

博士論文審査報告書

論 文 題 目

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

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

申 請 者

松岡 秀和

Hidekazu MATSUOKA

地球・環境資源理工学専攻 環境資源処理工学研究

2021年7月

銅鉱山開発において、採掘銅鉱石の低品位化や鉱石種の複雑化、含有銅鉱物の微細化に伴い、鉱石の一次選鉱である浮選の実収率低下が懸念されており、これら複雑・難処理銅鉱石の経済的な処理を可能にする浮選手法の改良が求められている。本研究では、含有される硫化銅鉱物、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱が微粒のため表面が酸化の影響を受け実収率が低下する、採掘箇所によって各硫化銅鉱物の含有比が変動することで同一操業条件下における浮選成績が安定しない、という性質を有する複雑銅鉱石を対象に、その浮選実収率の向上と成績の安定化を最終目標としている。具体的には、実収率の向上に関しては表面改質剤の硫化水素ナトリウム（以下 NaHS）に着目し、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、表面反応モデルを構築することで浮遊性変化の予測を試みている。また浮選成績の安定化に関しては、表面反応モデルと速度論とを組み合わせた新規の浮選速度モデルを構築し、将来的に浮選プロセスの制御に役立てることを構想している。一般的に浮選試験の評価に利用される一次速度式は、浮選中の表面状態の変化が考慮されていない。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 NaHS と各硫化銅鉱物表面反応モデル、NaHS 添加による浮遊性の変化を組み込むことでその課題を解決し、最終的には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プロセス条件を見出すことを目的としている。

本論文は全 6 章で構成されており、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明らかにしている。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ている。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とした理由を明らかにしている。すなわち本研究により、対象とした鉱石を産する日鉄鉱業社が保有する鉱山での浮選操業時の成績安定化への寄与はもちろんのこと、世界の銅埋蔵量の内約 12% を占める同一鉱床に対しての浮選技術構築の一助ともなることを述べている。

第 2 章では、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱 3 種類の鉱物標本に対して実鉱石中の表面状態を再現するために表面酸化処理を施し、NaHS と各硫化銅鉱物間の表面反応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ている。X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS）解析、ゼータ電位測定による硫化銅鉱物表面における生成物の同定、溶液分析による各イオンの溶存濃度の経時変化から、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ている。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酸化銅（CuO）や硫酸銅（CuSO₄）が NaHS 処理によって硫化銅（Cu₂S）へと硫化され、それが pH によらず表面被覆することを明らかにしている。さらに鉄の表面反応に関しては、酸化処理後に表面を被覆している酸化鉄（Fe₂O₃）や水酸化鉄（Fe(OH)₃）が NaHS との反応に

より錯イオン $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ となり溶出し、斑銅鉱は pH 10 で、黄銅鉱は pH 8 で Fe_2O_3 として再沈殿することを、 $\text{Fe}(\text{HS})_2^0$ 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ている。また、輝銅鉱表面は NaHS 処理により Cu_2S のみの影響を受け、斑銅鉱、黄銅鉱は Cu_2S と Fe_2O_3 両生成物の影響を受けることを定量的に明らかにしている。

第 3 章では、第 2 章で構築した表面反応モデルと NaHS 処理濃度条件に対する接触角測定による表面の濡れ性、単一系での浮選試験による浮遊性との相関について検証している。各硫化銅鉱物には、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 添加により、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を明らかにしている。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、それぞれの表面素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を明らかにしている。

第 4 章では、チリ国の Sediment-hosted copper 型鉱床から産出された輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱を含む実鉱石試料の浮選試験結果を対象に、第 2 章・第 3 章にて NaHS と各硫化銅鉱物との表面反応モデルが浮遊性を予測し得ることが明らかとなったことを受け、既往研究では議論されていない表面反応モデルと速度論とを組み合わせた新規の浮選速度モデルを構築している。まず第 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 成分を定義している。輝銅鉱は速い速度成分のみ、鉄を含む斑銅鉱、黄銅鉱は 2 成分ともに考慮している。次に第 3 章の NaHS による浮遊抑制効果に関して、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 による浮遊抑制項を導入し、新規の浮選速度モデルを構築している。本モデルと浮選試験結果とで良好な相関が確認されていることから、モデルの妥当性を明らかにしている。

第 5 章では、硫化銅鉱物含有比の変動に対する本モデルの適用性について、硫化銅鉱物含有比の異なる実鉱石試料の浮選試験結果を対象とし、構築したモデルとの相関を検証している。第 4 章で明らかにしている普遍的な 3 つの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、対象鉱石の表面酸化状態を示すパラメータである速い成分の回収割合 $\xi_f(S_f)$ 、遅い成分の回収割合 $\xi_s(S_s)$ 、表面への硫化水素イオン吸着割合 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い、ほとんどの条件で良好なフィッティング結果が得られることを確認している。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と考えられるため、実鉱石中の銅鉱物含有比を MLA によって分析し、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 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が可能となることを考察している。

第 6 章では、以上の内容を総括し、本研究の結論、成果について述べている。

上述の通り本論文は、輝銅鉱、斑銅鉱、黄銅鉱といった異なる硫化銅鉱物を含み、それぞれが酸化による影響を受け、採掘地点のよってその含有比が異なるという特徴を有する複雑銅鉱石を対象に、銅実収率の向上と浮選成績の安定化に資する新規浮選挙動予測モデルを構築している。銅鉱物含有比の変動に対する各鉱物の浮選挙動と最適な改質剤添加条件の予測を目的に、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と速度論を組み合わせた新規の浮選速度モデルの構築についてまとめている。本研究で得られた速い浮選速度定数、遅い浮選速度定数、ならびに硫化水素イオンの脱離速度定数は種々の鉱石を横断して浮選挙動予測に用いることができるパラメータであることを定量的に明らかにしていることから、対象とする鉱石中の各銅鉱物の含有比と表面酸化状態が明らかとなれば、当該モデルによって各鉱物中の銅・鉄成分と NaHS との表面反応の違い、NaHS の過剰添加による抑制効果を定量的に予測することが可能である。

本研究で明らかにした結果は、これまで実験しなければ確認できなかった複雑・難処理銅鉱石の浮選処理技術の開発に対して一般性の高い新たな知見を与えるものであり、今後の複雑・難処理銅鉱石の鉱山開発における収益の安定化、銅供給量の向上に大きく貢献し得るものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2021 年 6 月

審査員

(主査) 早稲田大学理工学術院教授 博士（工学）（東京大学） 所千晴

早稲田大学理工学術院教授 工学博士（早稲田大学） 大和田秀二

早稲田大学理工学術院教授 博士（工学）（東北大学） 山口勉功

東京大学工学系研究科准教授 博士（工学）（東京大学） 高谷雄太郎
