

令和 5 年 5 月 15 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02488

研究課題名(和文)有機王水を用いた黄銅鉱の湿式精錬プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of Chalcopyrite leaching process using organic aqua regia

研究代表者

松野 泰也(Matsuno, Yasunari)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50358032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、有機王水を用いる黄銅鉱( $\text{CuFeS}_2$ )からの銅精錬プロセスを開発することを目的とした。有機王水を用いた黄銅鉱の浸出では、不動態が形成されることなく黄銅鉱が溶解することを示し、最適操作条件を見出した。しかも、黄銅鉱(銅精錬)に随伴される元素のうちAuなどの貴金属は溶解するが、ペナルティ元素であるAsや経済価値の低いパイライト( $\text{FeS}_2$ )は残渣として残るといふ非常に興味深い知見を得ることができた。

さらに、Ni・Co混合硫化物への有機王水の適用を行い、既存の水溶液系での浸出速度よりも大幅に増大できることが分かり、浸出液からのNiは溶媒抽出によりCuとの分離が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、半世紀にわたり課題となっている、湿式法による黄銅鉱( $\text{CuFeS}_2$ )からの銅の精錬を、提案者が開発した有機王水を用いる精錬プロセスを適用することで達成することを目的とした。ジメチルスルフォキシド系有機王水を用いた浸出においては、不動態が形成されることなく黄銅鉱が溶解することを発見するとともに、沸点が高い故に常圧において高温を用いることができるゆえ、浸出速度を格段に速めることができることを見出した。ニッケル・コバルト混合硫化物に関しても、既存の水溶液系での浸出速度よりも大幅に増大できることを示したことは、本分野において大きな成果である。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop a hydrometallurgical process for copper from chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) using organic aqua regia. In the leaching of chalcopyrite with organic aqua regia, it was shown that the chalcopyrite was dissolved without the formation of passive layer, and the optimum operating conditions were investigated. Among the elements associated with chalcopyrite (copper concentrate), precious metals such as Au are dissolved, but the penalty element, As, and pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) which has a low economic value, remain as residues.

Furthermore, by applying organic aqua regia to Ni/Co mixed sulfides, it was found that the leaching rate could be greatly increased compared to the conventional aqueous solution system, and Ni from the leaching solution could be separated from Cu by solvent extraction.

研究分野：湿式製錬

キーワード：有機王水 湿式製錬 黄銅鉱 ミックスサルファイド 二相分離 LCA

### 1. 研究開始当初の背景

銅は世界で3番目に生産量の大きな金属素材である。世界で産出されている銅の多くは黄銅鉱(CuFeS<sub>2</sub>)から生産されているが、近年、その品位の低下が顕著となっている。鉱石からの銅の生産方法としては、一般に乾式製錬法と湿式精錬法に分けられる。乾式製錬法は、熱処理による化学反応により、鉄や硫黄などの不純物を取り除いたのち、電解精製工程を経て電気銅を生産する方法である。乾式製錬法は、一次硫化鉱である黄銅鉱などの硫化銅鉱に対して有効な方法であるが、品位の高い鉱石を使用しないと経済的に成り立たない。一方、湿式法は、酸化鉱(Cu<sub>2</sub>O など)から硫酸水溶液で銅を浸出させ、二層分離により銅イオンのみを抽出し、最終的に電解採取により電気銅を生成させる方法で、Solvent Extraction-Electro-Winning, SX-EW法として確立されている。しかしながら、銅鉱石の大部分を占める黄銅鉱(CuFeS<sub>2</sub>)に対しては、上記のSX-EW法は適用することができない。それは、SX-EW法に用いられている硫酸水溶液では、黄銅鉱の表面が、硫黄、ジャロサイト化合物もしくは水酸化酸化鉄の皮膜により不動態化するため、銅の浸出速度が著しく遅く実用性を有さない。さらに、金や銀などの貴金属が存在する場合には、これらを溶解することができない等の欠点がある1)。

上記の問題点を克服し黄銅鉱の湿式精錬を実用化する試みとして、BIOCOPTM プロセス、CESL 銅プロセス、Mt. Gordon プロセス、全圧酸化法プロセスなどが開発されてきている。これらの中でBIOCOPTM プロセス以外は、高温(90-230 )、高圧(8-40 atm)下にて操作される故、その(腐食)環境に耐えうる装置が必要であるとともに、スケールアップが容易でない。一方、BIOCOPTM プロセスは細菌を用いたバイオリッチングプロセスであるが、抽出速度が遅い等の欠点を有しており、いずれにせよ採算性に課題があり、いまだ実用的なプロセスには至っていないのが現状である2)。従って、黄銅鉱からの湿式法による銅の精錬は、半世紀以上にわたる課題となっている。

### 2. 研究の目的

本研究は、半世紀にわたり課題となっている、湿式法による黄銅鉱からの銅の精錬を、有機王水を適用することで達成することを目的とする。有機王水とは、研究代表者らが開発した、ハロゲン化銅含有ジメチルスルフォキシド(DMSO)等を用いた実用的な貴金属精錬用の溶媒であり、使用済み電子機器などの二次資源からの貴金属精錬への適用に大きな可能性を切り拓いた(2017年特許登録第6196662号)。

有機溶媒を用いた湿式法による黄銅鉱の精錬プロセスの開発は前例がなく、1) 有機王水を適用した黄銅鉱の浸出とその最適条件、2) 含ニッケルサルファイドなどの他の硫化物鉱石への適用、3) 浸出液からの目的金属の精錬方法、を探索することが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 有機王水による黄銅鉱の浸出

本研究では、黄銅鉱を主成分とする黄銅精鉱(Cu Concentrate)を使用した。黄銅精鉱は、グラスベルグ(インドネシア)産であり、その構成元素及び構成成分をそれぞれ ICP-OES (Varian VISTA-MPX)により定量した。の分析結果を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical compositions of Cu Conc..		1000 mL ナスプラスコに DMSO 200 mL を投入し、そこへ CuCl <sub>2</sub> と NaCl を 79 mmol 添加することで有機王水を調製した。調製した有機王水に Cu Conc. 10 g を投入後、ロータリーエバポレータにて加熱・攪拌浸出を行った。浸出条件は、大気圧下にて浸出温度 373 K、浸出時間 4 hr、攪拌速度 140 rpm とした。浸出終了後、吸引ろ過により浸出残渣を取り除き、得られた残渣を 383 K に設定した試
Elements	Concentrate, C [wt%]	
Copper, Cu	24.7	料乾燥機で 24 hr 乾燥させ、重量を測定した。なお、吸引ろ過時の温度低下を抑制するため、漏斗を乾燥機内で浸出温度と同温(373 K)まで加熱した。吸引ろ過により残渣と分離した浸出液は、室温で 24 hr の間静置し徐熱した。その際に、浸出液内に黄色の沈殿が生じたため、これを吸引ろ過により回収し、383 K に設定した試料乾燥機で 24 hr 乾燥させ、重量を測定した。以上の実験操作により得られた、浸出残渣、浸出液、および浸出液沈殿を ICP-OES、XRD、SEM-EDS (JEOL JSM-6510A) により分析した。
Iron, Fe	24.6	
Sulfur, S	27.8	
Gold, Au	0.007	
Arsenic, As	0.018	

浸出の温度依存性評価を行う場合、加熱・攪拌浸出時の温度条件を 313 413 K とし、Cu、Fe の溶解量及びその浸出率を算出した。

#### (2) 有機王水精錬法の他の鉱石への適用

ニッケル(Ni)とコバルト(Co)に関して豊富な資源量があるリモナイト鉱を経済的に処理する方法として高圧酸浸出法(High Pressure Acid Leach, HPAL)が開発され、リモナイト鉱からミックスマルファイド(Mixed Sulfide, MS)と呼ばれるニッケル・コバルト混合硫化物が生産されている。既存の水溶液系酸化剤を用いた浸出法では、浸出時に単体硫黄が硫化物の表面に析出して表面を被覆することが多く、反応速度が小さくなりやすい。さらに、反応温度が硫黄の融点を超える場合には、溶融した硫黄が硫化物表面を完全に被覆し、それ以上の金属の浸出反応を阻害して浸出が進まないという問題がある。そこで本研究では、有機王水を用いた Ni、Co の湿式製錬プロセスの開発を目的とする。まず、MS に対して有機王水での浸出を試み、Ni、Co の浸出率の評価を行なった。

浸出実験は、1000 mL ナスフラスコに DMSO 200 mL を投入し、CuCl<sub>2</sub> を 0.15-0.30 mmol を添加して調製した有機王水に、MS 10 g を投入後、ロータリーエバポレータによる加熱・攪拌し、実施した。攪拌速度は 140 rpm、浸出時間は 1-6 時間、温度は 353-393 K の範囲で設定した。その後の操作は、上記の黄銅鉱とほぼ同様であり、Ni、Co の溶解量を求めた。

### 3) 浸出液からの目的金属の精錬方法

黄銅鉱および MS とも、有機王水による浸出の後、浸出液から金属イオンの二相分離を行った。黄銅鉱に関しては、有機王水 200 ml を用いて浸出を行い、その浸出液全量と、PC-88A 105 mL をテクリン N20 800 mL で希釈した抽出剤、pH 調節の目的として Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 8.2 g を混合し、マグネットスターラーを用いて 2 時間攪拌した。攪拌後、分液漏斗を用いて DMSO 相と PC-88A 相に二相分離し、各相中の Cu および Fe の濃度を定量した。そして、PC-88A 相および DMSO 相への Cu および Fe の分配率 D を算出した。

MS に関しては、浸出液 30 mL、PC-88A 26.5 mL をテクリン N20 100 mL で希釈した抽出剤、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2.0 g を混合し攪拌した。攪拌後、同様に PC-88A 相および DMSO 相への Ni および Cu の分配率 D を算出した。

## 4 . 研究成果

### (1) 有機王水による黄銅鉱の浸出

373 K、4 hr の浸出における黄銅鉱のマスバランスおよび Cu 浸出率を Fig. 1 に示す。

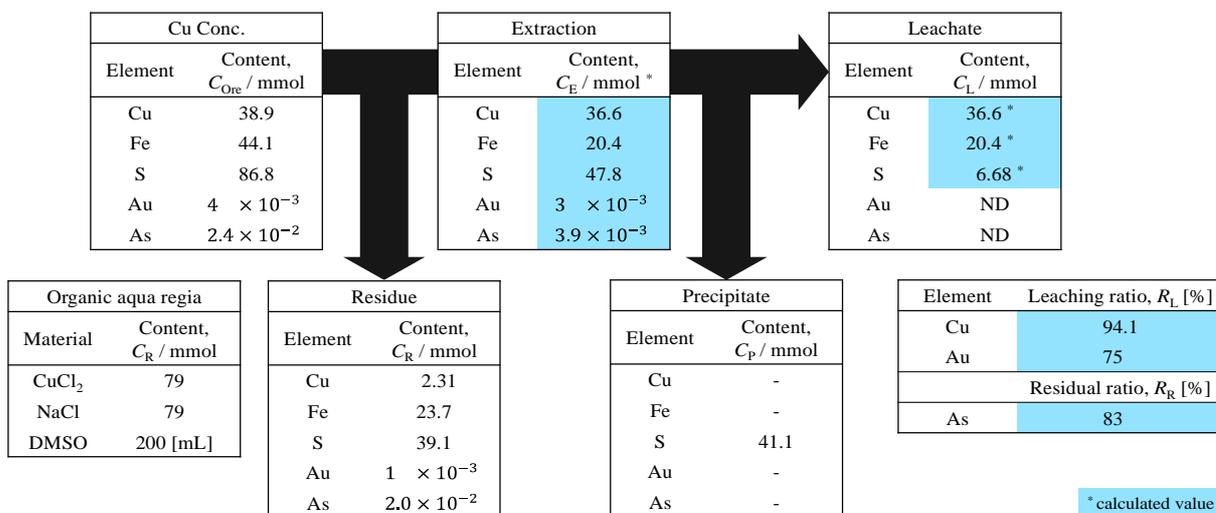
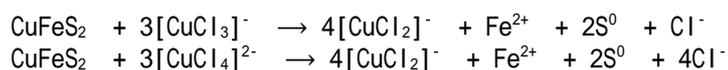


Fig. 1 Summary of leaching chalcopyrite using organic aqua regia at 373 K for 4hr.

Cu 浸出率は 94.1% となり、4 h で 90%以上の Cu を黄銅鉱から浸出することに成功した。有機王水による黄銅鉱の浸出反応は、以下のように進行したと考えられる。DMSO 中では Cu<sup>2+</sup>が強力な酸化剤として作用する。特に、CuCl<sub>2</sub>を酸化剤とした場合は次式に示すように [CuCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>または [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>の塩化物錯体を形成する。



上記の反応式から、CuCl<sub>2</sub> を酸化剤とした有機王水による黄銅鉱浸出反応は、黄銅鉱に対し CuCl<sub>2</sub>が 3 当量で反応すると考えられる。しかし、Fig.1 に示したように実際には、Cu Conc.中の Cu に対してほぼ 2 当量の CuCl<sub>2</sub>、NaCl で調製した有機王水を用いているため、上式の化学量論比以上に Cu が溶解する結果となった。DMSO 中では溶存酸素により、生成した Cu<sup>+</sup>が Cu<sup>2+</sup>に酸化され酸化剤として作用したことで化学量論比以上に溶解したと考えられる。

Table 1 に示したように Cu Conc. には Au、As といった不純物も含有されている。特に、Au や As は市場価値の高さや有害性から、浸出液への溶解性の検討が必要である。

本実験の Au 浸出率は 75%であったが、浸出液中の Au の定量を行った結果、定量下限値以下であった。それゆえ Cu Conc. 中の Au は非常に低濃度で浸出液に溶解していることが示唆された。As に関しては、Cu Conc. 中の 83%が残渣に残留し、有機王水では As はほとんど溶解せずに残渣に分離できることが示唆された。

残渣の XRD チャートでは、残渣中に黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) が検出された。この黄鉄鉱は、Cu Conc. の XRD チャートからも検出されており、精鉱に含有されていた経済価値の低い不純物である。有機王水による黄銅鉱の浸出では、黄鉄鉱を溶解せず、残渣に残流できる利点があることが示された。

浸出率の温度依存性に関する検討では、浸出温度が 373 K にて Cu 浸出率が最大となり、94%となった。温度上昇に伴う Cu 溶解量の傾向としては、最大 Cu 浸出率であった 373 K までは温度上昇に伴い Cu 浸出率も単調増加する傾向が見られたが、373 K 以上になると Cu 浸出率が低下することが確認された。既存の水溶液系浸出剤と比較して、DMSO を溶媒に用いる有機王水では、DMSO の沸点が高いため、蒸気圧においても相対的に高温を用いることが可能であり、浸出率を上げられる特長がある。

## (2) 有機王水精錬法の MS への適用

1.5 M の  $\text{CuCl}_2$  となるように調整した有機王水を用いた浸出実験での、温度と時間が浸出率 (L) に及ぼす影響を Fig. 2 に示す。353 K にて浸出実験を行ったところ、6 h にて浸出率は 56 % となった。一方、373 K および 393 K にて浸出実験を行ったところ、4 h にて浸出率はそれぞれ 91 %、100 % となった。また、393 K では、1 h にて浸出率が 94% となることが分かった。これら浸出率の結果は、最大でも 3 ポイント以内の変動となっている。このことから、MS の浸出には温度依存性があり、実験条件の範囲において温度の上昇に伴い浸出速度が著しく速くなることが分かった。なお、Fig. 2 には、水溶液系浸出液を用いた既存研究 3) での浸出時間と浸出率についても示している。既存研究 3) と比較し、有機王水を用いた場合、浸出速度が相対的に大きく増大していることが示された。溶媒に DMSO を用いる利点の一つとして、沸点が高いため、常圧にて高温の浸出ができるゆえ浸出速度を速めることができることがあらためて示された。

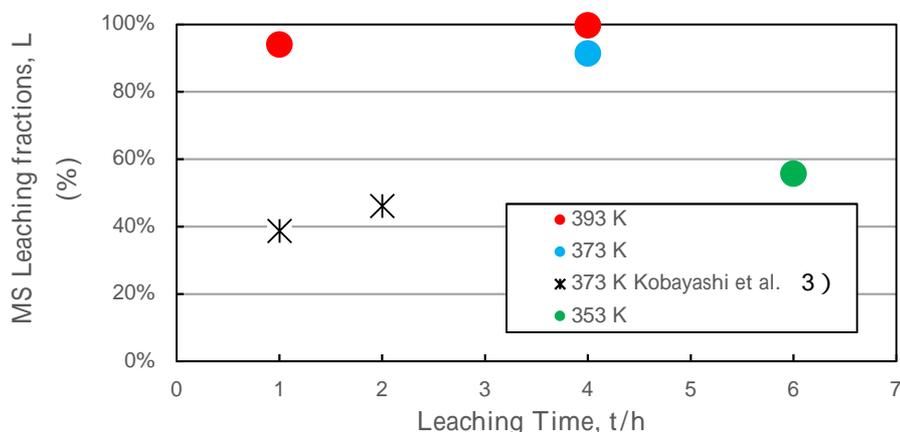


Fig. 2 Effects of temperature and time on leaching fractions

## 3) 浸出液からの目的金属の精錬方法

二相分離の写真を Fig. 3 に示す。下層は DMSO からなる浸出液であり、上層が PC-88A とテクリーンであり、両層が混ざり合うこととなる分離し、二層分離できる系を見つけたのも成果である。

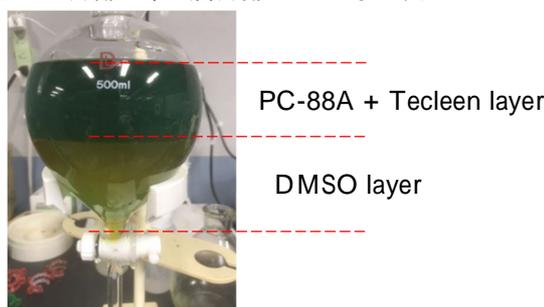


Fig. Photos of each layer of biphasic separation:

黄銅鉱の浸出液に関して、Cu および Fe の PC-88A 相への分配率は、ともに 33% となり、今後のさらに適した抽出率の探索が必要であることが示された。

一方、MS の浸出液に関しては、PC-88A 相への Ni の分配率は 69% である一方で、Cu の分配率は 18% となった。相対的に Ni はより多く PC-88A 相へ抽出され、Cu は DMSO 相に残留するため Ni と Cu の分離が可能であることが示唆された。

<引用文献>

- 1) Khoshkhoo M. et al., Hydrometallurgy, 149 (2014) 220-227
- 2) Dreisinger D., Hydrometallurgy, 83 (2006) 10-20
- 3) 小林宙ら、日本金属学会誌, 80, (2016) 713-718

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kota Takatori, Hidekazu Kato, Akihiro Yoshimura and Yasunari Matsuno	4. 巻 38
2. 論文標題 Chalcopyrite leaching in a dimethyl sulfoxide solution containing copper chloride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Mining, Metallurgy & Exploration	6. 最初と最後の頁 1477-1485
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42461-021-00400-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 宇田和樹、吉村彰大、松野泰也、浅野聡	4. 巻 86
2. 論文標題 有機王水を用いたニッケル・コバルト混合硫化物の浸出と二相分離による回収	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本金属学会誌	6. 最初と最後の頁 149-155
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/jinstmet.J2021051	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shunya Fujisaki, Akihiro Yoshimura, Yasunari Matsuno
2. 発表標題 Chalcopyrite leaching in organic aqua regia and recovery of copper by solvent extraction
3. 学会等名 Going Green EcoDesign 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鷹取孝太、加藤秀和、吉村彰大、松野泰也
2. 発表標題 有機王水を用いた黄銅鉱 (CuFeS <sub>2</sub> ) 浸出プロセスの開発
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Akihiro Yoshimura, Shunya Fujisaki, Yasunari Matsuno
2. 発表標題 A novel hydrometallurgical method for chalcopyrite treatment using organic aqua regia
3. 学会等名 COPPER 2022 (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 ニッケル及び/又はコバルトの回収方法	発明者 松野泰也、吉村彰 大、浅野聡	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2021-119913	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 黄銅鉱からの銅の回収方法及びその回収方法に用いる溶媒系	発明者 松野泰也、加藤秀和	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、7194975	取得年 2022年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

有機王水を用いた湿式製錬システムの開発 <a href="https://chem.tf.chiba-u.jp/gacb19/research.html">https://chem.tf.chiba-u.jp/gacb19/research.html</a>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------

カナダ	University of British Columbia			
-----	-----------------------------------	--	--	--