

# 京都大学教育研究振興財団助成事業 成 果 報 告 書

2020年4月6日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 京都大学大学院工学研究科・材料工学専攻

職 名 特定准教授

氏 名 谷ノ内 勇樹

|                                 |  |             |          |  |
|---------------------------------|--|-------------|----------|--|
| 助 成 の 種 類                       | <b>2019年度 ・ 研究活動推進助成</b>   |             |          |  |
| 申請時の科研費<br>研究 課 題 名             | 黄銅鉱の酸化浸出:合成硫化鉱物を用いた反応機構の探求   |             |          |  |
| 上記以外で助成金<br>を 充 当 した<br>研 究 内 容 | 金属の酸化浸出反応に関する基礎調査  |             |          |  |
| 助成金充当に関<br>わる共同研究者              | (所属・職名・氏名)   |             |          |  |
| 発表学会文献等                         | (この研究成果を発表した学会・文献等)  |             |          |  |
| 成 果 の 概 要                       | <b>研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)</b>   |             |          |  |
| 会 計 報 告                         | 交付を受けた助成金額   | 1,000,000 円 |          |  |
|                                 | 使用した助成金額   | 1,000,000 円 |          |  |
|                                 | 返納すべき助成金額  | 0 円         |          |  |
|                                 | 助成金の使途内訳   | 費 目         | 金 額      |  |
|                                 |  | 物品費         | 741,990円 |  |
|                                 |  | 旅費          | 1,820円   |  |
|                                 |  | 人件費         | 183,336円 |  |
| その他                             |  | 72,854円     |          |  |
| 当財団の助成に<br>つ い て                | <p>(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。)</p> <p>おかげさまで科研費の採択にこぎつけることができました。心より感謝申し上げます。<br/>本助成は使途制約が少なく、基礎研究を進める上で大変助かりました。<br/>今後も同様なご支援を継続していただけますと幸いです。</p> |             |          |  |

銅製錬分野では、硫酸酸性溶液による黄銅鉱 (CuFeS<sub>2</sub>) の高速浸出法の確立が、過去半世紀にわたって重要な課題となっている。本課題の解決は、環境調和性や生産コストに優れた湿式銅製錬法の飛躍的普及に直結する。

黄銅鉱の浸出処理において基本となる反応は、溶液中の Fe<sup>3+</sup>を酸化剤とする硫黄生成型の浸出反応である(図1)。広く産業利用できる技術は確立されていないものの、溶液の酸化還元電位の制御や溶液中への Ag<sup>+</sup>や Cl<sup>-</sup>の添加など、種々の手法が浸出促進効果を有することが示されてきた。一方、浸出反応機構(および浸出促進機構)の詳細については、未だ不明確な点が多い。例えば、浸出速度と溶液組成の関係といった基礎的な情報についてすら、過去の報告の間で不一致や矛盾が見られる。また、硫黄だけでなく、多硫化物など種々の反応中間体が生成すると報告されているが、それらの組織形成過程や難溶性との関係についても、統一的な見解は得られていない。

このように反応機構の解明が進んでいない主要因は、既往研究の大部分が天然物(主に銅精鉱)を用いた浸出特性の調査であり、被浸出物側の性状のわずかな差が反応挙動に大きな影響を及ぼしているためと考えられる。例えば、鉱石の粉碎・浮選処理によって得られる銅精鉱中には、種々の異種鉱物が合計で数%程度混入しており、その溶解による液組成の変化も黄銅鉱の浸出挙動に影響する。また、黄銅鉱自体の組成や微細組織の差異も反応挙動に影響を及ぼすと予想されるが、その詳細は調査されていない。現在でもなお、試料ごとの浸出挙動の違いは「産地の違い」「前処理の違い」という曖昧な言葉で説明されることが多く、その本質は明らかとなっていない。

反応現象のより深い理解は、技術革新の礎となる。そこで報告者は、黄銅鉱の酸化浸出の学理の確立に向けた基礎研究として、組成や組織が制御された硫化鉱物の作製と、それを利用した浸出反応現象の精密解析に取り組んでいる。本研究では、その中で課題となっていた焼結あるいは溶解・凝固によるバルク試料の作製(合成黄銅鉱の形状や微細組織の制御)について各種検討を行った(図2)。

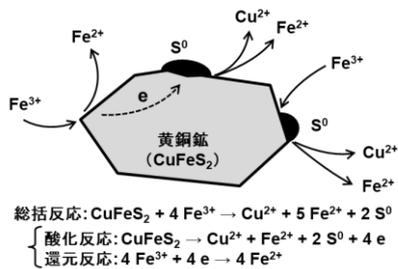


図1 黄銅鉱の基本的な浸出反応。

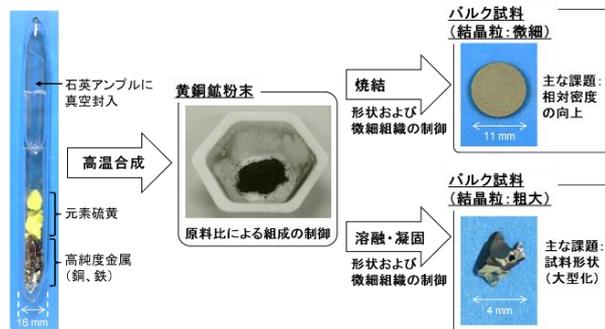


図2 合成黄銅鉱の作製における課題。

焼結法によるバルク試料の作製では、試料の緻密化が大きな課題となっていた(図 2)。硫化物は難焼結性である。そのため、プレス成型後に熱処理を行う一般的な手法では、得られたバルク試料の相対密度は最大でも 80%程度であった。近年、Tsuji らや Xie らが、黄銅鉱の焼結にパルス通電加圧焼結法が有用であることを報告している[1-3]。そこで本研究では、パルス通電加圧焼結法の有用性の確認と実験ノウハウの蓄積を行った。単純組成の合成黄銅鉱粉末を原料として、いくつかの条件でパルス通電加圧焼結を行った。使用した装置は、株式会社シンターランド製の LABOX-325 である。実験の結果、条件によっては黄銅鉱の理論密度に対して相対密度が 96%を超える焼結体を得られたが、微量不純物として SiO<sub>2</sub> と FeS<sub>2</sub> が確認された。前者については、原料粉末の合成時に用いた石英ガラスアンプルの破片が混入したものであり、アンプルの開封操作の改良によって、その量を低減できる。後者については、パルス通電加圧焼結中に生じたものであるが、その後 500 °C 程度でアニールを行えば消失することを確認した。以上のように、放電プラズマ焼結法の利用により、黄銅鉱の良質な多結晶体を得られる見込みが立った。今後、粒径の制御や異種元素のドーピングを行うことにより、目的とする浸出反応解析に適した試料群が得られると期待される。

融液の凝固による黄銅鉱の結晶育成では、その後の物性評価や浸出反応解析のため、試料形状の改善(主に大型化)が必要とされていた(図 2)。過去に、磁気特性や光学特性の調査のため、ブリッジマン法(一方向凝固法)による黄銅鉱の結晶育成が行われている[4-6]。本研究では、Adams らの報告[4]を参考に、縦型ブリッジマン炉を使用した石英ガラス製アンプル内での結晶育成実験を行った。その結果、凝固処理とその後のアニール処理により、小指サイズの黄銅鉱の結晶体を得られた。このように、黄銅鉱のバルク結晶育成についても基礎的な技術を獲得することができた。今後、冷却速度やアンプル形状などの条件を最適化することにより、良質なバルク単結晶が得られ、より高度な浸出反応解析に繋がると期待される。

#### 【参考文献】

- [1] 辻井直人, 森孝雄, *粉体および粉末冶金*, 61(1) (2014) 18-27.
- [2] H. Xie, X. Su, G. Zheng, T. Zhu, K. Yin, Y. Yan, C. Uher, M.G. Kanatzidis, and X. Tang, *Advanced Energy Materials*, 7 (2017) 1601299.
- [3] H. Xie, X. Su, Y. Yan, W. Liu, L. Chen, J. Fu, J. Yang, C. Uher, and X. Tang, *NPG Asia Materials*, 9 (2017) e390.
- [4] R. Adams, R. Beaulieu, M. Vassiliadis, and A. Wold, *Mat. Res. Bull.*, 7 (1972) 87-92.
- [5] T. Oguchi, K. Sato, and T. Teranishi, *Journal of the Physical Society of Japan*, 48(1) (1980) 123-128.
- [6] V.V. Popov, S.A. Kizhaev and Yu.V. Rud, *Physics of the Solid State*, 53(1) (2011) 71-75.