

氏名(本籍)	真 官 三 男(秋田県)
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 第 7 8 号
学位授与年月日	昭和44年3月5日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和23年3月 東北大学工学部金属工学科卒業
学位論文題目	黄鉄鉱および磁硫鉄鉱の浮選における重金属イ オンの活性作用に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 和田 正美 教授 油井 敬夫 教授 山崎 太郎 教授 下飯坂 潤三

論 文 内 容 要 旨

第1章 結 論

各種重金属硫化鉱物の混合した採掘原鉱は一般に浮選法によって分離、回収されているが、この場合、浮選鉱液中に、これら鉱物表面からの酸化・溶出に由来する多種の重金属イオンの存在が知られている。このような重金属イオンの存在が鉱物の活性剤として働き、鉱物の浮遊回収の一助となる場合もあり、逆に好ましくない活性作用を引き起し、鉱物の抑制効果を減殺せしめ優先浮選の効力を阻害するような作用を行なう場合もあり、浮選実操業にあたり、その成績を管理する上に重要な問題となる。したがって、このような鉱物活性化の効果、さらにはその機構の解明が重要である。

しかるに従来、活性作用に関する研究は硫化金属鉱物ではセン亜鉛鉱を対象にした多くの研究が見られる程度であり、その他の硫化金属鉱物に対してはきわめて少ない。

このような見地から本論文は、通常の硫化金属鉱物の浮選実操業につねに関与して重要な位置を占める硫化鉄鉱物を研究の対象に選び、硫化鉄鉱物-キサントンゲン酸系の浮選における銅など一連の重金属イオンによる活性化の問題をとりあげ、活性機構について解明し、また活性効果を明らかにし、優先浮選の基礎理論と実操業の発展に資することを意図して行なった研究結果を述べたものであり、9章からなる。

第2章 重金属イオンによる黄鉄鉱・磁硫鉄鉱の活性作用

鉱物表面に活性剤が直接作用し、その結果、捕収剤被膜の生成が迅速かつ容易になるものと考えるが、浮選における鉱物活性作用のもっとも一般的な形式であるので、本章ではまず、黄鉄鉱および磁硫鉄鉱の表面に対する銅など各種重金属イオンの作用理論を実験的に検討し、次いで、これらの重金属イオンで処理された黄鉄鉱および磁硫鉄鉱に対し、捕収剤であるエチルキサントンゲン酸カリウムの作用を調べた。

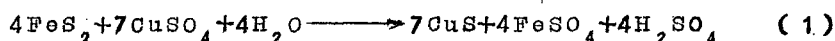
実験試料として、柵原鉱山産、花岡鉱山産および尾去沢鉱山産の3種類の黄鉄鉱を用い、また重金属イオンには Cu^{2+} イオンのほか Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} および Zn^{2+} の各イオンを用いた。

黄鉄鉱に対する重金属イオンの吸着性を調べたところ、上記各重金属イオンのうち、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、および Ag^+ の3種類のイオンが他のイオンに比していちじるしく黄鉄鉱に吸着されやすいことを認めた。重金属イオンにはその金属硫化物の溶解度の小さいものから大きいものへの順位としてSchürmann系列なるものが知られているが、これはまた、金属元素とイオウとの化学親和力の強さの順位ともいい変えることができるもので、黄鉄鉱による重金属イオンの吸着が同系列の上位にある重金属イオンほど吸着しやすいという関係が一つの法則として見出された。この法則はすでにセン亜鉛鉱に対する各種金属イオンの吸着においても指摘されており、黄鉄鉱の場合も近年、藤井によっても認められている。

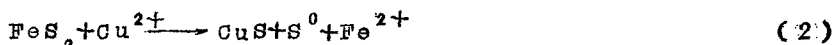
この場合の吸着機構が単なる吸着か、または鉱粒表面の鉄と重金属イオンとの置換反応であるかの点についてさらに検討を加えたところ、重金属イオンの吸着に伴い、全鉄イオンの溶出が認められ、重金属イオンの吸着量が多いほど全鉄イオンの溶出量が多く、また、吸着量の多い重金属イオンにおいては鉱液のpHの低下が著しいことを認めた。とくにpH低下の現象は磁硫鉄鉱やセン亜鉛鉱の場合には認められず、黄鉄鉱の場合にのみ特異な現象であることを確認した。

これから、黄鉄鉱の重金属イオンによる活性化は、遊離酸の生成を伴う鉄と重金属イオンとの

置換反応であると考え、銅イオンについては、次式が活性化の行なわれる反応として妥当であると結論した。

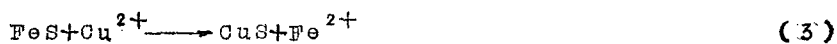


この点に関しては近年 Bushell が実験によらず、単に熱力学的に提出した次式があるが



著者の上記の諸現象を説明し得ず、実際に近いと云い得ないと思われる。

磁硫鉄鉱に対する重金属イオンの吸着についても、黄鉄鉱の場合とまったく同様な一連の研究を行なったが、黄鉄鉱の場合とほぼ同様な結果が得られた。すなわち、磁硫鉄鉱の場合にも重金属イオンの吸着性と Schürmann 系列との間に密接な関連が認められ、また、重金属イオンの吸着に伴って全鉄イオンの溶出が認められ、活性化は磁硫鉄鉱表面の鉄イオンと重金属イオンとの置換反応に基づくものと結論された。しかしとくに黄鉄鉱の場合と異なるところは、重金属イオンの吸着に伴い、ほぼ一定のモル比で全鉄イオンの溶出が起こることと、吸着に伴う鉱液 pH の変化がまったく認められないことであり、これから磁硫鉄鉱の場合は従来から与えられている (3) 式が実験的にも



妥当なものであることが明らかにされた。

黄鉄鉱に対するキサントゲン酸塩の吸着について検討したところ、上に述べた Cu^{2+} 、 Hg^{2+} および Ag^+ のような黄鉄鉱に対する吸着性の強い重金属イオンで前処理された場合、黄鉄鉱に対するエチルキサントゲン酸カリウムの吸着性がとくに増大することを認めた。磁硫鉄鉱についても同様の傾向が指摘された。

結局、重金属イオンによる黄鉄鉱および磁硫鉄鉱の活性作用は重金属イオンが直接これらの鉱物表面に作用し、そのため捕収剤の吸着を促進させることに起因するものであることを実験的に明確にした。

第3章 黄鉄鉱の活性作用と懸濁液の凝集

本章では、第2章のような、重金属イオンがイオンの形で直接鉱粒に作用するような形式をとらず、たとへば、重金属イオンの塩基性塩の沈殿として鉱粒に付着し、鉱粒相互を凝集させる現象に基づく活性化の形式の可能性を、黄鉄鉱について検討した。

すなわち、第2章で述べた銅など一連の8種類の重金属イオンについて、それぞれの重金属イオンを含む黄鉄鉱懸濁液の凝集実験を行ない、液の pH と凝集効果との関連を追究した。

これから Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} および Zn^{2+} の各イオンをそれぞれ含む黄鉄鉱懸濁液において、ある pH 値以上の塩基性領域において急激な凝集効果を示すことを認めたが、その他の Hg^{2+} , Ag^+ および Pb^{2+} をそれぞれ含むものにおいては、いずれもなんの凝集効果も認めなかった。また、凝集の始まる pH と重金属イオンの水酸化物を生成する pH とがおおむね対応するところから、凝集効果を示す重金属イオンは、水酸イオンの媒介により、イオンをいしは微細な水酸のような形で一部が黄鉄鉱の鉱粒表面に付着して存在するものと考察した。

第 2 章の結果と対比して、凝集効果を示す重金属イオンがすべて活性作用を与えるとはいえず、また、 Hg^{2+} や Ag^+ のように、凝集効果を示さないが顕著な活性作用を与えるものもあり、結局、両者の間に直接の関連があるとはいえないことが明らかにされた。

これから、重金属イオンの塩基性塩が鉱粒表面に沈殿・付着することによる活性化は起こり得ないものと考察した。

第 4 章 銅(Ⅱ)―キサントゲン酸の反応生成物の活性作用

本章では第 3 章と同じように、重金属イオンが間接的に活性化に寄与する形式として、黄鉄鉱―エチルキサントゲン酸系浮選における銅イオンの活性効果が銅(Ⅱ)とエチルキサントゲン酸カリウムとの反応生成物の捕収力に起因する可能性があるかどうかを検討した。

銅(Ⅱ)とエチルキサントゲン酸カリウムの反応生成物はエチルジキサントゲンとエチルキサントゲン酸銅であるが、いずれも黄鉄鉱に対する捕収力は従来ほとんど検討されていない。

従来の研究から、通常の硫化金属鉱物に対するジキサントゲンの捕収性として、1)キサントゲン酸塩よりも強力である、2)硫化鉱物相互の選別性が悪い、3)作用がおそく長時間の条件付けを要するなどの 3 項目が指摘されているが、この点については著者は黄鉄鉱の浮選については 1)キサントゲン酸塩と同等の捕収力である、2)選別性もキサントゲン酸塩と同等である、3)ジキサントゲンは水に難溶であるため、条件付時間を要するので、乳化など添加方法にさえ留意すれば条件付時間の影響は消去されるなどのことを示した。

ビリジン溶液中で微量ジキサントゲンの吸光分析が可能であることを示し、その分析条件を詳細に検討した。

この分析法を用いて、黄鉄鉱浮選鉱液中のキサントゲン酸塩が浮選中に酸化変形してジキサントゲンとなる状況を定量的にとらえることができ、これから黄鉄鉱の捕収機構の特異性を指摘した。

鉱液中に存在するキサントゲン酸銅は黄鉄鉱の浮遊性にならんと関与しないことを明らかにした。結局、銅イオンとエチルキサントゲン酸カリウムとの反応生成物が、エチルキサントゲン酸カ

リウムよりも強力な浮遊性を黄鉄鉱に与えると する根拠は見出し得ないことがわかり、このよ
りな形式の活性化は考えられないことを明確にした。

第5章 重金属イオンによる黄鉄鉱・磁硫鉄鉱の活性効果

黄鉄鉱・磁硫鉄鉱-キサントゲン酸系浮選における銅など前記8種類の重金属イオンによる活性
化の効果について、一連の浮選実験を行なって調べた。

実操作の実績からまず黄鉄鉱-銅イオン系を重視してとりあげた。黄鉄鉱に対する銅イオンの
効果については、従来、主として活性効果が知られているが、なお一部に抑制効果の説もある。
著者は塩基性鉱液中で抑制されている状態の黄鉄鉱が銅イオンの添加により著しく活性化するこ
とを指摘した。中性、弱酸性の浮選鉱液中では黄鉄鉱自身がきわめて浮遊しやすい状態にあるの
で、銅イオンによる活性効果は明瞭に現われなかったが、比較的強い酸性領域で大過剰量の銅イ
オンが存在するときは逆に黄鉄鉱に対し抑制的な効果を発揮することを認め、この現象が従来黄
鉄鉱に対する銅イオンの効果として、活性説のほか抑制説も行なわれてきた根拠になっている
と考察した。

黄鉄鉱に対する一連の重金属イオンの効果については近年藤井も中性領域中で調べているが、
著者は塩基性領域中で抑制された状態の黄鉄鉱について調べるのがより明確を期し得ると考え、
PH 11.5～11.8で行なった。

その結果、供試重金属イオンのうち、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} および Ag^+ の3種類のイオンが黄鉄鉱に
対して顕著な活性効果を与えることを指摘した。

Cu^{2+} 、 Hg^{2+} および Ag^+ の各イオンは第2章で述べたように、黄鉄鉱によって非常に吸着さ
れやすい重金属イオンであり、これらのイオンで前処理された黄鉄鉱は第2章で述べたようにエ
チルキサントゲン酸カリウムの吸着性を増大させる傾向があるので、本章のように、浮選におい
て顕著な活性効果をもたらされたものであると考察した。

磁硫鉄鉱についても黄鉄鉱の場合とまったく同様な傾向が認められた。

第6章 産状の異なる黄鉄鉱の銅イオン活性効果

第5章では柵原鉱山産の黄鉄鉱についての銅イオンによる活性効果を述べたが、作用効果の普
遍性を明らかにする見地から、柵原鉱以外に花岡(2種類)、松尾、豊羽および尾去沢の各鉱山
産出の6種類の黄鉄鉱を試料としてとりあげ、浮選実験を行なって銅イオンの効果を対比的に検
討した。

これから、供試黄鉄鉱相互の間に程度の差こそあるけれども、総じて銅イオンの顕著な活性効果

を認めた。ただし、銅イオンによる活性効果の概して顕著なものは、柵原鈹、花岡鈹および豊羽鈹であり、尾去沢鈹と松尾鈹は効果の程度が少なかった。また、捕収剤としてエチルキサントゲン酸カリウムを添加した場合の各黄鉄鈹の浮遊性は、松尾鈹、柵原鈹および花岡鈹がいずれも優れており、一方、尾去沢鈹と豊羽鈹の浮遊性は上の3試料に比してかなり劣ることを知った。

各試料の鈹物特性を調査するため、肉眼および顕微鏡観察、化学分析、X線回析、示差熱分析、発光分光分析、微小硬度測定、比表面積測定などを行なったが、本実験の範囲では上記の活性効果や浮遊性の若干の差異を鈹物特性との関連において明確に把握することができなかった。

しかし、産状の異なる黄鉄鈹相互の間に活性効果の度合に若干の差異のあることを示して実作業に有益な指針を提供することができた。

第7章 黄鉄鈹の静電分離特性と銅イオンの活性効果

本章では第6章の結果から、産状の違いが黄鉄鈹の鈹物特性に差異をもたらすとのかげに立ち、黄鉄鈹の鈹物特性と浮遊性ないしは活性効果との関連を追究する一つの試みとして、静電場で飛跳分離した導電性の異なる2群の鈹粒の浮遊性質を比較し、黄鉄鈹の静電分離性と活性効果との関連を検討した。

すなわち、黄鉄鈹鈹粒をコロナ放電界の中で飛跳分布させた。黄鉄鈹は高電界（印加電圧10kV）の影響を強く受けて広範に分布して飛跳することを認めた。

この場合、接地ロールに吸引されて飛跳する鈹粒は、高圧電極側に飛跳分布するものに比し、より導電性の悪い粒群と判断され、一方、高圧電極側に飛跳分布するものは、より導電性の良好な粒群とみなされるので、分布両端の粒群を試料とし、同一条件で浮遊性を測定した。

その結果、溶液の中性および塩基性のいずれにおいても、とくに両者の粒群の間に由々しい浮遊性の差異を認めず、また、銅イオンによる黄鉄鈹活性化の条件のもとでも、やはり両粒群の間に活性効果の差異をほとんど認めなかった。

第8章 黄鉄鈹の酸化性と銅イオンの活性効果

第6章において実験に供した各黄鉄鈹試料は厳密な意味で表面がきわめて清浄・新鮮とはいえず多少とも表面は酸化しているものと考えられるので、黄鉄鈹の産状と酸化性、また酸化性と黄鉄鈹の浮遊性ないしは銅イオン活性との関連を追究した。

まず黄鉄鈹の酸化の度合を評価する尺度を考察し、これから密べい容器中で酸素の消化量を測定する方法を採用した。この方法は原田によりすでに述べられている。

前記（第6章）の各黄鉄鈹の100~200 meshの粉末につき、水分15%、40℃のもと

で酸化特性を比較し、豊羽産の黄鉄鉱がとくに酸化しやすいこと、また、その他の柵原産黄鉄鉱、花岡産黄鉄鉱、松尾産黄鉄鉱および尾去沢産黄鉄鉱についてはいずれも酸化の度合に大きな差がないことを示した。

ついで、破砕直後の表面清浄な試料と一定量酸化した試料の浮遊性を比較し、黄鉄鉱の浮遊性が微小な表面酸化により鋭敏に影響を受け、臨界浮遊曲線がPHの高い側に大きく偏倚する現象を認められた。

本酸化条件の範囲では黄鉄鉱の浮遊性は酸化の度合に応じて増大し、一方、銅イオンによる活性効果は酸化の度合に応じて、効果の程度を減ずる傾向を認められた。

Holmsenは黄鉄鉱の酸化が銅イオンの活性効果にあまり影響しないと述べているが、山崎は豊羽の黄鉄鉱について、酸化が銅イオン活性の効果を減ずると述べており、著者の場合、花岡産黄鉄鉱について山崎と同じ結論であると云える。

結局、各黄鉄鉱の鉱物特性の差異よりも、表面酸化の微小な差異の方が、黄鉄鉱の浮遊性や銅イオン活性効果に大きな影響をおよぼすものと考察した。

第9章 結 論

本章では、各章で明らかにされた諸結果を総括し、これから、黄鉄鉱および磁硫鉄鉱の浮選における重金属イオンの活性作用について重金属イオンが直接鉱物表面に作用し、捕収剤の吸着を促進させるとの著者の見解を示した。

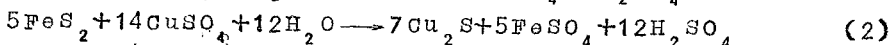
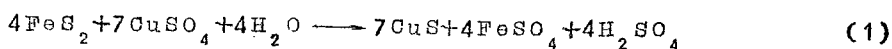
審査結果の要旨

黄鉄鉱および磁硫鉄鉱は、キサントゲン酸-金属硫化鉱物系の浮選における鉱物の酸化に影響を及ぼす場合が少なくない。

本論文は銅、その他の一連の重金属イオンによる黄鉄鉱および磁硫鉄鉱の活性作用に関する系統的研究を行なった結果を述べたもので、9章からなる。

第1章は緒論である。

第2章は黄鉄鉱および磁硫鉄鉱に対する銅、その他の重金属イオンの作用ならびにこれらの金属イオンで処理された表面のエチルキサントゲン酸カリウムに対する作用を実験的に検討し、上記鉱物に対する重金属イオン吸着の法則性ならびに銅イオン活性反応に関する新しい見解を示したものである。重金属イオンはSchürmann系列の上位にあるもの程反応しやすく、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 、および Ag^+ は特に反応性が大きく、これらのイオンで処理された上記鉱物の表面はキサントゲン酸による捕収性が大きであることを認めた。黄鉄鉱に対しては反応に際してPH低下が認められることから(1)または(2)式の活性反応を推論し、磁硫鉄鉱に対しては(3)式の反応を確認した。



第3章は黄鉄鉱の懸濁液の重金属イオンによる凝集と活性作用との間には因果関係が認められないことを述べたものである。

第4章では銅とエチルキサントゲン酸カリウムとの反応によって生ずるエチルジキサントゲンはエチルキサント酸と同程度の捕収性を有し、エチルキサントゲン酸銅は捕収作用を有しないことを明らかにしている。浮選鉱液においてキサントゲン酸がジキサントゲンに変化するためには溶存酸素と黄鉄鉱の両者の存在が必須条件であり、この反応は黄鉄鉱表面で行なわれることを推論している。

第5章は主として黄鉄鉱について塩基性鉱液中では銅イオンは顕著な活性効果を示すが、強酸性域ではその大過剰量は抑制効果を呈することを指摘し、 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} および Ag^+ のイオンが特に顕著な活性効果を与えることを述べたもので、磁硫鉄鉱についても同様の傾向が認められるとしている。

第6章では産状の異なる黄鉄鉱の活性効果には若干の相異があることを示し、操業上の指針を与え、試料の鉄物物性と活性効果との間には明確な関連性を認め難いことを述べている。

第7章では黄鉄鉱試料を高压静電界で選別し、銅イオンによる活性効果を検討し、中性および

活性鉱液のいずれにおいても分離された2群の粒子の間に顕著な活性効果の差異を認め難いことを述べ、P型およびN型の鉱物物性と浮遊性との関連についてPlaksinの方鉛鉱、鈴木の方鉛鉄鉱に関する研究結果と、本研究結果との相異を指摘している。

第8章では黄鉄鉱試料の酸化性と銅イオンによる活性効果を実験的に検討し、黄鉄鉱は表面酸化の微少な差異によって、その浮遊性ならびに活性効果に大きい影響を受けることを考察している。黄鉄鉱は酸化により臨界浮遊曲線がPH値の高い側に偏ること、酸化度に応じて浮遊性を増大するが、銅イオンによる活性効果を減少することを認めている。

第9章は結論である。

これを要するに本論文は従来明確にされていなかった黄鉄鉱および磁硫鉄鉱の浮選における重金属イオンの活性作用および効果について詳細に検討した結果、重金属イオンが直接鉱物表面に作用し、捕収剤の吸着を促進する型の活性機構を解明したもので、優先浮選の基礎理論ならびにその応用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。