

氏名	一 伊 達 稔 いち だ て みのる
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第458号
学位授与の日付	昭和46年11月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	浮選における硫化鉱物の捕収に関する基礎的研究

論文調査委員 (主査) 教授 向井 滋 教授 平松良雄 教授 渡辺信淳

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、浮選における硫化鉱物の捕収に関する酸素の作用を明らかにすることを目的として行なった研究の結果をまとめたもので、8章から成っている。

第1章は緒論で、従来の研究を述べ、問題点を指摘して本研究の目的と方針を明らかにしている。

第2章は、硫化鉱物の浮遊性に対する溶存酸素の影響を検討したものである。

すなわち、種々の溶存酸素濃度を厳格に規定したザンセート水溶液中で、方鉛鉱および閃亜鉛鉱の浮遊率を測定し、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%に達するまでは、酸素濃度の増加とともに浮遊率が上昇し、酸素濃度が飽和濃度の約20%において最大の浮遊率を示し、それ以上ではかえって浮遊率が低下することを確かめ、硫化鉱物の浮遊性に対する溶存酸素の影響を明らかにしている。

第3章は、硫化鉱物の捕収剤吸着量および初期吸着速度に対する溶存酸素の影響を検討したものである。

すなわち、溶存酸素濃度を種々変化させた条件で、方鉛鉱および閃亜鉛鉱のザンセート吸着量を測定し、ザンセート水溶液中に酸素が溶存しない条件においても、ザンセートは硫化鉱物界面に吸着する。しかし溶存酸素濃度の増加とともにザンセート吸着量は増加し、酸素濃度が飽和濃度の約20%のとき最大になり、酸素濃度がさらに増加すると吸着量はかえって低下することを確かめている。

ついで、ザンセートの初期吸着速度を測定し、ザンセート濃度および溶存酸素濃度の増加とともに硫化鉱物に対するザンセートの初期吸着速度は増加し、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%のとき最大になることを確かめ、それ以下の濃度においてはザンセートの初期吸着速度 V_i は酸素分圧を $[Po_2]$ 、ザンセート濃度を $[X^-]$ 、 m 、 K' をそれぞれ定数としたとき、 $V_i = K' [Po_2]^{\frac{1}{2}} [X^-]^m$ なる関係で示されることを見出している。この結果から、水中に溶存する酸素は硫化鉱物に対するザンセートの初期吸着速度に顕著な影響を与え、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%以下の領域においては、溶存酸素の分圧の0.5乗に比例してザンセートの吸着を促進することを明らかにしている。

第4章は、硫化鉍物に対するザンセートの吸着の鉍物表面の電荷層に及ぼす影響を検討したものである。

すなわち、硫化カドミウムおよび閃亜鉛鉍の単結晶を用いて、ザンセート添加および無添加の場合について、固-液界面の微分容量を液相側の電気二重層を無視できる条件のもとで測定した。その結果上記のいずれの条件においても、分極電位を貴電位側から卑電位の側に移動させるにしたがい固体表面の電荷層の微分容量は増加し、微分容量の2乗の逆数と分極電位との間には直線関係が成立し、固体表面の空間電荷層に関する Mott-Schottky の式が成立することを確認している。この Mott-Schottky の関係を、微分容量の2乗の逆数零に外挿し、フラットバンドポテンシャルの値を求めた結果、ザンセートを添加した条件におけるフラットバンドポテンシャルの値はザンセートを添加しない条件における値より卑電位になることを確かめ、硫化鉍物界面にザンセートが吸着し、鉍物はザンセートより電子を収受して電子の増加した表面状態が形成されることを考察している。

第5章は、硫化鉍物に対する酸素吸着の鉍物表面の電荷層に及ぼす影響を検討したものである。

すなわち、水溶液中の溶存酸素濃度を種々変化した条件において、方鉛鉍および閃亜鉛鉍表面の電荷層の微分容量を求めた結果、方鉛鉍および閃亜鉛鉍のいずれについても、分極電位を貴電位から卑電位に移動させるにしたがい固体表面の電荷層の微分容量は増加することを認め、微分容量の2乗の逆数と分極電位との間には、Mott-Schottky の式が成立することを確かめている。

つぎに、溶存酸素濃度と鉍物表面のフラットバンドポテンシャルとの関係を検討し、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%以下の領域においては、溶存酸素濃度の増加とともにフラットバンドポテンシャルの値は貴電位の側に移動することを確かめ、この現象は、水溶液中に溶存する酸素が、硫化鉍物に吸着し、鉍物より電子を収受して正の電荷の増加した表面状態を形成することに基づくものであると説明し、硫化鉍物表面に対する溶存酸素の作用について新しい見解を示している。

第6章は、硫化鉍物界面に対する酸素の作用を化学分析的な手段を用いて検討したものである。

まず、方鉛鉍に対する溶存酸素の吸着特性を検討し、硫化鉍物は酸素を溶存する水溶液と接触してからきわめて短時間内に酸素を吸着する。また溶存酸素濃度の増加とともに酸素吸着量は増加することを確かめるとともに、浮選の行なわれる溶液条件においても、酸素の吸着初期に硫化鉍物界面に単体硫黄が析出することを見出している。さらに、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%以下の領域においては、酸素濃度の増加にしたがい単体硫黄の析出量は増加し、酸素濃度がこれ以上に増加すると単体硫黄の析出量はかえって減少することを確かめている。

ついで、方鉛鉍懸濁液の溶存酸素濃度を变化した時の懸濁液の pH の変化を検討し、方鉛鉍懸濁液の pH 値は時間の経過とともに塩基性の側に移動すること、また溶存酸素濃度の増加とともに塩基性の方向への pH の変化は増大することを確かめ、水中に酸素が溶存する場合、硫化鉍物界面に単体硫黄の析出および水酸イオンの生成を伴う反応がおこることが考えられると述べている。

第7章は、これまでの著者の行なった研究の結果を基にして、硫化鉍物と捕収剤との反応に対する酸素の作用を考察したものである。

すなわち、硫化鉍物と捕収剤との反応に対する酸素の作用を、主として硫化鉍物に対する捕収剤の初期

吸着速度、鉍物表面の空間電荷層、鉍物界面生成物などの点から詳細に検討し、水中に溶存する酸素は、硫化鉍物界面に吸着する初期過程において、単体硫黄の析出および水酸イオンの生成を伴う反応により硫化鉍物界面を正に荷電せしめ、鉍物界面の捕収剤に対する反応性を大にし、両者の反応を促進することを考察し、硫化鉍物界面と捕収剤との反応に対する酸素の作用について新しい見解を与えている。

第8章は結論で、以上の結果を総括して述べている。

論文審査の結果の要旨

浮選法が開発されて以来今日までに、この方法は選鉍に大きな貢献をなして来た。しかし、浮選の機構にもっとも重要な役割を果たす鉍物と捕収剤との反応は、まだ十分に解明されるまでには至っていない。とくに、硫化鉍物と捕収剤との反応に対して溶存酸素は、きわめて重要な影響を与えると考えられるにもかかわらず、鉍物の酸化などが関係して現象が複雑であるため、まだ、これに関する定説は得られず、不明の点が多く残されている。この論文は、硫化鉍物と捕収剤との反応に対する酸素の影響を、主として硫化鉍物に対する捕収剤の初期吸着速度、鉍物表面の空間電荷層、鉍物界面生成物などの点から詳細に検討し、浮選における硫化鉍物の捕収に関する酸素の作用を究明することを試みている。その主な成果を列挙すれば次のとおりである。

(1) 酸素を厳重に排除した条件で粉碎した方鉛鉍および閃亜鉛鉍の浮遊率を、種々の溶存酸素濃度の水溶液中で測定し、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%に達するまでは、酸素濃度の増加にしたがい硫化鉍物の浮遊率は向上し、20%以上の濃度においては逆に浮遊率が低下することを確かめている。

(2) 種々の溶存酸素濃度のもとでザンセート吸着量を測定し、水溶液中に酸素が溶存しない条件においてもザンセートは硫化鉍物界面に吸着するが、溶存酸素濃度の増加とともに吸着量は増加し、飽和濃度の約20%で最大となることを見出している。

(3) また、硫化鉍物に対するザンセートの初期吸着速度も測定し、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%のとき最大となることを確かめ、酸素濃度が飽和濃度の約20%以下の領域においては、ザンセートの初期吸着速度は、酸素分圧の約0.5乗に比例することを明らかにしている。

(4) 硫化鉍物をザンセート水溶液およびザンセート無添加の水溶液に浸漬して、硫化鉍物表面の電荷層の微分容量を電気化学的手段を用いて測定し、ザンセート添加および無添加のいずれの条件においても、微分容量の2乗の逆数と分極電位との間には、半導体表面の空間電荷層に関する Mott-Schottky の式が成立することを確かめている。この関係からフラットバンドポテンシャルの値を求め、ザンセートを添加した条件におけるフラットバンドポテンシャルの値は無添加の場合の値よりも卑電位になることを確かめ、この現象は、硫化鉍物界面にザンセートが吸着して、電子の増加した表面状態を形成することに基づくものであると考察している。

つぎに、硫化鉍物を溶存酸素濃度を変化した水溶液に浸漬し、溶存酸素濃度と鉍物表面のフラットバンドポテンシャルとの関係を検討した結果、溶存酸素濃度が飽和濃度の約20%以下の領域においては、酸素濃度の増加とともにフラットバンドポテンシャルの値は貴電位の側に移動することを確認し、この現象は水溶液中に溶存する酸素が硫化鉍物界面に吸着し、正の電荷の増加した表面状態を形成することに基づく

ものであると説明している。

(5) 硫化鉍物界面に対する酸素の作用を化学分析的手段を用いて検討し、硫化鉍物の酸素吸着の初期過程において、鉍物界面に単体硫黄が析出することを見出している。また溶存酸素濃度の増加とともに水酸イオンが生成することを認めている。

以上の結果から、水溶液中に溶存する酸素は、ある濃度範囲内においては、鉍物界面に対する吸着初期に水酸イオンおよび単体硫黄の生成を伴う反応により、鉍物界面を正に荷電せしめ、その結果、鉍物界面と捕収剤との反応性を高め、鉍物界面に対する捕収剤の吸着を促進し、硫化鉍物の浮遊性を向上させることを考察している。

以上を要するにこの論文は、硫化鉍物と捕収剤との反応に対する酸素の作用を、捕収剤の初期吸着速度、鉍物表面の空間電荷層、界面反応生成物などの点から詳細に明らかにし、硫化鉍物の浮選に有力な知見を与えるもので、学術上、工業上貢献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価値あるものと認める。