

## 粉碎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<sup>a</sup>, 加納 純也<sup>b</sup>, 篠田 弘造<sup>b</sup>  
Shingo Ishihara<sup>a</sup>, Junya Kano<sup>b</sup>, Kozo Shinoda<sup>b</sup>

<sup>a</sup>(株)Powder Science, <sup>b</sup>東北大学多元物質科学研究所

<sup>a</sup>Powder Science Inc., <sup>b</sup>IMRAM, Tohoku University

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、転換電子収量モードによる XAFS 測定を実施した。粉碎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、粉碎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、粒状インジウムに試料を薄くめり込ませて測定を行う手法やカーボンコートによる導電性付与が有効であることがわかった。

**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、粉碎

### 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には通常、粉碎および磨鉱により鉱石を粉碎し、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、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。銅精錬最上流の粉碎工程において単なる鉱石の破碎だけでなく積極的なヒ素分離除去を考慮した粉碎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碎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、粉碎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な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、粉碎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、粉碎時の物理化学的作用、溶出時の溶出液との化学的作用が及ぶ試料表面の化学状態変化や構造変化に関する情報を内部の情報と明確に分離し、より詳細な分析を試みた。また、粉碎途中の試料に対しても分析を行うことで粉碎による反応がどのように進行していくのかについて分析を行った。

### 実験：

As-received、乾式粉碎、湿式粉碎、乾式粉碎に引き続き湿式粉碎の 4 種の銅鉱石試料の as-prepared および純水とアルカリ溶液による溶出試験残渣を含め合計 12 種について、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、表面敏感な転換電子収量モードで実施した。銅鉱石試料は導電性が低いため、転換電収量モードの測定用に、粒状インジウムに試料を薄くめり込ませて測定用試料を作成した。標準試料、参照試料は粉末資料を BN で希釈し、圧密したペレット状に成型してあり、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の XAFS 測定を実施した。

### 結果および考察：

表面敏感な転換電子収量モードでの測定を試みた。測定を行った銅鉱石試料の粒子径は 200 μm 程度とこの測定モードにはサイズが大きく、絶縁体である銅鉱石試料のチャージアップが起り、粉末試料の状態そのままでは測定が実施できないことがわかった。チャージアップ抑制に金属イ

ンジウムに粒子を埋め込む方法が効果的であることが確認されたものの、試料セット直後のチャージアップがおさまり測定開始可能となるまでに待ち時間が必要ということがわかった。インジウム金属への埋め込みに加え、カーボンコート等による表面導電性付与も必要との見解を得た。

銅鉱石の粉碎試料および代表的な銅鉱物である黄銅鉱(chalcopyrite,  $\text{CuFeS}_2$ )、硫砒銅鉱(enargite,  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )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 吸収端を使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。粉碎過程において、初期は硫化物として存在していたヒ素が酸化物へと変化する様子が確認された。特に粉碎前表面において、ヒ素は一部酸化しているが、粉碎を行う事で酸化が大きく進んでいることがわかった。一方で乾式粉碎後に湿式粉碎を行った組み合わせ粉碎では、乾式粉碎後と大きく変わらない結果を得た。

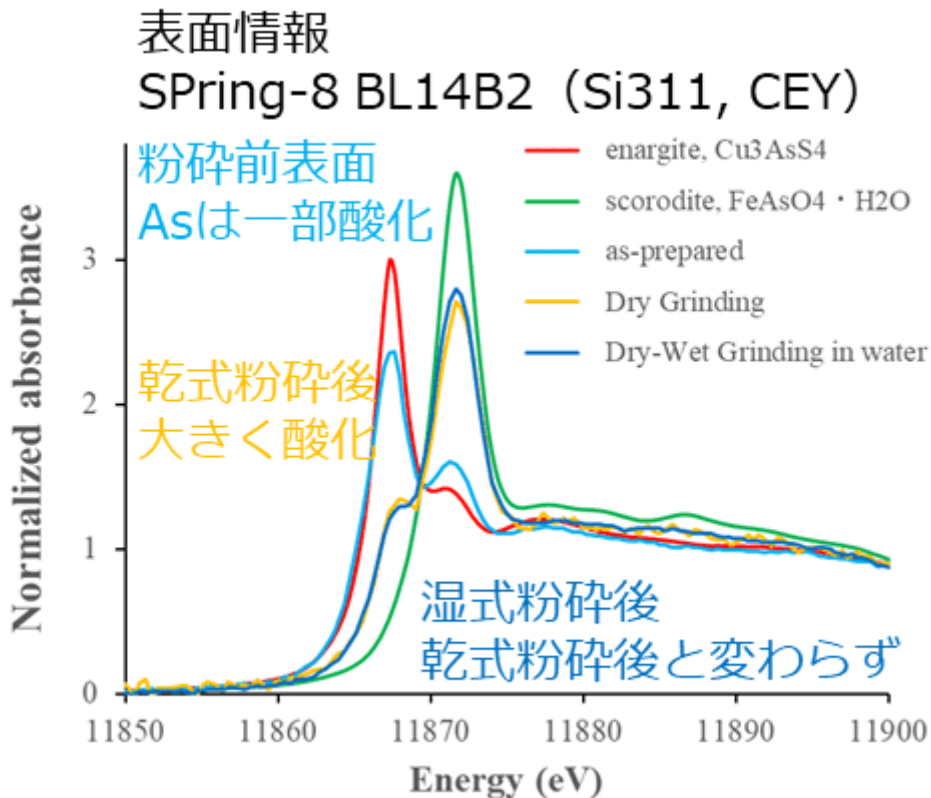


図 1. 未粉碎銅鉱石試料、乾式粉碎後、乾式・湿式粉碎後試料に対する As K 吸収端 XANES スペクトル(転換電子収量モードによる)

**今後の課題：**

銅鉱石試料のチャージアップにより転換電子収量モードでの測定に長時間を要した。カーボンコート等による表面導電性の付与により改善すると思われるので、試料の調製法を工夫する必要がある。

**参考文献：**

[1] 特願 2017-133491