

# Carrier-microencapsulation for Control of Pyrite Oxidation and Floatability in Mineral Processing

(キャリアマイクロエンカプセレーションによる

黄鉄鉱の酸化抑制と浮遊性の制御)

## 学位論文内容の要旨

Pyrite is a common sulfide mineral occurring in coal and metal mines, and it is rejected as a gangue mineral from valuable minerals by physical separation techniques such as flotation and wasted into a tailing pond at mine sites. There are two major problems in the mineral processing for pyrite: one is the air-oxidation of pyrite in the tailing pond causing the formation of acid mine drainage polluted by toxic metals extracted from coexisting minerals; the second is the entrapment of pyrite in the froth layer of valuable minerals in flotation process due to the hydrophobic nature of pyrite, which results to the lowering of the separation efficiency. The present study proposes carrier-microencapsulation (CME) as a new method for suppressing both the oxidation and floatability of pyrite. The effects of CME were demonstrated through model experiments.

In Chapter 1, background and objectives of the study were described, and the concept of CME was discussed. In CME, pyrite is coated by a thin layer of Ti oxide or hydroxide using a water-soluble organic carrier combined with Ti ions. The layer suppresses pyrite floatability in flotation because it converts pyrite surface from hydrophobic to hydrophilic, and it also acts as a protective coating against pyrite oxidation.

In Chapter 2, two types of organic agents were tested as carriers for CME: one is hydroxyl benzenes (phenol, resorcinol, hydroquinone, pyrogallol, hydroxyhydroquinone, phloroglucinol, and 1,2-cyclohexanediol), and the other is organic acids derived from the citric acid cycle (sodium citrate, 2-oxoglutaric acid, succinic acid, fumaric acid, L(-)-malic acid, and oxaloacetic acid). Shaking flask experiments were conducted to evaluate the extraction ability of the organic compounds for Ti from Ti minerals and to determine the adsorption of the extracted Ti onto pyrite. Catechol, pyrogallol, hydroxyhydroquinone, and sodium citrate were able to extract Ti from Ti minerals such as anatase, rutile, and ilmenite forming soluble Ti-organic complex. However, only catechol, pyrogallol, hydroxyhydroquinone were able to transport the extracted Ti to the pyrite surface. Anodic polarization experiments for the organic compounds showed that these hydroxyl benzenes (catechol, pyrogallol, and hydroxyhydroquinone) are more easily oxidized than sodium citrate, indicating that oxidation of Ti-hydroxyl benzene complexes play an important role in the adsorption of Ti onto the pyrite surface.

In Chapter 3, the effect of CME on pyrite oxidation was investigated by shaking flask leaching experi-

ments of a ground pyrite using anatase as Ti mineral and catechol as organic carrier, and the mechanism of the coating formation in CME was discussed. The results of the leaching experiments showed that pyrite oxidation was effectively suppressed in the presence of anatase and catechol. Solution analysis and SEM-EDX analysis of the pyrite residue showed that Ti is extracted from anatase forming a soluble Ti-catechol complex, and that the extracted Ti is adsorbed onto the pyrite surface to form a thin layer of Ti oxide (or hydroxide). It was also found that oxygen is required for the adsorption of the extracted Ti onto pyrite. Based on the results, the mechanism of Ti oxide coating is established as follows: (1) Ti is extracted from Ti mineral by catechol forming the Ti-catechol complex; (2) the Ti-catechol complex adsorbs on pyrite; (3) the Ti-catechol complex is oxidatively decomposed by oxygen to release Ti ions on pyrite; (4) the released Ti reacts with water forming Ti oxide or hydroxide coating on the pyrite surface.

In Chapter 4, the effect of CME on pyrite floatability was investigated using Ti-catechol complex. CME treatment was applied for a ground pyrite with varying concentrations of Ti-catechol complex, treatment time, and pH. Then bubble pick-up and flotation experiments were conducted on the pyrite sample. The results showed that CME treatment converts the pyrite surface from hydrophobic to hydrophilic and suppresses pyrite floatability. It was confirmed that the floatability of pyrite is suppressed even in the presence of xanthate, a typical flotation collector for metal sulfide minerals, and also in the presence of kerosene, a coal flotation collector.

In Chapter 5, the effect of CME on the selective flotation of chalcopyrite-pyrite mixture and coal-pyrite mixture was investigated using Ti-catechol complex. Adsorption experiments of Ti-catechol complex on chalcopyrite and bubble pick-up experiments of the chalcopyrite showed that Ti is adsorbed on chalcopyrite and chalcopyrite floatability is suppressed. But the degree of the suppression is lower than that for pyrite, and pyrite can be selectively separated from chalcopyrite by CME treatment with 0.5 mol m<sup>-3</sup> Ti-catechol complex at pH 2 for 1 hour in the presence of xanthate as collector. Bubble pick-up experiments of coal and flotation experiments of coal-pyrite mixture showed that CME treatment with 0.5 mol m<sup>-3</sup> Ti-catechol complex at pH 6 for 1 h suppresses only pyrite floatability and coal can be recovered as froth in the presence or absence of kerosene as collector. This indicates that CME is effective as a pretreatment of the flotation for separating pyrite from coal.

In Chapter 6, the important results of the present study were summarized.

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 恒 川 昌 美  
副 査 教 授 米 田 哲 朗  
副 査 教 授 松 藤 敏 彦  
副 査 准教授 広 吉 直 樹

## 学 位 論 文 題 名

### Carrier-microencapsulation for Control of Pyrite Oxidation and Floatability in Mineral Processing

(キャリアマイクロエンカプセレーションによる  
黄鉄鉱の酸化抑制と浮遊性の制御)

黄鉄鉱 ( $\text{FeS}_2$ ) は最も代表的な硫化鉱物であり各種鉱山に賦存するが、その経済価値は低い。したがって、黄鉄鉱は浮選などの物理的選別法により石炭や銅鉱物などの有価鉱物から分離除去された後、廃滓ダムに堆積処分される。このプロセスには解決すべき技術課題が2つある。第1の課題は、自然疎水性を有する黄鉄鉱が有価鉱物とともに気泡に付着して浮鉱中に紛れ込み、浮選の分離効率を低下させることであり、第2の課題は、廃滓ダム中の黄鉄鉱が酸素と水に触れて酸化溶解し、高濃度の硫酸と重金属類を含む汚濁水を発生させることである。本論文は、これら2つの課題を解決する新しい方法としてキャリアマイクロエンカプセレーション (CME) を提案し、その効果とメカニズムをモデル実験により確認している。

第1章では、研究の背景と目的、既往の研究について述べた後に、CME のコンセプトを次のように提示している。CME では、水溶性有機分子をキャリアに用いて Ti 鉱物中の Ti を黄鉄鉱上に移動させ、 $\text{TiO}_2$  あるいは  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  の薄膜で黄鉄鉱表面を被覆する。この被膜は親水性かつ化学的に安定であり、浮選における黄鉄鉱の浮遊性を抑制し、鉱滓ダム中の黄鉄鉱の酸化溶解とそれに伴う酸性汚濁水の発生を防止する。

第2章では、CME に用いる有機キャリアの候補物質として7種類のフェノール分子 (OH 基を持つ芳香族分子) と6種類の生物由来有機酸を選定し、その特性を調べている。Ti 鉱物の溶解実験と溶出 Ti の黄鉄鉱への吸着実験を実施して、3種類のフェノール (カテコール、ピロガロールおよびヒドロキシヒドロキノン) がキャリアに要求される特性 (Ti 鉱物中の Ti を溶出させる特性、溶出 Ti を黄鉄鉱上に吸着させる特性) を持つことを見出している。これらの有機分子はいずれも骨格を成すベンゼン環上に1組以上の隣接 OH 基を有することから、Ti 鉱物からの Ti 溶出は有機分子と  $\text{Ti}^{4+}$  の可溶性キレート錯体の形成によるものと結論している。また、候補物質の電解酸化挙動と Ti 吸着実験の結果の比較から、可溶性 Ti 錯体の酸化分解反応が黄鉄鉱への Ti 吸着に関与することを指摘している。

第3章では、黄鉄鉱の酸化溶解に対する CME の効果をモデル実験 (振盪フラスコ法による黄鉄鉱の酸化溶解実験および残渣物の SEM-EDX 分析) で調べている。Ti 鉱物としてアナターゼ ( $\text{TiO}_2$ ), キャリアとしてカテコールを添加すると、黄鉄鉱表面に  $\text{TiO}_2$ (あるいは  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) の薄膜が形成され、黄鉄鉱からの Fe, S の溶出量が対照実験 (アナターゼとカテコールの一方あるいは双方を添加しない実験) よりも少なくなることを示し、CME が黄鉄鉱の酸化溶解を抑制することを確認している。また、黄鉄鉱への Ti の吸着に酸化剤である  $\text{O}_2$  が要求されること、不導体である  $\text{SiO}_2$  上に Ti が吸着しないことを見出し、被膜形成が電気化学的な機構 (黄鉄鉱アノードサイトにおける Ti カテコール錯体の酸化分解反応とこれに伴って放出された  $\text{Ti}^{4+}$  と  $\text{H}_2\text{O}$  による  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  および  $\text{TiO}_2$  生成反応) に基づくものと推察している。

第4章では、黄鉄鉱の浮遊性に及ぼす CME の効果を調べている。バブルピックアップ実験では、Ti カテコール錯体濃度  $0.5 \text{ mol m}^{-3}$  以上、処理時間 2 分以上、 $\text{pH} 2 \sim 10$  の範囲で黄鉄鉱を CME 処理すると、表面が親水化して気泡への付着を抑制できることを見出している。また、この親水化の効果はカテコールのみを用いた対照実験のそれよりも顕著であり、CME による黄鉄鉱の親水化には  $\text{TiO}_2$ (あるいは  $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) 被膜の寄与が大きいと指摘している。浮選実験では捕収剤を添加した場合の効果を検討し、ケロシン (石炭浮選の代表的捕収剤) やザンセート (硫化金属鉱浮選の代表的捕収剤) を添加しても、CME による黄鉄鉱親水化の効果が低減しないことを確かめている。

第5章では、銅鉱および石炭からの黄鉄鉱の除去浮選に CME を応用することを検討している。黄銅鉱および石炭のバブルピックアップ実験の結果を黄鉄鉱のそれと比較し、適切な Ti カテコール錯体濃度、 $\text{pH}$  の下で CME 処理を施すと、黄鉄鉱が選択的に親水化され、黄銅鉱あるいは石炭からの浮選除去が改善される可能性のあることを見出している。特に、石炭と黄鉄鉱の組み合わせでは黄鉄鉱に対する選択親水化の効果が顕著であったことから、石炭と黄鉄鉱を混合した模擬試料の浮選実験を行い、捕収剤 (ケロシン) の有無に関わらず、石炭と黄鉄鉱を良好に分離できることを確認している。

第6章は結論であり、本研究で得られた主な成果について総括している。

以上を要するに、著者は、黄鉄鉱の鉱物処理に関わる 2 つの課題 (黄鉄鉱の浮選除去効率の改善と黄鉄鉱の酸化溶解に伴う酸性汚濁水の発生防止) を同時に解決する新しい方法を提案し、そのメカニズムを解明するとともに有効性を実証しており、環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。