



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	塩類鉱物の界面化学的性状と浮選特性
Author(s)	恒川, 昌美
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第2312号
Issue Date	1982-09-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/32636
Type	doctoral thesis
File Information	2312.pdf



塩類鉱物の界面化学的性状と浮選特性

昭和57年2月

恒川昌美

塩類鉱物の界面化学的性状と浮選特性

恒川 昌美

目次

第 1 章	緒論	／
第 2 章	塩類鉱物の浮選に関する従来の研究と当面する課題	5
2・1	緒言	5
2・2	結晶の構造および物性と浮選現象	6
2・3	塩類鉱物-水溶液系の界面性状	7
2・4	塩類鉱物に対する捕収剤の吸着機構	9
2・5	塩類鉱物の優先浮選	12
2・6	研究を必要とする当面の課題	16
第 3 章	菱マンガン鉱-水溶液系の界面性状と浮遊性	18
3・1	緒言	18
3・2	試料および実験方法	18
3・3	実験結果および考察	22
3・4	結言	36
第 4 章	螢石-水溶液系の界面性状と浮遊性	38
4・1	緒言	38
4・2	試料および実験方法	38
4・3	実験結果および考察	41
4・4	結言	68
第 5 章	重晶石、方解石、灰重石の水溶液中における界面性状と浮遊性	70
5・1	緒言	70
5・2	試料および実験方法	71
5・3	実験結果	73
5・4	考察	84
5・5	結言	97
第 6 章	炭酸塩-水溶液系における界面性状	99
6・1	緒言	99
6・2	試料および実験方法	100
6・3	実験結果および考察	101
6・4	結言	119

第 7 章	塩類鉱物の石鹼浮選	．．．．．	/ 20
7・1	緒言	．．．．．	/ 20
7・2	試料および実験方法	．．．．．	/ 21
7・3	実験結果および考 察	．．．．．	/ 24
7・3・1	自然 pH における塩類鉱物の浮遊性	．．．．．	/ 24
7・3・2	螢石の浮遊性に及ぼす pH の影響	．．．．．	/ 28
7・3・3	灰重石、重晶石、菱マンガン鉱および方解石の浮遊性に及 ぼす pH の影響	．．．．．	/ 36
7・3・4	螢石- 方解石の浮選分離に及ぼすデンプンの影響	．．．．．	/ 42
7・4	結言	．．．．．	/ 46
第 8 章	螢石- 方解石共存水溶液の性状とそれが両鉱物の浮遊性に 及ぼす影響	．．．．．	/ 48
8・1	緒言	．．．．．	/ 48
8・2	試料および実験方法	．．．．．	/ 49
8・3	実験結果および考察	．．．．．	/ 53
8・4	結言	．．．．．	/ 77
	付録	．．．．．	/ 79
第 9 章	吸着- 水洗- 浮選法による 螢石と方解石の分離	．．．	/ 83
9・1	緒言	．．．．．	/ 83
9・2	試料および実験方法	．．．．．	/ 84
9・3	実験結果および考察	．．．．．	/ 86
9・4	結言	．．．．．	/ 98
第 10 章	結論	．．．．．	200
	謝辞	．．．．．	208
	参考文献	．．．．．	209

螢石，重晶石などのようにイオン結晶よりなる鉱物は、塩類鉱物と呼ばれてゐる。これら塩類鉱物は各種工業における主要な原料鉱物であり、^{110) 111)} その需要は年々増加の傾向にある。科学技術の進歩とあつまつて、各種工業で要求される原料鉱物の品質条件はいつそう厳格になり、また高純度の精鉱に対する需要が増大してきてゐる。一方、鉱物資源の面では、高品位鉱床の開発が進展するに伴ひ、必然的に資源は枯渇化、低品位化の趨勢にある。^{47) 48) 111)} 低品位鉱石から高純度精鉱を得ることは極めて困難であり、選鉱技術の進歩、とりわけ浮選技術の向上と発展が急務となつてきてゐる。

塩類鉱物の浮選操業は、一般に捕収剤として脂肪酸あるいは脂肪酸塩を用ひて行なわれてゐる。これらの捕収剤は選択性に欠けるので、優先浮選においては各種の調節剤が併用されてゐる。^{2) 43) 51)} 従つて、従来より多くの関心が有効な調節剤の開発とその作用機構の解明に向けられてきており、無機調節剤として珪酸ナトリウム、クロ

ム酸塩、磷酸塩などが、有機調節剤としてタンニン、デンプンなどがそれぞれ見出されてきた。しかしながら、これらの調節剤の作用機構については不明な点が多く、また、実操業においても螢石-方解石、螢石-重晶石、燐灰石-方解石、灰重石-方解石などの浮選分離は極めて困難な場合が多い。⁵¹⁾ このような背景から、より優れた選択性を得るために、近年、脂肪酸以外の捕収剤についても研究が活発に行なわれている。これらの捕収剤の代表的なものとしては、アルキルアミン塩、アルキル硫酸塩などが挙げられるが、これらの塩類鉱物に対する吸着機構には、種々の相異なる見解があり、まだ定説を得るに至っていない。⁵¹⁾

浮選は鉱物の界面化学的性質の差を利用して鉱物相互の選別を行なうものであり、浮選現象は鉱物-水溶液系での界面性状と密接に関係している。しかし、塩類鉱物を対象にその鉱物-水溶液系での界面性状と浮選現象との関係について研究したものは少ない。塩類鉱物の優先浮選技術を確立するうえで、捕収剤の吸着機構や抑制剤の作用機構を解明することは重要であり、これらの解明には界面性状と浮選現象との関係を明らかにすることが

必要である。

塩類鉱物の多くは、酸化鉱物や硫化鉱物に比べて水溶液中での溶解度が一般に高いので、塩類鉱物—水溶液系においては、液相および固—液界面で鉱物構成イオンが液相の条件に応じて種々の化学種を生成する。鉱物—水溶液系の界面性状はその影響を受け、ひいては、複雑な浮選現象が生ずるものと考えられる。とりわけ、実際の浮選操業におけるように複数の鉱物が水溶液中に共存する場合、その影響はより複雑になり、多くの場合、鉱物相互の浮選介離が困難になる。そこで、本研究では、種々の塩類鉱物を試料として用い、鉱物が単独あるいは複数で水溶液中に存在する場合の鉱物—水界面の性状と浮選性について研究し、塩類鉱物の浮選における基礎理論を明らかにするとともに、これに基づき、新しい優先浮選法を開発しようとした。

本研究では、最初に、従来の塩類鉱物の浮選に関する研究について概観し、当面する課題と本研究との関係を明らかにした(第2章)。次に、代表的な5種類の塩類鉱物——菱アソギソ鉱、方解石、螢石、重晶石、灰重石——を主な対象として、各鉱物が単独で水溶液中に存在

する場合の鉱物－水溶液系の界面性状と、ドデシルアミン塩、ドデシル硫酸塩をそれぞれ捕収剤とした場合の各鉱物の浮遊性について一連の研究（第3章～第5章）を行なうとともに、炭酸塩－水溶液系の界面性状についても研究を行なった（第6章）。さらに、オレイン酸ナトリウムを捕収剤とした塩類鉱物の石鹼浮選についても研究を行なった（第7章）。次に、複数の鉱物が共存する場合の代表的な系として螢石－方解石共存系をとりあげ、両鉱物共存水溶液の性状とそれが両鉱物の浮遊性に及ぼす影響について研究を行なった（第8章）。以上の研究から得られた結果に基づき、新しい浮選分離プロセスとして吸着－水洗－浮選法を考案し、本方法を螢石と方解石の分離に適用した（第9章）。

第2章 塩類鉱物の浮選に関する従来 の研究と当面する課題

2.1 緒言

鉱物資源の枯渇化、低品位化の傾向と、高純度精鉱に対する需要の増大を背景に、近年、浮選法により選鉱される塩類鉱物の量が着実に増加してきている。例えば、1960年アメリカにおいて生産された主要鉱物の総浮選精鉱量の $\frac{1}{3}$ 以上が燐鉱石を主体とするこれらの塩類鉱物によって占められており⁷¹⁾、また、最近アメリカを始めとする数ヶ国で、燐灰石の浮選精鉱量が単一鉱物の浮選精鉱量として最大のものになっている⁵¹⁾。これらのことを反映して、燐灰石、方解石、螢石、灰重石などを対象にした浮選の研究が年々盛んに行なわれるようになってきたが、まだ解決すべき問題が山積している。そこで、本章においては従来の塩類鉱物の浮選に関する研究について概観し、解決しなければならない当面の課題を明らかにした。

2. 2 結晶の構造および物性と浮選現象

イオン結晶により特徴づけられる塩類鉱物の結晶構造は、比較的簡単な螢石型である螢石から極めて複雑な構造の燐灰石まで多岐にわたる。²³⁾⁵¹⁾ 結晶構造と浮選の関係について研究したものは、Sørensen の研究を除くとほとんどない。Sørensen¹⁰⁴⁾ は、種々のフッ素鉱物に対するオレイン酸、ドデシル硫酸の吸着について検討し、鉱物結晶中の原子配列と捕収剤の極性基との間に幾何学的な調和が認められる時、低い捕収剤濃度で優れた浮遊性が得られることを見出した。

塩類鉱物の結晶構造と物性に及ぼす粉碎の影響については、次のような報告がみられる。方解石のボールミル粉碎を長時間続けると、方解石は霏石に外形転換する。⁶⁷⁾ また、螢石と方解石は湿式粉碎するとn型半導体として、乾式粉碎するとp型半導体としてそれぞれふるまうようになり、後者の場合、オレイン酸ナトリウムを捕収剤として用いると浮遊しやすくなる。¹⁶⁾

2.3 塩類鉱物-水溶液系の界面性状

水溶液中において、塩類鉱物の電位決定イオンは鉱物構成イオンであるとして一般に考えられており、^{2) 41)} 従来より多くの研究者が、^{3) 5) 14) 21) 25) 26) 77) 87) 113)} 塩類鉱物の表面電位に及ぼす鉱物構成イオンの影響について研究を行ない、これを支持している。一方、Somasundaran は^{99) 100) 102)} は、鉱物構成イオンが液相の条件に応じて生成する種々の化学種が鉱物表面の電位を決定するうえで重要な役割を演ずることを指摘している。Somasundaran は^{100) 102)} および Mishra⁷²⁾ は、燐灰石 $\{Ca_5(PO_4)_3(F, Cl, OH)\}$ について界面動電的な立場から研究し、その電位決定イオンは燐酸イオン種と H^+ , OH^- であり、 Ca^{++} は特異吸着するが電位決定イオンではなっていない。また、Bahr は⁸⁾ は、各種電解質が螢石 $\{CaF_2\}$ の溶解度と表面状態に及ぼす影響について検討し、酸性領域では螢石表面への H^+ の吸着が、またアルカリ性領域では螢石表面の F^- と液相中の OH^- とのイオン交換反応により OH^- の吸着が起こることを指摘し、螢石の電位決定イオンは H^+ , OH^- であるとしている。方解石 $\{CaCO_3\}$ ^{97) 99)},

菱苦土石 $\{MgCO_3\}$ ⁹⁰⁾、苦灰石 $\{CaMg(CO_3)_2\}$ ⁹⁰⁾ についても、電位決定イオンとして鉱物構成イオンよりむしろ H^+ 、 OH^- の役割を強調する研究者がいる。 H^+ 、 OH^- が塩類鉱物の表面電位に影響を及ぼすことは、多くの塩類鉱物について液相の pH を変化することにより等電点が得られることから明らかであるが、⁵¹⁾ その詳細については不明な点が多い。 pH は浮選における重要な操作変数のひとつであるので、塩類鉱物-水溶液系の界面性状における H^+ 、 OH^- の役割を明らかにすることは、捕収剤や調節剤の吸着機構、作用機構を解明するうえでも、また浮選操業条件を決定するうえでも重要な課題である。実際の浮選操業は、複数の鉱物が共存する系で行なわれている。複数の塩類鉱物が共存する時、液相および固-液界面はそれぞれの鉱物から溶出した鉱物構成イオン種の影響を受けることになると考えられる。しかし、実際に複数の鉱物が共存する系を対象に行なった研究は現在までのところなく、複数鉱物共存系で起きている現象を考察するための資料としては、種々の無機イオンが鉱物-水溶液系の界面性状に及ぼす影響について各種電解質を用いて行なった研究がわずかにあるのみである。³⁾⁵⁾²⁵⁾²⁶⁾⁸⁷⁾

2. 4 塩類鉱物に対する捕収剤の吸着機構

塩類鉱物の浮選操業では、捕収剤として通常オレイン酸やオレイン酸ナトリウムのような脂肪酸あるいは脂肪酸塩が用いられており、これらの捕収剤の吸着機構については、多くの研究がある。

French ら³⁴⁾は、螢石に対するオレイン酸の吸着について赤外線吸収スペクトル測定により研究し、その吸着は化学吸着であることを報告した。さらに Pecht ら⁸⁹⁾は、螢石、重晶石、方解石に対するオレイン酸およびオレイン酸ナトリウムの吸着について検討し、これらの吸着は鉱物構成陰イオンとオレイン酸イオンの交換反応に基づき起こることを報告した。この交換反応に基づき脂肪酸イオンの吸着は、螢石に対する Bahrt ら⁸⁾の研究、方解石に対する Fuernsteman ら³⁸⁾、Szeczyka ら¹⁰⁹⁾、水庭ら⁷⁵⁾の研究、灰重石に対する水庭ら⁷⁴⁾の研究においてそれぞれ報告されている。しかし、水庭ら⁷⁵⁾は、螢石に対するオレイン酸ナトリウムの吸着は上述の交換反応による機構とは異なり、イオン吸着や水素結合などによる機構に基づくとしている。Somasundaram¹⁰¹⁾は、方解石

に対するオレイン酸イオンの吸着について別の見解を示している。

赤外線吸収スペクトル分析法による研究によれば、方解石、灰重石表面における脂肪酸イオンの吸着種は、バルクで生成した脂肪酸カルシウムと非常に類似した吸収スペクトルを示すが、³⁸⁾⁷⁴⁾⁷⁵⁾ 螢石表面におけるその吸着種は、バルクで生成した脂肪酸カルシウムと異なる吸収スペクトルを示す。⁸⁾⁶⁸⁾⁷⁵⁾ また、オレイン酸ナトリウムの吸着等温線は、灰重石、螢石、重晶石 (BaSO_4) に対して2分子層吸着に相当する吸着量で飽和する。⁷⁴⁾⁷⁵⁾¹⁰⁹⁾¹¹⁵⁾ しかし、方解石に対しては数十分子層吸着に相当する吸着量に至ってもなお飽和しないとする報告⁷⁵⁾がある。

塩類鉱物に対する脂肪酸イオンの吸着機構は、上述のように一律に論じ難い面が強いが、一般に脂肪酸イオンは塩類鉱物表面に化学吸着し、鉱物構成陽イオンとの間で金属石鹸を生成することが知られている。各種脂肪酸が生成する種々の金属石鹸の溶解度積の値²⁷⁾²⁸⁾³⁸⁾を用いて、向井ら⁸³⁾は、塩類鉱物とオレイン酸イオンとの反応を化学熱力学の立場から考察し、化学親和力と浮選現象との間に相関を見出している。

一方、脂肪酸以外の捕収剤についても、例えばアルキルアミン塩、アルキル硫酸塩などを用いて研究が行なわれている。Taggartら¹⁰⁸⁾は、重晶石、方解石、螢石などに対するドデシルアンモニウムイオンの吸着を、ドデシルアミン塩の溶解度測定、接触角測定に基づき検討し、この吸着はドデシルアンモニウムイオンと鉱物構成陽イオンとの交換反応に基づく化学吸着であるとしている。これに対して、Choi²¹⁾、Somasundaramら⁹⁹⁾、Atademirら⁶⁾およびMishra⁷³⁾は、ゼータ電位測定、吸着実験、浮選実験などに基づき、ドデシルアンモニウムイオンの螢石、方解石、灰重石、燐灰石に対する吸着は静電氣的吸着であることを報告している。また、螢石に対するドデシル硫酸イオンの吸着について、Choi²¹⁾は静電氣的であるとしているが、Shergold⁹⁶⁾は赤外線吸収スペクトル測定結果より化学吸着であると主張している。このように、塩類鉱物に対するアルキルアミン塩、アルキル硫酸塩の吸着に関して相異なる見解があり、まだ定説を得るに至っていない。最近、方解石、螢石などに対するアルキルアミン塩の吸着について、不均一表面に対する吸着の立場から研究が始められている。¹⁸⁾⁴²⁾⁴⁶⁾ また、上に述べたモ

の以外にも、いくつかの界面活性剤が捕収剤として適しており、^{a)} それらの吸着機構についても検討が行なわれている。⁴⁾³²⁾⁵²⁾⁷⁸⁾⁷⁹⁾⁹³⁾¹¹⁶⁾ しかし、界面性状と浮選現象との関係についての研究は、Somasundaran ら⁹⁹⁾、Smani ら⁹⁷⁾ などによってわずかに行なわれているのみである。また、塩類鉱物の優先浮選における種々の問題を解明するためには、実際に複数の塩類鉱物が共存する系を対象に界面性状と浮選現象について研究することが必要と考えられるが、従来この方面の研究はほとんど行なわれてきていない。

2.5 塩類鉱物の優先浮選

一般に塩類鉱物の浮選操業では、捕収剤として脂肪酸や脂肪酸塩が用いられているが、これらの捕収剤は選択性に乏しいため、塩類鉱物の優先浮選においては、抑制剤、活性剤などの各種調節剤が使用されている。

珪酸ナトリウムは、調節剤としてもっとも多く使用されているもののひとつであり、⁵¹⁾⁶⁹⁾ 方解石、石英などを脈

a) 例えば、陽イオン捕収剤として、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、セチルピリジニウムブロマイドなどが、陰イオン捕収剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、Aerosol OT などがある。

石として伴う時、これらの脈石を抑制するためによく用いられる。⁴³⁾⁵¹⁾ 珪酸ナトリウムの抑制効果は、調製法、珪曹比、重合度などによって異なることが知られている。³⁹⁾⁵¹⁾
⁽⁵⁾⁶⁹⁾⁷⁶⁾⁹⁸⁾ その主な作用としては、1) 鉱物表面への捕収剤吸着量を減少させること 2) 鉱物表面に吸着した捕収剤を選択的に脱着させること 3) 珪酸ナトリウムの選択的吸着によって鉱物表面を親水化することなどが挙げられるが、²⁹⁾⁴³⁾⁷⁶⁾ その詳細な機構については不明な点が多い。螢石と方解石を浮選分離する際、珪酸ナトリウムだけの添加で方解石を抑制することは極めて困難であり、珪酸ナトリウムと硫酸アルミニウムのような多価金属塩との併用が勧められている。¹⁾²⁰⁾⁴³⁾⁵¹⁾ また、方解石、珪酸塩鉱物などを脈石として伴う灰重石の優先浮選において、条件付与時に珪酸ナトリウムを添加し、パルプ温度を上げると、高品位の灰重石精鉱を高い実収率で得ることができるとの報告⁷⁾⁴³⁾⁶⁵⁾ もある。

Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 などの燐酸塩は、オレイン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、Aerosol OTなどの陰イオン捕収剤を用いた時、方解石に対して強い抑制作用を示すが、³²⁾⁸²⁾⁹⁴⁾ セチルトリメチル

アンモニウムブロマイドのような陽イオン捕収剤を用いた時、重晶石、方解石などに対して活性剤として作用することが報告されている。³¹⁾¹¹⁴⁾

クロム酸イオン、重クロム酸イオンは重晶石に対するすぐれた抑制剤であり、¹³⁾²⁹⁾³⁰⁾ クロム酸イオンとデンプンを併用することにより、螢石を方解石、重晶石から浮選分離できることが報告されている。⁶²⁾

デンプンは、方解石や酸化鉄の抑制剤として有用である。その抑制効果は、デンプンの種類および調製法、溶液のpH、無機電解質の存在などによって影響される。⁹⁾⁵⁰⁾

⁵⁸⁾⁵⁹⁾¹⁰¹⁾ デンプンはオレイン酸イオンとともに方解石表面に共同吸着し、包接化合物を生成するので、オレイン酸イオンの吸着量がデンプン存在下では増大するにもかかわらず、方解石表面は親水性を呈すると考えられている。

⁵⁰⁾¹⁰¹⁾ Golovanov ら⁴⁵⁾ は、方解石、ワドカンラン石、雲母を有効に抑制するため、デンプン、珪酸ナトリウムを主体とする新しい抑制剤A1を開発し、これを用いて前述の脈石を伴う燐灰石の優先浮選を行なっている。

タンニン、ケブラコ (quebracho) のようなタンニン系試薬も、方解石を抑制するために古くより用いられて

きており、²⁾⁴¹⁾⁵¹⁾¹⁰⁶⁾ その吸着機構についても検討が行なわれてゐる。⁹¹⁾⁹⁵⁾¹⁰⁵⁾ 螢石の石鹼浮選において、方解石を抑制するためにタンニン系試薬、特にケブラコがよく用ゐられてゐるが、²⁾⁴¹⁾¹⁰⁶⁾ Ca^{++} のような無機イオンがある濃度以上存在すると、螢石もタンニン系試薬により強く抑制され、⁴⁹⁾⁵⁴⁾⁵⁵⁾ 両鉱物の分離が困難になるとされてゐる。

種々のキレート剤も調節剤として作用することが期待され、Baldauf ら¹⁰⁾¹¹⁾ によって、螢石と重晶石の浮選分離に各種キレート剤を適用することが試みられてゐる。

以上に、代表的な調節剤とその優先浮選への応用について述べた。しかしながら、各種調節剤の作用機構はまだ明らかにされてゐない点が多く、実操業においても、螢石と方解石、螢石と灰重石、方解石と燐灰石などの分離は非常に困難であることが多い。これらの鉱物間の相互分離をより適切に行なうためには、捕収剤の吸着機構や各種調節剤の作用機構の解明とともに、新たに選択性に優れた捕収剤や調節剤の開発、有効な浮選分離プロセスの開発などが必要であると考えられる。

2・6 研究を必要とする当面の課題

塩類鉱物の浮選に関する従来の研究を概観した結果、次の緒点について研究を行なう必要があることが明らかになった。

(イ) 塩類鉱物の殆くは水溶液中での溶解度が高いので、液相および固-液界面で鉱物構成イオンが種々の化学種を生成する。そのため、鉱物-水溶液系の界面性状、ひいては浮選現象はその影響を受け、塩類鉱物に特有の挙動を示すようになる。このような界面性状と浮選現象の関係を明らかにする必要がある。

(ロ) 優先浮選の立場からは、さらに複数の塩類鉱物が水溶液中に共存する系を対象に、その界面性状と浮選現象の関係を明らかにする必要がある。

(ハ) 捕収剤の吸着機構、調節剤の作用機構を解明するとともに、より選択性に勝れた捕収剤、調節剤を開発する必要がある。

(ニ) 低品位鉱石を有効に処理するため、新しい浮選分離プロセスを開発する必要がある。

本研究は、主としてこれらの課題に関連して行なった

ものである。

第3章 菱マンガン鉱－水溶液系の 界面性状と浮遊性

3・1 緒言

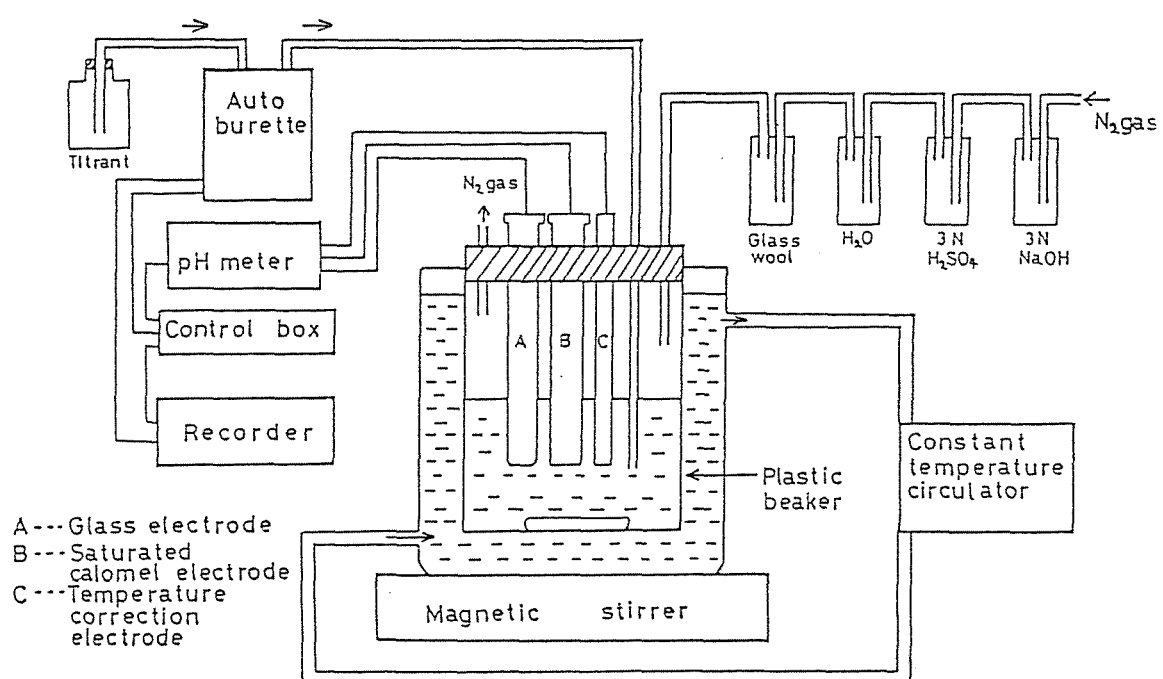
炭酸塩鉱物のひとつである菱マンガン鉱の浮選操業は、一般にオレイン酸のような脂肪酸を捕収剤として行なわれてゐる。これらの捕収剤の菱マンガン鉱表面への吸着は主に化学吸着によると考えられるため、界面動電的な立場からの菱マンガン鉱－水溶液界面の研究はほとんど行なわれていない。そこで、本章では菱マンガン鉱－水溶液系の界面性状と浮遊性について研究を行なった。

3・2 試料および実験方法

試料として、大江鉱山産の菱マンガン鉱と市販特級試薬の炭酸マンガンを用いた。菱マンガン鉱は結晶の純粋な部分を手選後、よく蒸留水で水洗し、真空乾燥後、メノウ乳鉢で碎き、 $-20 + 35$ meshをゼータ電位測定用、

-65 + 100 mesh を浮遊率測定用, -270 mesh を H^+ , OH^- 消費量測定用および懸濁液 pH の経時変化測定用として実験に供した。

H^+ , OH^- 消費量の測定は, 電位差滴定法により行なった。装置の概略を第3・1図に示す。滴定用として, 容量 300 ml, 直径 8 cm の円筒型容器を用いた。この容器は側部および底部が中空の二重になっていて, 内側の容器はプラスチック製, 外側はガラス製である。この中空部分には恒温槽より一定温度の水が常に送りこまれ, 容器全体を恒温に保つことができるようになってゐる。本実験では, $25^{\circ}C$ 一定で行なった。また, この容器にはゴム栓がなされ, ガラス電極, カロメル電極, 温度補償電極, 滴定用毛細管, ガス導入用ガラス管が挿入できるようにしてある。滴定液の注液は pH スタット用オートビューレット (東亜電波製) を用いて $5\text{ ml} / 10\text{ min}$ の一定速度で行なった。攪拌はマグネティック・スターラーで行ない, さらに測定中 CO_2 ガスによる妨害を除去するために, 高純度 N_2 ガスをガス導入用ガラス管より送気できるようにしてある。ガスはガス導入用ガラス管に接続される前に, 3規定 $NaOH$, 3規定 H_2SO_4



第 3 · 1 図 H^+ , OH^- 消費量測定装置

の各水溶液を通し、ついで蒸留水で洗淨した後、ガラスウール層を通過させた。滴定実験には、酸として HClO_4 、アルカリとして KOH を用い、支持電解質として KNO_3 を加え、イオン強度を0.01として行なった。いずれも特級試薬を用いた。まず、試料を含まぬ系についてブランクテストを、ついで同一の条件で試料を含む系について滴定を行ない、同一 pH における注液量の差より、試料が存在するため余分に必要な H^+ 、 OH^- の量を計算した。この H^+ 、 OH^- 量を H^+ 、 OH^- 消費量と呼ぶことにする。供試量は2g、滴定開始時の系の液量は150 mlである。滴定実験は、ブランクテストの時のみ N_2 ガスを送気して窒素雰囲気下で行ない、他は大気雰囲気下で行なった。

懸濁液 pH の経時変化の測定は、 HClO_4 、 KOH を用いてあらかじめ pH を調節した150 mlの水溶液に試料2gを懸濁し、攪拌しながら時間とともに変化してゆく懸濁液の pH を測定することによって行なった。測定は KNO_3 を加え、イオン強度を一定(0.01)とし、大気雰囲気下で 25°C 一定で行なった。

ゼーメ電位の測定は、流動電位法³⁵⁾により行なった。試料は、あらかじめ特級試薬の HCl と NaOH を用い

て所定 pH に調節した水溶液中で 30 分間条件付与後、セルに充填し、流動電位が安定するまで左右の液溜より交互に液を流動させ、流動電位の安定を十分確認した後、測定を行なった。実験終了後、測定液の pH を測定し、それを溶液の pH とした。

浮選実験は、ハリモンド・チューブ法³⁶⁾により行なった。捕収剤は、陽イオン捕収剤としてドデシルアンモニウムクロライド (DAC), 陰イオン捕収剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用いた。SDS は市販特級試薬を用い、DAC は市販一級試薬ドデシルアミンと特級試薬 HCl より合成した。⁹²⁾ HCl と NaOH を用いて pH を調節した 80 mg / l の捕収剤を含む水溶液中で、^{a)} 試料 2 g を 10 分間条件付与後、ハリモンド・チューブに拘し、3 分間 N₂ ガスを送気し、浮遊率を求めた。送気終了後、溶液の pH を測定し、それを浮選 pH とした。

3.3 実験結果および考察

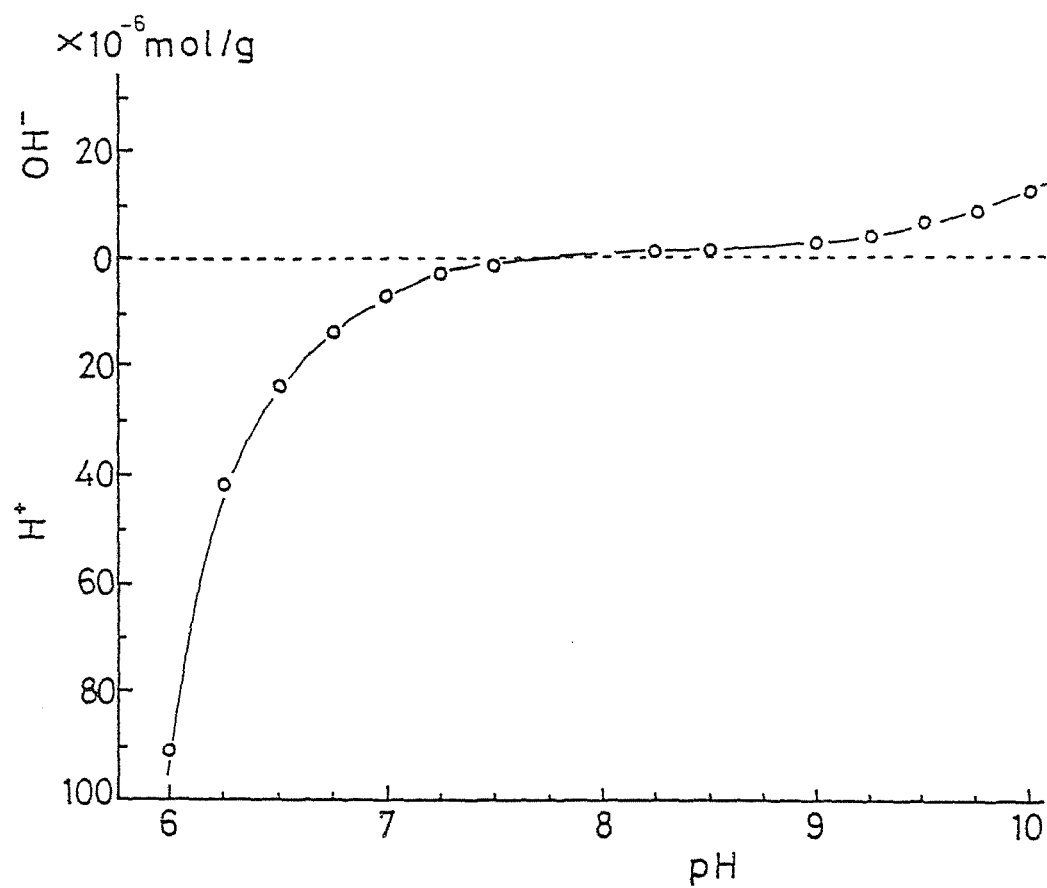
菱マンガン鉱懸濁液について求められた H⁺, OH⁻ 消費

a) SDS: $2.77 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, DAC: $3.60 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

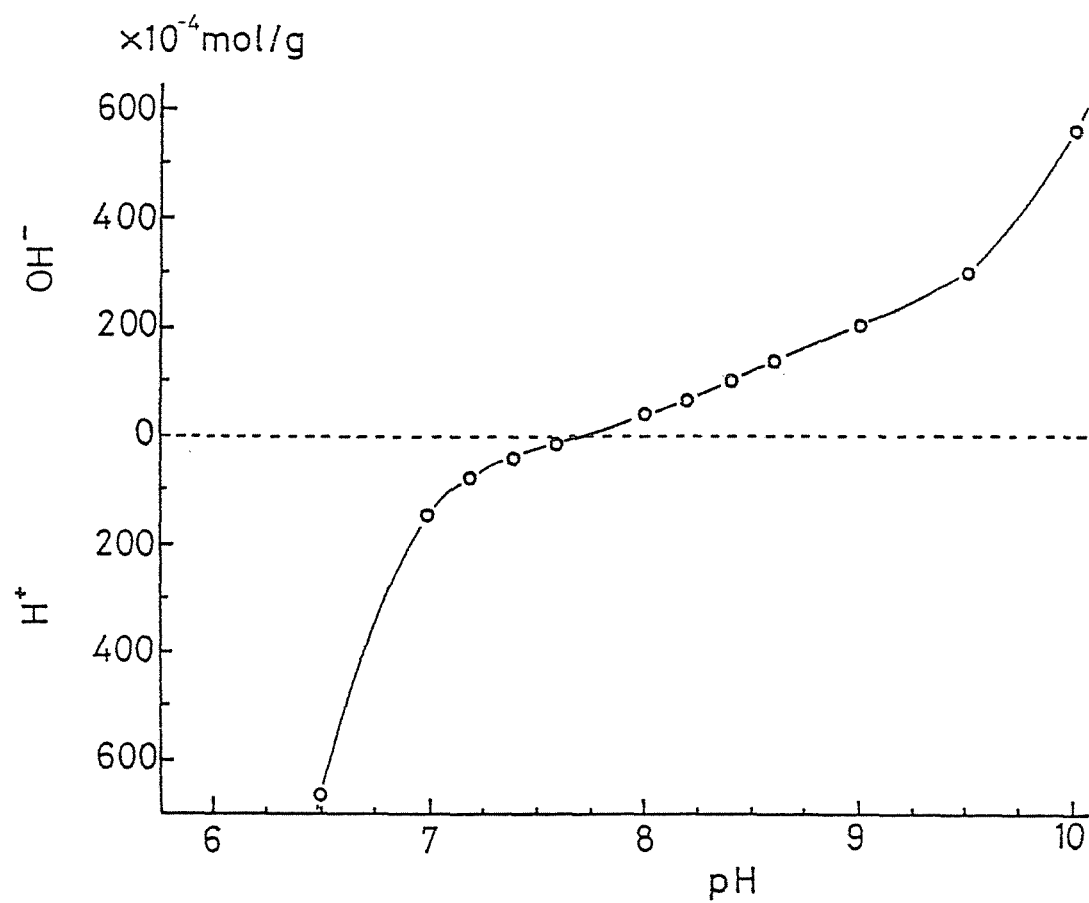
量と pH の関係を第3、2図に示した。この H^+ , OH^- 消費量は、水溶液中に菱スソガン鈹が存在するため、液相の pH を変化するのに余分に必要とした H^+ , OH^- 量である。これは液相中に溶解、解離してきた鈹物構成イオンとの反応および菱スソガン鈹-水溶液界面への吸着のために消費された量であり、第3、2図より明らかなように H^+ , OH^- 消費量が零になる点は $\text{pH} 7.8$ である。

菱スソガン鈹と同様の条件で、試験炭酸スソガン試料について H^+ , OH^- 消費量を測定した結果を第3、3図に示した。同図より明らかなように、 H^+ , OH^- 消費量が零となる点は $\text{pH} 7.8$ であり、菱スソガン鈹の場合の値 $\text{pH} 7.8$ と一致した。第3、2図と比較して、 H^+ , OH^- 消費量が全体的に多いのは、試験の炭酸スソガン試料の方が菱スソガン鈹試料より主として比表面積が大きいためによるものと考えられる。

初期 pH が 4.8, 6.2, 9.2 のそれぞれの水溶液に試験炭酸スソガン鈹を懸濁させた場合の懸濁液 pH の経時変化を第3、4図に示した。同図より明らかなように懸濁液の pH は急激に変化し、2時間後には、いずれの初期 pH の場合も $\text{pH} 7.5 \sim 7.6$ の範囲のある値に収束する

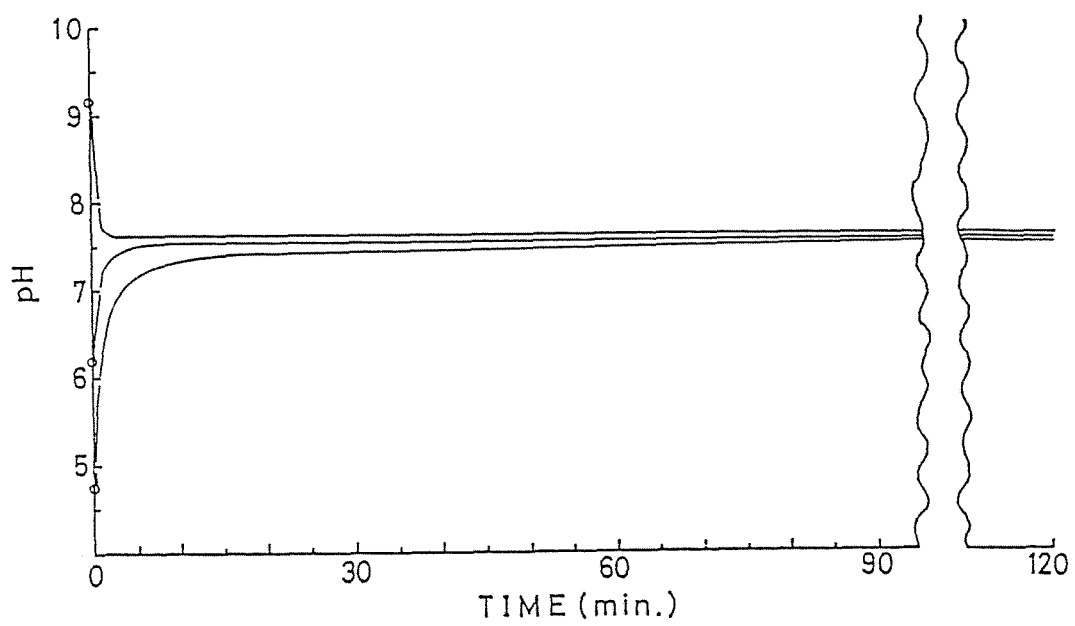


第3・2図 菱マンガン鉍懸濁液における H^+ 、 OH^- 消費量とpHの関係



第3・3図

試薬炭酸マンガン懸濁液における H^+ , OH^- 消費量とpHの関係

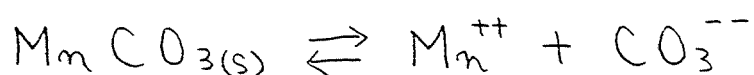


第 3 ・ 4 図 試薬炭酸マンガン懸濁液の pH 経時変化

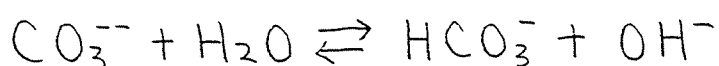
傾向を示した。また、菱マンガン鉱についても、その懸濁液 pH の経時変化は第 3・4 図とほぼ同様の傾向を示し、初期 pH が 4.6, 5.3, 9.1 の時、2 時間後の pH 値は 7.5 ~ 7.7 であった。これらの実験結果より、本実験系での pH 値は、時間の経過とともに平衡 pH 値に向かって変化しているものと考えられる。

第 3・5 図に流動電位法で測定した菱マンガン鉱のゼータ電位と pH の関係を示した。これより明らかなように菱マンガン鉱の等電点^{b)}を pH で表わすと pH 7.6 であり、これより低い pH 領域では正に、これより高い pH 領域では負に菱マンガン鉱表面は荷電している。

菱マンガン鉱-水系においては、水溶液中で次のような反応が考えられる。^{15) 40) 66)}

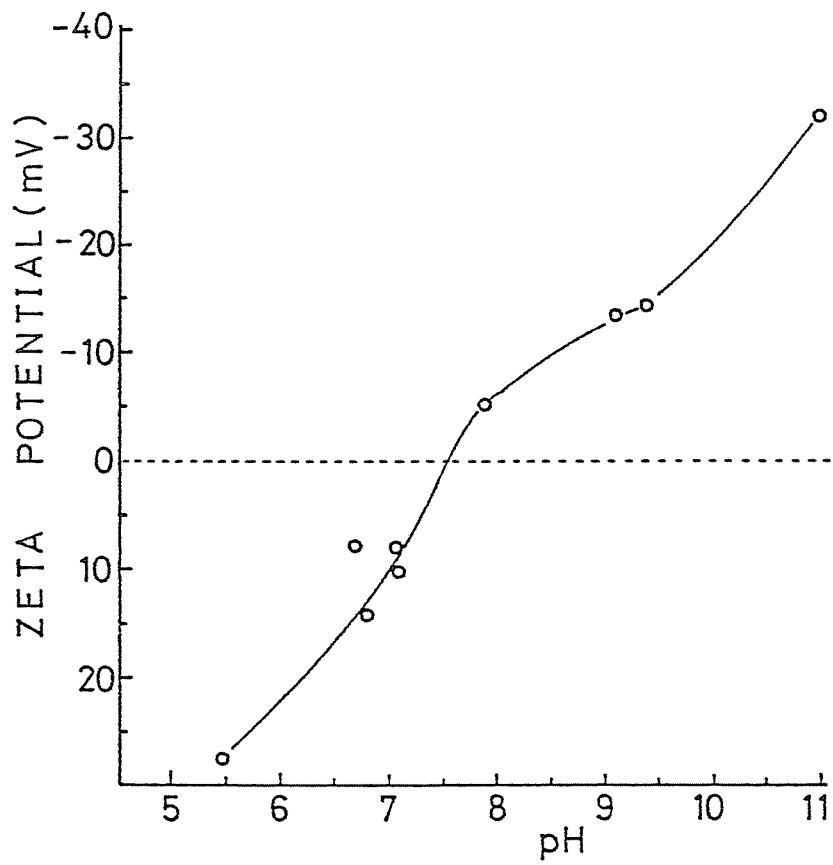


$$K_1 = [\text{Mn}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = 10^{-10.1} \text{ --- (3.1)}$$



$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{--}]} = 10^{-3.7} \text{ --- (3.2)}$$

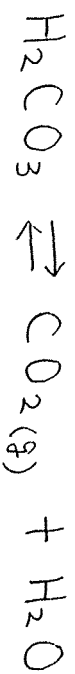
b) IUPAC⁵⁶⁾ の提案した定義に従って point of zero charge と isoelectric point の用語を用いることとし、それぞれ 零電荷点、等電点と呼ぶことにする。



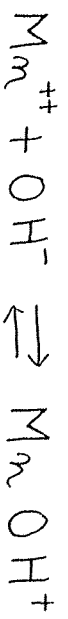
第3・5図 菱マンガン鉱のゼータ電位とpHの関係



$$K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-7.6} \quad \text{--- (3.3)}$$



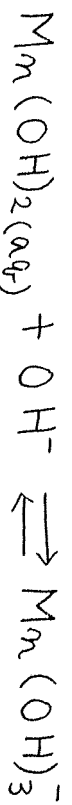
$$K_4 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{1.47} \quad \text{--- (3.4)}$$



$$K_5 = \frac{[\text{Mn OH}^+]}{[\text{Mn}^{++}][\text{OH}^-]} = 10^{3.4} \quad \text{--- (3.5)}$$



$$K_6 = \frac{[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{aq})]}{[\text{Mn OH}^+][\text{OH}^-]} = 10^{3.4} \quad \text{--- (3.6)}$$



$$K_7 = \frac{[\text{Mn}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{aq})][\text{OH}^-]} = 10 \quad \text{--- (3.7)}$$



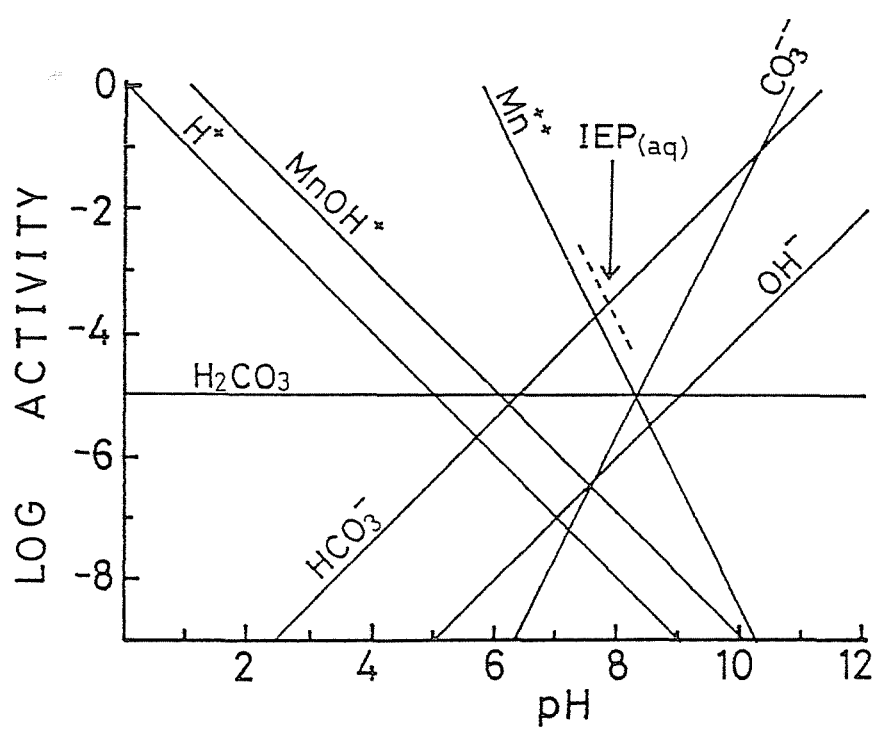
$$K_8 = \frac{[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{aq})]}{[\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})]} = 10^{-6} \quad \text{--- (3.8)}$$

炭酸塩-水溶液系の平衡について, Garrels ら⁴⁰⁾

は地質学的に遭遇する五つのケースについて平衡を論じ

ている。これらの中、本実験系は、 CO_2 ガス分圧一定の大気と接触しており、かつ pH は変化することができる系の平衡として考えることができる。大気中の CO_2 ガス分圧を $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$ とし、液相の pH を種々に変化した時の菱マンガン鉱と平衡にある水溶液中での各化学種活動度を、(3・1) ~ (3・8) 式を用いて計算した結果を第3・6図に示した。鉱物と平衡状態にある水溶液において、鉱物構成イオンが関与する全化学種の総電荷量が零となる点を $\text{IEP}(\text{aq})$ と呼ぶことにする。菱マンガン鉱-水溶液系について求めた $\text{IEP}(\text{aq})$ の値は、第3・6図に示したように pH 7.75 となる。この $\text{IEP}(\text{aq})$ の値 pH 7.75 は、 H^+ , OH^- 消費量零点の pH 7.8 および等電点の pH 7.6 とよく一致している。

固体-水溶液系において、液相および固-液界面における化学種とその濃度は pH に依存するものであり、菱マンガン鉱、試薬炭酸マンガンはその溶解・析出過程を通して、(3・1) ~ (3・8) 式に示した種々の化学反応を伴いながら最も安定な状態に移行するものと考えられる。第3・4図は、これらの変化の過程を pH 値の

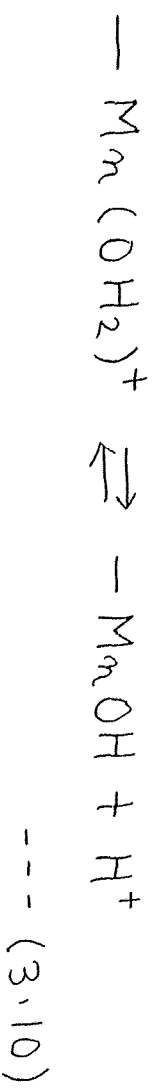
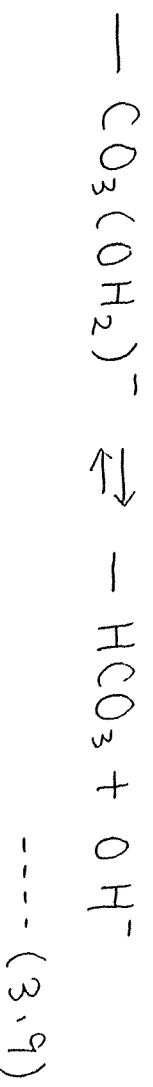


第 3・6 図 菱マンガン鉱と平衡にある水溶液中での各化学種活動度と pH の関係

$$(P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm})$$

変動として測定した結果である。同図より明らかなように、懸濁系は H^+ , OH^- の授受を行ないつつ、その系の安定な条件が含まれてゐる pH 7.5 ~ 7.7 の領域に向つて変化し、前述のように平衡値に到達する。この平衡 pH 値は、 H^+ , OH^- 消費量零点および $IEP(aq)$ の pH 値と近い値を示してゐる。また等電点の値も $IEP(aq)$ の値とよく近似してゐる。第3・5図、第3・6図より、 $IEP(aq)$ より低い pH 領域では液相中に主に存在してゐる化学種は Mn^{++} であり、このとき菱マンガン鉱表面は正に荷電してゐる。また $IEP(aq)$ より高い pH 領域では液相中に主に存在してゐる化学種は HCO_3^- と CO_3^{--} であり、このとき菱マンガン鉱表面は負に荷電してゐる。このことより、菱マンガン鉱表面の電位を決定するうえで主要な役割をするイオンは Mn^{++} と HCO_3^- であり、 pH 10 近傍より高い pH 領域では、 CO_3^{--} も重要な役割をはたしてゐるものと考えられる。これら Mn^{++} , HCO_3^- , CO_3^{--} などの化学種は、いずれも鉱物構成イオンおよびその加水分解により生成されたものであり、その濃度は pH の関数として変化する。これらの化学種間で電荷均衡が成立する液相条件の時、すなわち

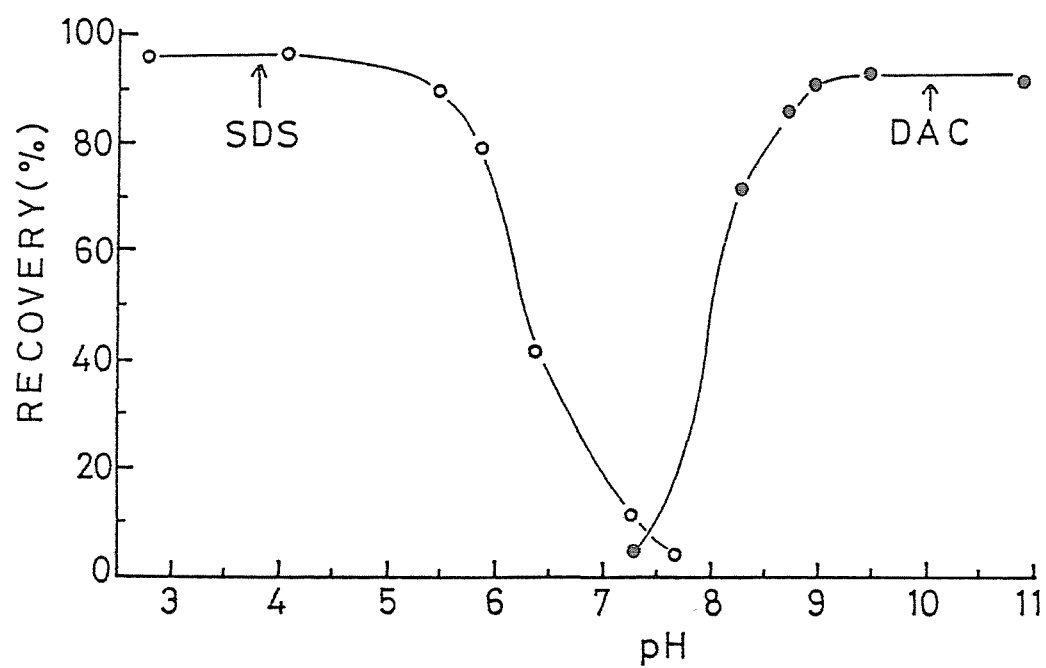
$1EP(aq)$ の pH で、鉱物表面において電荷の均衡が保たれ、 pH のみを変化した時の等電点が得られるものと考えられる。液相におけると同様に鉱物表面においても、鉱物構成イオンの加水分解反応が起こるものと考えられ、それは次式に代表される平衡関係により示される。



これは鉱物の表面電荷発生と密接に関係するものであり、鉱物構成イオンと H^+ , OH^- が重要な働きをしていることが示されている。 H^+ , OH^- 消費量零点と $1EP(aq)$ の値がよく一致していることから、鉱物表面における鉱物構成イオンの加水分解の程度は、 $1EP(aq)$ の pH からの液相の pH のずれにより規制されているものと考えられる。このことは、菱アノガン鉱懸濁液の平衡 pH 値と $1EP(aq)$ の pH 値がよく一致を示すことから明らかにあり、鉱物表面でのその加水分解反応は、液相の pH が $1EP(aq)$ より酸性側では主として

(3・9) 式に, アルカリ性側では(3・10)式に基づき進行する。これらの結果, 懸濁液の平衡 pH 値および H^+ , OH^- 消費量零点は IEP (a_q) の pH 値, ひいては等電点の pH 値と互いにより一致を示すようになる。

第3・7図に, SDS および DAC をそれぞれ捕収剤として, pH を変化させた場合の菱マンガン鉱の浮遊率を示した。SDS を捕収剤とした時は pH 6 以下の酸性領域でよく浮遊し, DAC を捕収剤とした時は pH 9 以上のアルカリ性領域でよく浮遊した。この結果を第3・5図と対比すると, SDS を用いた場合は菱マンガン鉱の表面が正に荷電している領域でよく浮遊しており, また DAC を用いた場合は表面が負に荷電している領域でよく浮遊している。菱マンガン鉱の等電点は pH 7.6 にあり, SDS, DAC とともに浮遊率が pH 7 ~ 8 にかけて低下しているのが観察される。これらのことから, SDS および DAC は対イオンとして菱マンガン鉱-水界面のスターン層に特異吸着するものと考えられる。これを化学吸着と対比するとき, 静電氣的吸着と分類され得るであろう。



第3・7図 SDSおよびDACを用いた場合の菱マンガンの浮遊率

3.4 結言

菱スンガン鉱を対象に、その鉱物-水溶液系の界面性状と浮遊性について検討を行なった。

流動電位法により求めた菱スンガン鉱の等電点は、 pH で表示すると $\text{pH } 7.6$ であり、それより低い pH 領域では正に、それより高い pH 領域では負に菱スンガン鉱表面は荷電している。電位差滴定法による菱スンガン鉱の H^+ , OH^- 消費量零点の測定結果は $\text{pH } 7.8$ であり、菱スンガン鉱懸濁液の平衡 pH 値は $\text{pH } 7.5 \sim 7.7$ の範囲にある。また熱力学のデータより求めた、鉱物構成イオンが関与する全化学種の総電荷量が零となる点、 IEP (μg)の pH 値は 7.75 であった。このように四者の値はよー一致を示した。

水溶液中において、菱スンガン鉱表面の電位を決定するうえで主要な役割を占めるイオン種は、熱力学のデータから考えると Mn^{2+} と HCO_3^- であり、 $\text{pH } 10$ 近傍以上では CO_3^{2-} も重要な役割をはたしている。これらと関連し、 H^+ , OH^- も表面電位を決定するうえに欠かせないイオンである。

菱マンガン鉱の浮選実験結果は、SDSを用いた場合は鉱物表面が正に荷電している領域で、DACを用いた場合は負に荷電している領域でそれぞれ良好な浮遊率を示しており、SDS、DACは菱マンガン鉱表面に主として静電氣的に吸着するものと考えられる。

第4章 螢石－水溶液系の界面性状 と浮遊性

4・1 緒言

螢石は CaF_2 の化学組成を有する鉱物であり、その結晶構造は螢石型と呼ばれる典型的なイオン結晶である。水溶液中において螢石の電位決定イオンは一般にその鉱物構成イオンであると考えられているが、²⁾²¹⁾他方、 H^+ 、 OH^- が電位決定イオンであるとする報告もあり、⁸⁾未だ定説を得るに至っていない。また、螢石に対するドデシルアミン塩、ドデシル硫酸塩の吸着についても、静電氣的吸着説²¹⁾と化学吸着説⁹⁶⁾¹⁰⁸⁾のふたつがあり、未だ明らかでない。そこで本章では、螢石－水溶液系における界面性状と浮遊性について研究を行なった。

4・2 試料および実験方法

実験に供した螢石試料は、岐阜県平岩鉱山産のもので

ある。螢石は結晶の純粋な部分を手選後、よく蒸留水で水洗し、真空乾燥後、メノウ乳鉢で研き、 $-20+35$ mesh を流動電位測定用、 $-100+150$ mesh を浮遊率測定用、 -270 mesh を電位差滴定用、 -400 mesh を懸濁液 pH の経時変化測定用および吸着量測定用とした。また赤外線吸収スペクトル測定用試料には -400 mesh のものをメノウ乳鉢でさらに6時間粉碎したものを用了。捕収剤として用いたドデシル硫酸ナトリウム (SDS) は市販特級試薬を、ドデシルアンモニウムアセート (DAA) はドデシルアミンと氷酢酸から合成⁵⁹⁾したものを用了。ドデシル硫酸カルシウム (CDS) は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ と SDS より合成したものを用了。⁹⁶⁾ 使用した試薬はすべて試薬特級である。ただし、ドデシルアミンのみは試薬一級を用了。

螢石-水溶液系の H^+ , OH^- 消費量の測定は、窒素雰囲気下で電位差滴定法によって行なった。本測定および懸濁液 pH の経時変化の測定は、第3章で述べたものと同じ方法および装置で行なった。

ゼータ電位は、流動電位法により測定した。試料はあらかじめ所定 pH, 所定試薬濃度に調節した水溶液中で

2時間条件付与後，実験に供した。実験終了後，測定液のpHを測定し，それを溶液のpHとした。なお液相中の Ca^{++} 濃度の調節には， $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた。

浮選実験は，ハリモンド・チューブ法により行なった。試料2gをあらかじめ所定のpHに調節した水溶液50ml中で10分間条件付与後，ハリモンド・チューブに纫し，つづいて所定pH，所定捕収剤濃度に調節した水溶液100mlを添加し送気せず5分間条件付与後，3分間 N_2 ガスを送気して浮遊率を求めた。送気終了後，溶液のpHを測定し，それを浮選pHとした。

捕収剤吸着量は，^{a)}あらかじめ所定のpHに調節された水溶液45ml中に試料2gを懸濁し，30分間攪拌後，所定量の捕収剤を含む所定pHの水溶液5mlを添加し，30分間攪拌後遠心分離し，上澄液の捕収剤濃度を測定して初濃度との差より求めた。また同時に上澄液のpH

a) SDSのCMC $6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ⁷⁰⁾，1級アミンの $\text{pK}_a = 10.6$ ，ドデシアミン塩酸塩のCMC $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ²⁾，ドデシルアミンの溶解度は $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ ⁴⁾である。pHと吸着量の関係の実験における初期濃度は，DAAについてはアルカリ性領域においても沈殿を生成しない濃度として $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ とし，SDSについては分析精度を考慮して $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ とした。また，等温吸着実験における上限濃度はCMC等を考慮して決定した。

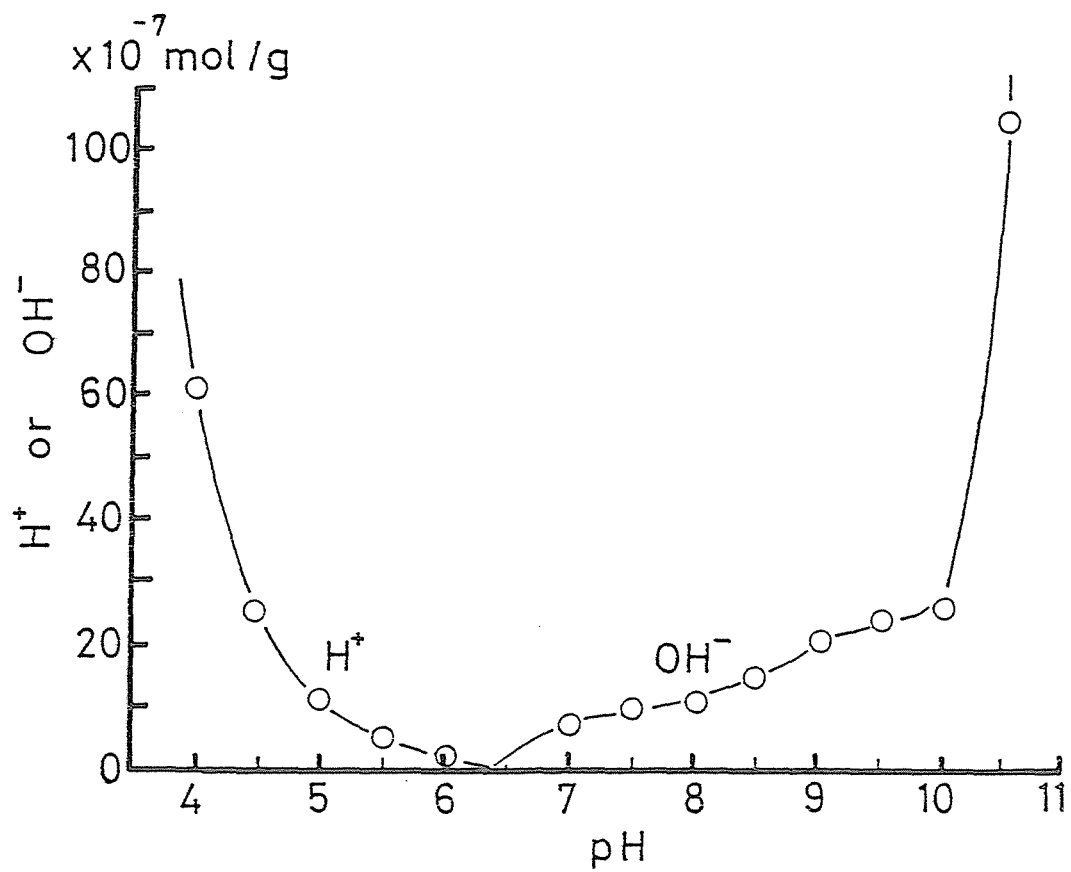
も測定し、これを溶液の pH とした。吸着実験は 25℃ 一定で行なった。SDS の定量は、メチレンブルー・クロロホルム抽出法⁶⁾、DAA の定量は、ピクリン酸・クロロホルム抽出法⁵⁾により行なった。

赤外線吸収スペクトル分析用試料の調製および測定は、次のようにして行なった。螢石試料 1 g を所定 pH、所定試薬濃度に調節した水溶液 50 ml 中に懸濁し、1 時間攪拌後濾過する。このようにして条件付与された鉱物試料を洗浄するため、濾液と同じ pH に調節された蒸留水 50 ml 中にこれを懸濁し、10 分間攪拌後濾過する。さらに同じ洗浄操作を 2 回繰り返し、濾過後、無水 CaCl_2 を乾燥剤とした真空デシケーター中でよく乾燥させ、供試試料とした。赤外線吸収スペクトル測定は、KBr 錠剤法あるいはヌジュール法で行なった。

pH の調節はすべて HClO_4 と KOH で行なった。

4・3 実験結果および考察

螢石懸濁液について求められた H^+ , OH^- 消費量と pH の関係を第 4・1 図に示した。この H^+ , OH^- 消費量は、



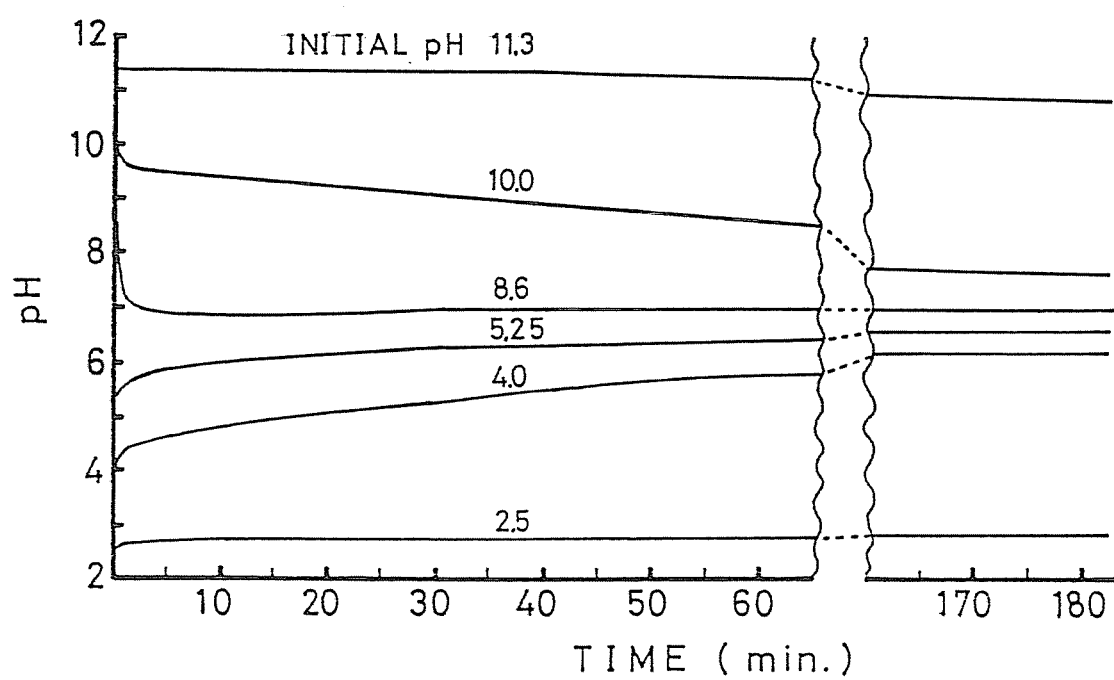
第4・1図 螢石懸濁液における H^+ , OH^- 消費量とpHの関係

水溶液中に螢石が存在するため液相の pH を変化するのに余分に必要とした H^+ , OH^- 量である。これは液相中に溶解・解離してきた鉱物構成イオンとの反応および螢石－水溶液界面への吸着のために消費された量であり、第 4・1 図より明らかなように H^+ , OH^- 消費量が零になる点は pH 6.4 近傍にある。

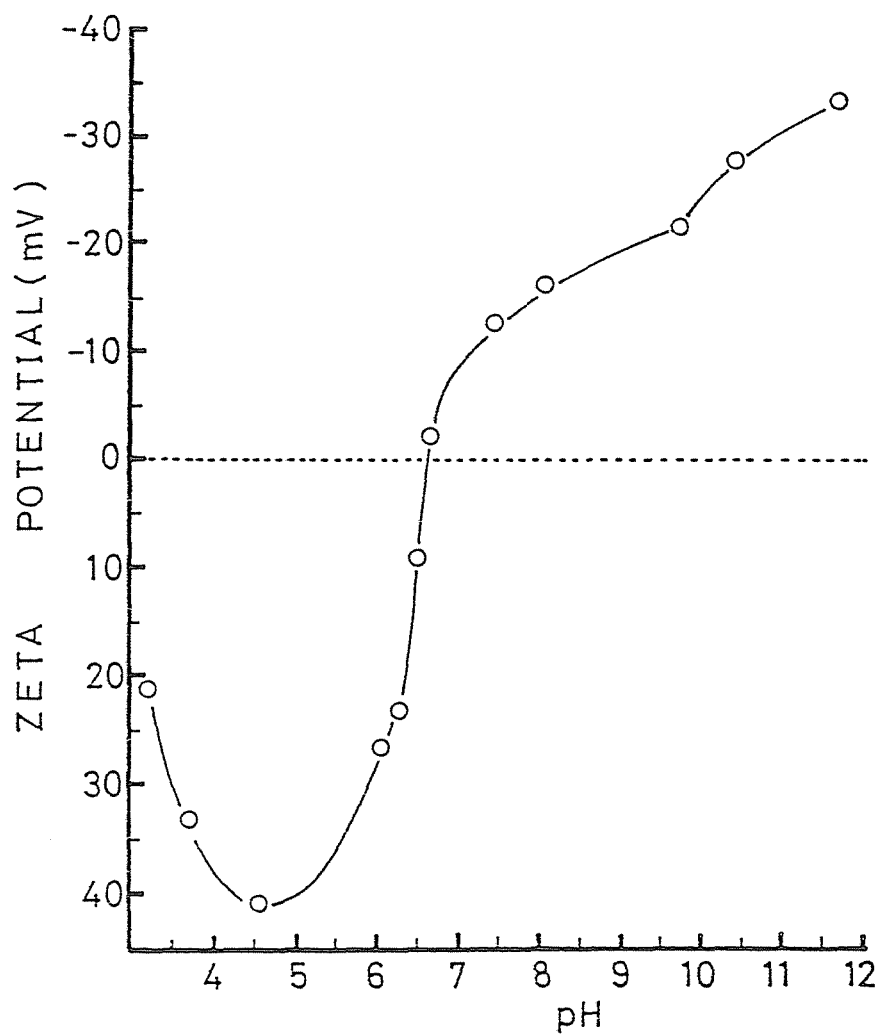
初期 pH を 2.5, 4.0, 5.25, 8.6, 10.0, 11.3 にそれぞれ調節した水溶液に螢石を懸濁させた場合の懸濁液 pH の経時変化を第 4・2 図に示した。いずれの場合も懸濁液の pH は 6~7 の値に向かって変化し、3 時間後には、初期 pH 5.25 の場合は pH 6.55 の値に、初期 pH 8.6 の場合は pH 6.95 の値に到達した。

第 4・3 図に、流動電位法で測定した螢石のゼータ電位と pH の関係を示した。本測定に用いた支持電解質は KNO_3 であり、その濃度を $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ とした。 $HClO_4$ と KOH を用いて pH のみを変化させた場合の螢石の等電点は、第 4・3 図から明らかなように pH 6.65 であり、螢石表面はこれより低い pH 領域では正に、これより高い pH 領域では負に荷電している。

螢石－水系においては、水溶液中で次のような反応が

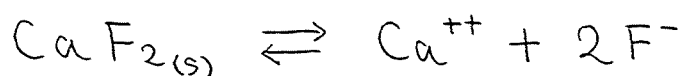


第4・2図 螢石懸濁液のpH経時変化

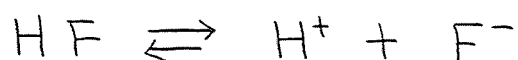


第4・3図 蛍石のゼータ電位とpHの関係

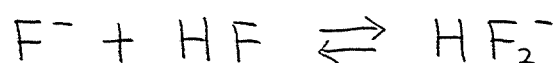
考えられる。^{15) 66)}



$$K_1 = [\text{Ca}^{++}][\text{F}^{-}]^2 = 1.7 \times 10^{-10} \quad \text{---- (4.1)}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}^{+}][\text{F}^{-}]}{[\text{HF}]} = 6.71 \times 10^{-4} \quad \text{--- (4.2)}$$



$$K_3 = \frac{[\text{HF}_2^{-}]}{[\text{F}^{-}][\text{HF}]} = 3.86 \quad \text{--- (4.3)}$$



$$K_4 = \frac{[\text{CaOH}^{+}]}{[\text{Ca}^{++}][\text{OH}^{-}]} = 10^{1.51} \quad \text{--- (4.4)}$$

(4.1) ~ (4.4) 式に基づき蛍石と平衡にある水溶液中での各化学種活動度と pH の関係を求めるため、次のような 2 つの領域にわけて計算を行なった。すなわち、 CaOH^{+} の生成が無視できる領域では、質量均衡は次のようになる。

$$2[\text{Ca}^{++}] = [\text{F}^{-}] + [\text{HF}] + 2[\text{HF}_2^{-}]$$

$$\text{---- (4.5)}$$

(4.5) 式に (4.1) ~ (4.3) 式を代入し整

理すると(4・6)式になる。

$$4[Ca^{++}]^4 - \frac{8 \cdot K_1 \cdot K_3 \cdot [H^+]}{K_2} \cdot [Ca^{++}]^2 - \left\{ \sqrt{K_1} + \frac{[H^+] \sqrt{K_1}}{K_2} \right\}^2 [Ca^{++}] + 4 \left\{ \frac{K_1 \cdot K_3 \cdot [H^+]}{K_2} \right\}^2 = 0 \quad \text{--- (4・6)}$$

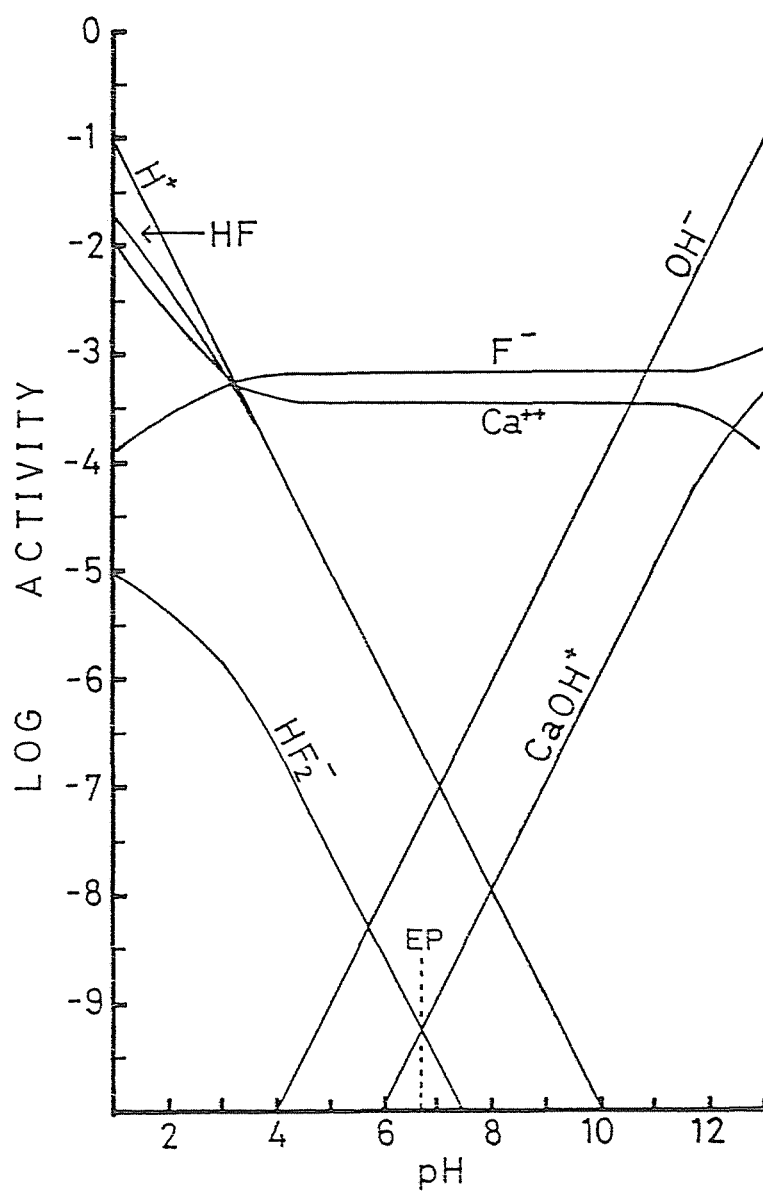
HF, HF₂⁻ の生成が無視できる領域では, 質量均衡は次のようになる。

$$\frac{1}{2}[F^-] = [Ca^{++}] + [CaOH^+] \quad \text{--- (4・7)}$$

(4・7)式に(4・1)式, (4・4)式を代入し整理すると(4・8)式になる。

$$[F^-] = \left\{ 2K_1 + 2K_1 \cdot K_4 [OH^-] \right\}^{1/3} \quad \text{--- (4・8)}$$

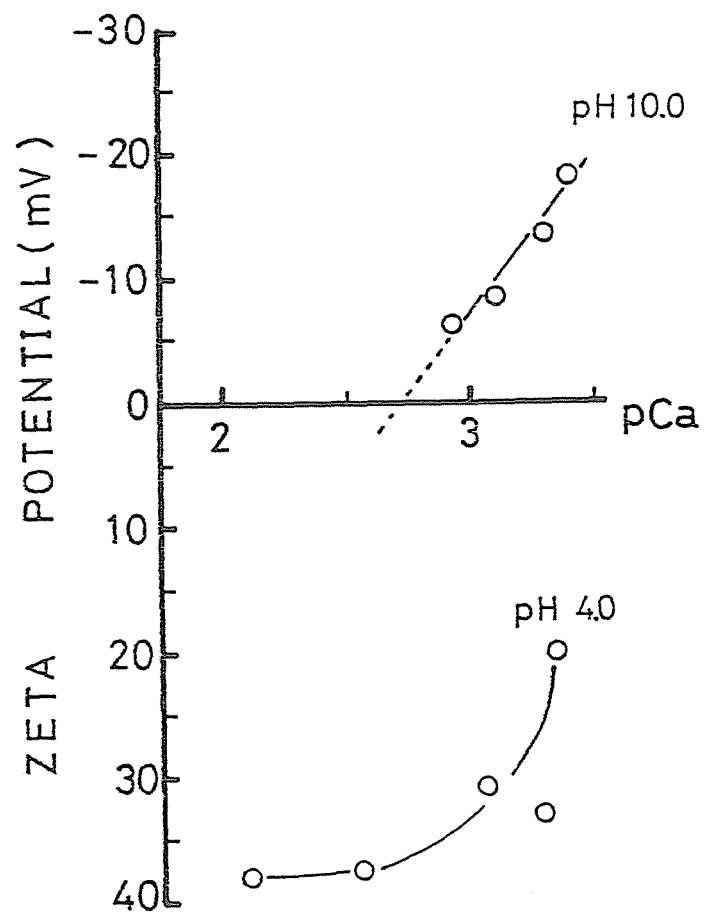
(4・1) ~ (4・8)式を用いて計算した結果を第4・4図に示した。なお, 第4・4図は, 前述より明らかのように水中の鉱物構成イオンは螢石のみから供給される系を対象としたものである。鉱物と平衡状態にある水溶液において, ある正に荷電した化学種Aとある負に荷電した化学種Bとが当量濃度存在する点をその化学種間の当量点, EP(A, B)と呼ぶこととし, 第4・4



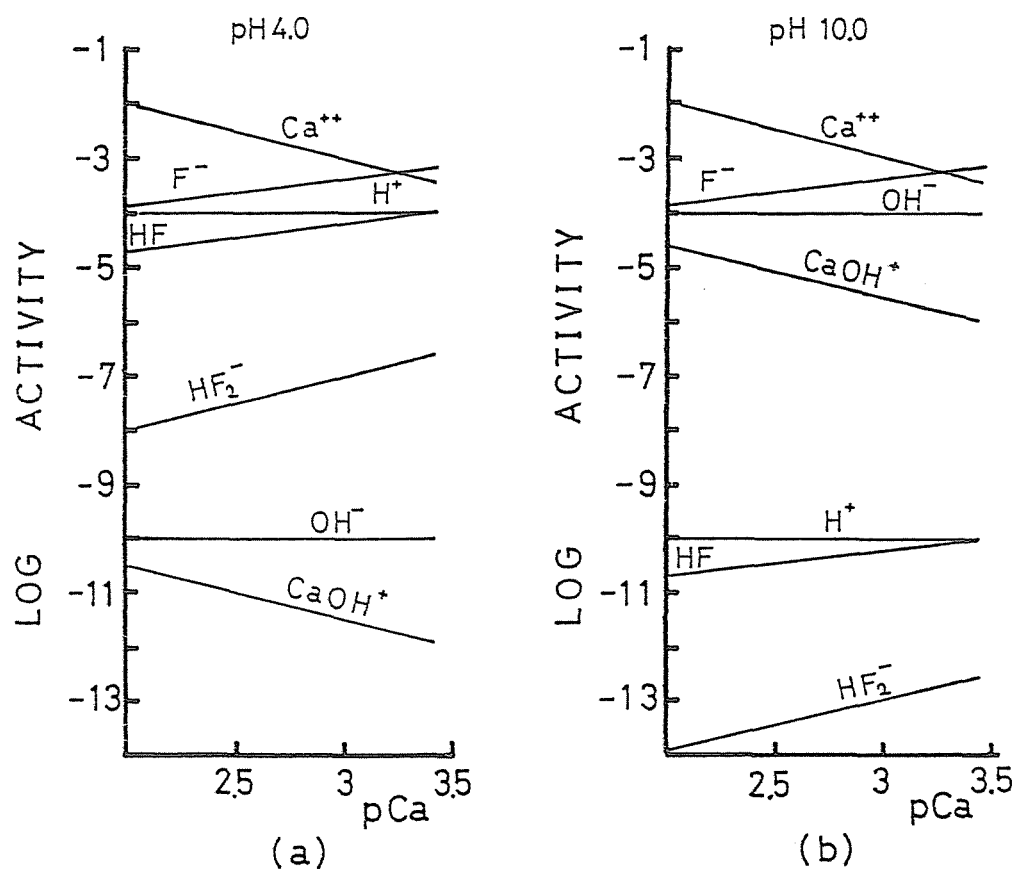
第4・4図 螢石と平衡にある水溶液中での各化学種活動度とpHの関係

図より $EP(CaOH^+, HF_2^-)$ の値を求めると pH 6.7 になる。

第4、5図に、液相中の Ca^{++} 濃度を变化させた場合の螢石のゼータ電位を示した。用いた水溶液中の Ca^{++} 濃度により螢石の溶解度は変化を受けるので、それぞれの系について平衡計算を行ない、液相中の Ca^{++} 濃度を算出した。同図において、 Ca^{++} 濃度は $pCa = -\log [Ca^{++}]$ として表示した。 pH 4.0 の時、螢石は全 pCa 領域で正に荷電しており、 Ca^{++} 濃度の増加につれて、その絶対値も大きくなる傾向がある。 pH 10.0 の時、螢石は Ca^{++} 濃度が低い領域では負に荷電している。 Ca^{++} 濃度が高い領域では、安定な流動電位を測定することができなくてゼータ電位を求めることは不可能であったが、外挿法より求めれば pCa 2.7 で負から正へ符号は反転する。この pCa 2.7 は、Choi²¹⁾ が求めた pCa 2.6 とほぼ一致した。 pH 4.0 と pH 10.0 における液相中の pCa と各化学種活動度との関係を、第4、6図(a), (b) にそれぞれ示した。第4、6図(b) より明らかなように、等電点である pCa 2.7 において、特にこれに対応する液相組成の条件(当量濃



第4・5図 液相中のpCaを変化させた場合の蛍石のゼータ電位



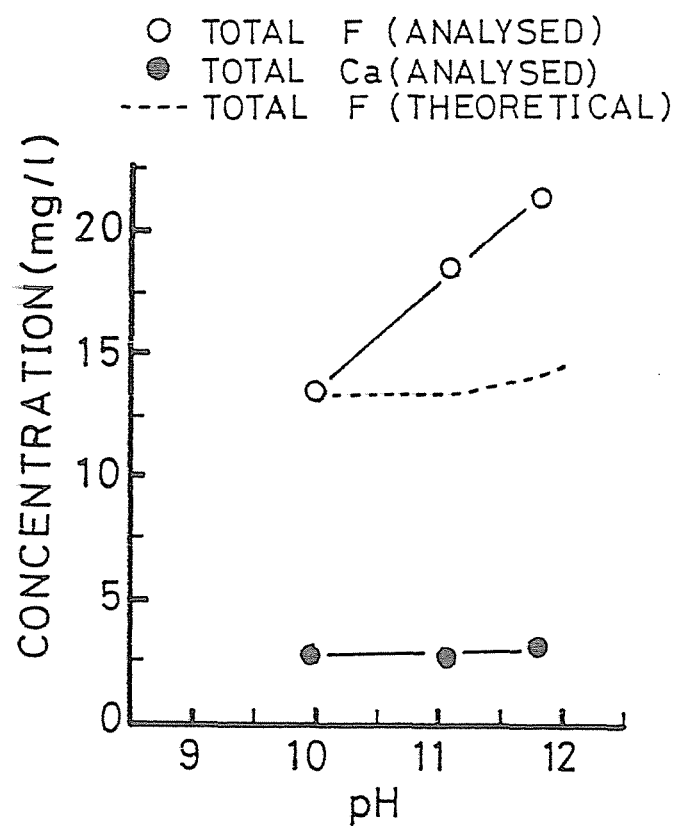
第4・6図 液相中の pCa と各化学種活動度の関係

度等) はみあたらない。この点については、後に考察することとする。

Bahrtら⁸⁾は、 F^- と OH^- のイオン半径^{b)}がほぼ等しいことから、アルカリ性領域においては、螢石表面の F^- と液相中の OH^- とのイオン交換反応により螢石表面へ OH^- が吸着することを指摘している。筆者も予備実験において同様の現象を認めたので、 F^- と OH^- のイオン交換吸着について検討を行なった。本実験においては、螢石試料2g(-400 mesh)をあらかじめ所定のpHに調節した水溶液50 ml中に懸濁し、マグネティック・スターラーで2時間攪拌後、遠心分離し、上澄液中の全カルシウム濃度と全フッ素濃度を測定した^{c)}。また同時に上澄液のpHも測定し、それを溶液のpHとした。その結果を第4・7図に示した。同図には、平衡計算より求めた全フッ素濃度を点線で示した。pH 10 ~ 12の領域において、全カルシウム濃度はほぼ一定である。一方、全フッ素濃度については、pHが高くなるにしたがい、

b) イオン半径 $F^- \approx 1.36 \text{ \AA}$, $OH^- \approx 1.40 \text{ \AA}$ ⁸⁸⁾

c) 定量分析は、カルシウムについては原子吸光分光分析法、フッ素についてはP-ジメチルアミノアゾフェニルアルソン酸による比色分析法⁶³⁾⁸⁵⁾で行なった。

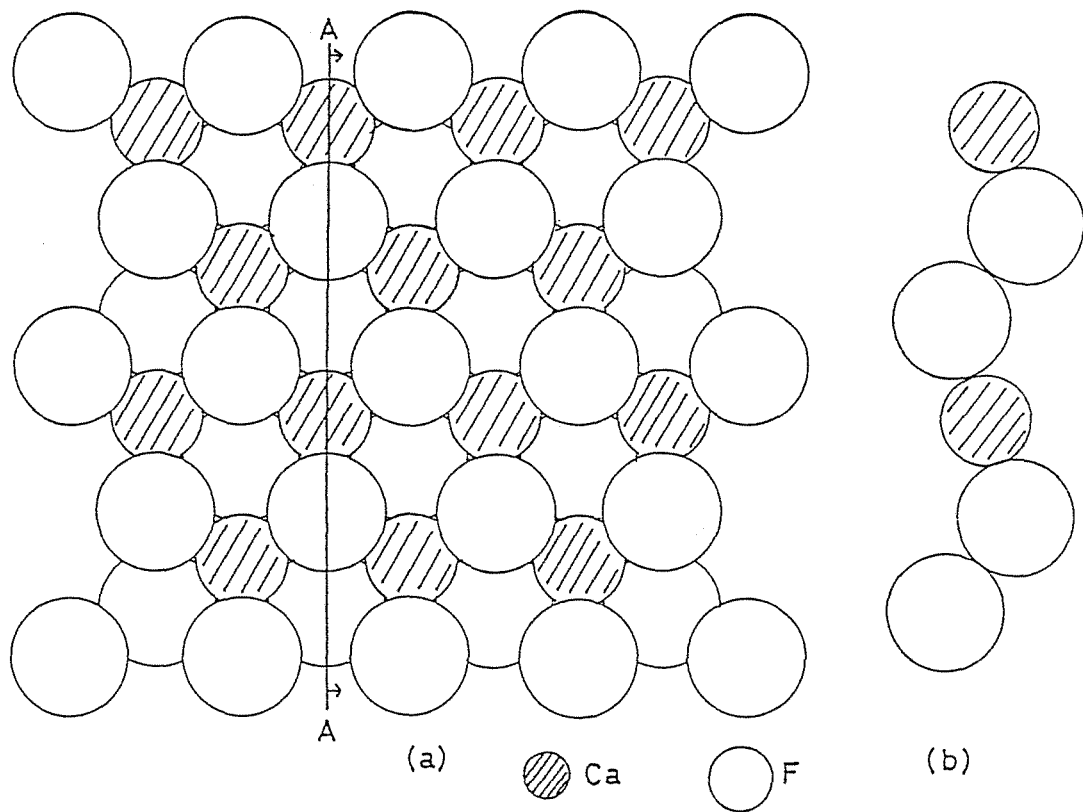


第4・7図 蛍石懸濁液における全フッ素濃度および全カルシウム濃度

分析値は平衡計算値に比べより高い値となる傾向を示している。これらの実験結果は、Baharらの指摘するようにアルカリ性領域では螢石表面の F^- と液相中の OH^- とのイオン交換反応が起きてゐる可能性を示してゐるものと考えられる。

一般に固体-水溶液系において、液相および固-液界面における化学種とその濃度は pH に依存するものであり、螢石はその溶解、析出過程を通して(4.1)～(4.4)式に示した種々の化学反応を伴いつながり最も安定な状態に移行するものと考えられる。第4.2図は、初期 pH 値を $HClO_4$ および KOH により調節した場合について、これらの変化の過程を pH 値の変動として測定した結果であり、螢石懸濁系は H^+ , OH^- の授受を行ないつつ、その系の安定な条件が含まれてゐる pH 領域 $pH6 \sim 7$ に向つて変化することを示してゐる。

螢石は(1,1,1)面に完全な π き開面を有しており、粉碎された螢石試料の表面は主に(1,1,1)面よりなると考え、その原子配列は第4.8図(a)に示したようになる。同図A-A断面を同図(b)に示す。螢石表面における原子の配列は、同図より明らかのように1



第4・8図 螢石の (1, 1, 1) 面における原子配列

個の Ca 原子と2個の F 原子が交互に規則的に配列し、
 F 原子の1つは外界からの影響を最も受け易い幾何学的
 位置にある。螢石と平衡にある水溶液中における Ca^{++} ,
 F^- の当量濃度は、第4・4図に示すように中性領域に
 おいてほぼ等しいが、^{d)}測定されたゼーメ電位は第4・3
 図に示すように pH により変化しており等電点は pH
 6.65である。一方、 $\text{EP}(\text{CaOH}^+, \text{HF}_2^-)$ は pH
 6.7であり、等電点とよく一致した値を示している。螢
 石表面への水分子の吸着と加水分解反応を考えると、 H^+
 は電気陰性度⁸⁸⁾の高い F^- に釣り、 OH^- は Ca^{++} に引か
 れることは、酸塩基平衡の立場からも理解し得るもので
 あろう。この作用により、螢石表面において電氣的均衡
 が保たれる点が、 pH のみを変化した時の等電点である
 と考えられる。この等電点と $\text{EP}(\text{CaOH}^+, \text{HF}_2^-)$ は
 ほぼ等しい値を示しているから、螢石表面の F^- と Ca^{++}
 のサイトにおいて生成された両化学種と、液相における
 CaOH^+ と HF_2^- 両化学種との間に平衡関係が存在し
 ていることが推論せられる。等電点より酸性側において
 は、 H^+ の吸着が優位となり、 OH^- の吸着は低下し、
 正の電位の上昇を来す原因となるであろう。螢石が水

d) $\text{pH } 7.0$ において $2[\text{Ca}^{++}] - [\text{F}^-] = 1.047 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$

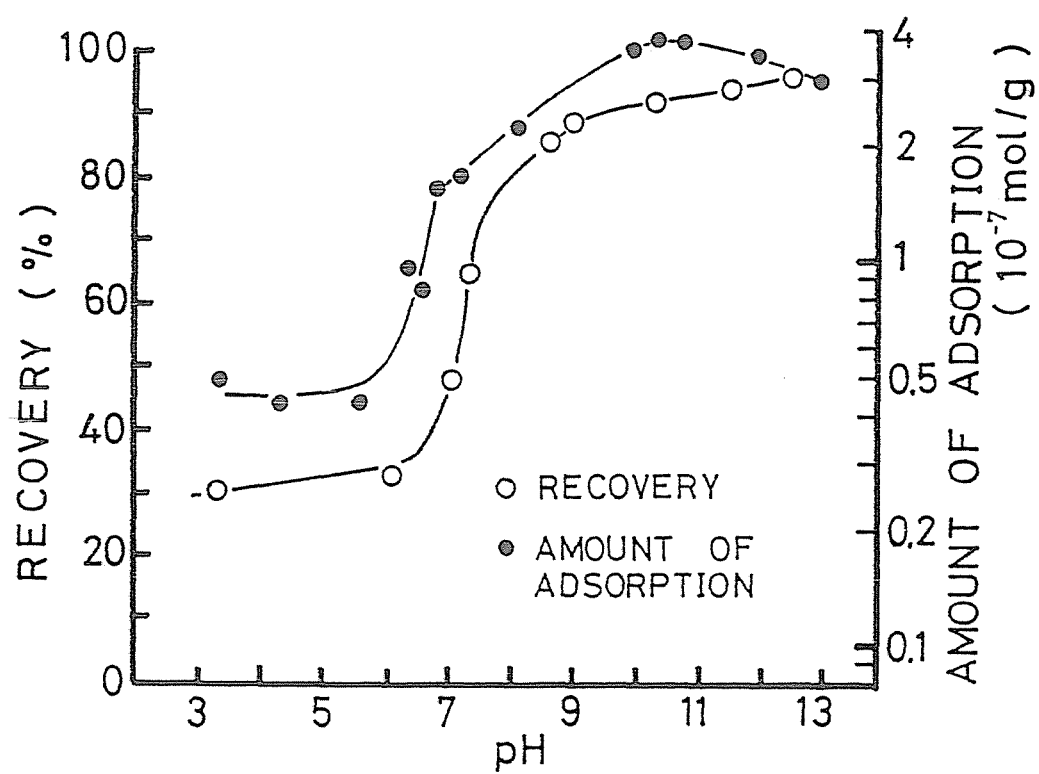
(活動度係数 = 1)

中に溶解し液相に供給し得る Ca^{++} 濃度は、 pH 5.4 ~ 10.8 において、ほぼ pCa 3.46 (第4・4図) であり、 pH 6.65 に等電点がある。一方、中性からアルカリ性領域 (ほぼ pH 7 ~ 10) にわたり、等電点は pCa 2.7 程度にある (第4・5図参照)。これらの現象は、液相中の Ca^{++} が表面 F^- 上の水和水を排除し、 F^- に隣接し結晶構造上安定した位置に吸着するためには、 F^- の大きな水合エネルギーに十分対応し得るだけの Ca^{++} 濃度を必要とすることを示していると考えられる。また液相中の F^- が脱水し、鉱物表面に吸着し、電位に影響をもたらすにも高い濃度を必要とすることが考えられる。螢石以外から液相へ鉱物構成イオンの供給がない場合、 pH 6.65 以上では、鉱物表面上の OH^- を取り込んだ Ca^{++} と H^+ を取り込んだ F^- の数の比は大きくなる傾向を示すため、螢石表面における正の電荷の低下と負の電荷の増加を生じ、負の電位の上昇を来すと考えられる。

このように螢石表面の電位の決定に際して、そのイオン結晶を構成している F^- の化学的性質、特に水分子との係わりにおける諸性質およびイオン種相互間の諸性質

などが大きな影響を与えていると考えられ、その電位を決定するうえで主要な役割をするイオン種として H^+ , OH^- の作用が現象的には顕著に表われてくると考えられる。また、鉱物構成イオンである Ca^{++} および F^- はその役割をはたし得るものであるが、その表面の電位に影響を持ったためには、より高い濃度を必要とすると考えられる。鉱物表面において相隣る2個の F^- を一対として把握し、その対が H^+ を取り込むことにより、また Ca^{++} が OH^- を取り込むことにより形成された化学種のそれぞれが液相中の HF_2^- , $CaOH^+$ と対応するとするならば、 HF_2^- と $CaOH^+$ も電位決定に対して重要な役割をはたしているイオン種とする理解の仕方も生じて来るであろう。

第4・9図に、DAA添加量を $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ として pH を変化させた場合の螢石の浮遊率を示した。螢石表面が正に荷電している領域では、螢石はあまりよく浮遊してゐないが、pH7あたりより急激に浮遊率が上昇し、螢石表面が負に荷電している領域では高い浮遊率が得られた。また同図に、DAAの初期濃度を $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ として pH を変化させた場合のDAA吸着量



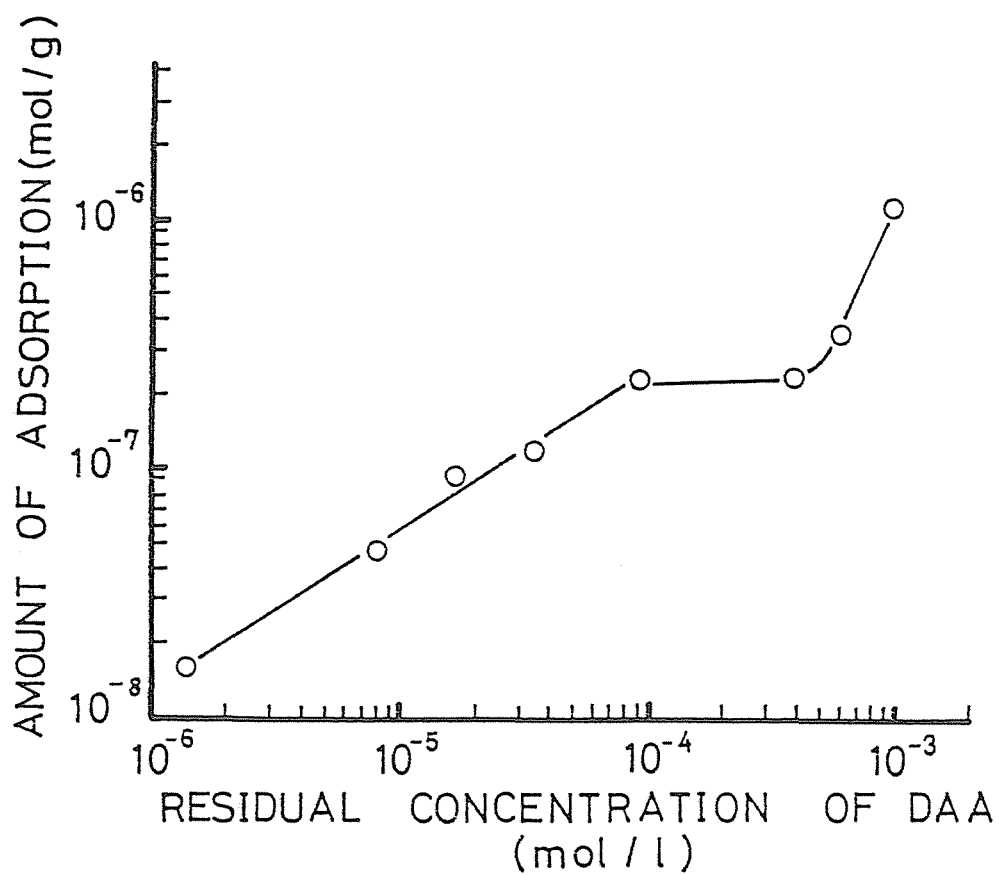
第4・9図

DAAを用いた場合の蛍石の浮遊率および蛍石に対するDAAの吸着のpH依存性

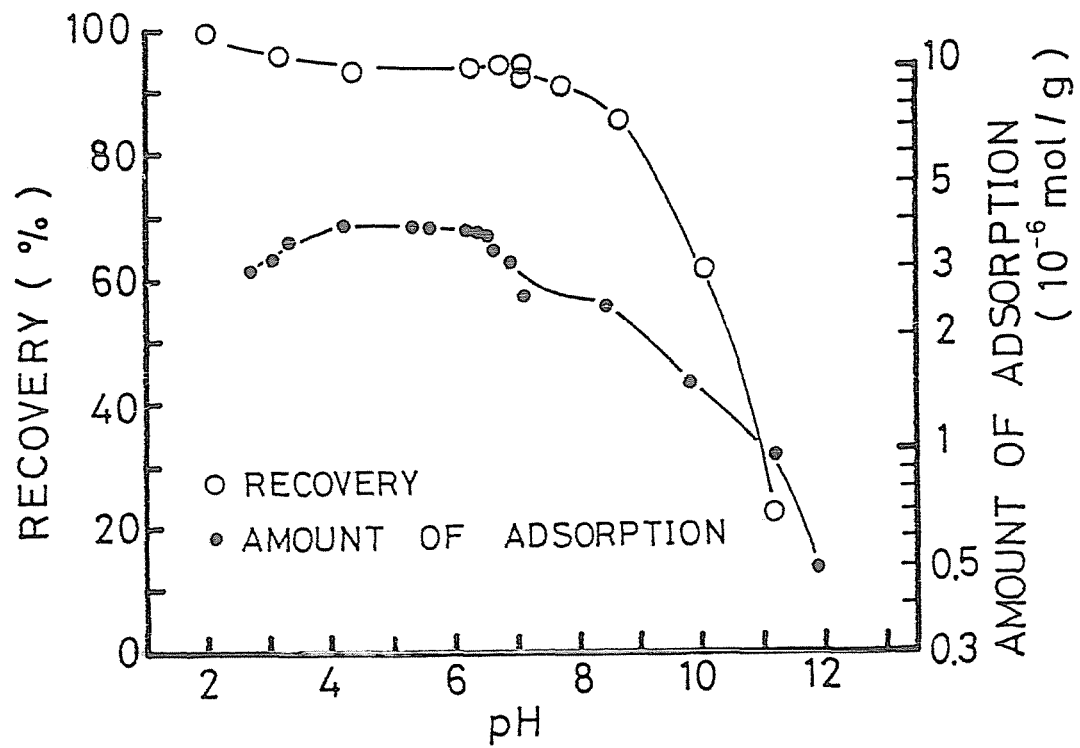
を示した。DAAはpH 6以下の螢石表面が正に荷電している領域ではあまり吸着しなかったが、等電点近傍より吸着量が多くなり、螢石表面が負に荷電している領域では高い吸着量が得られた。向井らは⁸⁴⁾各種カルシウム塩鉱物に対するドデシルアンモニウムクロライドの吸着について検討し、鉱種にかかわらずpH 10.6付近で吸着が最大になることを報告しているが、本実験でも吸着量はpH 10～11にかけて最大になった。DAA吸着量と浮遊率はよい対応をしており、また螢石表面の荷電状態と密接な相関がみられる。

螢石表面へのDAAの吸着等温線を第4・10図に示した。初期pHは9.0、測定終了時のpHは 6.6 ± 0.2 であった。DAA平衡濃度が $9.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ に達するまでは、DAA平衡濃度が増すとともにDAA吸着量も増加し、DAA平衡濃度が $9.1 \times 10^{-5} \sim 3.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ にかけてはDAA吸着量はほぼ一定の値を示し、DAA平衡濃度が $3.9 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上になるとDAA吸着量は急激に増加し始めた。

第4・11図に、SDS添加量を $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ としてpHを変化させた場合の浮遊率を示した。螢石表面が



第4・10図 螢石表面へのDAAの吸着等温線

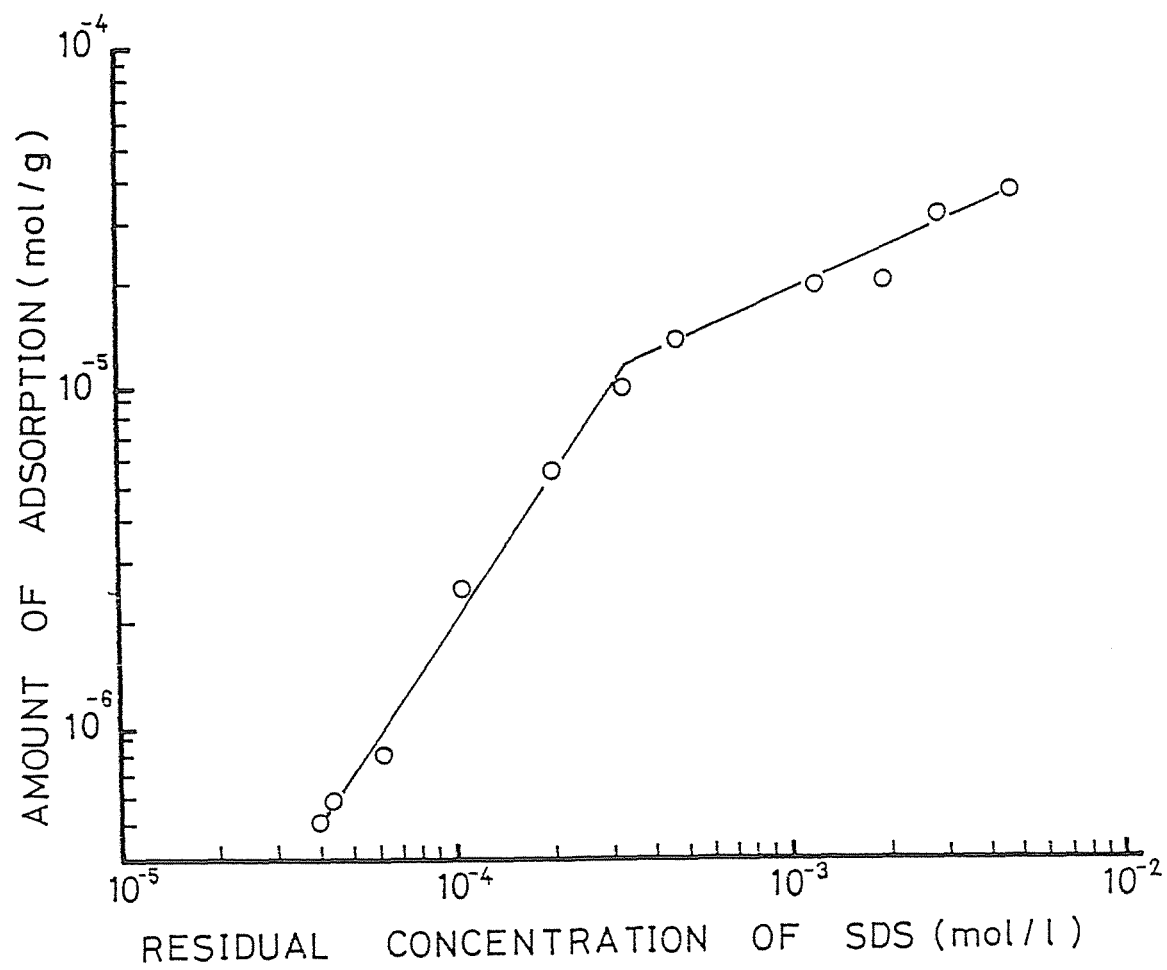


第4・11図

SDSを用いた場合の蛍石の浮遊率および蛍石に対するSDSの吸着のpH依存性

正に荷電している領域ではよく浮遊し，等電点付近より高い pH 領域になると徐々に浮遊率は低下してゆくが，蛍石表面が負に荷電している領域でもかなりよく浮遊している。また同図に，SDS の初期濃度を $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ として pH を変化させた場合の SDS 吸着量を示した。SDS は蛍石表面が正に荷電している領域でよく吸着しており，等電点より高い pH 領域になると pH の増加に伴い徐々に吸着量が減少する。この SDS 吸着量の減少は，浮遊率の低下とよい対応をしている。

蛍石表面への SDS の吸着等温線を第 4・12 図に示した。初期 pH は 2.8，測定終了時の pH は 3.5 ± 0.2 であった。SDS 平衡濃度が増すとともに，SDS 吸着量も増加し，吸着等温線は 2 本の直線で表わされる。直線の勾配は SDS 平衡濃度が $3.2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の点で変化し，これより SDS 平衡濃度が高くなると直線の勾配がゆるくなる。この蛍石試料の比表面積は，ガスクロマトグラフを用いた連続流動式のガス吸着法で測定したところ $2.04 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。SDS の有効分子断面積を $28 \text{ \AA}^2$ ⁽⁵³⁾ として，SDS が単分子層吸着するのに必要な吸着量を求めると $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ となり，吸着等



第4・12図 螢石表面へのSDSの吸着等温線

温線の屈折点における吸着量と一致した。

岩崎⁵⁷⁾, Cases¹⁷⁾ は, 捕収剤の鉱物表面への吸着のエネルギー ($\Delta F^{\circ}_{\text{ads}}$) を化学的な作用による部分 ($\Delta F^{\circ}_{\text{chem}}$) と電気的な部分 ($\sum e \psi_i$) とに分けて考察することができることを指摘している。

$$\Delta F^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta F^{\circ}_{\text{chem}} + \sum e \psi_i \quad \text{--- (4.11)}$$

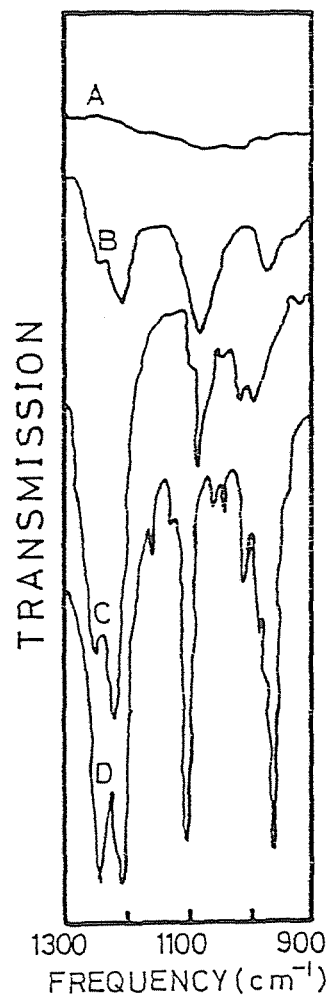
$\sum$: イオン価 e : 電子の荷電

ψ_i : 吸着面における電位

零電荷点 (P.Z.C) において, 鉱物表面の電位 (ψ_0) は0であるとするれば, $\psi_0 = \psi_i = 0$ となる。したがって, (4.11) 式は $\Delta F^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta F^{\circ}_{\text{chem}}$ となる。故に等電点が零電荷点と等しいとすると, 等電点における捕収剤の吸着のエネルギーは化学的な作用による部分のみによって表わされる。等電点における吸着量の最大吸着量に対する比および等電点における浮遊率は, それぞれ SDS の場合 0.87 および 93%, DAA の場合 0.31 および 37% である。このことより (4.11) 式により定義された関係に従うと, 捕収剤の吸着エネルギーを構成している化学的なエネルギーに基づく吸着の割合は, SDS のほうが DAA よりかなり高いことが推察される。

第4.13図に、蛍石, SDS, CDS および初期 pH 2.8, SDS 濃度 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ の溶液中で1時間 SDS を吸着させた蛍石の赤外線吸収スペクトルをそれぞれ示した。SDS 吸着後の溶液の pH は 3.3 であった。蛍石表面には3回の洗浄によっては除去することができた。吸着種が生成されているのが認められる。この吸着種の吸収ピークの波数 (cm^{-1}) は, 1250, 1205, 1080, 990 にある。一方 SDS のピークは, 1250, 1215, 1080, 1010, 990 にあり, また CDS のピークは, 1240, 1210, 1100, 960 にある。吸収帯 1250 ~ 1205 cm^{-1} は非対称 $S = O$ 伸縮によるもの, 吸収帯 1100 ~ 1080 cm^{-1} は対称 $S = O$ 伸縮によるもの, また吸収帯 1010 ~ 960 cm^{-1} は $\text{C}-O-C$ 伸縮によるものと考えられる。蛍石表面の吸着種の赤外線吸収スペクトルは, SDS や CDS の吸収スペクトルと類似しているが異なった波数の吸収ピークを有し, 蛍石表面にドデシル硫酸イオンが化学吸着することにより生成された表面ドデシル硫酸カルシウムの存在を示していると考えられる。Sheppard は⁹⁶⁾ SDS の CaF_2 への吸着を赤外線吸収スペクトルを用いて研究し, 著者の結果と同

- A FLUORITE
B FLUORITE AFTER CONTACT
WITH 1.5 mM SDS
C SDS
D CDS



第4・13図 赤外線吸収スペクトル

様に，その吸着種の吸収スベクトルはSDS，CDS，
トデシル硫酸単独のスベクトルとも，SDSとCDSの
混合物のスベクトルとも異なることを示し，表面トデシ
ル硫酸カルシウムの存在を指摘している。

以上のことより，SDSの蛍石表面への吸着は，静電
気的な吸着のみとは考えられず，表面トデシル硫酸カル
シウムを生成する化学吸着もその吸着に重要な役割をは
たしていると考えられる。一方，DAAの蛍石表面への
吸着は主に静電気的な吸着に基づくと考えられる。

4.4 結言

蛍石を対象に，その鉱物-水溶液系の界面性状と浮遊
性について検討を行った。

HClO₄とKOHを用いてpHのみを変化させた場合
の蛍石の等電点は，pH6.65であった。蛍石のH⁺,OH⁻
消費量零点はpH6.4であり，蛍石懸濁液のpHはpH
6へ7に向かって変化した。また熱力学のデータより求め
たEP(CaOH⁺,HF₂⁻)の値はpH6.7であり，これ
らの値は互いにほぼ一致を示した。

液相中の Ca^{++} 濃度を変化させた場合、 $\text{pH} 4.0$ において螢石は全 pCa 領域で正に荷電しているが、 $\text{pH} 10.0$ においてその等電点はほぼ $\text{pCa} 2.7$ であった。

螢石表面の電位の決定には、そのイオン結晶構成イオン種の水分子との係わりにおける諸性質が大きな影響を及ぼしており、その電位の決定に主要な役割をするイオン種として H^+ , OH^- および Ca^{++} , F^- を挙げ得る。また、 CaOH^+ および HF_2^- も、そのようなイオン種のひとつとみなすことができるであろう。

捕収剤として SDS および DAA を用い、螢石の浮遊性および螢石表面への吸着性について調べ、あわせて表面に生成された SDS 吸着種を赤外線吸収スペクトル分析法によって検討した。それらの結果より、 SDS の螢石表面への吸着は、表面ドデシル硫酸カルシウムを生成する化学吸着と静電氣的吸着の両者に基づき、一方 DAA の吸着は主として静電氣的吸着に基づくことを明らかにした。

第5章 重晶石，方解石，灰重石の水溶液中における界面性状と浮遊性

5・1 緒言

塩類鉱物の電位決定イオンは，一般にその鉱物構成イオンであると考えられている。しかしながら，第3章，第4章で述べたように，菱マンガン鉱，螢石の界面性状には，鉱物構成イオンとともに， H^+ ， OH^- や鉱物構成イオンが液相の条件に応じて生成した種々の化学種が密接に関与している。また，面鉱物に対してドデシルアミン塩は静電氣的に吸着するが，ドデシル硫酸塩は菱マンガン鉱に対して静電氣的に，螢石に対して化学吸着と静電氣的吸着の両者に基つき吸着する。このように，塩類鉱物－水溶液系の界面性状と浮遊性については一率に論じ難い点が多く，優先浮選技術を確立するうえで，幅広い，系統的な研究が必要である。そこで本章では，重晶石，方解石，灰重石を対象に，鉱物－水溶液系の界面性状と浮遊性について研究を行なった。

5.2 試料および実験方法

試料として、勝山鉍山産重晶石、轟鉍山産方解石、鐘打鉍山産灰重石および市販試薬の硫酸バリウム、炭酸カルシウムを用いた。各鉍物試料は結晶の純粋な部分を手選後、よく蒸留水で水洗し、真空乾燥後、メノウ乳鉢で粉砕した。なお重晶石試料については、手選の前に稀塩酸処理と十分な水洗を行ない、不純物の除去を行なった。 $-20+35$ meshのものを流動電位測定用、 $-100+150$ meshのものを浮遊率測定用、 -270 meshのものを電位差滴定用および懸濁液pHの経時変化測定用としてそれぞれ実験に供した。

陰イオン捕収剤のドデシル硫酸ナトリウム(SDS)は市販試薬を、陽イオン捕収剤のドデシルアンモニウムアセート(DAA)はドデシルアミンと氷酢酸から合成したものを用了。pHの調節はすべて HClO_4 と KOH で行なった。

H^+ 、 OH^- 消費量の測定は、第3章で述べたものと同じ装置、方法で電位差滴定法により行なった。実験は、方解石、試薬炭酸カルシウムについては既報の菱マンガン

鉍の場合と同様に大気雰囲気下で行ない、他の試料についてはすべて窒素雰囲気下で行なった。なお、支持電解質として KNO_3 あるいは HCl を用い、イオン強度を0.01として測定を行なった。

懸濁液のpH経時変化の測定は、第3章で述べたものと同じ装置、方法により行なった。

ゼータ電位の測定は、第3章で述べたものと同じ装置、方法で流動電位法により行なった。本測定および懸濁液のpH経時変化の測定には、支持電解質として KNO_3 が用いられ、イオン強度をゼータ電位測定の場合0.001、懸濁液のpH経時変化測定の場合0.01として測定を行なった。

浮選実験は、ハリモンド・チューブを用いて第4章で述べたものと同じ方法で行なった。実験終了後、溶液のpHを測定し、それを浮選pHとした。

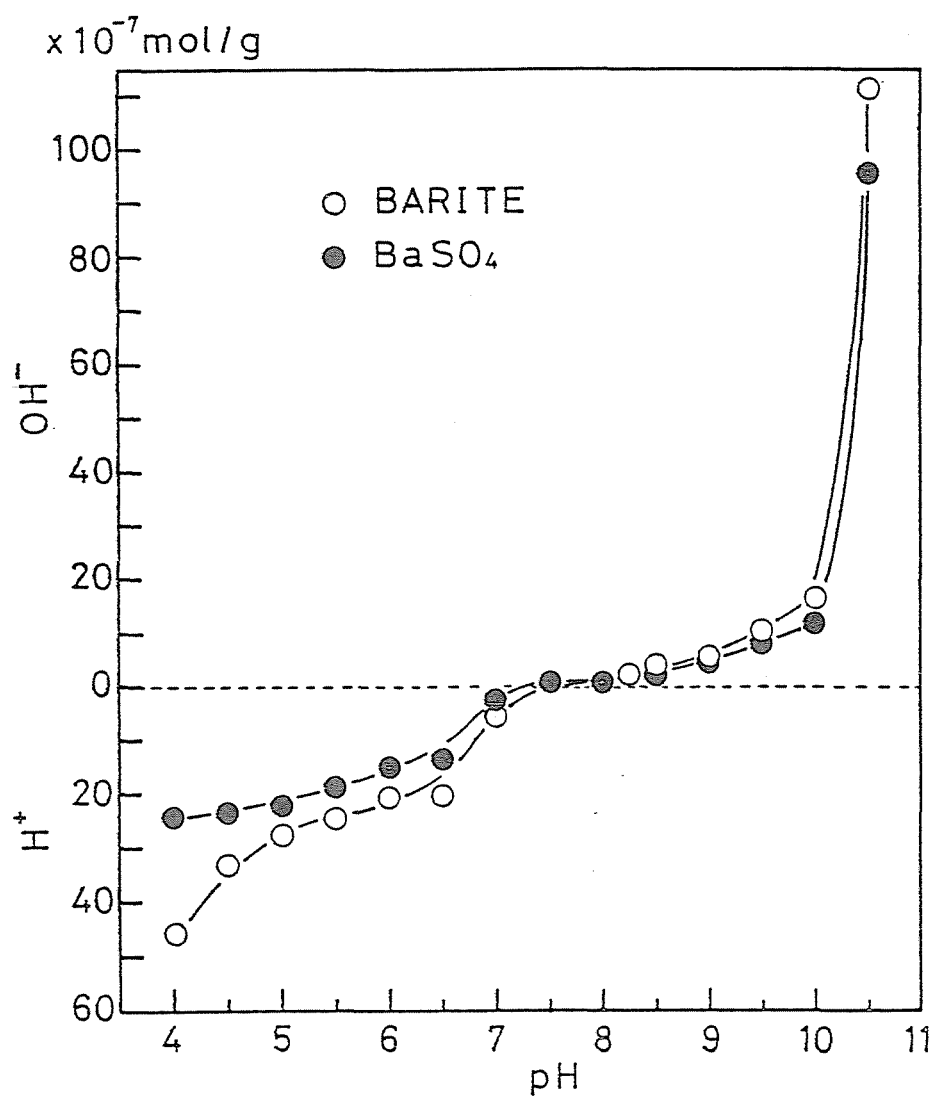
ドデシル硫酸金属塩の溶解度積は、Fuerstenau らが用いた方法に準じて次のような方法で求めた。既知濃度の金属イオンを含む溶液に所定量のSDSを添加し、よく攪拌した後、30分間静置し、その後再び攪拌した後、分光光度計を用いて400 nm で吸光度を測定した。

吸光度を SDS 濃度に対してプロットすることにより、沈殿が生成し始める点を求めることができる。この測定値より、Debye-Hückel 理論を用いて溶解度積を求めた。なお、金属イオン水溶液の調製は $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて行なった。

使用した試薬はすべて試薬特級である。ただし、ドデシルアミンのみは試薬一級を用いた。

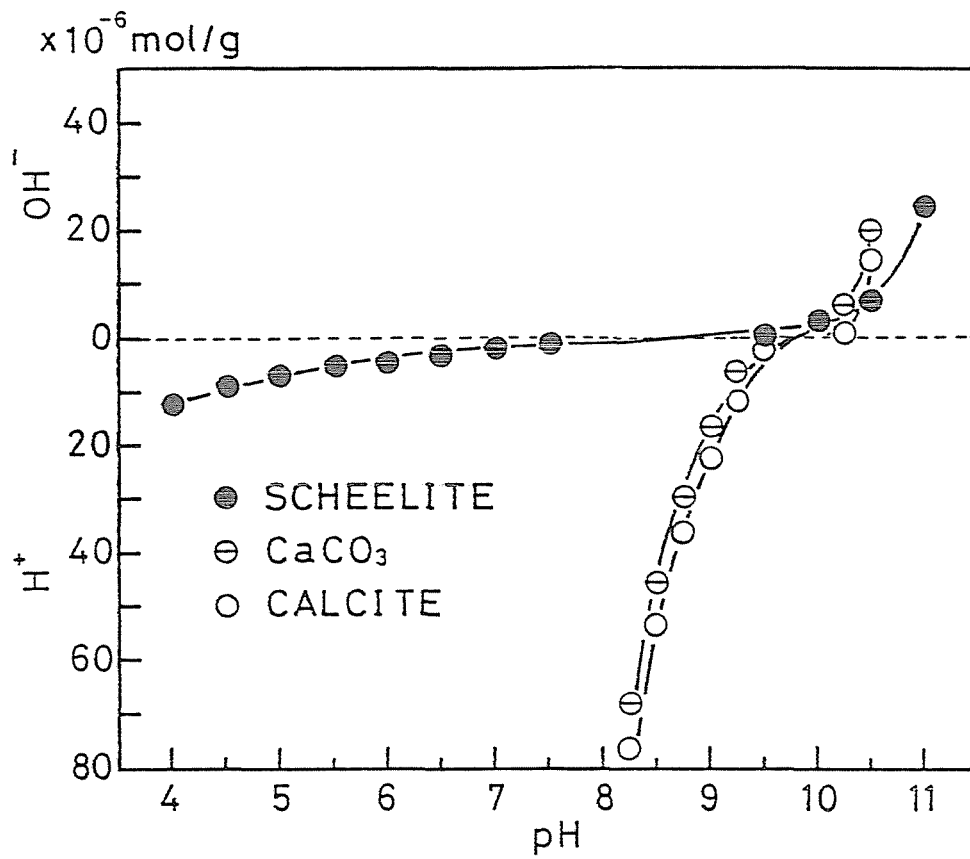
5.3 実験結果

鉱物懸濁液における H^+ , OH^- 消費量は、水溶液中に鉱物が存在するため液相の pH を変化するのに余分に必要とした H^+ , OH^- 量であり、これは液相中に溶解・解離してきた鉱物構成イオンとの反応および鉱物-水溶液界面への吸着のために消費された量である。重晶石および試薬硫酸バリウムについての測定結果を第 5.1 図に、灰重石、方解石および試薬炭酸カルシウムについての結果を第 5.2 図に示した。 H^+ , OH^- 消費量が零になる点は、重晶石については pH 7.4, 試薬硫酸バリウムについて



第5・1図

重晶石、試薬硫酸バリウム懸濁液における H^+ 、 OH^- 消費量とpHの関係

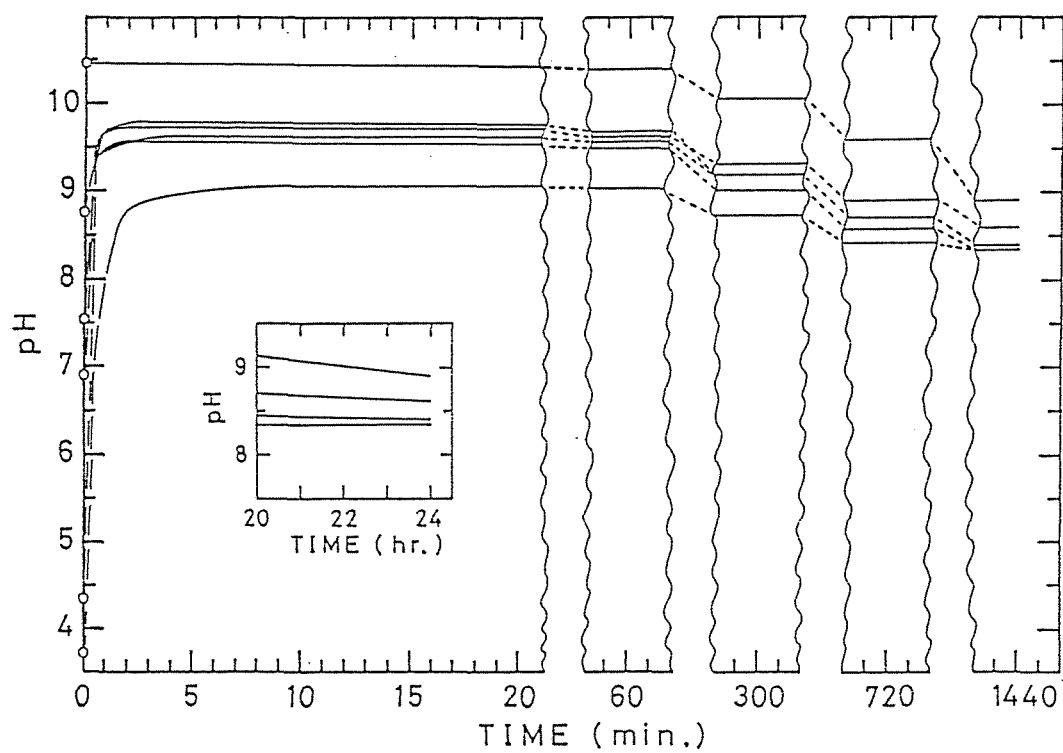


第5・2図 灰重石、方解石および試薬炭酸カルシウム懸濁液における H^+ 、 OH^- 消費量とpHの関係

は pH 7.3 で、両者よく一致した値を示した。また、灰重石についてのその値は pH 8.6 であり、方解石および試薬炭酸カルシウムについてはともに pH 9.8 であった。

初期 pH が 3.7, 4.3, 6.8, 7.5, 8.8, 10.5 のそれぞれの水溶液に試薬炭酸カルシウムを懸濁させた場合の懸濁液 pH の経時変化を第 5・3 図に示した。同図より明らかなように初期 pH が 10.5 の場合を除き、いずれも懸濁液の pH は急激に上昇し、5 分後には pH 9.0 ~ 9.8 の値に到達した。それ以降、懸濁液の pH は徐々に低下し、24 時間後には pH 8.3 ~ 8.6 の範囲のある値に収束する傾向を示している。初期 pH が 10.5 の場合、懸濁液の pH は時間とともに徐々に低下し、24 時間後には pH 8.9 となり、なお低下する傾向を示している。

方解石の懸濁液 pH の経時変化は、第 5・3 図とほぼ同様の傾向を示した。初期 pH が 4.1, 5.2, 6.4, 8.9 の場合、懸濁液の pH は 5 分後 9.5 ~ 9.9 の値を示し、24 時間後には pH 8.1 ~ 8.4 の値に到達した。また初期 pH が 10.2 の場合には、懸濁液の pH は時間とともに徐々に低下し、24 時間後には pH 8.2 の値に到



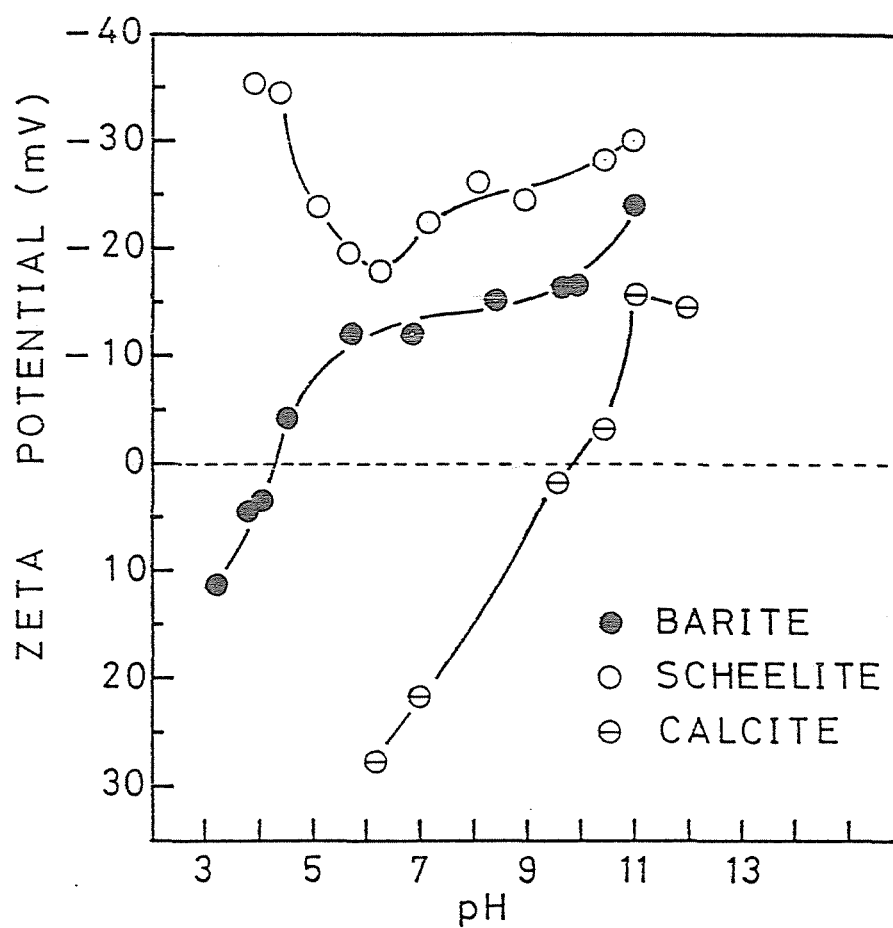
第 5 ・ 3 図 試薬炭酸カルシウム懸濁液の pH 経時変化

達した。

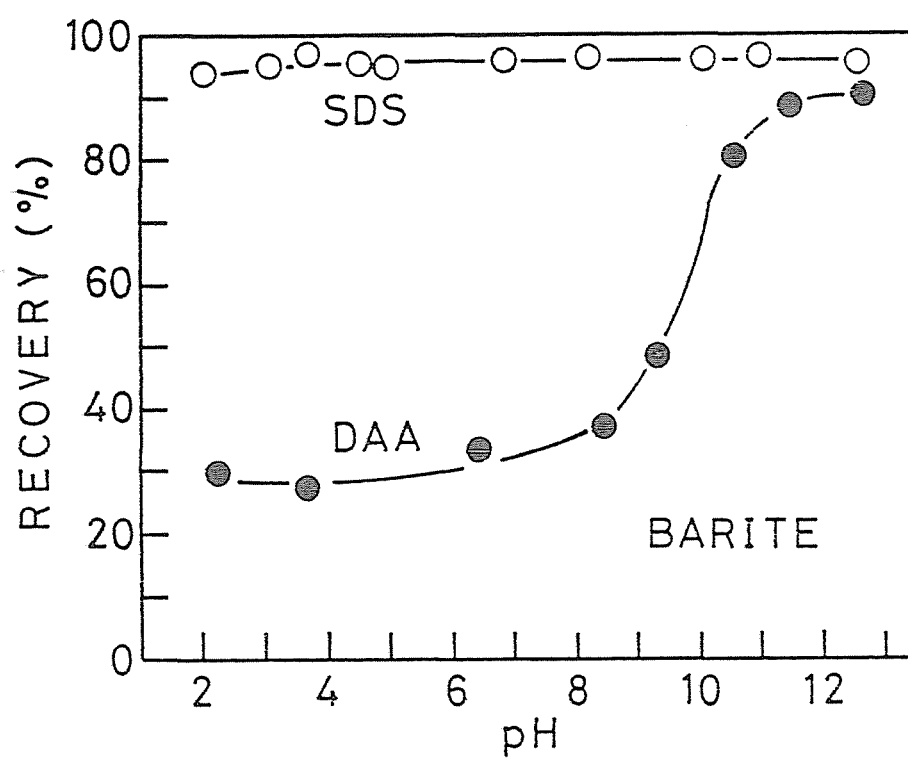
流動電位法で測定した重晶石，方解石，灰重石のゼータ電位とpHの関係を第5・4図に示した。同図より明らかのように重晶石の等電点はpHで表わすとpH 4.3であり，方解石の等電点はpH 9.8であった。一方，灰重石のゼータ電位は測定したpH範囲で常に負であり，その絶対値はpH 6付近で最小であった。

SDSおよびDAAの添加量を $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ と一定にして，pHを変化させた場合の重晶石，方解石，灰重石の浮遊率を第5・5図，第5・6図および第5・7図にそれぞれ示した。重晶石（第5・5図）については，DAAを捕収剤とした場合，高いpH領域でよく浮遊しているが，pHの低下にともなう浮遊率は減少する傾向を示した。SDSを捕収剤とした場合，全pH領域で高い浮遊率が得られた。

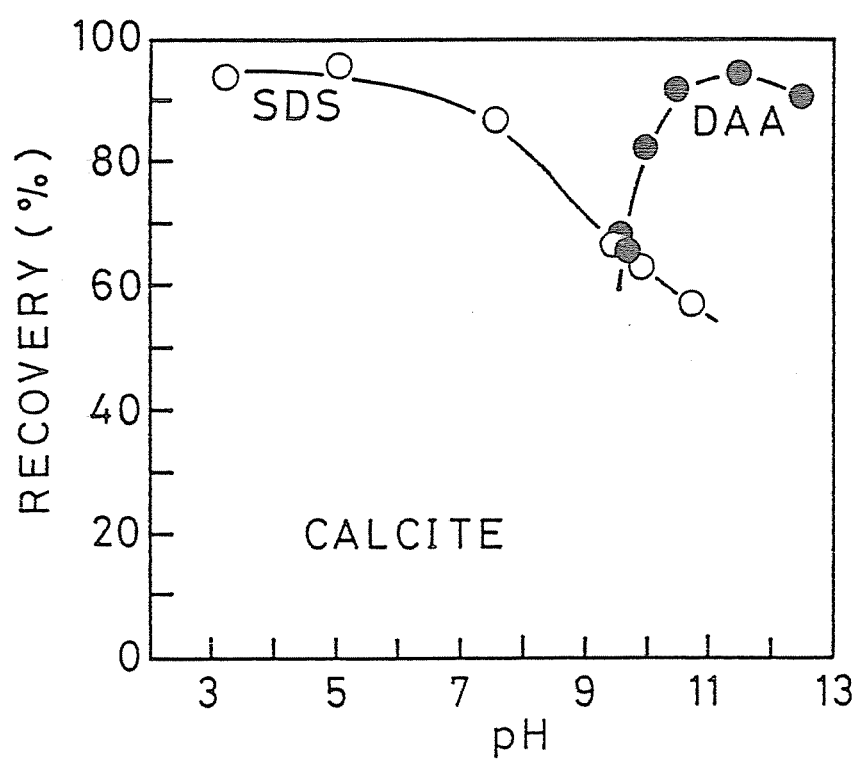
方解石（第5・6図）については，捕収剤としてSDSを用いた場合，pH 7以下の酸性領域で，また捕収剤としてDAAを用いた場合，pH 10.5以上のアルカリ性領域でそれぞれ高い浮遊率が得られた。また，両浮遊率曲線でほぼ同じ浮遊率を示したのはpH 9.8付近であ



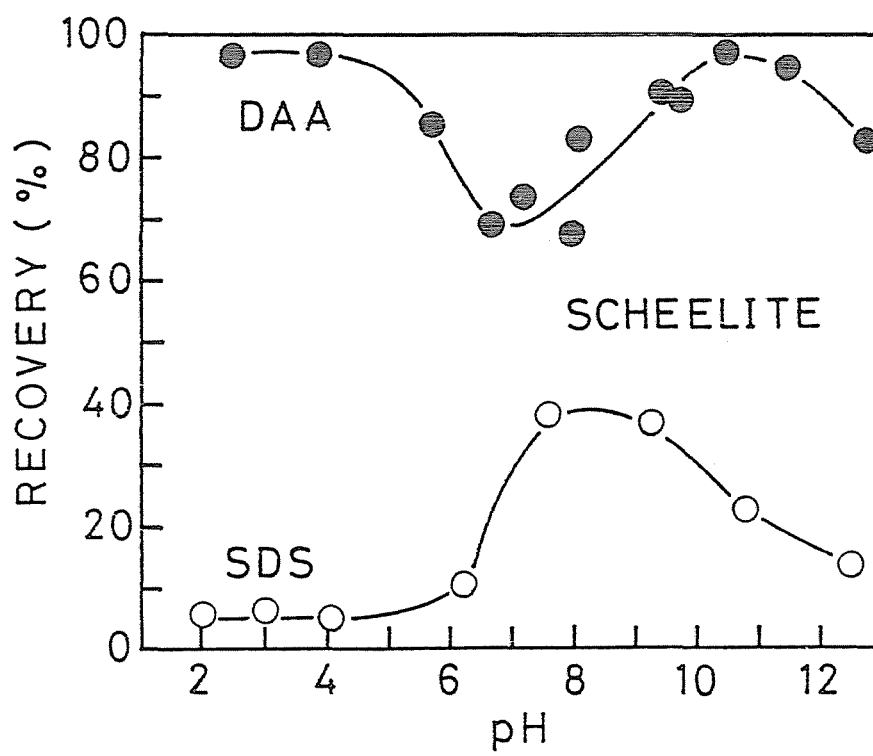
第5・4図 重晶石、灰重石、方解石のゼータ電位とpHの関係



第5・5図 SDSおよびDAAを用いた場合の重晶石の浮遊率



第5・6図 SDSおよびDAAを用いた場合の方解石の浮遊率



第5・7図 SDSおよびDAAを用いた場合の灰重石の浮遊率

った。

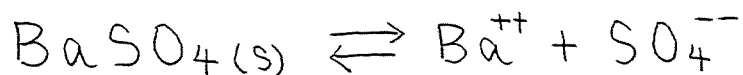
灰重石（第5・7図）については、DAAを捕収剤とした場合、強酸性領域で高い浮遊率が得られているが、pHが上昇するにつれ浮遊率は低下し、pH6～7の範囲では約70%となり、さらにpHが高くなると、浮遊率は再び上昇し始め、pH10～11の範囲で最も高い浮遊率が得られるが、それより高いpH領域ではまた浮遊率が低下する傾向があった。一方、SDSを捕収剤とした場合、灰重石の浮遊率はpHの低い領域できわめて低いが、pH6付近より増加し始め、pH7～8付近で最大になり約40%を示した。さらにpHが高くなるに伴い、浮遊率は低下する傾向を示した。

本研究において求めたドデシル硫酸カルシウムおよびドデシル硫酸バリウムの溶解度積の値は、それぞれ 1.3×10^{-10} および 9.0×10^{-12} であった。^{a)} 第3章と関連しドデシル硫酸マンガンについても測定を行なったが、 Mn^{++} 初期濃度が 1 mol/l の溶液にSDSを $6 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (SDSのCMC⁷⁰⁾) 添加しても沈殿は生成されなかった。このことより、ドデシル硫酸マンガンの溶解度積が非常に大きいことが推察される。

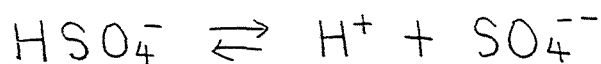
a) Shergold⁹⁶⁾ および Cumings ら²²⁾ は、溶解度積についてドデシル硫酸カルシウム 3.3×10^{-9} 、ドデシル硫酸バリウム 10^{-12} の値を報告している。

5.4 考察

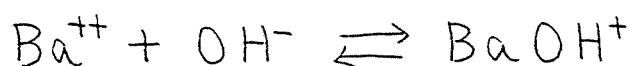
重晶石-水系においては、水溶液中で次のような反応が考えられる。¹⁵⁾⁶⁶⁾



$$K_1 = [\text{Ba}^{++}][\text{SO}_4^{--}] = 1.5 \times 10^{-9} \text{ --- (5.1)}$$

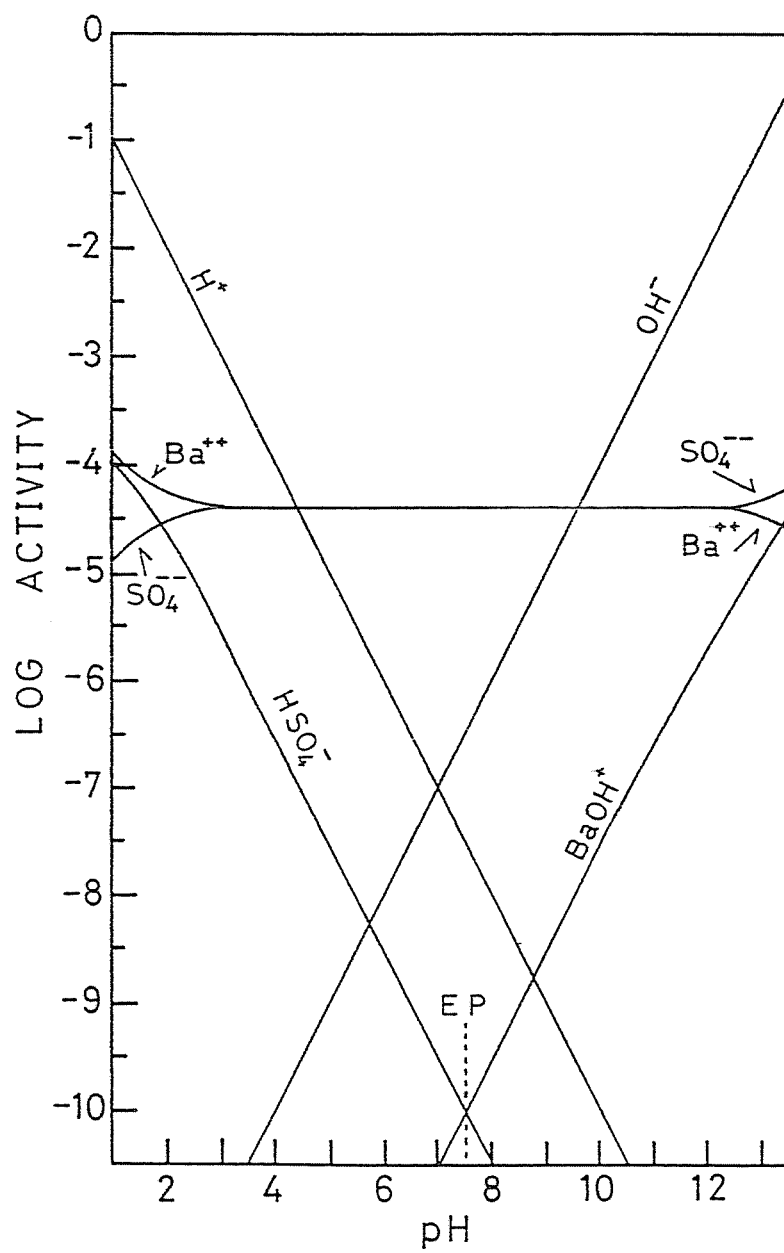


$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{--}]}{[\text{HSO}_4^-]} = 1.26 \times 10^{-2} \text{ --- (5.2)}$$



$$K_3 = \frac{[\text{BaOH}^+]}{[\text{Ba}^{++}][\text{OH}^-]} = 10^{0.64} \text{ --- (5.3)}$$

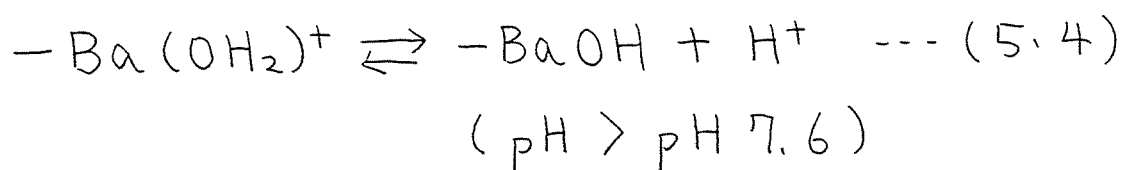
イオン平衡論の立場から、(5.1) ~ (5.3) 式を用いて、重晶石と平衡にある水溶液中の各化学種活動度と pH との関係を求めると第 5.8 図のようになる。なお、本研究では鉱物構成イオンを人為的に添加しない系を対象としてゐる。同図より明らかのように BaOH^+ と HSO_4^- が当量濃度存在する点、すなわち $\text{EP}(\text{BaOH}^+, \text{HSO}_4^-)$ は pH 7.6 であり、重晶石および試薬硫酸バリウムの H^+ , OH^- 消費量零点である pH 7.4 および pH



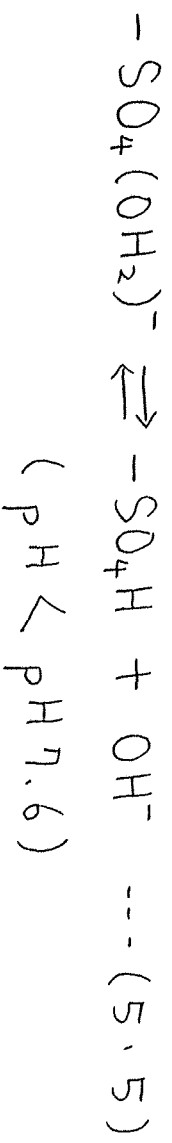
第5・8図 重晶石と平衡にある水溶液中での各化学種活動度とpHの関係

7.3 とほぼ一致する。また重晶石の D A A による浮選結果は、第 5、5 図に示すようにこれらの pH 値を越えると浮遊率の向上が認められる。一方、重晶石の pH で表わした等電点は pH 4.3 であり、上述の結果との間に大きな差を示した。

第 5、8 図に示されているように、液相における Ba^{++} および SO_4^{--} の濃度は強酸性および強アルカリ性領域を除く広い pH 範囲にわたって等しく、この系で液相中の鉱物構成イオン種の主体をなしている Ba^{++} および SO_4^{--} の濃度は pH には依存していない。このような場合、鉱物表面のバリウムイオン種および硫酸イオン種の加水分解に基づく電荷の均衡がとれる条件は、螢石の場合（第 4 章 参照）と同様に、鉱物構成イオンに係わる化学種が水溶液中で最も安定な状態を示す点である EP ($BaOH^+$, HSO_4^-)^{b)}、すなわち pH 7.6 である。これは H^+ , OH^- 消費量零点が EP ($BaOH^+$, HSO_4^-) の点と一致していることから理解されるであろう。この関係は次式により示されるであろう。



b) この系の場合、この点は液相中の鉱物構成イオンが関与する全化学種の総電荷量が零となる点、すなわち IEP (a.g.) でもある。

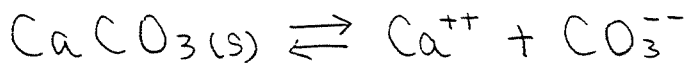


一方、前述のように重晶石のpHで表わした等電点はpH 4.3にあり、このことは重晶石表面の硫酸イオン種の加水分解が進行したところで、重晶石表面の正味の電荷が均衡を生ずることを示している。液相組成との平衡関係に基づき重晶石の表面加水分解が、重晶石表面の電荷を完全に決定するものではなく、単純な表現をするならば、表面硫酸イオン種の中のある割合のものは液相との平衡が他のものとはずれており、より低いpHにおいて正味の電荷の均衡が達成せられるものと考えられる。その原因としては重晶石へき開面形成条件と硫酸イオンの共鳴混成体の複雑さなどが挙げられるであろう。H⁺、OH⁻消費量-pH曲線(第5・1図)、ゼータ電位-pH曲線(第5・4図)の形状が類似しているのは上述のことからの反映と考えられる。

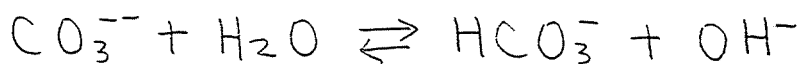
DAAを用いた場合、重晶石の浮遊率はH⁺、OH⁻消費量が零になるpH 7.4よりモアルカリ性側で増加しており、また浮遊率-pH曲線(第5・5図)とゼータ電位-pH曲線(第5・4図)の形状がpH 7.4近傍より高

い pH 領域で類似していることから、鉱物表面においては、表面加水分解化学種 ($-BaOH$) の増加により、 $-SO_4^-$ の吸着席への DAA の吸着が促進されていると考えられる。

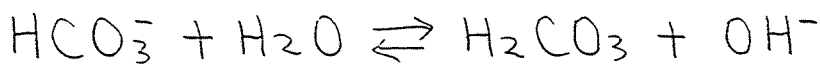
方解石-水系においては、水溶液中で次のような反応が考えられる。^{15) 40) 66)}



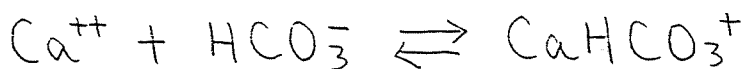
$$K_6 = [Ca^{++}][CO_3^{--}] = 10^{-8.3} \quad \text{--- (5.6)}$$



$$K_7 = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{--}]} = 10^{-3.7} \quad \text{--- (5.7)}$$



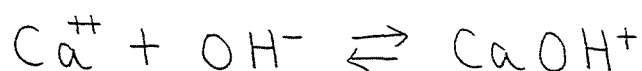
$$K_8 = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = 10^{-7.6} \quad \text{--- (5.8)}$$



$$K_9 = \frac{[CaHCO_3^+]}{[Ca^{++}][HCO_3^-]} = 10^{1.26} \quad \text{--- (5.9)}$$

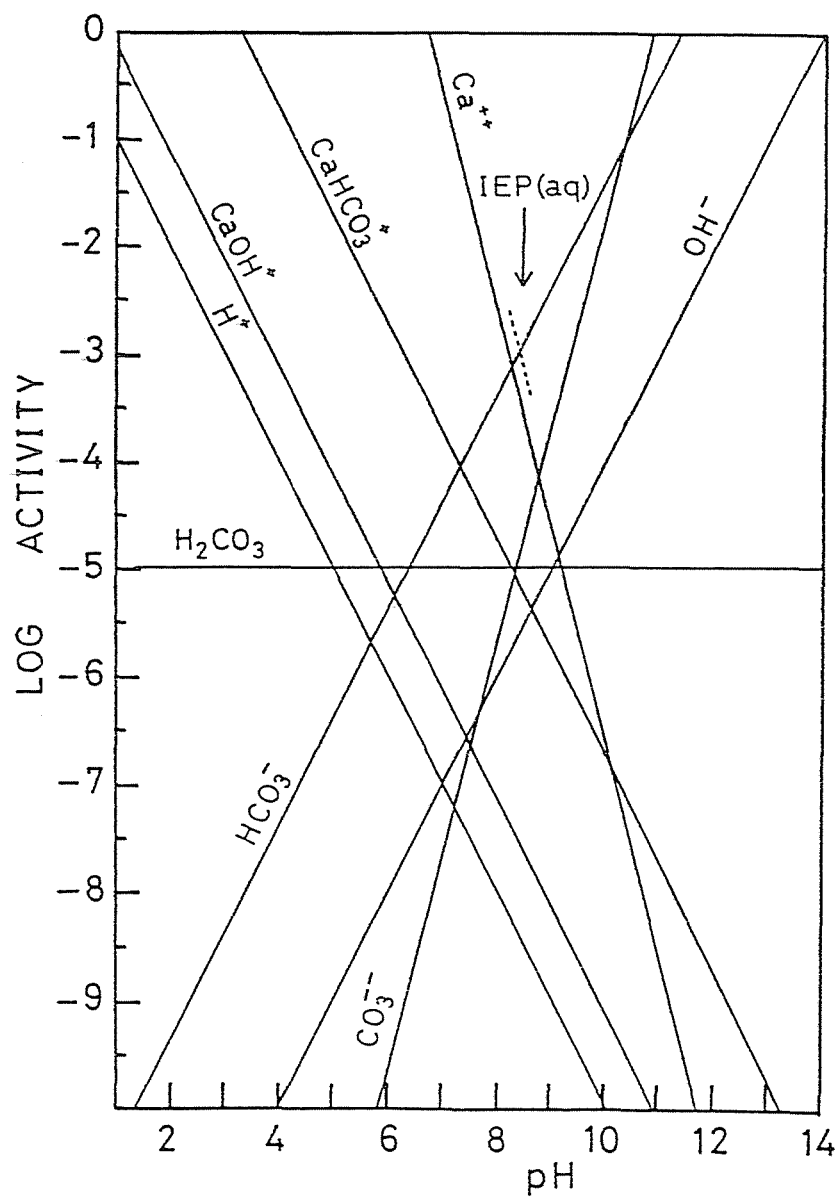


$$K_{10} = \frac{P_{CO_2}}{[H_2CO_3]} = 10^{1.47} \quad \text{--- (5.10)}$$



$$K_{11} = \frac{[\text{CaOH}^+]}{[\text{Ca}^{++}][\text{OH}^-]} = 10^{1.51} \quad \text{--- (5.11)}$$

炭酸塩-水溶液系の平衡は、その水溶液が気相と接触している場合と接触していない場合の二つの平衡問題に大別され、また前者の場合は気相中の CO_2 ガス分圧 (P_{CO_2}) に対応した平衡が存在する。そこで大気中の P_{CO_2} を $10^{-3.5} \text{ atm}$ とし、液相の pH を種々に変化した時の方解石と平衡にある水溶液中での各化学種活動度を、(5.6) ~ (5.11) 式を用いて計算した結果を第5.9図に示した。同図より $\text{IEP}(\text{aq})$ を求めると pH 8.35 となり、第5.3図にみられるように方解石および試薬炭酸カルシウム懸濁液の pH が24時間後に到達する値とほぼ一致した。方解石を純水中に懸濁すると、気相と接触していない場合、懸濁液の pH は9.95になることが計算により求められる。⁴⁰⁾ 一方、方解石-水溶液系の平衡は、それと接触する気相中の P_{CO_2} によって変化するものであり、上述の pH 9.95 は $10^{-6.13} \text{ atm}$ の P_{CO_2} を有する気相と接触している系での平衡 pH に相当し、その系の $\text{IEP}(\text{aq})$ は pH 10.00 である。



第 5・9 図 方解石と平衡にある水溶液中での各化学種活動度と pH の関係

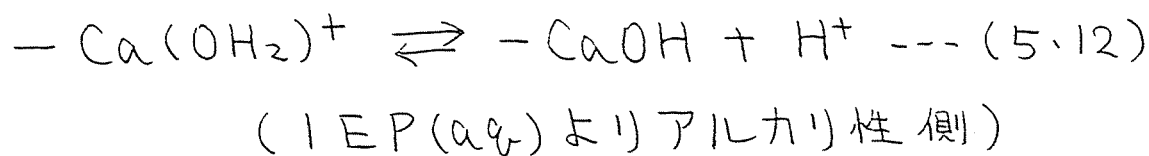
$$(P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm})$$

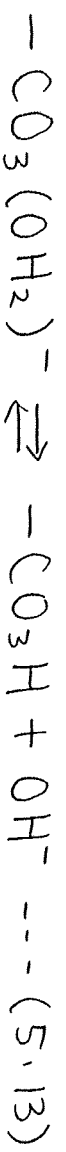
第5、3図において、懸濁液の pH は懸濁開始約5分後に最大になることが示されており、この時の pH は、その平衡 pH すなわち、 $pH 9.95$ に近い値を示している。この結果は、気-液系が平衡に到達するまでの過程の速さに比較して、固-液系が平衡に到達するまでの過程の速さが極めて速いことを示している。従って、方解石-水溶液系が大気との平衡に到達してゆく過程は、気-液系が平衡に到達する速さが律速であると考えることができる。これらのことより、純水に方解石を懸濁すると、その系は懸濁直後にいったん気相と接触していった場合の系、あるいは見掛け上 $10^{-6.13} \text{ atm}$ の P_{CO_2} を有する気相と接触している場合の系との平衡に向かって急激に変化し、その後、徐々に大気と接触している場合の系との平衡に向かって変化していくものと考えられる。大気中の P_{CO_2} は $10^{-3.5} \text{ atm}$ であるから、実際に実験を行なっている方解石-水溶液系は、気相中の P_{CO_2} が $10^{-6.13} \text{ atm}$ から $10^{-3.5} \text{ atm}$ に徐々に変化している気相と常に平衡を保っている系として理解することが必要となるであろう。人為的に pH 調節剤を加えない系では、この過程を通して、方解石の溶解は進行し、IEP(aq) は $pH 10.00$

から pH 8.35 に移行していくことを示している。

本実験における H^+ , OH^- 消費量およびゼータ電位の測定において、方解石と水溶液とが接触した後、測定が行なわれるまでの時間は、第5・3図に示す安定した pH に至るまでの時間に比較すると短いものであったから、その測定時における系の見掛け平衡は、見掛け PCO_2 がかなり低い場合に相当すると考えられる。そこで、試薬炭酸カルシウムを水溶液中に懸濁し、24 時間後に H^+ , OH^- 消費量を測定すると、 H^+ , OH^- 消費量零点として pH 8.3 が得られ、 $PCO_2 = 10^{-3.5} \text{ atm}$ の時の $IEP(aq)$ の値 pH 8.35 とよく一致を示した。一方、菱マンガン鉱懸濁液系の pH 経時変化は大気と平衡にある系の pH に向かってスムーズに起こる（第3章参照）。菱マンガン鉱-水-大気系における $IEP(aq)$ の値 pH 7.75 は菱マンガン鉱の等電点および H^+ , OH^- 消費量零点の pH と一致している。この菱マンガン鉱の結果をふまえて考えるならば、方解石の場合、その等電点は操作条件の相違により pH 10.00 から pH 8.35 の間に存在するある値として得られることになるであろう。このように考えるならば、方解石-水-大気系の pH で表わした等電点

はその系の条件により変化するものである。また、この場合それぞれの等電点における溶存化学種の濃度構成はそれぞれの見掛け P_{CO_2} により異なっている。 $P_{CO_2} = 10^{-6.13}$ atmの気相と平衡にある系の IEP (aq) すなわち pH 10.00 における主要なイオン種とその活動度は、 $Ca^{++} : 10^{-4.00}$, $CO_3^{--} : 10^{-4.30}$, $HCO_3^- : 10^{-4.00}$ であり、大気と平衡にある系の IEP (aq) すなわち pH 8.35 におけるそれらは、 $Ca^{++} : 10^{-3.32}$, $CO_3^{--} : 10^{-4.98}$, $HCO_3^- : 10^{-3.02}$ である。これらの化学種は、いずれも鉱物構成イオンおよびそれと水分子との相互作用により形成されるものであり、それらの電荷均衡が成立する液相条件の時、等電点が得られ、かつ H^+ , OH^- 消費量零点がそれに対応していると考えられる。故に、鉱物表面における鉱物構成イオンの加水分解の程度は、IEP (aq) の pH からの液相 pH のずれにより規制されているものと考えられる。この関係は、次式のモデルにより表わされる。





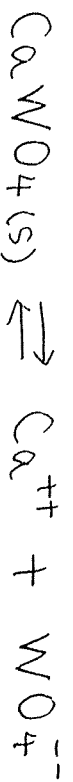
(IEP (α_2) より酸性側)

上述のような性質があるので、方解石に関する等電点などの測定値は、測定条件や測定方法などによりバラツキを生ずる可能性があり、また、その真の平衡に到達する過程を第5.3図を参考として考えるならば、pH 10.00 により近い値が測定値として得られる可能性は高いと考えられる。

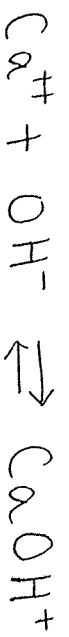
重晶石および方解石のDAAによる浮選結果は、(5.4), (5.5) 式および(5.12), (5.13) 式に示したモデルとよく一致した挙動を示しており(第5.5図および第5.6図)、両鉱物に対するDAAの吸着は主として静電的であると考えられる。一方SDSを用いた場合、重晶石は実験を行なった全pH領域でよい浮遊性を示した。このことと、ドデシル硫酸バリウムの溶解度積が 9.0×10^{-12} であることから、SDSは重晶石に対して化学吸着しているものと判断される。このことはSDS吸着処理後、水洗した重晶石の浮遊性がきわめてよいことから確かめられる。方解石の場合は、第5.6図より明らかのようにpH7程度より浮遊率の低下を示

し、静電気的な吸着が支配的であることを示している。ドデシル硫酸カルシウムの溶解度積は 1.3×10^{-10} であり、そのバリウム塩より約1桁高い値であるから、重晶石に対するよりも化学吸着性はより弱いことが推測される。しかし、その吸着の性質はカルシウム塩鉱物を構成している陰イオンの性質および結晶構造によっても影響されるものであり、蛍石と方解石を比較すると、その化学吸着性は蛍石に対するものの方が遙かに強いことが示されてゐる（第四章、第9章参照）。菱スズラン鉱の場合、等電点における浮遊率がきわめて低い値を示しており（第三章参照）、ドデシル硫酸スズランの溶解度がきわめて高いという実験結果とよく一致している。ちなみに、SDSの菱スズラン鉱に対する吸着は静電気的吸着に基づくものである。

灰重石—水溶液系の熱力学データとして、一般的に認められてゐるものは次式である。⁽¹⁵⁾⁶⁶⁾



$$K_{14} = [\text{Ca}^{++}][\text{WO}_4^{--}] = 8 \times 10^{-13} \quad \text{--- (5.14)}$$



$$K_{11} = 10^{1.51}$$

$$\text{--- (5.11)}$$

タングステン酸塩は低 pH で重合し、高分子量のイソポリ陰イオンを生成することが知られている。⁶⁴⁾ (5.14) 式で水溶液中に溶解・解離してきた WO_4^{2-} は、pH 8 ～ 9 以上の領域でのみ存在することができ、それより低い pH 領域では加水分解反応を起こし約 9 種におよぶ化学種を生成し、さらにこれらの化学種が種々のイソポリ陰イオンを生成するが、その詳細については不明な点が多いことが報告されている。⁶⁴⁾ それらの反応の平衡定数等についても明らかにされておらず、⁶⁴⁾ 従って灰重石と平衡にある水溶液中での各化学種活動度と pH の関係は、現在の段階では求めることができなかった。

灰重石のゼータ電位は、第 5.4 図に示されているように測定された pH 範囲で常に負の値を示した。その絶対値は pH 6 付近に最小値があり、それより pH が高くなっても低くなっても、絶対値は大きくなる傾向があった。同様な傾向が、Fuersteman ら³⁹⁾、水庭ら⁷⁴⁾ および Atademir ら⁵⁾ によっても報告されている。また、Atademir らは⁵⁾ アルカリ性領域で灰重石表面の WO_4^{2-} と液相中の OH^- とのイオン交換反応が起こること、さらにこのイオン交換反応によらない OH^- の吸着も起こる

ことを報告している。

灰重石が広い pH 範囲にわたり常に負に荷電していることや、 H^+ , OH^- 消費量零点が pH 8.6 にあることは、水溶液中における灰重石の上述のような挙動、および低 pH 領域においてタンゲステン酸塩がイソポリ陰イオンを生成することに起因しているものと推察される。

DAA による灰重石の浮選結果（第 5・7 図）は、そのゼータ電位の変化（第 5・4 図）とよく対応した傾向を示しており、DAA の灰重石表面への吸着は主として静電氣的であると考えられる。また、SDS による浮選結果も、そのゼータ電位の変化とよく対応した傾向を示した。

5・5 結言

水溶液中における重晶石、方解石および灰重石の界面性状と浮遊性について検討を行なった。

強酸性および強アルカリ性領域を除く広い pH 領域にわたり、液相における鉱物構成イオン濃度が一定である重晶石の場合、液相の pH が EP ($BaOH^+$, HSO_4^-)

すなわち pH 7.6 (1EP (aq)) にも相当する) からずれることにより, 表面バリウムイオン種あるいは硫酸イオン種の加水分解が進み, それに対応して DAA による浮遊性は変化する。一方, SDS はその影響を受けず, 重晶石に対して化学吸着する。SDS による浮選結果は, 広い pH 範囲でよい浮遊性を示した。

一方, 液相において鉱物構成イオンとその加水分解化学種の濃度が pH により大きく変化する方解石の場合, 液相の pH が 1EP (aq) の pH よりずれる程度にしたがい, 表面カルシウムイオン種あるいは炭酸イオン種の加水分解が進み, DAA および SDS による浮遊性にその影響が表われる。方解石の 1EP (aq) は気相の Pco_2 による影響を受けるものであり, かつ大気との平衡に到達するのに長い時間を要するので, その平衡に到達する過程において, pH 10.00 ~ pH 8.35 の間の 1EP (aq) を示す。それ故, 等電点などの測定値は, 測定条件, 方法などにより変動を生ずる。

灰重石は広い pH 範囲にわたり常に負に荷電しており, DAA, SDS による浮遊性はゼータ電位の変化とよく対応した挙動を示した。

第6章 炭酸塩—水溶液系における 界面性状

6.1 緒言

炭酸塩鉱物の浮選に関する研究は、方解石についての研究を除くと、あまり行なわれていないのが現状である。しかし、脈石として炭酸塩鉱物を随伴する場合は多く、特に塩類鉱物の優先浮選は炭酸塩鉱物の共存により著しく困難になる場合がある。炭酸塩—水溶液系の界面性状を把握することは、炭酸塩鉱物を随伴する塩類鉱物の優先浮選における諸問題を解明するうえで重要である。そこで第3章、第5章で、菱アソガソ鉱および方解石の水溶液中における界面性状について検討を行なった。その結果、これらの鉱物を水に懸濁した時、その懸濁液のpH値が大気を含む三相系の平衡pH値に到達していく過程には、次の2つのタイプがあることを明らかにした。

(1) 菱アソガソ鉱の場合、懸濁液のpH値は時間の経過とともに単調に低下し、大気を含む三相系の平衡pH

値に比較的短時間で到達する。

(2) 方解石の場合，懸濁液の pH 値は懸濁開始直後に大気を含まない二相系の平衡 pH 値に短時間で到達した後，大気を含む三相系の平衡 pH 値に徐々に移行する。

本章では，大気との平衡に到達していく過程で示されるこのような差異が，何に起因しているかについて若干の検討を行なった。

6.2 試料および実験方法

実験には，市販試薬の炭酸バリウム ($BaCO_3$)，炭酸ストロンチウム ($SrCO_3$) および炭酸鉛 ($PbCO_3$) をそれぞれ試料として用いた。^{a)}

懸濁液の pH 経時変化の測定および H^+ , OH^- 消費量の測定は，第3章で述べたものと同じ装置，方法により行なった。測定は，支持電解質として $HClO_4$ を用い，その濃度を 0.01 mol/l として測定を行なった。 pH の調節は $HClO_4$ と KOH を用いて行なった。用いた試薬は， $SrCO_3$ を除き，すべて試薬特級である。 $SrCO_3$ は特製試薬を用いた。

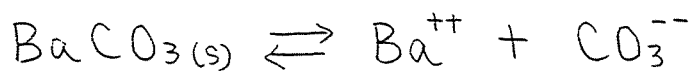
a) これらの試薬は，次のような鉱物にそれぞれ相当する。

$BaCO_3$ --- 毒重石， $SrCO_3$ --- ストロンチアン石， $PbCO_3$ --- 白鉛鉱

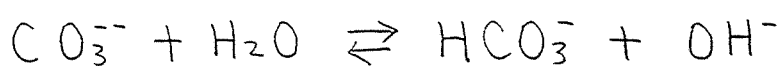
6.3 実験結果および考察

初期 pH が 3.5, 5.6, 10.2, 10.6 のそれぞれの水溶液に BaCO_3 を懸濁させた場合の懸濁液 pH の経時変化を第 6.1 図に示した。同図より明らかのように、初期 pH が 3.5, 5.6 の場合、懸濁液の pH は懸濁開始と同時に急激に上昇し、最大値を示した後、徐々に低下を始め、やがて一定値に到達した。初期 pH が 10.2, 10.6 の場合は、懸濁液の pH は時間とともに徐々に低下し、やがて一定値に到達した。40 時間後には、いずれの懸濁液も pH 8.3 ~ 8.5 の範囲内の pH 値に到達した。

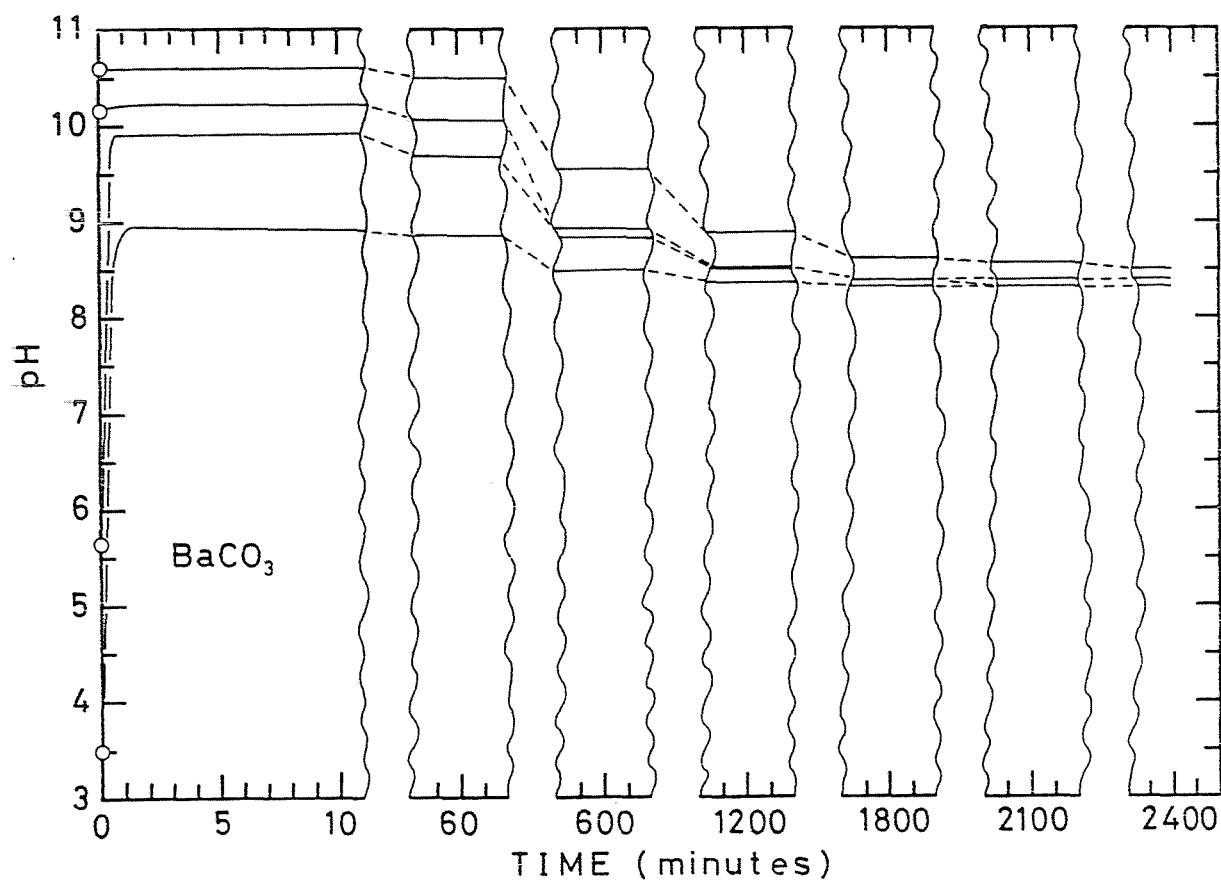
BaCO_3 - 水系においては、水溶液中で次のような反応が考えられる。¹⁵⁾⁴⁰⁾⁶⁶⁾



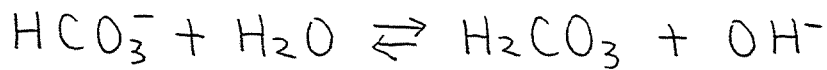
$$K_1 = [\text{Ba}^{++}][\text{CO}_3^{--}] = 1.6 \times 10^{-9} \quad \text{--- (6.1)}$$



$$K_2 = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{--}]} = 10^{-3.7} \quad \text{--- (6.2)}$$



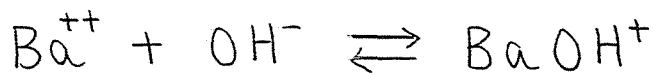
第6・1図 BaCO_3 懸濁液のpH経時変化



$$K_3 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-7.6} \quad \text{--- (6.3)}$$



$$K_4 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{1.47} \quad \text{--- (6.4)}$$



$$K_5 = \frac{[\text{BaOH}^+]}{[\text{Ba}^{++}][\text{OH}^-]} = 10^{0.64} \quad \text{--- (6.5)}$$

一般に固体-水溶液系において、液相および固-液界面における化学種とその濃度は pH に依存するものであり、 BaCO_3 はその溶解・析出過程を通して (6.1) ~ (6.5) 式に示した種々の化学反応を伴いながら最も安定な状態に移行するものと考えられる。第 6.1 図は、これらの変化の過程を pH 値の変動として測定した結果であり、 BaCO_3 懸濁系は、その系の安定な条件が含まれている pH 値に向かって変化することが示されている。

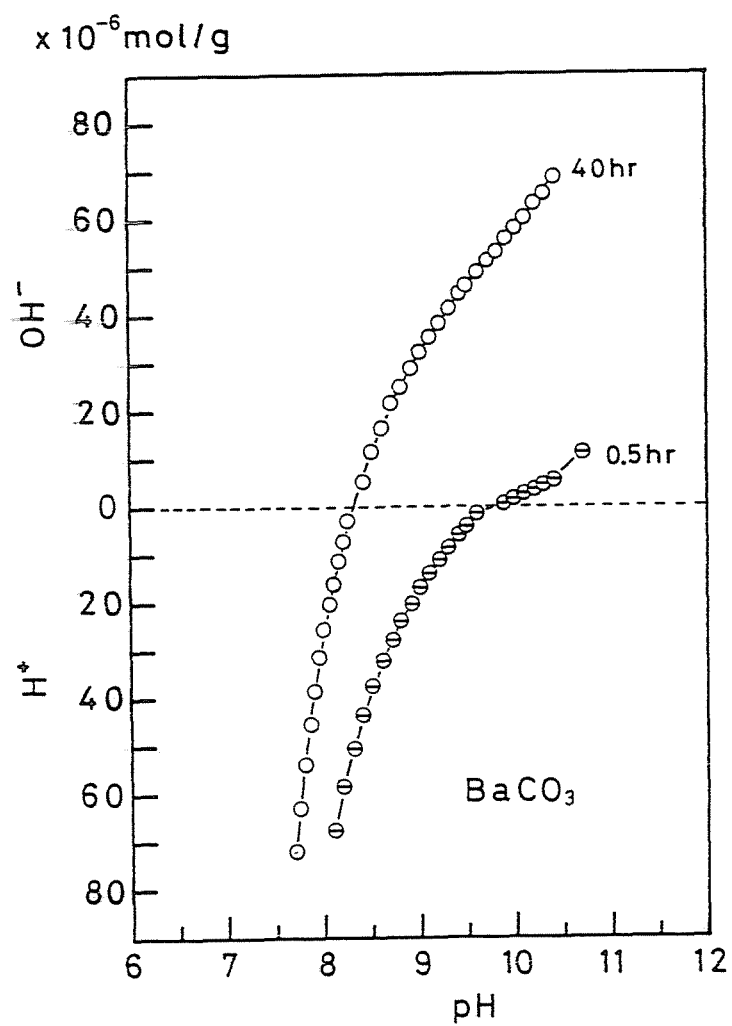
BaCO_3 を純水中に懸濁すると、懸濁液の pH は、気相と接触していない場合 pH 9.8 に、大気相 ($P_{\text{CO}_2} =$

$10^{-3.5}$ atm) と接触している場合 pH 8.2 になることが、
 (6・1) ~ (6・5) 式を用いた計算により求められる。これらの値は、初期 pH 5.6 の水溶液に BaCO_3 を
 懸濁した場合、その懸濁液が初期に到達する最大 pH 値
 および 40 時間後に到達する pH 値とそれぞれほぼ一致
 している。このことから、 BaCO_3 - 水溶液系が大気と
 の平衡に到達していく過程において、固 - 液系が平衡に
 到達するまでの過程の速さは、気 - 液系が平衡に到達す
 るまでの過程の速さに比較して極めて速いことが理解さ
 れる。従って、 BaCO_3 - 水 - 大気系が平衡に到達する
 までの過程は、気 - 液系が平衡に到達する速さが律速で
 あると考えることができる。 $P_{\text{CO}_2} = 10^{-6.13}$ atm を有す
 る気相と接触している BaCO_3 - 純水系の理論平衡 pH
 値は pH 9.8 であり、前述の気相と接触していない場合
 の理論平衡 pH 値と対応している。以上に述べたことか
 ら、 BaCO_3 を純水に懸濁すると、懸濁液は懸濁直後に
 いったん気相の存在を無視した系の平衡に向かって変化し、
 その後ゆっくりと BaCO_3 - 水 - 大気系の平衡に向うも
 のと考えられる。さらに、この初期に到達する最大 pH
 値から大気との平衡に到達するまでの過程を、見掛け上

P_{CO_2} が $10^{-6.13}$ atm から $10^{-3.5}$ atm に徐々に変化してゐる気相と常に平衡を保つてゐる系として理解することができらるであらう。このように, $BaCO_3$ 懸濁系は, 既に第5章で述べた方解石 ($CaCO_3$) 懸濁系と同様な過程を経て大気との平衡に到達してゐることが確かめられた。

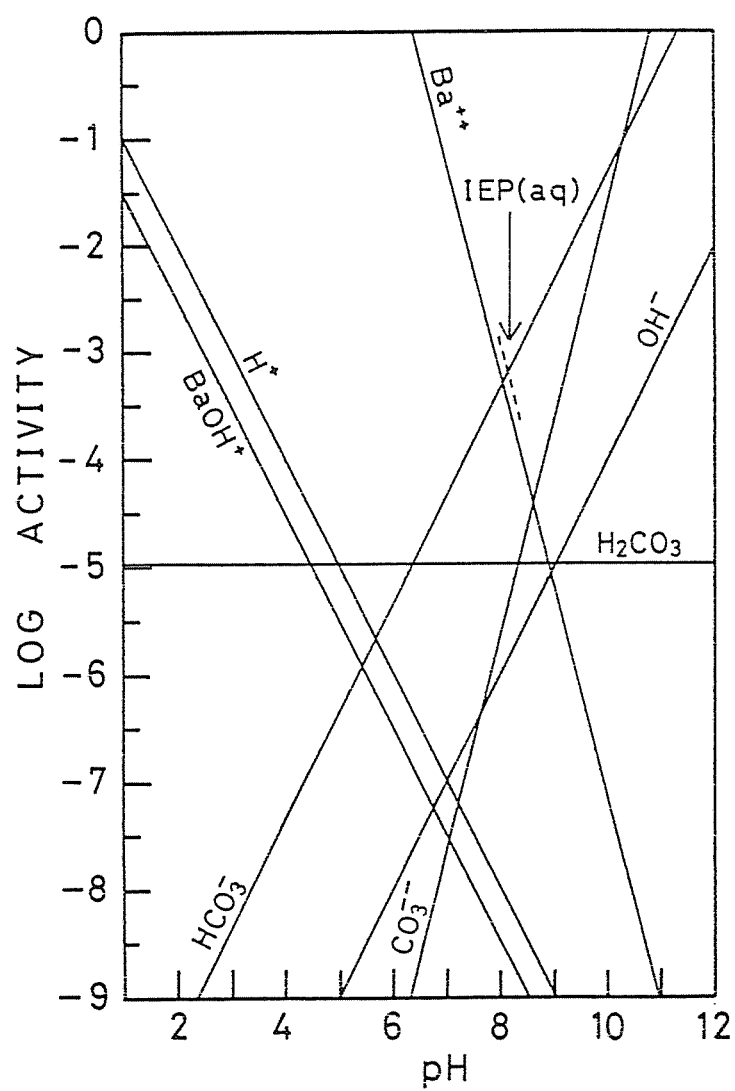
$BaCO_3$ 懸濁液につつて, 懸濁開始から 30 分後および 40 時間後に測定した H^+ , OH^- 消費量を第 6・2 図に示した。この H^+ , OH^- 消費量は, 水溶液中に $BaCO_3$ が存在するため, 液相の pH を変化するのに余分に必要とした H^+ , OH^- 量である。これは液相中に溶解・解離してきた鉱物構成イオンとの反応および固-液界面への吸着のために消費された量である。第 6・2 図より明らかのように, H^+ , OH^- 消費量が零となる点は, 30 分後の場合 pH 9.8, 40 時間後の場合 pH 8.3 であった。

$BaCO_3$ -水-大気系における各化学種活動度と pH の関係を第 6・3 図に示した。同図より $IEP(aq)$ を求めると pH 8.2 となり, 40 時間後の H^+ , OH^- 消費量零点とよく一致してゐる。また $P_{CO_2} = 10^{-6.13}$ atm の気相と接触してゐる系で $IEP(aq)$ を求めると pH 9.9 になり, 30 分後の H^+ , OH^- 消費量零点とよく一致して



第6 : 2図

BaCO_3 懸濁液における H^+ , OH^- 消費量と
pHの関係

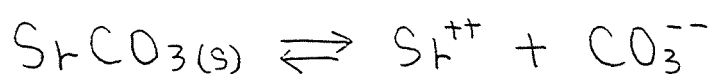


第 6 ・ 3 図 BaCO_3 と平衡にある水溶液中での各化学種活動度と pH の関係
 ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$)

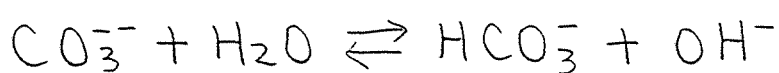
いる。これらのことから、時間の経過に伴う H^+ , OH^- 消費量零点の移行は、前述の見掛け P_{CO_2} の変化に基づくものであると考えることができる。

初期 pH が 3.8, 5.7, 10.2 のそれぞれの水溶液に $SrCO_3$ を懸濁させた場合の懸濁液 pH の経時変化を第 6・4 図に示した。第 6・1 図と第 6・4 図より $SrCO_3$ 懸濁液の pH 経時変化は、 $BaCO_3$ 懸濁液のそれと類似の挙動を示すことが認められる。

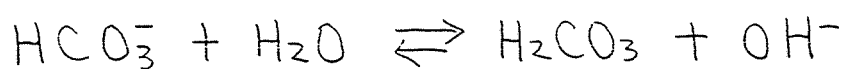
$SrCO_3$ - 水系においては、水溶液中で次のような反応が考えられる。⁽⁵⁾⁽⁴⁰⁾⁽⁶⁶⁾



$$K_6 = [Sr^{++}][CO_3^{--}] = 10^{-9.15} \quad \text{--- (6・6)}$$



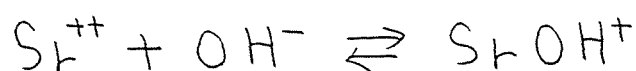
$$K_2 = 10^{-3.7} \quad \text{--- (6・2)}$$



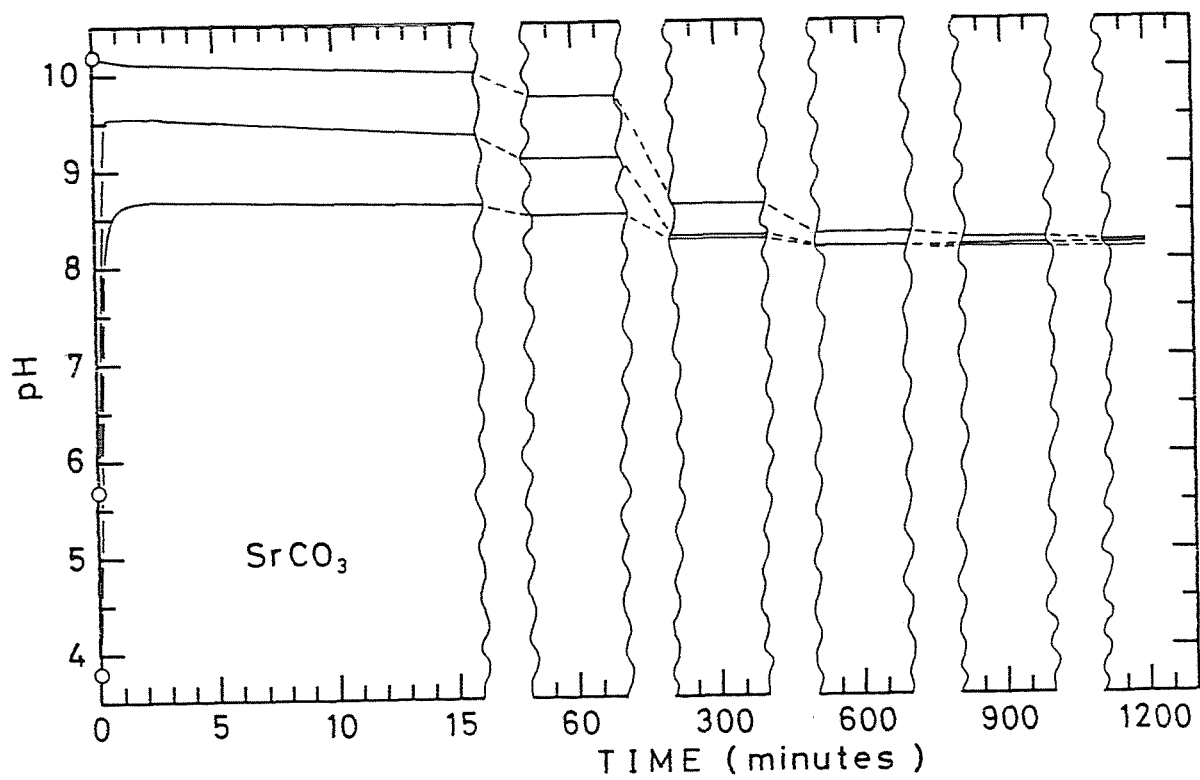
$$K_3 = 10^{-7.6} \quad \text{--- (6・3)}$$



$$K_4 = 10^{1.47} \quad \text{--- (6・4)}$$



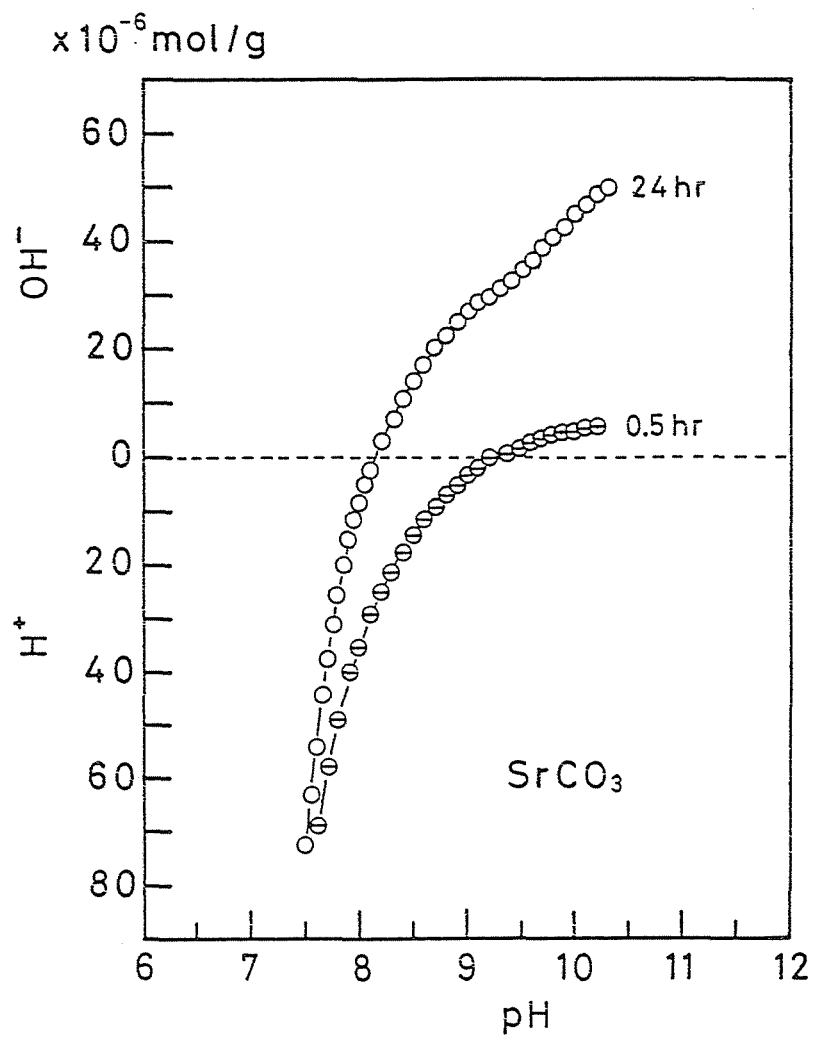
$$K_7 = \frac{[SrOH^+]}{[Sr^{++}][OH^-]} = 10^{0.82} \quad \text{--- (6・7)}$$



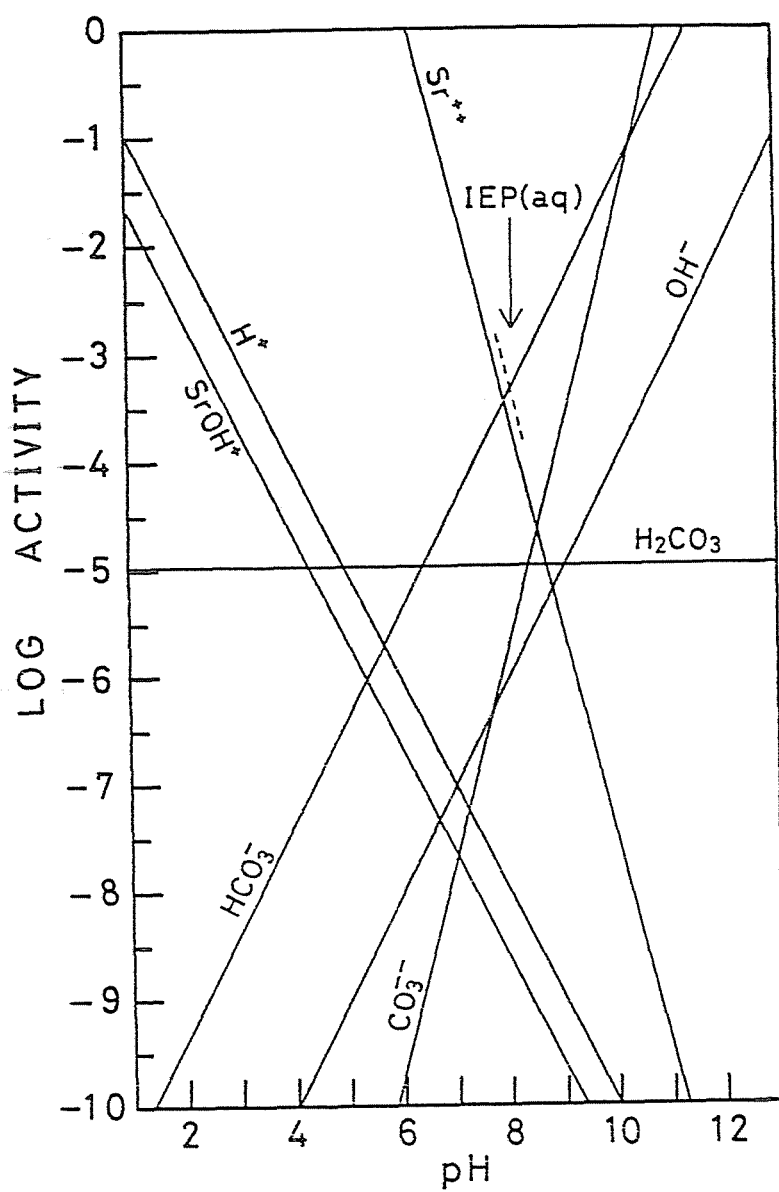
第 6 ・ 4 図 SrCO_3 懸濁液の pH 経時変化

SrCO_3 を純水中に懸濁すると、懸濁液の pH は、気相と接触してゐない場合あるいは $P_{\text{CO}_2} = 10^{-6.13} \text{ atm}$ の気相と接触してゐる場合 pH 9.7 に、大気相と接触してゐる場合 pH 8.1 になることが、(6.2) ~ (6.4) および (6.6), (6.7) 式を用いた計算により求められる。これらの値は、初期 pH 5.7 の水溶液に SrCO_3 を懸濁した場合、その懸濁液が初期に到達する最大 pH 値および 20 時間後に到達する pH 値とそれぞれほぼ一致した。このことから、 SrCO_3 - 水溶液系も BaCO_3 - 水溶液系と類似の過程を経て大気との平衡に到達していくものと推察される。第 6.4 図から明らかのように、いずれの懸濁液も 20 時間後には、 pH 8.1 ~ 8.2 の値に到達した。

SrCO_3 懸濁液について、懸濁開始から 30 分後および 24 時間後に測定した H^+ , OH^- 消費量を第 6.5 図に示した。同図より、 H^+ , OH^- 消費量が零となる点は、30 分後の場合 pH 9.3, 24 時間後の場合 pH 8.2 であった。 SrCO_3 - 水 - 大気系における各化学種活動度と pH との関係を第 6.6 図に示した。同図より $I\text{EP}(\text{aq})$ を求めると pH 8.1 となり、24 時間後の H^+ , OH^- 消費



第6・5図 SrCO_3 懸濁液における H^+ , OH^- 消費量とpHの関係

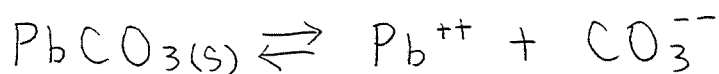


第 6 ・ 6 図 SrCO_3 と平衡にある水溶液での各化学種活動度と pH の関係
 ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$)

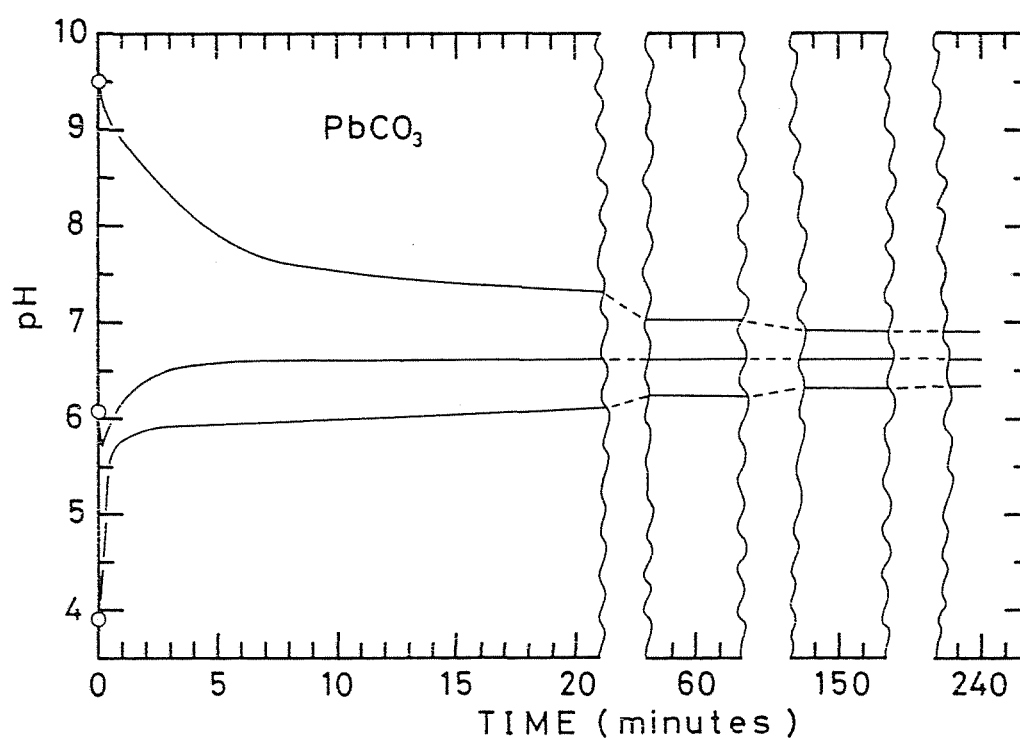
量零点, および 20 時間後の懸濁液の平衡 pH 値とよく一致した。また, $P_{CO_2} = 10^{-6.13} \text{ atm}$ の気相と接触している系で IEP (a_q) を求めると pH 9.8 となった。30 分後の H^+ , OH^- 消費量零点は pH 9.3 であり, 上述の値 pH 9.8 とズレを生じている。第 6・1 図と第 6・4 図の比較より, 懸濁系が大気との平衡に到達する速さは, $SrCO_3$ の方が $BaCO_3$ よりかなり速いことが認められる。このことより, 30 分後の測定時において, その系の見掛け P_{CO_2} は $10^{-6.13} \text{ atm}$ より大きいことが推察され, それ故, 30 分後の H^+ , OH^- 消費量零点も pH 9.8 より低い値が得られたものと考えられる。

初期 pH が 3.9, 6.1, 9.5 のそれぞれの水溶液に $PbCO_3$ を懸濁させた場合の懸濁液 pH の経時変化を第 6・7 図に示した。 $BaCO_3$, $SrCO_3$ の場合と異なり, いずれの懸濁液も pH 6.3 ~ 6.9 に向かってスムーズに変化した。

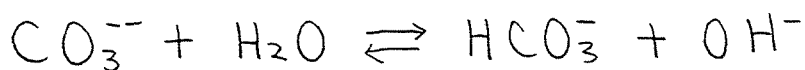
$PbCO_3$ - 水系においては, 水溶液中で次のような反応が考えられる。^{15) 40) 66)}



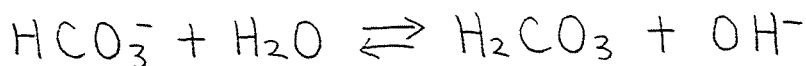
$$K_8 = [Pb^{++}][CO_3^{--}] = 1.5 \times 10^{-13} \quad \text{--- (6.8)}$$



第 6 ・ 7 図 PbCO_3 懸濁液の pH 経時変化



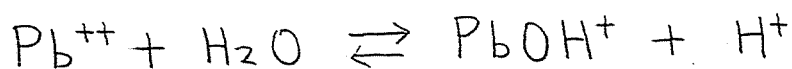
$$K_2 = 10^{-3.7} \quad \text{--- (6.2)}$$



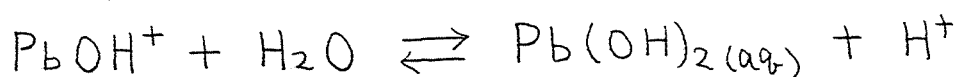
$$K_3 = 10^{-7.6} \quad \text{--- (6.3)}$$



$$K_4 = 10^{1.47} \quad \text{--- (6.4)}$$

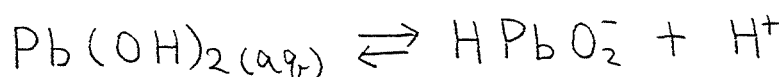


$$K_9 = \frac{[\text{PbOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Pb}^{++}]} = 6.67 \times 10^{-7} \quad \text{--- (6.9)}$$



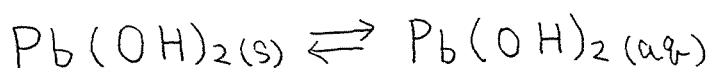
$$K_{10} = \frac{[\text{Pb(OH)}_2(aq)][\text{H}^+]}{[\text{PbOH}^+]} = 1.26 \times 10^{-11}$$

$$\text{--- (6.10)}$$



$$K_{11} = \frac{[\text{HPbO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{Pb(OH)}_2(aq)]} = 1.2 \times 10^{-11}$$

$$\text{--- (6.11)}$$

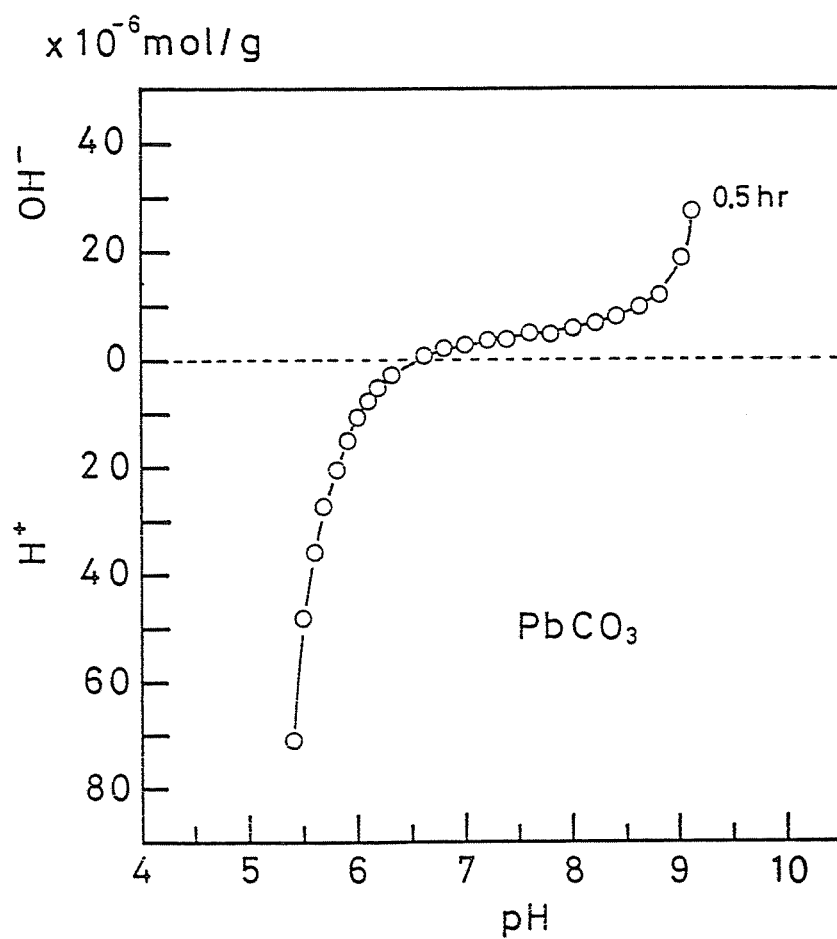


$$K_{12} = \frac{[\text{Pb(OH)}_2(aq)]}{[\text{Pb(OH)}_2(s)]} = 3.65 \times 10^{-4}$$

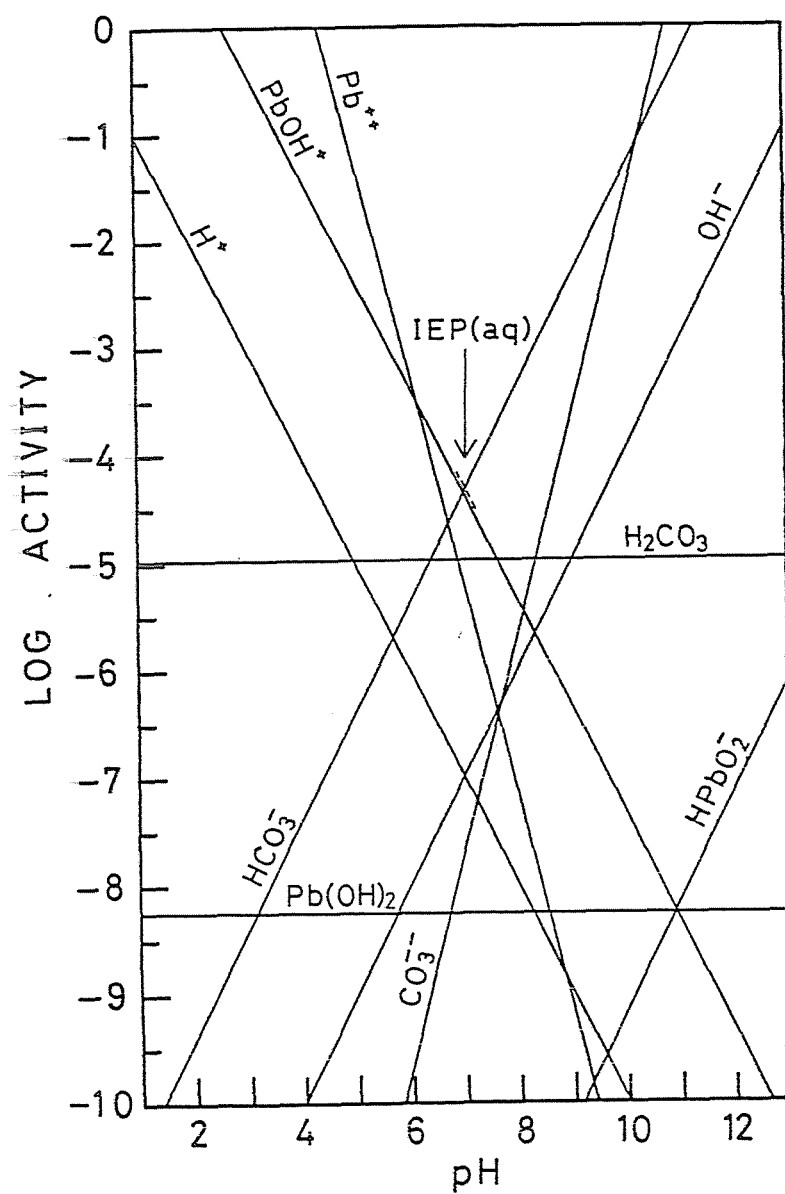
$$\text{--- (6.12)}$$

PbCO_3 を純水中に懸濁すると、懸濁液の pH は、大気相と接触してゐる場合 pH 7.0 になることが (6.2) ~ (6.4) および (6.8) ~ (6.12) 式を用いた計算により求められる。この値は、懸濁液が4時間後に到達する pH 値とよい近似を示してゐる。 PbCO_3 懸濁液について、懸濁開始から30分後に測定した H^+ , OH^- 消費量を第6.8図に示した。 H^+ , OH^- 消費量が零になる点は pH 6.6 であった。また、 PbCO_3 - 水 - 大気系における各化学種活動度と pH の関係を第6.9図に示した。同図より 1 E P (aq) を求めると pH 7.0 となり、 H^+ , OH^- 消費量零点および懸濁液の平衡 pH とよい対応を示してゐる。これらのことより、 PbCO_3 懸濁系は第3章で述べた菱マンガン鉱 (MnCO_3) 懸濁系と同様に、大気との平衡系に向って単調に移行してゆくものと考えられる。

各炭酸塩の溶解度積の大きさは、⁶⁶⁾ $\text{CaCO}_3 > \text{BaCO}_3 > \text{SrCO}_3 > \text{MnCO}_3 > \text{PbCO}_3$ の順である。炭酸塩が水に懸濁された時、その懸濁系がいつたん大気相の存在を無視した場合の平衡に向い、その後ゆっくりと大気との平衡に到達してゆくのは、 CaCO_3 , BaCO_3 ,



第6・8図 PbCO_3 懸濁液における H^+ , OH^- 消費量とpHの関係



第6・9図 PbCO_3 と平衡にある水溶液中での各化学種活動度とpHの関係
 ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$)

SrCO_3 のように溶解度積の大きい炭酸塩の場合であり、 MnCO_3 、 PbCO_3 の場合は大気との平衡系に向って単調に移行していく。このことから、各炭酸塩懸濁系が大気との平衡に到達していく過程においてみられる上述のような相違は、溶解度積との関係において理解することができるであろう。

6.4 結言

炭酸塩を水に懸濁した時、その懸濁液が大気との平衡に到達していく過程は、1) MnCO_3 、 PbCO_3 のように単調に、かつ比較的短時間で到達するタイプ、と、2) CaCO_3 、 BaCO_3 、 SrCO_3 のように初期に大気相の存在を無視した場合の平衡に向い、その後ゆっくりと大気との平衡に到達していくタイプに大別された。これらは溶解度積との関係において理解することができ、前者は溶解度積が小さい時に、後者は溶解度積が大きい時に起こることを明らかにした。

第 7 章 塩類鉱物の石鹼浮選

7. 1 緒言

螢石，方解石，重晶石のような塩類鉱物の浮選操業では，捕収剤として通常オレイン酸やオレイン酸ナトリウムのような脂肪酸あるいは脂肪酸塩が用いられている。これらの捕収剤の塩類鉱物に対する吸着機構については，現在までに種々の報告がなされているが，まだ一致した見解を得るに至っていない（第2章，2.4参照）。捕収剤の吸着機構を解明することは，鉱物間における相互の浮選分離をより適切に行なううえできわめて重要であり，現在さらに多方面から研究が行なわれることが望まれている。

塩類鉱物の優先浮選の中で，螢石と方解石の分離は特に困難なもののひとつであり，方解石を抑制するためにタソニンの使用や珪酸ナトリウムと硫酸アルミニウムのような多価金属塩の併用が効果的であると言われている。²⁰⁾

^{4) 5) 105)} また，デンプンも方解石の抑制剤として有用で

あり、その抑制機構についても徐々に解明されつつあるが、⁵⁰⁾¹⁰¹⁾ 実際に螢石-方解石混合試料について検討を行なった例はほとんどない。

そこで本章では、このような観点から、塩類鉱物の石鹼浮選における基礎的な研究として、捕収剤濃度とpHが各鉱物の浮遊性に及ぼす影響を検討するとともに、螢石・方解石の浮選分離におけるデンプンの効果について検討を行なった。

7.2 試料および実験方法

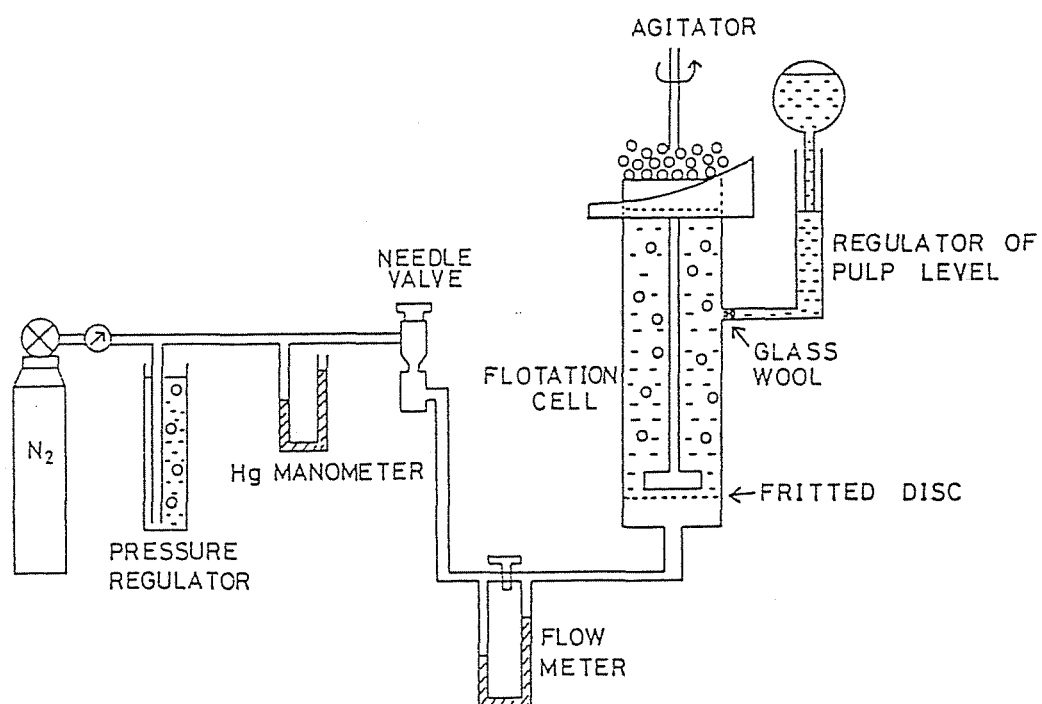
試料として、平岩鉱山産螢石、勝山鉱山産重晶石、^韓嶺山産方解石、大江鉱山産菱マンガン鉱、鐘打鉱山産灰重石を用いた。いずれも結晶の純粋な部分を手選し、よく蒸留水で水洗、真空乾燥後、メノウ乳鉢で粉砕した。ハリモンド・チューブによる浮選実験には-100+150 meshのものを、カラム型浮選セルによる浮選実験には-150+325 meshのものをそれぞれ用いた。なお、重晶石試料については、手選の前に稀塩酸処理と十分な水洗により不純物の除去を行なった。また、赤外線吸収入

パワトル測定用試料としては、-400 mesh の螢石をメノウ乳鉢でさらに6時間粉碎したものを用いた。

捕収剤としてオレイン酸ナトリウム (NaOl)，抑制剤として可溶性デンプン，起泡剤として MIBC をそれぞれ用いた。

単独試料についての浮選実験は、ハリモンド・チューブを用いて、第4章で述べたものと同様な方法で行なった。実験終了後、溶液の pH を測定し、それを浮選 pH とした。

螢石-方解石混合試料についての浮選実験は、カラム型浮選セル (内径 45 mm, 容量 260 ml) を用いて行なった。装置の概要を第7・1図に示した。同装置では、キンフィーターの原理を応用した水位調節用液溜を浮選セルに取り付け、実験中パルプレベルを一定に保った。重量比 1:1 の混合試料 8 g をあらかじめ所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌後、浮選剤を抑制剤、捕収剤、起泡剤の順に添加し、それぞれ 5 分間ずつ条件付与を行なった。ついで、溶液の pH を測定した後 (この pH を浮選 pH と呼ぶことにする)、試料を溶液とともに浮選セルに初し、また同溶液にて水



第7・1図

カラム型浮選セルを用いた場合の浮選実験装置

位調節用液溜を満たした後，5分間 N_2 ガスを送気して浮選を行なった。浮鉱および尾鉱は濾過し，乾燥，秤量の後，両産物を分析し，¹¹¹ 螢石と方解石の浮遊率を求めた。なお，起泡剤の添加量は $20 \mu\text{l}/\text{l}$ である。

赤外線吸収スペクトル分析用試料の調製および測定は，次のようにして行なった。 Na_2CO_3 濃度 0.01 mol/l の水溶液 50 ml 中に螢石試料 1 g を懸濁し，2時間攪拌後濾過する。このようにして条件付与された鉱物試料を洗浄するために，濾液と同じ pH に調節された蒸留水 50 ml 中にこれを懸濁し，10 分間攪拌後濾過する。その後，試料は無水 $CaCl_2$ を乾燥剤とした真空デシケーター中でよく乾燥させ，供試試料とした。赤外線吸収スペクトル測定は，KBr 錠剤法で行なった。

使用した試薬はすべて試薬特級である。ただし， $NaOH$ は一級試薬を，MIBC は浮選用試薬を用いた。

7.3 実験結果および考察

7.3.1 自然 pH における塩類鉱物の浮遊性 捕収剤の添加量が各鉱物の浮遊率に及ぼす影響につい

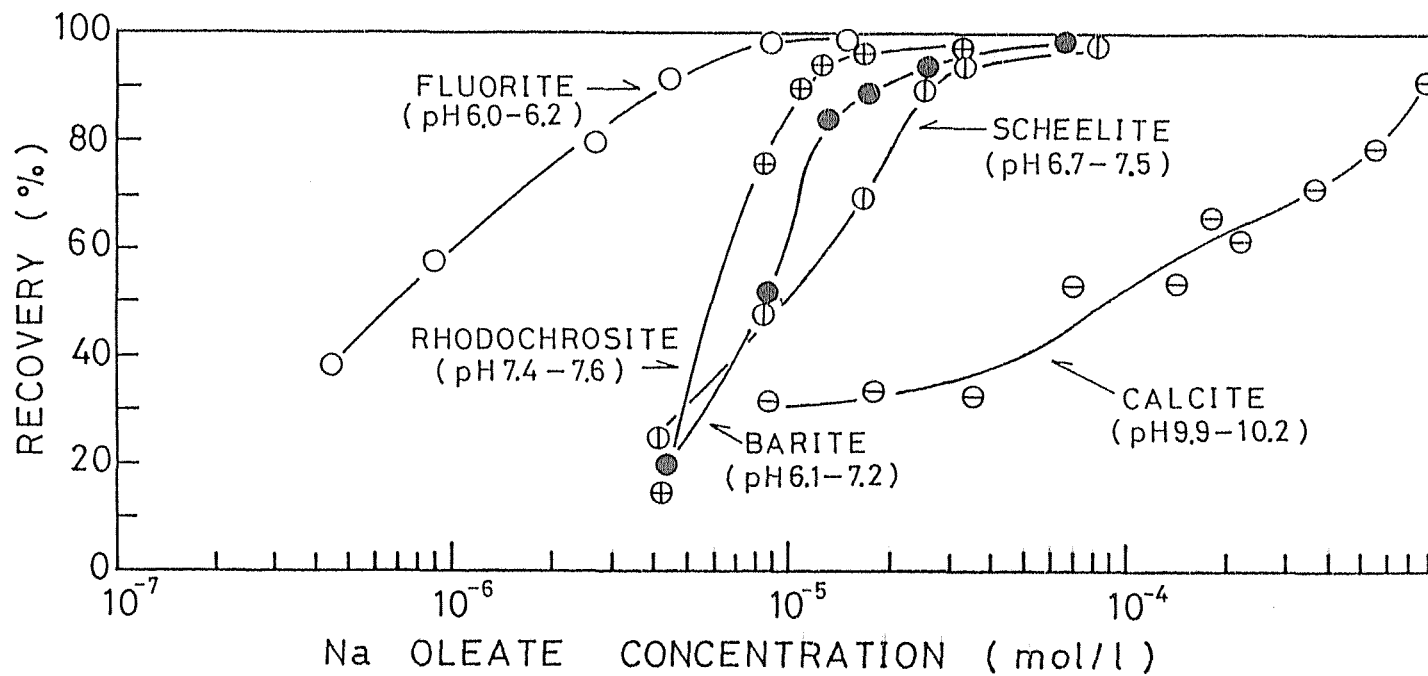
て検討を行なった。自然 pH において, NaOH 濃度を
 変化させた場合の各鉱物の浮遊率を第 7・2 図に示した。
 浮選 pH は図中に示されている。方解石の場合を除き,
 いずれも浮選 pH は中性領域であった。NaOH 濃度が
 増加するのにもよる, 各鉱物とも浮遊率が上昇する傾
 向がみられた。今, 90% の浮遊率を得るのに必要な
 NaOH 濃度をみると, 螢石は $4.2 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$,
 菱マンガン鉱は $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, 重晶石は $1.9 \times$
 10^{-5} mol/l , 灰重石は $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$, 方解石は
 $7.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ であり, 螢石 < 菱マンガン鉱 < 重晶
 石 < 灰重石 < 方解石の順序に高い NaOH 濃度を必要と
 する。

筆者は, 前にイオン平衡論の立場より, 鉱物と平衡に
 ある水溶液中での各化学種活動度と pH との関係を求め
 て報告したが(第 3 ~ 5 章参照), その結果によれば,
 鉱物と平衡にある水溶液中での各鉱物構成陽イオンの活
 動度は次のようになる。

$$\text{螢石} : [\text{Ca}^{++}] = 10^{-3.46} \quad (\text{pH } 6.0 \sim 6.2)$$

$$\text{菱マンガン鉱} : [\text{Mn}^{++}] = 10^{-3.43} \quad (\text{pH } 7.5)$$

$$\text{重晶石} : [\text{Ba}^{++}] = 10^{-4.41} \quad (\text{pH } 6.1 \sim 7.2)$$



第7・2図 塩類鉱物の浮遊率とNaOl濃度の関係

灰重石 : $[Ca^{++}] = 10^{-6.05}$ ^{a)} (pH 6.7 ~ 7.5)

方解石 : $[Ca^{++}] = 10^{-3.90}$ (pH 9.95)

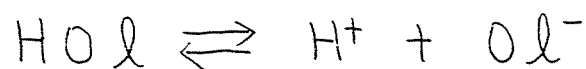
Ca^{++} , Mn^{++} , Ba^{++} のような金属イオンは、水溶液中でオレイン酸イオンと反応してオレイン酸金属塩を容易に生成することが知られており、その溶解度積は、²¹⁾ オレイン酸カルシウム $10^{-12.4}$, オレイン酸マンガン $10^{-12.3}$, オレイン酸バリウム $10^{-11.9}$ である。この溶解度積と、鉱物と平衡にある水溶液中での鉱物構成陽イオンの活動度を用いることにより、液相においてオレイン酸金属塩が生成され始める時の NaOH 活動度を求めることができる。その NaOH 活動度は、螢石 $10^{-4.47}$, 菱マンガン鉱 $10^{-4.44}$, 重晶石 $10^{-3.75}$, 灰重石 $10^{-3.18}$, 方解石 $10^{-4.25}$ である。前述のように、90% の浮遊率を得るのに必要とした NaOH 濃度は、方解石の場合を除き、これらの値よりも遙かに低い値を示している。一方、方解石のそれは遙かに高い値を示しているので、この場合、液相反応によるオレイン酸カルシウムの生成に基づく NaOH の消費が考えられる。それ故、方解石の場合、他の鉱物との単純な比較は困難と考えられる。そこで方解石を除いて考えると、液相中でオレイン酸金属塩が生成され始

a) タングステン酸塩がイソポリ陰イオンを生成する反応を無視して計算した値である。

める時の NaOl 濃度は、螢石く菱マンガン鉱く重晶石く灰重石の順に増大し、この順序は 90 % の浮遊率を得るのに必要とした NaOl 濃度の順序とよく一致しており、両者の間により相関が認められる。

7.3.2 螢石の浮遊性に及ぼす pH の影響

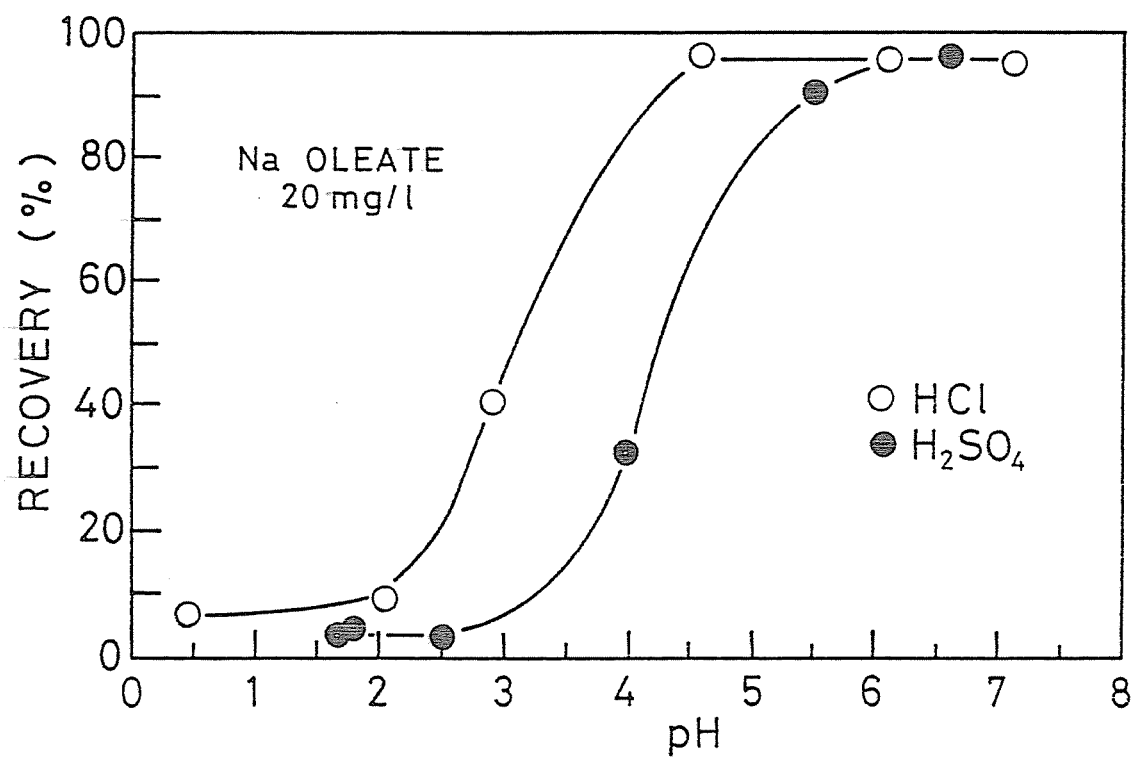
NaOl の添加量を 20 mg/l ($6.57 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) と一定にして、 HCl および H_2SO_4 をそれぞれ用いて pH 調節した場合の螢石の浮遊率を第 7.3 図に示した。いずれの場合も螢石は低い pH 領域で浮遊しなくなるが、螢石がよく浮遊する pH 領域は、 H_2SO_4 より HCl を用いた場合の方が広くなるのが認められた。 NaOl は水溶液中でイオン化し、 H^+ と反応して次のような平衡を保つと考えられる。^{27) b)}



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ol}^-]}{[\text{HOl}]} = 10^{-4.7} \text{ --- (7.1)}$$

ここで HOl 、 Ol^- はそれぞれオレイソ酸、オレイソ酸イオンを表わす。(7.1) 式より明らかなように、強酸性領域においてオレイソ酸化学種はオレイソ酸とし

b) (7.1) 式に示した平衡以外に、2 量体、酸性石鹼などが生成される平衡があるが、¹⁰³⁾ ここでは無視した。



第7・3図 螢石の浮遊率に及ぼすHClおよびH₂SO₄の影響

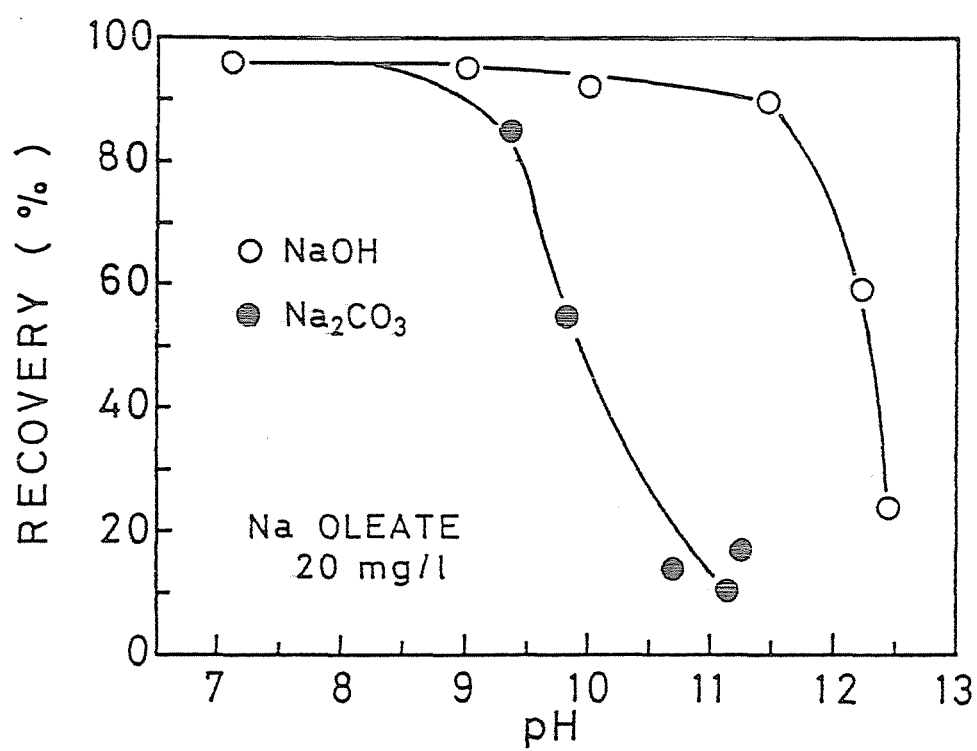
て存在する。このように強酸性領域においては、添加した NaOH が大部分オレイン酸の形で存在するため、螢石が浮遊しなくなるものと考えられる。 H_2SO_4 を用いて pH 調節を行なった場合には、この作用に加えて SO_4^{2-} が螢石表面に吸着し、オレイン酸イオンの吸着を妨害するため、 HCl を用いた場合より高い pH 領域から螢石の浮遊率が低下するものと考えられる。このことは、次のような実験結果からも明らかであろう。Baht⁸⁾らは、酸性水溶液中での螢石に対する NaOH の吸着量について検討し、化学吸着に基づく吸着量は、同一 pH において H_2SO_4 水溶液中より HCl 水溶液中のほうが多いことを確かめている。Peck⁸⁹⁾らは、 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} が螢石に対するオレイン酸イオンの吸着に及ぼす影響について検討し、これらのイオンの添加によりオレイン酸イオンの化学吸着は抑制されること、およびその影響の強さは $\text{F}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ の順序であることを報告している。また Dobias²⁴⁾は、ゼータ電位測定結果に基づき、螢石表面に SO_4^{2-} が特異吸着することを報告している。

NaOH の添加量を 20mg/l と一定にして、 NaOH および Na_2CO_3 をそれぞれ用いて pH 調節した場合の

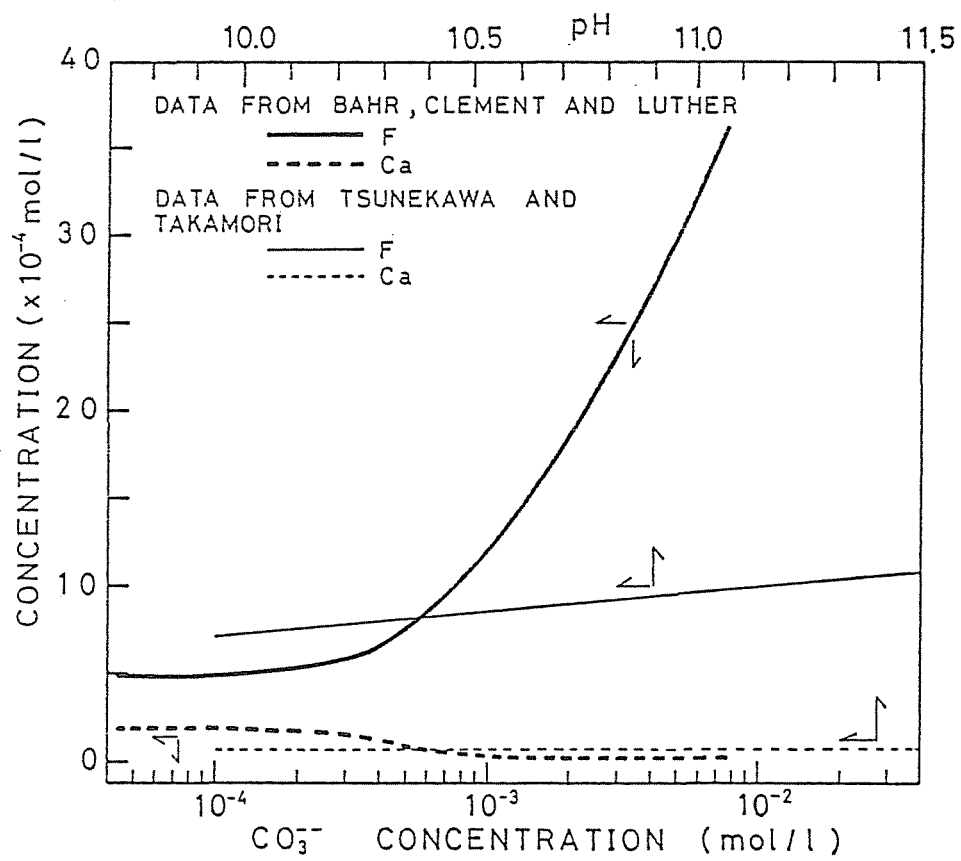
螢石の浮遊率を第7・4図に示した。いずれの場合も高いpH領域で螢石は抑制されるが、 Na_2CO_3 を用いてpH調節した場合の方が NaOH を用いた場合より低いpHで浮遊率が低下し始めた。

Bahrtらは⁸⁾ Na_2CO_3 水溶液中で螢石から溶解してくる全Ca濃度と全F濃度を CO_3^{2-} 濃度の関数として求めている。しかし、 Na_2CO_3 を添加した場合には、その添加量に応じて液相のpHが上昇するから、 CO_3^{2-} 濃度の影響とともに OH^- 濃度の影響も考慮する必要がある。そこで螢石を Na_2CO_3 水溶液に懸濁し、pHと CO_3^{2-} 濃度の関係を求め、その値とともにBahrtらの結果を第7・5図に示した。第4章で著者は、 KOH 水溶液中で螢石から溶解してくる全Ca濃度と全F濃度をpHの関数として求め、アルカリ性領域中では螢石表面の F^- と液相中の OH^- との間でイオン交換反応が起きていることを示唆したが、比較のためにその結果も第7・5図に示した。同図より CO_3^{2-} 濃度の変化に伴う全F溶出量の変化は、 OH^- 濃度の変化によるものよりも遙かに大きいものであることが理解される。

0.01 mol/lの Na_2CO_3 水溶液中で2時間条件付与



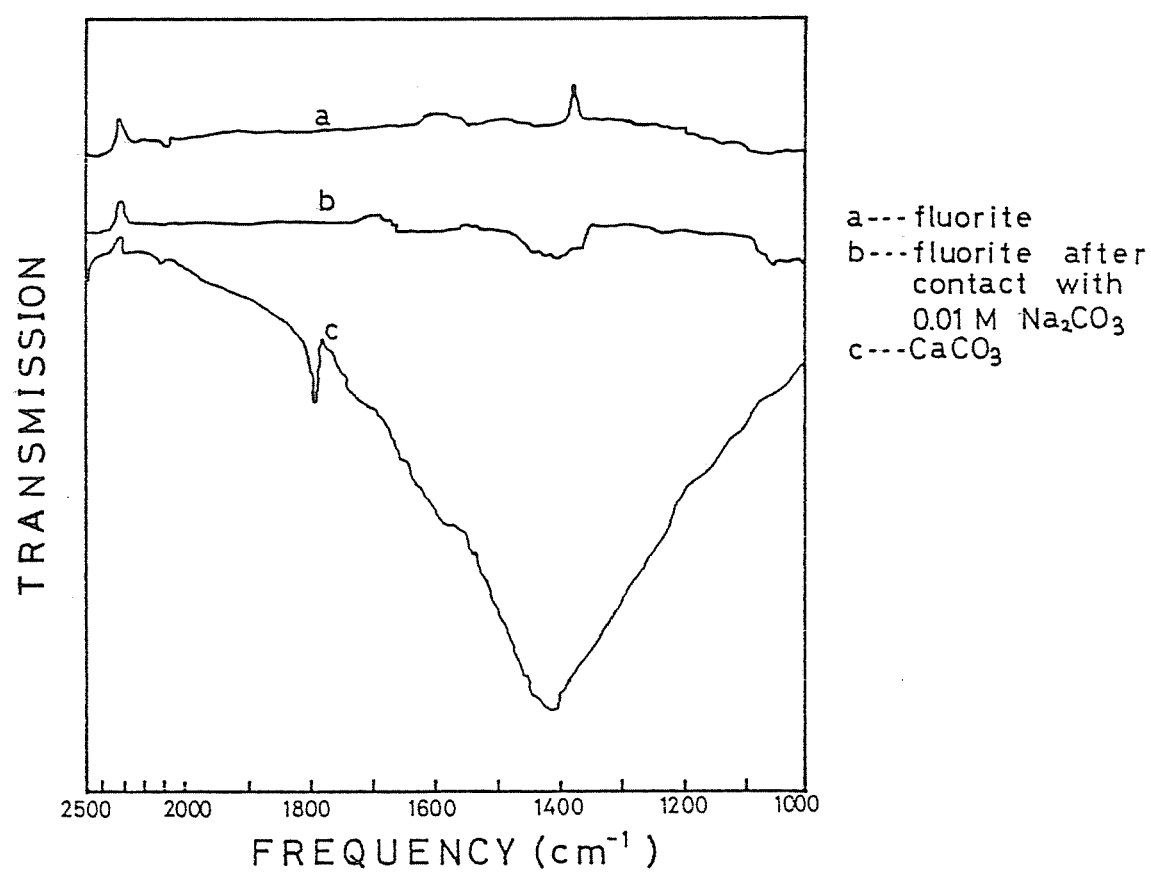
第7・4図 蛍石の浮遊率に及ぼすNaOHおよびNa₂CO₃の影響



第7・5図 螢石懸濁液における全Ca濃度と全F濃度

した螢石、および単独の螢石と CaCO_3 の赤外線吸収スペクトルを第7・6図に示した。 CaCO_3 には、波数 1420 cm^{-1} に最大のピークをもつ大きな吸収がある。一方、螢石はこの波数領域において顕著な吸収を示さないが、 Na_2CO_3 水溶液中で条件付与された試料については波数 $1420 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$ に最大のピークをもつ吸収が認められる。この吸収は、螢石表面に生成した CaCO_3 の吸収と考えられる。Bahrtらも⁸⁾、 Na_2CO_3 水溶液中で処理された螢石試料について赤外線吸収スペクトル法とX線回折法により検討を行ない、螢石表面に CaCO_3 が生成されることを報告している。

NaOH を用いた場合、第7・4図にみられるように、強アルカリ性領域で螢石が浮遊しなくなるのは、螢石表面において、表面の F^- と液相中の OH^- とのイオン交換反応により OH^- の吸着が起こり、そのためオレイン酸イオンの吸着が妨げられることによるものと考えられる。 NaOH より Na_2CO_3 を用いて pH 調節した場合の方が、より低い pH で螢石の浮遊率が低下し始めるのは、上述のように CO_3^{2-} が螢石の表面性状に大きな影響を及ぼすことによるものと考えられる。



第7・6図 赤外線吸収スペクトル

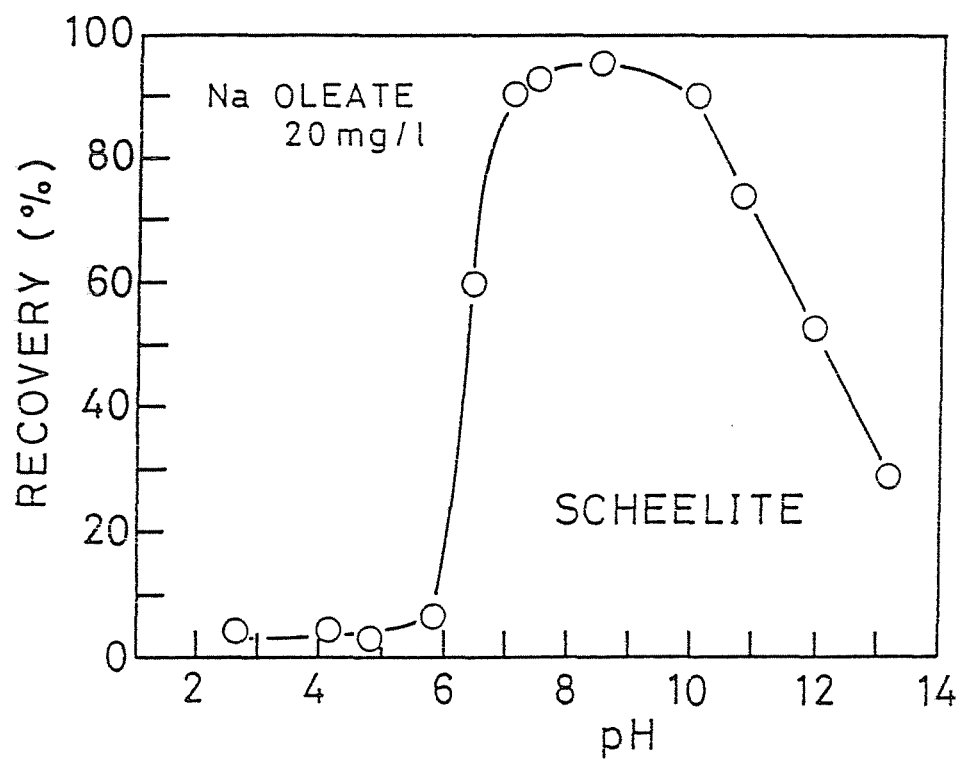
7. 3. 3 灰重石, 重晶石, 菱スンガン鉱および

方解石の浮遊性に及ぼす pH の影響

前節において, pH が螢石の浮遊性に及ぼす影響について検討したところ, 螢石の浮遊性は pH によって影響されるばかりでなく, pH 調節剤の種類によっても影響を受けることが明らかになった。そこで以下の実験では, pH 調節はすべて HClO_4 と HOH を用いて行った。

NaOH 添加量を 20 mg/l と一定にして, pH を変化した場合の灰重石の浮遊率を第 7. 7 図に示した。

灰重石は pH 6 以下の酸性領域でほとんど浮遊したが, pH 6 から 7 にかけて浮遊率が急激に上昇し, pH 7 へ 10 の範囲ではよく浮遊した。pH 10 以上になると pH の上昇とともに浮遊率は低下した。酸性領域で灰重石が浮遊したのは, 前述のように NaOH が pH の低い領域では大部分オキシ酸として存在し, 捕収剤として有効に作用したためと考えられる。Atade mih⁵⁾ は, アルカリ性領域において灰重石表面の WO_4^{2-} と液相中の OH^- とのイオン交換反応により灰重石表面への OH^- の吸着が起ることを, さらにこのイオン交換反応によらない OH^- の吸着も起ることを報告している。これら

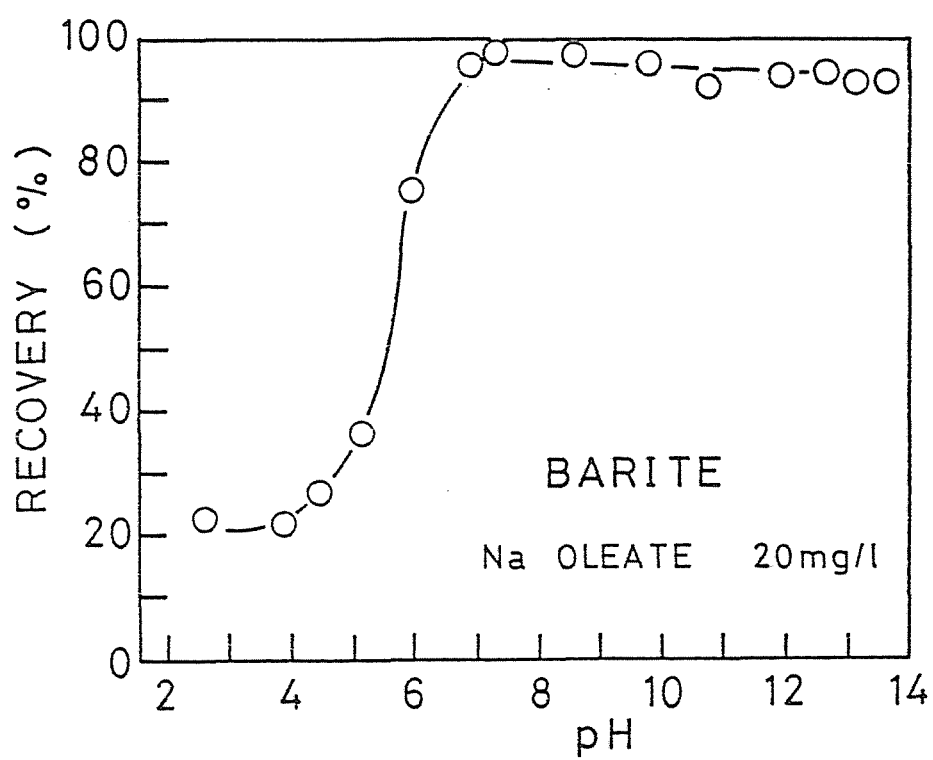


第7・7図 灰重石の浮遊率に及ぼすpHの影響

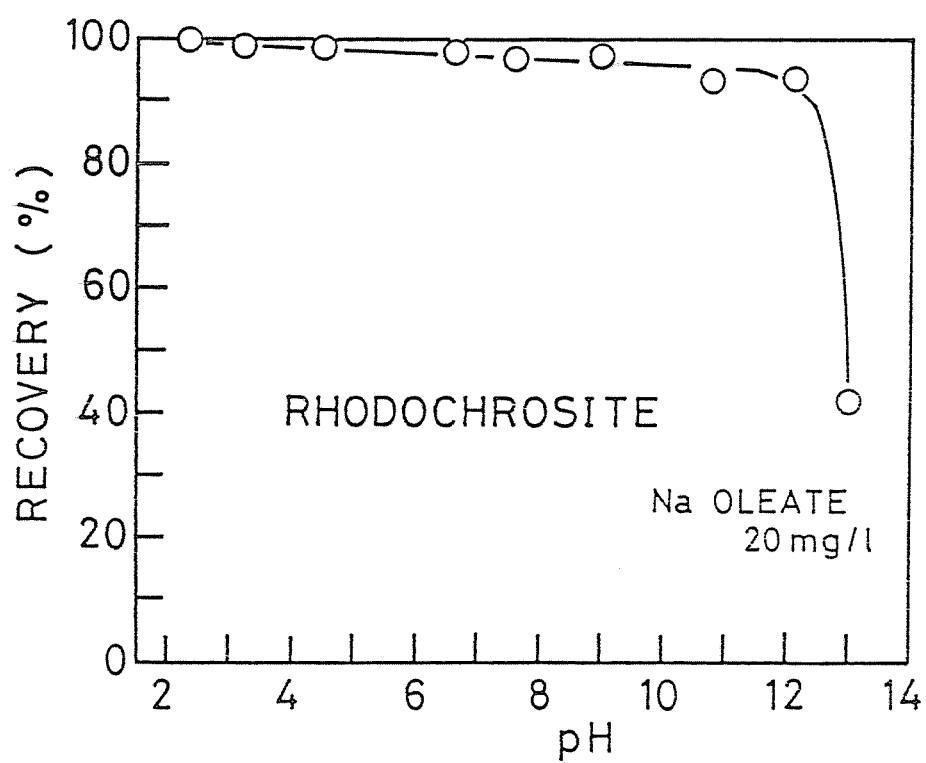
灰重石表面への OH^- の吸着のために、アルカリ性領域におけるオレイン酸イオンの吸着は妨げられるようになり、その結果、 pH 10以上の領域では、 pH の上昇とともに灰重石の浮遊率が低下するものと考えられる。

NaOH 添加量を 20 mg/l と一定にして、 pH を変化させた場合の重晶石の浮遊率を第7・8図に示した。重晶石は pH 5以下の酸性領域ではあまり浮遊しなかったが、 pH が上昇するにつれ浮遊率も上昇し、 pH 7以上の領域では90%以上の浮遊率が得られた。酸性領域であまり重晶石が浮遊しなかったのは、螢石や灰重石の場合と同様に、 NaOH がこの領域では大部分オレイン酸として存在し、捕収剤として有効に作用をしなかったためと考えられる。螢石や灰重石の場合と異なり、アルカリ性領域での浮遊率の低下はみられなかった。このことから、アルカリ性領域における重晶石表面へのオレイン酸イオンの吸着は、螢石、灰重石などと比べて、 OH^- による影響を受けにくいことが理解される。

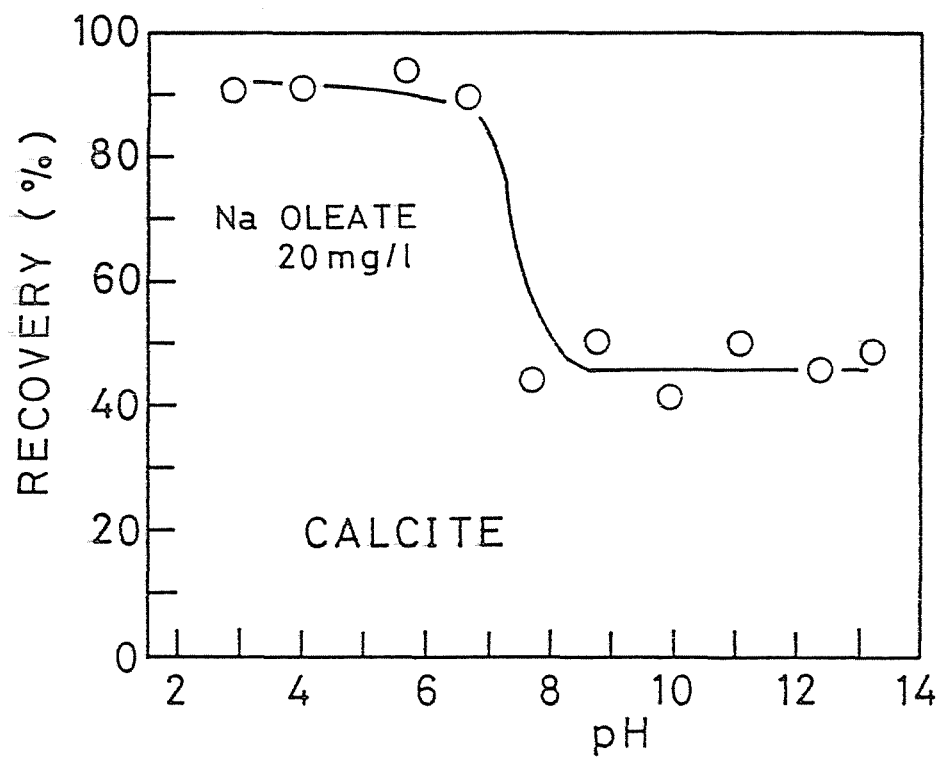
NaOH 添加量を 20 mg/l と一定にして、 pH を変化させた場合の菱マンガン鉱の浮遊率を第7・9図に、方解石の浮遊率を第7・10図にそれぞれ示した。菱マンガ



第7・8図 重晶石の浮遊率に及ぼすpHの影響



第7・9図 菱マンガン鉱の浮遊率に及ぼすpHの影響



第 7 ・ 1 0 図 方解石の浮遊率に及ぼす pH の影響

ン鉱は、 pH 12 以上の強アルカリ性領域を除いて広い pH 範囲にわたりよく浮遊した。方解石は pH 7 以下の酸性領域ではよく浮遊するが、液相中に CO_3^{2-} 濃度が増加し始める pH 8 以上のアルカリ性領域ではあまり浮遊しなかった。菱マンガンン鉱、方解石はともに酸性領域でよく浮遊しているが、この原因については不明な点が多く、今後さらに検討を行なう必要がある。ただ、Predali は、⁹⁷⁾ 酸性領域においてオレイン酸化学種が大部分オレイン酸として存在しているにもかかわらず、方解石表面の陽イオンと捕収剤陰イオンとからなる錯体化合物が生成され、存在することができることを報告している。

7. 3. 4 螢石-方解石の浮選分離に及ぼす

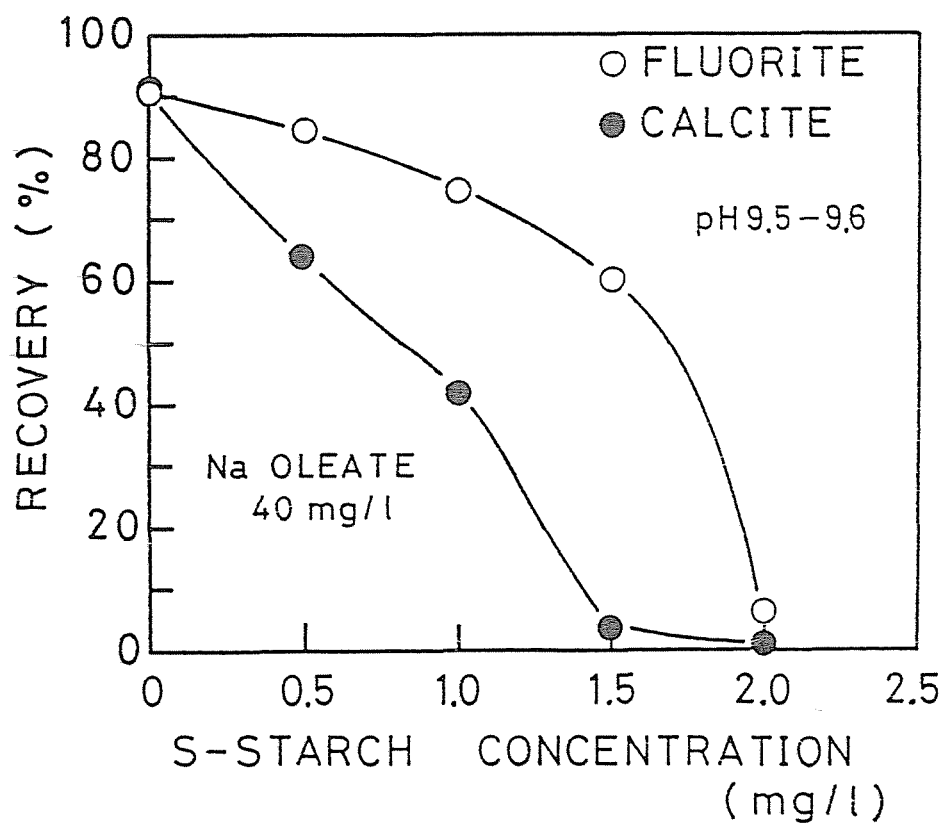
デンプンの影響

前節までに、各塩類鉱物が単独で存在する場合の浮遊性について述べてきたが、実作業においては、これらの鉱物間の相互分離が重要な問題になってくる。特に、螢石と方解石の浮選分離は困難なもののひとつとされている。そこで、方解石の抑制剤としてデンプンを用い、石

鹼浮選による螢石と方解石の分離についてその可能性を検討した。

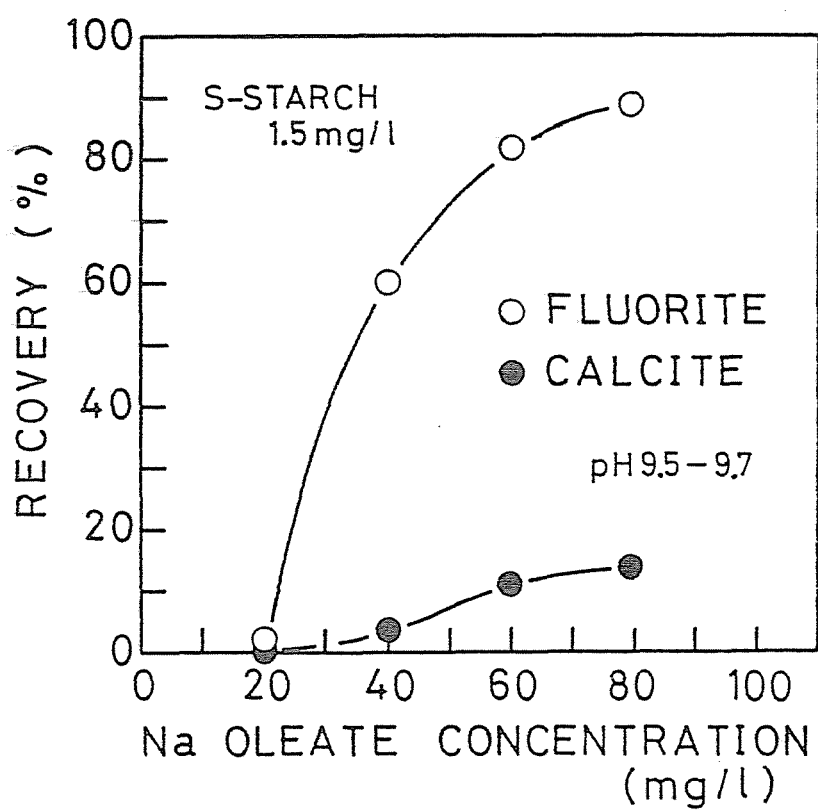
NaOH の添加量を 40 mg/l と一定にして、デンプン添加量を種々変化させて浮選を行なった。その結果を第7・11図に示した。浮選実験はカラム型浮選セルを用いて、自然 pH で行なった。デンプンを添加しない時、螢石、方解石ともによく浮遊するが、デンプンの添加量が増加するに伴い、方解石の方が優先的に抑制され、デンプンの添加量が 1.5 mg/l の時、方解石はほとんど浮遊しなくなった。さらにデンプンの添加量を増すと、螢石も抑制され、デンプン添加量 2.0 mg/l では、螢石、方解石ともにほとんど浮遊しなくなった。第7・11図より、デンプン添加量は 1.5 mg/l が最適であると考えられる。

次にデンプン添加量を 1.5 mg/l と一定にして、NaOH 添加量を種々変化させて浮選を行なった場合の結果を第7・12図に示した。NaOH 添加量が 20 mg/l の時、螢石、方解石ともにほとんど浮遊しなかったが、NaOH 添加量の増加に伴い、螢石の方が優先的に浮遊してきた。NaOH 添加量が過剰になると、方解石のフ



第7・11図

螢石-方解石混合試料の浮選に及ぼすデンプン添加量の影響



第7・12図

螢石-方解石混合試料の浮選に及ぼすNaOl
添加量の影響

ロスへの迷い込み量がやや増える傾向が認められるが、第7・11図、第7・12図より、適当なデンプンおよびNaOH添加量で浮選を行なうことにより、螢石と方解石の浮選分離が可能であると考えられる。

7・4 結言

捕収剤としてNaOHを用いて、螢石、重晶石、方解石、菱マンガン鉱、灰重石を対象に塩類鉱物の石鹼浮選に関する基礎的な研究を行なった。

自然pHにおいて方解石を除く各鉱物の浮遊性について検討を行なったところ、十分な浮遊率を得るのに必要な最小NaOH濃度と、イオン平衡論の立場から推測される液相中でオレイン酸金属塩を生成するのに必要な限界NaOH濃度との間により相関関係が認められた。この場合、前者は後者より遙かに低い値であった。

酸性領域における螢石の浮遊性は、HClより H_2SO_4 を用いてpH調節した場合の方がその浮遊領域が狭くなった。また、アルカリ性領域における螢石の浮遊性は、NaOHより Na_2CO_3 を用いてpH調節した場合の方が、

より低い pH で螢石の浮遊率が低下し始めた。このことは、酸性領域においては SO_4^{2-} が、またアルカリ性領域においては CO_3^{2-} が螢石の表面性状に大きな影響を及ぼすことに基づくものである。また、pH がその他の塩類鉱物の浮遊率に及ぼす影響について検討し、各鉱物の浮選特性を明らかにした。

螢石－方解石の優先浮選におけるデンプンの効果について検討を行なった。その結果、適当なデンプンおよび NaOH 添加量で浮選を行なうことにより、螢石を優先的に浮遊させることができ、螢石－方解石の浮選分離が可能であることを示した。

第8章 螢石－方解石共存水溶液の 性狀とそれが両鉱物の浮遊 性に及ぼす影響

8.1 緒言

塩類鉱物は一般に酸化鉱物や硫化鉱物に比べて水溶液中での溶解度が高いので、複数の塩類鉱物が共存する時、液相および鉱物－水溶液界面はそれぞれの鉱物から溶出した鉱物構成イオンの影響を受け、それらの鉱物はそれぞれ鉱物単独系とは異なった浮選現象を呈するようになる。複数の鉱物が共存する系で起こるこのような現象を解明することは、塩類鉱物の優先浮選においてきわめて重要な意義を有するものと考えられる。しかし、従来この方面に向けられてきた関心は少なく、わずかに各種イオンが塩類鉱物の浮遊性に及ぼす影響について無機電解質を用いて検討した報告がみられるのみであり、⁸⁾⁴⁴⁾⁴⁹⁾⁸⁰⁾
⁸¹⁾⁸²⁾ 複数鉱物共存系での研究はほとんど行なわれていないのが現状である。¹²⁾

そこで本章では、このような観点から、螢石と方解石が共存することによって生ずる水溶液の組成の変化が、両鉱物の界面性状と浮遊性に及ぼす影響について研究を行った。

8.2 試料および実験方法

平岩鉱山産の螢石と市販特級試薬のフッ化カルシウム (CaF_2) および轟鉱山産の方解石と市販特級試薬の炭酸カルシウム (CaCO_3) をそれぞれ試料として用いた^{a)}。入手した鉱物試料から手選により肉眼的に結晶の純粋な部分を採取し、それをよく蒸留水で水洗し、真空乾燥後、メノウ乳鉢で研き、その $-48+100$ mesh の粒度のものについて、蒸留水中で数回デカンテーションを行なうことによりスライム分を除去し、真空乾燥の後、これを浮選実験用試料とした。

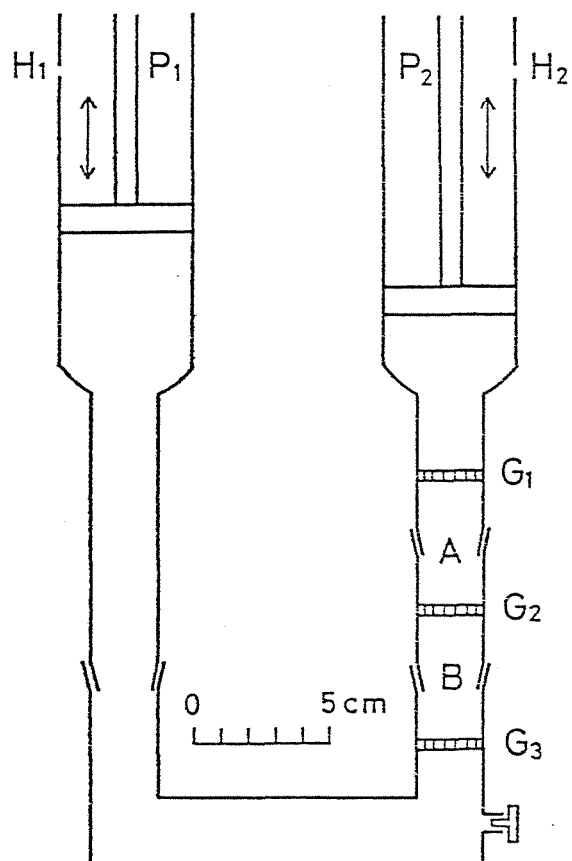
捕収剤としては、ドデシルアンモニウムアセテート (DAA), ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) およびオレイン酸ナトリウム (NaOl) を用いた。

a) 本章においては、鉱物試料を用いた場合は鉱物名で、試薬を用いた場合は化学式で記述し、用いられた試料の区別を明らかにした。

懸濁液 pH の経時変化の測定は、以下のように行なった。0.2 g の CaCO_3 ^{b)} に CaF_2 を種々の割合に混合した試料を蒸留水 150 ml に懸濁し、攪拌しながら時間とともに変化してゆく懸濁液の pH を測定した。本実験は、大気雰囲気下で 25°C 一定で行なった。また、pH 経時変化の測定の場合と同じ装置、方法により所定時間攪拌後、懸濁液を遠心分離し、上澄液中の各化学種濃度を定量した。全 Ca 濃度は原子吸光分析法、全 F 濃度はポージナルアミニアゾフエニルアルシソ酸による比色分析法⁽⁶³⁾⁽⁸⁵⁾、 CO_3^{2-} および HCO_3^- 濃度は Warden 法⁽¹⁹⁾ に基づく酸滴定法で測定した。

蛍石、方解石が共存する系において、鉱物から溶出するイオン種が浮選に及ぼす影響を把握するために、第 8 図に示した装置を作製し、これを用いて次のような実験を行なった。この装置において、ピストン P_1 、 P_2 は連動しており、互いに逆方向に同一速度で上下動できるように駆動部が設計されている。ガラスツェルマーでは切られた A 室に方解石、B 室に蛍石をそれぞれ 5.0 g 入れ、空気が混入しないように蒸留水をセル内に満たした後、160 sec/stroke の速度で 40 分間ピストンを

b) CaCO_3 の水に対する溶解度は 1.4 mg/100 g 水 (25°C) である。⁽⁸⁶⁾



A, B : COMPARTMENT
 G₁, G₂, G₃ : FRITTED GLASS
 DISK
 H₁, H₂ : HOLE
 P₁, P₂ : PISTON

第 8 ・ 1 図

複数の鉱物が共存する水溶液中で単独鉱物の浮選を行なうために作製した装置

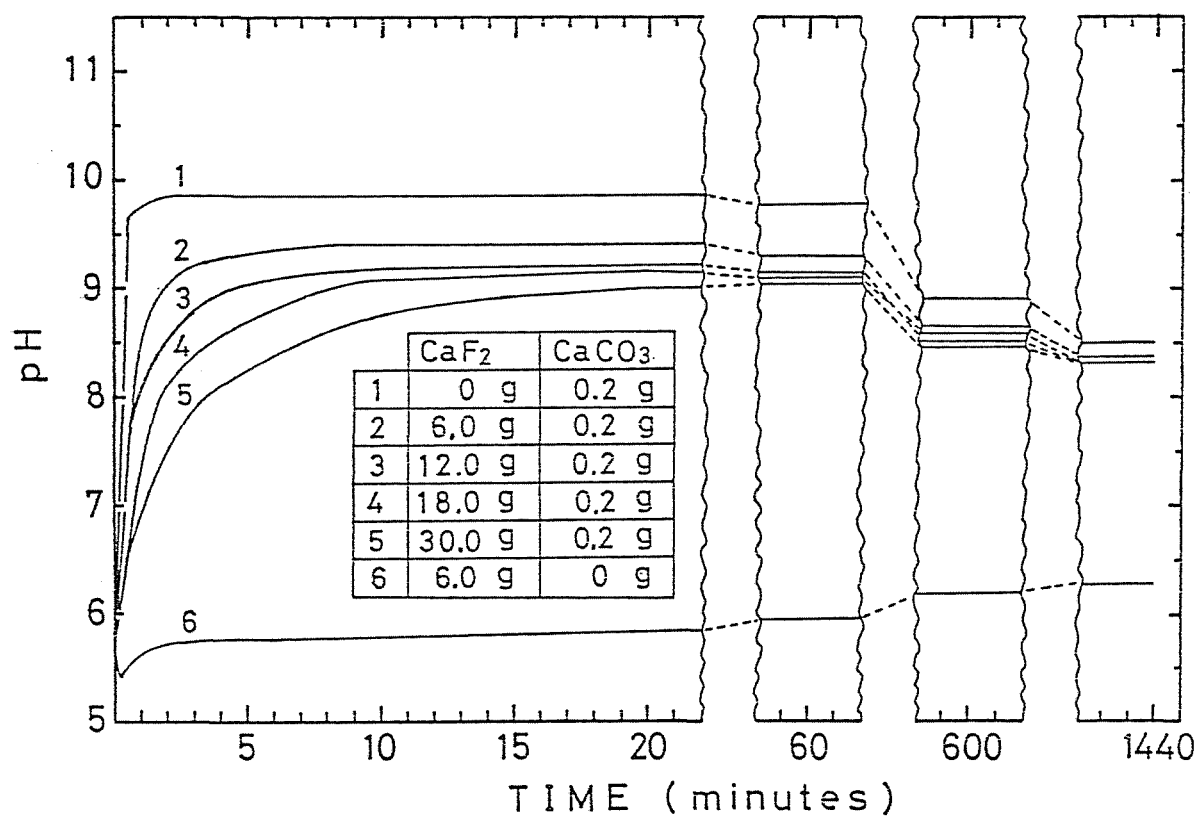
上下動させた。その後、ガラス・スコップで一定量の螢石あるいは方解石試料（螢石 2.9 g, 方解石 2.4 g）を採取し、セル内の溶液とともにハリモンド・チューブに纫し、所定量の捕収剤を添加し5分間条件付与後、60 ml/minの送気量で N_2 ガスを90秒間送気してそれぞれの鉱物について浮選実験を行なった。

一方、共存鉱物の影響を受けない場合の浮選挙動を把握するため、ハリモンド・チューブ法により浮選実験を行なった。すなわち、上記と同量の試料を所定 pH の水溶液中あるいは所定 pH, 所定試薬濃度の水溶液中で10分間条件付与した後、所定量の捕収剤を添加し、さらに5分間条件付与後、上記の条件下で浮選実験を行なった。いずれの浮選実験においても、送気終了後、溶液の pH を測定し、それを浮選 pH とした。

実験に用いた試薬はすべて試薬特級である。ただし、 $NaOH$ と DAA は試薬一級と化学用純品をそれぞれ用いた。

8.3 実験結果および考察

$\text{CaF}_2 - \text{CaCO}_3$ 混合試料懸濁液の pH 経時変化の一例を第 8.2 図に示した。 CaF_2 単独の場合 (試料 6) は、螢石の場合と同様に (第 4 章参照), 懸濁液の pH は pH 6 ~ 7 に向って変化した。一方, CaCO_3 単独の場合 (試料 1) は、方解石の場合と同様に (第 5 章参照), 試料を懸濁すると同時に懸濁液の pH は急激に変化し、いったん pH 9.9 に上昇後、徐々に低下を始め 24 時間後に pH 8.5 に到達した。 $\text{CaF}_2 - \text{CaCO}_3$ 混合試料の場合は、 CaCO_3 単独の場合と類似の傾向を示し、試料懸濁と同時に懸濁液の pH はいったん急激に上昇して最大値に到達した後、徐々に低下を始め 24 時間後には pH 8.3 前後の値に到達した。 CaCO_3 の含有率が相対的に低くなるほど、初期の pH 上昇速度は緩やかになり、また pH 上昇の上限値も低い値を示す傾向があるが、 CaCO_3 含有率が 0.7% の場合 (試料 5) でも CaF_2 単独の場合とは著しく異なった挙動を示した。第 5 章で著者は、方解石を純水に懸濁すると、その系は懸濁開始直後に大気相の存在を無視した系の平衡 (pH 9.95)



第8・2図

CaF₂-CaCO₃混合試料懸濁液のpH経時変化

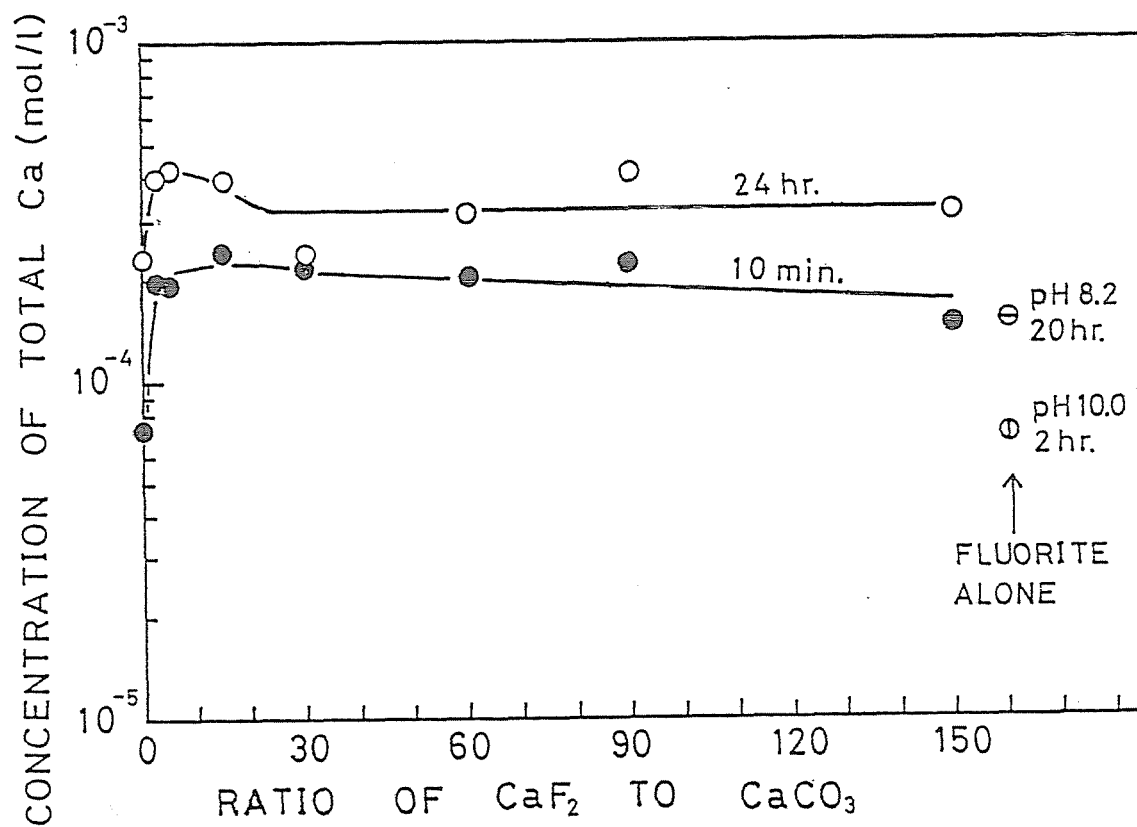
に向って変化し、その後ゆっくりと方解石-水-大気系の平衡 (pH 8.35) に向うこと、およびこの系は見掛け上炭酸ガス分圧 (P_{CO_2}) が $10^{-6.13} \text{ atm}$ から $10^{-3.5} \text{ atm}$ に徐々に変化してゐる気相と常に平衡を保つてゐる系として理解することができるとを報告した。第8、2図中の $CaCO_3$ 単物試料 (試料1) 懸濁液の pH 経時変化は、この現象を示すものである。一方、 $CaF_2 - CaCO_3$ 混合物を純水に懸濁した系についてイオン平衡論の立場から平衡 pH を計算すると、大気相の存在を無視した場合、懸濁液の pH は 9.70 に、大気相 ($P_{CO_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$) の存在を考慮した場合、懸濁液の pH は 8.28 になる。また、 $P_{CO_2} = 10^{-6.13} \text{ atm}$ を有する気相と平衡にある系では、その pH は 9.70 になり、大気相の存在を無視した場合の値と一致する (付録参照)。図を簡明にするために第8、2図において省略されているが、 $CaCO_3$ 0.2g と CaF_2 0.5g を混合した試料を蒸留水中に懸濁すると、懸濁液の pH は急激に上昇し、2分後に pH 9.6 の値に到達し、その後徐々に低下を始め24時間後には pH 8.1 の値に到達した。この実験結果と上述の計算結果より、 CaF_2 (0.5g) - $CaCO_3$

(0.2g) 混合物懸濁液は懸濁開始直後においては大気相の存在を無視した系(あるいは $P_{CO_2} = 10^{-6.13} \text{ atm}$) を有する気相と平衡にある系の平衡に向い、その後ゆっくりと大気との平衡に向うものと理解される。第8、2図に示すように、混合試料はすべて大気と平衡にある系の理論平衡pH値に最終的には到達すると考えられるが、その初期のpH上昇の挙動とpH上昇の上限値は、 CaF_2 と $CaCO_3$ の混合比によって異なる。ここで $CaCO_3$ 量は0.2g一定であるから、 $CaCO_3$ から液相への炭酸イオン供給速度がほぼ一定であると考えると、 $CaCO_3$ から溶出した炭酸イオン種が共存する CaF_2 に吸着することにより液相での炭酸イオン種濃度の上昇速度は低下することとなる。この作用は CaF_2 の量が増加するに従がい顕著となり、第8、2図中の試料2, 3, 4, 5にみられるように、初期の液相のpHの上昇速度およびそのpH上昇の上限値が低下するようになるものと推測される。0.2gの $CaCO_3$ に対する CaF_2 の混合割合(混合比)を種々変化させた場合の懸濁液中の全 Ca 濃度、全 F 濃度および全炭酸濃度を10分後および24時間後に測定した結果を、第8、3図、第8、

4図, 第8、5図にそれぞれ示した。また比較のため、同図に示されているデータとほぼ同じpH領域にKOHを用いてpH調節を行ない、螢石(−400 mesh)単独試料について、全Ca濃度、全F濃度を2時間後および20時間後に測定した結果もあわせて第8、3図, 第8、4図に示した。全Ca濃度は、 CaCO_3 単独および螢石単独の場合と比較して CaF_2 と CaCO_3 が共存している場合の方が高い値を示した。共存系の場合、全Ca濃度は混合比が変化してもあまり顕著な影響を受けないが、混合比が小さい領域でやや高くなる傾向が認められた。

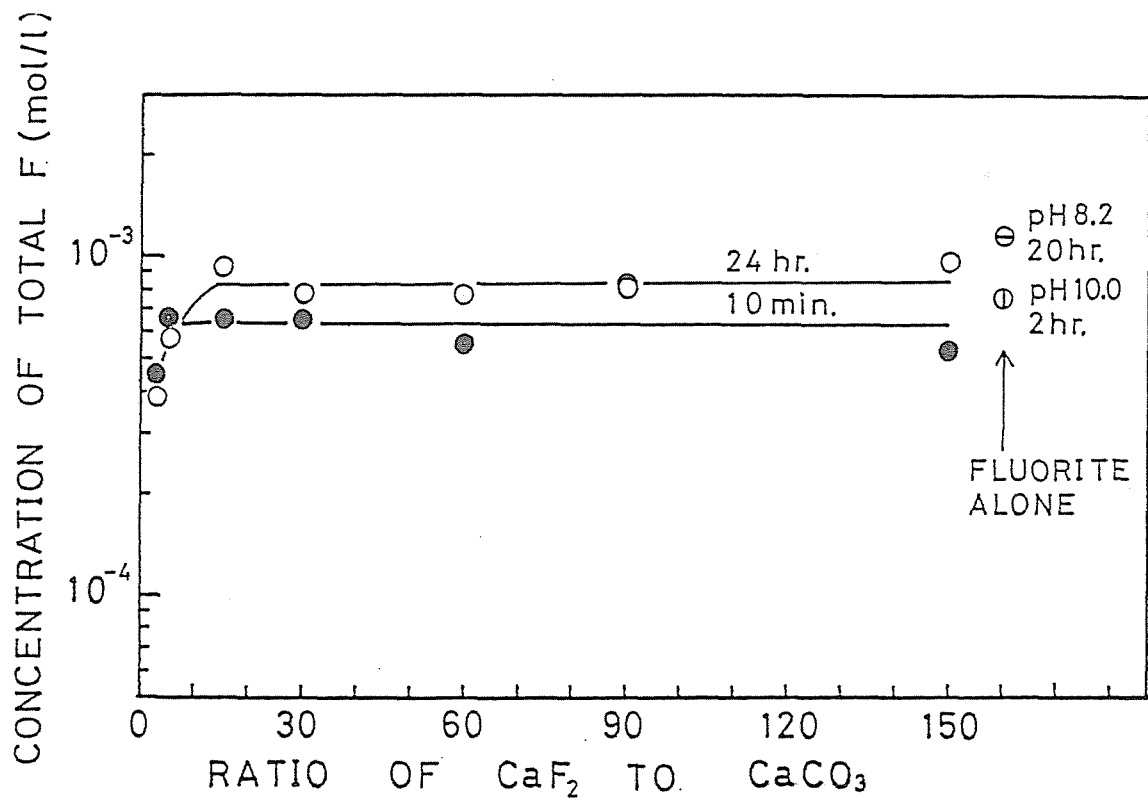
全F濃度は、螢石単独の場合と比較して CaF_2 と CaCO_3 が共存している場合の方が低い値を示す傾向にあった。共存系の場合、混合比15程度までは混合比の増大に伴い全F濃度は増加するが、混合比15～150の範囲では全F濃度はほぼ一定の値を示した。また、混合比15～150の範囲では、全F濃度は24時間後の値の方が10分後の値より若干高いが、混合比10以下では両者はほぼ同じ値を示した。

全炭酸濃度は、 CaCO_3 単独の場合と比較して CaF_2



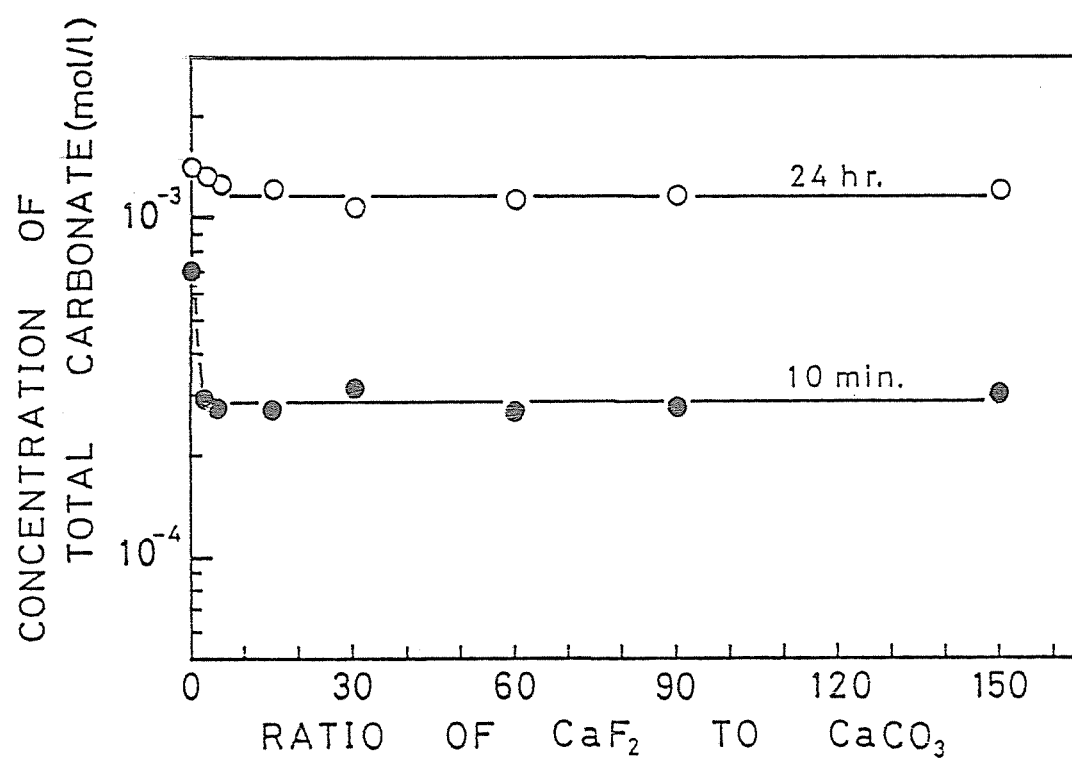
第8・3図

 CaF_2 — CaCO_3 混合試料懸濁液における全Ca濃度



第 8 ・ 4 図

 CaF_2 — CaCO_3 混合試料懸濁液における全F濃度

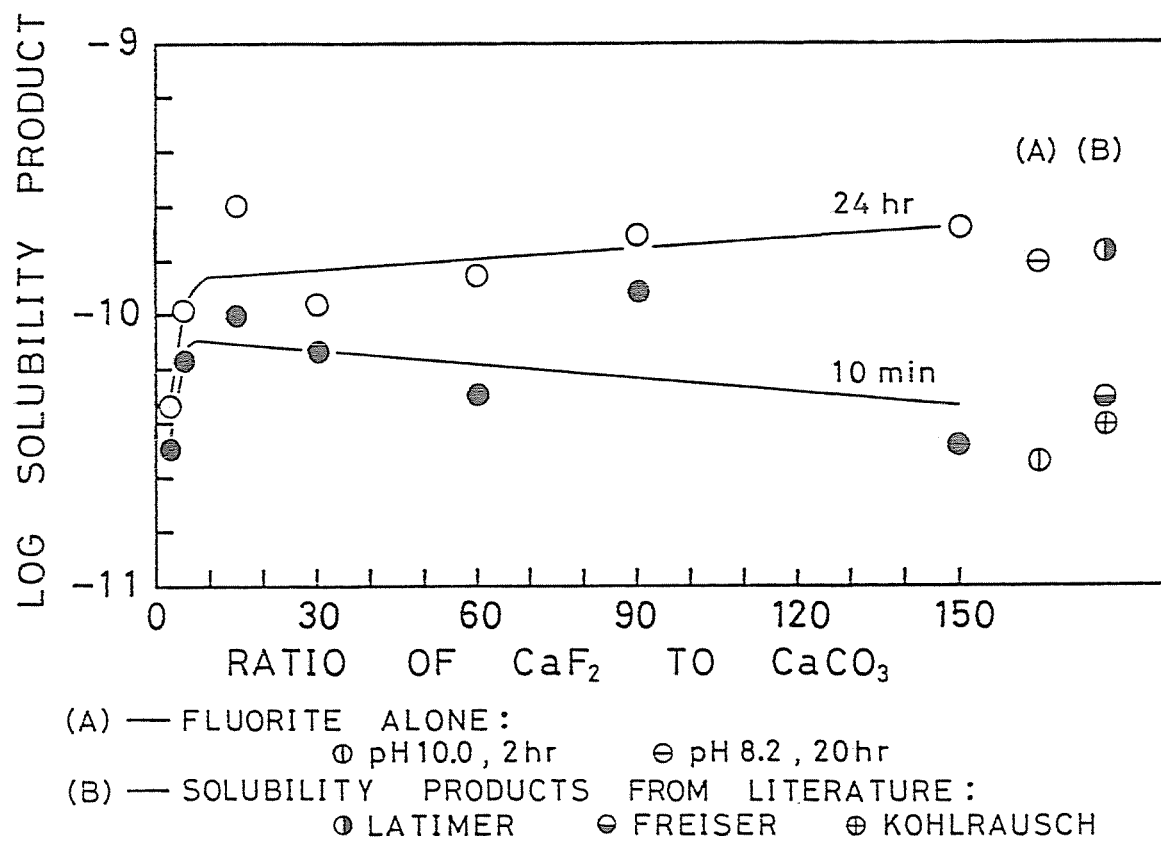


第 8 ・ 5 図

CaF₂—CaCO₃ 混合試料懸濁液における全炭酸濃度

と CaCO_3 が共存している場合の方が低い値を示した。混合比が2.5の場合のような CaCO_3 の割合が高い系においても、10分後の全炭酸濃度は CaCO_3 単独系に比べてかなり低くなった。

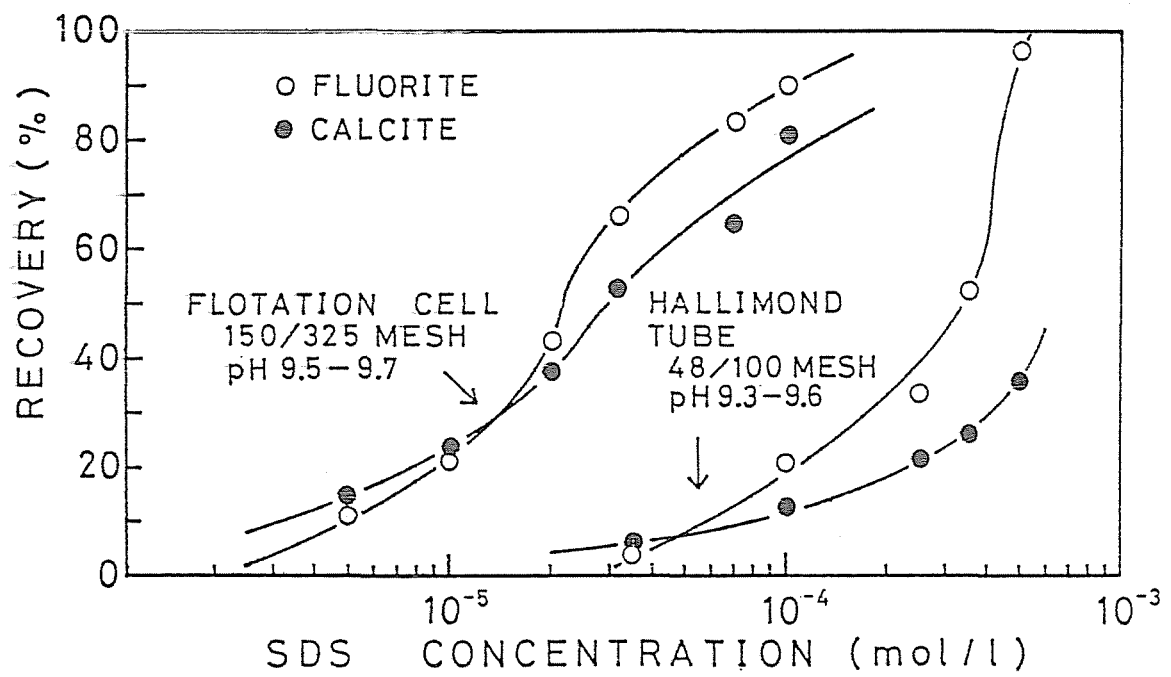
以上に述べたように、全 Ca 濃度は共存系の方が高い値を示し、一方、全 F 濃度、全炭酸濃度はともに共存系の方が低い値を示した。前述のように、混合比15～150の範囲、すなわち、添加 CaF_2 量を10倍変化させた範囲において、液相中の濃度は三化学種とみにほぼ一定の値を示している。この系においては、両鉱物から溶出したイオン種が互いに他鉱物に吸着する可能性が十分考えられるにもかかわらず、液相中の濃度が変化しないことから、吸着と溶出が連続的に進行し、液相組成は溶解度積によって規制されていると考えられる。そこで、 Ca^{2+} および F^- について活動度を求め、 CaF_2 の溶解度積を計算した。その結果を第8、6図に示した。これらは見掛け溶解度積であり、混合比が10以下の領域では、混合比の低下に伴い、見掛け溶解度積が低下すること示している。また同図に文献値³³⁾⁶⁶⁾を示した。10分後における見掛け溶解度積は、24時間後のそれ



第8・6図 混合比と CaF_2 の溶解度積との関係

よりも小さい値を示した。しかし、これら見掛け溶解度積の値は、ほぼ文献値のバラツキの幅に納っている。また、螢石単独系についての実験から求められた値も、あわせて同図中に示した。なお本実験での pH 範囲では、 CO_3^{2-} 濃度について分析精度上正確な値を得ることは困難であるので、 CaCO_3 の溶解度積を求めることは出来なかった。

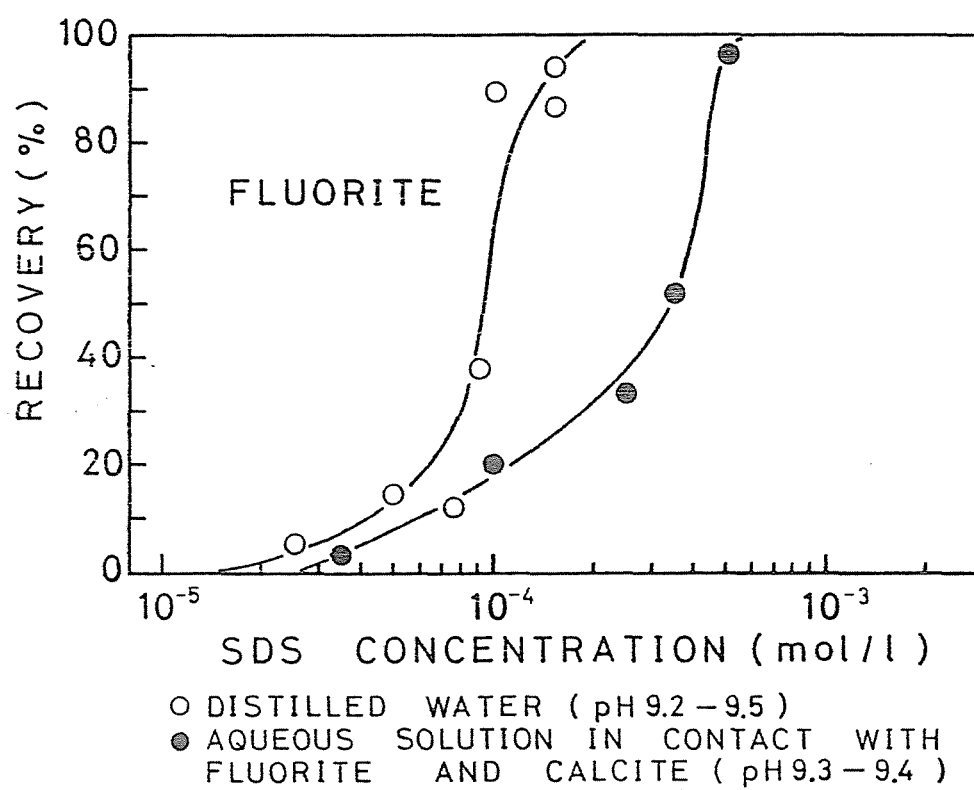
著者は、複数鉱物に対して共通な液相と各単独鉱物とを十分接触させた後、その共通液相を用いて、その液相と十分接触した単独鉱物の浮選を行なう装置および方法を考案した。螢石-方解石共存系について検討を行なうために、これを用い、SDS を捕収剤としてハリモンド・チューブ浮選実験を行なった。その結果を第 8・7 図に示した。また同図には、比較のために、 $-150+325$ mesh の螢石と方解石を重量比で 1:1 に混合した試料について、カラム型浮選セルを用いて通常の方法で浮選実験を行なった結果（第 9 章参照）もあわせて示した。以降、単独鉱物について通常の方法により行なう浮選を単独液相系での浮選といい、複数鉱物に対して共通な液相と各単独鉱物とを十分接触させた後、その共通液相中



第8・7図 混合試料についての浮選結果と共存液相系での浮選結果との比較

で“行なう浮選を共存液相系での浮選と呼ぶこととする。混合試料についての通常の方法による浮選では、鉱粒が気泡に付着する際の異種鉱物間での競合、および異種鉱物間でのエナロ凝集などによる影響が考えられるにもかかわらず、また試料の粒度も共存液相系のそれとは異なっているにもかかわらず、両者の方法による実験結果の間に螢石と方解石の浮遊性に関して類似の傾向が認められた。すなわち、SDS濃度の低い領域では、螢石は方解石とほぼ同じ浮遊率を示すが、SDS濃度が高くなるに伴い、螢石の方が方解石より高い浮遊率を示すようになった。共存液相系での浮選実験は、鉱物共存系において鉱物から溶出したイオン種が液相を媒介としてそれぞれの鉱物の表面性状に影響を及ぼし、それがひいては浮遊性に及ぼす影響を調べるためのものである。この共存液相系での浮選結果は、第8、9図にみられるように通常の方法による混合試料についての浮選結果と密接な相関を有している。

SDSを捕収剤として、螢石単独液相系および螢石-方解石共存液相系において螢石単独の浮選を行なった結果を第8、9図に示した。なお単独液相系においては、



第8・8図 SDSを用いた場合の螢石の浮選特性

共存液相系の場合の溶液のpHと一致させるために、 KOH を用いてそのpHを調節した。共存液相系では、螢石の浮遊率は著しく低下することが認められる。方解石から溶出する化学種は、 Ca イオン種と炭酸イオン種であるので、そこで Ca イオン種と炭酸イオン種が螢石のSDS浮選に及ぼす影響を検討した。第8・3図より、共存系における全 Ca 濃度は $2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 程度とみなされるので、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 添加し、 KOH を用いてpH調節をして浮選を行なったところ、無添加の場合とほぼ同様な浮遊率が得られた。 Na_2CO_3 の添加によりpHは上昇するので、共存液相系の浮選pHと同じになるように、 Na_2CO_3 を $9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 添加し、浮選を行なったところ、螢石の浮遊率は著しく低下した。これらの結果の一例を第8・1表に示した。また後述するように、方解石の共存液相系でのSDSによる浮選結果は、方解石単独液相系でのそれに比較して若干浮遊率が低下する傾向を示した。これらの実験結果をふまえて考えるならば、方解石を随伴する螢石・鉍石の浮選においては、両鉱物から溶出したイオン種が液相を媒介として両鉱物に影響を及ぼし、両鉱物

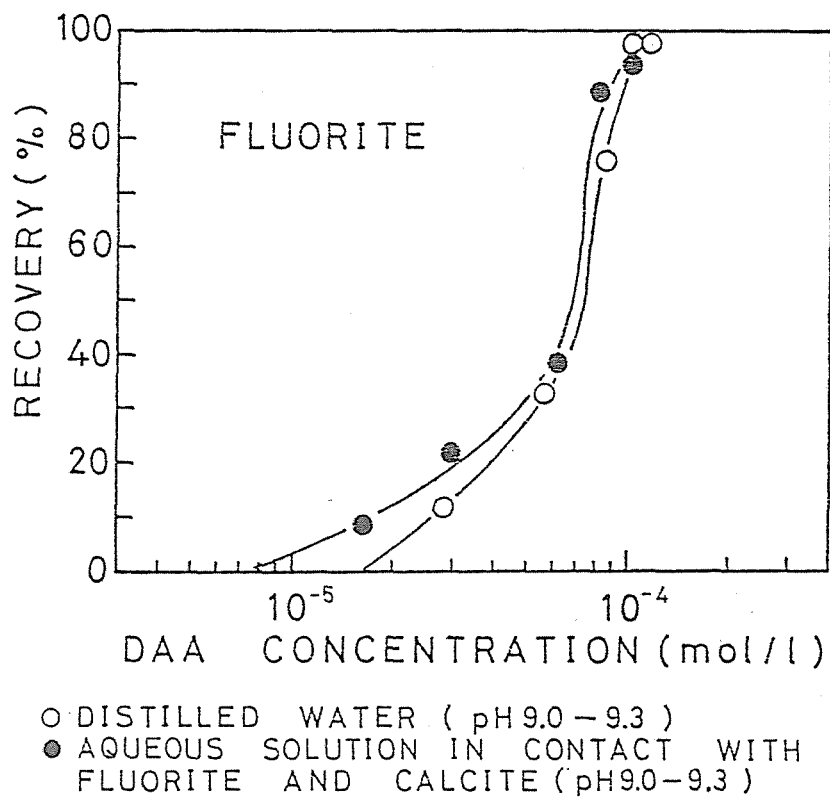
Collector Concentration (mol/l)		Reagent Concentration (mol/l)		Flotation pH	Flotation Recovery (%)
SDS	9.0×10^{-5}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.0×10^{-4}	9.4*	34.4
SDS	1.5×10^{-4}	Na_2CO_3	9.0×10^{-5}	9.4	24.9
DAA	8.0×10^{-5}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.0×10^{-4}	9.3*	56.5
DAA	8.0×10^{-5}	Na_2CO_3	9.0×10^{-5}	9.4	93.6
Na Oleate	2.0×10^{-5}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.0×10^{-4}	9.1*	36.0
Na Oleate	2.0×10^{-5}	Na_2CO_3	9.0×10^{-5}	9.1	57.8

* KOH was used for pH adjustments.

第8・1表 蛍石の浮遊率に及ぼすCaイオン種、炭酸イオン種の影響

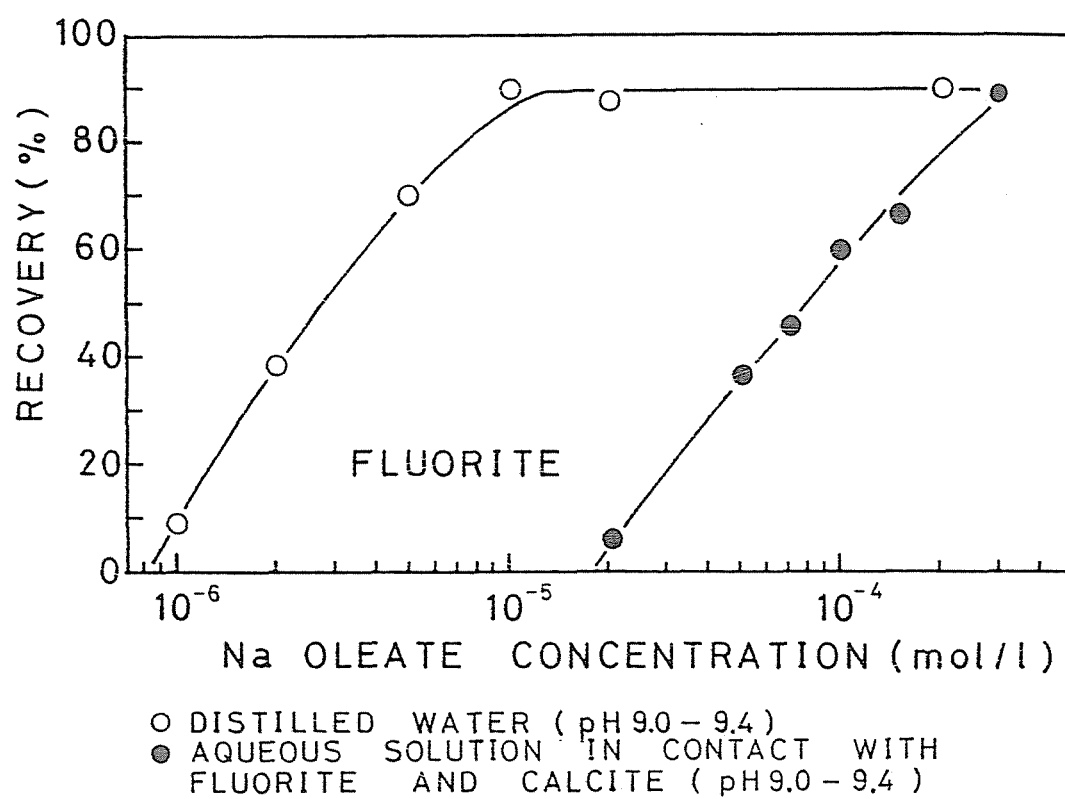
の浮選挙動を変化させることが明らかである。

螢石単独液相系および螢石-方解石共存液相系において、螢石単独の浮選をDAAを捕収剤として行なった結果を第8・9図に、またNaOHを捕収剤として行なった結果を第8・10図に示した。DAAを捕収剤とした時、螢石の浮遊率は、単独液相系の場合より共存液相系の方が若干高い値を示すことが第8・9図より認められる。また、NaOHを捕収剤とした時、螢石の浮遊率は共存液相系において著しく低下することが第8・10図より認められる。共存液相系におけるCaイオン種濃度の増加が、螢石の浮遊性に及ぼす影響を検討するために、 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 添加し、KOHを用いてpH調節をして、DAAまたはNaOHを捕収剤として浮選を行なった。DAAを捕収剤とした時、螢石の浮遊率は無添加の場合とほぼ同じであった。一方、NaOHを捕収剤とした時、螢石の浮遊率は無添加の場合に比べて著しく低下した。また、共存液相系における炭酸イオン種の影響を検討するために、 Na_2CO_3 を $9.0 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 添加して浮選を行なったところ、DAAを捕収剤とした時、螢石の浮遊率は無添加の場合に



第 8 ・ 9 図

DAAを用いた場合の蛍石の浮選特性



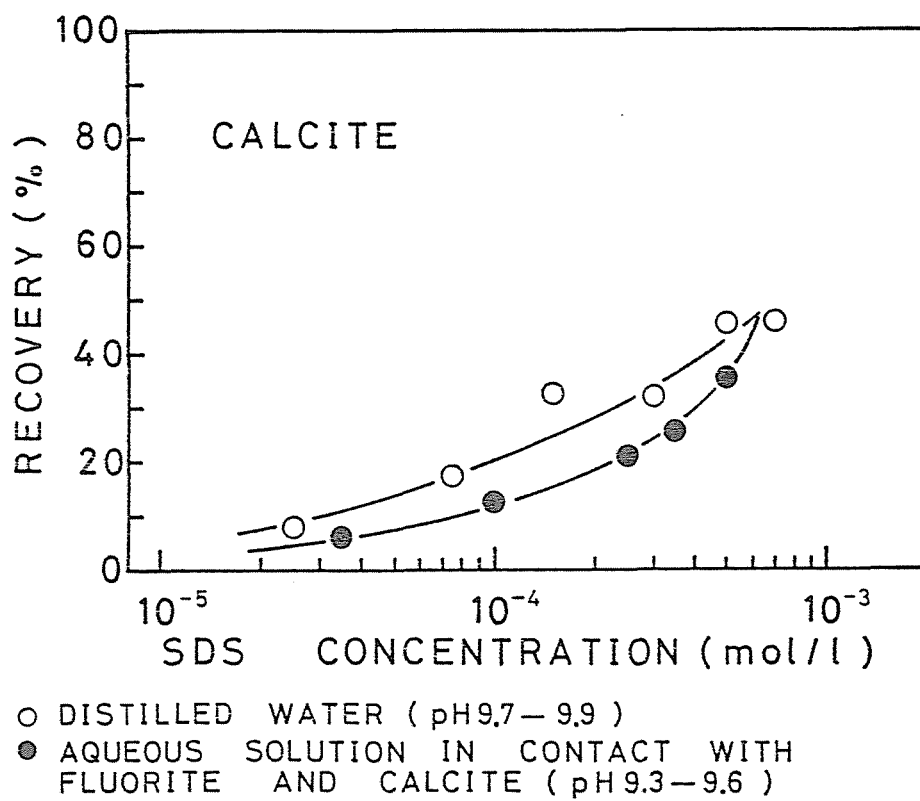
第 8 ・ 1 0 図

NaOlを用いた場合の螢石の浮選特性

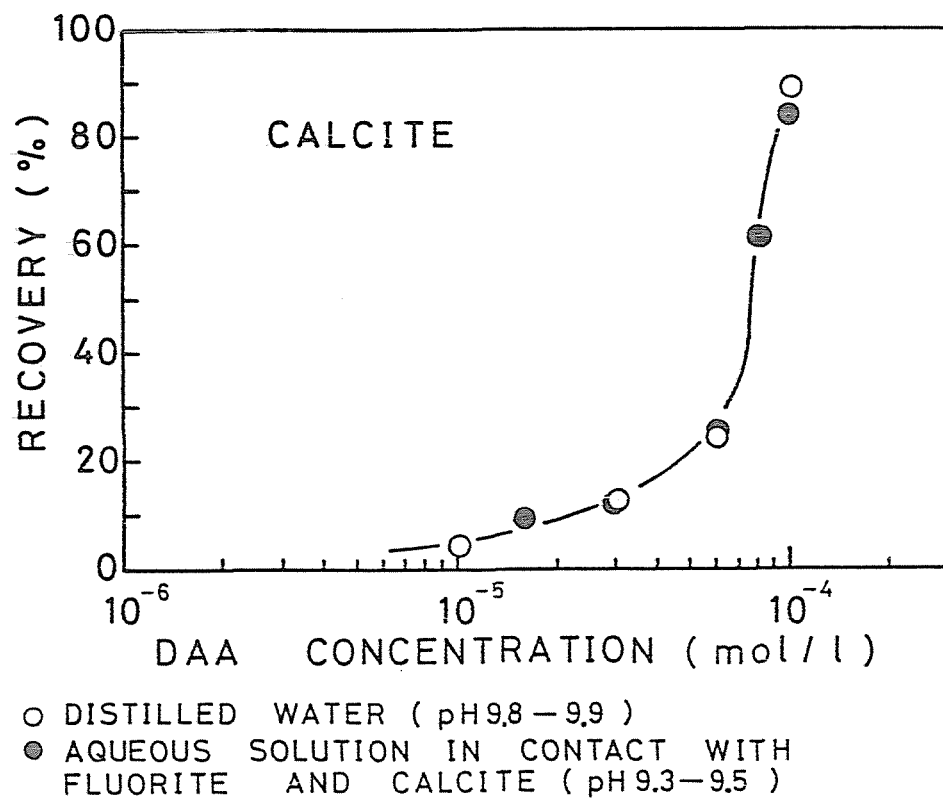
比べてより高い値を示すようになった。一方, NaOH を捕収剤とした時, 螢石の浮遊率は無添加の場合に比べて低下した。これらの結果の一例を第8・1表に示した。著者は、液相中の Ca^{++} 濃度の増加に伴い, 螢石表面はより正に荷電するようになることを示したが(第4章参照), $1 \sim 2 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 程度の Ca^{++} 濃度の増加による変化は軽微である。一方, Dobias²⁴⁾ は, 液相中の Na_2CO_3 濃度を増加させると NaOH で pH 調節した場合に比べて, 同一 pH において螢石表面はより負に荷電するようになることを報告している。さらに第4章で著者は, 螢石に対する SDS および DAA の吸着に関して, 吸着量, ゼータ電位および赤外線吸収スペクトル測定と浮選実験の結果に基づき検討を行ない, 螢石に対する SDS の吸着は表面ドデシル硫酸カルシウムを生成する化学吸着と静電氣的吸着の両者に基づくこと, また DAA の吸着は主として静電氣的吸着に基づくことを報告した。これらのことと, 第8・8図, 第8・9図および第8・1表より, 方解石が共存する系における螢石浮選は, 捕収剤として SDS , DAA を用いる場合, 主として炭酸イオン種の影響を受けるものと考えられる。また, 捕収剤とし

て NaOH を用いる場合、螢石浮選は炭酸イオン種の影響を受けることが報告されているが（第7章および文献8参照）、第8・10図および第8・1表にみられるように、炭酸イオン種のほかに Ca イオン種による影響も顕著に受ける。オレイン酸カルシウムの溶解度積は、 $10^{-12.4(21)}$ または $10^{-15.4(28)}$ である。液相中の Ca^{++} 活動度が 2×10^{-4} であると仮定すれば、 NaOH 活動度が 4.5×10^{-5} または 1.4×10^{-6} 以上になると液相中でオレイン酸カルシウムの沈殿が生成される。このように液相中で捕収剤の一部が Ca^{++} と反応し、オレイン酸カルシウムの沈殿を生成するのに消費されるため、 NaOH を捕収剤とした螢石浮選に Ca イオン種が影響を及ぼすものと理解される。

方解石の浮遊性に及ぼす共存螢石の影響についても検討を行なった。捕収剤として SDS 、 DAA 、 NaOH をそれぞれ用いて、方解石単独液相系および螢石-方解石共存液相系において方解石単独の浮選を行なった結果を、第8・11～8・13図に示した。これらの図より明らかなように、 DAA を捕収剤として用いた場合、方解石単独液相系、螢石-方解石共存液相系ともにほぼ同じ方

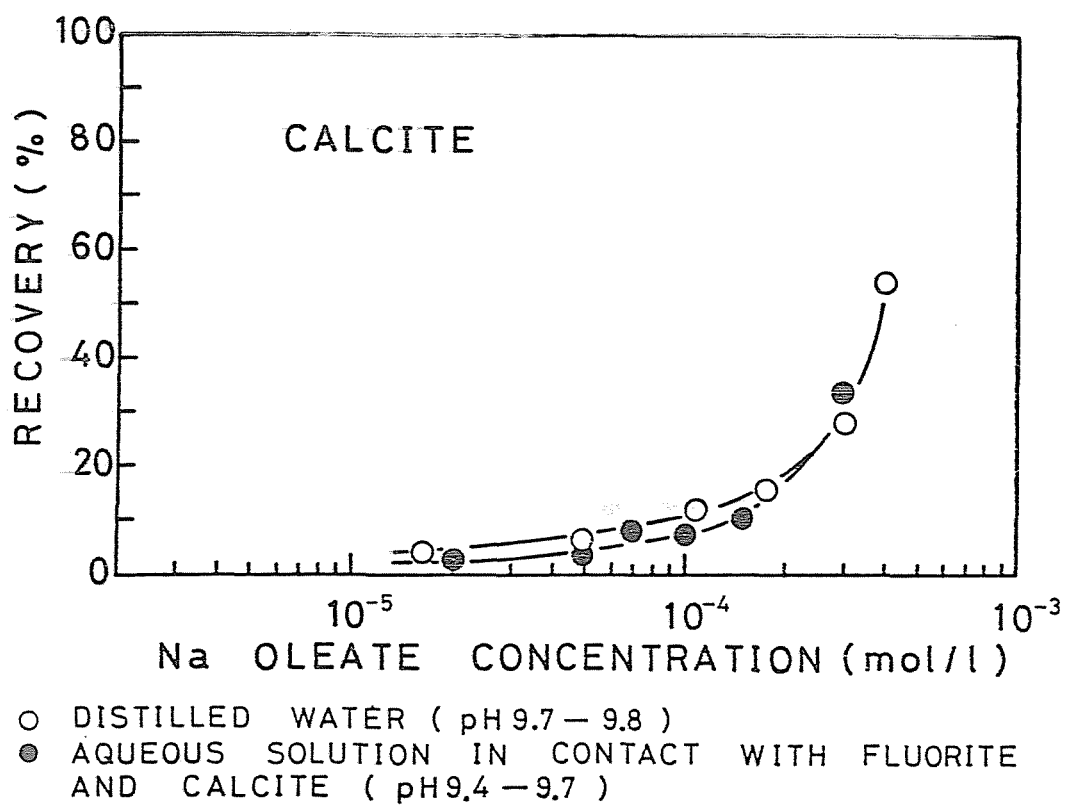


第 8 ・ 1 1 図 SDSを用いた場合の方解石の浮選特性



第 8 ・ 1 2 図

DAAを用いた場合の方解石の浮選特性



第 8 ・ 1 3 図 NaOl を用いた場合の方解石の浮選特性

解石の浮遊率が得られた。一方、SDS、NaOHを捕収剤として用いた場合、方解石の浮遊率は単独液相系より共存液相系の方が若干低くなった。蛍石浮選における共存方解石の影響と比較して、その影響の程度は小ささが、蛍石の共存が方解石浮選に影響を及ぼすことが明らかに認められた。

8.4 結言

蛍石と方解石が共存することによって生ずる水溶液の組成の変化が、両鉱物の界面性状と浮遊性に及ぼす影響について研究を行なった。その結果、次のようなことが明らかになった。

(1) $\text{CaF}_2 - \text{CaCO}_3$ 混合物を蒸留水に懸濁すると、そのpH値はただちに上昇し、短時間で最大値を示した後、徐々に低下し始め、最終的に一定の値に到達する。 CaCO_3 に対する CaF_2 の割合が少ない時、その最大pH値は、大気と接触してゐない系での理論平衡pH値と一致した。一方、最終到達pH値は、混合比に関係なく、大気と平衡にある系の理論平衡pH値を示し

た。 CaF_2 の比率が増大するに従い、初期 pH 上昇速度とその上限値はともに低下する。これは CaF_2 への炭酸イオン種の吸着に基づくと考えられる。 CaCO_3 含有率 0.7% の場合においても、混合物懸濁液の pH 経時変化は CaCO_3 の影響を明らかに示した。

(2) 前述と同様の系における水溶液中の各鉱物構成イオン種の濃度の測定結果を単独系における測定結果と比較すると、前者の全 Ca 濃度は高く、全 F 濃度と全炭酸濃度は低いことが明らかとなった。 CaCO_3 (0.2g) に対する CaF_2 の割合を 15 ～ 150 倍に変化させた範囲では、各イオン種の濃度はほとんど変化せず、各イオン種の溶出と吸着の過程は、溶解度積の規制の下で進行しているものと考えられる。測定結果より求めた CaF_2 の見掛け溶解度積は 10 分後の方が 24 時間後よりも小さい値を示したが、これらはすべて文献値のバラツキの幅の中にほぼ納った。

(3) 複数鉱物に対して共通な液相と各単独鉱物とを十分接触させた後、その共通液相を用いて、その液相と十分接触した単独鉱物の浮選を行なう装置と方法を新たに考案し、それを用いて、螢石-方解石共存系について

実験を行なった。両鉱物共存系における浮選挙動が単独鉱物のそれと異なるのは、両鉱物から溶出したイオン種が液相を媒介として両鉱物に影響を及ぼす結果によるものであることを明らかにした。

(4) SDS, DAA を捕収剤とする螢石の浮選に共存方解石が及ぼす影響は、主として炭酸イオン種によるものであり、螢石の浮遊率は、SDS を捕収剤とした時、著しく低下し、DAA を捕収剤とした時、若干向上した。一方、NaOL を捕収剤とする螢石浮選は、炭酸イオン種とともに Ca^{2+} イオン種の影響も受ける。

(5) 方解石の浮遊性に及ぼす共存螢石の影響が、顕著ではなっが、明らかに認められた。

〔付録〕

螢石、方解石が水に溶解する時、(4・1) ～ (4・4) 式および (5・5) ～ (5・11) 式のような反応がそれぞれ考えられる(第4章, 第5章参照)。

(a) 気相に対して閉じられた系

CaHCO_3^+ , CaOH^+ の生成濃度は無視し得るので^{c)},
質量均衡は次のようになる。

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + \frac{1}{2}[\text{F}^-] \\ + [\text{HF}_2^-] + \frac{1}{2}[\text{HF}] \quad \text{--- (8.1)}$$

電荷均衡は次のようになる。

$$2[\text{Ca}^{++}] + [\text{H}^+] = [\text{F}^-] + [\text{HF}_2^-] + 2[\text{CO}_3^{--}] \\ + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{--- (8.2)}$$

純水中に螢石-方解石混合物を懸濁すると, その懸濁液のpHはアルカリ性になる(第8.2図参照)。従って, $[\text{H}^+]$, $[\text{HF}_2^-]$, $[\text{HF}]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ は無視することができ,^{c)} (8.1), (8.2)式は次のようになる。

$$[\text{Ca}^{++}] = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-] + \frac{1}{2}[\text{F}^-] \quad \text{--- (8.1')}$$

$$2[\text{Ca}^{++}] = [\text{F}^-] + 2[\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{--- (8.2')}$$

$$(8.1') \times 2 - (8.2')$$

$$\therefore [\text{HCO}_3^-] = [\text{OH}^-] = 10^{-14} / [\text{H}^+] \quad \text{--- (8.3)}$$

c) 無視し得ることは, 得られた $[\text{H}^+]$ の値を用いて計算し, 確認した。

(5・7), (8・3) 式より

$$[\text{CO}_3^{--}] = 10^{-24.3} / [\text{H}^+]^2 \quad \text{--- (8・4)}$$

(5・6), (8・4) 式より

$$[\text{Ca}^{++}] = 10^{16.0} [\text{H}^+]^2 \quad \text{--- (8・5)}$$

(4・1), (8・5) 式より

$$[\text{F}^-] = 10^{-12.9} / [\text{H}^+] \quad \text{--- (8・6)}$$

(8・1') 式に (8・3) ~ (8・6) 式を代入し、
整理すると次式のようになる。

$$10^{16.0} [\text{H}^+]^4 - 10^{-13.1} [\text{H}^+] - 10^{-24.3} = 0 \quad \text{--- (8・7)}$$

(8・7) 式を解くと, $[\text{H}^+] = 10^{-9.70}$ を得る。

(b) 気相に対して開かれた系

この系における電荷均衡は, (8・2) 式と同じである。
大気中の炭酸ガス分圧を $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \text{ atm}$ とすると,
(5・10) 式より

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-4.97} \quad \text{--- (8・8)}$$

(5・8), (8・8) 式より

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-11.37} / [\text{H}^+] \quad \text{--- (8・9)}$$

(5・7), (8・9) 式より

$$[\text{CO}_3^{--}] = 10^{-21.67} / [\text{H}^+]^2 \quad \text{--- (8・10)}$$

(5・6), (8・10) 式より

$$[Ca^{++}] = 10^{13.37} [H^+]^2 \quad \text{--- (8・11)}$$

(4・1), (8・11) 式より

$$[F^-] = 10^{-11.57} / [H^+] \quad \text{--- (8・12)}$$

(4・2), (8・12) 式より

$$[HF] = 10^{-8.4} \quad \text{--- (8・13)}$$

(4・3), (8・12), (8・13) 式より

$$[HF_2^-] = 10^{-19.38} \quad \text{--- (8・14)}$$

(8・2) 式に (8・9), (8・10), (8・11), (8・12), (8・13) 式を代入し, 整理すると次式のようになる。

$$10^{13.67} [H^+]^4 + [H^+]^3 - 10^{-11.16} [H^+] - 10^{-21.37} = 0 \quad \text{--- (8・15)}$$

(8・15) 式を解くと, $[H^+] = 10^{-8.28}$ を得る。また, $P_{CO_2} = 10^{-6.13} \text{ atm}$ の場合も同様にして解くと, $[H^+] = 10^{-9.70}$ を得る。

第9章 吸着－水洗－浮選法による 螢石と方解石の分離

9.1 緒言

螢石と方解石の浮選分離は、塩類鉱物の優先浮選の中でも特に困難なもののひとつとされている。通常これらの浮選においては、捕収剤としてオレイン酸やオレイン酸ナトリウムのような脂肪酸あるいは脂肪酸塩が用いられることが多く、また方解石を抑制するために、タンニン、デンプンなどの使用や、珪酸ナトリウムと硫酸アルミニウムのような多価金属塩の併用などが行なわれている。¹⁾²⁰⁾⁴¹⁾⁵⁰⁾⁵¹⁾¹⁰¹⁾¹⁰⁵⁾ 螢石－方解石の浮選分離に、捕収剤

としてアルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩のような陰イオン捕収剤や、アルキルアミン塩のような陽イオン捕収剤を使用した報告は現在までのところほとんどない。

第4章、第5章において、螢石、方解石に対するドデシル硫酸ナトリウムの吸着について検討し、ドデシル硫

酸ナトリウムの方解石に対する吸着は、主として静電氣的吸着に基づくが、螢石に対するその吸着は、表面ドデシル硫酸カルシウムを生成する化学吸着と静電氣的吸着の両者に基づくことを報告した。そこで本章では、この両鉱物に対するドデシル硫酸ナトリウムの吸着機構の違いに着目して、新しい螢石-方解石の浮選分離法、すなわち吸着-水洗-浮選法を提案し、その有効性について研究を行なった。

9.2 試料および実験方法

実験に供した鉱物試料は、平岩鉱山産の螢石と轟鉱山産の方解石である。いずれも肉眼的に結晶の純粋な部分を手選後、蒸留水でよく水洗し、真空乾燥後、メノウ乳鉢で砕き、 $-150+325$ meshの粒度のものを作製した。ついで蒸留水中で数回デカンテーションを行ない、スライム分を除去し、真空乾燥の後、この $-150+325$ meshのものを浮選実験に供した。

捕収剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を、起泡剤としてメチルイソブチルカービロール(MIBC)

を用いた。また、 pH 調節は特に断わらない限り、 HCl と NaOH を用いて行なった。実験に用いた試薬はすべて試薬特級である。ただし、 MIBC のみは浮選用試薬を用いた。

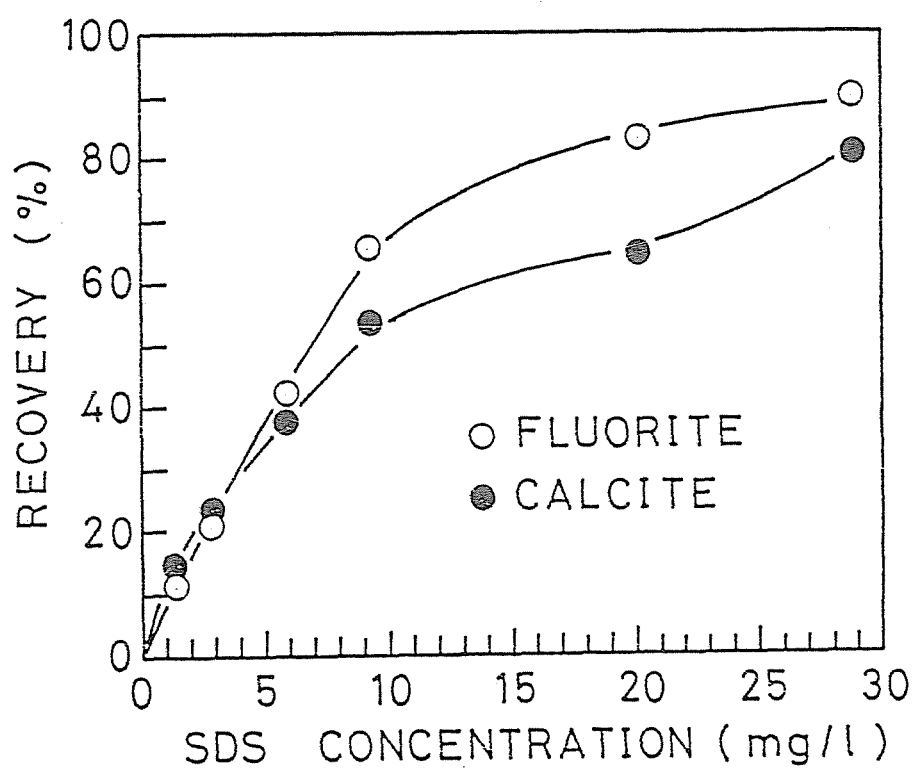
浮選実験は、第7章で述べたカラム型浮選セルを用いて行なった。通常の方法による浮選の場合は、次のような手順で実験を行なった。試料（混合試料の場合は重量比1:1のもの）8gをあらかじめ所定 pH に調節した水溶液500ml中に懸濁し、10分間攪拌後、所定量の捕収剤、 $10\mu\text{l/l}$ の起泡剤の順に添加し、それぞれ5分間ずつ条件付与を行なった。溶液の pH を測定した後（この pH を浮選 pH と呼ぶことにする）、試料を溶液とともに浮選セルに、また上澄水を水位調節用液溜にそれぞれ移し、 200ml/min の送気量で5分間 N_2 ガスを送気して浮選を行なった。浮鉱および尾鉱は濾過し、乾燥、秤量の後（混合試料の場合はさらに両産物を分析¹¹⁾した後）、浮遊率を計算した。また、吸着-水洗-浮選法による場合は、次のようにして行なった。試料8gをあらかじめ所定 pH に調節した水溶液500ml中に懸濁し、10分間攪拌後、所定量の SDS を添加し、さらに

10 分間攪拌する。このような操作により吸着処理した試料を、デカンテーションにより固液分離した後、所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌することにより水洗する。ついで前と同様に固液分離した後、所定 pH に調節した水溶液 500 ml 中に再び懸濁し、以後、通常の浮選法の場合と同様の手順で、起泡剤のみを $40 \mu\text{l/l}$ 添加して浮選を行なった。

酸性水溶液中における方解石の溶解度測定は、0.8 g の方解石試料を所定 pH の水溶液 100 ml 中に懸濁し、10 分間攪拌後、遠心分離し、上澄水の中の全 Ca 濃度を定量することにより行なった。全 Ca 濃度の定量分析は、EDTA を用いたキレート滴定により行なった。

9.3 実験結果および考察

螢石-方解石混合試料について、SDS 添加量を種々変化させて行なった浮選実験の結果を第 9.1 図に示した。実験は自然 pH で行ない、浮選 pH は 9.5 ~ 9.7 であった。SDS 濃度が低い領域では、螢石は方解石とほぼ同じ浮遊率を示したが、SDS 濃度が高くなるに従い、



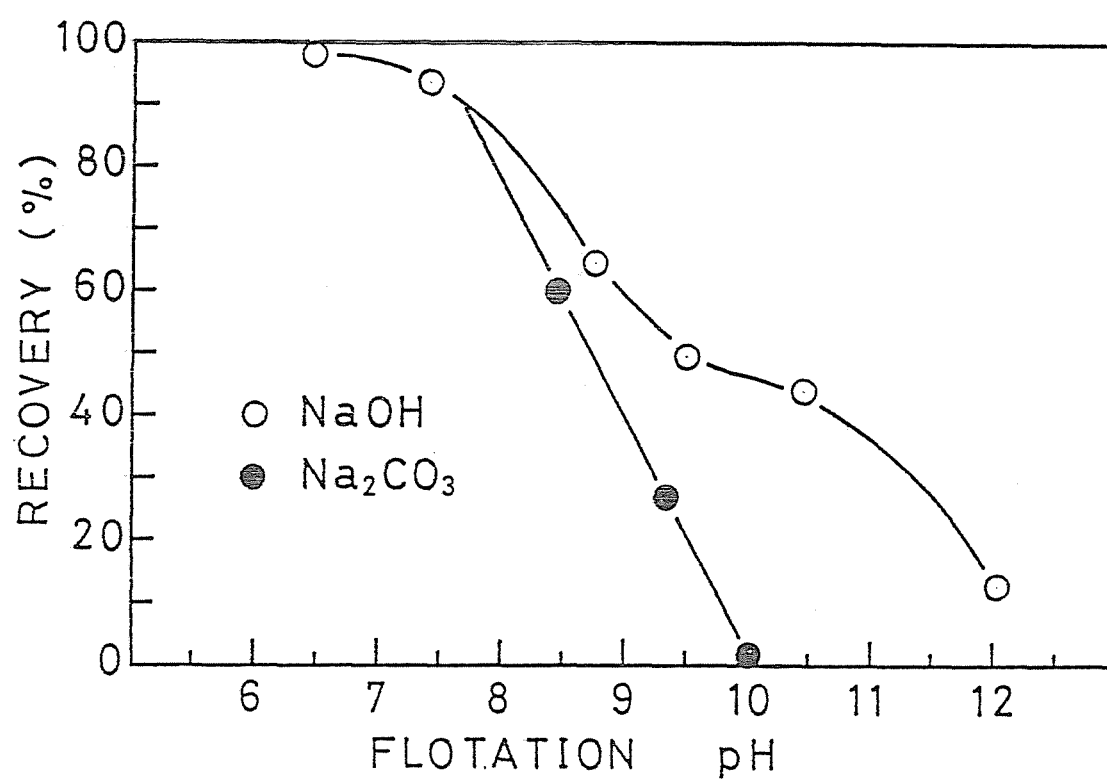
第9・1図

螢石—方解石混合試料の浮選結果

螢石は方解石より高い浮遊率を示すようになった。螢石の等電点は $\text{pH } 6.65$ ，方解石のそれは大気との平衡の程度により $\text{pH } 8.35 \sim 10.00$ の範囲にあり，この浮選 pH 領域では螢石は明らかに負に荷電しているにもかかわらず， SDS 濃度が高くなると螢石の方がやや優先的に浮遊してくる。第4章，第5章において，方解石に対する SDS の吸着は主として静電氣的吸着に基づくが，螢石に対する SDS の吸着は表面ドデシル硫酸カルシウムを生成する化学吸着と静電氣的吸着の両者に基づくことを報告した。この SDS の吸着機構の差異が，第9・1図のような結果をもたらすものと考えられる。

螢石と方解石の浮選分離は，第9・1図に示されているように， SDS 濃度の調節だけでは困難である。そこで，あらかじめ SDS を吸着させた螢石，方解石を，水洗した後，浮選することにより両鉱物の浮遊性にどのような差が生じてくるかを検討した。この場合，方解石が共存することにより，浮選パルプの pH はアルカリ性側に変化し，またパルプ中にかなりの炭酸イオン種が溶解してくる。 SDS を捕収剤とする螢石浮選は，方解石が共存すると，その方解石から溶出した炭酸イオン種の影

響を著しく受けることが確かめられている（第8章参照）。そこで，これらの要因が螢石の吸着－水洗－浮選法に及ぼす影響を検討するために，次の実験を行なった。すなわち，SDS濃度 29 mg/l の水溶液中で人為的に pH調節を行なわずに吸着処理をした螢石単独試料を， NaOH あるいは Na_2CO_3 を用いて pH調節した水溶液中で水洗した後，固液分離し，ついで水洗に用いたものと同じ水溶液で浮選を行なった。その結果を第9・2図に示した。いずれの場合も pHの上昇に伴い螢石の浮遊率は低下したが， Na_2CO_3 を用いて pH調節した場合の方が NaOH を用いた場合よりも低い pHで浮遊率が低下し始めた。このことは，アルカリ性水溶液中での螢石の表面性状に OH^- より炭酸イオン種の方がより大きな影響を及ぼすことを示している（第7章参照）。従って，第9・2図に示されているように，螢石を浮鉱として回収するためには，中性あるいは酸性の水溶液中で水洗および浮選を行なう必要がある。故に，方解石共存系を処理するためには，初期 pHが酸性の水溶液中で水洗および浮選を行なうことが必要となる。方解石－水－大気系において，方解石に基因する化学種は酸性において

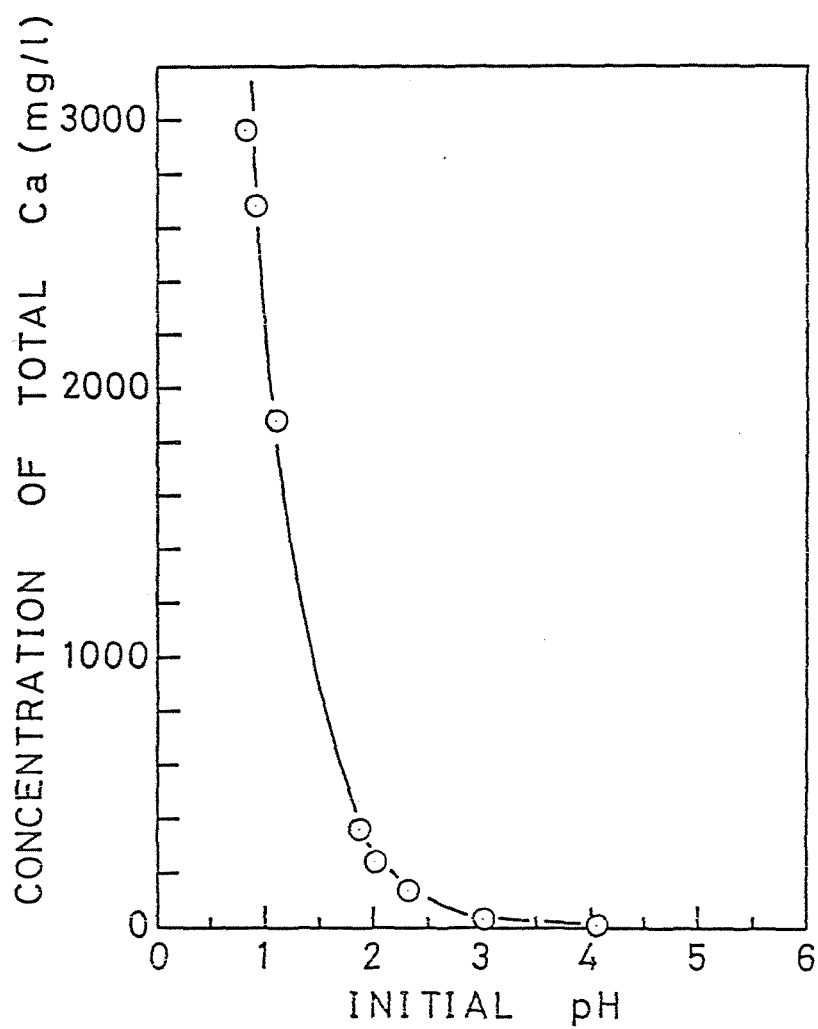


第9・2図

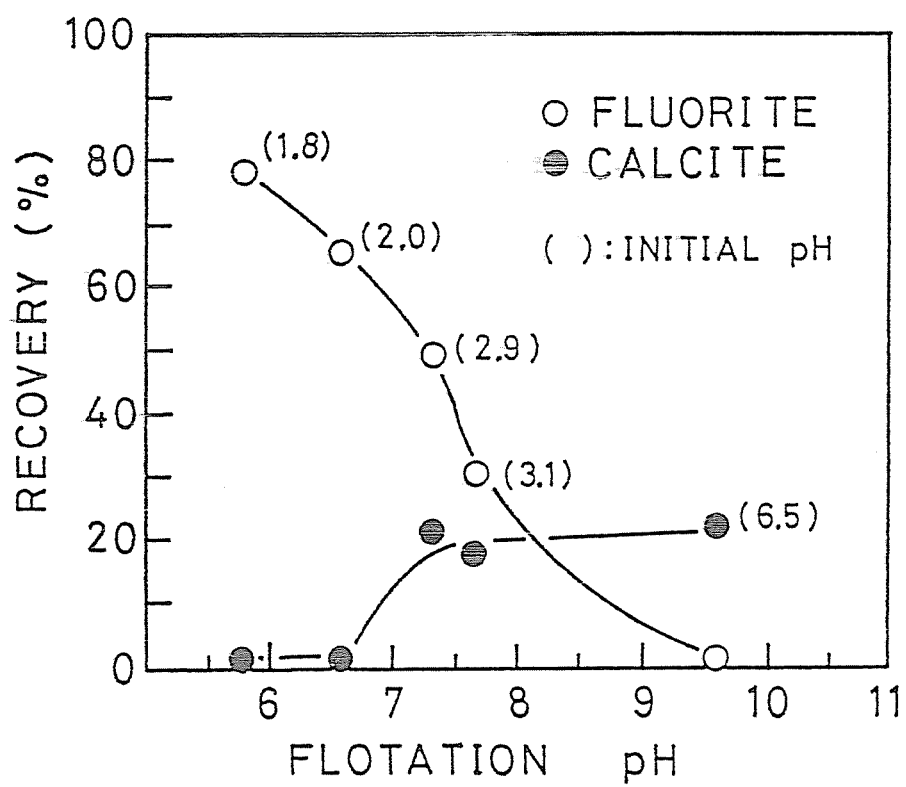
螢石の吸着—水洗—浮選に及ぼすNaOHおよびNa₂CO₃の影響

主としてカルシウムイオン種であると考えられる（第5章参照）。そこで，酸性水溶液中で方解石から溶出してくる全Ca濃度を測定し，初期pHとの関係を第9・3図に示した。方解石の溶解度は初期pHが約2以下になると急激に増加し始め，初期pHが0.85以下になると方解石は完全に溶解した。

吸着段階のSDS濃度を29 mg/lと一定にし，pHを種々変化させながら，螢石-方解石混合試料について吸着-水洗-浮選法により実験を行なった結果を第9・4図に示した。同図中のカッコ内の数字は，吸着，水洗，浮選の各段階に使用した水溶液の初期pHである。螢石の浮遊率は，第9・2図より予想されるように，pHが低くなるに伴い高くなった。一方，通常の浮選では，方解石はその等電点以下において十分高い浮遊率を示すが（第5章参照），吸着-水洗-浮選を行なうと，その浮遊率は浮選pHが7以上の領域で約20%に低下し，また浮選pHが6.5以下の領域で1%以下となった。浮選pHを6.5以下にするためには，水溶液の初期pHを約2以下にする必要がある。初期pHが約2以下になると，方解石の溶解度が急激に増加することが第9・3



第9・3図 酸性水溶液中での方解石の溶解度



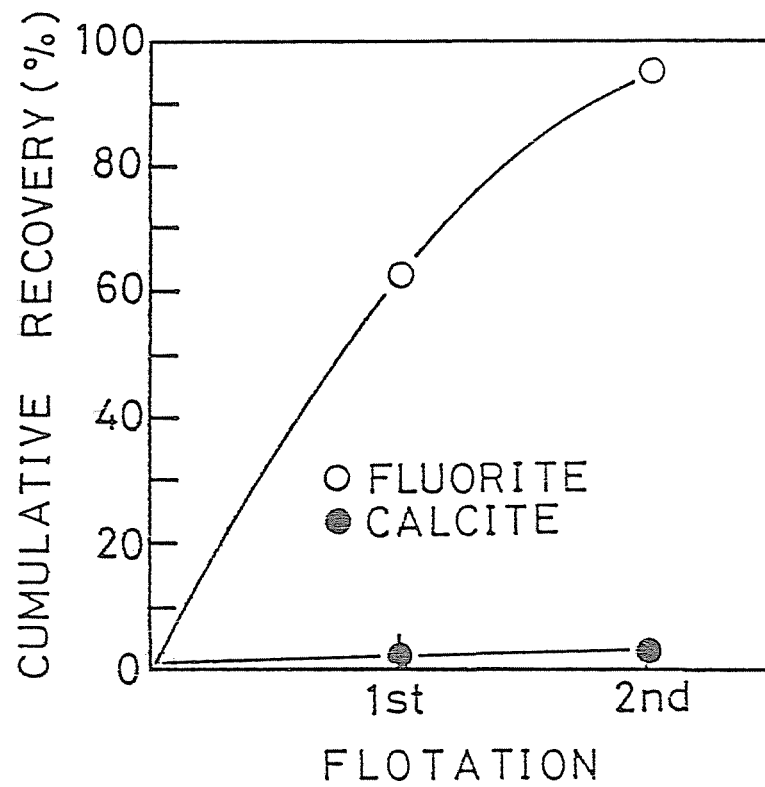
第9・4図

螢石—方解石混合試料の吸着—水洗—浮選に及ぼすpHの影響

図より明らかである。このことより、方解石の浮遊率は水洗によって約20%程度まで低下するが、さらに低下させるためには溶解作用の助けを必要とするものと推察される。第9・4図に示されているように、浮選pHを6.5以下にすることにより、螢石を優先的に浮鉱として回収することが可能であった。浮選pH 5.8の時、螢石の回収率は78%であり、螢石精鉱中の方解石の含有量は1%以下であった。

方解石の溶解度をできるだけ低くし、かつ分離性を高く保つために、吸着、水洗、浮選の各段階に使用する水溶液の初期pHを2.2とし、また吸着段階のSDS濃度を29 mg/lとして、螢石-方解石混合試料について吸着-水洗-浮選法で一段処理後、その尾鉱を同じ手順で再び処理し、両精鉱をあわせた結果、すなわち二段処理の結果を第9・5図に示した。二段処理することにより、螢石を94%の回収率で優先的に浮遊させることができ、さらに方解石含有量約1%の螢石精鉱を得ることができた。

ここで述べた吸着-水洗-浮選法は、SDSの螢石、方解石両鉱物に対する吸着機構の差異と、酸性水溶液中

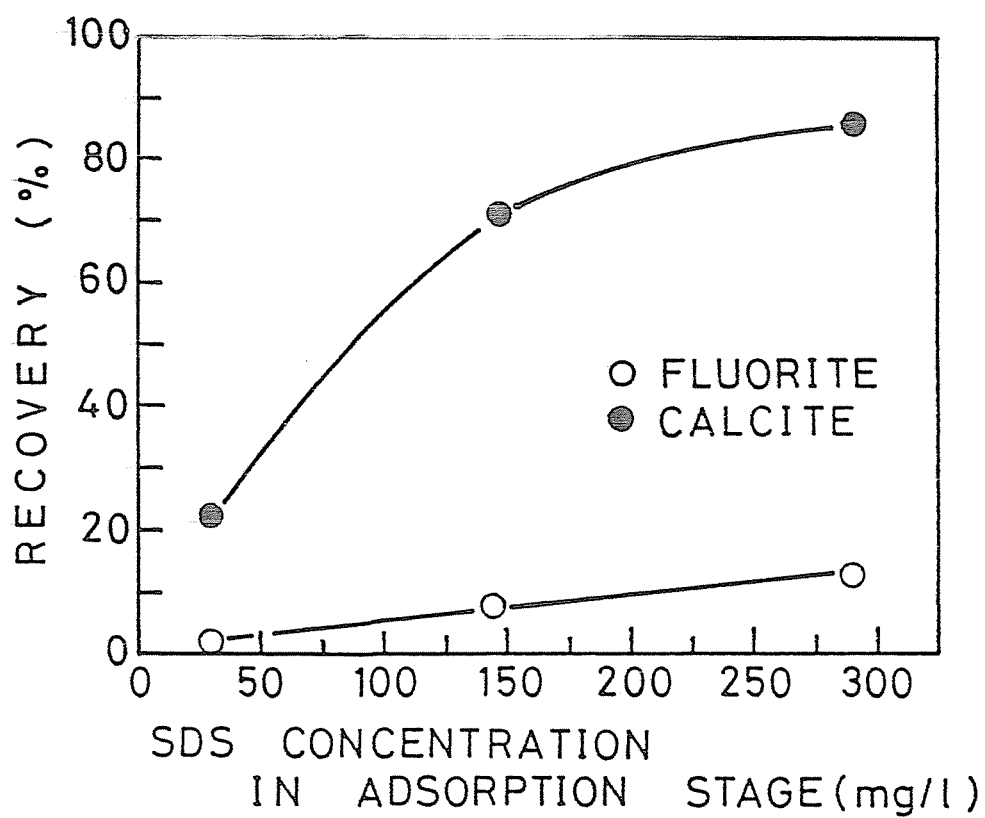


第9・5図

螢石—方解石混合試料を吸着—水洗—浮選法
で二段処理した場合の結果
(初期pH2.2)

における方解石の溶解特性を利用した方法であり，抑制剤等を特に必要としなかったため，浮選用水の循環使用および水処理も比較的容易と考えられる。また，螢石精鉱中の方解石を酸溶解して品位を高める処理法に比較すると，本方法では遙かに少ない塩酸消費量で高い品位の螢石精鉱を得ることができる。

また本法の応用例として，次のようなことも挙げられる。浮選 pH が 9.5 以上の領域で吸着－水洗－浮選を行なうと，第 9・2 図，第 9・4 図から明らかのように，浮選パルプ中に炭酸イオン種が存在する時，螢石は完全に抑制される。一方，方解石は約 20 % 程度の浮遊率を示す。そこで，この浮遊性の差に着目し，螢石－方解石混合試料について，吸着段階での SDS 濃度を種々変化させて吸着－水洗－浮選を行なった。実験は自然 pH で行ない，浮選 pH は 9.6 ～ 9.7 であった。その結果を第 9・6 図に示した。SDS 濃度が高くなるに従い，方解石を優先的に浮遊させることができた。酸性領域で吸着－水洗－浮選を行なった場合と比べて分離性はやや劣るが，この方法により浮鉱として方解石を分離することも可能である。SDS 濃度が 288 mg/l のとき，非浮遊



第9・6図

螢石—方解石混合試料について自然pHで吸着—水洗—浮選を行なった場合の結果

産物として螢石精鉱を88%の回収率で得ることができ、その品位は約87%であった。

9.4 結言

塩類鉱物の優先浮選の中で、特に困難なもののひとつとされている螢石と方解石の浮選分離について研究を行った。

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を捕収剤とした浮選分離法について検討を行ない、その結果、螢石、方解石両鉱物に対するSDSの吸着機構の差異と酸性水溶液中における方解石表面の軽微な溶解に基づき、吸着-水洗-浮選法という新しいプロセスを提案し、それが両鉱物の分離にきわめて有効なことを明らかにした。吸着、水洗、浮選の各段階に用いる水溶液の初期pHを2.2、吸着段階でのSDS濃度を29 mg/lとして、二段処理を行なった場合、回収率94%、方解石含有量約1%の螢石精鉱を得ることができた。

また、炭酸イオン種を含むアルカリ性水溶液中での螢石と方解石との浮選挙動の差に着目し、自然pHで吸着

－水洗－浮選を行なったところ（浮選 pH は 9.6 ～ 9.7），吸着段階での SDS 濃度の増加に伴い，方解石を優先的に浮遊させることができた。SDS 濃度が 288 mg/l のとき，品位 87% の螢石精鉱を 88% の回収率で非浮遊産物として得ることができた。

第10章 結 論

近年、塩類鉱物は各種工業における原料鉱物として重要性を増してきており、特に螢石、重晶石などについては、高純度精鉱に対する需要が増大してきている。一方、鉱物資源の面では、高品位鉱床の開発が進展するのに伴い、必然的に資源は低品位化の趨勢にある。こういった状況の下で、低品位鉱石から高純度精鉱を得るため、より有効な優先浮選技術を確立することが急務となってきている。そこで本論文では、塩類鉱物の優先浮選技術を確立するうえで必要な基礎理論を明らかにするとともに、これに基づき新しい優先浮選法を開発することを目的として、塩類鉱物の界面化学的性状と浮選特性について研究を行なった。本章では、これらの研究結果について総括を行なう。

第1章においては、本研究の目的、意義および概要を述べた。第2章においては、塩類鉱物の浮選に関する従来の研究を展望し、当面する課題を指適するとともに、これら当面する課題と本研究との関係を明らかにした。

第3章, 第4章, 第5章においては, 菱マンガン鉱, 螢石, 重晶石, 方解石, 灰重石を対象に, その鉱物-水溶液系の界面性状と浮遊性について研究を行なった。得られた知見を要約すると, 次のようになる。

(1) 強酸性および強アルカリ性領域を除く広い pH 領域にわたり, 液相における鉱物構成イオン濃度が一定である螢石および重晶石の場合, それぞれ液相の pH が $EP(CaOH^+, HF_2^-)$ および $EP(BaOH^+, HSO_4^-)$ の pH からずれる程度にしたがい, 鉱物表面において鉱物構成イオン種の加水分解が進行する。従って, 液相中の鉱物構成イオン種が鉱物のみから供給されている系においては, H^+ , OH^- 消費量零点と EP とがよい一致を示す。

(2) 液相において鉱物構成イオンとその加水分解化学種の濃度が pH により大きく変化する菱マンガン鉱, 方解石の場合, 液相の pH が $IEP(aq)$ の pH よりずれる程度にしたがい, 鉱物表面において鉱物構成イオン種の加水分解が進行する。従って, $IEP(aq)$ の pH 値は, H^+ , OH^- 消費量零点および等電点の pH 値とよい一致を示すことになる。

(3) 菱マンガン鉱を水に懸濁すると、その懸濁系は菱マンガン鉱-水-大気系の平衡に向って単調に変化し、比較的短時間で平衡に到達する。

(4) 方解石を水に懸濁すると、その懸濁系は懸濁直後についたん気相と接触していない場合の系との平衡に向って急激に変化し、その後、徐々に大気と接触している場合の系との平衡に向って変化する。この過程において、方解石-水溶液系は、見掛け P_{CO_2} が $10^{-6.13} \text{ atm}$ から $10^{-3.5} \text{ atm}$ に徐々に変化してゐる気相と常に平衡を保っている系として理解することができ、それに対応して $IEP(aq)$ も $pH 10.00$ から $pH 8.35$ に変化する。それ故、方解石についての等電点、 H^+ 、 OH^- 消費量零点などの測定値は、測定の条件、方法などにより変動を生ずる。

(5) ドデシルアミン塩酸塩(DAC)および酢酸塩(DAA)の菱マンガン鉱、螢石、重晶石、方解石、灰重石に対する吸着機構は、静電気的な吸着に分類される。

(6) ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)の菱マンガン鉱、方解石に対する吸着機構は、静電気的な吸着に分類される。一方、SDSは、螢石に対しては表面ドデシ

ル硫酸カルシウムを生成する化学吸着と静電氣的吸着の両者により吸着し、重晶石に対しては化学吸着する。

(7) 灰重石は広い pH 範囲にわたり常に負に荷電しており、SDS によるその浮遊性はゼータ電位の変化とよく対応した挙動を示す。

第6章においては、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 PbCO_3 を対象に、炭酸塩-水溶液系における界面性状について研究した。得られた知見を要約すると、次のようになる。

(8) 炭酸塩を水に懸濁した時、その懸濁系が大気との平衡に到達していく過程は、溶解度積との関係において理解することができる。すなわち、溶解度積が比較的大きな BaCO_3 、 SrCO_3 の懸濁液は、方解石の場合と類似の過程を経て、また溶解度積の小さい PbCO_3 の懸濁液は、菱マンガン鉱の場合と類似の過程を経て、それぞれ大気との平衡に到達していく。

第7章においては、捕収剤としてオレイン酸ナトリウム (NaOl) を用いて塩類鉱物の石鹼浮選について研究を行なった。得られた知見を要約すると、次のようになる。

(9) 中性領域において、十分な浮遊率を得るのに必

要な最小 NaOH 濃度と、イオン平衡論の立場から推測される液相中でオレイン酸金属塩を生成するのに必要な限界 NaOH 濃度との間による相関関係が認められる。

(10) 螢石の浮遊領域は、 HCl よりも H_2SO_4 を、 NaOH よりも Na_2CO_3 をそれぞれ用いて pH 調節した場合の方が狭くなる。このことは、酸性領域においては SO_4^{2-} が、またアルカリ性領域においては CO_3^{2-} が螢石の表面性状に大きな影響を及ぼすことに基づくものである。

(11) 重晶石は中性およびアルカリ性領域で、また灰重石は中性および弱アルカリ性領域でそれぞれよく浮遊する。一方、菱マンガン鉱は強アルカリ性領域を除く広い pH 領域で、また方解石は酸性領域でそれぞれよく浮遊する。

(12) デンプンおよび NaOH 添加量の適切な組合せ条件下で浮選を行なうことにより、方解石を選択的に抑制することができ、螢石と方解石の浮選分離が可能である。

第8章においては、螢石と方解石が共存することによって生ずる水溶液の組成の変化が両鉱物の界面性状と浮

遮性に及ぼす影響について、新しく考案した装置と方法を用いて研究を行なった。得られた知見を要約すると、次のようになる。

(13) 両鉱物を種々の割合に混合した試料を蒸留水に懸濁すると、方解石の含有率が極めて低い場合でも、その懸濁液のpH経時変化は方解石の影響を明らかに示す。

(14) 両鉱物が共存する水溶液中での各イオン種の濃度を、各鉱物が単独で存在する水溶液中でのそれと比較すると、前者の全Ca濃度は高く、全F濃度と全炭酸濃度は低い。この共存水溶液中で各イオン種の溶出と吸着の過程は、溶解度積の規制の下で進行する。

(15) 両鉱物共存系における各鉱物の浮選挙動は、各鉱物単独系におけるそれと異なる。このことは、両鉱物から溶出したイオン種が液相を媒介として両鉱物に影響を及ぼす結果によるものである。

(16) SDS, DAAを捕収剤とする蛍石の浮選に共存方解石が及ぼす影響は、主として炭酸イオン種によるものである。一方、NaOHを捕収剤とする蛍石浮選は、炭酸イオン種とともにCaイオン種の影響も受ける。

第9章においては、蛍石、方解石両鉱物に対するSD

Sの吸着機構の差異と両鉱物の水溶液中における界面化学的特性に着目し、新しい螢石と方解石の分離法として吸着－水洗－浮選法を考案した。得られた知見を要約すると、次のようになる。

(17) 吸着、水洗、浮選の各段階に用いる水溶液のpH調節を適切に行ない、浮選pHを6.5以下にすることにより、高純度の螢石精鉱を浮鉱として得ることができきる。

(18) 各段階で特にpH調節を行わない場合は、方解石を浮鉱として分離し、螢石精鉱を非浮遊産物として得ることができきる。

以上の結果、従来種々の異なった見解が述べられていた塩類鉱物－水溶液系の界面性状を定性的に把握することが可能になった。また、ドデシル硫酸塩、ドデシルアミン塩の塩類鉱物に対する吸着機構を明らかにすることができた。さらに、塩類鉱物の優先浮選の立場から複数鉱物共存系についても検討し、複数の鉱物が共存する水溶液の性状とそれが各鉱物の浮遊性に及ぼす影響を明らかにすることができた。これらの結果に基づき、螢石と方解石の新しい浮選分離プロセスとして、吸着－水洗－

浮選法を考案した。この吸着－水洗－浮選法は、 pH およびSDS濃度を適当に選択することにより、螢石と方解石との分離を行なうことができる有用な方法である。本法は、螢石－方解石系以外の鉱物相互分離にも適用し得る可能性をもつものであり、今後、種々のプロセスと組合せることにより、さらに有用性が発揮されていくものと考ええる。

謝 辞

本研究は、北海道大学教授工学博士高森隆勝先生の御指導のもとに行なわれたものである。高森先生には、終始熱心な御教示と御鞭撻を賜った。ここに厚く御礼を申し上げます。また、実験を行なうにあたり、種々の御便宜をはかっていただいた鶴井雅夫氏、長沢茂一氏を始めとする鉱物処理工学研究室の皆様感謝申し上げます。

本研究の第3章は、工学修士針原良治氏の御協力を得て行なったものである。同氏に厚く御礼を申し上げます。また、本研究を行なうにあたり、実験試料を提供していただいた北進鉱業（株）大江鉱業所、不二鉱業（株）平岩鉱業所、田中鉱業（株）轟鉱業所、鐘打鉱業（株）鐘打鉱業所の関係各位に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Abeidu, A. M. : Trans. IMM, 82, C49~C50, (1973)
- 2) Aplan, F. F. and Fuerstenau, D. W. : Froth Flotation 50th Anniversary Volume, (D. W. Fuerstenau, ed.), 170~214, AIME, New York, (1962)
- 3) Arnold, R. and Warren, L. J. : J. Colloid Interface Sci., 47, 134~144, (1974)
- 4) Arnold, R., Brownbill, E. E. and Ihle, S. W. : Int. J. Miner. Process., 5, 143~152, (1978)
- 5) Atademir, M. R., Kitchener, J. A. and Shergold, H. L. : J. Colloid Interface Sci., 71, 466~476, (1979)
- 6) Atademir, M. R., Kitchener, J. A. and Shergold, H. L. : Int. J. Miner.

Process., 8, 9~16, (1981)

- 7) Auge, P., Baht, A. and Köser, H. : Proc.
11th IMPC, Cagliari, 691~712,
(1975)
- 8) Baht, A., Clement, M. and Luther, H.
: Erzmetall, 21, 1~8, 63~67,
(1968)
- 9) Balajee, S. R. and Iwasaki, I. :
Trans. AIME, 244, 401~406, (1969)
- 10) Baldauf, H. : Neue Bergbautechnik,
1, 123~133, (1977)
- 11) Baldauf, H. and Schubert, H. : Fine
Particles Processing, (P. Somasundaran,
ed.), 767~786, AIME, New York, (1980)
- 12) Bilsing, U. and Gruner, H. : Freiburger
Forschungsh., A513, 29~43, (1973)
- 13) Blazy, P., Houot, R. and Cases, J. :
Proc. 7th IMPC, New York, 209~
220, Gordon & Breach, (1964)
- 14) Buchanan, A. S. and Heymann, E. :

- J. Colloid Sci., 4, 137~150, (1949)
- 15) Butler, J. N. : Ionic Equilibrium,
Addison-Wesley, (1964)
 - 16) Carta, M., Ciccu, R., DelFa, C., Ferrara,
G., Chiani, M. and Massacci, P. :
Proc. 10th IMPC, London, 349~
376, (1973)
 - 17) Cases, J. M. : Trans. AIME, 247, 123~
127, (1970)
 - 18) Cases, J. M., Goujon, G. and Smani,
S. : AIChE Symp. Series, No. 150,
Vol. 71, 100~109, (1975)
 - 19) Caven, R. M. : Quantitative Chemical
Analysis and Inorganic Preparations,
2nd ed., Blackie and Son, London,
(1962)
 - 20) Chiani, M. and Massacci, P. : Ind.
Mineraria, 18, 431~438, (1967)
 - 21) Choi, H. S. : Canad. Metallurg. Quart.,
2, 405~414, (1963)

- 22) Cuming, B. D. and Schulman, J. H. :
Australian J. Chem., 12, 413~423,
(1959)
- 23) Denneen, W. H. : Principles of Mineral-
alogy, Ronald Press, New York,
(1959)
- 24) Dobias, B. : Erzmetall, 21, 275~281,
(1968)
- 25) Douglas, H. W. and Walker, R. A. :
Trans. Faraday Soc., 46, 559~568,
(1950)
- 26) Douglas, H. W. and Adair, D. : Trans.
Faraday Soc., 50, 1251~1256, (1954)
- 27) Du Rietz, C. : Progress in Mineral
Dressing, 417~439, Almqvist and
Wiksell, Stockholm, (1958)
- 28) Du Rietz, C. : Proc. 11th IMPC,
Cagliari, 375~403, (1975)
- 29) Ejgeles, M. A. : Progress in Mineral
Dressing, 591~609, Almqvist and

Wiksell, Stockholm, (1958)

- 30) Estefan, S. F. : Powder Technol., 9,
19~22, (1974)
- 31) Estefan, S. F. and Bibawy, T. A. :
Aufbereitungs-Technik, 18, 656~658,
(1977)
- 32) Estefan, S. F., Bibawy, T. A. and Yousef,
A. A. : Aufbereitungs-Technik, 21,
299~302, (1980)
- 33) Freiser, H. and Fernando, Q. : イオン
平衡, (藤永太一郎, 関戸栄一共訳),
化学同人, (1967)
- 34) French, R. O., Wadsworth, M. E., Cook,
M. A. and Cutler, I. B. : J. Phys.
Chem., 58, 805~811, (1954)
- 35) Fuerstenau, D. W. : Mining Engineering,
8, 834~835, (1956)
- 36) Fuerstenau, D. W., Metzger, P. H. and
Seele, G. D. : E. M. J., 158, 93~
95, (1957)

- 37) Fuerstenau, D.W. and Healy, T.W. :
Adsorptive Bubble Separation Techniques,
(R. Lemlich, ed.), 91~131, Academic
Press, New York, (1972)
- 38) Fuerstenau, M.C. and Miller, J.D. :
Trans. AIME, 238, 153~160, (1967)
- 39) Fuerstenau, M.C., Gutierrez, G. and
Elgillani, D.A. : Trans. AIME,
241, 319~323, (1968)
- 40) Garrels, R.M. and Christ, G.L. :
Solutions, Minerals, and Equilibria,
Harper and Row, New York, (1965)
- 41) Gaudin, A.M. : Flotation, 2nd ed.,
McGraw-Hill, New York, (1957)
- 42) Gaujon, G., Cases, J.M. and Mutaftschiev,
B. : J. Colloid Interface Sci., 56,
587~595, (1976)
- 43) Glembovskii, V.A., Klassen, V.I. and
Plaksin, I.N. : Flotation, Primary
Sources, New York, (1963)

- 44) Goldacre, R. J. : Austral. J. Appl. Sci.,
2, 89~107, (1951)
- 45) Golovanov, G. A., Zhelnim, V. S., Kotilevski,
V. I. and Makarov, A. M. : Proc. 8th
IMPC, Leningrad, Paper D11,
(1968)
- 46) Gonzalez-Caballero, F., Brigue, J.
M., Pardo, G. and Petea, R. : Int.
J. Miner. Process., 7, 79~88, (1980)
- 47) Gusakov, E. G. and Milekhin : Tsvetnye
Metally / Non-ferrous Metals, 17,
No. 7, 80~81, (1976)
- 48) Gusakov, E. G., Kozhermikov, L. D., Latin,
V. K., Milekhin, V. I. and Smirnov, I.
P. : Tsvetnye Metally / Non-ferrous
Metals, 18, No. 6, 93~94, (1977)
- 49) Hanna, H. S. and Gruner, H. :
Freiberger Forschungsh., A510, 61~
70, (1972)
- 50) Hanna, H. S. : Recent Advances in

Science and Technology, (A. Bishay, ed.), Vol. 1, 365~374, Plenum, New York, (1974)

- 51) Hanna, H.S. and Somasundaran, P. : Flotation, (M.C. Fuerstenau, ed.), 197~272, AIME, New York, (1976)
- 52) Hanna, H.S. and Saleeb, F.Z. : Colloid and Surfaces, 1, 295~311, (1980)
- 53) 堀口 博 : 新界面活性剤 ; 三共出版, (1975)
- 54) Iskra, J., Gutiérrez, C. and Kitchener, J.A. : Trans. IMM, 82, C73~C78, (1973)
- 55) Iskra, J. and Kielkowska, M. : Trans. IMM, 89, C87~C90, (1980)
- 56) IUPAC : Inf. Bull., No.3, Jan., "Manual of Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry"
- 57) 岩崎 巖 : 日鉱誌, 77, 639~645, (1961)
- 58) Iwasaki, I. : Trans. AIME, 232, 383~

364, (1965)

- 59) Iwasaki, I. and De Bruyn, P. L. : Surface Science, 3, 299~313, (1965)
- 60) Iwasaki, I. and Lai, R. W. : Trans. AIME, 232, 364~371, (1965)
- 61) Jones, J. H. : J. Ass. Off. Agric. Chem., 28, 398~409, (1945)
- 62) Towett, A. : Powder Technol., 10, 157~158, (1974)
- 63) Kamada, M., Onishi, T. and Ota, M. : Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 148~149, (1955)
- 64) Kepert, D. L. : Prog. Inorg. Chem., 4, 199~274, (1962)
- 65) Klassen, V. I. and Mokrousov, V. A. : An Introduction to the Theory of Flotation, Butterworths, London, (1963)
- 66) Latimer, W. M. : Oxidation Potentials, 2nd ed., Prentice-Hall, (1956)

- 67) Lin, I. J. and Somasundaran, P. :
Powder Technol., 6, 171~179, (1972)
- 68) Lovell, V. M., Goold, L. A. and Finkelstein,
N. P. : Int. J. Miner. Process., 1,
183~192, (1974)
- 69) 松岡 功, 水庭哲夫 : 浮選, 55号, 7~13,
(1975)
- 70) McBain, J. W. : Colloid Science, D. C.
Heath and Company, Boston, (1950)
- 71) Merrill, C. W. and Pennington, J. W. :
Froth Flotation 50th Anniversary
Volume, (D. W. Fuerstenau, ed.),
55~90, AIME, New York, (1962)
- 72) Mishra, S. K. : Int. J. Miner. Process.,
5, 69~83, (1978)
- 73) Mishra, S. K. : Int. J. Miner. Process.,
6, 119~132, (1979)
- 74) 水庭哲夫, 堀田祐邦, 下飯坂潤三 : 日鉱誌,
95, 149~153, (1979)
- 75) 水庭哲夫, 堀田祐邦, 松岡 功 : 日鉱誌,

95, 405~410, (1979)

76) 水庭哲夫, 堀田祐邦, 松岡 功 : 日鉦誌,

96, 473~476, (1980)

77) Morimoto, T. : Bull. Chem. Soc. Japan,

37, 386~393, (1964)

78) 向井 滋, 加納源太郎, 松原健夫, 藤井良彦 :

日鉦誌, 75, 167~172, (1959)

79) Mukai, S., Iano, G. and Matsubara, T.

: Memoirs of Fac. of Eng., Kyoto Univ., 21, 40~56, (1959)

80) 向井 滋, 加納源太郎 : 水曜会誌, 14, 126

~131, (1960)

81) 向井 滋, 加納源太郎 : 水曜会誌, 14, 333

~336, (1961)

82) 向井 滋, 加納源太郎, 臼井凱也 : 水曜会誌,

14, 529~532, (1962)

83) 向井 滋, 加納源太郎, 若松貴英, 一伊達稔 :

水曜会誌, 15, 299~302, (1964)

84) 向井 滋, 若松貴英, 一伊達稔, 朴 賛勲 :

日鉦誌, 91, 125~129, (1975)

- 85) 日本分析化学会北海道支部編 : 分析化学実験,
化学同人, (1971)
- 86) 日本化学会編 : 化学便覧, 丸善, (1958)
- 87) O'Connor : Proc. 2nd Int. Cong. Surface
Activity, London, Vol. 2, 319~331,
Butterworths, London, (1957)
- 88) Pauling, L. : The Chemical Bond,
Cornell University Press, New York,
(1967)
- 89) Peck, A.S. and Wadsworth, M.E. : Proc.
7th IMPC, New York, Vol. 1, 259
~267, Gordon and Breach, (1964)
- 90) Prédali, J.J. and Cases, J.M. : J.
Colloid Interface Sci., 45, 449~
458, (1973)
- 91) Radev, N. and Chadziev, P. : Freiburger
Forschungsh., A255, 247~259, (1962)
- 92) Ralston, A.W., Hoffman, E.J., Hoerr,
C.W. and Selby, W.M. : J. Amer.
Chem. Soc., 63, 1598~1601, (1941)

- 93) Saleeb, F. Z. and Hanna, H. S. : J.
Chem. U. A. R., 12, 229~236, (1969)
- 94) Saleeb, F. Z. and Hanna, H. S. : J.
Chem. U. A. R., 12, 237~244, (1969)
- 95) Schulze, H. J., Hanna, H. S. and Bilsing,
U. : Freiburger Forschungsh., A476,
33~57, (1970)
- 96) Shergold, H. L. : Trans. IMM, 81,
C148~C156, (1972)
- 97) Smani, M. S., Blazy, P. and Cases, J. M.
: Trans. AIME, 258, 168~182, (1975)
- 98) Sollemberger, C. L. and Greenwalt, R.
B. : Trans. AIME, 211, 691~693,
(1958)
- 99) Somasundaram, P. and Agar, G. E. :
J. Colloid Interface Sci., 24, 433
~440, (1967)
- 100) Somasundaram, P. : J. Colloid Interface
Sci., 27, 659~666, (1968)
- 101) Somasundaram, P. : J. Colloid Interface

Sci., 31, 557~565, (1969)

- 102) Somasundaram, P. and Agar, G. E. :
Trans. AIME, 252, 348~352, (1972)
- 103) Somasundaram, P. and Ananthapadmanabham, K. P. : Solution Chemistry of Surfactants, (K. L. Mittal, ed.), Vol. 2, 777~800, Plenum, New York, (1979)
- 104) Sørensen, E. : J. Colloid Interface Sci., 45, 601~607, (1973)
- 105) Steiner, H. J. : Radex - Rundschau, No. 6, 733~758, (1965)
- 106) Sutherland, K. L. and Wark, I. W. : Principles of Flotation, Australasian Inst. Mining Met., Melbourne, (1955)
- 107) Szczypa, J., Chibowski, St. and Kuspit, K. : Trans. IMM, 88, C11~C13, (1979)
- 108) Taggart, A. F. and Arbiter, N. : Trans. AIME, 169, 266~271, (1946)

- 109) Takamori, T., Hirajima, T. and Tsunetawa, M. : Fine Particles Processing, (P. Somasundaram, ed.), 1506 ~ 1523, AIME, New York, (1980)
- 110) 畠田堅二 : 選鉱便覧, 共立出版, (1966)
- 111) 畠田堅二 : 非金属鉱物の選鉱法, 窯業協会, (1974)
- 112) 椿 勇 : 鉱石分析法, 内田老鶴圃新社, (1975)
- 113) 臼井進之助 : 東北大選研彙報, 17, 87 ~ 93, (1961)
- 114) Yousef, A. A. and Bibawy, T. A. : Tenside Detergents, 13, 265 ~ 270, (1976)
- 115) Yousef, A. A. and Bibawy, T. A. : Tenside Detergents, 13, 316 ~ 321, (1976)
- 116) Yousef, A. A., Boulos, T. R. and Hilal, M. : Aufbereitungstechnik, 19, 70 ~ 74, (1978)