閃亜鉛鉱の銅活性に関する速度論的研究*

正 会 員 和 田 正 美**

正 会 員 岡 田 茂***

Kinetic Study on the Copper Activation of Sphalerite

Masayoshi WADA, and Shigeru OKADA

The effect of temperature as a parameter in flotation was studied on the activation of sphalerite with cupric ion by measuring the copper abstraction in the temperature range of 20°~50°C, and the results were discussed from the kinetic standpoint.

The reaction of cupric ion with sphalerite proceeds in two stages of different mechanisms. The initial stage is rapid and ends within few minutes, then the film of surface reaction product has been formed to be a certain thickness. In the succeeding stage, the reaction follows a parabolic rate law.

The plots of parabolic rate constants k vs. $1/T$ were found to be linear, with an energy term of 13.8kcal/mole (20°~50°C). The value of activation energy lies within the range usually associated with "Structure sensitive" diffusion.

1. 緒 言

浮選におよぼす温度の影響については、古くから経験的に知られており、非硫化鉱物の浮選では比較的多くの研究^{1)~5)}が見られ、実操業でも温度の効果が利用されている。また硫化鉱物の場合についても、2,3の断片的知識は得られている^{6),7)}。しかしながら、一般に浮選に対する温度の影響についての系統的定量的知見はほとんど得られていない現状である。

近年浮選に関する速度論的な研究が1つの支配的傾向を有しているかの観があり、例えば気泡と鉱粒との接着速度⁸⁾、浮選試薬の吸着速度⁹⁾などについての報告がある。操業面でもわが国の花岡鉱山で、複雑鉱の処理に温水浮選が行なわれており¹⁰⁾、浮選要因の解明のためにあるいは新しい浮選法の試みに、浮選のパラメータとして改めて温度が注目されているようである。

浮選の因子として温度をとりあげるとすれば、いろいろの場合が考えられるが筆者らは1つのアプローチとしてその機構とともに温度の影響についても比較的良好に知られている銅イオンによる閃亜鉛鉱の活性化の過程を選びその温度依存性について基礎的実験を行なった。

銅イオンによる閃亜鉛鉱の活性化については、いろいろの角度から数多くの研究が行なわれており、次式の置換反応によるものと考えられている。

S. R. B. Cooke¹¹⁾ は閃亜鉛鉱と銅イオンを約 50°C で

50日間反応させ、(1) 式の反応を化学量論的に実証するとともに閃亜鉛鉱の表面に生じたかなり厚い被膜がコペリン (CuS) であることをX線回折により確認した。活性化が液温の上昇により促進されることは、ずっと以前から知られており¹²⁾、定量的データ^{6),7)}も存在している。

本文では、20°C から 50°C の温度範囲での閃亜鉛鉱と硫酸銅の反応で得られたデータを速度論的観点から検討し、置換反応の律速段階が CuS 層を通してのカチオンの拡散にあること、およびその活性化エネルギーの大きさについて考察を行なった。

2. 実験試料ならびに方法

供試閃亜鉛鉱としては、銅、鉄などの不純物の比較的に少ない¹³⁾豊羽鉱山産を選び、入念に手選したものを磁製ミルで -200mesh に粉碎後、試料を 0.1N 塩酸で処理し、蒸留水で洗浄して酸を除去すると同時にスライム除去を行ない、エチルアルコールで洗浄して、減圧乾燥し保存した。(なお予備試験用にはフランチ等磁力選別機により調製した試料を使用した)。

恒圧通気法により測定した試料の比表面積は $1.2 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{g}$ であり、その化学分析値は Zn 65.88%, Fe 0.50%, Cu 0.08%, S 32.37% (理論値, Zn 67%, S 33%) で、かなり純粋な閃亜鉛鉱と考えられる。

試料と硫酸銅溶液との反応の進行には、静的方法をとって、次の操作を行なった。100ml トールビーカー中に硫酸銅溶液 50ml を入れ、所定の温度に保ち、マグネティックスターラーに連動するタイムスイッチを入れると同時に、精秤した試料 3g をこれに投入することにより反応を開始させ、所定時間かくはん後手ばやく上澄液をろ

* 昭和38年7月10日受理

** 工博 東北大学教授 選鉱製錬研究所

*** 東北大学助手 同所

第1図 Cu^{++} 添加量と反応量との関係
(反応時間 30min)

第2図 Cu^{++} 反応量の時間的变化
(銅イオン添加量 $13.1 \mu\text{mol/g}$)

過して、反応の停止とした。ろ液の適当量をピペットアウトし、銅の定量に供した。反応により消費された銅イオンの量は、反応前後の溶液の濃度差から算出した。銅イオンの定量には吸光度法を利用し、操作はジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム—四塩化炭素抽出法により、鉄等の共存妨害イオンのしやへいにはクエン酸アンモニウムと 2NA の混液を用いた。吸光度の測定は日立 EPU-II 型分光光度計を用い、 $440\text{m}\mu$ で行なつた。

反応後の溶液中に溶出された亜鉛イオンの定量には、ジコン法を採用し、生じた銅と亜鉛の錯体の安定 pH 値 9.0 で、 $620\text{m}\mu$ の吸光度を測定することにより、亜鉛イオンと銅イオンの含量を求め、液中に残存する銅イオンの量を差引いた。

パルプの pH 値は 20°C 4.85, 35°C 4.65, 50°C 4.34 であり、温度の上昇とともに多少下る傾向を示すが、この程度の pH 値の温度変化は無視し得るものとし、またこの pH 値と実験を行なつた銅イオン濃度の範囲では、水酸化物はつくられ得ないことから、実験はすべてナチュラルの微酸性域で行なつた。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 反応の濃度依存性

Cu^{++} の添加量を $5.2 \sim 34.8 \mu\text{mol/g}$ ($3.14 \times 10^{-4} \sim 18.9 \times 10^{-4} \text{mol/l}$) の範囲で変化した場合の一定時間内 (30 min) に閃亜鉛鉱と反応する銅量を 20°C , 35°C , 50°C の各液温について求めた。その結果を第1図に示す。

図の点線は加えた銅量が 100% 消費された場合を示している。 Cu^{++} の添加量が閃亜鉛鉱 1g 当たり数 μmol 以内では、ほとんどすべての Cu^{++} が反応し、溶液中に残存する Cu^{++} は僅少である。このことは (1) 式で表わされる反応の駆動力の大きさ^{a)} から理解される。しかしながら、それ以上の Cu^{++} が添加されても、反応量は増加の傾向があることを認め得る程度にしか増加せず濃度依存性は極めて小さい。同様のことは A.M.Gaudin とその協同研究者ら¹⁴⁾ によつても指摘されており、このことは閃亜鉛鉱と Cu^{++} との反応の過程に少なくとも機

構を異にする2つの段階が存在することを暗示している。

温度の影響をみると、 Cu^{++} の添加量が少ない範囲では、添加されたものがほとんど消費されてしまうため、液温の相違による反応量の差異は明らかでないが、結果的にはグラフの上での濃度依存性の大きい領域が高温になるほど拡大される。その結果、一定時間内の反応の絶対量は温度の上昇とともに増大し、温度による反応速度の変化を示している。

3.2 反応速度

前節で述べたように、閃亜鉛鉱と Cu^{++} との反応は、液中に存在する Cu^{++} の量が十分大きければ、反応がある程度進行後では、その濃度にほとんど無関係とみなされ、銅濃度の増減による反応の駆動力の変化は、事実上反応速度に影響をおよぼさないと考えられる。流通法で得られた C.H.G. Bushell とその協同研究者ら¹⁵⁾ の濃度依存性についてのデータと、A. M. Gaudin らならびに筆者らのそれとのよき一致はこのことを確認させる。

上述の考察から、反応速度の測定には、硫酸銅の初添加量を $13.1 \mu\text{mol/g}$ (溶液初濃度 $7.87 \times 10^{-4} \text{mol/l}$) とし各温度について反応量の時間的変化を調べた。その結果を第2図に示す。

曲線は明らかに反応の2つの段階を示している。すなわち、2min 以内に終る非常に速い反応の段階と、それに続き系が平衡に達するまで続くであろうおそい段階がある。反応初期の速度の大きい段階については、このデータからは明らかでないが、O. S. Bogdanov とその協同研究者ら⁹⁾ は 1min 以内に閃亜鉛鉱表面上にほぼ完全な銅イオンの単分子層が形成され、単分子層の 15% が形成されるまで、反応は一次反応として進行することを報告している。また、A. M. Gaudin ら¹⁴⁾ によれば、初期の速度の大きい段階で、閃亜鉛鉱表面の亜鉛が 3 分子層まで銅に置換される。筆者らの場合、速度の大きい段階で反応する銅量は、液温により異なるが、 20°C では約 $5 \mu\text{mol/g}$ で、この値が 3 分子層に相当する試料の

a) Latimer の熱化学のデータから Gaudin ら¹⁴⁾ が算出した平衡定数の値は $k=9 \times 10^{10}$ である。

I 固体反応成分 (ZnS)
II 反応イオン (Cu^{++})
III 反応生成物 (CuS)

第3図 反応形式

第4図 放物線則プロット→

第5図 速度定数と温度との関係

比表面積は約 $2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ となる^{b)}。

閃亜鉛鋅と Cu^{++} との反応が、ある時間後あるいは反応がある量に達した後、その速度を大きく减小する事実は、初期の反応で生成した生成物がその後の反応を抑制するものと考えられる。

金属の酸化、ハロゲンとの反応等のいわゆる侵食反応にはいろいろの速度式があり、反応がどの速度式に従うかは反応生成物である被膜の主に物理的性質に依存し、膜が有孔性の場合には反応速度はそれほど影響をうけないが、切れ目のない緊密膜が生成される場合、反応の進行は抑制される^{16)~18)}。

いま第3図のような単純なモデルについて考えると、IIIの妨害層を通しての反応はI—IIIおよびII—III界面における反応と、反応生成物(CuS)を通しての Cu^{++} の拡散という2つの反応過程をとり、この中でおそい方が律速段階になる¹⁹⁾。II—IIIの界面では十分な Cu^{++} があるとすると、生成物表面には常に十分な供給があるであろう。またI—III界面に到達した Cu^{++} は、初期の反応状態からも明かなように、ただちに反応するから、観測される反応速度は反応生成物(CuS)を通しての Cu^{++} の拡散の速度で定められる²⁰⁾であろう。

この反応系において、生成物層(CuS)の両側の成分の濃度は一定で、この層を通しての拡散が律速段階であり、拡散する成分を Cu^{++} のみとすれば、生成物層における濃度こうばいはその厚さに逆比例する故、生成物量、 m について次式が得られる^{16), 18)}。

$$dm/dt = k'/m \dots \dots \dots (2)$$

あるいはこれを積分して

$$m^2 = kt + k_1 \dots \dots \dots (3)$$

ここで $2k' = k$, $t=0 \rightarrow m^2 = k_1$ とする。 $\sqrt{k_1}$ は造膜以前の純粋な反応による反応量で、多くの場合無視でき

る。(3)式はいわゆる造膜反応の放物線則で、スピネルの生成、銅の酸化、銀のハロゲンとの反応等にその典型が見られる。

第4図は、閃亜鉛鋅と Cu^{++} との反応から得られたデータに放物線則を適用した結果で、時間と反応銅量の2乗との間に、ある時間後は、各温度で直線関係が得られ放物線則が成立することを示している。反応の初期、20min前後までの直線からのずれは、造膜以前の純粋な反応とCuS層の初期の不安定性とに起因するものと解釈されよう。すなわち、

1) 生成物(CuS)により試料表面の不規則性がならされるための表面積の変化。

2) 生成物の膜が形成されるときその構造上の変化あるいは物理的变化。

3) 反応機構の重なり。

等多くの因子が考えられる。

閃亜鉛鋅と Cu^{++} との反応が放物線則に、 Ag^+ では対数則に従い、 Pb^{++} では時間の指数関数で表わされとの報告がある^{14), 21), 22)}。

侵食反応がどの型の速度式に従うかの判定に対して、金属の酸化について、Pilling, Bedworthの規則¹⁶⁾がある。閃亜鉛鋅と Cu^{++} , Ag^+ , Pb^{++} との反応に対して、この規則を適用できるものと仮定すると、ZnSの比容に対するCuS, Ag_2S , PbS のその比は、それぞれ0.87, 0.55, 0.53となる。これらの数値はいずれも上述の速度式と対応していないが⁹⁾, ZnS表面上に生成するCuSの膜が Ag_2S , PbS のそれに比べてはるかに保護的であろうと推定される実験事実を説明している。そしてまた、Pilling, Bedworthの規則が適用されるならば、実験結果は、これら生成物の比容がイオン間の平均距離により定められるそれぞれの結晶のそれより、かなり大きな値を示していることを物語っている。このことは、常温での活性化反応により生ずる化合物が、電子線回折²³⁾, X線回折法^{24) 21)}を用いた結果では、結晶学

b) Gaudin らがクリプトンガスを用い、B. E. T. 法により求めた200/400meshの閃亜鉛鋅の比表面積は $1,340 \text{ cm}^2/\text{g}$ であり、恒圧通気法による本試料のそれは $1.2 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ で、表面のラフネスを考慮すれば、試料の真の比表面積がほぼこの値に等しいと考えることは妥当と思われる。

c) 方鉛鋅と Cu^{++} および Ag^+ の場合は成立する。

的に認め難い事実と関連があるのかもしれない。

実験結果の妥当性をチェックするために、代表的な条件の場合の4個を選んで、置換反応により液中に出された Zn^{++} 量を調べた。その結果、液中に存在する Zn^{++} 量と液中より減少した Cu^{++} 量とはほぼ等しく、 Zn^{++}/Cu^{++} のモル比は平均 1.09 であり、化学量論的一致は優れている。

3.3 温度の影響

前節で、反応の過程の、機構を異にする2段階について述べた。反応開始後約 2min までの初期の段階では、反応速度が大きく、温度の変化による反応の差異は見掛上ほとんど現れてこない。反応速度が小さく、放物線則に支配される3段階では、温度の影響は顕著となり、例えば、反応 5min 後と 90min 後の反応量の差は、50°C の場合 20°C のその4倍に達する。Gaudin⁷⁾ も閃亜鉛鉱により“abstract”される銅量が、密な単分子層形成後では、温度が 25°C から 60°C に上昇するとき 4~5 倍に増加すると述べている。

反応速度と温度との一般的な関係は、Arrhenius 式によつて表わされる。

$$k = x \exp(-E_A/RT), \quad x \text{ と } E_A \text{ は定数} \quad (4)$$

ここで、 k は反応の速度定数、 x および E_A はそれぞれ頻度因子と活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

閃亜鉛鉱と銅イオンとの反応の律速段階が CuS 層を通しての拡散にあるとすると、 $\log k-1/T$ 直線の傾斜から拡散のための活性化エネルギーが求められる。

第5図に、第4図から求めた放物線則速度定数、 k と温度との関係を示す。得られた直線から、 E_A は 13.8 kcal/mol(20→50°C) で、この値は通常“構造敏感”な拡散^{25)~29)}の関与する大きさであり、これが構造敏感な低温領域の実験から得られたものであること、および推察される CuS の結晶構造との関連において理解される。

4. 総 括

浮選におよぼす温度の影響を調べることを目的とし、閃亜鉛鉱の銅活性の系について実験を行なった。20~50°Cの液温で、反応する銅量を測定し、得られた結果を速度論的観点より検討した。

1) 液中に十分な Cu^{++} が存在する場合、反応は事実上その濃度には無関係とみなされる。

2) 反応の過程は機構の異なる2段階よりなり、純粋な界面反応と考えられる初期の段階は、速度が大きく、2min 以内に完結し、これに続く段階では、反応は過渡的状态を経て、放物線則に支配される。反応の律速段階は、閃亜鉛鉱表面上に生成する CuS 層を通しての銅イオンの拡散にあると考えられる。

3) 反応の温度依存性は、初期の段階では、見掛上小さいが、その後の段階では、反応は温度に敏感である。 $\log k-1/T$ 線図より求めた活性化エネルギーは 13.8 kcal/mol(20→50°C) であり、この値は“構造敏感”な拡散として説明される。

終に臨み、論文を通読いただき、適切な助言を賜った東北大学工学部教授、下飯坂潤三博士に心から拝謝したい。なお何かと援助を与えられた東北大学選鉱製錬研究所助教授、真島宏博士、有益な御助言をいただいた同所助教授臼井進之助博士、試料の分析に援助を与えられたラサ工業中広吉孝、佐々木正孝氏、並びに試料を送付下さった豊羽鉱業所選鉱課、選鉱成績等の資料をいただいた住友金属八総鉱業所選鉱課の諸氏に対し、ここに謹んで感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) W. H. Conghill, J. B. Clemmer: Trans. AIME, **112**, 449 (1934)
- 2) D. R. Mitchell, H. E. Gross, H. E. Oehler: Trans. AIME, **134**, 89 (1939)
- 3) S. A. Falconer: Trans. AIME, **184**, 247 (1949)
- 4) W. H. Passmore: Trans. Inst. Mining Met., **63**, 549 (1954)
- 5) S. R. B. Cooke, I. Iwasaki, Hyung Supchoi: Trans. AIME, **217**, 76 (1960)
- 6) Sutherland & Wark: "Principles of Flotation", Austral. Inst. Mining Met., Melbourne, chap. XI, XII (1955)
- 7) A. M. Gaudin: "Flotation" 2nd edit., McGraw-Hill, N. Y., 314~316 (1957)
- 8) M. A. Eigels, M. L. Volova: Intern. Mineral Processing Congr. 1960, Pap. No. 14.
- 9) O. S. Bogdanov, A. K. Podnek, V. J. Hainman, M. S. Mikhalova: Intern. Mineral Processing Congr. 1960, Pap. No. 11
- 10) 折居真: 浮選, **15**, 6 (1961)
- 11) S. R. B. Cooke: "Advance in Colloid Scienc", Intern. Publishers, N. Y., Vol. 3, 357 (1950)
- 12) Sutherland & Wark: 前出, 350
- 13) 三野英彦: 日鉱誌, **73**, 93 (1957)
- 14) A. M. Gaudin, D. W. Fuerstenau, G. W. Mao: Trans. AIME, **214**, 431 (1959)
- 15) C. H. G. Bushell, C. J. Krauss, G. Brown: Trans. Canad. Mining Met., **LXIV**, 177 (1961)
- 16) 広田鋼藏: "反応速度" 共立出版, 152~154 (1955)
- 17) C. N. Hinshelwood: "Kinetics of Chemical Change", Oxford Univ. Press, 6th edit. 191 (1955)
- 18) W. Jost: "Diffusion", Academic Press, N. Y., 340~343 (1952)
- 19) 日本化学会: "化学便覧" 九巻, 816 (1962)
- 20) C. N. Hinshelwood: 前出, 204
- 21) A. M. Gaudin, D. W. Fuerstenau, M. M. Turkanis: Trans. AIME, **208**, 65 (1957)
- 22) D. W. Fuerstenau, P. H. Metzger: Trans. AIME, **217**, 119 (1960)
- 23) 佐藤亮一郎: 日鉱誌, **70**, 359 (1954)
- 24) 臼井進之助・鴻巣彬・下飯坂潤三: 日鉱誌, **75**, 327 (1959)
- 25) 武藤俊之助: "界面現象・格子欠陥"《物性物理学講座10巻》, 共立出版, 2章(1958)
- 26) A. J. Dekker: "Solid State Physics", 橋本, 神山訳 コロナ社, chap. 7 (1955)
- 27) R. M. Barrer: "Diffusion in and through Solids", Cambridge Univ. Press, chap. VII (1951)
- 28) R. A. W. Hill, J. N. Welsh: Trans. Faraday Soc., **55**, 298 (1959)
- 29) P. G. Shewman: "Diffusion in Solids", McGraw-Hill, N. Y., 171 (1963)