

硫酸鉛と酸化第二鉄の浮選分離

臼井進之助* 佐々木 弘* 戸沢 一光*

Separation of Lead Sulfate and Ferric Oxide by Flotation. By Shinnosuke USUI, Hiroshi SASAKI and Kazuteru TOZAWA.

Separation between artificial lead sulfate and ferric oxide particles was studied by means of flotation, using sodium hexadecyl sulfate (SHS) as a collector for lead sulfate in relation to the treatment of waste produced in hydrometallurgical zinc plant. Flotation tests were carried out on lead sulfate and ferric oxide, alone and in mixed suspensions, using a Denver type laboratory flotation cell of 250ml capacity. The results are summarized as follows.

- 1) In the individual flotation test, it was possible to find an optimum condition, *i. e.* pH=2 and SHS=100~500g/T, at which complete flotation of lead sulfate with no flotation of ferric oxide was obtained.
- 2) In flotation tests with mixed suspensions, however, no successful results were obtained at the condition described above; floatability of lead sulfate decreased and that of ferric oxide increased.
- 3) Flotation test and zeta potential measurements indicated that starch was effective to depress ferric oxide.
- 4) It was possible to separate lead sulfate from an artificial mixture with ferric oxide with limited success by controlling the dosage of starch at pH2 and an appropriate dosage of SHS.

(Received Nov. 10, 1986)

Keywords: *flotation, lead sulfate, ferric oxide, SHS, starch, zeta potential, hydrometallurgical zinc plant, artificial mineral.*

1. 緒 言

最近、湿式製錬と選鉱との複合プロセスの研究が注目され様々な立場から検討されている¹⁾が実用化に問題のあるものもある。湿式亜鉛製錬の一次浸出残渣のような多量の鉄分を含む鉱滓、あるいは製錬所で発生する含鉄ダストなどには硫酸鉛を含有しており、これを選択的に浮選回収する方法が試みられている。この場合、硫酸鉛を浮かせて鉄を沈める必要があるが、技術的には確立されていない。

分離対象物からみた場合、これら残渣からの殿物の分離についてはイオン結晶および酸化物の混合系である場合が多い。これらを浮選分離するには、前者は構成イオン濃度によって、また後者は浮選パルプ中の pH によって沈殿粒子の表面電位が変るため、それらイオンの浮選におよぼす影響は複雑でありこれらを調べる必要がある。また湿式製錬過程で得られる沈殿粒子は人工的に作製された粒子であり、したがって天然の鉱石とは浮選特性が異なることが考えられ、この点に関しても興味がある。

石英あるいは粘土鉱物などの脈石と硫酸鉛あるいはヘマタイトの分離については従来から多くの研究がある。硫酸鉛の浮選²⁾については、硫化ザンセート法³⁾ アルキルスルホン酸あるいはア

選鉱製錬研究所報告 第992号 昭和61年日本鉱業会春季大会にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

- 1) 日本鉱業会：選鉱・製錬技術の複合による難処理資源の処理（昭和60年10月日本鉱業会秋季大会資料）。
- 2) 松岡 功：日本鉱業会誌, 87 (1971), 167.
- 3) Gaudin, A. M.: *Flotation* 2nd ed. (1957), 436, McGraw-Hill.

ミンによる直接浮選^{4)~6)} アルキル硫酸ナトリウムによる浮選⁷⁾が報告されているが、ヘマタイトとの相互分離についてはあまり報告がない⁷⁾。ここでは人工の硫酸鉛と酸化第二鉄の混合試料の浮選に関し、鉛イオンあるいは殿粉の影響について検討したものを報告する。

2. 実験試料および方法

2.1 実験試料

硫酸鉛は市販特級試薬をメノウ乳鉢にて粒子がほぐれる程度にすりつぶして用いた。酸化第二鉄はシュウ酸鉄の熱分解によって作製したものをを用いた。これら試料の比表面積は硫酸鉛が $0.83 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸化第二鉄が $3.8 \text{ m}^2/\text{g}$ と測定された。粉末X線回折の結果、これら粒子は硫酸鉛鉱ならびにヘマタイトと同一の結晶型を有することがわかった。

捕収剤は市販特級試薬のヘキサデシル硫酸ナトリウム（以後SHSと略記する）をエチルアルコールにて2回再結晶したものをを用いた。殿粉は市販の可溶性殿粉をそのまま用いた。

2.2 実験方法

浮選実験は、最初試料10gを所定量の蒸留水に懸濁させ、超音波を照射し十分に分散したことを確認した後、200ml容量のデンバー型浮選機に移し、直ちに必要な薬剤を添加して全量を200mlとした。浮選は浮選機内で10分間の条件付けの後、10分間に浮遊する粒子を回収して浮遊率を算出した。硫酸鉛（以後Pbと略記する）あるいは酸化第二鉄（以後Feと略記する）の単独浮選の場合には浮遊回収した粒子の乾燥重量を測定して、また混合浮選については浮遊回収した粒子を化学分析（酢酸/酢酸アンモニウム混合溶液によってPbを溶解する）によって浮遊率を求めた。

試料のゼータ電位はランクブラザー(株)製顕微鏡電気泳動装置マークIIを用いて測定した。この場合、試料の調整は浮選条件と同じとした。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 SHSによる浮選

SHSを用いたPbの浮選試験によると、Fig.1に示すようにpHが2~3で浮遊率が最も高くな

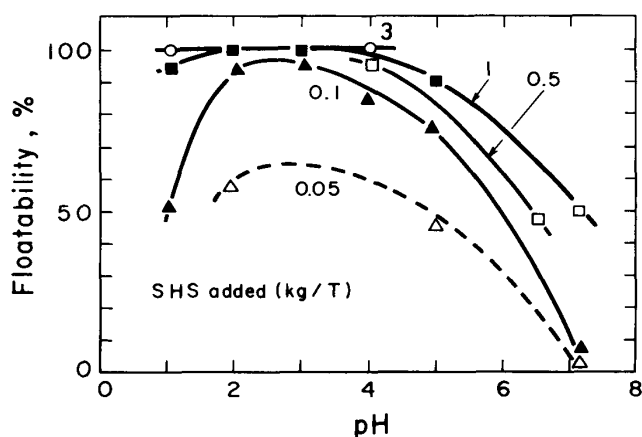


Fig.1 Floatability of lead sulfate as a function of pH for various dosage of SHS.

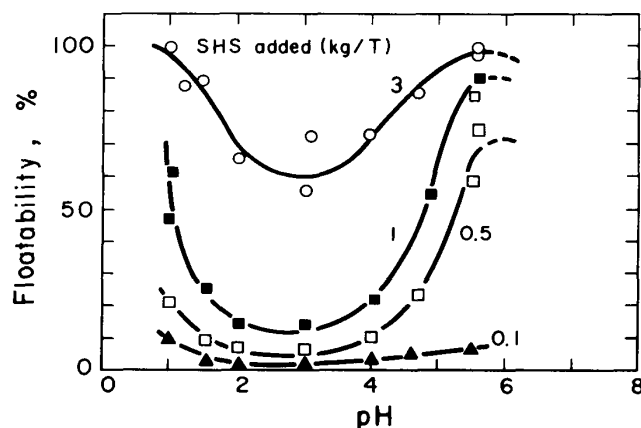


Fig.2 Floatability of ferric oxide as a function of pH for various dosage of SHS.

4) 特開, S.57-33719 (スペイン).

5) 特開, S.52-35197 (ベルギー).

6) 特開, S.52-13041 (同和鉱業).

7) 富井奎司, 嘉藤和朗, 今泉常正, 井上外志雄: 浮選, 27 (1980), 51.

ることがわかった。浮遊率はSHS添加量 (kg/Tにて表示) の増大とともに大となるが、pH2付近では100g/T~2kg/TのSHS添加量によって95%以上の浮遊率を得た。

同様の実験をFeに対しておこなうとFig.2に示すようにpH2~3の範囲で浮遊率の極小値があり、pH1あるいは中性付近では浮遊率の増大する傾向が認められた。図から500g/TのSHS添加量でpH2における浮遊率は10%以下であることがわかる。このことからpH2においてSHS添加量500g/Tについて浮選をおこなうとPbは浮鉱として、またFeは沈鉱として回収されることが予想される。

Fig.3はpH2におけるPbおよびFeの単独の浮遊率と、これらを1:9の重量比にて混合した試料からのそれぞれの浮遊率を示したものである。単独試料では十分に分離ができると考えられるSHS0.1~1kg/Tの添加量範囲においても、混合試料の場合ではPbの浮遊率が低下し、逆にFeの浮遊率が増大するため、両者の分離はあまり良くなく、SHS添加量とpHの制御だけでは実際上分離することが困難である。

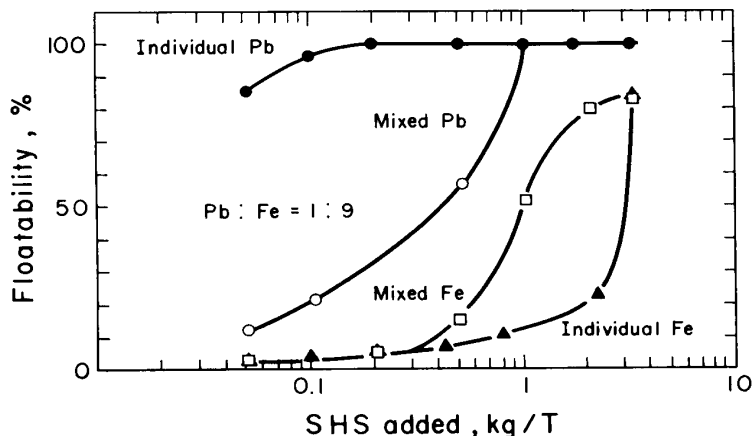


Fig. 3 Floatability of lead sulfate and ferric oxide, individual and in mixed flotation, as a function of SHS dosage at pH2. lead sulfate: ferric oxide=1:9 by weight in mixed flotation.

3. 2 Pb²⁺ イオン共存下における浮選

硫酸鉛は液中のPb²⁺イオン濃度によって(固液)界面電位が影響されるが、この場合その濃度が増大すると浮遊性も増大すると期待される。

Fig.4はSHS浮選(SHS添加量3.4kg/T)におけるPb²⁺イオン添加量の影響を示したものである。単独試料における浮選ではPbの浮遊率がFeに比べて大きいですが、両者を5:5の重量比に混合した試料では、それらの浮遊率は接近する。

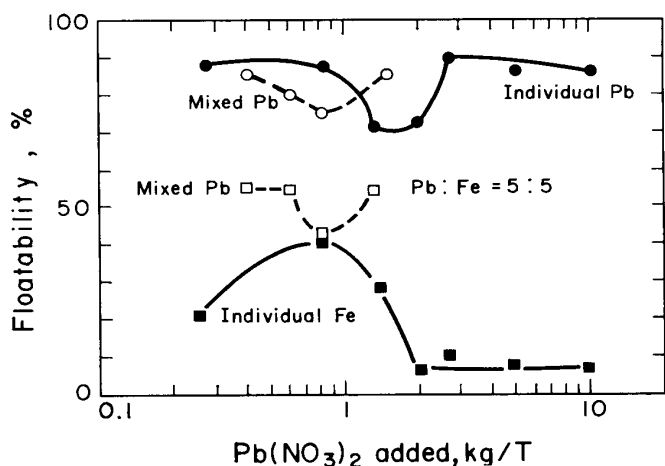


Fig. 4 Floatability of lead sulfate and ferric oxide, individual and in mixed flotation, as a function of lead nitrate dosage at pH2. lead sulfate: ferric oxide=5:5, SHS=3.4kg/T.

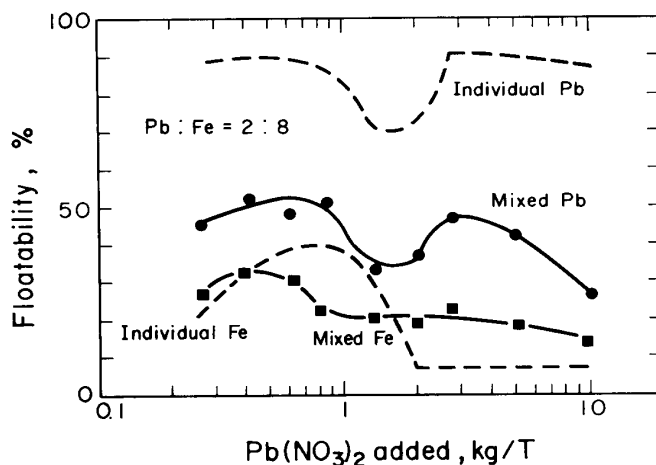


Fig. 5 Floatability of lead sulfate and ferric oxide, individual and in mixed flotation, as a function of lead nitrate dosage at pH2. lead sulfate: ferric oxide=2:8, SHS=3.4kg/T.

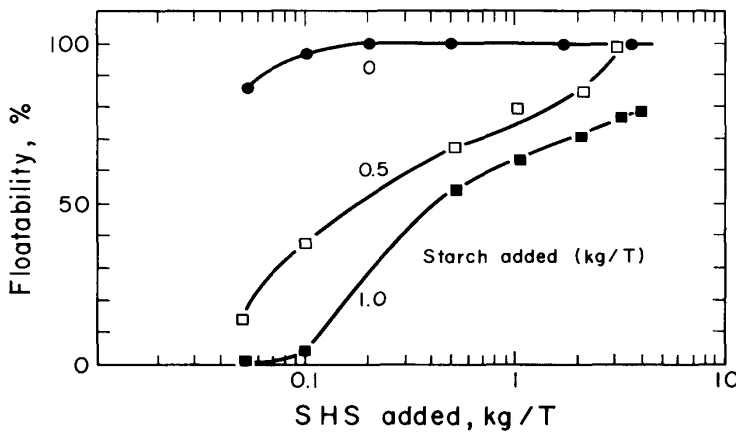


Fig. 6 Effect of starch on the floatability of lead sulfate as a function of SHS dosage at pH2.

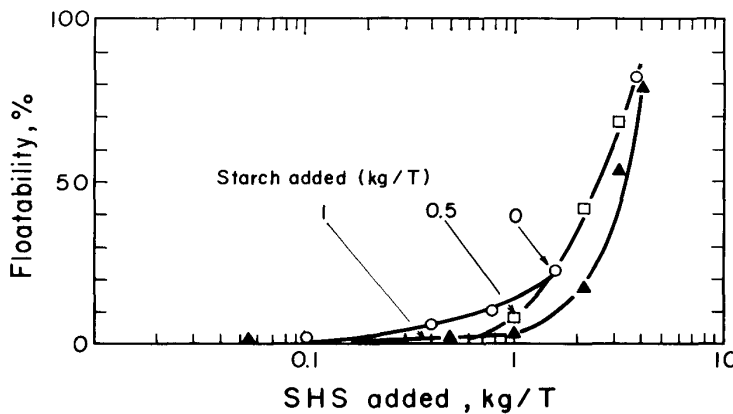


Fig. 7 Effect of starch on floatability of ferric oxide as a function of SHS dosage at pH2.

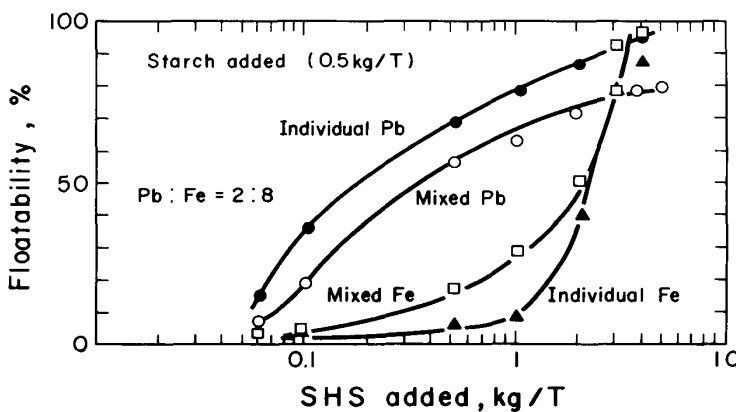


Fig. 8 Floatability of lead sulfate and ferric oxide, individual and in mixed flotation, as a function of SHS dosage in the presence of starch 0.5kg/Ton at pH2.

Fig. 5 は混合比 2 : 8 にした場合の浮遊率におよぼす硝酸鉛添加量の影響を示したものである。混合比が 5 : 5 の場合 (Fig. 4 参照) に比べて浮遊率は Pb, Fe とも低下していることがわかる。しかし分離度として浮遊率の比をとった場合には、混合比 5 : 5 および 2 : 8 のいずれの試料についてもあまり差がなく、このことは Pb^{2+} イオンの添加によって、Pb および Fe の効果的な分離を期待することは困難であることを示唆している。

なお Fig. 4 および Fig. 5 において、硝酸鉛が 0.65, 1.3 および 2.6 kg/T の添加量は、SHS とのモル比が $Pb^{+2}:SH^{-} = 1:2$, $1:1$ および $2:1$ の場合に相当し、これらの量と浮遊率曲線の極大、あるいは極小などが関係しているように思われる。しかしながらこれについての検討はおこなわなかった。

3. 3 殿粉を用いた浮選

石英/ヘマタイトの分離において、ヘマタイトの逆浮選には通常、殿粉がヘマタイトの抑制剤に用いられている^{8)~10)}。そこで本節では浮選におよぼす殿粉の影響を調べた。

Fig. 6 は pH2 における Pb の浮遊率におよぼす可溶性殿粉の影響について示したものであるが、Pb は殿粉の添加によって著しく浮遊率の低下することがわかる。一方、Fe に対しても同様の実験をおこなったところ、

8) Balajee, S. R. ; Iwasaki, I. : Trans. AIME, 244 (1969), 401.

9) Colombo, A. F. ; Frommer, D. W. : *Flotation II*, edited by Fuerstenau, M. C., (1976), 1285, AIME, New York.

10) 甘 懐俊, 武田 進, 臼井進之助 : 日本鉱業会講演要旨集 (1982), 395.

Fig. 7 に示すような結果を得た。Fe は pH2 においては、SHS 添加量の 0.1~1kg/T の場合、浮遊性は元来著しく悪いので、澱粉の影響は顕著ではない。

Fig. 8 は澱粉添加量 0.5kg/T における Pb および Fe の単独ならびに混合試料に対する浮遊率を示したものである。Fe の SHS 0.1~2kg/T の添加量の範囲での浮遊率は、Pb 単独試料の浮遊率に比べて低い。この浮遊率は混合試料の場合でもあまり変わらないことがわかる。一方 Pb の場合についても、単独ならびに混合試料のいずれの浮遊率も大差がないことがわかる。このことは浮選系に澱粉が共存すると、混合試料の場合でも共存試料にあまり影響されず、単独試料と同様の浮選挙動を示しており、浮選分離には有効であると考えられる。

3. 4 試料のゼータ電位と浮遊性

これまで種々の条件下における浮選実験をおこなってきたが、ここでは試料のゼータ電位と浮遊性について検討をおこなった。

Fig. 9 は Pb ならびに Fe 試料のゼータ電位におよぼす pH の影響を示したものである。硫酸鉛の電位決定イオンは Pb^{2+} イオンと SO_4^{2-} イオンであるが、pH が高くなると鉛の OH^- イオン錯体生成のため、 Pb^{2+} イオン活量が減少し、ゼータ電位は正から負へと移行する。等電点は pH7.2 である。一方 Fe は硝酸鉛を $10^{-4}M$ 共存（ほぼ硫酸鉛の溶解度に相当する）させて測定した結果であり、この場合等電点が Pb に等しくなっていることがわかる。Fe の硝酸鉛が共存しない場合の等電点は pH 6.5 であることから、 Pb^{2+} イオンの共存によって Pb と同じ等電点に移行したものである。このことは Pb と Fe の混合系では、両者ともゼータ電位が極めて類似していることを意味しており、表面電位の差を利用して両者を浮選分離することは極めて困難な系であることを示唆している。

Fig. 10 は Fe のゼータ電位におよぼす pH の影響を示したものであるが、澱粉が 1kg/T 添加されると等電点が酸性側に移行することがわかった。このことは澱粉は Fe に対して強く吸着していることを示すものであり、これが Fe に対する良好な抑制剤となる原因であることがわかった。これに対し、Pb の場合には Fe に対するほど澱粉の影響が顕著でなく、等電点の移行は認められなかった。

Fig. 11 は、pH4 における Pb ならびに Fe のゼータ電位におよぼす澱粉添加量

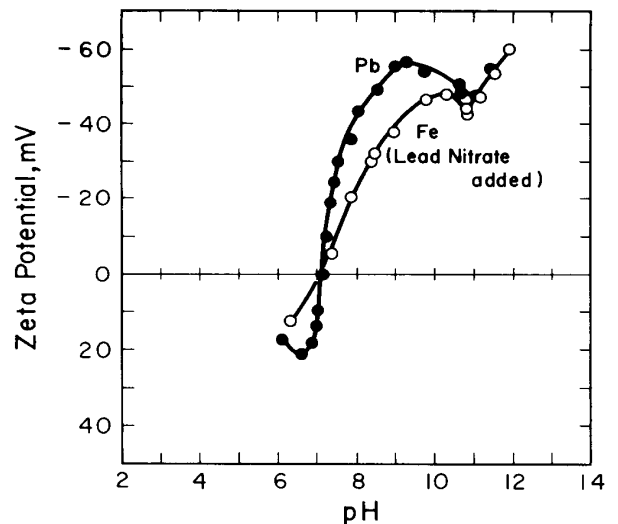


Fig. 9 Effect of pH on zeta potentials of lead sulfate and ferric oxide.

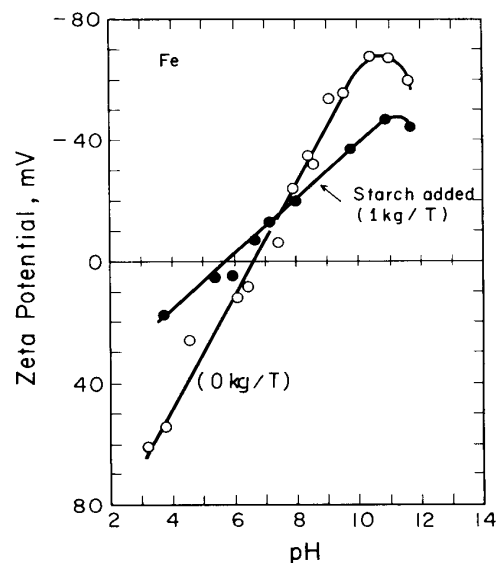


Fig. 10 Effect of pH on zeta potentials of ferric oxide with and without starch.

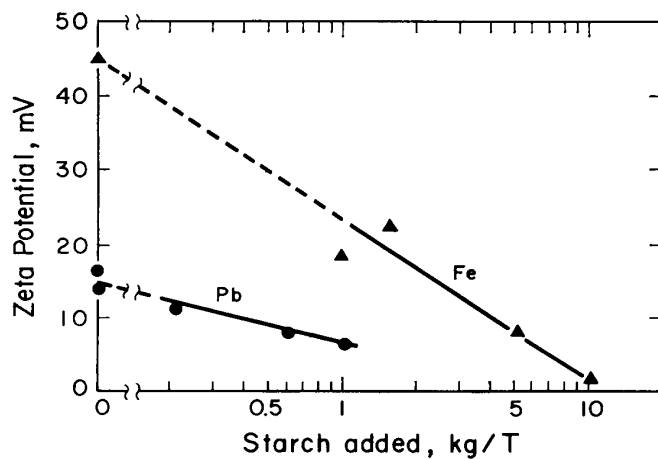


Fig. 11 Effect of starch on zeta potentials of lead sulfate and ferric oxide at pH4.

鉛ならびに酸化第二鉄の浮選分離実験を試みた結果、以下の結論を得た。

- 1) 硫酸鉛を浮鉱とし、微細な酸化第二鉄を沈鉱とする浮選方式において、SHS 添加量と pH 制御だけでは有効な分離は困難である。
- 2) 鉛イオンと澱粉の共存が浮選に影響するが、SHS と澱粉添加量を制御することによって分離条件を見出すことが可能と考えられる。

本研究に当り、浮選実験を担当した荒井(旧姓高橋)美保薬学士ならびにゼータ電位測定を担当した藤原昇工学修士(現小牛田農林高)に深謝する。

の影響を示したものであるが、いずれの試料も正の電位が低下していることがわかる。これは、SHSと澱粉を用いた浮選は、PbとFeに対するSHSと澱粉の競争吸着によって支配されていることを示しており、したがってこれら薬剤添加量の制御によってPbとFeの浮選による分離の可能性が考えられる。

4. 結 論

湿式製錬残渣から有効成分を分離する方法を開発する目的で、人工の硫酸