

令和元年6月6日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06929

研究課題名(和文) 超微量粉末電極を利用した新規電気化学システムのミネラルプロセッシングへの応用

研究課題名(英文) application to mineral processing of new electrochemical system with fine micro powder electrode

研究代表者

三木 一 (Miki, Hajime)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10706386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：申請者が開発した、超微量粉末電極等による新規電気化学手法の鉱物処理への応用を研究の目的としてきた。本法により、簡便に各種鉱物の酸化還元条件を評価することができ、この方法を基に、銅鉱物、モリブデン鉱物、含ヒ素鉱物について、浮遊選別における分離を、酸化還元反応により極めて効率的に行えることを見出した。

また、これらの結果をもとに、精密に電位制御を行うことのできる反応槽を作成した。これらの装置は、安価にまた簡便に、浸出や排水処理などの現場に応用できるものと考えられた。本研究では、鉱物処理における寄与、安価な電位制御法による効率的な湿式精錬・排水処理への応用を提案することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者の考案した電気化学システムを応用して、酸化還元反応を利用した新しい浮遊選別方法を開発した。従来難しかった、銅-ヒ素-モリブデン分離において、酸化還元反応を詳細に検討し、各種酸化還元剤、特に過酸化水素水の添加により、選択的に効率的に分離ができることを示した。

これらの方法を基に、酸化還元電位をきわめて精密に制御できる反応槽を安価にまた簡便な方法で作成した。この反応槽は、各種湿式精錬、排水処理などの挙動を解析することに使用することを可能とした。

研究成果の概要(英文)：this research purpose is to apply new electrochemical method with micro fine powder electrode which proposed by applicant to various mineral processing method. with this method, estimation of various mineral's reduction-oxidation condition can be achieved and based on this method, for copper-molybdenum-arsenic minerals separation with flotation can be achieved with efficiently.

also based on this method, detailed potential adjust reactor was made. this reactor can make and regulate potential with cheap and easy for leaching and waste water treatment purpose. in this research, we can propose application to mineral processing, efficient hydrometallurgy and waste water treatment method.

研究分野：資源処理工学

キーワード：鉱物処理 電気化学 湿式精錬 電位制御 酸化還元反応 浮遊選別

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

1. 研究開始当初の背景

電気化学的手法は電極および溶液中の酸化還元反応を精密に測定できることから広く用いられている。しかしながら、粉末状の試料を電極にする手法は難しく、従来法であるカーボンペーストに試料を練りこむ方式では定性的にしか評価できず、ノイズも大きいことが知られている。微量の粉末を定量的に電極にする手法は確立されていなかった。

また、申請者の専門である湿式精錬の実操業においては、酸化還元電位のミリボルトオーダーの精密な制御技術は確立されていない。電位制御に関しては、酸化剤を滴定する方法や、酸素を吹き込む方法などが提案されているが、コストや速度の面で不利である。一方で、電解採取の手法を応用する方法があるが、この方法では電極表面の電位しか制御出来ない。電解中に溶液中の電位を測定することが不可能なため、電解法を溶液電位の制御に使用することが難しいとされてきた。精密な電気化学手法が必要とされてきている。

2. 研究の目的

申請者の開発した超微量粉末電極を多種多様の粉末硫化鉱物に適用し、独自のプログラムを用いた電位を精密に制御する電解槽を開発することにより、解析が難しかった粉末状の鉱物の浸出・反応機構を解明することを目的とする。これらの反応機構を鉱物処理・湿式精錬プロセスおよびリーチング微生物の高速培養などさまざまな場面において応用することを念頭において最適条件を検討する。これらの組み合わせにより、効率よく選択的に反応を進める手法を確立することを目的としている。

3. 研究の方法

微量の粉末試料を水溶液中に懸濁し、マイクロピペットでサンプル後に導電性電極上で乾燥させる手法により、マイクログラムオーダーの超微量の試料を定量的に電極とする。

電位の制御は、I/O ソフトと酸化剤滴定または窒素吹き込み制御による。また、電解を利用した制御法に改良することも検討する。詳細な電位制御プログラムの手法として、LabView の使用を検討する。申請者は本ソフトウェアに精通しており、多数のプログラム開発を行っている。マルチチャンネルを用いて一台で複数の電解槽を制御する。電解槽設計、開発として、二槽式の電解槽をアクリル製にて設計する。槽同士は陰イオン交換膜で仕切り、電解用電極は炭素板を利用する。試料が電極と衝突することにより極端な酸化還元が起こると考えられる場合は、炭素板を布などで被覆する。印加電圧が不足する場合は、外部電源を利用し、コンピュータは外部電源のオンオフを調節する。

4. 研究成果

超微量粉末電極について、様々な硫化鉱物を用いて開発を行い、鉱物によって、懸濁溶媒を変える必要があることなど、より一般的に利用できるための手法を確立した。使用した硫化鉱物は、黄銅鉱、黄鉄鉱、輝銅鉱、輝水鉛鉱、硫ヒ銅鉱、ヒ四面銅鉱等であった。これらの結果を使用し、今まで検出が難しかった、黄銅鉱浸出の際に生成するとされてきた輝銅鉱の検出に成功し、黄銅鉱浸出の機構解明に寄与できた。

鉱物処理の手法への応用として、従来効率が悪いと言われてきた銅-モリブデンの浮遊選別において、酸化還元反応を利用する方法を提案した。申請者の考案した特殊な電解槽を利用し、電解反応により、酸化される黄銅鉱と、酸化されにくい輝水鉛鉱の特徴を利用して、黄銅鉱を沈鉱に、輝水鉛鉱を浮鉱として回収する方法を提案した。機構としては、黄銅鉱表面に親水性となる鉄水酸化物などが生成することを表面分析などで確認した。本法の応用として、オゾン、過酸化水素水、亜硫酸などの酸化還元剤を利用する方法を提案した。このうち、オゾンは酸化力が強すぎるのが分かったが、過酸化水素水、亜硫酸は、極めて効率的に選択浮遊選別を行うことができた。酸化還元反応により、鉄を含む黄銅鉱に選択的に鉄沈殿が生成するためと考えられた。精密電解槽についても開発を行い、電解反応だけではなく、非電解性となる、空気吹込みのオンオフで酸化還元電位を制御できる電解槽についても開発を行い、制御を可能とした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 12 件)

1. Catalytic Effect of Silver on Arsenic-containing Copper Sulfide Dissolution in Acidic Solution, Hajime Miki, Akinobu Iguchi, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki
Hydrometallurgy, 査読有, 162, (2016) 1-8, DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.02.007
2. Effect of Kerosene Emulsion in MgCl₂ solution on the Kinetics of Bubble Interactions with Molybdenite and Chalcopyrite,
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Ahmed Mohamed Elmahdy, Hajime Miki, Keiko Sasaki

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 査読有, 501 (2016) 98-113, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.04.039
3. The Development of Fine Microgram Powder Electrode System and Its Application in the Analysis of Chalcopyrite Leaching Behavior
Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Kazunori Oka, Keiko Sasaki
Minerals, 査読有, 6 (2016), Issue 4, 103, DOI: 10.3390/min6040103
 4. Effect of Mg²⁺ and Ca²⁺ as Divalent Seawater Cations on the Floatability of Molybdenite and Chalcopyrite
Tsuyoshi Hirajima, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Osamu Ichikawa, Ahmed Mohamed Elmahdy, Hajime Miki, Keiko Sasaki,
Minerals Engineering, 査読有, 96–97 (2016) 83–93, DOI: 10.1016/j.mineng.2016.06.023
 5. Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite with H₂O₂ Oxidation,
Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Hidekazu Matsuoka, Ahmed Mohamed Elmahdy, Keiko Sasaki, Yuji Imaizumi, Shigeto Kuroiwa,
Minerals Engineering, 査読有, 100 (2017), 83–92, DOI: 10.1016/j.mineng.2016.10.007
 6. Electrolysis Oxidation of Chalcopyrite and Molybdenite for Selective Flotation
Hajime Miki, Hidekazu Matsuoka, Tsuyoshi Hirajima, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Keiko Sasaki,
Materials Transactions, 査読有, 58(2017) No.5, 761-767,
DOI: 10.2320/matertrans.M-M2017807
 7. Mechanism of Silver-Catalyzed Bioleaching of Enargite Concentrate
Keishi Oyama, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hajime Miki, Naoko Okibe,
Solid State Phenomena, 査読有, 262 (2017) 273-276,
DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.262.273
 8. Floatability of Molybdenite and Chalcopyrite in Artificial Seawater,
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki,
Minerals Engineering, 査読有, 115 (2017) 117-130, DOI: 10.1016/j.mineng.2017.10.004
 9. Microbiological Redox Potential Control to Improve the Efficiency of Chalcopyrite Bioleaching, Yusei Masaki, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hajime Miki, Naoko Okibe,
Geomicrobiology Journal, 査読有, 35 (2018) Issue 8, 648-656,
DOI: 10.1080/01490451.2018.1443170
 10. Effect of Sodium Sulfit on Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite
Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Yukihiro Muta, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Keiko Sasaki,
Minerals, 査読有, 8 (2018) Issue 4, 172, DOI: 10.3390/min8040172
 11. Silver-catalyzed bioleaching of enargite concentrate using moderately thermophilic microorganisms,
Keishi Oyama, Kazuhiko Shimada, Jun-ichiro Ishibashi, Hajime Miki, Naoko Okibe,
Hydrometallurgy, 査読有, 177 (2018) 197-204, DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.03.014
 12. Effect of Fenton-like Oxidation Reagent on Hydrophobicity and Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Masashi Yamane, Eri Takida, Shigeto Kuroiwa, Yuji Imaizumi, *Colloids and Surfaces A:*

[学会発表](計 26 件)

1. Effect of Kerosene on Bubble Interaction with Molybdenite and Chalcopyrite in MgCl₂ Solution
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, A. M. Elmahdy, Hajime Miki, Keiko Sasaki
IMPC 2016, Sep.2016, Quebec City, Canada
2. Comparison of Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite with Various Oxidation Techniques
Tsuyoshi Hirajima, Hidekazu Matsuoka, Hajime Miki, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Ahmed Mohamed Elmahdy, Keiko Sasaki
IMPC 2016, Sep.2016, Quebec City, Canada
3. Enhanced Leaching of Arsenic Containing Copper Sulfide with Silver Addition in Acid Solution, Hajime Miki, Akinobu Iguchi, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki
Copper 2016, Nov.2016, Kobe, Japan
4. Selective Bioleaching of Enargite (Cu₃AsS₄) over Pyrite (FeS₂) for Copper Recovery
Keishi Oyama, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hajime Miki, Naoko Okibe
Copper 2016, Nov.2016, Kobe, Japan
5. Chalcopyrite Bioleaching with Redox Potential Control
Yusei Masaki, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hajime Miki, Naoko Okibe
Copper 2016, Nov.2016, Kobe, Japan
6. Bubble Collision and Attachment on Chalcopyrite and Molybdenite Surfaces
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Osamu Ichikawa, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Ahmed Mohamed Elmahdy, Copper 2016, Nov.2016, Kobe, Japan
7. Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite in MgCl₂ Solution
Tsuyoshi Hirajima, Osamu Ichikawa, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Ahmed Mohamed Elmahdy, Copper 2016, Nov.2016, Kobe, Japan
8. Application of Oxidative Treatment on Selective Flotation of Molybdenite and Chalcopyrite,
Tsuyoshi Hirajima, Hidekazu Matsuoka, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Yuuji Imaizumi,
Copper 2016, Nov.2016, Kobe, Japan
9. The Effect of MgCl₂ Solution on the Stability of the Intervening Liquid Layer in Bubble Interactions with Chalcopyrite and Molybdenite Surfaces
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Ahmed Mohammed Elmahdy, Hajime Miki, Keiko Sasaki, International Symposium on Earth Science and Technology 2016, Dec. 2016, Fukuoka, Japan
10. Microwave and Furnace Treatments of Sulfide Minerals
Taigen Masuyama, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Gde Phandhe Wisnu Suyantara, Ahmed Mohamed Elmahdy, Keiko Sasaki, International Symposium on Earth Science and Technology 2016, Dec. 2016, Fukuoka, Japan
11. Investigating Catalytic Effect of Silver on Bioleaching of Enargite Concentrate, Keishi Oyama, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hajime Miki, Naoko Okibe, International Symposium on

- Earth Science and Technology 2016, Dec. 2016, Fukuoka, Japan
12. The Effect of Microbiological Redox Potential Control on Cu Extraction in The Chalcopyrite Bioleaching System, Yusei MASAKI, Tsuyoshi HIRAJIMA, Keiko SASAKI, Hajime MIKI, Naoko OKIBE, International Symposium on Earth Science and Technology 2016, Dec. 2016, Fukuoka, Japan
 13. Oxidation of Chalcopyrite and Molybdenite with Hydrogen Peroxide and its Application to Their Separation,
Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, G.P.W. Suyantara, Hidekazu Matsuoka, Keiko Sasaki
Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials 2017, Mar. 2017, Lisbon, Portugal
 14. Effect of hydrogen peroxide on separation of chalcopyrite and molybdenite using flotation, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, 平島 剛, 三木 一, 笹木 圭子, 資源・素材&Earth2017 (国際学会) , Sep. 2017, Japan
 15. Optimization of microbiological redox potential control in chalcopyrite bioleaching, Kyohei Takamatsu, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hajime Miki, Naoko Okibe, 資源・素材 &Earth2017 (国際学会) , Sep. 2017, Japan
 16. Study on the Effect of a Mixture of Hydrogen Peroxide and Ferrous Sulfate on the Floatability of Chalcopyrite and Molybdenite,
G.P.W. Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, Flotation '17, Nov. 2017, Cape Town, South Africa
 17. Development of Alternative Additive of NaHS for Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Yukihiro Muta, G.P.W. Suyantara, Keiko Sasaki, Flotation '17, Nov. 2017, Cape Town, South Africa
 18. Catalytic Effect of Activated Carbon on Bioleaching of Enargite Concentrate,
Keishi Oyama, Haruki Noguchi, Tsuyoshi Hirajima, Keiko Sasaki, Hajime Miki, Naoko Okibe,
International Symposium on Earth Science and Technology 2017, Nov. 2017, Fukuoka, Japan
 19. Effect of Seawater on Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite
Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki,
International Symposium on Earth Science and Technology 2017, Nov. 2017, Fukuoka, Japan
 20. Microbiological Redox Control for Bioleaching of Chalcopyrite Concentrate
Kyohei Takamatsu, Hajime Miki, Naoko Okibe, International Symposium on Earth Science and Technology 2017, Nov. 2017, Fukuoka, Japan
 21. Effect of Silver and Activated Carbon on Enargite Bioleaching Using Extremely Acidophilic Microorganisms, Keishi Oyama, Hajime Miki, Naoko Okibe, the 12th edition of the International Congress on Extremophiles (Extremophiles2018), Sep. 2018, ISCHIA, Italy
 22. Effect of kerosene emulsion on floatability of chalcopyrite and molybdenite in artificial seawater, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, 平島 剛, 三木 一, 笹木 圭子, 資源・素材学会春季大会, Mar. 2018, Japan
 23. Silicate Covering Layer on Pyrite Surface in the Presence of Silicon-Catechol Complex for Acid Mine Drainage Prevention, Mutia Dewi Yuniati, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki, 資源・素材学会春季大会, 論文賞受賞記念講演 (招待講演) Mar. 2018, Japan
 24. The Use of Fenton's Reagent on Selective Flotation of Chalcopyrite and Molybdenite, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Tsuyoshi Hirajima, Hajime Miki, Keiko Sasaki
IMPC 2018, Sep. 2018, Moscow, Russia

25. Investigation of Reagents for Selective Flotation on Chalcopyrite and Molybdenite, Hajime Miki, Tsuyoshi Hirajima, Yukihiro Muta, Gde Pandhe Wisnu Suyantara, Keiko Sasaki, IMPC 2018, Sep. 2018, Moscow, Russia
26. Evaluation of Catalytic Effect of Activated Carbon on Enargite Bioleaching, Keishi Oyama, Hajime Miki, Naoko Okibe, International Symposium on Earth Science and Technology 2018, Nov. 2018, Fukuoka, Japan

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：選鉱方法

発明者：平島剛、三木一、グディバンディウイスヌスーヤンタラ、笹木圭子、黒岩樹人

権利者：平島剛、三木一、グディバンディウイスヌスーヤンタラ、笹木圭子、黒岩樹人

種類：

番号：特願 2018-172090 整理番号 JP3240

出願年：2018

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://process.mine.kyushu-u.ac.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

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。