山口県日高鉱山産タングステン鉱の選鉱試験*

藤 井 雄二郎**・溝 田 忠 人**

Some Concentration Studies on Tungsten Ore from Hidaka Mine,
Yamaguchi Prefecture

Yujiro FUJII and Tadato MIZOTA

1. 緒 言

山口県日高鉱山は古く毛利藩によって銀、銅山として開発されたといわれるが、第1次大戦後閉山した。最近タングステン鉱を対象に小規模ながら再開されている。選鉱の適応性を見るため、比重選鉱、浮選による試験を行った結果を要約した。

2. 位置、交通及び地質

日高鉱山は山口市下後河原にあり、Fig. 1^D に示すよ

うに山口市営バス中尾終点から北へ約1 km に位置している。

山口市北西部に白亜紀の鳳凰山^{ほうおうざん}花崗岩体があり、東は東鳳凰山から西鳳凰山を経て西は薬王寺まで東西約6 km、南北約2.5 km にわたっている。日高鉱山はこの花崗岩体の東端、東鳳凰山の南山腹に位置し、灰重石を伴う石英脈から成る鉱脈鉱床のタングステン鉱山である。母岩は普通角閃石—黒雲母花崗閃緑岩で、鉱脈は緑泥石、石英、白雲母等から成り、方鉛鉱、黄銅鉱、磁硫鉄鉱、閃亜鉛鉱等の硫化鉱物を伴う。

Fig. 1 Map around the HIDAKA mine

* 昭和57年11月18日本会第69回例会において発表

** 山口大学工学部
昭和57年10月9日受理

3. 比重選鉱試験

3.1 Harz ジグ試験

−10+20 mesh 試料につき、140 W×140 L×50 D 2 室の実験室 Harz ジグを用い、ストローク 15 mm, 98 r.p.m., 20 min, 給鉱水 0.72 l/min, バックウォーター 0.13 l/min の条件で試験した結果を Table 1 に示す。第 1 室の網の直上で WO₃ 品位 10.77% の精鉱を 30.2% の実収率で得た。第 1 室網上全体では品位 3.44%, 実収率 59.4 % を得る。オーバーフローの品位は 1.51% で単体分離が不十分なため十分な成績と思われない。

3.2 テーブル試験

−20+35 mesh 試料につき 965 W×357 L の実験用

James テーブルを用い、ストローク 4 mm, 340 r.p.m. の条件で試験した結果を Table 2 に示す。粗選では盤の傾斜 3°, 水量 14.8 l/min の条件で WO₃ 品位 5.13% の粗精鉱を実収率 28.3% で得る。次に、品位 3.03%, 実収率 62.6% の粗選産物 R-1~3 を精選し、その成績を Table 2 の下段に示す。精選は盤の傾斜 3°, 水量 10.3 l/min で行い、その精鉱は WO₃ 品位 6.19%, 総合実収率 29.1 % あるいは品位 4.52%, 総合実収率 41.8% を得るが、尾鉱品位は十分低くならない。

次に −35+65 mesh 試料について上同様にテーブル試験を行った結果を Table 3 に示す。この場合は WO₃ 品位 14.00% の精鉱を実収率 65.1% で回収することができた。

Table 1 Harz jig concentration test

Product		Weight		Grade WO ₃ %	Recovery WO ₃ %
		g	%		
	Feed	3,244.1	99.99	2.20	100.00
I	1 #	200.3	1,233.4	10.77	30.18
	2 #	1,033.1		2.02	
	Spigot	17.1		3.03	
II	1 #	283.8	820.9	1.51	6.01
	2	405.0		1.78	
	3	415.9		0.76	
	Spigot	56.4		2.21	
Overflow		832.5	25.66	1.51	17.59
# 小 計		1,517.2	46.75	3.08	65.45

Table 2 Table concentration test on −20+35 mesh sample

Product		Weight		Grade WO ₃ %	Recovery WO ₃ %
		g	%		
	Feed	947.9	99.99	1.60	100.00
Roughing	R-1	4.6	313.4	14.79	4.48
	R-2	79.1		4.57	
	R-3	229.7		2.27	
	R-4	530.0		1.00	
	R-5	104.5		0.37	
		634.5	66.93	0.90	37.42
	Feed	313.2	33.06	2.57	62.58
Cleaning	C-1	25.5	119.1	11.72	23.20
	C-2	35.1		2.18	
	C-3	58.5		2.78	
	C-4	28.2		2.36	
	C-5	59.2		0.92	
	C-6	106.7		1.38	
		165.9	17.51	1.22	15.66

Table 3 Table concentration test on -35+65 mesh sample

Product	Weight		Grade WO ₃ %	Recovery WO ₃ %				
	g	%						
Feed	488.2	99.99	1.96	100.00				
1	21.0	44.5	4.30	9.11	24.98	14.00	54.82	65.09
2	23.5		4.81		4.18		10.27	
3	31.7		6.49		1.28		4.24	
4	40.3	412.0	8.25	80.39	0.89	0.71	3.75	30.67
5	131.8		27.00		0.79		10.88	
6	239.9		49.14		0.64		16.04	

4. 浮 選 試 験

4.1 アルカリ調節剤の影響

-100 mesh 試料について浮選試験を行った。まず、自然 pH で K・Et・X 50 g/t を添加して硫化鉱物を浮遊させフロス 1 とし、次にフロス 2 はオレイン酸ソーダ 100 g/t、フロス 3, 4 及び 5 ではそれぞれ 200 g/t、フロス 6 では 300 g/t を添加した。炭酸ソーダあるいは苛性ソーダを用いるときにはフロス 2 以降でオレイン酸ソーダを添加する前に pH 9 あるいは 10 にそれぞれ調節した。

浮鉱の積算重量%と積算実収率の関係は Fig. 2 のようである。Fig. 2 において自然 pH のときオレイン酸ソーダ 100 g/t の添加で実収率 67.0% を示し、さらにオレイン酸ソーダの添加量を増せばわずかつ実収率が上昇する。

炭酸ソーダで pH 9 に調節したとき、第 4 フロス以降の実収率は自然 pH のときより高く、各フロスの積算重量%も 40.9% に減少する。炭酸ソーダで pH 10 に調節したとき、オレイン酸ソーダの添加量 900 g/t において

Fig. 2 Effect of alkali regulators: Froth weight and recovery

浮鉱量は少なくなるが、実収率は 65.8% にすぎず十分回収されていない。これから炭酸ソーダによる pH 調節では実収率に対する影響に注意を要するといえる。

苛性ソーダで pH 9 あるいは 10 に調節したときには自然 pH の場合の実収率より低く、苛性ソーダを pH 調節剤として使う効果は特に見出されない。

浮鉱の積算重量%とフロスの平均 WO₃ 品位の関係は Fig. 3 に示す。自然 pH のとき、フロス 2 の重量%は 12.1%, WO₃ 品位 8.02% で、浮選の進行に伴いフロスの平均品位は低下してゆく。炭酸ソーダで pH 9 あるいは 10 としたとき、フロス 2 の品位はそれぞれ 8.12%, 8.02% であるが、苛性ソーダで pH 9 にしたとき WO₃ 品位が 7.69%, pH 10 では 5.92% に低下している。

フロスの平均品位と実収率の関係のうち、1 例にフロス 2 の場合を Fig. 4 に示す。自然 pH のときの WO₃ 品

Fig. 3 Effect of alkali regulators: Froth weight and WO₃ grade

Fig. 4 Effect of alkali regulators: Recovery and WO_3 grade

位8.02%, 実収率67.0%に比べ、炭酸ソーダでpHを上げると品位はほとんど低下しないが、実収率が低下し、苛性ソーダを用いるとき品位、実収率ともに低下してゆることがわかる。

4.2 粒度の影響

−35 mesh 試料を −270 mesh まで7種の粒群にふるい分けた。ふるい分け産物の粒度分布は Fig. 5 に示すように Rosin-Rammler の式によく適合している。

Fig. 5 Rosin-Rammler plot of −35 mesh sample

Table 4 Flotation condition on sized sample

	KEtX g/t	Na oleate g/t	MIBC g/t	Flotation time min
Froth 1	50		31	4
Froth 2		100	47	4
Froth 3		200	78	4
Froth 4		700	235	4

粒度別浮選試験は Fagergren 改良型京大式 500 g 浮選試験機を用い、給鉱量 300 g、パルプ濃度 16% とし Table 4 に示す浮選条件で試験した。フロス 1 には K・Et・X を加え少量の硫化鉱物を回収し、フロス 2 以降でオレイン酸ソーダによって灰重石を浮鉱させた。Fig. 6 はフロス 4 までの積算重量%に対する合計実収率%の関係を示す。Fig. 6 において各粒度のうち −100+150 mesh はフロスの重量%は 16.5% で 98.5% の実収率を示し、これより粒度が粗くてもまた細かくても同じ実収率を得るのにフロス重量%が大きくなり、脈石の混入によるフロスの WO_3 品位の低下が考えられる。特に −270 mesh ではスライムの混入により著しくフロスの量が増大している。

Fig. 7 はフロス 4 までの積算重量%に対する平均 WO_3 品位の関係を示す。各粒度のうち −100+150 mesh はフロス 3 までの積算重量は 11.2%, 平均 WO_3 品位 52.8% で最も高い。−150+200 mesh ではフロス 1 で灰重石が浮鉱する傾向が現われ、フロス 2 の平均品位は 39.9% であるが、その重量%は 18.0% と増加している。さらに細かい −200+270 及び −270 mesh ではスライムの浮鉱によってフロスの平均品位はいずれも低くなる。他方、

Fig. 6 Effect of flotation size: Froth weight and recovery

Fig. 7 Effect of flotation size: Froth weight and WO_3 grade

−65+100 mesh より粗粒においては単位分離した灰重量石が少なくなるため、フロス重量%の低下とともにフロス品位も低下している。この関係は粒度別にフロス3の平均品位を示した Fig. 8 から明らかにすることができ

Fig. 8 Effect of flotation size on froth grade

Fig. 9 Effect of flotation size on recovery and WO_3 grade

る。また、フロス3について合計実収率と平均品位との関係を Fig. 9 に示した。−100+150 mesh では品位、実収率とも高い値を示すことが再び明らかにうかがえる。

4.3 精選浮選試験

比較的低品位（逆算 WO_3 品位0.68%）の −100 mesh 試料につき粗選及び精選試験を行い、品位及び実収率の変化を調べた。まず、粗選はステンレス大型セルを用い、自然 pH のもとで給鉱 1,630 g, パルプ濃度25%で K・Et・X 50 g/t によって硫化鉱物を 5 min 間浮鉱除去し、次にオレイン酸ソーダ 300 g/t で 16 min 間フロスを回収する操作を 3 回繰り返した。この粗選精鉱は次に第1精選、第2精選と順次精選を進めた。第1及び第2精選では 500 g 浮選試験機を、また第3及び第4精選では M.S. 150 g 及び 50 g 浮選試験機をそれぞれ用い、精選段階では特にオレイン酸ソーダを添加しなかった。

粗選及び精選の進行に伴う総合重量%に対する精鉱及び尾鉱品位、精鉱の総合実収率の関係を Fig. 10 に示す。

粗選精鉱の WO_3 品位は2.69%で低く、実収率は89.2%であった。先の粒度別浮選試験における −100+150 mesh の成績に比べ、特に精鉱品位が低いことはスライムによる悪影響に基因するものと考えられる。精選を繰り返し、第4精選精鉱の WO_3 品位は20.37%、総合実収率15.5%である。これらの試験は回分方式で行ったも

Fig. 10 Cleaning test: Concentrate weight and grade or recovery

ので、精選尾鉱を前段へ戻すことを考慮すればさらに総合実収率の向上が期待される。粗選と精選の進行に伴う総合実収率の低下と品位の上昇との関係を Fig. 11 に示す。

4.4 炭酸ソーダと珪酸ソーダの影響

—100 mesh 試料につき M.S. 150 g 浮選試験機を用い 20% のパルプ濃度において、Table 5 に示す浮選条件のもとで炭酸ソーダと珪酸ソーダの添加量を各 3 水準、計 9 回の試験を行った。ここで炭酸ソーダ 0 g/t は自然

Table 5 Reagent combination and run number

	Na oleate g/t	MIBC g/t	Flotation time min
Froth 1	200	156	5
Froth 2	100	93	5

		Na ₂ CO ₃ , g/t		
		0	220	760
Na ₂ SiO ₃ , g/t	0	1	2	3
	500	4	5	6
	1,000	7	8	9

pH を示し、220 g/t 及び 760 g/t は鉱石の pH 緩衝曲線から pH 9 及び 10 にそれぞれ相当する添加量である。なお、この浮選試験では K・Et・X による硫化鉱物の回収は行わず、直接オレイン酸ソーダの浮選を行った。第 1 フロスの品位と実収率の関係を Fig. 12 に、また第 1、第 2 フロスの平均品位と合計実収率の関係を Fig. 13 に示す。Fig. 12 においては実収率 61.7% と低い No. 4 がみられるが、Fig. 13 においてはすべて 80.6% 以上の実収率を示す。Fig. 13 に示した試験のうち No. 8 は炭酸ソーダ 220 g/t、珪酸ソーダ 1,000 g/t であり、平均 WO₃ 品位 34.9%、合計実収率 89.0% を示し、品位実収率とも高い。この条件より炭酸ソーダの添加量を 760 g/t に増した No. 9 及び珪酸ソーダの添加量を半減し 500 g/t とした No. 5 ではともに品位が低下し、自然 pH で珪酸ソーダを添加しない No. 1 の平均品位 18.0% に近くなる。また、No. 6 は炭酸ソーダ 760 g/t、珪酸ソーダ 500 g/t の添加量であって、平均品位 24.0% となり No. 8 に次ぐ

Fig. 11 Cleaning test: Concentrate recovery and grade

Fig. 12 Effect of Na₂SiO₃ on grade of froth 1
Numbers in the figure show the run number in Table 5

Fig. 13 Effect of Na_2SiO_3 on average grade of froth 1 and 2
Numbers in the figure show run number in Table 5

値を得た。以上から実収率を大きく損うことなく高品位の精鉱を得るには適量の炭酸ソーダと珪酸ソーダの併用が有効であることがわかった。

4.5 スライムの影響

先の精選試験に用いた試料は -100 mesh の低品位鉱でクラッシングロールによって粉碎したものである。特に粗選精鉱の品位が低かったので、この試料の粒度分布を Andreasen ピペット法で測定し、その結果を Fig. 14 に示す。Fig. 14 によればこの試料には $+100$ mesh が 23.2%含まれるとともに、50%粒度が約 200 mesh となっていることが判明した。

Fig. 14 Sizing analyses of -100 mesh sample

スライムの粗選成績に及ぼす影響を見るため、まず比較のためスライム除去をしないままの試料についての浮選結果を Table 6, No. 1 に示す。フロス 2 において WO_3 品位 3.83%, 実収率 81.9% の精鉱を得る。Table 6, No. 2 においては、まず浮選試験機でパルプを攪拌後、粗粒を沈降させサイフォンによって上部の液を取り去る操作を 5 回繰り返す、 $-20\mu\text{m}$ と思われるスライム部分を除いた。Table 6, No. 2 に示すようにこのスライムの重量は給鉱の 12.0%, WO_3 品位は 0.50% で、10.4% の W 分布率である。次にスライム除去を行ったパルプについて No. 1 と同条件で浮選試験を行った。この場合フロス 2 は WO_3 品位 5.38%, 実収率 84.8% で、スライムとして W 全量の 10.4% を逃がすことになるにもかかわらず、No. 1 のときより品位、実収率とも向上した。

4.6 浮選産物の X 線の検討

スライムの影響を調べた浮選産物について Table 7 の条件のもとで粉末 X 線回折法によって構成鉱物の同定を行った。その結果を Fig. 15 及び Table 8 に示す。Table 8 において灰重石はフロス 2 に主として回収されているが、ゼンセートを捕収剤とするフロス 1 にも一部混入している。方鉛鉱、黄銅鉱、磁硫鉄鉱等の硫化鉱物はフロス 1 で目的通り大部分回収されているが、磁硫鉄鉱のうちフロス 2 で回収されるものもある。緑泥石はスライム中に多く見られ、粒度の細かいスライムを除去することによる浮選成績の向上はこの緑泥石に関係しているようである。反対にスライム中の石英、アルカリ長石、斜長石のピークはいずれも給鉱のそれより低く現われている。

次に、フロス 1 及び 2 について Table 9 の条件で蛍光 X 線分析を行い、その結果を Fig. 16 及び Table 10 に

Table 6 Effect of slime on flotation

Test No.	Product	K EtX g/t	Na oleate g/t	MIBC g/t	Weight		Grade WO ₃ %	Recovery %
					g	%		
1	Feed				295.9	100.00	0.51	99.99
	Froth 1	50		32	3.3	1.12	1.29	2.84
	Froth 2		100	48	32.0	10.81	3.83	81.87
	Tailing				260.6	88.07	0.09	15.28
2	Feed				297.4	100.00	0.58	100.01
	Slime				35.6	11.97	0.50	10.39
	Froth 1	50		32	2.0	0.67	2.14	2.50
	Froth 2		100	48	27.0	9.08	5.38	84.79
	Tailing				232.8	78.28	0.02	2.33

Table 7 Conditions for X-ray powder diffraction

Radiation	Fe-K
Filter	Mn
Voltage	30 kVP
Current	10 mA
Scale factor	1,000 c.p.s.
Time constant	1 sec
Scanning speed	2°/min
Slits	1, 1, 0.15 mm

Table 8 X-ray powder diffraction results

	Scheelite	Galena	Chalcopyrite	Pyrrhotite	Quartz	Chlorite	Alkali feldspar	Plagioclase
Feed	+	—	—	—	##	+	++	++
Slime	+	—	+	—	++	++	+	+
Froth 1	++	++	++	##	—	+	+	—
Froth 2	##	+	+	++	—	+	+	—
Tailing	—	—	—	—	###	—	++	##

Table 9 Conditions for X-ray fluorescent analysis

Voltage	35 kVP	
Current	2 mA	
P. H. A. { Coarse	32	
{ Fine	82.5	
Recorder { Rate meter	16	
	Multiplier	1
	Time constant	1
Base line	5	

Table 10 X-ray fluorescent results

	W	Fe	Cu	Pb	Zn	As	Mo
Froth 1	##	##	++	###	++	+	+
Froth 2	##	++	+	+	+	+	+

Fig. 15 X-ray diffraction pattern of flotation products

Sch : scheelite Ga : galena Cha : chalcopyrite Prr : pyrrhotite Qz : quartz Chl : chlorite Af : alkali feldspar Pl : plagioclase

Fig. 16 X-ray fluorescent charts for Froth 1 and 2

Fig. 17 Flowsheet of HIDAKA mill

示す。Wはフロス1及び2ともピークを示すがこれはW管球からの特性X線と区別しがたい。Fe, Pb はともにフロス1に多く、Cu, Zn等はピーク値が低いことから、フロス1に回収された硫化鉱物のうち方鉛鉱、磁硫鉄鉱の量が多いことがわかる。これはフロス1が灰黒色を呈していた観察とも一致する。

なお、日高鉱山で現在行っている比重選鉱の系統図をFig. 17に示す。

5. む す び

日高鉱山産タングステン鉱につきジグ、テーブルの比重選鉱試験に続いて浮選試験を行い、アルカリ調節剤、粒度、精選、珪酸ソーダ及びスライムの各影響についてそれぞれ調べ、さらにX線の検討を加えることによって選鉱特性につき若干の知見を得た。

参 考 文 献

- 1) 東元定雄：地質調査所月報，第29巻（1978）1-10

Some Concentration Studies on Tungsten Ore from Hidaka Mine, Yamaguchi Prefecture

Yujiro FUJII and Tadato MIZOTA

Preliminary laboratory scale gravity concentration tests using jig and table, and some flotation tests were performed on tungsten ore from Hidaka mine, Yamaguchi Prefecture so as to clear up an amenability of the ore to tungsten concentration. Results obtained were as follows :

- 1) Jig test on $-10+20$ mesh and table test on $-20+35$ mesh showed an inferior results owing to incomplete scheelite liberation from gangue minerals. Good tungsten concentrate of 14.00% WO_3 was found from the table test on $-35+65$ mesh sample with 65.1% recovery.
- 2) From flotation tests on -100 mesh sample, addition of sodium carbonate to control pulp alkalinity to pH 9 was preferable to that of sodium hydroxide.
- 3) Best flotation concentrate on $-100+150$ mesh sample among seven sized fractions was obtained, showing the grade of 52.77% WO_3 and 98.5% recovery. Coarser or finer size fractions than the $-100+150$ mesh showed lower concentrate grade and recovery due to poor scheelite liberation or slime entrapment into the tungsten concentrate.
- 4) Cleaning tests up to 4th cleaning showed the final flotation concentrate of 20.37% WO_3 without middling recycling from low grade ore of 0.68% WO_3 .
- 5) Combined use of sodium carbonate with sodium silicate was beneficial in getting high grade flotation concentrate of 34.94% WO_3 with fairly good recovery of 89.0%.
- 6) Since slime consisting mainly of chlorite gave poor flotation results, preliminary desliming was found to be of use to the better flotation performance.