

銅ヒープリーチングにおける 黄銅鉱侵出率の改善に関する研究

学位論文内容の要旨

銅鉱石から高品質のカソード銅を山元で生産できるリーチング・SX/EW(solvent extraction/electrowinning)法は、初期投資、操業コストとも従来の選鉱・乾式製錬法に比べて安価であるため、北米・南米を中心に急速な普及を遂げた。昨今の銅価下落に伴い、コスト競争力を高めるため、既存の選鉱法を採用する大規模鉱山も SX/EW 法へ一部あるいは全面的に転換する例が生じている。しかし、本方法による Cu の浸出率と浸出速度は銅鉱物の種類に大きく左右され、特に、黄銅鉱 (CuFeS_2) の浸出率・浸出速度が極端に低いので低品位の一次硫化鉱を処理することは困難であり、黄銅鉱の浸出に適した操業方法・条件を確立することが重要な課題となっている。

黄銅鉱は硫酸溶液中において酸化還元反応により浸出されるので、その浸出速度は浸出液の酸化還元電位 E (Fe^{2+} と Fe^{3+} の濃度比によって定まる電位) に依存し、電位の上昇に伴って高くなり、過度に高い電位で低下する。したがって、黄銅鉱を効率よく浸出するためには、浸出液の酸化還元電位を適切な値に制御する必要がある。

このような背景の下、本研究では、制御目標となる最適電位を推定する方法を確立し、ヒープリーチングにおいて実施可能な電位制御法を提案し、その妥当性を検証した。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、まず、黄銅鉱を含む銅精鉱を試料としたフラスコ浸出実験を種々の条件下で行い、Cu 溶出速度と電位との関係に関するデータを取得した。次いで、このデータを Hiroyoshi・Miki らの反応モデルに基づいて解析した。本モデルは黄銅鉱浸出の電位依存性を説明するために提案されたものであり、浸出液の酸化還元電位 E が2つの熱力学的なパラメータ E_c と E_{ox} で挟まれた領域内に存在する場合 ($E_c > E > E_{ox}$ の条件が満たされる場合) には、反応性の高い中間体 Cu_2S を経て高い速度で黄銅鉱が溶解すると仮定している。本研究では、黄銅鉱浸出の最適電位 E_{op} が E_c と E_{ox} に対して一定の位置に存在すると仮定し、それが無次元化電位 $(E - E_{ox}) / (E_{ox} - E_c) = 0.43$ に相当することを見いだした。 E_c と E_{ox} は Cu^{2+} と Fe^{2+} の活量 (あるいは濃度) の関数として与えられているので、浸出液の Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 濃度を測定することによって最適電位 E_{op} を容易に推定することが可能となった。

第3章では、浸出触媒として各種の活性炭を添加してフラスコ浸出実験を行い、その浸出促進効果を調べた。また、活性炭の安価な代替品として、各種の石炭について黄銅鉱浸出に対する影響を調べた。これらの浸出実験結果を第2章で見いだした無次元化電位と浸出速度との関係に整理したところ、活性炭や石炭は、溶液の電位を変化させて間接的に黄銅鉱浸出に影響を及ぼすとともに、黄銅鉱浸出の電位依存性自体も変化させていることがわかった。すなわち、ある種の活性炭や石炭は、溶液電位を最適値付近に調整することで黄銅鉱の浸出を促し、さらに黄銅鉱浸出の電位依存性自体も変化させて浸出速度を増加させた。しかし、酸化触媒としての機能が強く電位を過度に上昇させる活性炭や、褐炭に分類される石炭は、未添加時に比べて浸出を抑制した。また石炭の浸出促進効果は燃料比と相関があり、燃料比が高いほど浸出促進効果が高いことを見いだした。

第4章では、酸やアルカリで表面処理した石炭、微粉碎した石炭に加えて、活性炭の成分や物性から類似の効果が予想されるコークス、グラファイト、珪藻土、ゼオライト、鉄粉等について黄銅鉱浸出に与える影響を調べた。表面処理した石炭に浸出促進効果の改善は見られず、微粉碎した石炭は逆に浸出を阻害した。また、その他の添加剤のなかで、コークスだけが石炭と同様に黄銅鉱の浸出を促進したが、その他の物質は未添加と同程度か、逆に浸出を抑制した。単に炭素を含んでいたり、比表面積が大きいだけでは黄銅鉱の浸出触媒として機能せず、表面の官能基の種類が重要な因子であると推測された。また、黄鉄鉱を混合して浸出を行ったところ、溶液電位が最適値付近に安定するとともに、黄銅鉱浸出速度の電位依存性自体にも影響を与え、浸出が促進された。

第5章では、黄銅鉱を含む銅精鉱と破碎した珪石あるいは硫化鉱とを混合した模擬試料を用いてカラム浸出試験を実施した。銅精鉱と珪石を混合した試料を使用した場合、空気酸化により浸出液の電位が過度に上昇し、Cu 浸出が 30%前後で停滞した。珪石の代わりに黄鉄鉱を多く含む低 Cu 品位硫化鉱を担体として用い、さらに同じ鉱石から採取した硫化物粗精鉱を加えた混合試料についてカラム浸出試験を実施したところ、浸出開始後 100 日まで溶液電位を最適値付近で推移させることができ、Cu 浸出率も約 45% まで上昇した。黄銅鉱表面にジャロサイトが沈積する現象を抑制するため、浸出液の Fe 濃度が 5 g dm^{-3} 以下となるようにコントロールしたところ、黄銅鉱の浸出率は 80% に上昇した。これらの結果を無次元化電位と浸出速度との関係に変換して解析したところ、フラスコ浸出実験の場合と同様に最適浸出電位が求められた。また、浸出促進剤として活性炭を添加したところ、フラスコ浸出実験で得られた結果が再現された。以上より、本研究で得られた黄銅鉱浸出の最適電位推定方法はフラスコ浸出のみならず、より実際のヒープに近いカラム浸出においても適用できることが明らかになった。また、溶液電位を適正に維持するため、硫化鉱石中に豊富に存在する黄鉄鉱が利用でき、活性炭の添加によってさらに浸出速度を高められることが明らかになった。

第6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 米 田 哲 朗
副 査 助 教 授 広 吉 直 樹

学 位 論 文 題 名

銅ヒープリーチングにおける 黄銅鉱侵出率の改善に関する研究

銅鉱石から高品質のカソード銅を山元で生産できるリーチング・SX/EW(solvent extraction/electrowinning)法は、初期投資、操業コストがともに従来の選鉱・乾式製錬法に比べて安価であるため、北米・南米を中心に急速な普及を遂げた。しかし、本方法では、黄銅鉱(CuFeS_2)の浸出率・浸出速度が極端に低いので低品位の一次硫化鉱を処理することは困難であり、黄銅鉱の浸出に適した操業方法・条件を確立することが重要な課題となっている。

黄銅鉱は硫酸溶液中において酸化還元反応により浸出されるので、その浸出速度は浸出液の酸化還元電位 E (Fe^{2+} と Fe^{3+} の濃度比によって定まる電位、以後、溶液電位と呼ぶ)に依存し、電位の上昇に伴って高くなり、過度に高い電位で低下する。したがって、黄銅鉱を効率よく浸出するためには、浸出液の溶液電位を適切な値に制御する必要がある。

このような背景の下、本研究では、制御目標となる最適電位を推定する方法を確立し、ヒープリーチングにおいて実施可能な電位制御法を提案して、その妥当性を検証している。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6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、黄銅鉱を含む銅精鉱を試料としたフラスコ浸出実験を種々の条件下で行い、Cu溶出速度と電位との関係に及ぼす液組成、鉄酸化細菌の存在、固液比等の影響について検討している。黄銅鉱浸出に関するHiroyoshi-Mikiらの反応モデル(黄銅鉱が反応中間体 Cu_2S を経て浸出されるとするモデル)について考察して、実験結果の解析のためのパラメータとして無次元化電位を新たに導出し、黄銅鉱の浸出速度は、液組成、鉄酸化細菌の有無、固液比などに依らず無次元化電位のみで決定されることを明らかにしている。また、黄銅鉱浸出の最適電位を Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 濃度の関数として求めることを可能にしている。

第3章では、既往の浸出触媒である活性炭を添加して黄銅鉱のフラスコ浸出実験

を行い、結果を無次元化電位に基づき解析して、活性炭添加により電位は最適値付近に調整されるので黄銅鉱の浸出が促進されること、さらに黄銅鉱浸出の電位依存性自体も変化して浸出速度が増加すること明らかにしている。また、活性炭の安価な代替品として石炭が利用できることを新たに見出し、石炭の浸出促進効果は燃料比と相関があり、燃料比の低い褐炭は黄銅鉱浸出を抑制するが、燃料比が高い石炭は黄銅鉱の浸出を促進することを示している。

第4章では、前処理（酸・アルカリ表面処理あるいは微粉碎処理）を施した石炭を添加して黄銅鉱のフラスコ浸出実験を行っている。また、炭素含有固体（コークス、グラファイト）や高比表面積を有する固体（珪藻土、ゼオライト）、鉱石中に共存することが多い黄鉄鉱などについても黄銅鉱浸出に与える影響を調べている。コークスは黄銅鉱浸出を促進するが、前処理を施した石炭や黄鉄鉱を除くその他の添加剤は黄銅鉱浸出を改善しないことから、単に炭素を含んでいることや比表面積が大きいただけでは黄銅鉱の浸出触媒として機能せず、表面官能基の種類が黄銅鉱浸出の促進を引き起こす重要な因子であることを述べている。黄鉄鉱の共存は溶液電位を黄銅鉱浸出の最適値付近に安定させ、黄銅鉱浸出速度の電位依存性自体も変化させるので、黄銅鉱の浸出が促進されることを明らかにしている。

第5章では、黄銅鉱を含む銅精鉱を珪石等の担体上に造粒した模擬試料を用いてカラム浸出実験を実施している。その結果、溶液電位を適正に維持するために、硫化鉱石中に豊富に存在する黄鉄鉱が利用でき、活性炭の添加によってさらに浸出速度を高められることを明らかにしている。すなわち、銅精鉱と珪石を混合した試料を使用した場合には、空気酸化により生成する Fe^{3+} により浸出液の電位が過度に上昇して、Cu浸出は浸出率30%前後で停滞するが、浸出液のFe濃度を 5 g dm^{-3} 以下となるようにコントロールして、黄鉄鉱を多量に共存させると、過度の Fe^{3+} 生成や黄銅鉱表面へのジャロサイト沈積が抑制され、浸出液の電位が最適値付近に長期間維持されるので、黄銅鉱の浸出率が80%程度にまで改善される。さらに、活性炭を添加すると、浸出に要する時間が大幅に短縮できる。本章では、フラスコ浸出実験から得た最適電位の推定値について、そのカラム浸出実験への適合性も検証している。黄銅鉱浸出速度の無次元化電位に対する依存性は両実験方法でよく合致しており、無次元化電位による解析や最適電位推定法が実際のヒープリーチングにおいても適用できることを示している。

第6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、黄銅鉱浸出の最適条件について系統的に検討して最適電位を表す式を確立するとともに、黄銅鉱の浸出率改善のための具体的な方法を明らかにしており、鉱物処理工学および湿式製錬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。