加圧熱水式硫黄製錬法の改良研究 (第2報)*

—— 製錬添加剤の研究 ——

正会員 末 広 建 介**

Study on Improvement of Sulfur Extraction with Autoclave Method (Part 2.)

—— Addition reagents for extraction ——

Kensuke SUEHIRO

For making the extraction of sulfur easier by removing harmful amphiphilic minerals from the surface of sulfur, a study was made on addition reagents.

Effects of various addition reagents on each harmful mineral were tested in sealed glass tubes. The results are as follows:

- 1) Few surface active agents, except some nonionic, were effective, while some higher fatty acids and alcohols exhibited a good effectiveness.
- 2) Several petroleum oils were effective to some extent, but neither aromatic hydrocarbon nor pine oil showed effectiveness.
- 3) Very effective additions were obtained by mixing surface active agents with petroleum oils, and the author found that many harmful minerals were removed into water easily.

Further, the results of extraction tests of flotation concentrates using autoclave showed that this mixed addition reagent was also most effective as in the case of the sealed tube tests.

After a pilot test, this addition reagent was applied to industrial unit, making it possible to extract sulfur with a very high yield from the ores which hitherto seemed difficult to process.

1. 緒 言

前報で述べたように硫黄鉱石中には種々の有害鉱物が存在し製錬を妨害するが、もしなんらかの薬品を添加することによつてこれらの有害物を親水化し水中に移すことができれば、硫黄は容易に凝集し製錬を円滑に行なうことができるはずである。

実際においても古くより薬品を添加して製錬収率が向上するといういくつかの報告がある。例えば Lyamin¹⁾ は少量の石油を添加し、Fridman²⁾ は粘土の存在に対し水硝子や石油が有効であるとし Maslenitskii³⁾ によれば粘土に対して水硝子、苛性ソーダ、炭酸ソーダ等を添加すると収率が增加するが、薬品の過剰は有害であるという。また松島⁴⁾ は硫黄とカオリンあるいはベントナイトとの種々の割合の混合試料に界面活性剤を加えて試験し収率の増加を報告し、岡本⁵⁾ は界面活性剤、パルプ廃液などが硫黄の溶出率を向上させると述べている。

特許面よりみると池辺⁶⁾ は沈殿鉱の処理に界面活性剤を、保田⁷⁾ は硫黄と相互溶解力の大きい芳香族炭化水素

またはその液状塩素化合物を、中西⁸⁾ は明礬、塩化バリウムなど水中で多価陽イオンを与える化合物を、また用川⁹⁾ は磷酸ソーダ、水硝子等を界面活性剤と併用することを推奨している。

また工場によつては酸またはアルカリ性化合物を添加して鉱液の pH を調節しているところもある。

しかしながらこれらの場合、対象とされた鉱石の成分についての考慮が十分でないので、ある種の鉱石に有効とされた添加剤も他種の鉱石には往々にして効果を發揮しえないことがあつた。そこで著者はいろいろの鉱石に対しても広く有効な添加剤を見出すため、まず硝子製封管中で有害鉱物に対する種々の薬品の添加効果を試験した。次いで浮選精鉱についてオートクレーブによる製錬試験を行ない、さらに工場装置による実用試験も行なつた。

2. 試料および試験方法

試料としてはまず開発対象として研究していた沼沢、および生保内両鉱山の有害成分を用いた。これらは鉱石よりベンゼンで分離したもので粘土のような外観を呈しているが、沼沢は主として明礬石より、また生保内は主とし

* 昭和35年11月29日受理

** 財団法人 野口研究所

てカオリンよりなるものである。これらの試料に種々の薬品を添加してまず有効な薬品を選出した。次いでカオリンナイト(Drybranch), ハロイサイト(Spruce Pine), タルク(海城), パイロフィライト(Robbins)などの粘土鉱物, あるいは明礬石(宇久須), 石灰石(秩父), 褐鉄鉱(沼沢)などにも添加してその効果を検討した。

またこの他沼尻, 武佐, 鴻沼等の諸鉱山の製錬しがたいといわれている試料についても試験した。

添加剤として前記文献にみられるものを大別すると(1)pH調節剤, (2)無機薬品, (3)界面活性剤, (4)石油, (5)芳香族炭化水素またはその塩素化油などで, これらについて追試するとともに新しい添加剤についても試験した。このうち酸アルカリ, 無機薬品類の効果は対象鉱物の種類によつて一様でなく, そのみによつて好結果を期待できなかったため, その詳細は省略した。

界面活性剤の種類は非常に多いが, アニオン, カチオン, 非イオンおよび両性活性剤の各群のうちから代表的なものを選んだ。これらはいずれも市販品をそのまま使用し, 特に精製しなかつたが, 便宜上メーカーのいう主成分の名称を用いた。

石油類も市販品を用いたが, 灯油, 軽油などは特にパラフィン系炭化水素に富むものを選んだ。その他の薬品類はすべて化学用純品を用いるようにした。

試験には前報と同じくガラス製封管を使用した。すなわち一定割合の硫黄と鉱物試料との混合物を封管に入れ, これに純水と適量の添加剤を加えて溶封し, 油浴中で140℃に加熱した後封管を取り出し, 振盪, 攪拌などの操作によつて添加剤の効果を次の4段階にわけた。

(1) E(非常に有効): 試料が親水性となり振盪後, 静置しただけで硫黄がたちまち凝集するもの。

(2) G(有効): 静置しただけでは硫黄は依然として粒状のままで留まるが, 攪拌すると有害物が分離し, 完全に凝集するようになるもの。

(3) P(劣る): 攪拌してもなお一部の粒状硫黄が残る, 効果が不充分なもの。

(4) N(無効): 攪拌しても硫黄が依然として粒状のまま, 効果が認められないもの。

3. 封管試験の結果および考察

3.1 界面活性剤

界面活性剤は従来より添加剤として有効とされていたが, 封管内で観察したところでは予想に反して有効なものは少なかった。

第1表に示すようにアニオン活性剤には一般に効果のないものが多かった。ただカリ石鹼, ロート油など若干の効果を示すものもあつたが, これらも試料が変ると効果がない場合があつた。カチオンおよび両性活性剤も効

第1表 界面活性剤の効果

試料名	界面活性剤	濃度	効果	試料名	界面活性剤	濃度	効果
沼沢粘土	A1	0.1WS	P	生保内粘土	AK1	0.1WS	N
〃	A2	0.1WS	N	〃	AK2	0.1WS	N
〃	A3	0.1WS	P	沼沢粘土	N1	0.1WS	P
〃	A4	0.1WS	N	〃	N2	0.1WS	P
〃	A5	0.1WS	N	〃	N3	0.1WS	P
〃	A6	0.5WS	P	〃	N4	0.1WS	P
生保内粘土	A1	0.1WS	N	〃	N5	0.1WS	N
〃	A3	0.1WS	P	〃	N6	0.1WS	N
〃	A4	0.1WS	N	〃	N7	0.1WS	P
〃	A6	0.5WS	N	生保内粘土	N5	0.1WS	G
カオリンナイト	A4	0.1WS	N	〃	N7	0.1WS	N
タルク	A3	0.1WS	N	〃	N7	0.1WS	P
褐鉄鉱	A4	0.1WS	N	沼尻粘土	N1	0.1WS	P
沼沢粘土	K1	0.1WS	N	武佐粘土	N1	0.1WS	P
〃	K2	0.1WS	N	カオリンナイト	N1	0.1WS	P
〃	K3	0.1WS	N	パイロフィライト	N1	0.1WS	G
生保内粘土	K2	0.1WS	N	明礬石	N1	0.1WS	G
沼沢粘土	AK1	0.1WS	N	褐鉄鉱	N1	0.1WS	E
〃	AK2	0.1WS	N	石灰石	N1	0.1WS	E

E: 非常に有効, G: 有効, P: 劣る, N: 無効, WS: 両性, W: 親水性

▲アニオン界面活性剤

- A1 カリ石鹼
A2 アルギル硫酸塩(Teepol)
A3 硫酸化油(ロート油)
A4 $R-\langle \text{CH}_2 \rangle_n-\text{SO}_3\text{Na}$ $R=\text{C}_{12}$
A5 ROSO_3Na $R=\text{C}_{16}$
A6 パルプ廃液

▲カチオン界面活性剤

- K1 $\left[\text{R}-\text{N}^+\text{CH}_2\langle \text{CH}_2 \rangle_n \right] \text{Cl}$ $R=\text{C}_8\sim 18$
K2 $\left[\text{RO}-\text{CH}_2-\text{N}^+\langle \text{CH}_2 \rangle_n \right] \text{Cl}$ $R=\text{C}_{16}$
K3 $\left[\text{RN}^+\langle \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rangle_n \text{H} \right] \text{Cl}$ $R=\text{C}_{18}$

▲両性界面活性剤

- AK1 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NCH}_2\text{COO}$
AK2 $\text{R}-\langle \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rangle_n\text{H}$ $R=\text{C}_{12}$
 CH_2COO

▲非イオン界面活性剤

- N1 $\text{R}-\langle \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n \rangle_n\text{H}$ $R=\text{C}_9$ $n=20$
N2 $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ $R=\text{C}_{16}$ $n=10$
N3 $\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ $R=\text{C}_{17}$ $n=15$
N4 ポリオキシエチレン
ソルビタン・モノステアレート $n=7$
N5 ソルビタン・モノステアレート
N6 $\text{RNH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ $R=\text{C}_{16}$ $n=15$
N7 $\text{RCNH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ $R=\text{C}_{15}$ $n=15$

第2表 脂肪酸, アルコール類およびフェノール類の効果

試料名	添加薬品	濃度	濃水性	効果
沼沢粘土	キツソウ酸	1%	WS	N
〃	ステアリン酸	1	WS	G
〃	オレイン酸	1	WS	G
〃	セバシン酸	1	WS	N
生保内粘土	ステアリン酸	1	WS	G
武佐粘土	〃	1	WS	P
タルク	〃	1	WS	P
褐鉄鉱	〃	1	W	E
沼沢粘土	ブチルアルコール	1	WS	N
〃	ドデシルアルコール	1	WS	G
〃	オクタデシルアルコール	1	WS	G
〃	グリセリン	1	WS	N
生保内粘土	オクタデシルアルコール	1	WS	G
沼沢粘土	パイン油	1	WS	N
〃	フェノール	1	WS	N
〃	p-クエンゾール	1	WS	N

果が認められず, イオン性活性剤には概して有効なものはない。

非イオン活性剤はこれに比べかなりの効果を示すもの

が多く、鋳物によっては完全に親水化されたものもあつた。しかしどのような鋳石に対しても効果的であるといえるものは見出されなかつた。

3・2 脂肪酸およびアルコール類¹⁰⁾

これらはいずれも有極性構造をもち界面活性剤に類似している。第2表に示したように低級の脂肪酸やアルコールでは効果がみられなかつたが、高級のものになるとかなり有効であつた。これに対し両端に有極基のあるセバシン酸、グリセリン等はいずれも無効であつた。

フェノール、クレゾール等も有極性構造をもつがいずれも無効であつた。

この他硫黄の浮遊選鋳に用いられるパイン油もテルペノールを含むがやはり効果がなかつた。

3・3 石油および芳香族炭化水素油

石油や芳香族炭化水素油も有効であるといわれているが、試験した結果は第3表にみられるように必ずしも有効でない場合があつた。灯油、軽油、重油などはかなり効果を示す鋳石もあつたが、ぜんぜん効果のない鋳石もあつた。液体および固体のパラフィン類は効果がなかつた。

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素油も効果が認

第3表 石油および芳香族炭化水素油の効果

試料名	添加薬品	濃度	濡れ性	効果
沼沢粘土	灯油	1%	WS	G
〃	軽油	1	WS	G
〃	重油	1	WS	G
〃	流動パラフィン	1	WS	N
〃	流動パラフィン	1	WS	N
生保内粘土	灯油	1	WS	G
〃	〃	1	WS	P
沼沢粘土	〃	1	WS	N
〃	〃	2	WS	N
〃	〃	2	WS	N
〃	〃	1	WS	N
〃	〃	1	WS	P
〃	〃	1	WS	N
〃	トルエン	1	WS	N
〃	キシレン	1	WS	N

第4表 界面活性剤と石油との混合効果

試料名	界面活性剤	灯油	濃度	濡れ性	効果
沼沢粘土	A1	0.1%	0.5%	WS	G
〃	A2	0.1	0.5	WS	G
〃	A3	0.1	0.5	W	E
〃	A5	0.1	0.5	WS	G
〃	A5	0.1	0.5	WS	G
〃	A6	0.5	0.5	W	E
生保内粘土	A1	0.1	0.5	WS	G
〃	A3	0.1	0.5	WS	G
〃	A4	0.1	0.5	WS	G
沼沢粘土	K1	0.1	0.5	WS	G
〃	K2	0.1	0.5	WS	G
生保内粘土	K1	0.1	0.5	WS	G
〃	AK2	0.1	0.5	WS	G
〃	AK2	0.1	0.5	WS	G
沼沢粘土	N1	0.05	0.5	W	E
〃	N2	0.05	0.5	W	E
〃	N3	0.05	0.5	W	E
〃	N4	0.05	0.5	W	E
〃	N5	0.05	0.5	W	E
〃	N6	0.05	0.5	W	E
〃	N7	0.05	0.5	W	E
生保内粘土	N1	0.05	0.5	W	E
〃	N1	0.05	0.5	W	E
〃	N1	0.05	0.5	W	E
〃	N1	0.05	0.5	W	E
〃	N1	0.05	0.5	W	E
〃	N1	0.05	0.5	WS	G
〃	N1	0.05	0.5	W	E

められなかつた。

3・4 界面活性剤と石油類の混用¹¹⁾

以上の試験結果では非イオン活性剤などある程度有効なものが見出されたが、その場合でも多くは効果が不十分であつた。そこで一層効果的な添加剤を見出すべく種々検討を加えて行なつた結果、界面活性剤と石油を混用することによつてその目的を達成することができた。

その結果第4表にみられるようにアニオン、カチオン、両性活性剤など単独使用ではほとんど効果が認められなかつたものでも、石油類と混合して使用すると硫黄粒がかなり大きくなり、攪拌すると容易に凝集するようになるのが認められた。さらに非イオン活性剤の場合には一層効果的で、ほとんどすべての鋳石が親水性となつて水中に移行するので、振盪後硫黄が直ちに凝集してゆくのがみられるようになった。

なおこの場合石油のような直鎖炭化水素の代りにキシレン等の芳香族炭化水素を用いたところ、上述の効果は認められなくなつた。

3・5 考 察

元来液体硫黄と水との間の界面張力はかなり大きい値¹²⁾を示し、両者が分離し易いことは封管内でも容易に観察することができる。したがつてもし硫黄と水の両液相間に介在する両性の有害鋳物をなんらかの方法によつて親水化してその界面より取り除くことができれば、製錬は容易に進行するわけである。

前述のように製錬添加剤として界面活性剤の有効性が主張されているが、他方において浮遊選鋳では鋳物表面の疎水化に界面活性剤が使用されている。著者の実験においても非イオン活性剤を除いた他のイオン性の活性剤のほとんどが添加効果を示さなかつた。

界面活性剤が製錬効果をあげるのは液状硫黄と水との間の界面張力が変化によるものであるとする説明¹³⁾もあるが、単にこれのみでは前述の相反する現象の理由を説明することはできない。むしろこの場合には界面活性剤のもつ親水基の強弱によつて、両性鋳物の表面における界面活性剤分子の配向が影響されるものとして考える方が容易である。すなわち弱親水基からなる界面活性剤では疎水基の方が強く両性鋳物に引かれ、従つて親水基が外側に向つて配向される結果、両性鋳物の表面は親水化される。これに反して強親水基をもつ場合にはこの方が強く引かれ、疎水基が外側に向つて配向せられることに

第5表 界面活性剤の親水基の強さ

強親水基 (電離基)	中位親水基	弱親水基
$-\text{COO}^-\text{Na}^+$, $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$, $-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$, N^+-Cl^- , $\text{N}^+-\text{CH}_2\text{COO}^-$	$-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NHCONH}_2$	$-(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_n\text{H}$, $-\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$, $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CS}_2$, $-\text{CSSH}$

なり、製錬の目的とは逆に疎水化が起ることになる。

界面活性剤のもつ親水基の強弱については後藤¹⁴⁾によると第5表のように類別されている。

このような評価によると非イオン活性剤は弱親水基よりなり、アニオン、カチオン、両性活性剤などはいずれも電離性の強親水基をもつことになる。したがって非イオン活性剤に特に有効なものが見出され、イオン性の活性剤がほとんど無効であった封管試験の結果をよく説明することができる。

高級脂肪酸やアルコールなどがある程度の効果を示すのも、これらが—COOH または —OH など比較的弱い親水基をもち、非イオン活性剤に類似した構造をもつためであると考えられる。これに対して低級な脂肪酸やアルコールが効果を示さないのはこれらが水によく溶解することからも知られるように、疎水基が短かく親水基が相対的に強くなり、その配向が逆になつたためと考えられる。またフェノールやクレゾールについても同様な考え方が許されるものと思う。

石油類のような無極性物質の効果は上述の界面活性剤などの場合とは異なる機作によるものと思われる。この場合には3種の液相が存在するので、その間の鉱物粒子の挙動は一層複雑になり、単に封管試験の結果からだけでは簡明な解答は得られない。これら3液相に対する有害鉱物の濡れを検討したところ、石油と液体硫黄の場合は石油中に移行し、石油と水の場合は両方に親和力を示すのがみられた。それで封管中に石油を加えると、石油を吸着した有害鉱物は硫黄よりはなれ、たがいに集合しようとするので、攪拌すると硫黄は凝集しやすくなるのではなからうか。ただ石油類も液体硫黄に若干溶解するので、この分離は完全には行なわれないものと想像する。これに対してトルエンのような芳香族炭化水素油は製錬温度で液体硫黄に非常によく溶解し、少量の添加量では独立した相としては存在し難いので、添加剤としての効果はないものと思われる。

以上の添加剤はいずれも不満足な結果しか与えなかつたが、界面活性剤に石油類を混合して使用すると、単独では効果の認められなかつたイオン性の界面活性剤でも相当な効果を示すようになり、特に非イオン活性剤の場合は非常に効果的で、鉱石が完全に親水化され水中に移行するのがみられた。またこのように親水化された試料を封管より取り出して分析すると、2%前後の石油が吸

第6表 オートクレーブによる製錬試験—添加剤の効果

試料			製錬添加剤			製品硫黄		粗粒残渣		微粉残渣		
産地	品位	使用量	界面活性剤その他			石油	品位	S収率	品位	S収率	品位	S収率
生保内	78.9	100	なし			なし	—	0	81.70	97.7	34.79	2.3
沼尻A	77.4	100	〃			〃	98.48	19.6	56.80	54.0	16.91	26.4
沼尻B	64.5	100	〃			〃	94.40	46.7	66.52	47.7	13.59	5.6
生保内	78.9	100	A4	$R-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_3\text{Na}$	0.1	—	97.52	32.4	88.08	61.5	73.52	6.2
〃	78.9	100	A4	〃	0.05	0.5	99.93	60.8	87.53	34.5	58.13	4.7
〃	78.9	100	K3	$\left\{ R-\bar{N}^+ \langle \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rangle_x \text{H} \right\} \text{Cl}$	0.05	—	98.31	19.0	72.76	66.7	47.57	14.3
〃	78.9	100	K3	〃	0.025	0.5	99.14	68.5	60.61	28.0	26.91	3.5
〃	78.9	100	AK2	$R-\bar{N}^+ \langle \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rangle_x \text{H} \text{CH}_2\text{COO}$	0.05	—	98.31	30.9	71.72	63.9	26.25	5.2
〃	78.9	100	AK2	〃	0.025	0.5	99.67	83.6	43.10	12.9	24.78	3.5
〃	78.9	100	N1R	$R-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$	0.05	—	99.30	70.8	62.23	25.3	20.01	3.9
〃	78.9	100	N1	〃	0.025	0.5	99.48	90.0	29.82	7.8	18.78	2.2
沼尻	77.4	100	N1	〃	0.025	0.025	99.85	81.6	75.90	13.8	14.20	4.6
生保内	78.9	100	ステアリン酸			—	99.40	86.3	45.05	10.4	23.18	3.3
〃	78.9	100	デシルアルコール			—	99.86	85.3	42.28	12.1	26.55	2.6
〃	78.9	100	軽油			〃	99.09	73.8	63.95	24.2	27.39	2.0
生保内	78.9	20.8	N1	〃	0.025	0.5	99.97	94.4	80.6	0.8	16.3	4.8
沼尻	60.8	1,052	N1	〃	0.025	0.013	99.80	93.6	—	—	27.7	—

着されているのが見出された。

それで界面活性剤を石油と混用すると、有害鉱物の疎水面に石油が吸着して油層をつくるので、界面活性剤はいずれもこの面に親油基を向けて配向されるようになる。したがって界面活性剤の親水基は外側に向うので、鉱物表面の親水化が起り、また界面活性剤の種類による影響も少なく、どの種類の界面活性剤でも一応効果を現わすようになるのではないかと考える。

4. オートクレーブによる製錬試験

以上の封管試験は特殊な定性試験であるから、その結果のみで添加剤の効果を即断することは危険であると考えられる。そこでさらにオートクレーブを用いて実際の浮選精鉱を処理して添加剤の効果を検討することにした。まず 0.4l の小型オートクレーブで種々の添加剤の効果を試験して、封管試験の結果と比較した。次いで 50l のオートクレーブによる中間試験、最後に 2m³ の工場装置による応用試験を行なつた。

試料は生保内および沼尻の鉱石を連続浮選機で処理して得た精鉱で、第6表にみられるように、相当高品位のものであるにもかかわらず、添加剤を用いない時はほとんど製品が得られないものであつた。

試験では鉱液濃度を50%とし、所定量の添加剤を混合してオートクレーブに装入した後、直接水蒸気をオートクレーブ中に吹き込み 140~150°C に加熱する。この温度で20分間攪拌製錬を行なつた後、5分間静置し硫黄の凝集するのを待つてから、下方のバルブを開いて熔融硫黄を流出させる。製錬残渣には粗粒状の硫黄が含まれるので、微細部分を傾瀉分離して硫黄の凝集程度を調べ

た。

製錬試験は種々条件をかえて数多く行なつたが、その要点を一括して第6表に示した。

表中の硫黄収率とは原料精鉱中の硫黄分に対する製錬生成物(製品・残渣)中の硫黄分の割合を示す。

この表にみられるように製錬試験でも封管試験の場合と同様な傾向がみられた。界面活性剤のみを使用した場合は非イオン性のものを除いて概して収率が低かつた。高級脂肪酸やアルコール類はかなり有効で85%前後の収率が得られた。また石油類は収率73%である程度有効であることがわかつた。

界面活性剤に石油を混合して使用すると、どの界面活性剤でもそれを単独で使用した場合よりも収率が向上するのがみられた。殊に非イオン活性剤の場合最も良い結果を示し、収率が90%余に達する場合もあつた。中間試験では94%の高収率が得られた。

また工場における実用試験では攪拌機のないオートクレープであるにもかかわらず、連続12回の試験の平均収率は88%、中には93%を超える場合もあつた。

残渣中の粗粒部はかなり品位が高く、その中の硫黄分を浮選、分級などによつて回収することは比較的容易であつた。したがつて95%以上の全収率を期待することは必ずしも困難ではないと考える。

なお界面活性剤と石油との混合割合あるいはその添加量などは処理すべき鉱石の種類によつてかなり変化する。またこれらの混合添加剤に助剤として無機塩類を加えると一層効果的である場合もあつた。その他製錬の諸条件などの詳細については別の機会にゆずり今回は省略した。

5. 結 論

加圧熱水式硫黄製錬法を改良する目的で製錬添加剤の研究を行なつた。まず有害鉱物の多くの試料について封管法で種々の薬品の添加効果を試験した。その結果

(1) 界面活性剤は有効であるといわれていたが、非イオン活性剤を除いて他の活性剤はほとんど効果がなかつた。これは極性基の強弱によつて鉱物表面における界面活性剤の配向が影響され、弱親水基をもつ非イオン活性剤では親水基が外側に向うので親水化が行なわれるが、電離性の強親水基をもつアニオン、カチオン、両性活性剤などでは熱水基が内側に向い逆の結果になると考

えられる。

(2) 高級脂肪酸、アルコールなどは非イオン活性剤に類似した構造をもつており、ある程度の効果を示すものがあつた。

(3) 直鎖炭化水素を主成分とする石油類は不完全ながらある程度効果があつたが、トルエンのような芳香族炭化水素は効果がみられなかつた。このような無極性炭化水素の効果は興味がありいろいろの機作が想像されるが、本実験の結果からだけでは適確な説明は得られない。

(4) 界面活性剤を石油類と同時に使用すると非常に有効な添加剤が得られ、単独では効果が認められなかつた電離性の活性剤もすべて効果を示すようになった。殊に非イオン活性剤の場合は鉱物の完全な親水化がみられた。石油類を混用するとこれが鉱物表面に吸着されるので、界面活性剤のもつ親油基がその表面に向つて配向され易くなるためと考える。

(5) さらにオートクレープによる浮選精鉱の製錬試験を行なつた結果、この場合も封管試験と同様な傾向がみられ、混合添加剤が最も良好な結果を与えた。

工場における実用試験においても、今まで製錬困難とされていた鉱石を処理して平均88%、中には93%の高収率を示す場合もあり、十分有効な添加剤であることが確認された。

本研究において鉱石の浮遊選鉱、製錬中間試験、工場実用試験などに多大の便宜を与えられた日室鉱業(株)をはじめ、いろいろの面より研究に御協力いただいた関係各位の御厚情に感謝する次第である。

文 献

- 1) Lyamin, N. F.: J. Appl. Chem. (U.S.S.R.) **9**, 1400 (1936); C. A. **31**, 2365.
- 2) Fridman, S. E.: J. Chem. Ind. (U.S.S.R.) **15**, No. 12, 20 (1938); C. A. **33**, 3081.
- 3) Maslenskii, I. N.: Ibid., **17**, No. 2, 33 (1940); C. A. **29**, 4903.
- 4) 松島知夫: 選研彙報(東北大), **9**, 277 (1953).
- 5) 岡本 剛: 工化雑誌, **57**, 26 (1954).
- 6) 池辺隆三郎: 日特公: 27-3053.
- 7) 保田雅夫: 日特公: 28-6603.
- 8) 中西伸次: 日特公: 31-5206; 31-6303.
- 9) 田川 昇: 日特公: 31-6508.
- 10), 11) 著者: 日特出願中
- 12), 13) : 松島知夫: 選研彙報, **13**, 5; 11 (1957).
- 14) 後藤廉平: 実験化学講座, **7**, 120 (1956).