

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

2021年7月

早稲田大学大学院 創造理工学研究科
地球・環境資源理工学専攻
環境資源処理工学研究

松岡 秀和
Hidekazu MATSUOKA

目次

第 1 章 緒言	1
1.1. はじめに	1
1.2. 銅の需要と供給の予想	2
1.3. 銅の湿式精錬と乾式製錬	6
1.3.1. 銅の湿式精錬	6
1.3.2. 銅の乾式製錬	8
1.4. 硫化銅鉱物種と産出鉱床	9
1.4.1. 硫化銅鉱物種	9
1.4.2. 硫化銅鉱物の産出鉱床	10
1.5. 浮選による硫化銅鉱物の選別	12
1.5.1. 浮選の概要	12
1.5.2. 浮選速度論	17
1.5.3. 複雑・難処理銅鉱石への浮選適用例	19
1.6. 本研究の対象銅鉱石	22
1.7. 本研究の目的と構成	25
References	28
第 2 章 表面性状解析による硫化銅鉱物の表面反応モデル構築	40
2.1. はじめに	40
2.2. 実験方法	41
2.2.1. 鉱物標本試料の前処理	41
2.2.2. NaHS 処理	43
2.2.3. XPS 分析	43
2.2.4. 溶液分析	44
2.2.5. ゼータ電位測定	44
2.3. 実験結果	47
2.3.1. 鉱物標本試料のキャラクタリゼーション	47
2.3.2. XPS 分析結果	49
2.3.3. 溶液分析結果	56
2.3.4. ゼータ電位測定結果	65
2.4. 総括	67
References	68

第 3 章 表面反応モデルによる硫化銅鉱物の浮遊性予測可能性の検証	74
3.1. はじめに	74
3.2. 実験方法	75
3.2.1. 鉱物標本試料の前処理	75
3.2.2. NaHS 処理	75
3.2.3. 接触角測定	77
3.2.4. 単一系での浮選試験	79
3.3. 実験結果	80
3.3.1. 接触角測定結果	80
3.3.2. 単一系での浮選試験結果	82
3.3.3. NaHS 濃度増加による表面変化に関する考察	86
3.4. 総括	88
References	90
第 4 章 表面反応モデルと速度論を組み合わせた硫化銅鉱物の 浮選速度モデルの構築	92
4.1. はじめに	92
4.2. 実験方法	93
4.2.1. 実鉱石の試料調製	93
4.2.2. 浮選試験	95
4.3. 実験結果	97
4.3.1. 実鉱石のキャラクターゼーション	97
4.3.2. 浮選試験結果	99
4.3.3. 浮選速度モデルの構築	103
4.3.4. 新規浮選速度モデルの適用結果	105
4.4. 総括	120
References	122
第 5 章 新規の浮選速度モデルを用いた銅鉱物組成の変動に対する適用性の評価	124
5.1. はじめに	124
5.2. 実験方法	125
5.3. 実験結果	125
5.3.1. 実鉱石のキャラクターゼーション	125
5.3.2. 浮選試験結果	127
5.3.3. 新規浮選速度モデルの適用結果	131

5.4. 総括	144
References	146
第6章 結言	148
本研究に関する研究業績	152
その他の研究業績	153
謝辞	154

第1章 緒言

1.1. はじめに

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[1]。日本は、中国、アメリカ、ドイツに次ぐ世界有数の銅消費国である。一方で、国内で生産されている電気銅の主要原料である銅鉱石のすべてをチリ、ペルー、カナダ、インドネシアなどの他国からの輸入に依存している。加えて、2000年頃からの中国における銅消費量の急伸による銅需要の増加、資源国における資源ナショナリズムの進展や資源メジャーによる市場の寡占など、銅資源の安定的な確保はますます難しくなっている。こうした状況を受けて日本政府は、2012年に公表した資源確保戦略[2]の中で、鉄、鉛、亜鉛などとともに銅に関しても日本が確保すべき30鉱種に指定し、銅資源の安定的な確保に乗り出している。このような情勢に加えて、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、既存鉱山での採掘鉱体の深部化や不純物の混入による低品位化、含有鉱物の微粒化など採掘銅鉱石の複雑・難処理化が進んでおり[3, 4]、今後は複雑・難処理銅鉱石を経済的に開発できるかが重要になることは間違いない。また実操業におけるこれらの銅鉱石の処理は、経験則に基づき対処しているのが現状である。このような採掘銅鉱石の複雑化に対応するべく、製錬系の国際学会であるCopper 2016の東アジアで初の日本での開催、銅鉱石中の不純物低減プロセスや海底熱水鉱床における選鉱・製錬技術などの開発に数億円規模の資金を投じるなど[5-7]、近年日本における鉱物資源の安定的な供給確保や複雑・難処理鉱の処理技術の開発に向けた機運が高まっている。

以上の背景から、複雑・難処理銅鉱石の処理技術の開発に対する社会的重要性は高く、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。本研究では、複雑・難処理銅鉱石の浮選処理技術の開発に関して、対象とした硫化銅鉱物である輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の表面性状解析結果を基にした改質剤との表面反応モデルを構築し、浮遊性変化の予測を試みた。また、表面反応モデルと速度論を組み合わせた新規の浮選速度モデルを構築し、このモデルのプロセス制御への適用を試みた。以下に世界での銅資源を取り巻く現状、銅鉱床や銅鉱物種、本研究で対象とした複雑・難処理銅鉱石の性状と課題について述べ、本研究の目的を明らかにする。

1.2. 銅の需要と供給の予想

銅資源を取り巻く世界情勢に関して、銅資源の供給については資源ナショナリズムの進展に伴う資源保有国での輸出禁止措置や税金・ロイヤリティの増加により、銅資源の確保が困難となってきている。一方で、近年では中国を中心とした新興諸国の急激な経済発展や、世界的な環境規制の影響から自動車業界での電気自動車(EV)市場の拡大などに伴い世界の銅需要が増加している。中国における銅消費量は、2008年では世界の銅消費量1800万tの内約30%の500万tであったが、2018年には世界の銅消費量2400万tの内約50%の1200万tに急伸している(Fig. 1.1 [8-18])。一方で世界の銅鉱石生産量は、2008年から2016年にかけて1600万tから2100万tまで増加したが、2016年以降は横ばいで推移しており(Fig. 1.2 [8-18])、現状の需要増加に追いついていない様子が見られる。また Elshkaki ら[19, 20]は、4つのシナリオに基づいた今後の銅の需要と供給の予測を報告している(Fig. 1.3)。2010年から40年間にわたり、いずれのシナリオにおいても銅の需要は大幅に増加しているにも関わらず、供給が全く追いついていない。また、「Secondary Supply」で示されるリサイクルによる二次供給もある程度の供給不足の改善にとどまり、供給源としてメインとなるのは「Primary Supply」で示される銅鉱山からの鉱石由来の一次供給である。しかし、一次供給も2030年をピークに減少していくことが予測されている。したがって、現状浮選による処理が困難である複雑・難処理銅鉱石の浮選処理技術を開発することで、一次供給量の増加、鉱山寿命の延命などに貢献することができると考えられる。

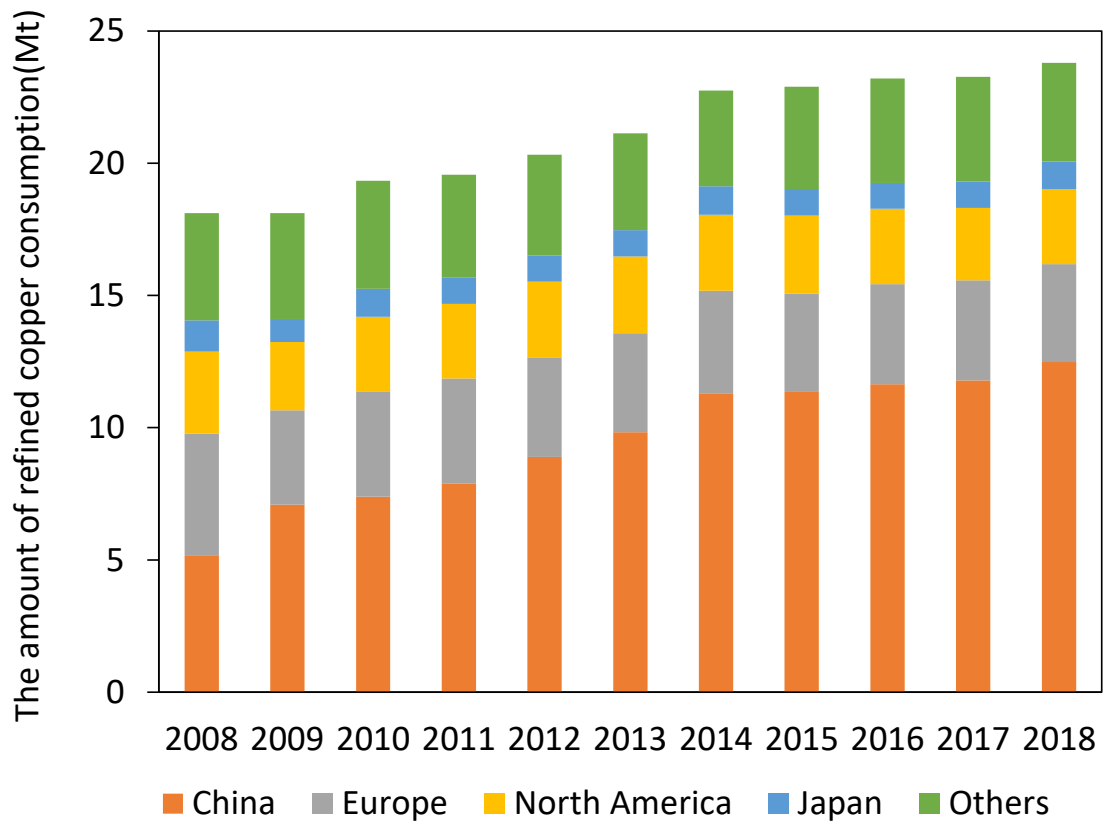


Fig. 1.1 The amount of refined copper consumption in the world.

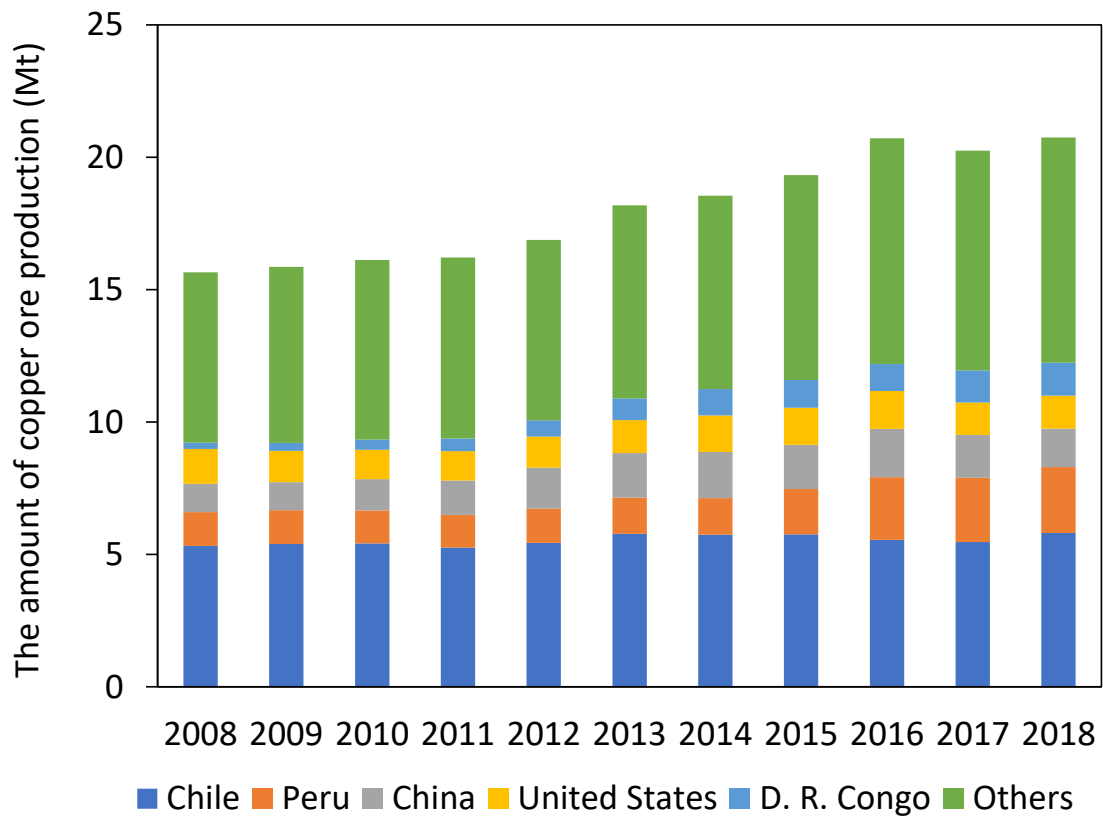


Fig. 1.2 The amount of refined copper ore production in the world.

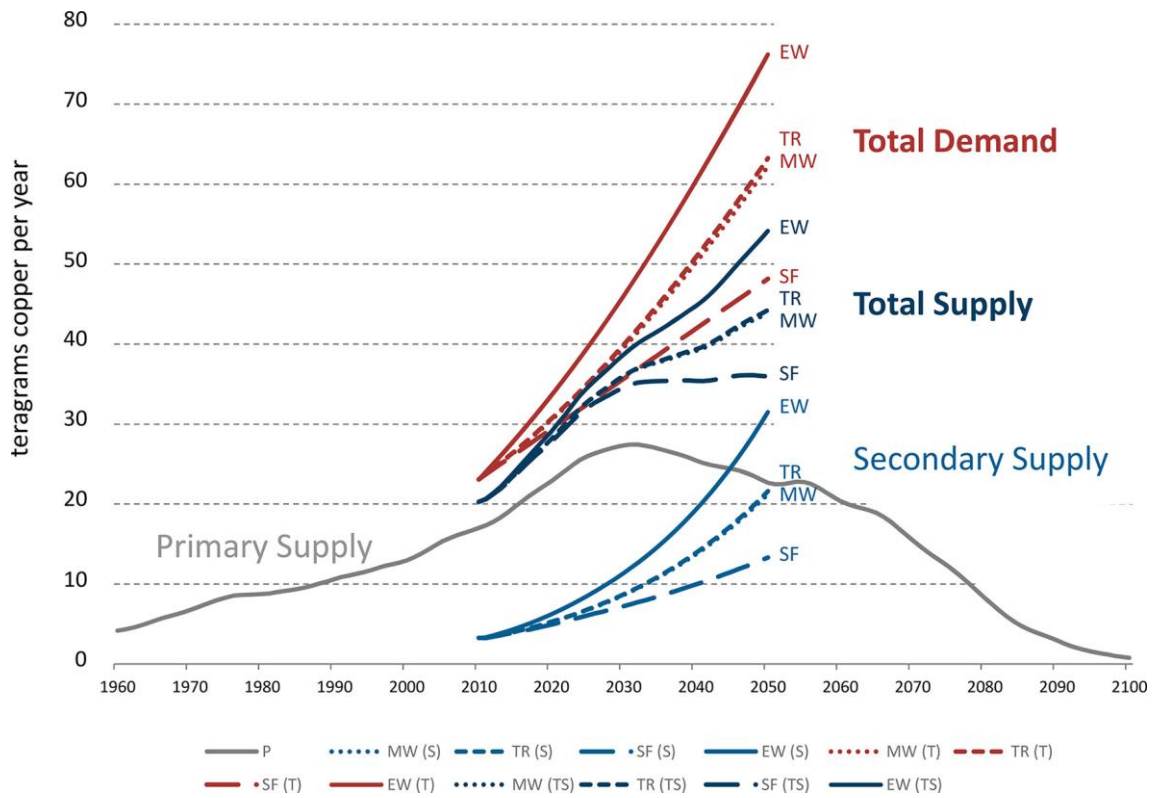


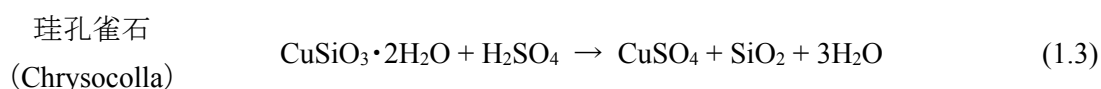
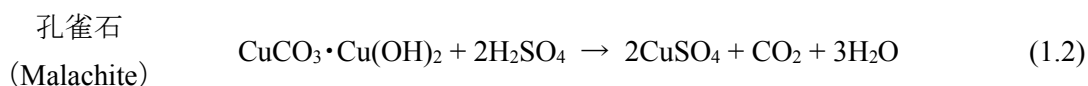
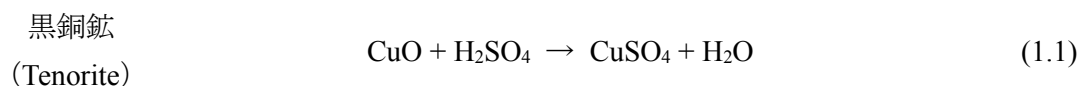
Fig. 1.3 Year-by-year total copper demand from the four alternative development scenarios (T), compared with the primary copper production supply predictions of Northey et al., [20] (P) plus the anticipated secondary copper supply derived from the scenarios (S). The total copper supplies (TS, dark blue lines) are the sums of the Northey et al., [20] primary production values (P) and the secondary production values calculated in this work (S) [19].

1.3. 銅の湿式精錬と乾式製錬

銅鉱山で生産された銅鉱石は、選鉱・精製工程を経て銅の純度を高められた後、銅製品の原料である純度 99.99%の電気銅として生産されている。本項では、電気銅を生産するための銅の精錬・製錬方法である湿式精錬と乾式製錬に関して述べ、世界の銅地金生産の内それぞれが占める割合が湿式精錬 20%、乾式製錬 80%であるため、乾式製錬の主たる原料鉱物である硫化銅鉱物の効率的な生産が重要であることを示した。

1.3.1. 銅の湿式精錬

世界の銅地金のうち、約 20%が湿式精錬 (Leaching-Solvent Extraction Electrowinning) により生産されている[21]。湿式製錬が採用される銅鉱石は、酸化鉱、炭酸塩・珪酸塩鉱、一部の二次硫化鉱である。まず、採掘されたこれらの銅鉱石でヒープを形成した後に上部から希硫酸を散布することで銅イオンの浸出 (Leaching) を行う。浸出後、高濃度の銅を含む浸出貴液 (PLS : Pregnant Leach Solution) をケロシンと銅抽出剤 (ヒドロキシオキシム試薬等) を含む有機溶媒とを混合・攪拌させることで、浸出貴液中の銅を有機相へと抽出 (Solvent Extraction) する。抽出後の高濃度の銅を含む有機相は硫酸溶媒の電解液へ逆抽出された後、電解採取工程にて電解 (Electrowinning) され、陰極側に銅として析出したものを製品として出荷している[22]。以下に、代表的な鉱物の浸出反応式と銅の湿式精錬フロー図を示す[23, 24]。



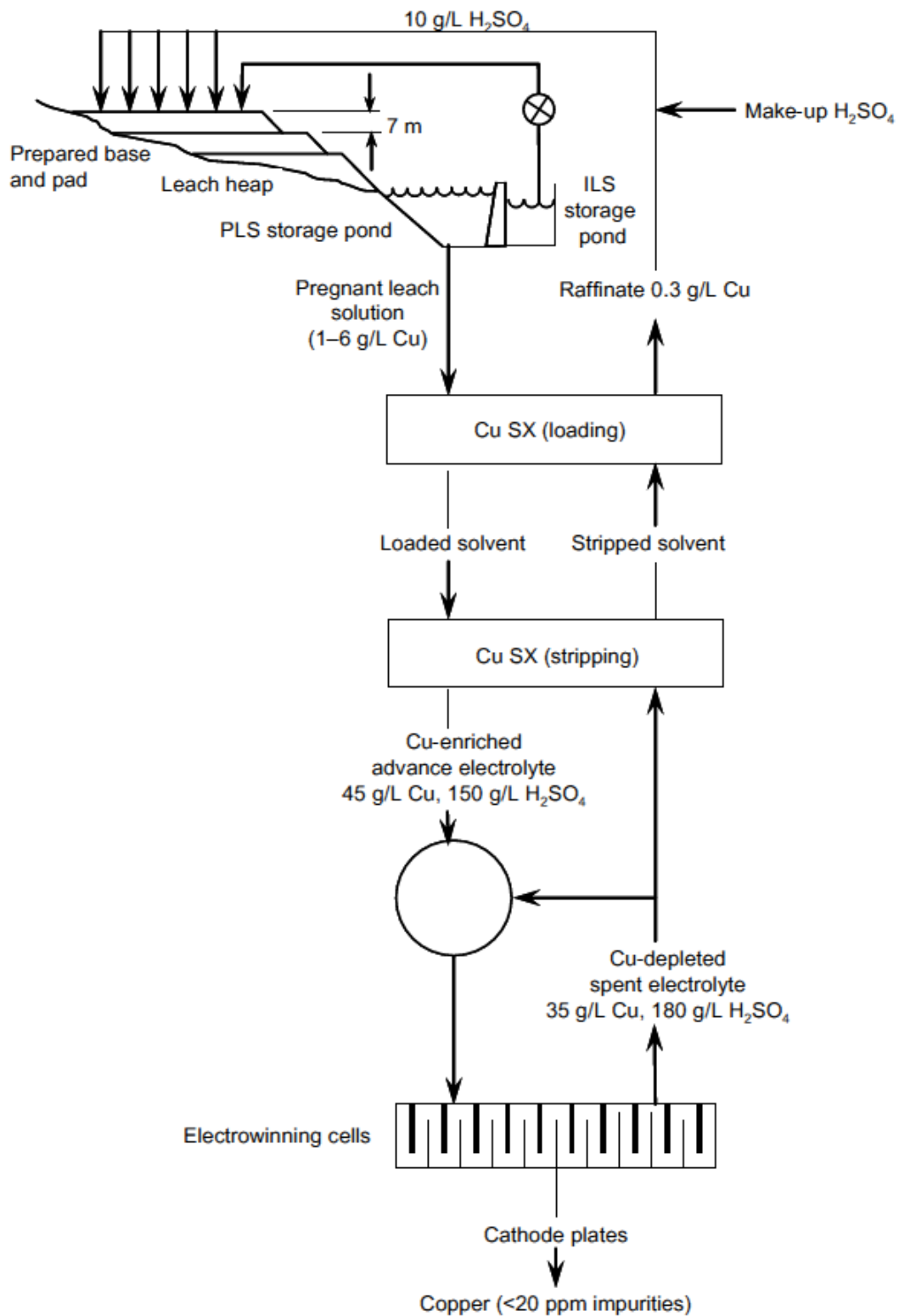


Fig. 1.4 Leaching-Solvent extraction electrowinning of copper flowsheet [23].

上述の通り、湿式精錬による銅地金生産量は全体の 20%程度と少ない。これは、対象となる銅鉱石が酸化鉱や炭酸塩鉱などに限られてしまうことや浸出条件(浸出の所要時間や天候など)によるところが大きい。現状は、後述の乾式製錬による銅地金生産が世界の大半を占めている。

1.3.2. 銅の乾式製錬

世界の銅地金のうち、約 80%が乾式製錬により生産されている。乾式製錬は、主に黄銅鉱などの硫化鉱を銅原料として用いており、自熔炉法が広く知られている。原料である硫化銅鉱と珪酸鉱、炭材とを混合し、高酸素空気とともに自熔炉シャフトに噴霧して着火させると、原料中に含まれる硫黄分の酸化反応熱により発熱し、熔解する。熔解した銅分は、マットと呼ばれる Cu_2S となり、残りの鉄分はスラグと呼ばれる $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ となる。マットとスラグは比重差によって分離された後、マットはさらに転炉、精製炉を経て高銅品位の粗銅となり、銅アノードとして鑄造される。最後に、電解工程において銅アノードを硫酸銅溶液中に挿入し電解精製することで、銅純度 99.99%の電気銅が得られる[22, 23]。以下に、銅の熔錬・電解工程のフロー図を示す[23]。

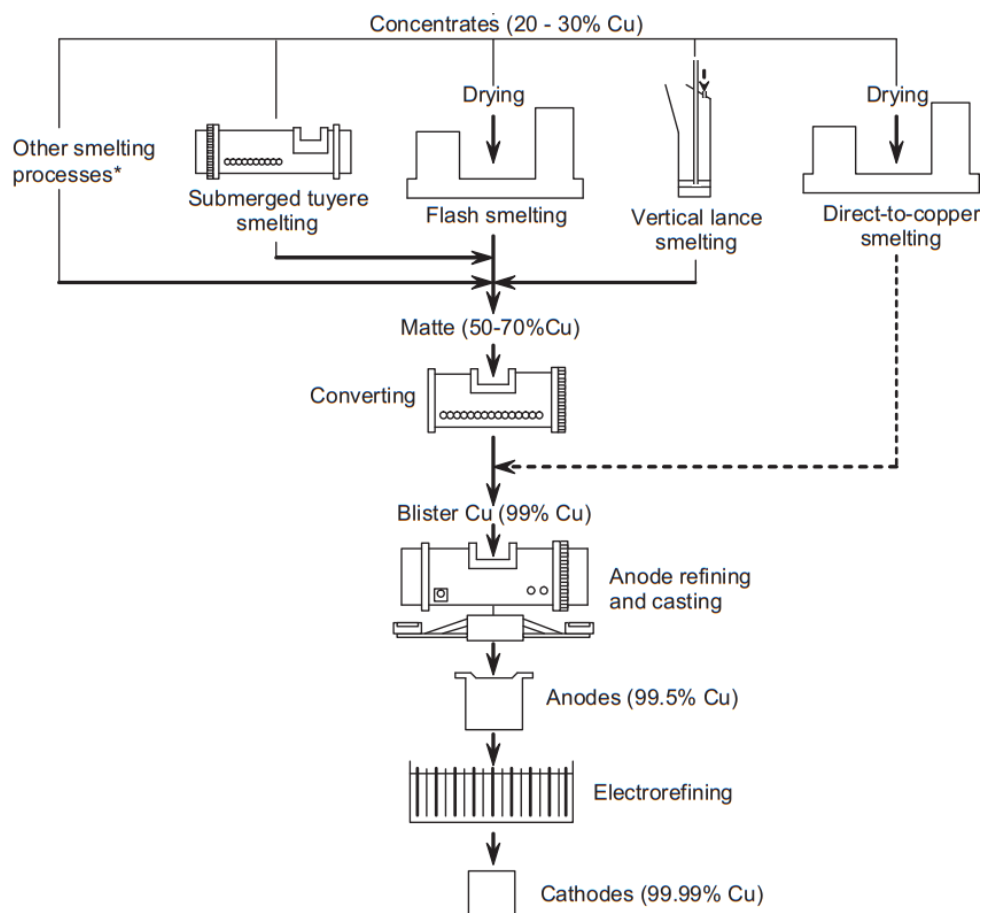


Fig. 1.5 Several processes of copper smelting and an extracting copper process [23].

上記の通り、乾式製錬は銅地金生産の大部分を占めており、今後の銅需要拡大に向けても重要な役割を果たすと考えられる。次項では、乾式製錬の銅原料となる硫化銅鉱石に関して、それらの産出鉱床、鉱物種について示す。

1.4. 硫化銅鉱物種と産出鉱床

世界の銅地金生産の大部分を占める乾式製錬の原料鉱物である硫化銅鉱物は、様々な鉱物種が存在しており、産出鉱床も多岐にわたる。本項では、代表的な硫化銅鉱物種や産出される鉱床に関して述べる。

1.4.1. 硫化銅鉱物種

Table 1.1 に、主要な硫化銅鉱物種を記す。硫化銅鉱物の中で最も普遍的に存在する鉱物は黄銅鉱 (Chalcopyrite : CuFeS_2) であり、様々な鉱床中に広く分布している[25]。斑銅鉱 (Bornite : Cu_5FeS_4)、輝銅鉱 (Chalcocite : Cu_2S) も低温型から高温型まで様々な鉱床タイプで産出が確認されている。

Table 1.1 Major copper sulfide minerals.

Copper sulfide minerals	Chemical formula	Copper content (wt%)
黄銅鉱 (Chalcopyrite)	CuFeS_2	34.5
斑銅鉱 (Bornite)	Cu_5FeS_4	63.3
輝銅鉱 (Chalcocite)	Cu_2S	80.0
方輝銅鉱 (Digenite)	Cu_9S_5	78.1
銅藍 (Covellite)	CuS	66.4

1.4.2. 硫化銅鉱物の産出鉱床

銅鉱物を含む鉱床は、2017年までに1978ヶ所で確認されており、銅生産量は27億tに及ぶ[26-28]。以下に硫化銅鉱物が産出される代表的な6つの鉱床タイプを示し(Table 1.2)、それぞれのタイプの成因や含有鉱物種を述べる。

Table 1.2 Copper content in known deposits by broad deposit type [29].

Deposit type	Copper Content ($\times 10^9$ t)	Content ratio of copper (%)
Porphyry	1.86	69.0
Sediment-hosted copper	0.319	11.8
Magmatic sulfide	0.138	5.1
Volcanogenic massive sulfide	0.131	4.9
Iron oxide Copper-Gold (IOCG)	0.126	4.7
Skarn	0.0602	2.2
Other	0.0606	2.3

(1) Porphyry 型鉱床

Porphyry 型鉱床は、石英安山岩質、花崗閃緑岩質のマグマによって加熱された熱水が鉱染状・細脈状に貫入して形成された銅鉱床である。Porphyry 型鉱床は、初生鉱化作用によって生成された初生硫化銅鉱物と、天水と初生硫化銅鉱物との反応や溶存銅の固定化などにより生成された二次銅鉱物とに大別される[30]。初生硫化銅鉱物の主要銅鉱物としては、黄銅鉱、斑銅鉱、方輝銅鉱 (Digenite : Cu_9S_5)、硫砒銅鉱 (Enargite : Cu_3AsS_4)、安四面銅鉱 (Tetrahedrite : $(\text{Cu,Fe,Zn})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$)、砒四面銅鉱 (Tennantite : $(\text{Cu,Fe,Zn})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$) が挙げられる[30]。二次銅鉱物としては、天水との酸化反応により生成された硫酸水と、硫化銅鉱物とが反応することで生成されたアントレル鉱 (Antlerite : $\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$)、ブロシャン銅鉱 (Brochantite : $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$)、他の銅鉱物としては、珪孔雀石、黒銅鉱、藍銅鉱 (Azurite : $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$) などが挙げられる[30]。

(2) Sediment-hosted copper 型鉱床

Sediment-hosted copper 型鉱床は、火山岩類や堆積岩を母岩とし、断層、貫入岩境界、熱水角礫帯や多孔質な火山砕屑岩層などの高浸透性岩相の構造に規制されて発達する[33, 34]。また、鉱床規模は一部の大規模鉱床を除き、多くが資源量10～数10Mt前後の中小規模鉱床である[33]。Sediment-hosted copper 型鉱床は、鉱化作用の中心部である高品位部に輝銅鉱や斑銅鉱が認められ、鉱床の周縁部に近づくにつれて黄銅鉱や黄鉄鉱 (Pyrite : FeS_2) が分布するという特徴を持つ[33-36]。主な脈石銅鉱物としては、曹長石 (Albite : $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)、石英 (Quartz : SiO_2)、緑泥石 (Chlorite : $(\text{Mg,Fe,Al})_6(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) や方解石 (Calcite : CaCO_3) などがある。

(3) Magmatic sulfide 型鉱床

Magmatic sulfide 型鉱床は、大規模にマグマが貫入し、冷却し斑れい岩や橄欖岩、玄武岩等が形成される際に、銅やクロム、ニッケル、白金などが濃集することで形成される[37]。代表的な産出鉱物としては、黄銅鉱、斑銅鉱、輝銅鉱などの硫化銅鉱物や、クロム鉄鉱 (Chromite : $(\text{Fe},\text{Mg})\text{Cr}_2\text{O}_4$)、磁硫鉄鉱 (Pyrrhotite : Fe_{1-n}S) などが挙げられる[38, 39]。

(4) Volcanogenic massive sulfide 型鉱床

Volcanogenic massive sulfide 型鉱床は、火山岩中もしくは火山岩に近接して存在する層状、レンズ状の硫化鉱石を主体とする鉱床である[34]。日本の代表的な鉱床である別子型銅鉱床や黒鉱鉱床も Volcanogenic massive sulfide 型鉱床に含まれる[34]。鉄やマグネシウムの多い苦鉄質火山岩や珪長質火山岩に伴い産出される[34]。含有鉱物は、黄銅鉱や斑銅鉱、黄鉄鉱、硫化亜鉛鉱物である閃亜鉛鉱 (Sphalerite : ZnS)、硫化鉛鉱物である方鉛鉱 (Galena : PbS) などが代表的である。

(5) IOCG 型鉱床

IOCG 型鉱床は、熱水性の磁鉄鉱 (Magnetite : Fe_3O_4) や赤鉄鉱 (Hematite : Fe_2O_3) を主体とし、断層や剪断帯に規制されて貫入した閃緑岩中に発達する脈型、網状、マント型の鉱体を持つ[34, 40]。母岩によっては、磁鉄鉱—燐灰石、赤鉄鉱—緑泥石、方解石と黄銅鉱や斑銅鉱、銀鉱石などが共生する脈を形成する[34]。また、コバルトやウラン、銀、モリブデン、亜鉛、レアアースなどの金属元素を微量に含む場合もある[34]。

(6) Skarn 型鉱床

Skarn 型鉱床は、貫入した花崗岩マグマによって加熱された熱水が、炭酸塩岩や苦灰岩と接触することでカルシウム、アルミニウム、マグネシウム、鉄などの物質移動を伴う交代作用が起こり生成される[34, 41]。Skarn 型鉱床の鉱体は、炭酸塩岩の脱炭酸作用による空隙や割れ目などに、銅、鉄、亜鉛、錫、モリブデン、タングステンなどが濃集して形成される[42, 43]。代表的な産出鉱物は、黄銅鉱、斑銅鉱、輝銅鉱、キューバ鉱 (Cubanite : CuFe_2S_3) などの硫化銅鉱物をはじめ、方鉛鉱、閃亜鉛鉱、錫石 (Cassiterite : SnO_2)、灰重石 (Scheelite : CaWO_4)、輝水鉛鉱 (Molybdenite : MoS_2) など、鉱体によって様々である。脈石としては、方解石や苦灰石 (Dolomite : $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) が挙げられる。

上述の通り、多種多様な硫化銅鉱物が様々な鉱床から採掘されている。これらの銅鉱石は、採掘後の粗鉱の状態では銅品位として 0.3-2.0%である場合が多く、粗鉱の状態では製錬工程へ供することはできない。そこで、選鉱工程を経て硫化銅鉱物とその他の脈石鉱物とに分離した後、硫化銅鉱物の精鉱 (銅品位: 20~35%) として製錬工程へと供している。次項では、硫化銅鉱物の代表的な選鉱手法である浮選について記す。

1.5. 浮選による硫化銅鉱物の選別

鉱石からの有価鉱物の物理的な選別手法としては、比重選、磁選、静電選などが挙げられる。比重選は、鉱物間の比重差を利用して選別する手法で、主に鉄、タングステン、錫や金鉱石などの選鉱に用いられる[44]。磁選は、鉱物間の磁性の有無を利用して選別する手法で、対象鉱物としてはチタン鉄鉱 (Ilmenite : FeTiO_3)、金紅石 (Rutile : TiO_2)、灰重石、磁性を持つ希土類鉱物などが挙げられる。静電選は、鉱物間の電気伝導度の違いを利用して選別する手法で、チタン鉄鉱、金紅石、ジルコン (Zircon : ZnSiO_4)、柘榴石 (Garnet)、モナズ石 (Monazite : CePO_4) などを含む漂砂鉱床の選鉱において、比重選や磁力選と併用される。一方で、これらの選鉱手法は銅鉱石からの硫化銅鉱物の分離に応用される例はほとんどなく、最も代表的であり広く用いられる選鉱手法は浮選である。以下では、浮選の概要と複雑・難処理銅鉱物への適用例について述べる。

1.5.1. 浮選の概要

先に述べたように、目的鉱物の選択的な分離には鉱物の物理化学的な性状が利用される。それらの性状の中でも、表面の濡れ性に着目して硫化銅鉱物と脈石鉱物とを分離する手法が浮選 (Flotation) である。表面の濡れ性は、水に濡れやすい親水性と水に濡れにくい疎水性に分けられる。銅鉱石を例に挙げると、鉱石中の代表的な脈石鉱物である珪酸・炭酸塩系の鉱物表面は親水性であるのに対して、多くの硫化銅鉱物表面は疎水性である。浮選では、粉砕した鉱石と水との懸濁液 (以下、パルプ) を浮選セル内で攪拌しながらセル下部より空気を吹き込むことで、疎水性の硫化銅鉱物は気泡に付着してセル上部へと浮上、逆に親水性の脈石鉱物は気泡に付着せずセル下部へと濃集することで両者を分離している[22]。

目的鉱物の浮選効率性は、鉱物粒子の移動プロセス (巨視的な乱流や液相や気相の対流などの流体力学に基づく移動、固相の沈降) と“true flotation” (気泡による鉱物粒子の吸着) の二つの要素に影響を受ける[45]。後者に関しては、確率論的に構築された浮選確率論に基づき議論される[46]。浮選確率 P は、鉱物粒子が気泡に衝突する確率 P_c 、鉱物粒子が気泡に付着する確率 P_{at} 、鉱物粒子が気泡から脱着する確率 P_{det} を用いて下式のように表される。

$$P = P_c \cdot P_{at} \cdot (1 - P_{det}) \quad (1.4)$$

$$P_c = N_{cr}/N_{ci} \quad (1.5)$$

$$P_{at} = N_{ar}/N_{cr} \quad (1.6)$$

$$P_{det} = N_{dr}/N_{ar} = 1 - N_{col}/N_{ar} \quad (1.7)$$

ここで、 $N_{cr}(1/s)$ は単位時間あたりの気泡に衝突した粒子数、 $N_{ci}(1/s)$ は単位時間あたりの存在粒子数、 $N_{ar}(1/s)$ は単位時間あたりの気泡に付着した粒子数、 $N_{at}(1/s)$ は単位時間あたりの気泡から脱着した粒子数、 $N_{col}(1/s)$ は単位時間あたりの気泡によって回収された粒子である。衝突確率 P_c は、攪拌効率を上げたり、セル内へ導入する気泡数を増加させたり (気泡径を小さく

する)することによって上げることが可能である。一方で、先述の表面の疎水度は付着確率 P_{at} や脱着確率 P_{det} に寄与し、疎水度を高めることで付着確率 P_{at} は上がり、脱着確率 P_{det} は下がるため、浮選確率を増加させることができる。したがって、浮選では鉱物表面の濡れ性を制御するために、浮選試薬と呼ばれる補助試薬を添加する。以下に、浮選で用いられる補助試薬に関して記す。

(1) 捕収剤

浮選によって目的鉱物を回収するためには、目的鉱物表面を疎水化する必要がある。捕収剤は界面活性剤の一種で、目的鉱物に吸着することで表面を疎水化させる働きを持つ。広く一般的に使用されている硫化鉱物の捕収剤は、チオール系捕収剤であり、その中でもザンセート(Xanthate)、ジチオリン酸(Dithiophosphate)、カルバメート(Carbamate)系捕収剤が広く用いられている[44, 47]。ザンセートは、塩基性溶液への優れた溶解性、安定性を持っており、また比較的lowコストで製造、輸送、保管できるメリットを有している。一方で、その非常に強い捕収性からほとんどの硫化鉱物に吸着することが可能であるが、硫化鉱物間の選択性には乏しい傾向がある[44]。捕収剤の硫化鉱物間の選択性は官能基によって決定され、一般的な選択性はジチオリン酸、ザンセート、カルバメート、の順に低くなる[48]。

(2) 起泡剤

起泡剤は、導入する気泡と水の界面特性を制御する目的で添加される界面活性剤の一種である。起泡剤の主な役割として以下の二つが挙げられる[49]。

①気泡径の低下と合一の阻害

②気泡形成の補助

起泡剤を添加することで気泡径が低下し、気泡の数と総表面積が増加する。これにより、鉱物粒子と気泡との衝突確率 P_c の増加につながる。また気泡径の低下は、気泡の上昇速度の低下につながり、その結果パルプ中での気泡の滞留時間が増加することで、衝突確率が増加する。気泡形成の補助は、浮選セル上部で泡沫(フロス)層を形成・保持する役割のことを示し、フロス層において捕収された鉱物粒子が濃集することで回収が可能となる[44]。今日では、アルコール系起泡剤の4-メチル-2-ペンタノール(Methyl isobutyl carbinol: MIBC)や、ポリグリコール系起泡剤のポリプロピレングリコール(Polypropylene Glycol: PPG)などが広く使用されている[49, 50]。また一般的には、比較的細かい鉱物粒子には MIBC、粗い鉱物粒子には PPG が適しているとされる[51]。

(3) 活性剤

活性剤は、目的鉱物表面を疎水化させることで捕収剤が吸着しやすい表面へと改質する働きを持つ。一般的には、溶液中でイオン化する可溶性無機塩が用いられる[44]。以下にその代表例を示す。

① 硫酸銅(CuSO₄)

硫酸銅は、閃亜鉛鉱の活性剤として広く知られている。未活性の閃亜鉛鉱は、捕収力が比較的大きいとされるザンセート系捕収剤でも回収することが難しい。閃亜鉛鉱が存在するパルプに硫酸銅を添加すると、下式に示すような反応により、閃亜鉛鉱表面格子中の亜鉛が銅に置き換わる。ザンセート系捕収剤は、鉱物表面上の銅に吸着するため、硫酸銅の活性化により閃亜鉛鉱の回収率は向上する。



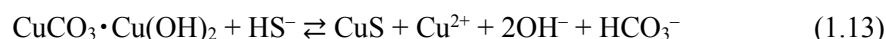
② 硝酸鉛(Pb(NO₃)₂)

輝安鉱(Stibnite : Sb₂S₃)は、採掘されるアンチモン鉱石として最も一般的であり、工業的な重要度も高い[52]。輝安鉱は、pH 5 以下の酸性のパルプではザンセートを捕収剤として用いることで効率的に浮上させることができる[53]。一方で、塩基性の脈石を含む場合など、パルプの pH が 5 以上となる条件下では、多量の pH 調整剤が必要となり経済的な分離が困難となる。そこで、輝安鉱の活性剤として硝酸鉛を添加することで、pH 6.5 程度の自然 pH 域での輝安鉱の回収が可能となる[54, 55]。以下にその反応式を示す[56-60]。



③ 硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム(Na₂S、NaHS)

白鉛鉱(Cerussite : PbCO₃)、菱亜鉛鉱(Smithsonite : ZnCO₃)、藍銅鉱、孔雀石などの酸化鉱物は、表面から溶解した金属イオンにより捕収剤の吸着阻害が起こるため、浮選による回収が困難である。これらの酸化鉱物は、硫化ナトリウムや硫化水素ナトリウムを添加することで、表面が硫化され活性化する[61-63]。以下に、加水分解によって解離した HS⁻イオンによる藍銅鉱の硫化反応を示す[44, 64, 65]。



(4) 抑制剤

抑制剤は、特定の鉱物表面を親水化し浮遊性を低下させることで、目的鉱物との選択性を増加させる働きを持つ。抑制のメカニズムは、以下に示す項目単一の作用と、それらが複合的に作用する場合など様々である[44]。

- ・親水性物質の吸着
- ・捕収剤吸着サイトのブロック
- ・活性化種の除去、脱着
- ・吸着した捕収剤の脱着

以下に活性剤種と同様、代表的な無機塩について記す。

①シアン化ナトリウム(NaCN)

シアン化ナトリウムは、主に銅—鉛—亜鉛、銅—亜鉛鉱石に対して、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱、硫化銅鉱物の抑制剤として用いられる。シアン化物は、(3) 活性剤の①で述べたような銅イオンによる閃亜鉛鉱の活性化を阻害することが可能である。下式で示す反応により解離したシアン化物イオンと液中の銅イオンとが安定な錯体を形成し、銅イオンによる閃亜鉛鉱の活性化を阻害する[66, 67]。



黄鉄鉱に関しては、シアン化物を添加することで、黄鉄鉱表面の捕収剤吸着サイトに親水性のフェロシアン化第二鉄錯体を形成し、捕収剤の吸着を阻害すると考えられる[68]。また、シアン化物は添加量を制御することで硫化銅鉱物(黄銅鉱)を閃亜鉛鉱や黄鉄鉱から選択的に分離することが可能である。これは、鉱物表面と結合したザンセートのシアン化物への溶解度の違いを利用した分離法である。銅鉱物と比較して、亜鉛や鉄鉱物表面に結合したザンセートはシアン化物への溶解度が非常に高い。したがって、添加するシアン化物量を緻密に制御することで、亜鉛、鉄鉱物と結合したザンセートのみ脱離させ、銅鉱物との分離を行う。一方で、過剰にシアン化物を添加すると、黄銅鉱表面と結合したザンセートも脱離できることが知られており、過剰量のシアン化物によって黄銅鉱の抑制も可能となる。

②二酸化硫黄(SO₂)

二酸化硫黄は、銅—鉛、銅—亜鉛鉱石における方鉛鉱と閃亜鉛鉱の抑制剤として使用されている。二酸化硫黄は、パルプの電位を低下させることで捕収剤の吸着を阻害する、また親水性のスルホキシ化合物を生成するなどの働きがある[44]。また、酸素と混合してパルプに吹き込むことでパルプの酸化度を上昇させ、鉱物表面に結合した捕収剤を剥がす効果を持つ。

③硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウム

一般的に、硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウムは、銅—モリブデン鉱石に対する硫化銅鉱物の抑制剤として使用されている。銅—モリブデン鉱石の浮選は、第一工程で銅鉱物である黄銅鉱とモリブデン鉱物である輝水鉛鉱を共に回収し、銅—モリブデン精鉱を得る。次に第二工程で、銅—モリブデン精鉱に対して厳密な pH 制御の下、大量の硫化ナトリウム、硫化水素ナトリウムを添加することで、黄銅鉱表面と結合したザンセートを剥がし抑制する[69, 70]。また、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)と組み合わせることで、銅—亜鉛鉱石からの閃亜鉛鉱の分離が可能である。一方で、両者の分離に関しては鉱床タイプや pH 域によって挙動が異なることも知られている[71]。

上記のように、浮選において最も重要な指標である鉱物表面の濡れ性に着目、制御することで硫化銅鉱物と脈石鉱物とを分離し、銅分を濃集させた銅精鉱を生産している。一般的に、浮選による各元素、鉱物の浮選挙動や実収率は速度論による浮選速度式を用いて評価される。浮選速度式を用いることで、鉱物回収率のポテンシャルや速度の違いによる分離効率などを定量的に評価することが可能となる。以下に、速度論に基づく浮選速度式について示す。

1.5.2. 浮選速度論

浮選では反応速度論に基づき、反応物を気泡と粒子、生成物を気泡と粒子の凝集体と考え、系内の粒子が速度過程に従うと見なすことでプロセス設計を行う。浮選速度は、粒子と気泡の濃度、衝突確率、付着確率、脱着確率に依存する。浮選プロセスでは、反応が 1 次であること、系内の気泡濃度が不変であること、粒子が衝突可能な表面を持つ気泡が十分に存在していること、という仮定の下、浮選速度式に基づく浮選速度モデルの開発を行う。上記の仮定において、浮選系内の粒子重量の減少速度 $-dW/dt$ (g/min) は、浮選系内の粒子重量 W (g) に比例する。これは以下のように表される[44]。

$$-dW/dt = kW \quad (1.17)$$

ここで、 k は浮選速度定数(1/min)を示し、測定されていない様々な変数(粒度や単体分離度、粒子形状や表面状態)を加味し、浮遊性の尺度を表す。上式を、浮選系内の粒子の重量が W_0 から W に減少するときの時間 0 から t (min) まで積分することで解が求められる[44]。

$$\int_{W_0}^W \frac{dW}{W} = k \int_0^t dt \quad (1.18)$$

$$\ln \frac{W}{W_0} = kt \quad (1.19)$$

$$W = W_0 \exp(-kt) \quad (1.20)$$

ここで実収率 R は、 $R = (W_0 - W)/W_0$ で与えられるため、下式のように表される[44]。

$$R = 1 - \exp(-kt) \quad (1.21)$$

(1.21)式は、最も広く使用されている一次浮選速度式であり、多くのバッチ試験、連続試験の結果から、(1.21)式やそれを応用した浮選速度式の妥当性が報告されている。以下に(1.21)式を応用した浮選速度モデルを示す(Table 1.3)。

Table 1.3 Various flotation models based on kinetics (adapted from [72, 73]).

Name of the Model	Formula
Classical first-order model [44]	$R = 1 - \exp(-k_1 t)$
First-order model with rectangular distribution of floatability [74, 75]	$R = 1 - \frac{1}{k_2 t} [1 - \exp(-k_2 t)]$
First-order second-stage kinetic model [73]	$R = \left(\frac{k_3}{k_3 - k_3^*} \right) \{1 - \exp(-k_3^* t)\} - \left(\frac{k_3^*}{k_3 - k_3^*} \right) \{1 - \exp(-k_3 t)\}$
Floatability component model [76, 77]	$R = \varphi_f [1 - \exp(-k_f t)] + (1 - \varphi_f) [1 - \exp(-k_s t)]$

R = fraction of recovery; $k_1, 2, 3$ = rate constant; k_f = fast floating rate constant; k_s = slow floating rate constant; φ_f = fast floating mass fraction.

上述の浮選速度式を様々な条件での浮選試験結果に対して、浮選試験中に給気量などの物理的性状や化学状態が変化しない仮定のもとフィッティングし、 k に関する分布を求めるなどして浮選試薬の最適条件を求めている。銅鉱山現場における浮選操業から得られる浮選挙動データに関しても、浮選速度式を用いた浮選速度定数に関する議論は見受けられる。しかしこれらの議論は、粗鉱中の鉱物組成が同一である、浮選中の鉱物表面の変化は加味されていない、などの課題を有する。これらの条件選定方法では、採掘される鉱石の低品位化や含有銅鉱物の微粒化、複数の銅鉱物種もしくはヒ素・水銀・鉛・亜鉛などの不純分鉱物が複合的に含有される鉱石組成の複雑化に対応できず、浮選成績が悪化していくことは明白である。具体的には、2000年ごろより世界の銅鉱床における銅品位が低下傾向にあること、組成の複雑化に関しては、2000年頃より銅精鉱中の銅品位の低下とともに硫黄や鉄の品位が上昇傾向にあることが報告されている[21]。したがって現状の浮選操業においては、浮選により濃集された最終精鉱の実収率や品位などの結果を確認した後に、浮選条件の変更を行う、また熟練技術者による経験則頼りの条件選定が未だ主流となっている。また、建設資材や人件費、銅鉱石の採掘・処理コストなどが年々増加している影響で[21]、随伴する金や銀などの貴金属、モリブデンなどの有価金属実収率の向上、銅実収率の更なる改善を目指した浮選技術の開発も進められているが、銅鉱物の浮選挙動予測への糸口とはなっていないのが現状である。以下に、これら複雑・難処理銅鉱石への浮選適用事例について記す。

1.5.3. 複雑・難処理銅鉱石への浮選適用例

採掘銅鉱石の複雑・難処理化に伴う、硫化銅鉱物と不純分鉱物との分離、低浮遊性硫化銅鉱物の実収率の向上、随伴する有価金属の実収率の向上には、補助試薬である活性剤や抑制剤の利用が主流となっている。本項では、近年社会的要請が高まっている複雑・難処理銅鉱石への浮選適用に関して、特に浮選において重要な指標である表面性状の改質に着目した研究例や実操業への応用についてまとめる。

(1) 脈石としての粘土鉱物の含有

銅鉱石中にモンモリロナイト (Montmorillonite : $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) やカオリナイト (Kaolin : $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) などの粘土鉱物が多量に含有されている場合、粘土鉱物による硫化銅鉱物表面や気泡表面のコーティング、試薬消費量の増大、フロス回収物への脈石の巻き込み、パルプ粘度増大に伴う銅鉱物—気泡間の接触確率の低下などが浮選成績に悪影響を及ぼす[78-86]。

硫化銅鉱物表面の粘土鉱物によるコーティングは、静電気力によるもの、化学的相互作用によるもの、pH と溶存イオンによるものなど様々な考察がなされている[83-85]。Uribe ら[86]は、黄銅鉱の浮遊性に対する粘土鉱物の影響について研究を行った。その結果、粘土鉱物による気泡表面のコーティング、粘土鉱物—黄銅鉱間のヘテロ凝集に対するカルシウムイオンの影響、抑制効果は pH 依存性があることなどを発見した。粘土鉱物による浮選での選択性に対する様々な悪影響を改善するために、多糖類(カルボキシメチルセルロース、グアーガム)やポリマー(ポリアクリレート、カルボン酸、リグノスルホン酸塩)の添加が検討されてきた。これらの試薬は、粘土鉱物表面へ吸着し静電的、立体構造的な粘土鉱物との反発力を高めることで、分散力を高め、コーティングを阻害することが確認された[87, 88]。一方で、これらの技術の多くはいずれもラボレベルでのみ実施されており、実プラントへの適用例は少ない[89]。

(2) 酸化銅鉱物—硫化銅鉱物の複合銅鉱石

酸化銅鉱物の浮選成績改善に関する研究は、多くの研究者によってなされてきた。そのほとんどが、硫化ナトリウムや硫化水素ナトリウムなどの活性剤による硫化作用を応用したものである。一般的にこれらの試薬は硫化剤と呼ばれ、特に数百 g/t~1 kg/t 程度を添加することで藍銅鉱や孔雀石、珪孔雀石などの酸化銅鉱物表面を CuS や Cu_2S などの硫化物へと変質させることで、表面への捕収剤の吸着力を高める。硫化剤添加による酸化銅鉱物の浮選系への適用に関しては、様々な鉱山の実銅鉱石を用いた試験が実施されている。ザンビアの Kansanshi 鉱山は、主要な酸化銅鉱物として珪孔雀石を多量に含み、また硫化銅鉱物である黄銅鉱も含有している酸化—硫化銅鉱物の複合銅鉱石を産する。一般的に、酸化銅鉱物を産する鉱山においては浮選による銅精鉱としての回収方法と比較して、浸出法を用いた銅イオンとしての銅分の回収が行われることが多い。しかし Kansanshi 鉱山では、銅鉱物として浸出法に適さない黄銅鉱を含有している他、脈石鉱物として方解石を含有しており、浸出法で

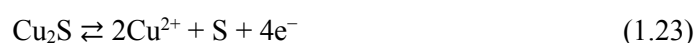
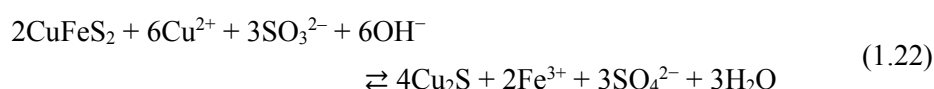
使用される硫酸の消費量が多く経済的でないことが予想されたため、硫化水素ナトリウム添加による硫化浮選が選択された[90, 91]。

また、イランの Chahmore 鉱山(主要な酸化銅鉱物は孔雀石、硫化銅鉱物として輝銅鉱、銅藍、斑銅鉱を含み、脈石は珪酸一炭酸塩鉱物、方解石などを含む)や中国の Yulong 鉱山(主要な酸化銅鉱物は、孔雀石、藍銅鉱、硫化銅鉱物として輝銅鉱、黄銅鉱を含み、脈石として黄鉄鉱、粘土鉱物を含む)なども酸化銅鉱物と硫化銅鉱物の複合銅鉱石が採掘されており、硫化剤として硫化ナトリウムが用いられた[92, 93]。これら硫化剤の酸化銅鉱物を含む実銅鉱石浮選への適用、ラボレベルでの研究例は数多く報告されており、銅鉱物の実収率の向上も確認されている[94-101]。

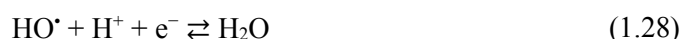
(3) 硫化銅鉱物—モリブデン鉱物の複合銅鉱石

銅—モリブデン浮選では、銅鉱物として黄銅鉱、モリブデン鉱物として輝水鉛鉱、両者をターゲットとした研究がなされてきた[102]。一般的には、上述の硫化水素ナトリウムを多量に添加し、黄銅鉱を抑制することで両者を分離している。Hirajima ら[103]は、銅—モリブデン精鉱に対する硫化水素ナトリウムの添加により、銅回収率が 85%から 10%と大幅に抑制し、モリブデン回収率は 85%から 99%へと増加させることが可能であったと示した。このように、硫化水素ナトリウムを添加することで、効果的に銅とモリブデンの分離が可能であるが、一方で、硫化水素ガスの発生による人体への悪影響が懸念される。したがって、実操業においてはパルプ pH のアルカリ域の維持、浮選セルや浮選プラント自体のシーリングなどの対策が必須となる[104]。そこで、硫化水素ナトリウムに代わる黄銅鉱抑制手法として、亜硫酸ナトリウム[105]や酸化処理(オゾン、プラズマ、過酸化水素)[106-109]を利用した方法が検討されている。

亜硫酸ナトリウム処理を行うことで、下式のような酸化・還元的溶解、沈殿プロセスにより親水性の銅や鉄の酸化物、水酸化物が黄銅鉱表面を覆い、黄銅鉱の回収率を劇的に低下させ得ることが示唆された[105]。



オゾンを用いた酸化処理法では、オゾン導入により発生したヒドロキシラジカルによる強力な酸化反応により、黄銅鉱表面に吸着したザンセートを破壊することで黄銅鉱の浮遊性を抑制するが可能であることが示唆された[107, 108, 110, 111]。



過酸化水素による酸化処理法では、下式に示すように溶液中に存在する鉄イオンとのフェントン反応により発生したヒドロキシラジカル、ヒドロペルオキシラジカルによる強力な酸化が起こる[112, 113]。この酸化反応により、黄銅鉱表面には銅や鉄の酸化物、水酸化物が、輝水鉛鉱表面にはモリブデン酸化物が生成される。しかし、輝水鉛鉱表面に生成されたモリブデン酸化物はアルカリ pH 域で可溶性であるため、黄銅鉱表面のみ親水化させ、両者の分離が可能となる。また、オキシ水酸化鉄 (Goethite : FeOOH) [113]や硫酸第一鉄 (FeSO_4) [109]を添加することで、フェントン反応が促進されることが確認されており、Suyantara ら[109]によると、過酸化水素と硫酸第一鉄の混合添加により、コスト面においても硫化水素ナトリウムによる抑制法を上回る可能性があることが示唆されている。



上記のように、活性剤や抑制剤を使用した硫化銅鉱物と脈石鉱物、硫化銅鉱物とその他の硫化銅鉱物の選択的な分離回収に関する研究が多くなされている。日本でも、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構 (JOGMEC) による現場ニーズ等に対する技術支援事業の枠組みで、日本の資源開発関連企業が関与する操業現場や鉱山開発等の案件を対象とし、2005 年から生産技術や鉱山開発に対する技術支援を行っている。

「低品位銅鉱床開発可能性検討のための選鉱試験調査に関する共同スタディ」では、銅、モリブデン、金をそれぞれ 0.7%、0.006%、0.26 g/t 程度含む低品位銅鉱石に対して、経済性を有するまでに必要な最適選鉱条件の検討を行っている[114]。

「低品位銅鉱石の浮選実収率および精鉱品位が改善する最適な条件の確認とその改善メカニズムの解明」では、硫化銅鉱物として黄銅鉱、斑銅鉱、輝水鉛鉱を含み、脈石として石英と黄鉄鉱を含む低品位銅鉱石の浮選成績改善に関する検討を行っている。試薬条件として、ピロ亜硫酸ナトリウム (Sodium metabisulfite : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) を黄鉄鉱の抑制剤として使用した浮選試験の検討も行われた[115]。

「銅鉱山における操業改善案の検討」では、金や銀などの貴金属を随伴する銅鉱石に対して、浮選による金銀実収率の向上や脈石として含まれる粘土鉱物との効率的な分離技術に関して検討された[116]。

1.6. 本研究の対象銅鉱石

上述のような採掘銅鉱石の低品位化や含有銅鉱物の微粒化、複数の銅鉱物種が含有される銅鉱石組成の複雑化による良質な銅鉱石の減少に伴う複雑・難処理銅鉱石の浮選技術開発への要請の高まりを受け、本研究ではチリ共和国に位置する Sediment-hosted copper 型銅床[33]より産出された複雑・難処理銅鉱石に着目し、研究対象とした。以下に対象銅鉱石の特徴を述べる。

(1) 含有銅鉱物種

本研究における対象銅鉱石は、最も一般的な硫化銅鉱物である黄銅鉱の他に、斑銅鉱や輝銅鉱などの二次硫化銅鉱物が含まれ、複雑な組成を有する。また、以下の Fig. 1.6 に示すように、銅鉱物種によって浮選挙動が異なるという性質を持つ (Nittetsu Mining Company, Unpublished data)。

(2) 銅鉱物粒径

本対象銅鉱石中に含有される硫化銅鉱物の粒径は、 P_{80} 30 μm 以下 (Nittetsu Mining Company Ltd., Unpublished data) と微粒である。Pease ら、Farrokhpay ら、Frew ら、Holder、Greet ら[117-121]によると、微粒銅鉱物は粗粒銅鉱物と比較して表面積が大きく反応性が高いことから、表面酸化や表面沈殿物の影響が大きいことが知られている。このことから微粒銅鉱物は、採掘後のストックパイルでの貯蔵、クラッシャーによる一次破碎やボールミルによる磨鉱工程中に、表面酸化の影響を強く受けると考えられる。また、(1)と関連して Fullston ら、Moimane ら[122, 123]によると、本対象銅鉱石中に含まれる斑銅鉱、輝銅鉱は、酸化による影響を受けやすいことが示唆されている。また Todd ら、Vaughan ら[124, 125]によると、大気雰囲気下、pH 9 のアルカリ溶液下における酸化処理後の黄銅鉱表面上に、 Fe_2O_3 などの 3 価の鉄の酸化物の生成が確認されたとの報告もなされている。これらのことから、対象銅鉱石中に含有される輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱は強い酸化の影響を受けていることが考えられる。Fig. 1.6 に、表面酸化による浮遊性の低下に関して、粗粒銅鉱物(黄銅鉱: 100-200 μm)と本対象銅鉱石中に含まれる輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の浮遊性の違いを示す (Nittetsu Mining Company Ltd., Unpublished data)。粗粒銅鉱物との実収率を比較すると、強い酸化の影響を受けて各銅鉱物の実収率が低いことが確認できる。

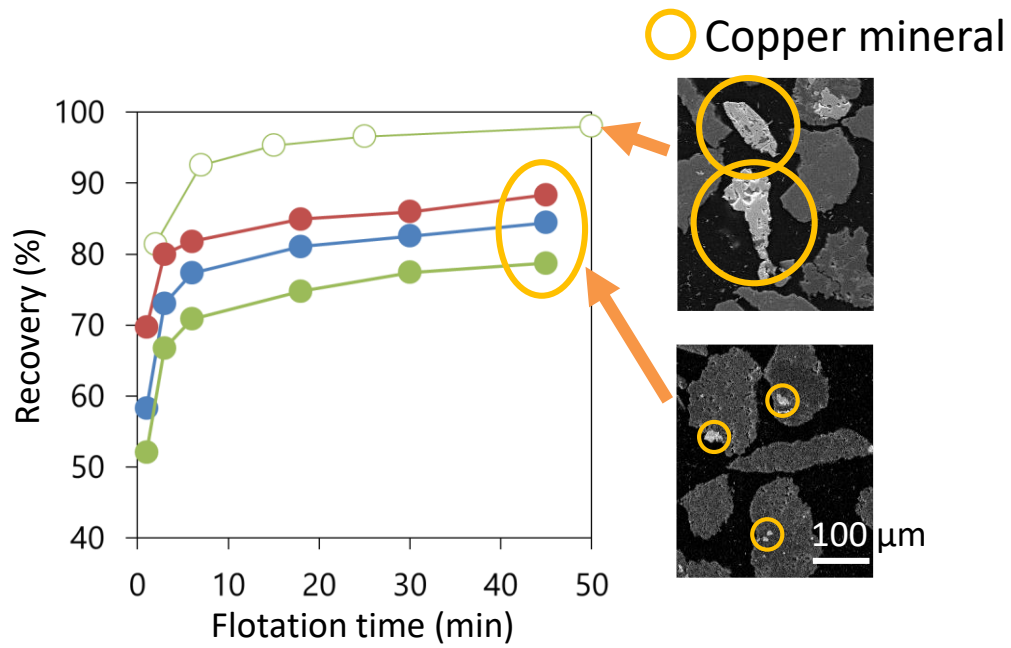


Fig. 1.6 The difference of flotation behavior between coarse chalcopyrite in a copper ore shown by white circles and fine chalcocite, bornite, and chalcopyrite in a target ore shown by red, blue, and green circles, respectively.

(3) 粗鉱中の銅鉱物含有比の変動

本研究における対象銅鉱石は、Sediment-hosted copper 型鉱床[33]より産出され、Sediment-hosted copper 型鉱床の特徴である鉱化作用の中心部と周縁部で硫化銅鉱物組成の分布が異なる。したがって、鉱区内の採掘地点によって、粗鉱中の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の含有比が異なるという特徴を持つ。以下の Fig. 1.7 に、異なる採掘地点より産出された銅鉱石の浮選挙動を示す (Nittetsu Mining Company Ltd., Unpublished data)。

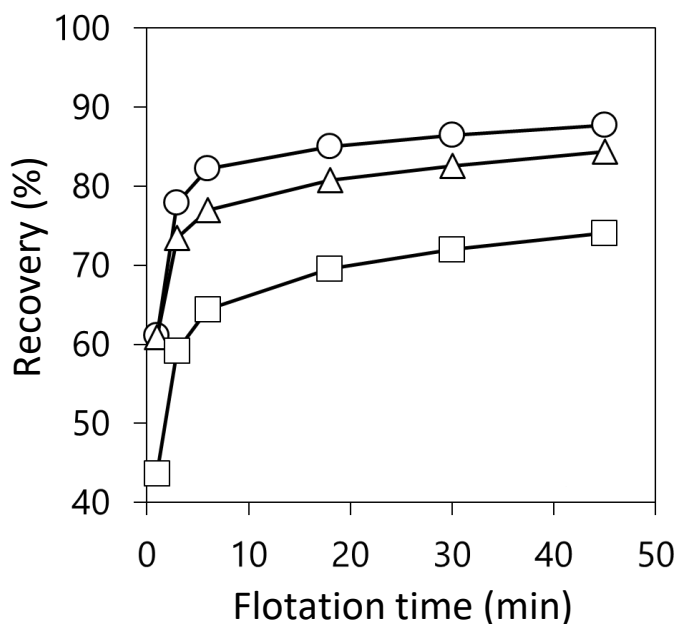


Fig. 1.7 Flotation behavior of the ore mined site A (content ratio (%); chalcocite : bornite : chalcopyrite = 35.7 : 48.4 : 15.9) shown by circles, mining site B (18.4 : 53.9 : 27.7) shown by triangle, and mining site C (59.4 : 37.4 : 3.2) shown by square.

上記のように、本研究の対象銅鉱石は各硫化銅鉱物表面が酸化による影響を受けやすいことから、浮選における実収率の低下が予想される。また、採掘地点によって銅鉱石中の硫化銅鉱物組成が異なることから、同一処理条件の適用では実操業における浮選成績が安定しないことも予想される。そこで本研究では、これら対象の銅鉱石が有する酸化の影響による実収率の低下と粗鉱中の銅鉱物組成変動による浮選成績の不安定化の課題を解決するべく、実収率の向上と、操業の安定化を目的とした。本目的の達成により、本対象銅鉱石を産する日鉄鉱業株式会社のチリでの鉱山開発プロジェクトにおける浮選操業の改善に資することはもちろんのこと、1.3.2 で示した本対象銅鉱石と同タイプの鉱床で、世界の銅埋蔵量の内約 12%を占める Sediment-hosted copper 型鉱床への展開も可能であると考えている。

1.7. 本研究の目的と構成

以上のように、将来的な産出銅鉱石の複雑・難処理化へ対応し得る選鉱技術の開発・習得への社会的要請の高まりから、本研究では、複雑・難処理銅鉱石を対象銅鉱石とした。また、硫化銅鉱物に有効な選別手法である浮選を対象手法とし、浮選処理技術の高度化を目指した。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、採掘地点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。したがって本研究では、これらの課題を解決すべく対象の複雑・難処理銅鉱石の実収率向上と浮選成績の安定化を目的とした。

実収率の向上に関しては、酸化された硫化銅鉱物表面の改質に着目した。表面酸化の影響を受けた硫化銅鉱物の表面改質手法として、超音波一デカンテーション法、捕収剤添加量の増大、酸性活性剤の添加などの研究が行われている[126-131]。しかし、これらの方法はどれも効果的とは言い難く[126]、フローの変更や付帯設備の増築、浮選薬剤の多量消費等コスト面においてもデメリットを有する。そこで本研究では、表面改質剤の一例としてNaHSに着目した。NaHSは、酸化銅鉱石の表面改質剤として広く使用されており、既往研究によると硫化銅鉱物を含む銅鉱石への適用も報告されており、数g/t~100g/tと少量の添加量で効果が現れている[132-140]。このNaHSを使用し、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、将来的に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、浮選系内の状態が変わらない仮定の下評価するため、浮選中の表面状態の変化は考慮されていない。そこで本研究では、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すことを目的とした。

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・難処理銅鉱石の増大により、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%を占める同タイプの鉱床(Sediment-

hosted copper 型鉱床) 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にした。

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にした。

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、日鉄鉱業株式会社が保有する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。

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む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。

References

- [1] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, (2019) p. 1–20.
- [2] Ministry of Foreign Affairs of Japan, Shigen kakuho senryaku, (2012) p. 1–30.
- [3] M. Hirokawa, Saikin no shigen nationalism no doko, Kinzoku Shigen Rep., 42(4) (2012) p. 433–438.
- [4] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kinzoku kobutsu shigen wo meguru doko, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, (2020).
- [5] Ministry of Economy, Trade and Industry, Cabinet Decision Made on the FY 2017 Annual Report on Energy, (2018) p. 247–256.
- [6] Ministry of Economy, Trade and Industry, Cabinet Decision Made on the FY 2018 Annual Report on Energy, (2019) p. 223–231.
- [7] Ministry of Economy, Trade and Industry, Cabinet Decision Made on the FY 2019 Annual Report on Energy, (2020) p. 225–235.
- [8] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2009, (2010).
- [9] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2010, (2011).
- [10] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2011, (2012).
- [11] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2012, (2013).
- [12] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2013, (2014).
- [13] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2014, (2015).
- [14] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2015, (2016).
- [15] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2016, (2017).

- [16] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, **Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2017, (2018).**
- [17] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, **Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2018, (2019).**
- [18] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, **Kobutsu shigen material flow; Copper (Cu) 2019, (2020).**
- [19] A. Elshkaki, T. E. Graedel, L. Ciacci, B. K. Reck, **Resource demand scenarios for the major metals, Environmental Science & Technology, 52(5) (2018) p. 2491–2497.**
- [20] S. Northey, S. Mohr, G. M. Mudd, Z. Weng, D. Giurco, **Modelling future copper ore grade decline based on a detailed assessment of copper resources and mining, Res. Conserv. Recycl., 83 (2014) p. 190–201.**
- [21] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, **Do business no hensen, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, (2018) p. 1–89.**
- [22] I. Nakamura, **Saishin senko gijutsujijo: koshubetsu daihyoteki process hen(1) : Copper, Kinzoku Shigen Rep., 43(1) (2013) p. 45–62.**
- [23] M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole, W. G. Davenport, **Extractive Metallurgy of Copper, Elsevier, (2011) p. 290, p. 2.**
- [24] Y. Ghorbani, J.-P. Franzidis, J. Petersen, **Heap leaching technology—current state, innovations, and future directions: a review, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 37(2) (2016) p. 73–119.**
- [25] T. Watanabe, **Classification and occurrence of the copper ores of the world, Mining Geology, 19(94–95) (1969) p.87–98.**
- [26] D.A. Singer, **World-class base and precious metal deposits—a quantitative analysis, Econ. Geol., 90(1) (1995) p. 88–104.**
- [27] G.M. Mudd, Z. Weng, S.M. Jowitt, **A detailed assessment of global Cu reserve and resource trends and worldwide Cu endowments, Econ. Geol., 108 (2013) p. 1163–1183.**
- [28] H.U. Sverdrup, K.V. Ragnarsdottir, Deniz. Koca, **On modeling the global copper mining rates, market supply, copper price and the end of copper reserves, Resour. Conserv. Recycl., 87 (2014) p. 158–174.**
- [29] D.A. Singer, **Future copper resources, Ore Geology Reviews, 86 (2017) p. 271–279.**

- [30] S. Kojima, Copper minerals occurring in Chilean porphyry copper deposits and their formational environments, *Resource Geology*, 55(1) (2005) p. 77–85.
- [31] K. Nakayama, Daikibo dokoizan kaihatu no aratana tenkai, *Current Topics*, 57 (2004).
- [32] T. Kamiki, Do hin'i no teika keiko nitsuite, *Current Topics*, 56 (2008).
- [33] T. Asaki, R. Shimizu, N. Matsumoto, Y. Hosokawa, H. Kamijo, Discovery of strata-bound copper deposit in the Arqueros area, Northern Chile, *Resource Geology*, 63(2) (2013) p. 69–80.
- [34] I. Nakamura, Saishin senko gijutsujijo: Bangaihen(1) –Geology–, *Kinzoku Shigen Rep.*, 44(1) (2014) p. 9–20.
- [35] S. Espinoza, H. Véliz, J. Esquivel, J. Arias, A. Moraga, The cupriferous province of the Coastal Range, Northern Chile. in Camus, F. , Sillitoe, R. H. and Petersen, R. (eds.) *Andean copper deposits: new discoveries, mineralization, styles and metallogeny. Econ. Geol. Spec. Publ.*, 5 (1996) p. 19–32.
- [36] R. Boric, C. Holmgren, N. S. F. Wilson, The Geology of the El Soldado manto type Cu-Fe-S deposit, Central Chile; in T. M. Porter, (ed.), *Hydrothermal iron oxide copper-gold & related deposits: a global perspective*, Vol 2, PGC Publ., (2002) p. 163–184.
- [37] I. Matsumoto, Ore deposit of chromium in the Bushveld complex, *Chishitsu News*, 479 (1999) p. 41–46.
- [38] A. J. Naldrett, *Magmatic Sulfide Deposits, Geology, Geochemistry and Exploration*, (2004).
- [39] F. I. Kosyakov, E. F. Sinyakova, V. V. Distler, Experimental simulation of phase relationships and zoning of magmatic nickel–copper sulfide ores, Russia, 54(3) (2012) p. 221–252.
- [40] T. Kuriyama, H. Katayama, VI. Sankagata do kin kosho no tanko workshop sanko hokoku, *Kinzoku Shigen Rep.* (2004).
- [41] E. Uchida, T. Nakano, Approach to skarn deposits, *Geochemistry*, 52 (2018) p. 149–169.

- [42] M. T. Einaudi, L. D. Meinert, R. J. Newberry, Skarn deposits, *Economic Geology*, 75th Anniversary, 317–391 (1981).
- [43] L. D. Meinert, Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*, 19 (1992) p. 145–162.
- [44] B. A. Wills, *Will's Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK (2016).
- [45] A. V. Nguyen, J. Ralston, H. J. Schulze, On modelling of bubble–particle attachment probability in flotation, *Int. J. Miner. Process.*, 53 (1998) p. 225–249.
- [46] A. V. Nguyen, H. J. Schulze, *Colloidal Science of Flotation*, New York: CRC press, (2004).
- [47] S. J. Adkins, M. J. Pearse, The influences of collector chemistry on kinetics and selectivity in base-metal sulphide flotation, 5(3–5) (1992) p. 295–310.
- [48] P. Somasundaran, B. M. Moudgil, *Reagents in Mineral Technology*, vol. 2. CRC Press, New York, NY, USA (Surfactant Science Series) (1987).
- [49] R. R. Klimpel, S. Isherwood, Some industrial implications of changing frother chemical structure, *Int. J. Miner. Process.*, 33(1–4), (1991) p. 369–381.
- [50] J. S. Laskowski, Frothers and frothing. In: Laskowski, J.S., Woodburn, E.T. (Eds.), *Frothing in Flotation II*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, (1998) p. 1–49, (Chapter 1).
- [51] R. R. Klimpel, The influence of frother structure on industrial coal flotation. In: Kawatra (Ed.), *High-Efficiency Coal Preparation*. SME, Littleton, CO, USA, (1995) p. 141–151, (Chapter 12).
- [52] T. Lager, K. S. E. Forssberg, Beneficiation characteristics of antimony minerals a review- part 1, *Miner. Eng.*, 2 (1989) p. 321–336.
- [53] K. Huang, The flotation behavior and surface electrical property of antimonite, *J. Cent.-South Inst. Min. Metall. (China)* (1987).
- [54] K. Vijayakumar, K. K. Majumdar, Studies on the flotation of stibnite, *J. Mines Met. Fuels*, 20 (1972) p. 342–352.
- [55] T. Lager, K. S. E. Forssberg, Beneficiation characteristics of antimony minerals a review- part 1, *Miner. Eng.*, 2 (1989) p. 321–336.

- [56] Q. H. Tian, Y. T. Xin, L. Yang, X. H. Wang, X. Y. Guo, Theoretical simulation and experimental study of hydrolysis separation of SbCl_3 in complexation–precipitation system, *T. Nonferr. Metal. Soc.*, 26 (2016) p. 2746–2753.
- [57] G. Zhang, S. Jiang, Q. Feng, B. Zhang, Surface sulfidization of zinc minerals in solution system, *Zhongnan Daxue Xuebao*, 48 (2017) p. 851–859.
- [58] W. Dianzuo, H. Yuehua, *Solution Chemistry of Flotation*, Hunan Science and Technology Press, (1988).
- [59] L. Rönngren, S. Sjöberg, Z.-X. Sun, W. Forsling, Surface reactions in aqueous metal sulfide systems: 5. The complexation of sulfide ions at the $\text{ZnS-H}_2\text{O}$ and $\text{PbS-H}_2\text{O}$ interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 162 (1994) p. 227–235.
- [60] Q. Cao, X. Chen, Q. Feng, S. Wen, Activation mechanism of lead ion in the flotation of stibnite, *Miner. Eng.*, 119 (2018) p. 173–182.
- [61] M. C. Fuerstenau, *Chemistry of Flotation*. AIMME, New York, NY, USA, (1985).
- [62] S. G. Malghan, Role of sodium sulphide in the flotation of oxidised copper, lead, and zinc ores. *Miner. Metall. Process.*, 3(3) (1986) p. 158–163.
- [63] A. J. H. Newell, W. M. Skinner, D. J. Bradshaw, Restoring the flotatability of oxidized sulfides using sulfidisation. *Int. J. Miner. Process.*, 84 (1-4) (2007) p. 108–117.
- [64] R. Zhou, S. Chander, Kinetics of sulfidization of malachite in hydrosulfide and tetrasulfide solutions, *Int. J. Miner. Process.*, 37 (1993) p. 257–272.
- [65] H. Bustamante, S. Castro, Hydrophobic effects of sodium sulphide on malachite flotation. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 81 (1975) C167–C171.
- [66] B. Guo, Y. Peng, R. E.-Gomez, Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation, *Miner. Eng.*, 66-68 (2014) p. 25–32.
- [67] M. D. Seke, P. C. Pistorius, Effect of cuprous cyanide, dry and wet milling on the selective flotation of galena and sphalerite. *Miner. Eng.*, 19(1) (2006) p. 1–11.
- [68] M. C. Fuerstenau, G. Jameson, R.-H. Yoon, Sulfide mineral flotation. In: Fuerstenau, M.C., et al., (Eds.), *Froth Flotation: A Century of Innovation*. SME, Littleton, CO, USA, (2007) p. 425–464.

- [69] A. Ansar, M. Pawlik, Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates. Part II. Hallimond tube flotation. *Miner. Eng.*, 20(6) (2007) p. 609–616.
- [70] S. M. Bulatovic, *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Volume 1: Flotation of Sulfide Ores*. Elsevier, (2007).
- [71] S. M. Bulatovic, *Process Development for Treatment of Refractory Cu/Pb/Zn Ores, Report of Investigation, LR-5397*, (1998).
- [72] G. Ma, W. Xia, G. Xie, Effect of particle shape on the flotation kinetics of fine coking coal. *J. Clean. Prod.*, 195 (2018) p. 470–475.
- [73] M. Gharai, R. Venugopal, Modeling of flotation process-an overview of different approaches. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(2) (2016) p. 120–133.
- [74] O. Bayat, M. Ucurum, C. Poole, Effects of size distribution on flotation kinetics of Turkish sphalerite. *Miner. Process. Extr. Metall.*, 113 (2013) p. 53–59.
- [75] E. C. Dowling, R. R. Klimpel, F. F. Aplan, Model discrimination in the flotation of a porphyry copper ore. *Miner. Metall. Process.*, 2 (1985) p. 87–101.
- [76] S. D. D. Welsby, S. M. S. M. Vianna, J. -P. Franzidis, Assigning physical significance to floatability components. *Int. J. Miner. Process.*, 97 (2010) p. 59–67.
- [77] Runge, K.C.; Harris, M.C.; Frew, J.A.; Manlapig, E.V. Floatability of streams around the Cominco Red Dog lead cleaning circuit. In *Sixth Mill Operators Conference, AusIMM, Madang, Papua New Guinea; Australian Institute of Mining and Metallurgy: Carlton, Australia*, (1997) p. 157–163.
- [78] J. Liu, Z. Zhou, Z. Xu, J. Masliyah, Bitumen–clay interactions in aqueous media studied by zeta potential distribution measurement, *J. Colloid Interf. Sci.*, 252 (2002) p. 409–418.
- [79] D. Fornasiero, J. Ralston, Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite, *Int. J. Mineral Process.*, 76 (2005) p. 75–81.
- [80] S. Zhao, Y. Peng, The oxidation of copper sulfide minerals during grinding and their interactions with clay particles, *Powder Technol.*, 230 (2012) p. 112–117.
- [81] W. Gan, Q. Liu, Coagulation of bitumen with kaolinite in aqueous solutions containing Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} : effect of citric acid, *J. Colloid Interface Sci.*, 324 (2008) p. 85–91.

- [82] S. Farrokhpay, M. Zanin, An investigation into the effect of water quality on froth stability, *Adv. Powder Technol.*, 23 (2012) p. 493–497.
- [83] M. E. Holuszko, J. P. Franzidis, E. V. Manlapig, M. A. Hampton, B. C. Donose, A. V. Nguyen, The effect of surface treatment and slime coating on ZnS hydrophobicity, *Mineral. Eng.*, 21 (2008) p. 958–966.
- [84] Y. Peng, S. Zhao, The effect of surface oxidation of copper sulfide minerals on clay slime coating in flotation, *Mineral. Eng.*, 24 (2011) p. 1687–1693.
- [85] V. Gupta, J. D. Miller, Surface force measurements at the basal planes of ordered kaolinite particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 344 (2010) p. 362–371.
- [86] L. Uribe, L. Gutierrez, O. Jerez, The depressing effect of clay minerals on the floatability of chalcopyrite, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 37 (2016) p. 227–235.
- [87] M. Pawlik, J. S. Laskowski, A. Ansari, Effect of carboxymethyl cellulose and ionic strength on stability of mineral suspensions in potash ore flotation systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 260 (2003) p. 251–258.
- [88] D. R. Seaman, R. A. Lauten, G. Kluck, N. Stoitis, Usage of anionic dispersants to reduce the impact of clay particles in flotation of copper and gold at the Telfer Mine, 11th Mill Operators Conference, (2012) p. 207–214.
- [89] R. I. Jeldres, L. Uribe, L. A. Cisternas, L. Gutierrez, W. H. Leiva, J. Valenzuela, The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - A critical review, *Applied Clay Science*, 170 (2019) p. 57–69.
- [90] K. C. Corin, M. Kalichini, C. T. O'Connor, S. Simukanga, The recovery of oxide copper minerals from a complex copper ore by sulphidisation, *Minerals Engineering*, 102 (2017) p. 15–17.
- [91] M. Kalichini, K. C. Corin, C. T. O'Connor, S. Simukanga, The role of pulp potential and the sulphidization technique in the recovery of sulphide and oxide copper minerals from a complex ore, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 117(8) (2017) p. 803–810.
- [92] A. Moharram, S. Faraz, R. T. M. Mohammad, K. D. Ahmad, A. Mahmoud, A successful operational initiative in copper oxide flotation: Sequential sulphidisation-flotation technique, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 55(2) (2019) p. 356–369.

- [93] J. Han, J. Xiao, W. Qin, D. Chen, W. Liu, Copper recovery from Yulong complex copper oxide ore by flotation and magnetic separation, *JOM*; New York, 69(9) (2017) p. 1563–1569.
- [94] C. J. Ferron, N. N. Manu, Recovery of copper oxide minerals by sulphidisation flotation, reagents for better metallurgy. P. S. Mulukutla, (ed.). Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Littleton, CO, (1994) p. 156–164.
- [95] T. P. Phetla, E. Muzenda, A multistage sulphidisation flotation procedure for a low grade malachite copper ore, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 4(9) (2010) p. 580–586.
- [96] K. B. Quast, G. Tsatouhas, K. Y. Wong, R. Newell, The use of polysulfide as an alternative sulfidising reagent for the CPS flotation of oxide copper ores. *Proceedings of the Centenary of Flotation Symposium, Brisbane, Australia, 6-9 June 2005*. Johnson, G.J. (ed.). Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton, Victoria, (2005) p. 1027–1032.
- [97] H. Soto, J. S. Laskowski, Redox conditions in the flotation of malachite with sulphidizing agent, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C- Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 82 (1973) C153–C157.
- [98] Z. Wenbin, Thirty-year plant practice of sulphidisation - flotation of copper oxidised ores, *Proceedings of the XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia*. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, (1993) p. 23–28.
- [99] S. Castro, J. Goldfarb, J. Laskowski, Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, I. Chemical factors in the sulphidization of copper oxide. *Int. J. Miner. Process.*, 1(2) (1974) p. 141–149.
- [100] S. Castro, H. Soto, J. Goldfarb, J. Laskowski, Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, II. Role of the adsorption and oxidation of sodium sulphide in the flotation of chrysocolla and malachite. *Int. J. Miner. Process.*, 1(2) (1974) p. 151–161.
- [101] K. Kongolo, M. Kipoka, K. Minanga, M. Mpoya, Improving the efficiency of oxide copper–cobalt ores flotation by combination of sulphidisers. *Miner. Eng.*, 16(10) (2003) p. 1023–1026.

- [102] I. Park, S. Hong, S. Jeon, M. Ito, N. Hiroyoshi, Review of recent advances in depression techniques for flotation separation of Cu–Mo sulfides in porphyry copper deposits, *Metals*, 10, 1269 (2020).
- [103] T. Hirajima, H. Miki, G. P. W. Suyantara, H. Matsuoka, A. M. Elmahdy, K. Sasaki, Y. Imaizumi, S. Kuroiwa, Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H₂O₂ oxidation. *Miner. Eng.*, 100 (2017) p.83–92.
- [104] A. Johnston, D. G. Meadows, F. Cappuccitti, Copper mineral processing, In *SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook*; Dunne, R.C., Komar Kawatra, S., Young, C.A., Eds.; Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME): Littleton, CO, USA, 2 (2019) p. 1615–1642.
- [105] H. Miki, T. Hirajima, Y. Muta, G. P. W. Suyantara, K. Sasaki, Effect of sodium sulfite on floatability of chalcopyrite and molybdenite. *Minerals*, 8 (2018) 172.
- [106] T. Hirajima, M. Mori, O. Ichikawa, K. Sasaki, H. Miki, M. Farahat, M. Sawada, Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma. *Miner. Eng.*, 66–68 (2014) p. 102–111.
- [107] J. D. Miller, Y. Ye, W.-H. Jang, Molybdenite flotation from copper sulfide/molybdenite containing materials by ozone conditioning. U.S. Patent No. 5,068,028, (1991).
- [108] Y. Ye, W.-H. Jang, M. R. Yalamanchili, J. D. Miller, Molybdenite flotation from copper/molybdenum concentrates by ozone conditioning. *Miner. Metall. Process.*, 7 (1990) p. 173–179.
- [109] G. P. W. Suyantara, T. Hirajima, H. Miki, K. Sasaki, M. Yamane, E. Takida, S. Kuroiwa, Y. Imaizumi, Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite using H₂O₂ oxidation method with the addition of ferrous sulfate. *Miner. Eng.*, 122 (2018) p. 312–326.
- [110] B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziólek, J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B Environ.*, 46 (2003) p. 639–669.
- [111] C. P. Huang, C. Dong, Z. Tang, Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Manag.*, 13 (1993) p. 361–377.

- [112] S.-S. Lin, M. D. Gurol, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism, and implications. *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) p. 1417–1423.
- [113] X. Li, Y. Huang, C. Li, J. Shen, Y. Deng, Degradation of pCNB by Fenton like process using α -FeOOH. *Chem. Eng. J.*, 260 (2015) p. 28–36.
- [114] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 2006th Genba needs ni taisuru gijutsu shienjigyo report “Joint study on mineral processing test survey to examine the possibility of developing low-grade copper deposits”, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, (2008).
- [115] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 2018th Genba needs ni taisuru gijutsu shienjigyo report “Confirmation of optimal conditions for improving flotation recovery and grade of low-grade copper ore and elucidation of the improvement mechanism”, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, (2020).
- [116] Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, 2019th Genba needs ni taisuru gijutsu shienjigyo report “Examination of operational improvement plans at copper mines”, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation, (2020).
- [117] J. D. Pease, D. Curry, M. F. Young, Designing flotation circuits for high fines recovery, *Minerals Engineering*, 19 (2006) p. 831–840.
- [118] S. Farrokhpay, L. Filippov, D. Fornasiero, Flotation of fine particles: a review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, (2020).
- [119] J. A. Frew, K. J. Davey, R. M. Glen, Effects of fine grinding on flotation performance: distinguishing size from other effects, paper presented to AusIMM Fifth Mill Operators Conference, Roxby Downs, Australia, (1994) p. 263–270.
- [120] R. K. Holder, Improvements in copper and silver flotation at Hellyer using high energy conditioning, paper presented to AusIMM Fifth Mill Operators Conference, Roxby Downs, Australia, (1994).
- [121] C. J. Greet, P. Steinier, Grinding—the primary conditioner paper presented to metallurgical plant design and operating strategies, AusIMM, Perth 2004, (2004).
- [122] D. Fullston, D. Fornasiero, J. Ralston, Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals, *Colloids Surf., A*, 146 (1999) p. 113–121.

- [123] T. Moimane, C. Plackowski, Y. Peng, The critical degree of mineral surface oxidation in copper sulphide flotation, *Minerals Engineering*, 145, 106075 (2020).
- [124] E. Todd, D. Sherman, J. Purton, Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica acta.*, 67(12) (2003) p. 2137–2146.
- [125] D. J. Vaughan, U. Becker, K. Wright, Sulphide mineral surfaces: theory and experiment. *International journal of mineral processing*, 51(1) (1997) p. 1–14.
- [126] J. Yao, J. Xue, W. Yin, W. Chu, Z. Zhu, B. Yang, Recovery of digenite from heavily oxidized Cu-S ore using Na_2S as an activator, *Minerals Engineering*, 134 (2019) p. 317–324.
- [127] R. Smart, C. St, J. Amarantidis, W. Skinner, C. A. Prestidge, L. L. Vanier, S. Grano, Surface analytical studies oxidation and collector adsorption in sulfide mineral flotation, *Scanning Microsc.*, 12(4) (1998) p. 553–583.
- [128] A. J. H. Newell, D. J. Bradshaw, The development of a sulfidisation technique to restore the flotation of oxidised pentlandite, *Miner. Eng.*, 20 (2007) p. 1039–1046.
- [129] W. Yin, J. Xue, D. Li, Q. Sun, J. Yao, S. Huang, Flotation of heavily oxidized pyrite in the presence of fine digenite particles, *Miner. Eng.*, 115 (2018) p. 142–149.
- [130] W. Barzyk, K. Malysa, A. Pomianowski, The influence of surface oxidation of chalcocite on its floatability and ethyl xanthate sorption, *Int. J. Miner. Process.*, 8(1) (1981) p. 17–29.
- [131] J. Liu, E. Li, K. Jiang, Y. Li, Y. Han, Effect of acidic activators on the flotation of oxidized pyrrhotite, *Miner. Eng.*, 120 (2018) p. 75–79.
- [132] D. W. Clark, A. J. H. Newell, G. F. Chilman, P. G. Capps, Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning, *Minerals Engineering*, 13(12) (2000) p. 1197–1206.
- [133] G. E. Chilman, Report No. N8096, Amdel Ltd., Adelaide, (1996).
- [134] G. E. Chilman, Report No. N8163, Amdel Ltd., Adelaide, (1996).
- [135] G. E. Chilman, Report No. N8203, Amdel Ltd., Adelaide, (1997).
- [136] G. E. Chilman, Report No. N8251, Amdel Ltd., Adelaide, (1997).
- [137] G. E. Chilman, Report No. N8480, Amdel Ltd., Adelaide, (1998).

- [138] **D. W. Clark, Internal Report, BOC Gases Australia Ltd., Sydney, (1997).**
- [139] **D. W. Clark, Internal Report, BOC Gases Australia Ltd., Sydney, (1998).**
- [140] **A. J. Newell, D. W. Clark, P. L. Fleming, Internal Report, BOC Gases Australia Ltd., Sydney, (1999).**

第 2 章 表面性状解析による硫化銅鉱物の表面反応モデル構築

2.1. はじめに

第 1 章で示したとおり、浮選は鉱物表面の濡れ性に着目し、目的鉱物と脈石鉱物とを分離する手法である[1]。濡れ性には、水に濡れにくい疎水性と水に濡れやすい親水性がある。目的鉱物の疎水度を高めることで、浮選確率 P に影響を及ぼす因子である付着確率 P_{at} を上げるとともに脱着確率 P_{dat} を下げることができ、脈石との分離効率を高めることが可能である。そこで、本研究では表面改質剤である NaHS に着目した。NaHS は、酸化銅鉱物表面を硫化することで捕収剤との吸着性を向上させる働きがあることは良く知られているが[2-13]、硫化銅鉱物への応用例は少ない。Clark ら[14]は、黄銅鉱、斑銅鉱、輝銅鉱を含む硫化銅鉱石試料を用いて、ラボスケール、パイロットスケールそれぞれのスケールで NaHS 添加による銅実収率向上効果について検討した。その結果、ラボスケールでは平均 3%程度、パイロットスケールでは 2.2%の銅実収率の向上が確認された。一方で、Clark ら[14]による研究では NaHS を使用することで実収率が向上する結果が得られたことを報告するのみで、浮選系における各鉱物の実収率向上の機構や NaHS と表面酸化の影響を受けた硫化銅鉱物の表面反応のメカニズムの詳細については明らかにされていない。そこで本章では、対象の複雑・難処理銅鉱石に含有される輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱 3 種類の鉱物標本試料を用いて、NaHS の処理濃度と pH、それぞれのパラメータが NaHS と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、各鉱物の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 (X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS) 分析、溶液分析、ゼータ電位測定を行った。XPS 分析により、NaHS と各鉱物表面との反応による生成物の同定を行った。溶液分析では、各イオンの溶存濃度測定結果から、硫化物イオンの反応速度、NaHS 処理に伴う表面からの鉄の溶出挙動について考察した。またゼータ電位測定により、各 pH 条件における NaHS 処理に伴う表面生成物の推察を行った。そしてこれらの表面性状解析の結果から、鉄を含む硫化銅鉱物と鉄を含まない硫化銅鉱物との表面反応の違いについて明らかにした。鉄を含む硫化銅鉱物の NaHS との表面反応が pH に依存していることを示し、鉱物表面から溶出した錯イオン $Fe(HS)_2^0$ の安定性が影響していることを溶液分析、化学平衡計算により明らかにした。本章より明らかとなった表面性状解析の結果に基づき、それぞれの硫化銅鉱物の NaHS 処理に対する表面反応モデルを構築した。

2.2. 実験方法

本章では、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の鉱物標本試料を用いて、未処理、酸化処理、NaHS 処理後それぞれの表面性状を評価するべく、前項で示した XPS 分析、溶液分析、ゼータ電位測定を実施した。以下にそれぞれの鉱物標本試料、実験方法の詳細を示す。

2.2.1. 鉱物標本試料の前処理

本章における表面性状解析には、アメリカ合衆国の Flambeau 鉱山産の輝銅鉱、アメリカ合衆国の Leonard 鉱山産の斑銅鉱、日本の小坂鉱山産の黄銅鉱を使用した。

表面性状を評価する各種実験に使用するために、各試料はメノウ乳鉢を用いて 20 μm 以下になるように乾式粉碎した。粉碎後の試料は、表面酸化による酸化生成物の除去を目的に、硝酸洗浄を行った。各試料 2 g を 200 mL ガラスビーカーに量り入れ、関東化学社製の特級 69%硝酸を用いて 1 mol/L に調整した硝酸 20 mL を添加した。硝酸添加後、超音波照射装置 (SHARP 社製 UT-205S) を用いて、1 分間、硝酸による表面洗浄を行った。硝酸洗浄後の懸濁液をろ過し、ろ過後の試料を 300 mL ガラスビーカーに入れ、純水 300 mL を添加し、超音波照射装置にて 1 分間純水洗浄を行った。純水洗浄は、表面洗浄とろ過の操作を 3 回繰り返した。純水洗浄後の試料は、凍結乾燥機 (東京理化学器械社製 FDU-1200) を用いて 12 時間以上乾燥させた後、未処理試料として各実験に供した。

また、前章で述べた鉱物表面の酸化を再現、評価するために、未処理試料に対して 90°C に設定したオープン (東京理化学器械社製 WFO-520) で、大気雰囲気下において表面酸化処理を行った。最適な酸化処理時間を選定するために、種々の酸化処理時間での浮遊性を確認した。

Fig. 2.1 に、種々の酸化処理時間における各鉱物の浮遊性を示す。浮遊試験手順に関しては、次章にて詳細を記すためここでは割愛する。各鉱物の浮遊挙動から、表面酸化処理 96 時間後に浮遊性が低下し、その後の NaHS 処理による表面変化を確認することが可能であると判断した。さらに 2.3.2. XPS 分析結果で示す酸化処理後の解析結果から、各鉱物表面を酸化物が被覆していることが確認された。したがって、表面酸化処理条件としては 90°C、96 時間を選定し、酸化処理後の試料として各実験に供した。

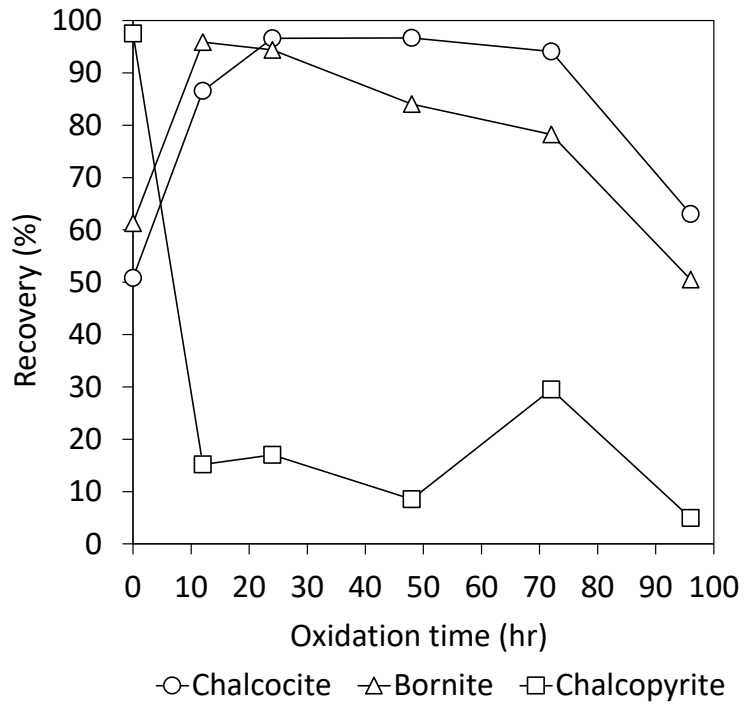


Fig. 2.1 The flotation recoveries of chalcocite, bornite, and chalcopyrite after oxidation treatments at 0, 12, 24, 48, 72, and 96 hrs at pH 9 [15].

2.2.2. NaHS 処理

表面酸化処理後の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の鉱物標本試料に対して、NaHSによる表面処理を行った。100 mL ガラスビーカーに純水 100 mL を入れ、関東化学社製の 97%水酸化ナトリウムで調製した 1%水酸化ナトリウム水溶液を、pH 8、9、10 となるように添加した。pH 調整後の溶液に、ナガオ社製の 25%NaHS 水溶液を NaHS 濃度、0 mol/L、 5.0×10^{-4} mol/L、 1.0×10^{-3} mol/L になるように添加した。それぞれの NaHS 濃度は、実鉱石の浮選試験において NaHS 50 g/t、100 g/t 添加した際の NaHS 濃度と同条件となるように選定した。NaHS 添加後の溶液に、関東化学社製の 96%硫酸で調製した 1%硫酸水溶液を適宜添加し、再度 pH を調製した。調製した NaHS 溶液中に表面酸化処理後の各鉱物を 1 g 添加し、所定時間の表面 NaHS 処理を行った。

2.2.3. XPS 分析

XPS は、表面数 nm に存在する元素分布や化学結合状態を分析できる手法として、材料分野において金属材料や高分子材料など幅広い材料の評価に用いられている[16]。XPS 分析では、 $MgK\alpha$ (1253.6 eV)、 $AlK\alpha$ (1486.6 eV) などのエネルギー $h\nu$ (h はプランク定数、 ν は振動数を示す) の軟 X 線を固体表面に照射し、固体から放出される光電子の運動エネルギー E_K と分光計の仕事関数 ϕ を電子分光計により計測、算出する。以下に、各パラメータ間の関係式と XPS 分析における光電子の放出プロセスの模式図を示す[17]。

$$E_B = h\nu - E_K - \phi \quad (2.1)$$

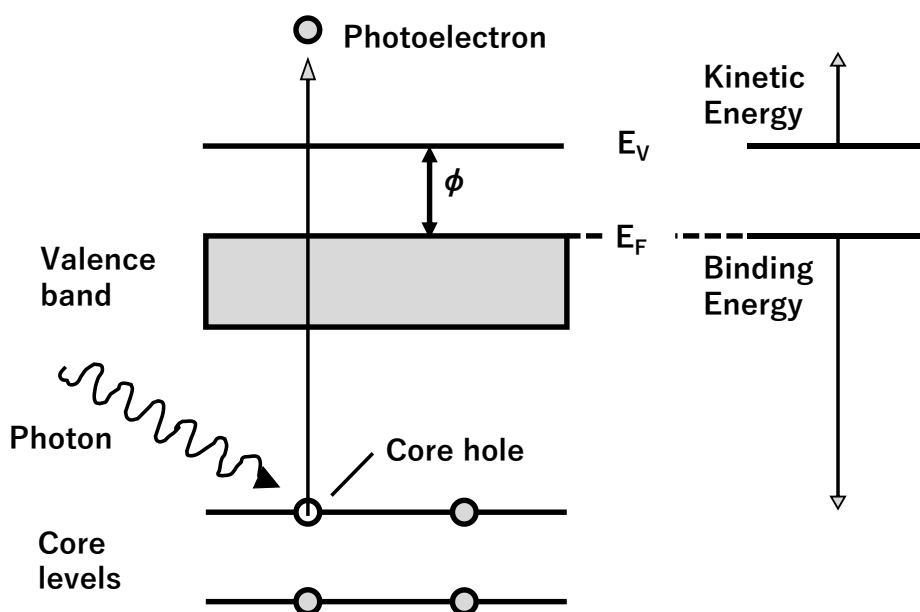


Fig. 2.2 Schematic of the photoemission process (adapted from [17]).

本研究では、未処理、酸化処理、NaHS 処理後の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱表面を XPS 分析装置(KRATOS 社製 AXIS-ULTRA DLD)で、X 線源として Al K α 線を用いて、700×300 μm のスキャン範囲で分析し、表面生成物の同定を行った。XPS 分析チャンバー内は、真空ポンプを用いて 1.3×10^{-7} Pa の圧力に保持された。初めに、表面上のすべての元素を特定するために、160 eV のパスエネルギーで 1200 から 0 eV まで 1 eV のステップでスキャンした。各元素軌道のナローズキャンは、160 eV のパスエネルギーで 0.1 eV のステップでスキャンし、化学結合分析を行った。C1s、O1s、Cu2p、Fe2p、S2p 軌道分析によって得られたスペクトルデータは、ピーク分離ソフトウェア(Casa XPS ver. 2.3.20 rev. 1.1Z)で解析した。ピーク分離解析には、ガウスローレンツ混合関数(Gaussian-Lorentzian function)を用いたピーク分離、バックグラウンド差し引き法には、シャーリー(Shirley)法[18]を用いた。また、リファレンスピークとして C1s 軌道の 284.8 eV を基準とした。

2.2.4. 溶液分析

輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱表面の NaHS 処理後、溶液中の溶存イオン分析を行い、NaHS 処理による表面からの溶出イオン挙動の解析を行った。後述の浮選試験時間 45 分における表面反応を網羅的に解するため、各鉱物の NaHS 処理後 1、5、20、60 分後の溶液中の硫化物イオン濃度を、メチレンブルー吸光光度法により分光光度計(日本分光社製 U-2800)を用いて分析し、溶出挙動の解析を行った。硫化物イオンの検出下限界は $0.16 \mu\text{mol/L}$ であった。また、全鉄イオン濃度に関しては、誘導結合プラズマ発光分析装置(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy: ICP-AES、PerkinElmer 社製 Optima 5300 DV)を用いて分析した。全鉄イオンの検出下限界は $0.18 \mu\text{mol/L}$ であった。

2.2.5. ゼータ電位測定

ゼータ電位は、一般的に溶液中の帯電した微粒子固体の分散性を評価するために用いられる。コロイド粒子は、イオンの吸着や電気的な解離など様々な原因によって帯電する傾向があり、粒子と分散剤間の誘電率の大きさによって正や負に帯電する。一方で、系全体としては中性を維持しているため、粒子表面の電荷は電気二重層により不均一に分布している。電気二重層によって引き起こされる電位差は二重層電位と呼ばれ、粒子表面と周囲に存在する溶液の両方に存在し、両者間を移動するイオン濃度によって決定されるため、固液界面における電気的特性は二重層電位によって制御される。Fig. 2.3 に、Stern[19]が提唱した系内に存在するイオン種によって電気二重層の厚みが異なることを考慮した電気二重層モデルを示す(モデルは[20]より引用)。

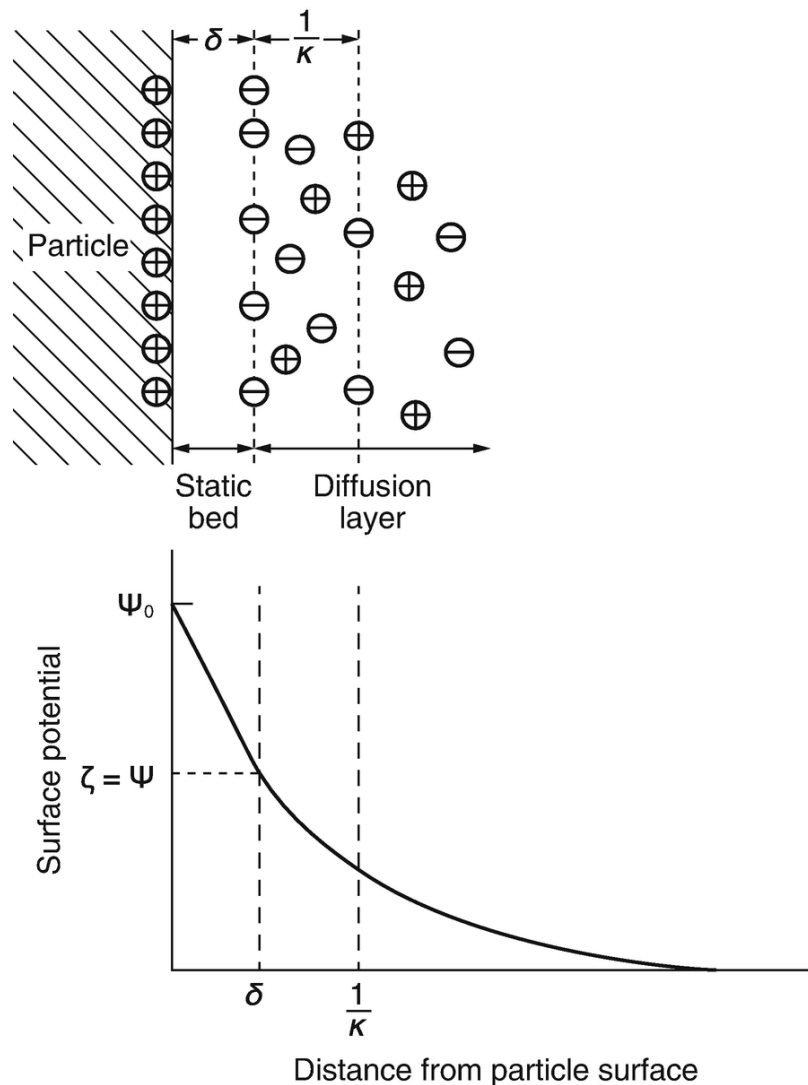


Fig. 2.3 Relationship between electrical double layer of Stern model and change of electric potential [20].

上図のように、イオンの一部が Stern 層に付着し、残りのイオンは拡散層に分散する。これにより Stern 層では線形に電位が低下していき、拡散層ではバルク溶液に向かって指数関数的に低下していく。ゼータ電位は、Stern 層と拡散層の間の「すべり面」における実験的に測定された電位のことを示し、下式に示すように表面の電荷密度 σ と電気二重層の厚さ $1/\kappa$ と相関関係を有する[20]。

$$\zeta = \frac{\sigma}{\varepsilon_r \varepsilon_0 \kappa} \quad (2.2)$$

本研究では、電気泳動光散乱法により溶液中の鉱物粒子の電気泳動移動度を測定することでゼータ電位値を得た。以下に電気泳動移動度 u と表面電位 ϕ_0 (この場合はゼータ電位 ζ)の関係式である Smoluchowski の式を示す[21, 22]。

$$u = (\varepsilon_r \varepsilon_0 / \eta) \zeta \quad (2.3)$$

NaHS 処理後の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱に対して、ゼータ電位測定装置 (Malvern Panalytical 社製 Zetasizer Nano-ZS90) を用いてゼータ電位の測定を行った。各鉱物に対して、実鉱石の浮選試験における前処理時間と同様に 5 分間の NaHS 処理を行った後、懸濁液を 1 mL サンプルングし、ゼータ電位測定用セルに充填した。充填後のセルを装置にセットし、各鉱物表面の NaHS 処理後のゼータ電位を測定し、NaHS 処理による鉱物表面の定性評価を行った。

2.3. 実験結果

2.3.1. 鉱物標本試料のキャラクタリゼーション

以下に各鉱物の蛍光 X 線分析装置 (X-ray fluorescence : XRF、リガク社製 Supermini 200) による化学組成分析結果と X 線回折分析装置 (X-ray Diffraction : XRD、リガク社製 UltimaIV) による結晶構造分析結果を示す。XRF 分析の各鉱物の化学組成結果から、ケイ素やその他の不純分濃度は極めて小さく、銅・鉄・硫黄比からも各鉱物の純度の高さが確認された (Table 2.1)。また、XRD 分析から得られたスペクトルをリガク社製の統合粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL にて解析した結果 (Figs. 2.4-2.6)、各鉱物のピークが検出され、結晶としての不純物もほとんど存在していないことが確認された。

Table 2.1 Chemical composition of chalcocite, bornite, and chalcopyrite samples.

Minerals	Cu	Fe	S	Si	As	Ag	Pb
Chalcocite, Cu_2S	83.9	1.64	14.3	0.04	0.03	-	-
Bornite, Cu_5FeS_4	71.5	8.78	19.3	0.12	-	0.19	-
Chalcopyrite, CuFeS_2	38.2	31.6	28.4	0.05	-	-	1.64

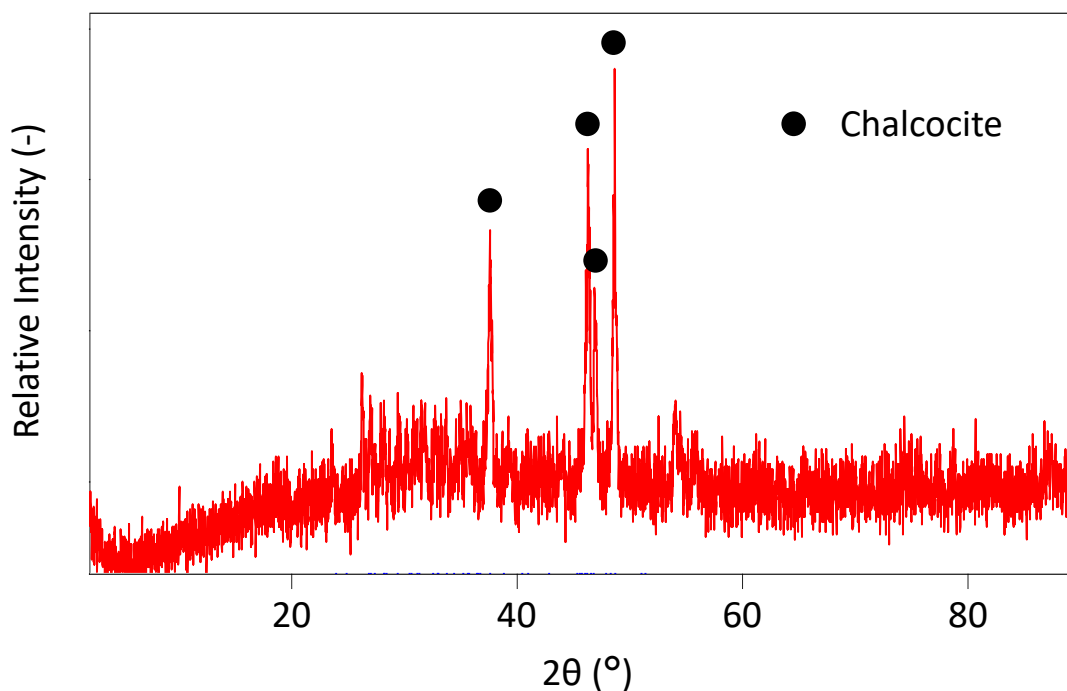


Fig. 2.4 X-ray diffraction pattern of chalcocite specimen.

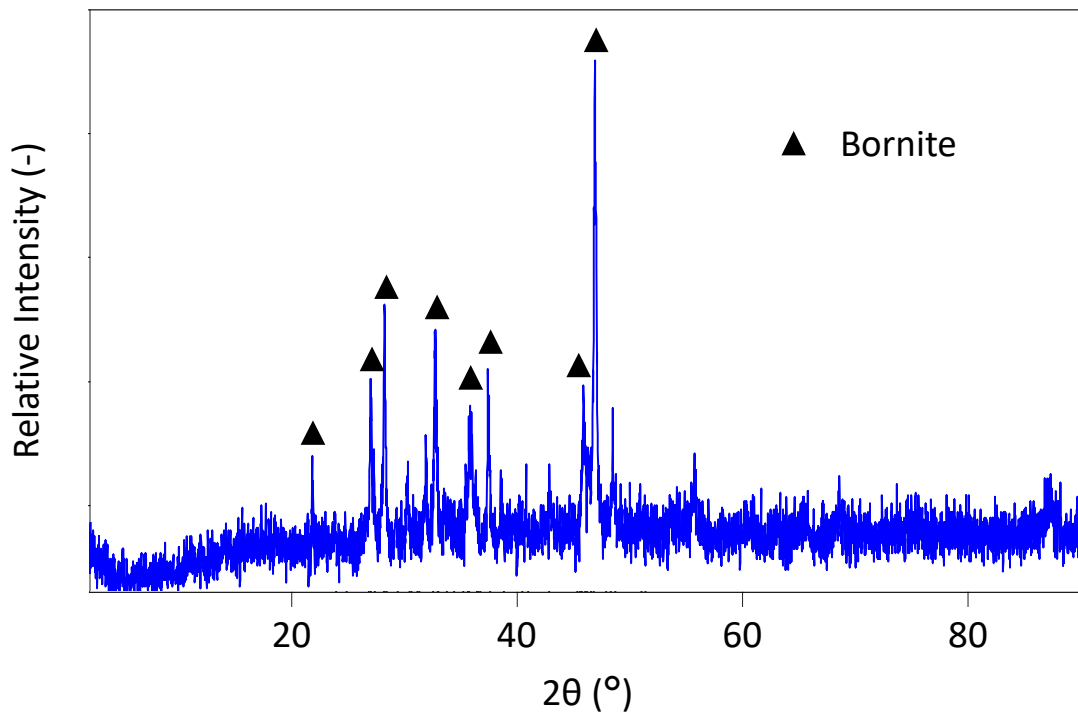


Fig. 2.5 X-ray diffraction pattern of bornite specimen.

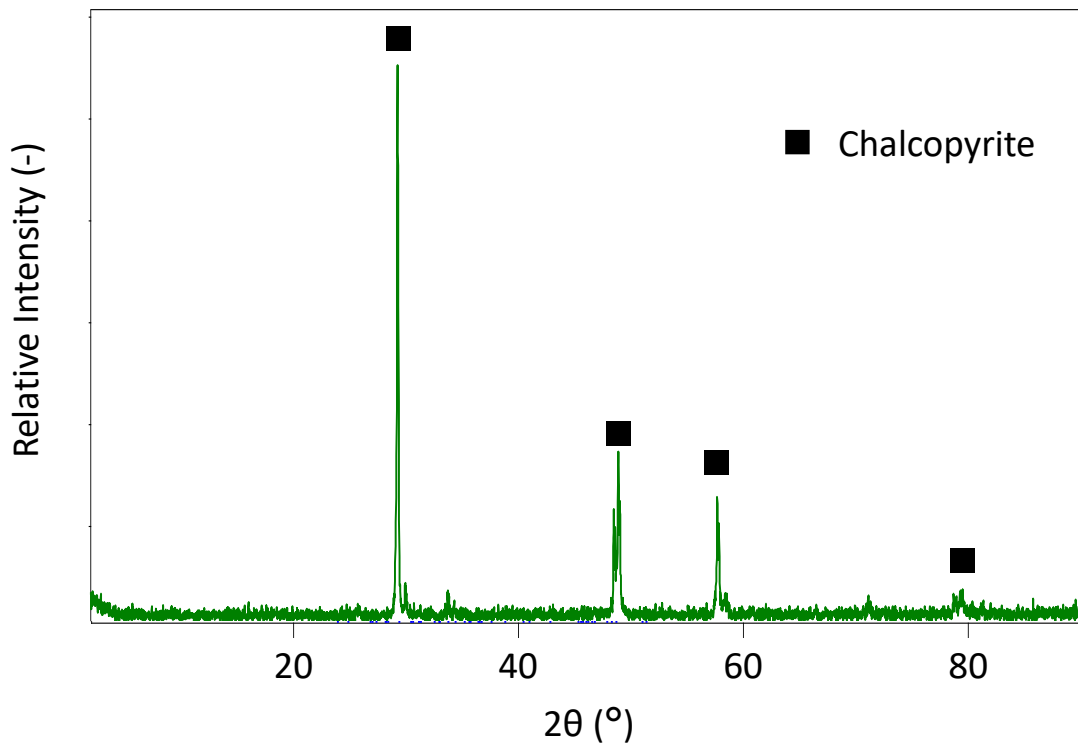


Fig. 2.6 X-ray diffraction pattern of chalcopyrite specimen.

2.3.2. XPS 分析結果

輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の未処理、酸化処理後、pH 8、9、10 条件における NaHS 処理後の表面生成物を同定するべく、XPS 分析を行った。Fig. 2.7 は、輝銅鉱の Cu2p 軌道 (A)、O1s 軌道 (B)、S2p 軌道 (C) の解析結果を示している。本項における 2p 軌道のピーク分離による生成物の同定は、主に 2p_{3/2} ピーク位置を基に解析した。輝銅鉱の未処理表面における Cu2p 軌道の解析結果から、Cu₂S 由来のピーク (932.6 ± 0.1 eV、[24]) が明瞭に確認された (Fig. 2.7 (A) (a))。また S2p 軌道からも、Cu₂S の明瞭なピーク (161.4 eV、[25]) が確認された (Fig. 2.7 (C) (a))。Fig. 2.8 は、斑銅鉱の Cu2p 軌道 (A)、Fe2p 軌道 (B)、O1s 軌道 (C)、S2p 軌道 (D) の解析結果を示している。斑銅鉱の未処理表面における Cu2p 軌道、S2p 軌道の解析結果より、Cu₅FeS₄ 由来の明瞭なピーク (932.4 ± 0.1 eV、161.7 ± 0.1 eV、[24]) が両軌道から確認された (Fig. 2.8 (A)、(D) の (a))。また、Fe2p 軌道より、主要なピークは Fe₂O₃ と Fe(OH)₃ (710.8 ± 0.2 eV、712–713 eV、[26-30]) を示すもので、Cu₅FeS₄ のピーク (708.6 ± 0.1 eV、[24]) は少量のみ確認された (Fig. 2.8 (B) (a))。これは、斑銅鉱中の鉄が酸化の影響を受けやすいことを示唆している。Fig. 2.9 は、黄銅鉱の Cu2p 軌道 (A)、Fe2p 軌道 (B)、O1s 軌道 (C)、S2p 軌道 (D) の解析結果を示している。黄銅鉱の未処理表面における Cu2p 軌道、Fe2p 軌道、S2p 軌道の解析結果より、非常に明瞭な CuFeS₂ 由来のピーク (それぞれ 932.6 eV、708.2 eV、161.2 eV、[28, 31]) がそれぞれの軌道から確認された (Fig. 2.9 (A)、(B)、(D) の (a))。これらの結果から、硝酸による表面前処理により各鉱物の新鮮な表面が露出していることが確認されたが、斑銅鉱中の鉄の一部は前処理後も酸化した状態で表面に存在していることが確認された。

次に、酸化処理を施した輝銅鉱の Cu2p 軌道の表面解析結果から、未処理表面と比較して Cu₂S のピークは確認されず、CuO もしくは Cu(OH)₂ と CuSO₄ 由来の 2 つのピーク (934.3–934.7 eV、935.2 eV、[32-34]) が確認された (Fig. 2.7 (A) (b))。O1s 軌道からは、CuO 由来のピーク (529.8 eV、[35]) が明瞭に出現し、Cu(OH)₂ 由来のピーク (531.7–531.8 eV、[35, 36]) も (a) 未処理表面と比較して増加していることが確認された (Fig. 2.7 (B) (b))。S2p 軌道からは、全体の強度の低下と硫酸塩由来のピーク (168.2 eV、[32]) 強度が Cu₂S 由来の硫化物のピーク強度と同程度まで増加していることが確認された (Fig. 2.7 (C) (b))。以上より、酸化処理後の輝銅鉱表面には、酸化生成物である CuO や Cu(OH)₂、CuSO₄ が生成されることが確認された。

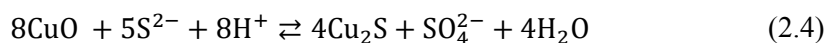
酸化処理を施した斑銅鉱の Cu2p 軌道の解析結果から、酸化処理後の斑銅鉱表面には、CuO もしくは Cu(OH)₂ と CuSO₄ 由来の銅の酸化生成物が確認された (Fig. 2.8 (A) (b))。Fe2p 軌道からは、Fe₂O₃ と Fe(OH)₃ 由来の 2 つの鉄の酸化生成物が確認された (Fig. 2.8 (B) (b))。O1s 軌道からは、酸化物、水酸化物、硫酸塩由来のピークの増加が確認され、加えて 535.1 eV 付近に物理吸着した H₂O 由来のピーク [38, 39] が確認された (Fig. 2.8 (C) (b))。S2p 軌道の解析結果からは、酸化処理により硫酸塩、多硫化物由来のピーク [24, 32, 40, 41] が確認された (Fig. 2.8 (D) (b))。斑銅鉱の酸化処理後の表面解析結果より、銅の酸化生成物 CuO、Cu(OH)₂ と CuSO₄、鉄の酸化生成物 Fe₂O₃ と Fe(OH)₃ 由来のピークが確認されたことから、酸

化処理により銅と鉄両元素の酸化生成物が表面を被覆することが考えられる。

酸化処理後の黄銅鉱表面の解析結果を Fig. 2.9(A)、(B)、(C)、(D)の(b)に示す。Cu2p 軌道の解析結果から CuSO₄ 由来のピークが確認され、さらに CuFeS₂ 由来のピーク強度よりも増大することがわかった (Fig. 2.9(A) (b))。Fe2p 軌道からは、斑銅鉱の解析結果と同様に Fe₂O₃ と Fe(OH)₃ 由来のピークが確認された (Fig. 2.9(B) (b))。また、O1s 軌道の解析結果からも斑銅鉱と同様に、酸化物、水酸化物、硫酸塩、物理吸着した H₂O 由来のピークが、また S2p 軌道から硫酸塩のピークの増加が確認された (Fig. 2.9(C)、(D)の(b))。黄銅鉱の Cu2p 軌道の解析結果を斑銅鉱と比較すると、黄銅鉱は未処理表面で確認された CuFeS₂ 由来のピークが表面酸化により大幅に減少していることが確認でき、一方で Fe2p 軌道の解析結果からは明瞭な鉄の酸化生成物のピークが確認されていることから、斑銅鉱よりも多量の鉄の酸化生成物が表面を被覆していることが推察された。

輝銅鉱の Cu2p 軌道における pH 8、9、10 条件での NaHS 処理後の表面解析結果から、酸化処理後に生成された CuO や CuSO₄ 由来のピークが大きく減少し、Cu₂S 由来のピークが明瞭に確認された (Fig. 2.7(A) (c)、(d)、(e))。S2p 軌道の解析結果からも、酸化処理後には硫酸塩と同程度の強度まで減少していた硫化物由来のピークが大きく増加していることが確認された (Fig. 2.7(C) (c)、(d)、(e))。斑銅鉱の Cu2p、S2p 軌道における NaHS 処理後の解析結果からも輝銅鉱表面と同様の傾向が確認でき、酸化処理による銅の酸化生成物が NaHS 処理によって Cu₂S へと硫化されたことがわかった (Fig. 2.8(A)、(D)の(c)、(d)、(e))。一方で、(B) Fe2p 軌道の解析結果からは、酸化処理後に生成された Fe₂O₃ や Fe(OH)₃ 由来のピークが NaHS 処理後においても変わらず確認された (Fig. 2.8(B) (c)、(d)、(e))。黄銅鉱の Cu2p 軌道、S2p 軌道においても、NaHS 処理により Cu₂S のピークが増加し、Fe2p 軌道からも黄銅鉱由来の鉄の硫化物のピークが比較的少量ながら確認された (Fig. 2.9(A)、(B)、(D)の(c)、(d)、(e))。一方で、黄銅鉱の Fe2p 軌道の解析結果からも、斑銅鉱と同様に Fe₂O₃ や Fe(OH)₃ 由来のピークが確認され、NaHS 処理後も鉄の酸化生成物が表面を被覆していることが推察された (Fig. 2.9(B) (c)、(d)、(e))。

輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の Cu2p 軌道、S2p 軌道の解析結果から、輝銅鉱と斑銅鉱は酸化処理により Cu₂S のほとんどが CuO や CuSO₄ などに酸化され、銅の酸化生成物が表面を被覆するが、それらと比較して黄銅鉱は硫化物と CuSO₄ がどちらも確認されたことから、黄銅鉱中の銅は比較的酸化されにくいと考えられた。これらの銅の酸化生成物は、下式に示すように NaHS 処理によって Cu₂S へと硫化されることが確認されている[42]。



斑銅鉱と黄銅鉱の Fe2p 軌道の解析結果から、酸化処理により両鉱物表面には Fe₂O₃ や Fe(OH)₃ が生成され、これらの鉄の酸化生成物は pH によらず NaHS 処理後も表面を被覆して

いることが確認されたことから、NaHS 処理後の鉄を含む斑銅鉱と黄銅鉱表面には Cu_2S と鉄の酸化物が被覆し、さらに黄銅鉱表面は斑銅鉱と比較してより多くの鉄の酸化物に被覆されていることが示唆された。以上の XPS による表面生成物の解析結果から、各鉱物表面の銅と鉄のピーク強度より考察される表面反応モデルを Fig. 2.10 に示す。

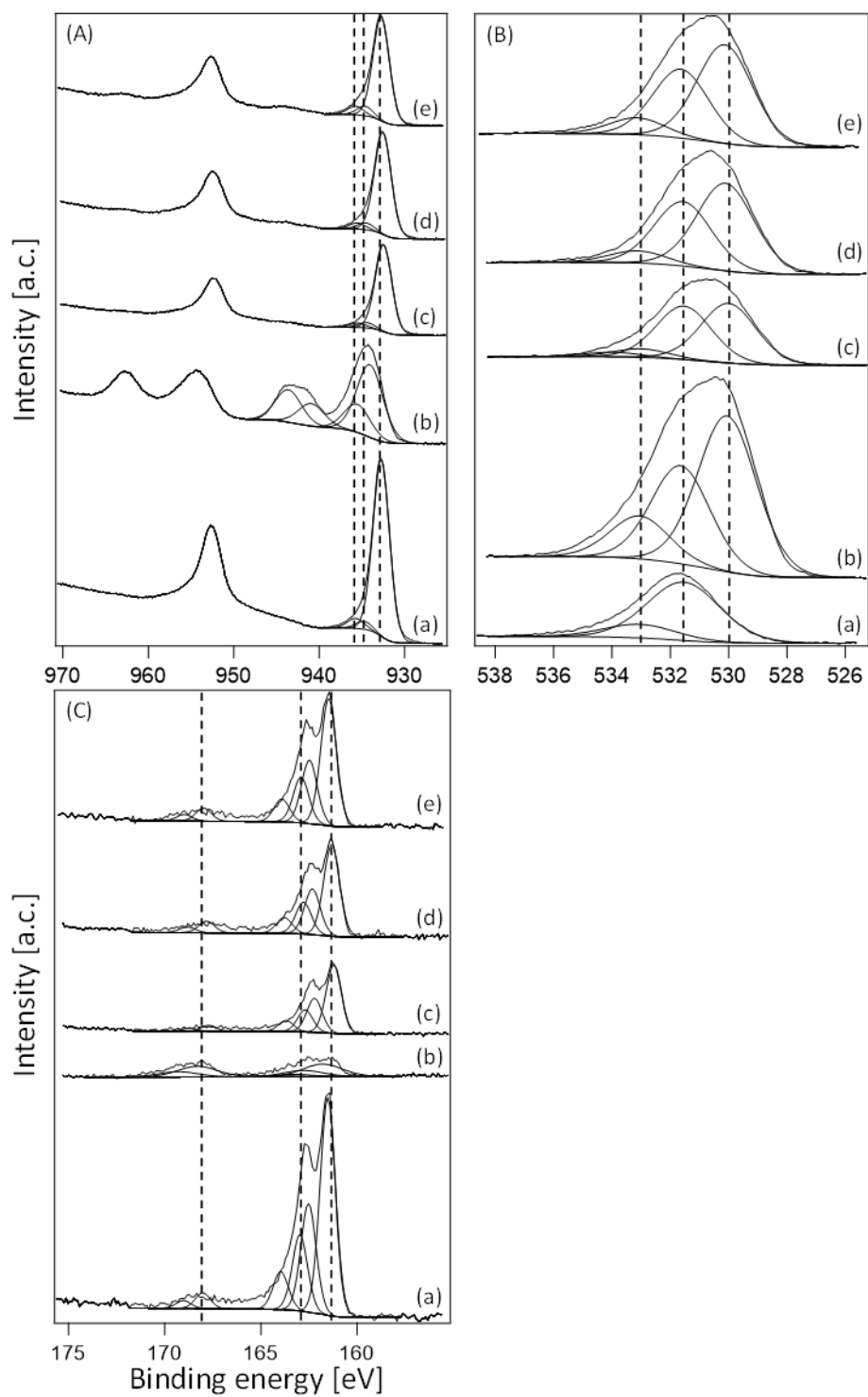


Fig. 2.7 XPS spectra of chalcocite (A) Cu 2p, (B) O 1s, and (C) S 2p for (a) fresh, (b) oxidized, (c) with NaHS treatment at pH 8, (d) with NaHS treatment at pH 9, and (e) with NaHS treatment at pH 10 [23].

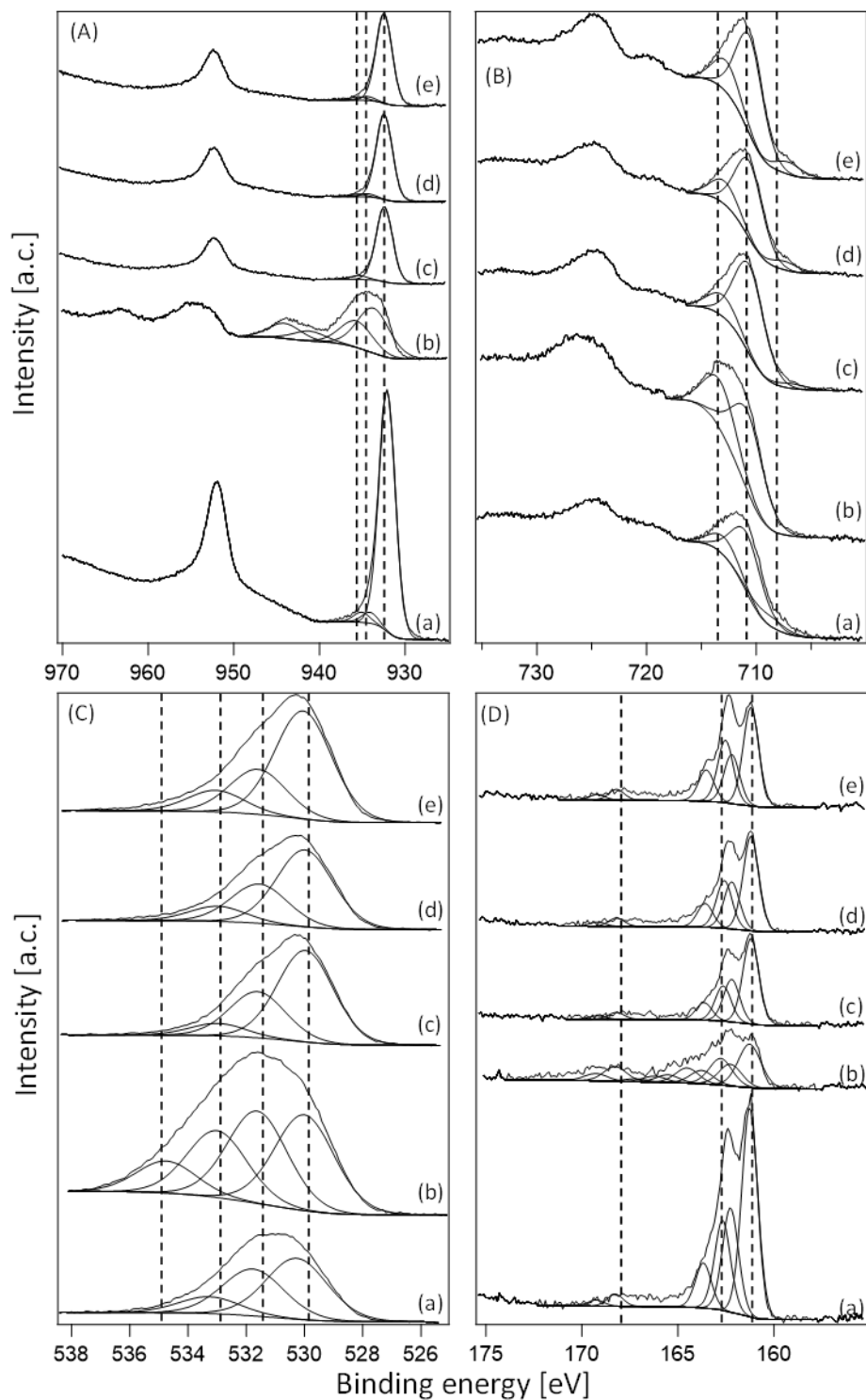


Fig. 2.8 XPS spectra of bornite (A) Cu 2p, (B) Fe 2p, (C) O 1s, and (D) S 2p for (a) fresh, (b) oxidized, (c) with NaHS treatment at pH 8, (d) with NaHS treatment at pH 9, and (e) with NaHS treatment at pH 10 [23].

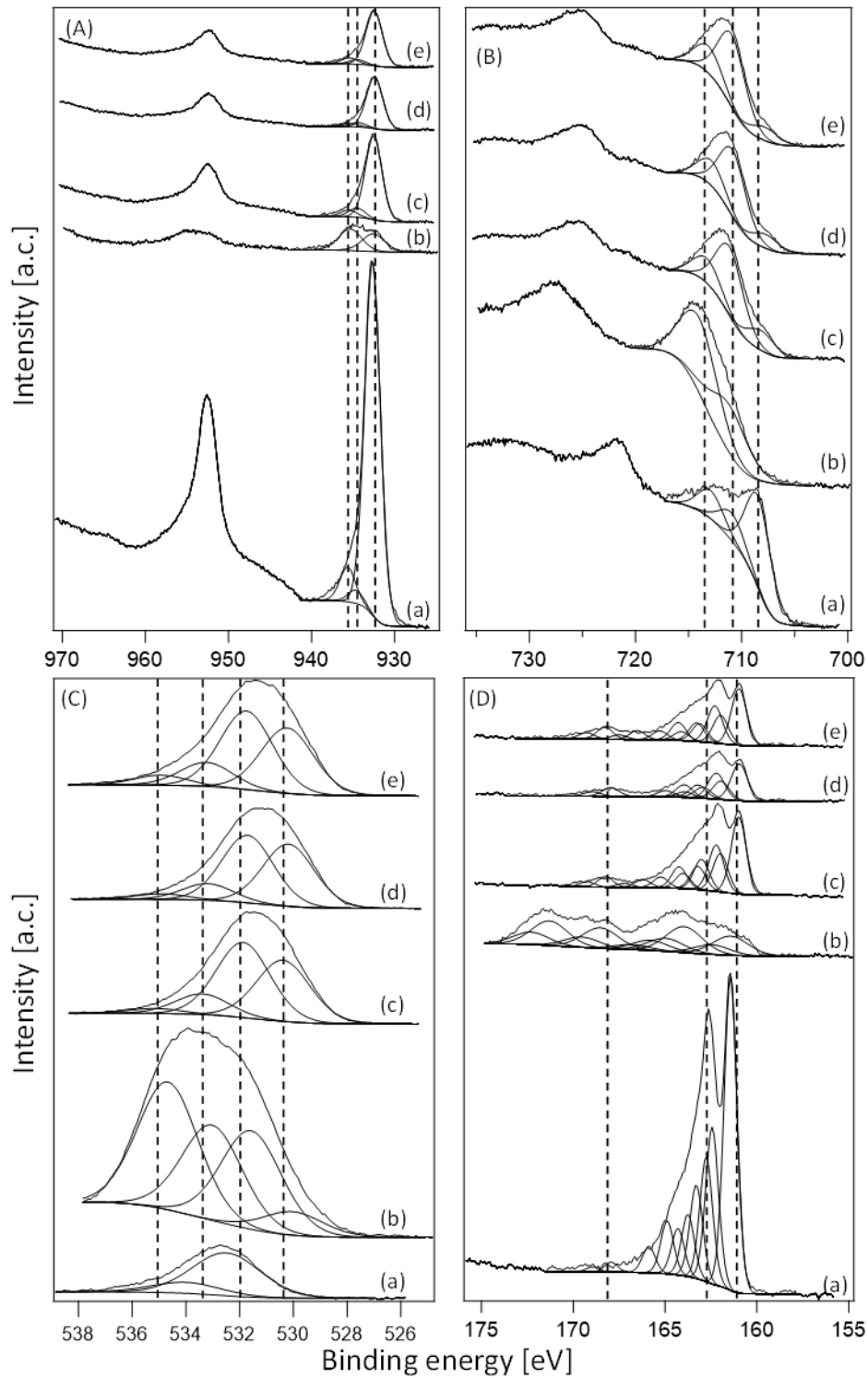


Fig. 2.9 XPS spectra of chalcopyrite (A) Cu 2p, (B) Fe 2p, (C) O 1s, and (D) S 2p for (a) fresh, (b) oxidized, (c) with NaHS treatment at pH 8, (d) with NaHS treatment at pH 9, and (e) with NaHS treatment at pH 10 [23].

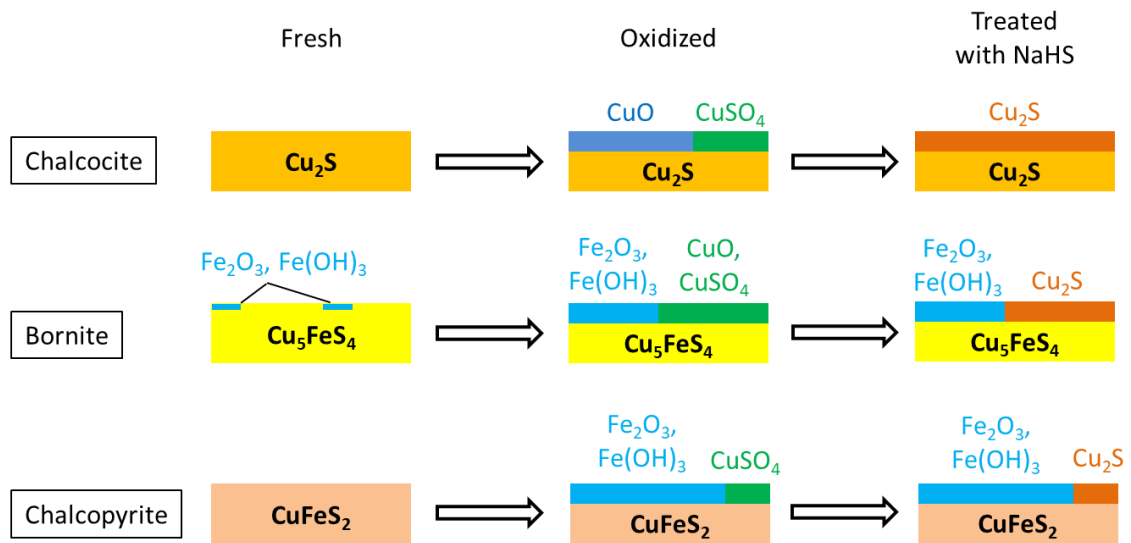
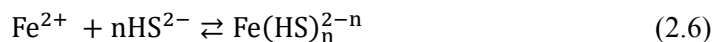


Fig. 2.10 The surface reaction models after oxidation and NaHS treatments for each sulfide mineral based on XPS results [23].

2.3.3. 溶液分析結果

(1) pH-Eh 図による生成物の予測

Figs. 2.11, 2.12 に Cu-S-H₂O 系、Fe-S-H₂O 系それぞれの pH-Eh 図を示す ([43, 44]より一部変更)。Fig. 2.11 から、本研究の NaHS 処理条件 (NaHS 添加直後の溶液電位は 0 V (vs. SHE)以下であり、pH 条件は pH 8、9、10)において銅は、Cu₂S として存在していることが考えられる。これは、上述の XPS の表面生成物の同定結果とも調和的であることが確認された。Fig. 2.12 の鉄の挙動から、本研究の設定条件では FeS や FeS₂などの鉄の硫化物の生成が考えられた。しかし、XPS 分析の結果からは鉄の硫化物の生成は微量で、大部分を Fe₂O₃ が占めていることが明らかとなっている。これに関して Wei ら[45]は、脱気溶液中の鉄と硫化水素イオン反応初期における中間反応物の生成 ((2.6)式)と、時間経過に伴う中間生成物の鉄硫化物への変化 ((2.7)式)を以下のように示した。



上式より、本研究においても NaHS 処理初期に鉄の錯イオンが生成することで、表面の鉄の酸化物が溶解することが考えられる。一方で、本研究は開放系で試験を実施していることから、溶液中の溶存酸素によって鉄の錯イオンが酸化されることで、Fe₂O₃ として鉱物表面上へ再沈殿していることが予想される。したがって、XPS 分析の結果では鉄の酸化物が支配的であったということが考察される。下項において、溶液中の全鉄イオン、硫化物イオン濃度を測定することで、上記の鉄の挙動について検討した。

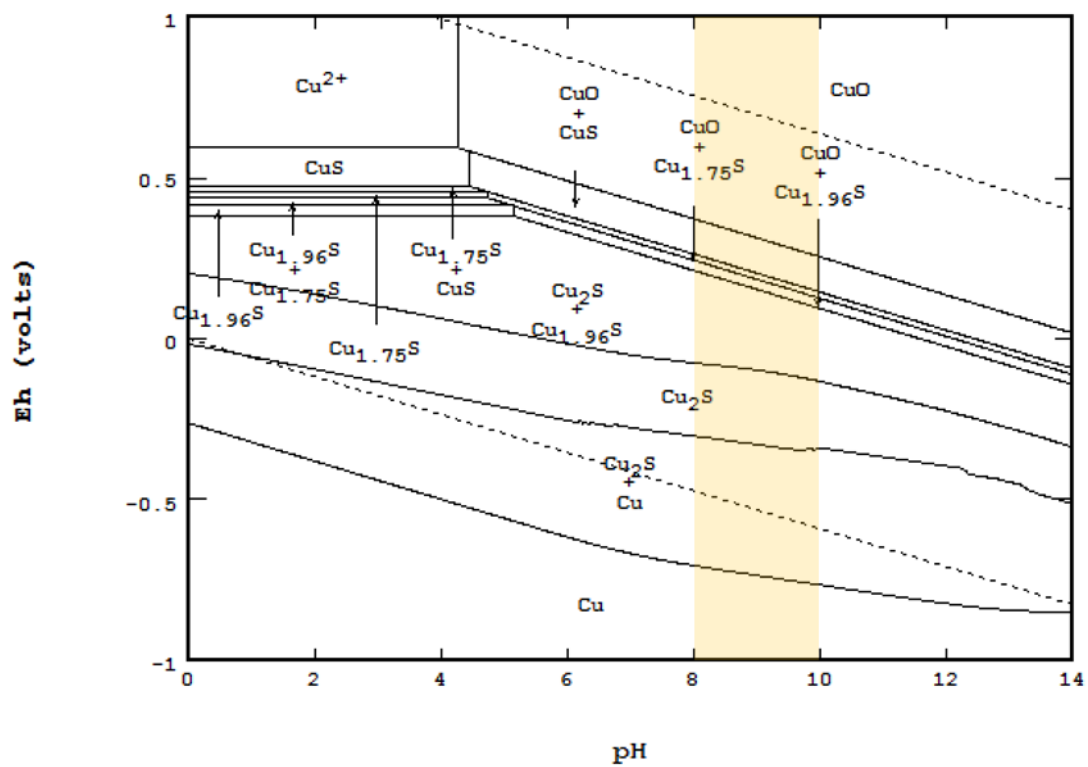


Fig. 2.11 pH-Eh diagram for the Cu-S-H₂O system constructed by the mass-balance point-by-point method (Cu: 0.118 mol/L, S: 0.059 mol/L) [43].

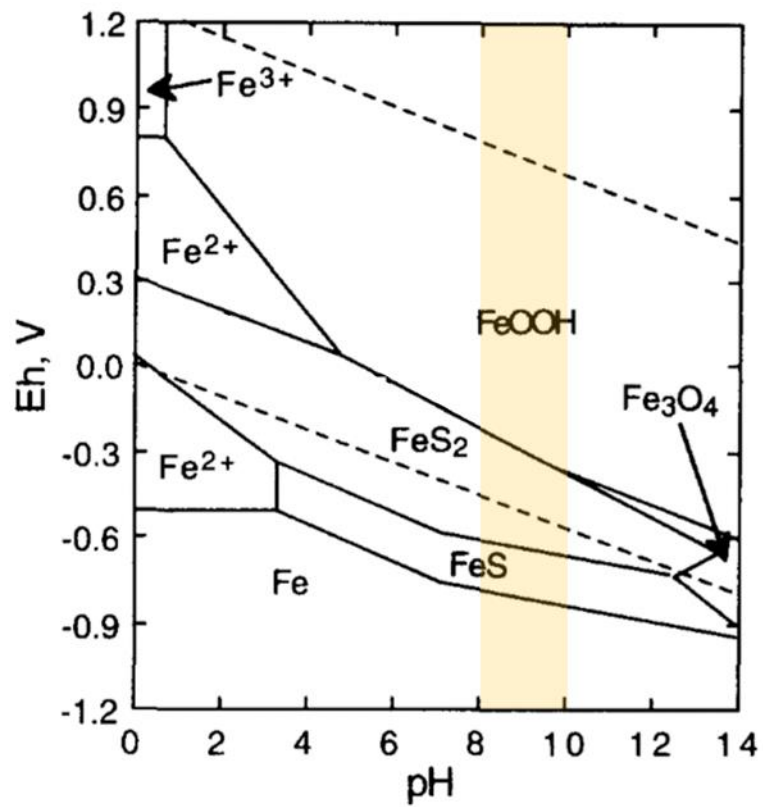


Fig. 2.12 pH-Eh diagram for the Fe-S-H₂O system at 25°C
(Fe: 0.033 mol/L, S: 0.067 mol/L) [44].

(2) 硫化物イオン、全鉄イオン濃度測定

Figs. 2.13-2.15 (A)、(B)、(C)に輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の pH 8、9、10 条件での NaHS 無添加、NaHS 5.0×10^{-4} mol/L、 1.0×10^{-3} mol/L 処理後の溶存硫化物イオン、Figs. 2.16, 2.17 に斑銅鉱、黄銅鉱表面から溶出した全鉄イオン挙動それぞれの経時変化を示す。まず NaHS 無添加条件においては、硫化物イオン、全鉄イオンともに検出されていないことから、NaHS 処理を行うことで各イオンの溶出が起こることが示唆された。輝銅鉱の溶存硫化物イオンの分析結果から、すべての pH 条件で添加した NaHS により生成された硫化物イオンのほぼ全量が、NaHS 処理後 5 分以内に急激に減少し検出下限値を下回ることが確認された (Fig. 2.13)。輝銅鉱の硫化物イオン分析の解析結果と XPS 分析の結果から、NaHS は添加後即座に、酸化処理によって表面を被覆した銅の酸化生成物を Cu_2S へと硫化する反応により消費されることが考えられた。輝銅鉱の溶存硫化物イオンの挙動と比較して、斑銅鉱の分析結果は NaHS 処理初期の 1 分後において pH 8 条件では $120 \mu\text{mol/L}$ 、pH 10 条件では $340 \mu\text{mol/L}$ と pH が大きいほど液中に多くの硫化物イオンが残存していることが確認された (Fig. 2.14)。一方で、NaHS 処理 5 分後には pH 8、9 条件で溶存硫化物イオンが検出下限値を下回ることが確認された。このことから、pH が低いほど硫化物イオンの減少速度が速いことが考えられた。黄銅鉱の溶存硫化物イオン分析結果から、NaHS 処理 1 分後の pH 8 条件では $180 \mu\text{mol/L}$ 、pH 10 条件では $550 \mu\text{mol/L}$ と輝銅鉱、斑銅鉱の結果より多量の硫化物イオンが残存していることが示された (Fig. 2.15)。このことと XPS 分析の結果から、黄銅鉱表面には輝銅鉱、斑銅鉱と比較して即座に硫化される銅の酸化生成物の存在量が少なく、多量の硫化物イオンが硫化反応に使用されずに残余していると考えられた。さらに斑銅鉱と同様に pH が高いほど多くの硫化物イオンが溶存し、その減少速度も遅くなっていることが確認された。

次に、斑銅鉱の全鉄イオン濃度分析の結果から、NaHS 処理初期の 1 分後においてすべての pH 条件で鉄イオンの溶出が確認された (Fig. 2.16)。その後、pH 9 と pH 10 条件では経時的に徐々に鉄イオン濃度が減少していく傾向が確認されたが、pH 8 条件では溶液中に残存していることが確認された (Fig. 2.16)。黄銅鉱の全鉄イオン濃度分析の結果より、斑銅鉱と同様に NaHS 処理 1 分後に鉄イオンの溶出が確認された (Fig. 2.17)。一方で、NaHS 処理初期に溶出した鉄イオンは、pH 8、pH 9 条件では徐々に減少していく傾向が確認されたが、pH 10 条件では溶存していることが確認された (Fig. 2.17)。斑銅鉱、黄銅鉱の全鉄イオン濃度分析の結果から、NaHS 処理 1 分後に全鉄イオン濃度が増加し、鉄が溶出していることが確認された。これは下式に示すように[46]、酸化処理によって表面を被覆していた鉄の酸化生成物が、溶液中の硫化水素イオンと錯体を形成することで溶出したためであると考えられる。



また、pH による全鉄イオン濃度の挙動の違いについて、地球化学コード PHREEQC ver.3.4.0[47-49]に内蔵されているデータベース Minteq.v4.dat[50]を用いた化学平衡計算によ

り解析した。Fig. 2.18 の化学平衡計算結果より、2 価鉄の錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ は低い pH において溶液中に安定であり、また溶液中に硫化水素イオンが高い濃度で存在しているほど安定であることがわかった。全鉄イオン濃度が経時的に低下していく挙動に関しては、pH が高いほど $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ の酸化分解が起こり、両鉱物表面に XPS の分析結果から確認された Fe_2O_3 が再沈殿したと考えられる。したがって、斑銅鉱は $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が安定な pH 8 で全鉄イオン濃度が一定値を示し、pH 9、pH 10 で濃度の減少が確認されたと考えられる。一方で、黄銅鉱の全鉄イオン濃度の挙動が斑銅鉱と反対の傾向を示したことについては、黄銅鉱最表面の酸化還元電位と硫化物イオンの残存量の多さが関係していると考えられる。以下に、斑銅鉱と黄銅鉱の静止電位の比較を示す。

Table 2.2 The data of rest potentials of sulfide electrodes (at 25°C) [51].

Minerals	Rest potential (mV vs. S.H.E.)
Bornite	401
Chalcopyrite	536

Table 2.2 より、黄銅鉱の方が斑銅鉱よりも静止電位が大きく、他の化合物を酸化しやすいことがわかる。したがって、 $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が安定な pH 8 条件において Fe_2O_3 の表面への再沈殿が起こったと考えられる。pH 10 条件においては、溶液中に多量の硫化水素イオンが残存しており、 $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が安定に存在できたために全鉄イオン濃度が一定であったと考えられる (Fig. 2.15 (C))。まとめとして、XPS による表面生成物の解析結果と溶液分析による解析結果から構築される表面反応モデルを Fig. 2.19 に示す。

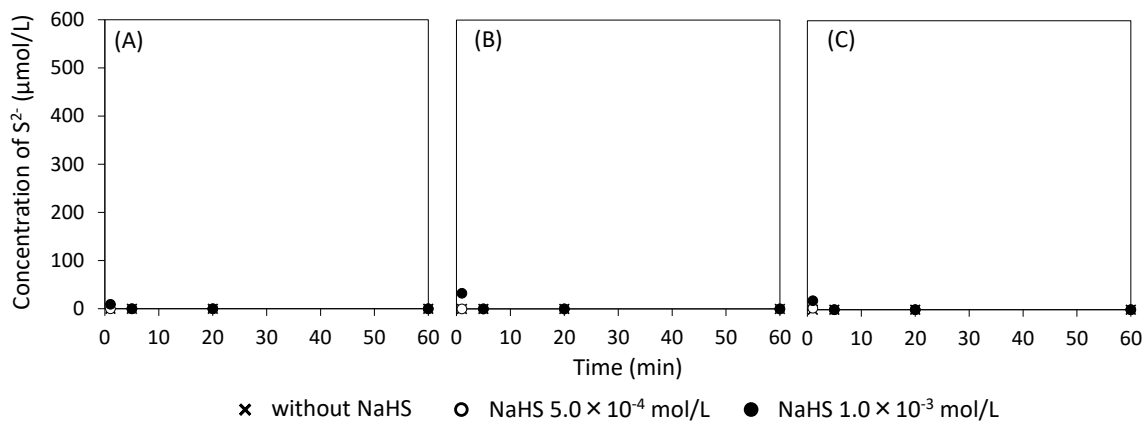


Fig. 2.13 Sulfide-ion concentrations after NaHS treatment of chalcocite at pH 8 (A), pH 9 (B), and pH 10 (C) with time [23].

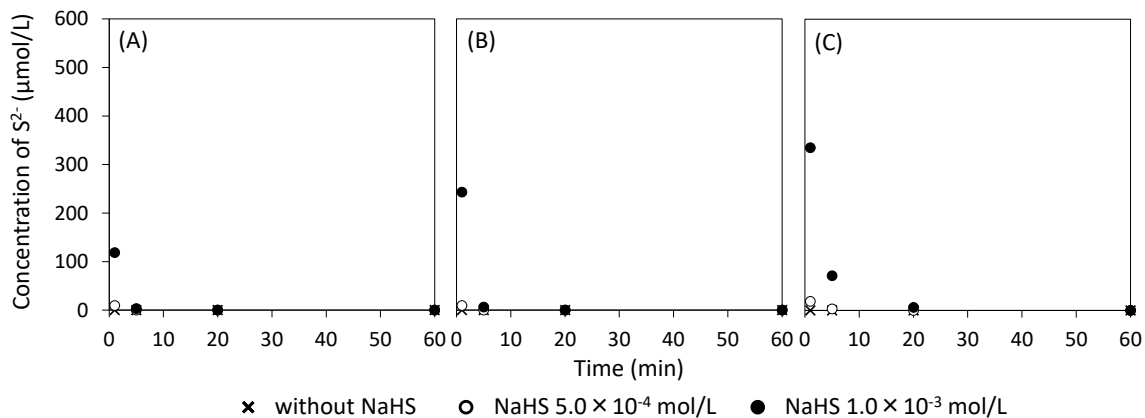


Fig. 2.14 Sulfide-ion concentrations after NaHS treatment of bornite at pH 8 (A), pH 9 (B), and pH 10 (C) with time [23].

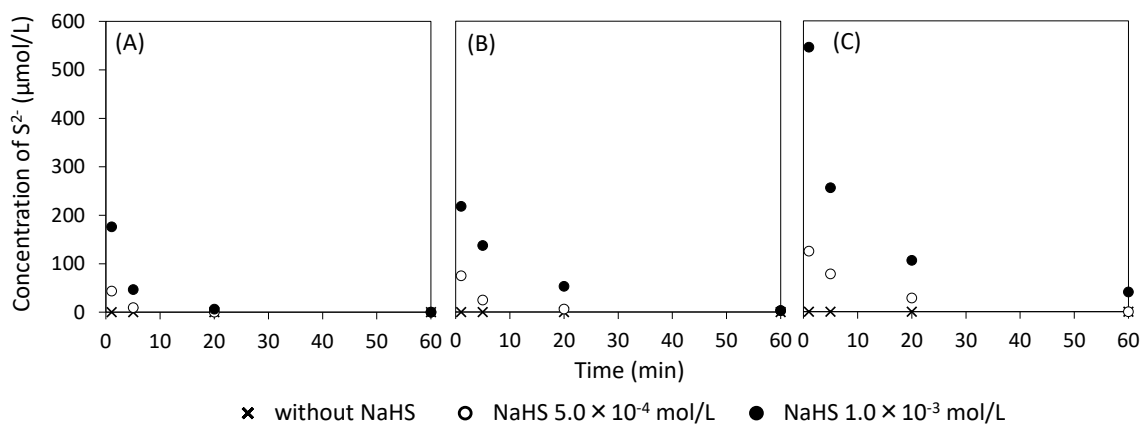


Fig. 2.15 Sulfide-ion concentrations after NaHS treatment of chalcopyrite at pH 8 (A), pH 9 (B), and pH 10 (C) with time [23].

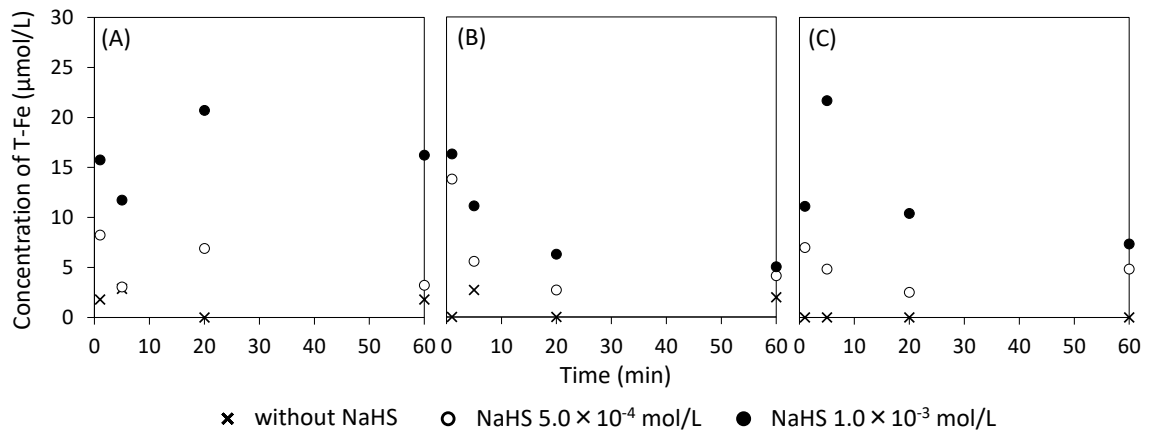


Fig. 2.16 Total iron concentrations after NaHS treatment of bornite at pH 8 (A), pH 9 (B), and pH 10 (C) with time [23].

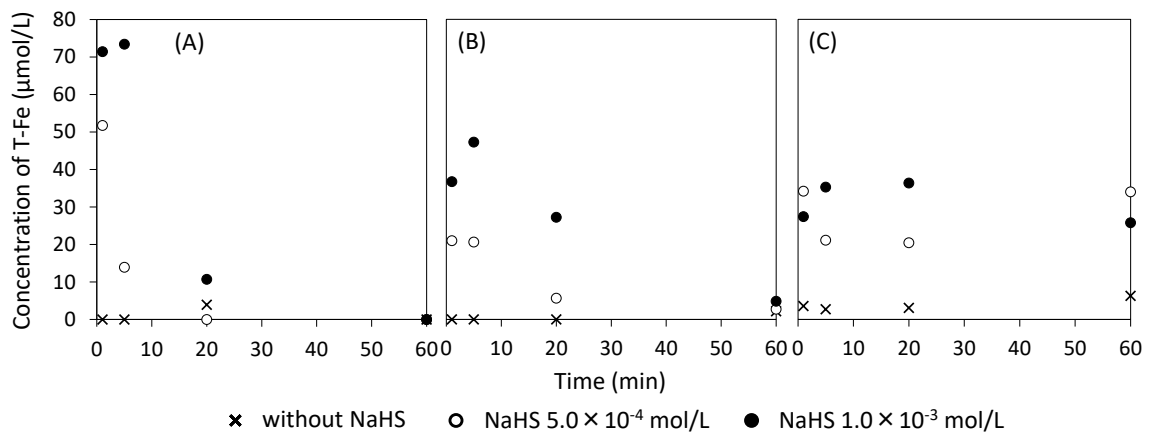


Fig. 2.17 Total iron concentrations after NaHS treatment of chalcopyrite at pH 8 (A), pH 9 (B), and pH 10 (C) with time [23].

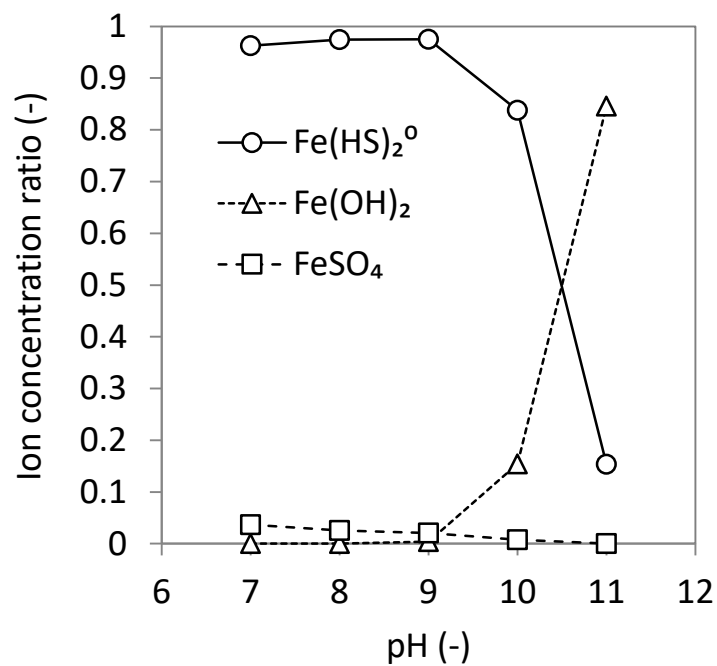


Fig. 2.18 Calculated $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ ion concentrations in NaHS solutions at pH 7–11 (Fe^{2+} : 0.1 mmol, HS^- : 0.1 mmol, SO_4^{2-} : 0.1 mmol) [23].

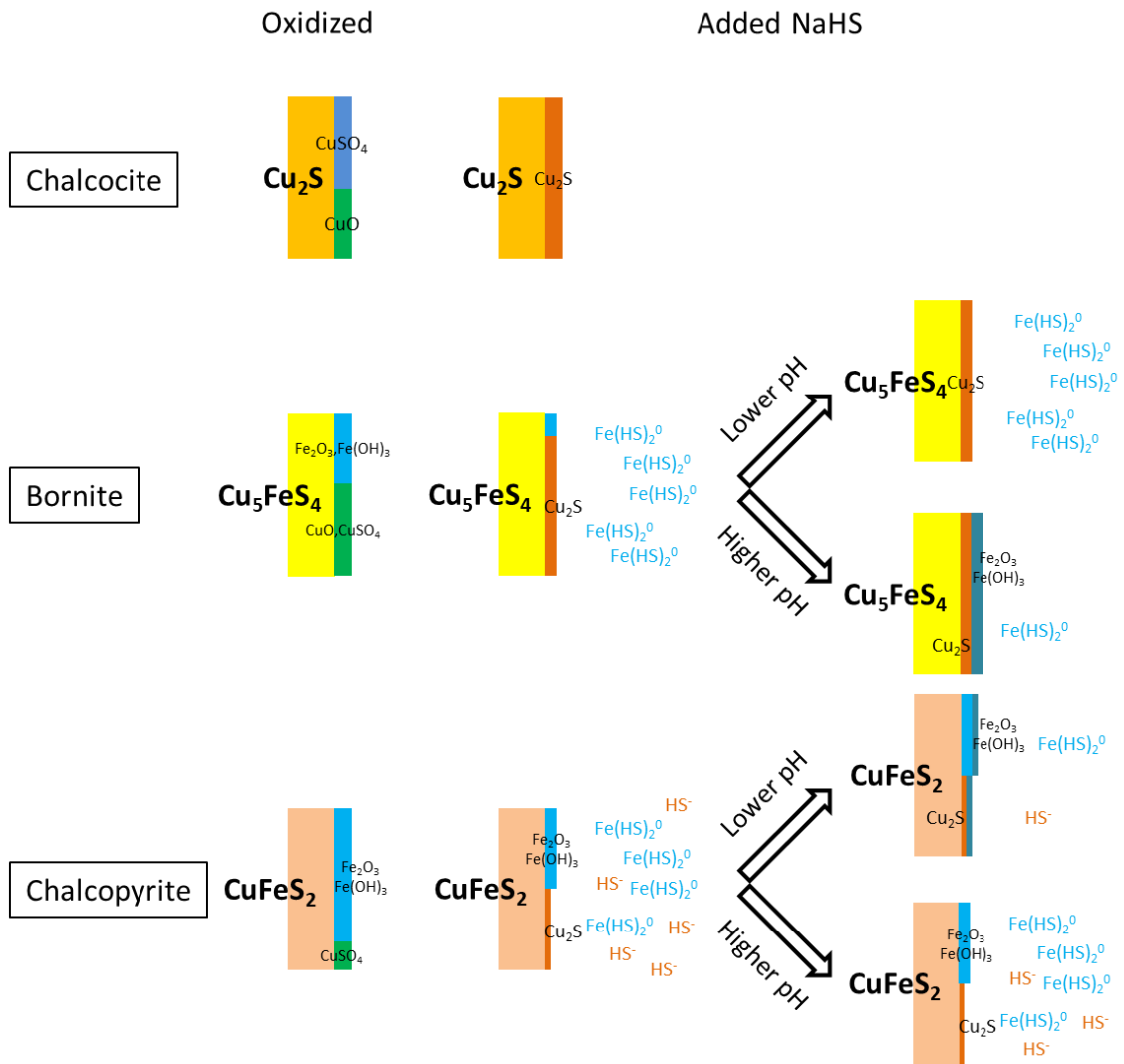


Fig. 2.19 The proposed surface reaction models between the copper sulfide minerals and solutions based on results of solution analyses [23].

2.3.4. ゼータ電位測定結果

Fig. 2.20(A)、(B)、(C)はそれぞれ輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の pH 8、9、10 条件における NaHS 無添加、NaHS 5.0×10^{-4} mol/L、 1.0×10^{-3} mol/L 添加条件のときのゼータ電位測定結果を示す。各鉱物の NaHS 無添加条件では、pH の増加とともにゼータ電位値が低下する傾向が確認された。これは、pH が高くなるにつれて増加した水酸化物イオンが表面に吸着することで、各鉱物表面が負の電荷を帯びたためであると考えられる。

輝銅鉱のゼータ電位測定結果より、NaHS 処理後のゼータ電位値は pH によらず -10 から -20 mV の範囲で推移することが確認された (Fig. 2.20(A))。また、輝銅鉱の各 pH におけるゼータ電位値が、Fig. 2.20(A) 中に実線で示した Cu_2S のゼータ電位挙動[52]と同様の傾向を示すことも確認された。このことから、輝銅鉱表面に被覆した銅の酸化生成物が pH によらず NaHS 処理によって Cu_2S へと硫化されることが示唆された。これは、XPS の表面分析結果、溶液分析結果と調和的であることが確認された。

斑銅鉱のゼータ電位測定結果から、斑銅鉱のゼータ電位値は輝銅鉱と比較してより負に帯電していることが確認された (Fig. 2.20(B))。XPS 分析や溶液分析結果によると、銅の酸化生成物の硫化による Cu_2S の生成は、一度錯イオンとして溶出した鉄の再沈殿よりも速い速度で進行するため、 Cu_2S が内層で生成した後、表層に鉄の酸化物が再沈殿すると考えられる。加えて、全鉄イオンの減少速度が遅いことが溶液分析結果より確認されており、このことも上記理由を支持している。したがって、斑銅鉱表面が輝銅鉱よりも負に帯電していたと考えられる。pH 8 条件での NaHS 処理後のゼータ電位値は、 Cu_2S のゼータ電位挙動[52]と同程度の値を示し、pH が高くなるにつれてゼータ電位値が低下し、短破線で示した Fe_2O_3 のゼータ電位値[53]に近づいていくことが確認された。これは、溶液分析の結果から考察された鉄の錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ の挙動と同様の傾向を示していると考えられる。pH 8 条件では、NaHS 処理によって溶出した $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が溶液中に固定化されることで、表面は Cu_2S により被覆されるため、ゼータ電位が Cu_2S のゼータ電位値と同様の値を示す。一方で、pH が高くなるにつれて $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が不安定となり、表面への Fe_2O_3 再沈殿が起こるため、ゼータ電位が Fe_2O_3 のゼータ電位値に近づいていったと考えられる。

黄銅鉱の測定結果から、ゼータ電位値は輝銅鉱、斑銅鉱と比較して大幅に低下し、-50 から -70 mV の範囲で推移しており、長破線で示した黄銅鉱の参照ゼータ電位値[54]と比較しても大きく負に帯電していることが確認された (Fig. 2.20(C))。また、pH 8 では Fe_2O_3 のゼータ電位値[53]と同様の値を示し、pH が高くなるにつれて徐々にゼータ電位値が低下していくことも確認された。この傾向は、斑銅鉱と比較して黄銅鉱表層の方が多量の Fe_2O_3 に被覆されているためと考えられる。溶液分析の結果から、黄銅鉱表面は pH 8 で Fe_2O_3 の再沈殿の生成が示唆されていることから、pH 8 におけるゼータ電位挙動を支持している。pH の増加に伴うゼータ電位値の低下は、溶液分析の結果から確認された多量の溶存硫化物イオンの影響により、黄銅鉱表面への硫化水素イオンの吸着が起こることが原因であると推察される。

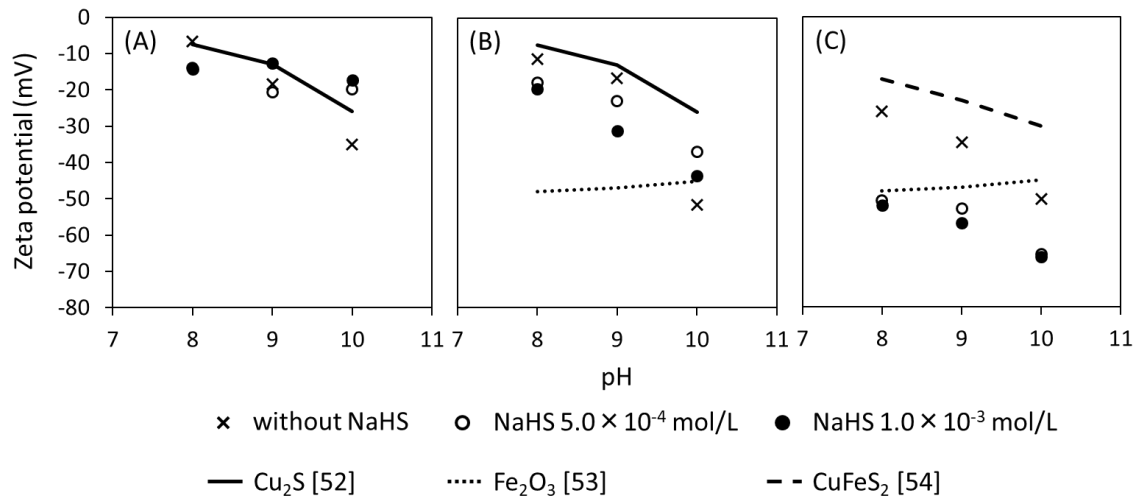


Fig. 2.20 Effect of pH and NaHS concentrations on zeta potential of chalcocite (A), bornite (B), and chalcopyrite (C) [23].

2.4. 総括

本章では、XPS 分析、溶液分析、ゼータ電位測定による輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱表面の性状解析を行うことで、酸化処理、NaHS 処理による各鉱物の表面反応モデルの構築を検討した。以下にそれぞれの鉱物に関する知見をまとめる。

- 1) 輝銅鉱は、XPS 分析の結果から酸化処理後に CuO や CuSO_4 などの銅の酸化生成物が表面を被覆することが確認された。酸化処理後に NaHS 処理を行うことで、表面上の銅の酸化生成物は NaHS によって Cu_2S へと硫化されることが明らかとなった。また、溶液分析、ゼータ電位測定の結果から、 Cu_2S は NaHS 処理初期の早い段階で生成され、pH によらず表面を被覆することが明らかとなった。
- 2) 斑銅鉱は、XPS 分析の結果から酸化処理後に CuO や CuSO_4 などの銅の酸化生成物に加えて Fe_2O_3 や $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などの鉄の酸化生成物が表面を被覆することが確認された。酸化処理後に NaHS 処理を行うと、輝銅鉱と同様に銅の酸化生成物は Cu_2S へと硫化されることが確認された。鉄の酸化生成物に関しては、NaHS 処理初期に鉄の錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ として溶液中に溶出することが溶液分析の結果から明らかとなった。加えて、 $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ の安定性が pH に依存していることを化学平衡計算より確認し、 $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が安定して存在できる pH 8 においては斑銅鉱表面を主に Cu_2S が被覆し、pH 10 においては Fe_2O_3 が表面へ再沈殿することが確認された。
- 3) 黄銅鉱の XPS 分析の結果より、酸化処理後の黄銅鉱表面には銅の酸化生成物として CuSO_4 が確認されたが、酸化されなかった黄銅鉱の存在も確認されたことから、輝銅鉱、斑銅鉱と比較して黄銅鉱中の銅は酸化の影響を受けにくいことがわかった。一方で、鉄に関しては酸化処理後に Fe_2O_3 や $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などの鉄の酸化生成物が確認され、XPS のピーク強度から、酸化処理後の黄銅鉱表面は鉄の酸化生成物が支配的であることが示唆された。NaHS 処理後には NaHS の硫化作用による Cu_2S の生成が確認された。また、溶液分析、ゼータ電位測定の結果から、pH 8 で鉄の錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が表面上へ再沈殿し、pH 10 では残存硫化水素イオン濃度の高さから $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が溶液中に固定化されることを明らかにした。
- 4) 以上の結果から、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の表面性状を解析することで、各鉱物で NaHS 処理に対して異なる表面性状を有することが明らかとなり、解析結果から鉱物ごとの表面反応モデルを構築した。銅のみを有する硫化物である輝銅鉱と、銅と鉄を含む硫化物である斑銅鉱、黄銅鉱では、NaHS 処理後の表面性状が異なることを明らかにした。輝銅鉱表面は、NaHS 処理により銅の硫化物のみの影響を受け、斑銅鉱、黄銅鉱は銅の硫化物と鉄の酸化物両生成物の影響を受けることが示唆された。

References

- [1] I. Nakamura, Saishin senko gijutsujijyo: koshubetsu daihyoteki process hen(1): Copper, *Kinzoku Shigen Rep.* 43(1) (2013) p. 45–62.
- [2] K. C. Corin, M. Kalichini, C. T. O'Connor, S. Simukanga, The recovery of oxide copper minerals from a complex copper ore by sulphidisation, *Minerals Engineering*, 102 (2017) p. 15–17.
- [3] M. Kalichini, K. C. Corin, C. T. O'Connor, S. Simukanga, The role of pulp potential and the sulphidization technique in the recovery of sulphide and oxide copper minerals from a complex ore, *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 117(8) (2017) p. 803–810.
- [4] A. Moharram, S. Faraz, R. T. M. Mohammad, K. D. Ahmad, A. Mahmoud, A successful operational initiative in copper oxide flotation: Sequential sulphidisation-flotation technique, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 55(2) (2019) p. 356–369.
- [5] J. Han, J. Xiao, W. Qin, D. Chen, W. Liu, Copper recovery from Yulong complex copper oxide ore by flotation and magnetic separation, *JOM; New York*, 69(9) (2017) p. 1563–1569.
- [6] C. J. Ferron, N. N. Manu, Recovery of copper oxide minerals by sulphidisation flotation, *Reagents for Better Metallurgy*. P. S. Mulukutla, (ed.). Society for Mining, Metallurgy & Exploration, Littleton, CO, (1994) p. 156–164.
- [7] T. P. Phetla, E. Muzenda, A multistage sulphidisation flotation procedure for a low grade malachite copper ore, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 4(9) (2010) p. 580–586.
- [8] K. B. Quast, G. Tsatouhas, K. Y. Wong, R. Newell, The use of polysulfide as an alternative sulphidising reagent for the CPS flotation of oxide copper ores. *Proceedings of the Centenary of Flotation Symposium, Brisbane, Australia, 6-9 June 2005*. Johnson, G.J. (ed.). Australian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton, Victoria., (2005) p. 1027–1032.
- [9] H. Soto, J. S. Laskowski, Redox conditions in the flotation of malachite with sulphidising agent, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C- Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 82 (1973) C153–C157.

- [10] Z. Wenbin, Thirty-year plant practice of sulphidisation - flotation of copper oxidised ores, Proceedings of the XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne., (1993) p. 23–28.
- [11] S. Castro, J. Goldfarb, J. Laskowski, Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, I. Chemical factors in the sulphidization of copper oxide. *Int. J. Miner. Process.*, 1(2) (1974) p. 141–149.
- [12] S. Castro, H. Soto, J. Goldfarb, J. Laskowski, Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, II. Role of the adsorption and oxidation of sodium sulphide in the flotation of chrysocolla and malachite. *Int. J. Miner. Process.*, 1(2) (1974) p. 151–161.
- [13] K. Kongolo, M. Kipoka, K. Minanga, M. Mpoya, Improving the efficiency of oxide copper–cobalt ores flotation by combination of sulphidisers. *Miner. Eng.*, 16(10) (2003) p. 1023–1026.
- [14] D. W. Clark, A. J. H. Newell, G. F. Chilman, P. G. Capps, Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning, *Minerals Engineering*, 13(12) (2000) p. 1197–1206.
- [15] H. Matsuoka, K. Mitsuhashi, M. Kawata, C. Tokoro, Derivation of flotation kinetic model for activated and depressed copper sulfide minerals, *Minerals (Basel)*, 10(11) (2020) p. 1027.
- [16] N. Nimura, X-ray photoelectron spectroscopy no genri to oyo, *JAIMA Season 2016 summer*, (2016) p. 1–7.
- [17] J. F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, UK, (2020) p. 1–288.
- [18] D. A. Shirley, High-resolution X-Ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* 5, (1972) p. 4709–4714.
- [19] O. Stern, Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie.*, 30(21-22) (1924) p. 508–516.
- [20] M. Abe, *Measurement Techniques and Practices of Colloid and Interface Phenomena* / edited by Masahiko Abe. 1st ed., Singapore, Springer Singapore, (2019).

- [21] M. Smoluchowski, *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus* (L. Gretz, ed.), Barth, Leipzig, 2 (1921) p. 366.
- [22] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science*, Academic Press, New York, (1981).
- [23] H. Matsuoka, K. Mitsuhashi, M. Kawata, T. Kato, C. Tokoro, K. Haga, A. Shibayama, Surface properties of copper-sulfide minerals with sodium-hydrosulfide activation. *Minerals engineering.*, 156 (2020) p. 106530.
- [24] D. Nava, I. Gonzalez, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, Surface characterization by X-ray photoelectron spectroscopy and cyclic voltammetry of products formed during the potentiostatic reduction of chalcopyrite. *Electrochim. Acta.*, 53 (2008) p. 4889–4899.
- [25] Q. Zhao, W. Liu, D. Wei, W. Wang, B. Cui, W. Liu, Effect of copper ions on the flotation separation of chalcopyrite and molybdenite using sodium sulfide as a depressant. *Miner. Eng.*, 115 (2018) p. 44–52.
- [26] M. S. McIntyre, D. G. Zetunak, X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. *Anal. Chem.*, 49 (1977) p. 1521–1529.
- [27] P. Mills, J. L. Sullivan, A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of photoelectron spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 16 (1983) p. 723–732.
- [28] A. N. Buckley, R. Woods, 1984. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite. *Aust. J. Chem.*, 37 (1984) p. 2403–2413.
- [29] R. S. C. Smart, Surface layers in base metal sulphide flotation. *Miner. Eng.*, 4 (1991) p. 891–909.
- [30] G. Fairthorne, D. Fornasiero, J. Ralston, Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite. *Int. J. Miner. Process.*, 49 (1997) p. 31–48.
- [31] K. Sasaki, K. Takatsugi, K. Ishikura, T. Hirajima, Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values. *Hydrometallurgy*, 100 (2010) p. 144–151.
- [32] M. C. Biesinger, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn;. *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2010) p. 887–898.

- [33] F. M. Capece, V. D. Castro, C. Furlani, G. Mattogno, C. Fragale, M. Gargano, M. Rossi, "Copper chromite" catalysts: XPS structure elucidation and correlation with catalytic activity. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 27 (1982) p. 119–128.
- [34] V. Krylova, M. Andrulevicius, Optical, XPS and XRD studies of semiconducting copper sulfide layers on a polyamide film, *International Journal of Photoenergy* Article ID 304308, 8 (2009).
- [35] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, X-ray photoelectron spectroscopy studies of solvated metal atom dispersed catalysts. Monometallic iron and bimetallic iron-cobalt particles on alumina. *Chem. Mater.*, 2 (1990) p. 186–191.
- [36] M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, H. H. Masjuki, Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel. *Corros. Sci.*, 67 (2013) p. 50–59.
- [37] A. Ghahremaninezhad, D. G. Dixon, E. Asselin, Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite (CuFeS_2) dissolution in sulfuric acid solution. *Electrochim. Acta.*, 87 (2013) p. 97–112.
- [38] S. W. Knipe, J. R. Mycroft, A. R. Pratt, H. W. Nesbitt, G. M. Bancroft, X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 59 (1995) p. 1079–1090.
- [39] D. L. Legrand, G. M. Bancroft, H. W. Nesbitt, Surface characterization of pentlandite, $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$, by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing*, 51 (1997) p. 217–228.
- [40] C. Kuo, M. H. Huang, Hydrothermal synthesis of free-floating Au_2S nanoparticle superstructures. *J. Phys. Chem. C*, 112(31) (2008) p. 11661–11666.
- [41] S. L. Harmer, J. E. Thomas, D. Fornasiero, A. R. Gerson, The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 70 (2006) p. 4392–4402.
- [42] R. Ma, J. Stegemeier, C. Levard, J. G. Dale, C. W. Noack, T. Yang, G. E. Brown Jr., G. V. Lowry, Sulfidation of copper oxide nanoparticles and properties of resulting copper sulfide. *Environment. Sci.: Nano*, 1 (2014) p. 347–35.
- [43] H. H. Huang, The Eh-pH Diagram and Its Advances. *Metals (Basel)*, 6(1) (2016) p. 23.

- [44] D. Wei, K. Osseo-Asare, Particulate pyrite formation by the $\text{Fe}^{3+}\text{HS}^-$ reaction in aqueous solutions: effects of solution composition. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects.*, 118(1) (1996) p. 51–61.
- [45] D. Wei, K. Osseo-Asare, Formation of Iron Monosulfide: A spectrophotometric study of the reaction between ferrous and sulfide ions in aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science.* 174(2) (1995) p. 273–282.
- [46] D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo, User's guide to PHREEQC (Version 2) — A computer program for speciation, batchreaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99–4259, 312 (1999).
- [47] D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo, Description of input and examples for PHREEQC version 3 - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, US geological survey, U.S.A., (2013) p. 1–497.
- [48] C. Tokoro, Shoshinsyanotameno PHREEQC niyori hannokaisekinyumon, R&D support center, Tokyo, Japan, (2016) p. 3–113.
- [49] D. L. Parkhurst, D. C. Thorstensn, L. N. Plummer, PHREEQC – a computer program for geochemical calculations -. U. S. Geological Survey, Denver, (1980).
- [50] J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac, Minteqa2/prodefa2 – a geochemical assessment model for environmental systems: user manual supplement for version 4.0 –. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Athens, (1998).
- [51] T. Chmielewski, R. Kaleta, Galvanic interactions of sulfide minerals in leaching of flotation concentrate from Lubin concentrator, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 46 (2011) p. 21–34.
- [52] M. Balaz, E. Dutkova, Z. Bujnakova, E. Tothova, G. N. Kostova, Y. Karakirova, K. Maria, Mechanochemistry of copper sulfides: Characterization, surface oxidation and photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, (2018) p. 746–576.
- [53] J. M. Berg, A. Romoser, N. Banerjee, R. Zebda, The relationship between pH and zeta potential of ~30 nm metal oxide nanoparticle suspensions relevant to in vitro toxicological evaluations. *Nanotoxicology*, 3(4) (2009) p. 276–283.

- [54] **Z. Yin, W. Sun, Y. Hu, Q. Guan, C. Zhang, Y. Gao, J. Zhai, Depressing behaviors and mechanism of disodium bis (carboxymethyl) trithiocarbonate on separation of chalcopyrite and molybdenite. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 27 (2017) p. 883–890.**

第3章 表面反応モデルによる硫化銅鉱物の浮遊性予測可能性の検証

3.1. はじめに

第2章では、酸化処理を施した輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱と NaHS との表面反応モデルを構築した。表面性状解析の結果、各鉱物中の銅と鉄で NaHS 処理に対する反応挙動が異なり、銅は酸化生成物が NaHS との反応により Cu_2S へと硫化、鉄は鉄の錯イオンである $\text{Fe}(\text{HS})_2$ として溶出した後、pH の違いによって溶液中に固定化もしくは鉱物表面へ Fe_2O_3 として再沈殿することを明らかにした。これにより表面反応は、既往研究で主に検討されてきた銅成分の影響のみならず、鉄成分と NaHS との反応による影響を受けることが確認された。

第1章で述べたように、NaHS は主に酸化銅鉱石に対する活性剤として使用される[1-6]一方で、黄銅鉱と輝水鉛鉱を含む鉱石に対しては黄銅鉱の抑制剤として使用されている[7, 8]。このように、NaHS による活性化、抑制化それぞれ一方の効果に関する研究は多くなされているが、NaHS による活性から抑制までを総合的に論じている研究はほとんど見受けられない。本論文における硫化銅鉱物の浮選挙動予測と表面改質剤の最適処理条件の決定という目的を達成するためには、NaHS 濃度変化に対する活性化、抑制化の包括的な検討が重要であると考えられる。そこで本章においては、種々の NaHS 濃度で表面処理を施した各鉱物に対して、接触角測定と単一系における浮選試験を行い、NaHS 濃度変化が表面濡れ性と浮遊性に及ぼす影響について検討した。接触角測定の結果から、NaHS 処理濃度によって表面の疎水化、親水化が確認された。 1.0×10^{-9} mol/L から 7.0×10^{-9} mol/L 程度の低濃度域では接触角が増加し、NaHS による硫化作用によって表面が活性化されることが考えられた。一方で、NaHS 濃度を 1.0×10^{-8} mol/L より増加させると各鉱物の接触角が低下し、NaHS の抑制効果が確認された。単一系における浮選試験の結果から、酸化処理後と比較して 1.0×10^{-6} mol/L 程度の低濃度域の NaHS 処理によって実収率が増加し、NaHS 濃度の増加に伴って実収率が低下していく傾向も明らかとなった。接触角測定と単一系での浮選試験で、系内に存在する各鉱物の表面積の違いから、活性効果が現れる NaHS 濃度に違いが見られたが、活性、抑制効果に関しては同様の傾向が確認できた。また、各鉱物の NaHS 濃度変化に対する表面濡れ性や浮遊性の結果は、第2章で構築した表面反応モデルに基づいた挙動を示していたことから、表面反応モデルとの相関が確認された。本章での検討結果から、各鉱物には浮遊性が最大化される最適 NaHS 濃度が存在する一方で、過剰量の NaHS 添加によって硫化水素イオンの表面吸着が起これ、各鉱物の浮選初期における浮遊性が低下することが示唆された。

3.2. 実験方法

3.2.1. 鉱物標本試料の前処理

本章においても、前章で記した輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の鉱物標本試料を用いて、接触角測定、単一系での浮選試験を行った。浮選試験における各鉱物試料の前処理は、第 2 章 2.2.1 項と同様の手順で行ったため本項では割愛し、接触角測定の前処理方法について記す。

接触角測定には、1 cm 角の塊状鉱物をエポキシ樹脂 (Struers 社製 Epofix) に埋め込んだ樹脂片を使用した。各鉱物の樹脂片は、自動研磨装置 (Struers 社製 Laboforce-Mini) にて 3 種類の研磨紙 (SiC #1200、#2000、#4000) を用いて表面研磨した後、3 μm 、1/4 μm のダイヤモンドペースト (Struers 社製) を塗布した研磨布 MD Sat と MD Dur (Struers 社製) でさらに研磨した。一連の表面研磨後の各鉱物を未処理試料とした。

3.2.2. NaHS 処理

表面酸化処理後の接触角測定用の樹脂片と浮選試験用の 20 μm 以下に粉砕した輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱試料に対して、種々の NaHS 濃度で表面処理を行った。以下に(1)接触角測定、(2)浮選試験での NaHS 処理方法について記す。

(1) 接触角測定

先行研究によると、浮選操業における硫化銅鉱石の活性化を目的とした場合、改質剤 NaHS の添加量は数 g/t~100 g/t の範囲であることが報告されている[9]。後述するが、本研究では $P_{80} = 70 \mu\text{m}$ に調製した鉱石試料 480 g を用いて、容積 1 L の浮選セルで NaHS 50 g/t、100 g/t の添加量条件を選定して実鉱石の浮選試験を実施している。ここで、本章で検討した接触角測定における NaHS の処理濃度を決定するにあたり、浮選系内に存在する鉱石の表面積あたりの NaHS 濃度を参照した。実際の鉱石試料は粒度分布を有するが、ここでは計算を単純化するために、鉱石中のすべての粒子が直径 70 μm の真球であり、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱 (比重はそれぞれ 5.8、5.7、4.2) がすべて同様の割合で含有されていると仮定して浮選系内に存在する全粒子の表面積を概算した。

Table 3.1 NaHS concentration and calculated surface area in flotation tests and contact angle measurements

	Surface area (m^2)	NaHS concentration (mol/L)
Flotation test (ore sample)	8.0	0.5×10^{-3}
Contact angle measurement	1.0×10^{-4}	6.3×10^{-9}

Table 3.1 より、浮選試験系内における全粒子の表面積あたりの NaHS 濃度を基に、接触角測定系内における各銅鉱物の表面積あたりの NaHS 濃度を概算した結果、 10^{-9} mol/L 程度の NaHS 濃度であることがわかった。したがって、接触角測定における NaHS 処理濃度は、 10^{-9} mol/L から濃い濃度域へと展開していくこととした。

実験手順としては、100 mL ビーカーに純水 100 mL を入れ、ナガオ社製の 25%NaHS 水溶液を用いて NaHS 濃度 1.0×10^{-9} mol/L、 7.0×10^{-9} mol/L、 1.0×10^{-8} mol/L、 1.2×10^{-6} mol/L、 1.0×10^{-3} mol/L となるように調整した。次に各鉱物試料の樹脂片を NaHS 処理溶液に浸漬させ、自然 pH 条件で 10 分間の NaHS 処理を行った。

(2) 単一系での浮選試験

(1)接触角測定の NaHS 処理濃度の選定方法と同様に、実鉱石浮選試験系内における表面積あたりの NaHS 濃度を参照し、単一系での NaHS 処理濃度を概算したところ、輝銅鉱は 9.7×10^{-7} mol/L、斑銅鉱は 9.5×10^{-7} mol/L、黄銅鉱は 7.0×10^{-7} mol/L が対応する濃度であることがわかった。したがって、各銅鉱物標本試料単一系での浮選試験における NaHS 処理濃度は、 10^{-7} mol/L から濃い濃度域へと展開していくこととした。

実験手順としては、100 mL ビーカーに純水 100 mL を入れ、関東化学社製の 97%水酸化ナトリウムで調製した 1%水酸化ナトリウム水溶液を、pH 8、9、10 となるように添加した。pH 調整後の溶液に、ナガオ社製の 25%NaHS 水溶液を NaHS 濃度、0 mol/L、 1.0×10^{-7} mol/L、 1.0×10^{-6} mol/L、 1.0×10^{-5} mol/L、 1.0×10^{-3} mol/L となるように添加した。その後、各鉱物粒子を 1 g 添加し、所定の pH に調製しながら 5 分間の NaHS 処理を行った。

3.2.3. 接触角測定

接触角は、浮選などの湿式プロセスにおける固体表面の濡れ性を評価する一般的な指標であり、浮選における目的鉱物の実収率に影響を及ぼす重要な指標の一つである[10]。濡れ性の概念と、表面張力と接触角の関係性は、Young[11]によって定義され、下式に示すようなヤングの式によって表される。

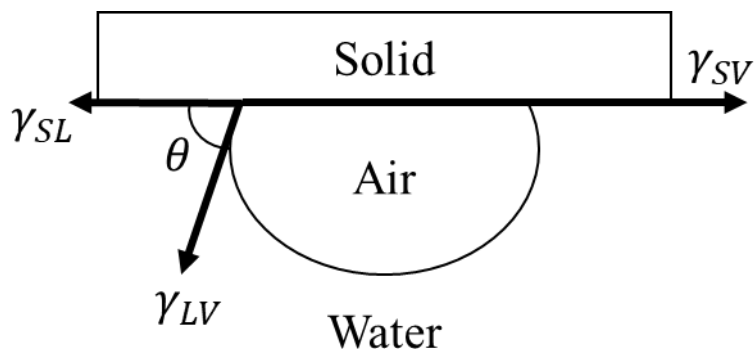


Fig. 3.1 Contact angle between bubble and mineral surface in an aqueous medium.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cdot \cos\theta + \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

ここで、 γ_{SV} は固体表面張力、 γ_{LV} は液体表面張力、 γ_{SL} は固液界面張力を示し、 θ はヤングの接触角を示す。浮選系において、気泡－鉱物粒子間の付着と脱着は界面特性によって決定され、接触角を用いて表されることがある。多くの研究者が、鉱物表面での接触角測定と浮遊性との関係性について論じている。Fuerstenau[12]は、捕収剤としてザンセートを使用した浮選系において、ザンセートの添加量に対する方鉛鉱の実収率と方鉛鉱表面の接触角の挙動をまとめ、両者に相関関係があることを示した。具体的には、捕収剤の添加量が増加するにつれて、浮選実収率、接触角ともに増加していく傾向が確認されている。また、Hirajimaら[13]は、過酸化水素による酸化処理の有無に関して、黄銅鉱表面の接触角と浮選実収率の結果を報告した。その結果、新鮮な黄銅鉱表面の接触角は 70° 、実収率は 85% となった。一方で、過酸化水素による表面改質処理後の黄銅鉱表面の接触角は 30° 、実収率は 15% となった。このことから、接触角と実収率には相関関係が確認でき、浮遊性を予測するうえで重要な指標であると考えられる。

本研究では、接触角測定装置 (DataPhysics 社製 OCA15EC) に付帯する測定モードの Captive Bubble Method で、液中における気泡と鉱物表面との接触角の評価を行った。水溶液中に浸漬させた各鉱物の樹脂片試料に、マイクロシリンジの針先より生成した $7 \mu\text{L}$ の気泡を付着させ、付着した気泡の安定化のため付着 30 秒後の接触角を測定した。未処理、酸化処理、NaHS 処理後の各鉱物表面に対して異なる 5 ヶ所で接触角を測定し、その平均値を接触角値とし評価した。液中での気泡－鉱物表面間の接触角測定の概略図を Fig. 3.2 に示す。

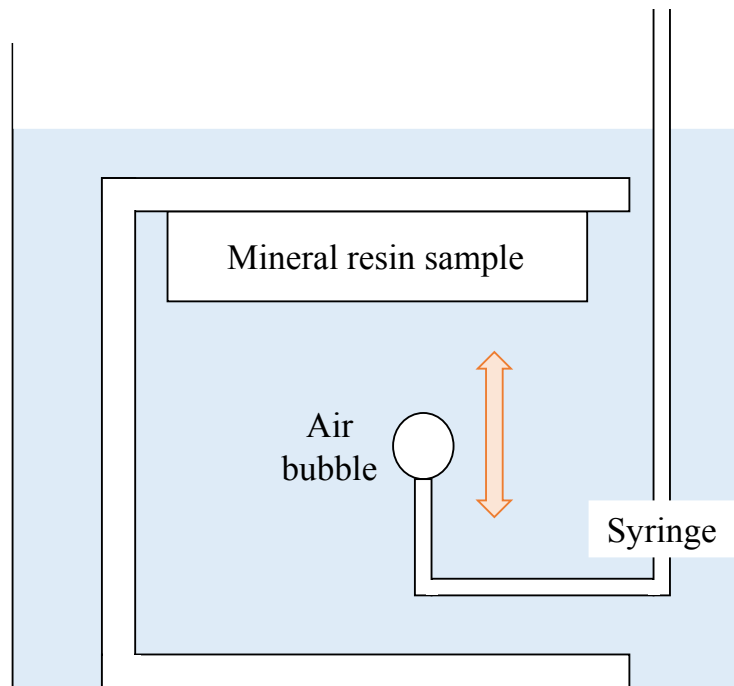


Fig. 3.2 Schematic diagram of contact angle measurement in liquid.

3.2.4. 単一系での浮選試験

各鉱物単一系での浮選試験を、Fig. 3.3 に示すような実験室スケールのコラム試験機を用いて行った。表面処理後の各鉱物試料の懸濁液を、マグネットスターラ上に設置したコラム試験機の上部より導入した。MIBC を添加した後、攪拌子により攪拌しながら試験機下部より 0.3 L/min の流量で給気し、2 分間浮選試験を行った。浮選後の回収産物と試験機下部に残留している沈降産物は、90°C に設定した乾燥機で 12 時間以上乾燥させ、それぞれの重量を求めた。実収率 (R (%)) は、回収産物重量 (W_{float} (g)) を、回収産物重量と沈降産物重量 (W_{sink} (g)) の和で除して求めた ((3.2)式 [14])。

$$R = \frac{W_{float}}{W_{float} + W_{sink}} \times 100 \quad (3.2)$$



Fig. 3.3 The small column flotation apparatus.

3.3. 実験結果

3.3.1. 接触角測定結果

Fig. 3.4 は、輝銅鋳、斑銅鋳、黄銅鋳の樹脂片試料の各種表面処理後の接触角測定結果を示す。各鋳物の未処理条件における接触角は、輝銅鋳: 84.2°、斑銅鋳: 81.1°、黄銅鋳: 73.9°と非常に大きく、各鋳物の自然疎水度が高く浮遊性の高さが推察された。一方で酸化処理後は、輝銅鋳: 43.7°、斑銅鋳: 58.1°、黄銅鋳: 63.2°と各鋳物の接触角が大幅に低下し、酸化処理により表面が親水化されていることが確認され、浮遊性も低下することが予想された。

輝銅鋳の NaHS 1.0×10^{-9} mol/L、 7.0×10^{-9} mol/L 処理後の接触角は、それぞれ 59.9°、57.9°と増加し、NaHS 処理による表面活性効果により疎水化していることが確認された。NaHS 濃度を 1.0×10^{-8} mol/L より増加していくにつれて接触角が徐々に減少し、 1.0×10^{-3} mol/L では 25.0°と表面が強く親水化されていることが明らかとなった。斑銅鋳の NaHS 1.0×10^{-9} mol/L 処理後の接触角は、58.9°と酸化処理後の接触角とほぼ同様の値を示した。 7.0×10^{-9} mol/L 処理後は 65.2°と接触角の増加が確認され、斑銅鋳に関しても NaHS 処理による表面の疎水化が確認された。また、NaHS 濃度の増加に伴う接触角の低下も輝銅鋳と同様に確認された。黄銅鋳の NaHS 処理濃度に対する接触角の変化も、 7.0×10^{-9} mol/L での接触角の増加、それ以上の濃度での接触角の低下等、前述の輝銅鋳、斑銅鋳の接触角の推移と同様の傾向が確認された。

各鋳物の NaHS 濃度変化に対する接触角測定の結果から、処理濃度により活性・抑制効果の両方が確認された。 1.0×10^{-9} mol/L、 7.0×10^{-9} mol/L 程度の低濃度域では、NaHS による硫化作用によって表面が活性化され、接触角が増加、浮遊性も増加することが考えられた。一方で、NaHS 濃度を 1.0×10^{-8} mol/L より増加させると、各鋳物の接触角が低下し表面が親水化する NaHS の抑制効果が確認された。このことから、NaHS の活性効果の発現には最適濃度が存在し、最適濃度に近づくにつれて表面の疎水度、浮遊性ともに増加すると考えられる。また、最適濃度以上の NaHS を添加すると表面を親水化し、浮遊性も低下させることが明らかとなった。

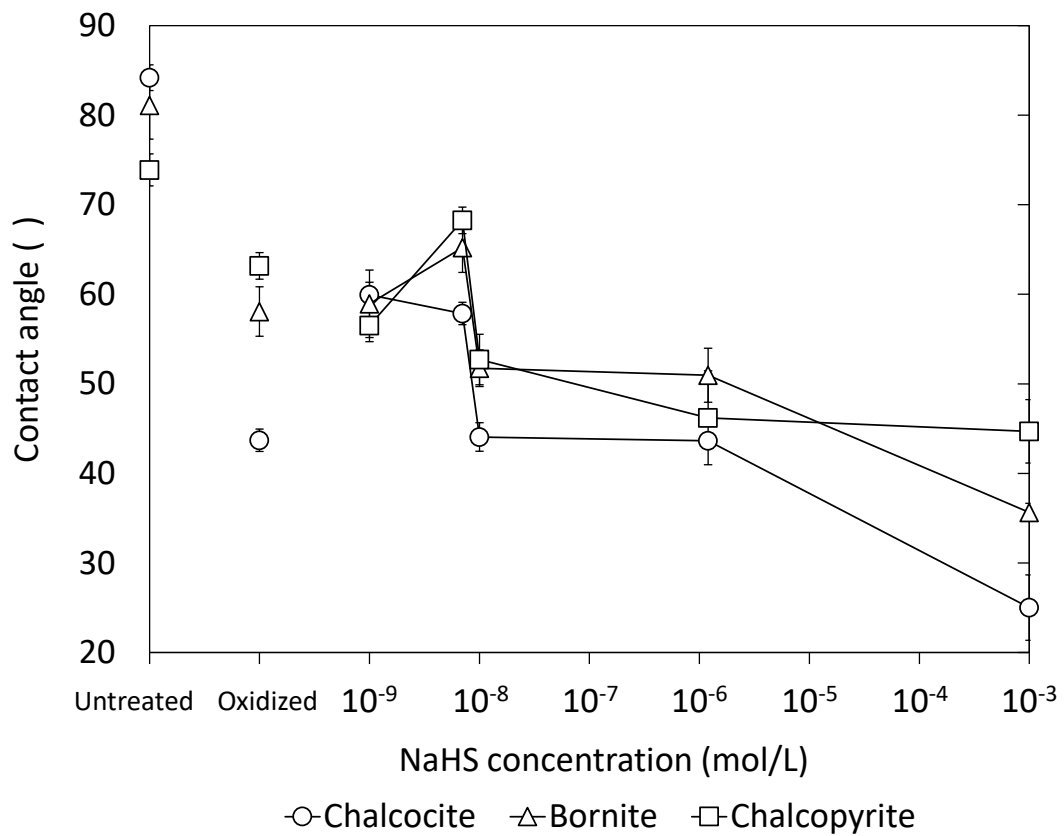


Fig. 3.4 The results of contact angle measurements on untreated, oxidized, and NaHS-treated chalcocite, bornite, and chalcopyrite at several NaHS concentrations [15].

3.3.2. 単一系での浮選試験結果

NaHS 濃度、pH 条件の違いによる輝銅鉱単一の浮選試験結果を Fig. 3.5 に、斑銅鉱の試験結果を Fig. 3.6 に、黄銅鉱の試験結果を Fig. 3.7 にそれぞれ示す。前章の検討結果から、NaHS との表面反応によって生成された Cu_2S や Fe_2O_3 の溶出による活性効果は、浮選初期の浮遊性や浮選速度に大きく寄与すると考えられたため、本項では浮選初期での各鉱物の浮遊性の評価を目的に試験を実施した。輝銅鉱の浮選試験結果から、酸化処理後の実収率（横軸左 Oxidized）と比較して、 1.0×10^{-6} mol/L まで NaHS 濃度を増加させると、pH 条件によらず徐々に実収率が増加している傾向が確認された。これは、酸化処理後に表面を被覆している銅の酸化生成物が、NaHS 処理により Cu_2S へと硫化される反応によるものであると考えられる。NaHS 濃度を増加させるにつれて、表面を被覆している銅の酸化生成物が徐々に Cu_2S へと硫化されていき、最適 NaHS 濃度で Cu_2S の生成量が最大化されたことで、浮遊性も最大化されたと推察される。一方で、 1.0×10^{-6} mol/L 以上に NaHS 濃度を増加させると、急激に実収率が低下していくことが明らかとなった。斑銅鉱は、 1.0×10^{-6} mol/L から 1.0×10^{-5} mol/L まで NaHS 濃度を増加させていくにつれて、実収率も徐々に増加した。一方で、NaHS 濃度を 1.0×10^{-5} mol/L 以上に増加させると、実収率が低下することも確認された。また、斑銅鉱の浮遊性は pH 依存性を有することが確認され、pH 8、9、10 と pH が高くなるにつれて実収率が低下していく傾向が明らかとなった。これは、第 2 章で明らかとなった NaHS と鉄の酸化生成物との反応により溶出した鉄の錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ の挙動によるものであると考えられる。酸化処理後の鉄の酸化生成物は、NaHS との反応により $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ として溶出する。その後 pH 8 では溶液中で安定に存在し、pH 10 では Fe_2O_3 として表面上へ再沈殿する。したがって、低い pH では浮遊性が高く、高い pH では表面への Fe_2O_3 の再沈殿により浮遊性が低下したと考えられる。黄銅鉱は、NaHS 処理濃度、pH 条件によらず、浮選初期における浮遊性が非常に低く、実収率は 10% 以下であることが確認された。これは、酸化処理後の黄銅鉱表面には多量の Fe_2O_3 や $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が被覆していることが予想され、これらの鉄の酸化生成物の影響で浮選初期の浮遊性が低下したためであると考えられる。

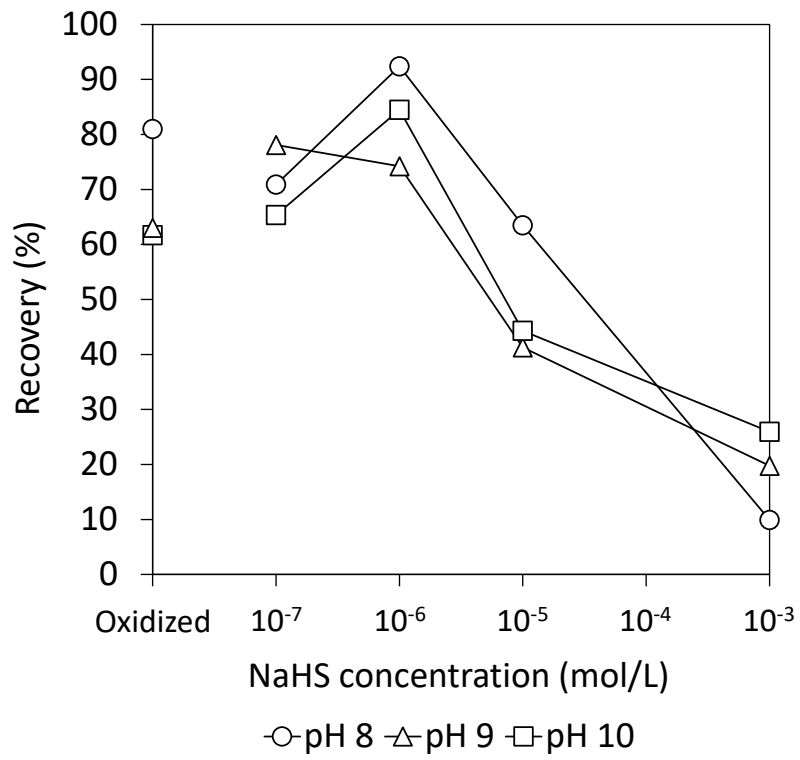


Fig. 3.5 The recoveries of the chalcocite versus several NaHS concentrations at pH 8, 9, and 10 with the small column cell [15].

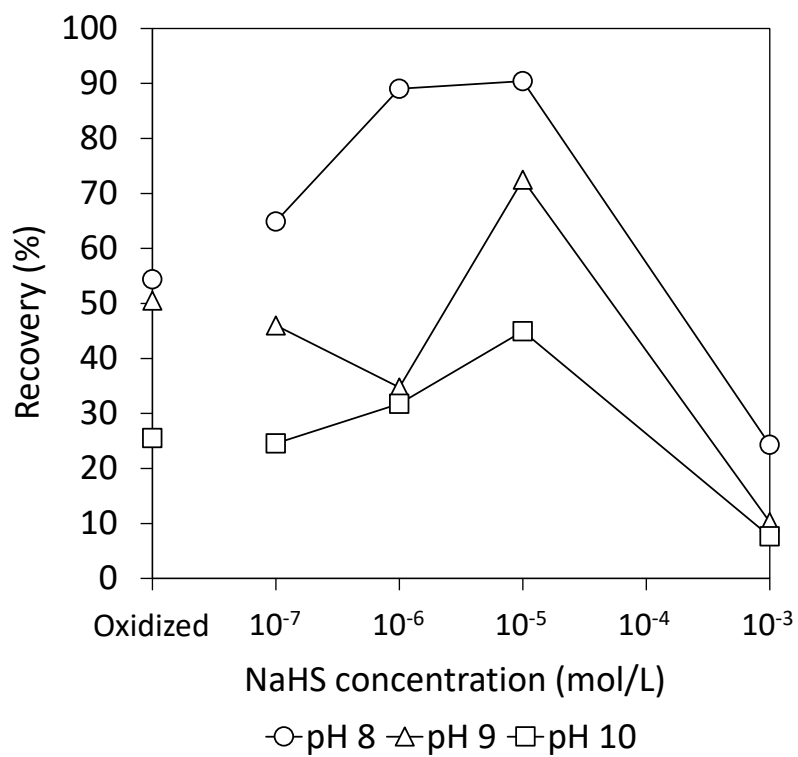


Fig. 3.6 The recoveries of the bornite versus several NaHS concentrations at pH 8, 9, and 10 with the small column cell [15].

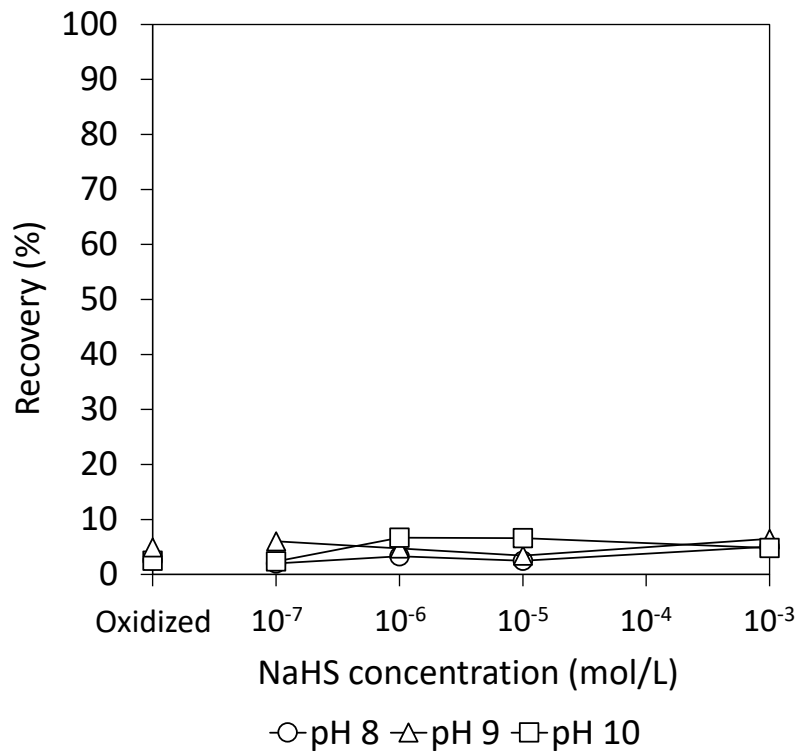


Fig. 3.7 The recoveries of the chalcopyrite versus several NaHS concentrations at pH 8, 9, and 10 with the small column cell [15].

3.3.3. NaHS 濃度増加による表面変化に関する考察

接触角測定結果、単一系での浮選試験結果ともに、最適条件以上に NaHS 濃度を増加させること各鉱物表面が親水化し、浮遊性が低下することが確認された。Zhao ら[16]は、黄銅鉱と輝水鉛鉱の浮選分離に関して Na_2S を黄銅鉱の抑制剤として使用する際の銅イオン存在による分離阻害性の検討を行った。Zhao ら[16]によると、初めに pH 7 から 8.5 条件下で銅イオンが CuOH^+ や $\text{Cu}(\text{OH})_2$ などの形態で表面吸着し、その後 Na_2S を添加することでこれらの親水性種と硫化水素イオンとが反応し Cu_2S へと硫化される。ここで過剰量の Na_2S を添加すると、硫化反応によって消費されずに残留した硫化水素イオンが、鉱物表面に吸着し親水性膜を形成することで浮遊性が低下する、という報告がなされている (Fig. 3.8)。このことから、本研究における NaHS 処理濃度の増加に伴う表面の親水化、浮遊性の低下は、表面を被覆している銅の酸化生成物を硫化した後も溶液中に残存している硫化水素イオンが、各鉱物表面に吸着し親水性膜を形成したことが要因として考えられる。

本章における NaHS 濃度条件の変化に対する輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の表面反応モデルを、以下の Figs. 3.9-3.11 にそれぞれ示す。輝銅鉱は、酸化処理後に表面を被覆していた銅の酸化生成物が NaHS 濃度の増加とともに徐々に Cu_2S へと硫化され、 $\text{NaHS } 10^{-6} \text{ mol/L}$ で Cu_2S の表面被覆が最大化され疎水化、浮遊性の増加が考えられる。その後、過剰な NaHS 濃度において輝銅鉱表面への硫化水素イオンの吸着が起こり親水化、浮遊性も低下することが考えられる。斑銅鉱は NaHS 濃度の増加とともに、銅の酸化生成物は Cu_2S へと硫化され、鉄の酸化生成物は溶出される。その後斑銅鉱も、 $\text{NaHS } 10^{-6}$ から 10^{-5} mol/L で浮遊性が最大化され、過剰な NaHS 濃度では硫化水素イオンの表面吸着により浮遊性が低下する。黄銅鉱に関しても、斑銅鉱と同様な機構が考えられる。

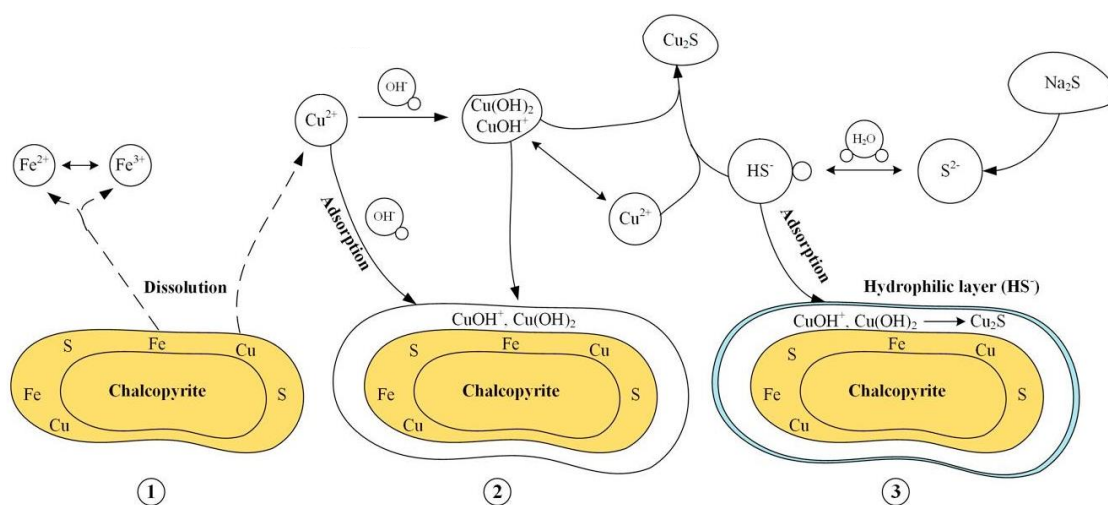


Fig. 3.8 The proposed inhibition model of copper ions in the presence of sodium sulfide [16].

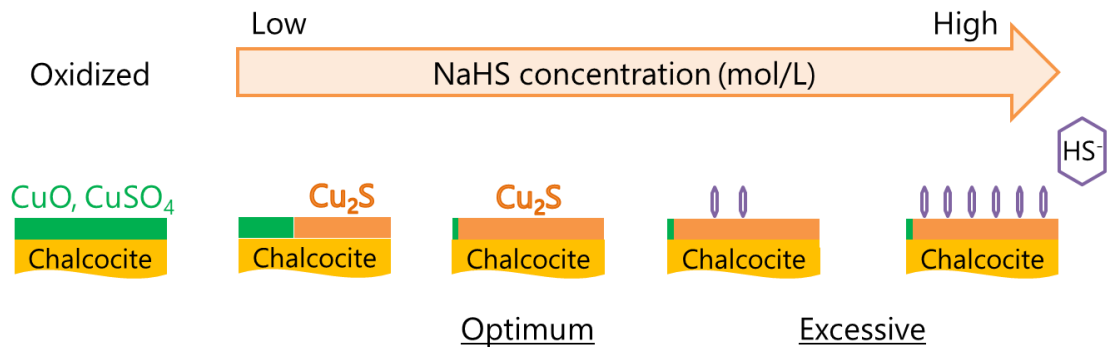


Fig. 3.9 The proposed surface reaction models of chalcocite with increasing NaHS concentration.

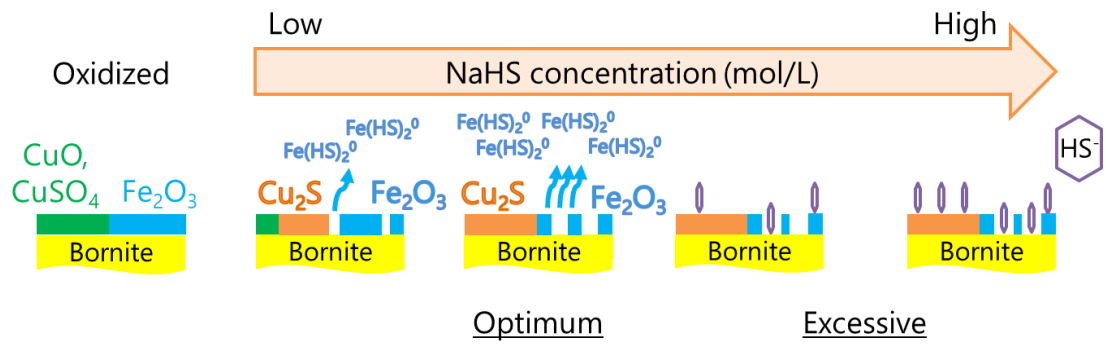


Fig. 3.10 The proposed surface reaction models of bornite with increasing NaHS concentration.

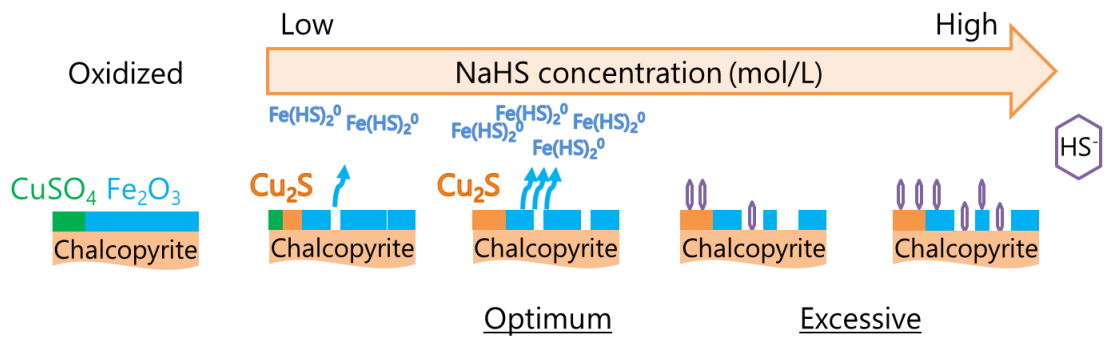


Fig. 3.11 The proposed surface reaction models of chalcopyrite with increasing NaHS concentration.

3.4. 総括

本章では、酸化処理を施した輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱に対して種々の NaHS 濃度条件で表面処理を行い、接触角測定、単一系での浮選試験を実施することで、NaHS 濃度条件が各鉱物の浮遊性に与える影響について考察した。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) 輝銅鉱は、未処理表面の接触角が大きく疎水性を示すが、酸化処理後では接触角が低下し親水化されることが示された。また、 10^{-9} mol/L 程度の濃度域の NaHS 処理によって接触角が増加し疎水化、さらに NaHS 濃度を増加させることで徐々に親水化していく傾向が明らかとなった。単一系での浮選試験結果からも、酸化処理後と比較して 10^{-6} mol/L 程度の濃度域の NaHS 処理によって実収率が増加し、NaHS 濃度の増加に伴って実収率が低下していく傾向も明らかとなった。これらの NaHS 処理濃度に関する浮遊性挙動は、前章で構築した表面反応モデルから、酸化処理後に表面を被覆した銅の酸化生成物が NaHS 濃度を増加させるにつれて徐々に Cu_2S へと硫化されていくことで、疎水度、浮遊性ともに増加していったためであると考察された。また、表面を被覆している銅の酸化生成物の全量を硫化した後、さらに NaHS 濃度を増加させると輝銅鉱表面への硫化水素イオンの吸着が起こり、親水性膜を形成することで浮遊性が低下していくことが考察された。
- 2) 斑銅鉱は、接触角測定の結果から輝銅鉱と同様の傾向が見られ、未処理表面は疎水性、酸化処理後に親水性を示すことが確認された。また、NaHS 10^{-9} mol/L の濃度域で疎水化、 10^{-8} mol/L 以上の濃度で親水化する傾向も明らかとなった。浮選試験結果からは、NaHS 10^{-6} mol/L から 10^{-5} mol/L の濃度範囲において実収率が増加し、NaHS 濃度が 10^{-5} mol/L 以上になると徐々に低下していくことが確認された。加えて、pH による浮遊性の違いも確認された。浮遊性の pH 依存性に関しては、前章で構築した斑銅鉱の表面反応モデルから、鉄の錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ の pH による溶液中への固定化、鉱物表面への再沈殿の挙動との相関が確認された。さらに、NaHS 濃度増加による親水化、浮遊性の低下に関しては、輝銅鉱と同様に溶液中に過剰に存在する硫化水素イオンの表面吸着によるものであると考えられる。
- 3) 黄銅鉱も上記 2 鉱物と同様の接触角測定結果が確認された。単一系での浮選試験結果からは、浮選初期における浮遊性が非常に低いことが確認された。これは前章の結果より、酸化処理によって多量の鉄の酸化生成物が表面を被覆したためであると考えられた。
- 4) 以上の結果から、NaHS 濃度によって各鉱物の浮遊性が変化することが明らかとなった。各鉱物には、NaHS の活性効果によって浮遊性が最大化される最適 NaHS 濃度が存在する一方で、最適濃度を越えた過剰量の NaHS を添加すると、溶液中に残存する硫化水素イオンが鉱物表面へ吸着し親水性膜を形成することで浮遊が抑制されることが示唆さ

れた。この NaHS による浮遊抑制効果により、各鉱物の浮選初期における浮遊性が抑制されることが考えられる。また、本章での NaHS 濃度変化に対する各鉱物の表面濡れ性や浮遊性の結果は、第 2 章で構築した表面反応モデルに基づいた挙動を示していたことから、表面反応モデルとの相関が確認された。

References

- [1] B. A. Wills, **Will's Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery**; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK (2016).
- [2] M. C. Fuerstenau, **Chemistry of Flotation**. AIMME, New York, NY, USA, (1985).
- [3] S. G. Malghan, **Role of sodium sulphide in the flotation of oxidised copper, lead, and zinc ores**. *Miner. Metall. Process.* 3(3) (1986) p. 158–163.
- [4] A. J. H. Newell, W. M. Skinner, D. J. Bradshaw, **Restoring the floatability of oxidized sulfides using sulfidisation**. *Int. J. Miner. Process.* 84(1-4) (2007) p. 108–117.
- [5] R. Zhou, S. Chander, **Kinetics of sulfidization of malachite in hydrosulfide and tetrasulfide solutions**, *Int. J. Miner. Process.* 37 (1993) p. 257–272.
- [6] H. Bustamante, S. Castro, **Hydrophobic effects of sodium sulphide on malachite flotation**. *Trans. Inst. Min. Metall.* 81 (1975) C167–C171.
- [7] A. Ansar, M. Pawlik, **Floatability of chalcopyrite and molybdenite in the presence of lignosulfonates. Part II. Hallimond tube flotation**. *Miner. Eng.* 20(6) (2007) p. 609–616.
- [8] S. M. Bulatovic, **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice: Volume 1: Flotation of Sulfide Ores**. Elsevier, (2007).
- [9] D. W. Clark, A. J. H. Newell, G. F. Chilman, P. G. Capps, **Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning**, *Minerals Engineering*, 13(12) (2000) p. 1197–1206.
- [10] T. T. Chau, W. J. Bruckard, P. T. L. Koh, A. V. Nguyen, **A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice**, *Advances in Colloid and Interface Science*, 150 (2009) p. 106–115.
- [11] T. Young, **An essay on the cohesion of fluids**. *Phil. Trans. R. Soc. London*, 95 (1805) p. 65–87.
- [12] D. W. Fuerstenau, **A century of developments in the chemistry of flotation processing**, In: Fuerstenau MC, Jameson GJ, Yoon R-H, editors. *Froth Flotation: A Century of Innovation*. Denver, CO, USA: SME; (2007) p. 1–13.

- [13] T. Hirajima, H. Miki, G. P. W. Suyantara, H. Matsuoka, A. M. Elmahdy, K. Sasaki, S. Kuroiwa, Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H₂O₂ oxidation. *Minerals Engineering*. 100 (2017) p. 83–92.
- [14] G. P. W. Suyantara, T. Hirajima, H. Miki, K. Sasaki, Floatability of molybdenite and chalcopyrite in artificial seawater, *Minerals Engineering*, 115 (2018) p. 117–130.
- [15] H. Matsuoka, K. Mitsuhashi, M. Kawata, C. Tokoro, Derivation of Flotation Kinetic Model for Activated and Depressed Copper Sulfide Minerals. *Minerals (Basel)*, 10(11) (2020) p. 1027.
- [16] Q. Zhao, W. Liu, D. Wei, W. Wang, B. Cui, W. Liu, Effect of copper ions on the flotation separation of chalcopyrite and molybdenite using sodium sulfide as a depressant. *Miner. Eng.*, 115 (2018) p. 44–52.

第 4 章 表面反応モデルと速度論を組み合わせた硫化銅鉱物の

浮選速度モデルの構築

4.1. はじめに

前章では、第 2 章、第 3 章における表面酸化処理を施した輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の鉱物標本試料に対する NaHS 処理後の表面性状解析、浮遊性の評価によって、NaHS 処理が各銅鉱物表面に与える化学的な影響について包括的に明らかにした。

本章では、表面酸化の影響を受けた輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含むチリ産の実鉱石に対して、各銅鉱物の浮選挙動の予測と実収率を最大化し得る最適な改質剤添加条件を予測することができる新規の浮選速度モデルの構築を試みた。第 1 章で記したように、浮選における目的鉱物の浮選挙動は、浮選速度式を用いた速度論に則って議論される。浮選挙動を評価するために広く利用されている浮選速度式は一次化学反応式で表され、気泡と鉱物粒子とを反応物として考え、気泡と鉱物粒子の凝集体を生成物として考える[1]。浮選速度モデルは、浮選系内の気泡濃度が不変である、系内の気泡は鉱物粒子が付着可能な表面を恒常的に有する、という仮定に基づき構築される[2]。既往研究[3-5]では、鉱物粒度や単体分離度など鉱物粒子の物理的因子に基づく速度論の構築に関する研究は多く報告されているが、浮選中の表面状態の変化を考慮したり、表面生成物の影響を反映したりした浮選速度式の構築に関する報告例はほとんど見られない。

このような観点から本章においては、第 2 章で構築した各銅鉱物と NaHS との表面反応モデル、第 3 章で検討した NaHS 処理濃度に対する浮遊性の違い、これらと速度論とを組み合わせた新規の浮選速度モデルの構築を試みた。表面反応モデルに基づく考察から、 Cu_2S が表面に露出し、浮選初期で比較的速い速度で浮遊する成分と、 Cu_2S が Fe_2O_3 に覆われ、浮選初期では浮遊しないが、表面を被覆していた Fe_2O_3 が浮選中に徐々に溶出することで、時間経過とともに徐々に浮遊してくる遅い速度を有する成分とに分け、銅成分のみの影響を受ける輝銅鉱は速い成分のみ、銅と鉄両成分の影響を受ける斑銅鉱、黄銅鉱は速い成分と遅い成分の 2 成分を考慮した。また、NaHS 処理濃度に関する考察から、硫化水素イオンの表面吸着による抑制効果を反映した浮遊抑制項を速い速度成分に組み込んだ。このような仮定の下構築した新規の浮選速度モデルの各パラメータと、モデル自体の妥当性に関して、実鉱石の浮選試験結果へとフィッティングすることで評価した。

4.2. 実験方法

本章では、本研究で対象とした表面酸化の影響を受けた輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含む複雑・難処理銅鉱石の試料調製と浮選試験について、それぞれの実験方法の詳細について以下に示す。

4.2.1. 実鉱石の試料調製

本章における各試験には、実鉱石試料として輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含むチリ産の銅鉱石を使用した。チリ国の Sediment-hosted copper 型鉱床[6-9]より産出されたボーリングコア試料を、ジョークラッシャー(吉田製作所製 1032-B)を用いて破碎し(Table 4.1)、網目 1.7 mm のふるいでふるった。ふるい上試料は、再度ジョークラッシャーで破碎し、全量 1.7 mm 以下とした。破碎後の試料は、ロータリーサンプルディバイダ(レッチェ社製 PT100)を用いて 480 g ずつに縮分した。縮分後の試料を、ロッドミル(吉田製作所製 1140-A-S)に投入し、試料との体積比が 30%となるように水を入れ磨鉱した。ロッドミルでの磨鉱後にロッドを取り出し、ボールを投入し、試料との体積比が 50%となるように水を追加し、含有する各銅鉱物が十分に表面露出していることが確認できる試料粒度 $P_{80} = 70 \mu\text{m}$ となるように磨鉱した後、浮選試験用試料とした(Table 4.2)。

Table 4.1 Experimental conditions for jaw crusher.

Capacity (kg/h)	250
Motor & power (kw)	2.2
Rotational speed (rpm)	350
Maximum feeding size (mm)	70

Table 4.2 Experimental conditions for rod and ball milling.

	The amount of sample (g)	480
	Volume of sample container (m^3)	1.9×10^{-5}
	Grinding time (sec)	427
	Rotational speed (rpm)	90
	Rod Diameter × Length (mm)	20 × 169
Specifications of grinding media	(SUS304) Number (pieces)	12
	Ball Diameter (mm)	19, 14, 9.3
	(Chrome Steel) Number (pieces)	104, 111, 202

また磨鉱後の試料を、90°C に設定したオーブン(東京理化学器械社製 WFO-520)で 12 時間乾燥させ、ICP-AES、XRF 分析装置にて化学組成分析、鉱物粒子解析装置 (Mineral Liberation Analyzer: MLA FEI 社製 MLA650)にて鉱物組成分析を行った。MLA 分析に供するため、樹脂片の作製を行った。磨鉱後の鉱石試料 1 g と、鉱物粒子同士の凝集を防ぐためカーボン粉 1 g とを混合し、エポキシ樹脂 (Struers 社製 Epofix) に包埋し固化した。固化後の樹脂片は、自動研磨装置 (Struers 社製 Laboforce-Mini) にて表面研磨し、研磨面に対して真空蒸着装置 (サンヨー電子社製 Quick Carbon Coater SC-701C) を用いて帯電防止用のカーボン蒸着を行い、MLA 測定用の樹脂片とした。本研究に使用した MLA 分析装置は、2 つのエネルギー分散型 X 線 (Energy Dispersive X-ray: EDX) 検出器と走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) を組み合わせた分析装置である。検出器によって得られた特性 X 線と後方散乱電子データとを鉱物参照リスト (Mineral Reference List) に照らし合わせ、内蔵のソフトウェアで解析することで、測定試料の元素組成や鉱物組成、粒度分布や単体分離度 (対象の粒子表面が露出している割合) などの物性データを、粒子数万個を自動測定することで得ることが可能である[10-12]。本研究における MLA 分析の設定条件を、以下の Table 4.3 に示す。

Table 4.3 MLA data acquisition parameters[13].

SEM	MLA		
Mode	GXMAP	Resolution (pixels)	200 × 200
Voltage (kV)	20	Pixel size (µm/px)	1
Probe current (nA)	10	Quartz EDX-count	290 × 10 ³
HFW (µm)	400	Step size (px)	4 × 4
BSE calib.	Au 255	Min. grain size (px)	1

MLA 分析には様々な測定モードが存在するが、本研究では Grain-based X-ray Mapping (GXMAP) モード[10]を採用した。GXMAP は、XBSE (Extended BSE liberation analysis) とともに良く用いられる測定モードであるが、XBSE が粒子 1 つあたり 1 点の電子線照射であるのに対して、GXMAP は 1 ピクセルごとに電子線の照射が行われるため、実鉱石などの多種多様な鉱物が混在している、もしくは鉱物同士が片刃を形成している試料に対して有効な測定モードである。

4.2.2. 浮選試験

浮選試験のフロー図を Fig. 4.1 に示す。P₈₀ = 70 μm となるように、ロッドミル、ボールミルで磨鉱した後の実鉱石試料を、デンバー型浮選機 (CO 社製 D-12 Denver) の 1 L セルに投入した。セル内のパルプ濃度は、37%となるように調整した。インペラによって 900 rpm で攪拌しながら、関東化学社製の 96%水酸化カルシウムまたは関東化学社製の 96%硫酸で調製した 1%硫酸水溶液を適宜添加し、パルプの pH が pH 8、9、10 となるように調整した。pH 調整後、ナガオ社製の 25%NaHS 水溶液を NaHS 添加量が 0 g/t-ore、50 g/t、100 g/t となるように添加し、捕収剤 (Diisobutyl Dithiophosphate: ジチオリン酸系捕収剤 Solvay 社製 AERO 3477 promoter) 60 g/t と起泡剤 (Methyl Isobutyl Carbinol: MIBC 東京化成工業社製) を添加し、5 分間の NaHS 処理 (Conditioning) を行った。ここで NaHS 添加量条件に関しては第 3 章で述べた通り、先行研究[14-22]によると数 g/t から 100 g/t の範囲の添加条件が選定されていたことから、本研究では 50 g/t、100 g/t を添加量条件として採用した。また、添加量 50 g/t は浮選セル内での NaHS 濃度 5.0×10^{-4} mol/L、100 g/t は 1.0×10^{-3} mol/L と対応している。Conditioning 後、1.6 L/min で給気を開始し、浮選時間 1、3、6、18、30、45 分後のそれぞれのフロス産物と 45 分後にセル内に残存している沈降産物を回収し、90°C に設定したオーブンで 12 時間乾燥させた。乾燥後の各産物を ICP-AES、MLA にて分析し、銅品位、鉱物組成の解析を行った。

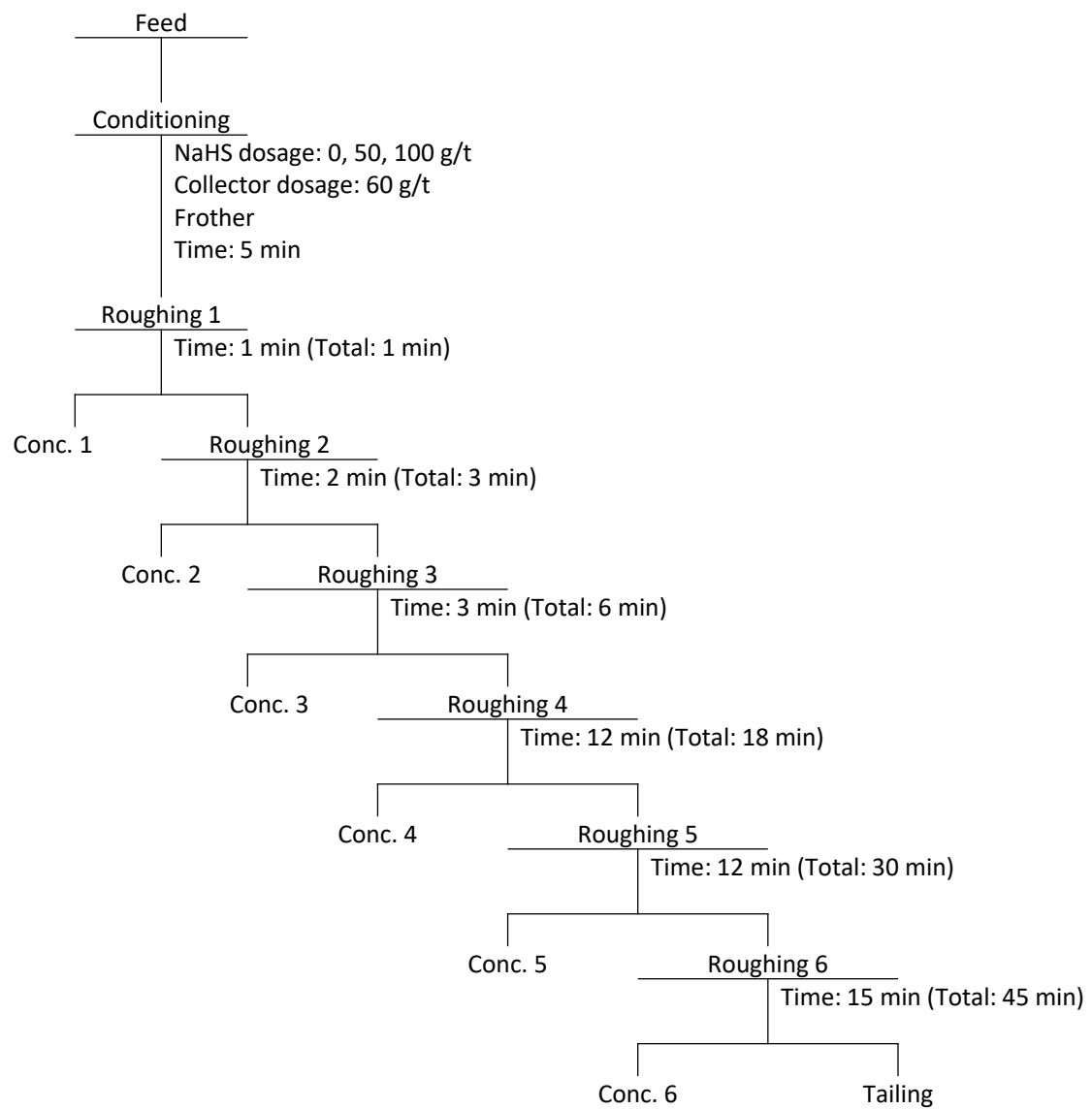


Fig. 4.1 Flow sheet of flotation test.

4.3. 実験結果

4.3.1. 実鉱石のキャラクタリゼーション

XRF 分析、ICP-AES 分析から得られたチリ産の銅鉱石試料の化学組成結果を Table 4.4 に、MLA 分析による鉱物組成結果を Table 4.5 に、銅鉱物組成結果を Table 4.6 にそれぞれ示す。本章の対象銅鉱石は、銅品位 0.98%、主要な元素としてカルシウムが 28.2%、ケイ素が 9%含まれている。鉱物組成分析の結果から、銅鉱物が 2.07%、主要な脈石成分として方解石 (Calsite: CaCO_3) が 66.4%、ケイ酸塩鉱物が 25%程度含まれていることが確認された。銅鉱物 2.07%の内訳としては、輝銅鉱が 35.7%、斑銅鉱が 48.4%、黄銅鉱が 15.9%の割合で含まれていることが確認された。

Table 4.4 Chemical composition of Chilean copper ore.

Cu	Fe	S	Ca	Si	Ba	Al	K	Na	Ag
				(mass%)					(g/t)
0.98	1.27	0.55	28.2	9.00	1.18	2.02	1.35	0.58	14.0

Table 4.5 Mineral composition of Chilean copper ore.

Mineral species	Chemical formula	mass%
Copper mineral	-	2.07
Pyrite	FeS ₂	0.02
Calcite	CaCO ₃	66.4
Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	11.9
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	7.11
Quartz	SiO ₂	4.80
Barite	BaSO ₄	3.40
Chlorite	(Mg, Fe) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ •(Mg, Fe) ₃ (OH) ₆	1.92
Biotite	K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F, OH) ₂	0.37
Titanite	CaTiSiO ₅	0.27
Hematite	Fe ₂ O ₃	0.20
Plagioclase	Na _{0.5} Ca _{0.5} Si ₃ AlO ₈	0.14
Actinolite	Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	0.09
Rutile	TiO ₂	0.09
Apatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH, F, Cl) ₂	0.05
Andradite	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	0.00
Others	-	1.31

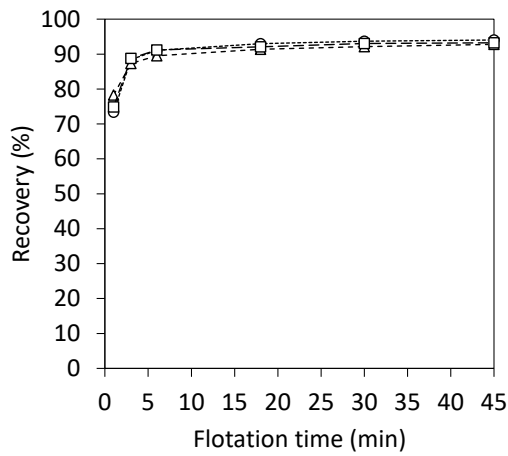
Table 4.6 Distribution of chalcocite, bornite, and chalcopyrite in the copper minerals.

Mineral species	Chemical formula	mass%
Chalcocite	Cu ₂ S	35.7
Bornite	Cu ₅ FeS ₄	48.4
Chalcopyrite	CuFeS ₂	15.9

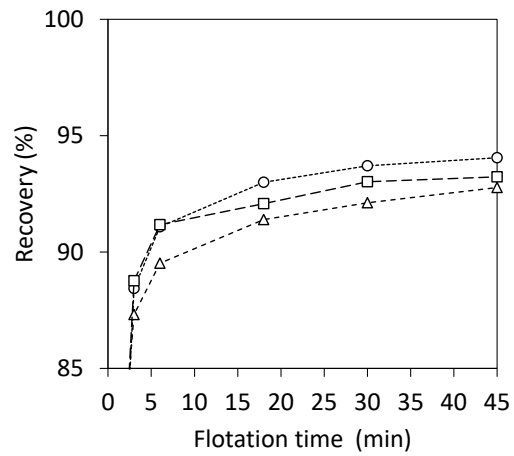
4.3.2. 浮選試験結果

実鉱石中の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の浮選挙動を確認するために、上述のような組成を持つチリ産の銅鉱石に対して、pH 8、9、10、NaHS 添加量 0、50、100 g/t の条件で浮選試験を行った。輝銅鉱の浮選結果を Fig. 4.2 に、斑銅鉱の結果を Fig. 4.3 に、黄銅鉱の結果を Fig. 4.4 に、それぞれ示す。輝銅鉱は、浮選初期の実収率が 70%程度と高く、この傾向は pH 条件に依存しないことが確認された。また、浮選 6 分以降は実収率挙動の変化が小さい、もしくはほとんどなく、浮選初期にほとんどの輝銅鉱が回収されることが明らかとなった。pH 8 では、NaHS 添加による実収率の増加はほとんど確認されなかったが、pH 9、10 と高い pH 条件においては、NaHS 無添加条件と比較して、4~5%程度の実収率の増加が確認された。斑銅鉱は、浮選初期の実収率が 50%程度であり、輝銅鉱と比較して低い傾向が確認された。さらに、pH 10、NaHS 100 g/t 添加条件では、他条件と比較して浮選初期での実収率が 10%低下することが確認された。また、浮選 6 分以降も時間経過とともに実収率が徐々に増加していく傾向が確認された。最終実収率は、pH 9 条件では NaHS 添加による実収率の増加は確認されなかったが、pH 10 条件では NaHS 50 g/t 添加時に実収率が増加し、pH 8 条件では NaHS を添加することで 4%程度の実収率の増加が確認された。黄銅鉱は、浮選初期での実収率が 30%程度と非常に低く、pH 10 条件では NaHS 添加量が増加するにしたがって浮選初期での実収率が低下する傾向も確認された。浮選 6 分以降の実収率挙動に関しては、斑銅鉱と同様に徐々に増加していく傾向が確認された。pH 8 では NaHS 添加による実収率の増加は確認されなかったが、pH 9、10 と高い pH 条件においては、NaHS 無添加条件と比較して 10%程度の実収率の増加が確認された。

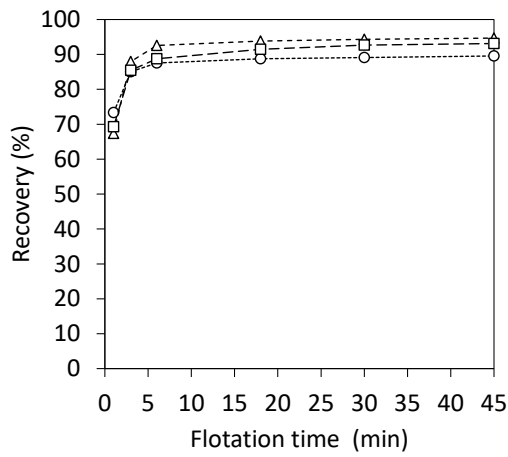
以上の結果から、浮選初期での実収率は輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の順に低くなることが確認された。これは前章での結果から、鉄を含む硫化銅鉱物は酸化によって表面を被覆する鉄の酸化生成物の影響で浮選初期での浮遊性が低くなるためであると考えられる。また、この傾向は鉄を最も多く含有する黄銅鉱に顕著な影響を与えることから、黄銅鉱の浮選初期での実収率が最も低かったと考えられる。浮選 6 分以降の実収率挙動から、構造中に鉄を含むか否かによって、速い速度で浮選初期に大部分が浮遊する成分と遅い速度で浮選後期に徐々に浮遊する成分とに成分分けされる可能性が考えられた。斑銅鉱、黄銅鉱の実収率挙動に関しては、前章までの結果と同様の pH 依存性を示し、斑銅鉱は pH 8 条件で、黄銅鉱は pH 9、10 条件で実収率が増加する傾向が、実鉱石の浮選試験結果からも明らかとなった。



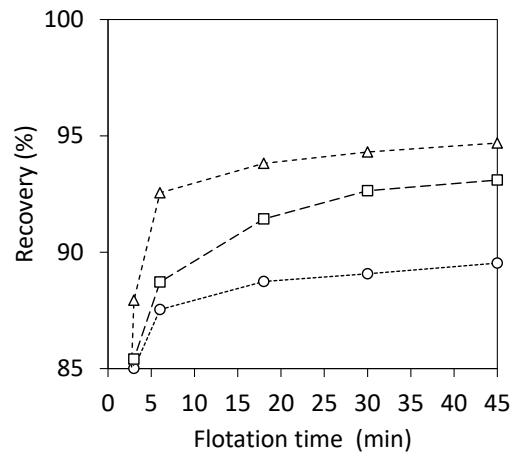
(i) pH 8



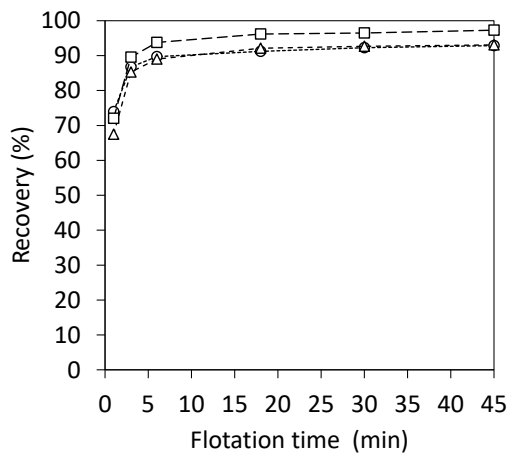
Enlarged figure



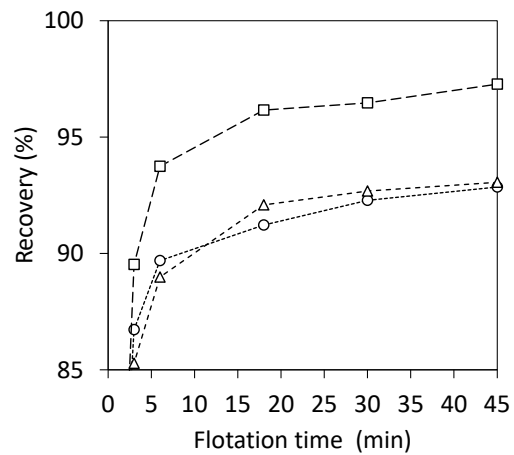
(ii) pH 9



Enlarged figure



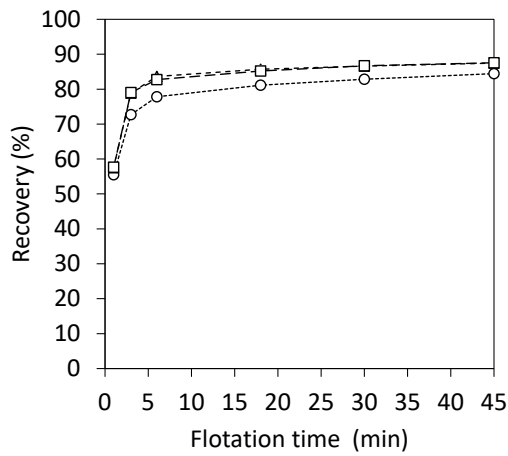
(iii) pH 10



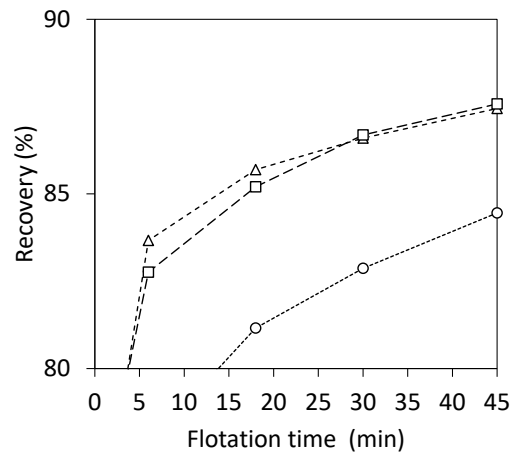
Enlarged figure

--○-- NaHS 0 g/t --△-- NaHS 50 g/t --□-- NaHS 100 g/t

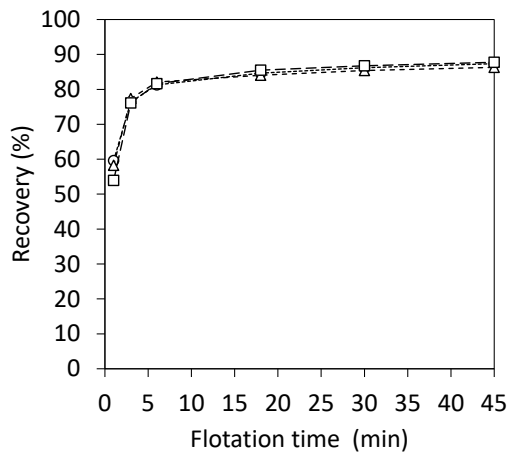
Fig. 4.2 Chalcocite recoveries without NaHS and with NaHS dosages of 50 g/t and 100 g/t at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10



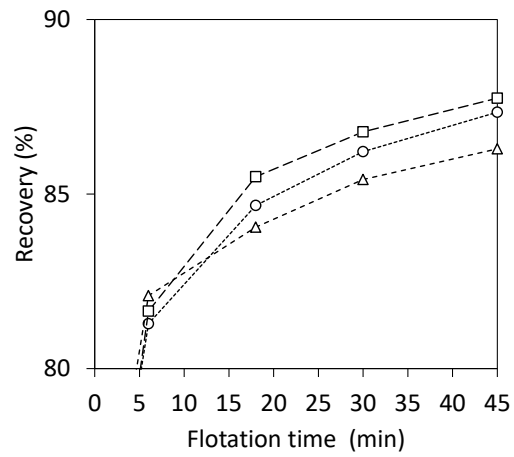
(i) pH 8



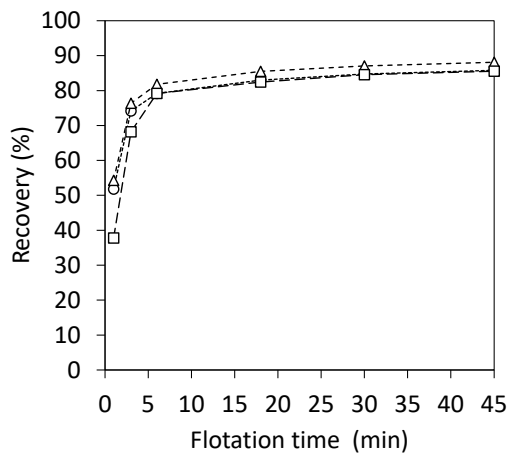
Enlarged figure



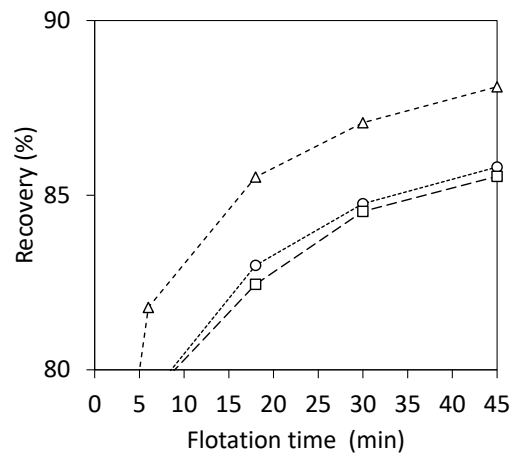
(ii) pH 9



Enlarged figure



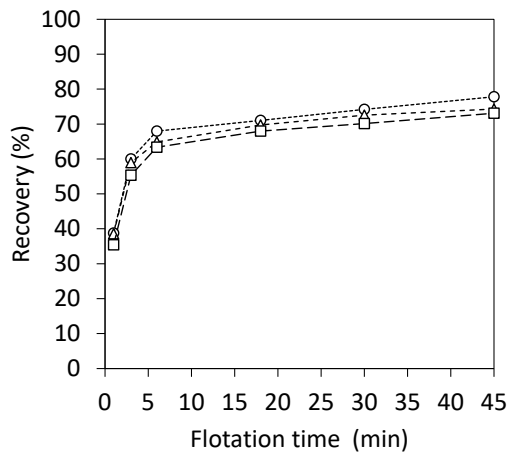
(iii) pH 10



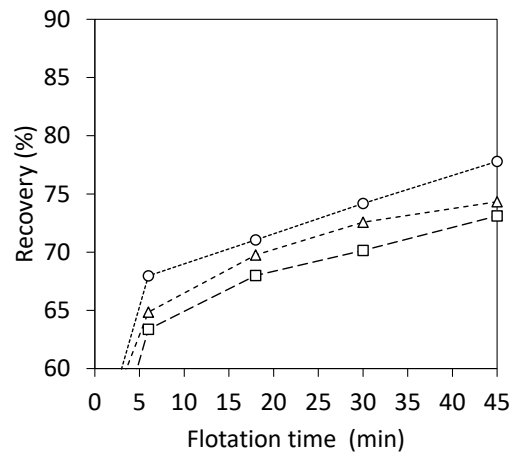
Enlarged figure

--○-- NaHS 0 g/t --△-- NaHS 50 g/t --□-- NaHS 100 g/t

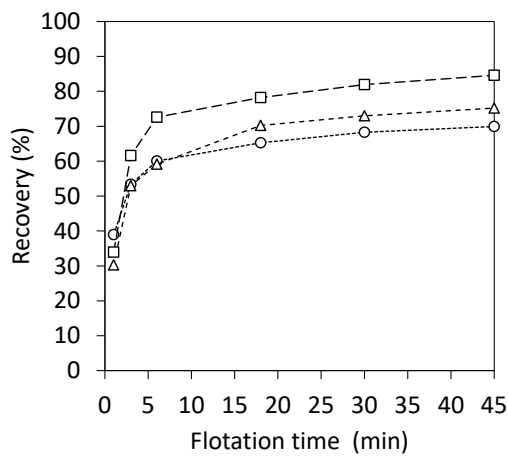
Fig. 4.3 Bornite recoveries without NaHS and with NaHS dosages of 50 g/t and 100 g/t at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.



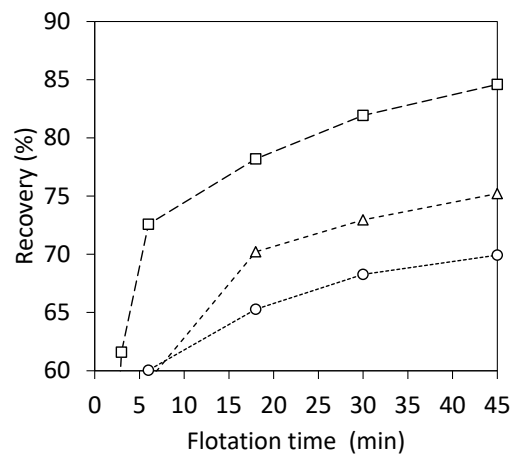
(i) pH 8



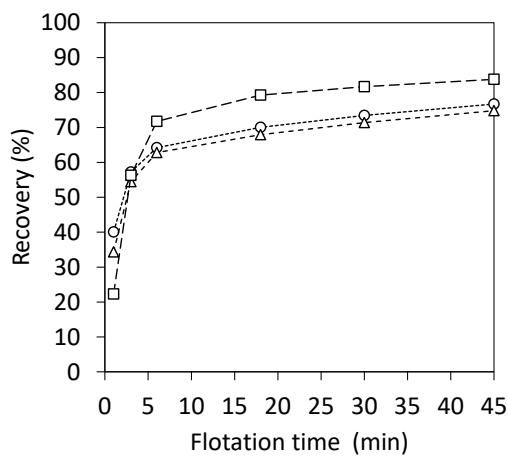
Enlarged figure



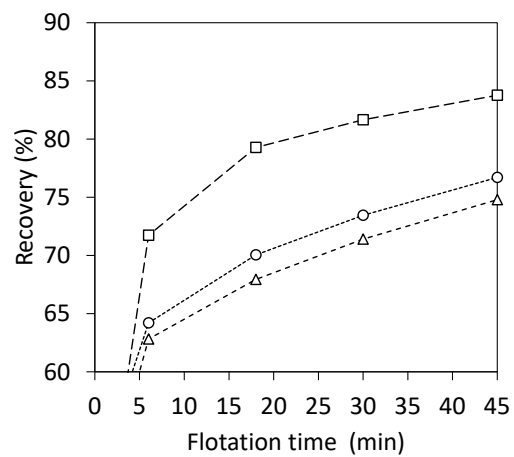
(ii) pH 9



Enlarged figure



(iii) pH 10



Enlarged figure

--○-- NaHS 0 g/t --△-- NaHS 50 g/t --□-- NaHS 100 g/t

Fig. 4.4 Chalcopyrite recoveries without NaHS and with NaHS dosages of 50 g/t and 100 g/t at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.

4.3.3. 浮選速度モデルの構築

本項では、第 2 章の表面反応モデル、第 3 章の浮遊性評価からの考察を速度論に反映させ、表面酸化の影響を受けた輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の表面改質剤添加に対する浮選挙動を予測し得る新規の浮選速度モデルの構築を試みた。

(1) 第 2 章からの考察

第 2 章の表面反応モデルの構築によって、銅と鉄で NaHS との反応挙動に違いがあることが明らかとなった。そこで本項では、各鉱物の表面を構成し浮遊性に影響を与える成分として、銅または鉄と NaHS との反応に由来する 2 成分が存在すると考察した。以下にそれぞれの成分について示す。

① Cu₂S に由来する成分

銅成分と NaHS との反応から、酸化によって表面を被覆した銅の酸化生成物が、NaHS と反応することで硫化され表面を被覆する Cu₂S に由来する成分が考えられる。この生成された Cu₂S は NaHS の活性効果に由来するもので、浮選初期に浮遊してくる比較的速い浮選速度を有する成分であると考えられる。

② Cu₂S 表面上を Fe₂O₃ が被覆している成分

鉄成分と NaHS との反応から、NaHS との反応により生成された Cu₂S 上に、溶出した Fe(HS)₂⁰ の再沈殿による Fe₂O₃ が被覆した成分が考えられる。浮選初期では Fe₂O₃ が表面を被覆していることから浮遊しないが、浮選中に Fe₂O₃ が徐々に表面から溶出していくことで下層の Cu₂S 表面が露出し、次第に浮遊してくる比較的遅い浮選速度を有する成分であると考えられる (Fig. 4.5)。

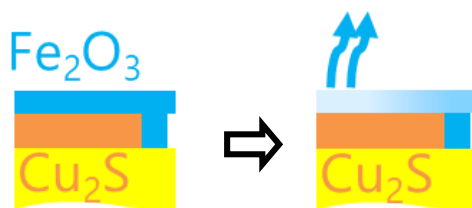


Fig. 4.5 The proposed surface reaction models of the slow component.

上記の①と②2つの成分を有する浮選速度式を下式に示すように構築した。

$$R = \xi_f(S_f)\{1 - \exp(-k_f t)\} + \xi_s(S_s)\{1 - \exp(-k_s t)\} \quad (4.1)$$

ここで、 R は回収割合、 $\xi_f(S_f)$ は XPS の定量分析結果より求められる Cu_2S と Fe_2O_3 の表面被覆割合 S_f から一意に定められる NaHS 無添加条件における速い速度成分①の回収割合、 k_f は速い速度成分①の浮選速度定数(1/min)、 $\xi_s(S_s)$ は XPS の定量分析結果より求められる Fe_2O_3 の表面被覆割合 S_s から算出される NaHS 無添加条件における遅い速度成分②の回収割合、 k_s は遅い速度成分②の浮選速度定数(1/min)をそれぞれ示す。銅成分のみの影響を受ける輝銅鉱は速い成分①のみ、構造中に鉄を含み、銅と鉄の両成分の影響を受ける斑銅鉱と黄銅鉱は①と②の 2 成分を有すると仮定し、それぞれ鉱物の浮選速度式を構築した。

(2) 第 3 章からの考察

第 3 章の接触角測定、浮選試験結果より、NaHS による表面改質効果は処理濃度に依存することが明らかとなった。最適 NaHS 濃度では NaHS の活性効果により浮遊性が最大化される一方で、NaHS 添加量が過剰な条件では、溶液中に残存する硫化水素イオンが鉱物表面へ吸着し親水性膜を形成することで、浮遊性が抑制されることが確認された。このことから、硫化水素イオンの表面吸着による浮遊抑制 (Fig. 4.6) を考慮するために、下式に示す NaHS による浮遊抑制項を構築した。

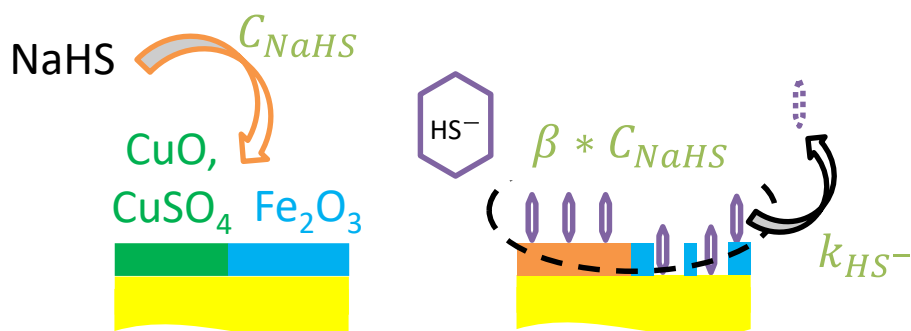


Fig. 4.6 The proposed depression model by surface adsorption of excess HS^- .

$$\xi_f' = [\xi_f(S_f) - \beta * C_{\text{NaHS}} * \exp\{-k_{\text{HS}^-} * (t + 5)\}] \quad (4.2)$$

ここで、 β は表面に吸着する硫化水素イオンの割合、 C_{NaHS} は NaHS 添加量、 k_{HS^-} は硫化水素イオンの表面からの脱離速度定数(1/min)、 $(t + 5)$ は Conditioning 5 分後より浮選が開始されることを示している。上式に示した NaHS による浮遊抑制は、第 3 章の浮選試験結果より浮選初期の浮遊性に影響を及ぼすことが確認されていることから、速い浮選速度を有する成分①の回収割合 ξ_f に影響を及ぼす因子として取り扱った。

4.3.4. 新規浮選速度モデルの適用結果

前項において、表面反応モデルから考察された表面成分、浮遊性評価の結果から考察された NaHS による浮遊抑制、それぞれを速度論に組み合わせることで、新規の浮選速度モデルを構築した。本項では、新規に構築した浮選速度モデルの各パラメータの値を決定するために、初めに NaHS 無添加条件への(4.1)式のフィッティングを行い、成分①と②それぞれの浮選速度定数 k_f と k_s 、回収割合 ξ_f と ξ_s を決定した。次に、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の鉱物標本試料に対する XPS 分析浮選挙動を示す割合結果から求めた Cu_2S と Fe_2O_3 の表面被覆割合から定まるパラメータ $S_f \cdot S_s$ と回収割合 $\xi_f \cdot \xi_s$ の関係式を構築した。ここで決定された各パラメータを代入した浮選速度モデルを、NaHS 添加条件での浮選試験結果にフィッティングさせ、モデルの妥当性を評価した。浮選速度モデルと浮選試験結果とのフィッティングには、最小二乗法を用いて有効数字 5 桁が収束するまで繰り返し計算した。

(1) k_f と k_s 、 ξ_f と ξ_s の決定

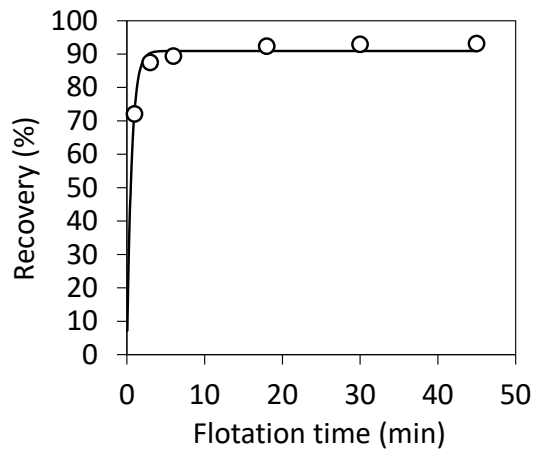
k_f と k_s 、 ξ_f と ξ_s を決定するために、NaHS 無添加条件での浮選試験結果に対して(4.1)式をフィッティングし、それぞれのパラメータ値を求めた。ここで k_f と k_s は、表面を被覆する Cu_2S と Fe_2O_3 に依存するパラメータであるため、以下に示す仮定の下フィッティングした。

$$k_{f_{cc}} = k_{f_{Bn}} = k_{f_{cp}} \quad (4.3)$$

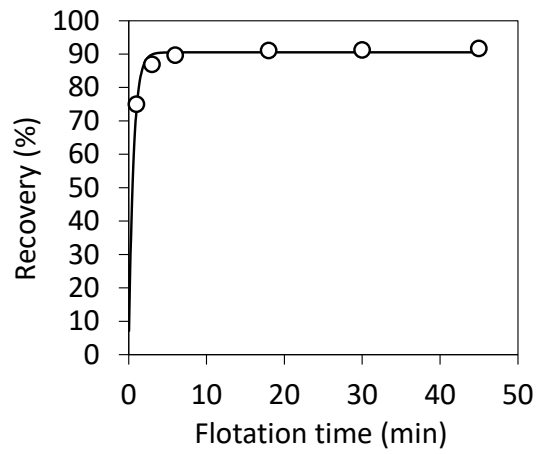
$$k_{s_{Bn}} = k_{s_{cp}} \quad (4.4)$$

ここで、 $k_{f_{cc}}$ 、 $k_{f_{Bn}}$ 、 $k_{f_{cp}}$ はそれぞれ輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の成分①における浮選速度定数(1/min)、 $k_{s_{Bn}}$ 、 $k_{s_{cp}}$ は斑銅鉱、黄銅鉱の成分②における浮選速度定数(1/min)を示す。

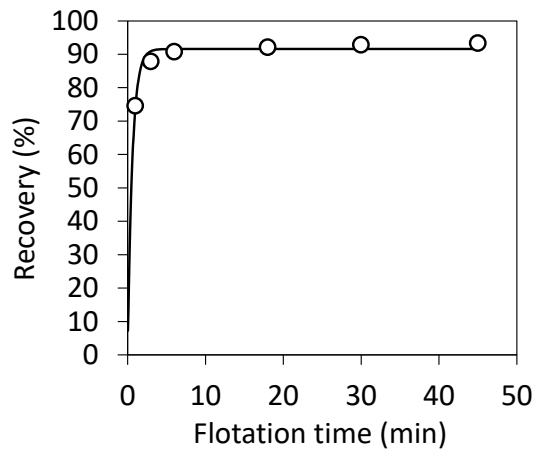
NaHS 無添加、pH 8、9、10 条件における輝銅鉱の浮選試験結果と浮選速度モデルのフィッティング結果を Fig. 4.7 に、斑銅鉱の結果を Fig. 4.8 に、黄銅鉱の結果を Fig. 4.9 にそれぞれ示す。それぞれの結果から、各鉱物、各条件において浮選試験結果と浮選速度モデルとの R^2 値が 0.93~0.99 と非常に良好な相関を示すことが確認された。また成分①、②における k_f と k_s を Table 4.7 に、各鉱物における ξ_f と ξ_s それぞれを Table 4.8 に示す。



(i) pH 8, $R^2 = 0.93$

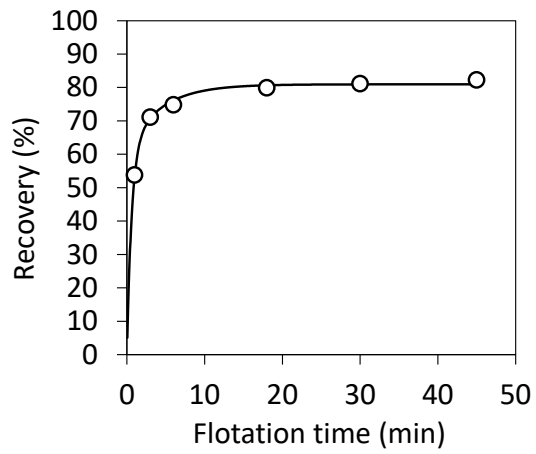


(ii) pH 9, $R^2 = 0.93$

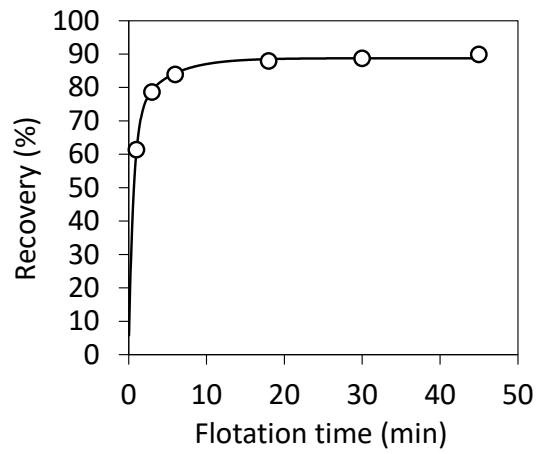


(iii) pH 10, $R^2 = 0.94$

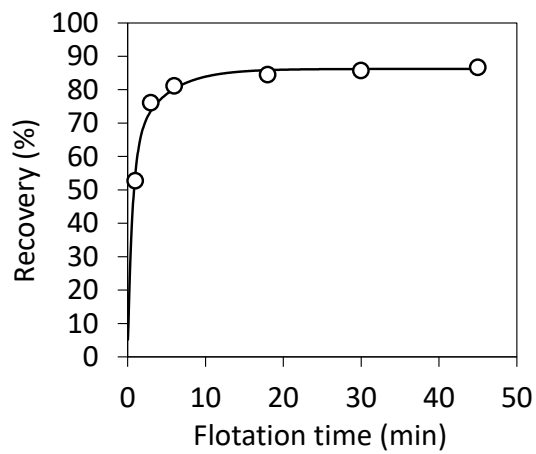
Fig. 4.7 Flotation recovery of chalcocite and flotation rate model fitting results at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.



(i) pH 8, $R^2 = 0.99$

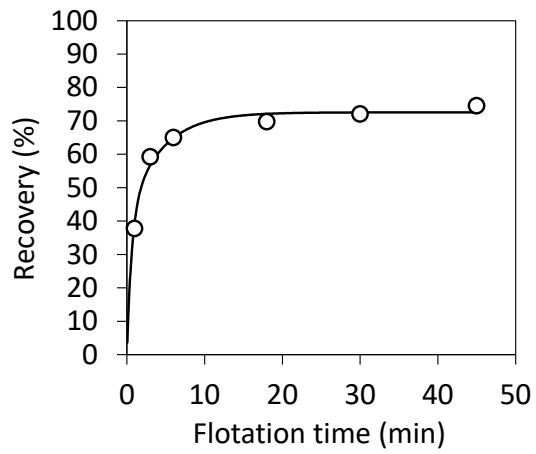


(ii) pH 9, $R^2 = 0.99$

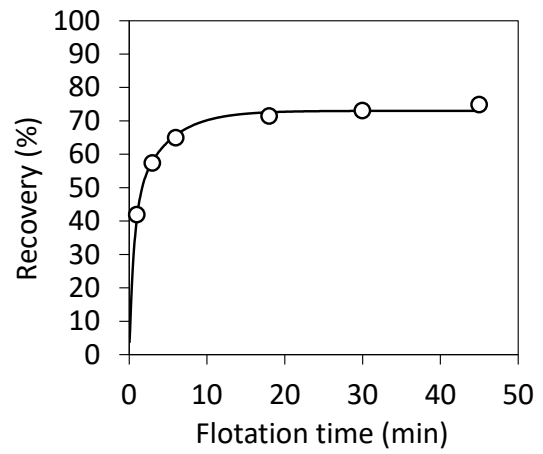


(iii) pH 10, $R^2 = 0.98$

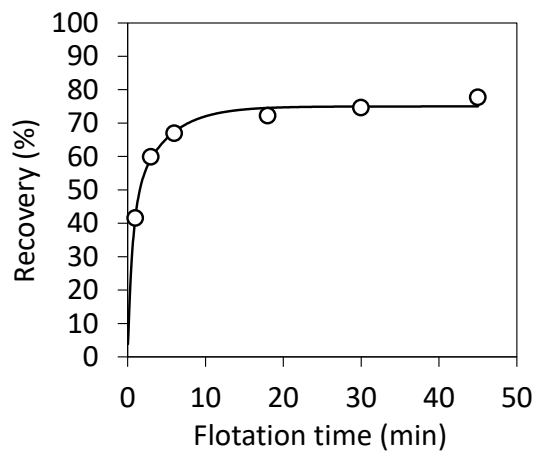
Fig. 4.8 Flotation recovery of bornite and flotation rate model fitting results at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.



(i) pH 8, $R^2 = 0.98$



(ii) pH 9, $R^2 = 0.99$



(iii) pH 10, $R^2 = 0.98$

Fig. 4.9 Flotation recovery of chalcopyrite and flotation rate model fitting results at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.

Table 4.7 The list of parameters (k_f and k_s) determined by fitting of flotation test results.

Parameter	Value
k_f	1.58
k_s	0.24

Table 4.8 The list of parameters (ξ_{fCc} , ξ_{fBn} , ξ_{fCp} , ξ_{sBn} , and ξ_{sCp}) determined by fitting of flotation test results.

Parameter	Experimental condition		
	pH 8	pH 9	pH 10
ξ_{fCc}	0.91	0.91	0.92
ξ_{fBn}	0.61	0.70	0.62
ξ_{fCp}	0.41	0.43	0.44
ξ_{sBn}	0.20	0.18	0.25
ξ_{sCp}	0.32	0.30	0.31

(2) ξ_f , ξ_s と S_f , S_s の関係式の構築

輝銅鉱表面における Cu_2S の被覆割合を Table 4.9 に、斑銅鉱表面および黄銅鉱表面における Cu_2S と Fe_2O_3 の被覆割合を Tables 4.10, 4.11 に示す。また、 Cu_2S と Fe_2O_3 の表面被覆割合から定まる S_f 、 Fe_2O_3 の表面被覆割合から定まる S_s と、(1) で得られた各鉱物の回収割合 ξ_f 、 ξ_s を Figs. 4.10, 4.11 にそれぞれプロットし、下式に示す $\xi_f(S_f)$ と $\xi_s(S_s)$ を構築した。

$$\xi_f(S_f) = 0.17 \ln(S_f) + 0.95 \quad (4.5)$$

$$\xi_s(S_s) = 1.03 S_s - 0.39 \quad (4.6)$$

ここで、 S_f 、 S_s は下式に示すような Cu_2S 、 Fe_2O_3 の表面被覆割合との関係式を用いた。

$$S_f = S_{\text{Cu}_2\text{S}} - \alpha * S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4.7)$$

$$S_s = S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (4.8)$$

ここで、 $S_{\text{Cu}_2\text{S}}$ は Cu_2S の表面被覆割合、 $S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ は Fe_2O_3 の表面被覆割合、 α は Fig. 4.10 に黒の実線で示した関係式と各プロットの R^2 値が最も大きくなる値である 0.30 を採用した。 $\xi_f(S_f)$ 、 $\xi_s(S_s)$ から、銅鉱物の表面性状 (表面被覆割合) によって回収割合が一意に定まることが確認された。これは、浮選確率を構成する付着確率の影響が大きいためであると考えられる。浮選確率を構成する衝突確率、付着確率、脱着確率を考えた場合、前項で構築した浮選速度モデルの仮定条件の粒径が一定であること、気泡濃度は一定であることを考えると、衝突確率は

一定であると考えることができる。また、各銅鉱物のグレインサイズが 30 μm 程度であることを考慮すると、脱着確率も大きく寄与しないと考えられる。これらのことから、本研究における浮選回収割合は気泡と鉱物粒子の付着を考えた付着確率に依存すると考えられる。付着確率は、誘導時間の関数で表され、誘導時間が小さくなると 1 に近づき、大きくなると 0 に近づく以下の挙動を示す[23]。

$$P_a = a * \exp(-t_i) \quad (4.9)$$

ここで P_a は付着確率、 a は定数、 t_i は誘導時間を示す。また誘導時間[23, 24]は、鉱物粒子と気泡間の水膜が破れる限界厚さ h_{cr} の関数で表され、 h_{cr} は前進接触角の関数として表されることが報告されている[25]ことから、鉱物粒子表面の疎水度に依存すると考えられる。

$$t_i = b * \ln(h_0/h_{cr}) \quad (4.10)$$

ここで b は定数、 h_0 は気泡と粒子が接触するときの初期水膜厚さを示す。上記(4.9)式に(4.10)式を代入すると、下式が得られる。

$$P_a = A * h_{cr} \quad (4.11)$$

ここで A は定数を示す。(4.11)式から付着確率は疎水度の関数として表すことができる。ここで疎水度は、表面被覆割合が増加するにつれて増加し、 $h_{cr} < h_0$ の範囲において h_0 に漸近することが予想される。したがって、本論文における $\xi_f(S_f)$ は、疎水性の Cu_2S と親水性の Fe_2O_3 の両生成物の表面被覆割合を考慮することで浮選回収割合との相関が確認され、 Cu_2S の被覆割合の増加とともに回収割合が飽和していく挙動を示すと考察されるため、対数関数形を示したと考えられる。またこの点に関しては、Glembotsky[26]によって提唱されたインダクションダイマ一測定機を用い、表面被覆率の異なる鉱物粒子の誘導時間を測定することで、表面被覆率と誘導時間の定量的な関係进行评估することが可能となると考察される。

Table 4.9 Chalcocite surface coverage percentage by Cu₂S and Cu oxides (Cu Ox) at each pH conditions obtained from XPS analyses.

Condition	%Area	
	Cu ₂ S	Cu Ox
pH 8	70.8	29.2
pH 9	78.1	21.9
pH 10	74.6	25.4

Table 4.10 Bornite surface coverage percentage by Cu₂S, Cu oxides (Cu Ox), and Fe₂O₃ at each pH conditions obtained from XPS analyses.

Condition	%Area		
	Cu ₂ S	Cu Ox	Fe ₂ O ₃
pH 8	33.5	8.1	58.4
pH 9	26.2	11.2	62.6
pH 10	27.5	14.7	57.8

Table 4.11 Chalcopyrite surface coverage percentage by Cu₂S, Cu oxides (Cu Ox), and Fe₂O₃ at each pH conditions obtained from XPS analyses.

Condition	%Area		
	Cu ₂ S	Cu Ox	Fe ₂ O ₃
pH 8	25.8	6.1	68.1
pH 9	30.2	3.7	66.1
pH 10	28.8	5.0	66.2

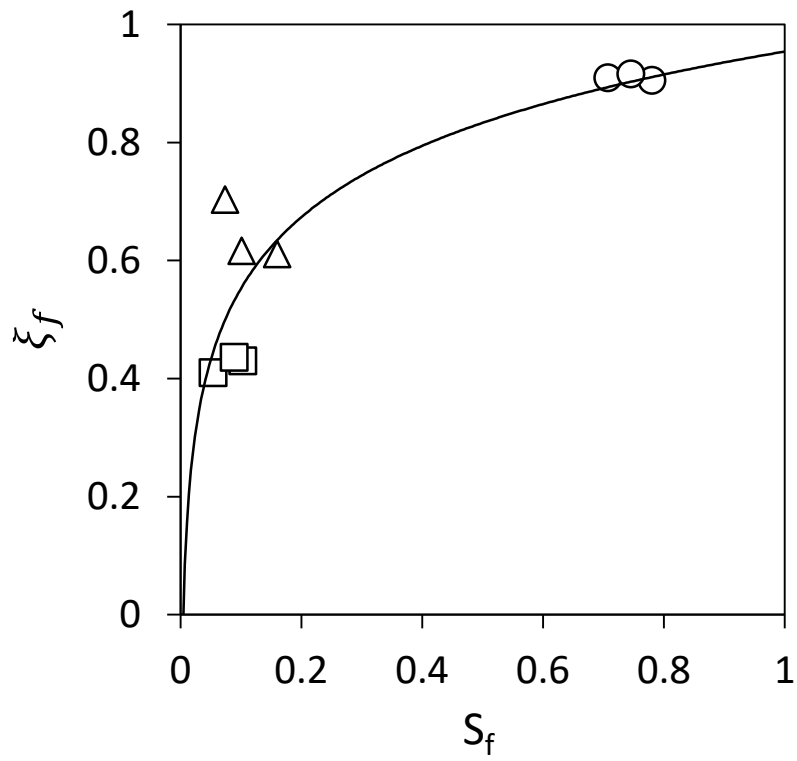


Fig. 4.10 The relationship between ξ_f and S_f
 (circle: $\xi_{f_{cc}}$, triangle: $\xi_{f_{Bn}}$, square: $\xi_{f_{cp}}$,
 black line: fitted curve).

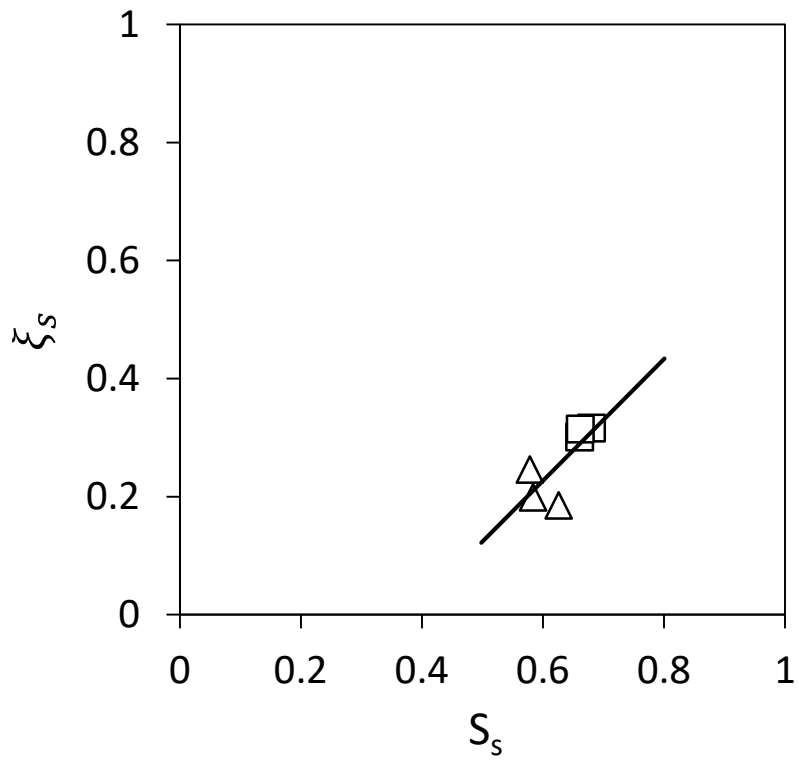


Fig. 4.11 The relationship between ξ_s and S_s
(triangle: $\xi_{s_{Bn}}$, square: $\xi_{s_{cp}}$, black line: fitted curve).

(3) NaHS 添加条件への浮選速度モデルのフィッティング

(1)、(2)における NaHS 無添加条件への浮選速度モデルのフィッティング結果から、以下に示すモデルの構成パラメータを決定した (Table 4.12)。

Table 4.12 General parameters applying to flotation rate model.

Parameter	
k_f	1.58
k_s	0.24
$\xi_f(S_f)$	$0.17 \ln(S_f) + 0.95$
$\xi_s(S_s)$	$1.03 S_s - 0.39$
C_{NaHS}	0.5, 1.0

したがって現状未知である、表面に吸着する硫化水素イオンの割合 β と硫化水素イオンの表面からの脱離速度定数 k_{HS^-} をフィッティングパラメータとして、NaHS 添加条件における各鉱物の浮選試験結果との相関を評価した。Tables 4.13-4.15 に示す NaHS、pH 各条件における輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱表面の Cu_2S 、 Fe_2O_3 被覆割合を S_f 、 S_s の算出に使用した。

NaHS 添加条件への浮選速度モデルのフィッティングの結果得られた各鉱物、各条件における k_{HS^-} の値を Fig. 4.12 に示す。(i)、(ii)の輝銅鉱、斑銅鉱の結果から、pH が増加するにしたがって、 k_{HS^-} の値が徐々に低下していく傾向が確認された。これは、pH の増加に伴う水酸化物イオン濃度の増加によって、輝銅鉱、斑銅鉱表面に比較的多く生成している Cu_2S 表面に、 $Cu(OH)^+$ や $Cu(OH)_2$ などが生成され、硫化水素イオンとの静電的な吸着力が強まったため、脱離速度が低下したと考えられる。また、(i)、(ii)の輝銅鉱、斑銅鉱の結果と比較して、(iii)の黄銅鉱の k_{HS^-} がすべての pH 条件において 0.1 /min 以下と非常に低い値を示していることが確認された。これは、硫化水素イオンが銅の硫化物より鉄の硫化物との吸着性の方が高いためであると考えられる。輝銅鉱、斑銅鉱と比較して黄銅鉱表面には鉄の硫化物が多く生成していることが考えられ、したがって黄銅鉱表面上に硫化水素イオンが安定的に吸着したと考えられる。NaHS 添加条件における浮選試験結果と浮選速度モデルとの相関を Figs. 4.13-4.15 に示す。各鉱物、ほとんどすべての条件において R^2 値が 0.8 以上を示し良好な相関関係が確認されたことから、本章で構築した新規の浮選速度モデルの妥当性を明らかとした。また本章における実鉱物の浮選試験結果と浮選速度モデルとの相関関係の評価結果から、モデルを構成するパラメータ k_f 、 k_s 、 k_{HS^-} の普遍性が確認された。一方で、未知試料に対しての本モデルの適用を考えた場合、鉱石ごとの表面状態に依存すると考えられる ξ_f 、 ξ_s 、 β に関しては、フィッティングパラメータとして扱う必要があると考えられる。次章では、本章で対象とした鉱石とは異なる硫化銅鉱物組成を有する鉱石を対象に、浮選試験結果と k_f 、 k_s 、 k_{HS^-} を代入したモデルとの相関性から、モデルの普遍性について評価した。また未知鉱石の ξ_f 、 ξ_s 、 β の算定手法についても考察した。

Table 4.13 Chalcocite surface coverage percentage by Cu₂S and Cu oxides (Cu Ox) with NaHS at each pH conditions obtained from XPS analyses.

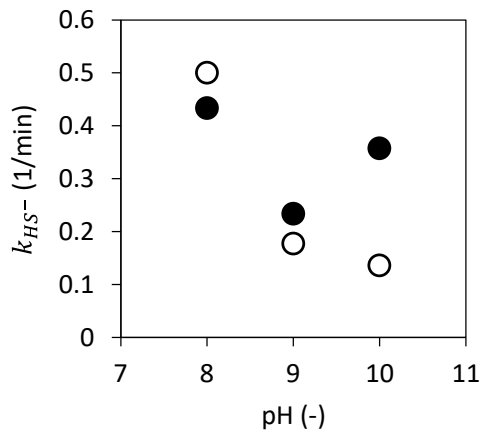
pH	Condition		%Area	
	NaHS conc. (mol/L)	Cu ₂ S	Cu Ox	
pH 8	5.0×10 ⁻⁴	87.4	12.6	
	1.0×10 ⁻³	89.8	10.2	
pH 9	5.0×10 ⁻⁴	89.2	10.8	
	1.0×10 ⁻³	88.7	11.3	
pH 10	5.0×10 ⁻⁴	84.9	15.1	
	1.0×10 ⁻³	85.0	15.0	

Table 4.14 Bornite surface coverage percentage by Cu₂S, Cu oxides (Cu Ox), and Fe₂O₃ with NaHS at each pH conditions obtained from XPS analyses.

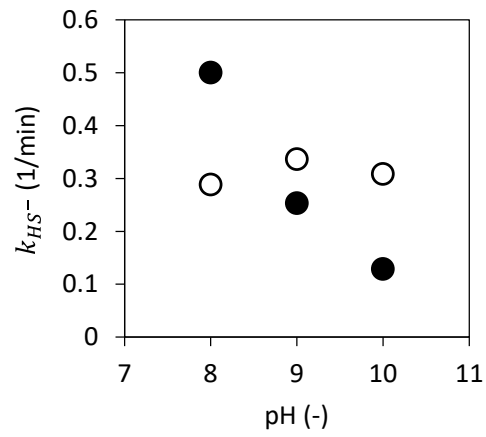
pH	Condition		%Area		
	NaHS conc. (mol/L)	Cu ₂ S	Cu Ox	Fe ₂ O ₃	
pH 8	5.0×10 ⁻⁴	40.0	2.1	57.9	
	1.0×10 ⁻³	36.0	1.8	62.3	
pH 9	5.0×10 ⁻⁴	38.9	3.8	57.4	
	1.0×10 ⁻³	42.8	2.7	54.6	
pH 10	5.0×10 ⁻⁴	36.6	4.3	59.1	
	1.0×10 ⁻³	39.2	2.8	58.0	

Table 4.15 Chalcopyrite surface coverage percentage by Cu₂S, Cu oxides (Cu Ox), and Fe₂O₃ with NaHS at each pH conditions obtained from XPS analyses.

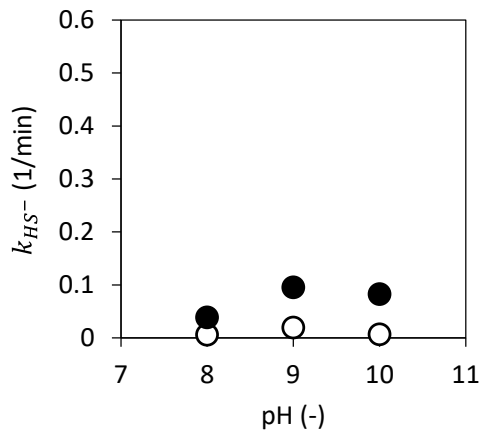
pH	Condition		%Area		
	NaHS conc. (mol/L)	Cu ₂ S	Cu Ox	Fe ₂ O ₃	
pH 8	5.0×10 ⁻⁴	38.3	4.2	57.5	
	1.0×10 ⁻³	44.0	6.4	49.6	
pH 9	5.0×10 ⁻⁴	29.8	5.4	64.8	
	1.0×10 ⁻³	35.4	4.0	60.5	
pH 10	5.0×10 ⁻⁴	33.7	4.3	62.0	
	1.0×10 ⁻³	33.8	5.0	61.2	



(i) Chalcocite results

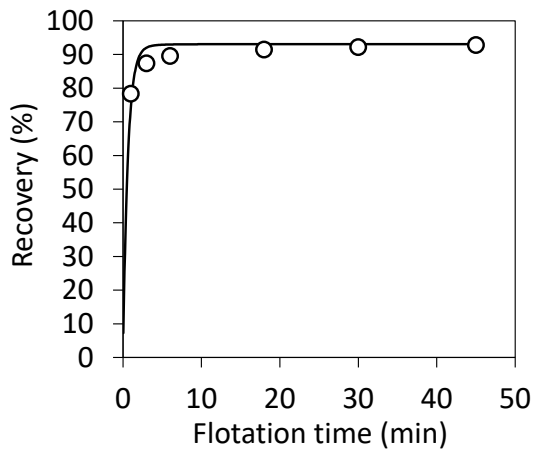


(ii) Bornite results

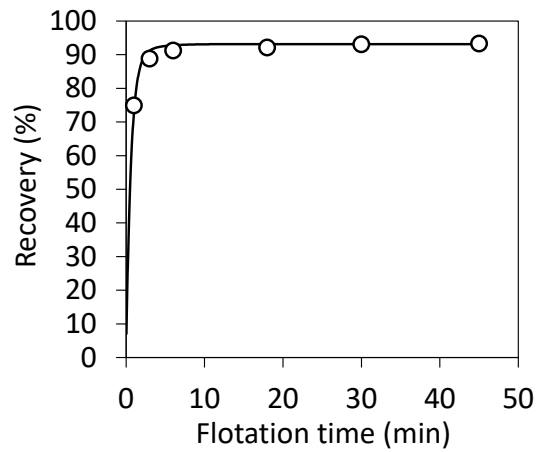


(iii) Chalcopyrite results

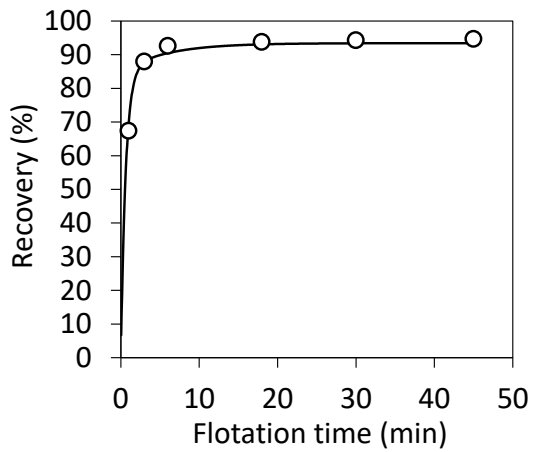
Fig. 4.12 Fitting results of k_{HS^-} to the flotation results of (i) chalcocite, (ii) bornite, and (iii) chalcopyrite with NaHS 50 g/t (white circle symbol) and 100 g/t (black circle symbol) at pH 8, 9, and 10.



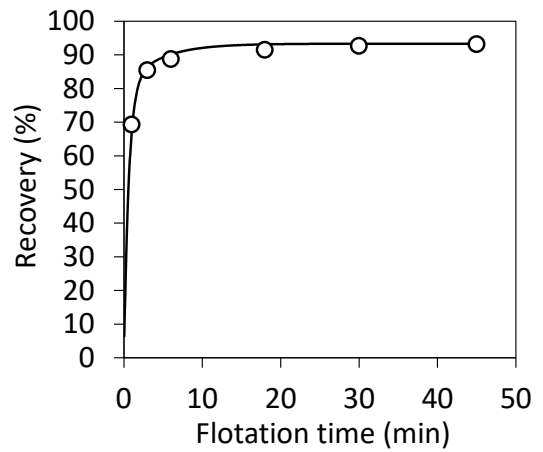
(i-a) NaHS 50 g/t, pH 8 ($R^2 = 0.64$)



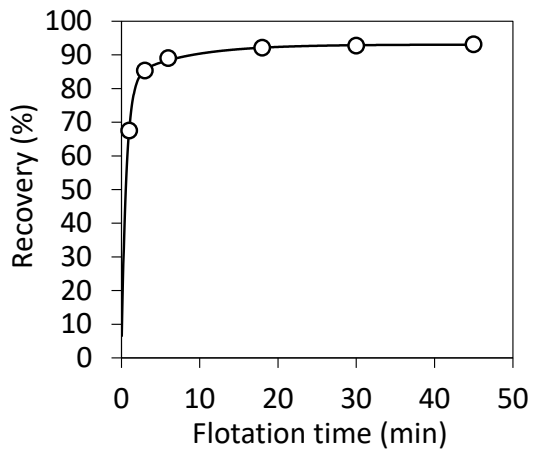
(ii-a) NaHS 100 g/t, pH 8 ($R^2 = 0.94$)



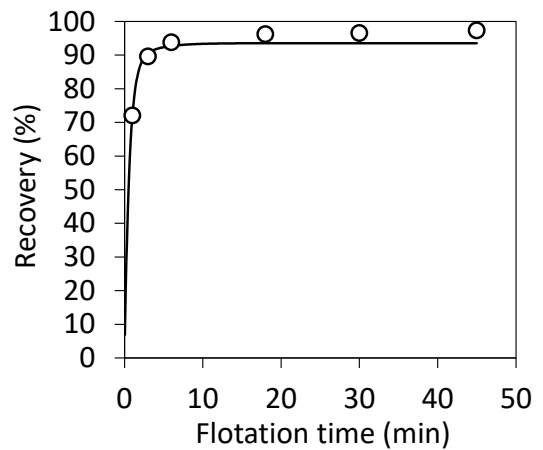
(i-b) NaHS 50 g/t, pH 9 ($R^2 = 0.98$)



(ii-b) NaHS 100 g/t, pH 9 ($R^2 = 0.97$)



(i-c) NaHS 50 g/t, pH 10 ($R^2 = 0.99$)



(ii-c) NaHS 100 g/t, pH 10 ($R^2 = 0.93$)

Fig. 4.13 Flotation recovery of chalcocite and flotation rate model fitting results with NaHS at each pH condition.

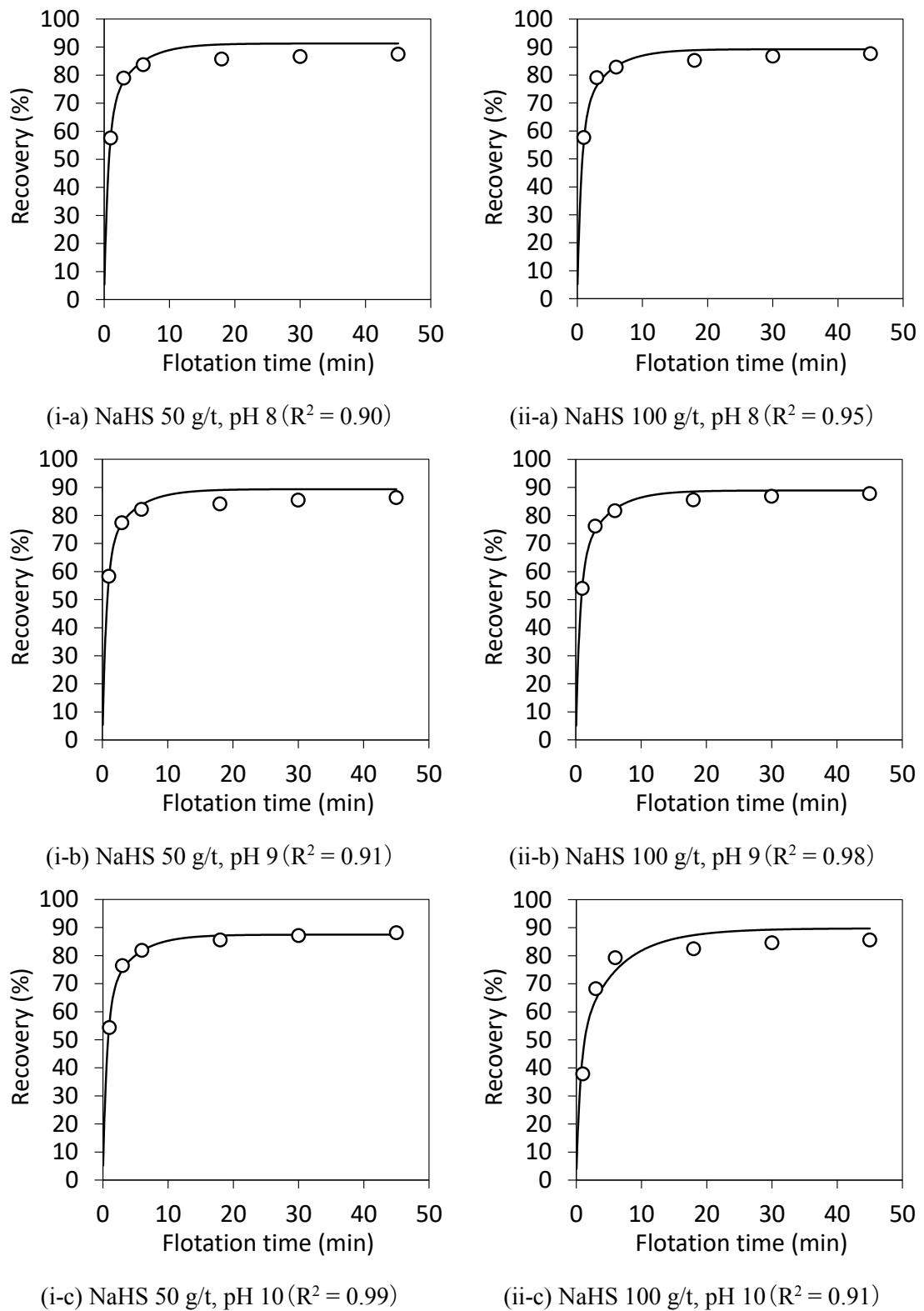
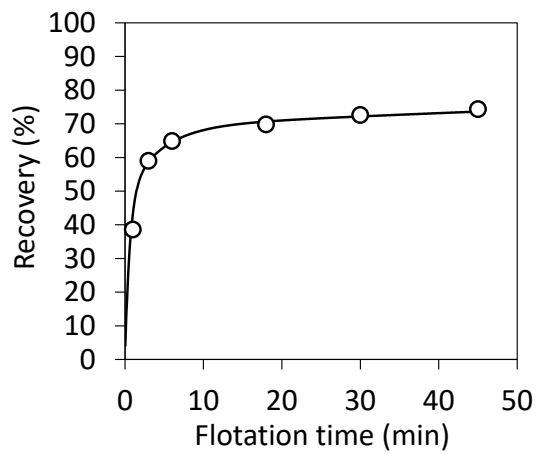
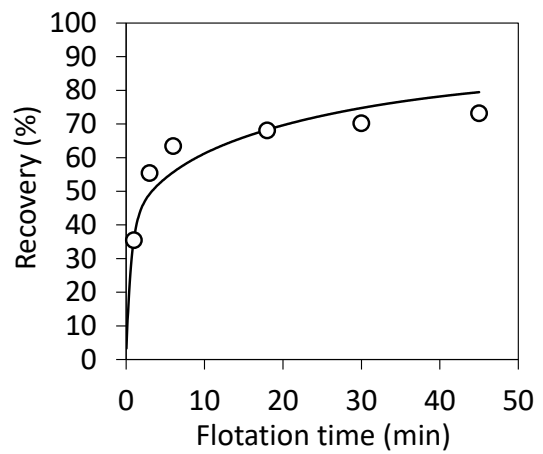


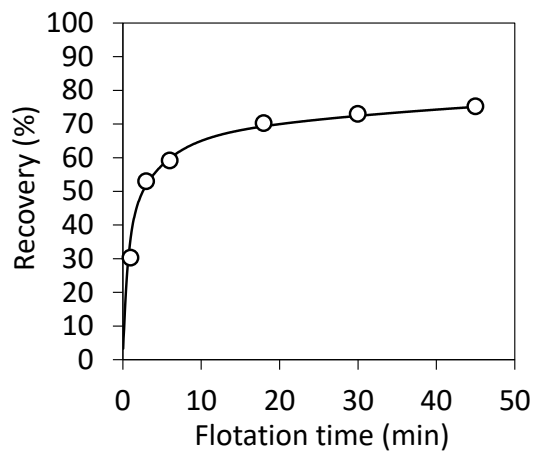
Fig. 4.14 Flotation recovery of bornite and flotation rate model fitting results with NaHS at each pH condition.



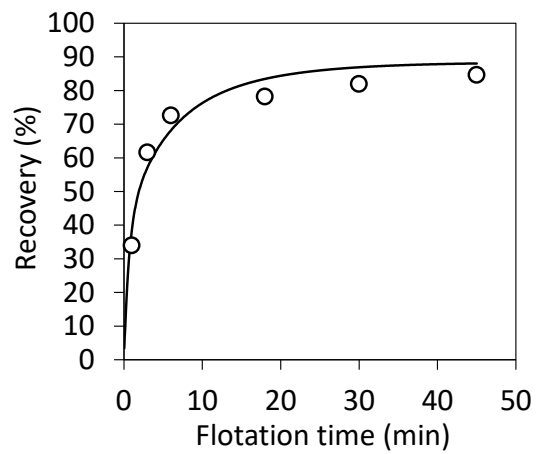
(i-a) NaHS 50 g/t, pH 8 ($R^2 = 0.97$)



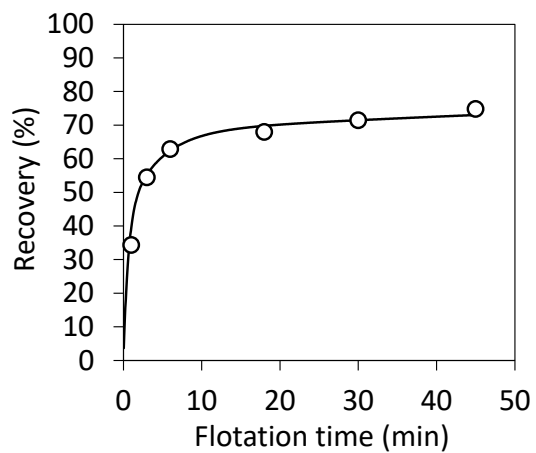
(ii-a) NaHS 100 g/t, pH 8 ($R^2 = 0.84$)



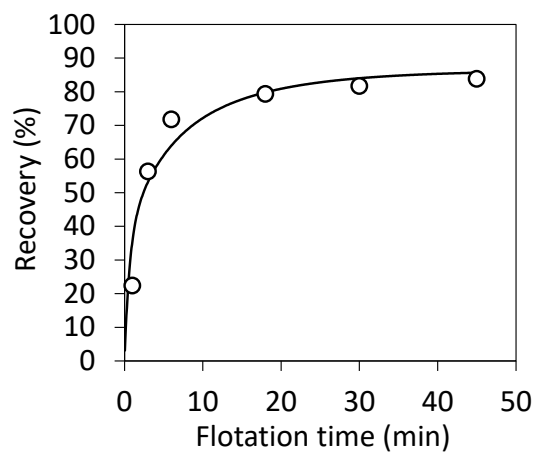
(i-b) NaHS 50 g/t, pH 9 ($R^2 = 0.97$)



(ii-b) NaHS 100 g/t, pH 9 ($R^2 = 0.93$)



(i-c) NaHS 50 g/t, pH 10 ($R^2 = 0.97$)



(ii-c) NaHS 100 g/t, pH 10 ($R^2 = 0.91$)

Fig. 4.15 Flotation recovery of chalcopyrite and flotation rate model fitting results with NaHS at each pH condition.

4.4. 総括

本章では、第 2 章で明らかとなった輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱と NaHS との表面反応モデルから考察された表面成分、第 3 章の浮遊性評価の結果から考察された NaHS による浮遊抑制、これらと速度論とを組み合わせることで、新規の浮選速度モデルを構築した。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) 銅鉱物として輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含む実鉱石に対して、NaHS 添加量 0、50、100 g/t、pH 8、9、10 条件で浮選試験を行い、各鉱物の浮遊性を評価した。輝銅鉱は、浮選初期の実収率が 70%程度と高く、また浮選 6 分以降は実収率挙動の変化が小さく浮選初期にほとんどの輝銅鉱が回収されることが明らかとなった。斑銅鉱は、浮選初期の実収率が 50%程度であり、輝銅鉱と比較して低下する傾向が確認された。浮選 6 分以降も時間経過とともに実収率が徐々に増加していく傾向が確認された。最終実収率は、pH 8 条件において NaHS を添加することで 4%程度の実収率の増加が確認された。黄銅鉱は、浮選初期での実収率が 30%程度と非常に低く、pH 10 条件では NaHS 添加量が増加するにしたがって浮選初期での実収率が低下する傾向も確認された。浮選 6 分以降の実収率挙動に関しては、斑銅鉱と同様に徐々に増加していく傾向が確認された。加えて、pH 8 では NaHS 添加による実収率の増加は確認されなかったが、pH 9、10 と高い pH 条件においては、NaHS 無添加条件と比較して 10%程度の実収率の増加が確認された。浮選 6 分以降の実収率挙動から、構造中に鉄を含むか否かによって、速い速度で浮選初期に大部分が浮遊する成分と遅い速度で浮選後期に徐々に浮遊する成分とに成分分けされる可能性が考えられた。斑銅鉱、黄銅鉱の実収率挙動に関しては、前章までの結果と同様の pH 依存性を示し、斑銅鉱は pH 8 条件で、黄銅鉱は pH 9、10 条件で実収率が増加する傾向が、実鉱石の浮選試験結果からも明らかとなった。
- 2) 第 2 章、第 3 章から明らかとなった表面成分、NaHS 処理濃度に対する浮遊性の変化と速度論を組み合わせることで、新規の浮選速度モデルの構築を検討した。第 2 章の表面反応モデルの検討結果から、 Cu_2S が表面露出し浮選初期に速い浮選速度 k_f で浮遊する速い成分と、 Cu_2S 表面上を Fe_2O_3 が被覆し、浮選初期では浮遊しないが浮選中に Fe_2O_3 が徐々に溶出することで Cu_2S 表面が露出し、徐々に浮遊してくる遅い浮選速度 k_s を有する成分の 2 成分に成分分けを行い、輝銅鉱は速い速度成分のみ、鉄を含む斑銅鉱、黄銅鉱は 2 成分ともに考慮することとした。第 3 章の NaHS による浮遊抑制効果については、各鉱物の速い速度成分に NaHS 添加量 C_{NaHS} のうち β の割合で硫化水素イオンが表面へ吸着し、吸着した硫化水素イオンは k_{HS^-} の速度で脱離していく、という仮定の下構築した NaHS による浮遊抑制項も導入した。以上のような考察のもと新規の浮選速度モデルを構築した。

- 3) 新規に構築した浮選速度モデルを構成するパラメータを決定するために、NaHS 無添加条件の浮選試験結果へとフィッティングし、 k_f 、 k_s 、 $\xi_f(S_f)$ 、 $\xi_s(S_s)$ をそれぞれ決定した。次に、NaHS 添加条件の浮選試験結果へ、表面に吸着する硫化水素イオンの割合 β と硫化水素イオンの表面からの脱離速度定数 k_{HS^-} をフィッティングパラメータとして、フィッティングを行った結果、各鉱物の k_{HS^-} の挙動と表面性状との相関が確認された。また、すべての条件において良好なフィッティング結果も得られたことから、本章で構築した新規の浮選速度モデルとモデルを構成するパラメータの妥当性が明らかとなった。
- 4) 以上の結果から、表面成分種や改質剤との表面反応と速度論とを組み合わせた新規の浮選速度モデルの構築、モデルの妥当性が明らかとなった。本モデルを使用することで、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含む銅鉱石の各銅鉱物の浮選挙動の予測可能性が示唆された。

References

- [1] C. Ek, Flotation Kinetics, Innovation in flotation technology, Canada, Elements, 4 (1992) p. 183–210.
- [2] B. A. Wills, Will's Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK, (2016).
- [3] D. Orwe, S. R. Grano, D. W. Lauder, Increasing fine copper recovery at the Ok Tedi concentrator, Papua New Guinea. Minerals engineering, 11(2) (1998) p. 171–187.
- [4] A. Hassanzadeh, D. H. Hoang, M. Brockmann, Assessment of flotation kinetics modeling using information criteria; case studies of elevated-pyritic copper sulfide and high-grade carbonaceous sedimentary apatite ores. Journal of Dispersion Science and Technology, 41(7) (2020), p. 1083–1094.
- [5] A. Bahrami, F. Kazemi, Y. Ghorbani, J. A. Sharif, The order of kinetic models, rate constant distribution, and maximum combustible recovery in gilsonite flotation. Mining, Metallurgy & Exploration, 36(6) (2019) p. 1101–1114.
- [6] T. Asaki, R. Shimizu, N. Matsumoto, Y. Hosokawa, H. Kamijo, Discovery of strata-bound copper deposit in the Arqueros area, Northern Chile, Resource Geology, 63(2) (2013) p. 69–80.
- [7] I. Nakamura, Saishin senkou gijutsujijo: Bangaihen(1) –Geology–, Kinzoku Shigen Rep., 44(1) (2014) p. 9–20.
- [8] S. Espinoza, H. Véliz, J. Esquivel, J. Arias, A. Moraga, The cupriferous province of the Coastal Range, Northern Chile. in Camus, F. , Sillitoe, R. H. and Petersen, R. (eds.) Andean copper deposits: new discoveries, mineralization, styles and metallogeny. Econ. Geol. Spec. Publ., 5 (1996) p. 19–32.
- [9] R. Boric, C. Holmgren, N. S. F. Wilson, The Geology of the El Soldado manto type Cu-Fe-S deposit, Central Chile; in Porter, T. M. (ed.), Hydrothermal iron oxide copper-gold & related deposits: a global perspective, Vol 2, PGC Publ., (2002) p. 163–184.
- [10] R. Fandrich, Y. Gu, D. Burrows, K. Moeller, Modern SEM-based mineral liberation analysis, Int. J. Miner. Process, 84 (2007) p. 310–320.

- [11] Y. Kon, M. Hoshino, T. Hirata, Development a streamlined process of micro-scale using mineral liberation analyzer, Proc. Geochem. Soc. Japan Conf., Toyama (2013) 151.
- [12] K. Horiuchi, M. Matsuoka, C. Tokoro, S. Owada, S. Usui, Investigation of heating conditions for cobalt recycling from spent lithium ion batteries by magnetic separation, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 43(4) (2017) p. 213–218.
- [13] K. Laakso, M. Middleton, T. Heinig, R. Bärts, P. Lintinen, Assessing the ability to combine hyperspectral imaging (HSI) data with Mineral Liberation Analyzer (MLA) data to characterize phosphate rocks. ITC journal, 69 (2018) p. 1–12.
- [14] D. W. Clark, A. J. H. Newell, G. F. Chilman, P. G. Capps, Improving flotation recovery of copper sulphides by nitrogen gas and sulphidisation conditioning, Minerals Engineering, 13(12) (2000) p. 1197–1206.
- [15] G. E. Chilman, Report No. N8096, Amdel Ltd., Adelaide, (1996).
- [16] G. E. Chilman, Report No. N8163, Amdel Ltd., Adelaide, (1996).
- [17] G. E. Chilman, Report No. N8203, Amdel Ltd., Adelaide, (1997).
- [18] G. E. Chilman, Report No. N8251, Amdel Ltd., Adelaide, (1997).
- [19] G. E. Chilman, Report No. N8480, Amdel Ltd., Adelaide, (1998).
- [20] D. W. Clark, Internal Report, BOC Gases Australia Ltd., Sydney, (1997).
- [21] D. W. Clark, Internal Report, BOC Gases Australia Ltd., Sydney, (1998).
- [22] A. J. Newell, D. W. Clark, P. L. Fleming, Internal Report, BOC Gases Australia Ltd., Sydney, (1999).
- [23] A. V. Nguyen, H. J. Schulze, Colloidal Science of Flotation. New York : CRC press, (2004).
- [24] H. J. Schulze, Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation. Amsterdam : Elsevier, (1983).
- [25] H. J. Schulze, Hydrodynamics of Bubble-Mineral Particle Collisions, UK : Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 5 (1989) p. 43–76.
- [26] V. A. Glembotsky, The time of attachment of air bubbles to mineral particles in flotation and its measurement. :Izv. Akad. Nauk SSSR (OTN) 11, (1953) p.1524–1531.

第5章 新規の浮選速度モデルを用いた銅鉱物組成の変動に対する

適用性の評価

5.1. はじめに

前章では、NaHS との表面反応モデルに基づいた成分分け、硫化水素イオンの吸着による表面の親水化を反映した浮遊抑制効果を速度論と組み合わせることで構築した新規の浮選速度モデルを、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含む実鉱石の浮選試験を対象に検証し、モデルの妥当性を明らかにした。

実鉱石を対象とした実収率の最大化における最適条件の予測に関する既往研究の多くは、(5.1)式 に示す一次浮選速度式[1, 2]を浮選速度モデルとして用い、各浮選条件下における試験結果へとフィッティングさせることで最大実収率と浮選速度定数を算出し、それらの値と浮選条件、または鉱物や気泡の物理的性質の関係について考察することで、実収率の最大化に寄与するパラメータの最適化について報告している[3-6]。

$$R = R_{\infty}\{1 - \exp(-kt)\} \quad (5.1)$$

ここで、 R は実収率(%), R_{∞} は最大実収率(%), k は浮選速度定数(1/min)を表す。

また、Moharramら[7]は、銅鉱物として孔雀石(Malachite: $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)を含む鉱石の実収率の最適化を行うために、改質剤、捕収剤添加量や pH などの浮選条件をパラメータとした多変量解析を行い、対象とした銅鉱石の浮選において実収率を最大化することが可能な浮選条件を提示している。加えて Azizi[8]らによって、酸化銅鉱物(孔雀石)と硫化銅鉱物(輝銅鉱と銅藍)を含む銅鉱石に対して、脈石の抑制剤、捕収剤、起泡剤添加量、pH、パルプの攪拌速度条件をパラメータとした多変量解析により、各条件の浮選成績への寄与度に関する報告がなされている。しかしながら、これらの既往研究における最適条件の予測は、同一銅鉱物組成の鉱石が対象であり、銅鉱物組成の異なる鉱石に対しては、実鉱石ごとに最適条件が異なることが予想されるため、これらの手法を適用することができない。そこで本章では、第4章にて構築、妥当性を明らかにした新規の浮選速度モデルの銅鉱物含有比の変動に対する適用性を評価するために、第4章で用いた鉱石とは銅鉱物含有比が異なる鉱石に対する浮選試験結果を対象とした。浮選試験結果とモデルの相関性から、モデルの普遍性について評価した。また、フィッティングパラメータに設定した速い速度成分と遅い速度成分の回収割合(ξ)と表面に吸着する硫化水素イオンの割合(β)が銅鉱物表面の酸化状態に影響を受けるパラメータであることに着目し、未知鉱石中の銅鉱物表面の酸化状態を定量的に評価する手法について考察した。

5.2. 実験方法

本章では、第 4 章と同様に表面が酸化された輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含む銅鉱石を、浮選試験、試験結果への新規の浮選速度モデルの適用性評価に用いた。また本章で対象とした鉱石は、前章で対象とした鉱石と同一鉱床ではあるが採掘地点の異なる銅鉱石を用いた。前章の試料と比較して、主要な脈石種が方解石 (Calcite: CaCO_3) とケイ酸塩鉱物 (鉱石中に占める割合: 約 95%) であり、銅品位が 1% 程度、銅鉱物の含有割合が 2% 程度であることは同様だが、含有される銅鉱物それぞれの割合が変化している。前章では銅鉱物の含有割合が多い順に斑銅鉱>輝銅鉱>黄銅鉱であったが、本章では斑銅鉱>黄銅鉱>輝銅鉱の順であった。また、銅鉱物の鉱石の試料調製方法、浮選試験手順に関しては、前章 4.2. 実験方法で示した手順に準じたことから本章では割愛する。第 4 章で構築した新規の浮選速度モデルと本章で用いた鉱石の浮選試験結果とは最小二乗法を用いてフィッティングし、有効数字 5 桁が収束するまで繰り返し計算した。

5.3. 実験結果

5.3.1. 実鉱石のキャラクタリゼーション

XRF 分析、ICP-AES 分析から得られたチリ産の銅鉱石試料の化学組成結果を Table 5.1 に、MLA 分析による鉱物組成結果を Table 5.2 に、銅鉱物組成結果を Table 5.3 にそれぞれ示す。本章の対象銅鉱石は、銅品位 1.01%、主要な元素としてカルシウムが 28.7%、ケイ素が 8.95% 含まれている。鉱物組成分析の結果から、銅鉱物が 1.98%、主要な脈石成分として方解石が 69.3%、正長石 (Orthoclase)、曹長石 (Albite)、石英 (Quartz) などのケイ酸塩鉱物が 26% 程度含まれていることが確認された。銅鉱物 1.98% の内訳としては、輝銅鉱が 18.4%、斑銅鉱が 53.9%、黄銅鉱が 27.7% の割合で含まれていることが確認された。前章で対象とした鉱石の銅鉱物の内訳 (輝銅鉱: 35.7%、斑銅鉱: 48.4%、黄銅鉱: 15.9%) と比較すると、輝銅鉱の含有割合が減少し、黄銅鉱の含有割合が増加している。

Table 5.1 Chemical composition of Chilean copper ore.

Cu	Fe	S	Ca	Si	Ba	Al	K	Na	Ag
(mass%)									(g/t)
1.01	1.13	0.54	28.7	8.95	0.66	1.97	1.34	0.57	12.0

Table 5.2 Mineral composition of Chilean copper ore.

Mineral species	Chemical formula	mass%
Copper mineral	-	1.98
Pyrite	FeS ₂	0.05
Calcite	CaCO ₃	69.3
Orthoclase	KAlSi ₃ O ₈	11.2
Albite	NaAlSi ₃ O ₈	6.36
Quartz	SiO ₂	5.69
Barite	BaSO ₄	1.66
Chlorite	(Mg, Fe) ₃ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ · (Mg, Fe) ₃ (OH) ₆	1.28
Biotite	K(Mg, Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F, OH) ₂	0.90
Titanite	CaTiSiO ₅	0.22
Hematite	Fe ₂ O ₃	0.14
Plagioclase	Na _{0.5} Ca _{0.5} Si ₃ AlO ₈	0.21
Actinolite	Ca ₂ (Mg, Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	0.18
Rutile	TiO ₂	0.09
Apatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH, F, Cl) ₂	0.03
Andradite	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	0.01
Others	-	0.70

Table 5.3 Content ratio of chalcocite, bornite, and chalcopyrite in the copper minerals.

Mineral species	Chemical formula	mass%
Chalcocite	Cu ₂ S	18.4
Bornite	Cu ₅ FeS ₄	53.9
Chalcopyrite	CuFeS ₂	27.7

5.3.2. 浮選試験結果

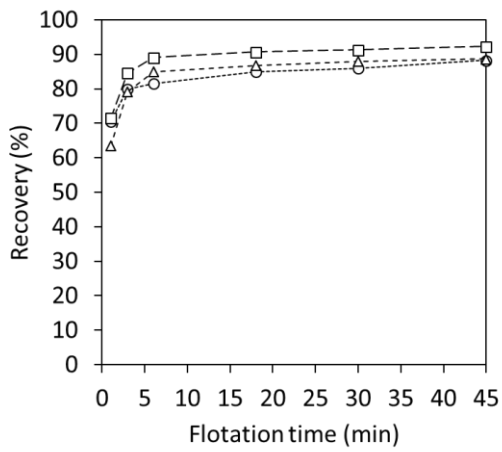
実鉱石中の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の浮選挙動を確認するために、上記のような組成を有するチリ産の銅鉱石に対して、pH 8、9、10、NaHS 添加量 0、50、100 g/t-ore の条件で浮選試験を行った。輝銅鉱の浮選試験結果を Fig. 5.1 に、斑銅鉱の結果を Fig. 5.2 に、黄銅鉱の結果を Fig. 5.3 に、それぞれ示す。

輝銅鉱は、浮選初期の実収率が 60～70%程度と高く、この傾向は pH 条件に依存しないことが確認された。また、浮選 6 分以降は実収率挙動の変化が小さい、もしくはほとんどなく、浮選初期にほとんどの輝銅鉱が回収されることが明らかとなった。NaHS 添加による実収率への影響に関しては、NaHS 100 g/t 添加条件においてすべての pH 条件で NaHS 無添加条件と比較して、3.5～4.5%程度の実収率の増加が確認された。

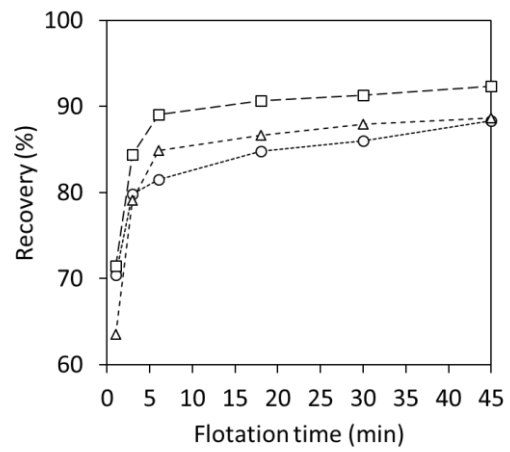
斑銅鉱は、浮選初期の実収率が 50～60%程度であり、輝銅鉱と比較して低い傾向が確認された。浮選 6 分以降も経時的に実収率が徐々に増加していく傾向が確認された。さらに pH 条件ごとに NaHS 添加量によって最終実収率が異なる傾向が見られた。pH 8 では、NaHS 添加量が 50 g/t、100 g/t と増加するにつれて実収率も増加していくことが、pH 9 では NaHS 50 g/t で実収率が増加し、逆に 100 g/t 添加することで減少することが、pH 10 では pH 9 と同様に、NaHS 50 g/t で増加、100 g/t では減少することが確認された。各 pH 条件を比較すると、pH 8 では NaHS 無添加条件と比較して最終実収率が 5.5%増加、pH 9 では 4.5%、pH 10 では 1.5%増加することが確認され、pH が低い条件ほど実収率が大きく増加する傾向が明らかとなった。

黄銅鉱は、浮選初期の実収率が 30～50%と、輝銅鉱、斑銅鉱と比較してより低下していることが確認された。また NaHS 100 g/t 添加条件では、pH によらず浮選初期での NaHS による浮遊性の抑制が確認され、実収率が低下する傾向が明らかとなった。浮選 6 分以降の実収率挙動は斑銅鉱と同様、徐々に増加していく傾向が確認された。最終実収率に関しては、pH 8、9 条件では NaHS 添加による最終実収率の増加は確認されなかったが、pH 10 条件では NaHS 50 g/t 添加時の最終実収率が、NaHS 無添加条件と比較して 6.5%増加することが確認された。

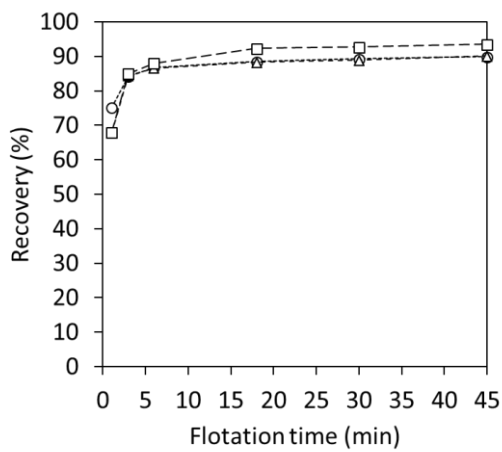
以上の結果から、前章で使用した実鉱石と同様に浮選初期での実収率は輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の順に低くなることが確認され、酸化によって表面を被覆した鉄の酸化生成物が寄与していると考えられる。斑銅鉱、黄銅鉱の最終実収率の傾向に関しては、表面反応モデルから考察された pH 依存性と同様に、斑銅鉱は pH 8 条件で、黄銅鉱は pH 10 条件で実収率が増加する傾向が確認された。また浮選 6 分以降で確認された斑銅鉱、黄銅鉱の実収率挙動から、前章で示した速い速度成分と遅い速度成分の 2 成分の影響を受けていることが示唆された。



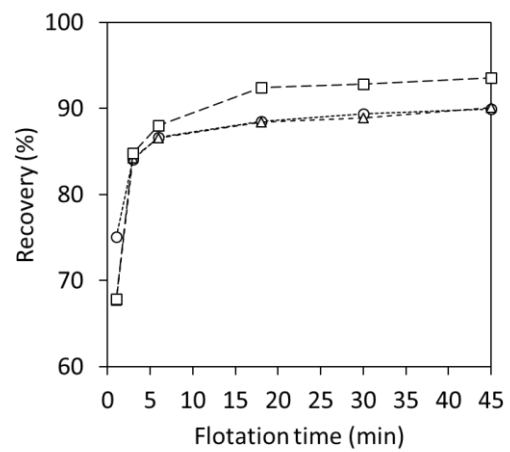
(i) pH 8



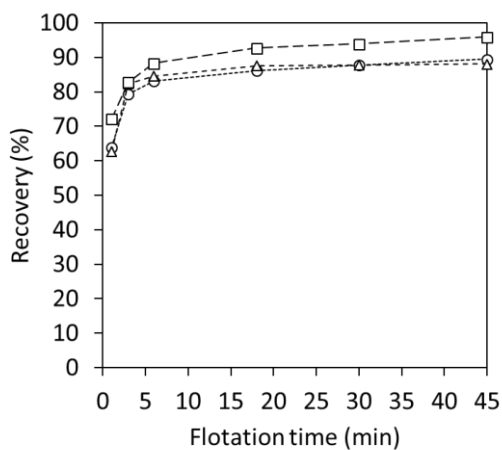
Enlarged figure



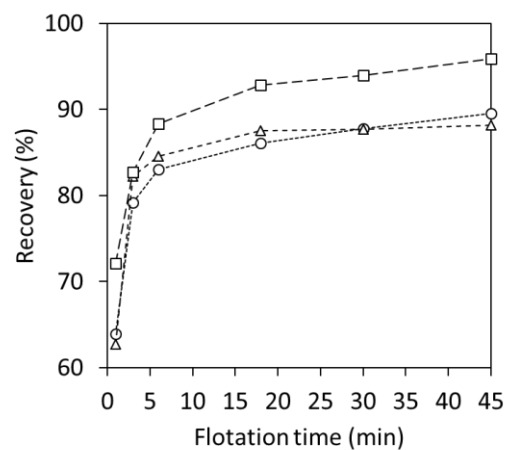
(ii) pH 9



Enlarged figure



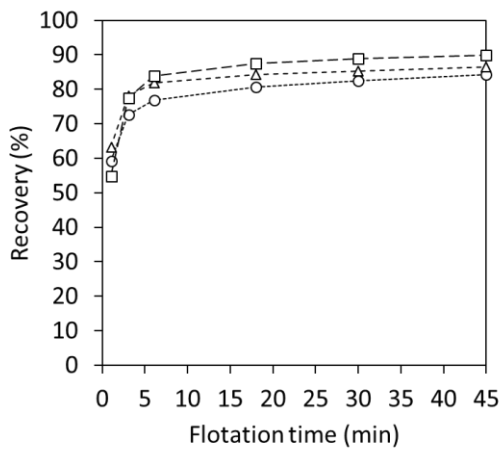
(iii) pH 10



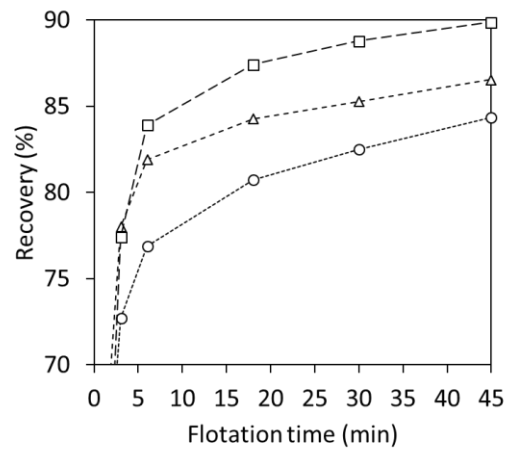
Enlarged figure

--○-- NaHS 0 g/t --△-- NaHS 50 g/t --□-- NaHS 100 g/t

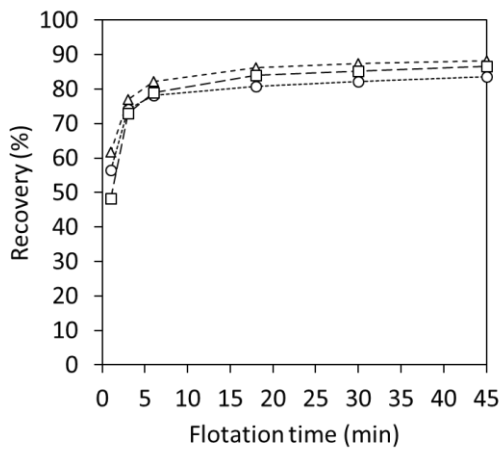
Fig. 5.1 Chalcocite recoveries without NaHS and with NaHS dosages of 50 g/t and 100 g/t at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10



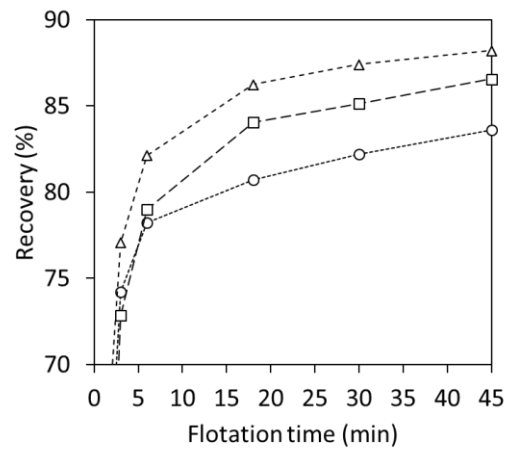
(i) pH 8



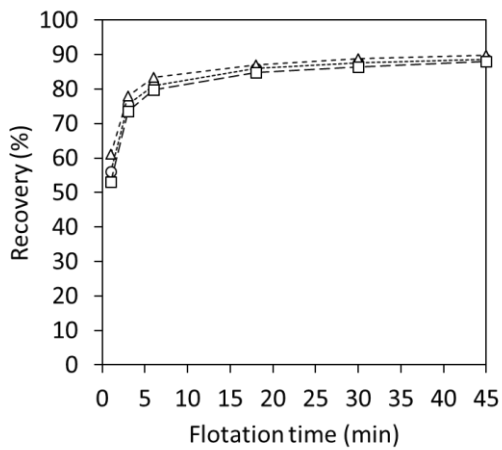
Enlarged figure



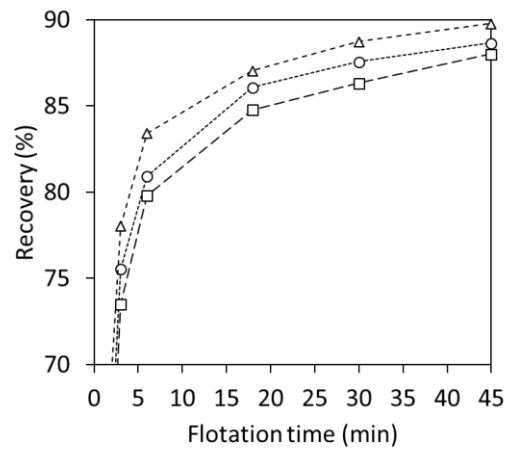
(ii) pH 9



Enlarged figure



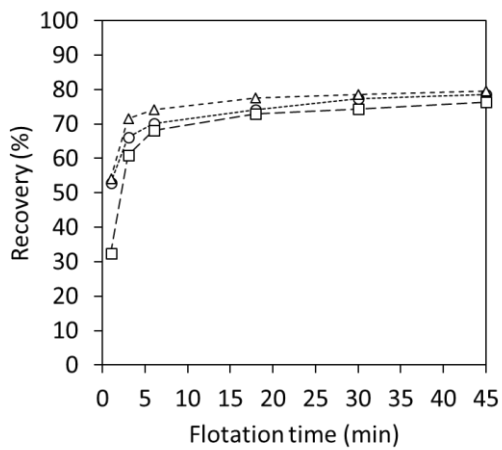
(iii) pH 10



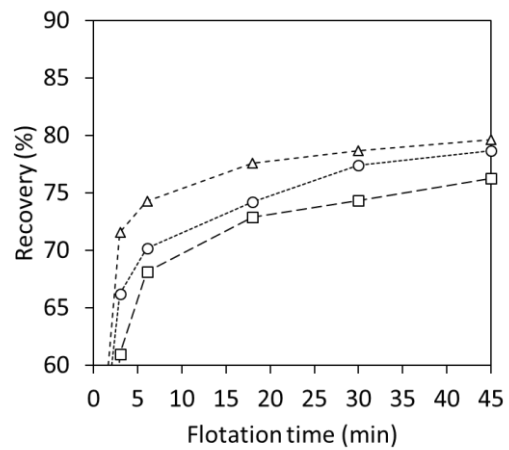
Enlarged figure

--○-- NaHS 0 g/t --△-- NaHS 50 g/t --□-- NaHS 100 g/t

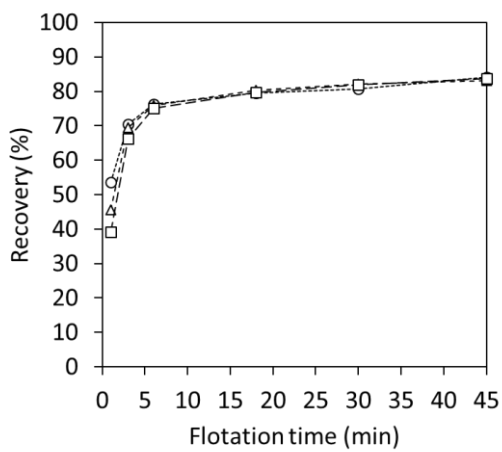
Fig. 5.2 Bornite recoveries without NaHS and with NaHS dosages of 50 g/t and 100 g/t at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.



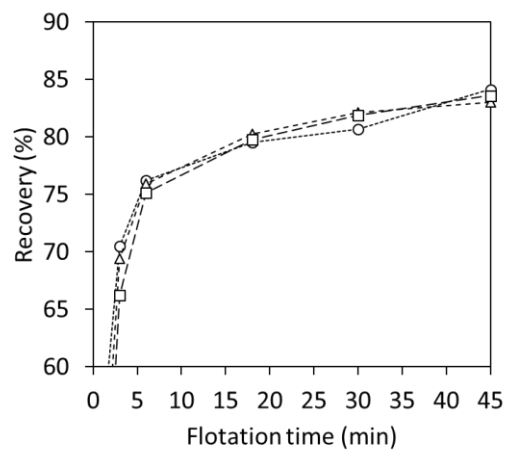
(i) pH 8



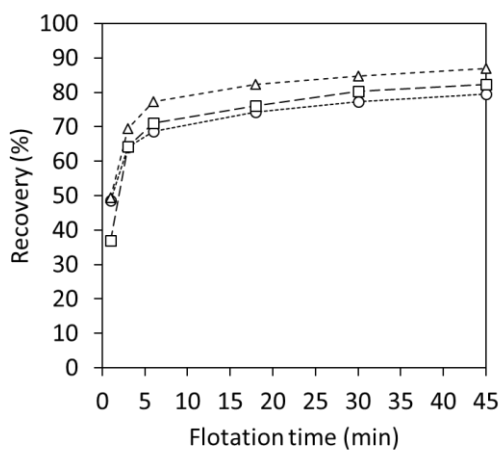
Enlarged figure



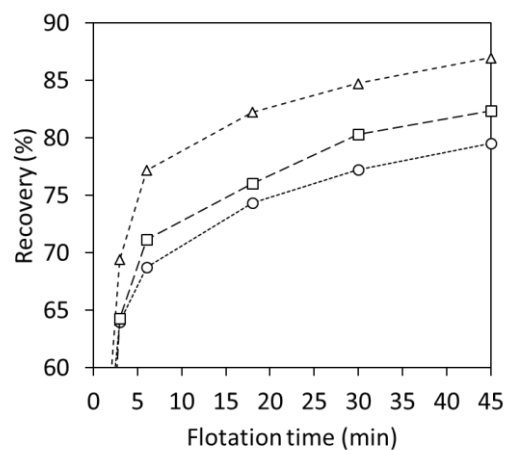
(ii) pH 9



Enlarged figure



(iii) pH 10



Enlarged figure

--○-- NaHS 0 g/t --△-- NaHS 50 g/t --□-- NaHS 100 g/t

Fig. 5.3 Chalcopyrite recoveries without NaHS and with NaHS dosages of 50 g/t and 100 g/t at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.

5.3.3. 新規浮選速度モデルの適用結果

前章で構築した新規の浮選速度モデルを下式に示す。本項では、銅鉱物組成が異なる鉱石への本モデルの適用性を評価するために、前項で示した浮選試験結果と本モデルから予測される実収率挙動とを比較、検討した。

$$R = \xi_f' \{1 - \exp(-k_f t)\} + \xi_s(S_s) \{1 - \exp(-k_s t)\} \quad (5.2)$$

$$\xi_f' = [\xi_f(S_f) - \beta * C_{NaHS} * \exp\{-k_{HS^-} * (t + 5)\}] \quad (5.3)$$

ここで、 R は回収割合、 $\xi_f(S_f)$ は XPS の定量分析結果より求められる Cu_2S と Fe_2O_3 の表面被覆割合 S_f から一意に定められる NaHS 無添加条件における速い速度成分①の回収割合、 k_f は速い速度成分①の浮選速度定数(1/min)、 $\xi_s(S_s)$ は XPS の定量分析結果より求められる Fe_2O_3 の表面被覆割合 S_s から算出される NaHS 無添加条件における遅い速度成分②の回収割合、 k_s は遅い速度成分②の浮選速度定数(1/min)、 β は表面に吸着する硫化水素イオンの割合、 C_{NaHS} は NaHS 添加量、 k_{HS^-} は硫化水素イオンの表面からの脱離速度定数(1/min) をそれぞれ示し、 $(t + 5)$ は Conditioning 5 分後より浮選が開始されることを示している。

以下の検討では、前章で明らかとなった各鉱物の普遍的なパラメータ k_f 、 k_s 、 k_{HS^-} それぞれの値を上記のモデルに代入し、適用性の検証に用いる浮選速度モデル式とした (Tables 5.4-5.6)。

Table 5.4 General parameters of chalcocite applying to flotation rate model.

Mineral	Condition		Parameter		
	pH	NaHS conc. (mol/L)	k_f	k_s	k_{HS^-}
Chalcocite	pH 8	0.0	1.58	0.24	-
		5.0×10^{-4}			0.50
		1.0×10^{-3}			0.43
	pH 9	0.0			-
		5.0×10^{-4}			0.18
		1.0×10^{-3}			0.23
pH 10	0.0	-			
	5.0×10^{-4}	0.14			
		1.0×10^{-3}	0.36		

Table 5.5 General parameters of bornite applying to flotation rate model.

Mineral	Condition		Parameter		
	pH	NaHS conc. (mol/L)	k_f	k_s	k_{HS^-}
Bornite	pH 8	0.0	1.58	0.24	-
		5.0×10^{-4}			0.29
		1.0×10^{-3}			0.50
	pH 9	0.0			-
		5.0×10^{-4}			0.34
		1.0×10^{-3}			0.25
pH 10	0.0	-			
	5.0×10^{-4}	0.31			
		1.0×10^{-3}	0.13		

Table 5.6 General parameters of chalcopyrite applying to flotation rate model.

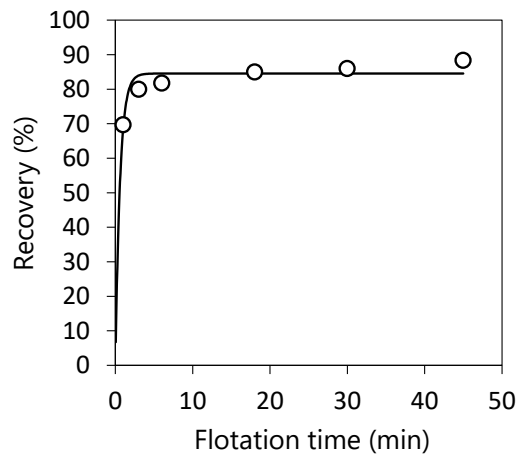
Mineral	Condition		Parameter		
	pH	NaHS conc. (mol/L)	k_f (1/min)	k_s (1/min)	k_{HS^-} ($\times 10^{-2}$ 1/min)
Chalcopyrite	pH 8	0.0	1.58	0.24	-
		5.0×10^{-4}			0.59
		1.0×10^{-3}			3.9
	pH 9	0.0			-
		5.0×10^{-4}			1.9
		1.0×10^{-3}			9.5
pH 10	0.0	-			
	5.0×10^{-4}	0.65			
		1.0×10^{-3}	8.3		

(1) ξ_f , ξ_s と S_f , S_s の関係式の構築

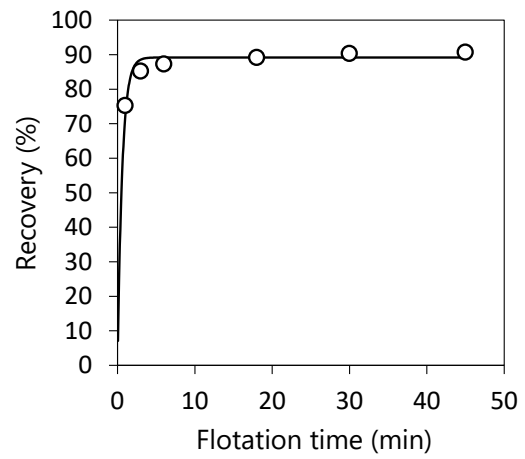
前章の考察より、本章で使用した実鉱石の表面酸化状態は、前章で用いた鉱石と異なることが予測される。したがって、本章では表面酸化状態の影響を受けるパラメータである回収割合 ξ_f と ξ_s 、表面に吸着する硫化水素イオンの割合 β をフィッティングパラメータとした。初めに、NaHS 無添加条件における輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の浮選試験結果に対して、各鉱物の浮選速度モデル((5.2)式)をフィッティングし、回収割合 ξ_f と ξ_s を求めた。算出された ξ_f と ξ_s を Table 5.7 に、浮選試験結果へのフィッティング結果を Figs. 5.4-5.6 に示す。各鉱物の浮選試験結果と、浮選速度モデルの R^2 値が 0.80~0.99 と良好な相関を示すことが確認され、それぞれのパラメータの妥当性が示唆された。

Table 5.7 The list of parameters ($\xi_{f_{Cc}}$, $\xi_{f_{Bn}}$, $\xi_{f_{Cp}}$, $\xi_{s_{Bn}}$, and $\xi_{s_{Cp}}$) determined by fitting of flotation test results.

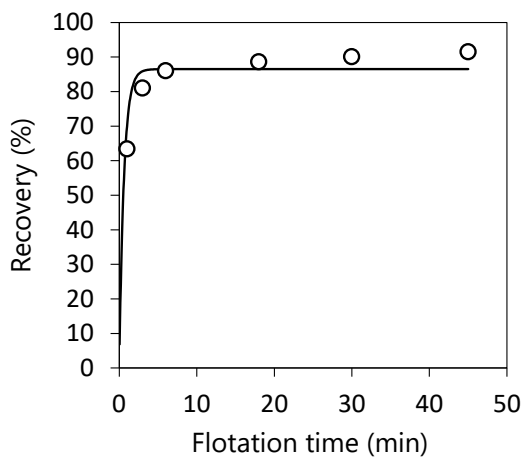
Parameter	Experimental condition		
	pH 8	pH 9	pH 10
$\xi_{f_{Cc}}$	0.85	0.89	0.86
$\xi_{f_{Bn}}$	0.66	0.67	0.62
$\xi_{f_{Cp}}$	0.58	0.62	0.54
$\xi_{s_{Bn}}$	0.16	0.17	0.28
$\xi_{s_{Cp}}$	0.18	0.21	0.27



(i) pH 8, $R^2 = 0.81$

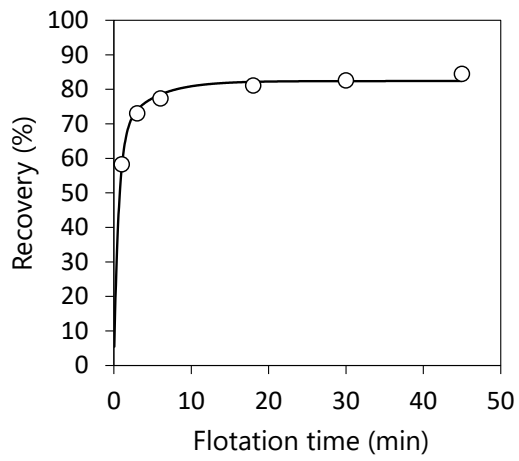


(ii) pH 9, $R^2 = 0.83$

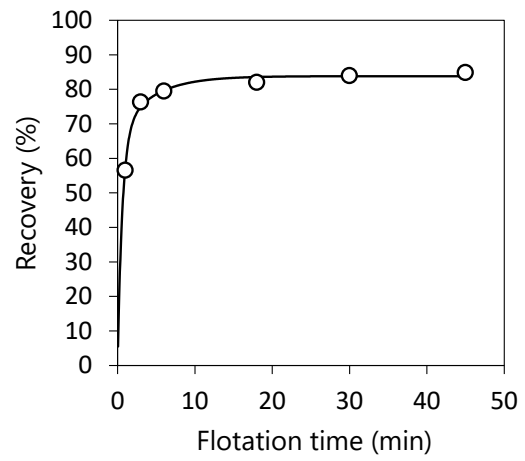


(iii) pH 10, $R^2 = 0.80$

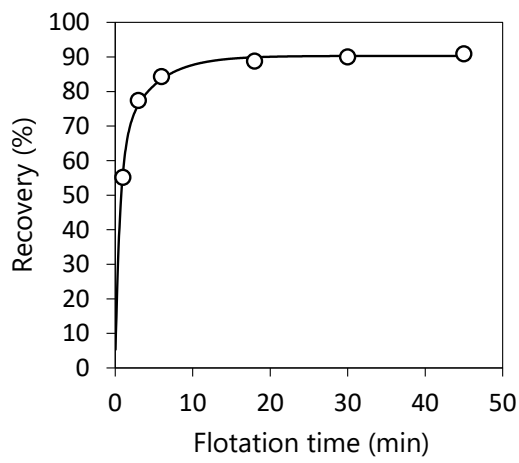
Fig. 5.4 Flotation recovery of chalcocite and flotation rate model fitting results at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.



(i) pH 8, $R^2 = 0.98$

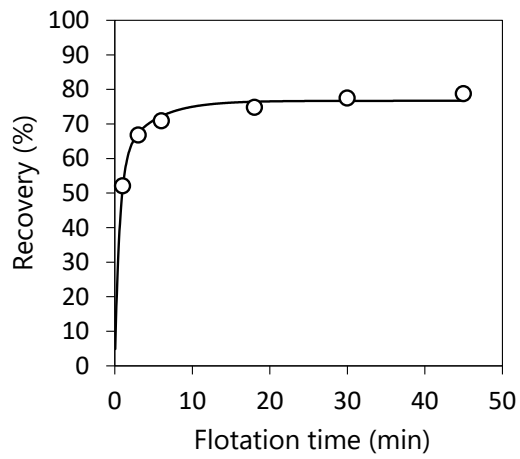


(ii) pH 9, $R^2 = 0.99$

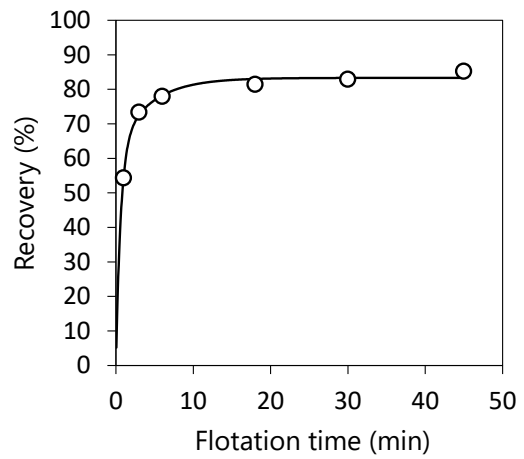


(iii) pH 10, $R^2 = 0.99$

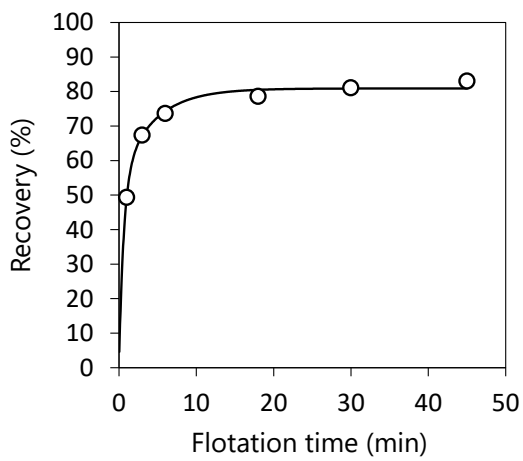
Fig. 5.5 Flotation recovery of bornite and flotation rate model fitting results at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.



(i) pH 8, $R^2 = 0.98$



(ii) pH 9, $R^2 = 0.99$



(iii) pH 10, $R^2 = 0.99$

Fig. 5.6 Flotation recovery of chalcopyrite and flotation rate model fitting results at (i) pH 8, (ii) pH 9, and (iii) pH 10.

次に、各鉱物の回収割合 ξ_{fcc} 、 ξ_{fBn} 、 ξ_{fcp} 、 ξ_{sBn} 、 ξ_{scp} と Cu_2S と Fe_2O_3 の表面被覆割合から定まる S_f 、 Fe_2O_3 の表面被覆割合から定まる S_s それぞれをプロットし(Figs. 5.7, 5.8)、下式に示す $\xi_f(S_f)$ と $\xi_s(S_s)$ を構築した。

$$\xi_f(S_f) = 0.17 \ln(S_f) + 0.92 \quad (5.4)$$

$$\xi_s(S_s) = 0.21 \quad (5.5)$$

ここで、 S_f 、 S_s は下式に示すような Cu_2S 、 Fe_2O_3 の表面被覆割合との関係式を用いた。

$$S_f = S_{\text{Cu}_2\text{S}} - \alpha * S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5.6)$$

$$S_s = S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \quad (5.7)$$

ここで、 $S_{\text{Cu}_2\text{S}}$ は Cu_2S の表面被覆割合、 $S_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ は Fe_2O_3 の表面被覆割合、 α は Fig. 5.7 に黒の実線で示した関係式と各プロットとの R^2 値が最も大きくなる値である 0.17 を採用した。

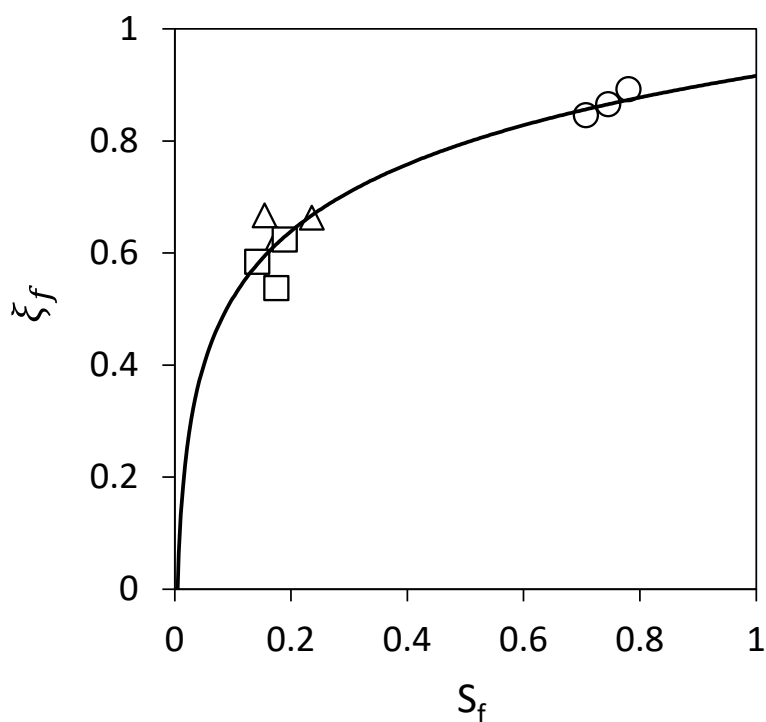


Fig. 5.7 The relationship between ξ_f and S_f of each mineral (circle: ξ_{fcc} , triangle: ξ_{fBn} , square: ξ_{fcp} , black line: fitted curve).

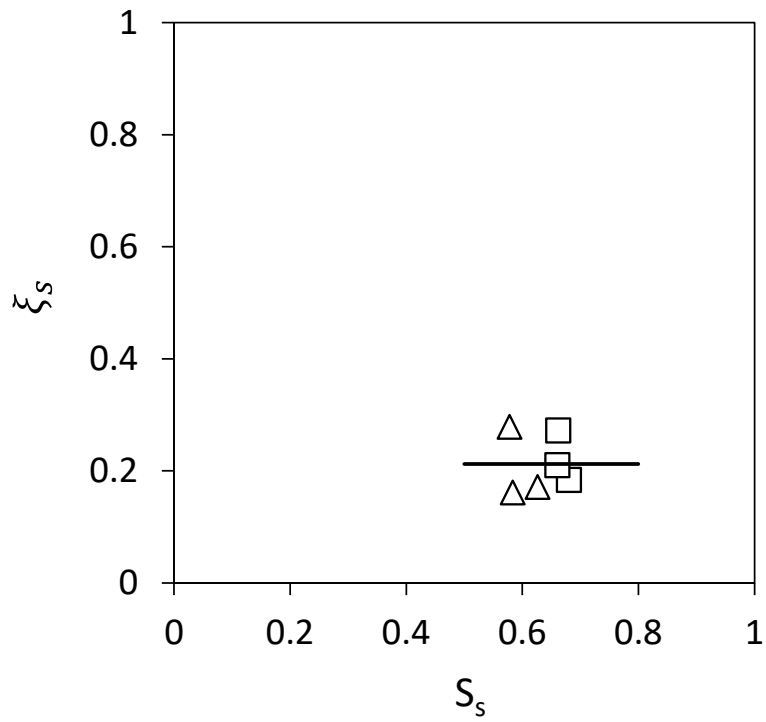


Fig. 5.8 The relationship between ξ_s and S_s of each mineral (triangle: ξ_{sBn} , square: ξ_{sCp} , black line: fitted curve).

(2) NaHS 添加条件の浮選試験結果と浮選速度モデルの相関性

前章と(1)に示す検討の結果、本章で対象とした実鉱石に適用するパラメータを決定した (Table 5.8)。

Table 5.8 General parameters applying to flotation rate model.

Parameter	
k_f	1.58
k_s	0.24
$\xi_f(S_f)$	$0.17 \ln(S_f) + 0.92$
$\xi_s(S_s)$	0.21
k_{HS^-}	※Tables 5.4-5.6 参照
C_{NaHS}	0.5, 1.0

したがって現状未知である、表面に吸着する硫化水素イオンの割合 β をフィッティングパラメータとして、NaHS 添加条件における各鉱物の浮選試験結果の予測可能性について評価した。NaHS 添加条件における浮選試験結果と浮選速度モデルとの相関を Figs. 5.9-5.11 に示す。各鉱物、ほとんどの条件で R^2 値が 0.8 以上を示し、良好な相関が確認された。このことから、本論文にて構築した浮選速度モデルの妥当性、対象鉱石への適用可能性が示唆された。一方、いくつかの条件では R^2 値が低い結果が得られた。これは、本章でフィッティングパラメータとして設定した ξ と β が、ともに実鉱石中の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の表面酸化状態により一意に決定されるパラメータであることに起因していると考えられる。すなわち本モデルは、鉱石中の銅鉱物含有比、含有銅鉱物表面の酸化状態を定量的に評価することで、未知鉱石への適用が可能になると考えられる。銅鉱物含有比の評価には、MLA 分析によるキャラクタリゼーションが適用可能であると考えられる。銅鉱物表面の評価手法については、鉱物の静止電位や浮選パルプ中の酸化還元電位[9]、溶存酸素測定[10]、抽出法など実操業においても費用対効果が高い実用的な方法の開発が行われている。本研究における銅鉱物表面の酸化状態の定量評価には、抽出法による金属イオン濃度分析が有効な手法であると考えられる。この抽出法には、エチレンジアミン四酢酸(ethylenediaminetetraacetic acid, EDTA)が主に用いられる[11, 12]。EDTA は、硫化鉱物表面の酸化生成物を溶解し錯体を形成する作用がある一方で、硫化鉱物とは反応しない特徴を持つ[13-15]。Bicak[16]は EDTA による金属イオンの抽出法を応用し、鉱石中に含まれる硫化鉱物の表面酸化度合いを定量的に評価することができる「Oxidation Index (OI)」法を開発した。Bicak ら[17]は、pH 7.5 に調整した 3%EDTA 溶液 200 mL に、同一鉱区内の異なる採掘地点からサンプリングした実鉱石各 20 g を入れ、30 分間振とうした後ろ過し、ろ液中の金属イオン濃度を原子吸光光度計 (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) を用いて分析した。以下に表面酸化割合の算出式を示す[18]。

$$E_{metal} = \frac{C_{metal}}{W'_{metal}} \quad (5.8)$$

$$W'_{metal} = W_{metal} * 3 \frac{r_{ox}}{R_p} \quad (5.9)$$

ここで、 E_{metal} は実鉱石中に含まれる硫化鉱物の表面酸化割合、 C_{metal} は EDTA 抽出法により抽出された各金属量(g)、 W_{metal} は鉱石中に含まれる各金属量(g)、 r_{ox} は硫化鉱物表面の酸化物層の厚さ(m)、 R_p は硫化鉱物の粒子半径(m)を示す。ここで C_{metal} は、硫化鉱物表面の酸化物層から抽出された金属量を示すのに対して、 W_{metal} は硫化鉱物全体積中に含まれる金属量を示す。したがって、 W_{metal} に補正係数 $3 r_{ox}/R_p$ を乗じた W'_{metal} を導入した。ここで本研究における仮定条件として、系内の目的鉱物の粒子径は一定とする、 R_p は r_{ox} と比べて十分大きい($R_p \gg r_{ox}$)とする、を考慮すると、1 粒子の比表面積は $4\pi R_p^2$ 、酸化物層の体積は近似的に $4\pi r_{ox} R_p^2$ と表される。また W_{metal} は、目的鉱物の全体積中に含まれる金属量を表しているため以下の関係が成り立つ。

$$W_{metal} : W'_{metal} = 4\pi R_p^3/3 : 4\pi r_{ox} R_p^2 \quad (5.10)$$

(5.10)式を W' について解くと、(5.9)式が得られる。また、上記の酸化物層の厚さ r_{ox} には、XPS 分析による酸化物層厚の深度分析結果を、鉱物粒子径 R_p は MLA 分析による粒度分布測定結果の D_{50} の値をそれぞれ適用可能であると考えられる。したがって本研究においても、鉱石の E 値を算出し、 ξ と β との関係式を導出することで、未知鉱石に対して適用可能となることが考えられる。

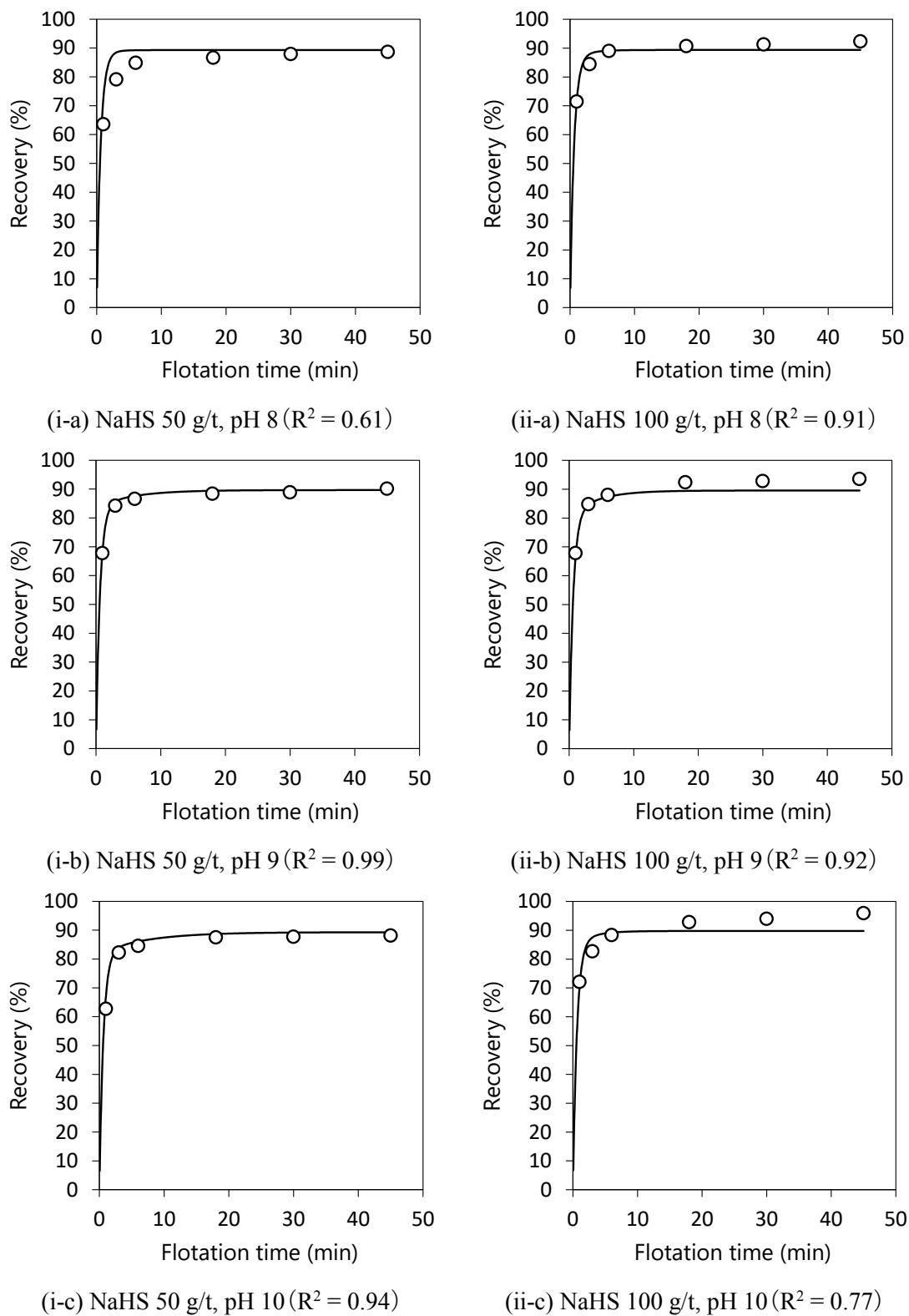


Fig. 5.9 Flotation recovery of chalcocite and flotation rate model fitting results with NaHS at each pH condition.

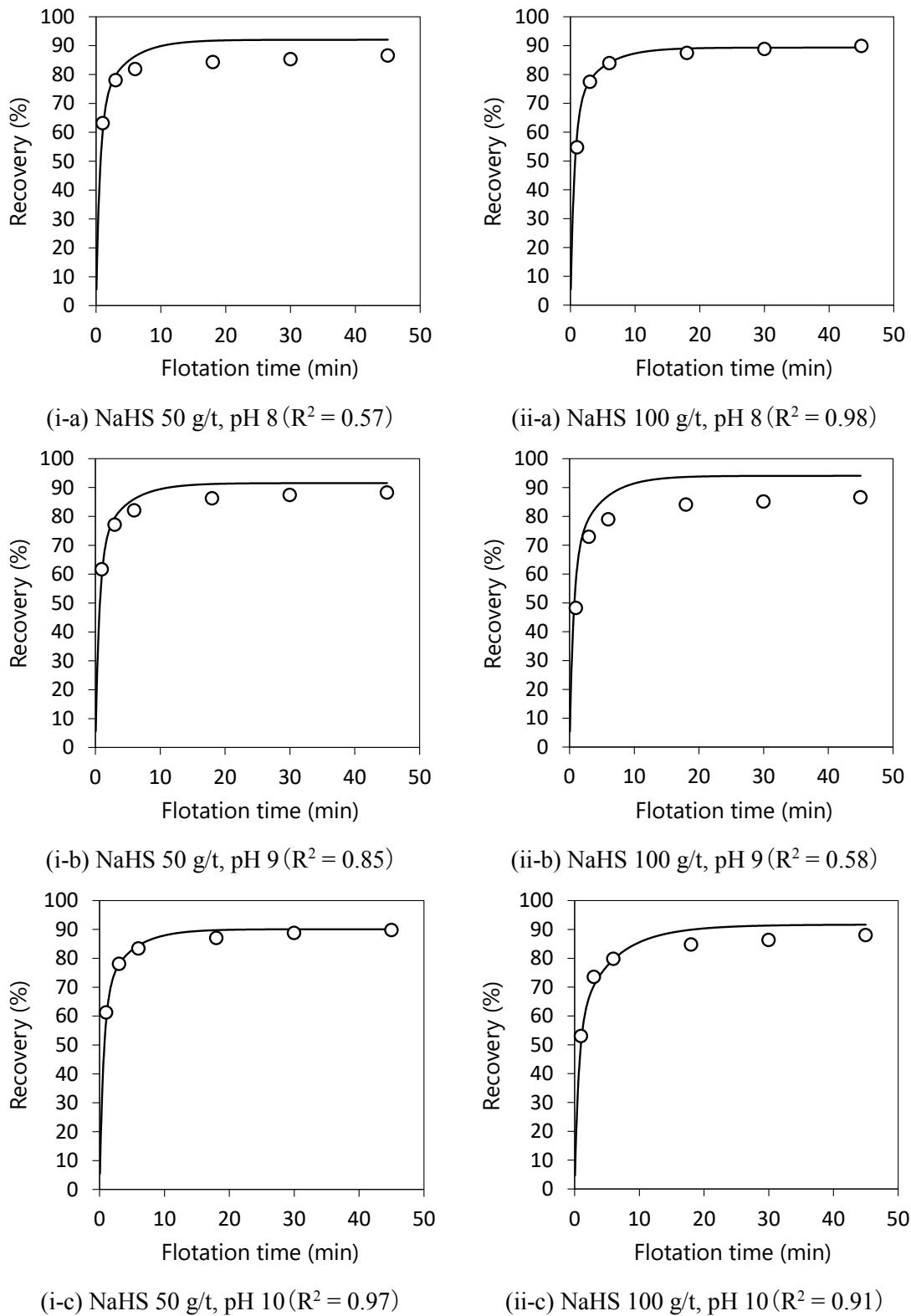
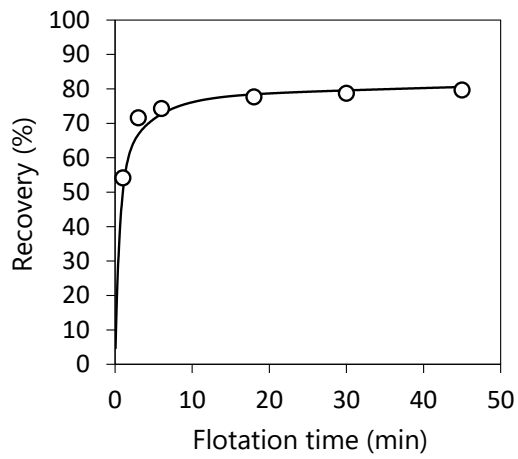
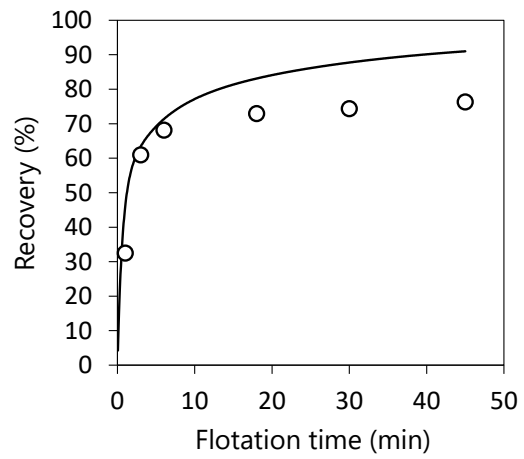


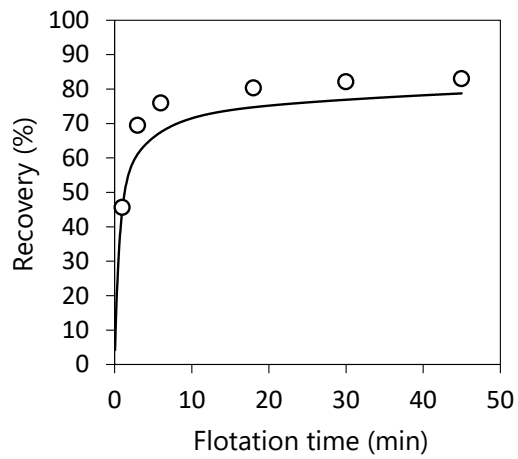
Fig. 5.10 Flotation recovery of bornite and flotation rate model fitting results with NaHS at each pH condition.



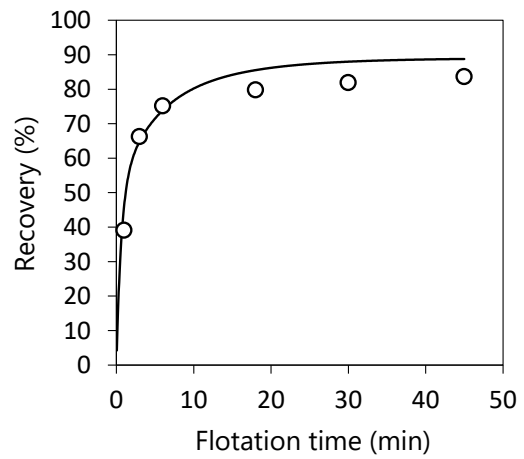
(i-a) NaHS 50 g/t, pH 8 ($R^2 = 0.90$)



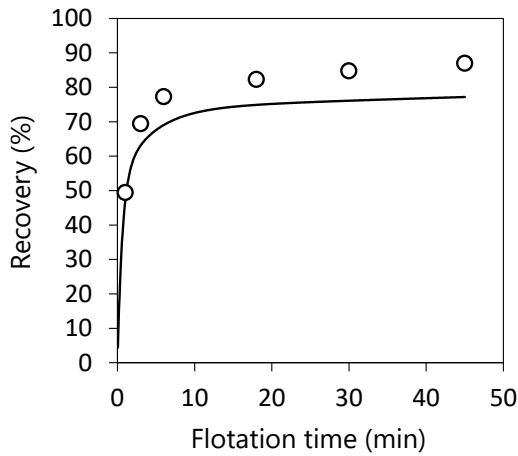
(ii-a) NaHS 100 g/t, pH 8 ($R^2 = 0.49$)



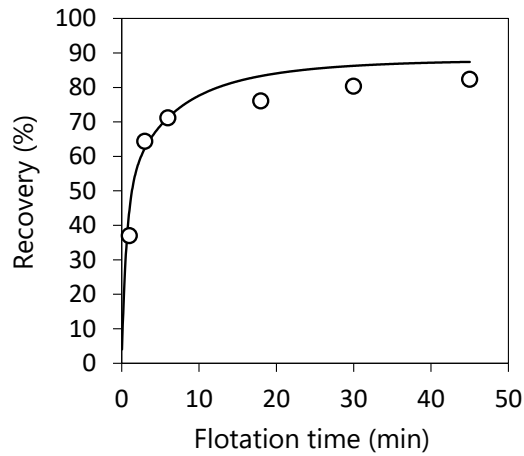
(i-b) NaHS 50 g/t, pH 9 ($R^2 = 0.79$)



(ii-b) NaHS 100 g/t, pH 9 ($R^2 = 0.89$)



(i-c) NaHS 50 g/t, pH 10 ($R^2 = 0.66$)



(ii-c) NaHS 100 g/t, pH 10 ($R^2 = 0.88$)

Fig. 5.11 Flotation recovery of chalcopyrite and flotation rate model fitting results with NaHS at each pH condition.

5.4. 総括

本章では、第 4 章にて妥当性を明らかにした新規の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を評価するために、第 4 章で用いた鉱石とは硫化銅鉱物含有比が異なる鉱石に対して浮選速度モデルをフィッティングし、モデルの普遍性、未知鉱石への適用可能性について明らかにした。以下に得られた知見をまとめる。

- 1) 第 4 章とは銅鉱物含有比が異なる実鉱石に対して、各鉱物の浮遊性を評価した。輝銅鉱は、浮選 6 分以降の実収率挙動の変化が小さく、すべての条件で浮選初期に 60%以上が回収されることが明らかとなった。また、NaHS 100 g/t 添加のすべての pH 条件で、3.5～4.5%程度の実収率の増加が確認された。斑銅鉱は、浮選初期の実収率が 50～60%程度であり、輝銅鉱と比較して低い傾向、浮選 6 分以降も経時的に実収率が徐々に増加していく傾向が確認された。最終実収率には pH 依存性が見られ、pH 8 では NaHS 添加量の増加とともに実収率が 5.5%増加することが確認された。黄銅鉱は、浮選初期での実収率が 30～50%と非常に低く、浮選 6 分以降の実収率挙動に関しては、斑銅鉱と同様に徐々に増加していく傾向が確認された。加えて、最終実収率に関しては、pH 10、NaHS 50 g/t 添加条件において、NaHS 無添加条件と比較して 6.5%増加することが確認された。以上の浮選試験結果から、輝銅鉱は速い速度成分のみ、斑銅鉱と黄銅鉱は速い速度成分、遅い速度成分の 2 成分に分けられる可能性が示唆された。また、斑銅鉱、黄銅鉱の最終実収率の結果から、第 2、3 章で確認された浮遊性の pH 依存性が実鉱石の浮選試験結果からも確認され、斑銅鉱は pH 8 条件で、黄銅鉱は pH 10 条件で実収率が増加することが明らかとなった。
- 2) 第 4 章で明らかとなった各鉱物の普遍的なパラメータ k_f 、 k_s 、 k_{HS^-} —それぞれの値を代入した浮選速度モデルを構成する未知のパラメータ $\xi_f(S_f)$ と $\xi_s(S_s)$ を決定するために、NaHS 無添加条件から求めた回収割合 ξ_f 、 ξ_s と表面被覆割合 S_f 、 S_s の関係式を構築した。次に、NaHS 添加条件の浮選試験結果へ、表面に吸着する硫化水素イオンの割合 β をフィッティングパラメータとしてフィッティングを行った結果、ほとんどの条件において良好なフィッティング結果が得られた。一方で、本章でフィッティングパラメータとして設定した ξ と β は、ともに実鉱石中の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の表面酸化状態により一意に決定されるパラメータである。したがって、鉱石中の銅鉱物含有比を MLA 分析によって評価し、含有銅鉱物表面の酸化状態を EDTA による金属イオンの抽出を応用した OI 法により定量的に評価することで、未知鉱石への適用可能性が示唆され、本モデルの普遍性が示された。

- 3) 以上の結果から、表面成分種や改質剤との表面反応と速度論とを組み合わせた新規の浮選速度モデルが、未知鉱石に含まれる銅鉱物含有比とそれらの表面酸化状態の定量的な評価によって普遍的に適用可能であることを明らかにした。本モデルを使用することで、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含む未知鉱石に対しても、銅鉱石中の各銅鉱物の浮選挙動の予測可能性が示唆された。

References

- [1] C. Ek, *Flotation Kinetics, Innovation in Flotation Technology, Canada, Elements*, 4 (1992) p. 183–210.
- [2] B. A. Wills, *Will's Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*; Butterworth-Heinemann: Oxford, UK., (2016).
- [3] D. Orwe, S. R. Grano, D. W. Lauder, Increasing fine copper recovery at the Ok Tedi concentrator, Papua New Guinea. *Minerals Engineering*, 11(2) (1998) p. 171–187.
- [4] A. Hassanzadeh, D. H. Hoang, M. Brockmann, Assessment of flotation kinetics modeling using information criteria; case studies of elevated-pyritic copper sulfide and high-grade carbonaceous sedimentary apatite ores. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 41(7) (2020) p. 1083–1094.
- [5] M. Gharai, R. Venugopal, Modeling of Flotation Process-An Overview of Different Approaches. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37(2) (2016) p. 120–133.
- [6] A. Bahrami, F. Kazemi, Y. Ghorbani, J. A. Sharif, The order of kinetic models, rate constant distribution, and maximum combustible recovery in gilsonite flotation. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 36(6) (2019) p. 1101–1114.
- [7] A. Moharram, S. Faraz, R. T. M. Mohammad, K. D. Ahmad, A. Mahmoud, A successful operational initiative in copper oxide flotation: Sequential sulphidisation-flotation technique, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 55(2) (2019) p. 356–369.
- [8] A. Azizi, M. Masdarian, A. Hassanzadeh, Z. Bahri, T. Niedoba, A. Surowiak, Parametric optimization in rougher flotation performance of a sulfidized mixed copper ore. *Minerals (Basel)*, 10(8) (2020) 660.
- [9] M. Baker, M. Pietrobon, J. Ralston, R.S.C. Smart, Iron sulphide interactions and their influence on sulphide mineral flotation. AMIRA Project P260 Final. Report, 4 (1991).
- [10] R. Houot, D. Duhamet, Importance of oxygenation of pulps in the flotation of sulphide ores, *Int. J. Miner. Process*, 29 (1990) p. 77–87.

- [11] **J.A. Rumball, G.D. Richmond, Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA, *Int. J. Miner. Process.*, 48 (1996) p. 1–20.**
- [12] **C. Kant, S.R. Rao, J.A. Finch, Distribution of surface metal ions among the products of chalcopyrite flotation, *Miner. Eng.*, 7(7) (1994) p. 905–916.**
- [13] **L.K. Shannon, W.J. Trahar, The role of collector in sulphide ore flotation, P. Somasundaran (Ed.), *Proc, Symp, Advances in Mineral Processing* (1986) p. 408–425.**
- [14] **S.R. Grano, J. Ralston, N.W. Johnson, Characterization and treatment of heavy medium slimes in the Mt.Isa mines lead-zinc concentrator, *Miner. Eng.*, 1(2) (1988) p. 137–150.**
- [15] **J.A. Rumball, G.D. Richmond, Measurement of oxidation in a base metal flotation circuit by selective leaching with EDTA, *Int. J. Miner. Process.*, 48 (1996) p. 1–20.**
- [16] **O. Bicak, The effects of oxidation degree on flotation performance of sulphide ores, Ph.D. Thesis, Hacettepe University, Faculty of Engineering, Department of Mining Engineering, (2011).**
- [17] **O. Bicak, Z. Ekmekci, Prediction of flotation behaviour of sulphide ores by oxidation index, *Miner. Eng.*, 36–38 (2012) p. 279–283.**
- [18] **O. Bicak, A technique to determine ore variability in a sulphide ore, *Minerals Engineering*, 142 (2019) p. 105927.**

第6章 結言

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関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場合がある。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、将来的に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

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、浮選系内の気泡濃度が不変である、系内の気泡は鉱物粒子が付着可能な表面を恒常的に有するなど浮選系内の状態が変わらない仮定の下評価するため、浮選中の表面状態の変化は考慮されていない。そこで本研究では、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すことを目的とした。

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%を占める同タイプの鉱床 (Sediment-hosted copper 型鉱床) 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 条件が酸化処理を施した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、輝銅鉱は、酸化処理後に CuO や CuSO₄ などの銅の酸化生成物が表面を被覆することが確認された。酸化処理後に NaHS 処理を行うことで、表面を被覆した銅の酸化生成物は NaHS との反応により NaHS 処理初期の早い段階で Cu₂S へと硫化され、pH によらず表面を被覆することを明らかにした。斑銅鉱は、酸化処理後に銅の酸化生成物に加えて Fe₂O₃ や Fe(OH)₃ などの鉄の酸化生成物が表面を被覆することが確認された。NaHS 処理を行うと、輝銅鉱と同様に銅の酸化生成物は Cu₂S へと硫化され、鉄の酸化生成物に関しては NaHS 処理初期に鉄の錯イオン Fe(HS)₂⁰ として溶液中に溶出することを明らかにした。加えて、Fe(HS)₂⁰ の安定性が pH に依存していることを化学平衡計算より確認し、Fe(HS)₂⁰ が安定して溶液中に存在できる pH 8 においては主に Cu₂S が被覆し、pH 10 においては Fe₂O₃ が表面へ再沈殿することを確認した。黄銅鉱は、酸化処理後に銅の酸化生成物として CuSO₄ の存在が確認されたが、酸化されなかった黄銅鉱の存在も確認されたことから、輝銅鉱、斑銅鉱と比較して黄銅鉱中の銅は酸化の影響を受けにくいことがわかった。一方で、鉄に関しては酸化処理後に Fe₂O₃ や Fe(OH)₃ などの鉄の酸化生成物が確認され、XPS のピーク強度から、酸化処理後の黄銅鉱表面は鉄の酸化生成物が支配的であることが示唆された。NaHS 処理後には NaHS の硫化作用による Cu₂S の

生成が確認された。また、溶液分析、ゼータ電位測定の結果から、pH 8 で $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が表面上へ再沈殿し、pH 10 では残存硫化水素イオン濃度の高さから $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ が溶液中に固定化されることを明らかにした。以上の結果から、各鉱物で NaHS 処理に対して異なる表面性状を有することを明らかにし、鉱物ごとの表面反応モデルを構築した。銅のみを有する硫化物である輝銅鉱と、銅と鉄を含む硫化物である斑銅鉱、黄銅鉱では、NaHS 処理後の表面性状が異なることを明らかにした。輝銅鉱表面は、NaHS 処理により銅の硫化物のみの影響を受け、斑銅鉱、黄銅鉱は銅の硫化物と鉄の酸化物両生成物の影響を受けることが示唆された。

第 3 章では、NaHS 濃度と pH 条件に対する輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱それぞれの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。検証結果より、NaHS 濃度によって各鉱物の浮遊性が変化することが明らかとなった。各鉱物には、NaHS の活性効果によって浮遊性が最大化される最適 NaHS 濃度が存在する一方で、最適濃度を越えた過剰量の NaHS を添加すると、表面の活性化に使用されずに溶液中に残存する硫化水素イオンが鉱物表面へ吸着し親水性膜を形成することで浮遊が抑制されることが示唆された。この過剰量の NaHS による浮遊抑制効果により、各鉱物の浮選初期における浮遊性が抑制されることが考えられる。また、本章での NaHS 濃度変化に対する各鉱物の表面濡れ性や浮遊性の結果は、第 2 章で構築した表面反応モデルに基づいた挙動を示していたことから、表面反応モデルとの相関を有することを確認した。

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、モデルの妥当性を評価した。まず、実鉱石試料として輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含むチリ国の Sediment-hosted copper 型鉱床から産出された銅鉱石を使用し、浮選試験を実施した。浮選 6 分以降の実収率の経時変化から、構造中に鉄を含むか否かによって、速い速度で浮選初期に大部分が浮遊する成分と遅い速度で浮選後期に徐々に浮遊する成分とに成分分けされる可能性が示唆された。斑銅鉱、黄銅鉱の実収率挙動に関しては前章までの結果と同様に pH 依存性を示し、斑銅鉱は pH 8 条件で、黄銅鉱は pH 9、10 条件で実収率が増加する傾向を確認した。第 2 章の表面反応モデルの検討結果から、 Cu_2S が表面露出し浮選初期に速い浮選速度 k_f で浮遊する速い成分と、 Cu_2S 表面上を Fe_2O_3 が被覆し浮選初期では浮遊しないが、浮選中に Fe_2O_3 が徐々に溶出することで Cu_2S 表面が露出し、徐々に浮遊してくる遅い浮選速度 k_s を有する成分の 2 成分を定義した。輝銅鉱は速い速度成分のみ、鉄を含む斑銅鉱、黄銅鉱は 2 成分ともに考慮することとした。第 3 章の NaHS による浮遊抑制効果については、各鉱物の速い速度成分に NaHS 添加量 C_{NaHS} のうち β の割合で硫化水素イオンが表面へ吸着し、吸着した硫化水素イオンは k_{HS^-} の速度で脱離していく、という仮定の下構築した NaHS による浮遊抑制項も導入した。以上のような考察のもと新規の浮選速度モデルを構築した。本モデルを構成するパラメータ速い浮選速度定数 (k_f)、遅い浮選速度定数 (k_s)、速い速度成分の回収割合 ($\xi_f(S_f)$)、遅い速度成分の回収割合 ($\xi_s(S_s)$) をそれぞれ決定した後、表面に吸着

する硫化水素イオンの割合(β)と硫化水素イオンの脱離速度定数(k_{HS^-})をフィッティングパラメータとして NaHS 添加条件の浮選試験結果へとフィッティングを行った結果、各鉱物の硫化水素イオンの脱離速度定数(k_{HS^-})の挙動と表面性状との相関が確認された。また、すべての条件において良好なフィッティング結果が得られたことから、本章で構築した新規の浮選速度モデルとモデルを構成するパラメータの妥当性を明らかにした。

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、硫化銅鉱物含有比の異なる実鉱石試料の浮選試験結果に対してのモデルの相関を検証した。第4章で明らかにした普遍的なパラメータである速い浮選速度定数(k_f)、遅い浮選速度定数(k_s)、硫化水素イオンの脱離速度定数(k_{HS^-})には前章で得られたそれぞれの値を代入し、対象鉱石の表面状態を示す速い速度成分の回収割合($\xi_f(S_f)$)、遅い速度成分の回収割合($\xi_s(S_s)$)、表面に吸着する硫化水素イオンの割合(β)をフィッティングパラメータとしたところ、ほとんどの条件において良好なフィッティング結果が得られることを確認した。一方で、フィッティングパラメータとして設定した速い速度と遅い速度成分の回収割合(ξ)と表面に吸着する硫化水素イオンの割合(β)は、ともに実鉱石中の輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱の表面酸化状態により一意に決定されるパラメータであると考えられるため、実鉱石中の銅鉱物含有比を鉱物粒子解析装置(MLA)によって評価し、含有銅鉱物表面の酸化状態をエチレンジアミン四酢酸(EDTA)による金属イオンの抽出を応用した Oxidation Index (OI) 法により定量的に評価することで未知鉱石への適用可能性が示唆され、本モデルの普遍性を明らかにした。

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む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、鉄成分の浮選挙動には 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、モデルの普遍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。

本研究で得られたこれらの結果は、複雑・難処理銅鉱石の浮選処理技術の開発に対して新たな知見を与えるものであり、今後の経済的な銅鉱山開発、銅供給量の向上に大きく貢献し得るものであると考えている。

本研究に関連する研究業績

(2021年7月現在)

種 類 別	著者(連名を含む), 題名, 発行掲載雑誌名, 巻号, 発表, 発行年月日, 頁
○論文	<u>H. Matsuoka</u> , K. Mitsuhashi, 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	<u>H. Matsuoka</u> , K. Mitsuhashi, 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	<u>H. Matsuoka</u> , R. Kawarabuki, K. Mitsuhashi, 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	<u>H. Matsuoka</u> , K. Mitsuhashi, M. Kawata, G. Granata, C. Tokoro. "Analysis of the flotation behavior of complex copper ore". EMC 2019 (June 23-26, Dusseldorf, Germany). 2019, Vol. 1_125.
講演	<u>H. Matsuoka</u> . "Study of the surface interaction between copper sulfide minerals and NaHS as flotation activator". ISSET (August 15-17, Vancouver, Canada), 2019.
講演	<u>H. Matsuoka</u> , K. Mitsuhashi, 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	<u>H. Matsuoka</u> , K. Mitsuhashi, 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.

その他の研究業績

(2021年7月現在)

種 類 別	著者(連名を含む), 題名, 発行掲載雑誌名, 巻号, 発表, 発行年月日, 頁
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.

謝辞

本研究は、平成 30 年から令和 3 年にかけて実施した研究成果を早稲田大学 理工学術院 所千晴教授の御指導により取りまとめたものです。本研究の実施および博士論文の作成には、所千晴教授より終始御厚情あふれる御指導を賜りましたこと、ここに厚く御礼申し上げます。

本研究は、多くの方々のご支援により達成されたものです。ここに記して心より感謝申し上げます。

早稲田大学 理工学術院 大和田秀二教授、早稲田大学 理工学術院 山口勉功教授、東京大学大学院 工学系研究科 高谷雄太郎准教授には、本論文の査読を引き受けていただきました。御多用中のところ論文の査読を引き受けていただき、心より感謝申し上げます。

本研究において実施した XPS 分析は、秋田大学地方創生センター1号館 秋田産学官共同研究センターで行わせていただきました。XPS 分析の解析結果や、本研究における表面性状解析結果に関して、秋田大学大学院 国際資源学研究所 柴山敦教授、芳賀一寿准教授からは、親身に貴重なご指導およびご助言を賜りました。ここに、心よりの感謝を申し上げます。

本研究に際して、社会人博士後期課程に送り出していただいた日鉄鉱業株式会社 山崎新也常務取締役、河田真伸執行役員、三觜幸平鉱物プロセス開発課長には、職務面に関してご配慮いただけたことで自身の研究活動に専念することができました。心から感謝申し上げます。また、表面性状解析や実鉱石の浮選試験に関する研究の遂行にあたり、解析結果に関する考察の議論や実験等で大変お世話になりました日鉄鉱業株式会社 研究開発部 鉱物プロセス開発課 島田雄樹課長代理、蛭子陽介主任、岡本友里氏に心から感謝いたします。加えて、研究から私生活のことまでざっくばらんに相談させていただいた Jacqueline V. Satur 主任にも心よりの感謝を申し上げます。

それと同時に、論文執筆における日本語校正や書式確認など、研究室のスタッフの方々には数多くの援助をいただきました。特に、淵田茂司講師、小坂丈敏研究院講師、綱澤有輝招聘研究員、原戸卓雄招聘研究員には大変感謝申し上げます。このような援助なくしても、本論文の完成は達成し得ないものでありました。

最後に、通算 3 年間に渡った早稲田大学における社会人博士としての研究活動は、職場で研究開発に携わる人間として、今後の業務遂行に活きると確信できる大変有意義なものでありました。国内外における学会発表、研究室内でのゼミ発表、研究内容についての議論等、これまで職場でサラリーマンとして求められていたものと研究者として求められるものの違いに悪戦苦闘しながらも、所先生をはじめ多くの方々のご指導、激励のおかげもあり、何とかやり遂げることができたと本章執筆に際し回顧し、改めて感謝の気持ちがこみ上げております。プライベートにおいても、趣味のゴルフ、テニスなどに付き合ってくれた仲間、ならびに陰ながら支えてくれた家族に厚く感謝を申し上げます。

松岡秀和