特集 銅資源

銅鉱物の分離・選別技術

Separation Technology of Copper Minerals

若松貴英*
Takahide Wakamatsu

1. はじめに

銅鉱物として，わが国の鉱山において良く見受けられるものは黄銅鉱であり，その他に輝銅鉱，銅らん，斑銅鋼などがある．これらは成分的に見て目的とする銅原子が硫黄原子と結合している鉱物であるため，硫化鉱物といわれている．又，外国のアメリカ，チリー，南アフリカなどの諸国において大きな鉱床として見られる孔雀石，藍銅鉱，緑塩銅鉱，珪孔雀石などの鉱物は成分的に見て銅原子が炭酸基，水酸基，珪酸基と化合した組成を有し，いずれも酸素原子を含んでいるためと硫化銅鉱物が酸化変質により生成しているためにより，一括して酸化銅鉱物といわれている．銅鉱物の分離・選別の観点からは，とくに硫化銅鉱物および酸化銅鉱物に2大別する．これは後で述べるように，現在の銅鉱物に対する選別技術は浮遊選鉱法（浮選法）が主体であり，この浮選による分離性が硫化銅鉱物群と酸化銅鉱物群とでは大きな差異があるからである．

現在，硫化銅鉱物を主体とする鉱山では，稼行対象とする鉱石の銅品位は0.4～2%であり，かなり低品位の鉱石が処理されている．しかし，一方，酸化銅鉱物を主体とする場合には，5～7%の品位の鉱床でも稼行対象となり得ない場合がある．稼行対象となる鉱石の品位は当然銅の市況により顕著に左右されるが，鉱物間でこのような差異があるのは，鉱物の種類により回収の難易があるからである．

2. 分離・選別の重要性

石英とか雲母などのように岩石を構成している成分を鉱物と呼んでいるが，採掘して何らかの処理をし有利に有価物を取り出し得る岩石を鉱石と呼んでいる．したがって，鉱石中には目的とする有用鉱物が含まれる．鉱石が有用鉱物のみから成る場合は少なく，とくに銅鉱石は銅品位数%以下であるから，大部分が不用の鉱物である．有用鉱物を2種以上含有する鉱石は複雑鉱石といわれている．たとえば，わが国の東北地方に産出する〝黒鉱(くろこう)〟といわれる鉱石には銅の他に鉛，亜鉛，鉄などの硫化鉱物を含む複雑硫化鉱である．銅も例外でなく，一般の金属資源について言えば，処理対象とする鉱石は次第に低品位化し，かつ複雑な鉱石に向けられている．

米国は世界最大の銅鉱石ならびに銅の生産国であるが，米国における銅鉱石の年度別銅品位（平均品位）の推移を示したのが図-1である[1]．図-1から，1930年の初期には約2%の銅品位を有する鉱石を稼行していたが1970年には0.5～0.4%に低下しており，2000年頃には0.3%の鉱石を稼行するようになると予想されている．

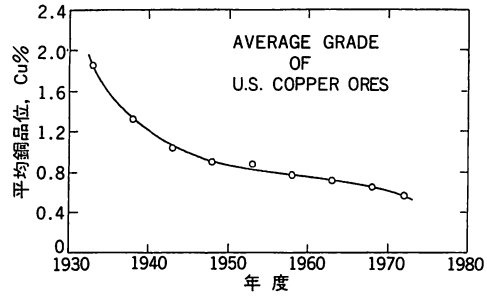

図-1 米国における銅鉱石の年度別銅品位の推移

鉱物から金属を得る工程を製錬といっている．銅を数%しか含まない鉱石やさらに他の多くの有用鉱物を含む複雑な鉱石は，そのまゝでは製錬工程に送ることができない．鉱石から，目的鉱物たとえば銅鉱物のみを分離選別するための選鉱といわれる工程が必要である．選鉱工程を経て目的鉱物の豊富でかつ製錬可能な品位を有する産物を精鉱と呼んでいる．銅鉱物の豊富な産物は銅精鉱であり，これが銅製錬所に送られる．複雑な鉱石を選鉱している場合には多くの精鉱を産出し，各精鉱はそれぞれの製錬所に送られることになる．

* 京都大学工学部資源工学科教授
〒606 京都市左京区吉田本町

分離選別技術が進歩し，処理し得る原鉱石の品位が下ると鉱石の埋蔵量は一挙に莫大となる．又，閉山していた鉱山も復活することにもなる．過去に，浮選法が世に現われて，閉山していた銅鉱山などとくに非鉄金属鉱山の復活した例は極めて多い．

3. 選　鉱　法

多くの鉱種を含む鉱物粒子群から，同種の鉱物のみを選別し分離回収する方法としては，それぞれの鉱物の物理的な性質の差を利用して分離する．鉱物の比重の差を利用して選別する方法を比重選別法（比重選鉱法）という．又，磁気的性質の差を利用する選別は磁気選別法(磁選法)，電気的性質の差を利用する選別は静電選別（静電選鉱，高電圧選別）といわれる．又，比較的粗粒の鉱石に対し，色や光沢，放射能を有するもの，蛍光を発するものなどにより選別する特殊な選別法が開発されている．

ある種の鉱物は水との親和力が強く，水に良く濡れる．一般に酸化鉱物は親水性が大である．これに反し，硫化鉱物は水との親和力が弱く疎水性であり，むしろある種の油との親和力が強い．このような表面の性質あるいは表面の反応性の差異を利用して選別を行うことができる．この代表的な選別法が浮選法である．

1910年頃までは銅鉱石に対する選別方法は比重選鉱法が主体であった．**表1**は数種の代表的銅鉱物の化学組成と比重が示されている．**表1**からわかるように，いずれも硫化銅鉱物は4以上の比重を有し，よく共存し目的外の鉱物（脈石という）の石英(比重2.6～2.75)や方解石（比重2.6～2.8）などと比べると差がある．

表1　数種の銅鉱物の化学式と比重

鉱物名	化学式	比重
自然銅	Cu	8.8～8.9
輝銅鉱	Cu_2S	5.5～5.8
斑銅鉱	Cu_5FeS_4	5.1
銅らん	CuS	4.6～4.8
硫ひ銅鉱	Cu_3AsS_4	4.4～4.5
黄銅鉱	$CuFeS_2$	4.1～4.3
孔雀石	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	4.0～4.1
らん銅鉱	$Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$	3.8
緑塩銅鉱	$Cu_2(OH)_3Cl$	3.8
黒銅鉱	CuO	5.8～6.5
赤銅鉱	Cu_2O	6.1
珪孔雀石	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$	2～2.4

したがって，比重差を利用した選別法が行われた．しかし，これらの銅鉱物の比重選別が可能な粒度としては約0.2㎜以上が必要であり，それ以下の微粒子は採取困難であった．又，硫化銅鉱物は鉱石中に銅の鉱物のみ単独に存在することは少く，他の硫化鉱物と共存することが多い．とくに比重4.8～5.1の黄鉄鉱(FeS_2)と共存する場合は比重選別が困難であった．

4. 銅鉱物の浮選法

浮選法とは次のような分離法である．まず鉱石を微粉砕し，できるだけ一粒子が一種類の鉱物種から成るようにする(これを単体分離と呼ぶ)．このように単体分離した粉体を水中に懸濁状態に保つ．この懸濁液をパルプという．このパルプ中に起泡剤および捕収剤と呼ばれる試薬を少量加え，気泡を発生せしめれば，ある種の目的とする鉱物粒子は気泡に付着して上昇し，パルプ表面に目的鉱物粒子のみを伴った泡沫（フロスという）を形成する．目的としない他の鉱物は気泡に付着せずパルプ中に留まる．パルプ表面に生成したフロスを掻取り精鉱とする．なお，起泡剤や捕収剤の他に，目的により，鉱物の浮遊を抑制するための抑制剤，一度抑制した鉱物を浮遊させるための活性剤，さらにパルプのpH値を制御するための条件調節剤なども加える．

浮選法に用いられる起泡剤は，パイン油あるいはアミルアルコールのようなアルコール系のものである．捕収剤は目的鉱物表面と直接反応し，鉱物表面を疎水性化し，鉱物粒子を気泡に付着せしめる役割を果すので，捕収剤の選択はきわめて重要である．

4.1　硫化銅鉱物の浮選

硫化銅鉱物の浮選に用いられる捕収剤は，基本的にはザンセート塩（キサントゲン酸塩）とジアルキルジチオりん酸塩である．これは次の構造式を有している．

ザンセート塩　$R-O-C(=S)-S-M$

ジアルキルジチオりん酸塩

$$(R-O)_2P(=S)-S-M$$

ここにRは炭素数が2～5のアルキル基，Mはナトリウムあるいはカリウム元素である．水溶液中では，たとえばザンセート塩ではM^+と$R-O-C(=S)-S^-$のように解離する．この試薬は普通脈石として銅鉱物と共存する石英や長石，方解石などの鉱物表面とは反応しないで，硫化鉱物の表面にのみ反応する．表面の反応に

際して，R－O－C$\begin{matrix} S^- \\ S \end{matrix}$ における特にS原子が鉱物表面の金属原子と結合し，Rを溶液側に向けて吸着する．ここにRは鉱物表面を疎水性にする働きをし，別名疎水基と言われるものである．Rを構成する炭素原子の数が多くなる程疎水性は大になる．

さて，硫化鉱物相互の分離には，パルプのpH値が極めて重要な働きをする．硫化鉱物に対し，一定濃度の捕収剤の溶液中あるpH値以下で気泡に付着し，それ以上では気泡に付着しないpH値（臨界浮遊pH値）が存在する．この臨界浮遊pH値は鉱物の種類，捕収剤の種類と濃度に依存する．

捕収剤濃度と臨界浮遊pH値との関係を示す曲線（臨界浮遊曲線）は鉱物相互の分離条件を決定する上に重要な基礎資料である．**表2**は各種硫化鉱物に対しエチルザンセートカリを捕収剤とした場合の臨界浮遊pH値を示している[2]．**表2**より，たとえば黄銅鉱は臨界

表2　エチルザンセートカリを捕収剤とした場合（25mg/ℓ添加）の各種鉱物の臨界浮遊pH値

鉱　物	臨界浮遊pH値
せん亜鉛鉱	—
磁硫鉄鉱	6.0
硫ひ鉄鉱	8.4
方鉛鉱	10.4
黄鉄鉱	10.5
白鉄鉱	11.0
黄銅鉱	11.8
銅らん	13.2
はん銅鉱	13.8
四面銅鉱	13.8
輝銅鉱	＞14.0

浮遊pH値11.8であるが，これはエチルザンセートカリ25mg/ℓを捕収剤とした場合，pH 11.8以下では浮遊し，11.8以上では浮遊しないことを示している．他の銅鉱物もpH 13以上でないと浮遊を抑制できないことから，硫化銅鉱物は方鉛鉱や黄鉄鉱よりも浮き易いことがわかる．**図-2**は同様にジエチルジチオりん酸ナトリウムを捕収剤とした場合の黄銅鉱，方鉛鉱，黄鉄鉱の臨界浮遊曲線を示している[3]．この場合，曲線の左側がその鉱物の浮遊するpH領域を示すことになり，黄銅鉱は他の方鉛鉱や黄鉄鉱に比べて広いpH領域で浮遊する鉱物であることがわかる．**表2**や**図-2**から，これらの補収剤を用いた場合pH 10以上の高アルカリ領域で浮選すれば他の硫化鉱物を抑制し銅鉱物のみを

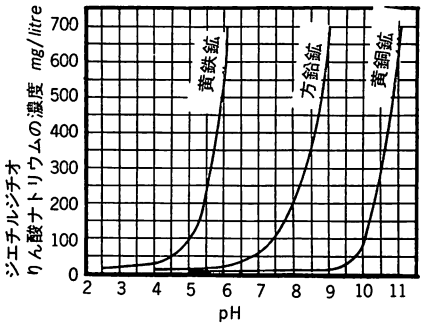

図-2　ジエチルジチオりん酸ナトリウムを捕収剤とした場合の黄鉄鉱，方鉛鉱，黄銅鉱の臨界浮遊曲線

回収し得ることがわかる．

4.2　酸化銅鉱物の浮選[4]

酸化銅鉱物は硫化銅鉱物の酸化変質によって生成し，一種類の銅鉱物のみから成るものは少なく，多くの場合数種の酸化銅鉱物が共生している．酸性の水に可溶な銅鉱物が多い．したがって，一般に硫化鉱物に比べて親水性である．また，結晶の大きく成長したものは少なく，土状を呈するものや脈石や母岩中に染みこんだ状態など多種多様である．また単体分離を十分に行うには極めて微細な粉砕をする必要があり，そのため銅鉱物の浮遊性を悪くする．以上のようなことから，酸化銅鉱の回収には浮選法の他に，リーチング法（浸出法）などの湿式冶金法と浮選法を組合せた処理などが行われている．浮選を主体とした酸化銅鉱の処理技術を分類すると(1)直接浮選を行う方法，(2)リーチングを適用した方法，および(3)セグレゲーション法に大別できる．

(1)　直接浮選を行う方法

酸化銅鉱物の中でも孔雀石や藍銅鉱は比較的捕収し易い鉱物である．硫化鉱物に使用される捕収剤の例えばザンセート塩ではR基内の炭素数の多い5～7のものにより捕収は可能であるが，実際には捕収剤の使用量が多量に必要となり，またパルプ中の粘土分など微細粒子の存在に敏感で良い結果が得られていない．実際操業で行われた方法としては，i)ザンセート塩類などよりも強力な捕収剤であるオレイン酸あるいはオレイン酸ソーダ（$C_{17}H_{33}COONa$）のような高級脂肪酸あるいはその塩を捕収剤とする浮選，およびii）硫化ソーダあるいは水硫化ソーダなどの硫化剤によりまず酸化銅鉱の表面のみを硫化し（硫化物に変えること），その後ザンセート塩あるいはジアルキルジチオりん酸塩など硫化物用の捕収剤を用いる浮選である．

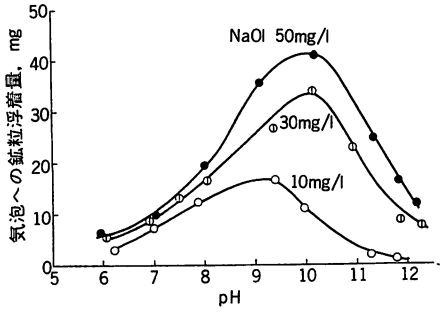

図-3　オレイン酸ソーダを捕収剤とした場合のpHによる藍銅鉱の気泡への付着量

図-3はオレイン酸ソーダ（NaOl)を捕収剤として用いその濃度を変化した場合の藍銅鉱の気泡への付着量のpH依存性を求めた結果である[5]．藍銅鉱に限らず酸化銅鉱物のオレイン酸ソーダによる捕収は中性からアルカリ性領域における浮選により回収し得る．ただ，オレイン酸ソーダは捕収力が強力なため，共存する脈石鉱物をも捕収する傾向があり，そのため選択性・分離性の面で難点がある．

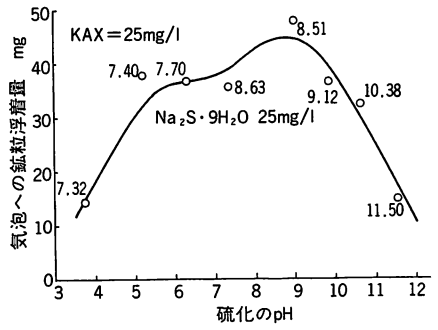

図-4　硫化ソーダによる硫化後アミルザンセートカリを捕収剤とした場合の孔雀石の浮遊性

図-4は孔雀石を25mg/ℓの硫化ソーダ溶液に浸漬し，しかる後アミルザンセートカリ（KAX）25mg/ℓを添加して孔雀石粒子の気泡への付着量を求めた結果を示したものである[6]．図の横軸は硫化のpH条件，図内のプロットに添付された添字は気泡への鉱粒の付着試験を行ったpH値である．ここに掲げた孔雀石に限らず，酸化銅鉱物の硫化—ザンセート浮選法は，pH7付近で硫化後，弱アルカリ性パルプで浮選する．たゞこの場合，すべての酸化銅鉱が硫化することはなく，鉱種により難易があり，珪孔雀石はもっとも硫化し難い鉱物となっている．

(2)　リーチングを適用した方法

多くの酸化銅鉱は稀薄な酸により容易に溶解する．この性質を利用した酸化銅鉱の処理では，インプレースリーチング(In-place leaching)，ヒープリーチング(Heap leaching)，バットリーチング(Vat leaching)などの方式で銅鉱石より酸により銅が浸出される．浸出液からの銅の回収は溶媒抽出法も行われるが，浮選を適用したものとしてLPF法(Leaching-Precipitation-Flotation)がある．

LPF法は浸出液に鉄粉を加え，$Cu^{++}+Fe \rightarrow Cu+Fe^{++}$，の置換反応により溶液中の銅イオンを金属銅として沈殿させ共存する硫化銅鉱物があれば金属銅とともに浮選で回収する方法である．

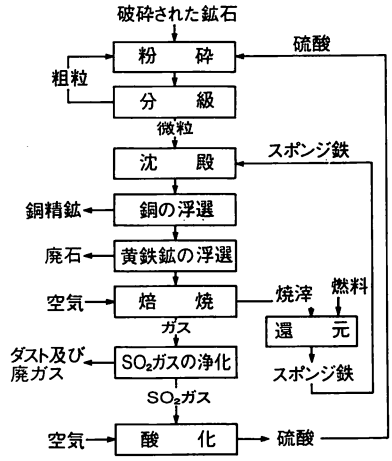

図-5　アナコンダ社銅鉱山のＬＰＦを適用した酸化銅鉱の処理系統図

図-5は米国のアナコンダ社の銅鉱山で酸化銅鉱と硫化銅鉱さらに黄鉄鉱を含有する鉱石に対し，硫化鉱物は優先浮選法で又酸化銅鉱はＬＰＦを適用し，両法併用で処理している系統図である[7]．この方法では，副産物として黄鉄鉱が回収されるので，これを焙焼して廃ガス中のSO_2ガスより硫酸を製造し，かつ黄鉄鉱の焼滓を還元して得られるスポンジ鉄を銅イオンの沈殿剤として利用する点に特長がある．

なお，金属銅の回収に浮選を使用せず，鉄粉表面に金属銅を強固に析出させ磁気選別により回収する方法もある．

また，浸出液中の銅イオンを鉄により置換する代りに，硫化水素あるいは硫化ソーダにより，

$$Cu^{++}+S^{--} \rightleftarrows CuS$$

の反応にて，銅イオンを硫化銅として浮選を行うことも行われた．

(3)　セグレゲーション法

前述のリーチングを適用する方法は，鉱石中に方解

石やドロマイトなどの炭酸塩鉱物を多量に含有するときは酸の消費が著しくなり，経済的に操業が困難となる．このような鉱石を処理するためにセグレゲーション法が開発された．すなわち，酸化銅鉱石に少量の食塩とコークスを加え700～800℃で焙焼する．この時，銅は塩化銅として揮発し，それが直ちにコークス粒子表面にて金属銅に還元する．しかる後，この金属銅を通常の浮選法で回収する方法である．

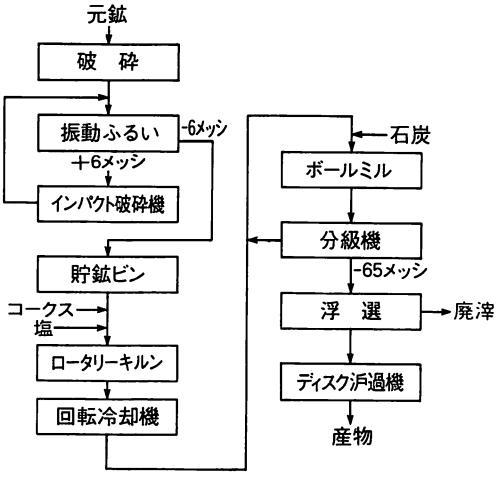

図-6 Lake Shore鉱山のセグレゲーション法の系統図

図-6はLake Shore鉱山（米国）で行われた銅セグレゲーション法の系統図である[8]．回転キルン内はCO_2により弱還元性の雰囲気が良いといわれ，空気との遮断が必要である．又，還元した金属銅は高温で空気に触れると再酸化して，後の浮選が悪くなるので焙焼鉱の温度が十分低下するまで空気を遮断しなければならない．焙焼—冷却の工程を経た鉱石はボールミルによって必要な粒度まで粉砕し，通常の浮選によって銅精鉱を回収する．

なお，LPFの場合もセグレゲーション法の場合においても金属銅が生成し，浮選の対象となるが，金属銅は硫化鉱物と同様に，非常に浮選し易い物質であり捕収剤としても硫化鉱物と同様のものを使用する．たゞ，pH 2～3の強酸性溶液で浮選しなければならない場合は特殊な捕収剤を使用する．

5. おわりに

銅鉱物を回収する分離選別法として，現在もっとも重要な浮選法を中心にして述べた．銅の硫化鉱物の浮選の場合，たとえば三菱金属㈱が中心になりマレーシア連邦サバ州にある銅鉱山は現在20,000t/日の処理をしている[9]．銅鉱物は黄銅鉱で，原鉱品位は0.58%銅である．黄鉄鉱も共存するので銅鉱物と黄鉄鉱を浮選で回収しているが精鉱として銅品位24%のものを実収率89%で得ている．酸化銅鉱の場合，高級脂肪酸を用いた浮選法さらに硫化後ザンセート浮選法における直接浮選では実収率80%を超えることは困難である．三井金属鉱業㈱はペルーのカタンガ鉱山にてセグレゲーション法により酸化銅鉱を処理していたが[10]，処理能力は150t/日，原鉱銅品位5～7%より銅品位46～56%の精鉱を実収率85～90%で回収していた．酸化銅鉱の直接浮選における実収率の低い原因は，有用鉱物が数μ以下の微粒子となって浮選できず損失となることである．数μ以下の微粒子を如何に回収するかが浮選法を適用する場合にも湿式冶金法を組合せて実施する場合にも重要な問題点となっている．

参考文献

1）D. W. Fuerstenau：昭和56年日本鉱業会関西支部講演会資料より
2）K. L. Sutherland and I. W. Wark；Principles of Flotation, Aust. Inst. Min. Met., Melbourne (1955) p.117
3）2）と同じ．119頁
4）若松貴英；日本鉱業会誌，98巻1134号，昭和57年8月，687～693頁
5）同上
6）同上
7）A. M. Gaudin；Flotation, Mc Graw-Hill, New York (1957) p.435
8）G. A. Freeman, C. Rampacek and L. G. Evans；Copper Segregation Process Shows Promise at Lake Shore Mine, Min. Eng. Oct. (1961) pp1152～1155.
9）高世　晃；マムート選鉱工場の浮選操業，浮選，第29巻2号，(昭和57年6月) 84～93頁
10）M. Kaneko；Mitsui Segregation Process Treats Peruvian Copper Oxide, Eng. Min. J., Dec. (1974) pp61～64