

氏 名	武 田 進
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 62 年 12 月 9 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 52 年 3 月 東北大学大学院工学研究科資源工学専攻 前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	陽イオン捕収剤による石英と赤鉄鉱の浮選分離に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 白井進之助 東北大学教授 八嶋 三郎 東北大学教授 西山 諄行 東北大学助教授 松岡 功

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 緒 論

高品位鉱が枯渇するのにもない、稼行対象となる原料鉱石が次第に低品位、複雑鉱へと推移する傾向にある。低品位、複雑鉱を資源として活用するためには、鉱石の微粉碎が前提となるために、近時微粒子の浮選分離が重要な問題となっている。一方、省エネルギー、省資源化が進むにつれ、従来廃棄の対象になっていた廃滓あるいは廃棄物から有価鉱物を効果的に分離回収する技術も研究されつつある。

しかし微粒子の浮選は分離成績がまだ十分でなく解決すべき多くの問題を残している。これらの中で微粒子の分散、凝集と分離性との関係、捕収剤吸着の選択性と分離性との関係などは最も重要な基本的課題と考えられる。

酸化鉱物あるいは珪酸塩鉱物の浮選の基礎研究として、赤鉄鉱（ヘマタイト、 Fe_2O_3 ）、鋼玉（コランダム、 Al_2O_3 ）あるいは石英（ SiO_2 ）などに対するアルキルアンモニウム塩やアルキル硫酸塩などの吸着機構と浮遊性との関係などに関してはかなり多くの研究が行われてきた。しかしながら、混合鉱物系の浮選分離に主眼をおいた研究は少なく、さらに個々の捕収剤の吸着や浮選特性と、混合浮選における分離性との関連を詳しく検討した研究例はほとんど見受けられない。

このような観点から本論文では表面特性が比較的明らかにされている石英と赤鉄鉱を選び、捕収剤として主としてドデシルアンモニウム酢酸塩を用い、石英を浮鉱、赤鉄鉱を沈鉱とする脱珪浮選

分離に関する基礎的検討を行った。実験には石英および赤鉄鉱のそれぞれ粗粒(149~210 μm)、中粒(44~53 μm)ならびに微粒(-10 μm)試料を作成し、各鉱物の単独試料ならびに1:1混合試料について浮選分離特性を界面化学的観点から検討した。

第2章 酸性における浮選分離に対する粒度の影響

本章では粗粒、中粒、微粒ならびに粗粒-微粒の組み合わせについて、石英ならびに赤鉄鉱各単独試料と1:1混合試料を用いて浮遊性におよぼすpHの影響を検討し、ついで捕収剤ドデシルアンモニウム酢酸塩(DAA)の石英表面に対する選択吸着性を得る目的で石英表面が負、赤鉄鉱表面が正に帯電する条件、すなわちpH5に溶液pHを設定して各鉱物の浮遊性におよぼすDAA添加量の影響を検討した。その結果、赤鉄鉱からの脱珪浮選成績は沈鉱とすべき赤鉄鉱の粒度に依存し、赤鉄鉱の粒度が粗い場合には浮選分離可能であるが赤鉄鉱の粒度が細くなるにつれ、分離成績は低下し、-10 μm の微粒になると、脱珪浮選はきわめて困難になることを見出した。電顕観察の結果、この主たる原因は赤鉄鉱微粒子の石英表面に対するスライムコーティング(ヘテロ凝集)にあり、その影響は赤鉄鉱粒子径が0.3 μm 以下で顕著になることなどを明らかにした。

第3章 アルカリ性における浮遊分離に対する粒度の影響

本章では石英と赤鉄鉱とのヘテロ凝集を避けるために、石英と赤鉄鉱がともに負に帯電するアルカリ性溶液(pH9.8)中において脱珪浮選におよぼすDAA添加量の影響を検討した。その結果、アルカリ性溶液における赤鉄鉱からの脱珪浮選成績も酸性側におけると同様沈鉱とすべき赤鉄鉱の粒度に依存し赤鉄鉱の粒度が粗い場合には浮選分離可能であるが赤鉄鉱の粒度が中粒、微粒と細くなるにつれ石英と赤鉄鉱の浮遊性は接近し、分離困難となることが明らかにされた。しかし酸性側と比較すると微粒子系の石英の浮遊性は改善されることを見出した。

第4章 石英に対するドデシルアンモニウムイオンの吸着と浮遊性

本章ではDAAによる微粒石英の浮選機構を解明するために-10 μm の石英試料を用い、DAA吸着量、浮遊率、ゼータ電位の測定を行い、石英に対する陽イオン捕収剤の吸着機構と浮遊性との関係に定量的考察を加えた。その結果、pH5での石英の完全な浮選はDAAの表面被覆率(θ)1%で行われるのに対し、pH9.8ではDAAの表面被覆率(θ)100%を要すること、ならびにpH9.8では捕収剤DAAの二分子吸着を越えても石英の完全な浮遊性がえられることなどを明らかにした。一方、表面サイト解離モデル(Surface Site Dissociation Model)にもとづいてDAAの吸着量を解析した結果、石英の表面解離反応は $\Delta\text{pK}(=\text{pK}_- - \text{pK}_+, \text{K}_-, \text{K}_+$ はそれぞれ陰、陽サイト決定反応の平衡定数) $=6$ と選定すると最もよく説明できること、またpH9.8で吸着する化学種は非解離アミン分子が支配的であり、毛管凝縮機構が重要な因子となっていることを明らかにした。

第5章 アルカリ性溶液中における粗粒石英と微粒赤鉄鉱の浮選分離と ドデシルアミンの吸着

本章では粒度構成として浮選分離が困難な粗粒石英—微粒赤鉄鉱系を取り上げアルカリ性溶液中 (pH 9.8) における各鉱物に対する DAA の吸着量と浮選分離性との関係を検討した。この粒度構成は選択凝集・浮選法において微粒石英を脱スライムした後浮選分離の対象となるので検討の意味がある。その結果、粗粒石英は DAA の表面被覆率 (θ) 6% で 90% の浮選率を示すのに対し、微粒赤鉄鉱では同じ浮選率を得るのに DAA の表面被覆率 (θ) 60% 以上を必要とすることを見出した。また粗粒石英—微粒赤鉄鉱 (1:1) 混合試料における石英の浮遊性は浮遊するのに十分な DAA 吸着量を有しているにもかかわらず著しく低下しておりアルカリ性溶液中における粗粒石英の浮遊性の低下が捕収剤の欠乏にもとづくものではないことを明らかにし、その原因として捕収剤を吸着した石英と赤鉄鉱間の疎水性ヘテロ凝集が重要な役割を演じていることを考察した。

第6章 ヘキシルアミンを用いた微粒赤鉄鉱からの脱珪浮選に関する研究

本章では捕収剤として DAA よりアルキル基炭素鎖数の少ないヘキシルアンモニウム酢酸塩 (HAA) を用いて微粒石英—微粒赤鉄鉱 (1:1) 混合物からの脱珪浮選を検討した。その結果、HAA を用いた脱珪浮選は DAA を用いた場合に比較し酸性、アルカリ性とも浮遊する pH 領域は狭くなるが選択性は向上し pH 9~10 で浮選分離が十分可能となることを見出した。ついで浮選条件における DAA, HAA の吸着量、石英および赤鉄鉱のゼータ電位測定を行い、捕収剤の吸着機構と浮選分離性との関係を検討し、HAA の優位性はヘキシルアンモニウムイオンの吸着が主体で非解離アミン分子の毛管凝縮吸着の起こらないことに起因することを明らかにした。

第7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

微粒子の浮選分離は複雑鉱の資源化技術としてその重要性を増しているが、未解決の問題も多く残されている。個々の酸化物や珪酸塩鉱物の浮選に関する研究はすでに行われているが、混合微粒子系からの浮選分離に主眼を置いた研究は殆ど見られない。本論文は陽イオン捕収剤を用い、赤鉄鉱との混合懸濁液中から石英を選択的に浮選分離するための基礎的検討結果をまとめたもので全編7章よりなる。

第1章は緒論である。

第2章では種々の粒度の石英および赤鉄鉱試料を用い、石英が負、赤鉄鉱が正に帯電する pH 5 において、ドデシルアミン酢酸塩 (DAA) を捕収剤とする脱珪浮選を検討し、石英の浮鉱率は沈鉱となる赤鉄鉱の粒度の減少と共に低下すること、浮選分離の妨害因子であるスライムコーティングは赤鉄鉱粒子径が $0.3\mu\text{m}$ 程度になると顕著になることなどを明らかにしている。

第3章は石英と赤鉄鉱表面が共に負に帯電する pH 10 において、脱珪浮選に対する鉱物粒度の影響を調べたもので、pH 5 の場合に比較して石英の浮鉱率は高くなるが、赤鉄鉱が微粒になると石英の選択的分離性の低下が避けられないことを示している。

第4章では石英に対する DAA の吸着等温線と石英のゼータ電位測定結果を解析し、石英-水溶液界面における帯電反応の平衡定数を求めている。この結果を用いて石英に対する DAA の吸着機構を論じ、pH 10 においては非解離ドデシルアミン分子の吸着が重要な因子であり、微粒子系においてはアミン分子の毛管凝縮によって捕収剤が無効消費されることを指摘している。これらは新しい知見として注目される。

第5章は実操業で問題となる pH 10 付近での粗粒石英 ($149\text{--}210\mu\text{m}$) - 微粒赤鉄鉱 ($\sim 10\mu\text{m}$) 系における脱珪浮選を検討したもので、この系の浮選の困難性は石英に対する DAA 吸着量の欠如によるものではなく、吸着した捕収剤の疎水性相互作用による赤鉄鉱の石英表面上へのヘテロ凝集にあることを示している。

第6章では前章までに得られた知見に基づき、捕収剤としてヘキシルアミン酢酸塩を用い、溶液 pH を 9-10 に選定することにより、微粒子混合系においても脱珪浮選が可能となることを見出し、その理由を明らかにしている。これは実用上有用な知見である。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、石英と赤鉄鉱の微粒子混合懸濁液中からの脱珪浮選を界面化学的観点から検討し、分離困難である原因を明らかにした上で有効な浮選法を提案したもので、資源工学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。