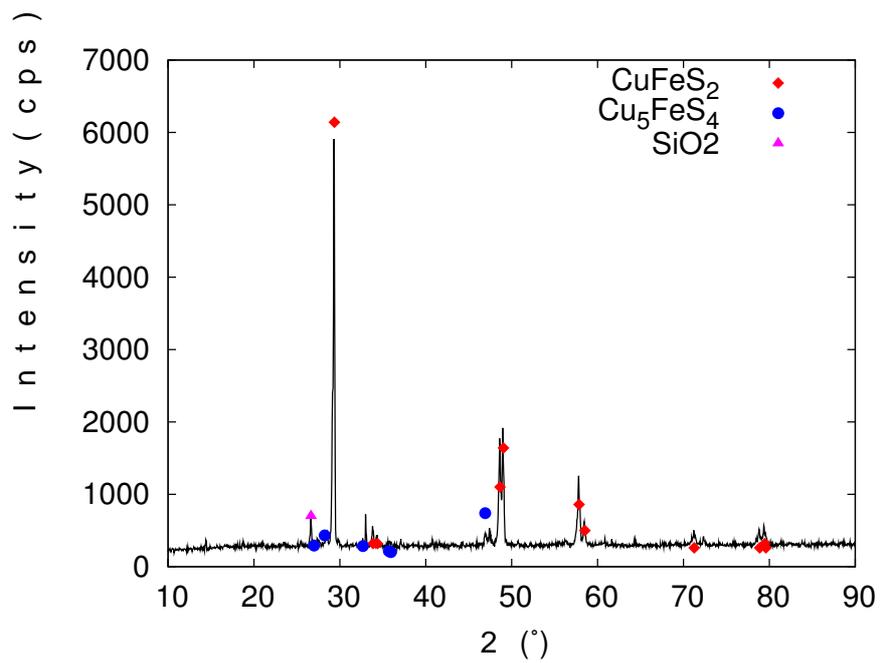


図 68. (B) エルツベルグ (600°C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

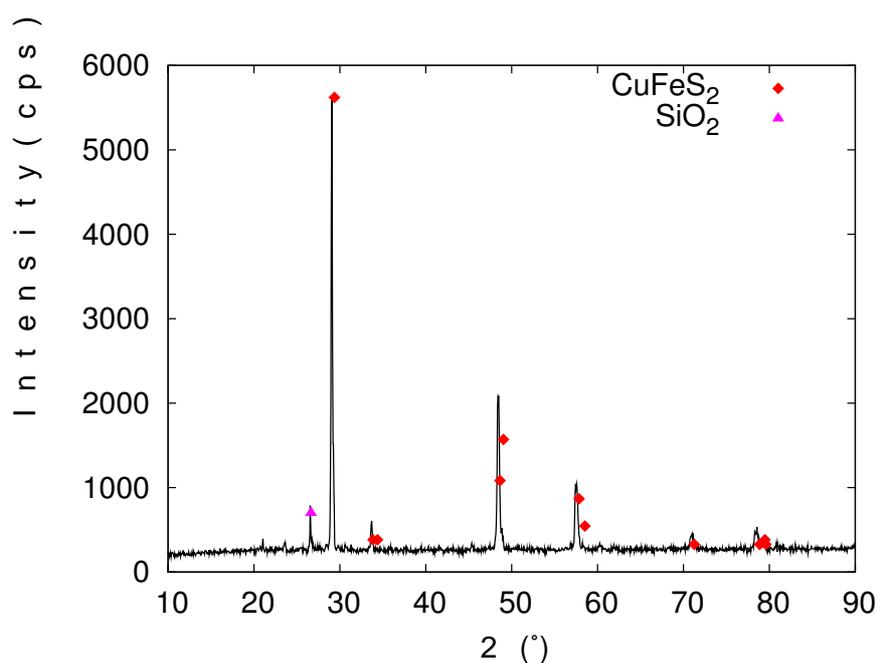


図 69. (B) エルツベルグ (700°C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

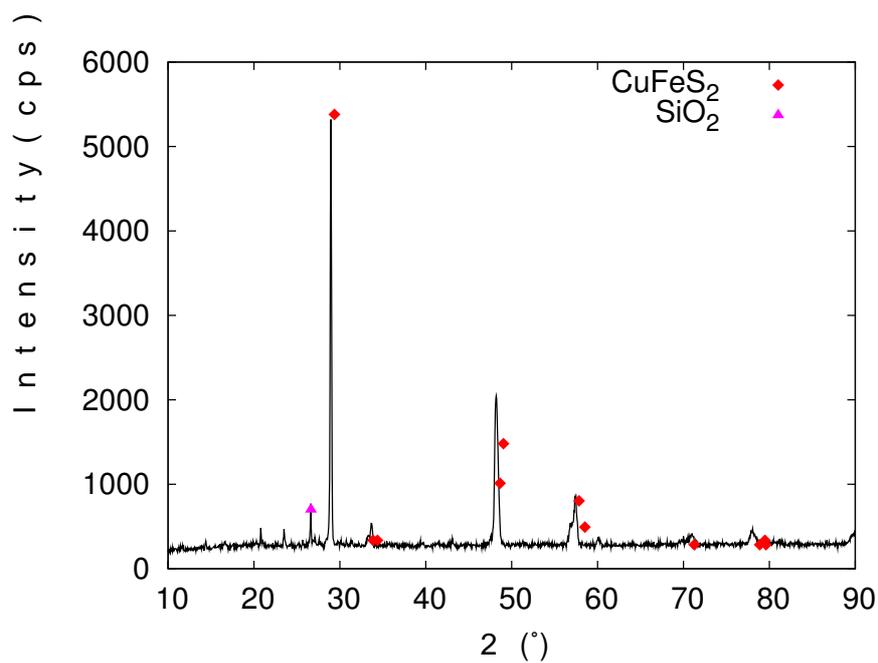


図 70. (B) エルツベルグ (800°C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

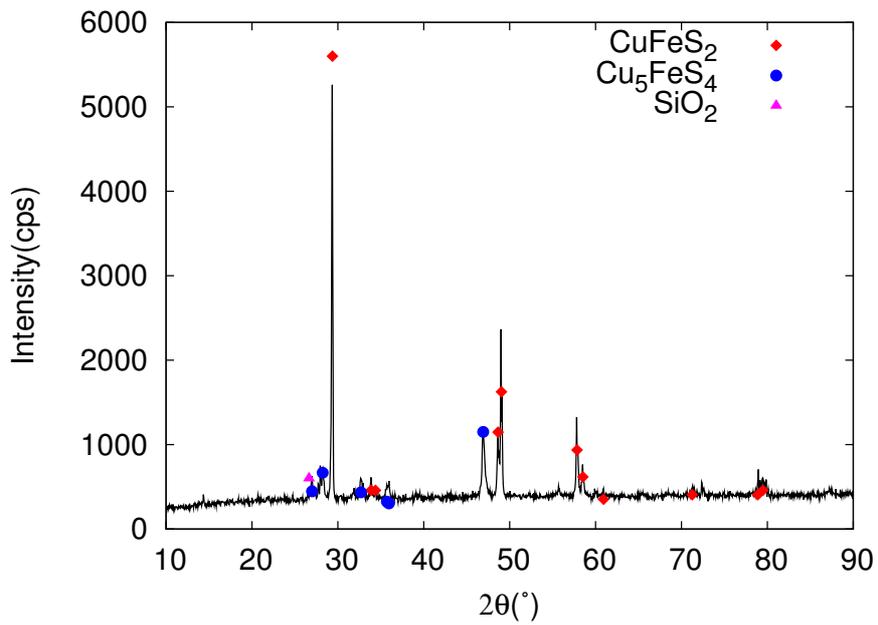


図 71. ロスペラムプレス (500 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

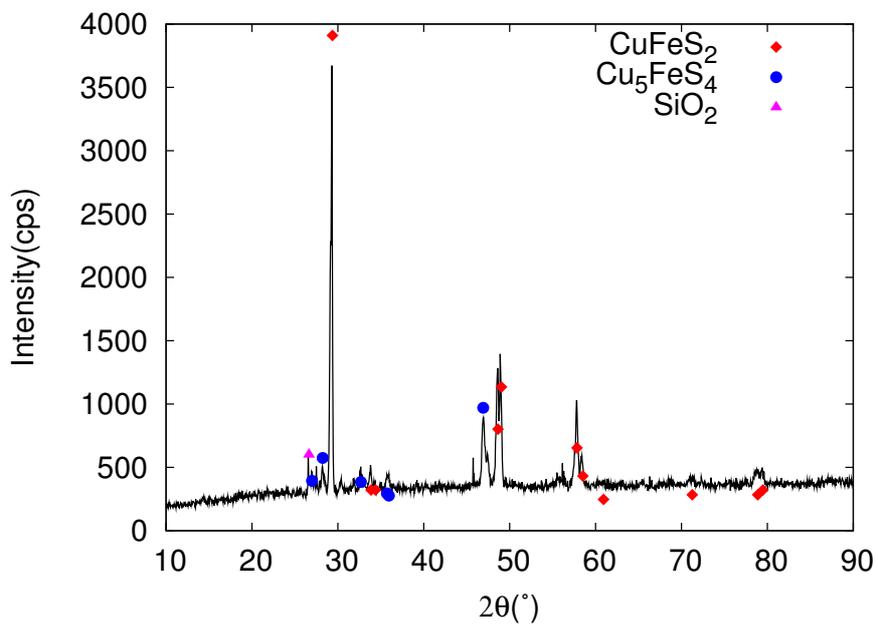


図 72. ロスペラムプレス (600 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

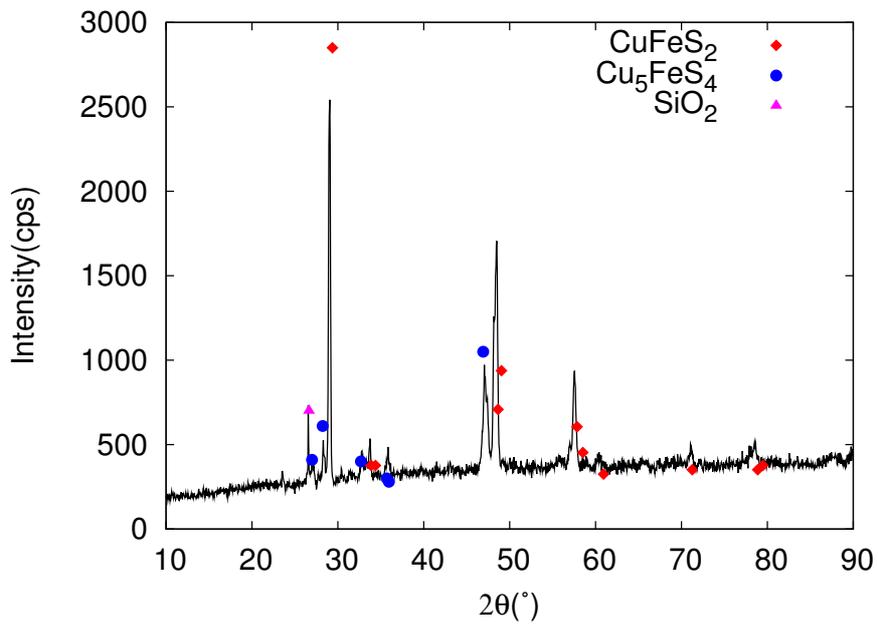


図 73. ロスペラムプレス (700 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

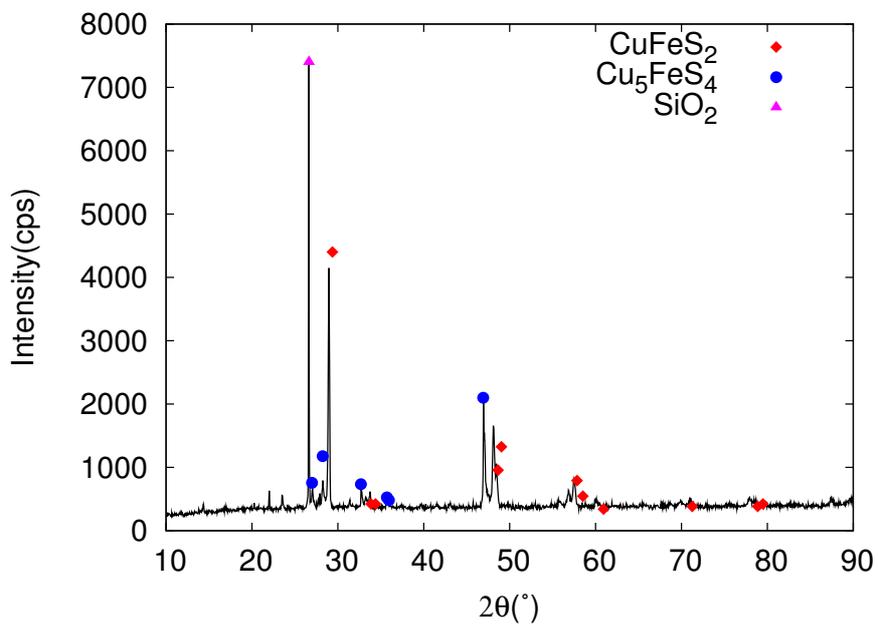


図 74. ロスペラムプレス (800 °C電気炉加熱処理)XRD 分析結果

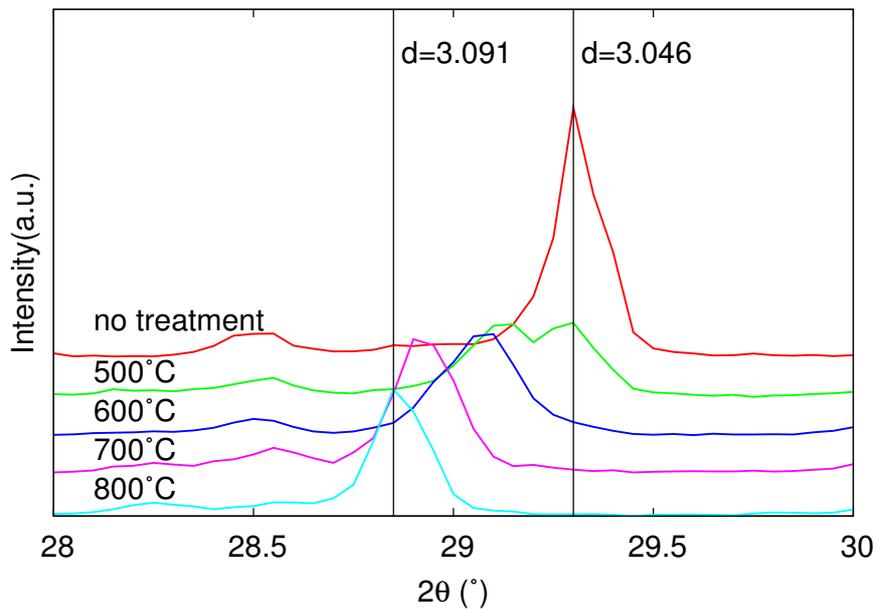


図 75. マムート 2 $2\theta = 29^\circ$ 付近の Chalcopyrite のピーク変化

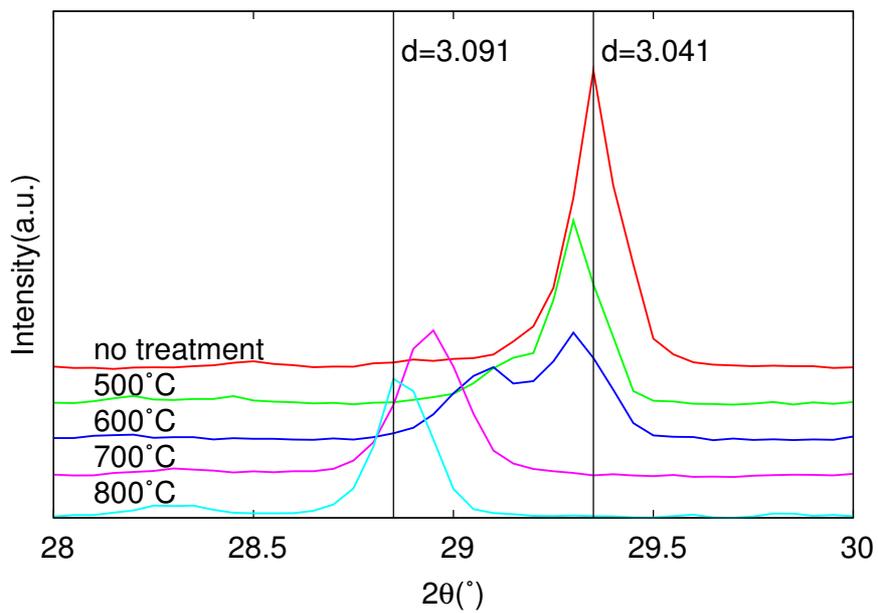


図 76. (A) エルツベルグ 2 $2\theta = 29^\circ$ 付近の Chalcopyrite のピーク変化

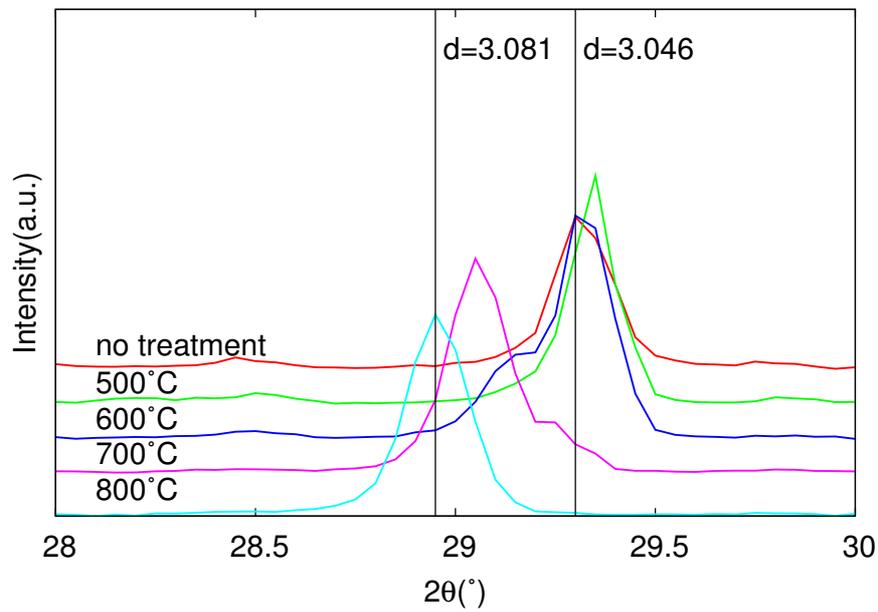


図 77. (B) エルツベルグ 2 $\approx 29^\circ$ 付近の Chalcopyrite のピーク変化

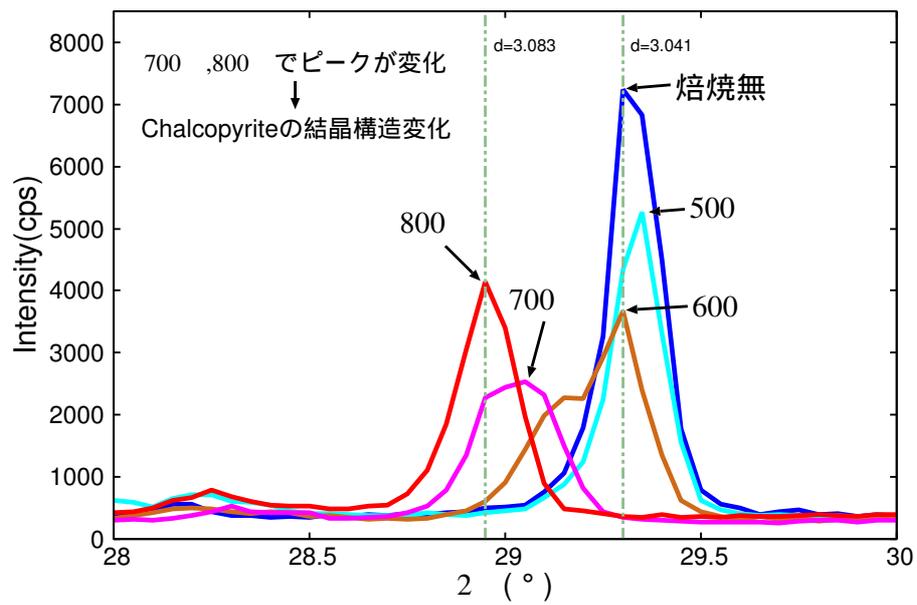


図 78. ロスペラムプレス 2 $\approx 29^\circ$ 付近の Chalcopyrite のピーク変化

3.2.2 マイクロ波加熱処理

マイクロ波加熱後の試料は、溶融部と粉末部に分かれていたので、両部分を乳鉢で粉碎し混合したものの X 線回折結果を図 79 ~ 図 82 に示す。

500 °C ~ 700 °C までは、 CuFeS_2 のみが確認された。800 °C では、 CuFeS_2 , $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ が確認できた。

このことを分かり易くするために $2\theta = 29^\circ$ 近傍の精鉱中の黄銅鉱のピークの加熱処理による位置の変化を図 83 に示す。精鉱の主成分である黄銅鉱のメインピークの 1 つである $2\theta = 29^\circ$ 近傍のピークは 800 °C の加熱でも残っているが、後述するように詳細に見るとピーク値の移行が見られた。未処理では $d = 3.041$ の α -Chalcopyrite のピークが見られるが、加熱処理により、 $d = 3.041$ と $d = 3.082$ の回折線も確認できた。

また、800 °C マイクロ波加熱処理後の試料について、溶融部と粉末部を別々に測定した X 線回折を図 84 に示す。これにも比較のために未処理の X 線回折の結果を合わせて示した。これより溶融部と粉末部ともに結晶構造が変化していることがわかり、溶融部の方が粉末部に比べて変化が大きいことがわかった。

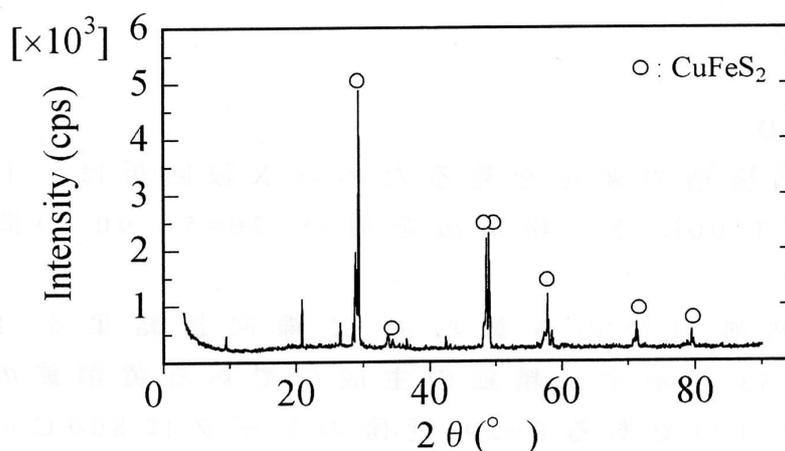


図 79. 500 °C マイクロ波加熱試料の XRD 結果

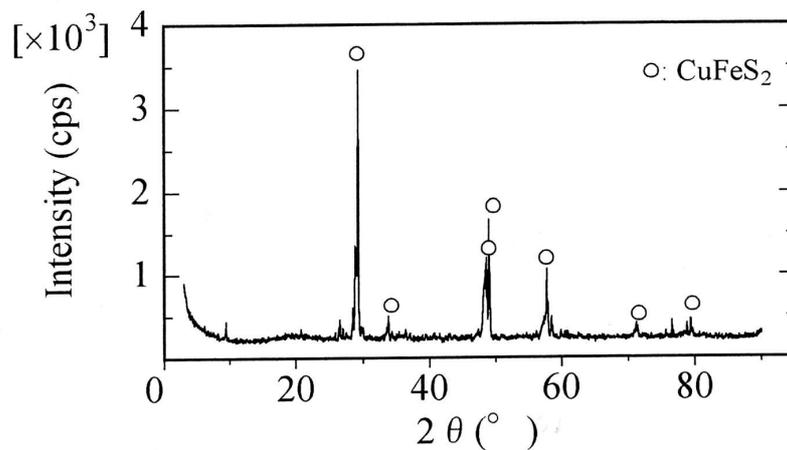


図 80. 600°Cマイクロ波加熱試料の XRD 結果

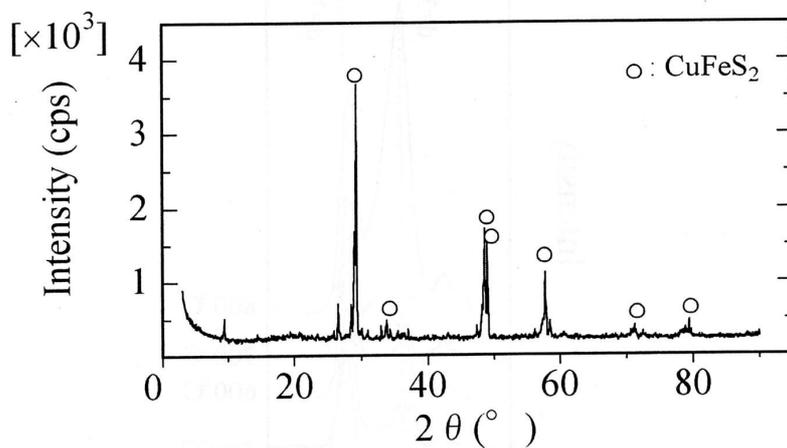


図 81. 700°Cマイクロ波加熱試料の XRD 結果

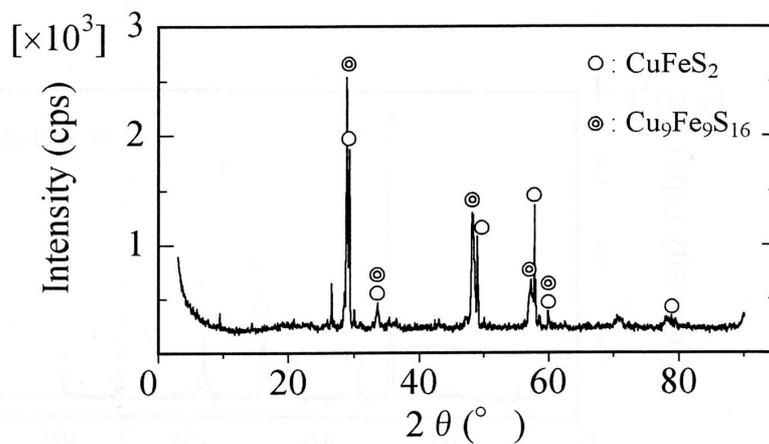


図 82. 800°Cマイクロ波加熱試料の XRD 結果

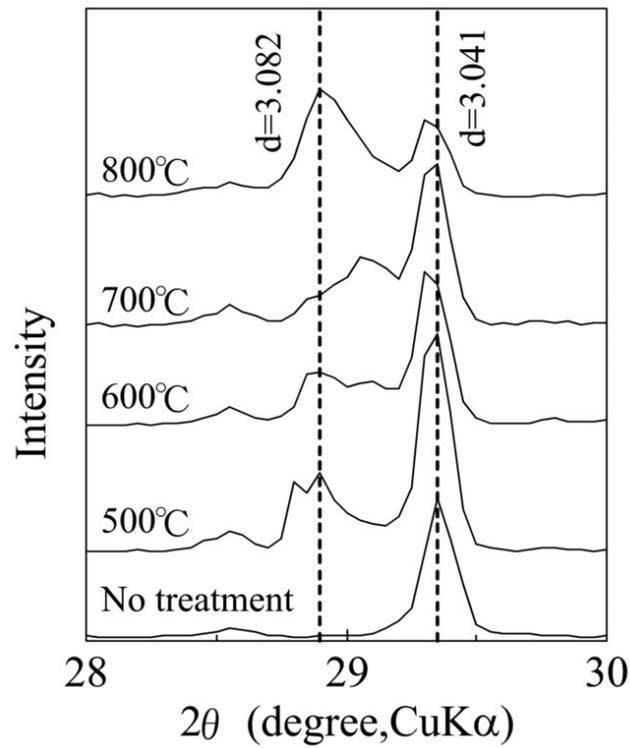


図 83. マイクロ波加熱処理後の chalcopyrite(112) ピーク変化 (Sample 4)

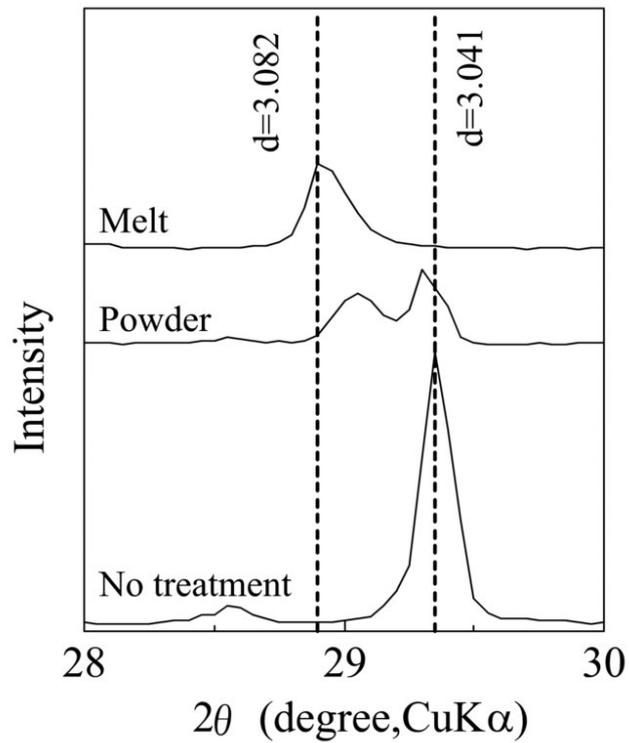


図 84. 800 °C マイクロ波加熱処理後の溶融部と粉末部の chalcopyrite(112) ピーク差

3.3 表面状態の変化

図 85 に各試料の電気炉加熱処理温度による比表面積の変化を示す。これから試料 4 を除き、比表面積は加熱温度の上昇と共に低下することがわかった。特に試料 5 は大きく低下した。当初分解反応による S の揮発により比表面積が増大すると考えたが、結果としては逆に低下した。

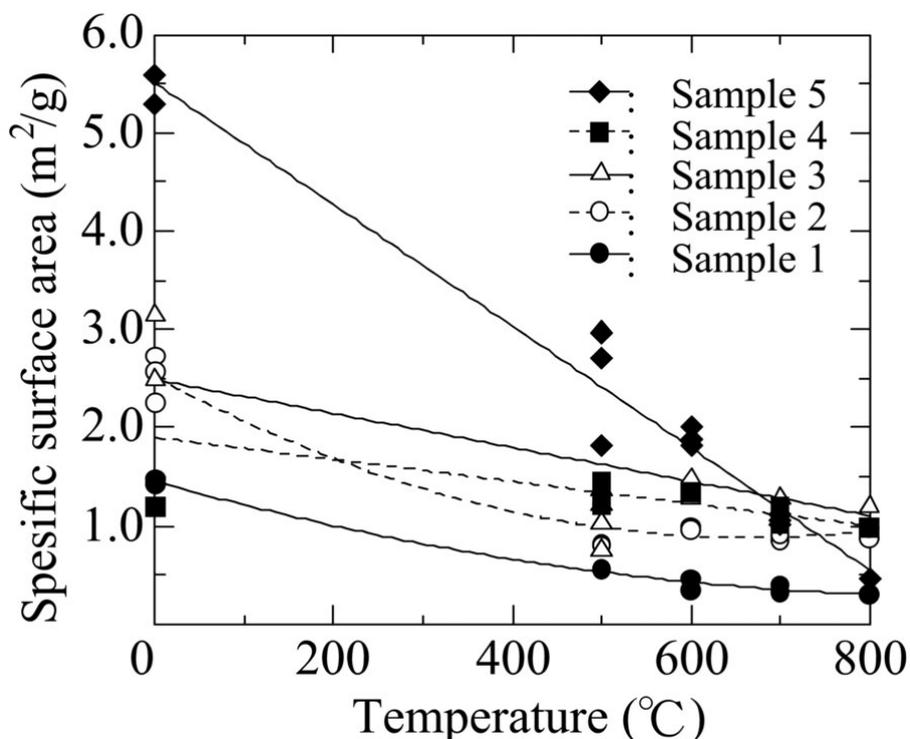


図 85. 非表面積に及ぼす電気炉加熱処理温度の影響

高品位黄銅鉱の加熱時の表面をレーザー顕微鏡を用いて直接観察をおこなったところ、加熱前には多数存在した非常に細かな凹凸が、600 °C以上の温度において、消失し、なめらかな表面状態になることがわかった。

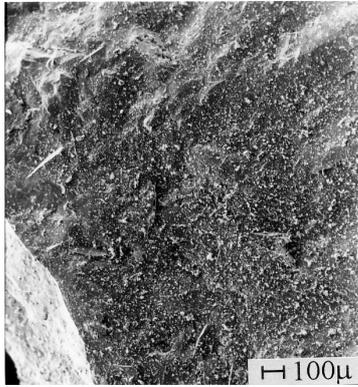
加熱後の試料のSEMによる観察では、700 °Cで大きな凹凸が認められ、800 °Cではさらに顕著になり、結晶固有の劈界面を示すが、ミクロにみれば滑らかな表面となったといえる。レーザー顕微鏡による観察結果と合わせると、この表面の平滑化は、高温でのSの揮発と焙結反応により起こったと考えられる。

図 85 に示した精鉱の加熱処理温度による比表面積の低下は、黄銅鉱鉱石の場合と同様に、Sの揮発と焼結反応により表面が滑らかになったためと考えられる。

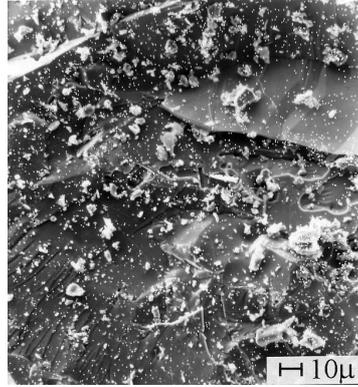
マイクロ波加熱した試料の表面観察には、800 °C、5 分間の加熱処理後の試料を溶融部と粉末部に分けて表面観察をおこなった。結果を図 86 ~ 図 88 に示す。

溶融部については、その表面を肉眼で観察すると一部に金属光沢のようなものが見られる。溶融部の SEM, EPMA 写真を図 86 に示す。表面は一度溶融しているので比較的滑らかである。元素の分布状態も Cu, Fe, S がほぼ均一に分布している。

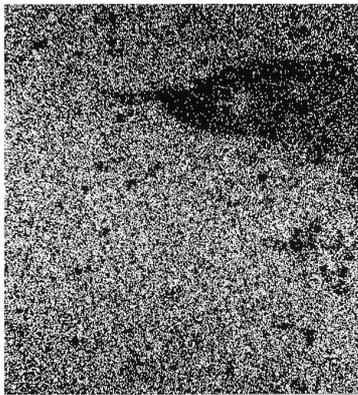
粉末部については、その表面を肉眼で観察すると加熱処理前の精鉱とあまり変化がないが、SEM 観察を行うと 2 種類の表面状態が観察される。その SEM, EPMA 写真を図 87, 図 88 に示す。図 87 は精鉱を電気炉で加熱処理を行ったときと同様の表面状態であるが、図 88 は角張った結晶面のはっきりした粒が多く確認でき、一度溶融・再結晶が起こったのではないかと思われる。



SEM



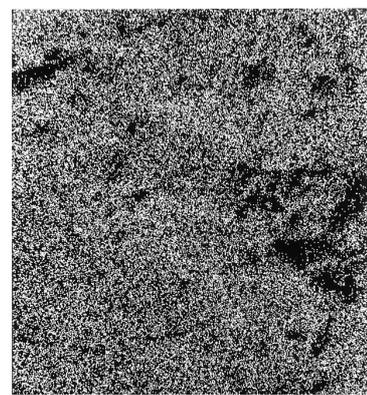
SEM



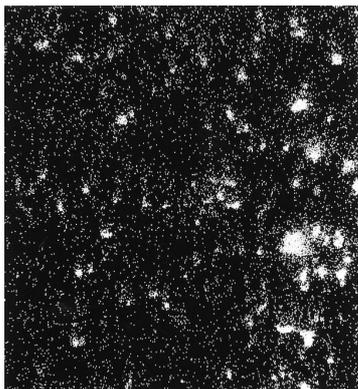
Cu



Fe

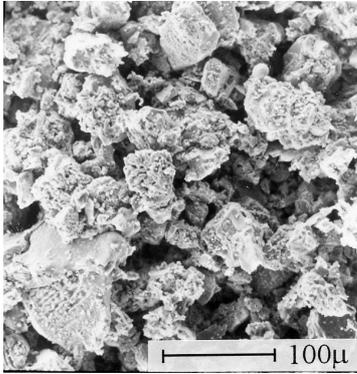


S

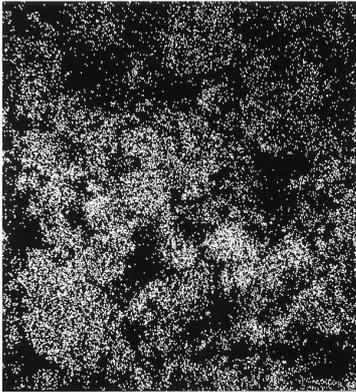


Si

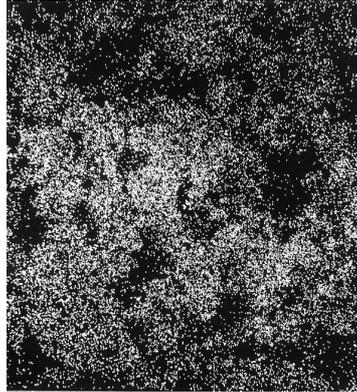
図 86. マイクロ波加熱後の溶融部の SEM, EPMA 観察結果



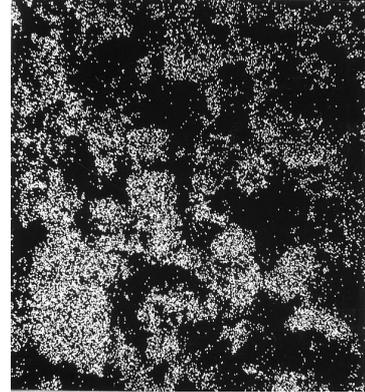
SEM



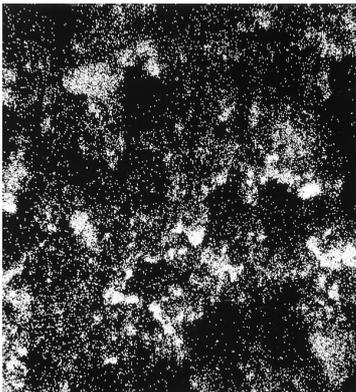
Cu



Fe

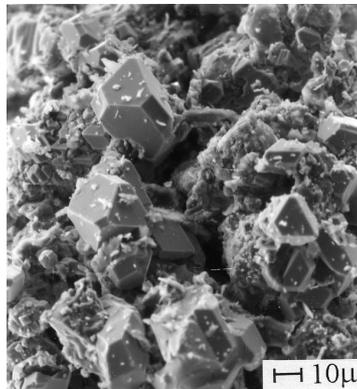
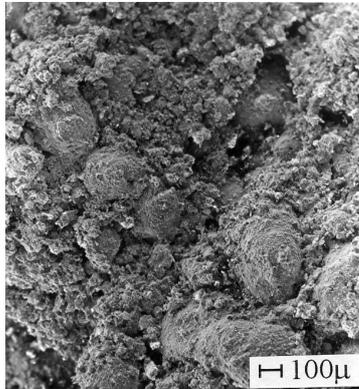


S

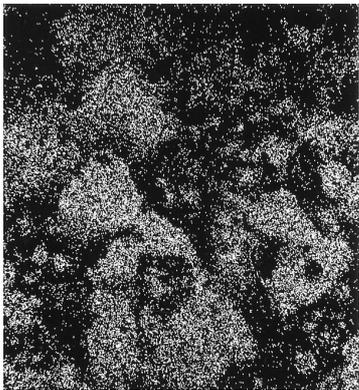


Si

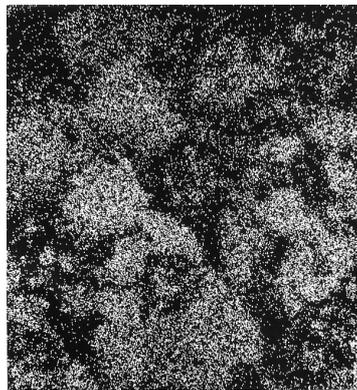
図 87. マイクロ波加熱後の粉末部 (1) の SEM, EPMA 観察結果



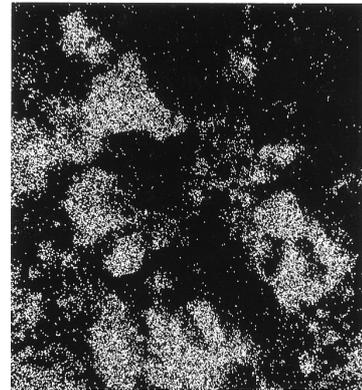
SEM



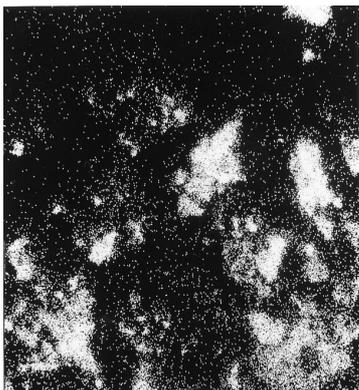
Cu



Fe



S



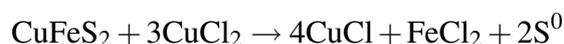
Si

図 88. マイクロ波加熱後の粉末部 (2) の SEM, EPMA 観察結果

4. CuCl₂ 系溶液による浸出挙動

4.1 電気炉加熱処理の黄銅鉱

黄銅鉱の CuCl₂ 系浸出液による反応は式 (2) で示される。



いわゆる典型的な S⁰ 発生型の浸出反応で、本研究の硫酸を発生しないプロセスの基本浸出反応である。

浸出は未処理、500 °C と 800 °C の 3 種類の試料でおこなったが、その結果を表 18 にまとめる。これより、わずかではあるが、加熱処理によって Cu 浸出率が上昇することがわかった。特に Bornite の発生が確認できた 800 °C の加熱処理の試料では約 8% の浸出率の上昇が見られた。

表 18. 電気炉加熱処理による黄銅鉱からの Cu の浸出率変化

Treatment condition	Cu extraction ratio(%)
No treatment	60.9
500 °C 1hr	61.3
800 °C 1hr	68.6

黄銅鉱を Ar 雰囲気中で加熱処理をおこなうことにより、その結晶構造が α-Chalcopyrite から β-Chalcopyrite へ変化し、Bornite が生成され、組成の変化が確認され、CuCl₂ 系浸出液による浸出により銅の浸出率の若干の向上が確認された。

浸出前の黄銅鉱鉱石を樹脂に埋め、研磨した試料表面の SEM, EPMA 観察結果を図 89 に示す。CuCl₂ 系浸出液による浸出後の残渣の SEM, EPMA 観察の結果を図 90 に示す。

図 89 では研磨のため、SEM 観察では表面の凹凸は見られない。EPMA では極僅かな Si が観察されるが、Cu, Fe, S は均一に分布していることがわかる。

図 90 の SEM では、浸出による凹凸が観察される。EPMA の結果と合わせると凸の部分に S が見られた。式 (2) で示した元素状硫黄であり、ほぼ全面に均一に生成しており。その形態は多孔質であることが分かった。

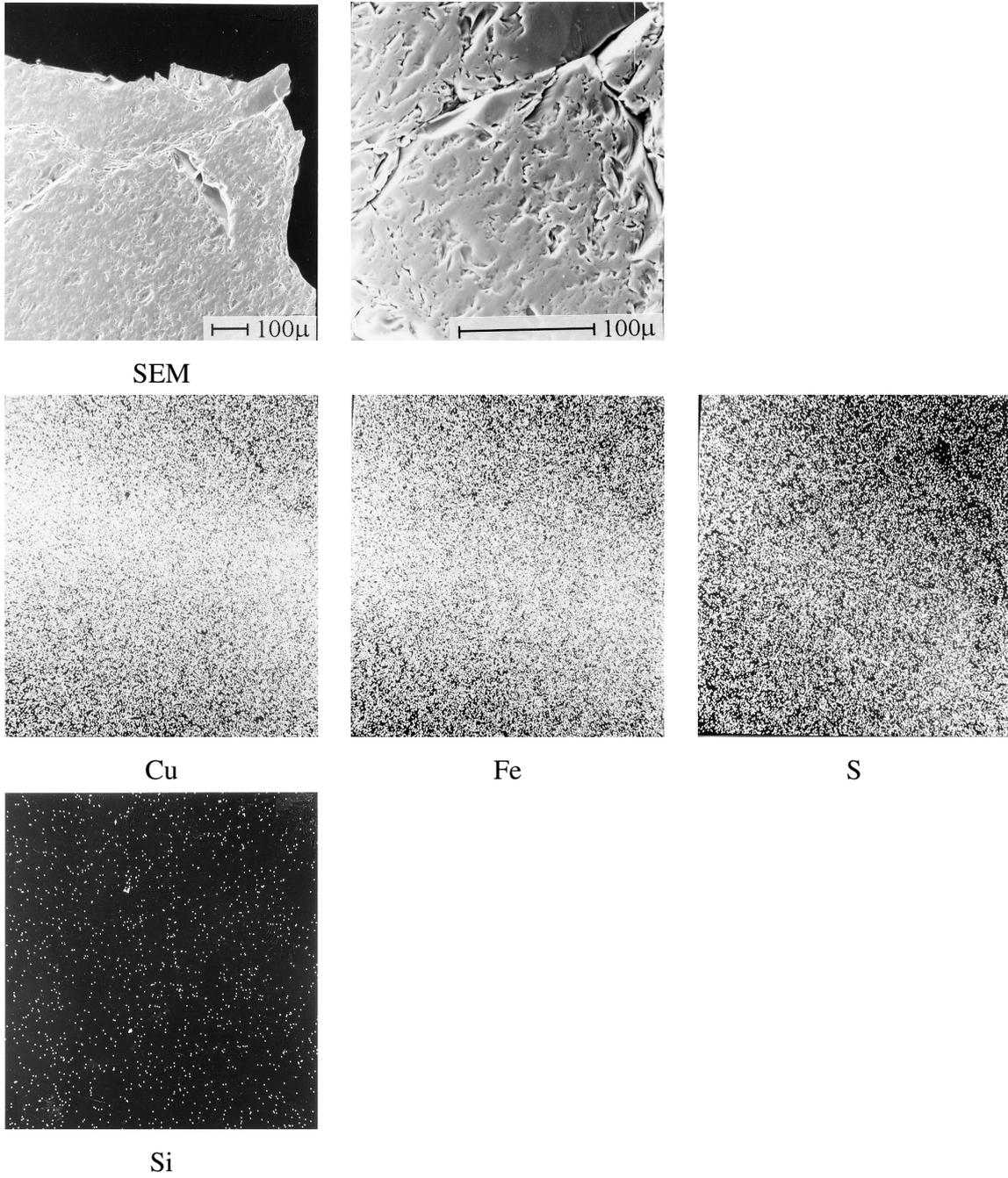
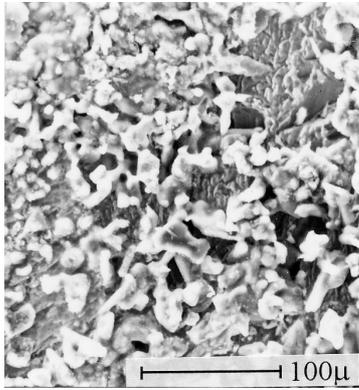
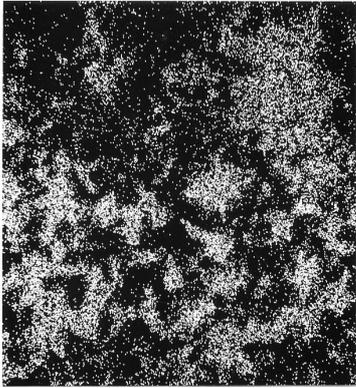


図 89. 浸出前の黄銅鉱の SEM, EPMA 観察結果

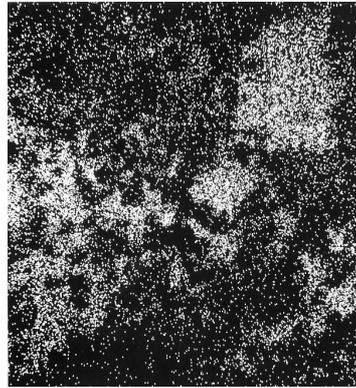


SEM

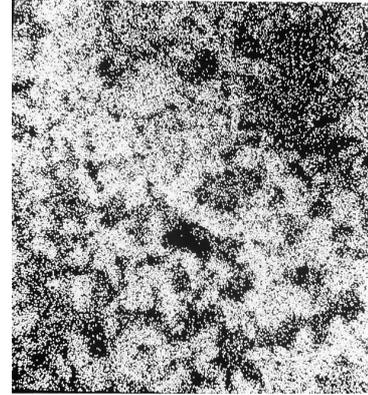
SEM



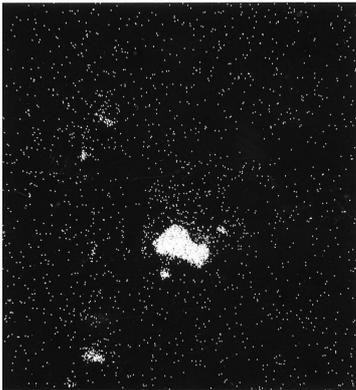
Cu



Fe



S



Si

図 90. 浸出後の黄銅鉱の SEM, EPMA 観察結果

4.2 電気炉加熱処理の銅精鉱

各温度で加熱処理した試料 4 について CuCl_2 系浸出液で浸出実験をおこなった。浸出条件は黄銅鉱の時の条件と異なり浸出温度が高いため、より浸出しやすいものになっている。結果を横軸に浸出時間を縦軸に Cu 浸出率をとり図 91 に示す。いずれの加熱処理試料においても、2 時間までの浸出速度は高いが、その後、速度は低下していき 6 時間以降の浸出率はほぼ一定となっている。加熱処理温度による違いをみると、加熱処理温度の上昇は、浸出速度および到達浸出率を増加させる効果があることがわかる。しかしながら、本浸出条件ではその効果はそれほど大きくない。

図 91 の結果について、横軸に加熱温度をとり、縦軸に銅の浸出率をとったものを図 92 に示す。これから、各浸出時間においてわずかな右上がりの傾向が見られ、加熱処理温度によって銅の浸出率が大きくなることがわかった。

この試料 4 は加熱処理によってほとんど比表面積が変化しないので、この浸出率の向上は α 型から β 型への結晶の変化によるものと考えられる。

同様に 800°C 、2 時間電気炉加熱処理した試料 10 (ロスペラムプレス鉱) についても CuCl_2 系浸出液で浸出実験をおこなった。浸出結果を図 93 に示す。

浸出開始から 2 時間で急激に浸出率は上昇している。その後緩やかに上昇し、6 時間を過ぎると 24 時間まで変化していない。また、電気炉加熱処理による浸出率の向上は見られなかった。

浸出率がおよそ 80% に達した後は銅の浸出率が変化していないため、電気炉加熱処理をしていない試料について、6 時間浸出後の残渣の XRD 分析をおこなった。XRD 分析の結果を図 94 に示す。図 94 より、浸出後に S のピークが見られるようになった。このことから、式 (2) の反応が起こっていることが確認できた。

酸で溶解した残渣中の Cu の分析は、原子吸光分光光度計 ((株) 島津製作所、AA-670) を使用した。

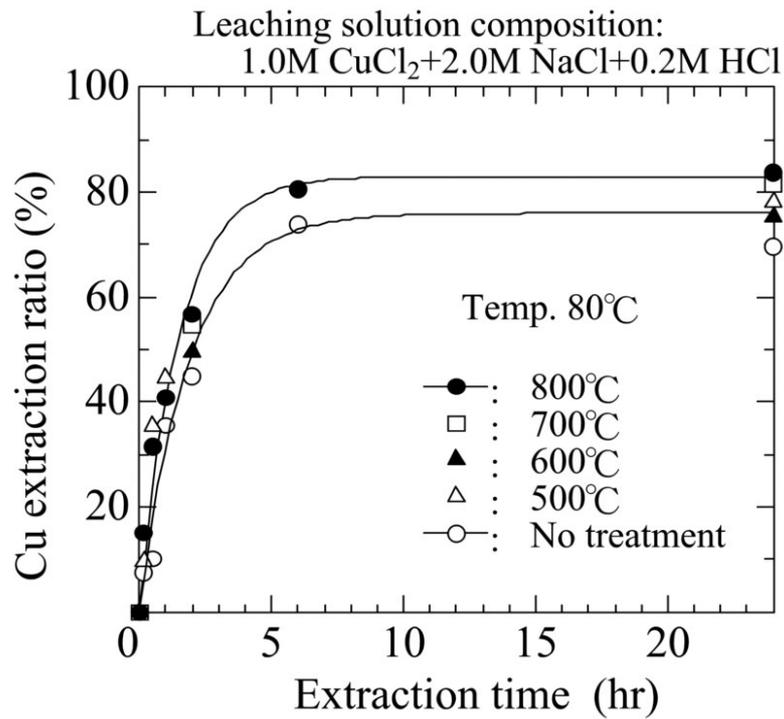


図 91. 試料 4、電気炉加熱温度と銅の浸出率との関係

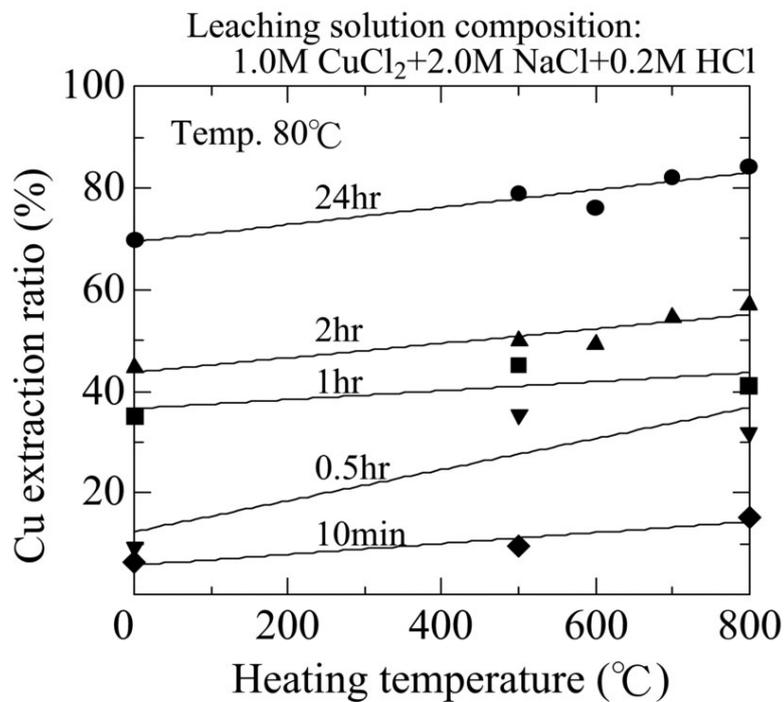


図 92. 試料 4、電気炉加熱処理温度と Cu 浸出率との関係

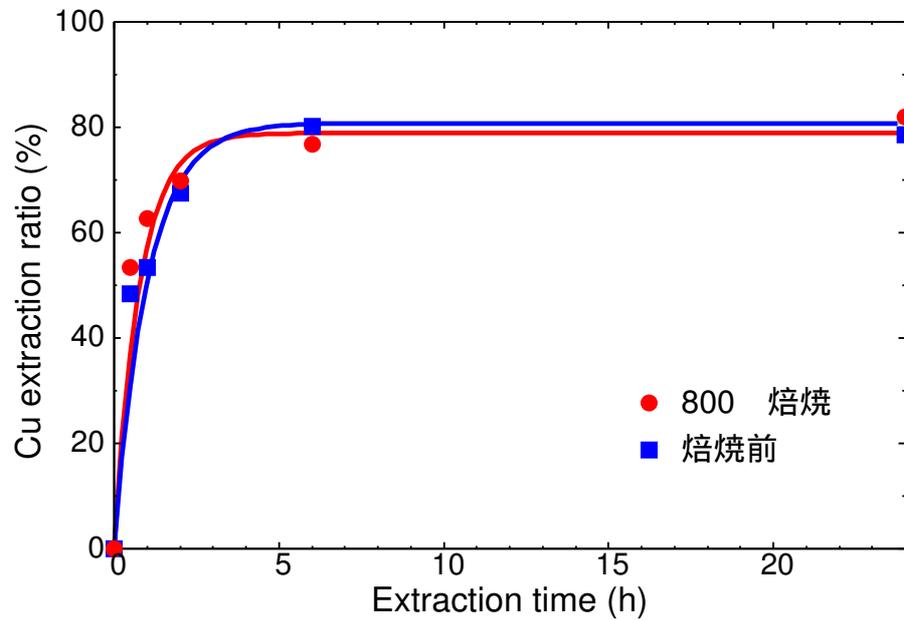


図 93. 試料 10、 CuCl_2 系溶液による浸出率の経時変化

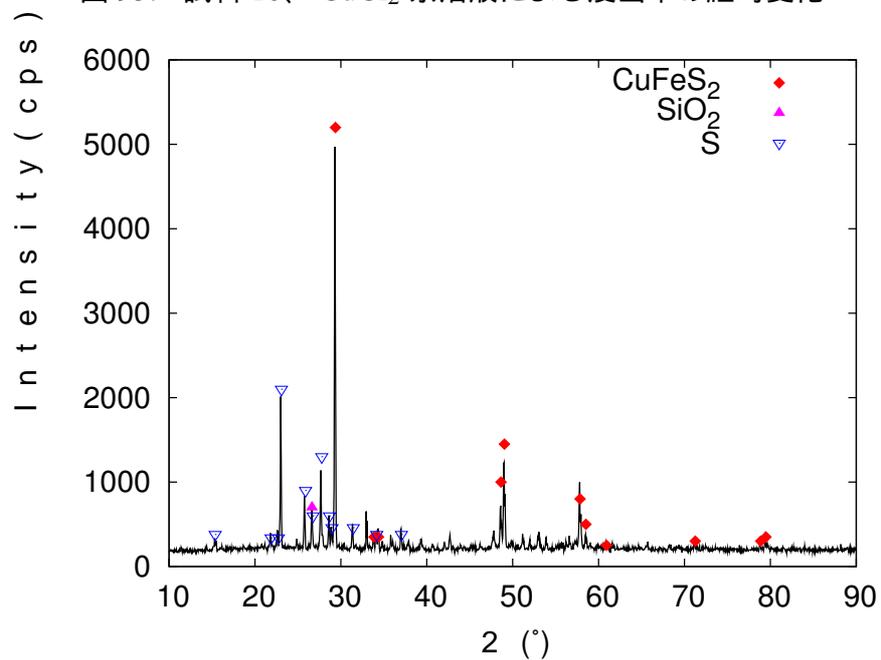


図 94. 試料 10、未処理の 6 時間浸出後残渣の XRD 分析結果

4.3 マイクロ波加熱処理の銅精鉱

マイクロ波による加熱が精鉱の浸出に及ぼす影響を調べるために浸出実験をおこなった結果を以下に示す。

精鉱の Cu 浸出率の時間変化を図 95 に示す。この図より、Cu 浸出率の上昇は約 6 時間で一定になることがわかる。加熱処理温度が高い程、Cu の浸出率が高いことがわかる。

一定になる原因については、まだ明らかになっていないが、高品位黄銅鉱を用いた S^0 の浸出形態の観察でその形態は多孔質であることが明らかになったが、本実験では試料の粒度が非常に細かいために生成した S^0 が精鉱粒子間に存在し、精鉱の浸出反応を抑えている可能性が考えられる。

また、加熱処理温度と Cu 浸出率の関係を図 96 に示す。これから、各浸出時間においてわずかに右上がりの傾向が見られ、加熱処理温度によって若干 Cu 浸出率が向上することがわかった。

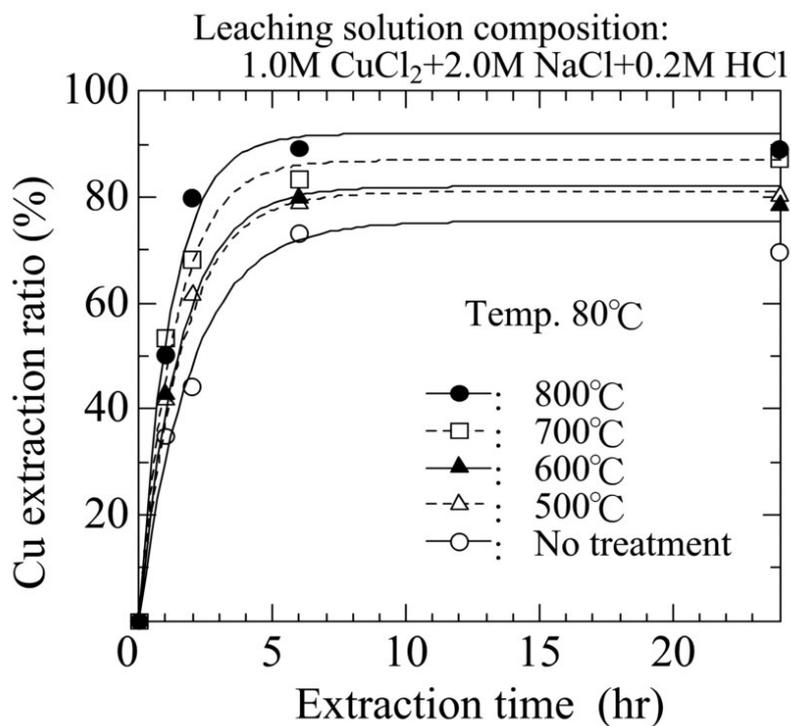


図 95. 試料 4、マイクロ波加熱温度と銅の浸出率との関係

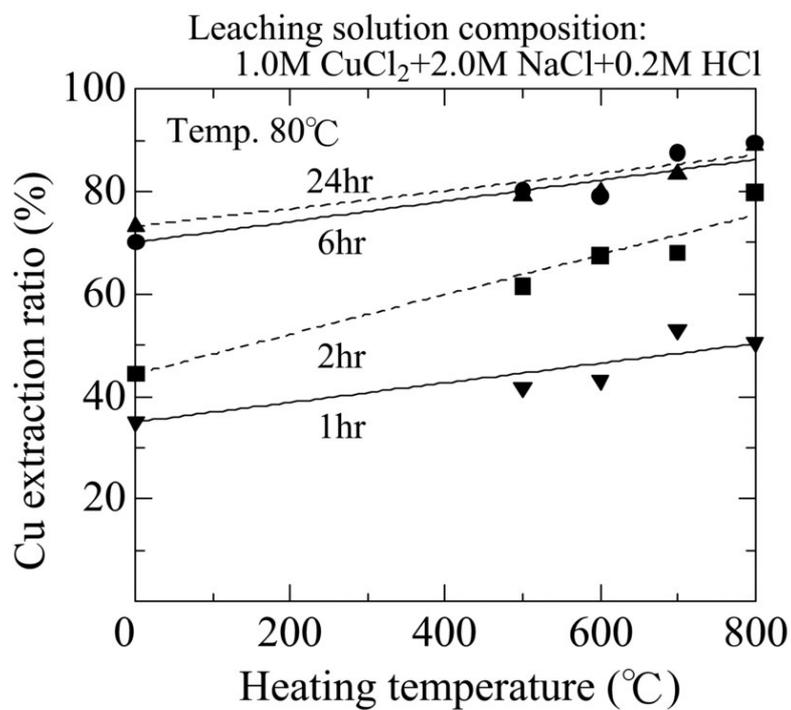


図 96. 試料 4、マイクロ波加熱処理温度と Cu 浸出率との関係

5. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液による浸出挙動

5.1 電気炉加熱処理の銅精鉱

5.1.1 浸出温度 80°C 、初期 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度 0.5 mol/L の場合

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液による浸出の結果を図 97 に示す。浸出開始から 1h で急激に浸出率は上昇している。その後緩やかに上昇している。また、電気炉加熱処理温度が高くなるにつれて浸出率が高くなっている。

各浸出時間での加熱処理による浸出率の変化を見やすくするために、横軸に加熱処理温度、縦軸に浸出率をとって各浸出時間ごとに比較した。図 98 に示す。浸出時間が 0.5 時間以外では、電気炉加熱処理温度が高くなるにつれて浸出率が増加する傾向がある。さらに、浸出時間 10 分間, 24 時間で電気炉加熱処理による浸出率の増加が大きく見られる。

未処理と電気炉 800°C 加熱処理試料のそれぞれについて、6 時間, 24 時間浸出後残渣の XRD 分析した。結果を図 99 ~ 図 102 に示す。これより、未処理と電気炉 800°C 加熱後の試料ともに、6 時間から 24 時間では S のピーク強度が大きくなり、 CuFeS_2 (Chalcopyrite) は、ピーク強度が小さくなっていることから Chalcopyrite の分解が進んでいることがわかる。

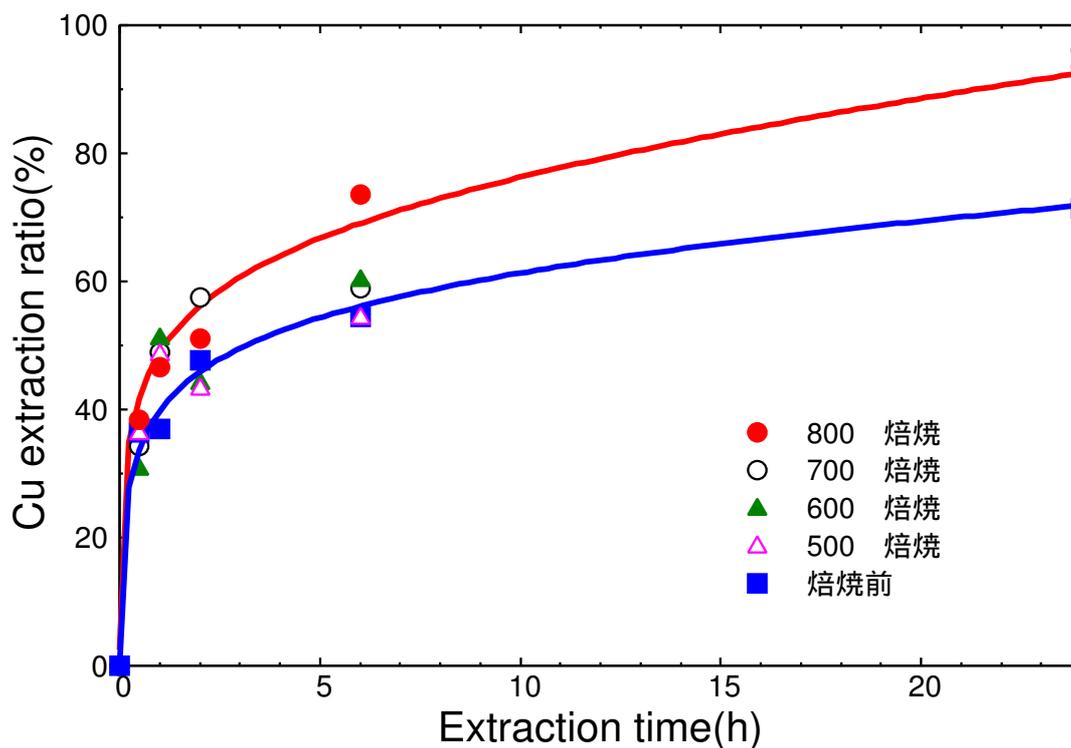


図 97. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液による浸出率の経時変化: 浸出温度 80°C 、初期 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度 0.5 mol/L 、試料 10

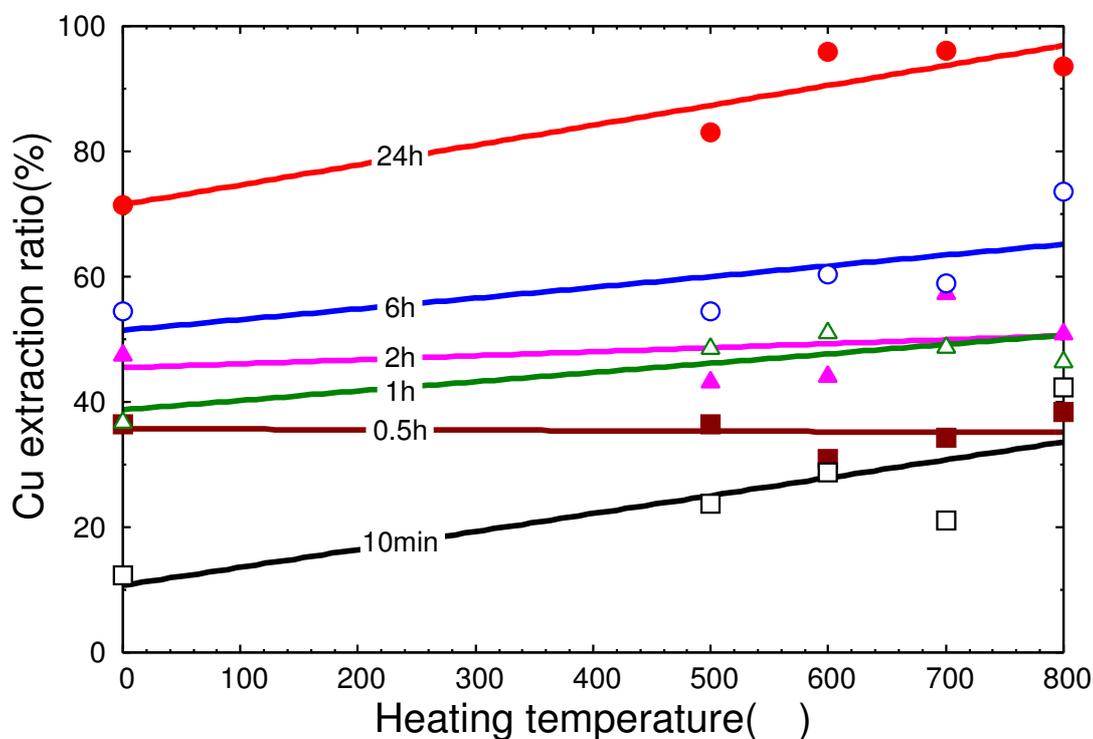


図 98. 各浸出時間における浸出率の変化: 浸出温度 80°C 、初期 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 濃度 0.5 mol/L 、試料 10

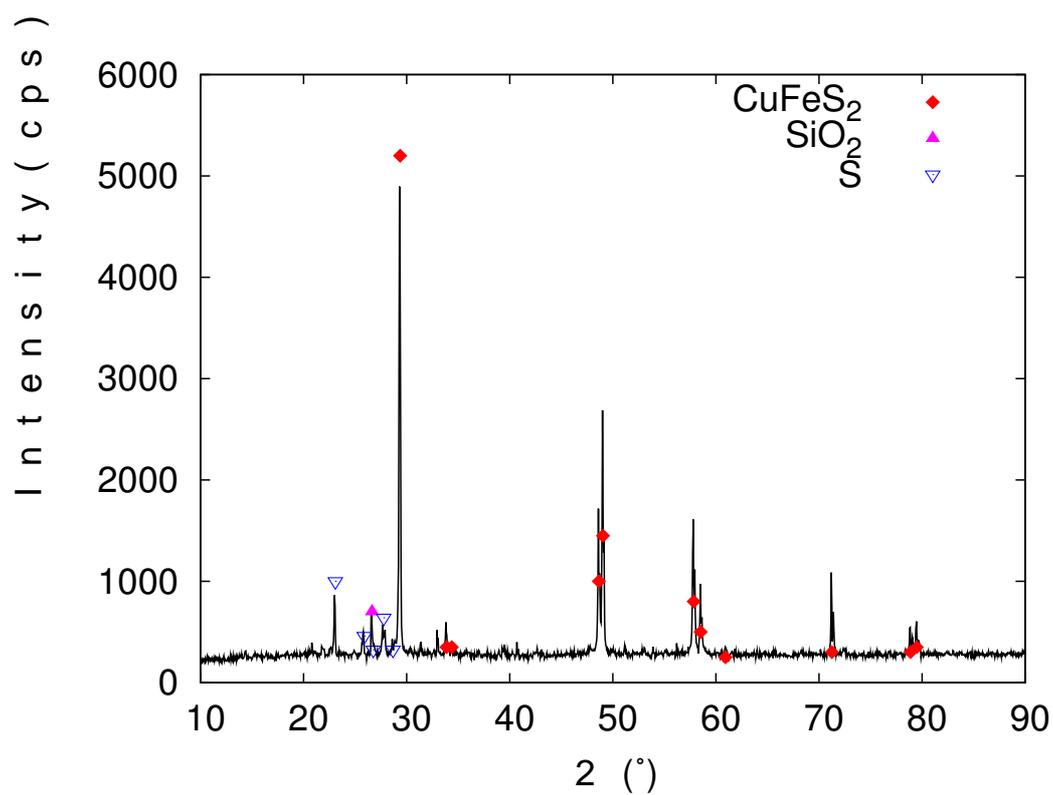


図 99. 試料 10、未処理試料の 6 時間浸出後残渣の XRD 分析結果

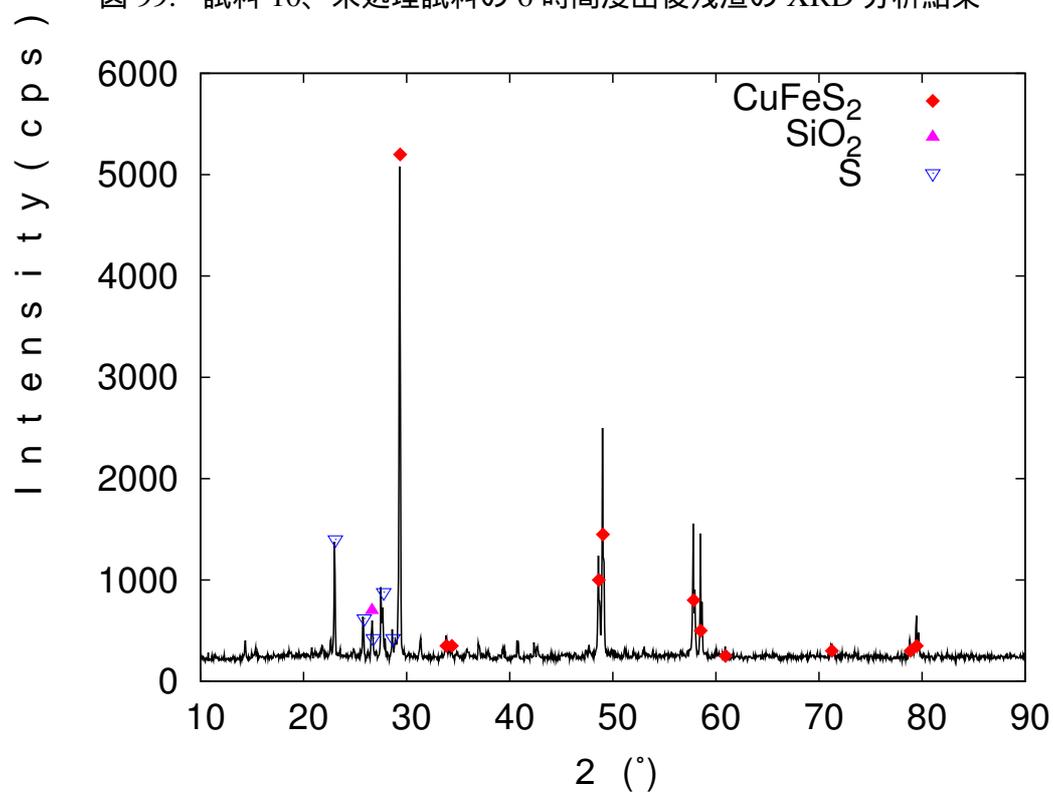


図 100. 試料 10、未処理試料の 24 時間浸出後残渣の XRD 分析結果

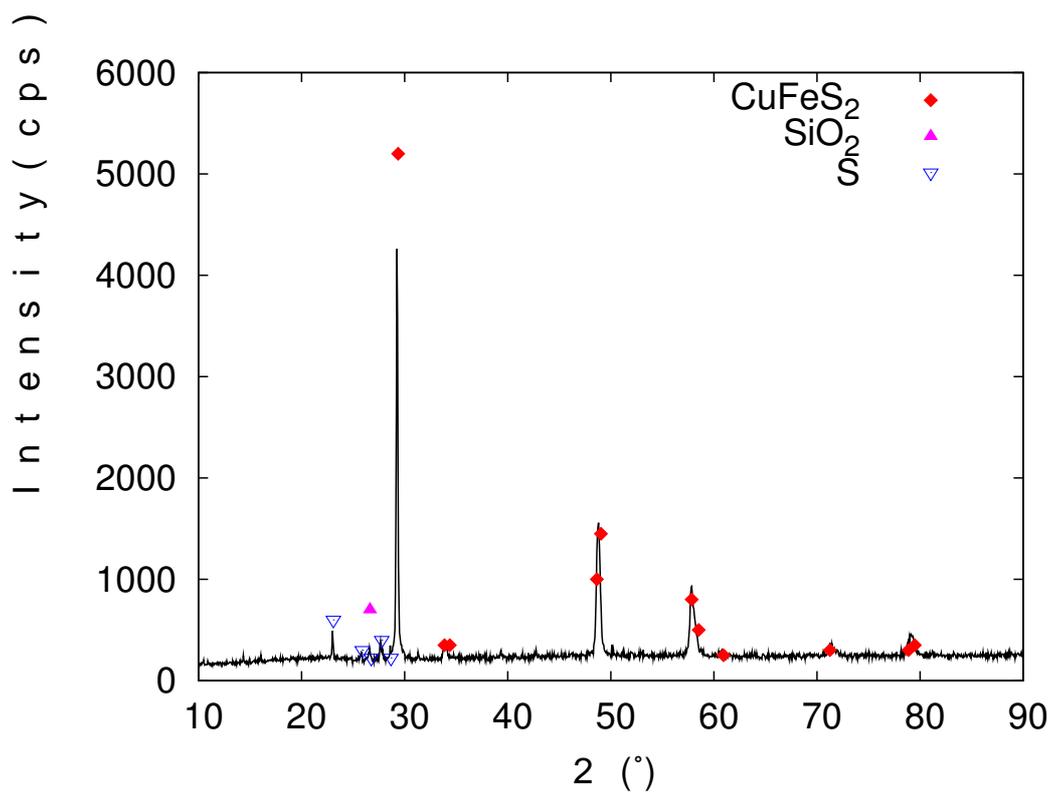


図 101. 試料 10、電気炉 800 °C加熱試料の 6 時間浸出後残渣の XRD 分析結果

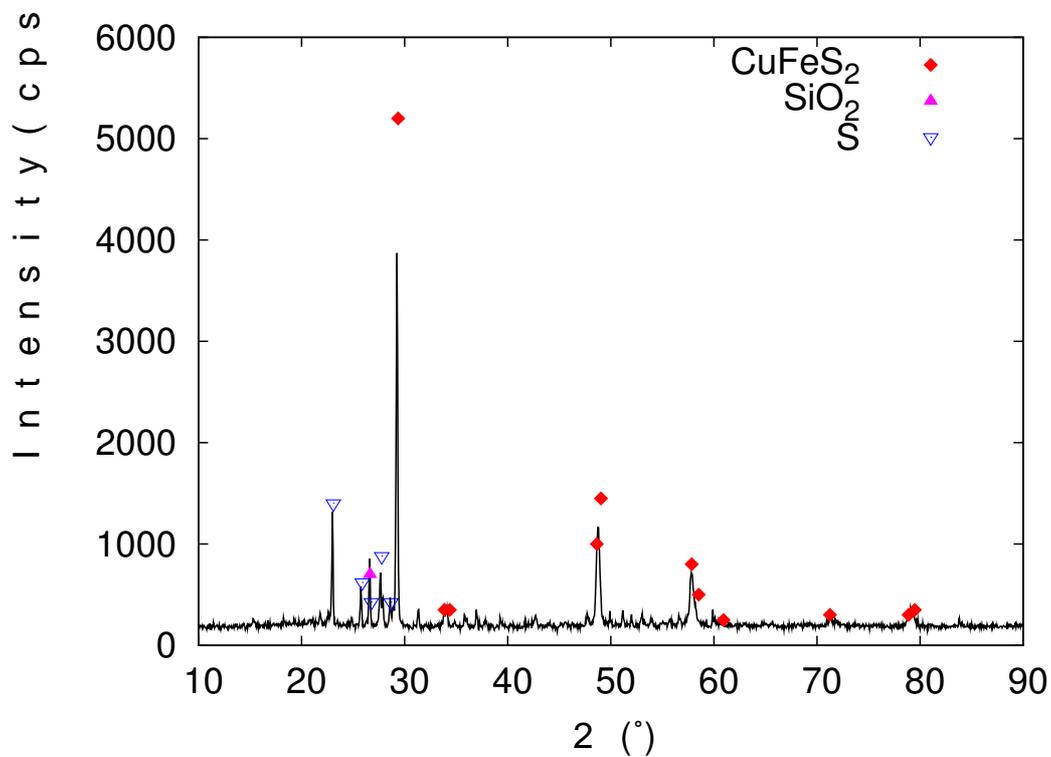


図 102. 試料 10、電気炉 800 °C加熱試料の 24 時間浸出後残渣の XRD 分析結果

5.1.2 CuCl_2 系溶液、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液での浸出挙動

浸出温度 80°C での CuCl_2 系溶液、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液による浸出における加熱処理による浸出挙動の変化を比較した。図 103 に浸出温度 80°C での CuCl_2 系溶液、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液での浸出率を併せて示す。

図 103 より、 CuCl_2 系溶液では焙焼による効果は見られない。

一方、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液では焙焼に効果が見られる。

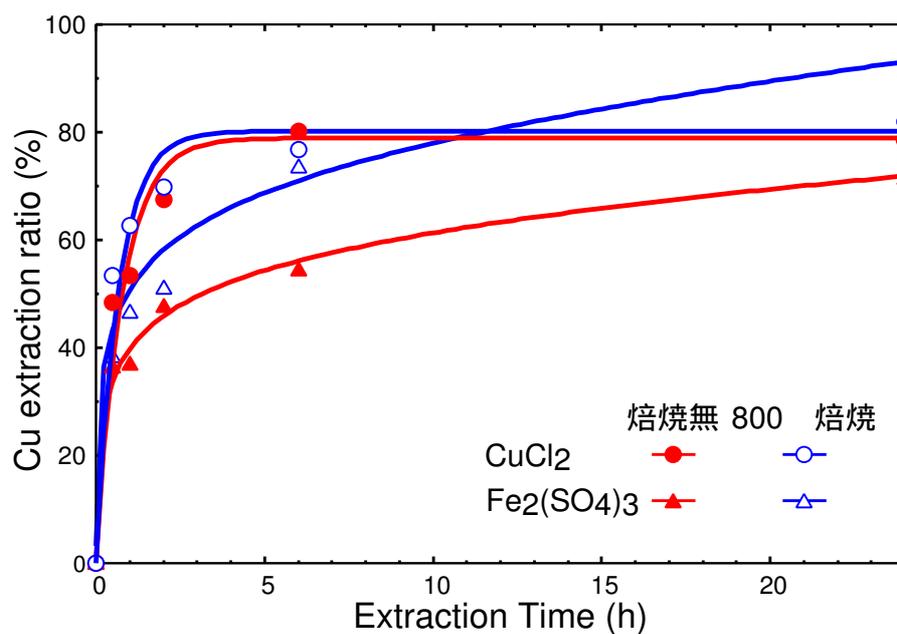


図 103. CuCl_2 系溶液、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液での浸出傾向の比較

5.1.3 浸出液の温度依存性

CuCl₂ 系溶液について浸出温度 40 °C, 90 °C で浸出したときの結果を、浸出温度 80 °C のときの結果と併せて 図 104 に示す。

浸出温度 40 °C では、浸出時間 2 時間まで急激に浸出が上昇し、その後 24 時間まで直線的に増加している。24 時間以降も浸出率が増加すると考えられる。

浸出温度 90 °C では浸出率の増加傾向は浸出温度 80 °C ものと同様であるが、80 °C では最終的な浸出率がおよそ 80% であったのに対し、90 °C では 90% まで増加した。このことから、浸出温度依存性をもつ状態で銅が存在していると考えられる。

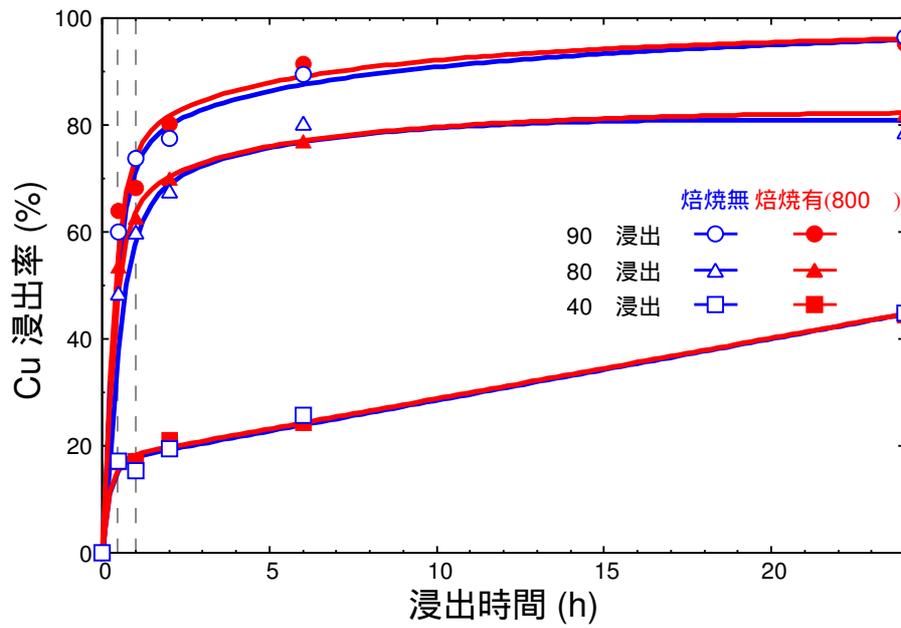


図 104. CuCl_2 系溶液での、40, 80, 90 °Cでの浸出率の経時変化

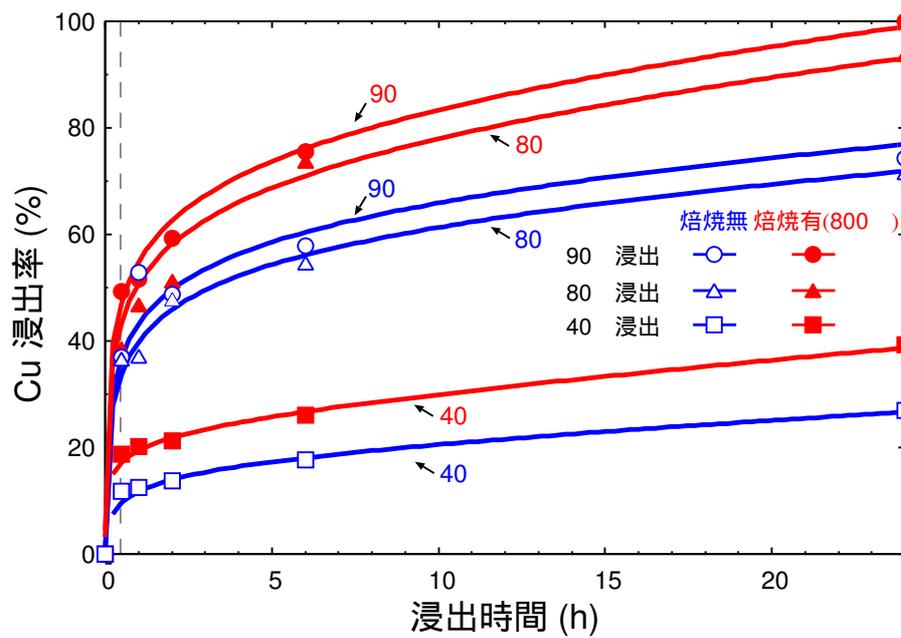


図 105. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液での、40, 80, 90 °Cでの浸出率の経時変化

5.1.4 浸出時の溶液電位の測定

5.1.4.1 浸出液の pH-ORP 測定結果と浸出率の比較

CuCl₂ 系溶液および Fe₂(SO₄)₃ 系溶液における、pH-ORP 測定結果を図 106～図 109 に示す。

表 10 の条件での浸出実験結果を図 118 に示す。

浸出液に CuCl₂ 系溶液を用いた場合、図 106 および図 107 を図 118 と比較すると、pH の変化は小さく浸出開始直後に増加し、その後はほぼ一定である。また、ORP 測定結果と浸出率を比較すると、初期段階での浸出速度の高い時間と、ORP が急激に低下している時間が一致している。このことから、Chalcopyrite が急激に酸化されたため銅の浸出速度が高くなったと思われる。

2～6h で浸出率の急激な増加がみられたが、その時間に対応する ORP の大きな変化はみられなかった。

浸出液に Fe₂(SO₄)₃ 系溶液を用いた場合、図 108 および図 109 を図 118 と比較すると、処理無試料の場合の pH の減少の原因はわかっていない。電気炉加熱処理試料の場合は CuCl₂ 系溶液と同様の傾向である。また、ORP の変化は CuCl₂ 系溶液と同様の傾向である。加熱処理無と加熱処理有の ORP の変化を比較すると、加熱処理有のほうが ORP の減少が大きいのので、加熱処理したことで Chalcopyrite が酸化されやすくなったと考えられる。

5.1.4.2 作成した電位-pH 図と pH-ORP 測定結果との比較

作成した電位-pH 図を図 111, 図 112 に示す。CuCl₂ 系溶液および Fe₂(SO₄)₃ 系溶液での浸出では、ともに Cu²⁺, Fe²⁺ の安定領域であることがわかった。

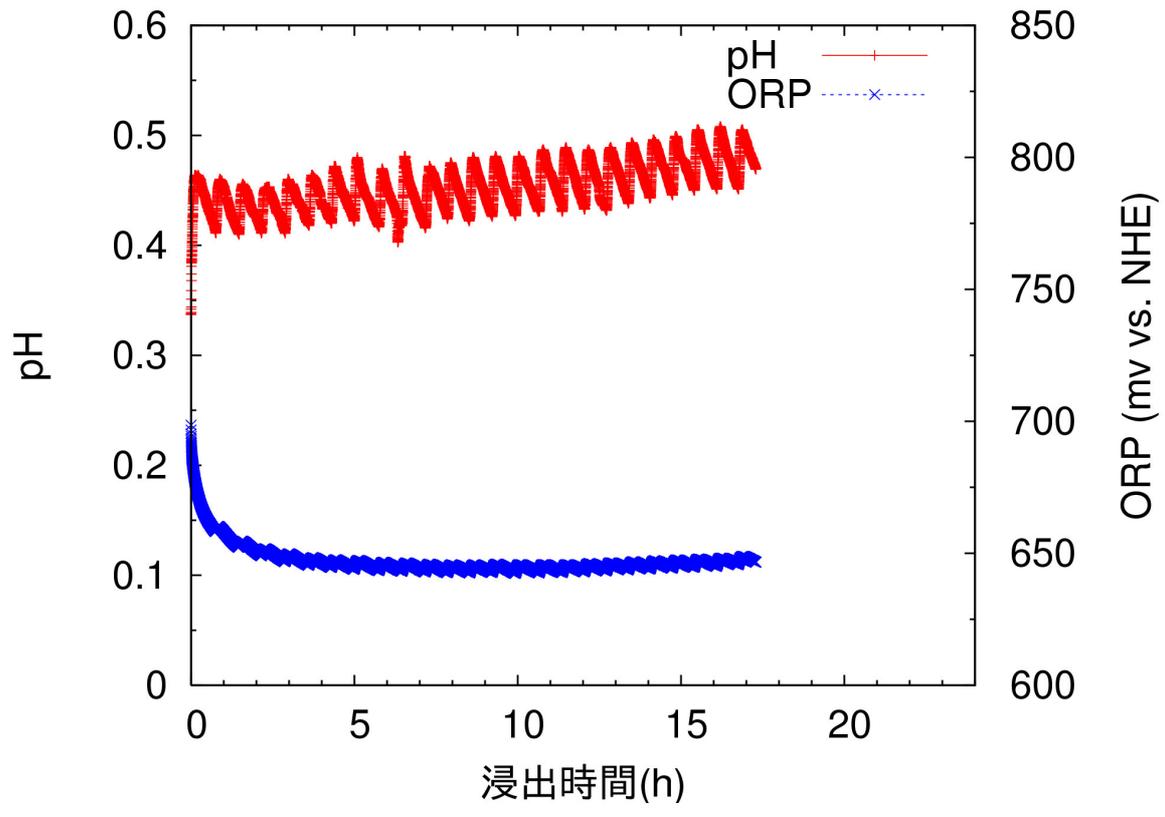


図 106. 加熱処理無試料の CuCl₂ 系溶液浸出中 pH-ORP 測定結果

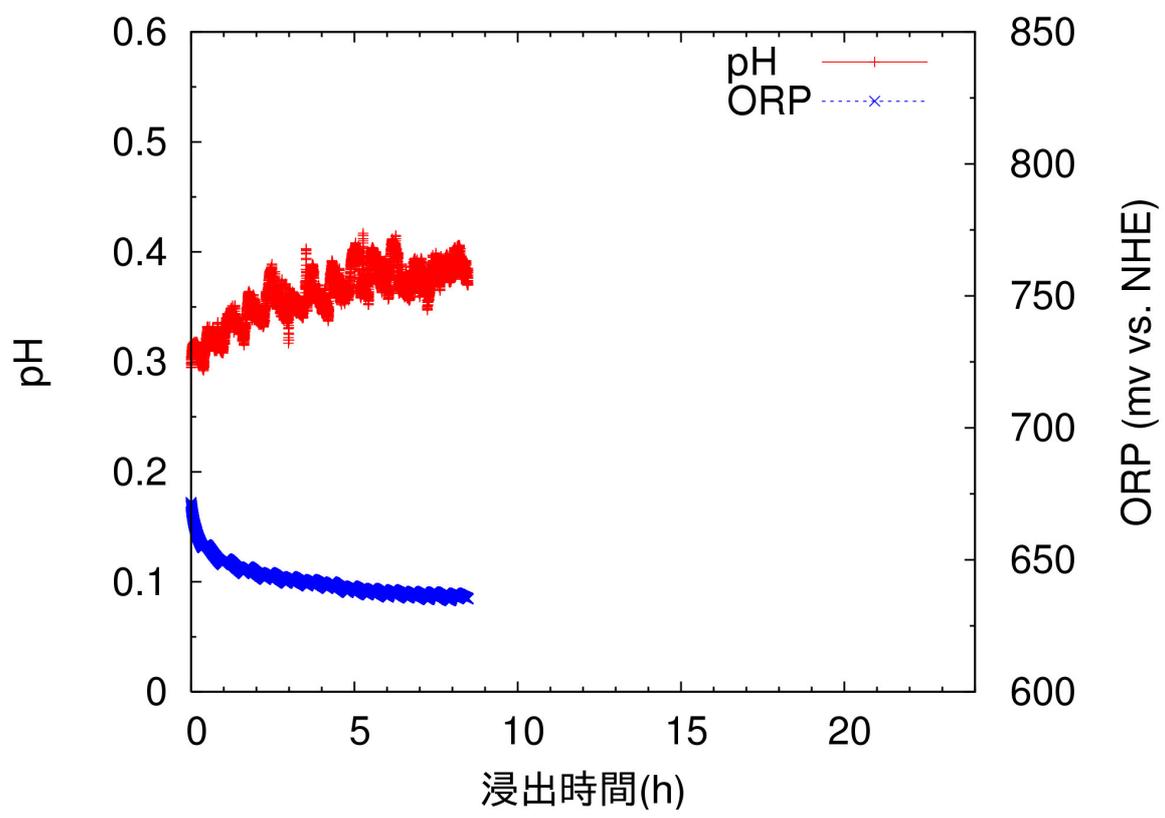


図 107. 加熱処理有 (電気炉 800 °C) 試料の CuCl₂ 系溶液浸出中 pH-ORP 測定結果

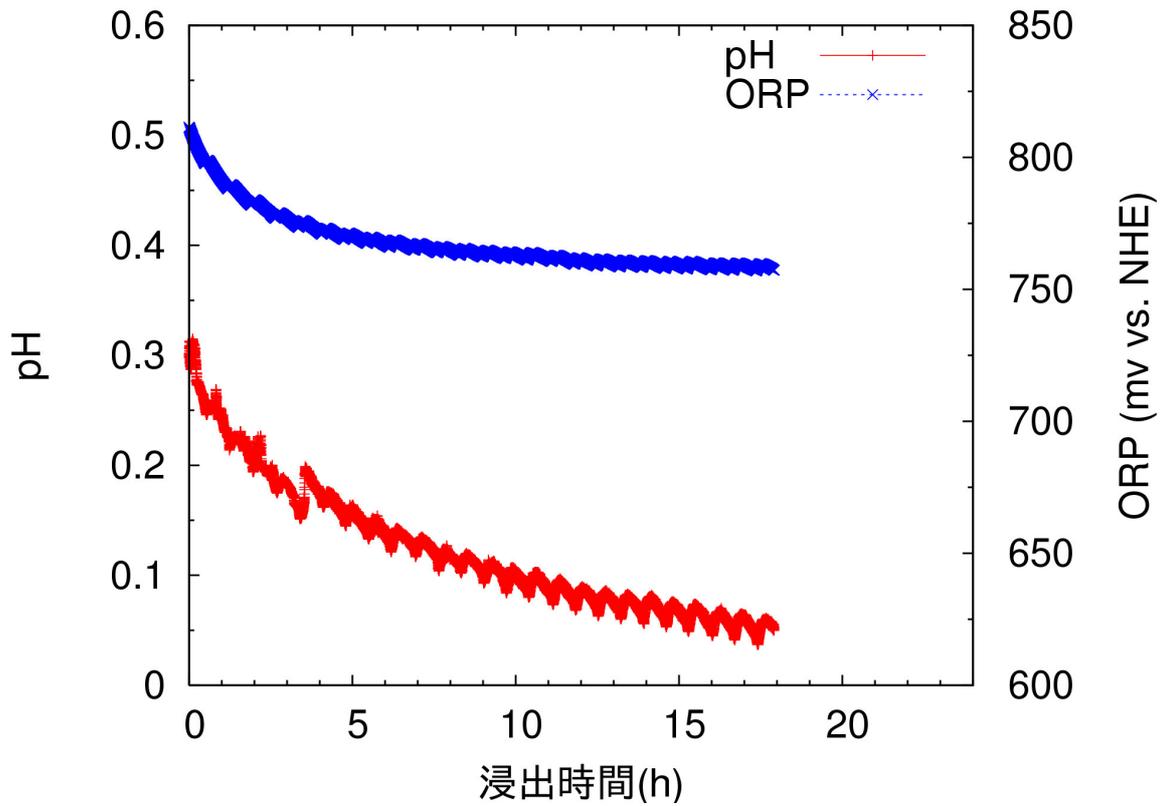


図 108. 加熱処理無試料の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液浸出中 pH-ORP 測定結果

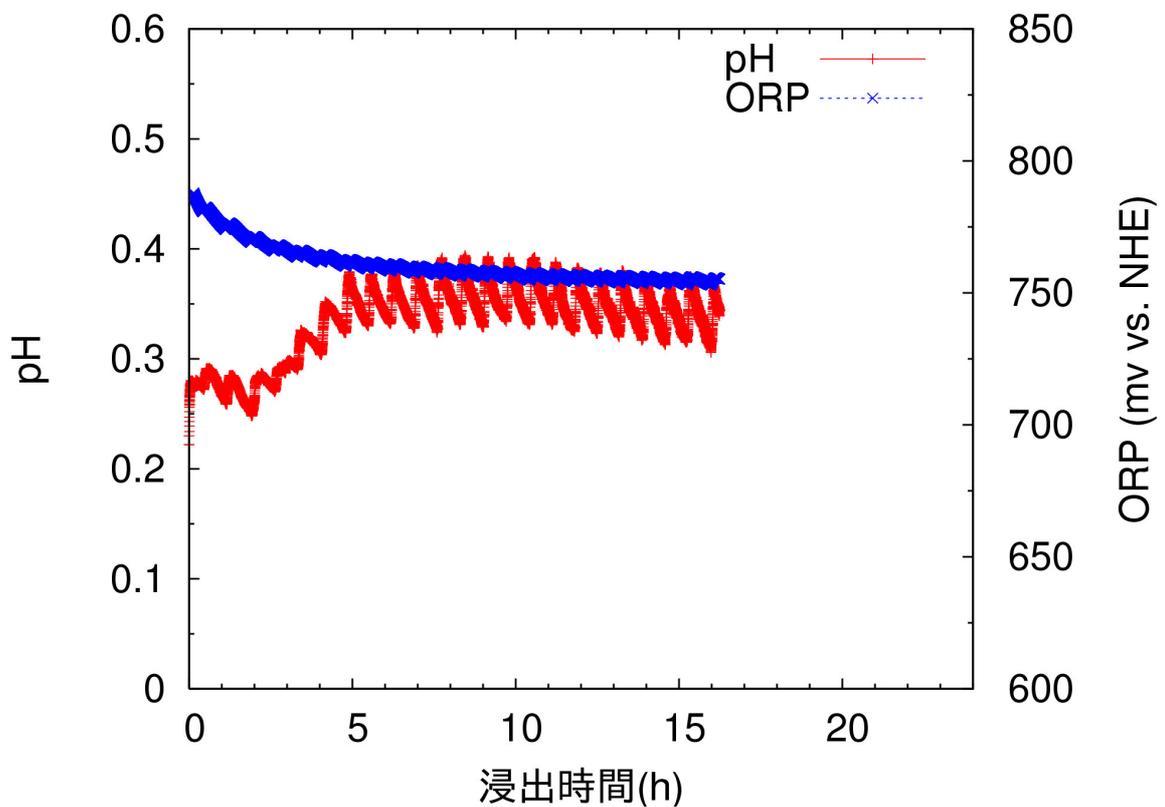


図 109. 加熱処理有 (電気炉 800 °C) 試料の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液浸出中 pH-ORP 測定結果

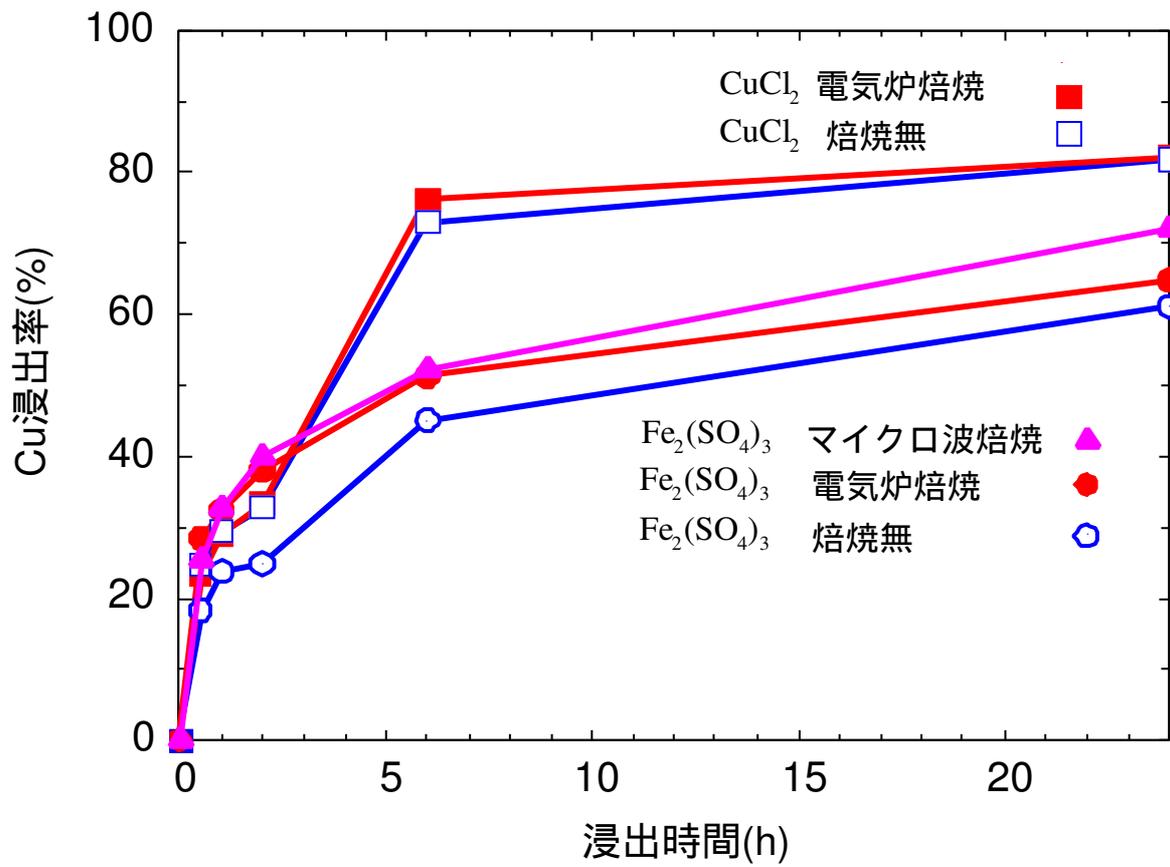


図 110. 浸出温度 60 °C での浸出実験結果

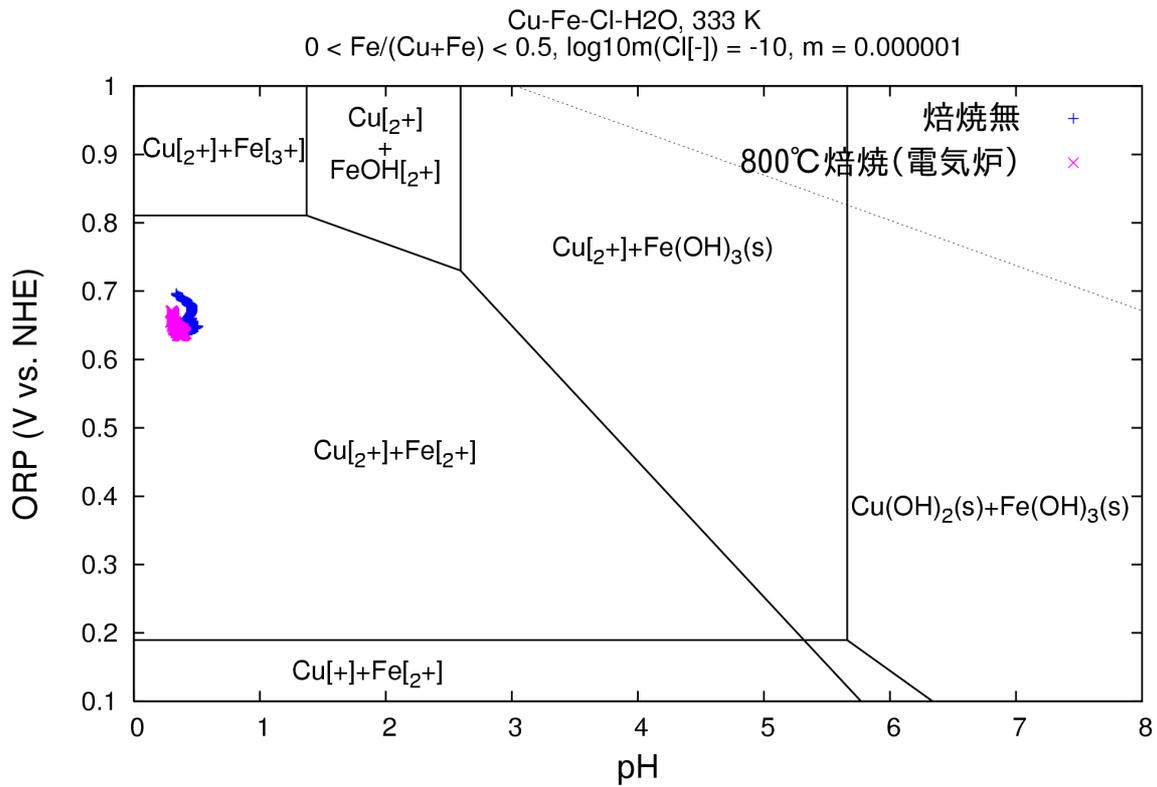


図 111. Cu-Fe-Cl 系の電位-pH 図

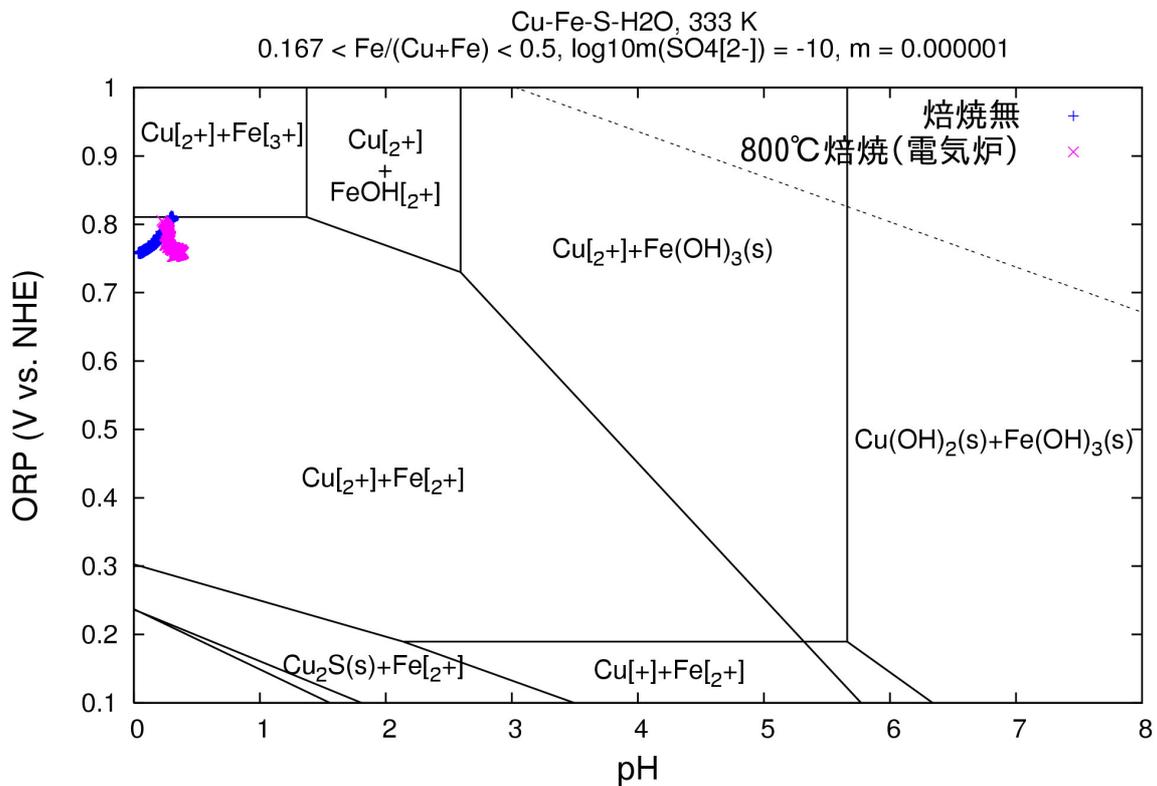


図 112. Cu-Fe-S 系の電位-pH 図

5.1.4.3 Fe₂(SO₄)₃ 系溶液中での浸出速度と ORP との関係

本研究の浸出実験結果を広吉らの Fe₂(SO₄)₃ 系溶液中の Chalcopyrite 浸出反応における電位依存性の考えを踏まえて考察した。

本研究の浸出実験結果を広吉らのデータの整理方法で整理した。図 113 に補正速度 K を ORP に対してプロットしたものを示す。

見かけの Cu 浸出速度は、図 118 の結果から Cu 浸出率の増分 $\Delta X_{Cu}(\%)$ を読み取り、これを時間増分 Δt で除すことで得られる。しかし、CuFeS₂ 粒子の表面積は浸出の進行に伴って減少するので、固液界面で起きる CuFeS₂ 溶解反応の速度を表す指標として次の補正速度 K を用いることとした。

$$K = \left(\frac{\Delta X_{Cu}}{\Delta t} \right) / (1 - X)^{\frac{2}{3}} \quad (16)$$

図 25 のような関係が得られていないことから、CuFeS₂ の浸出速度が高い最適電位ではない可能性が高い。

広吉らが見た結果で最適電位と思われる電位は 600~630mV の範囲である。このことから、本研究と広吉らの浸出条件は異なるが、本研究での電位よりも低い電位に最適電位があるのではないかと考えている。

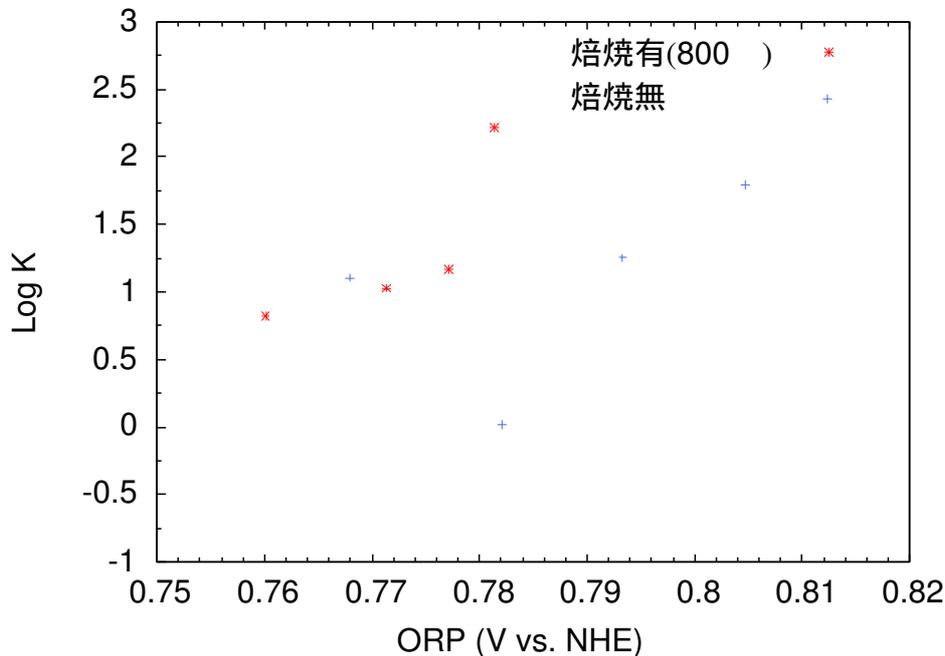


図 113. 本研究結果 (Fe₂(SO₄)₃ 系溶液) の Chalcopyrite の浸出速度 K と ORP の関係

5.1.5 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液での Fe^{2+} 添加浸出実験

pH-ORP 測定結果および浸出実験結果をそれぞれ図 114, 図 115 に示す。

図 114 より、浸出開始 1h で Fe^{2+} を添加したので、ORP が浸出開始 1h で約 680mV まで低下していることがわかる。

図 115 より、焙焼無試料と電気炉焙焼試料の Fe^{2+} を添加しているものと添加していないものを比較すると、試料に依らず添加した方が 2, 6, 24h の各浸出時間の Cu の浸出率が低下している。これは、広吉らが考えている最適電位にまで電位が到達せず、 Fe^{2+} を添加無の場合よりも電位が低いことで酸化力が弱くなり、浸出率が低下したものと思われる。Chalcopyrite からの Cu_2S への分解も起きていないと考えられる。

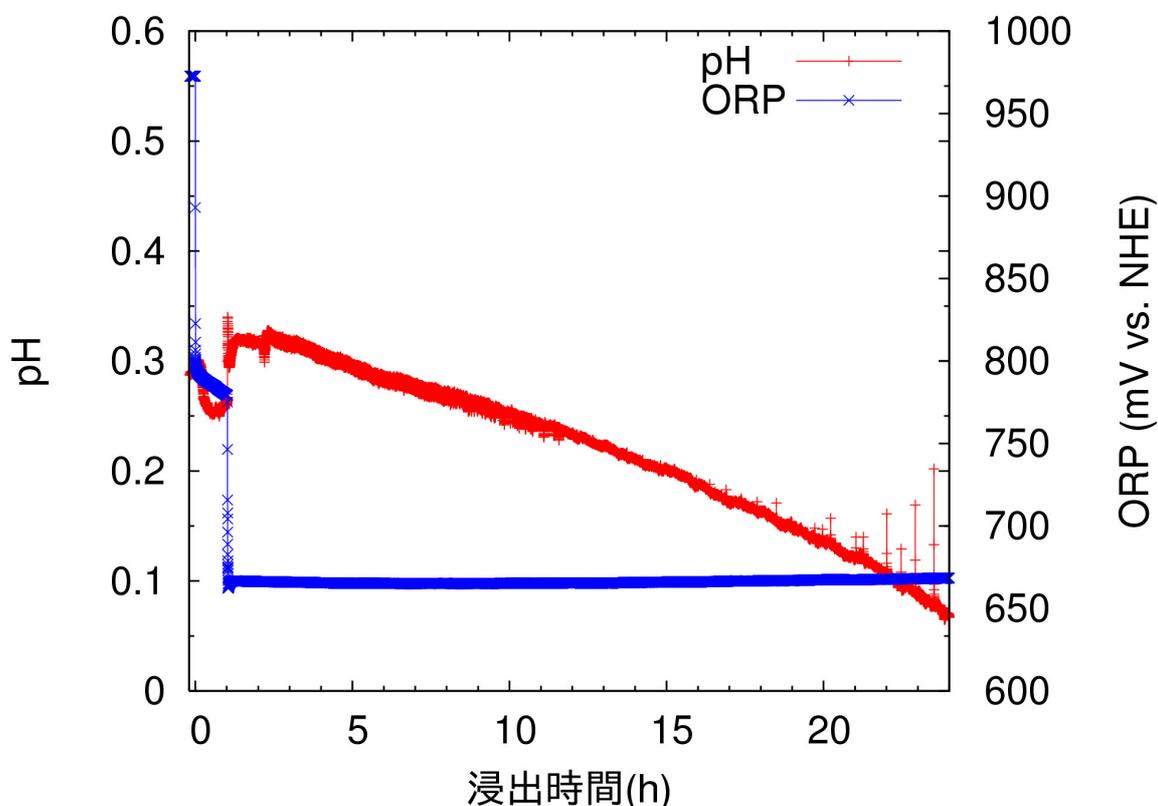


図 114. 浸出開始 1h Fe^{2+} 添加焙焼無試料の $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液浸出中 pH-ORP 測定結果

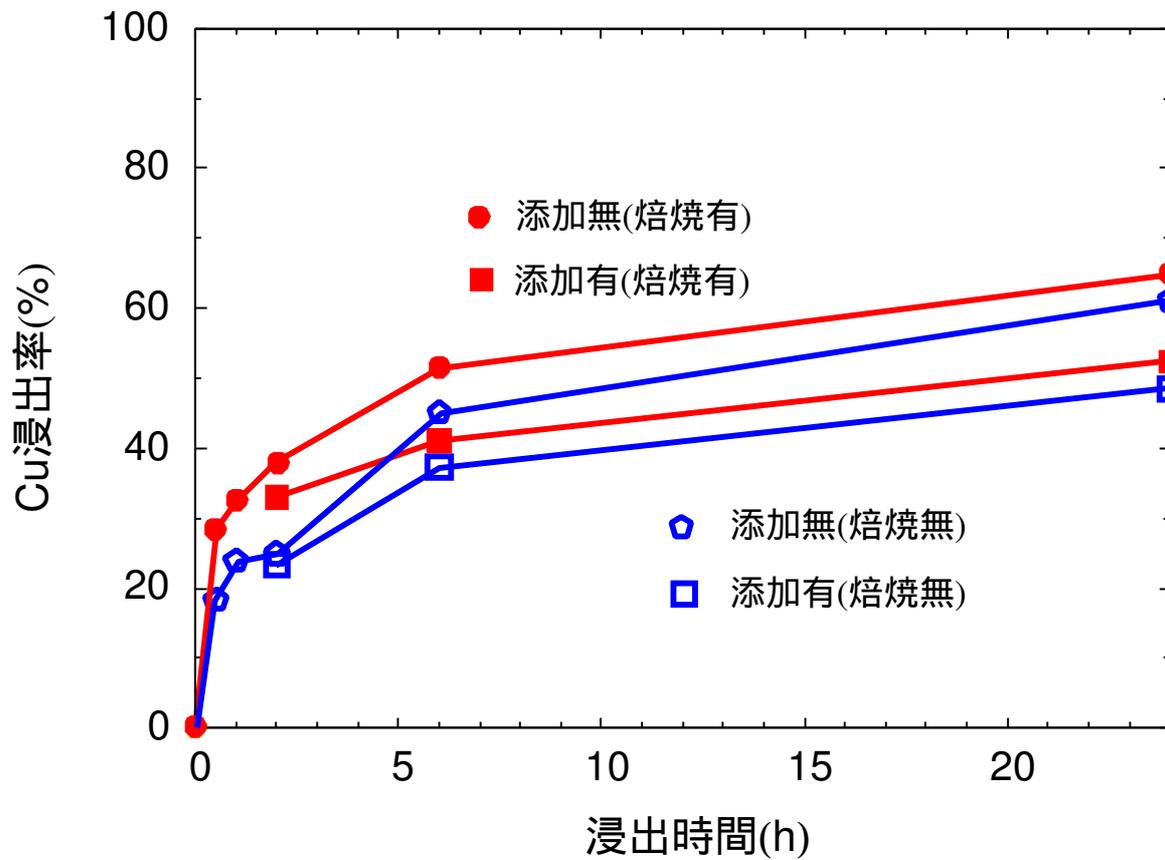


図 115. Fe^{2+} 添加実験結果

溶液電位が 680mV では Chalcopyrite の Cu_2S への還元反応が起こっていないものと考えられる。

また、Chalcopyrite の浸出反応に及ぼす溶液電位の影響が大きいことがわかった。

5.1.6 Fe₂(SO₄)₃ 系溶液での溶液電位制御浸出実験

広吉らは、浸出液の酸化還元電位が 600 ~ 630mV のときに Cu の浸出速度が高くなると述べている⁽¹⁰⁾。これは、Chalcopyrite の還元反応により Cu₂S が生成し、その Cu₂S が酸化される際に不働態となる S が生成しないため浸出速度が高くなる。

このことを踏まえて、溶液電位を 600 ~ 630mV に制御し、不働態となる S の生成を抑え、浸出速度を高めることを目的としていた。

試料は、ロスランプレス鉱の処理無を用いた。

浸出および pH-ORP 電位の測定には、図 26 の装置を使用した。

表 19 の条件で浸出実験を行った。

表 19. 浸出条件

浸出液組成	0.125mol/L Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 0.2mol/L H ₂ SO ₄
浸出温度 (°C)	60
攪拌 (rpm)	250
試料重量 (g)	1
浸出液量 (ml)	200
浸出時間 (h)	0.5, 1, 2, 6, 24

pH-ORP 電位測定結果および浸出実験結果をそれぞれ図 116, 図 117 に示す。

図 116 より、ORP 電位は、600mV 程度に制御されていた。実験開始時の pH は、1.1 であったものが、時間の経過とともに、18 時間後には 0.8 まで下がっていた。

図 117 より、最適電位といわれている電位に制御したが、浸出速度が電位を制御していないもの比べて大きく低下した。これは、電位は低くなったが、Chalcopyrite の還元反応には式 (7) 式の示す通り Cu²⁺ を必要とする。よって、電位が低いので Chalcopyrite の酸化反応速度が低くなり、液中の Cu²⁺ 濃度が高くないので、浸出速度が低下したと思われる。

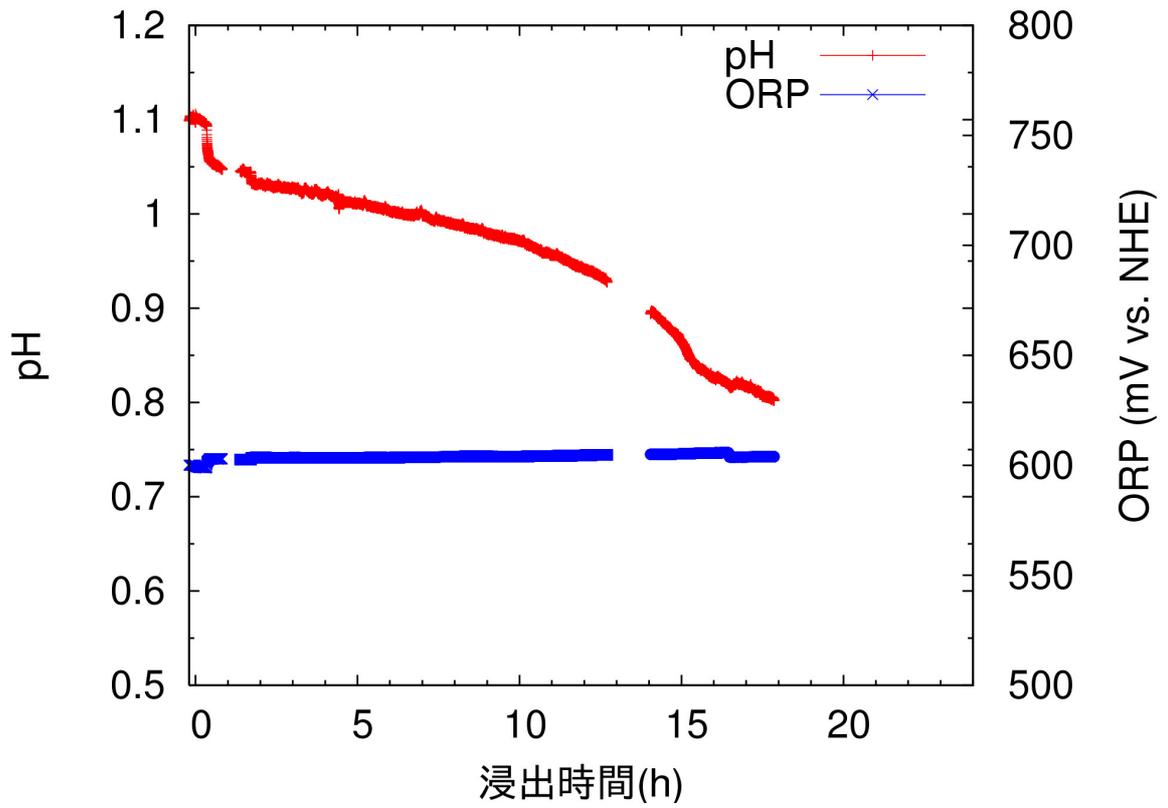


図 116. 溶液電位 600mV 保持実験における pH-ORP 電位の測定結果

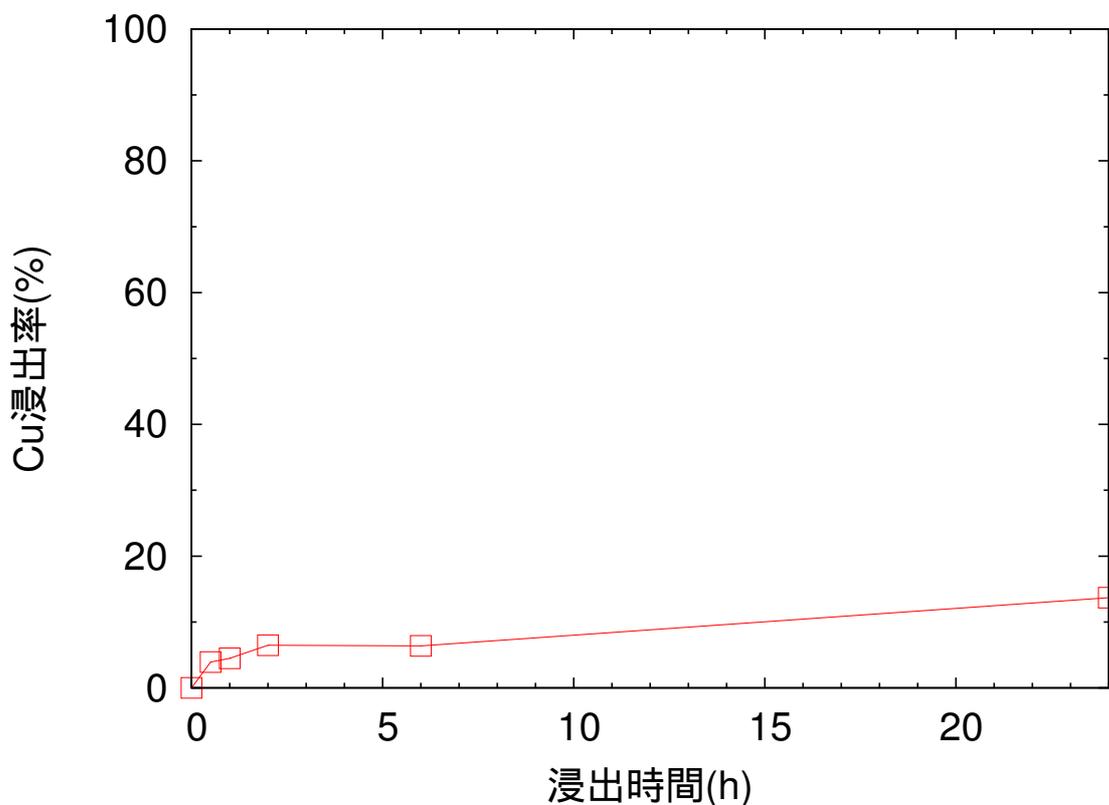


図 117. 溶液電位 600mV 保持実験における Cu 浸出率の経時変化

5.2 マイクロ波加熱処理による銅精鉱

5.2.1 浸出率

マイクロ波加熱処理した試料の浸出は、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系の浸出液のみで、表 11 に示す浸出条件で浸出温度 60°C で 0.5h ~ 24h 浸出をおこなった。結果を図 118 に示す。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ で同じ浸出条件で浸出した電気炉加熱処理、処理無試料と比べると 1, 2h に見られる停滞もなく 2h で 40% , 6h で 50%、24h で 72% とゆるやかな浸出率の増加が見られた。電気炉加熱処理試料と比べると 6h まではほとんど変わらず浸出していた。24h での浸出率は、電気炉加熱処理の試料で 65%、処理無で 61% であった。CuCl₂ 浸出液での浸出と比べると 2h までは、同じ様な傾向で浸出しているが、1,2h で僅かな停滞が見られた後、6h で 75% まで急に増加し、24h では 82% であった。

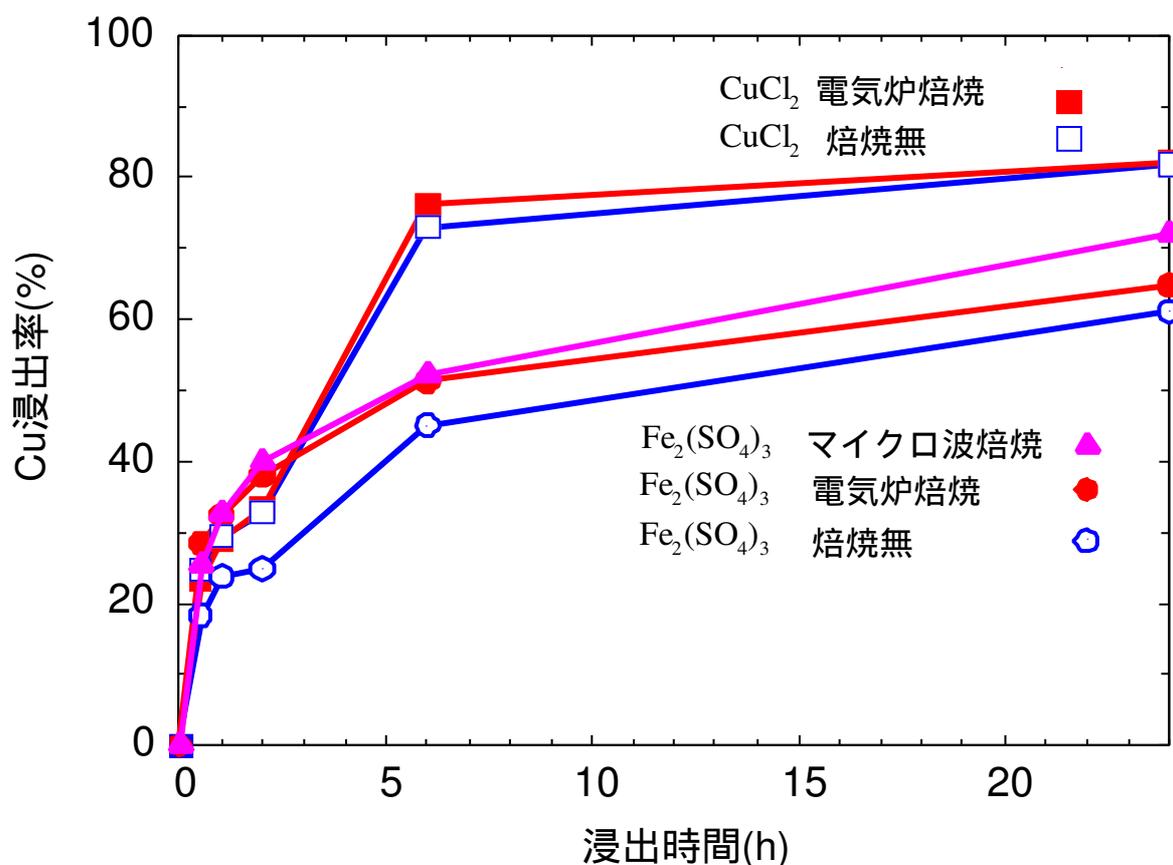


図 118. 浸出温度 60 °C での浸出実験結果

5.2.2 浸出残渣の XRD 分析

マイクロ波加熱処理試料を $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液で浸出した各浸出時間 0.5, 1, 2, 6, 24h 後残渣の XRD 分析結果をそれぞれ図 119~ 図 123 に示す。j 残渣の XRD 分析結果を浸出前のマイクロ波加熱処理試料の粉末および溶融部の XRD 分析結果と比較すると、浸出前には $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$ や Cu_5FeS_4 のピークがあったが、0.5h の浸出後残渣の XRD 分析結果ではピークがなくなっている。これは、Chalcopyrite よりも分解されやすいものから分解されていったためと考えられる。

加熱処理無試料および電気炉加熱処理試料において $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液で浸出すると、6, 24h 浸出後残渣の XRD 分析の結果から、S の生成が確認できた。しかし、マイクロ波加熱処理試料の浸出後残渣からは S の生成が確認できなかった。

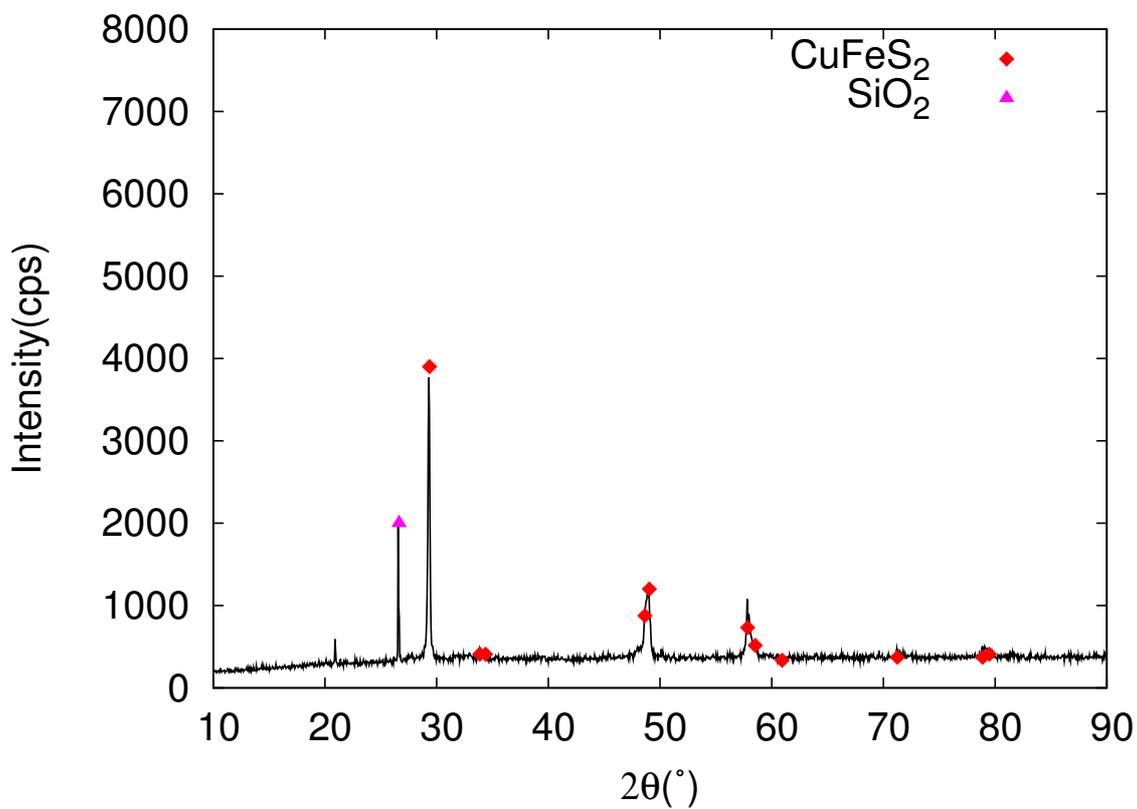


図 119. マイクロ波加熱処理試料の 0.5h 浸出後残渣の XRD 分析結果

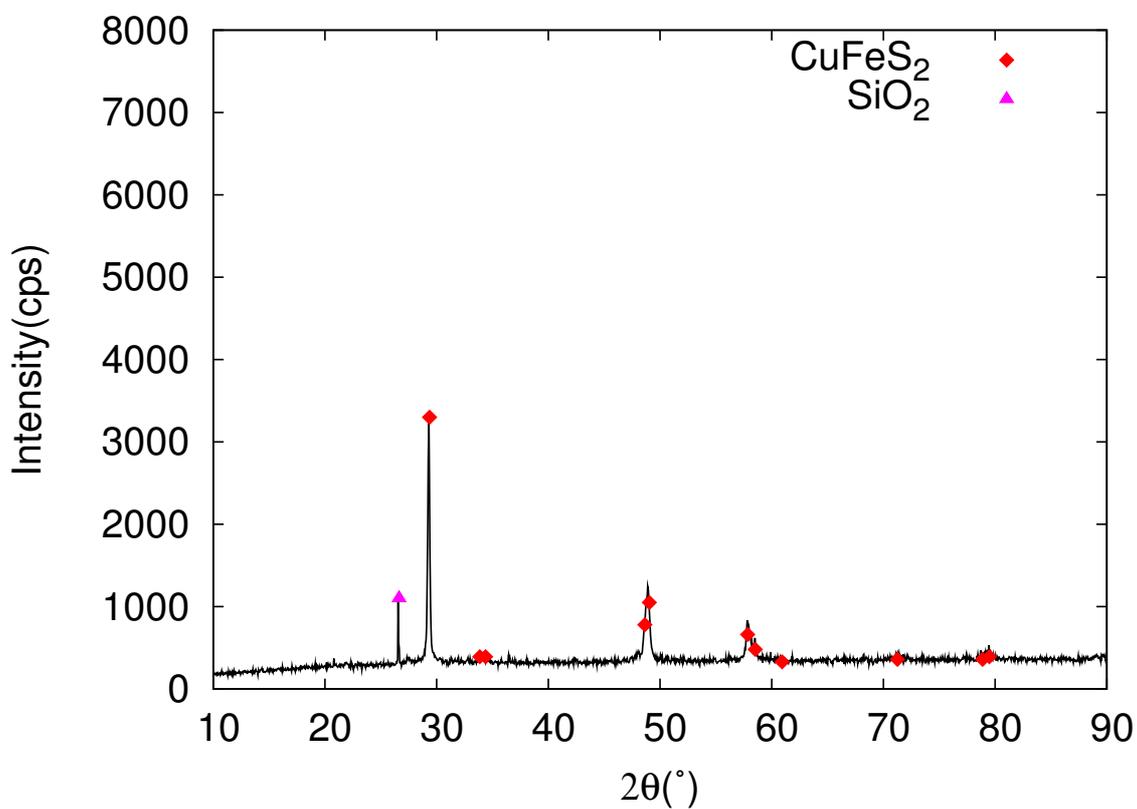


図 120. マイクロ波加熱処理試料の 1h 浸出後残渣の XRD 分析結果

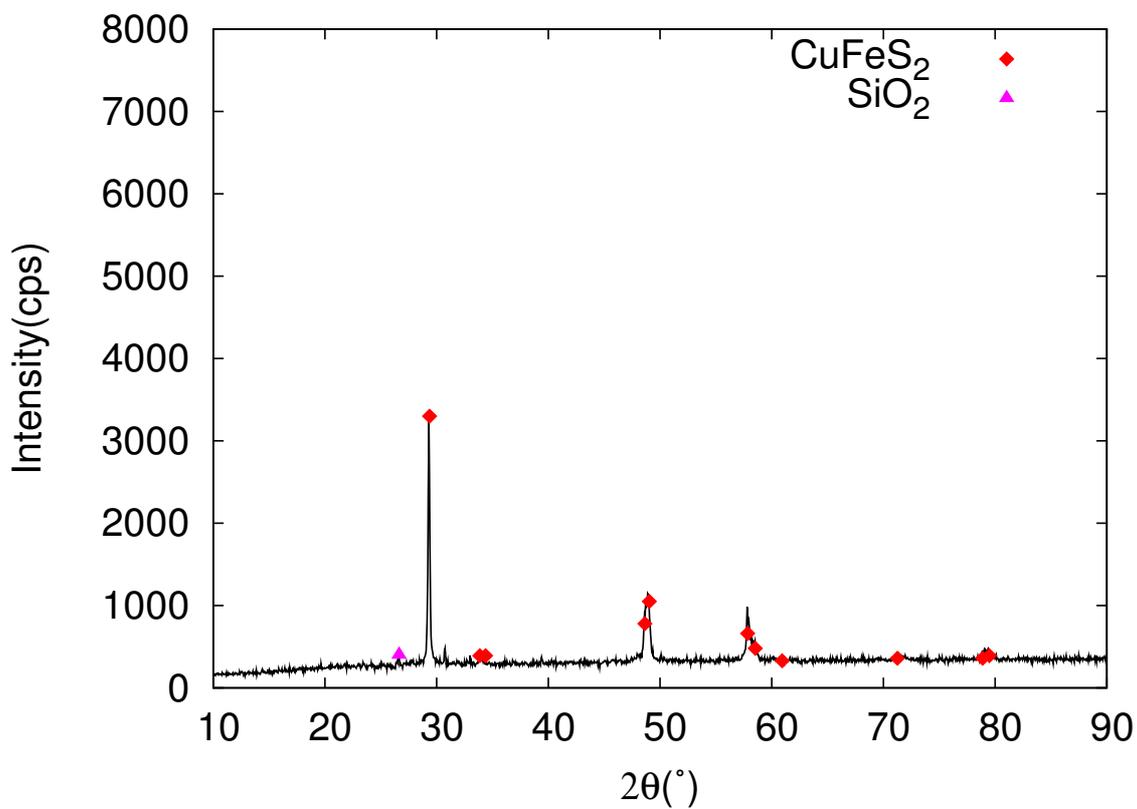


図 121. マイクロ波加熱処理試料の 2h 浸出後残渣の XRD 分析結果

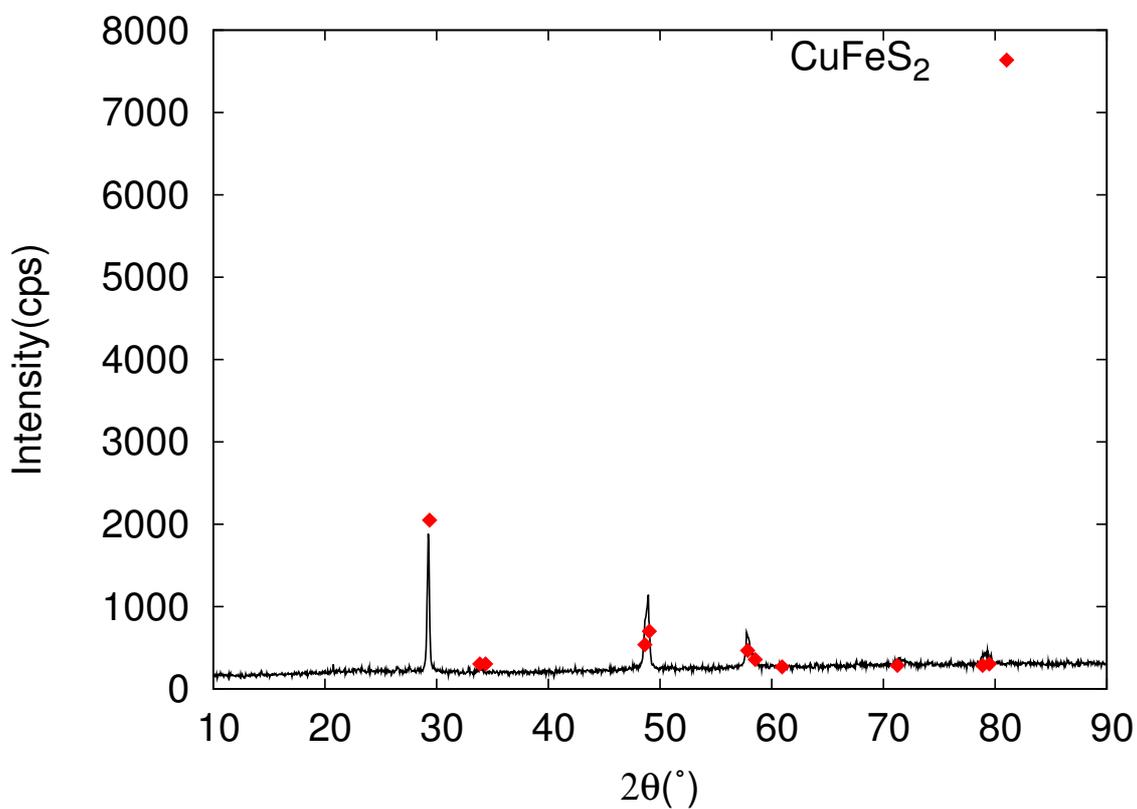


図 122. マイクロ波加熱処理試料の 6h 浸出後残渣の XRD 分析結果

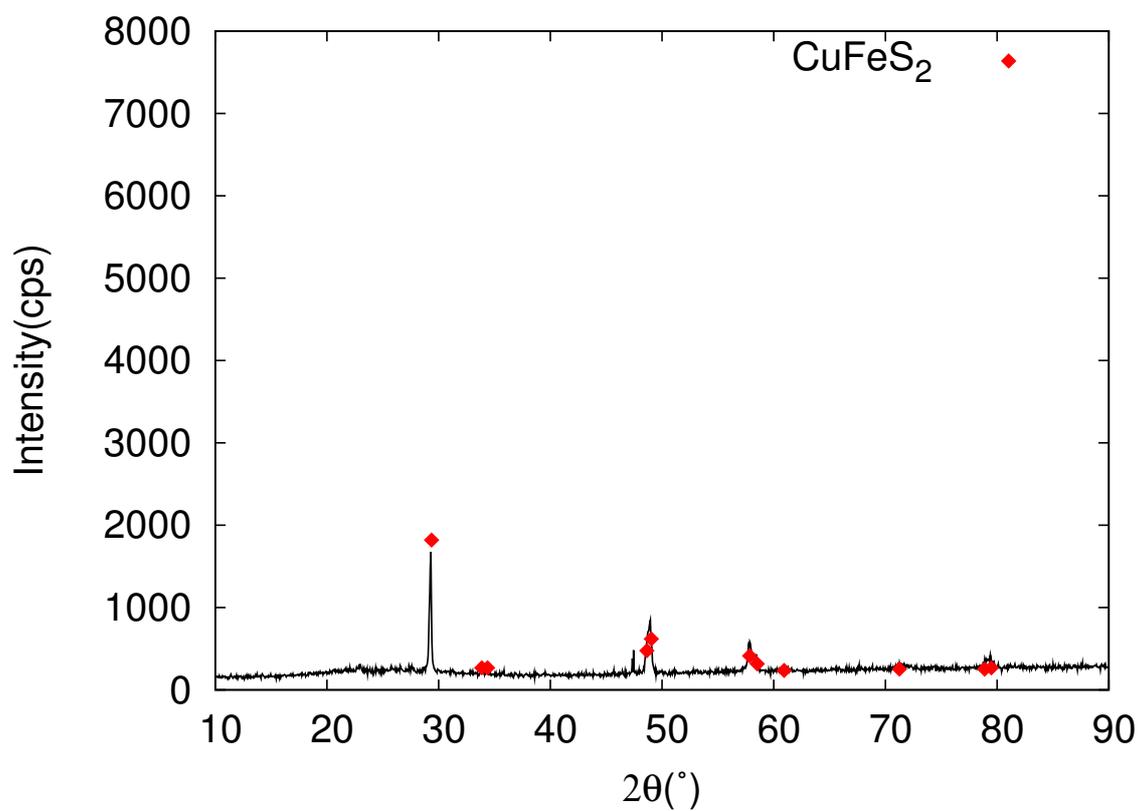


図 123. マイクロ波加熱処理試料の 24h 浸出後残渣の XRD 分析結果

6. 総括

銅精鉱の浸出速度および浸出率の向上を目的に、高品位黄銅鉱と各種銅精鉱を Ar 雰囲気中で加熱処理し、組成分析、X 線回折分析、 CuCl_2 系および $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系浸出液による浸出実験をおこなった。また、マイクロ波加熱を浸出の前処理に適用することについて検討した。その結果以下の知見を得た。

1. 化学分析では、Cu 20~43%, Fe 16~30%, S 22~34%, SiO_2 3~12% と産地によって大きな差が見られた。
2. XRD では、いずれの銅精鉱からも強い主成分の Chalcopyrite(CuFeS_2) のピークと、弱い Quartz(SiO_2) のピークが同定された。エルツベルグ鉱のみに僅かに Bornite(Cu_5FeS_4) のピークも見られた。
3. 高品位黄銅鉱を電気炉加熱処理することで、 α 型から β 型への結晶構造の変化が起こり、Cu 浸出率の若干の向上が確認された。
4. 精鉱を電気炉加熱処理すると 700°C から $2\theta = 29^\circ$ の Chalcopyrite(CuFeS_2) のピークの移行が見られた。加熱処理により硫黄が僅かに揮発し Chalcopyrite の結晶構造が α 型から β 型へ変化していることがわかった。また、Bornite(Cu_5FeS_4) のピークも確認出来るようになった。
5. 比表面積の測定結果から、精鉱の電気炉加熱処理により S の揮発が起こるにもかかわらず、比表面積は減少することがわかった。この結果は黄銅鉱の加熱時のレーザー顕微鏡による直接観察の結果とよく対応していることがわかった。
6. 浸出実験結果より、 CuCl_2 系浸出液で電気炉加熱処理した銅精鉱を浸出すると、処理無に比べ Cu の浸出率が向上することが確認された。
7. 電気炉加熱処理したロスペラムプレス精鉱を $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系浸出液で浸出すると、加熱処理による浸出率の向上がみられた。
8. CuCl_2 系溶液では、電気炉加熱処理の効果は浸出温度 $80, 90^\circ\text{C}$ の浸出開始から 2 時間までで僅かに見られた。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液では、加熱処理により Cu の浸出率が増加し、浸出温度 40°C の時と比べると $80, 90^\circ\text{C}$ の時の方が加熱処理の効果が大きかった。
9. 電気炉加熱処理後の浸出残渣の XRD 結果で、S のピークが確認できた。
10. 加熱処理なしの場合では、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 系溶液に比べ CuCl_2 系溶液の方が、Cu の浸出率は高かった。
11. Fe^{3+} の初期濃度が 1 mol/L と高い条件で FeSO_4 を添加した場合、 0.75V から 0.68V までしか溶液電位は低下せず、 FeSO_4 添加によって Cu の浸出率は向上しなかった。
12. Fe^{3+} の初期濃度を 0.25 mol/L とした条件で FeSO_4 の添加を制御することで、溶液電位を 0.6V で一定にすることができた。この条件では Cu の浸出率は 24 時間で 13% と低い値を示した。

13. 精鉱にマイクロ波を照射して Ar 雰囲気中で加熱処理を行った結果、加熱処理後の試料は、熱電対保護管の周りで溶融しているようで塊を形成しており、塊は全量の 40% 程度だった。
14. マイクロ波加熱時に赤外線放射温度計でも試料の測温を試みたが、加熱により試料から発生するガスのために測温できなかった。インコネル保護管に入れた K 型シース熱電対による測温に及ぼすマイクロ波照射の影響は、少なくとも試料が無い場合には小さいことを確認した。
15. マイクロ波加熱により精鉱中の黄銅鉱が α 型から β 型へ結晶構造変化することが確認された。 Cu_5FeS_4 への分解も確認された。また、浸出実験より Cu の浸出率の向上が確認された。
16. 加熱方式の違いによって Cu の浸出率に有意な差はなかったことから、短時間の加熱処理でも浸出の促進に効果があることわかった。
17. マイクロ波加熱による加熱処理後の試料の今回の浸出条件での残渣の XRD では、S のピークは確認されなかった

参考文献

- (1) 栗倉 泰弘 : “金属酸化物および硫化物の浸出反応”, 日本金属学会会報, vol.30, No.11, 1991, 923-929.
- (2) Naoki Hiroyoshi, Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Masami Tsunekawa : “A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching” Hydrometallurgy, vol.57, 2000, 31-38.
- (3) Vizolyi, A., H. Veltman, V.N. Mackiw, and J.H. Warren, “Copper and Elemental Sulfur from Chalcopyrite by Pressure Leaching”, J. Metals, Vol.19, 1967, 52-59.
- (4) Yu, P.H.C.K. Hansen and M.E. Wadsworth, “Kinetic Study of the Leaching of Chalcopyrite at Elevated Temperature”, Met. Trans., Vol.4, No.9, 1973, 2137-2144.
- (5) F. Habashi, Chalcopyrite: Its Chemistry and Metallurgy, McGraw-Hill, New York, 1978, 27-43.
- (6) R. Titi-Manyaka and I. Iwasaki, “Chlorination Behavior of Complex Iron, Copper and Nickel Sulfides”, Trans. Soc. Min. Eng. AIME, Vol.260, 1976, 282-288.
- (7) L. Pauling and L.O. Brockway, “The Crystal Structure of Chalcopyrite”, Z. Krist., Vol.82, 1932, 188-196.
- (8) F.T. Bumazhnov and A. Lenchev, “Dissociation of Chalcopyrite”, Dokl. Bolg. Akad. Nauk., Vol.25, No.7, 1972, 953-956.
- (9) K. Morinaga, T. Yanagase, Y. Ohta and Y. Ueda, “Direct Observation of Immiscible Slag Melts on Hot Thermocouple”, TMS paper Selection, 1979, A-79-18.
- (10) 岡本 秀征, 中山 良一, 広吉 直樹, 恒川 昌美 : “硫酸溶液中における黄銅鉱浸出の電位依存性と最適電位”, 資源と素材, vol.120, 2004, 592-599.

謝辞

本研究を遂行するために使用しました銅精鉱の提供を快くお引き受け頂きました日鉱金属株式会社佐賀製錬所に感謝を表します。

機器分析センターで研究試料の EPMA 分析、SEM 観察、EDS 分析をおこなって頂きました白石技術職員、XRD 分析と XRF 分析をおこなって頂きました山本技術職員にも深く感謝いたします。

そして実験を手伝ってくれた大学院生の中道君、学部生の山岡君にも深くお礼を申し上げます。