

氏 名 やま もと たい じ
山 本 泰 二

授 与 学 位 工 学 博 士

学 位 授 与 年 月 日 昭 和 5 4 年 2 月 7 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 3 1 年 3 月

東北大学工学部鉱山工学科卒業

学 位 論 文 題 目 流 水 熱 量 計 に よ る 硫 化 鉍 物 浮 選 の 基 礎 的 研 究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 下飯坂潤三 東北大学教授 八嶋 三郎

東北大学教授 臼井進之助 東北大学教授 岡部泰二郎

東北大学教授 只木 稔力

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

近年わが国では黒鉍など複雑硫化鉍物に対する浮選分離成績が向上した結果、今まで製錬で処理されていた行程の一部が浮選に置き換えられ、これら硫化鉍物に対する浮選法の改良は鉍業界に著しい寄与をもたらした。黒鉍その他複雑硫化鉍は今後共資源として有効に利用されなければならないもので、その浮選法の改良に対する期待は将来にわたって失われないであろう。

鉍物が浮遊する過程において、疎水性を与える捕収剤の吸着は浮選の最も基本をなす現象の一つで、この捕収剤の吸着を制御することによって優先浮選分離が可能となる。硫化鉍物に対する捕収剤の吸着現象は対象となる鉍物の種類によってそれぞれ異なり一様ではない。

複雑硫化鉍の優先浮選において閃亜鉛鉍および黄鉄鉍の抑制は重要な課題の一つである。したがって本研究は閃亜鉛鉍および黄鉄鉍に対する活性剤、捕収剤、抑制剤など一連の吸着あるいは脱着現象を流水熱量計による熱量測定と選鉍剤の連続分析から解析し、これらの浮選機構の解明を意図して行なったものである。

第 2 章 流水熱量計の浮選反応への応用

本章においては本研究に用いた流水熱量計の概要ならびに装置の改良点を述べると共に、実験

で得られた発熱量に対する二、三の解析を行った。従来用いられていた液体カラムクロマトグラフを反応熱の測定に適するよう改良し、また紫外・可視分光光度計をこれと組み合わせ、熱量測定とザンセートなどのイオンの連続分析を同時に行えるよう工夫改良した。とくに添加試薬を一定量、一定時間正確に注入できるよう工夫することによって発熱量の定量的解析を可能にした。

実験で得られる発熱曲線の形は溶液の供給速度、反応にあづかるイオン濃度、あるいは粉体の表面積などによって一般に異なるが、発熱曲線の極大値は溶液の供給速度が変化してもある範囲内では変わらないこと、および極大値までに要した液量も一定であることなどを明らかにした。また一定の条件ではこの極大値は系のエンタルピー変化および反応するイオン濃度に比例することなどを示した。そしてこれらのことを硫化亜鉛に対する Cu^{2+} イオンおよび Ag^+ イオンの活性化反応について検討し、以後の章の発熱曲線の解析の基礎を与えた。

第3章 閃亜鉛鉱の銅活性化反応における含有鉄分ならびに結晶性の影響について

本章においては熱量測定と分析法を併用し、反応熱と吸着量を同時に測定することによって閃亜鉛鉱の銅活性化反応における含有鉄分ならびに結晶性の影響、および閃亜鉛鉱に対するザンセート、ジザントゲンなどの吸着に関する機構を検討した。

閃亜鉛の銅活性化反応において従来 Zn^{2+} と Cu^{2+} は化学量論的な交換反応をするものと云われていたが、それ以外に物理的に吸着する Cu^{2+} の存在を明らかにした。すなわち天然閃亜鉛鉱では単分子層以上の Cu^{2+} の交換吸着が進むと Cu^{2+} の一部は鉱粒表面で物理的な吸着をしていること、および物理的吸着銅量は中性付近において最大で、酸性およびアルカリ性が増すと減少し、また反応温度が増すと減少することを示した。

しかし人工的に合成した結晶性の ZnS および天然の鉄閃亜鉛鉱の場合には全pH領域にわたって物理的吸着銅の存在は認められないこと、および天然の閃亜鉛鉱の場合には固溶する鉄分の増加にしたがって結晶性は乱れ物理的吸着銅量も減少することを明らかにした。

硫化亜鉛に対する Cu^{2+} イオンの交換速度は天然閃亜鉛鉱、鉄閃亜鉛鉱、人工結晶 ZnS の順で速くなるが、これは閃亜鉛鉱の結晶性の乱れと関連づけられる。さらに閃亜鉛鉱の銅活性化反応において Cu^{2+} 吸着量に対する Zn^{2+} 溶出量の割合は含有鉄分の増加にしたがって減少し、鉄閃亜鉛鉱の場合にはかなり低い値となることを明らかにした。また鉄閃亜鉛鉱の場合には含有鉄分の増加にしたがって固溶した Fe と Cu^{2+} イオンの反応量が増加すること、およびpH値が下がると Fe^{2+} イオンが選択的に溶解することなどを示した。

一方閃亜鉛鉱に対するエチルザンセートおよびエチルジザントゲンの吸着は天然産および人工結晶いずれの場合にも銅活性化した場合としない場合とでは異なり、吸着したザンセートまたはジザントゲンは水洗により前者は脱着しないが、後者は脱着し、吸熱反応を伴うことを明らかにした。

第4章 黄鉄鉱に対する捕収剤、活性剤および抑制剤の反応

本章においては黄鉄鉱に対する抑制剤としての NaOH と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との相違、 Cu^{2+} イオンの効果、ならびにザンセートの吸着および脱着などについて熱量測定から検討した。黄鉄鉱に対する OH^- イオンの反応は H^+ イオンの場合とは異なり反応は定速度で進み、表面生成物は反応を阻害する一様な被膜を作らないことを示し、またこれに Ca^{2+} イオンが共存すると Ca^{2+} イオンは黄鉄鉱表面に吸着し、 OH^- イオンとの反応を妨げる役目をするなどことを明らかにした。また Cu^{2+} イオンは黄鉄鉱に吸着するが発熱はほとんど観測されないこと、および Cu^{2+} イオンで処理した場合と未処理の場合の黄鉄鉱に対するザンセートの反応は発熱曲線からでは区別できないことなどから、黄鉄鉱に対する Cu^{2+} イオンの作用は閃亜鉛鉱の場合のごとく表面が CuS で全て覆われる反応ではないことを明らかにした。さらに黄鉄鉱に吸着したザンセートは OH^- イオンによって、脱着するが、その脱着過程を発熱曲線から解析した。すなわちザンセートが黄鉄鉱表面に吸着している場所では黄鉄鉱と OH^- イオンとの直接の反応は吸着したザンセートによって妨げられているが、 OH^- イオンによりザンセートが脱着するにしたがって黄鉄鉱表面と OH^- イオンとの反応は進む。しかし Ca^{2+} イオンが存在する場合にはザンセートが脱着した黄鉄鉱表面に Ca^{2+} イオンは強く吸着し、 OH^- イオンとの反応を妨げることを明らかにした。したがって黄鉄鉱の石灰による抑制作用は OH^- イオンが初めにザンセートの脱着反応にあずかり、次いで Ca^{2+} イオンが表面に吸着して黄鉄鉱表面を親水性にするものと推察した。

第5章 亜硫酸による黄鉄鉱ならびに閃亜鉛鉱の抑制機構

本章においては黄鉄鉱の亜硫酸による抑制が閃亜鉛鉱の場合とは異なり、溶液中に Zn^{2+} あるいは Ca^{2+} イオンなどの金属イオンが共存しない場合においても起る機構について、この原因を検討した結果、ザンセートは酸素の存在下で亜硫酸によって分解されることを見出し、これが黄鉄鉱抑制の原因であることを明らかにした。

ザンセートと亜硫酸との反応については従来まで全く知られていなかったが、酸素を供給することによってザンセートがアルコールと二硫化炭素に亜硫酸はチオ硫酸および硫酸イオンに分解することをラマンスペクトルから明らかにした。

この反応が分解過程で $347m\mu$ の吸収帯をもつ中間生成物が生ずること、およびこの中間生成物の生成およびザンセートの分解が中性付近で最も速く、アルカリまたは酸性側では遅くなることを明らかにした。さらに黄鉄鉱表面に吸着したザンセートは亜硫酸により脱着、分解するのに反して銅活性閃亜鉛鉱に吸着したザンセートは脱着または分解しないこと、および銅活性閃亜鉛鉱に対してはザンセートと亜硫酸の混合溶液からでもザンセートが吸着することなどを明らかにした。なお、この現象はジザントゲンの場合にも同様である。

黄鉄鉱の亜硫酸浮選において抑制されるpH領域と亜硫酸によってザンセートが分解され易いpH領域とは一致すること、および Ca^{2+} イオンなどの金属イオンを含まない場合には銅活性閃亜鉛鉱は亜硫酸によって抑制されないことなどを明らかにした。

第 6 章 結 論

本章では本研究の結論を要約した。

審 査 結 果 の 要 旨

硫化鉱物浮選に関する従来の研究は浮選剤の固体表面に対する吸着量の測定からその浮遊性を論じたものが多く、熱量測定のみから浮選系を検討した例はほとんど見られなかった。本論文は流水熱量計を用いてせん亜鉛鉱、黄鉄鉱表面に対する捕収剤、活性剤、抑制剤など浮選剤の吸着量を測定すると同時に熱量測定を行うことにより、硫化鉱物の優先浮選の機構を解明しようとしたもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章は液体カラムクロマトグラフを改良して作製した流水熱量計を用い、せん亜鉛鉱に対する Cu^{2+} 、 Ag^{+} など活性剤イオンや捕収剤エチルザンセートの吸着量と温度—時間曲線（発熱曲線）との関係を検討して装置の特性を明らかにすると共に、本装置が浮選系の吸着現象の解析に有用であることを示している。

第3章ではせん亜鉛鉱に対する活性剤 Cu^{2+} の作用機構を詳しく検討し、 Cu^{2+} には従来認められてきたせん亜鉛鉱中の Zn^{2+} との化学量論的交換吸着を行うもの以外に、せん亜鉛鉱表面に物理吸着状態で存在するもののあることを見出し、両者の割合におよぼすせん亜鉛鉱の結晶性、固溶鉄量、溶液pHならびに温度などの影響を明らかにした。また捕収剤エチルザンセートの吸着に対する Cu^{2+} 活性の影響も検討されている。

第4章は黄鉄鉱に対する Cu^{2+} 、エチルザンセート、 OH^{-} などの作用を検討したものである。 Cu^{2+} は黄鉄鉱に対し、せん亜鉛鉱に対すると同様イオン交換吸着を行うものと考えられていたが、 Cu^{2+} 吸着量に対応する発熱は認められず、 Cu^{2+} の黄鉄鉱に対する吸着はせん亜鉛鉱に対するそれと異なることを明らかにした。また黄鉄鉱に対するエチルザンセート、 OH^{-} 、 Ca^{2+} のそれぞれ単独ならびに共存時の吸着特性を検討し、抑制剤としての $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の作用機構を解明した。

第5章は黄鉄鉱に対する亜硫酸の抑制作用を検討したもので、エチルザンセートは中性溶液中において酸素が存在すると亜硫酸によって二硫化炭素とエチルアルコールに分解されることを見出し、これが黄鉄鉱抑制の原因であることを明らかにした。また Cu^{2+} 活性化せん亜鉛鉱表面に吸着したエチルザンセートはかかる分解を受けず、黄鉄鉱とせん亜鉛鉱に対する亜硫酸の効果の相違を解明した。これらは新しい知見であり、黒鉱をはじめとする複雑硫化鉱の優先浮選に資するところ大なるものがある。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は従来あまり注目されなかった熱量測定を捕収剤の吸着量測定などと同じに行うことにより、硫化鉱物の浮選機構に新しい知見を加えたもので鉱物処理工学上寄与するところ少なくない。

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。