

Di- β -naphthylthiocarbazon を捕収剤として 使用する銅亜鉛硫化鉱の浮選試験

城 温 三*

Flotation Test of Sulfide Copper-Zinc Ore Using Di- β -naphthylthiocarbazon as Collector

Onzô Jyô

Abstract

Di- β -naphthylthiocarbazon reacts sensitively with various metal ions forming chelate compounds. It is, therefore, commonly used as analytical reagent.

In this study, the author intended to use this reagent as a collector in flotation test of a sulfide copper-zinc ore.

The main results obtained are as follows:

1) Di- β -naphthylthiocarbazon is a very powerful collector for copper minerals and the extraction percentage of copper is 91 by the addition of 2 mg/T.

This amount is very small than that which is consumed in the case of other collectors. Although the price of Di- β -naphthylthiocarbazon is comparatively high, its very small consumption will compensate the cost of collector.

2) Since the selective collecting action of Di- β -naphthylthiocarbazon for copper and zinc minerals is not sharp, suitable amounts of sodium cyanide, zinc sulphate and hydrogen sulfide are necessary for differential flotation of the sulfide copper-zinc ore.

Especially, hydrogen sulfide has very effective depressing action for zinc minerals.

1. 前 言

筆者はさきにジチゾン捕収剤として使用する銅亜鉛硫化鉱の浮選試験の結果について報告¹⁾したが、ジチゾンとともに適当な抑制剤を使用し、また適当な pH 値を選択すれば、銅の実収率、銅および亜鉛の分離の両者ともに良好な成績で浮選できることを示した。ただし目下のところではジチゾンの価格が高いため、経済的な見地から実用上に問題が残されている。この点を改善するためには、一つの方向としてジチゾンよりも一層性能のよい試薬を検討する必要がある。このような観点から本研究においては、Di- β -naphthylthiocarbazon (以下 D β NC と略記する) をとりあげ、捕収剤としての可能性について実験的検討を行なった。

D β NC (C₁₀H₇N : N·CS·NH·NH·C₁₀H₇) はジチゾンのもつ 2 個のフェニル基のかわりに 2 個のナフチル基をもち、性質も比較的ジチゾンに似て有機溶

媒にとけて強い緑色を呈する。また各種金属イオンと作用して分子内錯化合物をつくる性質がある²⁾。従来分析試薬として使用されているが、浮選における捕収剤としては検討されていないようである。したがって鉄石の浮選処理に対してどの程度の作用を示すかあきらかでないが、D β NC がジチゾンのもつ 2 個のフェニル基のかわりに 2 個のナフチル基をもち、ジチゾン以上に鋭敏な作用のあることが推測されるので、手もとにあった銅亜鉛硫化鉱を試料として浮選試験を行なった。

2. 実験方法

2.1. 鉱石試料

実験に供した試料は花輪鉱山産銅亜鉛硫化鉱であって、銅品位 10.52% 亜鉛品位 26.75% のものである。銅亜鉛以外の硫化鉱物はきわめて少なく、浮選試験試料としては適当なものである。これをブレイクラッシャー、デスク型パルペライザーによって 100 メッシュ

* 資源工学教室

以下に粉碎して、その50gを一回の浮選実験試料として使用した。

2.2 試薬

D β NCは市販のものをそのまま使用した。使用にあたっては一級四塩化炭素に0.05mg/lの濃度で溶解したものをピペットで滴下するようにした。起泡剤としてはMBCIを使用し、注射針によって滴下した。亜鉛鋅物の抑制剤としては青化ソーダおよび硫酸亜鉛を使用した。これらのみでは抑制作用が十分でなかったため硫化水素水を併用した。硫化水素水の濃度はTable 1に示すように4種類に変化した。

Table 1. Concentration of H₂S

H ₂ S aq. sol.	Concentration mg/l
A	80.0
B	134.0
C	175.0
D	225.0

2.3. 浮選試験

鋅石試料としては前述のように手もとにあった銅亜鉛硫化鋅を使用した。本研究の目的がD β NCの捕収剤としての可能性の検討にあるので、浮選試験としてはもっぱら亜鉛鋅物および脈石を抑制して銅鋅物を回収する過程についてのみ実験を行ない、亜鉛鋅物の回収については本研究の範囲では実験を行なわなかった。銅浮選についても1回の粗選を行なったのみで、精選あるいは再精選を行っていないので、品位については不十分な点があるが、D β NCのもつ性能についてははうかがえるものと考えられる。浮選試験機は京大式50gMS型浮游選鋅試験機を使用した。蒸留水を使用する場合、硫化水素水を使用する場合ともに200ccを浮選槽に入れ、攪拌開始後鋅石試料50gを挿入して

20分間予備攪拌を行なった。したがって試験開始時の鋅液濃度は20%である。硫酸亜鉛は攪拌開始後ただちに添加し、青化ソーダは攪拌開始後10ないし15分経過後および第2フロス、第4フロス採取後の3回にわけて添加した。フロスは5分間毎に25分間にわたって第1フロスより第5フロスまでとるようにしたが、浮選成績は第1フロスから第5フロスまで全部合計したものをフロスして表示した。

MIBCは第1フロス採取直前に全量を添加し、D β NCは5等分して各フロス採取直前に分割添加した。鋅液のpH値の調節は塩酸と苛性ソーダによって行ない、測定には日立堀場ガラス電極pH計を使用した。第1フロスと第5フロスの採取後合計2回pH値を測定したが、0.1ないし0.2程度pH値が変化するので、2回の測定値の平均をもってpH値を示した。フロスおよびシンクスは乾燥後秤量し、銅についてはチオ硫酸ソーダ滴定法、亜鉛については日立EPU-2A型分光電光度計を使用し、スリット巾0.04mm、波長535m μ におけるジチゾン亜鉛の吸光度測定によって定量を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1. D β NCとMIBCによる浮選成績

Table 2はMIBCを138g/T、D β NCを0.002g/T使用し、その他の試薬を使用しない場合の浮選成績である。

D β NCの添加量0.002g/Tで銅および亜鉛ともに95%以上の実収率がえられて、D β NCが銅および亜鉛鋅物に対して強力な捕収剤であることが知られた。しかしながら銅と亜鉛の選択性の点においては特に見るべきものがない。したがって銅と亜鉛の分離のためには適当な選別の条件を探索することが必要である。Fig. 1.は銅および亜鉛イオン溶液について吸光度とpHの関係を示すものである。吸光度は硫酸銅または硫酸亜鉛の一定濃度の溶液のpH値を変化しつつ一定濃度

Table 2. Flotation results by D β NC

MIBC g/T	D β NC g/T	pH	Product	Wt g	Cu		Zn		S.I. ³⁾
					Grade %	Recovery %	Grade %	Recovery %	
138	0.0004	5.35	No. 1 Froth	23.53	12.18	53.75	30.46	54.41	1.0
0	0.0004		No. 2 Froth	9.67	13.54	24.55	24.15	17.72	1.2
0	0.0004		No. 3 Froth	6.98	10.51	13.75	34.02	18.02	1.1
0	0.0004		No. 4 Froth	1.77	11.25	3.74	22.95	3.09	1.3
0	0.0004		No. 5 Froth	1.17	10.26	2.16	31.89	2.72	1.4
0	0	5.35	Tailing	6.26	1.74	2.04	8.52	4.05	

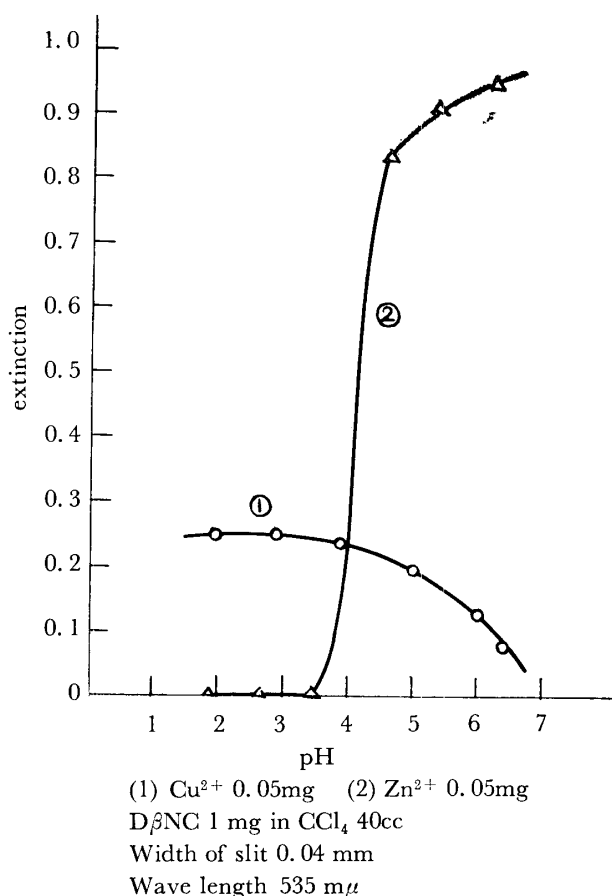


Fig. 1. Relationship between pH and extinction in the solution of Cu²⁺ and Zn²⁺.

の DβNC の四塩化炭素溶液と振って測定を行なったものであって、pH 値 4 以上の酸性溶液の場合には銅イオンおよび亜鉛イオンともに DβNC とよく作用することを示している。pH 値が 4 以下になると銅イオンについてはほとんど作用に変化が見られないが、亜鉛イオンの場合には色調の変化も見られず、ほとんど DβNC と作用しないものと考えられる。

このような点から見れば、浮選を行なう場合にも pH 値を下げればかなりの選択性がえられるのではないかと推測されるが、後述のように pH 値を下げて必ずしもよい選択性がえられなかった。

Table 2 に見られる最も大きい特徴は DβNC の使用量が非常に少ないことである。これはおそらく DβNC のもつ鋭敏なキレート結合の作用と 2 個のナフチル基の強い疎水性によるものと考えられる。一方において DβNC は多量に使用される試薬でないこともあってかなり高価であるが、上述のようにその使用量が少なくすむので、処理鉱石屯あたりにすれば現在使用されている捕収剤と大差はなく、したがって DβNC を捕収剤として使用することは十分検討の価値があるも

のと考えられる。

3.2. 青化ソーダおよび硫酸亜鉛を抑制剤として使用する場合。

青化ソーダ 30 g/T, 硫酸亜鉛 300 g/T,
青化ソーダ 60 g/T, 硫酸亜鉛 500 g/T,
青化ソーダ 90 g/T, 硫酸亜鉛 750 g/T

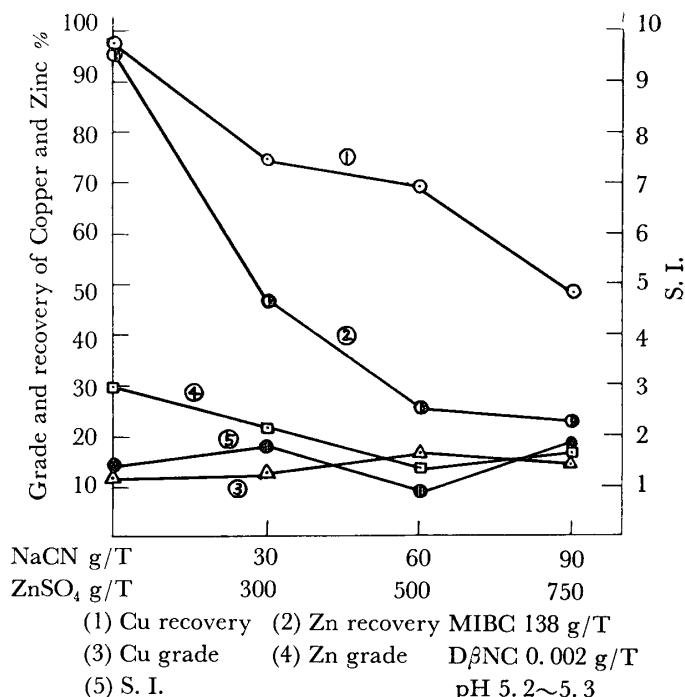


Fig. 2. Effect of the amounts of NaCN and ZnSO₄ on the flotation result.

の 3 段階に濃度を変化して実験を行なった。

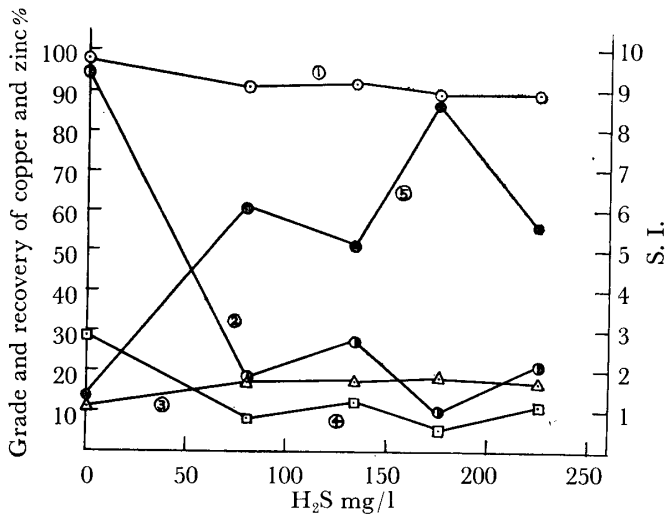
pH 値については特別に調節しなかったが 5.2 ないし 5.3 の値であった。

Fig. 2. に示すように、青化ソーダおよび硫酸亜鉛の濃度の増大とともに急激に亜鉛の浮游が抑制されるが、同時に銅の浮游性も低下するので、銅と亜鉛の分離という見地からすれば、DβNC を使用する場合は青化ソーダおよび硫酸亜鉛を使用することは必ずしも得策とは考えられない。

3.3 亜鉛の抑制剤として硫化水素を使用する場合

銅亜鉛硫化鉱に対して硫化水素の使用が選択性をよくする場合がありますので、本研究においても、亜鉛の抑制に対する硫化水素の影響について検討した。

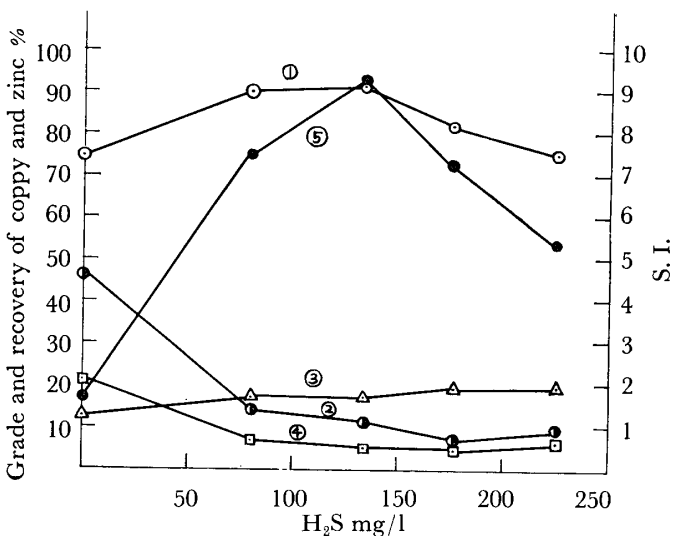
Fig. 3. に示すように、硫化水素を使用することによって銅と亜鉛の分離が急激によくなることが認められる。硫化水素の濃度 175 mg/l の硫化水素水の場合には、銅の実収率 90%、フロスの亜鉛品位は 6% 内外に



(1) Cu recovery (2) Zn recovery MIBC 138 g/T
 (3) Cu grade (4) Zn grade DβNC 0.002 g/T
 (5) S. I. pH 5.35~4.9
 Fig. 3. Effect of H₂S concentration in solution on the flotation results.

なり、S. I. の値も 8.6 程度のかかなり高い値がえられる。この成績は 1 回の粗選のみによってえられた成績であるから、DβNC を捕収剤として使用する場合に硫化水素が亜鉛の抑制剤として十分考慮に値するものであるということができよう。しかしながら、硫化水素を使用するのみでは銅と亜鉛の選択性の点において十分な成績とはいえず、他の試薬との併用などについて検討する必要がある。

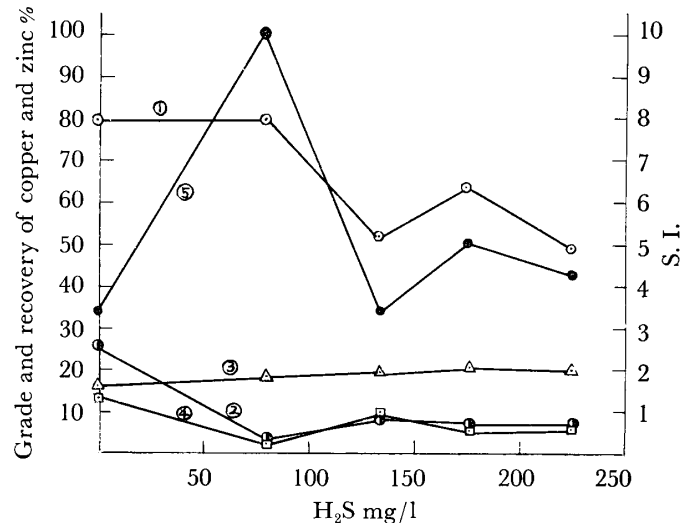
3.4. 青化ソーダ硫酸亜鉛および硫化水素を抑制剤



(1) Cu recovery (2) Zn recovery MIBC 138 g/T
 (3) Cu grade (4) Zn grade DβNC 0.02 g/T
 (5) S. I.
 Fig. 4. Effect of H₂S concentration in solution on the flotation results.
 (NaCH 30i g/T, ZnSO₄ 300 g/T)

として使用する場合

Fig. 4. は青化ソーダ 30 g/T, 硫酸亜鉛 300 g/T の添加量に対して、硫化水素の濃度を変化した場合の浮選成績である。硫化水素の濃度 134.7 mg/l 附近で最良の浮選成績がえられ、硫化水素の濃度がこれよりも低くても高くても成績が低下する傾向が見られる。良好な成績の場合には、銅精鉱の銅品位 17%、銅の実収率 91.5%、亜鉛品位 5.5%、亜鉛の実収率 11.5% S. I. の値 9.3 内外となり、ほぼ満足すべき成績と思われる。硫化水素のみを使用した場合の成績と比較してみると、硫化水素濃度の低いところで、しかも青化ソーダ、硫酸亜鉛を硫化水素と併用した場合のほうがより良い成績がえられる。



(1) Cu recovery (2) Zn recovery MIBC 138g/T
 (3) Cu grade (4) Zn grade DβNC 0.002g/T
 (5) S. I.
 Fig. 5. Effect of H₂S concentration the flotation results. (NaCN 60 g/T, ZnSO₄ 500 g/T)

Fig. 5. は青化ソーダ 60g/T, 硫酸亜鉛 500g/T を使用して、硫化水素の濃度を変化した場合の浮選成績を示す。この場合には Fig. 4. の場合に比較してさらに硫化水素濃度の低いところ、すなわち 80mg/l 附近の濃度で最良の成績がえられる。銅精鉱の銅品位 18.5%、銅実収率 79%、亜鉛品位 3.2%、S. I. の値 10.0 であって、青化ソーダ 30g/T, 硫酸亜鉛 300g/T を添加し、硫化水素の濃度が 134.7mg/l 場合の成績と大差はない。

いずれにしても、以上の実験結果から見ると、亜鉛の抑制剤として青化ソーダ、硫酸亜鉛および硫化水素の 3 種の試薬を適当な濃度で使用するのが最もよいように考えられる。

3.5. 鉱液の pH 値を変化した場合の浮選成績

前項に示した実験の結果、青化ソーダ30g/T、硫酸亜鉛300g/T、硫化水素 134.7mg/l、MIBC 138g/T、DβNC 0.002g/T 内外の試薬の添加の場合に良い結果がえられることが判明したので、これらの条件はそのままとし、塩酸および苛性ソーダによって鉱液の pH 値を変化した場合の実験を行なった。

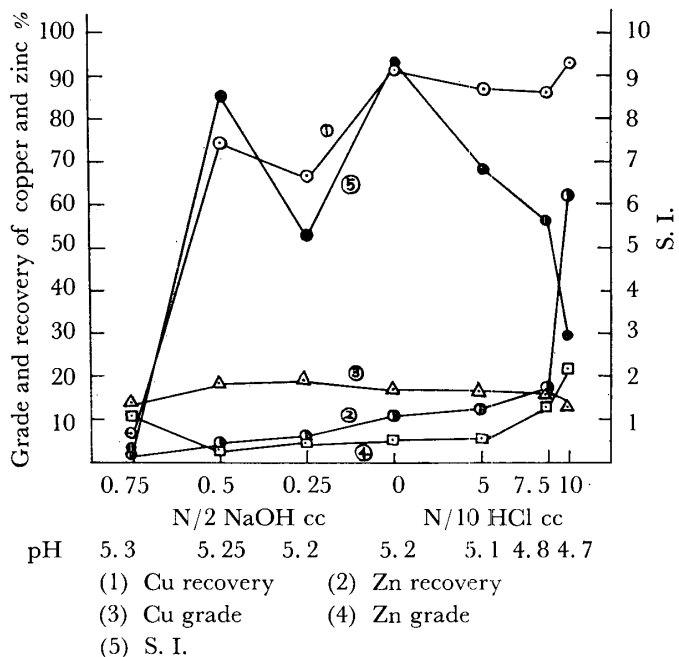


Fig. 6. Effect of pH value on the flotation results.

N/10の塩酸を10cc まで3段階に変して添加したが、10cc 添加した場合の鉱液の pH 値は4.7であって、塩酸無添加の場合の pH 値5.2に対して0.5下がる程度である。一方浮選の成績には大きい変化が見られる。

pH 値の低下とともに亜鉛鉱物の浮游性がしだいに促進される傾向が認められ、その結果銅鉱物の浮游性にはあまり大きい変化はないものと考えられるにもかかわらず S. I. の値が急激に小さくなる。したがって亜鉛をできるだけ抑制して銅を優先的に浮游せしめる立場に立てば、鉱液の pH 値を自然 pH 値以下にすることは好ましくないように思われる。Fig. 6. には示していないが、さらに pH 値を下げて2.5ないし3附近でも実験を行なってみたが、かえって亜鉛の抑制は困難であった。Fig. 1. に示した DβNC と銅イオンおよび亜鉛イオンの反応性からみて、pH 値が3.5以下附近においては浮選試験においても選択性があらわれるのではないかと推察されたのであるが、pH 値を下げることは必ずしも浮選を行なう上に得策でな

いことが明らかになった。苛性ソーダを添加する場合は、N/2苛性ソーダ水溶液を0.75cc まで3段階に添加量を変化した。0.75cc 添加した場合に pH 5.3であって、添加しない場合に比してわずかに0.1程度の pH 値の上昇にすぎない。それにもかかわらず銅亜鉛ともに急激に実収率が低下し、銅の実収率6.5%、亜鉛の実収率1.9%、S. I. の値1.9内外となり、成績の低下が著しい。以上の結果からみると、DβNC を捕収剤とする場合アルカリの使用は好ましくない。

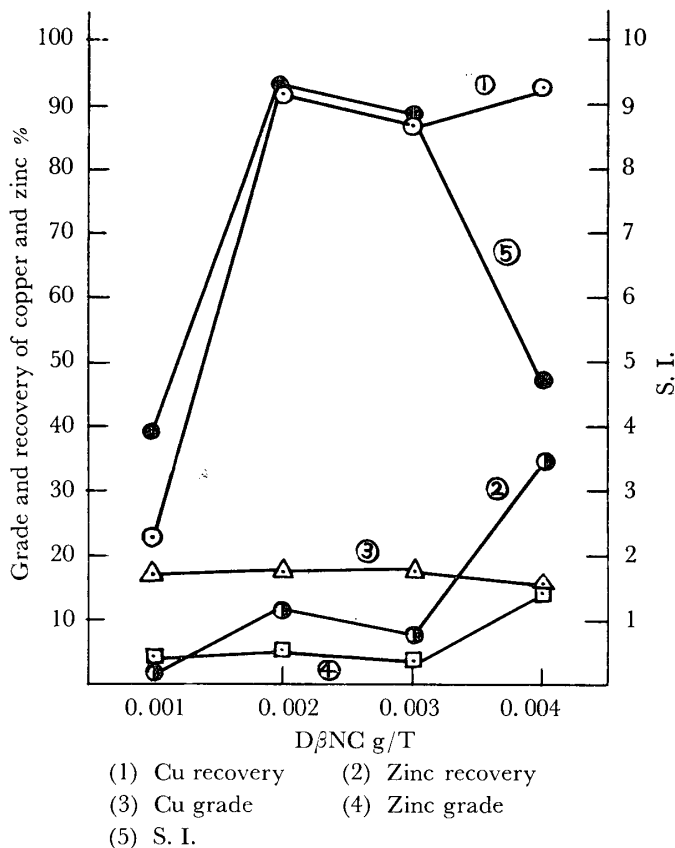


Fig. 7. Effect of collector concentration on the flotation results.

3.6. DβNC の添加量を変化した場合の浮選成績
 Fig 7. に示すように DβNC の量は 1 mg/T から 4 mg/T の範囲で変化した。鉱液の pH 値は自然 pH 値のままとし、DβNC 以外の試薬の添加量は前項までの実験で比較的に成績がよいと思われた青化ソーダ 30 g/T、硫酸亜鉛300g/T、硫化水素 134.7mg/l、MIBC 138 g/T の添加量とした。DβNC 1 mg/T の添加量では、銅亜鉛ともに実収が悪く、あきらかに DβNC が不足であることを示している。2 mg/T の添加量では銅の実収91%、亜鉛の実収11%程度であって、S. I. の

値も9.3程度になりほぼ満足すべき成績と考えられる。さらに D β NC の添加量を増加するとしだいに亜鉛の浮游量が多くなる傾向を示す。

以上の実験結果から見ると、銅の実収を90%以上に保ち、しかも亜鉛の浮游量を少なくするためには2 mg/T 内外の添加量が適当であるように思われる。いずれにしても D β NC 添加量がきわめて少なくすむことは大きい特徴である。

4. 総 括

従来主として分析試薬として使用されている D β NC を捕収剤として使用する目的で銅亜鉛硫化鉍を試料として浮選実験を行なった結果、次のような点が明らかになった。

1) D β NC は各種の金属イオンと作用して鋭敏なキレート結合を行なう性質のあることはよく知られており、また2個のナフチル基をもつために強い疎水性を示すことが推察され、したがって浮選における捕収剤として使用される可能性が考えられるが、銅亜鉛硫化鉍に対して2 mg/T 内外のきわめて少量の使用量で強力な捕収作用のえられることが知られた。

2) D β NC は現在のところ大量に使用される試薬でないために比較的が高価であるが、使用量が少量です

むために、従来の捕収剤を使用する場合と比較して経済的には大差がない。

3) D β NC と銅イオンおよび亜鉛イオンとのキレート結合は溶液の pH 値の影響をうけ、銅イオンは pH 値4以上になると次第に作用しにくくなり、亜鉛イオンは反対に pH 値4以下になると急激に作用しにくくなることが知られた。このことからすると、鉍液の pH 値の調節によって銅亜鉛鉍の優先浮選が行ないやすくなることが推察される。しかしながら、本研究に使用した実際の銅亜鉛硫化鉍の場合には、鉍液の pH 値の調節によっては見るべき優先性は認められず、適当な抑制剤の使用が必要であることが知られた。

4) 銅亜鉛硫化鉍の浮選の場合に、亜鉛の抑制の目的で青化ソーダ、硫酸亜鉛などが使用されるが、本研究に使用した高品位銅亜鉛鉍の場合には青化ソーダ、硫酸亜鉛とともに硫化水素を併用することによって良好な浮選成績のえられる見通しがつた。

参 考 文 献

- 1) 城 温三：日鉍誌，79，393 (1963)
- 2) 岡 好良：実験化学講座，15上，丸善 (1953) p. 136
- 3) A. M. Gaudin：Principle of Mineral Dressing, (1939) p. 235

(昭和40年5月21日受理)