

複雑硫化鉱処理に関する研究（第1報）

田老鉱山産複雑硫化鉱浮選中鉱の処理

和田正美* 蒲生達一** 山本泰二* 中広吉孝**

A Research on the Treatment of Complex Sulfide Ores. (I) The Treatment of the Mixed Concentrate Produced in the Flotation Process of Complex Sulfide Ores from the Taro Mine. By Masayoshi WADA, Tatsuichi GAMO, Taiji YAMAMOTO and Yoshitaka NAKAHIRO.

In recent years a number of methods were proposed for the treatment of complex sulfide ores. One of these studies was carried out in U.S.S.R. A study was made on the treatment of sulfide zinc ores and concentrates containing copper, lead and other metals by the sulfatization method. The study was subsequently followed by a research group at the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, who developed the "Selective Sulfatization-Flotation Process" for the treatment of complex sulfide ores called "Kuroko" (Black Ore) produced abundantly in the Tohoku districts.

In the present paper is described the applicability of the sulfatization process for the recovery of zinc from the mixed concentrate produced in the flotation process. It is shown that lead sulfate in the sulfatization residue could be conveniently concentrated further by differential flotation with sodium silicate and sulfuric acid to depress lead sulfate present in appreciable amount in pyrite.

In the sulfatization test, the mixed concentrate was treated with about 2.5 times the stoichiometric amount of 60vol% H_2SO_4 for 1 hr at 160° to $170^\circ C$. The summary of results of the series of tests on the mixed concentrate shows that the sulfatization process can be applied in the treatment of the mixed concentrate with reasonable recoveries of zinc about 91% in solution and that the lead sulfate concentrate containing 63.3% Pb and the pyrite concentrate containing 32.8% Fe can be recovered. (Received Nov. 20, 1963)

1. 緒 言

複雑硫化鉱の優先浮選においては現在、最初銅・鉛総合精鉱を採取し、これを再粉砕して銅—鉛の優先浮選を行ない、銅・鉛総合浮選尾鉱から亜鉛・硫化鉄総合精鉱を採取し、亜鉛—硫化鉄の優先浮選を行なう総合優先浮選方式が広く用いられているが、この場合銅・鉛総合精鉱の優先浮選において産出する混合精鉱の処理は従来から困難な問題の一つと考えられている。とくに原鉱が有用鉱物粒子を微細に夾雑している場合、酸化鉱物に富む場合などには良好な選鉱成績を期待することは困難で混合精鉱の量も少なくない。これらの混合精鉱は従来不利な条件で売鉱されるか、あるいは低い製錬率で処理されている。

複雑硫化鉱の処理法としてはすでに2, 3の湿式製錬方式が提案されているが^{1)~7)}、本研究は複雑硫化鉱の総合優先浮選において産出する混合精鉱を湿式製錬の対象とする新しい浮選—湿式製錬方式の諸条件について検討することを目的としたものである。

選鉱製錬研究所報告 第404号 昭和38年度日本鉱業会春季大会学術講演会にて発表(1963. 4. 21.)

* 東北大学選鉱製錬研究所

** ラサ工業株式会社

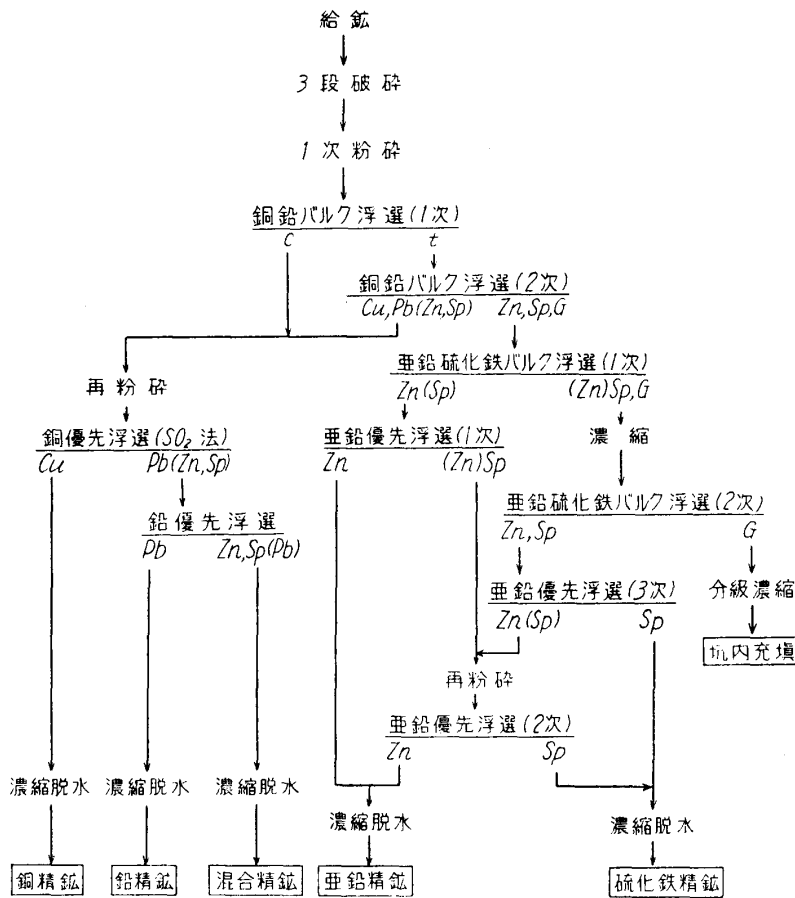
- 1) Špaček, V : *Aufbereitungs-Technik*, **2** (1961), 273.
- 2) Forward, F. A. and H. Veltman : *J. Metals*, **11**(1959), 836.
- 3) Gromov, B. V. and D. I. Derkachev : *Tsvetnye Metally*, **20**(1947), No.1, 27 ; *C. A.* **24** (1947), 5067a.
- 4) 小野健二 : *選研彙*, **7** (1951), 3.
- 5) 小野健二, 亀田満雄, 菅野大, 和泉信雄 : *選研彙*, **7** (1951), 19.
- 6) 小野健二, 亀田満雄, 矢沢彰, 小池一男 : *選研彙*, **18** (1962), 147.
- 7) Golomzik, A. I. : *Tsvetnye Metally*, **36** (1963), No. 3, 10.

2. 浮選中鈹処理法の概要

複雑硫化鈹の浮選中鈹試料としては田老鈹山の選鈹操業で産出する銅・鉛総合精鈹の銅--鉛優先浮選尾鈹すなわち混合精鈹を用いた。

第1図は試料採取時の選鈹操業系統図, 第1表は浮選成績を示す.⁸⁾

第1図において採掘粗鈹は3段に80%フルイ下粒度6mmに破砕, 2段にボールミル粉砕し, 1次および2次の銅・鉛総合浮選を行ない, 銅・鉛総合精鈹は亜硫酸ガスを用いて銅を優先浮選分離し, その尾鈹からさらに鉛を優先浮選分離し, 鉛優先浮選の尾鈹を混合精鈹として採取する.⁹⁾ 粗鈹の硫化物と脈石との結合は比較的粗いが, 硫化物相互の結合は微細で, その単体分離に必要な微粉砕を経済的に行なうことが優先浮選分離の成否に係る前提条件である。



第1図 田老鈹山選鈹操業系統図 (昭和37年10月現在)

第1表 田老鈹山選鈹操業成績 (昭和37年4月~9月)

鈹種	鈹量 (%)	品位 (%)				実収率 (%)			
		Cu	Pb	Zn	S	Cu	Pb	Zn	S
原鈹	100.0	0.39	3.17	8.13	17.40	100.0	100.0	100.0	100.0
銅鉛総合精鈹	5.8	4.43	42.45	12.50	23.39	64.4	78.7	9.0	7.1
銅精鈹	0.9	23.48	9.03	4.93	30.33	58.2	3.1	0.6	1.1
鉛優先原鈹	4.9	0.61	49.37	14.02	21.95	6.2	75.6	8.4	6.1
鉛精鈹	3.7	0.48	57.32	12.60	19.83	4.5	66.1	5.7	4.1
混合精鈹	1.2	0.54	24.98	18.27	28.54	1.7	9.5	2.7	2.1
亜鉛硫化鉄総合原鈹	94.2	0.15	0.72	7.85	17.01	35.6	21.3	91.0	9.1
亜鉛硫化鉄総合精鈹	34.1	0.34	1.42	21.27	40.64	29.3	15.2	89.2	7.1
亜鉛精鈹	13.3	0.58	2.36	53.08	32.24	19.6	9.9	86.5	24.1
硫化鉄精鈹	20.8	0.18	0.81	1.05	46.02	9.7	5.3	2.7	55.1
最終尾鈹	60.1	0.04	0.32	0.25	3.64	6.3	6.1	1.8	12.1

本方法の処理系統図は第2図に示すごとく, 従来の銅・鉛・亜鉛・硫化鉄の総合精鈹を直

8) 最近の浮選成績は, 銅精鈹については Cu 24.7%, Pb 6.9%, Zn 5.8%, S 30.6% の品位で, 銅実収率は 69.7%, 鉛精鈹については Cu 0.2%, Pb 60.1%, Zn 9.7%, S 19.1% の品位で, 鉛実収率は 70% で成績の向上が著しい。亜鉛および硫化鉄精鈹についても若干成績が向上して

9) 鉛優先浮選尾鈹の品位は Pb 18~25%, Zn 15~18%, S 30~35% 程度であったが, 現在ではこの尾鈹を再浮選し Zn 49.5% の亜鉛精鈹, S 42% の硫化鉄精鈹を採取している。したがって現在産出し

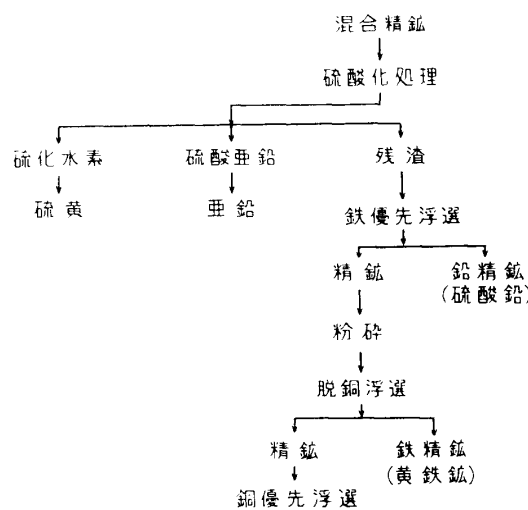
酸化する方法と異なり、本法では優先浮選分離の困難な中鉱すなわち混合精鉱を硫酸化の対象とするもので、従来の選択硫酸化浮選法の利点¹⁰⁾に加うるに下記の利点を有する。

(1) 粗鉱中の鉛分の約66～73%が鉛精鉱として優先浮選により分離されるため硫酸化において硫酸の消費量を減ずることが出来る。

(2) 硫酸化により硫酸鉛に変化した鉛分の回収系統が簡略化される。

(3) 硫酸化処理の対象となる混合精鉱の量が最小限度にとどまるため全体として経済性が向上する。

(4) 選択硫酸化反応により発生する硫化水素は液化ガスとして採取すれば肥料工業その他の販路を開拓することが可能であり、イオウ工業の不慮対策の一助にもなると考えられる。



第2図 田老鉱山産浮選中鉱処理法の系統図

これを要するに本法は優先浮選系統において生ずる分離困難な中鉱または混合精鉱を硫酸化処理し、成分鉱物の一部を化学的に変化すると同時に以後の浮選に好都合な条件を付与することを特徴とするもので、たんに総合精鉱の硫酸化一浮選を行う従来の方法にくらべ極めて経済的に有用成分を分離回収する利点を有するものである。本法の工業化は我国の複雑硫化鉱処理の問題解決に有力な手掛りを与えうるものと考えられる。

3. 試料および実験方法

試料の粒度分布および品位は第2表に示すごとく、粒度は < 325 mesh 97%, < 11 μ 50%で非常にこまかく銅品位は極めて低い。鉱物組成は主として鉛、亜鉛、鉄などの硫化物からなる。

第2表 試料の粒度分布および品位

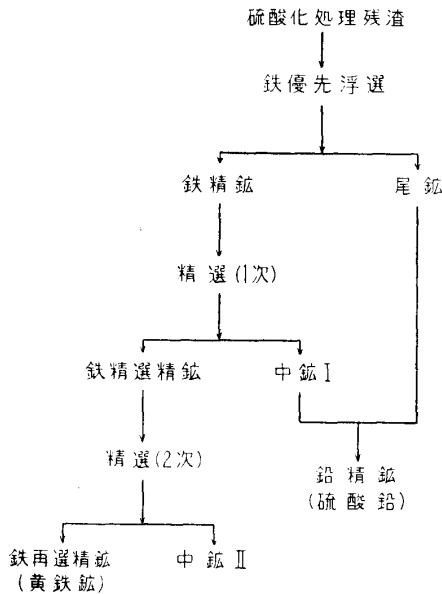
粒 度 (μ)	重 量 (%)	品 位 (%)					分 布 率 (%)				
		Cu	Pb	Zn	Fe	Insol.	Cu	Pb	Zn	Fe	Insol.
> 44	3.11	0.24	15.63	27.11	14.31	4.62	3.01	2.01	4.50	3.33	4.58
44~24	22.65	0.13	14.52	24.26	17.96	2.18	11.79	13.58	29.31	30.43	15.72
24~16	13.12	0.14	9.16	28.56	18.18	1.95	7.38	4.96	19.99	17.84	8.14
16~13	8.76	0.14	11.32	26.89	16.99	2.70	4.93	4.09	12.57	11.13	7.53
13~11	1.71	0.25	31.49	17.10	12.88	3.18	1.76	2.29	1.61	1.70	1.78
< 11	50.65	0.35	34.95	11.85	9.39	3.86	71.13	73.07	32.02	35.57	62.25
合 計	100.00	0.25	24.22	18.74	13.37	3.14	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

実験装置としては小野、亀田、菅野、和泉⁹⁾らの装置により容積 200 cc (直径 50 mm) の硫酸化容器を用い、水封瓶中の水の逆流に備えるため硫酸化容器と水封瓶の間に保護瓶を挿入した。加熱には 600W の電熱器を使用し油浴には大豆油を使用した。

硫酸化処理残渣は第3図に示す系統により浮選実験を行った。浮選機としては 500g 京大式 Fagergren 浮選試験機を用い、パルプ濃度は 25% 固体とした。起泡剤としては高砂浮鉱油 9 号 (TF#9), 捕収剤としてはアミルキサントゲン酸カリウム (KAX) を選び、条件剤としては硫酸、

10) 和田正美, 菅野卓治, 沢野清 : 選研集, 7 (1951), 31.

ケイ酸ナトリウム, 塩化アルミニウム, 塩化第二鉄などを用いた. 浮選実験条件は第3表に示す.



第3図 硫酸化処理残渣の浮選実験系統図

4. 実験結果および考察

a) 選択硫酸化処理

硫酸化処理の実験はパルプ濃度および処理温度の2因子について行った.¹¹⁾

i) パルプ濃度の影響

試料 20g, 処理温度 160°C, 硫酸濃度 60 vol%, 保持時間, 1 hr, 250cc の水で 30 min 浸出の条件にて硫酸化処理を行い, 鉱液濃度の影響について調べた. 第4図はその結果を示す. すなわち亜鉛の浸出率はパルプ濃度40%固体までは約94%で高い値を示すが, 50%以上になると減少してくる. 鉄の浸出率はいずれのパルプ濃度に対しても8%前後で殆んど変化がない. 銅についてはその含量が少量であるため, いずれの場合にもほとんど問題にならない程度の浸出率であった. 以上の結果よりパ

ルプ濃度は40~45%固体が適当と思われる. なお閃亜鉛鉱と方鉛鉱が全部硫酸塩に変化するものと考え, 銅, 鉄を除いて理論的に必要な硫酸量を計算すると鉱石20gに対し7.91gとなる. し

第3表 硫酸化処理残渣の浮選実験条件

実験 番号	試薬添加量 (g/t)						パルプ pH		浮選 時間 (min)
	KAX	TF#9	H ₂ SO ₄	Na ₂ O·2SiO ₂	AlCl ₃	FeCl ₃ ·6H ₂ O	浮選前	浮選後	
I	25	70	0	0	0	0	4.38	6.25	14
II	25	70	1,700	0	0	0	2.63	2.72	14
III	25	70	1,700	200	0	0	2.54	2.72	14
IV	25	70	1,700	0	200	0	2.54	2.63	14
V	25	70	1,700	0	0	200	2.63	2.66	14

たがってパルプ濃度30%固体においては理論量の3.79倍, 40%固体においては2.44倍, 50%固体においては1.62倍, 60%固体では1.08倍の硫酸を用いたことになる.

ii) 処理温度の影響

パルプ濃度を40%固体にし, その他の条件は前記と同様にして処理温度の影響について調べた. 第5図はその結果を示す. すなわち亜鉛の浸出率は温度の上昇とともに増加し, 処理温度160°C以上で90%以上になる. 鉄の浸出率は180°C以下では殆んど変わらず5~8%であるが, 200°Cでは15%となりかなり溶けてくるようである. 銅については前述のごとくその含量は少量であるけれども, 180°C以上になると高い浸出率を示すことが予備実験により確かめられた. しかし処理温度が低下すると閃亜鉛鉱の硫酸化の割合が低下し反応未完のおそれもあるから, 亜鉛

11) 選択硫酸化処理の条件としては, 硫酸濃度の影響についても検討し, 60~70 vol%が最適であることを認めた. 亜鉛浸出液の濃度は同分試験のためかなり低かったが, 亜鉛電解を行うためには亜鉛濃度を高める必要があり, 向流浸出方式について実験検討中である.

を選択的に分離するにもっとも適当な温度は 160° ~ 170°C であると考えられる。

b) 硫酸化処理残渣の浮選

i) 硫酸鉛の分析

試料は、最適条件（60 vol% H₂SO₄, 40% 固体, 170°C, 1 hr）にて硫酸化処理してえた残渣を使用した。ここで硫酸化残渣中の鉛が果して硫酸鉛になっているかどうかを調べるために酢酸-酢酸アンモニウム溶液にて抽出し、硫酸鉛としての鉛を分析した結果は鉛品位 29.3% であつた。硫酸化処理残渣中の鉛合計品位は 30.5% であるので方鉛鉱としての鉛品位は 1.2% で硫酸化処理により方鉛鉱の 96% が硫酸鉛になっていることが確かめられた。

ii) 硫酸鉛の浮遊性

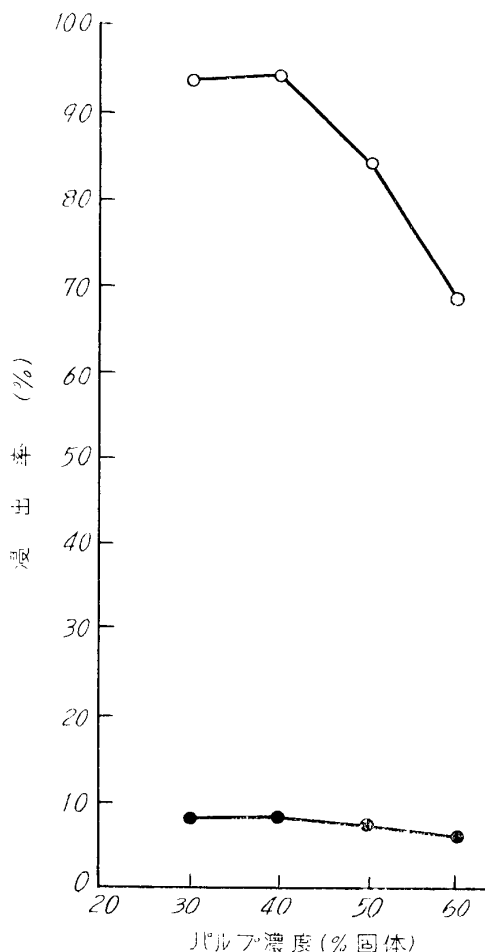
硫酸鉛の浮遊性に関しては従来から種々の研究^{10), 12)}が、行なわれているが、和田、菅野、沢野¹⁰⁾らの研究によると起泡剤として樟脳白油、捕収剤としてエチルキサントゲン酸カリウムを用いた場合、硫酸鉛の浮遊率は 81.4% の成績がえられたが、捕収剤の添加量を増加しても浮遊率はほとんど変わらず、硫酸および水酸化ナトリウムによつてパルプの pH を種々に変化した場合、pH 4 ~ 6 付近では浮遊率大であるが、それ以外では浮遊率はほとんど 0 であると言ふことが実験的に確かめられている。

iii) 硫酸鉛と黄鉄鉱との分離

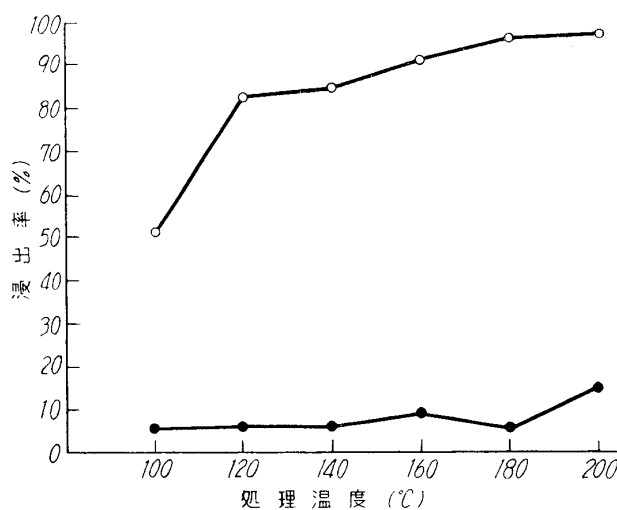
前記の事実に基づき硫酸によりパルプの pH 調節を行い、また種々の抑制剤を用いて黄鉄鉱を浮鉱とし、硫酸鉛を沈鉱として分離する実験を行つた。第 4 表はその浮選成績を示す。

実験 I はアミルキサントゲン酸カリウムおよび高砂浮鉱油 9 号のみ添加の場合の成績でパルプの pH は 4.38 ~ 6.25 であつた。この場合鉄精鉱中の鉛品位 3.85%, その混入率は 5.74% であつた。そこでさらに硫酸鉛を抑制するため種々の抑制剤を使用して実験を行つた。その結果は第 4 表

の実験 II ~ V に示されている。捕収剤および起泡剤の添加量はすべての実験に共通である。実験 II は硫酸により pH 3 以下にして浮選を行つたもので、実験 I の成績と大して変りないようであ



第 4 図 硫酸化処理におけるパルプ濃度の影響



第 5 図 硫酸化処理における処理温度の影響

12) 日本鉱業会東北支部, 東北鉱山学会, 仙台通産局共催, 選鉱専門委員会第 3 回現地研究会議事録. (1962.10.), 9.

るが, 鉄精鉱中の鉛混入率は若干低下しており, pH の影響が認められる. そこで実験 III~V で

第4表 硫酸化処理残渣の鉄優先浮選における各種抑制剤の影響

実験 番号	重 量 (%)			鉄 精 鉱				鉛 精 鉱*				中 鉱 II			
	鉄精鉱	鉛精鉱	中鉱II	品位 (%)		実収率 (%)		品位 (%)		実収率 (%)		品位 (%)		実収率 (%)	
				Pb	Fe	Pb	Fe	Pb	Fe	Pb	Fe	Pb	Fe	Pb	Fe
I	45.46	46.52	8.02	3.85	30.71	5.74	83.15	59.90	1.82	91.34	5.06	11.14	24.68	2.92	11.79
II	44.44	46.15	9.41	3.92	31.57	5.56	81.10	62.00	3.14	91.41	3.14	10.07	28.97	3.03	15.76
III	49.40	48.75	1.85	2.37	32.81	3.63	95.95	63.27	0.43	95.61	1.25	13.37	25.53	0.76	2.80
IV	46.61	46.72	6.67	1.94	33.81	2.84	88.81	64.88	0.37	95.12	0.96	9.73	27.22	2.04	10.23
V	43.60	47.71	8.69	2.26	33.04	3.12	82.58	62.97	0.74	94.98	2.03	6.91	30.90	1.90	15.39

* 鉛精鉱および中鉱 I を合計した成績を示す。

はすべて硫酸を加え pH 調節を行った。これらの実験結果から硫酸鉛の抑制効果の見地から考えれば実験 IV の塩化アルミニウムが最もよく, 実験 III のケイ酸ナトリウムがこれに次ぐ。しかし鉄精鉱に関しては実験 III が最高の実収率を示しており, 鉛の混入率も比較的強く経済の見地からは一番好い成績と思われる。

第5表は第4表の成績から鉛および鉄の可選性係数¹³⁾と選択度係数¹⁴⁾を示したもので, 本表

第5表 硫酸化処理残渣の浮選実験における鉛および鉄の可選性係数と選択度係数

実験 番号	可 選 性 係 数				選 択 度 係 数	
	鉄 精 鉱		鉛 精 鉱		鉄 精 鉱	鉛 精 鉱
	Pb	Fe	Pb	Fe	Fe - Pb	Pb - Fe
I	0.10	2.49	3.91	0.08	2.84	3.83
II	0.10	2.84	3.92	0.05	2.74	3.87
III	0.05	4.71	4.68	0.02	4.66	4.66
IV	0.05	3.49	4.80	0.02	3.44	4.78
V	0.06	3.05	4.61	0.03	2.99	4.58

は上記の結論を裏書きするものと考えられる。すなわち鉛精鉱の鉛の可選性係数は実験 IV が最も高く, 鉄精鉱の鉄のそれは実験 III が最も高い。

以上の実験結果より非常に良好な成績で鉛精鉱および鉄精鉱とに分離採取することが可能となった。

7. 総 括

本研究は複雑硫化鉱の浮选中鉱試料として田老鉱山産混合精鉱を用いて, 硫酸化処理法を適用し, 成分鉱物の分離回収の可能性について検討することを目的として行なわれたもので, その結果を要約すれば次のごとくである。

1) 混合精鉱試料の硫酸化処理における最適条件はパルプ濃度 40~45% 固体, 処理温度 160°~170°C, 保持時間 1 hr, 硫酸濃度 60vol% である。最適条件における成績は亜鉛の浸出率 91%, 残渣中の亜鉛品位 2.2% であった。

13) 和田正美, 山本泰二: 選研策, 18 (1962), 185.

14) 和田正美, 山本泰二: 選研策, 19 (1963), 33.

2) 混合精鉍試料の硫酸化処理残渣の優先浮選実験において、パルプ濃度 25% 固体、捕収剤としてアミルキサントゲン酸カリウム 25 g/t, 起泡剤として高砂浮鉍油 9 号 70 g/t, 抑制剤としてケイ酸ナトリウム 200g/t, パルプの pH 調節剤として硫酸 1.7 kg/t, 浮選時間 14 min の条件で粗選, 精選および再選を行ない, 鉛精鉍の鉛品位 64.6%, 実収率 85.8%, 鉛精鉍および中鉍合計の鉛品位 63.3%, 実収率 95.6% で, 鉄精鉍の鉄品位 32.8%, 鉛品位 2.4%, 鉄実収率 96.0%, 鉛の混入率 3.6% の成績を得た. なお浮選後のパルプの pH は 2.5 ~ 2.7 であつた.

本研究の遂行に当り, 硫酸化処理法に関し御高配を賜つた東北大学選鉍製錬研究所所長 小野健二教授, 田老鉍山産混合精鉍ならびに浮選操業に関し御援助を賜つたラサ工業株式会社田老鉍業所選鉍課長 石井五郎氏に深甚の謝意を表す. なお実験に助力された菊池健君の労に感謝する.