

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360370

研究課題名(和文) 浮選と浸出を組み合わせた不純物含有鉱石へのアドバンストミネラルプロセッシングの開発

研究課題名(英文) Development of advanced mineral processing technology for treatment of impurity ore by flotation and leaching combination process

研究代表者

柴山 敦 (SHIBAYAMA, ATSUSHI)

秋田大学・その他部局等・教授

研究者番号：30323132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円

研究成果の概要(和文)：銅鉱石中のヒ素(As)やアンチモン(Sb)をはじめとする不純物の除去を目的に、浮遊選鉱法(浮選)と浸出を利用した鉱物処理技術の可能性を調査した。浮選では、捕収剤やpH調整により、浮鉱産物として硫砒銅鉱の95%を回収し、この際の黄銅鉱の混入を20%程度に抑えることができた。一方、NaOHとNaHSを用いたアルカリ浸出では、溶液条件や浸出温度の調整により硫砒銅鉱や四面銅鉱中のAs、Sbを90%以上浸出することが可能であった。また浸出液に固体硫黄S0を投入し冷却することによって、AsとSbの90%以上を沈殿回収できるなど、不純物含有銅鉱石に利用可能な分離プロセスの構築を行った。

研究成果の概要(英文)：This study investigated the development of advanced mineral processing such as flotation - leaching - precipitation for removing impurities such as arsenic (As) and antimony (Sb) from copper ore with tennantite, tetrahydratite and enargite. In flotation, 95 % of enargite (Cu<sub>3</sub>AsS<sub>4</sub>) was recovered from the ore at pH4. On the other hand, recovery of chalcopyrite reached 20%. It is possible to separate enargite and chalcopyrite by controlling hydrophobicity of mineral surface and stability of froth that forms in the flotation cell by the addition of flotation reagents. In alkaline leaching, 90% of As and Sb were dissolved from the ore in NaOH - NaHS media under the optimum leaching conditions. In precipitation, more than 90 % of As and Sb were removed as a precipitate from the solution by adding sulphur, cooling and conditioning. Accordingly, valuable treatment conditions for removing impurities such as arsenic (As) and antimony (Sb) from dirty copper ore were developed.

研究分野：資源処理工学・リサイクル工学

キーワード：浮選 アルカリ浸出 ミネラルプロセッシング 硫砒銅鉱 四面銅鉱 不純物 ヒ素 アンチモン

### 1. 研究開始当初の背景

近年、一部の銅鉱山では鉱石中のヒ素(As)、アンチモン(Sb)品位が上昇し、鉱石生産に影響が出始めている。銅鉱山から産出されるヒ素、アンチモン鉱物は、硫砒銅鉱(Enargite:  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )や四面銅鉱(Tennantite/Tetrahedrite:  $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{As}, \text{Sb})_4\text{S}_{13}$ )などが知られ、これらは一般的な銅鉱物である黄銅鉱(Chalcopyrite:  $\text{CuFeS}_2$ )、斑銅鉱(Bornite:  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ )などと共存することが多い。これらの鉱物群は、表面の化学的な性質が類似しているため、浮遊選鉱法(以下、浮選)を主とする選鉱工程で選択的に除去することが難しく、銅精鉱中の不純物品位を上げる要因となっている。

As や Sb など、精鉱中の不純物品位が高くなると、製錬プロセスに与える負荷が大きくなるため、可能な限り鉱石または精鉱の段階で除去することが望ましい。このような背景から既往の研究では、As 品位が 0.5 wt% を超える鉱石(精鉱を含む)を対象に、As の除去や固定化法に関する研究が広く行われてきた。

本研究では、銅鉱石に含まれる不純物として、ヒ素やアンチモンを対象に、浮選、浸出、沈殿処理を組み合わせたアドバンストミネラルプロセッシング技術の開発を行った。浮選では薬剤および溶液条件の最適化を行い、不純物含有鉱石の分離性を調査した。また浸出では、水酸化ナトリウム(NaOH)と水硫化ナトリウム(NaHS)を混合したアルカリ浸出を利用し As と Sb の浸出特性を解明した。さらに浸出液中の As と Sb の沈殿回収条件を明らかにすることで、不純物を除去するための分離プロセスの構築を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究では、銅鉱石に含まれるヒ素とアンチモンの除去を目的に、銅鉱物として最も一般的な黄銅鉱(Chalcopyrite:  $\text{CuFeS}_2$ )と不純物含有銅鉱物である硫砒銅鉱(Enargite:  $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ )、四面銅鉱(Tennantite/Tetrahedrite:  $(\text{Cu}, \text{Fe})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}$ )に着目し、以下の点の解明を目標に研究を行った。

- (1) 選鉱工程の主要技術として広く用いられる浮選に着目し、ヒ素およびアンチモン鉱物を選択的に分離する条件を明らかにする。
- (2) NaOH-NaHS を用いたアルカリ浸出による浸出条件を最適化し、As および Sb の浸出メカニズムを解明する。
- (3) アルカリ浸出によって得られたヒ素、アンチモン高濃度浸出液からの沈殿回収条件を解明する。

いずれの試験においても、最終的な回収物(銅精鉱)の As、Sb 品位を 0.5 wt% 以下に下げることが目標に実験を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 実験試料

本実験では、台湾・金瓜山産の硫砒銅鉱と北海道・手稲鉱山産の四面銅鉱、秋田県・宮田又鉱山産の黄銅鉱を使用した。各鉱物の代表的な化学組成を Table 1 に示す。また、浮選試験では、鉱石中のヒ素品位が 3 wt% になるよう硫砒銅鉱と黄銅鉱を混合した混合鉱も使用した。浮選および浸出試験を行う前に、ジョークラッシャーと振動ミルを用いて、鉱石試料を粒度調整し、実験に供した。

Table 1 Typical chemical composition of ores

	Cu	As	Sb	Fe
Enargite	16.50	5.87	-	6.21
Tennantite/ Tetrahedrite	22.62	5.39	5.46	5.86
Chalcopyrite	21.63	0.32	-	23.45
Mixed ore	15.16	3.27	-	11.91

(Unit: wt %)

#### (2) 浮選試験

浮選試験には、主な捕収剤としてアミルキサントゲン酸カリウム(PAX,  $\text{KC}_6\text{H}_{11}\text{OS}_2$ )、起泡剤としてメチルイソブチルカービノール(MIBC,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}$ )を使用した。イオン交換水 250 mL が入ったビーカーに試料 25 g を投入(パルプ濃度 10% に調整)し、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )および水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液を用いて所定の pH に調節した。捕収剤 PAX を所定量添加し、セル容量 250 mL の MS 型浮選機へ投入後、起泡剤 MIBC を 200 g/t-ore 加えて浮選を行った。

#### (3) アルカリ浸出試験

蒸留水 100 mL に NaHS (50~600 g/L) および NaOH (50 g/L) を所定量添加し、液温が 30~95 °C になるまで加熱した。液温が一定となったところで、鉱石試料を投入し、所定時間の浸出を行った。浸出後、5C 濾紙を用いて吸引濾過を行い、残渣と溶液(浸出液)に分離した。

#### (4) ヒ素およびアンチモン沈殿試験

アルカリ浸出により得られた浸出液からの As 除去を目的に、固体硫黄( $\text{S}^0$ )を用いた沈殿試験を行った。液温を 90 °C に保った浸出液に所定量の  $\text{S}^0$  を添加し、600 rpm で 180 分間攪拌した。攪拌後、氷浴で 30 °C まで急冷し、室温にて 180 分静置しながら沈殿物が析出するかどうかの確認を行った。生成した沈殿物は、5C 濾紙を用いて吸引濾過し、沈殿物と濾液に分離した。

### 4. 研究成果

#### (1) 浮選試験結果

##### pH の影響

浮選における硫砒銅鉱と黄銅鉱の分離性について調査を行った。まず、pH 変化による各鉱物の回収率の変化を Fig. 1 に示す。実験には混合鉱を用い、PAX 添加量 100 g/t、浮選時間 5 min、パルプ濃度 10% の条件で行った。pH4 の時、硫砒銅鉱の 95% が浮上回収さ

れたが、黄銅鉱の回収率は 20%以下となり、両者の分離性が確認された。pH が上昇すると、硫砒銅鉱の回収率は 23%まで減少し両者の分離性は低下した。この浮遊性の差が発現する理由を解明するため、ハイスピードマイクロスコープ (VW-9000) と高速カラーカメラユニット (VM-600C) を用いて、気泡の発生状態と気泡-粒子の付着挙動など溶液内の観察・評価を行った。溶液条件の違いにより、硫砒銅鉱の浮遊挙動は大きく変化し、気泡径が小さく、浮選セル内の気泡密度が大きいほど、硫砒銅鉱は気泡に付着しやすく、効率的に回収されることがわかった。以上の結果より、捕収剤や溶液条件が、硫砒銅鉱等の鉱物粒子表面と分離性に影響を与えていることがわかった。

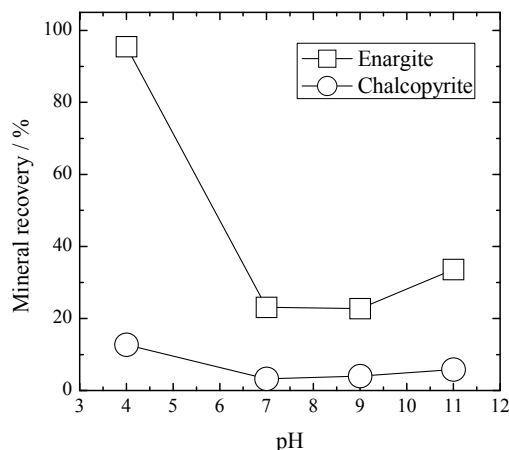


Fig. 1 Change of recovery of enargite and chalcopyrite as a function of pH.

#### 鉱物粒子表面から見た分離性の考察

pH4において最も高い分離性が得られた原因を調査するため、硫砒銅鉱と黄銅鉱の接触角を pH を変えて測定した。結果を Fig. 2 に示す。硫砒銅鉱は pH4 で接触角が最も大きく、pH の上昇に伴いその値が減少していくことを確認した。一方、黄銅鉱では、pH4 における接触角が小さく、pH の上昇に伴い緩やかに増加することがわかった。この pH4 における接触角のわずかな差が硫砒銅鉱と黄銅鉱の分離性に少なからず影響を与えていると考えられる。また、酸性条件下で硫砒銅鉱の浮遊性が高くなる要因を調べるため、XPS による表面解析を行った。酸性条件を付与した硫砒銅鉱の表面には浮選前の硫砒銅鉱には見られなかった 3 価の As に由来するピークが確認された。これは、酸性領域で条件付けを行うことにより、3 価の As を含む化合物が粒子表面に生成した可能性を示唆している。また、浮選により得られた浮選尾液中の金属成分を測定すると、酸性条件 (pH4) 下では、硫砒銅鉱から Cu の一部が液中に溶解していることを確認した。これらのことを考察すると、Cu が溶解した後の硫砒銅鉱表面では As の一部が不安定となり、3 価の As である  $As_2S_3$  などのヒ素化合物が粒子表面に生成した可能性が考えられる。これにより硫砒銅鉱表面の疎水性が強まり、高い回収率が得られたも

のと推察される。

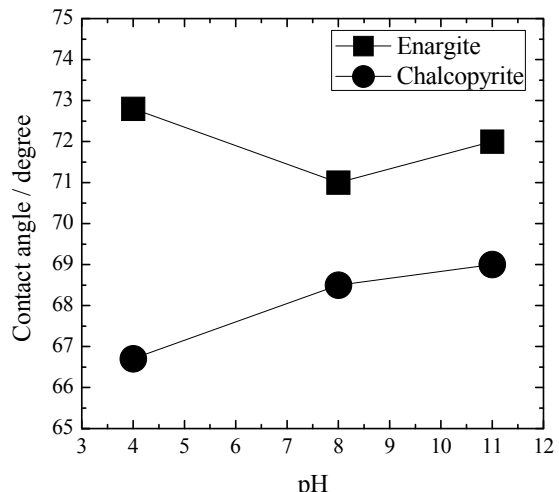


Fig. 2 Change of contact angle on different pH

#### (2) アルカリ浸出 - 沈殿処理試験結果 アルカリ浸出

NaOH と NaHS を用いたアルカリ浸出における硫砒銅鉱と四面銅鉱の浸出性を調べた。まず、浸出温度の影響を調査した。初めに硫砒銅鉱の浸出結果を Fig. 3 に示す。25 °C における As の浸出率は 10%程度と総じて低いが、80 °C または 90 °C まで加熱すると 90%以上の浸出率が得られた。特に浸出温度 90 °C では、90 分間でほぼ 100%の As を浸出することができ、浸出残渣中の As 品位も 0.5 wt%以下まで低下した。これらの条件では、Cu と Fe はほとんど浸出されず、溶け残った鉱石中の銅品位は平均 25% (条件にもよるが元鉱石の平均品位は 16%) に上昇するなど、不純物を除去した銅鉱石の回収が可能であった。一方、80 °C の浸出によって得られた浸出残渣を XRD によって組成分析した。結果を Fig. 4 に示す。硫砒銅鉱の主成分である  $Cu_3AsS_4$  のピークが、浸出時間の経過とともに減少し、Chalcocite ( $Cu_2S$ ) のピークに相変換していることを確認した。

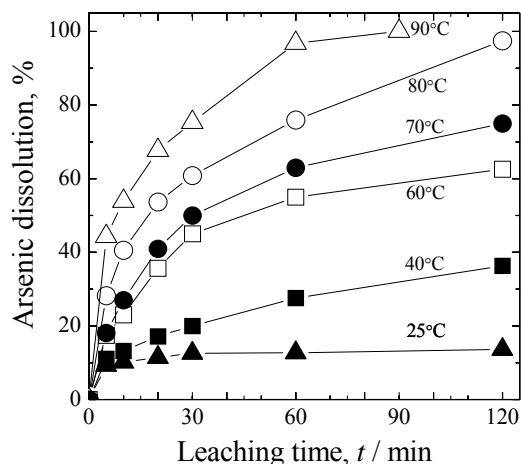


Fig. 3 Leaching of arsenic from enargite ore at different temperatures in a 100 g/L (1.8 M) NaHS and 50 g/L (1.25 M) NaOH solution.

次いで四面銅鉍の浸出結果を Fig. 5 に示す。四面銅鉍中の As および Sb の浸出率は、浸出温度の上昇に伴い増加し、90 °C で約 70% に達した。しかしながら浸出残渣には、0.91 wt% の As と 0.58 wt% の Sb が残留し、目標とする 0.5 wt% 以下まで除去することが困難であった。そこで、As および Sb の浸出率改善を目的に、NaHS を 400 g/L 添加すると、両者の浸出率は飛躍的に上昇し、約 90% の浸出率を得ることができた。この際、浸出残渣（溶け残った鉍石）中の As と Sb は 0.5 wt% 以下まで減少し、銅品位は元鉍石の約 23% から 30% 程度まで上昇するなど、清浄化した銅鉍石を回収できることがわかった。一方、高パルプ濃度（1,000 g/L）の条件で浸出を行うと、As と Sb の浸出率は 70 % 程度まで低下した。得られた浸出液中の As および Sb 濃度はそれぞれ約 30 g/L であったが、溶け残りの鉍石を再浸出（二段浸出）すると、最終的な浸出率は As で 95%、Sb は 88% まで上昇した。これら浸出機構の解明を目的に、鉍石および溶液内に存在するヒ素、アンチモン、銅、鉄（金属 4 成分の合計量 M）に加え、硫黄（S）の量論的な関係を調査した。その結果、NaHS 濃度が 400 g/L、すなわち S/M 比が 12.4 以上になると As と Sb の浸出率は 90% 以上に達し、良好な浸出結果を得ることができた。以上の結果より、NaOH - NaHS 浴を用いたアルカリ浸出では、浸出温度に加え、金属成分（M）と硫黄（S）の添加量（S/M 比）の関係を最適化することで、不純物を含む銅鉍石から As、Sb を選択的に分離除去できることを明らかにした。

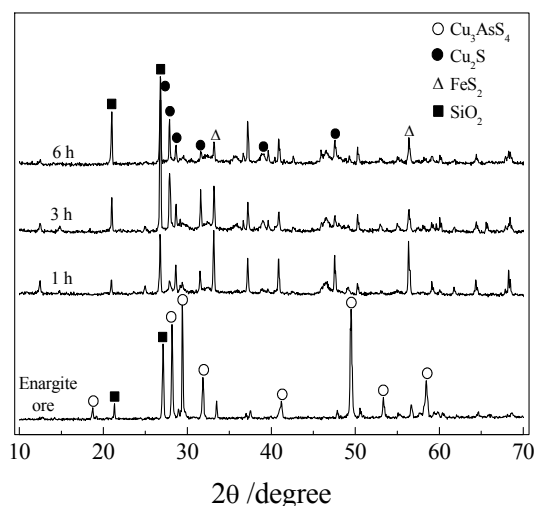


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of enargite ore and the leach residues obtained after leaching for different times at 80 °C.

#### 沈殿処理

前節の結果より、アルカリ浸出を行うと硫砒銅鉍などの銅鉍石から As と Sb のみが浸出

され、条件によっては液中の As、Sb 濃度がそれぞれ約 30 g/L になることを確認した。ここでは、As と Sb を含む四面銅鉍の浸出液に着目し、両者の選択的な沈殿除去を試みた。

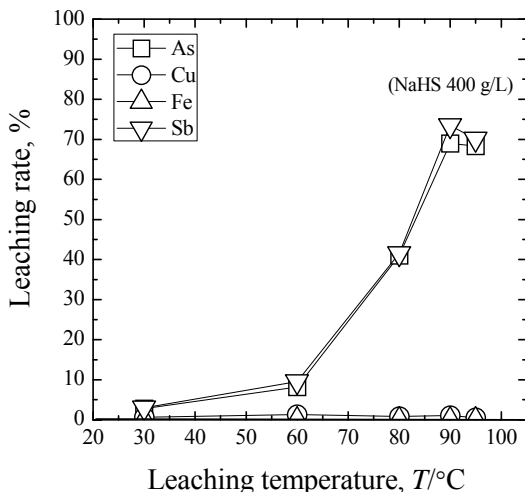


Fig. 5 Leaching of As, Cu, Fe, Sb from tennantite/tetrahedrite ore at different temperatures in a 200 g/L (3.6 M) NaHS and 100 g/L (2.5 M) NaOH solution with results of 400 g/L NaHS.

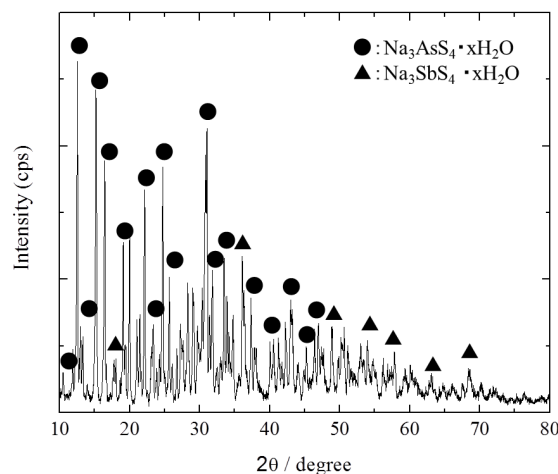


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of the precipitate obtained by rapidly cooling precipitation from the leachate of tennantite/tetrahedrite leaching.

テフロンビーカー内で 90 °C に保った浸出液を、テフロンビーカーごと氷浴で急冷した。液温を 30 °C に保ち、180 間分静置すると、浸出液から少量ではあるが微細な固体粒子が生成した。この固体粒子の生成、すなわち沈殿現象は、冷却段階の液温が 40 °C を下回ると急激に発現することを確認した。沈殿生成により、液中に含まれる As および Sb の濃度はそれぞれ 15 g/L、26 g/L 程度まで減少し、As の沈殿率は 50%、Sb の場合は 12% であった。この沈殿物の X 線回折分析結果を Fig. 6 に示す。回折パターンからわかる通り、構造

的には、 $\text{Na}_3\text{AsS}_4$  および  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$  が水和物となった  $\text{Na}_3\text{AsS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0 \sim 8$ ) と  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0 \sim 8$ ) のピークを確認した。

また、As および Sb の沈殿率の上昇を目的に、液中の As と Sb の合計濃度に対し固体硫黄  $\text{S}^0$  のモル比が  $0 \sim 0.35$  ( $\text{S}/(\text{As}+\text{Sb}) = 0 \sim 0.35$ ) となるように硫黄を投入した。硫黄添加量と As、Sb の沈殿率の関係を Fig. 7 に示す。硫黄量の増加に伴い、As と Sb の沈殿率が上昇し、モル比で  $0.25$  ( $\text{S}/(\text{As}+\text{Sb}) = 0.25$ ) 以上の硫黄を投入すると、As と Sb の沈殿率は  $90\%$  以上に達することがわかった。また、固体硫黄をモル比  $0.15$  ( $\text{S}/(\text{As}+\text{Sb}) = 0.15$ ) の割合で添加すると、As、Sb の沈殿率はそれぞれ  $96\%$  と  $68\%$  になった。固体硫黄の添加量が少ない条件では、As が先に沈殿する傾向があり、Sb とは区別して回収できる可能性が示唆された。以上の結果より、温度調整と固体硫黄の添加を適切に行うことで、浸出液から As と Sb を効率的に回収できることを明らかにした。

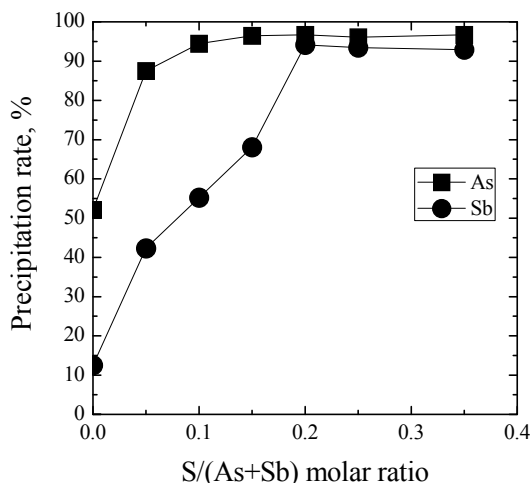


Fig. 7 Effect of sulfur addition on the removal efficiency of arsenic/antimony dissolved in solution during precipitation.

### (3) 結言

本研究では、銅鉱石に含まれるヒ素とアンチモンの除去を目的に、浮選、浸出、沈殿処理を用いたアドバンスドミネラルプロセッシング技術の開発を試みた。本研究により、浮選における硫砒銅鉱と黄銅鉱の分離の可能性を示したほか、浸出においては、溶液条件や浸出温度を最適化することで、As と Sb を選択的に浸出し、不純物を取り除いた銅鉱石の回収が可能であることを明らかにした。さらに、浸出液に固体硫黄を添加し急冷することで、As と Sb をナトリウム塩として回収できるなど、高不純物含有銅鉱石に利用可能な新たな鉱物処理技術の可能性を明示することができた。

### 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)

#### [雑誌論文](計2件)

Haga, K., Altansukh, B., and Shibayama, A.: Development of arsenic and/or antimony removal process from tennantite/tetrahedrite via alkaline leaching and precipitation process, Journal of MMIJ (The Mining and Material Processing Institute of Japan), 査読有, Vol. 131, No. 1, 2015, p. 27-32 (in Japanese).

Haga, K., Nishioka, K., Altansukh, B., and Shibayama, A.: Floatability and Bubble Behavior in Seawater Flotation for the Recovering Copper Mineral, International Journal on the Society of Materials Engineering for Resources, 査読有, Vol. 20, No. 1, 2014, p. 82-6.

#### [学会発表](計15件)

Haga, K., Nishioka, K., Altansukh, B., and Shibayama, A.: Fundamental study of the effect of flotation reagents on copper flotation with seawater, International Mineral Processing Congress (IMPC2014), 5 pages, Electronic report, 22<sup>th</sup> Oct., 2014, Santiago, Chile.

Han, B., Altansukh, B., Haga, K., Stevanovic, Z., Radojka, J., Marcovic, R., Avramovic, L., Obradovic, L., Takasaki, T., Masuda, N., Ishiyama, D., and Shibayama, A.: The investigation of copper recovery process from nine tailing by flotation and high pressure leaching, International Mineral Processing Congress (IMPC2014), 11 pages, Electronic report, 22<sup>th</sup> Oct., 2014, Santiago, Chile.

Shibayama, A., Altansukh, B. and Haga, K.: Investigation of copper recovery from low-grade silicate-copper ore by flotation and leaching, International Mineral Processing Congress (IMPC2014), 10 pages, Electronic report, 20<sup>th</sup> Oct., 2014, Santiago, Chile.

韓百歳, バトナサン アルタンスック, 芳賀一寿, 柴山敦: 浮選による低品位銅鉱石からの銅回収条件の検討, 資源・素材 2014(熊本), Electronic reports, 2014年9月16日, 熊本大学, 熊本県・熊本市. 早川亮史, 芳賀一寿, 柴山敦: 浮遊選鉱法を用いた黄銅鉱と砒四面銅鉱の分離条件の検討, 日本素材物性学会平成26年度(第24回)年会, pp. 19-20, 2014年6月26日, 秋田ビューホテル, 秋田県・秋田市.

中川正大, 中本裕香, 芳賀一寿, 柴山敦: 浮遊選鉱法を用いた低品位銅鉱石からの銅回収における起泡剤の影響, 資源・素材学会東北支部平成26年度春季大会, pp. 48. 2014年6月17日, 東北大

学，宮城県・仙台市。

Shibayama, A., Altansukh, B., Haga, K.: Investigation of tennantite /tetratedrite treatment process by alkaline leaching and precipitation, Copper 2013, p. 55-65, 1<sup>st</sup> – 4<sup>th</sup>, Dec. 2013, Santiago, Chile.

Nishioka, K., Haga, K., Altansukh, B. and Shibayama, A.: Floatability and bubble behavior in seawater flotation for the recovering copper mineral, International Conference on Materials Engineering for Resources (ICMR2013) p.209-14, 22<sup>th</sup> Nov. 2013, Akita, Japan.

西岡昂祐，芳賀一寿，柴山敦：海水を用いた銅鉱物の浮選分離に関する基礎的研究，資源・素材 2013（札幌），p.539-40 2013年9月5日，北海道大学，北海道・札幌市。

芳賀一寿，柴山敦：アルカリ浸出 - 沈殿処理による四面銅鉱処理プロセスの検討，資源・素材 2013（札幌），p.537-8，2013年9月5日，北海道大学，北海道・札幌市。

芳賀一寿，柴山敦：選鉱・湿式分離技術を用いたヒ素含有銅鉱石処理に関する研究と現状，資源・素材 2013（札幌），p.303-6，2013年9月3日，北海道大学，北海道・札幌市。

西岡昂祐，芳賀一寿，柴山敦：銅鉱物の浮選分離に及ぼす海水成分の影響，資源・素材学会東北支部平成25年度春季大会 p.76 2013年6月10日，東北大学，宮城県・仙台市。

芳賀一寿，池田春美，柴山敦：Enargite と Chalcopyrite の浮遊挙動と分離条件の最適化，資源素材学会春季大会2013年，p.145-6，2013年3月29日，東京大学，東京都・目黒区。

西岡昂祐，佐藤瞳，芳賀一寿，柴山敦：銅鉱物の回収を目的とした浮選プロセスにおける海水成分の影響，資源素材学会春季大会2013年，p.143-4，2013年3月29日，東京大学，東京都・目黒区。

芳賀一寿，池田春美，William Tongamp，柴山敦：コレクターレス浮選における Enargite の浮遊挙動，資源・素材 2012（秋田）p. 507-508，2012年9月13日，秋田大学、秋田県・秋田市。

研究者番号：30323132

(2)研究分担者

芳賀 一寿(HAGA, Kazutoshi)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・助教

研究者番号：10588461

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

6. 研究組織

(1)研究代表者

柴山 敦 (SHIBAYAMA, Atsushi)

秋田大学・国際資源学部・教授