

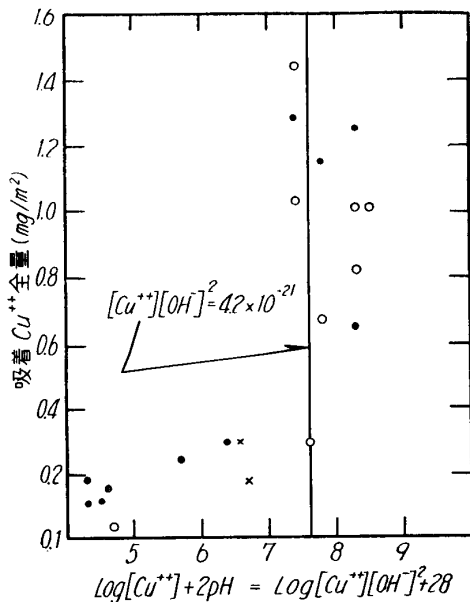
黄鉄鉱の銅活性¹⁾

C. H. G. Bushell* および C. J. Krauss*

硫化鉱物の浮選における閃亜鉛鉱，鉄閃亜鉛鉱および磁硫鉄鉱等の銅活性は一般に用いられている浮選の条件下では磁硫鉄鉱より閃亜鉛鉱を優先的に活性化す。それは溶液中に酸素が存在し，pH が十分高いと酸化第二鉄，水酸化第二鉄および不溶性化合物の保護膜が磁硫鉄鉱を包むに反し，閃亜鉛鉱ではそのような膜が形成されないからである。黄鉄鉱の場合も磁硫鉄鉱と同一の機構による保護膜の形成がなされ，銅活性を妨げるものと著者等は考えていたが，この仮定は正しくないことを明らかにした。

黄鉄鉱は Fe^{++} イオンと S_2^{--} イオンの組合されたものと考えられる。黄鉄鉱の銅活性が $Cu^{++} + FeS_2 \rightarrow Fe^{++} + S^0 + CuS$ の反応で行なわれるものとする，この場合の ΔF^0 は -7.69 Kcal で， $\Delta F^0 = -RT \ln K$ より K の値は 4.3×10^5 となる。また溶液中に $Fe(OH)_2$ が存在するとき， Fe^{++} イオン濃度は溶解度積 $[Fe^{++}][OH^-]^2 = 1.8 \times 10^{-15}$ によつて決定されるので， $[Fe^{++}]/[Cu^{++}] = K$ の関係から $[Cu^{++}][OH^-]^2 = 4.2 \times 10^{-21}$ なる黄鉄鉱の銅活性に必要な臨界値を求めることができる。今浮選のパイプ中に硫酸銅を添加したとき，水酸化銅又は銅の塩基性塩が沈澱するが，沈澱物が $Cu(OH)_2$ の場合 Cu^{++} イオンの臨界濃度はその溶解度積 $[Cu^{++}][OH^-]^2 = 1.6 \times 10^{-19}$ によつて定まる。この値は先に求めた黄鉄鉱の銅活性に必要な Cu^{++} イオンの臨界濃度よりも pH の全域に対して大であり，したがつて $Cu(OH)_2$ と平衡関係にある Cu^{++} イオン濃度は黄鉄鉱を活性化するに十分である。

実験的には NH_4OH および $(NH_4)_2CO_3$ が Cu^{++} イオンと錯イオンを形成することを利用して，黄鉄鉱の銅活性に必要な臨界濃度附近の Cu^{++} イオン濃度を作り，種々の pH 値および酸素の存在の有無が及ぼす黄鉄鉱の銅活性を調べている。銅の吸着量 (abstraction) は吸着前後の溶液の濃度差から求めているが，銅の定量には Smith および McCurdy ならびに Gahler によつて発展された neocuproine 法を用いている。第 1 図に示す如く，横軸に Cu^{++} イオン濃度 $\log[Cu^{++}] + 2pH = \log[Cu^{++}][OH^-]^2 + 28$ を，縦軸に黄鉄鉱によつて吸着された Cu の全量 (mg/m^2) をとると，黄鉄鉱による Cu^{++} イオン吸着量は先に求めた臨界濃度 $[Cu^{++}][OH^-]^2 = 4.2 \times 10^{-21}$ を境として急激に変化し，又第 1 図から明らかな如く，その吸着量は酸素の存在に無関係であることが解る。それは pH の値が十分高いと磁硫鉄鉱が保護膜を形成するに反し，黄鉄鉱は明らかにそのような膜を形成しない。又したとしても浮選系に影響するには少くとも余りに遅過ぎることを示す。



第 1 図 黄鉄鉱の銅吸着

● N_2 , ○ O_2 , × Air

先に溶液が $Fe(OH)_2$ で飽和された場合の黄鉄鉱の活性に必要な Cu^{++} イオン臨界濃度を求めたが，溶液中に酸素が存在する場合の反応式は $2FeS_2 + 8OH^- + 4Cu^{++} \rightarrow 2Fe(OH)_3 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 4CuS$ となり， ΔF^0 は -117.1 Kcal なので $K = 6.8 \times 10^{85}$ となる。よつてこの場合の臨界値は $[Cu^{++}][OH^-]^2 = 3.5 \times 10^{-22}$ で，先に求めた酸素が存在しない場合と同じ程度の値を示し，実験結果とよく符合する。

黄鉄鉱の銅活性における Ca^{++} イオンの影響についての著者等の実験によると，pH の値が高いと銅活性を妨げ，低い pH 値 (実験では 5.9) では銅活性を妨げない。鉄閃亜鉛鉱については Ca^{++} イオンは銅活性に影響しない。多量の黄鉄鉱を含む閃亜鉛鉱の浮選において Ca^{++} イオンがその選択性に対し一部有効な役割を果していることを示す。又閃亜鉛鉱の銅活性に対する熱力学的反応性は黄鉄鉱の場合よりも著しく大きく，これが重要な原因であると思われる。

黄鉄鉱の銅活性における Ca^{++} イオンの影響についての著者等の実験によると，pH の値が高いと銅活性を妨げ，低い pH 値 (実験では 5.9) では銅活性を妨げない。鉄閃亜鉛鉱については Ca^{++} イオンは銅活性に影響しない。多量の黄鉄鉱を含む閃亜鉛鉱の浮選において Ca^{++} イオンがその選択性に対し一部有効な役割を果していることを示す。又閃亜鉛鉱の銅活性に対する熱力学的反応性は黄鉄鉱の場合よりも著しく大きく，これが重要な原因であると思われる。

(山本 泰二)

* Research and Development Division, The Consolidated Mining and Smelting Company of Canada Limited, Trail, B.C., Canada.

1) Trans. Can. Mining Met. 115 (1962), 185-189.