陽イオン捕収剤による磁硫鉄鉱の浮選*

正 会 員 石 原 透**

正 会 員 各 務 泰 道**

Flotation of Pyrrhotite using Cationic Collector

Tôru ISHIHARA and Yasumichi KAGAMI

Pyrrhotite is one of the minerals which have called attention in recent years. Generally, pyrrhotite is beneficiated as follows:

Feed→Magnetic Separation→Xanthate Flotation (or vice versa)

In this conventional flowsheet, the more floatable pyrrhotite is recovered by flotation with xanthate, while the less-floatable is recovered by magnetic separation. This is because the more-floatable pyrrhotite has weak magnetic property, while the less-floatable a stronger tendency.

In this study, the authors have succeeded in recovering the less-floatable pyrrhotite by flotation using 40g RADA per ton ore as a collector. Using RADA increases the floatability of pyrrhotite, which is hardly recovered by the conventional flotation. For instance, in the flotation of Kamaishi pyrrhotite, which showed a recovery of only 17% with 200g potassium ethyl xanthate per ton of ore, a recovery of 86% is obtained with 40g RADA per ton of ore treated.

As the results of this study, the process of magnetic separation may be eliminated in the beneficiation of pyrrhotite, so the flowsheet can be simplified as follows:

Feed→Xanthate Flotation→RADA Flotation

1. 緒 言

磁硫鉄鉱はわが国の重要な硫黄および鉄資源の一つであつて、焙焼法の発達に伴い、急速にその国内資源の開発が進められている。しかしこれを黄鉄鉱にくらべるとSの含有率が低いので売鉱上の不利は免れない。しかもその選鉱については、種々困難な問題が存在している。

磁硫鉄鉱については、今まで国内では、早瀬・原田の「磁硫鉄鉱の特性」¹⁾、武中の「磁性および電気的性質」²⁾、久保の「選鉱性」³⁾に関する研究等があり、外国にも C. S. Chang らの「ザンセートを用いた磁硫鉄鉱の浮選性」⁴⁾に関する研究等がある。

しかし磁硫鉄鉱は、その分子式 Fe_nS_{n+1} が示すようにその諸性質が n の値によつて変化するので、他の鉱物のように性質が一定でなく、あたかも2種またはそれ以上の鉱物の混合物のような性質を示す特色が認められる。したがつて、その選鉱も多く困難を伴い、研究の上にも未解決の部分がまだ多く残されている。

筆者等は資源技術試験所においてここ数年磁硫鉄鉱の選鉱に関する研究を続けているが、現在磁硫鉄鉱の選鉱に採用されている磁選、浮選の併用方式を、RADA

(Rosin Amine D Acetate) とザンセートを使用した浮選一本の操業方式に、改善する可能性について研究した結果、ある程度の成果を得たので、ここに発表する。

2. 供試鉱石の性質

供試鉱石には当研究室で集めた約20種の鉱石中、性質の異なる、赤金鉱、柵原鉱、釜石鉱の3種を主として使用した。鉱石の性質のおおよその判定には磁着量をもつてし、これに磁気分析を併用した。3鉱石の化学成分、その他は第1表の通りである。

なお、顕微鏡試験によれば、各鉱石とも少量の黄銅鉱、閃亜鉛鉱を含む。

X線回折法により、磁硫鉄鉱の $43^\circ (2\theta)$ 付近の最強ラインで3鉱石を比較検討したところ、赤金鉱では回折線のピークの先端に分裂が認められないのに反し、柵原、釜石両鉱石においては分裂が認められ、とくに柵原鉱においてそれが著しいことがわかつた。これは磁硫鉄

第1表 供試鉱石の性質

	化 学 分 析 (%)					磁気分析 (1,800G) 磁気モーメント g
	Fe	S	Cu	SiO ₂	Zn	
赤金鉱	54.9	41.5	0.3	3.0	0.2	1.9
柵原	52.5	39.0	0.8	8.2	0.5	3.2
釜石	51.9	42.5	tr	5.9	tr	5.5

* 昭和33年度日本鉱業会秋季大会にて講演

** 工業技術院 資源技術試験所 第2部 研究員

鉱の結晶格子中の Fe 原子の格子欠損によるもので⁵⁾、それが結晶内部構造に影響をおよぼし、その対称性を低下させ磁性増大の原因になったものと考えられている。これらの X 線回折線の解析結果から、供試鉱石は、柵原鉱、釜石鉱、赤金鉱の順に磁性が弱くなることが予想されるが、これは前記磁気分析の結果とも一致する。

鉱石の使用に当つては、その酸化についてもつとも注意しなければならないが、浮選試験においては、-28~+100mesh の粒度で広口瓶に貯蔵し、その試験直前に -200mesh 83% に乾式粉碎をしたものを使用した。

3. RADA による基礎試験

3.1 陰イオン捕収剤 (ザンセート) と陽イオン捕収剤 (アミン) による浮選成績の比較

両種捕収剤による磁硫鉄鉱の浮選性を比較するために、陰イオン捕収剤として Dow の KEX (Z-3) 50~800g/t を、陽イオン捕収剤*として Hercules の RADA 50~800g/t をそれぞれ使用し、おのおのに対し CuSO_4 0~2,000g/t を併用して予備的な浮選試験を行った。条件時間 1.5 分、採取時間 3 分とした場合、得られた精鉱の重量% をグラフにプロットして等重量% 曲線を描くと、第 1 図のようになる。図中の数字は精鉱の重量% を示す。

この図から一般に RADA 使用の場合の方が精鉱量が多いことが判るが、特に 3 鉱石の浮遊性について検討すれば、まず KEX 使用の (a) 図では、斜線部面積 (12.5% より大きな部分) で比較すると、赤金鉱、柵原鉱、釜石鉱の順にその面積が小さくなり、一方 RADA 使用の (b) 図では、その順に斜線部面積が大きくなる。このことは KEX で浮き難い鉱石には RADA が有効であり、また RADA で浮き難い鉱石には KEX が有効であることを示している。

3.2 接触角の測定

3 鉱石を約 1cm^3 の立方体に切断し、カーボランダム粉で丁寧に琢磨し、パフにて仕上げた光沢面について、水中気泡法によつて接触角を測定した。

まず鉱石をよく水洗し、D. W. McGlaskan 等の方法⁹⁾による清浄性試験を行った後、1 分間 KEX または RADA の 1% 水溶液に浸し、それから軽く蒸留水で洗つて、光源と暗箱との中間にある蒸留水セル中に懸垂する。つぎに注射針で気泡を鉱石片に付着させ、顕微鏡 (約 20 倍) を通してその像を暗箱のクモリガラスに投影する。投影された気泡像について、その直径 D と、鉱物と泡との接触面の長さ d を測定し、接触角 θ を $\sin \theta = \frac{d}{D}$ から計算した。その結果、KEX に浸した場合は赤金鉱 (71°)、柵原鉱 (59°)、釜石鉱 (46°) の順に θ が小

(a) KEX 使用 (b) RADA 使用
第 1 図 KEX, RADA 使用 (CuSO_4 併用) の時の 3 鉱石の浮遊性

さくなり、RADA では赤金鉱 (48°)、柵原鉱 (66°)、釜石鉱 (72°) の順に θ が大きくなることが確かめられた。このことは 3.1 の浮遊性の関係と一致する。

3.3 RADA 浮選による浮遊性と磁性との関係

磁硫鉄鉱の浮遊性と磁性の関係については、今まで種々の研究¹⁾がなされており、陰イオン捕収剤使用 (または自然浮遊度) の場合には、S の原子率 52.8% (Fe 品位 60.8%) のものが一番浮遊し難く、かつ磁着しやすいことが確認されている。しかるに RADA を使用する浮選の場合には、これが全く逆になり磁着し易いものもあつとも浮遊しやすい結果になる。この事は前述 3.1 の KEX と RADA との比較試験 (第 1 図) で、3 鉱石の浮遊性の順位が逆になったことから推測出来るが、ここではさらにつぎの実験によりこの事実を確認した。

まず粒度 -100~+150mesh の赤金鉱を、対極式磁選機にて 800, 2,000, 5,000, 9,000 各ガウスにて磁選し、磁性の異なる 4 つのグループに分ける。つぎにその各産物を改良型 Hallimond 式微量用浮選機⁷⁾で、RADA 約 20g/t 使用して浮選を行った。その場合の浮選時間と浮遊量の関係は第 2 図に示すような結果となつた。この図から明らかなように、RADA 使用の場合には、磁性の強いものが浮遊し易い傾向にあることが認められる。

第 3 図は KEX (50g/t 4 回添加)、または RADA (10g/t 3~4 回添加) にて浮選して得られた各精鉱を対極式

* ACC の 2026 も使用したが RADA ほど良い成績でなかつたのでここでは省略する。

第2図
RADA 使用
における各種
磁選産物の浮
遊性

第3図
各浮選精鉱の
磁性比較
 $A: \frac{C_n \text{Wt}\%}{C_1 \text{Wt}\%}$

磁選機で 800 ガウスにて磁選し、その浮選第 1 精鉱の磁着重量%をもって第 2 精鉱以下の磁着重量%を割った値 (A) で浮遊性と磁性との関係を比較したものである。図中 KEX を使った場合 (実線) は $C_1 \sim C_4$ になるにしたがい (A) の値が増加し、浮遊性の低下にともない磁着重量%が多くなることを示しているが、RADA を使った場合 (破線) は、柵原鉱以外は $C_1 \sim C_4$ になるにしたがい (A) の値が減少し、その磁着重量%が少なくなることを示している。すなわちこのことから浮選に RADA を使用すると、800 ガウスで磁着するような磁性の強い鉱粒が優先的に浮遊することがわかる。

4. KEX と RADA の併用による浮選試験

4.1 KEX 単独使用による浮選試験

比較のために上記 3 鉱石に、KEX のみ (59g/t×4回) を使用し、MS 50g 浮選機を用い、 $C_1 \sim C_4$ までの精鉱を採取した。その結果は第 2 表 a) に示すように赤金鉱、柵原鉱は浮遊しやすく、釜石鉱は浮遊し難かった。

なお、各精鉱を完全分析し、磁硫鉄鉱としての Fe 品位を計算し、それと浮遊性との関係を調べて見ると第 4 図のようになる。これによると Fe 品位 59~60% の所が、KEX 使用では一番浮遊しにくい事がわかる。そしてこの点は、また今まで述べたことから RADA を使った場合にはもつとも浮きやすい点であると考えられるので、実際上は KEX と RADA との併用が有効であることが推測される。

4.2 釜石鉱の KEX と、RADA の併用による浮選

同様に MS 50g 浮選機を使用し、つぎのようなフローシートと条件により試験を実施した。

条件: KEX 30g/t (C_1), RADA 各々 10g/t ($C_2 \sim C_4$),
バイン油各回 20g/t, 条件時間各回 1.5 分, 精鉱採取時間各回 3 分

釜石鉱は 4.1 で述べた KEX 単独使用の場合には、もつとも浮遊しにくい鉱石であつたが、この試験では第 5 図にみられるように Fe の積算実収率は約 5 倍の向上を見ている。しかも精鉱の Fe 品位は KEX 使用時にくらべると、数%の向上をみせ、56% Fe である。

RADA 使用の場合一番懸念されるのは、精鉱中への SiO_2 分の混入であるが、1 回の RADA 使用量 10g/t 程

第4図 磁硫鉄鉱の Fe 品位と浮遊性との関係 (KEX 使用)

第5図 浮選成績 (釜石鉱)

第6図 浮選成績 (柵原鉱)

第7図 浮選成績 (赤金鉱)

度は、珪酸鉱物を浮遊させるには不足なので、KEX の場合と大差ない。すなわち釜石鉱について RADA を使用した場合の $C_1 \sim C_4$ の積算 SiO_2 品位は 4.8% (Fe 実収率 86%) で、KEX 単独使用の場合の 3.8% (Fe 実収率 17%) と比べて大差ない。なおその時の尾鉱の SiO_2 品位は前者で 38%、後者で 11% である。

4.3 赤金鉱、柵原鉱の KEX と RADA の併用による浮選

この 2 鉱石は KEX のみでかなり良い成績を示したが、RADA との併用によっても同じ程度あるいはやや良好な成績を示した。その結果を第 6 図と第 7 図に示す。

以上の浮選試験の成績 ($C_1 \sim C_4$ 積算) をまとめると、第 2 表の通りである。この表から判るように、精鉱の Fe 品位、Fe 実収率ともに RADA 併用の場合は KEX 単独の時にくらべて成績が良く、とくに KEX で浮き難い鉱石に対して良い結果をあたえることが認められる。

5. 結 言

現在、磁硫鉄鉱の選鉱には、通常まず磁選して精鉱を採取し、それで磁着し得ない磁硫鉄鉱について、浮選を適用してこれを回収しているが、その作業には相当困難を伴い、実収率が低いところもある。ここに筆者等は陽イオン捕収剤 (RADA) による磁硫鉄鉱の浮選について研究し、つぎのような結果を得た。

1) RADA を 30g/t 程度使用することにより、磁硫鉄鉱を浮選回収することに成功した。これはとくに、ザ

ンセートでは浮選しにくい型の鉱石に対し有効で、一例をあげると、釜石鉱の場合 KEX による Fe 実収率 17% のものを約 5 倍の 86% にまで高め得た。

2) 磁束密度を変化させて採取した各種磁選産物を RADA で浮選した結果、磁性の強いものほど浮遊しやすいことが確認された。これはザンセートが磁性の強いものを浮遊させにくいのと全く逆の結果である。RADA を使えば現在行われている、磁選とザンセート浮選の併用を、ザンセート浮選——RADA 浮選の浮選一本に置きかえることが可能と考えられる。

本研究に際し種々御支援をたまわつた資源技術試験所第 2 部の木内部長、山本課長、富田技官に感謝し、とくに磁気分析の労をたまわつた東京大学物理学教室の関沢尚氏、X 線回折試験を担当された当所の小倉技官に対し、厚く御礼申し上げる。

参 考 文 献

- 1) 早瀬喜太郎・原田種臣：磁硫鉄鉱の特性について (第 1 報)，日本鉱業会誌，67 巻，754 号，昭和 26 年 3 月，94 頁～101 頁。同上 (第 2 報)，日本鉱業会誌，68 巻，769 号，昭和 27 年 7 月，295～300 頁。同上 (第 3 報)，日本鉱業会誌，68 巻，773 号，昭和 27 年 11 月，513～517 頁。同上 (第 4 報)，日本鉱業会誌，69 巻，778 号，昭和 28 年 4 月，113～117 頁。
- 2) 武中俊三：磁硫鉄鉱の磁性と鉱床について，71 巻，808 号，昭和 30 年 10 月，629～632 頁。同上：71 巻，809 号，昭和 30 年 10 月，671～677 頁。
- 3) 久保秀正：磁硫鉄鉱処理方法の改善，日本鉱業会誌，73 巻，833 号，昭和 32 年 11 月，801～809 頁。
- 4) C. S. Chang・S. R. B. Cooke・I. Iwasaki: "Flotation Characteristics of Pyrrhotite with Xanthates", Min. Eng., Feb. 1954 pp. 209～217.
- 5) 早瀬喜太郎・原田種臣：X 線ディフラクトメーターによる磁硫鉄鉱の化学組成—組晶構造—磁性の関係の研究，日本鉱業会誌，73 巻，830 号，昭和 32 年 8 月，486～492 頁。
- 6) Donald W. McGlashan and Kenneth N. Mcleod: "Improved Contact Angle Apparatus for Flotation Research", Min. Eng., March, 1956. pp. 310～314.
- 7) D. W. Fuerstenau・P. H. Metzger・G. D. Seale: How to this Modified Hallimond Tube for Better Flotation Testing, E. M. J. March, 1957. pp. 93～95.

第2表 浮選成績表

条 件	赤 金 鉱		柵 原 鉱		釜 石 鉱	
	Fe 品位 (%)	Fe 実収率 (%)	Fe 品位 (%)	Fe 実収率 (%)	Fe 品位 (%)	Fe 実収率 (%)
a) KEX 200g/t	57	92	54	81	52	17
b) RADA 30g/t	58	94	56	88	56	86
KEX 30/t g						