



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	2・3の新しい捕収剤による希土類鉱物と随伴塩類鉱物の浮選特性
Author(s)	恒川, 昌美; 金本, 学; 高森, 隆勝 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 154, 9-18
Issue Date	1991-01-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42270
Type	departmental bulletin paper
File Information	154_9-18.pdf



2・3の新しい捕収剤による希土類鉱物と随伴塩類鉱物の浮選特性 —バストネサイト、モナザイト、螢石、重晶石、方解石について—

恒川 昌美 金本 学
高森 隆勝 平島 剛

(平成2年10月29日受理)

Flotation Characteristics of Rare Earth and Other Salt-type Minerals with Some New Collectors. —Flotation of Bastnaesite, Monazite, Fluorite, Barite and Calcite—

Masami TSUNEKAWA, Manabu KANEMOTO,
Takakatsu TAKAMORI and Tsuyoshi HIRAJIMA

(Received October 29, 1990)

Abstract

Flotation tests of bastnaesite, monazite, fluorite, barite and calcite were carried out using n-oleylsarcosine (OLSA), sodium octadecylsulfosuccinamate (SOSS) and n-tallow-1,3-diaminopropane dioleate (TDO) as collectors. The effects of collector concentration and pH on the flotation recovery were investigated. The flotation behavior of each mineral was discussed with regards to the reactions between ions of the collectors and constituent ions of the minerals, and the hydrolysis of these ions. The separation of rare earth minerals from each other or from the other salt-type minerals was performed by flotation with TDO. The feasibility of selective flotation of the above mentioned minerals with OLSA and SOSS was also suggested.

1. はじめに

最近、希土類元素は各種産業分野での用途が広がり、その重要性が増してきている。希土類元素を含む代表的な鉱物としてはバストネサイト、モナザイト、ゼノタイムがあり、これらの鉱物は種々のタイプの鉱床中に存在している¹⁾²⁾。大規模希土類鉱床として有名な Mountain Pass (米国)、包頭 (中国) などの鉱床では、バストネサイト、モナザイトが重晶石、方解石、螢石などを伴って産しており、このような複雑鉱床を開発するうえで、これら鉱物相互間の浮選分離が重要な課題となっている。上記の鉱物はいずれも塩類鉱物と呼ばれるグループに属しており、酸化鉱物や硫化鉱物に比べ水中で比較的高い溶解度を有している。そのため、複数の塩類鉱物が水中に共存する優先浮選系では、鉱物から溶出したイオン種が液相性状や各鉱物の界面性状に顕著な影響を及ぼすようになり、各鉱物の浮選挙動は複雑となり、ひいては鉱物相互の浮選分離が困難に

なる³⁾¹¹⁾。従って複雑希土類鉱物の優先浮選においては、捕収剤として溶出イオンの影響をあまり受けることなく、着目鉱物に選択的に作用するものが望ましい。かかる観点より、著者らは各種界面活性剤と種々の塩類鉱物構成イオンとの反応性について研究し、オレイン酸サルコシン, sodium octadecylsulfosuccinamate, n-tallow-1,3-diaminopropane dioleate が希土類鉱物の優先浮選における捕収剤に適した性質を有することを見いだした⁴⁾。しかし、これらの界面活性剤を捕収剤とした場合の各鉱物の浮選についての報告は少なく、不明な点が多い。そこで、これらの界面活性剤を捕収剤として用い、希土類鉱物を含む5種類の塩類鉱物が、それぞれ単独で存在する場合の浮選特性について基礎的な研究を行った。

2. 試料及び実験方法

鉱物試料として蛍石 (CaF_2 , 平岩鉱山産), 方解石 (CaCO_3 , 轟鉱山産), 重晶石 (BaSO_4 , 勝山鉱山産), バストネサイト ($(\text{Ce}, \text{La}) \text{CO}_3\text{F}$, マダガスカル産), モナザイト ($(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th}, \text{Y}) \text{PO}_4$, マレーシア Ipoh 鉱山産) を用いた。いずれも手選により、肉眼的に結晶の純粋な部分を採取し、これを蒸留水でよく水洗し、真空乾燥後、乳鉢で碎き、-150+325mesh の粒度のものを作製した。ついで、これを蒸留水中で数回デカンテーションを行うことによりスライム分を除去し、真空乾燥後、浮選実験用試料とした。X 線回折の結果、いずれの試料についても不純物の存在はほとんど認められなかった。

捕収剤として、Table 1 に示すオレイン酸サルコシン (OLSA), sodium octadecylsulufosuccinamate (SOSS), n-tallow-1,3-diaminopropane dioleate (TDO) を用いた。OLSA は化学用純品、SOSS は AERO 845 Promoter⁵⁾, TDO は DUOMEEN TDO⁶⁾ を用いた。他に用いた試薬は、いずれも特級試薬である。OLSA は4%過剰の KOH を用いて鹼化した後、実験に用いた。pH 調節は、 HNO_3 , KOH を用いて行った。

浮選実験は、Fig. 1 に示すガラス製浮選セルを用いて、次のような手順で行った。すなわち、鉱物試料 2 g を所定 pH の水溶液 100cm^3 とともに浮選セルに入れ、インペラー回転速度 360rpm で10分間条件付与を行い、ついで捕収剤を所定量添加し、さらにインペラー回転速度 400rpm で5分

Table 1 Collectors used

Compound	Formula
N-tallow-1,3-diaminopropane dioleate (TDO)	$\text{R}-\text{NH}_2-\text{C}_3\text{H}_6-\text{NH}_2(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$
N-oleoylsarcosine (OLSA)	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{COOH}$
Sodium octadecylsulfosuccinamate (SOSS)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N} \begin{cases} \text{CHCOONa} \\ \text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO} \end{cases} \begin{cases} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{COONa} \end{cases} \end{array}$

R : long chain alkyl group

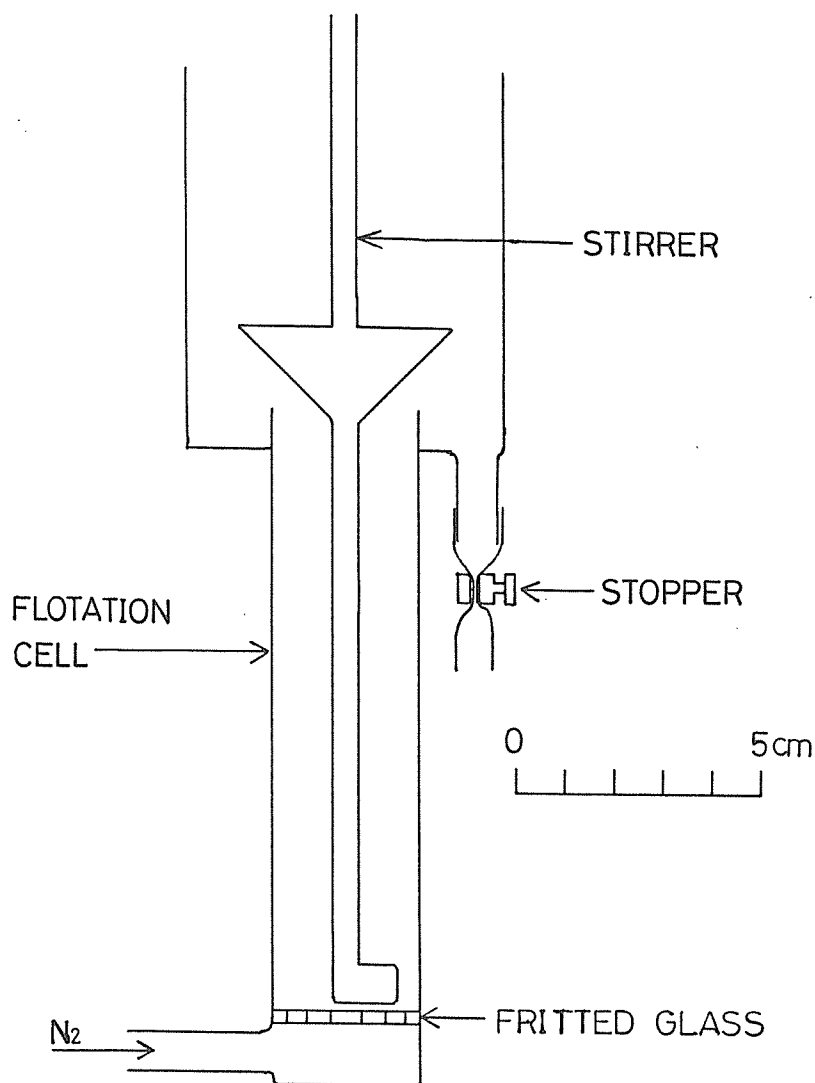


Fig. 1 Apparatus for flotation experiment.

間条件付与を行った後、 $60\text{cm}^3/\text{min}$ の送気量で N_2 ガスを 2 分間送気して浮選実験を行った。送気終了後、溶液の pH を測定し、これを浮選 pH とした。

3. 実験結果及び考察

人為的に pH 調節を行わない系 (自然 pH) において、捕収剤濃度が各鉱物の浮遊率に及ぼす影響について検討を行った。Figs. 2~4 に、捕収剤として OLSA, SOSS および TDO を用いた場合の結果をそれぞれ示す。浮選 pH は、方解石の場合を除きいずれも中性領域であった。そこで、方解石を除いた各鉱物の浮遊性についてみてみることにする。80% の浮遊率を得るために必要な捕収剤濃度 (C_{80}) は、OLSA の場合、蛍石、重晶石、バストネサイト、モナサイトの順に高くなっ

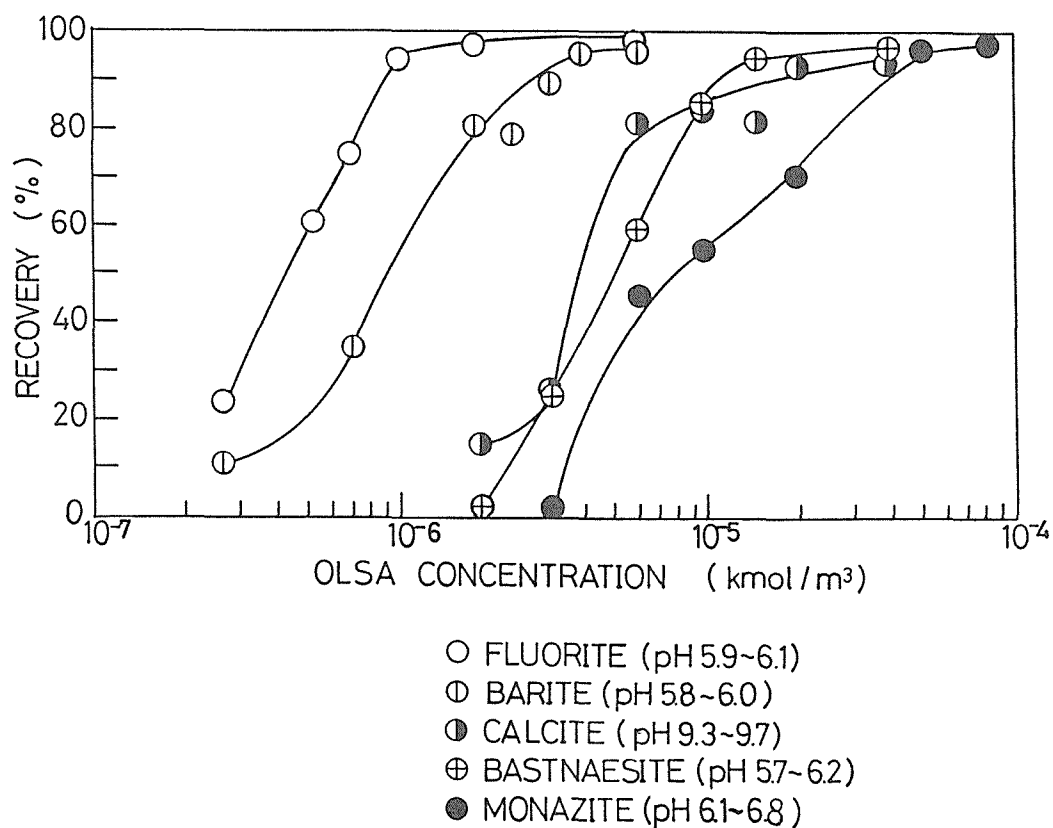


Fig. 2 Flotation recovery as a function of OLSA concentration.

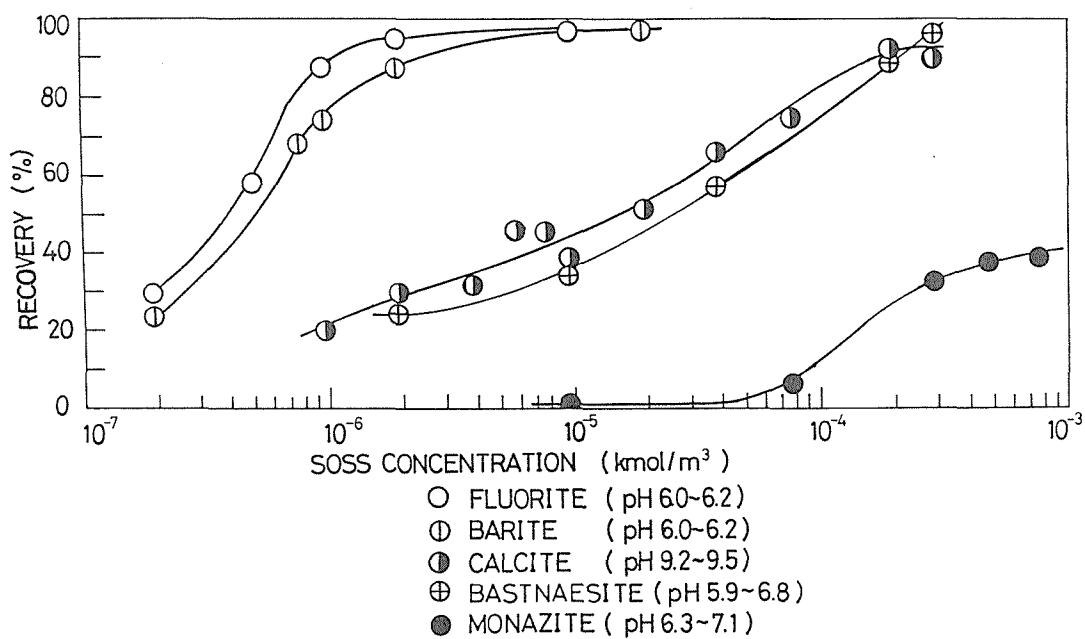


Fig. 3 Flotation recovery as a function of SOSS concentration.

た。SOSS の場合も、OLSA の場合と同様に、 C_{80} は蛍石、重晶石、バストネサイトの順に高くなるが、モナザイトについては、SOSS 濃度 10^{-2} kmol/m^3 で浮選を行っても (Fig. 3 では省略されている) 80% 以上の浮遊率を得ることができなかった。一方、TDO の場合、 C_{80} は蛍石、モナザイト、重晶石、バストネサイトの順に高くなった。Fig. 2 および Fig. 3 より明らかなように、蛍石は OLSA および SOSS のいずれを用いてもよく浮遊し、同一添加濃度でほぼ同じ浮遊率を示すが、重晶石は SOSS の場合の方がやや高い浮遊率を示した。一方、バストネサイト、モナザイトは OLSA を用いた方が高い浮遊率を示し、特にモナザイトの場合は著しく浮遊率が上昇した。TDO を用いた場合は、蛍石、モナザイト、重晶石の3鉱物とバストネサイトとの間に明瞭な浮遊性の差が認められた。

人為的に pH 調節を行わない場合のバストネサイトとモナザイトの浮遊性を比較すると、OLSA, SOSS を用いた場合はバストネサイトの方が、TDO を用いた場合はモナザイトの方が高い浮遊率を示した。モナザイト、バストネサイトはそれぞれ湿式冶金プロセスが異なるため、選鉱プロセスで別々の精鉱として分離・回収されることが望ましいが、現在の優先浮選技術では分離が難しく、包頭鉱山における実操業では、希土類精鉱として一緒に回収されている。上述の捕収剤によるバストネサイトとモナザイトの浮遊性における差異は、両鉱物の浮選分離の立場から大変興味深い。そこで、次に各鉱物の浮遊性に及ぼす pH の影響について検討を行った。

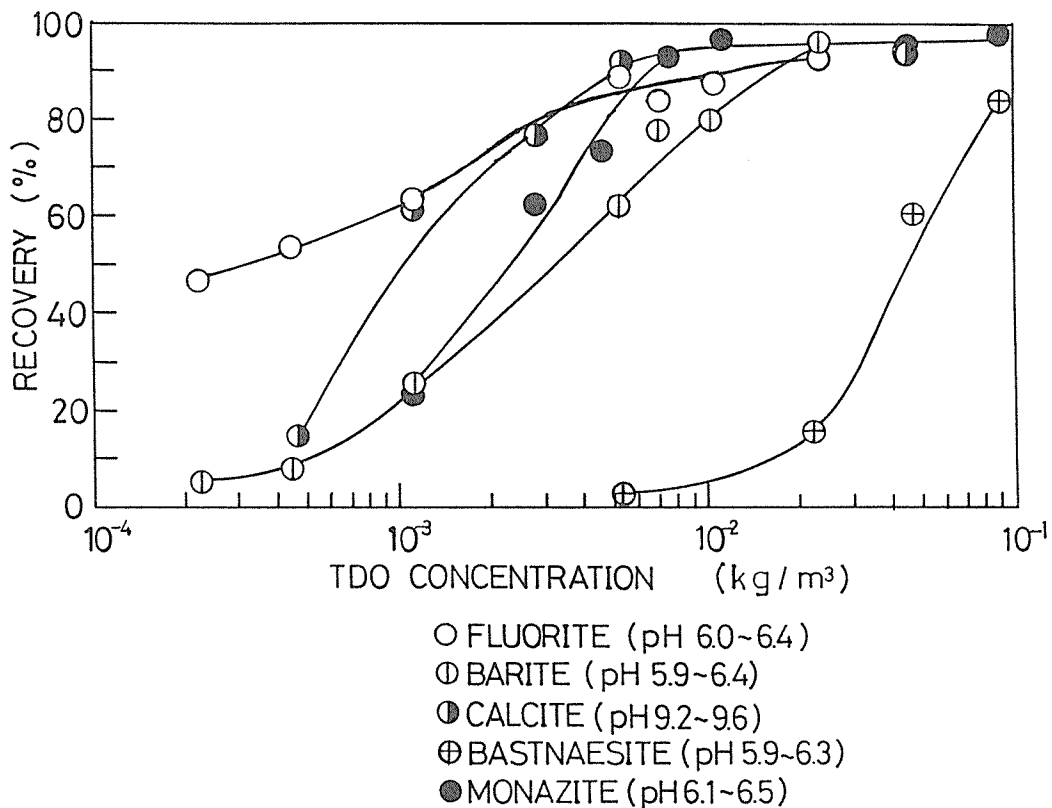


Fig. 4 Flotation recovery as a function of TDO concentration.

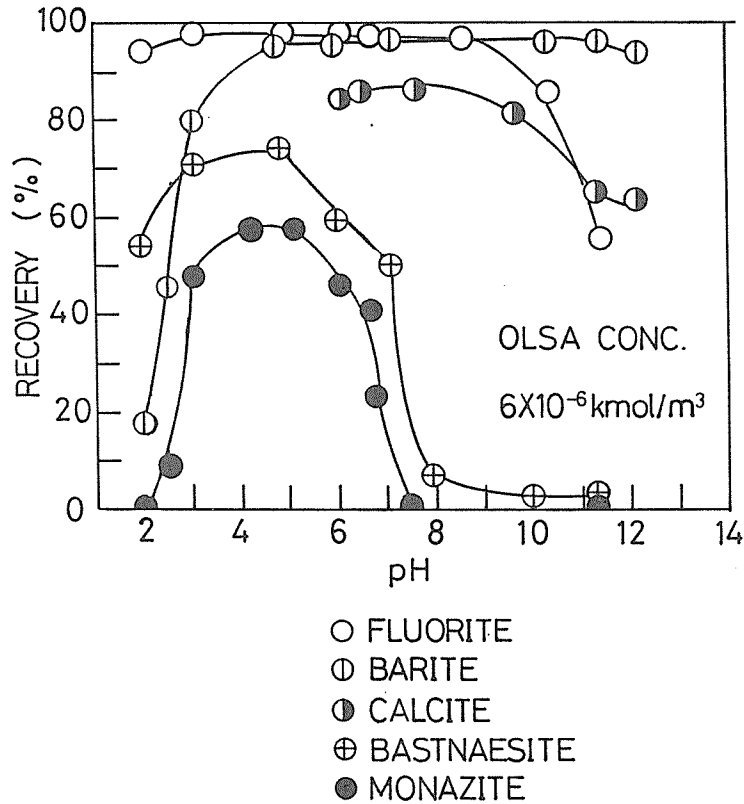


Fig. 5 Effects of pH on the flotation recovery using OLSA.

Fig. 5 は、OLSA 濃度を $6 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ 一定とし、pH を種々変化させて浮選を行った場合の各鉱物の浮遊率を示したものである。螢石は、pH9 以下の領域で高い浮遊率を示すが、pH9 以上の領域では pH の上昇に伴い浮遊率が急激に低下した。方解石も、同様に pH9 以上の領域で浮遊率が低下した。重晶石は、pH5 以上の領域で高い浮遊率を示すが、それ以下の領域では pH の低下に伴い浮遊率が急激に低下した。バストネサイト、モナザイトは、pH4~5 の付近で最大の浮遊率を示し、それより pH が上昇あるいは低下するに従い浮遊率が低下した。OLSA の酸解離定数は 7.9×10^{-6} であるので⁷⁾、pH が約 5 以下に低下するに伴い、OLSA は OLSA イオンより OLSA 分子として存在する割合が高くなる。上述の重晶石、バストネサイト、モナザイトの酸性領域における浮遊率の低下は、OLSA が大部分 OLSA 分子として存在し、捕収剤として有効に作用しないことによるものであろう。一方、中性からアルカリ性領域において浮遊率の低下が始まる pH 値は、モナザイト、バストネサイト < 方解石、螢石 < 重晶石の順であり、Ce、La 塩鉱物 < Ca 塩鉱物 < Ba 塩鉱物の順となっている。La³⁺、Ce³⁺、Ca²⁺、Ba²⁺ イオンは金属水酸化物の沈殿を生成することができる。各金属水酸化物の溶解度積の値⁸⁾より、金属水酸化物-水系における pH と各金属イオン活動度との関係を求め、それらを Fig. 6 に示す。同図より、金属水酸化物の沈殿が生成し始める pH 値は La³⁺、Ce³⁺ < Ca²⁺ < Ba²⁺ イオンの順であり、対応する鉱物構成イオンを有する鉱物の浮遊率が低下し始める pH 値の順序とよく一致した。これらのことより、中性およびアルカリ性領域における各鉱物の浮遊率の低下は、鉱物表面における OLSA イオンと OH⁻イオン

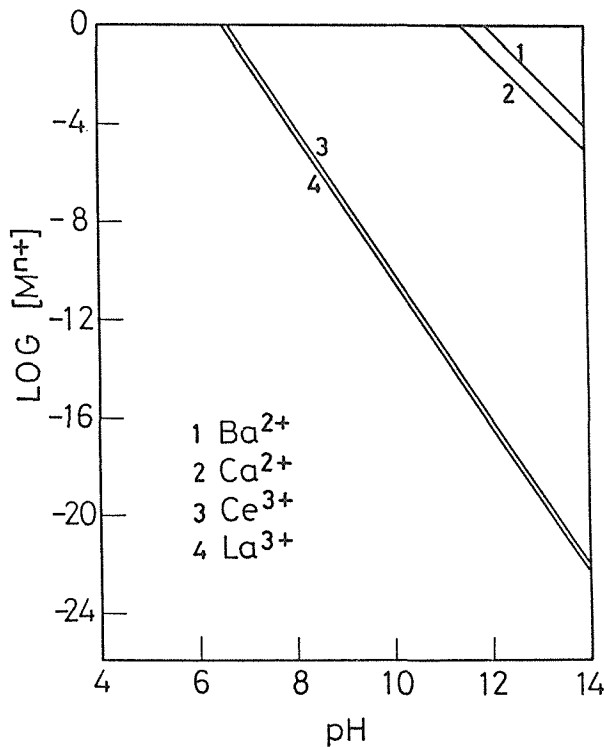


Fig. 6 Relationship between pH and activity of metal ions in aqueous system saturated with specific metal hydroxide.

との競争吸着によるものと理解される。

OLSA は, Fig. 2 および Fig. 5 より明らかなように, 方解石よりも蛍石の方に強く吸着する⁹⁾。また, OLSA は Ca²⁺ イオンと明瞭な沈殿を生成しない⁴⁾。そのため, OLSA による蛍石-方解石の優先浮選は両鉱物から溶出してきた Ca²⁺ イオンによる影響をあまり受けず, 蛍石を優先的に浮選できるので, 珪酸ナトリウム, ケブラチヨを抑制剤として併用することにより, 品位 CaF₂ 19~50%, CaCO₃ 5~30% の原鉱から品位 CaF₂ 96~98%, CaCO₃ <1% の精鉱を三段階の精選の後に得ることができる⁹⁾。

SOSS 濃度を $2 \times 10^{-6} \text{ kmol/m}^3$ 一定として, 種々の pH の下で各鉱物の浮選を行った結果を Fig. 7 に示す。この SOSS 濃度では, モナザイトは幅広い pH 領域において浮遊せず, またバストネサイト, 方解石についても高い浮遊率を得ることはできなかった。バストネサイトは pH5~6 付近で, 方解石は pH9 付近でそれぞれ最大の浮遊率を示し, それより pH が低くなっても高くなっても, 浮遊率は低下した。蛍石, 重晶石は pH の上昇に伴い浮遊率が増大し, それぞれ pH2.3~8.5, pH4.8~11.7 の領域で 80% 以上の浮遊率が得られるが, それより pH が高くなるに従い, 両鉱物の浮遊率はともに低下した。このアルカリ性領域における浮遊率の低下が始まる pH 値は, OLSA を捕収剤とした場合と同様に, La, Ce 塩鉱物 < Ca 塩鉱物 < Ba 塩鉱物の順であった。向井ら¹⁰⁾, Teixeira⁵⁾ らは, SOSS による蛍石¹⁰⁾, 重晶石⁵⁾ ¹⁰⁾, バストネサイト¹⁰⁾ の浮選について研究し, Figs. 3 および 7 に示したものとほぼ同様な浮選結果を報告している。また向井ら¹⁰⁾ は, 捕収剤として SOSS,

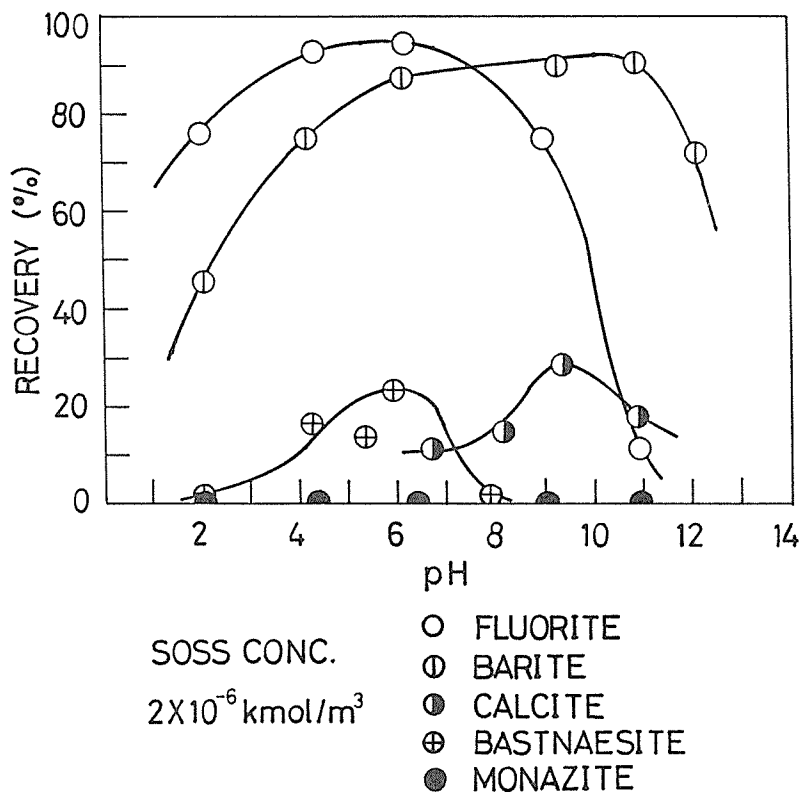


Fig. 7 Effects of pH on the flotation recovery using SOSS.

抑制剤として塩化アルミニウムと珪酸ナトリウムを用い、酸性領域、パルプ温度50～60℃の条件下で低品位複雑希土類鉱物の浮選を行い、バストネサイトを螢石、重晶石より優先浮選できることを報告している。前に著者らは⁴⁾、SOSSは各金属イオンと沈殿を生成するが、その生成しやすさは Ce^{3+} , $\text{La}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ イオンの順であることを報告した。この沈殿生成の順序と、これらの金属イオンを鉱物構成イオンとする各鉱物の浮遊性との間には、明瞭な対応関係が Figs. 3 および 7 において認められなかった。しかし、上述の向井らの実験結果は、複数鉱物が共存し、かつ抑制剤などが用いられている系では、SOSSはCa塩鉱物である螢石、Ba塩鉱物である重晶石よりも優先的にLa, Ce塩鉱物であるバストネサイトに吸着することを示唆しており、SOSS金属塩の沈殿生成の順序とよく対応している。このことは、塩類鉱物相互の浮選分離を考えるうえで注目すべき現象を呈示しているものと考えられる。OLSAは La^{3+} , Ce^{3+} , Ba^{2+} イオンと容易に沈殿を生成するが、 Ca^{2+} イオンとは明瞭な沈殿を生成しないので⁴⁾、抑制剤、活性剤などを併用し、適切な条件下で浮選を行うことにより、それぞれバストネサイト、モナザイトー螢石系、重晶石ー螢石系で効果的な浮選分離が達成できることが期待される。

TDO濃度を $5.3 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 一定として、種々のpHの下で、各鉱物の浮選を行った結果をFig. 8に示す。螢石、バストネサイト、モナザイトの浮遊率は、いずれも酸性領域で低い値を示すが、pHの上昇に伴い増加し、最大値に到達した後、低下した。一方、重晶石はpH6付近に浮遊率の最小値があり、それよりpHが低下しても上昇しても、浮遊率は高くなった。また、方解石はpH6

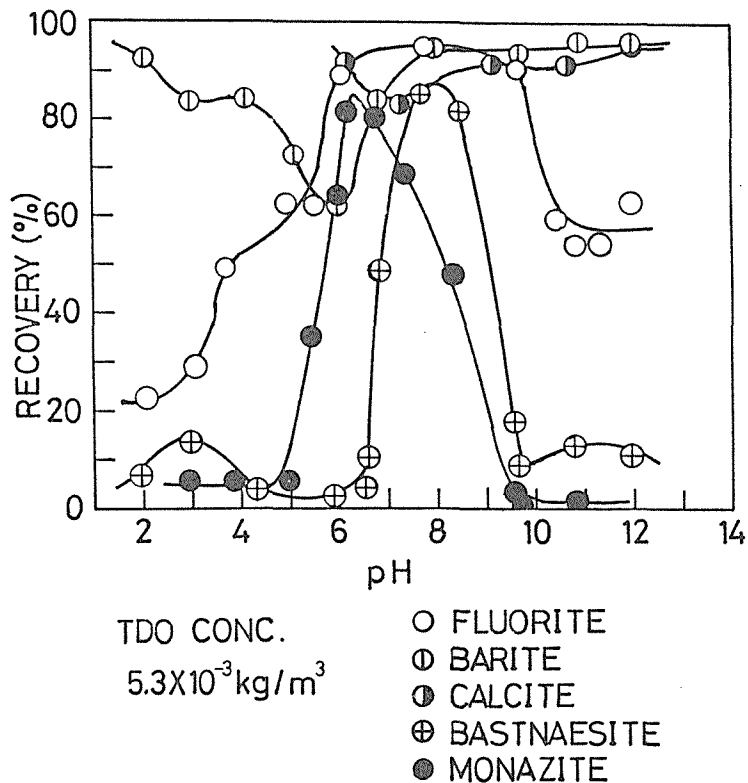


Fig. 8 Effects of pH on the flotation recovery using TDO.

以上の領域で80%以上の高い浮遊率を示した。

TDO はその構造中に $-\text{COO}^-$ および $-\text{NH}_2^+$, $-\text{NH}_3^+$ を有しており、強酸性領域では前者の、強アルカリ性領域では後二者の加水分解反応がそれぞれ進行する⁴⁾。pH の変化に伴い、捕収剤イオンの存在状態がこのように変化したり、また各鉱物の界面化学的性質（例えばゼータ電位）などが変化するため、Fig. 8 に示したような各鉱物の浮選挙動が得られるものと考えられるが、詳細については今後さらに研究していく必要がある。

Fig. 8 にみられるように、大きな浮遊率の差が、pH10 付近で螢石、重晶石とバストネサイト、モナザイトとの間に、また pH6 付近でモナザイトとバストネサイトとの間に、pH2~3 付近で重晶石と螢石との間にそれぞれ認められる。これら鉱物相互の浮選分離は、いずれも優先浮選の分野で当面する重要な課題のひとつとなっており^{2) 12) 13)}、これら鉱物の TDO による浮遊性の差異は注目値する。バストネサイト、モナザイト、重晶石、螢石が共存する水溶液系で TDO を捕収剤とする浮選実験を行った結果は、紙数の関係で別に詳しく報告する予定であるが、概要を述べると次のようである。共存系における各鉱物の浮遊率は、単独で存在する場合と比較してアルカリ性領域ではやや低くなり、一方 pH6 付近では若干高くなる傾向が認められたが、鉱物の共存に伴い生ずる影響はそれほど顕著ではなかった。この影響の少なさは、TDO が Ba^{2+} , Ca^{2+} , F^- イオンと明瞭な反応を生じない⁴⁾ ことを要因のひとつとして挙げることができるであろう。TDO のみを用いた共存系での浮選において、pH10 付近で重晶石、螢石をバストネサイト、モナザイトから、

pH6 付近でモナザイトをバストネサイトから, pH2~3 付近で重晶石を螢石からそれぞれ優先的に浮選することができた。

4. ま と め

希土類鉱物としてバストネサイト, モナザイト, 随伴塩類鉱物として螢石, 重晶石, 方解石を用い, それぞれの鉱物が水中に単独で存在する場合の浮選特性について基礎的な研究を行った。用いた捕収剤は, OLSA, SOSS 及び TDO である。各鉱物の浮遊性に及ぼす捕収剤添加濃度及び pH の影響について検討を行い, 次のようなことを明らかにした。

- 1) バストネサイトの浮選における最適 pH 領域は, OLSA, SOSS を用いた場合弱酸性から中性領域に, また TDO を用いた場合弱アルカリ性領域にあった。
- 2) モナザイトの浮選における最適 pH 領域は, OLSA を用いた場合弱酸性領域に, また TDO を用いた場合中性領域にあった。SOSS を用いた場合, モナザイトの浮遊性は低く, 添加濃度を高くしても十分な浮遊率を得ることができなかった。
- 3) 螢石はいずれの捕収剤でもよく浮遊し, 弱酸性から弱アルカリ性領域で高い浮遊率を示し, また OLSA を用いた場合は強酸性領域でも高い浮遊率が得られた。
- 4) 重晶石はいずれの捕収剤でもよく浮遊し, OLSA, SOSS を用いた場合, 弱酸性から高アルカリ性領域で高い浮遊率を示した。TDO を用いた場合は, pH6 付近に浮遊率の最小値があり, それより pH が低下しても上昇しても, 浮遊率は高くなった。
- 5) 方解石は OLSA, TDO を用いた場合比較的良好に浮遊し, 中性から弱アルカリ性領域で高い浮遊率を示した。SOSS を用いた場合, 方解石の浮遊性は低く, 高い浮遊率を得るためには多くの SOSS 添加量を必要とした。
- 6) 上述の各鉱物の浮選特性について, 各鉱物構成イオンの加水分解反応, 捕収剤イオンと各鉱物構成イオンとの反応性などを考慮した検討を行い, これらの捕収剤を用いた場合の優先浮選の可能性について指摘した。また, TDO を用いた場合の2,3の優先浮選の結果を示した。

参 考 文 献

- 1) 藤田勇雄: エネルギー・資源, 4, (1983), p. 16~21
- 2) 恒川昌美・張治元・高森隆勝: 資源・素材学会誌, 105, (1989), p. 61~64
- 3) 恒川昌美・高森隆勝: 日本鉱業会誌, 97, (1981), p. 1187~1192
- 4) 恒川昌美・須ヶ原泰人・高森隆勝: 資源・素材学会誌, 106, (1990), p. 47~51
- 5) O. C. G. Texeira, J. F. De Oliveira and R. C. V. Boas: "Froth Flotation", (S. H. C. Flores and J. A. Moisan ed.), (1988), p. 175~184, Elsevier
- 6) P. R. A. Andrews and R. K. Collings: CIM Bulletin, 80, (1987), No. 900, p. 25~31
- 7) 恒川昌美・張治元・高森隆勝: 北大工学部研究報告, No. 141, (1988), p. 27~34
- 8) Pradip and D. W. Fuerstenau: Colloids and Surfaces, 8, (1983), p. 103~119
- 9) H. Baldauf, H. Schubert and W. Kramer: Aufbereitungs-Technik, 27, (1986), p. 235~241
- 10) 向井滋・今西信之・隈元純二・森田雄二・岡本啓子: 浮選, 31, (1984), p. 209~221
- 11) K. P. Ananthapadmanabhan and P. Somasundaran: Miner. Metall. Process., 1, (1984), p. 36~42
- 12) H. S. Hanna and P. Somasundaran: "Flotation", (M. C. Fuerstenau ed.), (1976), p. 197~272, AIME
- 13) X. Zhang and L. Li: "W-Ti-RE-Sb'88", (C. Fu ed.), (1988), p. 354~359, International Academic Pub.