



Title	ドデシル硫酸ナトリウムによる螢石・方解石の浮選分離
Author(s)	恒川, 昌美; Tsunekawa, Masami; 高森, 隆勝 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 103, 1-7
Issue Date	1981-02-27
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/41671">https://hdl.handle.net/2115/41671</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	103_1-8.pdf



## ドデシル硫酸ナトリウムによる螢石・方解石の浮選分離

恒川昌美\* 高森隆勝\*  
(昭和55年9月30日受理)

### Selective Flotation of Fluorite from Calcite with Sodium Dodecylsulfate

Masami TSUNEKAWA and Takakatsu TAKAMORI

(Received September 30, 1980)

#### Abstract

A new flotation method for the separation of fluorite from a fluorite-calcite mixture was proposed in the present paper. Sodium dodecylsulfate (SDS) as collector and metyloisobutylcarbinol (MIBC) as frother were used in the experiments.

In the previous paper, the authors reported that adsorption of SDS on calcite was mainly electrostatic, on the other hand adsorption of SDS on fluorite was due to both chemical adsorption forming surface calcium dodecylsulfate and electrostatic adsorption. And also the characteristics of solubility of calcite in acid solution were clarified.

On the basis of the our experimental results mentioned above, an Adsorption-Washing-Flotation Method was developed by the authors. Fluorite-calcite mixture was conditioned with a SDS solution at a concentration of 29 mg/l and a desired pH, subsequently washed with a solution of the same pH. After which, flotation was carried out at the same pH with only an addition of the frother. The results obtained showed that fluorite was sharply separated from calcite by lowering the pH below 2.2. The tailing produced in the first treatment was treated again in the same way. The cumulative recovery of fluorite obtained by the treatments of two stages was 94% and acid-grade fluorite concentrates were produced as froth products.

#### 1. はじめに

螢石と方解石の浮選分離は、塩類鉱物の優先浮選の中でも特に困難なものひとつとされている。通常これらの浮選においては、捕収剤としてオレイン酸やオレイン酸ナトリウムのような脂肪酸あるいは脂肪酸塩が用いられることが多く、また方解石を抑制するために、タンニン、デンプンなどの使用や、珪酸ナトリウムと硫酸アルミニウムのような多価金属塩の併用などが行なわれている<sup>1-9)</sup>。螢石・方解石の浮選分離に、捕収剤としてアルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩のような陰イオン捕収剤や、アルキルアミン塩のような陽イオン捕収剤を使用した報告は現在までのところほとんどない。

前報において、螢石<sup>9)</sup>、方解石<sup>10)</sup>に対するドデシル硫酸ナトリウムの吸着について検討し、ド

\* 資源開発工学科 鉱物処理工学講座

デシル硫酸ナトリウムの方解石に対する吸着は、主として静電氣的吸着に基づくが、螢石に対するその吸着は、表面ドデシル硫酸カルシウムを生成する化学吸着と静電氣的吸着の両者に基づくことを報告した。そこで著者らは、この両鉱物に対するドデシル硫酸ナトリウムの吸着機構の違いに着目して、新しい螢石・方解石の浮選分離法、すなわち吸着—水洗—浮選法を提案し、それが両鉱物の分離に有効であることを明らかにしたのでここに報告する。

## 2. 試料および実験方法

実験に供した鉱物試料は、平岩鉱山産の螢石と轟鉱山産の方解石である。いずれも肉眼的に結晶の純粋な部分を手選後、蒸留水でよく水洗し、真空乾燥後、メノウ乳鉢で碎き、 $-150+325$  mesh の粒度のものを作製した。ついで蒸留水中で数回デカンテーションを行ない、スライム分を除去し、真空乾燥の後、この $-150+325$  mesh のものを浮選実験に供した。

捕収剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を、起泡剤としてメチルイソブチルカービノール (MIBC) を用いた。また、pH 調節は特に断わらない限り、HCl と NaOH を用いて行なった。実験に用いた試薬はすべて試薬特級である。ただし、MIBC のみは浮選用試薬を用いた。

浮選実験は、前に報告<sup>6)</sup>したカラム型浮選セル (内径 45 mm, 容量 260 ml) を用いて行なった。通常の方法による浮選の場合は、次のような手順で実験を行なった。試料 (混合試料の場合は重量比 1:1 のもの) 8 g をあらかじめ所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌後、浮選剤を所定量の捕収剤、10  $\mu$ l/l の起泡剤の順に添加し、それぞれ 5 分間ずつ条件付与を行なった。溶液の pH を測定した後 (この pH を浮選 pH と呼ぶことにする)、試料を溶液とともに浮選セルに、また上澄水を水位調節用液溜にそれぞれ移し、200 ml/min の送気量で 5 分間  $N_2$  ガスを送気して浮選を行なった。浮鉱および尾鉱は濾過し、乾燥、秤量の後 (混合試料の場合はさらに両産物を分析した後)、浮遊率を計算した。また、吸着—水洗—浮選法による場合は、次のようにして行なった。試料 8 g をあらかじめ所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌後、所定量の SDS を添加し、さらに 10 分間攪拌する。このような操作により吸着処理した試料を、デカンテーションにより固液分離した後、所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌することにより水洗する。ついで前と同様に固液分離した後、所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に再び懸濁し、以後通常の浮選法の場合と同様の手順で、起泡剤のみを 40  $\mu$ l/l 添加して浮選を行なった。

酸性水溶液中における方解石の溶解度測定は、0.8 g の方解石試料を所定 pH の水溶液 100 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌後、遠心分離し、上澄水中の全 Ca 濃度を定量することにより行なった。全 Ca 濃度の定量分析は、EDTA を用いたキレート滴定により行なった。

## 3. 実験結果および考察

螢石・方解石混合試料について、SDS 添加量を種々変化させて行なった浮選実験の結果を Fig. 1 に示した。実験は自然 pH で行ない、浮選 pH は 9.5~9.7 であった。SDS 濃度が低い領域では、螢石は方解石とほぼ同じ浮遊率を示したが、SDS 濃度が高くなるにしたがい、螢石は方解石より高い浮遊率を示すようになった。等電点は螢石が pH 6.65<sup>9)</sup>、方解石が pH 9.8<sup>10)</sup> であり、この浮選 pH 領域では螢石が負に、方解石が正に荷電しているにもかかわらず、SDS 濃度が高くなると螢石の方がやや優先的に浮遊してくる。前に著者らは<sup>9,10)</sup>、方解石に対する SDS の吸着は主として静電氣的吸着に基づくが、螢石に対する SDS の吸着は表面ドデシル硫酸カル

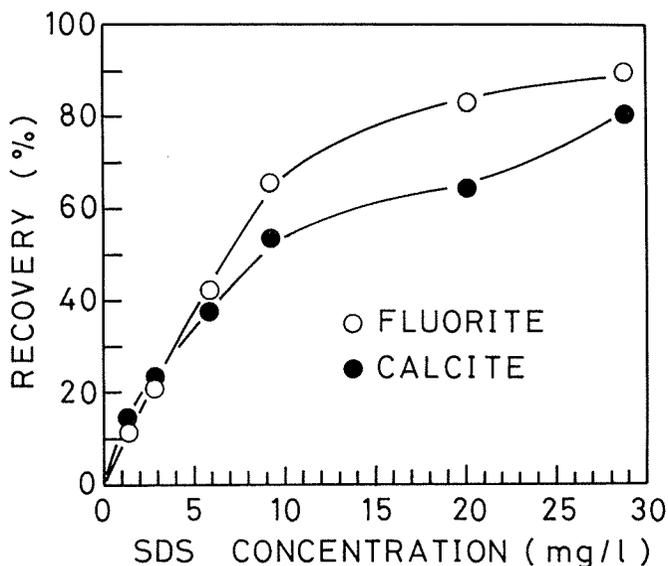


Fig. 1. Recovery of fluorite and calcite by conventional flotation method.  
Feed: 1 : 1 mixture. Flotation pH: 9.5~9.7.

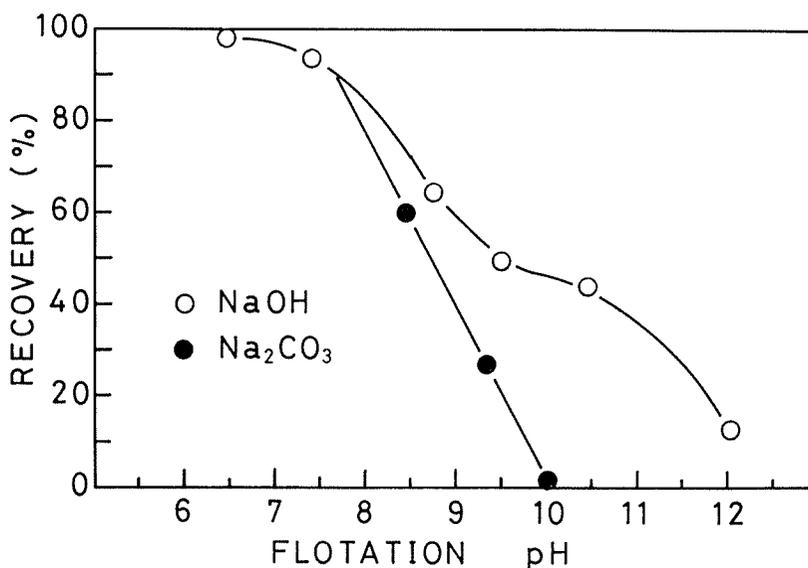


Fig. 2. Effect of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{NaOH}$  on the recovery of fluorite by Adsorption-Washing-Flotation Method.

Adsorption stage: SDS 29 mg/l, natural pH.

Washing and flotation stage: pH was adjusted with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  or  $\text{NaOH}$ .

シウムを生成する化学吸着と静電氣的吸着の両者に基づくことを報告した。この SDS の吸着機構の差異が、Fig. 1 のような結果をもたらすものと考えられる。

螢石と方解石の浮選分離は、Fig. 1 に示されているように、SDS 濃度の調節だけでは困難である。そこで、あらかじめ SDS を吸着させた螢石、方解石を、水洗した後浮選することにより、両鉱物の浮遊性にどのような差が生じてくるかを検討した。この場合、方解石が共存することにより、浮選パルプの pH はアルカリ性側に変化し、またパルプ中にかなりの炭酸イオン種が溶解

してくる<sup>11)</sup>。SDS を捕収剤とする螢石浮選は、方解石が共存すると、その方解石から溶出した炭酸イオン種の影響を著しく受けることが確められている<sup>11)</sup>。そこでこれらの要因が、螢石の吸着—水洗—浮選法に及ぼす影響を検討するために、次の実験を行なった。すなわち、SDS 濃度 29 mg/l の水溶液中で人為的に pH 調節を行わずに吸着処理をした螢石単独試料を、NaOH あるいは  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて pH 調節した水溶液中で水洗した後、固液分離し、ついで水洗に用いたものと同じ水溶液で浮選を行なった。その結果を Fig. 2 に示した。いずれの場合も pH の上昇にともない螢石の浮遊率は低下したが、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いて pH 調節した場合の方が NaOH を用いた場合よりも低い pH で浮遊率が低下し始めた。このことは、アルカリ性水溶液中での螢石の表面性状に  $\text{OH}^-$  より炭酸イオン種の方がより大きな影響を及ぼすことを示している<sup>6,12)</sup>。従って、Fig. 2 に示されているように、螢石を浮鉱として回収するためには、中性あるいは酸性の水溶液中で水洗および浮選を行なう必要がある。故に、方解石共存系を処理するためには、初期 pH が酸性の水溶液中で水洗および浮選を行なうことが必要となる。方解石—水—大気系において、方解石に基因する化学種は酸性において主としてカルシウムイオン種であると考えられる<sup>10)</sup>。そこで、酸性水溶液中で方解石から溶出してくる全 Ca 濃度を測定し、初期 pH の関数として Fig. 3 に示した。方解石の溶解度は初期 pH が約 2 以下になると急激に増加し始め、初期 pH が 0.85 以下になると方解石は完全に溶解した。

吸着段階の SDS 濃度を 29 mg/l と一定にし、pH を種々変化させながら、螢石・方解石混合

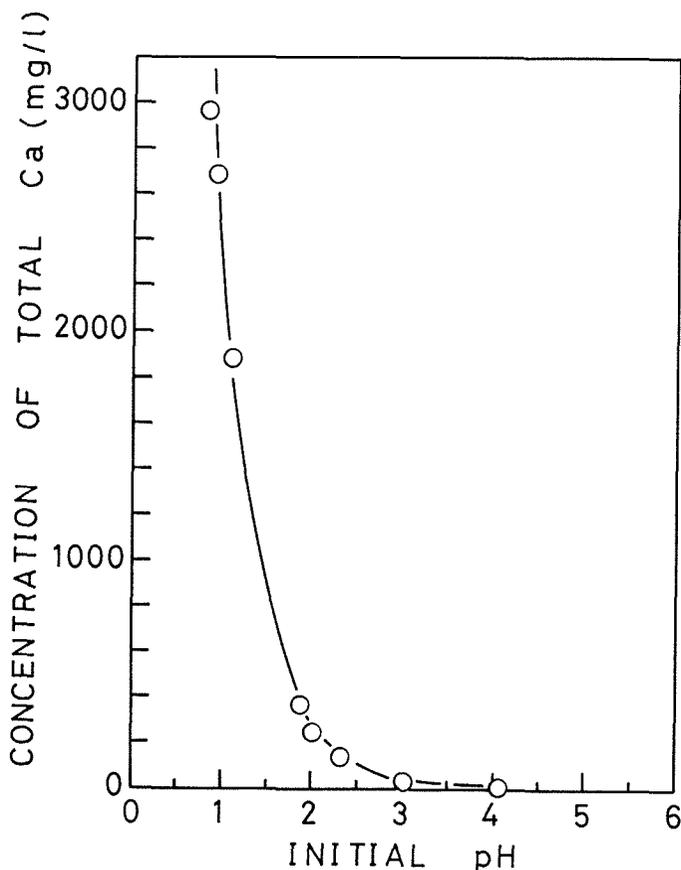


Fig. 3. Solubility of calcite in hydrochloric acid solution.

試料について吸着—水洗—浮選法により実験を行なった結果を Fig. 4 に示した。同図中のカッコ内の数字は、吸着、水洗、浮選の各段階に使用した水溶液の初期 pH である。螢石の浮遊率は、Fig. 2 より予想されるように、pH が低くなるにともない高くなった。一方、通常の浮選では、方解石はその等電点 (pH 9.8) 以下において十分高い浮遊率を示すが<sup>10)</sup>、吸着—水洗—浮選を行なうと、その浮遊率は浮選 pH が 7 以上の領域で約 20% に低下し、また浮選 pH が 6.5 以下の領域で 1% 以下となった。浮選 pH を 6.5 以下にするためには、水溶液の初期 pH を約 2 以下にする必要がある。初期 pH が約 2 以下になると、方解石の溶解度が急激に増加することが Fig. 3 より明らかである。このことより、方解石の浮遊率は水洗によって約 20% 程度まで低下するが、さらに低下させるためには溶解作用の助けを必要とするものと推察される。Fig. 4 に示されているように、浮選 pH を 6.5 以下にすることにより、螢石を優先的に浮鉱として回収することが可能であった。浮選 pH 5.8 の時、螢石の回収率は 78% であり、螢石精鉱中の方解石の含有量は 1% 以下であった。

方解石の溶解度をできるだけ低くし、かつ分離性を高く保つために、吸着、水洗、浮選の各段階に使用する水溶液の初期 pH を 2.2 とし、また吸着段階の SDS 濃度を 29 mg/l として、螢石・方解石混合試料について吸着—水洗—浮選法で一段処理後、その尾鉱を再び同様な手順で二段処理<sup>註1)</sup>した時の結果を Fig. 5 に

註 1) 吸着、水洗、浮選の各段階に使用する水溶液の初期 pH は 2.2 であり、また吸着段階の SDS 濃度は 29 mg/l である。

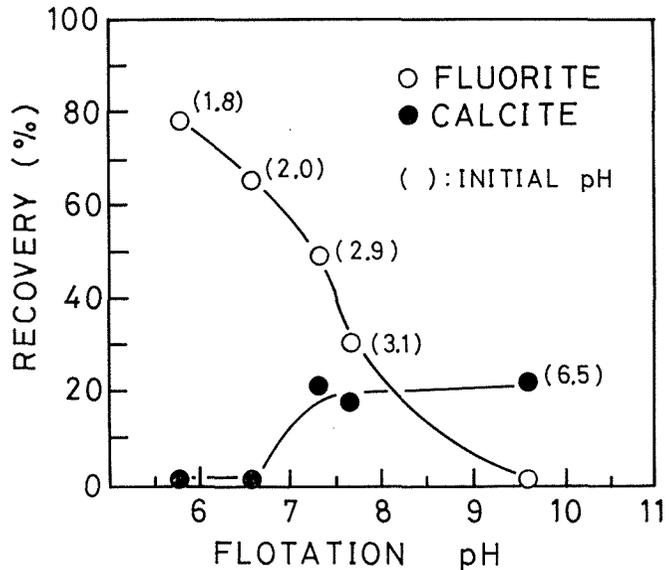


Fig. 4. Recovery of fluorite and calcite by Adsorption-Washing-Flotation Method.  
SDS: 29 mg/l.  
Feed: 1:1 mixture.

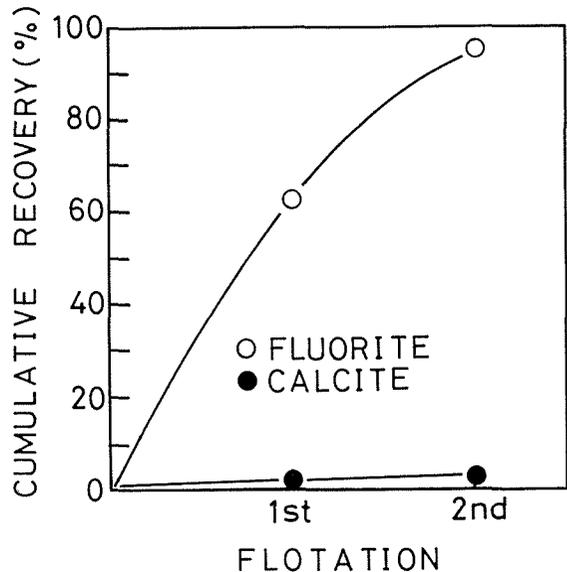


Fig. 5. Recovery of fluorite and calcite by Adsorption-Washing-Flotation Method.  
Initial pH: 2.2.  
SDS: 29 mg/l.  
Feed: 1:1 mixture.

示した。二段処理することにより、螢石を94%の回収率で優先的に浮遊させることができ、さらに方解石含有量1%以下の螢石精鉱を得ることができた。

ここで述べた吸着—水洗—浮選法は、SDSの螢石、方解石両鉱物に対する吸着機構の差異と、酸性水溶液中における方解石の溶解特性を利用した方法であり、抑制剤等を特に必要としないため、浮選用水の循環使用および水処理も比較的容易と考えられる。また、螢石精鉱中の方解石を酸溶解して品位を高める処理法に比較すると、本方法では遙かに少ない塩酸消費量で高い品位の螢石精鉱を得ることができる。

本研究結果に基づき、方解石、石英を随伴する螢石原鉱より、SDSを捕収剤としたバルク浮選により螢石、方解石をバルク精鉱として回収し、ついで水洗—浮選法により螢石精鉱を浮鉱として回収するプロセスが基本的なプロセスとして提案される。この基本的なプロセスを適用すること、あるいはこれを変形して適用することにより、メタラジカルグレード、セラミックグレードの螢石精鉱しか得られなかったものをアシッドグレードまでグレードアップすることが可能となるであろう。

#### 4. ま と め

塩類鉱物の優先浮選の中で、特に困難なものひとつとされている螢石と方解石の浮選分離について研究を行なった。

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を捕収剤とした浮選分離法について検討を行ない、その結果、螢石、方解石両鉱物に対する SDS の吸着機構の差異と酸性水溶液中における方解石の溶解特性に基づき、吸着—水洗—浮選法という新しいプロセスを提案し、それが両鉱物の分離にきわめて有効なことを明らかにした。吸着、水洗、浮選の各段階に用いる水溶液の初期 pH を 2.2、吸着段階での SDS 濃度を 29 mg/l として、二段処理を行なった場合、回収率 94%、方解石含有量 1% 以下の螢石精鉱を得ることができた。

方解石、石英を随伴する螢石原鉱の選鉱に、この吸着—水洗—浮選法を用いた基本プロセスを適用することにより、高品位螢石精鉱を得ることが可能である。

本研究の一部は、昭和 53 年度文部省科学研究費補助金奨励研究 (A) の援助により行なわれた。なお、1978 年 4 月、日本鉱業会春季大会 (東京) において本研究の一部を発表したことを付記する。

#### 参 考 文 献

- 1) K. L. Sutherland and I. W. Wark: "Principles of Flotation", (1955), 387, Aust. Inst. Min. Met., Melbourne.
- 2) A. M. Gaudin: "Flotation", 2nd ed., (1957), 509-511, McGraw-Hill Book Co., New York.
- 3) H. S. Hanna and P. Somasundaran: "Flotation", M. C. Fuerstenau, ed., (1976), 197-272, AIME, New York.
- 4) P. Somasundaran: J. Colloid and Interface Sci., 31 (1969), 557-565.
- 5) H. S. Hanna: "Recent Advances in Science and Technology", A. Bishay, ed., Vol. 1, (1974), 365-374, Plenum, New York.
- 6) 恒川昌美, 高森隆勝: 北海道大学工学部研究報告, 100号, (1980), 11-20.
- 7) M. Chiani and P. Massacci: Ind. Mineraria, 18 (1967), 431-438.
- 8) A. M. Abeidu: Trans. IMM, 82 (1973), C 49-50.
- 9) 恒川昌美, 高森隆勝: 日本鉱業会誌, 94 (1978), 163-168.

- 10) 恒川昌美, 高森隆勝: “水溶液中における重晶石, 方解石, 灰重石の界面性状と浮遊性”, 日本鉱業会誌, 投稿中.
- 11) 恒川昌美, 高森隆勝: “螢石-方解石共存水溶液の性状とそれが螢石の浮遊性に及ぼす影響”, 日本鉱業会誌, 投稿中.
- 12) B. Dobiás: *Erzmetall*, 21 (1968), 275-281.