硫黄鉱山産硫化鉄鉱の特性とそれが 浮選挙動におよぼす影響*

原 田 種 臣**

The Specific Property and Its Influence on the Flotation Behavior of Iron Sulphide Minerals from Sulphur Mine

Taneomi HARADA

In the first place, microscopic property, X-ray diffraction profile and oxidation property were measured as the specific property of the minerals. In the second place, influence of the specific property on the flotation behavior, particularly pH value of the pulp was investigated.

The main results obtained are as follows:

- 1) The crystallinity of pyrite from sulphur mine is lower than that of ordinary one. A difference of crystallinity is also recognized in pyrites from various sulphur mines.
- 2) The oxidation rate of pyrite increases with a decrease of its crystallinity.
- 3) As concerns pyrite, marcasite and their mixture, the converged equilibrium pH value of the pulp decreases and intensity of the convergence increases with an increase of the oxidation rate.
- 4) The converged equilibrium pH value of the pulp has a close connection with the critical pH value of flotation.

1. は し が き

硫黄鉱山で硫化鉄鉱*** が産出する例は少なくない。そして、産出規模が大きなところでは、浮選その他の手段により硫化鉄鉱は選鉱され、精鉱として生産されている。松尾鉱山はその代表的な例といえる。一方、硫化鉄鉱の産出規模が小さなところでは、それは稼行対象とされぬばかりでなく、硫黄鉱石に介在する硫化鉄鉱は硫黄製煉の効率を低下させるものとして、製煉にさき立ち、それを自然硫黄から分離・除去することに努力が払われている。しかしこの分離作業は、十分な成果を挙げているとはいえぬ現状である。

ところで、硫黄鉱床に存在する硫化鉄鉱とはいかなるものであろうか。松尾鉱床に関する早瀬の研究¹⁾に例をとれば、つぎのことが指摘されている。

- i) 松尾鉱床には硫化鉄鉱として黄鉄鉱および白鉄鉱が存在する。
- ii) 結晶粒の大きさについては、黄鉄鉱の場合 100 μ

程度が普通であるが、黄鉄鉱らしい 3~8 μ の六面体結晶が認められることも稀でない。白鉄鉱の場合一般に 8~30 μ である。

- iii) 白鉄鉱は黄鉄鉱と混在するが、両者の混在比は一定でなく、試料により変化する。
- iv) 鉱化ガスにともなわれた H_2S が岩石中の鉄分と化合して硫化鉄を晶出し、また鉱化ガスにより運ばれた硫黄は昇華して母岩の空隙をみたしている。したがって硫化鉄鉱は硫黄中に包裹されて見出される傾向がある。

上記にもあるように、硫黄鉱山産硫化鉄鉱中には黄鉄鉱とともにしばしば多量の白鉄鉱が存在すること、そしてこれらの結晶粒子はかなり細かいことが一つの共通した傾向と認められている。

本報では 2, 3 の硫黄鉱山産硫化鉄鉱と金属鉱山産の黄鉄鉱および白鉄鉱の、顕微鏡的性質・X線回折像・酸化性などを対比しながら硫黄鉱山産硫化鉄鉱の特性を吟味し、さらにその特性が浮選挙動におよぼす影響について検討を行なってみた。

2. 試 料

前述の事項およびその他から、硫黄鉱床の硫化鉄鉱と

* 昭和43年10月24日 第41回例会にて講演

** 工博 早稲田大学教授 理工学部資源工学科

*** 単に黄鉄鉱のみを指す場合もあるが、本報では硫化鉄鉱物（黄鉄鉱・白鉄鉱・磁硫鉄鉱）の総称として用いる。

しては、つぎの三つの類型が考えられる。すなわち、
i) 黄鉄鉱と白鉄鉱が混在するもの、ii) 外観が黒色の黄鉄鉱、iii) 外観が暗黄色の黄鉄鉱。

本研究では、吾妻鉱山産の上記 i) に該当するもの（黄鉄鉱と白鉄鉱とがほぼ同量ずつ混在）、精進川 鉱山産の ii) に該当するもの、松尾鉱山産の iii) に該当するものを試料として用いた。また、比較用の標準試料として、細倉鉱山産黄鉄鉱と土呂久鉱山産白鉄鉱を使用した*。第1表に各試料の化学分析値を示す。

第1表 化学分析値

試 料 名	Fe%	S %	Cu%	不溶解 残渣%	合計%
吾妻産黄鉄鉱・白鉄鉱 混在鉱	36.96	44.85	0.07	12.27	94.15
精進川産黒色黄鉄鉱	44.83	52.53	0.07	0.82	98.25
松尾産暗黄色黄鉄鉱	44.41	51.86	0.09	1.92	98.28
細倉産正常型黄鉄鉱	44.83	52.54	0.09	2.20	99.66
土呂久産正常型白鉄鉱	45.82	52.44	Tr.	1.05	99.31

(Pb および Zn %は全試料を通じ Tr.)

3. 硫黄鉱山産硫化鉄鉱の特性

(1) 顕微鏡的性質

顕微鏡写真の1例を第1図および第2図に示す。第1図で、研磨面に見られる黒色部分の主体は空隙である。すなわち、松尾試料には大小さまざまな空隙が存在することがわかる。第2図の研磨面上の黒色部分の主体は石英粒子である。硫黄鉱山の他の試料も、鏡下で、松尾試料と同様の空隙が多数観察された。したがって、多くの空隙を包蔵するのが硫黄鉱山産硫化鉄鉱の一つの特徴と考えられる。

細倉黄鉄鉱の結晶は、視野の範囲内で単一粒子からな

* 本報では以後硫黄鉱山産のものと区別する意味で、これらをそれぞれ正常型黄鉄鉱、正常型白鉄鉱と呼ぶことにする。

第1図 松尾産黄鉄鉱の反射顕微鏡写真

第2図 細倉産黄鉄鉱の反射顕微鏡写真

るが、松尾試料の結晶粒子の大きさは 100μ 以下と観察された。また精進川試料については結晶粒子の大きさが 10μ 以下であること、吾妻試料については白鉄鉱が空隙を包囲した形で存在し、結晶粒子の大きさは白鉄鉱の方が黄鉄鉱より大であることなどが観察された。

(2) X線回折像

まず、慣例の方法にもとづき、Fe 対陰極をセットし

第3図 試料を構成する黄鉄鉱の(311)のX線粉末回折像

たX線ディフラクトメーターにより、 2θ $30^\circ \sim 90^\circ$ 間の回折線を同定した結果、吾妻試料では黄鉄鉱と白鉄鉱の回折線が認められ、精進川および松尾試料では黄鉄鉱のみの回折線が認められた。また硫黄鉱山産試料の黄鉄鉱の回折線の形状と正常型黄鉄鉱のそれとの間に差異が認められた。これをさらに詳しく吟味するため、各試料の黄鉄鉱の(311)の拡大回折像を求め(第3図)、相互の比較・検討を行なってみた。第2表に拡大回折像の記録条件を示す。

第2表 記 録 条 件

対陰極……………Fe	マルティ プライヤー……………0.8
フィルター……………なし	時定数……………4 sec
電 圧……………30kV	ゴニオメーター… $1/4^\circ$ /min
管電流……………8 mA	送り速度……………2cm/min
スケール ファクター……………8	記録紙送り速度…………… $1^\circ-1^\circ-0.2$ mm

第3図*を見ると、硫黄鉱山の黄鉄鉱は、正常型のそれにくらべ $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ による2線のピークの分離が悪く、また硫黄鉱山の黄鉄鉱間にもその程度に差が認められる。この場合ピークの分離の良否は、結晶粒子の成長度や結晶格子の完全度を包括した意味での「結晶度」の良否の目安になるとみなせる。細倉の図に例示したように、分岐点を基線とした α_1 、 α_2 両ピークの高さを h_1 、 h_2 とすれば、X線像の再現性からみて多少の不完全さはまねがれぬが、 h_2/h_1 は両ピークの分離度、したがって結晶度を定量的に表わすと考えられる。

各黄鉄鉱の h_2/h_1 は、細倉 0.28 ± 0.01 、吾妻 0.23 ± 0.06 、松尾 0.22 ± 0.02 で、精進川は α_1 と α_2 ピークの分離が行なわれていない。すなわち、硫黄鉱山の黄鉄鉱は正常型のそれよりも結晶度が低いこと、なかでも精進川のものが最も低いことなどがいえる。

松尾鉱山からは、本研究に用いた試料とは別に外観が黒色の黄鉄鉱が、精進川鉱山からは外観が暗黄色の黄鉄鉱が産出する。これらについても上記と同様の回折像を求めてみた結果、松尾の黒色黄鉄鉱は両ピークの分離が観察されず、精進川の暗黄色黄鉄鉱は h_2/h_1 が 0.18 ± 0.02 となった。このことと前記の結果から、硫黄鉱床に存在する黄鉄鉱の傾向として、黒色のものは暗黄色のものよりも結晶度が低いと解釈することができよう。

(3) 酸 化 性

筆者が別に報告²⁾した温湿気中での酸性化測定法により、各試料の酸化特性曲線を求めた結果を第4図に、また各曲線から酸化速度を計算した値を第3表に示す。

第4図 酸化特性曲線

第3表 酸化速度 (cc/min・g)

吾	妻	209.1	$\times 10^{-4}$
精	進	69.7	
松	尾	30.9	
細	倉	3.1	
土	呂	36.5	

第3表から、細倉黄鉄鉱の酸化速度に対し、松尾のそれは約10倍、精進川のそれは約22倍であることがわかる。またこれとX線回折像との関連を見ると、結晶度の低いものほど酸化速度が大きい傾向が認められる。吾妻試料は全試料中で最大の酸化速度を示しているが、これは吾妻試料を構成する黄鉄鉱のX線回折像や土呂久白鉄鉱の酸化速度からの類推によっては解釈ができない。恐らく2鉱物の共存ということが、酸化速度の増大の原因をなしていると思われる**。

黄鉄鉱の自然酸化反応の基本式としては、(1)または(2)式が妥当と考えられている³⁾。

上記いずれの場合においても硫酸第一鉄が生成するが、松尾試料の白色の酸化生成物をX線により実際に同定した結果も、それを裏づけるものであった。

4. 特性が浮選挙動におよぼす影響

(1) 鉱粒との接触による水の pH の変化

硫黄鉱山産硫化鉄鉱を水に接触させると、水の pH 価

* 2回の記録図を重ねて示した。

** あるいは、吾妻試料中の白鉄鉱が正常型のものよりも酸化速度が大きいことも考えられるが、これを裏づける結果はまだ得ていない。

が著しく低下する。この現象を詳しく検討するためにつきのような実験を行なった。

HCl および NaOH を用いて、水の pH を 2 から 12 の範囲で各種に調節したものを用意し、これにそれぞれの試料の粉末を投入して、液の pH がどのように変化する

かを時間とともに追跡した。1 回の測定につき、溶液 20 mL、試料 1 g (100~200 mesh) を使用した。なお、測定は室温で行なった。

a. 鉱粒接触時間と pH との関係 (第 5 図~第 9 図)

第 5 図 鉱粒接触時間と pH との関係 (吾妻)

第 7 図 鉱粒接触時間と pH との関係 (松尾)

第 6 図 鉱粒接触時間と pH との関係 (精進川)

第 8 図 鉱粒接触時間と pH との関係 (細倉)

第9図 鉱粒接触時間と pH との関係 (土呂久)

第5図を見ると、吾妻試料の場合、すべてにわたり、鉱粒を接触させることにより溶液の pH が低下している。pH の変化は、鉱粒の接触後速かに完了し、以後は平衡値を保っている。他の硫黄鉱山産試料、すなわち第6図・第7図についても同様のことがいえる。

第8図の細倉黄鉄鉱の場合、鉱粒接触前の原液 pH (pH_B と略記) が6以上のときは、接触後の液の pH (pH_A と略記) が低下し、 pH_B が5以下のときには逆に pH_A が上昇している。また、 pH_B の値により差異はあるが、 pH_A が平衡値に達するまでの時間が、硫黄鉱山産試料にくらべて長い。第9図の土呂久白鉄鉱の場合には、 pH_B が3以下で pH_A が上昇する傾向が認められる。 pH_A が平衡に達する速度については、細倉黄鉄鉱と同様のことがいえる。

b. 鉱液 pH の収斂性

第5図～第9図を通じて、各 pH_B に対応する pH_A の平衡値 (pH_{A0} と略記) は、試料ごとに特定の値に向けて収斂している。そして収斂の程度にも、試料特有の性質が反映しているのが認められる。いま、収斂の程度を評価しやすくするため、 pH_{A0} を横軸、 pH_B を縦軸にプロットしてみると第10図が得られる。図で、 pH_B が5から9に対応する線部*の傾斜が急なほど pH_{A0} の収斂度は強いと解釈される。そこで $pH_B = 9$ に対応する pH_{A0} と、 $pH_B = 5$ に対応する pH_{A0} の差を l と

 第10図 鉱粒接触後の平衡 pH (pH_{A0}) と原液 pH (pH_B) との関係

し、それを4で除した商を評価の尺度とすれば、これはつぎの値をとりうる。

$$0 \leq \frac{l}{4} \leq 1$$

すなわち、線の傾斜が最大つまり横軸に対し直角の場合 $l/4$ はゼロとなり、溶液 pH が鉱粒の影響を全く受けぬ場合 $l/4$ は1となる。各試料についての $l/4$ を第4表に示す。

 第4表 $l/4$

吾妻	0
精進川	0.025
松尾	0.050
細倉	0.275
土呂久	0.075

つぎに、各試料の pH_{A0} の収斂の中心となる値について考えてみる。第5図～第9図に見られた収斂の中心は、近似的には、第10図の $pH_B = 7$ に対応する pH_{A0} とみなすことができる。この値は吾妻2.0、精進川2.3、松尾3.3、細倉5.8、土呂久3.8となる。そしてこれらと $l/4$ との間には正の相関関係が認められる。

c. 試料の特性が鉱液 pH におよぼす影響

以上のことから、硫黄鉱山産硫化鉄鉱は、正常型の黄鉄鉱・白鉄鉱にくらべ、i) 各 pH_B に対応する pH_A を平衡値に到達させる速度が大きい、ii) 各 pH_B に対応する pH_{A0} を収斂させる程度が強い、iii) pH_{A0} の収斂の中心となる値が低い、などのことがいえる。また、硫黄鉱山産試料相互にも、上記のうちとくに ii) と iii)

* この部分はどの試料の線も直線化している。

について、程度の差がはっきり認められる。

では、これらの差に試料の特性の影響がどの程度の強さで反映しているであろうか。いま、試料の酸化速度と pH_{A0} の収斂の中心との関係を見ると、第11図のように直線的な関係が得られる。すなわち試料の酸化速度と pH_{A0} の収斂の中心との間には、強い負の相関関係のあることがわかる。これから、酸化速度と pH_{A0} の収斂の強さとの間にも、正の相関性の存在が類推できる。このように鉱液 pH に支配的な影響を与える試料の酸化性をさらに支配する因子は、試料の結晶度および黄鉄鉱と白鉄鉱の共存であることはまえに述べた。

第11図 試料の酸化性と pH_{A0} の収斂の中心との関係

試料の酸化性が鉱液 pH に直接的に反映する原因の第1は、鉱粒が水に接触した際に、前記の反応式にもとづいて酸化が行なわれ、 H_2SO_4 が生成することであろう。第2の原因として、鉱粒による水中の H^+ イオンおよび OH^- イオンの吸着性が、試料の酸化性にもとづき変化することもありうると考えるが、この詳細はまだ明らかでない。

(2) pH～浮遊率曲線

ザンセートを用いた黄鉄鉱の浮選において、明瞭な臨界 pH が存在することはよく知られている。硫黄鉄鉱山産硫化鉄鉱の鉱液 pH が正常型黄鉄鉱のそれとくらべ、前述のように著しい特色をもつものであれば、それは浮選臨界 pH にも当然反映するはずである。以下これについての考察を行なってみる。

第12図 Gaudin による黄鉄鉱の pH～浮遊率曲線

a. Gaudin による黄鉄鉱の pH～浮遊率曲線

Gaudin⁴⁾ は黄鉄鉱について第12図のような結果を得た。これは pH が浮遊性におよぼす影響を示す典型的な例として、多くの書物に引用されている。この結果について Gaudin はつぎのように述べている。“図の pH 範囲 6.2～6.5 における曲線のきわだった降下は、A 点と B 点の区間でより一層顕著となる。A 点、B 点における NaOH 添加量は黄鉄鉱トン当り 0.10 lb (45g), 0.15 lb (68g) である。これらの量の NaOH の添加は、黄鉄鉱を含まない蒸留水の pH を 6.2 からそれぞれ 10.2, 10.5 に変化させる。さらに、黄鉄鉱を含み捕収剤を含め液の pH を 6.4, 6.7 に、黄鉄鉱と捕収剤の両者を含む液の pH を 6.4 とさせる。このことは黄鉄鉱により OH^- イオンが溶液から抽出されること、しかもそれと黄鉄鉱の浮遊度の著しい変化とが符号することを示している。水中の H^+ イオン および OH^- イオン は水和していると考えられるから、黄鉄鉱による OH^- イオンの抽出は黄鉄鉱を水分子で被覆する結果となり、そのことが鉱物表面へのザンセートの付着をさまたげるばかりか、黄鉄鉱を濡らすことになると考えられる。それ故第12図は、 OH^- イオンの鉱物表面に対する反応を表現するものと結論される。”

ザンセートによる黄鉄鉱の疎水性膜の形成は、ザンセートイオンの鉱粒表面への吸着にもとづくことが、その後立証された⁵⁾。これは、Sutherland と Wark⁶⁾ が提唱したイオン交換吸着説を裏づける一つの重要な事例となっている。

なお筆者は、鉱粒接触前のザンセート溶液の pH を横軸として、正常型黄鉄鉱の pH～浮遊率曲線を求め、pH 2 から 11 ないし 12 に向い徐々に浮遊率が低下し、それよりアルカリ度がさらに上昇するにつれて浮遊率が急激に低下する結果を得たこと、つまりこのような pH を横軸にとれば、pH 6～7 間に臨界 pH が現われないことを別の機会に報告した⁷⁾。

b. 試料の浮選臨界 pH

前述のことから、通常用いられる鉱液 pH をもとにした黄鉄鉱の pH～浮遊率曲線は、浮遊率におよぼす pH の影響* と、水の pH そのものにおよぼす鉱粒の影響とが合成された曲線であると解釈できる。そしてこの場合の臨界 pH は、後者を直接に反映するものである。ただし、捕収剤の濃度が低い場合には浮選臨界 pH と、さきに述べた pH_{A0} の収斂の中心とが一致し、捕収剤濃度が高まれば、Barsky⁸⁾ の $[\text{X}^-]/[\text{OH}^-] = \text{一定}$ の関係にもとづき、臨界 pH はその分だけ pH_{A0} の収斂の中心よりも高い方へ値がずれると判断される。したがって前述(1)から、各試料の浮選臨界 pH の推定が可能であり、

* この主因をなすのは当然鉱粒表面への捕収剤イオンの吸着である。

さらに、酸化速度の大きな試料ほど浮選臨界 pH が低い値となることがわかる。

なお、 pH_{A0} の収斂の強さは浮選臨界曲線の傾斜に対し直接に反映すると考えられる。しかし pH_{A0} の収斂の強さは、同一試料においても 鉱液濃度* の増減により変化する性質のものであるから、正常型黄鉄鉱でも 鉱液濃度が実操業におけるごとくある程度 高まれば**、 pH_{A0} の収斂は完全となり、臨界曲線の傾斜が pH 軸に対し垂直となることは十分にありうることと思われる。

5. む す び

2, 3 の硫黄鉱山産硫化鉄鉱と金属鉱山産の正常型黄鉄鉱および白鉄鉱の、顕微鏡的性質・X線回折像・酸性などを対比しながら硫黄鉱山産硫化鉄鉱の特性を吟味し、さらにその特性が浮選挙動、とくに鉱液 pH におよぼす影響について検討した結果から以下のことが結論される。

1) 硫黄鉱山産黄鉄鉱は正常型のそれよりも結晶度が低い。また硫黄鉱山産黄鉄鉱相互にもその程度に差異が見られる。

2) 結晶度の低い黄鉄鉱ほど酸化速度が大きい。また黄鉄鉱と白鉄鉱が共存する場合は、それらが単独にあるときよりも酸化速度が増大すると解釈される。

3) 硫黄鉱山産硫化鉄鉱のなかでも、酸化速度の大きなもののほど鉱液の平衡 pH の収斂値が低く、また収斂の程度も強い。

* 厳密にいえば鉱粒表面積。

** 前述(1)の実験における各試料の鉱液濃度は4.8%。

4) 捕収剤濃度が低い場合、鉱液の平衡 pH の収斂値は浮選臨界 pH 値と一致する。捕収剤濃度が高まれば、Barsky の $[\text{X}^-]/[\text{OH}^-]=\text{一定}$ の関係にもとづき、臨界 pH はその分だけ鉱液の平衡 pH の収斂値よりも高い方へ値がずれると推測される。

謝辞 本研究を遂行するにあたり、実験試料を提供下された吾妻、精進川、松尾、細倉、土呂久の各鉱業所ならびに実験に熱心に協力下された元学生手島勝太郎、増本恵亮両氏に対し厚く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 早瀬喜太郎：早大鉱山学研究報告，No. 40 (1950) pp. 1～33
- 2) 原田種臣：鉱業会誌，80巻 914号 (1964) pp. 669～674
- 3) 清廉平・藤重晴昭：資源技術試験所報告，No. 53 (1962) pp. 1～107
- 4) A. M. Gaudin: Mining and Metallurgy, Vol. 10, No. 265 (1929) pp. 19～20
- 5) A. M. Gaudin: "Flotation", New York (1957) pp. 246～284
- 6) K. L. Sutherland, I. W. Wark: "Principles of Flotation", Melbourne (1955) pp. 109～110
- 7) 原田種臣：鉱業会誌，80巻 912号 (1964) pp. 495～500
- 8) G. Barsky: Trans. AIMME, Vol. 112 (1934) pp. 236～237

会 告

会誌「浮選」旧号の頒布について

会誌は創刊号より第36号まで揃って残部があります。会員への頒布価格は送料こみでつぎの通りです。旧号ご入用の会員はご送金をもってお申込みください。

創刊号～第10号	㊦ 150円	第21号 (計測管理特集)	} 各 350円
第11号～第14号 (浮選の原理特集)	各 300円	第23号 (抑制剤の使用・大型浮選機特集)	
第15号～第17号	㊦ 150円	第25号 (会誌発刊10周年記念特別講演集)	
第18号 (浮選機特集)	㊦ 300円	第29号 (選鉱・選炭処理品位の変動とその対策特集)	㊦ 500円
第19号	㊦ 150円	第30, 31, 32, の各号	㊦ 350円
第20, 22, 24, 26, 27, 28の各号	㊦ 250円	第33号 (特大号)	㊦ 500円
		第34, 35号	㊦ 350円
		第36号 (つき会員名簿)	㊦ 500円