銅-亜鉛鉱の分離に対する問題点とその対策について*

向 井 滋**・若 松 貴 英**
中 広 吉 孝**Consideration for Some Problems and Improved Measures
on Separation of Cu-Zn OresShigeru MUKAI, Takahide WAKAMATSU
and Yoshitaka NAKAHIRO

1. 緒 言

銅-亜鉛鉱の分離浮選が著しく困難であることは、従来からよく知られている事実である。とくに、黒鉱のような複雑硫化鉱の浮選においては、銅-亜鉛鉱の分離採収はきわめて重要な問題とされてきた。黒鉱のような複雑硫化鉱のほか、銅-パイライト鉱を処理している選鉱場においても、銅精鉱中にはほとんど浮遊してくる微量閃亜鉛鉱の回収や、また鉛-亜鉛鉱を処理している選鉱場の亜鉛精鉱中に混入してくる微量黄銅鉱の脱銅浮選も、近年選鉱における大きな問題となっており、各有用鉱物成分の完全分離・回収に多大の努力が払われている。しかしながら、未だ充分満足すべき成績を得るまでには至っておらず、銅-亜鉛鉱分離の選鉱は技術的にも多くの問題を包含している。ここにおいて、この問題の解決に一步でも近づくために、銅-亜鉛鉱の分離に関する過去の文献の中から興味ある方法について紹介するとともに、著者らがすでに行なった閃亜鉛鉱の銅活性化阻止および銅-亜鉛鉱の分離浮選に関する研究結果の一部についても述べ、銅-亜鉛鉱の分離に対する対策および改善策について考察することを試みた。

2. 閃亜鉛鉱の銅活性化反応の阻止

銅-亜鉛鉱の分離浮選を困難にしている原因としては種々考えられるが、主要な原因の一つとしては銅イオンによる閃亜鉛鉱の活性化である。一般に、硫化鉱物の浮選鉱液中には、主として鉱石の酸化などの原因により金属イオンが溶存している場合がきわめて多い。とくに、浮選鉱液中に銅イオンが存在すると、閃亜鉛鉱は微量の銅イオンにより著しく活性化され、浮遊性は顕著に増大する。このことは閃亜鉛鉱を浮選によって採収する場合きわめて重要であるが、一方このために銅-亜鉛鉱の分

離は、銅イオンの微量が鉱液中に存在する場合でも、水酸イオンやシアン化ソーダあるいは亜硫酸ガスなどを抑制剤として用いる通常の浮選方式では、それぞれの成分鉱物に分離回収することは著しく困難となる。

ここにおいて本節では、銅活性化を受けた閃亜鉛鉱と黄銅鉱の分離浮選を行なうために、きわめて重要である閃亜鉛鉱の銅活性化阻止および脱活性の方法などについて述べる。

2・1 水酸イオンおよび亜鉛イオンによる閃亜鉛鉱の銅活性化阻止の可能性

まず、水酸イオンによる閃亜鉛鉱の銅活性化阻止の可能性について検討することを試みた。

いま、閃亜鉛鉱の銅イオンによる活性化反応が OH^- イオンによって阻止できるか否かについて、平衡論の考えから考察を行なうとつぎのようである。

銅イオンによる閃亜鉛鉱の活性化の現象については、従来から多くの人々によって研究が行なわれており、閃亜鉛鉱の銅活性化反応は一般につぎのように考えられている。

さて、水溶液中に Cu^{++} イオンおよび Zn^{++} イオンが共存する場合、それらの水酸化物が水溶液中に生成して、(1)式の銅活性化反応が制御されることが当然考えられる。

水酸化亜鉛の溶解度積は、

OH^- イオンの存在においては、閃亜鉛鉱の銅活性化反応における Zn^{++} イオン濃度は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の溶解度積(2)式で与えられる $[\text{Zn}^{++}]$ を超えることはできない。(1)式

* 昭和51年11月16日 本会第57回例会にて発表

** 京都大学工学部資源工学教室

* Latimer¹⁾ による。以下すべての平衡定数は、とくにことわらない限り Latimer のデータに基づいている。

第1図 閃亜鉛鉱の銅活性化反応に対する対数濃度曲線と(2)式から(3)式が得られる。

$$K_3 = [\text{Cu}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 4.5 \times 10^{-27} \quad \dots\dots\dots(3)$$

(3)式で示される $[\text{Cu}^{++}][\text{OH}^-]^2$ は銅活性化反応の平衡状態における Cu^{++} イオン濃度と OH^- イオン濃度との関係を示すものである。すなわち、 Cu^{++} イオン濃度が(3)式の値より大なる場合は、銅活性化反応は進行することを意味する。

一方、水酸化銅生成反応における限界 Cu^{++} イオン濃度は $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解度積で与えられる。

(3)式の関係を対数濃度曲線で示せば、第1図に示すようである。なお、第1図には $\text{Cu}(\text{OH})_2$ の溶解度積(4)式から求められる Cu^{++} イオン濃度と pH との関係も示されている。

第1図に示されているように、(3)式で与えられる $[\text{Cu}^{++}]$ と(4)式で与えられる $[\text{Cu}^{++}]$ とを、同じ OH^- イオン濃度あるいは pH において比較すれば(3)式の $[\text{Cu}^{++}]$ の方が遙かに小さい。したがって、水酸化銅と平衡にある $[\text{Cu}^{++}]$ は閃亜鉛鉱を活性化するのに十分であり、 OH^- イオンにより閃亜鉛鉱の銅活性化反応を阻止することは不可能であり、平衡論の観点からはすべての pH 値において銅活性化反応は進行することが推察される。

一方、Holmsen は²⁾ 閃亜鉛鉱の銅イオン吸着は pH に強く依存し、pH が高くなるにしたがって急速に減少すると述べている。また、V. A. Glembotsky と M. M. Sorokin は³⁾ pH 値 < 2 か > 11~12 のとき閃亜鉛鉱に吸着した銅イオンの脱活性が可能であるとも述べている。ここにおいて、著者らは⁴⁾ このことを確かめるために、閃亜鉛鉱に対する銅イオン吸着の pH 依存性について実

験的に検討した結果、閃亜鉛鉱の銅イオン吸着に対する pH の影響は、攪拌の行なわれない場合、見掛上 pH の影響を顕著に受けることが認められるが、強攪拌を行なうことにより、閃亜鉛鉱の銅イオン吸着に対する pH の依存性は小となり、すべての pH 値において銅活性化反応は十分進行し、 OH^- イオンによる閃亜鉛鉱の銅活性化反応の阻止は不可能であることを確かめている。

つぎに、 Zn^{++} イオンによる閃亜鉛鉱の銅活性化反応の阻止の可能性について考察することを試みる。閃亜鉛鉱の銅活性化反応は一般には(1)式で示され、(1)式の平衡定数は K_1 で与えられている。したがって、(1)式で示される閃亜鉛鉱の銅活性化反応は $[\text{Zn}^{++}]/[\text{Cu}^{++}]$ が K_1 の値より小なる場合は進行し、逆に大なる場合は進行しない。しかしながら、 $[\text{Zn}^{++}]/[\text{Cu}^{++}]$ の値が K_1 の値より小であっても、平衡銅イオン濃度に対して平衡亜鉛イオン濃度が高くなると銅活性化反応の熱力学的駆動力は小となり閃亜鉛鉱の銅活性化反応の速度は遅くなることが考えられる。ここにおいて、 Zn^{++} イオンによる閃亜鉛鉱の銅活性化反応の阻止の可能性についての検討を行なった⁵⁾。

実験方法としては、pH 4.10 と一定した 65/100 mesh 閃亜鉛鉱 1 g を含む懸濁液に硫酸銅と硫酸亜鉛を同時に添加したのち、溶液量を 500 ml にし、25°C 一定温度のもとで 16 hr の十分な銅吸着処理を行ない、閃亜鉛鉱の銅イオン吸着量を測定した。硫酸銅濃度は $1 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$ と一定にし、硫酸亜鉛の濃度を变化した場合について実験を行なった。測定の結果は第2図に示すようである。第2図に示されているように、硫酸亜鉛の濃度が増加しても閃亜鉛鉱の銅イオン吸着量はさほど減少しない。吸着速度がわずかに遅くなることが認められた。

以上のように、 OH^- イオンの場合と同じく Zn^{++} イオンによる閃亜鉛鉱の銅活性化反応の阻止もまた不可能であり、銅イオンの吸着速度をわずかに遅くする効果しか

第2図 閃亜鉛鉱の銅イオン吸着におよぼす硫酸亜鉛の影響

示さない。

2.2 シアン化ソーダによる閃亜鉛鉱の銅活性化の阻止

シアン化ソーダによる閃亜鉛鉱の銅活性化の阻止については、Gaudin ら⁶⁾ が詳細な研究を行ない、NaCN は低濃度において閃亜鉛鉱の銅活性化の阻止に顕著な効果のあることを示した。すなわち、CN⁻ イオンが溶液中に存在するときは、Cu⁺⁺ イオンおよび Zn⁺⁺ イオンは下式のような反応により錯塩を形成する。

閃亜鉛鉱の銅活性化阻止のためにシアン化ソーダが使用される場合、(5)式の反応によりジシアンを形成して、Cu⁺⁺ の大部分は Cu⁺ に還元される。したがって、CN⁻ イオンが存在する場合には、閃亜鉛鉱の銅活性化反応は Cu⁺⁺ 以外にも Cu⁺ による場合も考慮する必要がある。すなわち、

したがって、CN⁻ イオンを含んでいる溶液中における閃亜鉛鉱の銅活性化反応は、前記の(1)式で示される K₁ と、上記の(8)式で示される K₈ の値によって決定され、それぞれ K₁ および K₈ の値より小なる場合は、閃亜鉛鉱の銅活性化反応は進行し、逆に大なる場合は進行しない。一方、(6)式および(7)式の K₆ および K₇ の値に示されているように、Cu(CN)₂⁻ は Zn(CN)₄⁻⁻ よりもきわめて安定であり、シアン化ソーダは溶液中の Zn⁺⁺ イオン濃度よりも Cu⁺⁺ イオンあるいは Cu⁺ イオンを著しく減少せしめるので、K₁ および K₈ の値よりも大となり、閃亜鉛鉱の銅活性化反応はシアン化ソーダにより阻止されることが考えられる。Gaudin らは NaCN の添加濃度を種々変化して、閃亜鉛鉱に対する銅イオンの吸着実験を行ない、[Zn⁺⁺]/[Cu⁺⁺] および [Zn⁺⁺]/[Cu⁺]² の値を実験から求めて、上記の理論値とはほぼ等しい値を得ている。NaCN のほかに、プロピレンジアミン、エチレンジアミン、ピロリン酸ソーダおよびアンモニアによる閃亜鉛鉱の銅活性化阻止についても同様な実験を行った。得られた結果の一部は第3図に示すようである。この実験においては、硫酸銅と上記の錯化剤とが同時に添加され、閃亜鉛鉱とともに攪拌されている。第3図に示されているように、NaCN、エチレンジアミン、プロピレンジアミンは低濃度において閃亜鉛鉱の銅活性化阻

第3図 各種錯化剤による閃亜鉛鉱の銅活性化阻止に対する効果

止に効果のあることが認められる。とくに、上記錯化剤のうちでは NaCN の効果は顕著である。また、これら錯化剤の中でアンモニアは閃亜鉛鉱の銅活性化阻止に対して効果は認められない。Gaudin らは、アンモニアの場合にはシアン化ソーダが銅イオンと安定な錯塩を作るようには、銅イオンと安定な錯塩を形成せず、また銅アンモニア錯塩と亜鉛アンモニア錯塩の解離定数の値に差がなく、ほとんど同じであることによるものであると説明している。

2.3 硫化ソーダによる閃亜鉛鉱の銅活性化の阻止

閃亜鉛鉱の銅活性化を阻止し、銅-亜鉛鉱の分離のためにきわめて有効と考えられる方法として、溶液中の銅イオンを銅硫化物として固定する方法が考えられる。このためにもっとも重要な方法は、硫化水素あるいは硫化ソーダによる沈殿法である。

著者らは⁷⁾、閃亜鉛鉱の銅活性化を可能な限り阻止するため、硫化ソーダを用いてパルプ中に溶存する銅イオン

第4図 閃亜鉛鉱の銅イオン吸着率と硫化ソーダ添加濃度との関係

ンの固定に関して詳細な検討を行なった。結果の一例は第4図に示すようである。実験方法としては、-200 mesh 閃亜鉛鉱の一定量(1 g)を所定 pH 値の溶液に浸漬しておき、これに所定濃度になるように、硫酸銅溶液および硫化ソーダ溶液の一定量を同時添加し、1時間静置したのちの閃亜鉛鉱に対する銅吸着量を測定した。なお、溶液の全量は 50 ml で、硫酸銅濃度は 1×10^{-4} mole/l と一定にし、硫化ソーダの濃度を変化して銅吸着実験が行なわれた。第4図に示されているように、いずれの pH 値においても、硫酸銅濃度 1×10^{-4} mole/l に対して硫化ソーダ濃度 1×10^{-4} mole/l 以上になると閃亜鉛鉱に対する銅イオン吸着率は急激に減少する。pH 値 6 以上において硫化ソーダ濃度 1×10^{-3} mole/l の場合、銅イオン吸着率は約 5% 以下となり、この条件において閃亜鉛鉱に対する銅イオンの吸着は硫化ソーダによりほぼ完全に阻止される。以上の結果から、硫化ソーダによる銅イオン固定の効果は顕著であることが認められる。

2・4 閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の除去

前節までに、銅-亜鉛鉱の浮選分離において閃亜鉛鉱の銅活性化阻止がきわめて重要であることを述べ、シアン化ソーダや硫化ソーダを用いてパルプ中の限界銅イオン濃度を低下せしめることによる閃亜鉛鉱の銅活性化阻止について明らかにしてきた。しかしながら、すでに銅活性化を受けている閃亜鉛鉱を銅鉱物と分離しなければならない場合には、まず閃亜鉛鉱に吸着した銅イオンの脱着を考える必要がある。

Wark ら⁸⁾は以前にシアン化ソーダが閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の除去に対して効果のあることを示している。このように、シアン化ソーダは先に述べたようにパルプ中の限界銅イオン濃度を低下せしめる作用があるばかりでなく、閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の脱着に対しても効果のあることが知られている。しかしながら、 CN^- は硫化鉱物の浮選特性に顕著な影響を与え、銅-亜鉛鉱の浮選分離のために適用可能であるか否かについては疑問である。また、鉱廃水処理の点からも問題が多く、シアン化ソーダの使用は好ましくない。ここにおいて、著者らは⁹⁾第2鉄イオン処理による閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の積極的な除去法について検討した。実験においては、閃亜鉛鉱の銅活性化被膜除去に対する第2鉄イオンおよび硫酸濃度、処理温度、酸素吹込みなどの影響について詳細な検討を行なった。得られた結果の一例は第5図に示すようである。測定方法としては、まず -200 mesh 閃亜鉛鉱の一定量(1 g)に 1×10^{-4} mole/l の硫酸銅溶液 50 ml を添加して 25°C 一定温度の下に 1 時間処理を行ない、銅活性化試料を準備する。つぎに、所定濃度にした硫酸溶液あるいは第2鉄イオンと硫酸との混合溶液を 50 ml 添

第5図 第2鉄イオンと硫酸の併用処理による酸素吹込みを行なった場合の銅活性化被膜の脱着率

加し、40°Cに調節された恒温槽内で 0.5 l/min の流量で酸素を吹込みながら 1 時間保持したのち、汙別し、汙液中に溶解した銅イオン量を測定し、閃亜鉛鉱表面に吸着した銅イオン量を 100% として脱着率を算出した。第5図に示されているように、酸素吹込みによる銅活性化被膜除去に対する第2鉄イオンの効果は顕著であり、第2鉄イオン濃度 890 mg/l、硫酸濃度 0.4% 以上の混合溶液で脱着処理を行なうと脱着率は 95% 以上となり、ほぼ完全に銅活性化の効果は失なわれることが確認された。

3. 銅-亜鉛分離浮選における銅活性化阻止および銅活性化被膜除去の効果

前にも述べたように、複雑硫化鉱の浮選においては、銅鉱物と亜鉛鉱物との分離が難しいため、未だ十分満足すべき成績を得るまでには至っていない。このことは主として銅活性化を受けた閃亜鉛鉱が銅鉱物と浮選挙動をほぼ一つにし、そのままでは銅-亜鉛鉱の分離が不可能になることによるものである。そこで、銅鉱物と亜鉛鉱物との分離を行なうためには溶存銅イオンの固定、銅イオンによる活性化の阻止さらには活性化被膜の除去を行なうことが必要である。このような観点から、前節までに閃亜鉛鉱の銅活性化の阻止、あるいはまた銅活性化被膜の除去法などについて述べてきた。しかるに、これらの方法により閃亜鉛鉱の銅活性化阻止、銅活性化被膜の除去を行なう場合には、共存硫化鉱物の影響についても検討することが必要である。ここにおいて、本節では著者らがすでに行なった研究結果の中から、銅活性化にともない優先分離のきわめて困難な銅-亜鉛鉱の浮選分離

における硫化ソーダによる銅イオン固定の効果⁹⁾ および第2鉄イオン溶液により脱着処理を行なった場合の銅-亜鉛分離の程度¹⁰⁾ を確かめるための検討を行なった結果について述べる。

3.1 銅-亜鉛分離浮選における硫化ソーダによる銅イオン固定の効果

本節では、まず銅活性化にともない優先分離のきわめて困難な銅-亜鉛分離浮選における硫化ソーダによる銅イオン固定の効果について述べる。一般に、硫化ソーダは強力な抑制剤であり、各種の硫化鉱物の浮遊性に著しい影響を与えるので、とくに各種の硫化鉱物を含む複雑硫化鉱の浮選においては、通常銅-亜鉛鉱を分離採収するために使用されるシアン化ソーダや亜硫酸ガスを抑制剤として使用する浮選に、硫化ソーダによる銅イオン固定法の適用の可否については未だ検討の余地が多く残されている。したがって、銅-亜鉛鉱の分離採収に対して硫化ソーダによる銅イオン固定法の適用性についての検討を行なった。

まず、シアン化ソーダが存在する場合の銅-亜鉛分離浮選における硫化ソーダによる銅イオン固定の効果について検討した結果は、第6図に示すようである。第6図はシアン化ソーダの添加濃度 30 mg/l と一定条件の下において、硫化ソーダ添加量を変化して銅イオンを固定した場合の銅-亜鉛分離浮選実験を行なった場合の浮鉱中の銅および亜鉛実収率を示したものである。この場合、銅イオンの添加濃度は 6×10^{-4} mole/l で、浮選実験はポタシウム・アミルザンセート 30 mg/l、パインオイル 40

mg/l 添加して MS 型浮選試験機で行なった。

第6図に示されているように、鉱液の pH 値が 8.10 および 9.00 のいずれの pH 値においても硫化ソーダの添加濃度が硫酸銅の添加濃度より当量以上の濃度になると、すなわち pH 8.10 のときは 1×10^{-3} mole/l、pH 9.00 のときは 8×10^{-4} mole/l 以上になると鉱液中の残留硫化ソーダ濃度は増加し、黄銅鉱に対する硫化ソーダの抑制効果があらわれ銅実収率は低下し、硫化ソーダの添加濃度が 2×10^{-3} mole/l 以上になると黄銅鉱は顕著に抑制され、銅-亜鉛鉱の分離は事実上困難になる。以上の結果から、銅イオンが存在する場合も、硫化ソーダを適正な条件で使用することにより、銅-亜鉛鉱の分離が良好に行なわれることが認められる。なお、シアン化ソーダの影響についても検討した結果、シアン化ソーダの添加濃度が 100 mg/l を超えると黄銅鉱の実収率は急激に低下することを確かめており、硫化ソーダにより銅イオンを固定した場合の銅-亜鉛鉱の分離浮選におけるシアン化ソーダの使用は慎重な注意が必要である。

さらに、亜硫酸ガスが存在する場合の銅-亜鉛分離浮選における硫化ソーダによる銅イオン固定の効果についても検討した結果、pH 値 8 以上のアルカリ性側において銅-亜鉛鉱の分離は良好に行なわれ、亜硫酸ガスが存在する場合においても硫化ソーダによる銅イオン固定の効果は顕著であることを確かめている。

3.2 銅活性化を受けた銅-亜鉛鉱の分離浮選における第2鉄イオン溶液による脱着処理の効果

2.4 節において第2鉄イオンと硫酸の併用処理による閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の除去に対して第2鉄イオンと硫酸の併用処理による効果の顕著であることを述べた。本節においては、銅活性化にともない優先分離のきわめて困難な銅-亜鉛鉱に対し、硫酸および第2鉄イオンにより脱着処理を行なった場合の銅-亜鉛鉱の分離浮選実験の結果について述べる。

実験方法としては、2.4 節と同様にして閃亜鉛鉱および黄銅鉱 (65~100 mesh) をそれぞれ 5 g 含む混合試料について銅活性化処理したのち、第2鉄イオンを 890 mg/l 一定条件のもとに、硫酸濃度を種々変化して酸素吹込みを行ない脱着処理を行なった。なお、浮選条件はポタシウム・エチルザンセートの濃度 25 mg/l、パインオイル 28 mg/l、NaCN 40 mg/l、ZnSO₄ 200 mg/l であり、pH を変化して銅-亜鉛分離浮選試験を行なった。

得られた結果は、第7図に示すようである。第7図に示されているように、本浮選試験における浮選条件のもとで銅-亜鉛鉱の分離 pH 値はほぼ 6.5~7.5 で比較的狭い pH 域ではあるが、硫酸濃度 0.6% の条件において分離 pH 値を 7.0 とした場合の浮鉱中の銅実収率は約 85

第6図 シアン化ソーダが存在する場合の銅-亜鉛分離浮選における浮鉱中の銅および亜鉛実収率に対する硫化ソーダの影響

第7図 浮鉱中の銅および亜鉛実収率に対する第2鉄イオンおよび硫酸の併用処理の効果

%, 沈鉱中の亜鉛実収率は約86%を示し, 酸素吹込みによる第2鉄イオンと硫酸の併用による脱着処理の効果は顕著であることが認められる。

以上の結果から, 銅活性化を受けた銅-亜鉛鉱を酸素吹込みによる硫酸および第2鉄イオンにより同時処理した場合, 黄銅鉱の浮遊性は変化することなく, 良好に銅-亜鉛鉱の分離を行なうことが可能である。

4. 亜硫酸ガス法による銅-亜鉛鉱の分離

亜硫酸塩は複雑硫化鉱などの浮選において, 銅-鉛あるいは鉛-亜鉛の優先分離の際の抑制剤として広く用いられているが, 銅-亜鉛鉱の分離浮選に使用されている例は少ない。

F.W. Matthews らは¹¹⁾, 現場操業においてアルカリ度調節剤として Na_2CO_3 を用いる場合には, Na_2SO_3 を用いるよりは Na_2CO_3 と SO_2 との組合せで用いる方が試薬費も安くて済み, また浮選成績も良好となることを指摘し, Geco 鉱山産銅-亜鉛鉱を用いて詳細な浮選実験を行なった。その結果, Na_2SO_3 はそれと当量の $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ で置き換えることが可能であり, 銅-亜鉛分離浮選にかなりの利点を持つということを明らかにした。

第1表 パルプの pH におよぼす Na_2CO_3 の影響

Na_2SO_3 lbs/ton	Nil	0.45	0.90	1.80
(1) Na_2SO_3	8.1	8.2	8.3	8.4
(2) $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ Equiv. to (1)	—	8.2	8.1	7.9
(3) As in (2) +11% supplementary Na_2CO_3	—	—	8.5	8.5

以下, 簡単にその実験結果について述べる。

SO_2 と Na_2CO_3 溶液の化学反応式は(9)式に示されているようなものであるが, 実際にはその系の pH を含めたイオン平衡に影響を与える一連の化学平衡の全貌を示すものではない。

実験に用いた試料は Geco 鉱山産のもので, その分析品位は Cu 1.8%, Zn 3.5%, Fe 11.5% である。試料は 6 mesh 以下に破碎し, 更にロッドミルにて 67% の固体濃度で 15 min 間摩鉱を行ない浮選給鉱とした。その粒度は -200 mesh 59%であった。 Na_2CO_3 が Na_2SO_3 あるいは 3% SO_2 水溶液と共に摩鉱回路に加えられた。パルプのコンディショニングは, Fagergren 型浮選機でローターの回転数 2400 rev/min にて行なった。パイン油 0.096 lbs/ton およびアミルザンセート 0.0033 lbs/ton はコンディショナーに加えられ 2 min 間コンディショニングを行なった。浮選精鉱は 1 min 後, 2 min 後, 5 min 後の 3 回に分けて採取し, 第 1 フロスおよび第 2 フロス採取後にそれぞれアミルザンセート 0.0033 lbs/ton 添加した。空気混和を行なう場合は 4 in ガラス製の Pachuca 槽で行なった。

SO_2 を用いる実験においては(9)式から計算した Na_2CO_3 の当量に加えられた。 Na_2SO_3 を用いた場合にはパルプの pH を高めるために更に多量の Na_2CO_3 を加えた。第 1 表に示されているように, パルプの pH におよぼす Na_2CO_3 の影響は, Na_2SO_3 0.45 lbs/ton と当

第2表 銅粗選精鉱中の亜鉛および鉄の混入率

Reagents Used			% Zn & Fe Entrainment				Calculated Heads — %		
lbs/ton			At 90% Cu Recovery		At 95% Cu Recovery				
Na_2CO_3	Na_2SO_3	SO_2	% Zn	% Fe	% Zn	% Fe	Cu	Zn	Fe
3.00	None	None	15.5	18.5	25.0	26.0	1.79	3.50	11.40
3.00	0.45	None	14.4	20.3	22.5	28.5	1.76	3.48	11.68
3.38	None	0.23	8.4	15.6	14.0	18.5	1.68	3.53	11.07
3.00	0.90	None	12.1	20.2	17.0	23.0	1.73	3.53	11.59
3.75	None	0.46	11.0	18.2	15.0	22.3	1.69	3.45	10.96

第8図 銅精鉱中への亜鉛混入率におよぼす空気混和の影響

量の SO_2 を用いたときは全然認められず, Na_2SO_3 0.9 および 1.80 lbs/ton と当量の SO_2 を用いたときは低い pH を示した。しかしながら, 11%過剰の Na_2CO_3 を添加すると pH 変化が認められる。

Na_2SO_3 の量を変化した場合およびそれと当量の SO_2 と Na_2CO_3 とに置き換えた場合の亜鉛と鉄の混入率に対する影響は第2表に示すようである。第2表に示されているように, Na_2SO_3 0.9 lbs/ton およびそれ以下の量では試薬の全然添加されない場合と比較すると亜鉛混入率は増加している。しかし, Na_2CO_3 3.38 lbs/ton を添加して, SO_2 0.23 lbs/ton を用いた場合には, Na_2SO_3 の場合よりも好結果を示し, 銅実収率90%の場合の亜鉛混入率は8.4%とかなり低い。また, 鉄混入率も15.6%と他の試験結果より著しく低いことが認められた。

亜鉛混入率におよぼす空気混和の影響を調べた結果によると, 第8図に示されているように, Na_2SO_3 あるいは SO_2 の添加のない場合はパルプの空和気混和は亜鉛混入率に悪影響をおよぼし, 亜硫酸ガスの存在する場合は亜鉛混入率に対する空気混和の影響は銅実収率が約87%程度の場合までは無視し得るけれども, 浮選時間を長くして銅実収率を高くしようとするときは, 空気混和の影響を無視することが出来なくなる。これは多分亜硫酸塩が酸化して硫酸塩になることが原因であると思われる。再循環し, かなりの長時間空気混和を受けたパルプ中では選鉱用水の硫酸塩含量は実験室のバッチテストにより高い値を示す。この事実は実際の選鉱場の条件では銅-亜鉛の分離浮選に対してかなりの影響を与えるかもしれない。

以上, Matthews らの実験結果から, 銅精鉱中の亜鉛, 鉄の除去は銅実収率にもよるが精鉱 ton 当り 0.5 lbs/ton 以下の SO_2 量で最も効果的であり, その場合 SO_2 を中和するのに必要な当量以上の Na_2CO_3 を添加する必要

のないことが認められる。また, 現場操業では時として使われる空気混和は銅精鉱からの亜鉛, 鉄の除去に対して悪影響のあることが分る。

5. 銅-亜鉛鉱の分離浮選のための新しい抑制剤

最近の文献において, R.M. Manser らは¹²⁾ 閃亜鉛鉱に対して選択的に作用する新しい抑制剤として, Kr6D という試薬について発表している。銅-亜鉛鉱の分離浮選に対しても興味ある試薬と思われるので紹介したい。

Kr6D はアフリカアカシヤの樹皮から抽出された物質からの誘導体で, 未処理の抽出物はその物理化学的性質がケブラコに似ていると言われている。Kr6D の分子式はほぼ $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6$ で示され, 少なくとも27種の多価フェノール物質が含まれており, この中 catenol, resorcinol および pyrogallol などが同定されている。また, Kr6D の分子量はほぼ1,200~1,300であり, その物理的性質はつぎのようである。

密度	: 0.47 g/cm ³
水に対する溶解度 (20°C)	: 約 100 g/100 ml
50%水溶液の pH	: 4.5
25%水溶液の粘度 (20°C)	: 34 cP

まず, Kr6D の抑制効果を検討するために, 黄銅鉱, 閃亜鉛鉱および方鉛鉱など各種硫化鉱物の純粋試料について浮選試験が行なわれた。この場合, 捕収剤としてはポタシウム・アミルゼンセートを使用し, 添加濃度は 20 mg/l と一定にして pH 8 で浮選試験を行なった。ここでは以下, 黄銅鉱と閃亜鉛鉱の結果だけについて述べ, 他の硫化鉱物の結果は省略する。得られた結果は, 第9図に示すようである。第9図に示されているように, 閃

第9図 捕収剤としてゼンセートを使用した場合における閃亜鉛鉱と黄銅鉱の浮遊率におよぼす Kr6D の影響

亜鉛鉱の場合には Kr6D 2 ppm の添加で約50%の抑制がみられ、10 ppm の添加で完全に抑制されている。一方、黄銅鉱の場合には Kr6D 50 ppm で約50%の抑制がみられ、100 ppm という高濃度において完全に抑制される。以上の結果から、閃亜鉛鉱の場合には Kr6D のきわめて低い添加濃度において顕著な抑制効果が認められ、銅-亜鉛鉱の分離に対して選択性を有する抑制剤であることが推察される。

つぎに、Kr6D を用いて一連の優先浮選試験が行われた。浮選試験の試料はつぎのようにして得られた。すなわち、まず Cu-Pb-Zn の原鉱石 (Cu 0.85%, Pb 3.75%, Zn 7.40%) を用いて、ボールミル中にケイ酸ソーダ、炭酸ソーダ、シアン化ソーダ、硫酸亜鉛を添加して摩鉱したのち、KEX と Z200 を5:1で混合したものと ACC AF #33 を用いて粗選を行なう。つぎに、粗選精鉱にシ

アン化ソーダと硫酸亜鉛を添加してクリーニングを行ない供試試料を得た。試料の分析品位は Cu 11.8%, Pb 55.4%, Zn 13.5% であった。この試料について Kr6D と他の抑制剤としてのスターチ、SO₂ などとの比較検討が行なわれた。なお、分離浮選は1段のみでクリーニングは行なわれなかった。

まず、Kr6D とスターチとを比較するための浮選試験が行なわれた。得られた結果は第3表に示すようである。第3表に示されているように、Kr6D を用いた場合にはフロス中の銅実収率は62.5%で銅鉱物の若干の抑制がみられるが、それよりも尾鉱中の亜鉛実収率についてみると83.4%を示しており、Kr6D の閃亜鉛鉱に対する顕著な抑制効果が認められる。一方、スターチの場合には Test 1 の成績に示されているように、添加量が比較的小さいと閃亜鉛鉱は抑制されず浮選してくる。しかし、

第3表 黄銅鉱および閃亜鉛鉱に対するスターチと Kr6D の抑制効果の比較

Test No.	Collector	Modifier		Product	Weight (%)	Chalcopyrite		Sphalerite	
		type	kg/t			assay	distrib.	assay	distrib.
1	KEX + Z200	starch	0.1	conc.	77.4	13.4	87.8	13.2	64.8
				tails	22.6	6.4	12.2	18.8	35.2
				head	100.0	(11.8)	100.0	(13.3)	100.0
2	KEX + Z200	starch	0.2	conc.	10.2	28.4	24.6	11.1	7.9
				tails	89.8	9.9	75.4	13.9	92.1
				head	100.0	(11.8)	100.0	(13.6)	100.0
3	KEX + Z200	Kr6D	0.1	conc.	30.9	23.8	62.5	7.3	16.6
				tails	69.1	6.4	37.5	16.4	83.4
				head	100.0	(11.8)	100.0	(13.6)	100.0

第4表 SO₂ を併用した場合の黄銅鉱および閃亜鉛鉱に対するスターチと Kr6D の抑制効果の比較

Test No.	Collector	Modifier		Product	Weight (%)	Chalcopyrite		Sphalerite	
		type	kg/t			assay	distrib.	assay	distrib.
4	KEX + Z200	starch	0.1	conc.	41.9	22.0	78.5	16.3	50.9
		SO ₂	0.76	tails	58.1	4.3	21.5	11.3	49.1
				head	100.0	(11.7)	100.0	(13.4)	100.0
5	AF33	starch	0.05	conc.	22.4	32.9	62.7	16.4	27.6
		SO ₂	0.22	tails	77.6	5.6	37.3	12.4	72.4
				head	100.0	(11.7)	100.0	(13.3)	100.0
6	KEX + Z200	Kr6D	0.005	conc.	30.4	24.9	64.8	8.3	22.0
		SO ₂	0.78	tails	69.6	5.9	35.2	12.8	78.0
				head	100.0	(11.7)	100.0	(11.4)	100.0
7	AF33	Kr6D	0.02	conc.	11.9	68.8	69.6	17.9	15.8
		SO ₂	0.27	tails	88.1	2.5	30.4	12.8	84.2
				head	100.0	(11.8)	100.0	(13.4)	100.0
8	AF33	Kr6D	0.02	conc.	6.6	38.7	21.6	15.4	7.6
		SO ₂	1.03	tails	93.4	9.4	78.4	13.2	92.4
				head	100.0	(11.7)	100.0	(13.4)	100.0

Test 2 に示されているように、スターチの添加量を増加すると黄銅鉱までが著しく抑制される。このようにスターチは選択性に乏しい抑制剤であるといえることができる。

つぎに、Kr6D を SO_2 と併用した場合について検討した結果は、第4表に示すようである。第4表において、Test 4 と Test 6 とを比較してみると、Test 6 の結果に示されているように、Kr6D の閃亜鉛鉱に対する抑制効果の顕著であることが分る。また、Kr6D を SO_2 と併用して使用した場合には、スターチと SO_2 を併用した場合よりも Kr6D の添加量はスターチの 1/20 量で試薬添加量は少なく済む。Test 5 と Test 7 は捕収剤としてエロフロートを使用した場合の結果を示しており、この両テストとも SO_2 は 0.2 Kg/t 添加されている。Test 5 のスターチを用いた場合には黄銅鉱が著しく抑制されるのに対して、Test 7 の Kr6D を使用した場合には黄銅鉱はさほど抑制されることなく、銅-亜鉛鉱の分離は比較的良好に行なわれている。Test 8 は Kr6D を使用して SO_2 の添加量を増加した場合の結果を示している。この Test 8 の結果から分るように、 SO_2 の添加量を増加すると黄銅鉱も著しく抑制されるので注意を要する。

以上の結果から、Kr6D は閃亜鉛鉱を選択的に抑制し、銅-亜鉛鉱の分離浮選における閃亜鉛鉱の抑制剤として興味深い試薬であると思われる。

6. 捕収剤被膜の脱着処理による銅-亜鉛鉱の分離

一般的に銅-亜鉛鉱の分離浮選は、銅精鉱中からの脱亜鉛、あるいはまた亜鉛精鉱中の脱銅浮選を行ないたい場合に遭遇することが多い。このような場合には、鉱物表面上に捕収剤被膜が吸着しており、銅鉱物と亜鉛鉱物の分離性の低下、すなわち抑制が困難となる。したがって、銅鉱物と亜鉛鉱物の分離性を改善するためには、捕収剤被膜の除去を行なうことが重要である。

捕収剤被膜の除去の方法として、L. Frank は¹³⁾ 物理的方法と化学的方法とに分けて考えている。物理的な方法としては、(a)水洗による脱着、(b)機械的剝離法、(c)再摩鉱による脱着、(d)熱的作用による脱着、(e)電流的作用による脱着、(f)超音波処理による脱着などを挙げている。一方、化学的な方法としては、(g) Maubacher 鉱山で行なわれている水酸イオンによる脱着、(h) Leninogorsk (U. S. S. R.) 鉱山で行なわれている硫化ソーダによる脱着について述べている。物理的方法については V. A. Glembotsky の論文¹⁴⁾ が引用されている。

Glembotsky が述べている物理的方法による捕収剤被膜の脱着法のうち、熱湯処理および電流加熱による実験結果について簡単に述べる。第5表はその結果の一部を示している。この場合、閃亜鉛鉱試料は銅活性化処理が

第5表 熱湯処理と電流処理による捕収剤被膜の脱着効果の比較

Mineral froth present	% result of heat treatment	
	With water	With electric current
Sphalerite	10	50
Chalcopyrite	99.5	97

行なわれている。電流による加熱時間は閃亜鉛鉱に対しては 6 min 間、黄銅鉱に対しては 1~2 min 間である。また、熱湯処理は 100℃、2 min 間である。第5表に示されているように、銅活性化を受けた閃亜鉛鉱のザンセート被膜はきわめて脱着しにくく、これとは反対に黄銅鉱表面のザンセート被膜は脱着し易いことが認められる。以上のことから、銅活性化を受けた閃亜鉛鉱と黄銅鉱の分離を行なうために、熱湯処理または電流加熱処理法を適用して逆浮選による分離の可能性が十分あるものと考えられる。

上に述べた化学的方法のうちの一つとして硫化ソーダによる捕収剤被膜の脱着については、A.S. Konev ら¹⁵⁾ が硫化ソーダによるバルク精鉱の脱着工程の導入を提唱したのに始まる。この方法はソ連の Leninogorsk 選鉱場で採用された。硫化ソーダによる捕収剤被膜の脱着と脱水の工程は第10図に示すようである。第10図に示されているように、まず銅-鉛-亜鉛-黄銅鉱のバルク精鉱が採取され、ついでバルク精鉱は Na_2S によって条件付けされ、さらに脱水されて試薬が除去される。脱着処理後、このバルク精鉱は再摩鉱されて優先浮選によって分離さ

第10図 Leninogorsk における脱着工程

第6表 銅-亜鉛パルク精鉱を硫化ソーダにより捕収剤被膜の脱着処理を行なった場合の浮選分離成績

Product	Weight, %	Assay, %		Recovery, %	
		Cu	Zn	Cu	Zn
Zinc concentrate	36.3	1.5	54.5	2.5	91.7
Copper concentrate	63.7	31.8	3.2	97.5	8.3
Feed	100.0	21.8	21.6	100.0	100.0

れている。このような脱着工程の導入により、銅-亜鉛鉱の分離浮選における分離成績の向上が期待される。

硫化ソーダによる捕収剤被膜の脱着処理として銅-亜鉛分離を行なった場合の具体的な分離浮選成績の例としては、S.I. Mitrofanov の論文¹⁶⁾に A.S. Konev ら¹⁷⁾の研究を引用して紹介されている。この場合、まず銅-亜鉛パルク精鉱を Na_2S で脱着・洗浄処理を行なったのち、パルプにソーダ灰、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ を添加し、最後に CuSO_4 を添加して閃亜鉛鉱を活性化し、銅鉱物を抑制して浮選を行なっている。得られた結果は第6表に示すようである。第6表に示されているように、浮鉱として得られた亜鉛精鉱の実収率は91.7%、Zn品位は54.5%であり、また銅精鉱のCu実収率は97.5%、Cu品位31.8%ときわめてすぐれた分離成績が得られている。なおこの場合、銅鉱物の抑制剤としてフェリシアン化カリウム

を使用していることは注目される。この抑制剤については S.I. Mitrofanov¹⁸⁾ が詳細な研究を行っており、銅鉱物の抑制に対して $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ および $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ などが顕著な抑制効果を示すことを明らかにしている。

最後に、最近の研究から脱着工程を導入してシアン化物を使用しないで銅-亜鉛の分離を行なっている例について述べる。これは V.A. Botcharov ら¹⁹⁾ によって研究されたもので、研究結果のうち Utchalinsk 鉱山産の鉱石について行なわれた結果について述べる。鉱石の組成は、銅鉱物と亜鉛鉱物の比が1:3で、銅鉱物のうち85%は黄銅鉱で、その他は斑銅鉱、砒黝銅鉱、銅藍である。フロシートおよび試薬条件は第11図に示すようである。第11図に示されているように、まず鉱石は -0.074 mm 86~88%まで摩鉱されたのち、ブチルザンセートと硫酸銅を添加して pH 12.9 という著しく高い pH 値で出来るだけ黄鉄鉱を抑制して銅-亜鉛パルク精鉱を得る。つぎに、 Na_2S 、 ZnSO_4 、活性炭を添加して捕収剤被膜の脱着処理を行ない、ブチルザンセートにより銅鉱物を浮遊せしめ、粗選精鉱をクリーニングして銅精鉱を得ている。銅浮選の尾鉱に CaO と CuSO_4 を添加して閃亜鉛鉱を活性化したのち、亜鉛精鉱を得ている。このフロシート

第11図 Utchalinsk 選鉱場における銅-亜鉛分離のためのフロシート

第12図 銅精鉱中の金属実収率におよぼす摩鉱の影響

第7表 シアン化物を使用しない場合の硫化ソーダ脱着処理による Utchalinsk 選鉱場における銅-亜鉛の分離成績

Product	Content, %		Recovery, %	
	copper	zinc	copper	zinc
Bulk copper-zinc concentrate	2.96	7.94	86.9	90.2
Copper concentrate	17.85	5.78	77.7	6.6
Zinc concentrate	0.55	48.22	2.83	71.5

にも示されているように、再摩鉱の強化が目立つ。これは Botchanov らが再摩鉱の必要性を検討するために、銅-亜鉛バルク精鉱に対して摩鉱の程度を種々変化して浮選試験を行ない、第12図に示すような結果を得たことによるものである。なお、この場合の浮選条件は Na_2S 300 g/t, ZnSO_4 1 kg/t, 活性炭200 g/t, ブチルザンセート 50 g/t, 起泡剤 40 g/t, pH 9 である。第12図に示されているように、 -0.044 mm 95%程度に摩鉱することにより、銅実収率は低下することなく、銅精鉱中の亜鉛の混入率を低下することが可能であることが認められる。この試験の結果から、摩鉱の強化が行なわれた。なお、このフロシットによる銅-亜鉛の分離成績は第7表に示すようである。第7表に示されているように、銅精鉱中の Cu 実収率は77.7%, Cu 品位17.85%であり、亜鉛精鉱中の Zn 実収率は71.5%, Zn 品位48.22%とかなり良好な結果が得られている。

以上、硫化ソーダによる捕収剤被膜の脱着処理による銅-亜鉛鉱の分離について述べたが、このような脱着処理工程の導入により銅-亜鉛鉱の分離成績の改善が期待される。

7. 結 言

銅-亜鉛鉱の分離浮選について、著者らの研究結果をまじえて、過去の文献の中から興味ある方法と思われるものについて述べた。銅-亜鉛鉱の分離浮選の場合、可溶性塩類とくに銅イオンおよび捕収剤被膜の吸着が大きな影響を与えているものと思われる。単体分離の問題については割愛したが、これもまた重要な問題の一つであるものと考えられる。ここで述べたように、銅-亜鉛分離のための新しい処理方法、新しい抑制剤の提唱もなされている。これらの研究の結果について実験を試み、適用の可能性を検討することもまた無意味なことではないと考える。本文において重要な研究で脱落しているものもあると思われる。また思わぬ誤謬をおかしている点もあることと思われる。御指摘頂ければ幸いである。

参 考 文 献

- 1) W.M. Latimer: The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions, 2nd Ed. Prentice-Hall Inc. (1959)
- 2) T. W. Holmsen: Mining Magazine, Oct., Vol. 115, No. 4, p. 280 (1966)
- 3) V.A. Glembotsky, M.M. Sorokin: Chemical Abstract, Vol. 56, 2202 (Nauch Sooshchen. Inst. Gorn. Dela, Akad. Nauk SSSR, Vol. 6, 77~84)
- 4) 向井 滋, 中広吉孝: 日本鉱業会誌, 85巻, 970号, 昭和44年2月, 77頁
- 5) 向井 滋, 中広吉孝: 4)に同じ
- 6) A.M. Gaudin, D.W. Fuerstenau, G.W. Mao: Mining Engineering, April, p. 430 (1959)
- 7) 向井 滋, 中広吉孝: 日本鉱業会誌, 84巻, 958号, 昭和43年2月, 115頁
- 8) I.W. Wark, A.B. Cox: Trans. AIME, Vol. 112, p. 267 (1934)
- 9) 向井 滋, 中広吉孝: 4)に同じ
- 10) 向井 滋, 中広吉孝: 7)に同じ
- 11) F.W. Matthews, D. Raicevic: Trans. Can. Inst. Mining Met., Vol. 65, p. 165 (1962)
- 12) R. M. Mauser, P. R. A. Andrews: International Journal of Mineral Processing, No. 2, p. 207 (1975)
- 13) L. Frank: Erzmetall, Vol. 18, p. 223 (1965)
- 14) V.A. Glembotsky: International Mineral Processing Congress, London, p. 285 (1960)
- 15) A.S. Konev, L.B. Debrivnaja: International Mineral Dressing Congress, Stockholm, p. 541 (1957)
- 16) S.I. Mitrofanov: International Mineral Dressing Congress, Stockholm, p. 441 (1957)
- 17) A.S. Konev, Ju. I. Eropkin: Trudy III Naučno-techničeskoj sessii Instituta Mechanobra. Metallurgizdat, Moskva, 1956.
- 18) S.I. Mitrofanov: 17)に同じ
- 19) V.A. Botcharov 他: International Mineral Processing Congress, Italy, Special Volume, p. 183 (1975)

Consideration for Some Problems and Improved Measures on Separation of Cu-Zn Ores

Shigeru MUKAI, Takahide WAKAMATSU,
and Yoshitaka NAKAHIRO

It is well known that the separation of copper and zinc minerals in the complex sulphide ores flotation is very difficult. On the other hand, it is also important to recover sphalerite entrained in the copper concentrate which is produced from the concentrators treating Cu-Pyrite ores and to recover chalcopyrite entrained in the zinc concentrate which is produced from the concentrators treating the Pb-Zn ores. Thus, the separation technique of Cu-Zn ores includes many difficult problems which have to improve.

In this paper, the authors considered on many problems for the separation of Cu-Zn ores and discussed on how to separate the above minerals from the research works of the previous papers of the authors and others. There are many reasons why the separation of Cu-Zn ores is very difficult. One of them is the copper ions existing in the flotation pulp. Accordingly, the prevention and deactivation of the copper-activated sphalerite were discussed in order to separate the Cu-Zn ores.

Among the previous research works which were carried out by the authors, the prevention and deactivation of copper activation for sphalerite were most effective by the use of sodium sulphide and ferric ion solution containing sulphuric acid. The effect of sodium sulphide on the prevention of copper activation for sphalerite was studied in the presence of sulphurous acid or sodium cyanide used as a depressant of sphalerite. From the results obtained, it may be considered that the copper activation of sphalerite is prevented perfectly by the use of sodium sulphide. Then the deactivation of the copper-activated sphalerite was investigated in a series of the laboratory experiments by the use of ferric ion solution containing sulphuric acid. From the results obtained, it was recognized that the deactivation of copper-activated sphalerite could be attained remarkably by the treatment of 980 mg/l Fe^{+++} solution containing over 4 vol.% of H_2SO_4 . O_2 gas accelerates the deactivation of the copper-activated sphalerite by the treatment of the above both solution. The temperature is one of the important factors for the deactivation. Using the flotation machine, the differential flotation test of Cu-Zn ore were carried out. The separation of Cu-Zn ore was successful by the deactivation treatment for Cu-Zn ore.

From the recent paper by R. M. Manser and P. R. A. Andrews, a new reagent, Kr6D, as a depressant for sphalerite in a differential sulphide flotation stage was introduced in this paper. Small-scale laboratory flotation tests on such pure sulphide minerals as sphalerite and chalcopyrite indicated that the Kr6D is capable of depressing sphalerite when used in small doses. At higher concentrations, chalcopyrite is also depressed. Single-stage batch-scale flotation tests were carried out on bulk concentrates containing the sulphide minerals. The Kr6D was compared with starch as a depressant both in the presence and in the absence of sulphur dioxide. In each case the new modifier was shown to be more effective.

In addition to the above methods for the separation of Cu-Zn ores, the authors considered the possibility of improving selective flotation of bulk flotation concentrates from the previous papers of some other authors, including the abrasive action of high temperature and electric current for the adsorption collector layer on sphalerite and chalcopyrite. The desorption of collector layer on the Cu-Zn bulk concentrate by the use of sodium sulphide was discussed.