硫化鉱物の浮選における表面酸化の影響*

原 田 種 臣**・国 吉 信 行***

Effects of Surface Oxidation on Sulphide Mineral Flotation

Taneomi HARADA and Nobuyuki KUNIYOSHI

Sulphide minerals such as pyrite, pyrrhotite, marcasite, chalcocopyrite, chalcocite, galena and sphalerite are oxidizable in air and in water.

Many papers point out that an excessive oxidation has unfavorable effect upon flotation, but the necessity of oxidation in flotation has not as yet been resolved satisfactorily. However, it can be said that the next conception is weighty. That is, a slight oxidation including the surface activation with oxygen promotes the floatability of sulphide minerals.

For further progress of sulphide mineral flotation, more research works on this field will be necessary.

1. ま え が き

硫化鉱物は、空気中および水中において表面が多少なりとも酸化する性質をもつ。石原¹⁾によると、代表的硫化鉱物間の酸化性の順序は 40°C の飽和溶存酸素水中で、黄鉄鉱>黄銅鉱>閃亜鉛鉱>方鉛鉱、40°C の空気中でも同様に、磁硫鉄鉱>黄鉄鉱>黄銅鉱>閃亜鉛鉱>方鉛鉱、との結果が示されている。鉱粒表面の酸化現象が浮選に影響を与えることは誰しも認めるところであるが、そのことが浮選に有利であるか否かについては多くの議論がなされているものの、詳細に関してはいまだ不明の点が多い。

ところで、酸化という状態をどのように規定するかという問題も提示されている²⁾。表面に酸化物の生成が認められる状態は明らかに酸化されたものであるが、液中の溶存酸素が硫化物表面から電子を奪い、表面の正孔濃度が増加した状態を酸化と認めるか否かということである。

また、バクテリアによる一部の硫化鉱物の酸化促進という問題もある。

ここでは、酸化現象を以上の3つの状態を包含した広い意味で解釈し、硫化鉱物の浮選における酸化の影響を各鉱種別に論述してみたい。

2. 黄鉄鉱・磁硫鉄鉱・白鉄鉱

黄鉄鉱、磁硫鉄鉱などの硫化鉄鉱物は硫化鉱物のなかでもとくに酸化しやすい部類に属する鉱物である。黄鉄鉱の自然酸化反応の基本式は次のいずれかに相当するとみなされている³⁾。

鉱物の軽微酸化をザンセートで表面が疎水化される機

第1図 酸化特性曲線⁴⁾

* 昭和58年11月15日本会第71回例会において講演

** 工博 早稲田大学教授 理工学部資源工学科

*** 早稲田大学大学院理工学研究科博士課程

昭和58年9月13日受理

構の根底とした“化学反応説”と“硫化鉱物の酸化は浮選工場の標準操作条件のもとで、構成鉱物の選別に不利な影響をもたらす”という2つの相反する通念を統一的に解釈するため、硫化鉄鉱の酸化現象がそれらの浮遊性におよぼす影響をいくつかの角度から調査・検討した報告がある⁴⁾。その報告は、磁硫鉄鉱、黄鉄鉱、白鉄鉱の40℃の温湿気中における酸化性を比較して、第1図のように黄鉄鉱は他の2つに比べそれほど酸化しやすいも

第2図 温湿気中における酸化が浮遊率と鉱液 pH におよぼす影響⁴⁾

第3図 過マンガン酸カリ溶液による酸化が浮遊率におよぼす影響⁴⁾

第4図 水中自然酸化が浮遊率と鉱液 pH におよぼす影響⁴⁾

のではないことを認めたのち、酸化の段階を変化させ浮選試験を行ない、第2図に示されるように各試料とも酸化の進行により一時浮遊率が増大し、さらに酸化が進むと浮遊率が減少していく傾向を明らかにしている。次に現実の浮選操作を考え、水中における酸化の影響を酸化剤を用いた場合と水中自然酸化の場合について調べた。酸化剤として過マンガン酸カリ溶液を使用し鉱粒と3分間接触攪拌して浮過・洗浄後ザンセート浮選を行なって、第3図に示されるように第2図と同様の傾向を認めている。室温状態の浮選機中において攪拌・浮過後 pH 7 でザンセートのみによる浮選を行なった結果が第4図であり、ここでは浮遊率の低下はまだ現われていない。以上の結果から、酸化が浮遊性におよぼす影響として“表面酸化の進行過程で一時浮遊率が増大し、酸化がある程度以上に進むと浮遊率は減少していく”ことを認め、これ

第5図 酸化速度と浮遊率の関係⁵⁾

をもとに、さきに示した相反する2つの通念は両立的に解釈できると述べている。また、黄鉄鉱の表面物性としての酸化速度と浮遊率の関係についても第5図のように、酸化速度の増大に伴い浮遊率が減少する傾向を認めている⁵⁾。

真宮⁶⁾は、数種の黄鉄鉱の温湿気中での酸化速度を同様に測定し、酸化性と浮遊性および銅イオン活性効果を比較した結果、この研究における酸化条件の範囲では同一試料の浮遊性は酸化の進行に応じて増大し、銅イオンの活性効果はその割合を減少する傾向があることを認めた。

蔡、高橋、下飯坂⁷⁾は、低 pH 溶液中における黄鉄鉱の単体硫黄への酸化現象ならびにそれと浮遊性との関連について研究した。黄鉄鉱の水溶液中での酸化反応としては次式が示された。

各 pH において空気混和を30分間行ない、単体硫黄生成量をベンゼン抽出、吸光度の測定によって定量した結果が第6図である。第7図は各 pH における起泡剤のみによる浮選結果、第8図は各 pH において5分間空気混和したのち、十分洗浄して pH 約6で起泡剤のみにより浮選した結果である。両者の曲線はひじょうに類似しており、第7図にみられる酸性領域における高い浮遊性は、浮選時の pH に依存するものではなく、酸性溶液中での空気混和により黄鉄鉱表面に単体硫黄が析出し、強く疎水化されたためであると述べている。

Klymowsky, Salman⁸⁾は、脱酸素した溶液、空気および酸素を飽和させた溶液の3種を用い、イソプロピル

第6図 単体硫黄生成量と pH との関係 (蔡らによる)

(α -タービネオール190g/t)

第7図 捕収剤を添加しない場合の黄鉄鉱の浮遊性 (蔡らによる)

(α -タービネオール190g/t)

第8図 空気混和後水洗した場合の黄鉄鉱の起泡剤のみによる浮遊性 (蔡らによる)

ザンセートを捕収剤に浮選試験、ザンセートイオン吸着量の測定を行なった。第9図に示すように、空気および酸素飽和溶液では、ザンセート濃度の上昇に伴い浮遊率、吸着量ともに急激に増大するが、酸素飽和溶液の場合浮遊率曲線は右へ移動しており、第10図のようにザンセート吸着量と浮遊率の関係として表わすと、多量の酸素が浮選を抑制していることが明らかである。この原因を Klymowsky らはザンセートイオンは次式のように黄鉄鉱の酸化生成物が水に溶出して沈殿した水酸化鉄と反応してジザントゲンとなり鉱粒表面に化学吸着するが、酸素飽和溶液では溶液中だけでなく鉱粒表面上に水酸化鉄の沈殿が生成し、ジザントゲンの化学吸着が妨げられるためであるとしている。

第9図 ザンセート濃度と黄鉄鉱の浮遊率およびザンセート吸着量との関係 (Klymowsky らによる)

第10図 ザンセート吸着量と黄鉄鉱の浮遊率との関係 (Klymowsky らによる)

久保田⁹⁾は、黄鉄鉱の亜硫酸による抑制機構を検討する中で、アルカリ性領域で亜硫酸の酸化に伴い溶存酸素量が激減するが、その条件下においてもザンセート吸着量はほとんど変化せず、黄鉄鉱の抑制が溶存酸素量の減少によるものとは考え難いとしている。

Fuerstenau, Mishra¹⁰⁾は、Fuerstenau¹¹⁾による脱酸素した溶液中および Fuerstenau ら¹²⁾による酸素の存在する溶液中における黄鉄鉱の ζ 電位に対するザンセート

第11図 酸素非存在下・存在下およびザンセート無添加・添加条件下における黄鉄鉱の ζ 電位 (Fuerstenau¹¹⁾ および Fuerstenau ら¹²⁾ による)

添加の影響を検討し、脱酸素した溶液中の酸性領域でのみ電位が負の方向に増大することは、実験の前処理段階で酸化した表面が清浄化された場合のみザンセートイオンとしての反応が起こり、酸化した表面とはザンセートイオンは反応しないとしている。

Rinelli, Marabini, Alesse¹³⁾は、黄鉄鉱のザンセート浮選における過マンガン酸塩による抑制反応について検討した。過マンガン酸塩とザンセートの反応においては、ジザントゲンと還元されたマンガン酸化物の水和物が生成されるが、この反応は抑制に寄与しておらず、鉱物を親水化させる要因は鉱物表面に認められた鉄の水酸化物および塩基性硫酸塩といった酸化生成物であると述べている。

筆者らは、普通型(柵原鉱山産)および強酸化型(豊羽鉱山産)黄鉄鉱を試料として、これらの浮遊性におよぼす浮選前準備操作の雰囲気の影響について検討し次の結果を得た¹⁴⁾。1) 柵原産黄鉄鉱試料の浮遊性は、豊羽産のそれよりも遙かに大きい。2) 浮選前準備操作に乾式粉碎・乾式分粒を適用した際に比べ、準備操作に湿式粉碎・湿式分粒を適用した場合の黄鉄鉱の浮遊性の方が一段と大きい(第12図)。

バクテリア酸化による黄鉄鉱の浮遊抑制を調べた筆者らの最近の研究¹⁵⁾を第13図に例示する。Thiobacillus ferrooxidans を着菌させ 30°C で振とう培養した黄鉄鉱試料の浮遊率は、一定の培養期間を経過すると急速に低

第12図 黄鉄鉱(柵原鉱山産)の浮遊性におよぼす準備操作の影響 (a) 乾式粉砕・乾式分粒を適用 (b) 湿式粉砕・湿式分粒を適用⁽⁴⁾

第13図 培養日数と黄鉄鉱の浮遊率との関係⁽⁵⁾

下することがわかる。浮遊率の低下は、1) バクテリア浸出による黄鉄鉱表面の多孔質化、2) 黄鉄鉱表面での親水性硫酸塩皮膜の形成などに基づくと解釈される。

Chang, Cooke, Iwasaki⁽⁶⁾ は、磁硫鉄鉱の水中懸濁液への空気混和による鉄および硫黄の溶出量の変化と、ザンセートを捕収剤とした浮選試験の結果について検討した。空気混和により溶出する硫黄はアルカリ側で増加することが認められ、pH～浮遊率曲線と溶出する鉄および硫黄の関係を調べた結果、第14図のように浮選の臨界pH以下で鉄の量が急激に増加しており、鉱粒表面が清浄化されていることがうかがえるとしている。また、浮

第14図 磁硫鉄鉱の浮遊率および溶出イオンにおよぼす pH の影響 (上) 捕収剤アミルザンセート (下) 浮選前のパルプ溶液の分析値 (Chang らによる)

選前に空気、酸素、窒素により1時間混和したところ、空気および酸素の混和は磁硫鉄鉱の浮遊率を減少させたが、溶出する鉄および硫黄の量に3者の間で大差は認められなかったと述べている。

原田^(7,8) は、選別工程における磁硫鉄鉱の挙動におよぼす鉱粒粒度、結晶の構造型ならびに酸化の影響を検討した。鉱粒表面が新鮮な場合には単斜型磁硫鉄鉱が六方型より優先的に浮遊するが、水中滞留時間が長く経過した工程では酸化速度の大きい単斜型に酸化による浮選速度の低下の影響が大きく現われ、六方型が優先的に浮遊する現象を認めた。また、浮選の最末期に 30 μ m 以下の六方型粒子の一部が単斜型よりさらに遅れて浮遊するが、これは坑内で形成されたある程度強固な酸化皮膜の影響であると考えられ、このような酸化を受けた粒子のうち単斜型粒子は浮選工程以前の磁選工程で回収されるものが多く、浮選工程最末期では六方型の占める割合はるかに高いと判断している。

3. 黄銅鉱・輝銅鉱

Klymowsky, Salman⁽⁹⁾ は、脱酸素した溶液、空気および酸素飽和溶液で黄銅鉱の浮選およびザンセート吸着量の測定を行ない、脱酸素した溶液中では吸着がほとんどなされず浮遊性が得られないこと、および空気混和した溶液中でザンセートの吸着量が增大することから、黄銅鉱表面へのザンセートの吸着は、酸化した黄銅鉱から

溶出した Cu (I), Fe (II) がさらに酸化され Cu (II), Fe (III) となり銅ザンセートおよび ジザントゲンが生成することによると述べている。

下飯坂, 蔡, 青木, 植野¹⁹⁾ は, 黄銅鉱が試料調製の違いにより浮遊性, とくに自然浮遊性にかかなりの差を生ずることを認めた。湿式粉碎後真空乾燥した試料は捕収剤を添加しなくとも起泡剤のみで, ほとんど全 pH 領域にわたり 100 %近い浮遊率を示すが, 湿式粉碎ののち未乾燥の試料は, 起泡剤だけの浮選では pH 10 以上で浮遊率が急激に減少するという結果を報告している。

Heyes, Trahar²⁰⁾ は, 黄銅鉱の自然浮遊性を鉱液の酸化還元電位に関連させ検討を行なった。黄銅鉱をガラスミルおよび鉄製のミルで湿式粉碎し pH 11 で捕収剤を添加せずに窒素ガスを使用して浮選したところ, ガラスミルによる場合は高い浮遊率を示すが, 鉄製のミルによる場合には浮遊率が著しく減少する結果を得た。その原因は, 金属鉄により形成される強い還元雰囲気によるものとしており, 酸素による条件付与あるいは酸化剤の添加により酸化還元電位を上昇させると浮遊性が回復することを認めた。各種の酸化剤および還元剤の影響についても検討し, 黄銅鉱表面は酸化雰囲気中で疎水性, 還元雰囲気中で親水性になると述べている。さらに, 浮遊性が表面の酸化により形成される単体硫黄に起因する可能性を検討するため, 浮遊した粒子を温アセトンで抽出処理したが, 抽出液中に硫黄は検知されず, 黄銅鉱の自然浮遊性が硫黄の存在に帰せられるものではないとしている。しかし, その後の Gardner, Woods²¹⁾ による同様の研究では, 酸化条件下における単体硫黄の生成が捕収剤を使用しない浮選での表面疎水化の要因としている。

Yoon²²⁾ は, 表面酸化物を除去するため硫化ナトリウムで洗浄することにより, 捕収剤を添加せずに黄銅鉱と閃亜鉛鉱の選択的浮選が可能であるとの結果を得た。湿式粉碎した黄銅鉱は硫化ナトリウムで処理することにより浮選可能であり, 閃亜鉛鉱は S^{2-} の存在下において銅イオンで活性化することにより捕収剤を添加しなくとも浮遊することを認めた。ここで指摘されていることは, Heyes ら²⁰⁾ の報告による酸化雰囲気中においてのみ黄銅鉱の自然浮遊性が得られるという結果に対し, 硫化ナトリウムの添加により生ずる還元雰囲気中で捕収剤を添加せずに黄銅鉱の浮選が可能なことである。

Barzyk, Malysa, Pomianowski²³⁾ は, それぞれ異なる酸化条件下に保存した輝銅鉱 5 試料についてザンセート吸着実験および浮選実験を行なった。吸着実験では, 初期の吸着速度は酸化されていない試料の方が大きい, 飽和吸着量は酸化の進行とともに大きくなり, 逆転が観察された。このことから, 輝銅鉱に対するザンセートの飽和吸着量は, 表面の酸化生成物の量を示唆するもので

あるという考えを述べている。浮選実験では, 酸化の程度の違いと浮遊率を最大とするために必要なザンセート吸着量の関係を明らかにし, 酸化の度合いが大きい試料ほど多量の吸着が必要であることから, 酸化した輝銅鉱には表面の疎水性を強めることなしに多量のザンセートが吸着するとしている。

4. 方 鉛 鉱

Eadington, Prosser²⁴⁾ は, 硫化鉛の水中における酸化速度を酸化生成物を定量することから測定した。Pb と S を非化学量論的に調製した試料の酸化速度を測定した結果, Pb 過剰の試料は S 過剰の試料より酸化速度が小さいことが認められた。反応の主要な生成物は溶液の pH および酸化時間に依存し, 酸性で硫黄, 中性で硫酸塩, アルカリ性でチオ硫酸塩であり, 硫酸塩は数時間の酸化が行なわれるまで生成しなかった。反応は次式のよう

初期生成物は硫黄と水酸化鉛 $\{Pb(OH)_2\}$ で, 中性およびアルカリ性ではさらに反応して塩基性チオ硫酸鉛を生成し, 不均等化により硫酸鉛が生成する。硫酸鉛が硫化鉛表面に単分子層形成するのに等しい量生成すると, 酸化が明らかに妨げられることを認めた。また, 上記のようなチオ硫酸鉛, 硫酸鉛が生成するまでには誘導期といわれる段階があり, 浮選実操作ではこの誘導期において浮選がなされていると考えられることから, ザンセートの吸着は酸化生成物を通して進行するのではないと述べている。

Gutiérrez²⁵⁾ は, 方鉛鉱および硫化鉛沈殿の水懸濁液中の溶存酸素量を測定し酸素消費速度を求めたところ, 誘導期は認められず, Eadington らの考え²⁴⁾ を否定している。

松岡, 佐々木, 下飯坂, 山崎²⁶⁾ は, 方鉛鉱に対するクロム酸塩の抑制作用について検討し, アルカリ性では清浄な方鉛鉱は抑制されず酸化した試料ほど強く抑制されること, また, 中性ないし弱酸性領域では酸化の程度に関係なく方鉛鉱は著しく抑制されることを認めた。その原因としては, アルカリ性においては方鉛鉱の表面酸化生成物である硫酸鉛あるいはチオ硫酸鉛とクロム酸塩が反応してクロム酸鉛が生成し, 中性ないし弱酸性領域ではクロム酸塩が方鉛鉱を酸化して表面に硫酸鉛と酸化クロムを析出し, とともに表面が親水性化されるためであるとしている。また, 強酸性領域では硫酸鉛および酸化クロムが溶解され, 方鉛鉱表面は清浄であるため抑制を

うけないと述べている。さらに、佐々木、松岡、山崎²⁷⁾は、クロム酸イオンの抑制作用を電気化学的測定から検討を加え、弱アルカリ性で方鉛鉱が K_2CrO_4 により抑制されるためには $PbCrO_4$ の皮膜生成が必要で、そのためには方鉛鉱は酸化されなければならないとしている。

Klymowsky, Salman⁸⁾ は、酸素濃度の異なる溶液を使用し、イソプロピルザンセートを捕収剤に浮選試験、ザンセートイオン吸着量の測定を行なった結果、第15図のように酸素濃度の高い溶液ほど浮遊率、吸着量ともに大きく、また、空気飽和溶液および脱酸素した溶液中における吸着量の経時変化を第16図のように認めた。その検討結果から、ザンセートの方鉛鉱表面への吸着は、ザンセートイオンと方鉛鉱表面の酸化生成物に起因する鉛イオンが反応して鉛ザンセート (PbX_2) およびジザンゲン (X_2) を生成することによると述べている。

向井、一伊達、高本²⁸⁾ および向井、一伊達^{29,30)} は、硫化鉱物のザンセート吸着における酸素の影響を検討した。水溶液中の溶存酸素量と浮遊率、ザンセート吸着量および初期吸着速度、単体硫黄析出量などとの関係の方鉛鉱について測定した結果、第17図のように溶存酸素量が飽和量の20%付近において、それぞれが極大値を示すことを認めた。また、溶存酸素量の増加に伴い方鉛鉱懸濁液の pH はアルカリ性に移動することから鉱物界面

第15図 ザンセート濃度と方鉛鉱の浮遊率およびザンセート吸着量との関係 (Klymowsky らによる)

第16図 ザンセート吸着量の経時変化 (Klymowsky らによる)

第17図 方鉛鉱のザンセート吸着量および単体硫黄析出量と溶存酸素量との関係 (向井らによる)

に水酸イオンの生成する反応があることが考えられ、さらに、鉱物電極界面の微分容量を測定し、溶存酸素量とフラットバンドポテンシャルの関係を求めたところ、飽和溶存酸素量の約20%まで貴電位側に移動することが認められた。以上の結果から、水中に溶存する酸素は鉱物

界面への初期吸着過程において、単体硫黄および水酸イオンの生成を伴う反応により鉱物界面を正の荷電の増加した状態にし、ザンセートの吸着を促進する作用をもつと解釈している。

松岡、坂本³¹⁾は、空气中 300°C で10分間加熱した酸化試料、酢酸-酢酸ナトリウム溶液で処理した清浄試料および未処理試料の浮遊性ならびにザンセート吸着量の比較を行なった。その結果、酸化を受けるにしたがい方鉛鉱表面は親水性となり、捕収剤無添加の場合の浮遊率は低下するが、ザンセートの添加により酸化を受けた試料でも広い pH 範囲で良好な浮遊性を呈するようになることを認めた。しかし、浮遊させるために必要なザンセート量は酸化を強く受けるほど多くなり、その原因は、酸性溶液中では表面酸化層と反応して生成した鉛ザンセートが剥離されやすく、アルカリ性溶液中では鉛ザンセートが分解されるため鉱物表面に吸着されるためには相当量の添加が必要になるためであると述べている。

久保田、吉田、橋本、下飯坂³²⁾は、鉱液を加温することによる銅鉛分離の理論的な裏づけについて明確な説明を与えるため、方鉛鉱、黄銅鉱に対するジチオリン酸塩（エロフロート）の吸着、脱着および浮遊性におよぼす鉱液温度、pH の影響に関する基礎試験を行なった。鉱液温度を上昇させた際、*n*-BAF (*n*-ブチルエロフロート)の吸着量は黄銅鉱の場合ほとんど変化しないが、方鉛鉱の場合弱酸性領域で減少する。第18図は pH 5.5 における鉱液温度と両鉱物の *n*-BAF 吸着量の関係である。両鉱物混合試料を 70°C において *n*-BAF 10 g/t 添加により浮選した結果が第19図であり、方鉛鉱は pH 6 付近で著しく抑制され両者の分離が効果的に行なわれているが、捕収剤吸着量の差異のみではこの現象は説明しがたいと述べている。そこで、方鉛鉱単独で捕収剤を添加せずに液温 60°C において浮選したところ第20図のように、pH 5 から 6 の間で浮遊率の極小値が認められ、

第18図 方鉛鉱、黄銅鉱に対する *n*-BAF の吸着量と温度の関係 (久保田らによる)

第19図 方鉛鉱、黄銅鉱の混合浮選 (久保田らによる)

同様の実験を 20°C で行なった場合にはこのような浮遊率の減少する現象は認められないことから、弱酸性領域で液温を上昇させることにより方鉛鉱表面の酸化が進行し、親水性が増大する可能性が考えられるとしている。

Rinelli, Marabini, Alesse¹³⁾は、黄鉄鉱の場合と同様に過マンガン酸塩の方鉛鉱に対する抑制反応について検討した結果、抑制の主たる原因は方鉛鉱表面に酸化生成する硫酸塩による表面の親水化であると述べている。

Gutiérrez, Martín-Poveda³³⁾は、方鉛鉱の浮選に対する酢酸アンモニウムによる洗浄の影響を検討した。酸化生成物が除去された洗浄後の試料に対するザンセート吸着量は未洗浄の試料よりも小さく、また、未洗浄の試料は 10^{-5} M 程度のザンセート添加で90%以上の浮遊率が得られるが、洗浄後の試料は 10^{-3} M の添加によっても80%に達しないことを認めた。さらに浮選に際し窒素ガスを使用した場合には空気の場合よりも浮遊率が減少することなどから、方鉛鉱の浮選は鉱粒表面へのザンセートの強固な結合により可能となるもので、そのためには酸素が必要であるとしている。

第20図 *n*-BAF 無添加の条件における方鉛鉱単独の浮選 (久保田らによる)

5. 閃 亜 鉛 鉱

山崎, 臼井, 佐々木³⁴⁾ および山崎, 佐々木³⁵⁾ は, 人工および天然の硫化亜鉛に対しドデシルジザントゲンを吸着させ, 表面が酸化を受けているか否かにより異なる吸着種を認めた。表面を塩化アンモニウムで処理して清浄化した硫化亜鉛に対しては, 第21図および第22図のように飽和単分子吸着量までドデシルジザントイオンとしての吸着が起り, ドデシルジザントゲンはその上に吸着すると述べている。過酸化水素水で酸化させた人工の硫化亜鉛および空気中で酸化させた天然の閃亜鉛鉱に対しては, ドデシルジザントと硫化亜鉛表面に存在する酸化生成物が反応したドデシルジザント亜鉛 $\{Zn(DX)_2\}$ として吸着するとしている。

Szczypa, Solecki, Komosa³⁶⁾ は, 鉄の含有率を変化さ

第21図 硫化亜鉛に対するドデシルジザントゲンの吸着 (pH=6.2~6.4) (山崎らによる)

第22図 硫化亜鉛に対するドデシルジザントゲンの吸着モデル 左よりドデシルジザントゲンの初濃度が $5 \times 10^{-3} M$ よりそれぞれ小さいとき, 等しいとき, 大きいときの吸着モデルを示す (山崎らによる)

せた人工の閃亜鉛鉱について, 過酸化水素水で酸化させた試料および硫化ナトリウムで清浄化した試料に対するエチルザンセートイオン, 銅イオンの吸着試験を行なった。その結果, 閃亜鉛鉱に対する Cu^{++} , EX^{-} の吸着は酸化を受けた試料よりも酸化されない試料の方が多く, また, 鉄の含有率の増大に伴い Cu^{++} , EX^{-} の吸着量は減少することを認めた。 EX^{-} の吸着に対する pH の影響は pH 6 から 10 の間では小さく, pH 10 以上で EX^{-} の吸着量は減少したと述べている。

6. 硫化鉱物全般

山崎³⁷⁾ は, 酸化されやすい鉱石として知られる豊羽鉱山産鉛鉱の酸化による浮選特性を調べた。豊羽鉱山の方鉛鉱, 閃亜鉛鉱は単独では酸化が緩慢であるが, 強酸化性の黄鉄鉱と共存すると黄鉄鉱の量に比例して酸化しやすくなり, 浮遊性にも著しい影響をおよぼすことを認めた。黄鉄鉱はわずかに酸化していると考えられる通常の状態できわめて浮きやすく酸化の進行に伴い急激に浮遊しがたくなり, 方鉛鉱も同様に酸化によって浮遊性が低下するが, 閃亜鉛鉱は逆に急激に浮きやすくなると述べている。また, 亜硫酸の影響としては, 黄鉄鉱および方鉛鉱は亜硫酸により浮遊性が増し, とくに黄鉄鉱が酸化している場合により顕著であるが, 閃亜鉛鉱はよく抑制され, とくに酸化により浮きやすくなった閃亜鉛鉱はきわめてよく抑制されるとしている。

Majima, Peters^{38,39)} は, 高温 ($120^{\circ}C$) における硫化鉱物の湿式酸化速度に関する研究を行ない, pH 2.7, 7.1, 11.2 のリン酸塩緩衝溶液, 1.0 M 水酸化ナトリウム溶液およびアンモニア溶液中での酸化速度を各硫化鉱物について対比し以下の結果を得た。1) pH 2.7 では磁硫鉄鉱が他の硫化鉱物に比べ著しく速く酸化される。2) 銅鉱物はアンモニアの存在する弱塩基性溶液中で酸化が促進される。3) 黄鉄鉱, 銅藍, 黄銅鉱など硫黄金属

第23図 方鉛鉱の浮選に及ぼす SO₂ の影響 (酸化度合との関係) (山崎による)

第25図 黄鉄鉱の浮選に及ぼす SO₂ の影響 (酸化度合との関係) (山崎による)

第24図 亜鉛鉱の浮選に及ぼす SO₂ の影響 (酸化度合との関係) (山崎による)

比の高い鉱物は水酸化ナトリウム溶液中で酸化が促進される。4) 水酸化ナトリウム溶液中で閃亜鉛鉱はとくに酸化されにくく、それに対し方鉛鉱は酸性よりはむしろアルカリ性で酸化されやすい。

Plaksin, Shafeyev, Chanturia⁴⁰⁾ は、固体の反応性を半導体的性質から考察し、硫化鉱物の浮選において酸化剤を添加すると、鉱物表面層の電子を奪い空孔濃度が増加することにより、陰イオン捕収剤としてのザンセートの吸着が促進されるとしている。この観点から閃亜鉛鉱を過酸化水素水で処理したところ浮遊率が20~30%から100%に増加したと述べている。

Fuerstenau, Sabacky⁴¹⁾ は、硫化鉱物の浮選における酸素の役割について検討するため、浮選ガスおよび溶液

中に酸素をほとんど含まない装置を使用し、グローブ室中で酸素との接触を絶って調製した輝銅鉱、黄銅鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱を、浮選試薬を添加せずに浮選試験を行なった。浮選の結果、閃亜鉛鉱を除く他の鉱物は高い自然浮遊性を呈し、明らかに表面が疎水性であると述べている。

7. む す び

硫化鉱物の酸化現象と浮選の関係を追求した研究について調査し概要を記述した。その内容を検討すると、強度の酸化が浮選に悪影響をおよぼすことは明らかであるが、浮選において酸化が必要であるか否かということについては、いまだ明確ではない。しかしその中で、酸素による表面の活性化を含めた軽微の酸化が浮選を促進させるという考えが大勢を占めるといえる。

このような事象の解明は、より効率のよい浮選操作を目指す上で不可欠のことであり、今後のより詳細な研究が望まれるところである。

参 考 文 献

- 1) 石原透：黄鉄鉱の選鉱性について，日本鉱業会誌，85 [976]，595~597 (1969)
- 2) 向井滋：硫化鉱物の浮選理論，日本鉱業会誌，86 [991]，625~630 (1970)
- 3) 清廉平，藤重晴昭：磁硫鉄鉱の利用に関する研究 (第2報)，資源試報告，No. 53，1~107 (1962)
- 4) 原田種臣：磁硫鉄鉱，黄鉄鉱，白鉄鉱の浮遊性に及ぼす酸化の影響—硫化鉄鉱の浮遊選鉱学的研究 (第2報)一，日本鉱業会誌，80 [914]，669~674 (1964)
- 5) 原田種臣：性状の異なる黄鉄鉱相互の浮遊性—硫化鉄鉱の浮遊選鉱学的研究 (第4報)一，日本鉱業会

- 誌, 83 [949], 749~753 (1967)
- 6) 真宮三男: 黄鉄鉱の酸化性と銅イオン活性効果—重金属イオンによる黄鉄鉱の活性化について (第5報)—, 日本鉱業会誌, 85 [974], 419~422 (1969)
- 7) 蔡敏行, 高橋信博, 下飯坂潤三: 低 pH における酸化を利用した黄鉄鉱の浮選, 日本鉱業会誌, 87 [1001], 533~537 (1971)
- 8) Klymowsky, I. B. and Salman, T. : The role of oxygen in xanthate flotation of galena, pyrite and chalcocopyrite, CIM Bulletin, 63, 683~688 (1970)
- 9) 久保田友信: 黒鉄鉱の浮選に関する研究, 学位論文 (1974)
- 10) Fuerstenau, D. W. and Mishra, R. K. : On the mechanism of pyrite flotation with xanthate collectors, Proc. Complex Sulphide Ores Conf., p. 271~278 (1980)
- 11) Fuerstenau, M. C. : Thiol collector adsorption process. In the physical chemistry of mineral-reagent interaction, Inf. Circ. U. S. Bur. Mines, 8818, 7~24 (1980)
- 12) Fuerstenau, M. C., Kuhn, M. C. and Elgillani, D. A. : The role of dioxanthogen in xanthate flotation of pyrite, Trans. AIME, 241, 148~156 (1968)
- 13) Rinelli, G., Marabini, A. M. and Alesse, V. : Depressing action of permanganate on pyrite and galena flotation, Proc. Complex Sulphide Ores Conf., p. 199~206 (1980)
- 14) 原田種臣, 国吉信行: 乾式および湿式粉砕が黄鉄鉱の浮遊性におよぼす影響, 日本鉱業会誌, 投稿中
- 15) 原田種臣, 国吉信行, 北東一之: バクテリアによる黄鉄鉱の浮遊抑制, 日本鉱業会昭和58年度春季大会講演概要集, 111~112 (1983)
- 16) Chang, C. S., Cooke, S. R. B. and Iwasaki, I. : Flotation characteristics of pyrrhotite with xanthates, Trans. AIME, 199, 109~217 (1954)
- 17) 原田種臣: 選別工程における磁硫鉄鉱の挙動におよぼす鉱粒粒度の影響—硫化鉄鉱の浮遊選鉱学的研究 (第5報)—, 日本鉱業会誌, 87 [1003], 665~670 (1971)
- 18) 原田種臣: 選別工程における磁硫鉄鉱の挙動におよぼす結晶の構造型ならびに酸化の影響—硫化鉄鉱の浮遊選鉱学的研究 (第6報)—, 日本鉱業会誌, 88 [1013], 429~434 (1972)
- 19) 下飯坂潤三, 蔡敏行, 青木勝男, 植野晏生: アルキル硫酸塩あるいはアルキルベンゼンスルホン酸塩を捕収剤として用いたときの黄鉄鉱, 黄銅鉱の浮遊性について, 日本鉱業会誌, 88 [1012], 341~345 (1972)
- 20) Heyes, G. W. and Trahar, W. J. : The natural floatability of chalcocopyrite, International J. Mineral Processing, 4, 317~344 (1977)
- 21) Gardner, J. R. and Woods, R. : An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcocopyrite, International J. Mineral Processing, 6, 1~16 (1979)
- 22) Yoon, R. H. : Collectorless flotation of chalcocopyrite and sphalerite ores by using sodium sulfide, International J. Mineral Processing, 8, 31~48 (1981)
- 23) Barzyk, W., Malysa, K. and Pomianowski, A. : The influence of surface oxidation of chalcocite on its floatability and ethyl xanthate sorption, International J. Mineral Processing, 8, 17~29 (1981)
- 24) Eadington, P. and Prosser, A. P. : Oxidation of lead sulphide in aqueous suspension, Trans. Instn Min. Met., 78, C74~C82 (1969)
- 25) Gutiérrez, C. : Existence of an induction period in the oxidation of galena and lead sulfide in water, Mining Engineering, p. 192~194 (1981)
- 26) 松岡功, 佐々木弘, 下飯坂潤三, 山崎太郎: 方鉛鉱に対するクロム酸塩の抑制作用について, 日本鉱業会誌, 86 [989], 543~548 (1970)
- 27) 佐々木弘, 松岡功, 山崎太郎: 方鉛鉱浮選におけるクロム酸イオンの抑制作用に関する電気化学的研究, 日本鉱業会誌, 86 [990], 587~592 (1970)
- 28) 向井滋, 一伊達達, 高木尚祺: 硫化鉱物とザンセートの吸着反応に対する酸素の影響, 日本鉱業会誌, 86 [986], 359~364 (1970)
- 29) 向井滋, 一伊達達: 硫化鉱物のザンセート吸着における酸素の作用機構について, 日本鉱業会誌, 87 [995], 85~90 (1971)
- 30) 向井滋, 一伊達達: 硫化鉱物の界面構造の変化に及ぼす溶存酸素の影響, 日本鉱業会誌, 87 [1002], 599~604 (1971)
- 31) 松岡功, 坂本宏: 酸化した方鉛鉱の浮遊性におよぼす pH の影響, 日本鉱業会誌, 90 [1038], 545~548 (1974)
- 32) 久保田友信, 吉田稔, 橋本滋, 下飯坂潤三: 黄銅鉱および方鉛鉱の浮選分離における温度の影響に関する基礎研究, 日本鉱業会誌, 90 [1040], 641~644 (1974)
- 33) Gutiérrez, C. and Martin-Poveda, F. : Flotation of galena. Influence of grain size, of pulp deoxygenation, and of cleaning with ammonium acetate, International J. Mineral Processing, 8, 111~123 (1981)
- 34) 山崎太郎, 臼井進之助, 佐々木弘: 硫化亜鉛に対するジザントゲン吸着の赤外線スペクトルによる研究, 東北大選研集報, 26, 63~69 (1970)
- 35) 山崎太郎, 佐々木弘: 酸化を受けた硫化亜鉛に対するジザントゲン吸着の赤外線スペクトルによる研究, 東北大選研集報, 26, 71~76 (1970)
- 36) Szczypa, J., Solecki, J. and Komosa, A. : Effect of surface oxidation and iron contents on xanthate ions adsorption of synthetic sphalerites, International J. Mineral Processing, 7, 151~157 (1980)
- 37) 山崎成美: 豊羽鉱山における一次スライム浮選について—酸化した鉱石に対する SO₂ の効果—, 浮選, No. 20, 19~31 (1963)
- 38) Majima, H. and Peters, E. : Oxidation rates of sulfide minerals by aqueous oxidation at elevated temperatures, Trans. Met. Soc. AIME, 236, 1409~1413 (1966)
- 39) 真島宏: 硫化鉱物の湿式酸化, 浮選, No. 32, 31~36 (1967)

- 40) Plaksin, I. N., Shafeyev, R. Sh. and Chanturia, V. A. : Relation between energy structure of mineral crystals and their flotation properties, Proc. 8th International Mineral Processing Congress, S-3 (1968)
- 41) Fuerstenau, M. C. and Sabacky, B. J. : On the natural floatability of sulfides, International J. Mineral Processing, 8, 79~84 (1981)