

令和元年6月16日現在

機関番号：82627

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04609

研究課題名(和文) 現場型海底鉱石品位計測法を用いた鉱石粒子選別システムの基盤的技術の開発

研究課題名(英文) Development of Elemental Technologies for Ore Particle Separation System using an In-Situ Measurement Method for Metal Grade of Seabed Ores

研究代表者

中島 康晴 (NAKAJIMA, Yasuharu)

国立研究開発法人海上・港湾・航空技術研究所・海上技術安全研究所・上席研究員

研究者番号：30344237

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、海底熱水鉱床等の海底鉱物資源開発に資することを目的として、鉱石粒子の品位を現場海底で計測し、選別する鉱石粒子選別システムの基盤的技術の研究を行った。鉱石粒子の分離手法として、粒子表面の濡れ性の違いを利用する浮遊選鉱(浮選)、水相と油相への鉱石粒子の分配率の違いを利用する液液抽出法、並びに、粒子間の密度差を利用するジグ選別の適用可能性について検討を行った。また、鉱石粒子の品位計測手法として、レーザー誘起ブレイクダウン分光法(LIBS)に着目し、鉱石粒子を含むスラリーを対象として品位計測試験を実施し、その適用可能性について検討を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海底熱水鉱床等の海底鉱物資源は、我が国に残された貴重な非在来型鉱物資源であり、その開発・利用のための技術の開発は海洋資源開発の推進に不可欠である。本研究では、陸上鉱山で広く利用されている選別技術を深海底で稼働する選別システムに適用することを提案し、その適用可能性を検討するため、高圧条件下での物性測定を中心とした基礎的なデータの取得に注力した。また、レーザーによる品位計測手法の検討では、粉碎・ふるい分けした鉱石粒子をスラリー化し、これを流動させた状態での品位計測試験を実施し、品位データを取得できることを確認した。本研究の成果は、今後の海底鉱物資源開発の推進に資すると期待される。

研究成果の概要(英文)：To develop ore particle separation system, which beneficiate ores of seabed mineral resources such as seafloor massive sulfides on deep seafloor, elemental technologies of the separation system, i.e., separation method for ore particles and measurement method for ore grade, were studied. In study on separation method, applicability of flotation, liquid-liquid extraction and zig separation to the separation system was investigated. To evaluate the applicability of flotation and liquid-liquid extraction, a basic property on wettability of ore surfaces, contact angle, was measured at high pressures. In study on measurement method, applicability of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), which is an optical method for elemental analysis using pulse laser and can be applicable under deep-sea conditions, to the separation system was also investigated. It is expected that the ore particle separation system can be designed by combining the separation method and measurement method.

研究分野：海洋資源工学

キーワード：海底熱水鉱床 スラリー レーザー誘起ブレイクダウン分光法 品位 浮遊選鉱 液液抽出法 接触角 ジグ選別

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

海底熱水鉱床等の海底鉱物資源は、我が国の貴重な非在来型鉱物資源であり、資源の採掘や回収に係る技術の開発は海底資源開発のために重要である。海底鉱物資源の開発方式として、従来、海底で採掘した鉱石の全量を洋上に揚げ、陸上施設で選鉱・製錬を行う方式が想定されているが、資源の経済性向上の観点からは、鉱石に含まれる不要な鉱物を除去し、有用鉱物のみを揚鉱する方式が望ましく、そのための技術の開発が望まれていた。

2. 研究の目的

鉱石選別システムを構成する要素技術として、既存の代表的な鉱石選別手法の中から有望な候補を選び、高圧条件での基礎的物性の測定や鉱石試料を用いた選別試験により適用可能性を検討する。また、選別システム内をスラリーとして流動する鉱石粒子の品位をリアルタイムで計測するため、品位計測手法を用いて品位データの取得が可能となる条件を見出し、システムの開発に有用な品位データを蓄積する。

3. 研究の方法

鉱石粒子の選別手法として、粒子表面の濡れ性の違いを利用する浮遊選鉱（浮選）、水相と油相への鉱石粒子の分配率の違いを利用する液液抽出法、並びに、粒子間の密度差を利用するジグ選別の3種類を候補として、海底用鉱石選別システムへの適用可能性を検討した。また、スラリー中の鉱石粒子の品位計測手法として、海底鉱物資源の探査等において実績を有するレーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）に着目し、計測条件等について検討を行った。具体的な検討方法については次の通りである。

(1) 選別手法の検討

浮選に関する検討

浮選の研究では、高圧水中条件への適用可能性を検討するため、高圧条件下における空気 - 水 - 硫化鉱物系の接触角を測定し、接触角に対する圧力の影響について検討した。気体 - 液体 - 固体系の接触角（ $\theta$ 、図1参照）は固体表面の濡れ性を示す指標（ $\theta$ が小さいほど濡れやすい）であるが、高圧条件での測定データはほとんど報告されていない。本研究では、銅、鉛、亜鉛等を含む代表的な硫化鉱物の試料（表1参照）と、浮選のための捕収剤等を添加した水溶液（試験液）を使用し、図2に示す測定装置を用いて、大気圧から水深800m相当の圧力条件（8MPa）まで測定を行った。耐圧ガラス窓を有する耐圧容器に表面を研磨した鉱物試料をセットし、研磨面上に試験液を滴下し、デジタルマイクロスコープカメラを用いて液滴を撮影し、その形状から画像解析により接触角を求めた。試験液は純粋ベースと人工海水ベースの2種類を調製し、大気圧での浮選試験に基づき試薬添加量及びpHを最適化して測定に使用した。

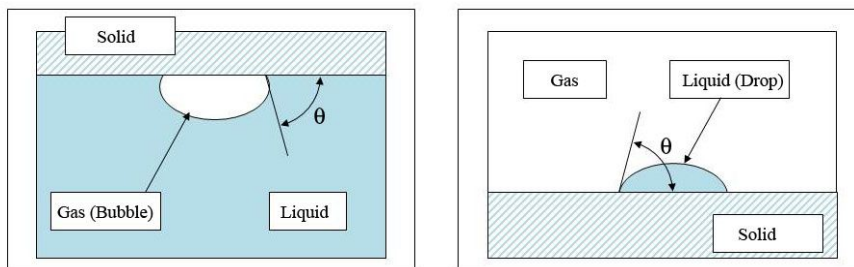


図1 接触角 ( $\theta$ ) の定義 (左: 気泡の場合, 右: 液滴の場合)

表1 接触角測定に使用した鉱物試料

鉱物名	化学式
閃亜鉛鉱 (sphalerite)	ZnS
鉄閃亜鉛鉱 (marmatite)	(Zn, Fe)S
黄銅鉱 (chalcopyrite)	CuFeS <sub>2</sub>
方鉛鉱 (galena)	PbS

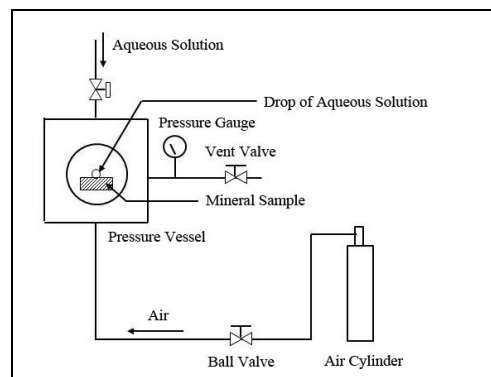


図2 接触角測定装置の概要

また、高圧水中条件において発生させた気泡のサイズを計測するため、デジタルマイクロスコープカメラを用いて気泡の画像を撮影し、画像解析による気泡径計測を検討した。

### 液液抽出法に関する検討

液液抽出法は、水と油の混合液に鉱物粒子を投入して攪拌し、表面の濡れ性が高い（親水性の）粒子を水相に、濡れ性が低い（疎水性の）粒子を油相に移動させ、分離する手法である。本法においても固体表面の接触角が指標となるため、高圧条件下における油 - 水 - 硫化鉱物系の接触角（図1における空気を油で置き換えた場合に相当）を測定し、接触角に対する圧力の影響について検討した。空気 - 水 - 硫化鉱物系での測定と同じ鉱物試料及び試験液（人工海水ベースのみ）を使用し、図2に示した接触角測定装置を改良して大気圧から水深1600m相当の圧力条件（16MPa）まで測定を行った。油としてはケロシンを使用した。さらに、海底熱水鉱床から採取された実鉱石を粉砕して調整した鉱石粒子を用いて液液抽出試験を行い、最適な抽出条件を検討した。液液抽出試験のフローチャート及びスナップショットを図3に示す。

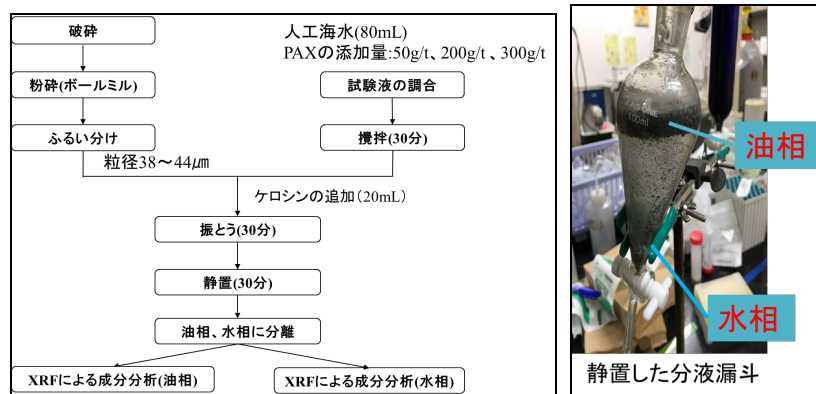


図3 液液抽出試験のフローチャート（左）及びスナップショット（右）

### ジグ選別に関する検討

ジグ選別の研究では、空気の吹き込みを必要としない水流式のジグ選別装置を想定し、簡易的な試験装置（図4参照）を製作して選別試験を実施した。

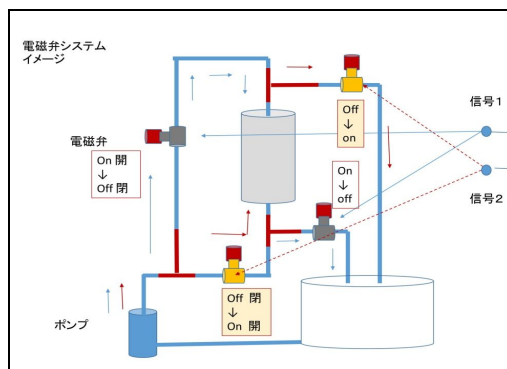


図4 ジグ選別試験装置の概要

### (2) 品位計測手法の検討

選別システム内をスラリーとして流動する鉱石粒子の品位計測手法として、大水深における海底鉱物資源の探査等において実績を有するレーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）に着目し、鉱石粒子を含むスラリーを対象とした品位計測試験を実施した。LIBS計測装置としては、東京大学生産技術研究所が開発したChemiCam（図5及び表2参照）を使用した。スラリー計測のためのチャンバをChemiCamの光学プローブに装着し、図6に示す試験装置を用いてスラリーを循環させながらLIBS計測を行った。模擬鉱石及び実鉱石を粉砕し、ふるい分けした鉱石粒子を、純水または人工海水に投入してスラリーを調製し、試験装置内を循環させながらLIBS計測を実施した。

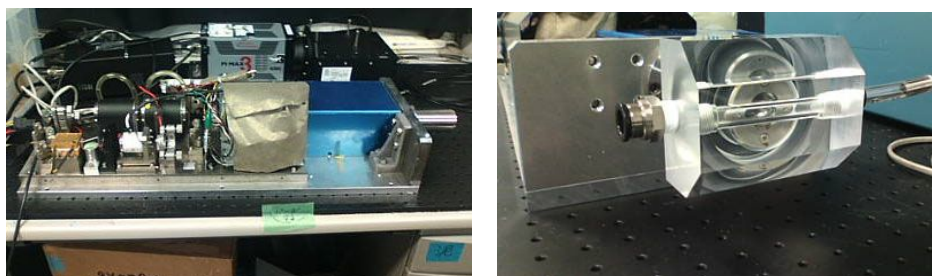


図5 LIBS計測装置の外観（左：全体，右：光学プローブにチャンバを装着した様子）

表2 LIBS 計測装置の主な仕様

Item	Specification
Laser type	Nd: YAG
Laser wavelength	1064nm
Pulse energy	28mJ
Laser pulse width	200ns
Spectral range	400 to 800nm
Detector type	ICCD
Spectral resolution	1.6nm
ICCD gate delay	200ns
ICCD gate width	1000ns

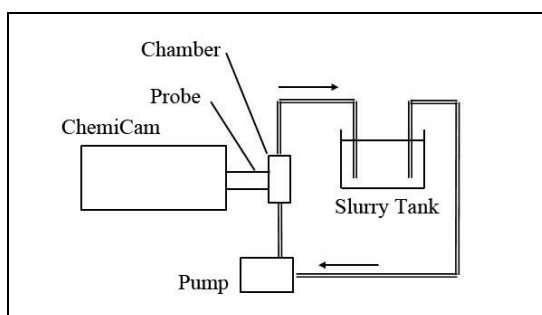


図6 品位計測試験装置の概要

#### 4. 研究成果

##### (1) 選別手法の検討

##### 浮選に関する検討

接触角測定の結果を図7に示す。鉱物種によって、圧力による接触角の変化が比較的大きなものと、そうでないものがあった。また、純水ベースの試験液と人工海水ベースの試験液で比較すると、圧力に対する接触角の特性が異なるものと、あまり変わらないものがあった。このため、選別する鉱石の種類に応じて、圧力との関係性を考慮し、最適な選別性能が得られるように試験液の調製条件を調節する必要があることが示唆された。また、デジタルマイクロスコブカメラを用いて撮影した気泡画像から、画像解析により気泡径計測が可能であることが示された。

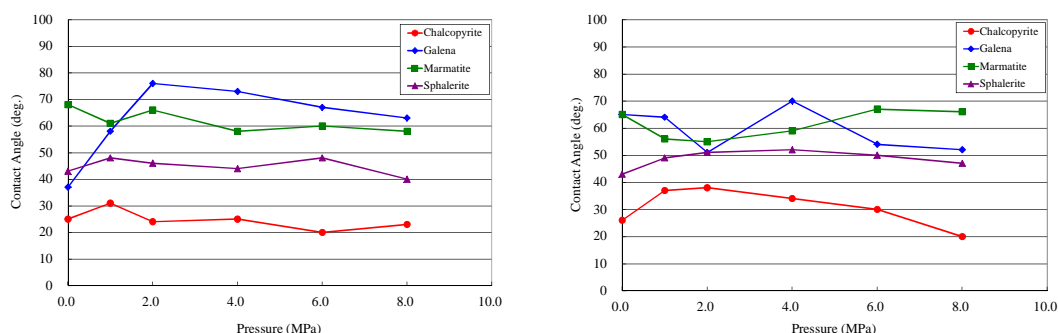


図7 空気 水 - 硫化鉱物系の接触角測定の結果

(左：純水ベース，右：人工海水ベースの試験液を使用)

##### 液液抽出法に関する検討

油 - 水 - 硫化鉱物系の接触角測定の結果、並びに高圧条件での液滴画像の例を図8に示す。空気 - 水 - 硫化鉱物系と比較して接触角は大きく、ほとんどが80°以上であり、黄銅鉱はほぼ全ての圧力条件で90°以上となった。また、圧力の影響は一部を除いて顕著ではなかった。

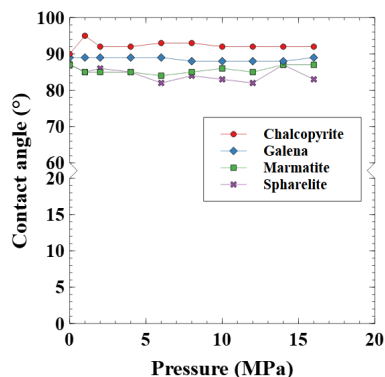


図8 油 水 - 硫化鉱物系の接触角測定の結果 (左) 及び液滴画像の例 (右)

図9に液液抽出試験の結果を、図10に精鉱中の亜鉛の品位とそれから計算した回収率をそれぞれ示す。亜鉛に関しては、既存の手法(多段浮選)と比較して精鉱中の品位及び回収率は同等程度であることが示された。

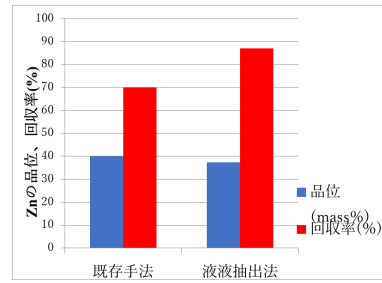
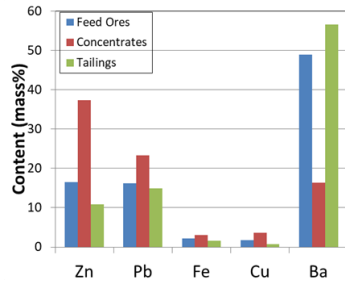


図9 液液抽出試験の結果（品位） 図10 液液抽出試験の結果（品位及び回収率）

### ジグ選別に関する検討

ジグ選別試験では、水流による粒子層の上下動を繰り返すことにより、色相の異なる上下の二層に粒子を分離することができた。上下各層に含まれるケイ素の含有率を図11に示す。脈石となるケイ素に富む粒子は上層に比較的多く含まれており、本手法による分離が可能となることが示唆された。

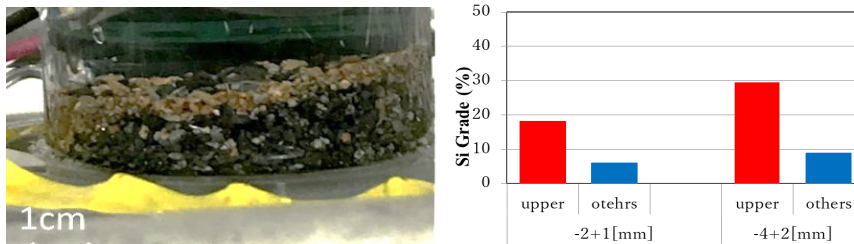


図11 ジグ選別試験で分離された粒子層の様子（左）及び上下各層のケイ素含有率（右）

### (2) 品位計測手法の検討

品位計測試験の結果を表3に示す。品位データの計測に適したスペクトルは、試験で調製したスラリーのうち、中間程度のスラリー濃度において比較的多く取得することができた。この結果から、品位計測に適したスラリー濃度のレンジが示された。

表3 LIBSによる品位計測試験の結果

	Water Base	Slurry Conc. (g/L)	No. of Analytically Useful Spectra	No. of Measurements Attempted	Ratio (%)
Case 1	Pure Water	0.46	0	50	0.0
Case 2	Pure Water	0.99	1	143	0.7
Case 3	Pure Water	2.46	0	110	0.0
Case 4	Pure Water	4.89	5	426	1.2
Case 5	Pure Water	10.01	4	1281	0.3
Case 6	Syn. Sw.	4.61	7	859	0.8
Case 7	Syn. Sw.	6.93	4	376	1.1
Case 8	Syn. Sw.	9.54	3	777	0.4

### (3) まとめ

浮選、液液抽出法、ジグ選別の3種類の鉱石選別手法について、基礎物性の測定や選別試験を実施し、海底選鉱への適用可能性を検討した。また、スラリー中の鉱石粒子の品位計測試験を実施した。本研究の結果から、鉱石の種類や性状に応じて適切な手法を選択し、鉱石選別システムの開発が可能になると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2件)

Imai, S., Nakajima, Y., Murai, M., Experimental Study on Bubble Size Measurement for Development for Seafloor Mineral Processing of Seafloor Massive Sulfides, Proceedings of the ASME 2019 38th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, 査読有, in press.

DOI: 10.1115/OMAE2019-95186

Nakajima, Y., Yamamoto, J., Takahashi, T., Thornton, B., Yamabe, Y., Dodbiba, G.,

Fujita, T., Development of Elemental Technologies for Seafloor Massive Sulfides, Proceedings of the ASME 2019 38th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, 査読有, in press.  
DOI: 10.1115/OMAE2019-96040

〔学会発表〕(計 5件)

Yamamoto, J., Masanobu, S., Nakajima, Y., Takahashi, I., Kanada, S., Ono, M., Fujiwara, T., Takano, S., Araki, M., Yamamoto, M., Deep-Sea Mining R&D Activities in the NMRI, 47th Underwater Mining Conference, 2018.

山辺 雄太、中島 康晴、藤田 豊久、ドドビバ ジョルジ、海底熱水鉱床の海底選鉱に関する基盤的検討、平成 30 年度資源・素材関係学協会合同秋季大会、2018.

Nakajima, Y., Yamamoto, J., Takahashi, T., Thornton, B., Dodbiba, G., Fujita, T., Measurement of Metal Grade of Ore Particles in Slurry Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, OCEANS '18 MTS/IEEE KOBE-TECHNO-OCEAN '18, 2018.

今井せいら、加藤俊司、中島康晴、村井基彦、海底熱水鉱床開発のための気泡径計測の研究、日本船舶海洋工学会 2018 年度春季講演会、2018

Nakajima, Y., Thornton, B., Sato, T., Dodbiba, G., Fujita, T., Development of Seafloor Mineral Processing for Seafloor Massive Sulfides, TECHNO-OCEAN 2016, 2016.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

(特になし)

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：ソートン ブレア

ローマ字氏名：(THORNTON Blair)

所属研究機関名：東京大学

部局名：生産技術研究所

職名：特任准教授

研究者番号(8桁)：60526789

研究分担者氏名：藤田 豊久

ローマ字氏名：(FUJITA Toyohisa)

所属研究機関名：東京大学

部局名：工学系研究科

職名：教授

研究者番号(8桁)：70124617

### (2)研究協力者

(なし)

### 謝辞

本研究に使用した海底熱水鉱床の実鉱石試料は、海洋研究開発機構(JAMSTEC)から提供を受けたものであり、下記のデータサイトに掲載されたサンプルを利用しました。

海洋研究開発機構(2016) JAMSTEC 航海・潜航データ・サンプル検索システム(DARWIN).

<http://www.godac.jamstec.go.jp/darwin/>

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