Brochantite の微粒化に伴う物性および
浮選特性の変化中 廣 吉 孝*・守 谷 哲 也**
中 澤 政 治*, 若 松 貴 英*Mechanochemical Change and Floatability of Brochantite
with its Fine Size ReductionBy Yoshitaka NAKAHIRO, Tetsuya MORIYA,
Masaharu NAKAZAWA and Takahide WAKAMATSU

It has been well-known that fine grinding of a material changes considerably the physico-chemical characters of the resulting material due to grinding and that the physico-chemical variation of ground materials has different effects on their flotation behavior. This phenomenon, called mechanochemical change of ground material, has not been paid attention in the field of fine particle flotation. In the present paper, brochantite, an oxidized copper mineral, was selected as a test sample. The mechanochemical change of brochantite with its fine size reduction was studied by means of X-ray diffraction method and differential thermal analysis. Then, solubility and floatability of brochantite were examined with change of its fineness through a series of solubility tests and flotation tests. As a consequence, it was found that with fine grinding brochantite particles were easily brought into amorphous state, causing higher solubility and lower floatability.

1. 緒 言

微粒鉱物の分離法として現在最も重要な手段は、粒子の界面化学的性質を利用した浮遊選鉱法である。その適用可能な粒径の最小限界は 5~10 μ m 程度と考えられており、それ以下の微粒子は通常の浮選法では分離が困難であるばかりでなく、廃滓のハンドリングを困難にする原因となったり、浮選に対して特異な挙動を示して浮選対象鉱物の浮選率を低下させたり、優先浮選における分離成績に影響を及ぼしたりしている。D. W. Fuerstenau¹⁾は¹⁾、微細粒子が浮選に及ぼす影響の因子を3つに分け、第1に質量の小さいこと、第2に比表面積の大きいこと、第3に表面エネルギーの高いことを指摘している。この中で第3の要因はメカノケミストリーと密接な関係を有するものと考えられるが、メカノケミストリーと浮選現象との関係を系統的に研究した報告はほとんど見当らな

い。本研究は、鉱物の微粒化に伴う物性の変化をメカノケミストリーの観点から検討するとともに、サブミクロン粒子の浮遊性に対するメカノケミストリーの役割についても考察を試みた。

2. Brochantite の微粒化に伴う構造変化

粉碎の過程で固体物質は歪が生じ、例えば格子欠陥や格子不正が生じて鉱物などはその物性が変化することが知られている。本研究においては、試料鉱物として Africa の Congo 産 Brochantite ($\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) を選び、純粋と思われる鉱物粒子を手選により選別したのち、150 mesh 以下に粉碎したものを実験に供した。

まず、Brochantite の微粒化に伴う構造変化について検討することを試みた。試料は 5 g を用い、自動めうの乳鉢により所定時間粉碎したのち、X線回折測定を行った。測定の結果は Fig. 1 に示すようである。図から明らかなように、粉碎の進行に伴い各回折線は拡散してかつ強度が減少し、バックグラウンドが増大する。また (hkl) 回折線は徐々に消失し、約 150 hr でX線回折像は

* 京都大学工学部資源工学教室

** 京都大学工学研究科 (現住友金属工業株式会社)
昭和60年3月4日受理

Fig. 1 Effect of grinding time on X-ray diffraction intensity of ground brochantite by agate mortar.

Fig. 2 Effect of grinding time on X-ray diffraction intensity of ground brochantite by vibrating ball mill.

Fig. 3 Lowering of X-ray diffraction intensity on ground brochantite as a function of grinding time.

ほぼ無定形化することが認められる。Fig. 2 は振動ボールミルで粉砕した場合のX線回折図形の変化を示している。なお、実験に用いた振動ボールミルは、内径 50 m/m×長さ 40 m/m のセルが 2 組装備されており、本実験の場合には 1 セル当たり 5 g、合計 10 g の試料を用いて粉砕を行った。Fig. 2 に示されているように、振動ボールミルで粉砕した場合には、きわめて短時間のうちに Brochantite は無定形化することが認められる。Fig. 3 は Fig. 1 および Fig. 2 の測定結果を基にして、Brochantite の (122) 面回折線の 0 hr における相対強度を 100 とした場合の経時変化に伴う X 線回折強度の減少割合を自動めう乳鉢および振動ボールミルについて示したものである。Fig. 3 の結果からも明らかなように、振動ボールミルで粉砕した場合には、めうう乳鉢による粉砕よりもきわめて短時間のうちに Brochantite は無定形化し、約 8 hr の粉砕ではほぼ完全に無定形な物質に変化することが認められる。

上記の X 線回折測定のほか、自動めう乳鉢を用いて粉砕した試料についての示差熱分析および熱重量測定を行った。測定は、理学電機示差熱天秤 TG-DTA 装置を用いて行った。測定の結果は Fig. 4 および Fig. 5 に示すようである。Fig. 4 は示差熱分析の結果を示している。Fig. 4 に示されているように、粉砕の進行に伴って 450°C 付近の吸熱ピークは拡散し、150 hr 粉砕の試料の場合にはこのピークは消失する。このことは、長時間の粉砕過程の際に鉱物試料中の OH 基が離脱することによるものと思われる。100 hr 以下の粉砕試料の 450°C の吸熱ピークは下式の熱分解反応に基づくものと推察される。

なお、600°C で処理した試料について X 線回折測定を行

Fig. 4 Differential thermal analysis curves of ground brochantite by agate mortar.

った結果、 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ および CuO の生成していることを確認している。このことから (1) 式の分解反応は妥当なものと思われる。

さらに、800°C 付近に見られる吸熱ピークは粉砕時間の長い試料ほど低温側に移行することが認められる。このピークは 900°C で処理した試料についての X 線回折測定の結果から推察すると、前段階で生成した $\text{CuSO}_4 \cdot \text{CuO}$ の熱分解反応により SO_2 が離脱して CuO が生成することによるものと思われる。反応は下式に示すようである。

1000°C 付近のピークはいずれの試料についても同様な形状を示しており、この吸熱ピークは CuO の相互反応により Cu_2O の生成することによるものであることを X 線回折測定から確かめている。反応は下式に示すようである。

Fig. 5 は熱重量測定の結果を示している。Fig. 5 に示すように、450°C および 800°C 付近の減量ピークは粉砕時間の長い試料ほど低温側に移行することが認められる。この現象は、上記の DTA 曲線について考察したのと同様な考えで説明することができる。

上記の X 線回折測定および示差熱分析の結果からも明らかなように、粉砕方法が異なるとメカノケミカル効果にも差異があることは、理論上だけでなく実用上も興味深い問題である。例えば、U. Schneider²⁾ は振動ボールミルとディスク形振動ミルの両者により石英および岩塩の粉砕を行い、結晶構造の変化の程度がかなり顕著に異なることを認めている。Schneider によるとディスク形振動ミルのように衝撃強さの大きい粉砕機は、衝撃回数の多い振動ボールミルよりも固体物質のメカノケミカル効

Fig. 5 Thermogravimetry curves of ground brochantite by agate mortar.

果に与える影響は大きいと述べている。このように、粉碎方法によって固体物質の結晶構造の変化に与える効果に差異のあることは現象論的に認められているところである。しかしながら、その機構については不明の点も多く、未だほとんど解明されていない。高橋は³⁾、“メカノケミカル効果は機械的エネルギーによって加えられる衝撃応力 (impact stress) と、ずり応力 (shear stress) に基づくものと思われる”と述べている。しかしこれに対しては異論もあって、粉碎過程で生ずる局所的な温度上昇が原因である、と主張する説もあり未だ定説はなく、今後の研究に俟つところが多い。

Fig. 6 および Fig. 7 は、自動めう乳鉢および振動ボールミルで粉碎した場合の数種の粉碎産物についての粒度分布曲線を示している。なお、測定は遠心沈降法の

Fig. 6 Cumulative size distribution of ground brochantite by agate mortar.

Fig. 7 Cumulative size distribution of ground brochantite by vibrating ball mill.

原理に基づくユニオン技研 PA 101 型自動粒度分布測定装置を用いて、分散媒にはエチルアルコールおよび 0.05 mole/l の CaCl_2 を使用して 30 min 間超音波振動装置により十分分散せしめたのち測定を行った。両図を比較すると明らかなように、自動めう乳鉢による 100 hr 粉碎と振動ボールミルによる 5 hr 粉碎の場合の粒度分布曲線の形状がほぼ相似している。このことから、振動ボールミル粉碎は顕著な粉碎性をもつ粉碎機であることが分る。

Fig. 8 は自動めう乳鉢で粉碎した産物の比表面積測定の結果を示している。測定には N_2 ガス吸着による BET 法の原理に基づいている micromeritics 2200 型比表面測定装置を用いた。Fig. 8 に示されているように、粉碎時間が 50 hr までは粉碎時間の増加とともに比表面積は著しく増加することが認められるが、75 hr 以上粉

Fig. 8 Specific surface area of ground brochantite by agate mortar as a function of grinding time.

Fig. 9 Scanning electron microscopic observation of ground brochantite by agate mortar. ($\times 4500$)

砕しても比表面積はほぼ一定値を示し、それ以上粉碎しても比表面積は増加しないことが分る。このことは Fig. 9 の走査電子顕微鏡写真からも肉眼的に認められる。すなわち、粉碎時間の経過とともに小形微粒化および一部超微粒化を起こすが、200 hr と長時間粉碎を行うと、それらは再集合して凝集現象を起こすことが認められる。このことから、乾式粉碎では $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 付近で限界比表面積に達するものと思われる。このようなことは粉碎に関する従来の研究でも報告例がある^{4,5)}。湿式で粉碎すると乾式の場合よりは多少の比表面積の増加は期待できるものと思われる。しかしながら、湿式粉碎では結晶構造の変化が少ないという考えは多いようである^{6,7)}。

3. Brochantite の微粒化に伴う構造変化が溶解性および浮選特性に及ぼす影響

固体が微細化すると水への溶解度が増加することが認められている⁸⁾。このように固体が水への溶解度を増すことは、水との親和性が大になることであり、一般にはその粒子の浮選は困難となる傾向を示すことが考えられる。ここにおいて、Brochantite の微粒化に伴う水への溶解度について検討することを試みた。測定方法としては、粉碎試料 50 mg をエレンマイヤーフラスコに採取し、これに 100 ml の蒸留水を加えて 25°C に調節され

Fig. 10 Effect of grinding time on lixivation of Cu^{++} at natural pH solution as a function of leaching time.

た恒温槽内に所定時間放置したのち、遠心分離を行いその上澄液中の Cu^{++} 濃度を原子吸光分光分析装置により測定した。測定の結果は Fig. 10 に示すようである。なおこの場合、自動めう乳鉢で粉碎した試料を用い、pH はすべて自然 pH である。経時変化に伴う pH の変化は Fig. 11 に示すようである。Fig. 10 に示されているように、粉碎時間が増加するにしたがい Cu^{++} の浸出量も著しく増加することが認められる。このことは、粉碎による比表面積の増加によることのほかに、Brochantite の結晶構造が無定形化して Fig. 11 に示すように Bro-

Fig. 11 Effect of grinding time on pH changes of ground brochantite suspensions as a function of immersion time.

chantite の pH 緩衝性が酸性側に移行することも鉱物の溶解性に影響を与える一因であるものと思われる。

Fig. 12 は粉砕時間の異なる試料について、pH の関数として浮遊率測定を行った結果を示している。捕収剤としてはポツタシウム・アミル・ザンセート（添加濃度 250 mg/l）、起泡剤としてパイン油（20 mg/l）を使用し、500 ml 京大式浮選機を用いて浮選を行った。試料は 1 g、浮選時間 3 min、pH は HCl あるいは NaOH を用いて調整した。図に示されているように、粉砕時間を増加すると Brochantite の浮遊率は低下することが認められる。本実験の結果からも明らかのように、Brochantite のような鉱物は粉砕による微粒化に伴ってその結晶構造が変化して浮遊率にも顕著な影響を与えることが確かめられた。

つぎに、Brochantite が 100% 浮遊するような条件、すなわちアミル・ザンセート添加濃度 1000 mg/l、パインオイル 20 mg/l と一定条件の下に、pH を 9 付近に調整して、経時変化に伴う浮遊量を測定した。測定の結果は Fig. 13 に示すようである。この結果からも明らかのように、鉱物が微粒になるにしたがって浮選速度は顕著に

Fig. 12 Effect of grinding time on the floatability of brochantite as a function of flotation pH.

Fig. 13 Effect of grinding time on the floatability of ground brochantite as a function of flotation time.

遅くなることが認められ、200 hr 粉砕試料が 100% 浮遊するためには 0 hr 試料の 2.5 倍の時間を要する。

4. 結 言

本研究においては、試料鉱物として Brochantite を選り、まず Brochantite の粉砕時間の経過に伴う結晶構造の変化について X 線回折法により検討した。その結果、自動めう乳鉢のような摩擦あるいは圧力による粉砕では、Brochantite が無定形化するには約 150 hr 以上の長時間を要するが、衝撃回数の多い振動ボールミルのような粉砕機によると約 7 hr 程度のきわめて短時間のうちに Brochantite は無定形化することが認められた。このように、粉砕方法によっても鉱物の構造変化に与える影響は著しく大きい要因であることが確かめられた。

つぎに、粉砕の経時変化に伴う粒度分布について検討した結果、約 7 hr の粉砕で限界比表面積に達し、それ以後は粉砕時間を増加しても比表面積は増加しないことが認められた。このことは、乾式による粉砕に起因するものであり、ある粉砕粒度になると粒子は凝集する傾向を示し、粉砕が進行しないことを推察した。

さらに、粉砕による微粒化に伴う結晶構造の変化が鉱物の溶解性および浮遊性に与える影響について、主としてメカノケミストリーの観点から実験を行った結果について考察した。

参 考 文 献

- 1) D.W. Fuerstenau: Fine particle flotation. Fine particle Processing, Las Vegas, U.S.A., Chapter 35, (1980) p. 669
- 2) U. Schneider: Verfahrenstechnik, Vol. 1, (1967) p. 23
- 3) 高橋 浩, 提 和男: 粉体の物性と工学, 化学増刊 31 (井伊谷ら編), 化学同人, p. 55

- 4) 高橋 浩：粉体工学研究会誌, Vol. 3, (1966) p. 284
- 5) 白崎高保, 落合康額, 向井健一, 岡田正秀：粉体工学研究会誌, Vol. 5, (1968) p. 971
- 6) T. Nemetchek and S. Pollmann: Ber. Deut. Keram. Ges., Vol. 39, (1962) p. 447
- 7) G. Heimke: Ber. Deut. Keram. Ges., Vol. 39 (1962) p. 326
- 8) V. I. Klassen and V. A. Mokrousov: An Introduction to the Theory of Flotation. Butterworth, London, (1963) p. 403

日本工学会主催

第4回未来の工学に関するパネル討論会

——先端複合材料の展望——

日 時 昭和60年6月14日(金) 9:50~17:00

会 場 建築会館ホール

東京都港区芝5丁目26-20

電話：(03)456-2051 (代)

交通 国電：田町，都営地下鉄：三田下車

幹事学会 高分子学会・日本建築学会・日本物理学会

趣 旨 カーボン繊維をはじめとする新しい各種の高剛性，高強度繊維の出現によって，複合材料は従来のFRP から脱皮して大きく変わり，先端的新素材としての期待を担うようになってきました。樹脂のみでなく金属基材，セラミックス基材への動きは活発であり，プラスチックでも新しい複合材料用耐熱樹脂が開発されてきています。

現在はこの先端複合材料の動きをしっかりと把握し，将来を展望する好機であると思います。今回この分野で広く活躍しておられる先生方，各種応用分野を展開しておられる企業の方々をお迎えすることができました。

未来の材料工学についての展望を得る有益な機会としますので，多数のご参加を期待いたします。

開会の辞 (9:50~10:00)

日本工学会会長 伊木 正二氏

司 会 日本工学会理事 三田 達氏

I. 講演 (午前の部)

プラスチック基系

高比強度複合材料 (10:00~11:00)

東京大学工学部教授 金原 勲氏

金属，無機系 複合材料 (11:00~12:00)

(株)フルタ・アール アンド デイー

代表取締役 古田 敏康氏

——休 憩—— (12:00~13:00)

II. 講演 (午後の部)

宇宙航空材料としての先端複合材料 (13:00~13:40)

三菱重工業(株)名古屋航空機製作所 酒谷 芳秋氏

自動車産業と複合材料 (13:40~14:20)

トヨタ自動車工業(株)開発企画室 鮎谷 清司氏

先端複合材料とスポーツ産業 (14:20~15:00)

日本楽器製造(株)スポーツ用品事業部長

国田 佳資氏

III. パネル討論 (含：質疑応答) (15:00~17:00)

基調講演及び司会

日本大学生産工学部教授 植村 益次氏

——先端複合材料の未来—— [全講師参加]

参 加 費 12,000円 (ただし，日本工学会加盟学協会の会員は，10,000円)，学生：5,000円

申込方法：任意の用紙に氏名，勤務先職名，連絡先を明記 (日本工学会加盟の学協会に所属している会員の方は，所属学協会名を付記) のうえ，参加費を添えて下記宛お申込みください。

定 員 195名 (定員になり次第締切ります。)

申 込 先 社団法人 日本工学会

〒107 東京都港区赤坂9丁目6-41

乃木坂ビル内

電話：(03) 475-4621

郵便振替口座：東京 3-5055

銀行口座 三菱銀行本店普通預金：0002150

三井銀行新橋支店普通預金：0920776

大和銀行六本木支店普通預金：6402486