

【200】

氏 名	中 廣 吉 孝 なか ひろ よし たか
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 392 号
学位授与の日付	昭 和 46 年 1 月 23 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	浮選における閃亜鉛鉱の銅活性化に関する基礎的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 向 井 滋 教 授 渡 辺 信 淳 教 授 平 松 良 雄

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、流化鉱物の浮選において、微量の銅イオンによりきわめて浮遊しやすくなる閃亜鉛鉱の銅活性化反応の機構を明らかにするとともに、多種類の流化鉱物を含む鉱石の浮選において、銅活性化反応が銅鉱物と亜鉛鉱物の分離を困難にしていることに着目し、閃亜鉛鉱の銅活性化を阻止する方法および銅活性化を受けた閃亜鉛鉱の活性化被膜の除去法を確立するために行なった基礎的研究の結果をまとめたもので、8章からなっている。

第1章は緒論で、従来の研究を述べ、問題点を指摘してこの研究の目的を明らかにしている。

第2章では、閃亜鉛鉱の銅活性化反応に対する温度の影響について、速度論および平衡論的観点から検討した結果について述べている。

この結果、閃亜鉛鉱の銅活性化反応に対する温度の影響を定量的に示し、さらに閃亜鉛鉱の銅イオン吸着量が、単分子層程度までは、反応速度は実験の範囲ではいずれの温度においても1次反応式で示され、それ以上の銅吸着層を形成する場合には、吸着量は時間0.5乗の関数として示されるようになり、閃亜鉛鉱の銅活性化反応は、反応速度形式を異にする2段階で進行することを見出し、1次反応式が適合する場合には反応速度は液相内の銅イオンの拡散に支配され、吸着量が時間の0.5乗の関数として示される場合には吸着銅の固体内拡散に支配されることを明らかにしている。つぎに、単分子膜生成までの吸着平衡において、閃亜鉛鉱の銅イオン吸着量を測定し、銅イオン濃度と吸着量との間にはラングミュアの吸着式が適用できることを確かめ、ラングミュア式から求めた閃亜鉛鉱の銅活性化反応における吸着熱は、約12Kcal/molであることを確かめている。

第3章では、従来種々異なった見解が示されている閃亜鉛鉱の銅イオン吸着に対するPHの影響を検討している。

まず、閃亜鉛鉱の銅イオン吸着量の測定結果から、閃亜鉛鉱に対する銅イオン吸着量はPH5~6で最大となり、これよりPH値が増加しても減少しても銅イオン吸着量は著しく減少し、閃亜鉛鉱の銅吸着反応

に対する PH の影響は、攪拌を行わない場合、顕著であることを確かめている。

さらに、アルカリ性領域における銅イオン吸着量の減少を速度論的に検討して、閃亜鉛鉱の銅イオン吸着速度は、単分子膜生成までは完全に 1 次反応式で示されること、また銅イオン吸着速度と攪拌速度の対数は直線関係で示されることを確かめ、PH の増加にともない銅イオン吸着量が減少するのは、主として PH の増加にしたがい遊離銅イオン濃度が低下し、銅イオンの液相内拡散速度が遅くなることによるものであると説明している。また、酸性領域における銅イオン吸着量の低下は、銅硫化物の生成による液相内の遊離銅イオン濃度の減少により、銅イオンの拡散速度が遅くなることによるものであると説明している。

以上の結果および平衡論による検討の結果から、攪拌を激しく行なえば、広い PH 領域において銅活性化反応の起こり得ることを確かめ、平衡論的考察の妥当なことを明らかにするとともに、銅活性化に対する PH の影響について統一的な見解を与えている。

第 4 章では、閃亜鉛鉱の銅活性化反応に対する閃亜鉛鉱の鉄含有量の影響について、速度論的に検討した結果を述べている。

すなわち、鉄含有量の異なる種々の閃亜鉛鉱および磁硫鉄鉱を用い、種々の浮選条件における閃亜鉛鉱の銅イオン吸着速度を検討し、溶液の PH が充分に高く、パルプ中に酸素が充分溶存する場合には、銅活性化反応の速度は閃亜鉛鉱中の鉄含有量の増加とともにきわめて遅くなり、また銅イオン吸着量は時間の n 乗 ($0 < n \leq 0.5$) に比例し、鉄含有量の少ない場合の n の値は 0.5 となり、鉄含有量の増加とともに n の値は 0.5 より小になることを確かめ、閃亜鉛鉱中の鉄含有量と銅活性化反応の速度との関係を定量的に示している。また、この傾向は磁硫鉄鉱についてはさらに顕著であることを確かめ、浮選においてとくに重要である閃亜鉛鉱と磁硫鉄鉱の分離は、PH が充分に高く、酸素が充分に溶存している条件で可能なことを見出している。

第 5 章においては、閃亜鉛鉱の銅活性化にともない、複雑硫化鉱の銅鉱物と亜鉛鉱物の分離回収が困難になることから、浮選鉱液中に溶存する銅イオンを固定し、閃亜鉛鉱の銅活性化を阻止する方法について検討している。

閃亜鉛鉱の銅活性化を阻止する方法として、硫化ソーダーによる溶存イオンの固定法が考えられる。しかし、硫化ソーダーによる溶存銅イオンの固定が閃亜鉛鉱の銅活性化反応に優先するか否かは明らかでない。そこで、硫化ソーダーによる銅イオンの固定に対する効果を、閃亜鉛鉱について、銅イオンの吸着量および浮遊率を測定して検討し、銅イオンによる閃亜鉛鉱の活性化は、硫化ソーダーの添加によりほぼ完全に阻止できることを確かめている。つぎに、シアン化ソーダーおよび亜硫酸が存在する場合についても浮遊率を測定し、いずれの場合も閃亜鉛鉱の銅活性化阻止に対して硫化ソーダーは効果のあることを確認し、硫化ソーダーにより銅活性化を阻止したのち、シアン化ソーダーあるいは亜硫酸を閃亜鉛鉱の抑制として使用することが可能であることを明らかにしている。

第 6 章では、銅活性化を受けた閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の積極的な除去法について検討している。

まず、銅活性化を受けた閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の除去のために硫酸および第 2 鉄イオン溶液を用いて、これら脱着剤の効果を、ハリモンド管による浮遊率の測定および活性化被膜の溶解量の測定結果から検討し、硫酸単独の場合には 3～5 % の硫酸溶液を使用すると、ある程度活性化被膜の除去の効果は認め

られるが、第2鉄イオンに硫酸を併用すると、第2鉄イオン濃度 500~1.000mg/ℓにおいて酸素吹込みを行えば、閃亜鉛鉱の銅活性化被膜はほとんど完全に除去されることを見出している。

つぎに、閃亜鉛鉱の銅活性化被膜の溶解速度を第2鉄イオン濃度、硫酸濃度および温度を変えて測定し、銅活性化被膜の溶解速度は1次反応式で示されることを確かめ、また溶解反応の温度依存性はきわめて大きいことを明らかにしている。

第7章においては、第5章および第6章において検討した結果を基にして、銅活性化にともない優先分離のきわめて困難な複雑硫化鉱の銅一亜鉛分離浮選において、硫化ソーダによる銅イオン固定処理および第2鉄イオン溶液による活性化被膜の除去処理の効果を検討し、銅一亜鉛分離の程度を確かめている。

まず、硫化ソーダーによる銅イオンを固定した場合の効果について、MS型浮選試験機を用いて銅一亜鉛分離浮選試験を行ない、抑制剤としてシアン化ソーダあるいは亜硫酸使用の場合の硫化ソーダの最適添加濃度を確かめるとともに、それ以上の添加濃度では閃亜鉛鉱のほかに黄銅鉱の浮遊率も低下することを確かめている。この結果、パルプ中に銅イオンが溶存する場合、硫化ソーダによる銅イオン固定の効果は顕著であり、シアン化ソーダあるいは亜硫酸の存在においても、硫化ソーダを適正な条件で使用するにより、銅一亜鉛鉱の分離は良好に行なわれることを明らかにしている。つぎに、銅活性化を受けた銅一亜鉛鉱に対して、硫酸と第2鉄イオンを併用し、さらに酸素を吹込み、活性化被膜の除去処理を行ない、MS型浮遊選試験機を用いて銅一亜鉛鉱の分離の程度を確かめている、この結果、銅活性化を受けた銅一亜鉛鉱は酸素吹込みを行ない、硫酸と第2鉄イオンとを併用することにより、黄銅鉱の浮遊性は変化することなく、きわめて良好に銅一亜鉛鉱の分離が行なわれていることを確かめている。

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

閃亜鉛鉱は微量の銅イオンにより著しく浮遊しやすくなる。この現象は銅活性化として知られているが、これに関しては、多分子層形成の条件における研究が大部分であり、浮選現象に見られる単分子層形成の過程を包括した系統的な基礎研究は少ない。この論文は、銅活性化被膜の生成過程を、主として微量イオンの精密な定量を行なって詳細に調べ、銅活性化の機構を検討するとともに、亜鉛鉱の銅活性化が銅鉱物と亜鉛鉱物との分離を著しく困難にすることに着目し、銅活性化被膜の除去についても新しい方法を提案している。その主な成果を列挙すれば次のとおりである。

(1) 閃亜鉛鉱の銅イオン吸着速度を検討し、銅イオン吸着量が単分子層程度の場合には、吸着速度は1次反応式で示され、それ以上の吸着層を形成する場合には、吸着量は時間の1/2乗の関数として示され、閃亜鉛鉱の銅活性化反応は反応速度を異にする2段階で進行することを確認している。また、1次反応式が適合する範囲では、反応速度液相内の銅イオン拡散に、吸着量が時間の1/2乗の関数として示される範囲では、吸着銅の固体内拡散に支配されることを考察している。さらに、銅活性化に対する温度の影響を定量的に示し、ついで銅活性化反応における吸着熱を求めて銅活性化の機構を考察している。

(2) 閃亜鉛鉱の銅イオン吸着に対するPHの影響を検討し、銅イオン吸着量は、攪拌を行なわない場合には、PH 5~6において最大となり、PHの影響は顕著であることを明らかにしている。また、最大

の吸着量を示す PH 値から PH が増加あるいは減少した時の銅イオン吸着量の低下は、銅イオン濃度の減少に基づく銅イオンの拡散速度の低下によるものであることを確かめ、浮選の実操業において攪拌を激しく行なえば、広い PH 領域で銅活性化反応の起こり得ることを明らかにしている。

(3) 鉄含有量の異なる閃亜鉛鉱および磁硫鉄鉱を用いて、種々の浮選条件における銅イオンの吸着速度を検討し、溶液の PH が十分に高く、酸素が十分に溶存する場合には銅イオンの吸着速度は閃亜鉛鉱の鉄含有量の増加とともに遅くなることを明らかにしている。また、この傾向は磁硫鉄鉱についてはさらに顕著であることを確かめ、浮選において重要である閃亜鉛鉱と磁硫鉄鉱の分離の可能な条件を見出している。

(4) 閃亜鉛鉱の銅活性化を阻止する方法および銅活性化を受けた閃亜鉛鉱の活性化被膜の除去法について詳細に検討し、硫化ソーダによる銅活性化の阻止および酸化剤による銅活性化被膜の除去法がきわめて有効であることを見出している。これらの方法を、銅活性化により亜鉛鉱物と銅鉱物の分離がきわめて困難である鉱石の浮選に適用し、両鉱物の分離採収が良好に行なわれることを確かめ、浮選における溶存銅イオンの障害を克服している。

以上を要するに、この論文は銅活性化被膜の生成過程を詳細に調べ、銅活性化の機構を明らかにするとともに、銅活性化の阻止および銅活性化被膜の除去について新しい方法を提案し、浮選の実操業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。