

中国金川産含銅ニッケル硫化鉱の浮選（第1報）

パルプ温度, pH およびヘキサメタリン酸 ナトリウムの効果について

山本 泰二* 呉 振 東** 張 礼 強**

Flotation of Copper-Nickel Sulphide Ores from the Jinchuan Mine, China (I) On the Effects of Pulp Temperature, pH Values and Sodium Hexametaphosphate. By Taiji YAMAMOTO, Zhendong WU and Liqiang ZHANG.

Copper-nickel sulphide ores from Jinchuan mine in China contain mainly pentlandite, chalcopyrite, pyrrhotite and gangue minerals consisting of serpentine, olivine and pyroxene. In the flotation of pentlandite and chalcopyrite, these gangue minerals, containing particularly serpentine, lead to poor separation. At present, the bulk concentrates of nickel-copper are low grade due to the high content of magnesium. In the smelting, both higher grade of nickel-copper and lower grade of magnesium in the bulk concentrates are required. The favored conditions concerning the temperature of pulp, pH value and the addition of sodium hexametaphosphate in the flotation process were investigated. The results obtained are as follows;

(1) The floatability of pentlandite with amylxanthate is poor at the natural pH of 9.4. On the other hand, it increases appreciably at pH below 6. Significant amounts of sulphuric acid, however, are necessary to make the pulp acidic because of the large amounts of serpentine and other magnesium minerals in the ores.

(2) The floatabilities of pentlandite and chalcopyrite are highly increased by addition of sodium hexametaphosphate at the natural pH of 9.4. The transformation of the insoluble magnesium precipitate from a colloidal magnesium hydroxide, which adheres to the surface of sulphide minerals, to a hydrophilic form, accounts for the increased floatability. The same behavior was detected with sodium carbonate, potassium fluoride, sodium phosphate and sodium arsenate which make insoluble compounds with magnesium ions.

(3) The floatability of pentlandite is influenced by the temperature of the pulp at natural pH. Its floatability increases at pulp temperatures below 10°-15°C, and decreases at pulp temperature above 20°C.

(Received June 11, 1988)

Keywords: flotation, nickel sulphide ore, pentlandite, chalcopyrite, pyrrhotite, serpentine, collectors, xanthate, regulators, sodium hexametaphosphate, temperature effects.

1. 緒 言

中国、金川鉱山産含銅ニッケル鉱は主として pentlandite, chalcopyrite および pyrrhotite などの硫化鉱物からなり、脈石として olivine および pyroxene と共に、多量の serpentine を含有している¹⁾。

本研究においてはこの鉱石から製錬に適したニッケルおよび銅の混合精鉱を高収率で得るための浮選のプロセスについて検討を行った。混合精鉱中の MgO 品位は6%以下であることが要求されており、また精鉱品位も Ni 9%以上であることが望まれている²⁾。

選鉱製錬研究所報告 第1052号 日本鉱業会昭和63年度春季大会にて発表

*東北大学選鉱製錬研究所

**中国西北鉱冶研究院(現 東北大学選鉱製錬研究所客員研究員)

1) 鹿野新平, 孫国雄, 北村 強: 日本鉱業会昭和63年度春季大会講演要旨集, (1988), 195.

2) 矢澤 彬, 呉 振 東, 臼井進之助: 日本鉱業会昭和63年度春季大会講演要旨集, (1988), 193.

本鉱石は Outokumpu³⁾, Sudbury³⁾, Falconbridge³⁾ および Sherritt Gordon³⁾ などの鉱石と比べて serpentine の含有量が極めて高いのが特長である。Sherritt Gordon では脈石として talc が存在するため、浮選が複雑なものとなっている。金川鉱の場合についても serpentine などの MgO を含む鉱物は浮選に著しい影響を与えるものと考えられる。

本報告では銅およびニッケル混合精鉱をバルク浮選によって得るための条件を求めると共に、pH, 温度, sodium hexametaphosphate の作用機構について検討を行った結果について述べる。

2. 試料および実験方法

2. 1 試 料

Table 1 は試料の化学分析値を示したものである*。直径 5~10 cm 程度の塊鉱をジョークラッシャー, ロールクラッシャー, およびサンプルグライNDER 等で順次乾式粉碎し, -20 mesh とした。この試料は酸化を防ぐため, 直ちに窒素ガスで封入し, 実験のつど開封, 使用した。

Table 1 Chemical analysis of ore. (%)

Ni	Cu	Fe	S	MgO
1.77	1.27	14.14	5.86	25.81

2. 2 実験方法

2. 2. 1 摩鉱; 1 回の実験には 500 g の試料を使用した。これを磁製の pebble mill で摩鉱し, 直ちに浮選の試料とした。Fig. 1 は摩鉱時間を変えた場合の試料の粒度分布を示したものである。浮選の予備試験を行った結果 -200 mesh 80% が適当と考えられたので, 摩鉱時間は 36 min 50 sec に定めた。

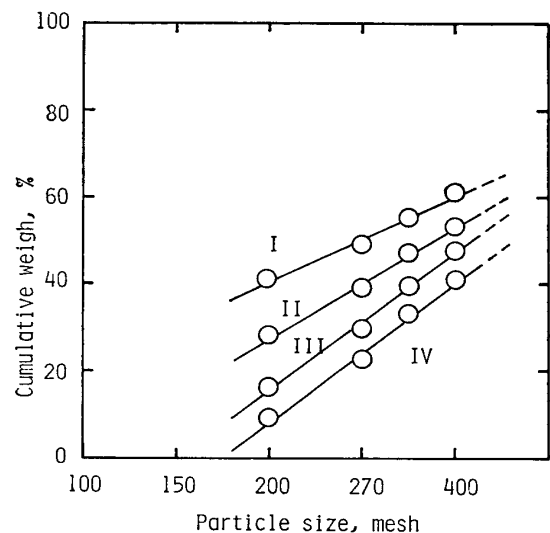


Fig. 1 Logarithmic plot of the particle size distribution of pebble mill discharge. Grinding time; I: 20 min, II: 30 min, III: 40 min, IV: 50 min.

2. 2. 2 浮選方法; パルプ濃度は 30%, 温度は初め室温で, 後に一定温度に保った。浮選機は Fahrenwald 型で 500 g 用セルを使用した。また硫酸添加量とパルプの pH 値との関係は 5 g の試料をメノー乳鉢で -200 mesh に粉碎し, これを 100 ml の蒸留水に入れ硫酸を滴下して pH 変化を測った。

2. 2. 3 試薬; pH 調整剤には硫酸, 起泡剤は pine oil, 捕収剤は potassium amyloxanthate ($C_5H_{11}OCSSK$; 以下 KAX と略す), 調整剤は sodium hexametaphosphate [$(NaPO_3)_6$; 以下 Na-HP と略す], 活性剤は硫酸銅を使用した。市販試薬は一級または特級を, KAX は合成し, 再結晶したものを使用した。

3. 実験結果および考察

使用した鉱石中には脈石として多量の Mg 鉱物を含むため, 初めに硫化物をできるだけ浮遊させ, 脈石との分離をおこない, 次いで MgO の除去と Ni・Cu の高品位化を計るための浮選条件を求めた。

*通商産業省 仙台通商産業局による分析値。

3) Tvetter, E. C.; McQuiston, Jr., F. W.: *Froth Flotation* (50 th Ann.), edited by Fuerstenau, D. W., (1962), 382, AIME.

3. 1 pH の影響

パルプの自然pH値は9.4で、かなりアルカリ性である。Fig.2~5は硫酸を添加し、浮選パルプのpH値を変えた場合のNiおよびCuの浮遊率および品位を示したものである。この場合に捕収剤としてKAX、起泡剤にpine oilを使用した。自然pH値ではNiの浮遊率は極めて低い。硫酸を添加することによって徐々にNi浮遊率の増加が認められた。アルカリ領域ではNi浮遊率は70%以下で不十分であった。しかしpH値が5.7の場合、Ni浮遊率は82.4%と著しく増加した。

一方Cuの場合にはFig.4およびFig.5に示すごとくNiに比べて、かなりその浮遊速度は早く、pH変化による浮遊率の差はNiの場合程顕著ではない。硫酸添加によって若干浮遊率の増加（曲線Ⅲ）が認められるが、Niの場合と同様尾鉱中の0.2~0.3%のCu分（分布率にすると17~18%）については浮遊し難い*。

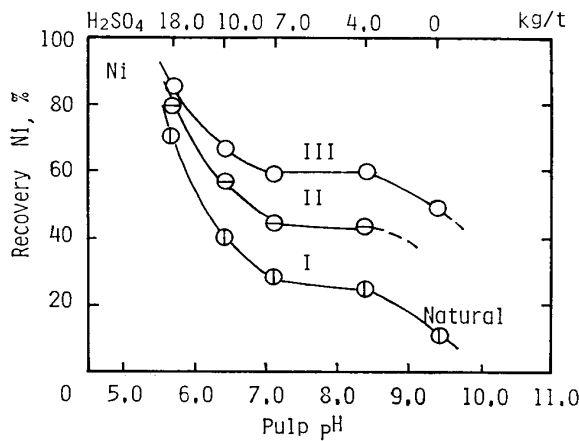


Fig.2 Recovery of nickel on the flotation with amylxanthate at different pH of pulp. KAX; I:60 g/t, II:100 g/t, III:150 g/t.

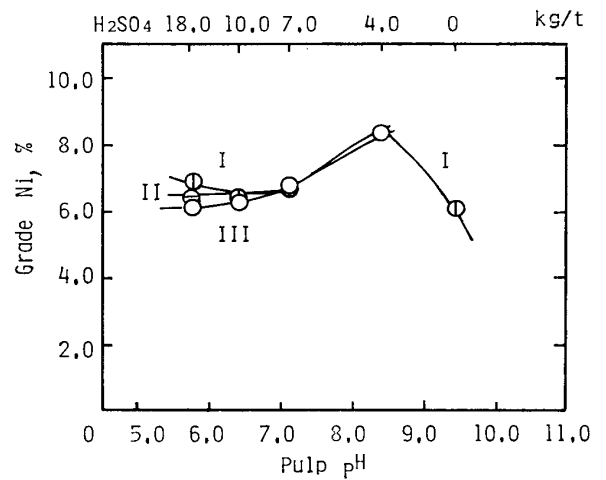


Fig.3 Grade of nickel on the flotation with amylxanthate at different pH of pulp. Conditions; the same as in Fig.2.

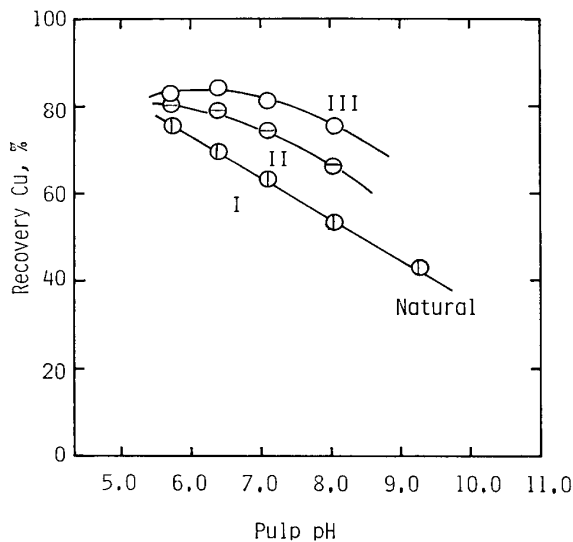


Fig.4 Recovery of copper on the flotation with amylxanthate at different pH of pulp. Conditions: the same as in Fig.2.

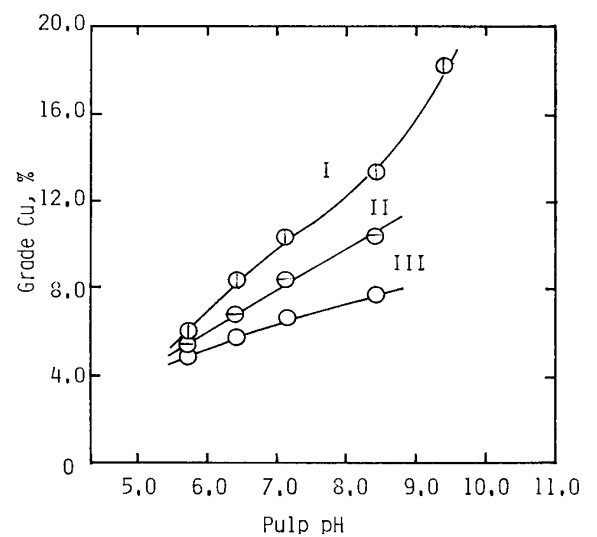


Fig.5 Grade of copper on the flotation with amylxanthate at different pH of pulp. Conditions: the same as in Fig.2.

*墨銅鉱 [CuFeS₂] [(Mg, Al, Fe) (OH)₂] と称される鉱物が浮遊し難いのか、脈石との単体分離が不十分のためか現在のところ明らかではない。

Fig. 2 に示すごとく、浮選パルプを酸性側に移行することによって、pentlandite* および pyrrhotite** の浮遊性が增大するのをみた。この原因として pentlandite あるいは chalcopyrite*** と pyrrhotite の片刃の浮遊性が容易になるため浮遊率が増加するためと考えられる。

浮選パルプの pH を自然 pH 値 (9.4) から 6.5 と酸性にするためには硫酸が 18 kg/t と多量に必要であった。これは実作業には問題がある。したがってパルプの pH を制御するのに必要な硫酸がどの程度かを知るために、硫酸添加量と pH 値との関係を求めた。Fig. 6 および Fig. 7 はその結果を示したものである。Fig. 6 の曲線 I は試料をメノー乳鉢で乾式粉碎し、水中で 40 min 攪拌した後、硫酸を滴下した場合の結果を示したものである。Fig. 6 の曲線 I に示すごとく、pH 6.5 迄は pebble mill で約 37 min 摩鋳した場合の結果 (曲線 III) とほぼ同じ値を示している。pH < 6.5 の場合には硫酸使用量は pebble mill 摩鋳時の方が多くなっている。一方攪拌時間 0 min の場合には Fig. 6 の曲線 II に示すごとく、両者の場合より少ない硫酸使用量でパルプの pH を下げることができる。しかしこれも時間の経過と共に pH 値はアルカリ側に再び移行する。したがって pH 値をこの状態で一定に保つためにはこれ以上の硫酸が必要となる。

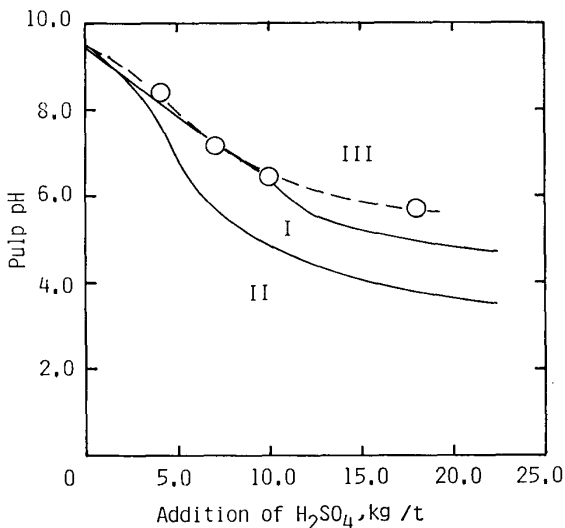


Fig. 6 Influence of sulphuric acid on pH of pulp.
Agitation time; I: 40 min, II: 0 min, III: pulp ground by pebble mill.

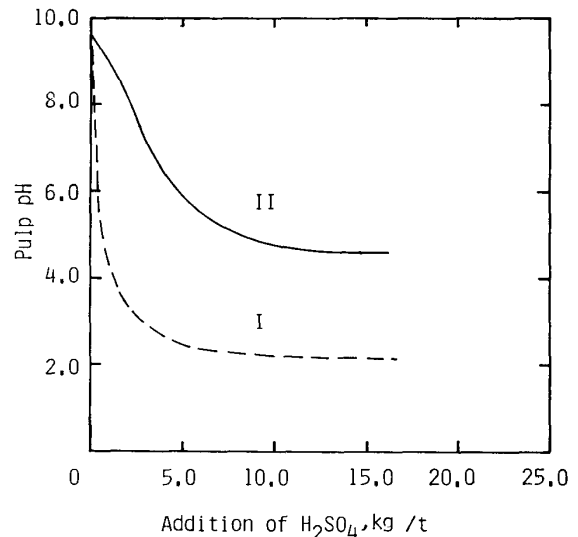


Fig. 7 Influence of sulphuric acid on pH of the filtrated pulp.
Agitation time; 40 min, I: filtrated solution, II: repulp.

40 min 間攪拌した試料を濾過し、その濾液の硫酸による滴定曲線が Fig. 7 の曲線 I で、濾過した試料をリパルプした場合のそれが曲線 II である。濾液は少量の硫酸の添加によって pH 値を下げるができるが、リパルプした方は Fig. 6 の曲線 II (攪拌時間 0 の場合) の場合とほぼ同程度の硫酸量を必要とする。摩鋳した試料を一度脱水したとしても、コンディショニング等の操作による時間の経過により、pH 値は再びアルカリ側に移行し、硫酸の使用量は減少しない。したがってこのプロセスも浮選において有効な方法とは云えない。

3. 2 調整剤としての Na-HP の効果

自然 pH 値では KAX-pine oil 系での Ni 浮遊率は極めて低い。したがって、中国では Na-HP

*pentlandite [(Fe, Ni)₉S₈] 以外に少量の violarite (FeNi₂S₃) が含まれている。

**pyrrhotite (FeS) 以外に mackinacite (FeS_{1-x}) および pyrite (FeS₂) が若干含まれている。これらが浮遊するため Ni 品位が低下する。

***chalcopyrite (CuFeS₂) 以外に少量の cubanite (CuFe₂S₃) および bornite (Cu₅FeS₄) が含まれている。

る併用することによって、その浮遊率の改善を計ってきた*。しかしその理由については現在までのところ明らかになっていない、Fig. 8 は KAX と Na-HP を併用した場合(曲線 II)と、しない場合(曲線 I)の Ni 浮遊率を比較したものである、明らかに前者の浮遊率の増加が認められる。

前に述べたように試料を単に摩鉱した場合のパルプの自然 pH 値は 9.4 とかなり高い。これは serpentine などアルカリ性鉱物**の一部が水に溶解したためと考えられる。Fig. 9 は pH 値を変化した場合の Mg^{2+} および Fe^{2+} イオンの溶出量を示したもので、自然 pH 値 9.4 では両イオン共ほとんど溶出していない。しかしアルカリ性であることから、これらは $Mg(OH)_2$ あるいは $Fe(OH)_2$ の水酸化物として沈殿しているものと考えられる。

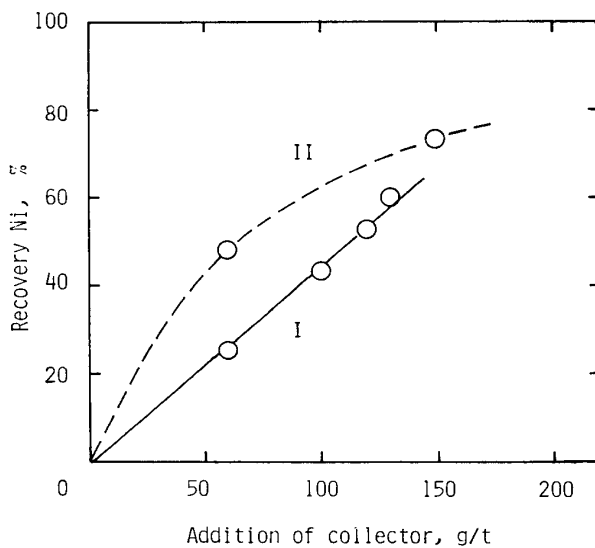


Fig. 8 Recovery of nickel on the flotation with amyloxanthate and sodium hexametaphosphate. I KAX, II KAX, Na-HP:600 g/t. H_2SO_4 :4 kg/t, pH 8.4, temp.:25°C.

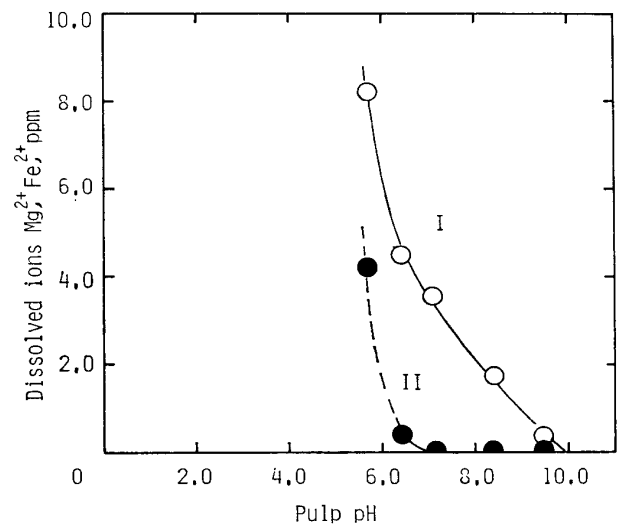


Fig. 9 Relation between dissolved ions and pH of pulp. I: Mg^{2+} , II: Fe^{2+} .

$Mg(OH)_2$ はコロイド状の沈殿で、これらが多量に存在すると、一部が Ni などの硫化鉱物の表面に付着し、親水性の被膜を形成し、浮遊率を低下させるものと思われる。したがって、コロイド状の $Mg(OH)_2$ の生成を防ぐか、あるいはこれをコロイドでない他の難溶性沈殿物に変え、鉱物表面が親水性被膜で覆われるのを防ぐことが、浮遊率の改善をもたらすであろうと考えた。そして Mg^{2+} イオンと難溶性塩を作る Na_2CO_3 , KF, $(NH_4)_2HPO_4$, Na_2HAsO_4 および Na-HP を加えた場合に、Ni 浮遊率がどのように変わるかを検討した。Fig. 10 はその結果を示したもので、横軸には Mg 塩の溶解度積を目盛った。Ni 浮遊率は Mg 塩の溶解度積が減少するにしたがって増加する傾向が認められる。Na-HP による Mg^{2+} 塩の溶解度積は現在のところ正確な値が明らかではないので、一応の目安としてプロットした。

Mg^{2+} イオンと難溶性化合物を作る試薬が、Ni の浮選に効果があることが明らかになったが、元来 Na-HP は水に溶解した Mg^{2+} イオンの除去剤として工業的に広く使われているものである。***ま

*未発表資料。

**serpentine [$Mg_6(Si_6O_{10})(OH)_3$] の他に olivine [$(MgFe_2)SiO_4$] および pyroxene [$Ca(MgFe)(SiO_3)_2$] を含んでいる。

***メタリン酸は $(HPO_3)_n$ 又は $xH_2O \cdot yP_2O_5$ として表わされ、一般には $n=3$ あるいは 4 の 2 種の存在が確認されている。 $(NaPO_3)_6$ の構造については現在のところ明らかではない。これはマイクロメットの商品名で販売されている。

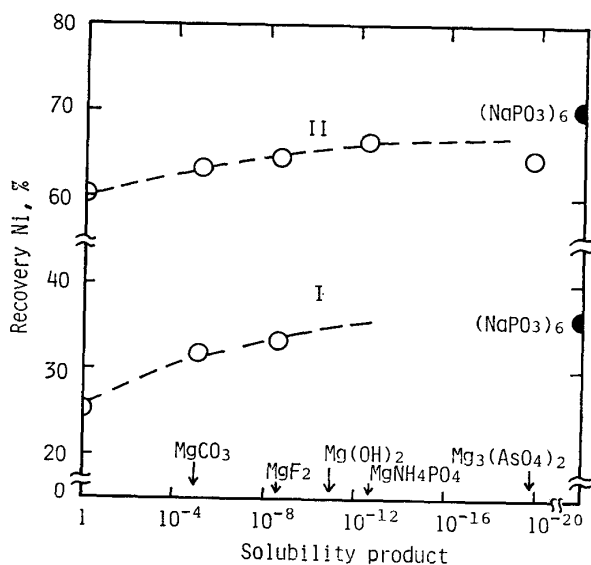


Fig. 10 Relation between recovery of nickel and solubility products of magnesium salts on the flotation with amyloxanthate in the presence of various salts.

I: KAX 60 g/t, II: KAX 150 g/t.

NaHCO_3 : 450 g/t, KF: 300 g/t, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$: 450 g/t, $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 450 g/t, Na-HP [$(\text{NaPO}_3)_6$]: 400 g/t.

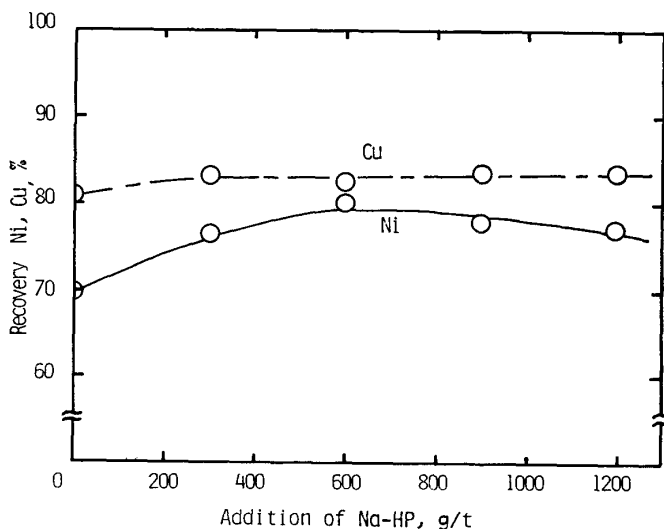


Fig. 11 Effect of sodium hexametaphosphate on the flotation of nickel and copper minerals with amyloxanthate. KAX: 150 g/t, temp.: 6–10°C.

Fig. 11 にみられるように Fig. 10 の場合に比べて約 10% 程高い。同一浮選条件にもかかわらず、このように結果に差が生じたのは ① 試料の粉碎後の酸化による、② 室温で浮選実験を行ったため、パルプ温度の差による、の 2 つの原因が考えられる。この原因を確かめるために、①につ

た各種 Mg リン酸塩の溶解度を比較してみても $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} > \text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13} > (\text{NaPO}_3)_6$ (Na-HP) の順序で、Na-HP の場合が最も小さい⁴⁾。これらのことを勘案すると、Na-HP が Ni 浮遊率の増加に効果のある調整剤の一つであると云えよう。

Fig. 11 および Fig. 12 は Na-HP の添加量を変えた場合の Ni および Cu 浮遊率ならびに、それらと Mg 品位との関係を示したものである。Na-HP の添加は Ni および Cu の浮遊率を増大させるが、添加量が 600 g/t 以上では Ni の浮遊率ならびに品位は逆に低下する。Cu の場合、Na-HP 添加量が 300 g/t 以上ではその浮遊率はほぼ一定で、品位が若干上昇する。これは Ni の一部が抑制されるためと考えられる。一方 Mg 品位は 900 g/t 以上の添加で無添加の場合の 10% から 7% と著しく減少する。Na-HP の調整剤としての役割は Ni および Cu の浮遊率の増加をもたらすだけでなく Mg 鉱物の抑制にも効果があると言えよう。

Na-HP を併用した場合の KAX による Ni の浮遊率および品位はそれぞれ 78% および 8% 程度で、バルク浮選の成績としては十分とは云えない*。しかしこれも銅活性後再浮選を行えば 87% 程度の浮遊率は容易に得られる。Cu についても同様に 89% の浮遊率を得ることができる**。しかし銅活性後の浮遊産物の品位は Ni 1.48%, Cu 0.71% と低く、これら産物の品位の向上には精選の前に再摩鉱などの単体分離を促進させる処理が必要である。

3. 3 パルプ温度の影響

KAX-pine oil 系の浮選における Ni 浮遊率は Na-HP 無添加の場合、

*バルク粗精鉱は 90% 以上、バルク精鉱 (Ni 品位 > 9%, MgO < 6%) は 80% 以上を目標。

**銅活性: CuSO_4 400 g/t, KAX 100 g/t, pine oil 10 drops, pH 8.8.

4) 大橋 茂: 無機化学全書 IV-6, リン (1965), 352, 丸善出版。

いては新たに塊鉱から試料を粉碎・摩鉱・浮選の操作を行って比較したところ、全く同じ結果が得られた。したがって試料の酸化によるものではないことが判明した。

次に②について、摩鉱時の温度を $5^{\circ}\sim 7^{\circ}\text{C}$ で行い、浮選パルプ温度のみを変えて浮選を行った。Fig. 13 および Fig. 14 はその結果を示したものである。浮選のパルプ温度が低くなると、Ni および Cu の浮遊率は増加する。とくに Ni 浮遊率の増加は Cu のそれに比べて著しい。しかし浮遊産物の品位については両者とも低下する。Mg 品位についてみればその逆で、パルプ温度が高くなると減少し、低くなると増加する。この原因については今のところ明らかではない*。バルク浮選における Ni および Cu の収率を高めるためにはパルプ温度を低く保つ必要がある。この場合 Mg 鉱物の混入はある程度避けられないが、これは精選工程で抑制する方法を検討した方が良いと考えられる。

3.4 バルク浮選について

前述したように鉱石中に多量の serpentine など Mg 塩鉱物を含む場合、パルプの pH 調整するためには多量の硫酸を必要とした。この方法は実操業面からみて経済的な方法とは云い難い。したがって自然 pH 値に近いアルカリ領域で、Ni および Cu を高収率で浮遊させる方法が必要となる。このためには serpentine など Mg 塩鉱物から溶出、生成する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の影響を如何に少なくするかが問題である。

リン酸塩は一般に分散剤あるいは pyrrhotite などに対する抑制剤として作用するものであるが、 Mg^{2+} イオンと不溶性沈殿物を作る Na-HP は Ni の浮遊率を促進し、逆に一種の活性剤としての役割りを果している。xanthate を捕収剤として使用した場合の浮選では可能な限りパルプ温度が低いことが必要で、 20°C 以上の温度は避けるべきである。初期の段階では出来るだけ単純な系で Ni および Cu のバルク浮選を高収率で行い、次いで浮遊しなかった Ni については銅活性処理の操作によって回収することが必要である。ここで浮遊する Ni 分は pyrrhotite との

*パルプ温度が増加するとパルプの粘性が低下し、Mg 鉱物の混入が減少するためか、あるいは温度が Mg 鉱物の浮遊性に何らかの影響を与えるのか現在検討中である。

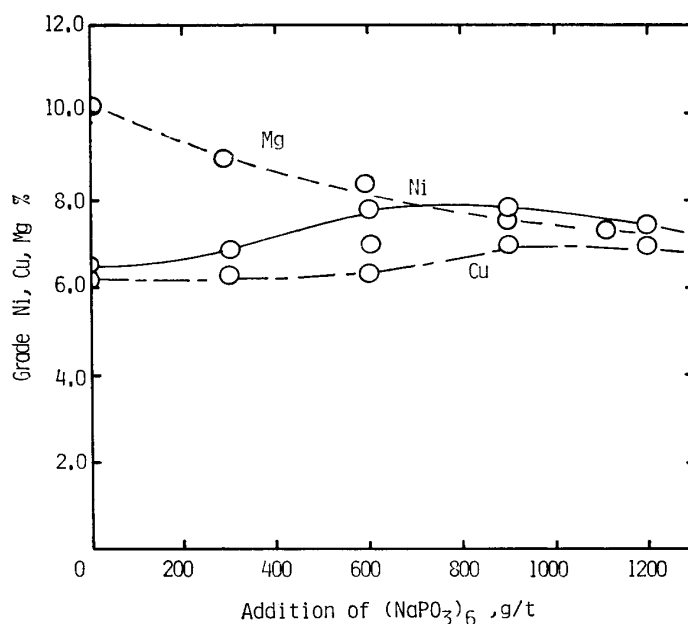


Fig. 12 Effect of sodium hexametaphosphate on depression of magnesium minerals.

Condition: the same as in Fig. 11.

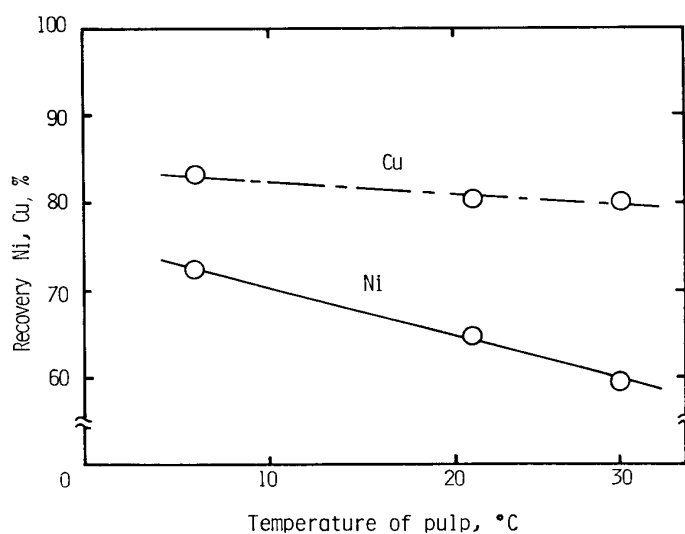


Fig. 13 Effect of pulp temperature on the flotation of nickel and copper minerals with amyloxanthate.

KAX: 150 g/t, pH: 9.4.

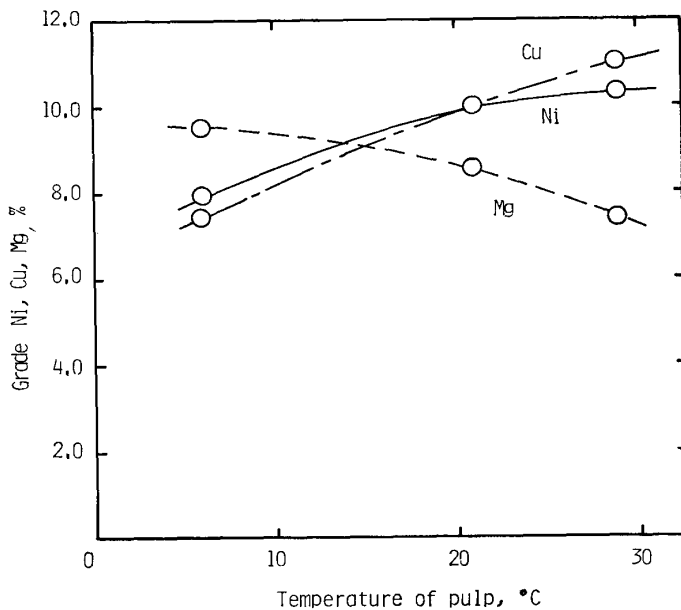


Fig. 14 Effect of pulp temperature on the flotation of nickel and copper minerals with amyloxanthate. Condition: the same as in Fig. 13.

4. 結 論

中国金川産含銅ニッケル硫化鉱中に含まれる Ni (主として pentlandite) および Cu (主として chalcopyrite) の回収をバルク浮選により試みた。捕収剤として KAX を使用した場合の浮遊性について、pH、温度、Na-HP の効果等を検討した結果、次のごとき知見を得た。

(1) 鉱石中には serpentine などの Mg 塩鉱物が多量に含まれているため、パルプ中の自然 pH 値は 9.4 とアルカリ性で、これを pH 6.0 以下の酸性にするためには多量の硫酸を必要とする。

(2) 自然 pH 値の場合、KAX、pine oil だけでは Ni 分は極めて浮遊し難い。しかし pH を 6.0 以下にするとその浮遊率は著しく増加する。

(3) 調整剤として Na-HP を添加することによって Ni および Cu の浮遊率ならびにその品位は増大する。これは serpentine など Mg 塩鉱物から溶出した Mg^{2+} イオンを不溶性 Mg 塩として沈殿させ、コロイド状の $Mg(OH)_2$ の生成を防ぐためと考えられる。このことは Na-HP 以外の $NaCO_3$ 、KF、 $Na_2NH_4PO_4$ 、 Na_2HAsO_4 など Mg^{2+} イオンと不溶性沈殿物を作る化合物についても同様の効果が認められた。

(4) パルプの温度は Ni および Cu の浮遊率に著しい影響を与える。すなわちパルプ温度が低下すると両者の浮遊率は増加し、品位は低下する。パルプ温度が上がると逆に Ni、Cu 浮遊率は減少し、それらの品位は上昇する。また Mg 分についてはパルプ温度が低くなると増加し、高くなると低下する。

(5) KAX のみで浮遊しなかった Ni および Cu の一部は銅活性することによって回収することができる。これらは主として pyrrhotite との片刃によるものと考えられる。

本研究のプロジェクトを計画され、又御教示賜りました本研究所元所長矢沢彬教授、同所白井進之助教授、同所長大森康男教授ならびに同所徳田昌則教授に厚く御礼申し上げます。試料の分析その他御助力頂いた天満元昭技官ならびに伊東益雄技官に御礼申し上げます。また、種々貴重な試薬を御提供下さいました三井サイアナミッド株式会社部長鈴木真夫氏に心から感謝申し上げます。

片刃が主と考えられる。この操作によって約 87%~90% の Ni 実収率を得ることができたが、残りの 10~13% Ni 分の回収については pyrrhotite および脈石との一層の単体分離を行うことが必要であろう。

浮遊しなかった Cu 分については銅活性後 5~6% の浮遊率の増加が認められ、合計約 90% の浮遊率を得ることができた。これは Ni の場合と同様 pyrrhotite との片刃が銅活性によって浮遊したためと考えられる。

バルク浮選によって得られた Ni、Cu 混合精鉱中にはまだ多量の serpentine など Mg 塩鉱物が混入しているが、これらは再摩鉱処理の後に再びクリーニング浮選を行えば Ni、Cu 品位の向上および Mg 分の一層の低下が期待できよう。