

学 位 論 文 題 名

銅湿式精錬における黄銅鉱の浸出触媒に関する基礎的研究

学位論文内容の要旨

従来、銅は主として銅精鉱の乾式精錬により生産されてきたが、この方法では硫化鉱中の硫黄分が SO_x として排出されるので、その除去・回収設備が大気汚染防止のために必要であった。一方、湿式精錬では硫化鉱中の硫黄分が元素硫黄や硫酸に変換され、 SO_x は発生しない。このため、銅精錬に湿式精錬法を適用することが検討されている。特に、硫酸溶液を用いる湿式精錬法は、浸出液からの銅採取法として溶媒抽出・電解採取法が既に確立されており、新しい銅精錬法のひとつとして有望である。しかし、最も重要な銅鉱物である黄銅鉱（ CuFeS_2 ）の浸出速度が遅く、その高速浸出法を開発することが重要な課題となっている。

硫酸溶液中における黄銅鉱の浸出を促進するために、 Ag(I) や Bi(III) などの金属イオンあるいは活性炭などの固体物質を触媒として用いることが提案されている。これらの触媒は経済性などに難点があることから実用化されるに至っていないが、その作用機構を解明することは、より安価で効果的な触媒・方法を探索・開発する上で重要である。これらの触媒の作用機構に関しては、既にいくつかの説が触媒ごとに提案されてきているが、黄銅鉱の浸出機構に関する最新の研究と相容れない部分があり、十分に解明されていないのが現状である。

このような背景の下、本研究では、黄銅鉱浸出に及ぼす各種触媒の作用について系統的に検討し、各触媒の作用機構を統一的に説明する新しい反応モデルを提案した。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、7章より構成した。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べた。

第2章では、触媒が存在しない場合の黄銅鉱浸出機構を明らかにするため、酸化剤として Fe(III) を含む硫酸溶液を用いて嫌気条件下で回分式の黄銅鉱浸出実験を行った。Hiroyoshiらが提案した既存の反応モデルによると、浸出初期の段階では Fe(III)/Fe(II) 濃度比によって定まる溶液の酸化還元電位（溶液電位）が高く、 Fe(III) による黄銅鉱の直接酸化に従って比較的低い速度で Cu が溶出してくる。反応の進行に伴って Fe(III) が消費され、電位がある臨界値（臨界電位）まで低下すると、黄銅鉱の還元反応により中間体 Cu_2S が生成するようになり、この中間体の酸化反応に伴って高い速度で Cu が溶出してくるようになる。しかし、さらに電位が低下すると Cu_2S の酸化速度が低下し、やがて Cu 溶出は停止する。このモデルに基づいて、種々の初期パルブ濃度、初期 Fe(III) 濃度、初期 Fe(II) 濃度および初期 Cu(II) 濃度の下における黄銅鉱の回分浸出挙動を推定し、浸出実験の結果と比較したところ、推定結果と実験結果はよく一致し、Hiroyoshiらの反応モデルの妥当性が確認された。

第3章と第4章では、黄銅鉱浸出に対する金属イオン触媒の作用について検討した。第3章では、浸出実験により黄銅鉱浸出の電位依存性に及ぼす各種金属イオンの影響について調べた。Zn(II)、Ni(II)、Co(II)、Cd(II)、Mn(II)、Pd(II)およびHg(II)は黄銅鉱浸出に顕著な影響を及ぼさなかったが、Ag(I)とBi(III)は臨界電位を高電位側にシフトさせ、高速浸出の起こる電位域を拡大させた。また、浸出残渣のXRD分析の結果、Ag(I)を添加した場合には Ag_2S の生成が、Bi(III)を添加した場合には Bi_2S_3 の生成が確認された。

第4章では、新しい反応モデルを提案し、Ag(I)とBi(III)の触媒作用を統一的に論じた。このモデルにおいては、金属イオンの存在下では硫化物沈殿の形成により液相中の H_2S 濃度が低下し、 H_2S 生成型の黄銅鉱還元反応(Cu_2S 生成反応)が促進されることを仮定した。電気化学的手法により黄銅鉱還元に関与するAg(I)とBi(III)の影響について検討したところ、上記の仮定の妥当性が確認された。次いで、熱力学的計算により、 Cu_2S 生成の臨界電位に及ぼす各種金属イオンの影響について検討した。その結果、イ) Zn(II)、Ni(II)、Co(II)、Cd(II)およびMn(II)はCu(II)よりも低い臨界電位しか与えず、黄銅鉱浸出に影響しないこと、ロ) Ag(I)とBi(III)はこれらのイオンが存在しないときよりも高い臨界電位を与えることが推定され、第3章の実験結果とよく一致した。また、Pd(II)とHg(II)は臨界電位を高電位側にシフトさせる潜在的能力を持つが、これらの金属は極めて貴なため、単体金属に還元されて液相中のイオン濃度が極端に低くなり、黄銅鉱浸出には影響しないものと推察された。

第5章と第6章では、黄銅鉱浸出に対する活性炭の触媒作用について検討した。活性炭の触媒作用は、従来、活性炭と黄銅鉱の接触に伴うガルバニック相互作用に基づいて説明されてきた。このことを勘案し、第5章では、黄銅鉱浸出の電位依存性に及ぼす活性炭の影響について浸出実験により調べると共に、黄銅鉱-活性炭間のガルバニック相互作用について電気化学的手法により検討した。浸出実験の結果、黄銅鉱浸出に対する活性炭の触媒作用は低電位域においてのみ認められ、活性炭は臨界電位を高電位側にシフトさせることが明らかとなった。一方、活性炭-黄銅鉱間のガルバニック電流は溶液電位の低下に伴い減少した。これらの結果から、黄銅鉱浸出に対する活性炭の触媒作用はガルバニック相互作用に基づいて説明できないことが明らかとなった。

第6章では、黄銅鉱の還元反応に関与する活性炭の影響について調べると共に活性炭の H_2S 吸着・酸化分解能について検討し、活性炭の浸出触媒作用を説明する新しい反応モデルを提案した。活性炭懸濁液中の黄銅鉱電極のサイクリックボルタモグラムの活性炭無添加の場合と比較したところ、活性炭の存在下では黄銅鉱の還元反応が促進され、より酸化されやすい還元生成物が生じることが明らかとなった。また、 H_2S の吸着実験および酸化実験を行なったところ、活性炭は硫酸溶液中で H_2S を吸着し、Fe(III)による H_2S 酸化の触媒として働くことが明らかとなった。これらの結果から、活性炭は、Ag(I)やBi(III)と同様に、液相中の H_2S 濃度を低下させて H_2S 生成型の黄銅鉱還元反応を促進し、反応中間体 Cu_2S 生成の臨界電位を上昇させて、高速浸出の起こる電位域を拡大するものと考えられる。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果について総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 恒 川 昌 美

副 査 教 授 田 中 信 壽

副 査 教 授 古 市 徹

副 査 助 教 授 平 島 剛

学 位 論 文 題 名

銅湿式精錬における黄銅鉱の浸出触媒に関する基礎的研究

従来、銅は主として銅精鉱の乾式精錬により生産されてきたが、この方法では硫化鉱中の硫黄分が SO_x として排出されるので、その除去・回収設備が大気汚染防止のために必要となる。一方、湿式精錬では硫化鉱中の硫黄分が元素硫黄や硫酸に変換され、 SO_x は発生しない。このため、銅精錬に湿式精錬法を適用することが検討されている。特に、硫酸溶液を用いる湿式精錬法は、浸出液からの銅採取法として溶媒抽出-電解採取法が既に確立されており、新しい銅精錬法のひとつとして有望である。しかし、最も重要な銅鉱物である黄銅鉱 (CuFeS_2) の浸出速度が遅く、その高速浸出法を開発することが重要な課題となっている。

硫酸溶液中における黄銅鉱の浸出を促進するために、 Ag(I) や Bi(III) などの金属イオンあるいは活性炭などの固体物質を触媒として用いることが提案されている。これらの触媒は経済性などに難点があることから実用化されるに至っていないが、その作用機構を解明することは、より安価で効果的な触媒・方法を探求・開発する上で重要である。これらの触媒の作用機構に関しては、既にいくつかの説が触媒ごとに提案されてきているが、黄銅鉱の浸出機構に関する最新の研究と相容れない部分があり、十分に解明されていないのが現状である。

このような背景の下、本研究では、黄銅鉱浸出に及ぼす各種触媒の作用について系統的に検討し、各触媒の作用機構を統一的に説明する新しい反応モデルを提案している。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、以下のように7章より構成されている。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べている。

第2章では、 Fe(III) による黄銅鉱の酸化浸出実験を行うと共に、既存の反応モデルを改良して種々の初期条件 (Fe(III) 濃度、 Fe(II) 濃度、 Cu(II) 濃度、パルプ濃度) の下で黄銅鉱の回分浸出挙動を予測する方法を開発している。また、触媒が存在しない場合の黄銅鉱の浸出機構を明らかにしている。すなわち、浸出初期の段階では Fe(III)/Fe(II) 濃度比によって定まる溶液の酸化還元電位 (溶液電位) が高く、 Fe(III) による黄銅鉱の直接酸化に従って比較的低い速度でCuが溶出してくる。やがて反応の進行に伴って Fe(III) が消費され、電位がある臨界値(臨界電位)まで低下すると、黄銅鉱の還元反応により中間体 Cu_2S が生成するようになり、この中間体の酸化反応に伴って高い速度で Cu(II) が溶出してくる。しかし、さらに電位が低下すると Cu_2S の酸化速度が低下し、やがて Cu(II) の溶出は停止する。前述

のモデルによると、臨界電位はCu(II)濃度とFe(II)濃度の関数として表わされる。

第3章と第4章では、黄銅鉱浸出に対する金属イオン触媒の作用について検討している。第3章では、黄銅鉱浸出の電位依存性に及ぼす各種金属イオンの影響について浸出実験を行ない、浸出残渣についてXRD分析により調べている。Zn(II)、Ni(II)、Co(II)、Cd(II)、Mn(II)、Pd(II)およびHg(II)は黄銅鉱浸出に顕著な影響を及ぼさないが、Ag(I)とBi(III)は臨界電位を高電位側にシフトさせて、高速浸出の起こる電位域を拡大した。また、Ag(I)とBi(III)の存在下では、Ag₂SあるいはBi₂S₃が生成した。

第2章のモデルでは、臨界電位がCu(II)とFe(II)の濃度により一意的に決定されるので、第3章の結果を説明できない。この問題を解決するため、第4章では新しい反応モデルを提案し、Ag(I)とBi(III)の触媒作用を統一的に論じている。このモデルでは、第2章の反応モデルにH₂S生成型の黄銅鉱還元反応と金属硫化物生成反応を新たに付加することにより、臨界電位に対する各種金属イオンの影響を表現している。すなわち、本モデルでは、H₂Sとの反応性が高い金属イオンの存在下では硫化物沈殿の形成により液相中のH₂S濃度が低下し、H₂S生成型の黄銅鉱還元反応が促進されて反応中間体Cu₂Sの臨界電位が上昇するものと仮定している。本章では、この仮定の妥当性を電気化学実験により確認した後、熱力学計算により、イ) Zn(II)、Ni(II)、Co(II)、Cd(II)およびMn(II)はCu(II)よりも低い臨界電位しか与えず、黄銅鉱浸出に影響しないこと、ロ) Ag(I)とBi(III)はこれらのイオンが存在しないときよりも高い臨界電位を与えること、ハ) Pd(II)とHg(II)は臨界電位を高電位側にシフトさせる潜在的能力を持つが、これらの金属は極めて貴なため、単体金属に還元されて液相中のイオン濃度が極端に低くなり、黄銅鉱浸出には影響しないことを明らかにしている。

第5章と第6章では、黄銅鉱浸出に対する活性炭の触媒作用について検討している。活性炭の触媒作用は、従来、活性炭と黄銅鉱の接触に伴うガルバニック相互作用に基づいて説明されてきている。このことを勘案し、第5章では、黄銅鉱浸出の電位依存性に及ぼす活性炭の影響を浸出実験で調べると共に、電気化学実験により黄銅鉱-活性炭間のガルバニック相互作用を検討している。黄銅鉱浸出に対する活性炭の触媒作用は低電位域においてのみ認められた。活性炭は臨界電位を高電位側にシフトさせるが、活性炭-黄銅鉱間のガルバニック電流は溶液電位の低下に伴い減少した。これらの結果から、従来のガルバニック相互作用説では、黄銅鉱浸出に対する活性炭の触媒作用を説明できないことを示している。

第6章では、活性炭のH₂S吸着・酸化分解能について調べると共に、電気化学実験により黄銅鉱の還元反応に及ぼす活性炭の影響を検討し、活性炭の浸出触媒作用を説明する新しい反応モデルを提案している。活性炭は、硫酸溶液中のH₂Sを吸着して、Fe(III)によるH₂S酸化を促進した。この結果に基づき、活性炭の存在下では、Ag(I)やBi(III)を用いた場合と同様に、液相中のH₂S濃度が低下してH₂S生成型の黄銅鉱還元反応が促進され、反応中間体Cu₂S生成の臨界電位が上昇して高速浸出の起こる電位域が拡大することを明らかにしている。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果について総括している。

これを要するに、著者は、銅湿式製錬における黄銅鉱浸出の各種触媒についてその作用を系統的に調べ、作用機構を解明するとともに、銅湿式精錬プロセスを設計する上で重要な知見を見出しており、鉱物処理工学および湿式冶金工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。