

氏名	陳 忠 民
授与学位	工学博士
学位授与年月日	平成2年9月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第5条第2項
最終学歴	昭和60年12月 東北工学院鉱物工程系浮選専攻 修士課程修了
学位論文題目	ドデシルトリメチルアンモニウム塩による微粒の石英 と赤鉄鉱の浮選に関する研究
論文審査委員	東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 千田 侖 東北大学教授 西山 諄行 東北大学助教授 佐々木 弘

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

工業の発展にともない鉱物資源の需要は増加の一途をたどり地下資源開発の重要性は益々増大する趨勢にある。地下資源はその性格上次第に低品位、複雑鉱を対象する必要に迫られている。組成の複雑な鉱石の処理においては鉱物の単体分離のため微粉砕が避けられず、微粒子浮選は今後益々その重要性を増すことは論をまたない。鉄鉱石の脱珪浮選に関してもいくつかの研究が行われ、赤鉄鉱の抑制剤として澱粉を用い石英をアルキルアミンによって浮選する、いわゆる選択凝集-浮選法は実操業に移されている。しかしながら、この方法も鉄鉱石が微粒子になると十分な成績を挙げ得ないと報告されており、今後の研究課題として残されている。

陽イオン捕収剤としてドデシルアミン酢酸塩を用い、微粒(−10 μ m)の石英と赤鉄鉱の浮選分離(脱珪浮選)を行った場合、石英と赤鉄鉱粒子間のヘテロ凝集を避けるために、両粒子が共に負に荷電するアルカリ性溶液中において脱珪浮選を行うと、加水分解生成物である非解離ドデシルアミン分子が粒子接点間において毛管凝縮を起し、捕収剤の無効消費と、石英-赤鉄鉱粒子間の分離性の低下を招来することが指摘され、非解離アミン分子の溶解度のより大きなヘキシルアミン酢酸塩を捕収剤に用いることでこの難点の避け得ることが最近報告された。

従来浮選の捕収剤として酸化物や珪酸塩に対しては脂肪酸アルカリ塩あるいはアルキルアミン塩が使用されてきた。これらはいずれも加水分解性を有しており、加水分解生成物たる非解離分子の吸着が鉱物表面の疎水化に有効に作用していることも指摘されている。しかしこの性質は同時に鉱

物粒子間の疎水性凝集を促し、分離性の低下の一因にもなる。水中における酸化物や珪酸塩鉱物の表面電位決定イオンはH⁺イオンあるいはOH⁻イオンであり、鉱物表面の電氣的性質を利用することから鉱物の浮選では溶液pHが重要な因子となり、従って捕収剤の加水分解性は重要な要因となる。

以上の観点から、本論文においては加水分解性を示さないドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DTAB) を捕収剤に用い、微粒 (-10 μm) の石英ならびに赤鉄鉱に対するDTABの吸着機構と浮遊性との関係、石英と赤鉄鉱の浮選分離 (脱珪浮選) に関する研究を、主として界面化学的観点から行った。

第2章 ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DTAB) による石英の浮選

本章では酸性 (pH 5)、中性 (pH 7.4) 及びアルカリ性 (pH 10) においてDTABによる石英の浮遊性を、ドデシルトリメチルアンモニウムイオン (DTA⁺イオン) の吸着量、石英のゼータ電位測定を通して検討し、浮鉱率とDTA⁺イオンの表面被覆率ならびに吸着状態との関係を明らかにし、加水分解性のドデシルアミン酢酸塩 (DAA) に対する従来の結果と比較し、両者の間の相異点と類似点を明確にした。その結果、pH 5、pH 7.4および10いずれにおいても石英はDTA⁺イオンの表面被覆率 (θ) が数%ではほぼ完全な浮鉱率を獲得するが、DTAB濃度を増加すると、DTA⁺イオンは最密単分子層完結以前に二分子層吸着を形成して表面が親水化され浮鉱率は急激に低下した。この性質は、pH 10において、θが200%を越しても100%の浮鉱率を示すDAAと著しく相異なる。pH 5においては、石英に対する吸着および石英の浮選に関し、DTABは加水分解性を有するDAAと同様の結果を与えた。

第3章 石英-水溶液界面におけるDTA⁺イオンの吸着と表面電荷密度

本章は石英に対するDTA⁺イオン吸着と、石英の表面電荷に関する検討を行ったものである。先ず等電点におけるDTA⁺イオンの吸着量からStern-Langmuir吸着等温式を適用してDTA⁺イオンの特異吸着エネルギーを求めた。次いで、石英懸濁液の電位差滴定によって石英の表面電荷密度を求め、表面電荷決定反応の解析を行なった。また、石英の表面電荷密度とDTA⁺イオン吸着量との関係について、電位差滴定法から得られた結果を比較した。その結果、水中における石英の表面電荷密度は、表面解離反応 (1) 式および (2) 式においてΔpK (pK₋-pK₊) の値として8~10 (K₋=6.3×10⁻⁷~6.3×10⁻⁸, K₊=63~630) によって求められた (AH₂⁺, AH, A⁻は表面の陽性、中性及び陰性サイト, K₊, K₋は (1) および (2) 式のそれぞれ平衡定数)。



石英に対するDTA⁺イオンの特異吸着エネルギーΔG_{sp}はpH 5から7の範囲では-4.4~-4.7 kcal・mol⁻¹であり、pH 9以上では負の値を増加する傾向を示した。アルカリ側における-ΔG_{sp}の増加はDTA⁺イオンの炭化水素鎖間の相互作用を反映するものと考察した。DTA⁺イオンが特異吸着すると等電点における石英表面にはDTA⁺イオン吸着量の数10%の負電荷が誘起されることが

認められた。また DTAB 存在下での石英の等電点における DTA⁺イオンの吸着量から求めた石英の表面電荷密度と、電位差滴定によって求めた表面電荷密度を比較した結果、両者の不一致性はアルカリ性溶液中で顕著になった。

第 4 章 DTAB による赤鉄鉱の浮選

本章では、赤鉄鉱に対する DTA⁺イオンの吸着と赤鉄鉱の浮遊性に及ぼす pH の影響を検討し、赤鉄鉱の浮遊性と、pH および DTA⁺イオンの表面被覆率との関係を明らかにした。また、吸着等温線とゼータ電位測定結果とから、赤鉄鉱に対する DTA⁺イオンの特異吸着エネルギーと表面被覆率との関係を求め、石英に対する結果と比較した。その結果、赤鉄鉱が負に荷電する pH 7 以上では、石英の場合と同様 DTA⁺イオンの θ が数% で赤鉄鉱は浮遊するが、DTA⁺イオン吸着量が増加すると、 θ が 100% 以下において浮遊性は急激に低下することが分かった。一方、赤鉄鉱が正に荷電する pH 5 においては、DTA⁺イオンは吸着するが、赤鉄鉱は気泡に付着を示さなかった。DTA⁺イオンの特異吸着エネルギー ΔG_{sp} と θ との関係は、赤鉄鉱も石英もほとんど同様 ($-4 \sim -5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) で、何れの場合も θ が約 10% を越すと ΔG_{sp} は増加する傾向を示した。このことは、DTA⁺イオンの吸着は、吸着媒に関係なく、DTA⁺イオンの疎水基が水中から排除される効果 (squeezing-out effect) が原動力になっていることと、吸着した界面活性剤イオンの疎水基鎖間の相互作用の存在を示している。

第 5 章 DTAB による微粒の石英と赤鉄鉱の浮選分離

本章は石英と赤鉄鉱の 1 : 1 混合懸濁液試料からの DTAB による脱珪浮選を検討したものである。石英と赤鉄鉱の表面の電荷が反対符号になる酸性溶液、赤鉄鉱の電荷零点 (p. z. c.) 付近の中性溶液、および両鉱物表面がともに負に荷電するアルカリ性溶液中における脱珪浮選を検討した。また、浮選条件における石英と赤鉄鉱粒子間の相互作用をヘテロ凝集理論を用いて解析し、脱珪浮選の最適条件に対する理由を明らかにした。その結果は次のように要約される。石英表面が負、赤鉄鉱表面が正に荷電する酸性溶液 (pH 5) 中では両鉱物粒子間のヘテロ凝集のため脱珪浮選は不可能である。両粒子ともに負に荷電するアルカリ性溶液 (pH 10) では、石英は浮遊するが、赤鉄鉱の浮遊性も増大するため、良好な分離は得られない。脱珪浮選は pH 7~8 で比較的良好な成績が得られる。この原因としては、pH 7~8 の範囲では石英、赤鉄鉱ともに負のゼータ電位を有するため、両鉱物粒子間のヘテロ凝集が避けられることと、赤鉄鉱の負のゼータ電位の値が低いため、DTA⁺イオンの吸着量が石英に比較して少なく赤鉄鉱の浮遊性が低く押さえられるためである。上記の原理は加水分解性を示す DAA を捕収剤に用いた脱珪浮選の場合にも適用されることが分かった。

第 6 章 結 論

本章では各章の内容を要約して結論とした。

審 査 結 果 の 要 旨

酸化物や珪酸塩鉱物の浮選では鉱物表面と捕収剤イオン間の静電的相互作用が支配因子となるが、一般に用いられている捕収剤は加水分解性を有するため浮選機構を複雑にしている。また加水分解生成物の毛管凝縮が微粒子の浮選分離を困難にする一因と指摘されている。本論文は加水分解しないドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (DTAB) を捕収剤に用い、微粒 ($10\ \mu\text{m}$ 以下) の石英および赤鉄鉱の浮選分離に関する検討結果をまとめてもので全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒論である。

第 2 章では、種々の pH における石英の浮遊性をドデシルトリメチルアンモニウムイオン (DTA^+) の吸着密度およびゼータ電位測定によって検討し、 DTA^+ はいずれの pH においても単分子層完結以前に二分子吸着層を形成して石英の浮遊を抑制することを示し、加水分解性のドデシルアミン酢酸塩 (DAA) のアルカリ性溶液中における吸着および浮選挙動との相違を明確にした。

第 3 章は水溶液中における石英の表面電荷を検討したもので、種々の溶液中での石英の等電点における DTA^+ の吸着量から石英の表面電荷密度と pH の関係を求める新しい方法と、石英懸濁液の電位差滴定による従来の方法と比較し、それぞれの方法の特性を明らかにすると共に、石英の表面電荷決定反応の平衡定数や DTA^+ の吸着による表面電荷密度の変化を示している。これらは貴重な知見である。

第 4 章は赤鉄鉱に対する DTA^+ の吸着、ゼータ電位および赤鉄鉱の浮遊性に及ぼす pH の影響を調べてもので、石英に対するこれらの性質の pH 依存性と比較して類似点と相違点を明らかにした。また吸着等温線を解析して DTA^+ の吸着に対する表面電荷の影響、特異吸着エネルギーと吸着密度との関係などに考察を加えている。

第 5 章では前章までの結果を基礎に石英と赤鉄鉱の混合試料からの DTA^+ による脱珪浮選を検討した。その結果、石英が大きな負電荷を帯び、赤鉄鉱の負電荷が比較的小さな pH 7 - 8 において最もよい分離成績が得られることを見出し、その原因が石英、赤鉄鉱微粒子間のヘテロ凝集の防止と、両鉱物間の浮遊性の差の拡大にあることを明らかにし、さらにこの条件は加水分解の DAA に対しても適用されることを示した。これは実用上重要な知見である。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、ドデシルトリメチルアンモニウム塩を用いて石英および赤鉄鉱の浮選特性を検討し、脱珪浮選の基礎および応用の分野に新しい知見を加えたもので、資源工学ならびに界面化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。