

博士論文概要

論文題目

表面性状解析を反映した浮選速度論に基づく
硫化銅鉱物の浮選挙動予測に関する研究

Prediction of the flotation behavior of
copper sulfide minerals
based on flotation kinetics with surface
property analyses

申請者

松岡 秀和

Hidekazu MATSUOKA

地球・環境資源理工学専攻 環境資源処理工学研究

2021年5月

銅は、高い熱伝導性や導電性、優れた展性や延性など、非常に有用な物理的、化学的特性を持つことから電線、電気自動車（EV）や半導体部品、熱交換器など様々な産業分野で利用されている。近年、中国や新興諸国における銅需要の増加や資源国における資源ナショナリズムの進展などを受け、銅資源の安定的な確保はますます難しくなっている。同時に、鉱山開発においても開発・採掘コストの増大が問題となっている。これまでは、大規模または高品位の銅鉱床をターゲットに、露天採掘や比較的シンプルな選鉱工程を経た操業・生産が可能であった。しかしながら、既存の大規模露天掘り鉱山での採掘鉱体の深部化による採掘費の増加や新規鉱山開発の高地化によるインフラ整備費の増加など、鉱山規模によっては過去 20 年間で開発コストが 3.5 倍程度に増加している。また、年々銅鉱石の低品位化が進んでおり、2000 年には世界の銅鉱床における銅品位は 0.95% 程度であったが、2020 年には 0.65% 程度となることが予想されている。その他にも、有害元素を含む不純分の混入や銅鉱物の微粒化、採掘鉱石種の複雑化などが進んでいる。このような変化は、特に鉱石の一次選鉱である浮遊選鉱の実収率低下をもたらすことから、これらを経済的に処理可能とする浮選手法の改良が求められている。

本研究で対象とした複雑硫化銅鉱石の浮選処理に際する具体的な課題として、次の 2 つが挙げられる。1 つ目は、銅鉱物が微粒かつ輝銅鉱、斑銅鉱が含まれていることから、表面が酸化の影響を受け易く浮選実収率が低下することである。2 つ目は、採掘箇所によって硫化銅鉱物の含有比が変動することから、同一処理条件では浮選成績が安定しないことである。そこで本研究では、対象となる複雑硫化銅鉱石の実収率向上と浮選成績の安定化を最終的な目標とした。

実収率の向上に関しては、酸化された鉱物表面の改質に着目した。浮選は、鉱物表面性状の一つである濡れ性の違いを利用した選鉱手法である。目的鉱物表面の気泡との親和性（疎水性）の向上が、水との親和性が高い（親水性）脈石鉱物との分離効率向上において重要である。目的鉱物表面の疎水度向上には、捕収剤と呼ばれる界面活性剤を添加し、目的鉱物表面に吸着させることで疎水度を高めることが効果的である。しかし、捕収剤は酸化の影響を強く受けた鉱物表面には吸着することができない。そこで、表面改質剤を補助試薬として添加する必要がある。本研究では、表面改質剤の一例として硫化水素ナトリウム（以下 NaHS）を使用し、表面酸化された硫化銅鉱物と改質剤との反応による表面性状変化の解析を行い、表面存在種、改質剤との表面反応を基に表面反応モデルを構築することで、浮遊性変化の予測を試みた。

浮選成績の安定化に関しては、表面反応モデルと浮選速度論を組み合わせた浮選速度モデルを構築し、このモデルをプロセス制御に役立てることを構想した。本研究では、実鉱石中の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の浮選挙動予測可能性について

明らかにした。浮選における目的鉱物の浮遊挙動は、浮選速度式を用いた速度論で議論される。一般的に浮選試験の評価に利用される一次速度式は、浮選系内の鉱物粒子の状態が不変であると仮定し評価するため、浮選中の表面状態の変化は考慮されていない。本研究では、浮選速度論に表面性状解析結果から得られた表面反応モデルを組み込むことで、実鉱石中の各硫化銅鉱物の浮選挙動予測、硫化銅鉱物含有比の変動に対する改質剤の最適処理条件の決定に必要な情報を見出した。

本論文は、全 6 章で構成されている。第 1 章では、緒言として本研究における社会的背景および目的をまとめた。大規模鉱床の新規発見数の減少、既存鉱山の鉱体の深部化に伴う複雑・難処理鉱石の増大により、それら難処理硫化銅鉱石に対する高度浮選技術開発の機運が高まっていることについて示した。そのうえで、本研究では表面酸化の影響を受けた輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱 3 種類の硫化銅鉱物を含む複雑銅鉱石を対象鉱石とし、本鉱石の実収率向上と浮選成績の安定化を目的とすることで、自社鉱山での浮選操業における成績安定化への寄与はもちろんのこと、世界の銅埋蔵量の内約 12% を占める同一鉱床に対しての浮選技術構築の一助ともなることを述べた。

第 2 章では、対象鉱石に含有される輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱 3 種類の鉱物標本を用いて、NaHS 添加量と pH 条件がそれぞれの硫化銅鉱物表面間の反応にどのような影響をもたらすかについて、種々の表面性状解析により検証し、表面反応モデルを構築した。表面性状解析手法として、X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) 解析、ゼータ電位測定により、硫化銅鉱物表面における生成物の同定を行った。さらに、溶液分析による各イオンの溶存濃度結果から、NaHS による鉱物表面からの銅・鉄の浸出挙動、硫化物イオンの反応速度について考察した。これらの表面性状解析の結果から、銅の表面反応に関しては、酸化によって生成された銅の酸化物が NaHS 処理によって銅の硫化物へと変化することを明らかにした。さらに、鉄の表面反応に関しては、表面酸化後の鉄の酸化生成物が NaHS との反応により錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ となり溶解し、斑銅鉱は pH 10 で、黄銅鉱は pH 8 で鉄の酸化物として再沈殿することを、錯イオンの安定 pH 領域、両鉱物表面の酸化還元電位の観点から明らかにした。また、輝銅鉱は NaHS 処理後に銅の硫化物により表面が疎水化し、斑銅鉱・黄銅鉱は銅の硫化物と鉄の酸化物の溶解により疎水化することが明らかとなった。

第 3 章では、NaHS 濃度と pH 条件に対する輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱単一系での浮選初期の浮遊性を、第 2 章で構築した表面反応モデルと接触角測定による濡れ性の評価を基に検証した。ここから、それぞれの硫化銅鉱物で、NaHS による表面改質には最適な NaHS 濃度が存在し、NaHS の過剰添加によって改質に使われなかった HS^- が表面へ吸着し、表面を親水化、浮遊性を低下させることを明ら

かにした。本章より、表面酸化の影響を受けた複雑な組成を有する硫化銅鉱物であっても、それぞれの表面反応モデルを精緻に組み合わせることで、活性、抑制状態の浮遊性を予測できることが示唆された。

第4章では、第2章・第3章で構築されたそれぞれの硫化銅鉱物の表面反応モデルが、浮遊性を予測し得ることを受け、既往研究では議論されていない表面反応モデルを組み込んだ浮選速度論に基づく、硫化銅鉱物の浮選挙動を予測し得る浮選速度モデルを構築した。第2章の結果から、①銅の硫化物が存在する表面、②銅の硫化物を鉄の酸化物が被覆し、浮選過程において鉄の酸化物が徐々に溶解し銅の硫化物が現れる表面、の2成分を定義し、輝銅鉱は①成分、鉄を含有する斑銅鉱・黄銅鉱は①+②成分を考慮した。また第3章の結果から、 HS^- の表面吸着による抑制効果を考慮した浮遊抑制項を①成分に導入し、新規の浮選速度モデルを構築した。構築したモデルを、チリ産の実鉱石の浮選試験結果へフィッティングし、良好な相関が確認されたことから、モデルの妥当性が明らかとなった。

第5章では、第4章で構築した表面反応モデルを組み込んだ新規浮選速度モデルの硫化銅鉱物含有比の変動に対する適用性について検証した。表面状態の影響を受けるパラメータを、硫化銅鉱物含有比の異なる実鉱石試料に対してフィッティングさせたところ、良好なフィッティング結果が得られた。また、実鉱石中の各硫化銅鉱物の表面酸化状態を把握することで、未知試料に対する浮選挙動予測や改質剤の最適添加条件が可能であることを明らかにした。

第6章では、以上の内容を総括し、本研究の結論、成果、今後の展望について述べた。本研究における新規の浮選速度モデルの今後の展望として、自社鉱山の浮選操業や同一鉱床への適用可能性について述べた。

以上のように本論文は、酸化による影響を受けた複数の硫化銅鉱物を含有する複雑硫化銅鉱石の銅実収率の向上と浮選成績の安定化に関して、硫化銅鉱物含有比の変動に対するそれぞれの硫化銅鉱物の浮選挙動と最適な改質剤添加条件を予測することを目的に、硫化銅鉱物の表面性状解析による表面反応モデルの構築と表面反応モデルに基づく新規の浮選速度モデルの構築についてまとめた。 NaHS との表面反応により、輝銅鉱は銅成分、斑銅鉱・黄銅鉱は銅と鉄成分によって構成され、鉄成分の挙動はpH依存性があることを明らかにした。また、 NaHS 処理には最適 NaHS 濃度が存在し、 NaHS の過剰添加により抑制効果が現れることを確認した。これら表面反応モデルに基づいた表面成分分けと NaHS による浮遊抑制項を導入した浮選系内における表面性状の変化が考慮可能な新規の浮選速度モデルを構築し、その妥当性と実鉱石中の硫化銅鉱物含有比変動への適用可能性について明らかにした。本モデルの浮選操業への適用により、操業における銅実収率の向上と、浮選成績の安定化への対応が可能であることが示唆された。

早稲田大学 博士 (工学) 学位申請 研究業績書

氏名 松岡 秀和 印

(2021年4月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者 (申請者含む)
○論文	H. Matsuoka, K. Mitsunashi, M. Kawata, T. Kato, C. Tokoro, K. Haga, A. Shibayama. "Surface properties of copper-sulfide minerals with sodium-hydrosulfide activation". Minerals engineering, 2020, Vol. 156, p. 106530.
○論文	H. Matsuoka, K. Mitsunashi, M. Kawata, C. Tokoro. "Derivation of Flotation Kinetic Model for Activated and Depressed Copper Sulfide Minerals". Minerals (Basel), 2020, Vol. 10(11), p. 1027.
講演	H. Matsuoka, R. Kawarabuki, K. Mitsunashi, M. Kawata, C. Tokoro, K. Haga, A. Shibayama. "APPLYING ANALYSIS OF MINERAL SURFACES TO PREDICT FLOTATION BEHAVIOR". IMPC2018(September 15-21, Moscow, Russia), 2018.
講演	H. Matsuoka, K. Mitsunashi, M. Kawata, G. Granata, C. Tokoro. "Analysis of the flotation behavior of complex copper ore". EMC2019(June 23-26, Dusseldorf, Germany). 2019, Vol1_125.
講演	H. Matsuoka. "STUDY OF THE SURFACE INTERACTION BETWEEN COPPER SULFIDE MINERALS AND NaHS AS FLOTATION ACTIVATOR". ISSET(August 15-17, Vancouver, Canada), 2019.
講演	H. Matsuoka, K. Mitsunashi, M. Kawata, T. Kato, C. Tokoro. "STUDY OF THE SURFACE INTERACTION BETWEEN COPPER SULFIDE MINERALS AND NaHS AS FLOTATION ACTIVATOR". COM Hosting Copper(August 18-21, Vancouver, Canada), 2019.
講演	H. Matsuoka, K. Mitsunashi, M. Kawata, T. Kato, C. Tokoro. "Effect of NaHS activation on the floatability of copper sulfide minerals". IMPC2020(April 18-22, Cape Town, South Africa), 2021.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他 （講演）	相模 陸, 芳賀 一寿, 柴山 敦, <u>松岡 秀和</u> , 川崎 堯, 瓦吹 亮, 三觜 幸平. "高温高压浸出法を用いた難処理銅鉱石からの銅と鉄の回収". 資源・素材学会 秋季大会(9月10日-12日, 福岡), 2018.
（講演）	相模 陸, 芳賀 一寿, 柴山 敦, <u>松岡 秀和</u> , 川崎 堯, 瓦吹 亮, 三觜 幸平. "難処理銅鉱石からの銅と鉄の回収を目的とした高温高压浸出条件の検討". 資源・素材学会 春季大会(3月6日-8日, 千葉), 2019.
（講演）	相模 陸, 芳賀 一寿, 柴山 敦, <u>松岡 秀和</u> , 川崎 堯, 瓦吹 亮, 三觜 幸平, 河田 真伸. "選鉱学的手法を組み合わせた難処理銅鉱石からの銅と鉄の回収条件の検討". 資源・素材学会 秋季大会(9月24日-26日, 京都), 2019.