

粉砕による銅鉱石からのヒ素分離効果の解明 Elucidation of Separation Effect of Arsenic from the Copper Ore by Grinding

石原 真吾^a, 久志本 築^a, 篠田 弘造^a, 加納 純也^a, 金井 和章^b
Shingo Ishihara^a, Kizuku Kushimoto^a, Kozo Shinoda^a, Junya Kano^a, Kazuaki Kanai^b

^a東北大学多元物質科学研究所, ^b株式会社カネカ
^aIMRAM, Tohoku University, ^bKANEKA CORPORATION

メカノケミカル法による銅鉱石からのヒ素分離プロセスにおける反応機構の解明を目的とし、転換電収量モードによる XAFS 測定を実施した。粉砕前の状態ではヒ素は主に硫化物（一部酸化物）として存在しているが、粉砕過程において酸化物へと変化する様子が確認された。導電性の悪い粉末状の鉱石試料に対してカーボンコートが有効であることが確認され、蛍光法による測定結果との違いから表面近傍でのメカノケミカル反応過程を明らかにすることができた。

キーワード： 鉱物処理、物理選別、銅精錬、メカノケミストリー、粉砕

背景と研究目的：

銅の製錬工程において、銅鉱石（粗鉱）から銅精鉱を生産する際には通常、粉砕および磨鉱により鉱石を粉砕し、浮遊選鉱により鉱物群を分離し、銅の濃縮を行っている。現在の鉱山操業では、生産される銅精鉱中の銅品位と銅回収率が優先されるため、近年良質な銅鉱石を得ることが難しくなり、銅鉱石中品位が上昇しているヒ素 (As) の分離回収除去が大きな課題となっている。銅精錬最上流の粉砕工程において単なる鉱石の破砕だけでなく積極的なヒ素分離除去を考慮した粉砕技術が確立されれば、今後予想される環境規制、資源環境の変化に対応しつつヒ素を分離することが可能になる。

これまでの研究において、物理化学的手法であるメカノケミカル法により、鉱石中のヒ素を分離しやすい化合物へと変換する新規反応プロセスに関する研究を行ってきた。その結果、乾式・湿式の組み合わせ粉砕によりヒ素を水に溶出しやすい状態に変化させることが可能であることを見出し、粉砕条件の最適化により約 84% のヒ素分離効率を達成した[1]。しかしながら、当該プロセスにおける詳細は反応メカニズムの解明には至っておらず、さらにヒ素分離を促進するためには精緻な分析に基づく反応メカニズムの解明が肝要である。そこで本研究では、高輝度 X 線による測定を行い、粉砕による鉱石の反応プロセスを明らかにすることを目的とした。特に、粉砕時の物理化学的作用、粉砕時間の変化による反応過程における中間生成物の詳細な分析を試みた。

実験：

As-received、乾式粉砕、湿式粉砕をそれぞれ 1,2,4,12 時間実施した計 9 種の試料を対象とした。As,Fe,Cu それぞれの K 吸収端 XAFS（特に XANES 領域）スペクトルデータを、蛍光法および表面敏感な転換電子収量法のそれぞれで測定した。標準試料、参照試料は粉末原料を BN で希釈し、圧密したペレット状に整形し、入射 X 線強度モニターおよび透過 X 線検出にイオンチェンバーを用いた透過モードで XAFS 測定を行った。予備検討において銅鉱石は導電性が極端に低く、そのままの状態では転換電子収量法での測定が困難であることが知られていたため、20 ミクロンの厚さで試料表面にカーボンコートを施し、測定を実施した。

結果および考察：

銅鉱石の粉砕試料および代表的な銅鉱物である黄銅鉱 (chalcopyrite, CuFeS_2)、硫砒銅鉱 (enargite, Cu_3AsS_4) の標準試料に対して EXAFS スペクトル形状で識別可能か調査した。As K 吸収端を遣えば硫化物と酸化物（硫酸化合物）の識別は容易であることが確認された。As-received ではヒ素は

主に硫化物の状態で存在したが、粉碎が進行することで徐々に酸化物へと変化することがわかった。蛍光法と転換電子収量法での測定結果を比較すると、乾式粉碎による表面の酸化は速やかに進行するが、湿式粉碎においては表面近傍における酸化は比較的緩やかな一方で、鉱石内部まで酸化される傾向を得た。粉碎時間の経過により酸化物の割合が増加することから粉碎による鉱石の酸化速度を整理することができた。

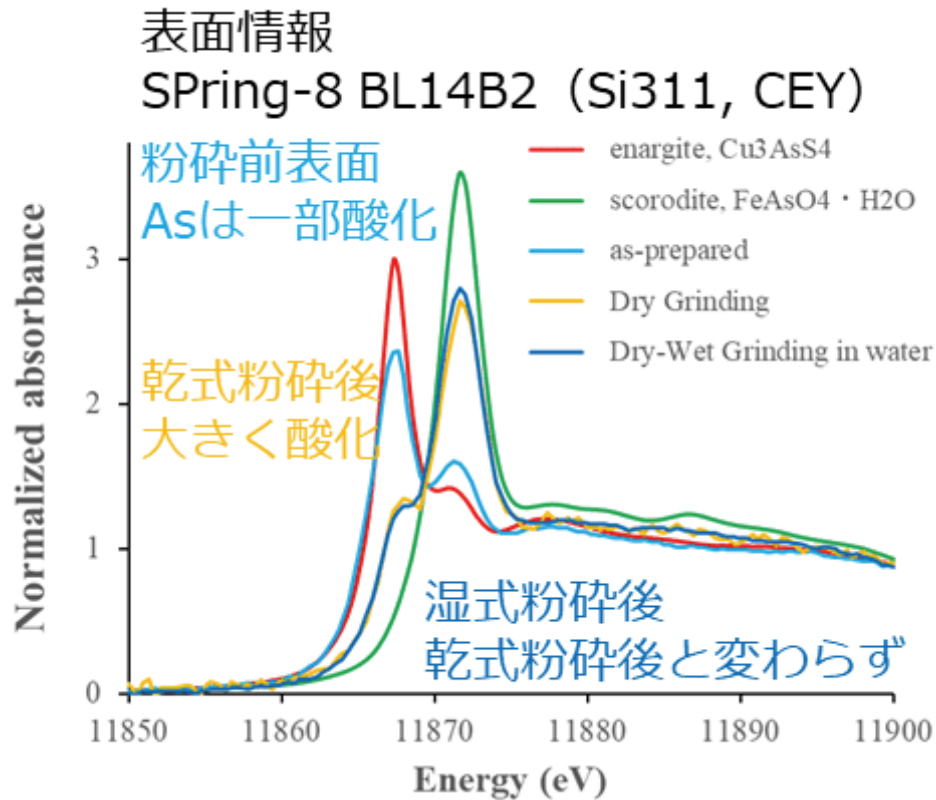


図 1. 未粉砕銅鉱石試料、乾式・湿式粉砕後試料に対する As K 吸収端 XANES スペクトル (転換電子収量モードによる)

参考文献：

[1] 特願 2017-133491