

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20760567

研究課題名(和文) 未開発海洋資源のミネラルプロセッシング—コバルトリッチクラストの処理—

研究課題名(英文) Mineral processing of deep sea resources

研究代表者

伊藤 真由美 (ITO MAYUMI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10339690

研究成果の概要(和文)：深海底鉱石であるコバルトリッチクラスト・ノジュールは未開発の資源であり、今後の開発が期待されている。本研究では、海底基盤岩からのクラスト部分の物理選別について検討した。破碎産物についての粒度別の単体分離度測定を行い、さらに選別の難しい細粒部分の物理選別試験を行った。試験はRETACジグおよびアドバンスドジグを用いて行われ、コバルトリッチクラスト・ノジュールについての選鉱処理フローの提案を行った。

研究成果の概要(英文)：Cobalt-rich ferromanganese crust/nodules are unused resources where the commercial potential will depend on trends in mining and treatment costs of onshore mines. In this study physical separation methods to concentrate valuable components from the substrate rocks were investigated. Liberation ratios of crushed products were measured and separation of fine fraction was carried out using RETAC jig and advanced jig. Treatment flow chart of cobalt-rich ferromanganese crust/nodules was proposed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：地球・資源システム工学

科研費の分科・細目：総合工学・地球・資源システム工学

キーワード：選鉱，比重選別，ジグ，コバルトリッチクラスト

1. 研究開始当初の背景

コバルトリッチクラストやマンガンノジュールなどの深海底資源は陸上資源に比べて探査・採鉱等の面で開発が遅れており現在は未開発であるが、近年、民間レベルでの鉱床探査が活発化している。コバルトリッチクラストは800-2400mの海山斜面や頂部に賦存し、日本近海にも存在が確認されている。鉄マンガン酸化物を主成分とし、コバルト、ニッケル、銅、白金を含んでいる。現在、国

際海底機構でマイニングコードが審議されており、我が国では鉱区申請に必要な基礎調査が行なわれている。マンガンノジュールが4000-6000mの深海底に賦存し、ノジュール中に脈石である核岩をほとんど含まないのに対し、コバルトリッチクラストはノジュール状では比較的大きな核岩、層状では鉄マンガン酸化物層の下に海底基盤岩を有するため(図1)、揚鉱後はこれら核岩や基盤岩を選鉱処理により除去してから製錬工程に供す

る必要があり、選鉱法の確立が急務である。

コバルトリッチクラストのコバルト濃縮部分（鉄マンガン酸化物）と核・基盤岩石の分離の研究例は非常に少なく、微粉碎した粒子の浮選や揺動テーブルを適用した例が数件報告されているものの、選別効率が低いことが問題となっており、申請者らもその選鉱試験について予備的検討を重ねてきた。図2は、申請者により提案されたコバルトリッチクラストの選鉱概略図である。粗砕により得た粗粒群（+0.5mm）は比重選別法の1種のジグ選別機により処理可能である。一方、粉碎時の生成微粉や中間比重を持つ片刃粒子の再粉碎産物は、jig等の適用が困難な粒径であるため、新たな選鉱手法を開発する必要がある。

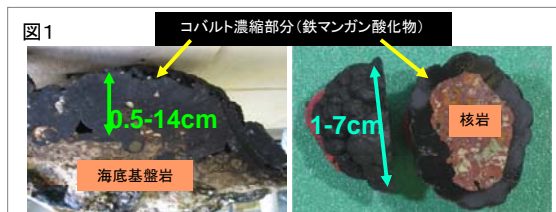


図1 試料断面の海底基盤岩・核岩とクラスト部分

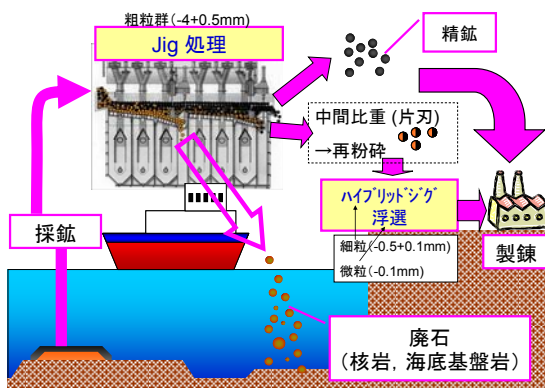


図2 提案するコバルトリッチクラスト選鉱処理フロー

2. 研究の目的

本研究ではまず、破碎試料を粒度別に分級し、単体分離性を評価する。次いで、細粒群（-0.5+0.1mm）と微粒群（-0.1mm）の処理技術の開発を行なう。表面改質（疎水化）が出来れば微粒は浮選法、細粒はハイブリッドジグが適用できるため、表面改質技術の確立と浮選試験、また、表面改質した細粒子のハイブリッドジグ試験も併せて行う。さらに各種比重選別法による処理成績の比較を行う。最終年度には、得られた成果を総合してプロセス全体を最適化し、コバルトリッチクラストの総合的な選鉱処理プロセスの構築を行う。

3. 研究の方法

（1）破碎試料の粒度分級と単体分離性評価試験

破碎試料を粒度分級し、手選別により単体分離度を測定し、破碎粒度と選別成績の予測を行う。

（2）微粒群（-0.1mm）の表面キャラクターゼーションと浮選試験

クラスト部分および基盤岩および鉱物試料（方解石、フッ素燐灰石）の表面電位測定には、Brook haven 社製 Zeta-PALS を用いた。

浮選試験はアジテア型試験機（（平工製作所製、FT-1000）を用い、陽イオン性界面活性剤であるドデシルアンモニウムアセテートを捕収剤、メチルイソブチルカルビノールを起泡剤として用いた。

（3）細粒群（-0.5+0.1mm）の疎水化処理と RETAC ジグおよびハイブリッドジグ選別の比較

ジグは回分式卓上型の RETAC ジグを使用した。試料は粉碎し、乾式篩で+0.5mm に粒径をそろえたものを用いた。運転条件は予備試験の結果、適切に選別が行われる条件（サイクル数 50 (min-1)、波高 0.5 (cm)）とし、運転時間は 10 分とした。JIG 選別後、試料を上から下へ 4 分割し、各層を回収した。回収した試料は 105℃ で 24 時間乾燥させ、各層ごとに秤量・縮分した後、XRF 分析を行い、各層のクラスト品位（CFCN 品位）を求めた。

4. 研究成果

（1）クラスト状の CFCN の厚みおよび団塊の大きさは概ね数 cm であることから、試料を数 mm 程度に破碎すれば単体分離すると考え、ジョークラッシャで破碎した産物を篩い分けし、粒群別の単体および片刃粒子の割合を測定した。結果を図3に示す。2mm 以下の産物では単体粒子の割合が約 9 割を超えており、粗粒の段階でも単体分離性がよいことが分かる。このことから、粗粒群（+0.5mm）、細粒群（-0.5+0.1mm）と微粒群（-0.1mm）いずれの処理においても単体分離性に問題はなく、選別が進行することが確認された。

（2）微粒群（-0.1mm）の表面キャラクターゼーションと浮選試験

微粒子を溶液に懸濁させて攪拌しながら気泡を導入すると、表面が疎水性の粒子のみが気泡に付着し、フロスとして回収される。

CFCN および岩石は共に親水性であるため、浮選の前に一方の表面を疎水化する必要がある。CFCN および岩石の表面電位（ゼータ電位）を調べたところ、pH10 以下では岩石（方解石・フッ素燐灰石主体）は正に、CFCN はマ

イナスに帯電していた (図4)。

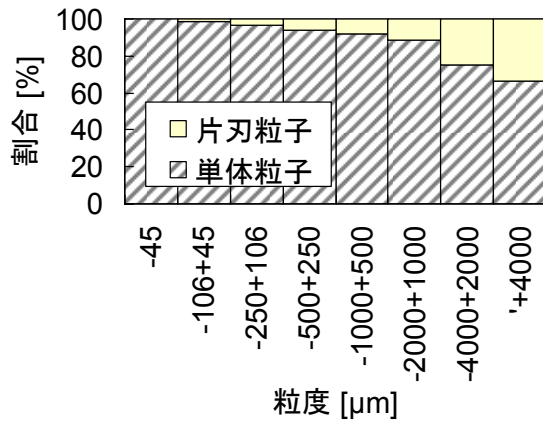


図3 各粒群の単体粒子と片刃粒子の割合

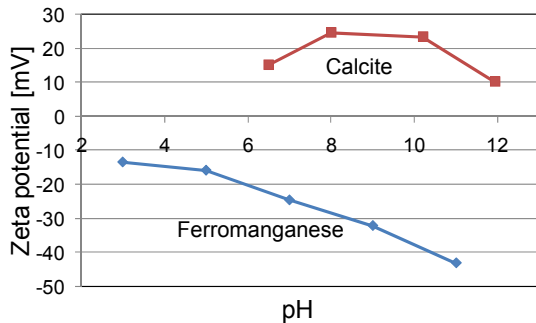


図4 クラスト部分 (Ferromanganese) および方解石 (Calcite) のゼータ電位

そこで陽イオン性界面活性剤であるドデシルアンモニウムアセテートを捕収剤として用い、 $-425+75\mu\text{m}$ 試料をアジテア型浮選機で処理した。CFCN 回収率は92%と高く、精鉱品位70%、歩留まり79%が得られた。

(3) 細粒群 (-0.5+0.1mm) の疎水化処理とRETACジグおよびハイブリッドジグ選別の比較

筆者らは、従来のジグでは選別が難しい試料を処理するため、波形を精密に制御できるRETACジグを開発し、さらに比重差だけでなく濡れ性の差も利用した選別を行うハイブリッドジグや比重が水より小さな試料の選別を行うためのリバーズジグを試作し、これらをアドバンスジグ技術と呼び、各種試料を精度よく選別するための検討を進めている。

(2)の結果から、ドデシルアンモニウムアセテートを用いれば、CFCNを疎水性に出来ることがわかったため、従来のジグでは選別困難な微粒子 (-0.5+0.1mm) に対し、RETACジグ試験およびハイブリッドジグ試験を試みた。表1にハイブリッドジグ試験での精鉱

およびズリの品位を示す。参考のため気泡導入を行わないRETACジグでの試験結果も示した。ハイブリッドジグ試験ではドデシルアンモニウムアセテート3kg/tに加え、均一で安定な気泡を作成するためにメチルイソブチルカルビノール20ppmを添加した。また、気泡発生装置にマイクロバブル発生装置 (西田鉄鋼 (株), 10-A) を使用した。マイクロバブル発生装置を用いると微小気泡が生成するため、大きな気泡に比べてジグ中の微粒子の上下動の攪乱が小さく出来る。表1に示したように、ハイブリッドジグでは品位99%の精鉱が得られることが分かった。微粒子のハイブリッドジグの検討は本研究が始めてであり、卓上回分式での成果をスケールアップするための検討が今後必要である。

表1 ハイブリッドジグおよびRETACジグでの産物品位

	Hybrid jig		RETAC jig	
	CFCN	脈石	CFCN	脈石
精鉱	99	1	83	17
スリ	12	88	40	60

(3) 総合処理フローの確立

図2で示した選鉱処理フローでは、破碎した試料を粒群別に分けてそれぞれ適切な条件で選別し、精鉱およびズリを得る。また粗粒群は「(1) 破碎と単体分離」で述べたように、片刃も含むため、ミドリング (ジグで回収される中間比重産物) を再粉碎し、選別工程に供することで回収率および品位を向上させることができる。図5および表2に、原鉱を破碎、分級し、ジグと浮選で処理する場合の産物の配分率と精鉱の選別成績を示す。これは、原鉱を4mm以下にジョークラッシュャで破碎した時の産物粒度分布および単体分離度測定値、脈石含有量、各処理での選別成績を使って計算したもので、例えば粗粒JIGで処理される1-4mm粒群はフィード重量の73%を占め、これが精鉱・ズリ・中間比重 (片刃) 産物としてそれぞれ43, 15, 15%に配分されることを示している。ジグと浮選で得られる精鉱は歩留まり77%、CFCN品位86%、CFCN回収率93%であり、これを製錬工程に供することができる。

製錬では、還元熔錬工程を主体とする熔錬硫化塩素浸出法と、クエン酸第一鉄での還元浸出 (鉄還元細菌を用いる、以下、バイオリーチング) の適用が考えられる。還元熔錬では脈石含有率20%以下が、バイオリーチングでは50%以下が望ましいと報告されている。そのため製錬工程での受け入れ基準により適切な選鉱フローを考案する必要がある。例えばバイオリーチングに供する場合はジグに比べて消費エネルギーの大きな浮選を行わず、微粒群をそのままジグの精鉱と混ぜても、目標品位を満たすことが出来る。また、

選択粉碎をジグや浮選の前に組み込むと（図6）、選択粉碎工程でも精鉱（-13.5mm）が得られるため、後段のジグや浮選での処理量を減らすことができる。

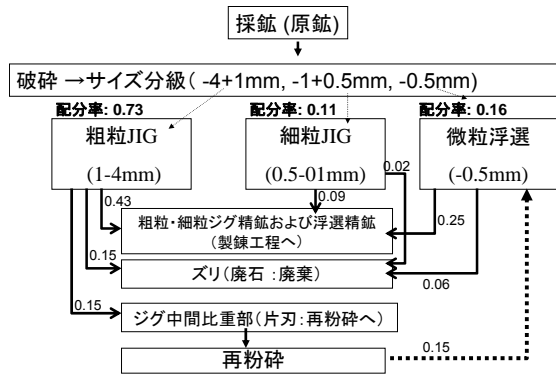


図5 粉碎産物および選別産物の配分率

表2 図9の処理フローで得られるジグ精鉱および浮選精鉱の選別成績

歩留まり	品位	回収率
77%	86%	93%

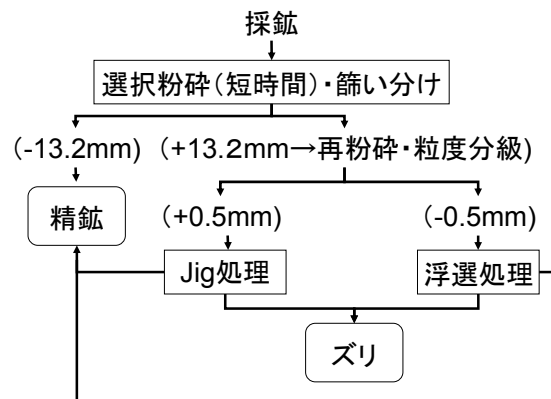


図6 選択粉碎を組み込んだ場合の選鉱フロー

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計8件)

(1) 伊藤真由美, 恒川昌美, 広吉直樹: 深海底鉱物資源開発のための選鉱法の確立, MMIJ, Annual Autumn Meeting of Mining and Materials Processing Institute of Japan, September 13-16, 2010, Fukuoka, Japan.

(2) Mayumi Ito, Tatsuru Takahashi, Kengo Sekimura, Naoki Hiroyoshi, and Masami

Tsunekawa: Review of Treatment of Ocean-floor resources -Recovery Method for Rare Metals-, East Asian Resources Recycling Technology, November 2-6, 2009, Jeju Island, South Korea.

(3) 伊藤真由美, 恒川昌美, 広吉直樹: コバルトリッチクラストの選鉱法の確立, MMIJ, Annual Autumn Meeting of Mining and Materials Processing Institute of Japan, September 8-10, 2009, Sapporo, Japan.

(4) 伊藤真由美, 高橋 達, Richard D. Alorro, 關村 健吾, 広吉 直樹, 恒川 昌美: コバルトリッチクラストの選鉱と希少金属の回収, MMIJ, Annual Autumn Meeting of Mining and Materials Processing Institute of Japan, September 8-10, 2009, Sapporo, Japan.

(5) Mayumi Ito, Tatsuru Takahashi, Kengo Sekimura, Kunihiro Hori, Naoki Hiroyoshi, Masami Tsunekawa: Advanced jig separation of cobalt-rich ferromanganese ore, Department of Sustainable Resources Engineering, Hokkaido University, 3rd International Workshop and Conference on Earth Resources Technology, May 13-14, 2009, Sapporo, Japan.

(6) 關村健吾 恒川昌美, 伊藤真由美, 高橋 達, 広吉直樹: バルトリッチクラストの選鉱に関する基礎的研究 第三報, MMIJ, Annual Autumn Meeting of Mining and Materials Processing Institute of Japan, October 7-9, 2008, Sendai, Japan.

(7) M. Ito, M. Tsunekawa, K. Sekimura, E. Yamaguchi, K. Kashiwaya, K. Hori, N. Hiroyoshi: Mineral processing of cobalt-rich ferromanganese crust and nodules, International Mineral Processing Congress, September 23-28, 2008, Beijing, China.

(8) Mayumi Ito, Kouki Kashiwaya, Eiji Yamaguchi, Kengo Sekimura, Tatsuru Takahashi, Naoki Hiroyoshi, and Masami Tsunekawa: Selective crushing of cobalt-rich ferromanganese ores and flotation of the fine size product, Chulalongkorn University, 2nd International Workshop and Conference on Earth Resources Technology, April 3-4, 2008, Bangkok, Thailand.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤真由美 (ITO MAYUMI)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10339690

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし