酸化鉄鉱の浮選処理とその浮選剤について

鈴木 徹 男*

Flotations benefication of oxidized iron ores and its flotation reagents.

T, Suzuki

酸化鉄鉱の浮選について最近15~16年間の研究並びに特許を調べる機会があり、ここにその若干の資料がまとまったのでその概略を報告したい。まず最初に断つておくが酸化鉄鉱というのは此の場合主として雲母鉄鉱、赤鉄鉱、褐鉄鉱、タコナイト、磁鉄鉱等のことを指し他の鉱石については何れ他の機会に発表したい。

i) 磁鉄鉱の浮選処理

まず磁鉄鉱の単独の浮選処理は1941年松塚氏等¹⁾が満州鞍山附近の低品位磁鉄鉱 (35~8% Fe) について行った。その結果60% Fe の精鉱と80%以上の実収率を得た。此の研究において低温タールは最も有効な浮選剤で、此の有効成分²⁾は phenol と carboxylic acid であり中でも wood tar & Na resinate から得た carboxylic acid は良い結果を示した。又、naphthenic acid は良い起泡捕集剤で soybean protein も浮選が80°Cで行われるとき良い捕集性を示した。BrOH や salicylic acid の様な芳香酸はあまり効果なく phenol の中で resinol は最も有効で、naphene hydrocarbon から naphthenic acid をつくるため低温タールは1ヶ月経過すればよい浮選剤になった。此の他、起泡剤として D-60³⁾がある。又 valeric, hydroxy-valeric, caproic, hydroxycaproic, lauric, hydroxylauric acid 等を用い浮選した結果、lauric acid と hydroxylauric acid は作用がはげしく有効な捕集作用があつた⁴⁾。更に 8-hydroxyquinoline,⁵⁾ lecithin⁶⁾にも捕集作用がみられた。

鉱石を 200mesh 以下に過粉碎すると鉄を抑制しスライムを多く作るので注意しなければならない。使用水の金属塩は浮選に有害であり。パルプ濃度は少なくとも50%固体以上が良く、そのとき H₂SO₄ は 2.5~3 lb/t 位は必要で低濃度のときには 5~10 lb/t 位用いられた。浮選の最良の pH は 5~6⁷⁾であつた。然し Donald W. Scott 氏等³⁾によれば、pH が 7 になれば浮選の選択性がそくなわれ pH が 10 になれば磁鉄鉱はあまり浮かなくなるが pH が 11 になると良い結果が得られるという全く逆の説

もある。条件附与には少くとも 10⁻⁷ の解離恒数の酸 (例えば H₂SO₄ や H₃PO₄) で処理し green acid type (H₂SO₄, Oleum, Chlorosulfonic acid や他の硫化剤によつて処理して得た石油潤滑油からの水溶性産物) の陰イオン剤がよいといわれている⁸⁾。

ii) 磁鉄鉱に赤鉄鉱を伴う場合の浮選処理

数種の石鹼剤を用いた泡沫浮選において 50% Fe の精鉱と80%の実収率を得た H. G. Iverson 氏の研究⁹⁾や Wm. T. Bishop 氏等の研究¹⁰⁾¹¹⁾がある。Wm. T. Bishop 氏等によれば、磁鉄鉱と赤鉄鉱の浮選分離には 8-13 C 原子と式 RR'CHOOH をもつ第二 cyclic hydroperoxide を起泡剤として用いると分離出来る。但し R は cyclic 基で R' は aliphatic 基で此の群における起泡剤は α -tetrahydronaphthalene の droperoxide, terpene, methadiene, methen, dipentene, carvomenthene 等である。第二 cyclic hydroperoxide の添加量は 0.14 ~ 0.24 lb/t, dipentene hydroperoxide の添加量は 0.12 ~ 0.2 lb/t。

iii) 磁鉄鉱の他に赤鉄鉱、褐鉄鉱を伴う場合の浮選処理

Robert B. Booth 氏等¹²⁾の研究によれば、磁鉄鉱の他に赤鉄鉱、褐鉄鉱を伴う(約30% Fe)洗鉱尾鉱は 2 lb/t の Aquasol AR-90、2.6 lb/t の H₂SN₄、4.13 lb/t の Be' fuel oil を添加して浮選した結果 61.16% Fe の精鉱を得た。此の場合、H₂SO₄ の代りに HNO₃、HCl を代用してもよい。パルプ濃度は50%以上の高濃度にする必要がある。

iv) taconite の浮選処理

この研究はアメリカで相当行われている。taconite というのはアメリカの Superior 湖地方に用いられる語で

* 東京大学工学部総合試験所

Animikee 時代含チャートを用い、greenalite が珪酸、鉄鉱、含鉄角閃石等で完全に置換えられた所謂珪酸質の非磁性の鉄鉱である。Earl H. Brown 氏と Francis X. Tartaron 氏等の研究¹³⁾によれば、粉碎された鉄鉱は陰イオン捕集剤と共助剤 (gelatinized starch の水溶液と 25% の石灰の懸濁液) により SiO_2 を浮かし Fe を沈降させた。浮選は causticized starch (0.25~1.5 lb/t) と lime (0.75~2.5 lb/t), Varlacoid (0.5~1 lb/t) を用いる段階で行った。pH は 1.6~2.2 で行なった。又、Erie Mining Co. の研究¹⁴⁾によれば 31.44% の磁鉄鉱を含む taconite (-100 mesh) は 0.5 lb/t の水溶性の mono-n-dodecylamine-HCl で処理され、primary aliphatic amine を捕集剤として浮選した結果 83.72% の精鉱と 6.7% の尾鉱が得られたという。但し此の場合パルプ濃度は 25% 固体、pH は 1.6 lb/t の NaOH を加え 9 にして処理した。James A. Barr 氏¹⁵⁾は捕集剤として sulfated or sulfonated linoleic acid を用い条件付与しながら浮かして珪酸を分離した。此の場合 tall oil の分溜から作った linoleic acid を用いたが他の原料からとりだした linoleic acid は sulfonating した後に用いられるべきで、James E. Kirby 氏と Joseph L. Gillson 氏¹⁶⁾は一般式 $\text{RCH}_2\text{N}^+\text{M}^-\text{CH}_2\text{COO}^-$ の betaine compound の小部分からつくられたものを用いている。Frederick R. Archibald 氏¹⁷⁾は taconite に伴う珪酸質脈石を抑制するため脂肪酸型捕集剤と Colloidal silica を等量添加すると有効であるといっている。少量の hydrocarbon oil は脈石のフロセントラップメントを減少するために泡沫条件剤として用いることが出来、colloidal silica は H_2SO_4 で中性化し gel で洗い酸型イオン交換により Na silicate を処理して作りだすことが出来る。捕集剤は高級脂肪酸、エステル、resin acid, naphthenic acid の何れかでアルカリ金属イオンの入っていないもの。

実例 1 taconite (35% Fe, 49% SiO_2) を 14 mesh に砕き tall oil と colloidal silica を夫々 2 lb/long t 添加し、500 ml の水の中で条件付与して浮選により 0.9 lb/long t の fuel oil を添加、3 回繰返して精選、全鉄 84% の精鉱を得た。

実例 2 tall oil と Na silicate soln. の各々 10 gr をとり混合エマルジョン化し、それを酸性イオン交換槽の中を通し taconite を分級する。0.81 lb/long t の tall oil と 0.25 lb/long t の colloidal silica を添加し浮選した結果 63.6% Fe と 6% の酸不溶物の精鉱を得た。

Ⅴ) 酸化鐵礦より SiO_2 を浮選分離する 浮選處理

この処理は沢山発表されておりその中、代表的な主なもののみを挙げる。C. S. Chang 氏等¹⁸⁾の研究は hematite, goethite, quartz からなる Mesabi の洗鉄尾鉱 (27.52% Fe, 57.11% SiO_2) を用い Pearl starch, A-fraction starch, Gum 3502, Dextrin 156 等を添加、捕集剤として laurylamine を添加して浮選した結果 8.5% の SiO_2 を含む Fe 精鉱と実収率 (Fe) 92.5~94.5% の成績を得たことを発表している。尚、B-fraction starch は鉄酸化物の抑制剤として選択性が劣り dextrose は効力が不明であつた。これについて Norman F. Schulz 氏等¹⁹⁾は鉄鉱の表面に附着する starch の量は鉄粒の表面積、試薬濃度、pH、starch の型、添加物などにより左右され、少量の CaCl_2 と dextrose を添加すれば鉄粒に附着する starch の量が増し特に hematite のとき著しい。一般に pH が 8 以上になると附着量も減少し starch 中の aminoethyl 群の置換は starch の吸着を増加すると云っている。又、C. S. Chang 氏等²⁰⁾によれば、鉄を抑制しようとするれば石英を抑制してしまい抑制剤としての能力のない starch には aminoethyl starch, starch phosphate, pearl starch, starch sulfonate, starch xanthate, oxidized starch がある。一方、Kh. Vlodavskii 氏²¹⁾は陽イオン捕集剤として IM-11 を用い、鉄の抑制剤としてタンニン、Na silicate, starch, dextrin を用い (starch は最良だつた) pH は 8~9 で浮選を行なった。陽イオン捕集剤の場合脱泥は必要がなかつた。Harris B. R. 氏²²⁾は Polyhydroxycarbonic acid の硫化物 $(\text{RO})_2 \times (\text{OSO}_2\text{O})_w\text{Y}$ 但し R : alkyl, X : Polyhydroxycarbonic acid, Y : cation を、E. H. Brown 氏²³⁾は K starch xanthate, Na cellulose xanthate, Na dextrin xanthate を捕集剤として用い試験をしている。E. H. Brown はその結果 70~90% Fe, 8~10% SiO_2 の精鉱を得た。又、同氏²⁴⁾は 0.8 lb/t の Na starch xanthate, 0.3 lb/t の tetradecylamine acetate, 0.04 lb/t の pine oil で条件付与し浮選の結果 72% の精鉱を得た。Earl C. Herkenhoff 氏²⁵⁾は 0.5 lb/t の tall oil, 2 lb/t の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0.054 lb/t の pine oil を添加し、浮いた SiO_2 精鉱は 1 lb/t の $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 0.027 lb/t の pine oil で精選され、溢流には 0.189 lb/t の pine oil, 0.15 lb/t の octadecylamine を添加浮選させた。その結果精鉱中の Fe の含有量は 19~32% から 53~55% に増した。E. N. Belash 氏と M. A. Gamilov 氏²⁶⁾は 750 gr/t の tall oil 又は fish-oil

soap, 1 kg/t の H_2SO_4 , 150~200 gr/t の tannin を用い62%の精鉱を得た。この他 Fe の抑制剤として Julius B. Clemmer 氏等²⁷⁾ は lignisulfonate, Milton F. Williams 氏等²⁸⁾ は quebracho wood, Chestnut wood and bark, hemlock wood bark, oak wood and bark, acacia, sumac, mangrove, myrobalans 等、silicate の活性剤には Ca, Mg, Ba, Sr の sol. salt より $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lime, Na pyrophosphate³⁾, Portland Cement²⁹⁾ 又捕集剤には tall oil^{25) 27)} などである。

vi) 赤鉄鉱の浮選

さきに日本鉱業協会誌 (No. 3, Vol 10, 1957, pp 31~35) に詳しく発表したのが追加として若干此处に発表する。Strathmore R. B. Cooke 氏と Eugene L. Talbot 氏³⁰⁾ は捕集剤として低濃度の Perfluoro sulfonic acid, Norman F. Schulz 氏¹⁹⁾ は dodecylamine acetate を用いている。但し後者の場合珪酸質脈石が含有している場合 SiO_2 の捕集剤としてである。Julius B. Clemmer 氏³¹⁾ は20%固体 (給鉱-100 mesh) のパルプに SiO_2 を活性化するため 5 lb/t の hydrated lime, 2.4 lb/t の soda ash を添加 (pH 11.4) し、更に赤鉄鉱を抑えるため 2.5 lb/t の causticized potato starch を添加し条件附与後 1 lb/t の tall oil を添加 (SiO_2 を浮かすため) して浮選した。その結果 SiO_2 の 69.3% を除去出来、Fe の実収率が98%になった。この他 G. G. Bring 氏と I. Janelid 氏³²⁾ はスウェーデンの Stripa 鉱山の 35% Fe の鉱石を用い 65~66% の精鉱を得た例がある。

vii) 結 び

以上、四、五種の酸化鉄鉱の浮選処理について若干述べたが何れも試験研究の域を脱しておらず経済的に操業出来る様になるには更に浮選剤、脱泥などの一段の研究が必要である。

参 考 文 献

- 1) Kiyoto Matsuzuka, Daisaku Kuzuhara and Tadamasa Katsuki: Flotation of low-grade iron ore-Manchukuo, J. Mining Inst. Japan 56, No. 664, 453~61 (1940)
Mem. Ryojun Coll. Eng. 14, No. 2, Abridged Paper 1 (1941)
- 2) 葛原大策等: J. Soc. Chem. Ind. Japan 46, 549~52 (1943)
- 3) Donald W. Scott, A. C. Richardson, and Nathaniel Arbiter: Am. Inst. Mining Met. Engrs. Tech. Pub. No. 1902, 10 pp (1945)
- 4) Erlenmeyer, Alfred A. Bossardt and W. Theilheimer: Helv. Chim. Oct. 27, 1429~32 (1944)
- 5) W. Theilheimer and H. Erlenmeyer: Helv. Chim. Act. 27, 1313~15 (1944)
- 6) Koichi Sato, Misao Nagai and Bunichi Tamamushi: Lecithin as a collector in flotation. J. Chem. Soc. Japan 67, 24~5 (1946)
- 7) Robert B. Booth and Earl C. Herkenhoff: U.S. 2410376, Act. 29, 1946.
- 8) Robert B. Booth and Earl C. Herkenhoff: U.S. 2410377, Act. 29, 1946.
- 9) H. G. Iverson: U.S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 4570, 18 pp (1949)
- 10) Wm. T. Bishop, Eugene J. Lorand and John E. Reese: U.S. 2535344, Dec. 26, 1950.
- 11) Wm. T. Bishop, Eugene J. Lorand and John E. Reese: U.S. 2535345, Dec. 26, 1950.
- 12) Robert B. Booth and Earl C. Herkenhoff: U.S. 2414714, Jan. 21, 1947.
- 13) Earl H. Brown and Francis X. Tartaron: U.S. 2364777, Dec. 12, 1944.
- 14) Erie Mining Co.: Brit. 654132, Oct. 7, 1948.
- 15) James A. Barr: U.S. 2607486, Aug. 19, 1952.
- 16) James E. Kirby and Joseph L. Gillson: U.S. 2217684, Oct. 15, 1940.
- 17) Frederick R. Archibald (to United States Steel Corp.): Flotation method and reagent, U.S. 2669355, Feb. 16, 1954.
- 18) C. S. Chang, S. R. B. Cooke, and R. O. Huch (Univ. of Minnesota, Minneapolis): Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 196, Tech. Pub. 3611 ~B (in Mining Eng. 5, No. 12, 1282~6) (1953)
- 19) Norman F. Schulz and Strathmore R. B. Cooke: Froth flotation of iron ores—adsorption of starch product and of laurylamine acetate. Univ. of Minnesota, Minneapolis. Ind. Eng. Chem. 45, 2767~72 (1953)
- 20) C. S. Chang: Substituted starches in amine flotation of iron ore. University of Minnesota, Minneapolis. Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 199, Tech. Pub. 3870~B {in Mining Eng. 6, No. 9, 922~4 (1954)}
- 21) Kh. Vlodavskii: Flotation of iron ores with cationic collector I. Gornyi Zhur 1955, No. 4, 44~7.
- 22) Harris B. R.: U. S. 2285773, June 9, 1941.
- 23) E. H. Brown: Concentration of oxidized iron ores by froth flotation in the presence of carbohydrate xanthate (to Attapulugus Minerals and

(25頁へ続く)