

ジチゾン捕集剤として使用する高品位 銅亜鉛硫化鉱の浮選試験

城 温 三*

Flotation Test of Copper-Zinc Sulfide Ore by Zithizone

Onzo Jyo

Abstract

The difference of floatability between copper and zinc sulfide minerals is comparatively small, therefore, zinc content in copper concentrate is comparatively large in common floatation process.

Author intended to improve this defect by using zithizone as collector. Main results obtained are as follows.

1) Zithizone has comparatively strong collecting action on copper and zinc sulfide minerals and its consumption is about 1 gm per ton.

2) In order to decrease zinc content in copper concentrate, it is necessary to use sodium cyanide, zinc sulfate and hydrogen sulfide as depressing reagent, and also to regulate the concentration of hydrogen sulfide in pulp in a narrow range.

3) A pH of 4.5 to 5 is recommended for copper circuit.

1. 緒 言

従来硫化鉱の浮選処理の場合には捕集剤としてザンセート、エーロフロート系統のものが使用されているが、これらの消費量は処理鉱石の屯あたり数十グラムが普通であって、かなり多いものである。鉱石が銅亜鉛硫化鉱の場合には、銅と亜鉛の分離ができるだけ良好であることが望ましいが、ザンセートまたはエーロフロートを使用する従来の方法では必ずしも銅と亜鉛の分離が良好でなく、特に銅精鉱中の亜鉛品位がかなり高くなる傾向がある。筆者はこれらの点を改良する一つの手段として、ジチゾン捕集剤として使用する方法について検討を行なった。

ジチゾンは分析試薬としては普通に使用されているものであるが、浮選における捕集剤としてはほとんど使用されていないものである。しかしながら、各種の金属イオンと鋭敏にキレート結合を行なう作用があり、また2個のフェニル基をもつものであるから、捕集剤として使用される可能性は十分考えられるものである。

前報¹⁾において黄銅鉱、閃亜鉛鉱および石英を一定量あて混合して作製した混合試料を使用して行なった実験結果について報告したが、ジチゾンは適当な条件のもとにおいては良好な捕集性を示し、また消費量も

ザンセート等よりはるかに少なく済み、さらに銅と亜鉛の分離も良いことが知られた。

本研究においては引き続き実際の鉱石試料として選択した花輪鉱山産高品位銅亜鉛硫化鉱について、捕集剤としてジチゾンを用いる実験を行なった。ザンセートまたはエーロフロートを使用する従来の銅亜鉛硫化鉱の浮選処理においてはシアン化物、硫酸亜鉛、亜硫酸ガス、亜硫酸塩、硫化ソーダ等の各種の抑制剤を鉱石に応じて使用し亜鉛鉱物を抑制して銅鉱物を先に採取するのが普通である。しかしながら、これら全部の試薬について検討することは多数の実験回数を必要とするために短期間に行なうことは困難である。

本研究の目的が捕集剤の消費量を少なくし、また銅と亜鉛の分離をよくするためにジチゾン捕集剤として使用する可能性の検討にあるので、試薬としては前報の実験の結果比較的良好な成績の得られる見通しの得られたところのMIBC、青化ソーダ、硫酸亜鉛、硫化水素をジチゾンとともに使用し、さらに鉱液のpH値を調節するためには塩酸および苛性ソーダを使用した。

銅と亜鉛の分離については、普通のとおり亜鉛鉱物を抑制して、先に銅精鉱を採取する方法によった。一方予備実験の結果、いったん抑制された亜鉛鉱物を再び活性して採取することは、従来行なわれているところの硫酸銅を使用する方法によって簡単に行なわれる

* 資源工学教室

ことが明らかになったので、本研究の範囲ではできるだけ亜鉛品位の低い銅精鉱を採取する段階について検討を行なった。実際の銅亜鉛硫化鉱に対しても捕集剤としてジチゾンを使用すれば、従来の方法に比して銅と亜鉛の分離もよくまた消費量も少なくてすむ見通しが得られたので、ここに報告して御批判を仰ぐものである。

2. 実験方法

2. 1. 鉱石試料

鉱石試料は花輪鉱山産の高品位銅亜鉛鉱であって、銅品位10.52%、亜鉛品位26.75%のものである。亜鉛品位がきわめて高く、また銅品位も高いので、銅イオンによる亜鉛鉱物の活性作用が大きいことが考えられ、したがって銅精鉱中の亜鉛品位を低下させるために相当な困難の予想される鉱石である。これをブレイクラッシャー、デスクパルペライザーによって破碎して、全体を-100メッシュとして浮選試料にした。

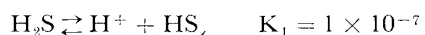
2. 2. 試 薬

ジチゾンは市販のものを四塩化炭素に100mg/lの濃度で溶解したものをピペットで滴下して使用した。ジチゾン溶液は安定性がよくないので、溶液作製後1日以上経過したものは使用しないようにした。

起泡剤としてはすべてMIBCを使用し、注射針によって滴下した。滴の重量をあらかじめ天秤によって測定しておき、滴数によって添加重量を算定した。抑制剤として市販一級の青化ソーダおよび硫酸亜鉛を使用した。これらのみでは亜鉛の抑制が十分でなかった。適当量の硫化水素を併用した。

実験中において鉱液中の硫化水素の濃度を一定に保つことは困難なので、実験開始前に蒸留水に一定量の硫化水素を溶存させた硫化水素水を使用して実験を行なった。

硫化水素は次に示すように2段階解離を行ない、溶液中にHS' S''イオンを生成する。



これらのイオンの濃度は溶液のpH値によって支配されることは上式から明らかであるが、いずれにしてもこれらのイオンが亜鉛鉱物の抑制に重要な役割をもつことが推察される。

2. 3. 浮選試験

京大式50g MS型浮選試験機に蒸留水または硫化水素水を使用する場合には予定の濃度に調整した硫化水素水200ccを装入してから攪拌を開始し、直ちに鉱石試料50gを装入して10分間予備攪拌を行なった。硫酸

亜鉛を添加する場合には鉱石を装入後直ちに添加したが、シアン化ソーダは攪拌開始後10分経過後添加するようにしたため、さらに5分間予備攪拌を行なった。したがって全体の予備攪拌時間は15分間である。15分経過後所定量のMIBCを1回に添加し、引き続きジチゾンを添加してフロスを採取するようにした。フロスの採取は各7分間第1フロスより第5フロスまで合計35分間にわたって採取した。第1フロスから第5フロスまで全部一緒にして精鉱として示した。ジチゾンは各フロスの採取直前に所定添加量の $\frac{1}{5}$ あてを添加するようにした。

鉱液のpH値は各フロスの採取後日立堀場ガラス電極pH計によって測定したが、5回のpH測定値の変化は0.15以内程度であった。

フロスおよびシックスは乾燥器で乾燥後銅についてはチオ硫酸滴定法、亜鉛については日立EPU-2A型分光光度計を使用して、ジチゾン亜鉛の吸光度を測定して定量を行なった。

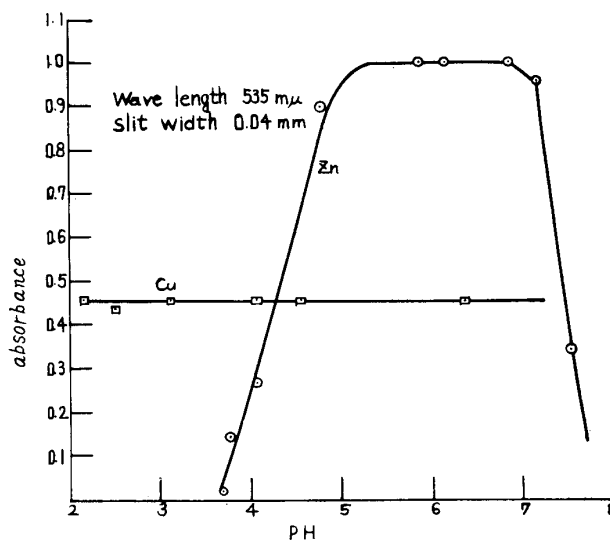


Fig. 1. Relationship between pH and absorbance.

Fig. 1は銅および亜鉛のそれぞれ0.05mg/50ccの水溶液のpHを変化して、ジチゾンの1mg/50cc、CCl₄の溶液と混合して振った場合の吸光度を示すものである。

銅の溶液の場合にはpH 2ないし7の範囲でほぼ一定の吸光度を示すが、亜鉛溶液の場合には5.5ないし7付近のpHの場合に略一定の吸光度を示す。したがってジチゾン法による亜鉛分析の場合にはpH値の調節が大切であることがわかる。

また図に見られるように、pH値が4以下付近になると銅はジチゾンと作用するが、亜鉛は急激にジチゾンと作用しにくくなる傾向が認められる。したがって

このことから見れば、ジチゾンを使用する浮選操作の場合に鉱液の pH 値を 4 以下程度に下げれば銅と亜鉛の分離が助長されるのではないかと考えられるが、予備実験の結果によれば、pH 値を下げても必ずしも銅と亜鉛の分離はよくならなかった。おそらくこれは鉱液条件の複雑さによるものと考えられる。

3. 実験結果および考察

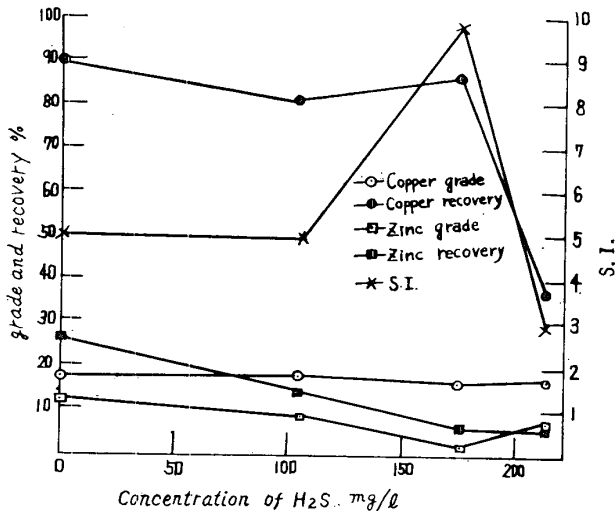


Fig. 2. Relationship between grade of concentrate and concentration of H₂S.

Fig. 2 はジチゾン 1.2g/T, MIBC 138 g/T, NaCN 60g/T, Z_nSO₄ 500g/T を使用し、硫化水素の濃度を变化した場合の浮選成績を示すものである。

硫化水素無添加の場合には、精鉱中の銅の品位および実収率は良好であるが、精鉱中の亜鉛品位が12.5%内外になり、実収率も26%を越え、亜鉛鉱物の浮游がかなり多いことを示している。硫化水素の濃度を増大するにつれて亜鉛に対する抑制作用が強くなり、硫化水素の濃度 174mg/l 付近において精鉱中の亜鉛品位が最も低く、2%内外になっている。さらに硫化水素の濃度が増すと銅鉱物の浮游も次第に抑制されるのであるが、174mg/l 程度の硫化水素の濃度まではさほど著しくない。212mg/l の濃度になると亜鉛の実収も減少するが、銅鉱物の浮游が急激に悪くなり、したがってS.I.²⁾ の値も2.9程度まで小さくなるので優先浮選の観点から問題にならない。

以上の結果から見ると、硫化水素を使用する場合には濃度をかなり狭い範囲に調整する必要があるが、適当な濃度において使用すればシアン化ソーダ、硫酸亜鉛のみを抑制剤に使用する場合に比較してはるかに良好な成績が得られるものと考えられる。

ジチゾンは1.2g/T の添加量で実験を行なったもの

であって、従来の捕集剤の使用量に比してきわめて少量であり、しかも適当な条件を選択すれば従来得られた成績よりもむしろ良好な浮選成績の得られる可能性が大きいことは注目すべき点である。

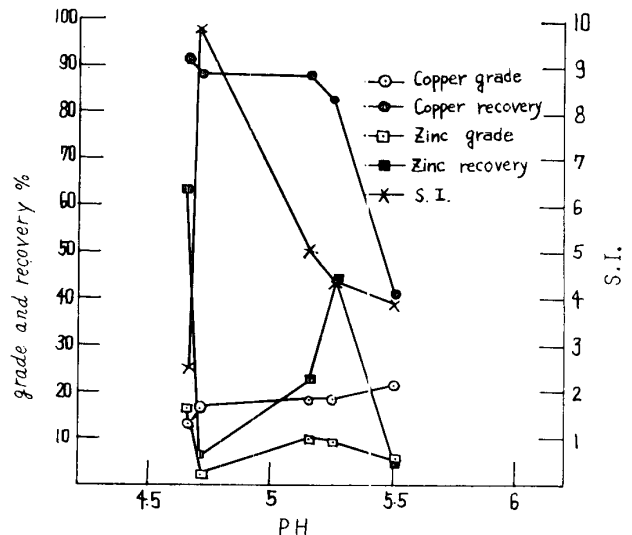


Fig. 3. Relationship between pH and grade of concentrate.

Fig. 3 は硫化水素の濃度を前述の実験で成績のよかった174mg/l とし、MIBC 138g/T, ジチゾン1.2g/T, NaCN 60g/T, Z_nSO₄ 500g/T の条件のもとに、塩酸またはカセイソーダによって鉱液の pH 値を变化して実験した場合の成績である。

塩酸、カセイソーダともに添加しない場合には鉱液の pH 値は 4.7 であった。塩酸を添加した場合には急激に亜鉛鉱物の浮游が促進される傾向が認められ、図に見るように pH 値においてわずかに 0.5 程度の低下の場合においてすでに精鉱中の亜鉛の実収は63%内外に急増する。銅鉱物のみを浮游せしめる立場からすれば問題にならない成績である。カセイソーダを添加した場合には pH 値 5.2 内外までは銅鉱物の浮游には著しい変化はないが、亜鉛鉱物の浮游が多くなる傾向が認められる。鉱液の pH 値が 5.5 になると銅亜鉛両鉱物ともに急激に浮游困難になる。これはアルカリによってジチゾンが消費されて捕集剤としての機能を失うことによるものと推察される。

以上の実験結果から見ると、本実験に使用した鉱石の場合、鉱液の pH 値は自然 pH とするのが最も良好な浮選成績が得られるものと考えられる。

Fig 4 は硫化水素 174mg/l, MIBC 138g/T, NaCN 60g/T, Z_nSO₄ 500g/T, pH 値4.6ないし4.7の条件のもとでジチゾンの添加量を変化した場合の浮選成績を示す。ジチゾンの添加量の増加とともに亜鉛鉱物の浮

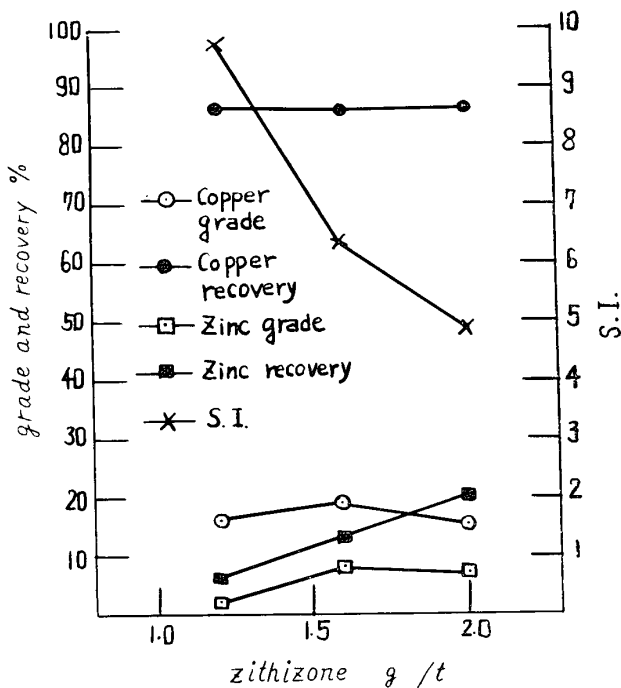


Fig. 4. Relationship between grade of concentrate and amount of zithizone.

游が多くなり、したがって精鉱中の亜鉛品位が高くなるのが認められた。このことから見ると本鉱石の場合には、ジチゾンの添加量は1 g/T内外が適当であるように考えられる。図には示していないが、ジチゾンの添加量が1 g/T以下になると次第に銅の実収率が減少するのが認められた。いずれにしても、ジチゾンの消費量は浮選条件によってかなり変化することが考えられるが、すでにのべたように、従来使用されている捕集剤に比べて数十分の一程度にすぎず、ジチゾンの価格によっては十分捕集剤として考慮する価値があるものと思われる。

4. 総 括

前述のとおり本研究は硫化鉱に対してジチゾンを用いた捕集剤として適用する可能性を検討する目的で行なったものであるが、高品位銅亜鉛鉱を試料として浮選実験を行なった結果次のような知見が得られた。

1) ジチゾンは銅の硫化鉱物（本研究の場合黄銅鉱である。）に対して強い捕集性をもっており、その捕集剤としての使用量は鉱石 t あたり 1 g 内外でよく、従来の捕集剤の場合に比較して略数十分の一の使用量に相当する。これはジチゾンの持つ金属イオンとの強い反応性ととも、2 個のフェニル基による大きい疎水性によるものと考えられる。目下のところでは、ジチゾンの価格がやや高価なために従来の捕集剤の使用の場合に比して若干高価につくのが欠点であるが、今後の検討によってはジチゾンの実際の使用が考えられるとともに、現在までほとんど使用されていないフェニル基またはナフチル基等をもつ化合物を捕集剤として使用する検討の必要性を示す点において重要な意味をもつものといえることができる。

2) 銅亜鉛鉱の浮選の場合、亜鉛鉱物の抑制の目的で普通に使用されるシアン化ソーダ、硫酸亜鉛を使用してもその作用が十分でなく、これらとともに適当な濃度の硫化水素を使用し、さらにジチゾンを捕集剤として使用すれば、従来の方法によるよりも銅と亜鉛の分離がもっとよくなることが知られた。一方過剰の硫化水素は銅亜鉛両鉱物ともに抑制する傾向があり、鉱石に応じて比較的狭い範囲に濃度を調整する必要がある。

3) 溶液 pH の変化によるジチゾン銅あるいはジチゾン亜鉛の吸光度の変化から見て、銅亜鉛両鉱物の浮選による分離のためには、鉱液の pH 値を 4 以下位に低くする方法が考えられたが、実際の浮選の場合には鉱液条件が複雑なため必ずしも酸の使用が成績の向上をもたらさず、また反対にアルカリの使用は予想のとおりジチゾンの作用を減殺するため、結局できるだけ自然 pH のまま浮選操作を行なうのがよいことが知られた。

参 考 文 献

- 1) 城 温三: 日鉱誌 393 (1963)
- 2) A.M. Gaudin: "Principle of Flotation" p235