

令和 3 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19041

研究課題名（和文）天然鉱石からの不純物除去プロセスの開発を目指したメカノケミカル効果のその場観察

研究課題名（英文）Mechanochemical effects for development of impurity removal processing from natural ore and in situ observation

研究代表者

加納 純也（Kano, Junya）

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40271978

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：天然鉱石からの不純物除去を目指し、粉碎操作によるメカノケミカル効果を利用した分離プロセスの開発を行った。ボールミル粉碎における粉碎条件を最適化し、乾式粉碎と湿式粉碎の組み合わせにより高効率にヒ素を銅鉱石から分離可能な手法を開発した。鉱石中のヒ素は粉碎を行うことで硫化物から酸化物へと変化し、水に溶出しやすくなることで水洗により分離することが可能となった。乾式粉碎では鉱石表面近傍の酸化を、湿式粉碎では鉱石内部の酸化を進行させる効果があることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

天然鉱石から高効率に不純物質を取り除く技術が開発されることで、国内での資源価格の低下や、それに付随する工業製品の生産性の増加が見込まれ、人々の生活を豊かにする効果が期待される。学術的には、粉碎によるメカノケミカル反応の進行過程が明らかとなり、当技術を用いた物理化学的な反応プロセスの高度化につながると予想される。

研究成果の概要（英文）：In order to remove impurities such as arsenic from natural ores, a separation process using the mechanochemical effect of grinding operation was developed. The grinding conditions in ball milling were optimized, and a highly efficient method for arsenic separation was developed by combining dry and wet grinding. The arsenic in the ore changed from sulfide to oxide by grinding, and became easily leachable into water, which made it possible to separate it by washing. It was found that dry grinding was effective in oxidizing near the surface of the ore, on the other hand, wet grinding was effective in oxidizing the inside of the ore.

研究分野：環境粉体工学

キーワード：メカノケミカル シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

銅の製錬行程に代表されるように、天然鉱石(粗鉱)から精鉱を生産する際には通常、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、所望の成分(ここでは銅)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、近年の良質な銅鉱石の枯渇による原料劣質化、ヒ素含有量の上昇が大きな課題となっている。銅精錬最上流の粉碎行程において単なる鉱石の粉碎だけでなく、積極的なヒ素分離除去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我が国の国際的な競争力の確保につながると考えられ、当該技術の開発が望まれている。

2. 研究の目的

天然鉱石からの不純物除去を目指し、粉碎操作によるメカノケミカル効果を利用した分離プロセスを開発する。粉碎による鉱石の微粒子化、不純物質や有害物質の無害化、分離除去を達成する技術を基盤とし、機械的エネルギーの付与が鉱石におよぼす物理化学的な性質の変化を高輝度 X 線により詳細に観察し、メカノケミカル効果の本質的な現象の解明を目的とする。

3. 研究の方法

ヒ素を含有した銅鉱石に対して、転動、遊星、振動ボールミル等の粉碎機を用いて乾式および湿式粉碎処理を行い、粉碎後試料の水への溶出試験を行った。粉碎条件による水へのヒ素や銅などの溶出挙動について検討を行った。得られた粉碎産物の結晶構造や化学組成の変化を観察するため、XRD および XAFS 測定を行った。XAFS 測定では、メカノケミカル反応が鉱石の内部あるいは表面から進行するのを確認するため、鉱石全体の情報を取得する蛍光法と、表面敏感な測定が可能な転換電子収量法の二通りの測定を実施した。

4. 研究成果

粉碎による試料の溶出挙動への影響の結果の一例として、遊星ミルによる乾式および湿式粉碎後試料の溶出試験結果を図 1 に示す。粉碎機には Pulverisette-7 (Fritsch) を用いた。ポットおよびボールはジルコニア製で、ボール径 15 mm、ボール個数 7 個、回転速度 600 rpm とした。試料充填量は 4 g、湿式粉碎の場合は蒸留水を 20 ml 加えて粉碎を行った。粉碎時間 1, 2, 4, 8 時間のときの粉碎後試料について測定を行った。このとき、粉碎試験はそれぞれ別に行った試験である。乾式粉碎を行った場合、ヒ素と鉄が溶出時間 2 時間において約 15% 溶出することがわかった。溶出時間を増加させるとそれらの溶出割合は減少するが、反対に銅の溶出割合が徐々に増加することがわかる。一方で、湿式粉碎を行った場合、溶出時間によらず、ヒ素と鉄は溶出しないが、銅は約 15% 溶出することがわかった。このことから粉碎によってヒ素や銅が水に溶出しやすい形態に変化することがわかり、乾式粉碎と湿式粉碎ではその効果が異なることがわかる。

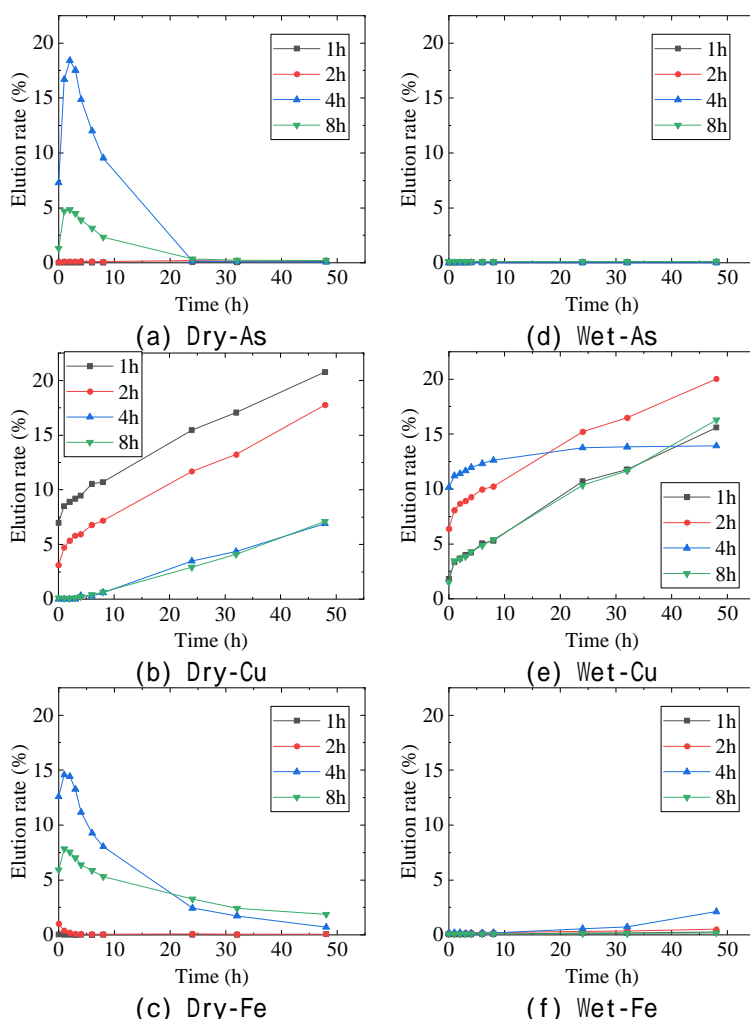


図 1 乾式および湿式粉碎が溶出挙動に及ぼす影響

それぞれの粉碎後試料 XRD 測定結果を図 2 に示す。粉碎前の試料ではヒ素を含む鉱石としてテナタイト ($(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) が検出された他、カルコパイライト (CuFeS_2)、エナジャイト

(Cu_3AsS_4)、パイライト (FeS_2)、クォーツ (SiO_2) などが検出された。粉碎を行うことでこれらの回折強度は弱くなるが、新たな回折強度のピークは観察されなかった。ヒ素を含有しているテナタイトやエナジャイトの回折強度の低下は顕著であり、パイライトの回折強度の低下は比較的緩やかであった。乾式粉碎と湿式粉碎を比較すると、乾式粉碎の方が回折強度の低下が大きく、アモルファス化が進行していることがわかった。

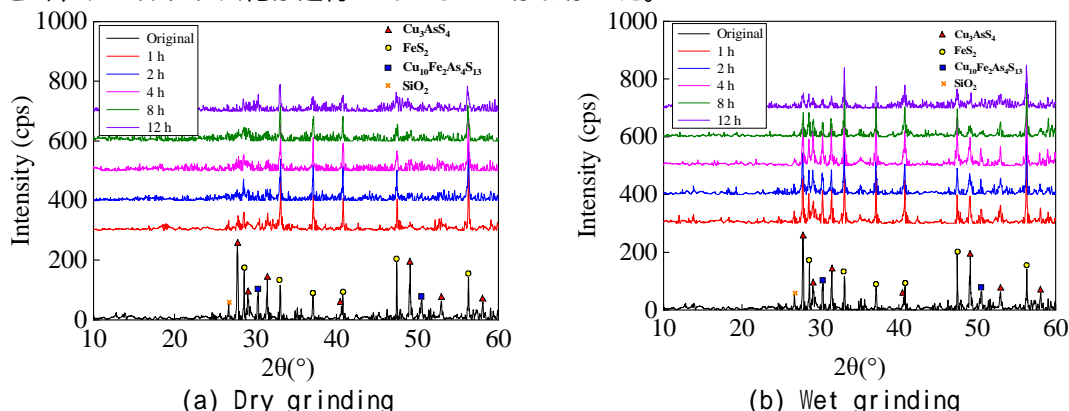


図2 乾式および湿式粉碎後試料の各粉碎時間における XRD 測定結果

図3に、乾式および湿式粉碎後試料に対する As K 吸収端 XANES スペクトルを示す。代表的な銅鉱物であるカルコパイライト、エナジャイト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。粉碎前試料では、ヒ素は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、乾式粉碎により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。

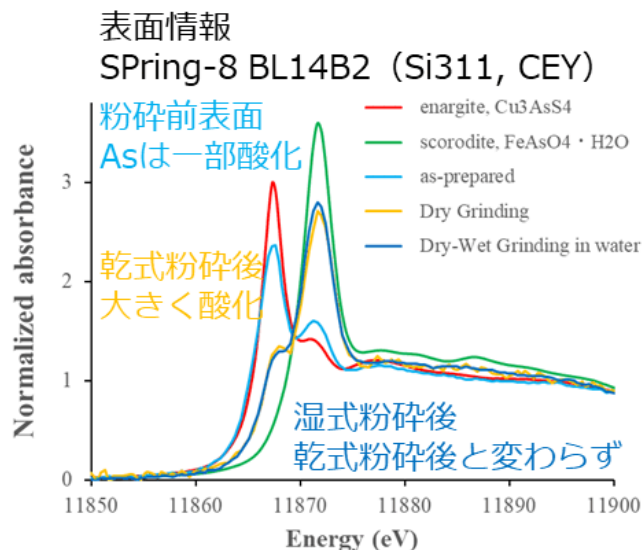
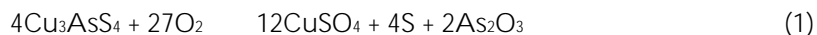


図3 未粉碎銅鉱石試料、乾式および湿式粉碎後試料に対する As K 吸収端 XANES スペクトル

以上の結果から、粉碎による銅鉱石内のヒ素の化学的な変化を化学式であらわすと以下の反応が起きていると考えられる。



粉碎前は水に不溶なエナジャイト型の化合物であったが、粉碎により酸化が進行し、水に溶出しやすい三酸化二ヒ素に変化したと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ishihara Shingo, Shinoda Kozo, Kano Junya	4. 巻 9
2. 論文標題 Mechanochemical Treatment to Remove Arsenic from Copper Ore	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 349 ~ 349
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/min9060349	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	篠田 弘造 (Shinoda Kozo) (10311549)	東北大学・多元物質科学研究所・准教授 (11301)	
研究分担者	石原 真吾 (Ishihara Shingo) (40760301)	東北大学・多元物質科学研究所・助教 (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------