

分離法としてのフローテーション

若 松 貴 英

京都大学工学部資源工学教室 〒606 京都市左京区吉田

(1990年9月19日 受理)

Froth Flotation

Takahide WAKAMATSU

Department of Mineral Science & Technology, Faculty of Engineering, Kyoto, University
Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606

(Received September 19, 1990)

各種選鉱法の中で現在もっとも重要となっているフローテーション法（浮遊選鉱法又は浮選法とも言う）について、まずこの方法が鉱物表面の疎水性あるいは親水性の差異を利用した分離法である事を示した。実操業では鉱物表面の疎水性あるいは親水性の制御は捕収剤及び抑制剤などによって行われるが、特に一般に使用されている捕収剤を中心にしてその他の浮選剤の作用及びその代表的試薬を説明した。最後に簡単に浮選機に触れ、次いで数種の有用鉱物を含有する複雑な鉱石が選鉱工場において如何に処理されているかについて、実例を2件挙げて説明した。特にここでの説明では、前述した浮選剤がいずれの鉱物を捕収あるいは抑制する為に使用するかについて焦点を当てている。

1. はじめに

フローテーション (flotation) は浮遊選鉱法あるいは浮選法と言われている固体粒子相互の分離法である。イオンの分離をこの方法で行う場合もあり、その場合はイオン浮選と言われている。

有用鉱物を鉱石から分離回収する方法を選鉱法と言うが、浮選法は選鉱法の中でも極めて重要な1方法である。一般に、選鉱法は鉱物の物理的あるいは物理化学的特性の差異を利用した分離法であり、種々の方法がある。

Table 1には鉱物の諸特性とその差異を利用した各種の選鉱法の説明が表示されている¹⁾。利用されている特性として、鉱物表面の色や光沢の差は粗粒選別 (sorting) に、比重の差はジグ、テーブルあるいは重液などを用うる比重選別 (gravity separation) に、磁性の差は磁気選別 (magnetic separation) に、電導性の差は静電選別 (high tension separation) に、形状の差は形状分離法に、硬さや弾力性の差は選択粉砕とふるい分けの組合せで行う分離に、放射性は α 線や β 線を検出する放射能選別に、又化学試薬による溶解性の差異は浸出法 (leaching) に利用されている。Table 1の最下段に示されて

いるもので、鉱物表面の水に濡れ易さの差異を分離に利用したのがフローテーション法である。この方法が対象とする鉱物粒子の粒度範囲は10~150 μm の微粒領域にあり、低品位でかつ複雑な鉱石を対象とする最近の資源開発においては、もっとも重要な選鉱法となっている。

2. 浮遊選鉱法とは

この方法では、まず鉱石を微細に粉砕する必要がある。いずれの選鉱法を利用する場合でも、予備処理としてはまず鉱石を破砕、粉砕し可能な限り一粒子が一種類の鉱物から成る（単体分離）ようにしなければならない。この単体分離の程度は鉱石をより細かくする程大になる。したがって、低品位鉱や有用鉱物が多種存在し複雑な組織を有するような鉱石は細かい微粉砕をしないと単体分離が充分に行われなことになる。

さて、浮選法では、鉱石を微粉砕し充分に単体分離された微粒粒子群を水中に懸濁状態に保つ。次にその懸濁液（パルプ）中に起泡剤、捕収剤などの浮選剤を加えてパルプ中に数多くの気泡を発生させれば目的とする鉱物粒子は気泡に付着して上昇し、パルプ表面に泡沫（フロス）を形成する。このフロスを掻き取る事により目的鉱物の

Table 1 Important characteristics used in separation of minerals
(鉱物の分離に使用される重要な特性)

Characteristic	Type of separating force	Techniques employed
Colour, lustre	Visual, manual, automated	Hand sorting of graded ore Fluorescent light or impulses triggered by reflected light may be used
Specific gravity	Differential movement in fluids	Jig, sluice, shaking table, spiral heavy media separation
Ferromagnetism	Magnetic	Magnetic separators
Conductivity	Electrostatic charge	Separation by high tension separators based on differences in conductivity
Shape	Frictional	Sliding action to remove slate from coal
Texture	Crushing, screening, classifying	Techniques based on characteristic shapes and surfaces, which are developed during comminution
Radioactivity	α or β rays	Separating or picking devices used on the basis of activation by signals from emissions
Chemical reactivity	Reaction with suitable chemicals	Leaching of ores, separation of dissolved compounds by solvent extraction and ion exchange, precipitation, etc.
Surface reactivity	Differential surface tension in water	Separation of relatively aerophilic mineral as froth from aerated pulp by froth flotation

みを回収することができる。この場合、気泡に付着する目的鉱物は疎水性になっており、他の鉱物は親水性である。

3. 鉱物表面の性質を示す接触角

固体／水界面に気泡が界面の水を排除して鉱物表面に安定に付着するためには、どのような条件が必要であるうか。

今、Fig. 1 では水中の固体表面に気泡が付着している状態を示し、3 相の界面で気泡と固体が分離あるいは付着の為に働く力も示されている。平衡状態では Young の式が成立する。

$$\gamma_{ma} = \gamma_{wa} \cos \theta_c + \gamma_{mw} \quad (1)$$

ここに、 γ_{ma} 、 γ_{wa} および γ_{mw} は各々固／気、気／液、お

よび固／液界面張力を示している。 θ_c は接触角である。

固相と気泡とを離すに必要な力は付着仕事 (work of adhesion) W_A と呼んでいる。これは固／気界面を無くし気／液界面と固／液界面とを生じさせる仕事に等しいもので、次式で示される。

$$W_A = \gamma_{wa} + \gamma_{mw} - \gamma_{ma} \quad (2)$$

(1) 式と (2) 式とを組合わせれば、

$$W_A = \gamma_{wa}(1 - \cos \theta_c) \quad (3)$$

この (3) 式からわかるように、接触角が大である程固体と気泡との間の付着仕事は大となり、気泡は一層強く固体表面に付着する事になる。換言すれば、鉱物の浮遊性は接触角の増大と共に増加し、 θ が大なる程鉱物は疎水性であると言う事になる。

4. 鉱物に疎水性を与える捕収剤

浮選剤を大別すれば起泡剤、捕収剤、抑制剤および活性剤になる。その機能を説明すれば次のようである。

起泡剤：パルプ中に発生した気泡を良く分散させ、またパルプ表面に形成する泡沫層を安定させる。代表的なものとしてパイン油、クレシール酸などの芳香族アルコール、アミルアルコール、MIBC などの脂肪族アルコール、およびポリグリコール類（ポリプロピレングライコール、メトキシトリプロピレングライコールなど）である。

捕収剤：目的の鉱物表面と反応しその表面を疎水性に

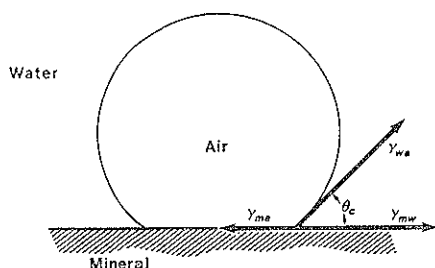


Fig. 1 Three-phase equilibrium contact among air, water, and mineral surface (空気、水、鉱物表面間の平衡状態にある三相接触)

Table 2 Classification of minerals (鉱物の分類)

Group 1	Group 2	Group 3(a)	Group 4	Group 5
Galena	Barite	Cerrusite	Hematite	Zircon
Covellite	Anhydrite	Malachite	Magnetite	Willemite
Bornite	Gypsum	Azurite	Gothite	Hemimorphite
Chalcocite	Anglesite	Wulfenite	Chromite	Beryl
Chalcopyrite			Ilmenite	Feldspar
Stibnite		Group 3(b)	Corundum	Sillimanite
Argentite		Fluorite	Pyrolusite	Garnet
Bismuthinite		Calcite	Limonite	Quartz
Millerite		Witherite	Borax	
Cobaltite		Magnesite	Wolframite	
Arsenopyrite		Dolomite	Columbite	
Pyrite		Apatite	Tantalite	
Sphalerite		Scheelite	Rutile	
Orpiment		Smithsonite	Cassiterite	
Pentlandite		Rhodochrosite		
Realgar		Siderite		
Native Au, Pt, Ag, Cu		Monazite		

する。代表的な試薬は後述する。

抑制剤：鉱物表面と反応しその表面を親水性にし鉱物の浮遊を抑制する。代表的なものとしては炭酸ソーダ、苛性ソーダ、亜硫酸ガス、珪酸ソーダなどの無機試薬および澱粉、デキストリン、タンニン酸などの有機試薬である。

活性剤：抑制された鉱物の浮遊性を復活させる。代表的なものとしては、抑制された閃亜鉛鉱を活性させる硫酸銅とか酸化銅鉱や白鉛鉱を硫化させる硫化ソーダなどがある。

前述したように、捕収剤は鉱物表面に反応し疎水性にする働きを有している。しかし鉱物の中には石墨、自然硫黄、輝水鉛鉱、石炭などのように本来表面が疎水性であり、浮選においては泡立てるのみで浮遊する鉱物群がある。これらの鉱物を実操業で浮選する場合は一般に油類や起泡剤のみを用いている。

一般に捕収剤を用いる鉱物についても、本来の表面の性質がかなり疎水性を示すものから水に良く濡れる親水性の鉱物まで種々のものがある。Table 2 には比較的疎水性を示す鉱物から順に大なる親水性を示す鉱物まで5グループに分類されて示されている²⁾。グループ1は各種硫化鉱物および自然金、自然銅の金属元素鉱物を含む比較的疎水性を示す鉱物群である。一方、グループ5は逆に大なる親水性を示す鉱物群で珪酸塩鉱物や粘土鉱物を含んでいる。鉱石中に目的とする鉱物が多種含有する場合、一般には浮き易い鉱物より順次分離回収する事になる。

捕収剤には数多くのものが知られている。しかし、実操業にて使用される捕収剤を分類して示せば Fig. 2 の

ようである。捕収剤はその分子構造として有極基と無極基（疎水基）とから成り、鉱物表面に反応する場合は有極基を鉱物表面に向け疎水基は溶液内部に向けて吸着する。疎水基は炭化水素基である。Fig. 2 の最下部に示された試薬の構造式は有極基の部分である。

Table 2 のグループ1の鉱物に対してはゼンセート (xanthate) やジチオリン酸塩 (dithiophosphate) が主として使用される。これらの捕収剤の炭化水素基は炭素数が直鎖で2～5のものが良く使用されている。この種の捕収剤は硫化鉱物に対して選択性が大であり、広く使用されている。グループ2以下の鉱物で、硫化ソーダの添加により表面を硫化し浮選する鉱種に対しては、ゼンセート捕収剤が硫化後用いられる。

Fig. 2 に示す捕収剤の脂肪酸 (carboxylic)、アルキル硫酸塩 (sulphates) およびアルキルスルホン酸塩 (sulphonates) はグループ2～4の非硫化鉱物の捕収剤となる場合が多い。又、陽イオン性捕収剤 (cationic) はグループ5に属する石英、長石、カオリンなど主として珪酸塩鉱物、粘土鉱物などに使用される。

5. 浮遊分離の実際

5.1 浮選機

浮選機には機械攪拌式のものや空気吹込式のものがある。前者の浮選機はパルプを機械的に激しく攪拌するインペラーとかロータと言った攪拌翼を有する装置を有するものである。浮選機は Fig. 3 に示すようにシリーズに並べられ各浮選機を通して一方向にパルプが流れるようになっており、各浮選機でフロスが撈取られている。空気吹込式の浮選機では、パイプや多孔板、ノズル

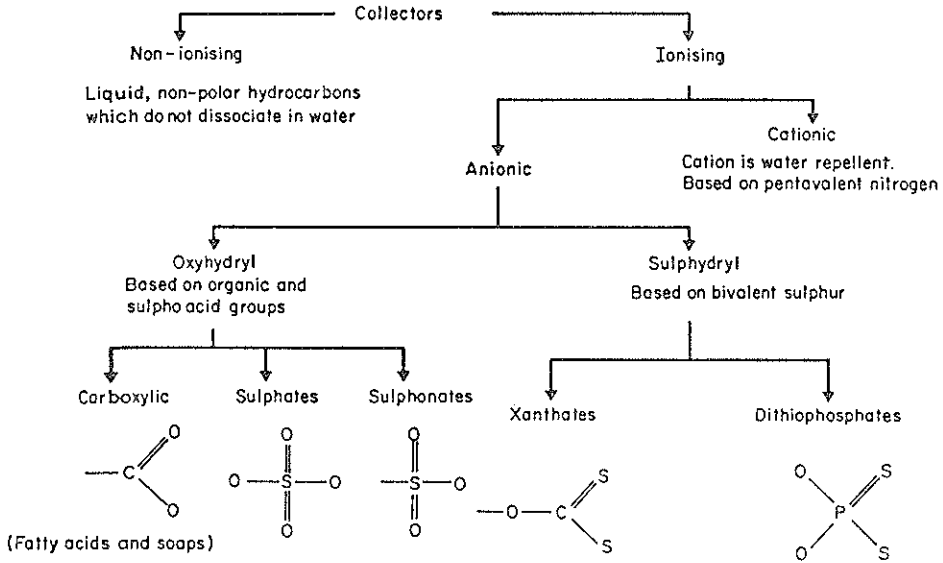


Fig. 2 Classification of collectors (捕収剤の分類)

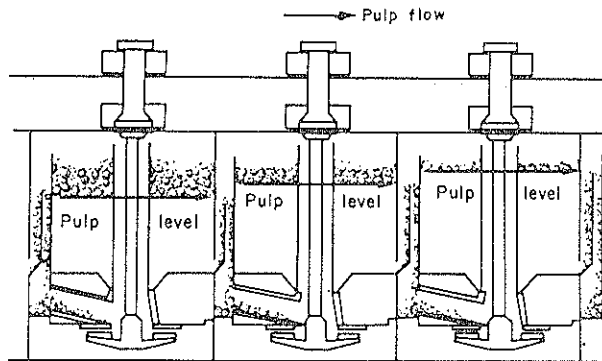


Fig. 3 Bank of flotation cells (浮選機の配列)

などにより外部から浮選機内に空気を吹込み多量の気泡を浮選槽内に生成させると共に十分なる攪拌を行なうものである。一般に浮選機としては機械攪拌式のものが多いが、微粒子とくに $20\ \mu\text{m}$ 以下の領域の粒子を対象とした浮選機として空気吹込式のカラム型浮選機が最近注目されている。

5.2 実操業の例

Fig. 4 は有用鉱物として方鉛鉱 (PbS) 0.5%, 白鉛鉱 (PbCO₃) 0.2%, 螢石 (CaF₂) 25~30%, および重晶石 (BaSO₄) 10~15% を含有し、不用品脈石鉱物として方解石 2.5%, その他石英および珪酸塩鉱物を含有する鉱石を処理している系統図である³⁾。系統図内で◎は条件付与槽を示す。この系統では、鉛鉱物の回収、螢石の回収および重晶石の回収、の三段階に分れている。すなわち、浮き易い方鉛鉱ならびに硫化ソーダにより容易に硫

化する白鉛鉱を先ず回収しているのは適切である。この段階では、方鉛鉱は炭酸ソーダでパルプの pH を調節しアミルザンセートを捕収剤として回収、次いで硫化ソーダ添加により白鉛鉱表面を硫化シザンセート捕収剤で白鉛鉱を回収している。

螢石回収段階では、重晶石その他脈石を抑制するために珪酸ソーダ (珪酸塩鉱物を抑制) およびタンニン酸を主成分とするケブラコ (主として方解石を抑制) さらにデキストリン (主に重晶石を抑制) を添加し、オレイン酸ソーダ (脂肪酸) を捕収剤として螢石の浮選を行っている。重晶石の回収段階では、最初にパルプを濃縮し水切りを行っている。これは螢石回収段階での残留する浮選剤の除去及び可溶性塩類の除去が目的であり極めて重要な工程である。その濃縮したパルプに新鮮な用水を添加して新しいパルプとなし、ケブラコを添加して方解石

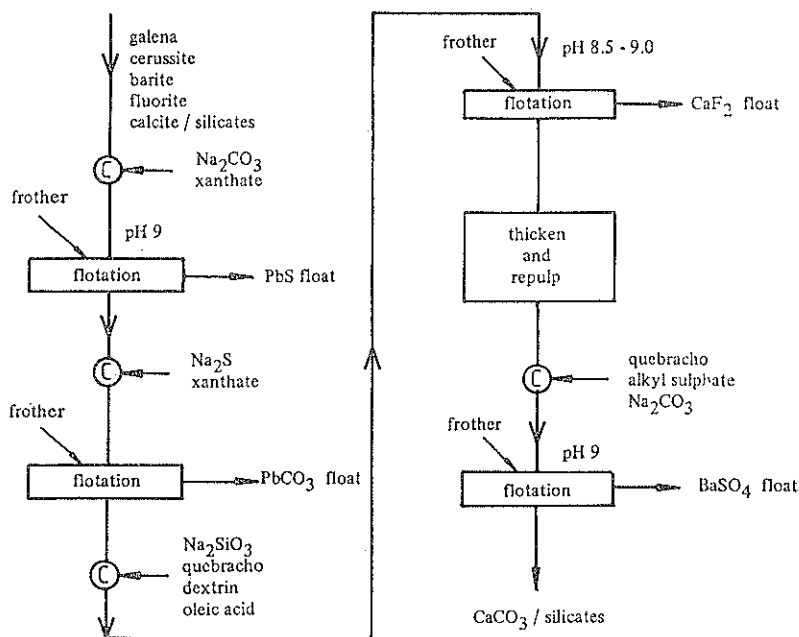


Fig. 4 Treatment of a lead/barite/fluorite ore
(鉛/重晶石/螢石を含有する鉱石の処理)

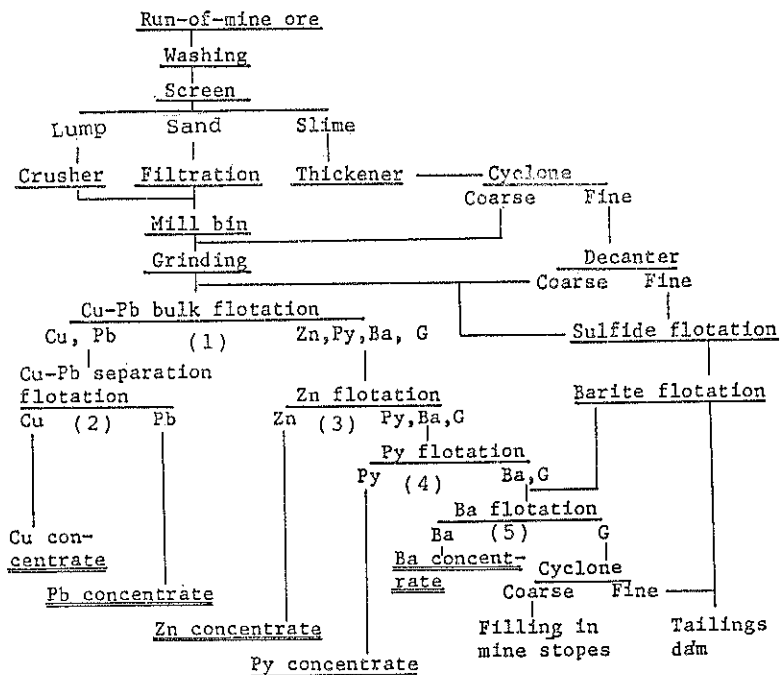


Fig. 5 Flowsheet of Matsumine mill plant (松峰選鉱工場の系統図)

を抑制し、ここではヘキサデシル硫酸ソーダを捕収剤として重晶石を回収している。

Fig. 5 は、日本の東北地方で黒鉱と言われている複雑硫化鉱に対して優先浮選法で各種の精鉱 (concentrate) を回収している現在の系統図を示している⁴⁾。この黒鉱には黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱 (Py) および重晶石を主要鉱物として含有している。浮選の前処理としての鉱石の粉碎はロッドミルとボールミルで 0.05 mm 程度に粉碎している。浮選操業は主要な 5 段階の回路から成っている。すなわち、(1) SO₂ ガスおよび石灰でパルプの pH 値を 4~5.5 とし閃亜鉛鉱、黄鉄鉱、重晶石、脈石 (G) を抑制し、ジアルキルジチオ磷酸塩を捕収剤として Cu 鉱物と Pb 鉱物をともに浮選回収する回路、(2) パルプを約 70°C に昇温し、Pb 鉱物を抑制し Cu 鉱物を浮選し、Cu 精鉱と Pb 精鉱とを得る回路、(3) Zn 鉱物を活性剤 (硫酸銅) の添加後ザンセートを捕収剤として浮選回収する回路、(4) パルプの pH を 3.5 としザンセートを捕収剤として黄鉄鉱を浮選回収する回路、および (5) パルプの pH 値を約 6.0 としアルキルスルホン酸塩を捕収剤として重晶石を回収する回路より成っている。ここでは銅、鉛、亜鉛、硫化鉄、および重晶石の 5 種類の精鉱を浮選で回収している。

6. あとがき

本文では、各種選鉱法の中で現在もっとも重要となっているフローテーション法 (浮遊選鉱法、浮選法) について概略を説明し、その方法により鉱石から各種の有用鉱物を分離し順次その精鉱を回収している実操業例を示した。

最近、10 μ m 以下の微粒領域における固体/固体分離に関する技術開発が望まれている。界面現象を利用した液/液抽出法や浮選の延長上にある選択凝集-浮選法、キャリア浮選法、電解浮選法などの研究が進められている。一方、複雑な鉱石かつ難処理の鉱石に対しては、リーチングや磁選法などと浮選法を組合せた総合的処理法の研究が推進されている。

文 献

- 1) S. K. Jain: "Ore Processing" (A. A. Balkema, Rotterdam, 1987) p. 20.
- 2) B. A. Wills: "Mineral Processing Technology" (Pergamon Press, Oxford, 1988) p. 462.
- 3) K. J. Ives: "The Scientific Basis of Flotation" (Martinus Nijhoff, Hague, 1984) p. 280.
- 4) 若松貴英: 表面 29, 59 (1990).