

令和 4 年 6 月 24 日現在

機関番号：11401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15487

研究課題名（和文）有機炭素含有銅鉱石の資源処理・精製プロセス開発

研究課題名（英文）Development of mineral processing and refining process for organic carbon-containing copper ores

研究代表者

芳賀 一寿（Haga, Kazutoshi）

秋田大学・国際資源学研究科・准教授

研究者番号：10588461

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、有機炭素分を含む難処理銅鉱石の処理プロセスの確立を目的に、浮選、高温高圧浸出、溶媒抽出法を組み合わせた銅回収プロセスの開発を試みた。一連の研究の結果、浮選による銅鉱物の濃縮、高温高圧浸出による銅の選択的浸出、溶媒抽出による銅の濃縮が可能であることを明らかにし、既存の選鉱プロセスでは処理が困難であった難処理銅鉱石から、銅を回収できるプロセスを構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

銅は、ほとんどの工業製品になくてはならない言わば「産業のバックボーン」となる金属素材であり、今後更なる需要増加が見込まれる。ところが、銅の原料となる銅鉱石は、劣質化が進んでおり、銅を安定的に供給するためには不純物を含む鉱石から銅を選択的に回収するプロセスが必要となる。本研究で開発した、浮選、高温高圧浸出、溶媒抽出のプロセスは、炭素を含む鉱石のみならず、有害元素を含む鉱石、低品位鉱石からの銅回収にも応用できることから、今後の銅の安定供給に寄与するプロセスを考案できた。

研究成果の概要（英文）：In this study, we attempted to develop a copper recovery process combining flotation, high-temperature and high-pressure leaching, and solvent extraction methods in order to establish a treatment process for difficult-to-treat copper ores containing organic carbon. As a result of a series of studies, it was clarified that copper minerals can be concentrated by flotation, copper can be selectively leached by high temperature and high pressure leaching, and copper can be condensed by solvent extraction, thus establishing a process that can recover copper from difficult-to-treat copper ores, which are difficult to treat using existing mineral processing technology.

研究分野：資源処理工学

キーワード：銅鉱石 有機炭素 浮選 高温・高圧浸出 溶媒抽出

1. 研究開始当初の背景

銅は、ほとんどの工業製品になくなくてはならない言わば「産業のバックボーン」となる金属素材であり、今後更なる需要増加が見込まれる。その一方、銅資源の枯渇が重大な問題として注目を集めている。銅の大規模鉱山は、チリやインドネシアを中心に存在しているが、近年、銅品位の低下や不純物含有量の増加などの理由で開発(生産)に着手できない鉱山が多く存在する。銅品位が低いあるいは不純物を含む鉱石は、既存の技術では良質な精鉱が生産できない。そのため、既存技術の応用した鉱石処理条件の再検討のほか、新技術の開発など様々な研究が世界中で展開されている。これらの研究の多くは、代表的な不純物であるヒ素やアンチモンに着目した研究であるが、近年早急な除去技術の開発が求められている不純物として有機炭素がある。現在東南アジアでは数パーセントの有機炭素を含む銅鉱床が既に発見されているが、以下の理由で開発を進めることができない。有機炭素を含む銅鉱石は、一般的な銅鉱石に比べて銅の回収率が低くなるほか、精鉱中の銅品位も低下するため、既存の選鉱技術での処理が困難である。酸浸出法による処理も考えられるが、石灰岩と共存する場合などは、石灰による中和反応で浸出が阻害され、金属を浸出回収することができない。また、有機炭素を含む銅鉱石の処理に着目した研究例は極めて少なく、学術的な知見も皆無であるため、このような課題を打破するための指針が立たない状況にある。銅の需要が高まりつつもその枯渇が懸念される昨今、このような難処理未利用銅資源の課題をブレイクスルーする高効率な金属生産プロセスを創成することは、安定的な資源供給システムを構築する上で重要なカギとなる。このような背景から、本研究課題では有機炭素含有銅鉱石から金属銅を生産する一連のプロセスを提案するほか、各分離技術の最適化ならびに高効率化を目指す。

2. 研究の目的

本研究課題で対象とする有機炭素含有銅鉱石を有する鉱山を開発する上での課題点を要約すると、以下の3点が挙げられる。

浮選による濃縮の際、銅鉱物の十分な浮遊性が得られないが、その理由が明らかになっていない。この課題は、浮選薬剤を大量に添加することで解決できる可能性はあるが、経済的合理性が低いため、現実的な方法とは言い難い。
脈石成分として大量の炭酸カルシウムを含むため、直接浸出が困難である。(炭酸カルシウムは、浸出反応時に酸と反応し、有用成分の浸出効率を低下させる。)
鉱床の立地的な制約により、銅精鉱の状態では運搬コストが高くなる。また産出国によっては、精鉱の輸出入に一定の制限がかかる可能性があることから、鉱山原位置で金属銅(電気銅)まで精製する必要がある。

以上の課題を解決するため、本研究では以下の点を目標に研究を行った。

1. 浮選による銅成分の濃縮(粗精鉱の回収)と石灰岩・シリカ分の粗除去技術の開発
2. 高温高圧浸出を用いた粗精鉱からの銅と鉄の浸出条件の検討
3. 溶媒抽出による高温高圧浸出液からの鉄の分離と銅濃縮(電解採取に適用可能な銅濃縮液の回収)

3. 研究の方法

(1) 実験試料

本実験では、実際に採掘された炭素含有銅鉱石を用いた。鉱石試料の組成を Table 1 に示す。鉱石試料の XRD スペクトルの図を Fig. 1 に示す。また、Fig. 2 に鉱石試料の粒度分布を示す。Table 1 より、本実験で用いた CHC 銅鉱石の銅品位は 2.08%、鉄品位は 5.37%、カルシウム品位は 12.2% であった。また、本銅鉱石には有機炭素が 0.98% 含まれている。Fig. 1 より、鉱石試料中には銅鉱物として黄銅鉱(CuFeS_2)のピークが確認され、脈石としては石英(SiO_2)、苦灰石($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、方解石(CaCO_3)が確認された。Fig. 2 より、D50 は 95.84 μm である。

Table 1 Chemical composition of copper ore.

Element	Ca	Cu	Fe	Mg	Al	OC	IC
Grade (%)	12.16	2.08	5.37	0.98	4.55	0.98	4.55

(OC;有機炭素、IC;無機炭素)

(2) 浮選

浮選機にはデンバー型 (1L) の浮選機を用い、捕収剤として AP3477、起泡剤として MIBC を用いて浮選を行った。鉱石 100g と蒸留水をセルに投入した後、速やかに所定の pH に調整し、10 分間のコンディショニングを行った。10 分経過後、捕収剤を一定量添加しさらに 10 分間のコンディショニングを行う。計 20 分間のコンディショニング終了後、起泡剤を添加し、浮選試験を行った。

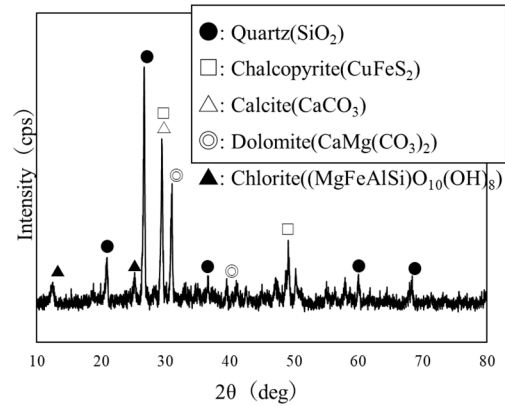


Fig. 1 XRD analysis of copper ore.

(3) 高温高压浸出

鉱石試料および浮選後の試料 5g と浸出剤 50mL をオートクレーブに投入後、密閉状態で加熱した状態で酸素を供給して浸出試験を行った。浸出剤には硫酸(H₂SO₄)を用い、硫酸濃度、浸出温度、酸素加圧による内圧などを変化させ、それぞれの条件が浸出に与える影響を調査した。なお、浸出時間は 60 min、撹拌速度は 750 rpm に固定して実験を行った。

なお、浸出時間は 60 min、撹拌速度は 750 rpm に固定して実験を行った。

(4) 溶媒抽出

浮選、高温高压により得られた浸出液に対し、溶媒抽出を行った。溶媒には、ACORGAM5640 を Isoper M で 20% に希釈して使用した。ACORGAM5640 の特徴としては高い銅 () イオンの抽出が可能であること、銅 () イオンの選択的な抽出が可能なが挙げられる。本実験では、銅の選択抽出および逆抽出試験を行い、銅濃度 40 g/L 以上の溶液が回収可能か検討した。

4. 研究成果

(1) 浮選試験の結果

デンバー型 (1L) の浮選機を用い、捕収剤として AP3477、起泡剤として MIBC を用いて浮選を行った。その結果、15 分間の浮選を行うことで、銅品位は 10% まで上昇し、カルシウム品位は 5.5% まで低下させることができた。しかしながら、銅の回収率は 70% に留まるなど、銅の回収という観点では、不十分な結果となった。銅回収率の向上を目的に、浮選時間を延長し 20 分間の浮選を行った。20 分間浮選を行うことで、銅回収率は 85% まで上昇したものの、精鉱中の銅品位は 5.9% まで減少したほか、カルシウム品位は 7.5% まで上昇した。

(2) 高温高压浸出の結果

有機炭素含有銅鉱石に対する、硫酸濃度およびパルプ濃度が浸出に与える影響を調査した結果を Fig. 2 にまとめた。硫酸濃度の上昇に伴い、ある一定の硫酸濃度までは Cu が選択的に浸出するが、それ以上濃くすることで Fe も浸出し始める傾向がみられた。また、パルプ濃度の上昇に伴い銅・鉄浸出率が低下する傾向が確認されたが、硫酸濃度を調整することで浸出率が改善可能であることが確認された。パルプ濃度の上昇に従い、銅・鉄浸出率が低下した原因としては、黄銅鉱の周囲に石英が存在する、または石膏が析出したことで黄銅鉱の表面を被覆して浸出が阻害されたこと考えられる。実際に追加試験として、浸出後の試料を表面粉砕し、再度浸出試験を行った結果、浸出率が改善することを確認した。

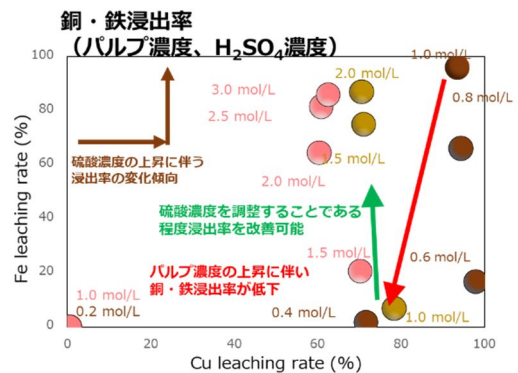


Fig. 2 Summary of leaching experiment for copper ore.

浮選後に得られた精鉱に対しても、同様の高温高压浸出試験を行った。浸出温度の上昇に伴い、銅と鉄の浸出率は上昇する傾向がみられた。浸出温度 180 で銅浸出率は 90% に達することを確認した。パルプ濃度 100 g/L では銅鉱石の浸出液中の銅濃度が 2.0 g/L 前後だったのに対し、粗

選精鉱の浸出液中の銅濃度は 10.0 g/L 前後であり、5 倍程銅が濃縮した溶液が得られた。また、同じ硫酸濃度で浸出しているにもかかわらず、各パルプ濃度での pH は粗選精鉱に対して銅鉱石の方が 0.39~0.5 程度高くなる傾向がみられた。これは、粗選によってドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) やカルサイト (CaCO_3) が除去され、pH の上昇が抑えられていることが要因だと考えられる。

(3) 溶媒抽出の結果

溶媒抽出における O/A 比の影響を Fig. 3 に、抽出段階による影響を Fig. 4 に示す。Fig. 3 より、O/A 比を調整することで銅抽出率は上昇して O/A 比 1:1 では 57.28% だったのに対して、10:1 では 93.85% であり、O/A 比を調整することで銅抽出率は上昇した。また、Fig. 4 より、O/A 比を 1:1 でも抽出段階を増やすことで銅抽出率は上昇し、浸出液を 5 回繰り返し抽出することで 98.2% の銅を抽出することができた。その他、溶媒抽出における抽出時間、浸出液の初期 pH と添加剤の影響などを検討した。その結果、抽出時間 5 分以降は抽出率にほとんど変化はないことを確認したほか、浸出液の pH が上昇するに従い銅回収率は上昇する傾向がみられた。また、添加剤を添加することで銅の抽出率は低下する傾向を確認し、浸出液の pH を 2.5 まで上昇させることで銅抽出率が双方ともに 99% 程度となることを確認した。

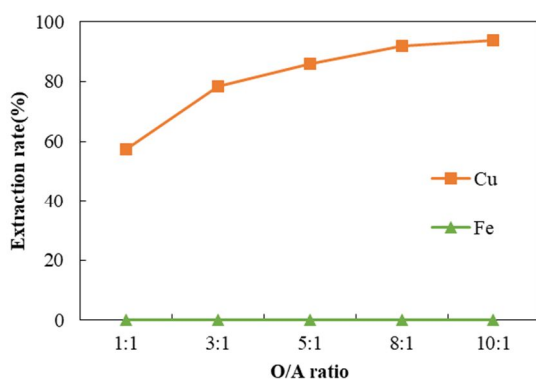


Fig. 3 The effect of O/A ratio in solvent extraction.

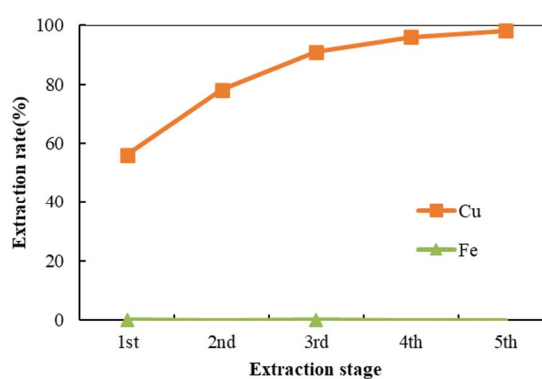


Fig. 4 The effect of shaking time in solvent extraction.

また、逆抽出試験では、銅の脱離を促すことが報告されているイソドデカノールを添加して、硫酸による逆抽出試験を行った。添加剤を加えることで、銅を選択的に回収できることを確認し、O/A=5 で添加剤を加えた条件では、銅濃度 42.07 g/L、鉄濃度 427 ppm の不純物量が少なく、電解採取可能な銅溶液が得られることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Godirilwe Labone L., Magwaneng Refilwe S., Sagami Riku, Haga Kazutoshi, Batnasan Altansukh, Aoki Shogo, Kawasaki Takashi, Matsuoka Hidekazu, Mitsuhashi Kohei, Kawata Masanobu, Shibayama Atsushi	4. 巻 173
2. 論文標題 Extraction of copper from complex carbonaceous sulfide ore by direct high-pressure leaching	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals Engineering	6. 最初と最後の頁 107181 ~ 107181
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mineng.2021.107181	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kazutoshi Haga
2. 発表標題 Recovery of copper and iron from rougher concentrate of carbonaceous copper ore by pressure leaching
3. 学会等名 EARTH2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 相模陸
2. 発表標題 選鉱学的手法を組み合わせた難処理銅鉱石からの銅と鉄の回収条件の検討
3. 学会等名 資源・素材2019（京都）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芳賀一寿, 川村茂, 高崎康志, 柴山敦
2. 発表標題 選鉱・湿式分離技術を組み合わせた難処理銅資源からの金属回収と環境負荷軽減
3. 学会等名 資源・素材2021（札幌）（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------