硫酸化-浮選法による Pb/Zn 鉱の分離に関する研究*

中 廣 吉 孝**・四 元 弘 毅***

A Study on the Separation of Pb/Zn Ores by a
Sulphatization-Flotation Method

by Yoshitaka NAKAHIRO and Hiroki YOTSUMOTO

The separation of galena from sphalerite in a flotation process of complex sulphide ores has usually been carried out by either a straight differential or a bulk differential flotation method. Cyanides are mainly used as depressant for the separation of Pb/Zn ores. Because of the superiority of cyanides, however, no other depressant has been used until recently. If cyanides are disposed as waste water, it may cause a pollution problem. Accordingly, the flotation separation of galena from sphalerite without the addition of cyanides was investigated in this study as part of intensive studies on the flotation process of complex sulphide ores. In this study, the applicability of the sulphatization process for the differential flotation of Pb/Zn ores was considered. In this method, a Pb/Zn bulk concentrate is partly sulphatized, followed by the depression of galena during sphalerite flotation.

1. 緒 言

本研究においては、シアン化物を主たる抑制剤とする従来の方法とは全く異なる浮選法として、また難処理 Pb/Zn 鉱の浮選分離にも適用し得る可能性があるものと思われる硫酸化-浮選法について検討することを試みた。筆者らは、数年前から硫酸化-浮選法による Pb/Zn 鉱の分離に関する研究を行なってきたり、すでに昭和54年度および昭和55年度の日本鉱業会春季大会において研究の一部を発表した^{1),2)}。本報告においては、すでに発表したものに加えて、実操業へ本方法を適用する場合の基礎的な実験結果について述べたいと思う。

2. 試 料 鉱 物

試料鉱物としては、豊羽鉱山産方鉛鉱および閃亜鉛鉱を用いた。この両試料鉱物のそれぞれについて、純粋と思われる粒子を入念に手選したのち、めのう乳鉢で粉碎し、65~100 mesh および 100~200 mesh の2種類の試料を準備した。なお、閃亜鉛鉱試料については、さらにフラッツ等磁力選別機により精製を行なった。このよう

にして得られた 65~100 mesh の両試料鉱物は、純水を用いて繰返し洗浄し、スライム除去を行ない、真空乾燥して測定に供した。

100~200 mesh 試料鉱物については、この両試料鉱物のそれぞれについて活性剤、捕収剤および起泡剤を添加して、浮選によりさらに精製を行なった。すなわち、100~200 mesh の試料鉱物の 40 g に、 Cu^{++} 濃度 1 mg/l の硫酸銅溶液を 2,000 ml 添加して、25°C にて 10 min 間銅活性化処理を行なったのち、汙過・洗浄を行なう。つぎに、この銅活性化処理をした試料鉱物にポタシウム・エチルザンセート溶液 (25mg/l) を 400 ml 添加したのち、直ちにパイン油の所定量を添加して 5 min 間浮選を行なった。この場合、パイン油の添加濃度は 25 mg/l であった。得られた浮鉱はさらに 2 回精選を行なったのち、浮鉱を汙過・洗浄したのち、真空乾燥して硫酸化-浮選のための試料とした。浮選はすべて自然 pH(6.0~6.5) で行なった。

3. 実 験 方 法

3.1 65~100 mesh 試料鉱物の場合

65~100 mesh 試料鉱物の一定量 (1 g) を 100 ml のエレンマイヤーフラスコにとり、これに所定濃度の硫酸溶液 50 ml を添加して、ゆるやかに攪拌したのち、所定温

* 昭和55年 6月24日本会第64回例会において発表

** 京都大学工学部講師資源工学教室

*** 京都大学大学院工学研究科 (現 公害資源研究所)
昭和55年 4月7日受理

度に調節された恒温槽内に所定時間放置する。試料鉱物の硫酸化処理の際に H_2S ガスが発生するので、発生した H_2S ガスを水洗瓶を通してドラフト中に放出した。また、この水洗瓶は硫酸化処理中、空気の流入を防ぐための水封の役目をして好都合である。所定時間硫酸化処理を行なったのち、水洗により過剰の硫酸を除去して、蒸留水で充分洗浄して浮遊率の測定に供した。硫酸は試薬特級を用い、実験の都度比重を測定して所定濃度の硫酸を調製した。本実験においては、とくにことわらない限り硫酸の濃度は vol.% で表わしている。

硫酸化処理を行なった試料鉱物の浮遊率測定にはハリモンド管を使用した。なお、方鉛鉱および閃亜鉛鉱の混合試料を硫酸化処理して優先浮選分離を行なう際には、Fuerstenau³⁾ らによって改良されたハリモンド管を使用し、8 min 間浮選を行なった。気泡発生用のガスには窒素ガスを用いた。方鉛鉱試料の場合については、硫酸化処理を行なった試料鉱物をハリモンド管に移し、ポタシウム・エチルザンセート溶液 (25 mg/l) を約 150 ml 加え、3 min 間条件付与を行なったのち、5 min 間窒素ガスを送り、浮鉱および沈鉱を乾燥秤量して浮遊率を求めた。なお、浮選における pH は、とくに調節を行わない限り自然 pH であり、pH は 5.5~6.8 であった。pH 調節を行なう場合には、HCl あるいは NaOH を用いて行なった。

閃亜鉛鉱の場合の測定方法としては、65~100 mesh 閃亜鉛鉱試料 1 g を用いて、これに所定濃度の硫酸を 50 ml 添加して、処理温度 30°C または 50°C、処理時間 30 min と一定条件の下に硫酸化処理を行なったのち、過剰の H_2SO_4 と、溶出した Zn^{++} を逕過により除去して、蒸留水により充分に洗浄を行なう。溶出した Zn^{++} は原子吸光法により測定し、用いた閃亜鉛鉱 1 g に対して硫酸化された全 Zn 量 (%) を求めた。このようにして硫酸化処理した閃亜鉛鉱試料に、 Cu^{++} 濃度 1 mg/l の硫酸銅溶液を 50 ml 添加して、25°C で 10 min 間銅活性化処理を行なったのち、過剰の Cu^{++} を除去して蒸留水で充分に洗浄して、浮遊率測定のための閃亜鉛鉱を準備して、ハリモンド管による浮遊率測定を行なった。なお、この場合の浮選条件はポタシウム・エチルザンセート添加濃度 25 mg/l、浮選時間 5 min、pH は自然 pH で 6.35~6.60 であった。

3.2 100~200 mesh 試料鉱物の場合

硫酸化処理の方法は 3.1 節で述べた 65~100 mesh 試料の場合と全く同様である。この場合、試料鉱物はそれぞれ 5 g を用いた。硫酸化処理を行なった試料鉱物の浮遊率測定には改良型 Fagergren 浮選試験機を使用した。硫酸化処理を行なった試料鉱物を浮選試験機に移し、ポタシウム・エチルザンセート溶液 (25 mg/l) を添加して、

方鉛鉱試料の場合には 5 min 間、閃亜鉛鉱試料の場合には 3 min 間浮選を行なった。なお、閃亜鉛鉱の場合には硫酸化処理ののち、 Cu^{++} 濃度 1 mg/l の硫酸銅溶液 250 ml を添加して、25°C にて 10 min 間銅活性化処理を行ない、逕過・洗浄ののち、方鉛鉱の場合と同様にして浮選実験を行なった。浮鉱および沈鉱を乾燥秤量して浮遊率を求めた。浮選の際の pH はすべて自然 pH である。pH 調節を行なう場合には、HCl あるいは NaOH を用いて行なった。

100~200 mesh 方鉛鉱および閃亜鉛鉱の混合試料を硫酸化処理して優先浮選分離を行なう場合には、両試料鉱物のそれぞれを 5 g (合計 10 g) とり、17% H_2SO_4 溶液 50 ml を添加して、50°C に調節された恒温槽内に所定時間放置して硫酸化処理を行なった。浮選試験は 100~200 mesh 閃亜鉛鉱試料単独の場合について行なったのと同様にして、銅活性化処理ののち、捕収剤および起泡剤を添加して、3 min 間浮選を行なった。得られた浮選産物は逆王水にて加熱溶解し、蒸発乾涸したのち、1:1 HCl の適量を加えて加熱再溶解したものについて、原子吸光分析により Pb および Zn を定量して実収率を求めた。

4. 実験結果および考察

4.1 硫酸化処理による方鉛鉱の浮遊性に対する抑制効果

硫酸化-浮選法による Pb/Zn 鉱の優先浮選分離のための基礎的条件を明らかにすることを目的として H_2SO_4 濃度を種々変化して硫酸化処理を行ない、硫酸化された方鉛鉱試料の抑制効果を浮遊率測定から検討した。測定の結果は Fig. 1 に示すようである。なお、硫酸化処理の条件は、 H_2SO_4 添加量 50 ml、処理温度 50°C、処理時間は 65~100 mesh 方鉛鉱試料の場合は 30 min、100~

Fig. 1. Floatability of galena sulphatized in solution of different H_2SO_4 concentrations at 50°C.

200 mesh 試料の場合は 20 min である。この場合、浮選の際の pH は 5.5~6.8 であった。Fig. 1 に示されているように、65~100 mesh 方鉛鉱の場合には、硫酸濃度が 1% においては方鉛鉱に対する硫酸化による抑制効果はほとんど認められないが、硫酸濃度の増加とともに方鉛鉱は顕著に抑制される。硫酸濃度が 10% 以上において、方鉛鉱の浮遊率は 10% 以下にまで低下し、硫酸濃度 17% において方鉛鉱はほぼ完全に抑制されている。

一方、100~200 mesh 方鉛鉱の場合についてみると、 H_2SO_4 濃度が 5% の場合には、方鉛鉱は硫酸化処理によってもほとんど抑制されないが、 H_2SO_4 濃度の増加とともに方鉛鉱は抑制される傾向を示し、とくに H_2SO_4 濃度が 14% を超えると方鉛鉱は顕著に抑制され、 H_2SO_4 濃度 17% における方鉛鉱の浮遊率は 4% 程度であり、ほぼ完全に抑制されている。

以上に述べた 65~100 mesh および 100~200 mesh についての二つの結果を比較すれば明らかなように、65~100 mesh と粒度が粗い場合には、比較的低濃度の H_2SO_4 によっても硫酸化が進行し、方鉛鉱は抑制されることが認められるが、100~200 mesh と粒度が細くなると、硫酸の濃度依存性はとくに顕著であることが分る。

上記の実験において、硫酸化処理した方鉛鉱試料を酢酸-酢酸アンモニウム溶液を用いて、5 min 間煮沸リッチングして濾過したのち、濾液中の全 Pb 量を原子吸光分析により測定して、硫酸化された全 Pb 量を求め、硫酸濃度に対してプロットした結果は Fig. 2 に示すようである。Fig. 2 に示されているように、いずれの粒度の方鉛鉱試料についても、硫酸濃度の増加とともに硫酸化される Pb 量も増加するが、 H_2SO_4 濃度 17% における硫酸化された全 Pb 量は、65~100 mesh の場合には 3.3%、100~200 mesh の場合には 4.1% 程度である。このことから、方鉛鉱表面を軽微に硫酸化するだけで顕著な抑

Fig. 2. Effect of the concentration of sulphuric acid on the amount of lead sulphate formed on galena surface.

Fig. 3. Change of the floatability of galena sulphatized at different temperatures and different retention time in 17% H_2SO_4 solution.

制効果の得られることが確かめられた。

Fig. 3 は、17% H_2SO_4 を 50 ml 添加した場合の硫酸化処理における処理温度の影響について検討した結果を示している。Fig. 3 の上図に示されているように、65~100 mesh 方鉛鉱の場合には、PbS の 5% 浮遊率で比較すると、硫酸化処理の温度が 60°C で 1 min、50°C で約 3 min であるのに対して、30°C では 10 min 程度を必要とすることが認められた。このように、65~100 mesh 方鉛鉱の場合には室温に近い温度においても、方鉛鉱に対して硫酸化処理の効果は充分得られることが確かめられた。一方、100~200 mesh 方鉛鉱の場合についてみると、Fig. 3 の下図に示されているように、温度の上昇とともに方鉛鉱の硫酸化が進行し、処理温度 50°C において方鉛鉱の浮遊率は約 4% 程度であり、ほぼ完全に抑制されることが認められた。以上の結果から明らかなように、粒度が細くなると処理温度は高くする必要のあることが認められた。

4.2 硫酸化処理による閃亜鉛鉱の浮遊性

閃亜鉛鉱は方鉛鉱と同じように、硫酸化されて水に可溶性な硫酸亜鉛を生成する。したがって、Pb/Zn 鉱を硫酸化-浮選法により分離採収する場合には、できるだけ閃亜鉛鉱の硫酸化による溶解を防止して硫酸化を行ない、充分満足すべき浮選成績を得ることが必要である。ここにおいて本節では、硫酸化処理を行なった場合における閃亜鉛鉱の浮遊性および硫酸化による閃亜鉛鉱の溶解の程度について検討することを試みた。

測定の結果は Fig. 4 に示すようである。硫酸化処理の条件は、65~100 mesh 試料の場合には処理温度 30°C、処理時間 30 min、100~200 mesh 試料の場合には処理温度 50°C、処理時間 20 min である。硫酸添加量はとも

Fig. 4. Floatability and amount of sulphatized Zn on sphalerite at different H_2SO_4 concentrations.

に 50 ml である。Fig. 4 に示されているように、65～100 mesh および 100～200 mesh 試料のいずれについても、硫酸濃度が増加しても浮遊率の変化は認められず、ほぼ 100% に近い浮遊率を示している。一方、硫酸化された Zn 量についてみると、いずれの試料についても硫酸濃度の増加とともに直線的に増加するが、17% H_2SO_4 で処理しても硫酸化された Zn 量は、65～100 mesh 閃亜鉛鉱の場合には約 1%，100～200 mesh 閃亜鉛鉱の場合には約 0.8% 程度であり、硫酸化処理による閃亜鉛鉱の溶解はほとんど認められなかった。

5. 硫酸化処理による Pb/Zn 鉱の優先浮選分離試験

前節までに、方鉛鉱および閃亜鉛鉱について行なった硫酸化-浮選法による実験結果から、この両鉱物の優先浮選分離の可能性は充分あることが認められた。本節においては、前節までに得られた実験の結果を基礎にして、方鉛鉱と閃亜鉛鉱とを混合した試料について、硫酸化-浮選法による優先浮選分離の試験を行なった。

17% H_2SO_4 を使用して処理温度 50°C にて硫酸化を行ない、処理時間を種々変化した場合について、Pb/Zn 鉱混合試料の優先浮選分離試験を行なった結果は Fig. 5 に示すようである。なお、この場合における硫酸添加量は 65～100 mesh 試料の場合には 20 ml、100～200 mesh 試料の場合には 50 ml である。Fig. 5 に示されているように、いずれの粒度の方鉛鉱試料についても、硫酸化処理の時間を増加すると、方鉛鉱は抑制される傾向を示す。100～200 mesh と粒度が細かくなると、方鉛鉱を 95% 以上抑制するためには 60 min 以上の硫酸化処理を行なう必要のあることが認められる。一方、閃亜鉛鉱については、硫酸化処理の時間が長くなっても、その浮遊性には

Fig. 5. Effect of retention time during sulphatization treatment for the differential flotation of sulphatized Pb/Zn mixture.

何ら変化は認められなかった。

以上の結果から、硫酸化-浮選法による Pb/Zn 鉱の優先浮選分離は良好に行なわれることが確かめられた。

6. 結 言

本研究においては、硫酸化-浮選法による Pb/Zn 鉱の浮選分離のための基礎的な条件を得ることを目的として、粒度の異なる 2 種類の試料鉱物について、硫酸化による浮遊挙動を明らかにするために浮遊率測定から検討を行なった。

硫酸化処理の際の H_2SO_4 濃度、処理温度、処理時間などについて検討を行なった結果、方鉛鉱を硫酸化するための重要な因子としては、 H_2SO_4 濃度および処理温度が重要であることが確かめられた。また、本実験を行なった範囲内の条件においては、硫酸化処理による閃亜鉛鉱の溶解はごく僅かであり、その浮遊性も何ら変化しないことが確かめられた。さらに、方鉛鉱および閃亜鉛鉱を混合した試料について、硫酸化-浮選法による優先浮選分離試験を行なった結果、最適条件において硫酸化処理を行なうことにより、この両試料鉱物は良好に分離されることが認められた。

参 考 文 献

- 1) 中廣吉孝・四元弘毅：昭和54年度日本鉱業会春季大会講演要旨集，219頁
- 2) 中廣吉孝・四元弘毅：昭和55年度日本鉱業会春季大会講演要旨集，195頁
- 3) D. W. Fuerstenau, P. H. Metzger, and G. P. Seele: Eng. Min. J., Vol. 158, March 1957, P.93.