



ヨウ素法による銅鉱石からの銅浸出過程における硫黄挙動の 軟 X 線 XAFS 解析

AichiSR

所 千晴¹, グラナタ ジュセッペ¹, 加藤 達也¹, 三浦 彰³, 高橋 一将², 門倉 正和¹, 澤村 幸宏²,
深野 有兼³, 松尾 ともみ³, 木村 昌弘³

1 早稲田大学, 2 早稲田大学大学院, 3JX 金属株式会社

キーワード：黄銅鉱, リーチング, 硫黄, 黄鉄鉱

1. 測定実施日

2018 年 7 月 24 日 BL6N1 (2 シフト)
2018 年 10 月 2 日 BL6N1 (2 シフト)
2018 年 10 月 17 日 BL6N1 (2 シフト)
2018 年 11 月 2 日 BL6N1 (2 シフト)

2. 概要

ヨウ素法を用いた黄銅鉱からの銅浸出促進機構解明を目的として, 部分蛍光収量法と転換電子収量法による XAFS 分析を実施した。測定試料は, ヨウ素法による銅浸出残渣を凍結乾燥させたものとし, 部分蛍光収量法により試料表面から数 μm を, 転換電子収量法を用いて試料表面から数 nm を分析した。

3. 背景と研究目的

常温での鉄イオン(Fe^{3+})を添加した硫酸による黄銅鉱(chalcopyrite, CuFeS_2)からの銅浸出は, 自然硫黄(S)などの二次生成物が chalcopyrite の表面に生成するため浸出速度が遅く, 最大 20%程度しか銅を浸出させられないことが知られている^{[1]-[2]}。そのため, 埋蔵銅量の大部分を占める chalcopyrite に対してこの手法を用いた銅回収は困難である。しかし近年, 常温でのヨウ化カリウム(KI)と Fe^{3+} を添加した硫酸による浸出法(ヨウ素法)は, 前述の従来法と比べ chalcopyrite からの銅浸出を飛躍的に向上させることが可能であることが確認され, 実用化が期待されている。ヨウ素法では, Fe^{3+} が Fe^{2+} へ還元されることで I^2 が I^0 に酸化され, chalcopyrite に対して酸化力を発揮し, 従来法で生成されていた S などの二次生成物が chalcopyrite 表面に生成することを阻害することで銅浸出促進を達成していると考えられているが, 詳細な機構は解明されていない。そこで, 本研究では XAFS により chalcopyrite 表面の状態を分析することによって, ヨウ素法を用いた chalcopyrite からの銅浸出促進機構解明を目的とした。

4. 実験内容

JX 金属株式会社から提供いただいた銅鉱石を用いて, ヨウ素法による浸出実験を行った。実験条件は, 1.0 mol/dm^3 硫酸, $43 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ および $0.5 \text{ g/dm}^3 \text{ KI}$ を用いて反応時間 24 時間とした。また, 比較のため KI を添加せず 1.0 mol/dm^3 硫酸, $43 \text{ g/dm}^3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ のみを用いて反応時間 24 時間とした実験も行った。浸出実験後に濾過を行い得られた浸出残渣に対して, 凍結乾燥させたものを S-K 端からの部分蛍光収量法および転換電子収量法による XAFS 分析を実施した。なお, chalcopyrite 表面に生成していると考えられる S の揮発を防ぐために, 分析はヘリウム充填を行い大気圧下で測定を実施した。

5. 結果および考察

5.1 銅鉱石のキャラクタリゼーション

本研究で実験に使用した銅鉱石に対して X 線回折分析を行ったところ, 主に chalcopyrite と黄鉄鉱(pyrite, FeS_2)として存在していることが確認された。また, アルカリ融解法を用いて銅鉱石を溶解させ,

得られた溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置を用いて銅鉱石中の銅濃度を分析した結果、23.8 wt%であった。

5.2 部分蛍光収量法と転換電子収量法を用いた XANES 分析による表面からの深さ方向に対する考察

Fig.1 に KI 添加ありおよび KI 添加なし浸出残渣に対して、S-K 端から部分蛍光収量法および転換電子収量法によって得られたスペクトルを示す。なお、Fig.1 中に参照試料として S, chalcopyrite および pyrite のスペクトルも合わせて示す^[3]。ただし、参照試料として測定した S, chalcopyrite および pyrite は試料中の S 含有量が多く、部分蛍光収量法による測定では自己吸収の影響を無視できないため、転換電子収量法によって得られたスペクトルを示す。また、Table 1 に 2460–2490 eV の範囲において XANES 分析から得られた各試料中の S, chalcopyrite および pyrite の含有量を示す。

Table 1 より KI 添加あり浸出残渣において、転換電子収量法から得られた結果から表面から数 nm においてはほぼ S であり、一部 pyrite が残存していることが確認された。部分蛍光収量法から得られた結果から表面から数 μm においては、ほぼ pyrite であり一部 S として存在していることが確認された。また、表面から数 nm – 数 μm において chalcopyrite の残存は認められなかった。以上より、KI と Fe^{3+} を添加した硫酸浸出は主に chalcopyrite からの銅浸出に対して有効に作用し、pyrite からの鉄浸出に対しては chalcopyrite ほどの効果は及ばさないと考えられる。また、表面から数 nm においては二次生成物である S が存在し表面を覆っていたと考えられるが、表面から数 μm に存在している chalcopyrite からの銅浸出が進んだことから、KI を添加することにより S の生成とは関係なく chalcopyrite からの銅浸出が促進されたと示唆された。

一方で、KI 添加なし浸出残渣において、転換電子収量法と部分蛍光収量法から得られた結果から表面から数 nm における S の割合は、表面から数 μm における S の割合より多いことが確認された。そのため、KI 添加なし浸出実験では、銅鉱石からの銅浸出はほぼ表面からのみであり、表面における S の生成により表面から数 μm の深さに存在する chalcopyrite からの銅浸出はほとんど進んでいないと考えられる。

KI 添加ありと KI 添加なし浸出残渣の結果を比較すると、KI を添加することで表面から数 μm の深さに存在する chalcopyrite からの銅浸出が促進されることが確認された。同様の傾向は別途実施した浸出試験からも得られている。

5.3 KI 添加ありおよび KI 添加なし浸出残渣に対する EXAFS 分析結果

Fig.2 に KI 添加あり、KI 添加なし浸出残渣および参照試料の S の k^3 乗重み付き関数と動径構造関数を示す。ただし、測定試料中の S 含有量が多く、部分蛍光収量法による測定では自己吸収効果の影響を無視できないため、EXAFS 分析にはすべて転換電子収量法によって得られたスペクトルを用いた。なお、EXAFS 解析の結果得られたスペクトルも合わせて示す。EXAFS 解析結果を Table 2 に示す。Table 2 より、参照試料の S の解析結果は文献値と良好に一致しており^{[4]–[6]}、S-S₁ 結合および S-S₂ 結合の配位数はそれぞれ約 2.0 および約 3.0 であった。KI 添加ありおよび KI 添加なし浸出残渣中の S-S₁ 結合および S-S₂ 結合の配位数はそれぞれ約 1.3 および 0.0 であり、参照試料の S と比べると小さいことが確認された。これは、硫酸浸出の二次生成物である S は結晶性が低く、多孔質であることを示していると考えられる。

一方で、KI 添加ありおよび KI 添加なし浸出残渣に対する EXAFS 分析結果を比べると両者に明確な差は確認されなかった。これは、KI の添加による chalcopyrite からの銅浸出促進は、二次生成物である S の構造の違いによるものではないことを示している。別途実施した浸出実験から得られた結果から、KI を添加することによる銅浸出促進は、電位変化によるものであると推察される。

Table 1. Concentrations of S, chalcopyrite and pyrite in the copper ore after leaching with and without KI, based on x-ray absorption near-edge structure analysis [%]

Sample	S	chalcopyrite	pyrite
With_KI conversion electron yield method	85.8	0.0	14.2
With_KI partial fluorescence yield method	12.6	0.0	87.4
Without_KI conversion electron yield method	44.1	29.8	26.1
Without_KI partial fluorescence yield method	18.2	35.3	46.5

Table 2. Sulfur EXAFS fitting results assuming two kinds of sulfur bonding for S and the copper ore after leaching with and without KI

Sample	S-S ₁			S-S ₂		
	N	R(Å)	$\delta^2(\text{Å}^2)$	N	R(Å)	$\delta^2(\text{Å}^2)$
S	1.909	2.042	0.0038	3.128	3.311	0.1474
With_KI	1.326	2.059	0.0016	0.002	3.311	0.0079
Without_KI	1.281	2.054	0.0013	0.002	3.311	0.0053

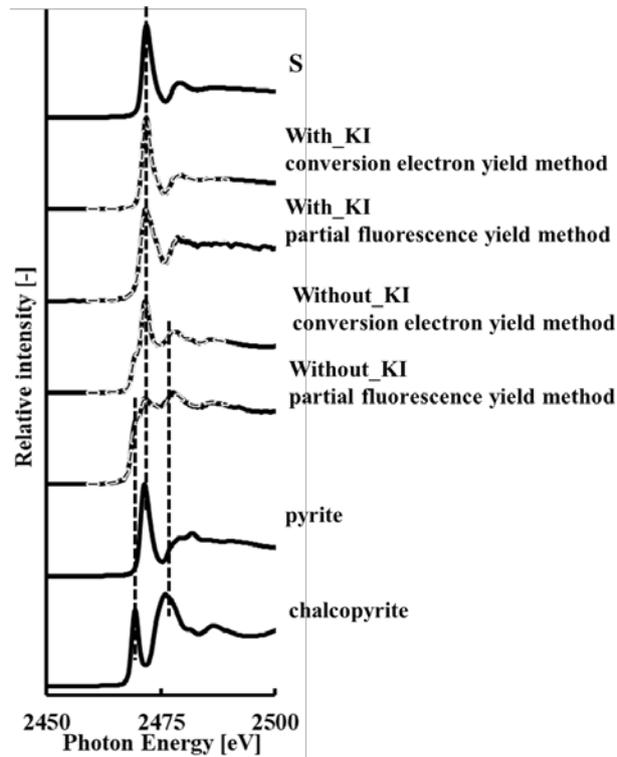


Fig. 1 Sulfur K-edge x-ray absorption fine structure spectra of the copper ore after leaching with and without KI, showing resolved components of S, chalcopyrite and pyrite based S, chalcopyrite and pyrite reference spectra, respectively

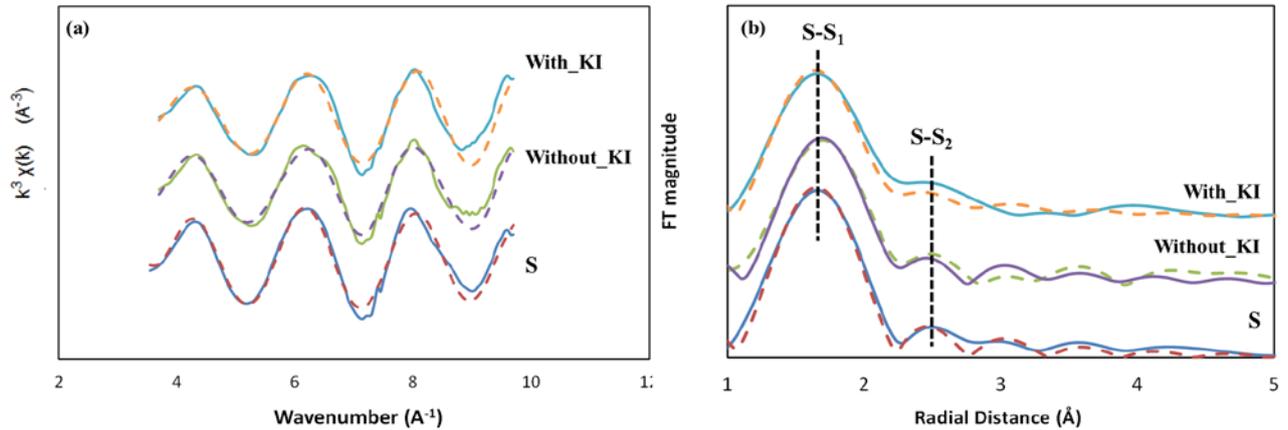


Fig.2 (a) k^3 weighted S EXAFS spectra and (b) fourier-transformed spectra of S and the copper ore after leaching with and without KI.

6. まとめと今後の課題

XANES分析より, KIを添加することにより表面から数 μm に存在する chalcopyrite からの銅浸出が, 表面から数 nm 付近に二次生成する S に関係なく促進されていることが示唆された。表面から数 nm に存在する S の構造を EXAFS 分析により解析したところ, KI 添加の有無による顕著な構造の違いは確認出来なかった。これは, KI の添加による chalcopyrite からの銅浸出促進は, 二次生成物である S の構造の違いによるものではないことを示している。

別途実施した浸出実験から得られた結果から, KI を添加することによる chalcopyrite からの銅浸出促進機構は, 電位変化によるものであると推察されることから, 今後は電位を制御した浸出実験から得られる残渣を分析しより詳細な機構の解明につなげたいと考えている。

7. 参考文献

1. Debernardi, G. and Carlesi, C. (2013). Chemical-electrochemical approaches to the study passivation of chalcopyrite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 34, 10-41.
2. Klauber, C. (2008). A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopyrite with regards to hindered dissolution. *International Journal of Mineral Processing*, 86, 1-17.
3. Debret, B., Andreani, M., Delacour, A., Roumejon, S., Trcera, N., Facility, E., I., M. and Williams, H. (2017). Assessing sulfur redox state and distribution in abyssal serpentinites using XANES spectroscopy. *Earth and Planetary Science Letters*, 466, 1-11.
4. Tompson, C., W. and Gingrich, N., S. (1959). Atomic distributions in liquid, plastic, and crystalline sulfur. *The Journal of Chemical Physics*, 31, 1587-1604.
5. Vahvaselka, K., S. and Mangs, J., M. (1988). X-ray diffraction study of liquid sulfur. *Physica Scripta*, 28, 737-741.
6. Bellissent, R., Descotes, L., Boue, F. and Pfeuty, P. (1990). Liquid sulfur: local-order evidence of a polymerization transition. *Physical Review B*, 41, 2135-2138.