鉛-亜鉛酸化鋳の浮選*

若 松 貴 英**

Flotation of Oxidized Lead-Zinc Ore

by Takahide WAKAMATSU

The paper deals with the development of the flotation of oxidized lead and zinc ores informed so far on the basis of both fundamental studies and actual plant practices.

An emphasis is especially placed on the sulfidization-flotation method.

1. 結 言

金属鋳資源の開発に伴って酸化鋳の処理は益々重要視されることが予想される。重金属酸化鋳の浮選に関しては、最近かなり基礎研究の結果が報告されて来ているが、硫化鋳を対象とした場合に比し実操業では精鋳品位や実収率の点で浮選が十分に適用されているとは考えられず、さらに今後も技術の改善に向って絶えざる研究が必要である。

昭和54年6月上旬ポーランドのワルシャワで第13回国際選鋳会議が開催され、その会期中にたく選鋳及び湿式冶金の立場から鉛・亜鉛酸化鋳の処理に関するセミナーが催され、浮選については過去長期間にわたり基礎研究並びに実操業への応用を行なっているイタリーのサルジニア島における鉛・亜鉛酸化鋳の浮選についての報告ならびに討議が行なわれた。

本文では、これまでに報告されている鉛・亜鉛酸化鋳に対する硫化-浮選法に関する基礎研究を概説すると共に、前述の国際会議のセミナーに提出された資料の一部を紹介する事にした。

2. 鉛・亜鉛酸化鋳の浮選に関する基礎事項

鉛・亜鉛の酸化鋳物の種類は多いが、ここでは鉛は白鉛鋳と硫酸鉛鋳、亜鉛については菱亜鉛鋳を中心にして述べる。

これら酸化鋳物に対する浮選は一般に、(1) 脂肪酸捕

収剤を用いた石けん浮選、(2) 長鎖の炭化水素基と SH を有する捕収剤による直接浮選、および (3) 硫化後ゼンセートあるいはアミン等の捕収剤を用いた浮選、の3種が挙げられている¹⁾。オレイン酸その他の脂肪酸による直接浮選では選択性の点で十分な結果が得られないと言われており^{2),3)}、長鎖の炭化水素基と SH を有する捕収剤による浮選については純粋鋳物の混合した人工試料による試験では良い結果が得られているが⁴⁾、実操業では安定した成績が得られないようであり、現在のところ、対象鋳物を硫化した後、従来の捕収剤を用いて浮選する方法がもっとも一般的な方法となっている。

第1表は、硫化剤による各種鋳物の硫化の難易を示したものであるが、白鉛鋳、硫酸鉛鋳は硫化が容易であるが、一方菱亜鉛鋳は極めて困難である。

2.1 鉛酸化鋳に対する硫化-浮選法の基礎研究

Shorsher⁵⁾ は硫化ソーダで処理した白鉛鋳は捕収剤なしで浮遊し得ることを報告している。 $-60+15\mu$ の白鉛鋳試料を $470 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ の硫化ソーダで処理した後、蒸留水で2~3回洗浄し、洗浄した鋳物を浮選セルに移し捕収剤なしで浮選させた。得られた結果は第1図のようである。9分間で白鉛鋳の約80%が回収され、硫化処理した白鉛鋳は極めて浮遊し易いことがわかる。

Mitrofanov⁶⁾ らは、白鉛鋳に対し硫化した場合および硫化しない場合のゼンセートの吸着を検討している。その結果の一例が第2図に示されている。第2図より、硫化しない場合にも白鉛鋳表面に対しゼンセートの吸着は認められるが、硫化することによりゼンセートの吸着が顕著であることがわかる。

しかし、硫化ソーダの過剰の添加は白鉛鋳の浮遊を抑

* 昭和54年11月6日日本会第63回例会において発表

** 京都大学工学部助教授資源工学教室
昭和54年10月8日受理

第1表 各種鉱物の硫化の難易

硫化の容易なもの	硫化の困難なもの	硫化しないもの
含金黄鉄鉱 [Auriferous pyrite]	水鉛鉛鉱 [Wulfenite, PbMoO_4]	自然金 [Native gold, Au]
自然銀 [Native silver, Ag]	緑鉛鉱 [Pyromorphite, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$]	珪孔雀石 [Chrysocolla, $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
自然銅 [Native copper, Cu]	ミメタイト [Mimetite, $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$]	錫石 [Cassiterite, SnO_2]
赤銅鉱 [Cuprite, Cu_2O]	磁鉄鉱 [Magnetite, Fe_3O_4]	酸化鉛 (各種)
孔雀石 [Malachite, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]	赤鉄鉱 [Hematite, Fe_2O_3]	マンガン鉱 (各種)
藍銅鉱 [Azurite, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$]		重石鉱 (各種)
硫酸鉛鉱 [Anglesite, PbSO_4]		紅亜鉛鉱 [Zincite, ZnO]
白鉛鉱 [Cerussite, PbCO_3]		菱亜鉛鉱 [Smithsonite, ZnCO_3]
		菱鉄鉱 [Siderite, FeCO_3]

第1図 捕収剤を添加しない場合の硫化処理した白鉛鉱の浮遊率

制することになる。硫化を目的とした場合、最適の硫化剤添加量が存在する。第3図は硫化ソーダの添加量を変化した場合の白鉛鉱に対するザンセートの吸着量および白鉛鉱の浮選による実収率の変化を示したものである⁷⁾。第3図の結果より、ザンセートの吸着量と白鉛鉱の実収

第2図 白鉛鉱を硫化した場合およびしない場合のザンセートの吸着
 1 Na_2S 16 mg/l で硫化した場合
 2 Na_2S 8 mg/l で硫化した場合
 3, 4 硫化しない場合

率との間には密接な相関々係があり、ザンセートの吸着量および白鉛鉱の実収率を最大にする硫化ソーダの最適濃度が存在することがわかる。この例では、100~400 g/t が硫化ソーダの最適添加量となっている。

Wark と Cox⁸⁾ は気泡着法を用いて、白鉛鉱および硫酸鉛鉱を硫化後ザンセートで浮選する場合の浮遊臨界条件を決定している。第4図は白鉛鉱を試料とし、エチルザンセートおよびアミルザンセートを用いた場合の浮遊臨界条件を求めた結果であり、第5図は硫酸鉛鉱について同様に浮遊臨界条件を求めた結果である。第4図および第5図の結果から、白鉛鉱は硫化の pH 領域が5~9、一方硫酸鉛鉱は5~10であり、いずれの場合もアミルザンセートを使用した場合が浮遊の領域が拡大され、安定した捕収が得られることが推察される。

2.2 亜鉛酸化鉱に対する硫化-浮選法の基礎研究

第1表より菱亜鉛鉱は非常に硫化し難い鉱物であることがわかるが、Andreeva⁹⁾ は菱亜鉛鉱がパルプを50~

Recovery %; Sorption of xanthate % of amount added

第3図 硫化ソーダの添加量と白鉛鉱に対するザンセートの吸着量及び白鉛鉱の浮選実収率との関係
 白鉛鉱: -25+10 μ , 1: 浮選実収率,
 2: ザンセート吸着量
 (固-液比1:16,
 エチルザンセートカリ 50 g/t)

第4図 白鉛鉍表面への気泡接着に及ぼす pH 値と硫化ソーダ濃度の影響

60°に加温すると硫化されることを報告している。さらに、これに関する詳細な研究は Mitrofanov により実施され異極鉍も菱亜鉛鉍と同様に硫化されることを報告している¹⁰⁾。

第6図は Mitrofanov により菱亜鉛鉍を用いて pH 10 にて鉍物表面上の硫化物被膜の生長に及ぼす温度の影響について調べられた結果である。硫化は時間と共に進行し、さらに温度が大になるほど促進される。又、第7図は異極鉍について硫化物被膜の生長に及ぼす pH の影響を検討した結果である。第7図から異極鉍の場合硫化物被膜の生長は pH が大になる程低下することが認められる。この事は硫化剤として高 pH 値を与える硫化ナトリウムよりも NaHS を用うる場合が良い結果を示す場合の一つの説明ともなろう。

Davis¹¹⁾ は菱亜鉛鉍をまず硫化し、しかる後硫酸銅で活性化した後、通常の硫化物浮選に用いられるザンセート類で浮選し得ることを報告した。Mitrofanov¹²⁾ はこの現象に対する詳細な研究も報告しており、第8図は菱亜鉛鉍について硫化後、硫酸銅で活性化し、しかる後イソアミルザンセートで捕収した場合の Na₂S の濃度によるザンセートと S⁻ との吸着量および浮遊実収率の変化を検討した結果である。S の吸着量は Na₂S の濃度の

第5図 硫酸鉛鉍表面への気泡接着に及ぼす pH 値と硫化ソーダ濃度の影響

第6図 菱亜鉛鉍表面上の硫化被膜の生長に及ぼす温度の影響
(Na₂S 0.31 g/l, pH=10, 固-液比1:20)

増加と共に増大しているが、ある濃度以上になると菱亜鉛鉍へのザンセートの反応を阻止し、菱亜鉛鉍の浮遊は抑制される。したがって、硫化を目的とした場合適正な硫化ソーダの添加濃度が存在する。

第9図は、硫化後銅活性化した菱亜鉛鉍に対するイソアミルザンセート吸着の温度依存性を検討した結果である。ザンセートの吸着は温度が大になる程増大している。したがって、第6図および第9図の結果よりパルプを 50°～60°に加温することは酸化亜鉛鉍の硫化およびザンセートの吸着の両者に寄与することになる。

第10図は菱亜鉛鉍および異極鉍を用い硫化後硫酸銅で活性化した試料に対しザンセート濃度を变化せしめた場合のブチルザンセートの吸着および浮遊実収率の変化を調べた結果である。両者は類似した挙動を示すが、若干菱亜鉛鉍の浮遊性が良い。

亜鉛酸化鉍をあらかじめ硫化ソーダなどの硫化剤で硫

第7図 異極鉍表面上の硫化被膜の生長に及ぼす pH の影響
(Na₂S 0.23 g/l, 固-液比=1:20)

第8図 硫化後、硫酸銅で活性化した菱亜鉛鉱を用いた場合、ザンセートの吸着、硫黄の吸着、浮選実収率と硫化ソーダ濃度との関係
(1) 浮選実収率、(2) ザンセートの吸着、(3) 硫黄の吸着

化して後アミンを捕収剤とした浮選に供するという方法がフランスにおいて盛んに研究された^{(13),(14),(15)}。硫化後に使用するアミンとしては炭素原子12~15の第一級脂肪族アミンが最良である事を確認している。一例として第

第9図 硫化後銅活性化した菱亜鉛鉱に対するイソamilザンセート吸着の温度依存性
(ザンセート 10 mg/l, pH=9)

第10図 硫化後銅活性化した菱亜鉛鉱および異極鉱について、ザンセート吸着、浮選実収率とザンセート濃度との関係

- 1: 菱亜鉛鉱の実収率 2: 異極鉱の実収率
3: 菱亜鉛鉱に対するザンセートの吸着
4: 異極鉱に対するザンセートの吸着

第11図 植物質アミンと動物質アミンとの浮選実収率に対する比較

11図は、イタリアのサルジニア島における菱亜鉛鉱、異極鉱、などカミンと呼ばれる酸化亜鉛鉱を資料として植物質アミン (C12 のドデシルアミンが主成分) と動物質アミン (C18 のオクタデシルアミンが主成分) を用いた場合の比較試験をした結果であり、C12 を主成分とした植物質アミンが良好である事を示している。

第12図は脂肪族一級アミンを用い各種酸化亜鉛鉱を硫化後浮選した場合の pH と浮遊率との関係を示した結果である。菱亜鉛鉱と水亜鉛土 (Hydrazincite, $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$) さらに異極鉱と珪酸亜鉛鉱とはそれぞれ同様の挙動を示し、前者は最大の浮遊率が pH 10.5、一方後者は pH 11.5 において認められる。

亜鉛の炭酸塩である水亜鉛土や菱亜鉛鉱の場合主たる脈石が石灰岩やドロマイトのような含カルシウム鉱物であり、亜鉛の珪酸塩である異極鉱や珪酸亜鉛鉱の場合主

第12図 各種酸化亜鉛鉱を硫化後アミン浮選した場合の pH と浮遊率との関係

第13図 Gaudin selective index と pH との関係

たる脈石は石英である。菱亜鉛鉱と含カルシウム鉱物および異極鉱と石英との組合せた系に対するアミンを捕収剤とした場合の Gaudin selective index と pH との関係を示したのが第13図である。第13図より Selective index は菱亜鉛鉱の場合 pH 11, 異極鉱の場合は pH 11.3 が最大である。

アミンを捕収剤とする浮選において鉱石に粘土鉱物が存在する場合、スライムのコントロールが必要であることを Rey¹⁶⁾ は強調している。アミンは、粘土鉱物の陽イオンとの交換吸着により著しく消費されることが一因であり、アミンのエマルジョンの使用を推奨している。

Billi¹⁷⁾ の研究では、アミンをパインオイルとケロシンの溶液に溶解し水中でエマルジョンとしたもの(重量比; アミン12, パインオイル4, ケロシン2, 水73)が最良であることを報告している。第14図はその結果の一例である。

3. 実 操 業 例

鉛の硫化鉱および酸化鉱を含む鉱石の処理について実操業報告は幾つか挙げられる^{18), 19), 20)}。例えば, Darwin 選鉱工場は¹⁸⁾ 硫化物として方鉛鉱, 酸化鉛鉱は主として

第14図 アミンの消費量と浮選実収率との関係

白鉛鉱および硫酸鉛鉱の鉱石を処理しているが、まずザンセート、珪酸ソーダおよび起泡剤を添加して方鉛鉱および銀鉱物採取する。次に酸化鉛鉱を硫化ソーダで硫化して珪酸ソーダおよびアミルザンセートを添加して浮選を行なう。この際、少量の黄鉄鉱を抑制するために青化ソーダを添加している。このようにして粗鉱品位 Pb 7 %の鉱石から87%の実収率で採取している。

亜鉛の酸化鉱を約 50°C のパルプ中で硫化し、その後硫酸銅で活性化しザンセート型捕収剤で浮選する方法による実操業報告については、北部イタリアの Gorno 選鉱工場からの報告がある²¹⁾。この工場では鉛・亜鉛の硫化鉱および酸化鉱を処理しているが、まず硫化鉛と酸化鉛を共に回収して鉛精鉱とし、次いで亜鉛の硫化鉱(閃亜鉛鉱)精鉱を通常の方法で回収した後、その尾鉱を pH 11 で温度 45~50°C の条件で菱亜鉛鉱および異極鉱を硫化し、しかる後硫酸銅で活性化しアミルザンセートで捕収して酸化亜鉛精鉱としている。浮選成績を示せば第2表のようである。粗鉱の Zn 品位8.50%の鉱石から約80%の Zn 実収率(酸化亜鉛鉱回収率76.43%)を得ている。

なお、この方法は、粘土分や酸化鉄の多い鉱石に対しては良好な成績が望めないと言われており、サルジニア島の酸化亜鉛鉱に対しては成功しておらない²²⁾。

4. San Giovanni 選鉱工場(サルジニア島)の酸化亜鉛鉱の処理

イタリアのサルジニア島の酸化亜鉛鉱に対しては硫化

第2表 Gorno 選鉱工場での浮選成績

		Percent Zn total	Percent ZnO	Percent ZnS	Percent Pb total	Percent PbO	Percent PbS
Heads		8.50	6.30	2.20	1.00	0.7	0.3
Concentrates	Lead	6.60	—	—	60.00	39.0	21.0
	Sphalerite	59.60	1.00	58.60	1.20	—	—
	Calamine	38.90	38.30	0.60	0.60	—	—
Tailings		1.97	1.79	0.18	0.11	—	—
Percent recoveries		79.74	76.43	89.24	79.50	—	—

表3第 San Giovanni 選鉱工場の酸化鉱石処理の成績推移

Year	Feed		Concentrates		Recoveries	
	Pb (%)	Zn (%)	Pb (%)	Zn (%)	Pb (%)	Zn (%)
1958	2.52	6.00	69.88	39.83	78.6	57.1
1959	2.35	5.59	68.51	39.84	79.5	58.1
1960	2.32	5.01	68.59	39.39	83.2	54.5
1961	2.05	5.74	68.71	39.00	80.4	66.1
1962	1.48	5.21	67.00	39.64	78.9	68.1
1963	1.66	5.48	67.70	38.91	78.2	67.9
1964	1.64	4.31	67.41	39.31	78.9	67.2
1965	1.59	3.75	67.71	38.37	77.7	65.0
1966	1.30	4.16	66.69	37.34	74.7	66.6
1967	0.92	3.81	65.94	38.88	76.1	62.7
1970	1.39	3.33	63.87	39.80	69.3	57.4
1971	1.90	5.05	66.21	40.82	69.7	60.7
1972	1.67	4.18	65.37	40.17	73.3	63.7
1973	1.12	4.48	62.00	39.90	68.2	58.2
1974	1.10	3.86	63.00	37.90	74.5	57.0
1975	0.75	3.51	65.88	36.81	57.9	53.8

-アミン浮選が行なわれている。第13回国際選鉱会議のセミナーでは San Giovanni 選鉱工場で実施された過去20年間の酸化亜鉛鉛浮選の推移が報告された²³⁾。ここでは酸化鉛鉱を回収した後、脱スライムを行ない酸化亜鉛鉱を回収しているが、第3表が酸化鉱石処理の1958～1975年間の実績表であり、第4表は試薬およびその消費量の推移である。

第3表より Zn 実収率が1961年より飛躍的に向上したのは、スライム中に逃げる酸化亜鉛鉛を少くし微細な酸化亜鉛粒子を浮選することを目的として、第15図に示すような系統でサイクロン分級を強化し、かつ粒度別浮選を実施した為である。約 10μ 以下をスライムとして棄却していたものが、 7μ まで浮選処理することになり、

給鉱に対してスライムが約22%であったものが14%にまで減少した事を報告していた。Campo Pisano 工場でも分級を強化し $+2\mu$ を浮選処理にかけ、かつ粒度別浮選を実施しスライム中に逃れる酸化亜鉛微粒子を回収している²³⁾。なお、San Giovanni 選鉱工場で粒度別浮選を実施する際 $-20+7\mu$ の粒度範囲は狭いためパルプ濃度変動し易く成績が安定しない傾向にある。これは第1サイクロンのアンダフローより約10%の量を補給することにより解決した。

硫化剤としての BaS は Na_2CO_3 と共用する場合は、 Na_2S とほぼ同程度の効果があることを基礎研究から確かめているが、1960年より Na_2S に変更している。1970年より Na_2S の使用量が急激に増加し浮選成績も低下し

第4表 San Giovanni 選鉱工場の浮選試薬消費量の推移

Year	Pine oil	Na-silicate	Na_2CO_3	BaS	Na_2S	Amine
1958	71	1470	1879	4185	—	105
1959	66	1356	1710	3476	—	91
1960	45	1020	2147	—	4010	89
1961	25	325	2325	—	2511	102
1962	25	546	2130	—	2612	105
1963	31	702	2441	—	2826	107
1964	16	582	2109	—	2766	100
1965	17	540	2169	—	2264	77
1966	15	600	1961	—	2317	89
1972	89	1912	1793	—	3521	161
1973	79	2284	2216	—	3976	169
1974	152	3518	2020	—	4166	167

第5表 用水の硬度と酸化亜鉛鉱の浮選成績

Kind of water	Hardness (°F)	Product grade (Zn, %)		Recovery (Zn, %)
		Concentr.	Reject	
Underground soft water without treatment	42.5	34.2	4.89	59.1
After softening	n.d.	26.4	2.61	80.3
After deionization	—	34.0	2.35	82.0
Thickener overflow	15	31.4	2.40	81.8

第15図 粒度別浮選を採用した San Giovanni 選鉱工場の浮選回路

ているが、これは大量の堆積鉱を処理し始めた事にも原因するが、もっと大なる原因は用水の水質変化を指摘している。第5表には、硬度の異なる水を用いた亜鉛酸化鉱の浮選結果を示しているが、用水のイオン強度あるいは硬度は酸化鉱の浮選に極めて重大な影響を与える事を強調している。

5. 結 言

鉛・亜鉛酸化鉱の浮選、とくに本文では硫化-浮選法について基礎事項および操業例について述べた。

一般に酸化鉱は浮選が困難である。これは、対象となる酸化鉱物の種類が多く組織、構造など多種多様であり、又同一鉱物でも浮遊性が異なり、スライムが生成し易く、可溶性塩類を伴うなどの原因がある。又、目的酸化鉱物のスライム化が避け難い場合が多く、除去されるスライム中に多量の目的鉱物を含むことになる。微細粒子の浮選が今後の酸化鉱の処理における一つの課題であろうと考えられる。

参 考 文 献

- 1) A. M. Gaudin: "Flotation", Mc-Graw Hill, New York, 1957, pp. 251~253, pp. 460~467
- 2) M. Rey: Rev. L'Ind. Min., vol. 47, No. 2, pp. 105~120 (1965)
- 3) 日井美夫: 日本鉱業会誌, 71巻, 879号, pp. 735~

739 (1961)

- 4) A. M. Gaudin: "Flotation", Mc-Graw Hill, New York, 1932, pp. 294~298, pp. 314~315
- 5) I. N. Shorsher: Flotation of Carbonate Mineral, in V. I. Klassen and V. A. Mokrousov ed. "An Introduction to the Theory of Flotation", Butterworths, London, p. 313 (1963)
- 6) S. I. Mitrofanov: 同上, p. 315 (1963)
- 7) O. S. Bogdanov, V. Y. Hainman, A. K. Podnek, and N. A. Tanis: "Progress in Mineral Dressing" IMPC, Stockholm, (1957) pp. 479~491
- 8) K. L. Sutherland and I. W. Wark: "Principles of Flotation", Aust. Inst. Min. Met., Melbourne, (1955) pp. 164~167
- 9) A. P. Andreava: Tsvetnye Metal, 9, pp. 46~50 (1940)
- 10) S. I. Mitrofanov: "Progress in Mineral Dressing" IMPC, Stockholm, (1957) pp. 441~460
- 11) Davis: U. S. Bur. Mines, R. I. 3370 (1936~1937) p. 99
- 12) 10) と同じ
- 13) M. Rey, and P. Raffinet: "Recent Development in Mineral Dressing", I. M. M., London, (1953) pp. 571~576
- 14) M. Rey, G. Sitta, P. Raffinet: Min. Eng., April (1954) pp. 416~420
- 15) M. Billi, T. Quai: "Mineral Processing" VI IMPC, Canne, (1963) pp. 631~645
- 16) M. Rey, P. de Merre: Quart. Colo. School, Mines, vol. 56, No. 3, p. 163 (1961)
- 17) 15) と同じ
- 18) J. B. Huttel: E. M. J., vol. 153, No. 2, p. 81 (1953)
- 19) R. F. Down, J. Turner: AIME World Symposium on Min. & Met. of lead and Zinc, vol. 1 (1970), AIME, pp. 710~731
- 20) F. J. Smit, H. C. Foth: 同上, pp. 751~769
- 21) M. Billi: E. M. J., vol. 158, No. 4, pp. 82~86 (1957)
- 22) G. Ferrara, V. Pruna, V. Quay: 19) と同じ, pp. 732~750
- 23) G. Caproni, R. Ciccu, M. Ghiani, I. Trudu: Text of "Processing of Oxidized and Mixed Oxide-Sulphide Lead-Zinc Ore" Round Table Seminar at XIII IMPC (1979) Warszawa, pp. 69~91