

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18923

研究課題名（和文）超微量粉末電気化学の展開による次世代型湿式精錬プロセスの開発

研究課題名（英文）development of novel hydrometallurgical process with micro powder electrode system

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） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：超微量の粉末電極の作成法において、定量的な再現性のある手法を確立し改善することができた。これらの方法により、これまで困難とされてきた銅-ヒ素鉱物の分離について、酸化還元剤を利用した浮遊選鉱法について評価できた。また、銅-ヒ素鉱物の分離については、加熱後に磁力選別を利用する方法についても検討し、加熱前後の鉱物変化を評価できた。また、湿式製錬において難処理鉱物として知られる銅、ヒ素硫化鉱物の進出促進について検討し、銅イオン存在下でより浸出されやすい輝銅鉱が生成することで浸出速度が大きく促進されることを、複数の鉱物で明らかにした。これらの成果は、報告されていなかった知見である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究においては、これまで難しいとされてきた超微量粉末電極の定量的な手法を確立し、広く応用が可能となった。応用の範囲としては、浮遊選別における鉱物表面反応、表面の微量な変化が評価できた。また、硫化鉱物の加熱により鉄を含む鉱物が磁鉄鉱などに変化する様子や、微量の鉱物量変化について評価できた。また、難処理鉱物として知られてきた黄銅鉱が、銅イオン存在下で浸出されやすい輝銅鉱に変化することについて、本法の応用により、検証できた。また、黄銅鉱以外の、斑銅鉱、硫ヒ銅鉱、ヒ四面銅鉱についても同様の現象がみられることを確認できた。これらのように、本法の有効性は明らかであり、より広く応用できる可能性を示した。

研究成果の概要（英文）：In the method of making ultra-small powder electrodes, a quantitative reproducible method was established and improved. Using these methods, we were able to evaluate the flotation method using redox agent for the separation of copper-arsenic minerals, which has been considered difficult so far. In addition, for the separation of copper-arsenic minerals, we also studied a method using magnetic sorting after heating, and evaluated the mineral changes before and after heating. In addition, we examined the promotion of the advancement of copper and arsenic sulfide minerals, which are known as difficult-to-process minerals in hydrometallurgy, and clarified that the leaching rate is greatly accelerated by the formation of pyroxenite, which is more easily leached in the presence of copper ions, in several minerals. These findings have not been reported.

研究分野：鉱物処理

キーワード：超微量粉末電極 硫化鉱物反応挙動 湿式製錬 浮遊選鉱 酸化還元反応 電位走査 ストリッピング
ボルタンメトリ インピーダンス測定

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化還元反応の精密評価のために電気化学測定が広く用いられているが、電気化学測定に使用する電極は塊上試料を用いることが一般的であり、粉末試料の適用は難しいとされてきた。研究代表者のグループは、これまで不可能とされてきた超微量粉末試料の電極を簡便な方法により開発し、従来法と比較して高感度の結果を得た。超微量粉末電極は幅広い応用ができる可能性があるが、一部の硫化鉱物の反応挙動解析のみに適用されているのみであり、様々な分野で適用性を検討する必要がある。

2. 研究の目的

研究代表者が開発してきた超微量粉末電極を改善し、また、様々な鉱物処理・湿式処理において、これまで解析が難しかった分野において反応挙動の解析を行う。これらの結果から、微細粉末洗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。

3. 研究の方法

研究代表者が開発した方法を基本とする。微量の粉末試料をエタノール中に懸濁しマイクロピペットで採取後に炭素電極上で乾燥させることにより、マイクログラムオーダーの超微量試料を電極表面とする。本法は適宜改善し、最適な感度、再現性が得られるように検討を行う。本電極を用い、走査速度を極力遅くした電位走査法、また各種電気化学手法(カソードリッピングボルタンメトリーによる中間生成物の検出、インピーダンス分析による回路評価)を行うことにより、粉末試料の定量、変化、表面生成物などについて正確に評価する。

4. 研究成果

まず、超微量粉末電極作成の改善法について検討を行った。粉末試料は10 μ m目開きの精密篩でエタノール湿式篩を行い、凍結乾燥法により乾燥させるなど、徹底した酸化防止と粒度調整を行った。付着させる電極は、炭素電極の周囲をテフロン加工されたものを用い、懸濁液が無制限に展開することを防止した。これらの工夫により、得られるピークの感度と再現性は高いものとなった。

次いで、確立された方法を用いて、各種硫化鉱物に応用し、反応挙動を検討した。超微量粉末電極は、10 μ g付着を基本とし、電位走査実験は、静止電圧から1mV/sで行い、ボルタモグラムを得た。その結果、これまで難処理銅鉱物として知られてきた黄銅鉱、斑銅鉱、硫ヒ銅鉱、ヒ四面銅鉱について、下図に見られるような特徴がみられた。これらの結果から、ボルタモグラムの比較により、どの鉱物が含まれているかについてキャラクタリゼーションが可能となった。また、これらの鉱物は難処理鉱物として知られているが、実際に大きなピークが見られるのは水溶液が一般にとる電位より高いものが多く、熱力学計算だけでは得ることのできない情報が得られた。

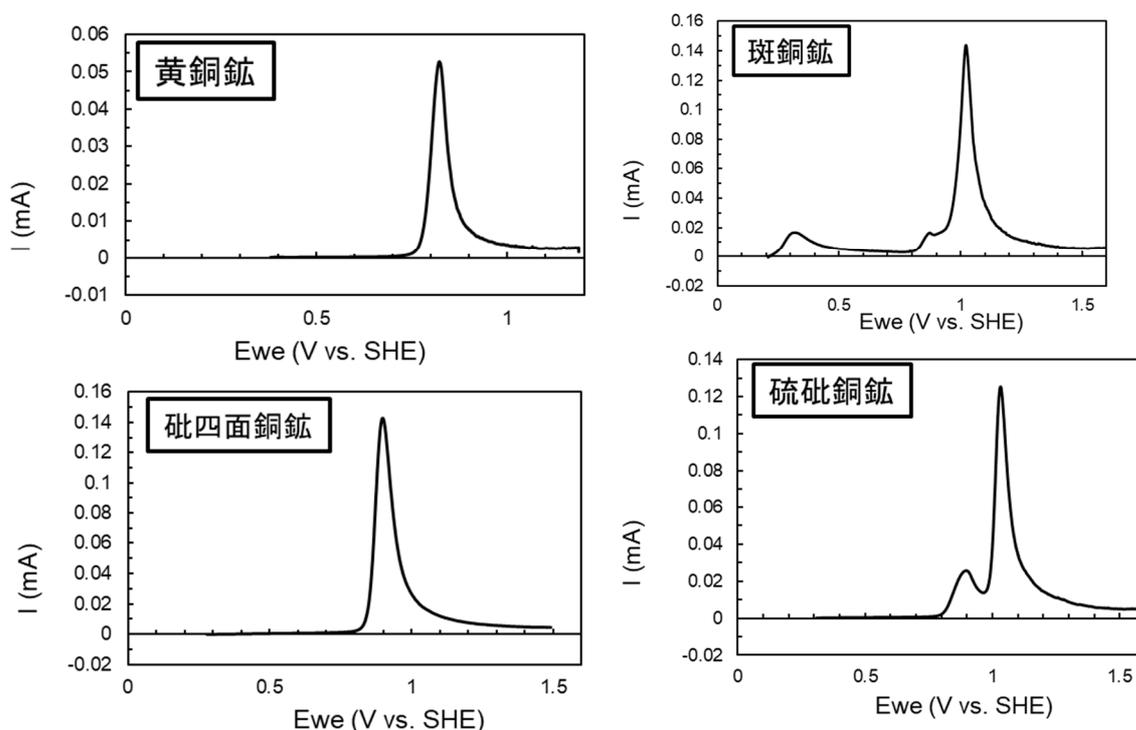


図 黄銅鉱、斑銅鉱、硫ヒ銅鉱、ヒ四面銅鉱のボルタモグラム

これらのピーク電位や複数のピークの大きさなどにより、どのような反応が起こっているかについて評価を行うことも可能となった。

一方で、これらの難処理鉱について、銅イオン存在下でより浸出されやすい輝銅鉱などに還元されることにより、浸出が促進されるという報告があるが、中間生成物となる輝銅鉱の検出が難しく、検証されていなかった。このことの検証に、本法を用いてみた。銅イオンを添加した溶液中で、各種硫化銅鉱物の超微量粉末電極を作成し、0.2Vにおいて120s保持した後にアノード方向に電位を走査する、カソードリッピングボルタンメトリの手法を使用した。結果を下図に示す。図に示すように、およそ0.3Vの位置に、小さなピークが見られた。このピークは輝銅鉱のピークと一致し、難処理鉱浸出促進のメカニズムの解明に寄与することができた。

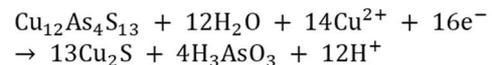
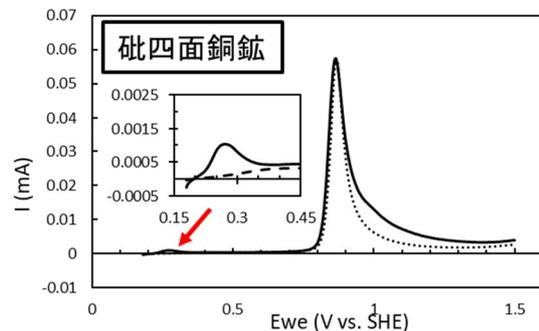
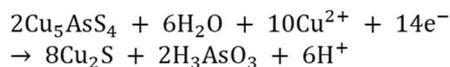
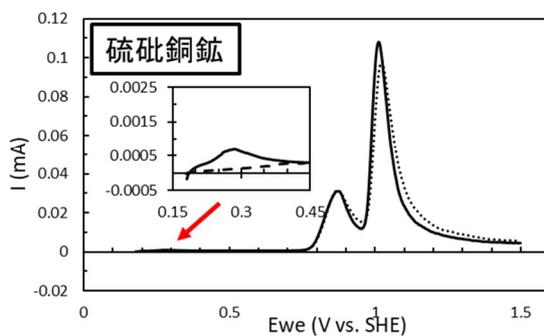
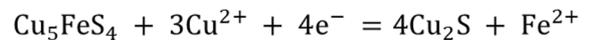
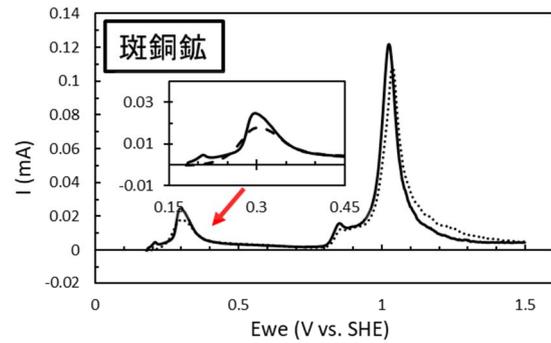
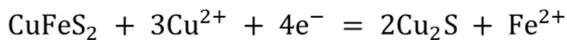
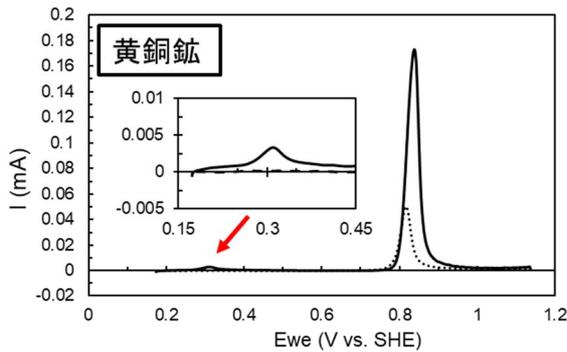


図 黄銅鉱、斑銅鉱、硫砷銅鉱、砷四面銅鉱カソードリッピングボルタンメトリ結果

これまで、超微量粉末電極の作成方法を改善・確立し、また、各種難処理鉱試料における浸出挙動を示し、詳細な挙動が得られた。また、応用として、浸出促進反応の検証についても行えた。これらの結果は、修士論文として、発表され、また、国際学会 Copper2022 においても発表し、高い評価を得た。今後、学术论文にも投稿予定である。

その他の研究成果として、粉末電極を用いた電気化学測定法を用いることにより、応用として、銅鉱物とヒ素鉱物の表面反応を解析し、銅-ヒ素分離浮選のメカニズム解明に寄与した。これらの結果により、これまで難しいとされてきた銅-ヒ素分離浮選が可能とされ、各種論文、学会で発表された。

また、銅-ヒ素分離の方法としては、加熱後に磁力選別を用いる方法も検討してきたが、これらの評価についても、鉱物変化、定量などについて貢献できた。

これらのように、本研究は広い範囲での応用を示すことができ、これまで解析や検出が難しかった反応機構について検証ができる可能性を示した。複数の鉱物が含まれている系についても、鉱物組成の定量などがその場で行うことができるなど、微量提唱測定分野においても貢献することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 13件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Semoto Yuki, Suyantara Gde Pandhe Wisnu, Miki Hajime, Sasaki Keiko, Hirajima Tsuyoshi, Tanaka Yoshiyuki, Aoki Yuji, Ura Kumika	4. 巻 11
2. 論文標題 Effect of Sodium Metabisulfite on Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 1377 ~ 1377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min11121377	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 Suyantara Gde Pandhe Wisnu, Hirajima Tsuyoshi, Miki Hajime, Sasaki Keiko, Kuroiwa Shigeto, Aoki Yuji	4. 巻 173
2. 論文標題 Effect of Na2SO3 on the floatability of chalcopyrite and enargite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals Engineering	6. 最初と最後の頁 107222 ~ 107222
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mineng.2021.107222	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 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Yoshiyuki Tanaka, Yuji Aoki	4. 巻 -
2. 論文標題 Flotation behavior of chalcopyrite and enargite in sodium sulfite aqueous solution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of Flotation'21 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, Yuki Semoto, Keiko Sasaki, Yoshiyuki Tanaka, Yuji Aoki	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of selective flotation of copper and molybdenum with various redox reagents	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Proceedings of Flotation'21 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 Suyantara Gde Pandhe Wisnu, Berdakh Daniyarov, Miki Hajime, Hirajima Tsuyoshi, Sasaki Keiko, Ochi Daishi, Aoki Yuji	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of hydrogen peroxide on selective flotation of chalcocite and enargite	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 International Journal of Mining Science and 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) 10.1016/j.ijmst.2023.01.002	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 Suyantara Gde Pandhe Wisnu, Semoto Yuki, Miki Hajime, Hirajima Tsuyoshi, Sasaki Keiko, Ochi Daishi, Aoki Yuji, Berdakh Daniyarov, Ura Kumika	4. 巻 408
2. 論文標題 Effect of sodium metabisulfite and slaked lime on the floatability and surface properties of chalcopyrite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Powder Technology	6. 最初と最後の頁 117750 ~ 117750
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.powtec.2022.117750	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 Elmahdy Ahmed M., Miki Hajime, Sasaki Keiko, Farahat Mohsen	4. 巻 13
2. 論文標題 The Effect of Microwave Pre-treatment on the Magnetic Properties of Enargite and Tennantite and Their Separation from Chalcopyrite	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 334 ~ 334
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min13030334	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 MIKI Hajime, OKIBE Naoko, SUYANTARA Gde Pandhe Wisnu, OYAMA Keishi, SASAKI Keiko, HIRAJIMA Tsuyoshi, NAKAMURA Takeshi, AOKI Yuji, TANAKA Yoshiyuki, SUWA Takahiro	4. 巻 68
2. 論文標題 Technical Development of Arsenic Reduction from Copper Resources by Kyushu University and Sumitomo Metal Mining Co. Ltd.	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Resources Processing	6. 最初と最後の頁 124 ~ 131
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4144/rpsj.68.124	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 Sasaki Keiko, Suyama Ikumi, Aoki Yuji, Konadu Kojo T., Cindy, Chuaicham Chitiphon, Miki Hajime, Hirajima Tsuyoshi	4. 巻 191
2. 論文標題 Significance of Fe contents on the surface of the gold ores in gold leaching by thiourea and ethylene thiourea	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Minerals Engineering	6. 最初と最後の頁 107957 ~ 107957
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mineng.2022.107957	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 H. MIKI, H. FUKUDA, G.P.W. SUYANTARA, B. DANILAROV, T. HIRAJIMA, K. SASAKI	4. 巻 -
2. 論文標題 The estimation of microgram powder electrode system on sulfide mineral oxidation for mineral processing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proc. of 11th Copper2022 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 H. MIKI, G.P.W. SUYANTARA, K. SASAKI, T. HIRAJIMA, Y. AOKI, H. FUKUDA	4. 巻 -
2. 論文標題 Arsenic removal from arsenic containing copper concentrate with heat treatment and magnetic separation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proc. of 11th Copper2022 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 G.P.W. SUYANTARA, T. HIRAJIMA, H. MIKI, K. SASAKI, Y. TANAKA, Y. AOKI	4. 巻 -
2. 論文標題 Investigation of sodium sulfite as a selective depressant in the flotation of chalcopyrite and enargite	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proc. of 11th Copper2022 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 B. DANIYAROV, G.P.W. SUYANTARA, H. MIKI, T. HIRAJIMA, K. SASAKI, D. OCHI, Y. AOKI	4. 巻 -
2. 論文標題 Separation of enargite and chalcocite with H2O2 oxidation treatment using flotation method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the 16th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2022)	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9件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Yoshiyuki Tanaka, Yuji Aoki
2. 発表標題 Flotation behavior of chalcopyrite and enargite in sodium sulfite aqueous solution
3. 学会等名 Flotation'21 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Yuki Semoto, Keiko Sasaki, Yoshiyuki Tanaka, Yuji Aoki
2. 発表標題 Development of selective flotation of copper and molybdenum with various redox reagents
3. 学会等名 Flotation'21 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三木 一、Gde Pandhe Wisnu Suyantara、笹木 圭子、平島 剛、青木悠二、黒岩樹人
2. 発表標題 含ヒ素、含モリブデン銅精鉱における選択浮遊選別による不純物除去の試み
3. 学会等名 資源・素材学会 秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Gde Pandhe Wisnu Suyantara、三木 一、笹木 圭子、平島 剛、田中善之、滝田絵里
2. 発表標題 Oxidation treatment for separation of copper sulfide minerals and arsenic-bearing copper minerals using flotation
3. 学会等名 資源・素材学会2022年度春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Daniyarov Berdakh、三木 一、Gde Pandhe Wisnu Suyantara、笹木 圭子、平島 剛
2. 発表標題 Selective flotation of Copper Mineral and Enargite with PAX and Hydrogen Peroxide
3. 学会等名 資源・素材学会2022年度春季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. MIKI, H. FUKUDA, G.P.W. SUYANTARA, B. DANILYAROV, T. HIRAJIMA, K. SASAKI
2. 発表標題 The estimation of microgram powder electrode system on sulfide mineral oxidation for mineral processing
3. 学会等名 11th Copper2022 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. MIKI, G.P.W. SUYANTARA, K. SASAKI, T. HIRAJIMA, Y. AOKI, H. FUKUDA
2. 発表標題 Arsenic removal from arsenic containing copper concentrate with heat treatment and magnetic separation
3. 学会等名 11th Copper2022 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 G.P.W. SUYANTARA, T. HIRAJIMA, H. MIKI, K. SASAKI, Y. TANAKA, Y. AOKI
2. 発表標題 Investigation of sodium sulfite as a selective depressant in the flotation of chalcopyrite and enargite
3. 学会等名 11th Copper2022 International Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 B. DANIYAROV, G.P.W. SUYANTARA, H. MIKI, T. HIRAJIMA, K. SASAKI, D. OCHI, Y. AOKI
2. 発表標題 Separation of enargite and chalcocite with H2O2 oxidation treatment using flotation method
3. 学会等名 16th International Symposium on East Asian Resources Recycling Technology (EARTH2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔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

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