

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22156

研究課題名(和文) アドバンスドハイドロメタラジーのための超微量粉末電気化学の確立

研究課題名(英文) development of micro fine powder electrode electrochemistry for advanced hydrometallurgy

研究代表者

三木 一 (MIKI, HAJIME)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10706386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：通常電気化学測定は塊状の試料を用いた電極が使用されているが、本研究では、新しい方法で超微量の粉末試料を用いた電極を作成し、各種検討を行った。新しく作成した超微量粉末電極は、従来の電極と比較して感度や再現性が高く、マイクログラムオーダーの定量が可能である。この方法を利用して、黄銅鉱、輝銅鉱、斑銅鉱、硫ヒ銅鉱、ヒ四面銅鉱等、各種鉱物試料について検討したところ、これまで難しかった各種鉱物の定量が可能となる結果が得られた。また、本法の浮遊選別および湿式精錬法への応用として、鉱物表面の酸化還元反応の定量を、ガルバニック電流の測定、インピーダンス分析などを用いて行った。これらは各種学会、論文にて発表した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で確立された超微量粉末電極は、簡便かつ再現性と感度が高く、反応が定量的に評価できるため、鉱物ごとに新しい挙動が得られるなど、貴重な成果が得られている。これらの鉱物が混合した精錬試料において本法を利用したところ、単独鉱物のボルタモグラムの合計とおおよそ一致し、混合鉱物の定量分析にも応用できた。これまでMLA分析など、時間とコストのかかる方法を使用していたが、この方法は代替法として価値がある。本法の浮遊選別および湿式精錬法への応用として、鉱物表面の酸化還元反応の定量を、ガルバニック電流の測定、インピーダンス分析などを用いて行った。これらは電気化学的手法の新しい可能性を示すものである。

研究成果の概要(英文)：as new electrochemical technique, super micro powder electrode method has been developed and its characteristics were investigated. this new powder electrode indicates much higher sensitivity and reproducibility compared with conventional massive and mix powder electrodes methods. various minerals such as chalcopyrite, chalcocite, bornite, enargite, tennantite electrodes has been investigated and quantitative analysis and characteristics can be carried out. also application to flotation and hydrometallurgy has been done with quantitative estimation of oxidation and reduction reaction, galvanic current measurements and impedance analysis. these results were presented with various international conference, scientific journal and thesis.

研究分野：鉱物処理

キーワード：超微量粉末電極 湿式精錬 浮遊選別 ガルバニック電流測定 インピーダンス分析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電気化学的手法は酸化還元反応を精密測定できるため広く用いられているが、粉末試料の適用は難しく、微量の粉末を定量する手法は確立されていなかった。申請者は、黄銅鋳および黄鉄鋳の超微量粉末試料の電極を開発し、従来よりはるかに良好な感度と再現性を得た。本研究では、申請者の開発した超微量粉末電極を多種多様の粉末硫化鋳物に適用し、独自のプログラムを用いた電位を精密に制御する電解槽を開発することにより、解析が難しかった粉末状の鋳物の浸出・反応機構を解明する。

### 2. 研究の目的

これまで不可能とされてきた超微量粉末電気化学の分野を、申請者の開発した方法を用いて確立し、微細粉末沈殿物を含む懸濁系の湿式精錬の反応解析への有用性を示す。また、本法の応用として、各種電気化学手法への応用、湿式精錬や鋳物処理など多分野への応用を目指す。

### 3. 研究の方法

申請者が開発した方法(図1)を基本とする。微量の粉末試料(粒径:  $-10\ \mu\text{m}$ )を水溶液中に懸濁し、マイクロピペットで採取後に導電性電極上で乾燥させることにより、 $\mu\text{g}$  オーダーの超微量試料の薄層を定量的に電極表面とする方法を確立した。本電極を用いた電位走査法、また各種電気化学手法(ストリッピングボルタメトリ、インピーダンス分析)を行い、適切に解析することにより、各反応の中間生成物の予測や複数の反応速度を予測し、従来経験則に依存していた本分野をより正確にその場計測できる手法を確立する。

### 4. 研究成果

電極表面への鋳物粒子の固定化の方法として、分散媒について検討を行った。分散媒を水のみとすると、粉末は電極上に固まってしまう、また、超音波洗浄機による分散も安定しなかった。エタノールのみとした場合、表面張力が低くなりすぎ、懸濁液が瓶の内側や、試料採取したピペットチップの内側に広がってしまい、定量的な採取が難しくなった。また、電極表面に展開した時に、試料が広がりすぎ、そのためと思われるが、電極として使用した時に感度の高い結果を得ることが出来なかった。水とエタノールを1:1の割合で混合することにより、これらの欠点の無い、感度および再現性の高い結果が得られた。

次いで、確立された方法を用いて、各種鋳物に適用し、挙動およびキャラクタリゼーションなどを行った。種々の鋳物をプラチナ電極上に  $10\ \mu\text{g}$  附着させ、静止電圧から  $2\text{mV/s}$  で正方向に電位走査を行い、この時のボルタモグラムを得た。また、各種鋳物の混合している精鋳試料について同じ方法を用い、この時のボルタモグラムと、単独鋳物試料のボルタモグラムを、それぞれ含ヒ素銅精鋳試料内に含まれる鋳物割合で足し合わせたものを計算し、比較した。図にみられるように、これらの結果は定性的に一致した。合わない部分は、鋳物同士の接触、また、精鋳の酸化の違いなどによって得られるものと考えられる。

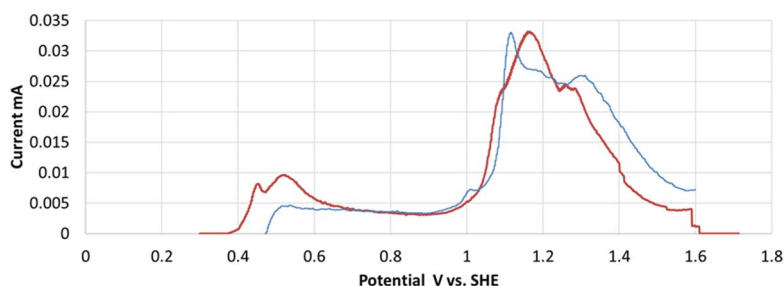


図 含ヒ素銅精鋳のボルタモグラム(青)と、鋳物試料のボルタモグラム(赤)からの計算値の比較

混合鋳物の、それぞれの鋳物によるボルタモグラムについて次項の図に示す。図にみられるように、各種鋳物はそれぞれ特有のピーク電位とボルタモグラムの形があり、これらにより、それぞれの鋳物の酸化のしやすさ、酸化挙動、反応順序などについて詳細に検討を行うことが出来る。

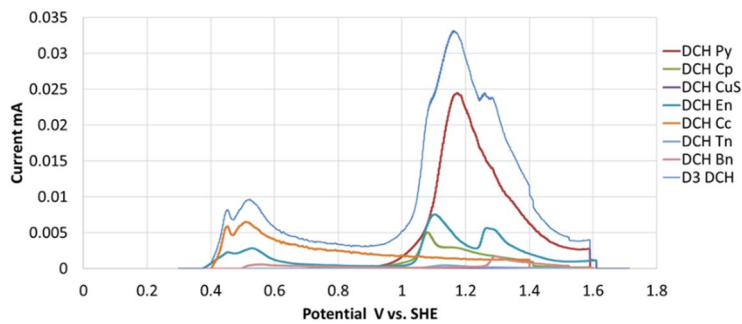


図 含ヒ素銅精鉱中に含まれる鉱物試料のボルタモグラムを、含有率をかけた後に足したもの

これまで、超微量粉末電極の作成方法を確立し、また、各種様々な鉱物試料における酸化挙動を比較し、これまで得ることのできなかった詳細な挙動が得られた。また、応用として、実際にこれらの鉱物が混合している試料と比較してみたところ、結果はおおむね一致し、この方法が定量分析にも利用できることが明らかになった。従来、鉱物試料の定量分析は、MLA分析方法など、コストと時間のかかる方法が主であったが、この方法を使用することにより、簡便に行うことが出来る。これらの結果は、修士論文、および博士論文の一章分として、発表予定であり、また、学術論文にも投稿中である。

その他の研究成果として、粉末電極、また通常の電極方法と組み合わせて、応用として、硫ヒ銅鉱試料と活性炭試料の電極間に流れる電流を計測し、従来計測が難しいとされてきた、ガルバニック電流の測定を行い、学術論文として発表してきている(小山、三木ら、Catalytic mechanism of activated carbon-assisted bioleaching of enargite concentrate, Hydrometallurgy 2020)。また、粉末電極として、活性炭、および活性炭を炭素分解酵素で処理したものについてインピーダンス分析を行い、処理したものが高いインピーダンスを示すことを報告し、学術論文として発表してきている(Kojima, 三木ら、Effect of carbonaceous matter on bioleaching of Cu from chalcopyrite ore, Hydrometallurgy, 2020)。

浮遊選別への応用として、含ヒ素鉱物と銅鉱物の酸化反応の速度の違いを利用した分離方法について、電気化学反応の評価と、XPSなどの方法を使用して、評価を行った。この結果を、学術論文として発表してきている(Suyantara, 三木ら、Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and potassium amyl xanthate on separation of enargite and tennantite from chalcopyrite and bornite using flotation, Minerals Engineering, 2020)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7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 Keishi Oyama, Kyohei Takamatsu, Hajime Miki, Naoko Okibe	4. 巻 -
2. 論文標題 Comparison on the catalytic mechanism of activated carbon in bioleaching of chalcopyrite and enargite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Symposium on Earth Science and Technology 2019	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 Keishi Oyama, Kyohei Takamatsu, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Naoko Okibe	4. 巻 -
2. 論文標題 Carbon-assisted bioleaching of primary copper sulfides	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Biohydrometallurgy Symposium 2019	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Masashi Yamane, Eri Takida, Shigeto Kuroiwa, Yuji Imaizumi, Mitsuru Sawada	4. 巻 -
2. 論文標題 Separation of molybdenite and chalcopyrite using various oxidation treatments	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 10th Copper International Conference	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -
1. 著者名 Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Keiko Sasaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Selective Flotation on Chalcopyrite and Molybdenite with Various Redox Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of The 15th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 -

1. 著者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Shigeto Kuroiwa, Yuji Aoki	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of hydrogen peroxide on the separation of copper sulfide minerals and arsenic-bearing copper minerals using flotation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of Flotation'19 International Conference	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Shigeto Kuroiwa, Yuji Aoki	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of seawater on bubble interactions with chalcopyrite and molybdenite surfaces	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of Flotation'19 International Conference	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 -

1. 著者名 Yuta Orii, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Tsuyoshi Hirajima, Shigeto Kuroiwa, Yuji Aoki	4. 巻 -
2. 論文標題 Study of selective flotation of copper sulfide and As containing copper minerals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of International Symposium on Earth Science and Technology 2019	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 7件)

1. 発表者名 Keishi Oyama, Kyohei Takamatsu, Hajime Miki, Naoko Okibe
2. 発表標題 Comparison on the catalytic mechanism of activated carbon in bioleaching of chalcopyrite and enargite
3. 学会等名 International Symposium on Earth Science and Technology 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keishi Oyama, Kyohei Takamatsu, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Naoko Okibe
2. 発表標題 Carbon-assisted bioleaching of primary copper sulfides
3. 学会等名 International Biohydrometallurgy Symposium 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Masashi Yamane, Eri Takida, Shigeto Kuroiwa, Yuji Imaizumi, Mitsuru Sawada
2. 発表標題 Separation of molybdenite and chalcopyrite using various oxidation treatments
3. 学会等名 Proceedings of 10th Copper International Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Keiko Sasaki
2. 発表標題 Selective Flotation on Chalcopyrite and Molybdenite with Various Redox Reactions
3. 学会等名 Proceedings of The 15th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Shigeto Kuroiwa, Yuji Aoki
2. 発表標題 Effect of hydrogen peroxide on the separation of copper sulfide minerals and arsenic-bearing copper minerals using flotation
3. 学会等名 Proceedings of Flotation'19 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Shigeto Kuroiwa, Yuji Aoki
2. 発表標題 Effect of seawater on bubble interactions with chalcopyrite and molybdenite surfaces
3. 学会等名 Proceedings of Flotation'19 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuta Orii, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Tsuyoshi Hirajima, Shigeto Kuroiwa, Yuji Aoki
2. 発表標題 Study of selective flotation of copper sulfide and As containing copper minerals
3. 学会等名 Proceedings of International Symposium on Earth Science and Technology 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小山恵史、高松恭平、青木悠二、黒岩樹人、平島剛、笹木圭子、三木一、沖部奈緒子
2. 発表標題 難処理性一次硫化銅鉱のバイオリーチングにおける炭素触媒効果とその機構
3. 学会等名 資源・素材学会春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 林海人、小山恵史、青木 悠二、黒岩樹人、平島剛、笹木圭子、三木一、沖部奈緒子
2. 発表標題 難処理性一次硫化銅鉱のバイオリーチングにおける活性炭添加の影響
3. 学会等名 資源・素材学会春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 折居優太、Gde Pandhe Wisnu Suyantara、三木一、笹木圭子、平島剛、黒岩樹人、青木悠二、山根正嗣
2. 発表標題 含ヒ素硫化銅鉱物と非含ヒ素硫化銅鉱物の浮選分離に及ぼす捕収剤の影響
3. 学会等名 資源・素材学会春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 瀬元 祐希、Gde Pandhe Wisnu Suyantara、三木 一、平島 剛、青木 悠二、黒岩 樹人、田中 善之
2. 発表標題 海水を用いたCu-Mo選択浮遊選別に関する研究
3. 学会等名 資源・素材学会春季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 折居優太、Gde Pandhe Wisnu Suyantara、三木一、笹木圭子、平島剛、黒岩樹人、青木悠二
2. 発表標題 亜硫酸ナトリウム添加による硫化銅鉱物と含ヒ素銅鉱物の浮選分離に関する研究
3. 学会等名 資源・素材学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 折居優太、Gde Pandhe Wisnu Suyantara、三木一、笹木圭子、平島剛
2. 発表標題 亜硫酸ナトリウム添加による斑銅鉱とヒ四面銅鉱の浮選分離に関する研究
3. 学会等名 資源・素材学会九州支部会
4. 発表年 2019年



〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 選鉱方法	発明者 平島剛, 三木一, Gde Suyantara, 折居優太, 笹木圭子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-212060	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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