

氏 名	新 井 甲 一 あら い こう いち
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 1233 号
学位授与の日付	昭 和 54 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	A STUDY ON THE LEACHING REACTIONS OF METAL SULFIDES (金属硫化物の浸出反応に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 真 嶋 宏 教 授 森 山 徐 一 郎 教 授 近 藤 良 夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、従来研究がほとんど行なわれていなかった金属硫化物の浸出反応におよぼす固体側の諸因子の影響を検討する目的で行なわれた研究を取り纏めたものである。すなわち、組成に大きな巾をもつ人工および天然磁硫鉄鉱，ならびに含有する不純物によりその電気的性質が大きく変化する方鉛鉱を選び，それら鉱物の浸出反応におよぼす組成および電気的性質の影響について行なった研究をまとめたもので，8章からなっている。

第1章は緒論で，金属硫化物の浸出反応に関する従来の研究を平衡論ならびに速度論の立場から検討し，それらの問題点を明らかにするとともに，金属硫化物として磁硫鉄鉱および方鉛鉱を選んで，それらの組成や電気的性質が浸出反応におよぼす影響について研究するに至った動機，ならびに本研究の目的と意義について述べている。

第2章は，非酸化型酸浸出反応におよぼす磁硫鉄鉱の組成の影響を明らかにするために行なった熱力学的検討，ならびに硫酸水溶液中での浸出実験の結果について述べている。磁硫鉄鉱は，鉄の格子点における空孔濃度が大きくなり，その組成が化学量論組成から離れるにしたがい，酸浸出速度が低下するが，この傾向は組成の異なる磁硫鉄鉱の熱力学的安定性から予測されることを示し，さらに磁硫鉄鉱の浸漬電位はその被酸浸出性と密接な関係をもつことを指摘した。

第3章は，組成の異なる磁硫鉄鉱の酸浸出反応を，速度論的な立場から検討するために行なった実験結果について述べている。先ず酸濃度と磁硫鉄鉱粒子径の変化を考慮した浸出反応の速度式を導き，それを用いて浸出速度曲線の解析を行ない，少なくとも浸出反応の初期段階については，組成の違いによって反応機構は影響を受けず，界面反応によって律速されることを明らかにした。

第4章は，強い酸化剤である酸性重クロム酸カリウム水溶液中における，磁硫鉄鉱の浸出挙動を検討するために行なった実験結果について述べている。磁硫鉄鉱の酸化浸出反応速度におよぼす組成の影響は，熱力学的に予測できることを確認し，また組成の違いによって，単に酸化反応速度が異なるのみではなく，

反応経路も異なることを明らかにした。

第5章は、前章で述べた浸出剤より弱い酸化力をもつ酸性塩化第二鉄水溶液中における、磁硫鉄鉱の浸出反応ならびにその機構について検討した結果について述べている。磁硫鉄鉱の組成の違いにより反応速度に差違はあるが、 $\text{pH} > 1$ の溶液中では組成の違いに拘らず、固液界面での直接酸化機構による単体イオン生成反応が起ることを明らかにした。

第6章は、同じn型半導体で、産地の異なる方鉛鉱試料二種について、その結晶構造には影響を与えない程度の比較的低温で熱処理をした場合の、電気的性質の変化と浸出速度の変化の関係について検討した結果を述べている。上記のような熱処理によって、電気抵抗率やホール係数が増大する方鉛鉱では、酸浸出速度が低下するのに対し、これらの電気的性質に逆の熱処理効果が現われる方鉛鉱の酸浸出速度は、反対に上昇することを明らかにした。

第7章では、前章で取扱った二種類の方鉛鉱の酸化浸出反応におよぼす熱処理の影響を、反応速度論的な立場から検討し、方鉛鉱の酸化浸出反応はその電気的性質の変化に密接な関係をもつことを明らかにした。

第8章は、結論で本研究の成果を要約したものである。

### 論文審査の結果の要旨

金属硫化物の浸出反応に関しては、従来主として溶液側の諸因子の影響について検討が行なわれた。これに対し固体側の諸因子の影響について検討された例はほとんど見当たらない。

本論文は磁硫鉄鉱の組成の差異、ならびに方鉛鉱の熱処理による電気的性質の変化が、それら鉱物の浸出反応におよぼす影響について詳細な検討を行なったもので、得られた主な研究成果は次のとおりである。

1. 磁硫鉄鉱  $\text{Fe}_{1-\alpha}\text{S}$  の酸浸出反応速度は、その組成によって大きく左右され、 $\alpha$  値の増大とともに浸出速度が顕著に低下する。この傾向は組成の異なる磁硫鉄鉱の熱力学的安定性を比較検討することによって推測しうることを示した。また酸浸出反応により、 $\alpha$  値に相当する単体イオンを生成するため、反応の進行にともない生成したイオン皮膜に起因する反応の抑制がみられることをも示し、さらに種々の磁硫鉄鉱の酸浸出反応の難易を予測するパラメータとして、浸漬電位が有用であることを明らかにした。

2. 組成の異なる磁硫鉄鉱の酸浸出反応は、反応初期においてはいずれも鉱物表面における化学反応によって律速されることを示した。

3. 磁硫鉄鉱の酸化浸出反応速度は、その酸浸出反応で観察された傾向と同様、試料鉱物の  $\alpha$  値の増大とともに減少するが、この傾向も熱力学的に推測しうることを明らかにした。また酸性重クロム酸カリウム水溶液中における酸化浸出反応は、化学量論組成の磁硫鉄鉱と非化学量論の度合の大きい磁硫鉄鉱とでは、異なった反応経路をとることを示した。一方、重クロム酸カリウムに比して弱い酸化力をもつ塩化第二鉄水溶液中での酸化浸出反応は磁硫鉄鉱の組成に拘らず、同一の機構によることを見出している。

4. 産地は異なるが、いずれもn型半導体として分類される方鉛鉱を、 $100^{\circ}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の低温で熱処理すると、酸浸出反応速度が熱処理をしない試料に比して増大する場合と減少する場合とがあることを見出した。前者の試料では熱処理によって電気抵抗率やホール係数が低下するのに対し、後者の試料ではこれ

らの電氣的性質が増大することを示し、さらに電氣的性質と酸浸出反応速度との間に密接な関係があることを明らかにした。

5. 方鉛鉱の酸化浸出反応に関しても4.と同様の検討を行ない、方鉛鉱の電氣的性質と酸化浸出反応速度との間に、密接な関係が存在することを示すとともに、熱処理によって方鉛鉱の酸化浸出反応の機構には本質的な差違は生じないことを明らかにした。

以上要するに、本論文は従来ほとんど未開拓のまま残されていた、金属硫化物の浸出反応におよぼす固体側因子の影響を解明することを目的として、磁硫鉄鉱の組成、ならびに方鉛鉱の熱処理がそれら鉱物の浸出反応におよぼす影響について検討し、多くの重要な実験的研究成果を得たばかりでなく、湿式製錬における浸出反応の制御上、有用な新らしい知見を与えたものであって、学術上は勿論工業上にも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価値あるものと認める。