

|         |   |
|---------|---|
| 氏名      | 平藤哲司  |
| 学位の種類   | 工学博士  |
| 学位記番号   | 工博第 974 号   |
| 学位授与の日付 | 昭和 62 年 5 月 23 日  |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 5 条第 1 項該当  |
| 研究科・専攻  | 工学研究科 冶金学専攻   |
| 学位論文題目  | Studies on the Oxidative Leaching of Chalcopyrite<br>(黄銅鉱の酸化浸出反応に関する研究) |

論文調査委員 (主査) 教授 真嶋 宏 教授 一瀬 英爾 教授 小野 勝敏

### 論文内容の要旨

イオウ酸化物に起因する大気汚染の防止と関連して、各種金属の硫化物精鉱の湿式製錬法の開発研究が盛んに行われ、すでに実用化の域に達しているプロセスも一、二に留まらない。黄銅鉱は銅資源鉱物として最も重要で、その湿式処理の初工程である酸化浸出反応に関しても数多くの研究がなされてきたが、未だ解明されずに残されている点も少なくない。これまでの研究では黄銅鉱の酸化反応は電気化学的機構によって進行すると推論されながら実験的な論拠が与えられていないこともその一例である。本研究は塩化第二鉄、塩化第二銅または硫酸第二鉄を酸化剤とする黄銅鉱の化学浸出と塩酸または硫酸酸性溶液中における黄銅鉱の電気化学的特性を比較検討することにより、黄銅鉱の酸化浸出反応機構の解析を行ったもので、5章から成っている。

第1章は緒言であり、研究の背景と意義を示すとともに本論文の内容の概要について述べている。

第2章は塩化第二鉄を酸化剤とする黄銅鉱の浸出反応機構について検討している。すなわち黄銅鉱の浸出面のモロロジーについて研究し、浸出面の形態と浸出挙動との関連について論じた。一方、黄銅鉱の浸出速度および浸漬電位の塩化第二鉄および塩化第一鉄濃度依存性について検討し、浸出速度と浸漬電位の間には良好な対応が存在することを明らかにするとともに、黄銅鉱表面における Fe(II) の酸化が極めて遅いこと、したがって浸出反応にほとんど関与しないことを示している。さらに黄銅鉱の浸出反応速度および電気化学的溶解速度は、それらの温度依存性ならびに電位依存性において良い一致を示すことなどの実験事実に基づき黄銅鉱表面上における Fe(III) の還元応をカソード反応とする黄銅鉱の電気化学的浸出機構を提案し、このモデルは本研究で得た実験結果をすべて理論的に矛盾なく説明しうることを明らかにしている。

第3章は塩化第二銅による黄銅鉱の酸化浸出反応に関する研究結果を示したものであり、浸出面のモロロジー的検討を行なうとともに、浸出速度および電気化学的溶解速度に及ぼす各種因子について検討している。浸出反応により生成されたイオウ皮膜が反応抵抗にならないこと、浸出速度および浸漬電位に及ぼ

す塩化第二銅または塩化第一銅濃度の影響には密接な関連があることを示している。さらに黄銅鋳表面における Cu(I)の酸化速度は極めて速く、この酸化反応が浸出に際して大きな役割を果たすこと、浸出速度と電気化学的溶解速度の温度依存性および電位依存性に良い一致がみられることなどを実証している。それらの結果に基づいて黄銅鋳の酸化浸出反応と黄銅鋳表面における Cu(I)の酸化反応をアノード反応とし、鋳物表面における浸出剤の還元反応をカソード反応とする電気化学的機構を提案し、このモデルによりすべての実験結果を矛盾なく説明できることを明らかにしている。

第4章は硫酸第二鉄による黄銅鋳の酸化浸出反応機構について検討している。この系における浸出速度は反応初期に放物線則に従い、その後浸出時間の経過とともに加速され直線則に従う挙動を示す点が塩化物系のそれと大きく異なる。この点に関しては従来よりこの系の浸出反応が直線則に従うとする説と、放物線則に従うとする見解にわかれ論争されていたが、長時間にわたる浸出実験と浸出面の形態観察の結果から、この系の浸出反応挙動は浸出面に生成するイオウ皮膜の経時変化によって放物線則から直線則に変わることを明らかにしている。また浸出反応が直線則に従って進行する条件下において、浸出速度および浸漬電位の硫酸第二鉄および硫酸第一鉄濃度依存性について検討し、浸出反応は基本的には電気化学的な機構によるが、黄銅鋳表面では局部的に緻密なイオウの膜状皮膜の生成と脱離とが進行し、この皮膜が浸出反応の抵抗となる可能性を指摘している。

第5章は本論文のまとめであり、研究の結果および今後の課題について要約している。

## 論文審査の結果の要旨

黄銅鋳の酸化浸出反応は、これまで多くの研究者によって速度論的な立場から研究され、浸出反応が電気化学的な機構に従うとして取扱われてきたが、電気化学的機構を立証する実験データの報告されたものは見当たらない。本論文は塩化第二鉄、塩化第二銅および硫酸第二鉄を酸化剤とする黄銅鋳の浸出反応を、速度論的な立場から研究するとともに黄銅鋳を電極として使用し、その浸漬電位ならびに電気化学的溶解速度に及ぼす各種因子の影響について研究し、浸出面のモロロジー的観察結果をもあわせて総合的に検討し、反応機構解析を行ったものであって、主な結果を要約すれば次の通りである。

1. 黄銅鋳の酸化浸出反応における浸出面のモロロジーについて検討し、生成イオウの形態と浸出挙動との関連を明らかにした。すなわち、塩化第二鉄または塩化第二銅を酸化剤とする浸出反応において生成したイオウ皮膜は多孔質であり反応抵抗にならないのに対し、硫酸第二鉄による浸出反応において生成するイオウ層は緻密な膜状で反応抵抗となることを明らかにした。

2. 塩化第二鉄による黄銅鋳の酸化浸出反応について、浸出速度の測定を行うとともに黄銅鋳電極の定常状態下における浸漬電位および電気化学的溶解速度に及ぼす各種因子の影響について検討し、黄銅鋳の浸出反応の電位依存性、温度依存性が電気化学的溶解のそれらと一致すること、ならびに反応によって生ずる Fe(II)が浸出反応に影響を及ぼさないことを示した。また浸出速度が電気化学的溶解における表面生成物の抵抗を補正した溶解速度と一致することなどから、黄銅鋳のアノード浸出反応と黄銅鋳表面における Fe(III)のカソード反応から成る電気化学的機構を提案し、実験結果がこのモデルによる理論解析と

矛盾なく一致することを示した。

3. 塩化第二銅による黄銅鋳の酸化浸出反応についても、塩化第二鉄を酸化剤とする浸出反応と同様に、電気化学的浸出反応機構が成り立つことを実験によって確認した。さらに黄銅鋳の浸出速度および浸漬電位がCu(I)濃度に依存すること、また黄銅鋳表面におけるCu(I)の酸化反応が速くかつ定量的であることを示し、塩化第二銅を浸出剤とする黄銅鋳の浸出反応が、塩化第二鉄による浸出反応と大きく異なることを明らかにした。

4. 硫酸第二鉄による黄銅鋳の浸出反応速度については、従来より直線則に従うとする説と放物線則によるとする説とがあり論争点となっていたが、著者は長時間の浸出実験を行うとともに浸出面の形態を観察し、浸出反応初期においては放物線則に従うが浸出時間が経過して、緻密な膜状イオウの生成と脱離とが定常的に繰り返されるようになると直線則を示すことを明らかにした。

以上要するに、本論文は塩化第二鉄、塩化第二銅および硫酸第二鉄による黄銅鋳の酸化浸出反応の速度論的研究を行うとともにこの反応を電気化学的手段を用いて研究し、黄銅鋳の酸化浸出反応機構を明らかにしたものであって、硫化銅精鋳の新しい湿式製錬法の開発に関して有益な知見を与えており、学術上はもとより工業上にも寄与するところが少なくない。よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。

また昭和62年2月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。