

学位論文題名

Application of Carrier Microencapsulation in Coal Preparation and Sulfide Mineral Processing

(選鉱・選炭へのキャリアマイクロエンカプセレーションの
応用に関する研究)

学位論文内容の要旨

Pyrite is a common sulfide mineral associated with coal and valuable metal minerals. In coal preparation and mineral processing, pyrite is rejected as a gangue mineral using the physical separation technique such as froth flotation and wasted into tailing pond. In the froth flotation, pyrite is frequently entrapped in froth together with valuable mineral due to its hydrophobic nature. Formation of acid mine drainage due to the air-oxidation of pyrite in tailing pond is also a serious problem. In the present study, carrier-microencapsulation (CME) was examined to suppress both the floatability and oxidation of pyrite.

In Chapter 1, background and objectives of the study were described, the related literatures were reviewed and the concept of CME was discussed. CME using Ti-catechol has been proposed as a method for suppressing both floatability and oxidation of pyrite. In CME, pyrite is coated by a thin layer of metal oxide or hydroxide by using catechol combined with metal ions. The layer converts pyrite surface from hydrophobic to hydrophilic, resulting in the suppression of pyrite floatability in froth flotation. The layer also acts as a protective coating against oxidation. But Ti source is limited that makes process expensive. Considering this, in this study, CME using Si-catechol was selected to be a cheaper alternative.

In Chapter 2, pyrite samples treated in Si-catechol solutions were investigated by several surface analysis techniques to confirm and identify the coating formed by CME treatment. SEM-EDX and EPMA analysis shows the presence of Si and oxygen on the CME treated pyrite, and this was also confirmed by XPS and FTIR analysis, indicating that silicon oxide or hydroxide layer was formed on pyrite surface by CME treatment using Si-catechol. Analysis of the solutions used for the CME treatment indicated that catechol was decomposed during the treatment. Based on these results, possible mechanism of the coating was discussed.

In Chapter 3, the effect of CME on pyrite floatability was investigated using Si-catechol complex. CME treatment was applied for a ground pyrite with varied concentrations of Si-catechol, CME treatment time, and pH. 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 also confirmed that the floatability of pyrite is suppressed even in the presence of xanthate and kerosene, a typical flotation

collector used for metal sulfide minerals and coal flotation, respectively.

In Chapter 4, the effect of CME on the selective flotation of coal-pyrite mixture was investigated using Si-catechol complex. Bubble pick-up experiments and flotation experiments of coal-pyrite mixture showed that CME treatment with 0.5 mM Si-catechol complex for 1 h at the natural pH suppresses only the pyrite floatability. Coal recovery in froth was not affected by the CME treatment 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 5, the effects of CME on the flotation of four different sulfide minerals (chalcopyrite, pyrite, sphalerite, and galena) were compared with varied concentration of Si-catechol. In weak alkaline region, chalcopyrite floatability was not affected by CME treatment, and it was recovered in froth over a wide range of Si-catechol concentration. The floatability of sphalerite, and galena was suppressed only with high concentrations of Si-catechol, while pyrite floatability was suppressed remarkably with lower concentrations of Si-catechol. These results indicate that CME can be used to separate pyrite from other metal minerals in the sulfide mineral processing.

In Chapter 6, shaking flask leaching experiments of a ground pyrite pretreated with varied concentrations of Si-catechol were conducted to investigate the effect of CME on pyrite oxidation in the presence or absence of iron-oxidizing bacteria under different pH values. The results of the leaching experiments showed that pyrite oxidation was effectively suppressed by the CME treatment over a wide range of pH and even in the presence of the iron oxidizing bacteria.

In Chapter 7, the important results of the present study were summarized.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 廣 吉 直 樹

副 査 教 授 名 和 豊 春

副 査 教 授 米 田 哲 朗

学 位 論 文 題 名

Application of Carrier Microencapsulation in Coal Preparation and Sulfide Mineral Processing

(選鉱・選炭へのキャリアマイクロエンカプセレーションの
応用に関する研究)

黄鉄鉱 FeS_2 は石炭や各種有価金属鉱物に随伴して産する代表的な硫化鉱物だが、資源としての経済的価値が低いので、選炭や選鉱工程で浮選などの物理選別により目的鉱物から分離され、鉱滓ダムに堆積処分される。しかしながら、黄鉄鉱は比較的高い自然疎水性を有するので浮選の際に気泡に付着して石炭や有価金属鉱物の精鉱中に紛れ込む。他方、尾鉱として堆積場に捨てられた黄鉄鉱が風化すると、硫酸が生成して周辺の鉱物を溶解し、有害重金属を含んだ汚濁水（酸性鉱山汚濁水）が発生する。これら黄鉄鉱に関連する 2 つの課題については、従来個別に研究されてきたが、いずれに関しても抜本的な解決策は確立していない。本論文では、これらの課題を解決することを目的として、Si-カテコール錯体を用いたキャリアマイクロエンカプセレーション (CME) による処理を提案し、その有効性をモデル実験により検討している。

第 1 章は序論であり、研究の背景と目的について述べるとともに、本研究で提案する CME の概念を次のように提示している。この方法では、水溶性の Si-カテコール錯体を用いて黄鉄鉱上に SiO_2 あるいは $Si(OH)_4$ 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、Si カテコール錯体の水溶液で処理した黄鉄鉱の表面に形成される被膜の性状を種々の表面分析 (SEM-EDX、EPMA、XPS、FTIR) により調べ、Si カテコール錯体の水溶液で処理すると、黄鉄鉱表面が SiO_2 あるいは $Si(OH)_4$ の薄膜で均一に被覆されることを見出している。また、黄鉄鉱電極を用いた電気化学測定により、Si-カテコール錯体が黄鉄鉱表面で酸化されることを見出し、Si カテコール錯体を用いた CME 処理による被膜生成は、黄鉄鉱表面での Si-カテコール錯体のアノード分解反応によるものと結論している。

第3章では、黄鉄鉱の濡れ性・浮遊性に及ぼす CME 処理の影響について検討している。種々の濃度の Si-カテコール錯体溶液を用いて処理した黄鉄鉱のバブルピックアップ試験を実施し、黄鉄鉱の表面が CME 処理により親水化することを確認している。また、ハリモンドチューブ浮選試験により、浮選捕収剤 (ザンセートやケロシン) を用いた場合にも CME 処理を施すと黄鉄鉱の浮遊性が著しく抑制されることを確かめている。

第4章では、石炭/黄鉄鉱の分離浮選に対する CME 処理の有効性について検討している。バブルピックアップ試験とハリモンドチューブ浮選試験を実施して、Si-カテコール錯体を用いた CEM 処理が黄鉄鉱のみを選択的に親水化して、浮遊を抑制することを確認している。また、この選択的抑制のメカニズムについて考察し、半導体である黄鉄鉱表面上では Si-カテコール錯体が酸化分解され親水性の SiO_2 あるいは $Si(OH)_4$ 被膜が生じるが、石炭は不導体なので Si-カテコール錯体のアノード分解反応が生じず、被膜が生成しないことによるものと推察している。

第5章では、硫化鉱物の浮選に及ぼす CME 処理の影響を調べている。4つの金属硫化鉱物 (黄鉄鉱、黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱) を、種々の濃度の Si-カテコール錯体溶液で処理し、捕集剤としてザンセートを用いて浮選実験を行い、いずれの鉱物も高濃度の Si-カテコール錯体による処理で浮遊性が低下することを見出している。しかしながら、黄鉄鉱は他の鉱物に比べて極めて低い Si-カテコール錯体濃度で浮遊性が抑制されることから、CME 処理に用いる Si-カテコールの濃度を適切に調節することにより、黄鉄鉱の浮遊性のみを他の鉱物から選択的に抑制できる可能性があると論じている。

第6章では、酸性鉱山汚濁水の発生抑制と関連して、黄鉄鉱の酸化溶解に対する CME 処理の影響を検討している。Si-カテコール錯体を用いて CME 処理を施した黄鉄鉱と未処理の黄鉄鉱のフラスコ振とう浸出実験を種々の初期 pH の下で実施し、CME 処理が広い pH 範囲にわたって黄鉄鉱の酸化溶解を抑制することを確認している。また、黄鉄鉱の溶解を促進する鉄酸化細菌の存在下でも実験を行い、鉄酸化細菌が存在していても CME 処理により黄鉄鉱の溶解が抑制されることを確認している。

第7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、選鉱・選炭において黄鉄鉱に起因する2つの課題 (黄鉄鉱の浮選率の抑制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、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。