HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	浮選法によるMn(II)イオン除去に関する研究
Author(s)	恒川, 昌美; 高森, 隆勝
Citation	北海道大學工學部研究報告, 73, 1-11
Issue Date	1974-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41249
Type	departmental bulletin paper
File Information	73_1-12.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第73号 (昭和49年)

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University, No. 73 (1974)

浮選法によるMn(II)イオン除去に関する研究

恒川昌美* 高森隆勝*

(昭和49年6月28日受理)

Removal of Mn(II) Ions by the Flotation Method

Masami TSUNEKAWA Takakatsu TAKAMORI

(Received June 28, 1974)

Abstract

In water treatment recently ion flotation is introduced for the removal of heavy metal ions, dyestuffs, radioelements and other matter in waste water.

However, it was difficult to remove Mn(II) ions even by the flotation method, especially if its concentration is low. Therefore, some fundamental characteristics of the ion flotation of Mn(II) ions in dilute aqueous solution, 0.1 mM/ℓ were studied.

In this research, ion flotation in a narrow sense, foam fractionation and precipitate flotation, which are the three types in "so-called ion flotation", were chosen for the rejection of Mn(II) ions, because of their usefulness as a separation method in waste water treatment.

In ion flotation, sodium stearate (NaSt) acted as the most effective collector followed by sodium palmitate (NaPa) and sodium oleate (NaOl). Suitable amounts of addition at natural pH were 3-4 molar ratio to Mn(II) when NaSt and NaPa were used as the collector, on the other hand when NaOl was used the molar ratio was 2. An excessive addition of the collector however led to a low rejection rate. The most suitable pH range was found to be pH 8-9 in each case.

In the foam fractionation, sodium dodecyl sulfate (SDS) was used as the collector. While the rate of rejection in this case is mainly dependent on the rate of foam formation the rate of rejection suffered depression by the ionic strength of the solution and other cations.

In the precipitate flotation, anionic collectors had no effect on the rejection of Mn(II), but cationic collectors, octadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (ODBAC) acted effectively. The fact that Mn hydroxide was rejected by cationic collector, but not by anionic collectors may be due to the fact that Mn hydroxide carries a negative charge.

In the other experiments, an ordinary flotation testing machine was used for ion flotation, and the results were excellent.

It was confirmed that under suitable conditions more than 99% of Mn(II) ions could be rejected by the ion flotation.

* 資源開発工学科 鉱物処理工学講座

1. はじめに

気泡を利用した分離技術として，古くより鉱業の分野でおこなわれている浮遊選鉱法（浮選法）がある。これは鉱物粒子表面の界面化学的な性質の差を利用して，有価鉱物と石部，また有価鉱物相互間の選択的な分離をおこなう最も効果的な方法であり，現在選鉱技術の主流をなしているものである。近年無機イオンや有機イオンを含む水溶液に，これと反対符号の界面活性剤を加え不溶性沈殿（scum）あるいは水溶性錯化合物として気—液界面に吸着させたり，あるいは除去対象イオンと反対符号を持つ界面活性剤により形成されたフォーム（foam）に静電気的に対象イオンを吸着させて回収することがおこなわれるようになってきた。本論文においては前者をスカムとして回収，後者をフォームとして回収と表現することにする。これらは，Sebba[1]によりイオン浮選（ion flotation）と命名され，最近では鉱工業廃水中の重金属イオンの除去，海水中の有価成分の回収や核燃料再処理廃液の処理などに広く応用が試みられている[2]。

このイオン浮選という用語は，研究者によって少しずつ違った意味に解釈されているが，最近 Karger[3]ら5人の研究者によって用語の統一がなされた。それによれば，界面不活性な水溶液中のイオンをスカムとして回収する方法をイオン浮選とし，それ自身界面活性な物質の回収を含め，フォームとして回収する方法を泡沫分別（foam fractionation）としている。また界面活性剤以外の試薬であらかじめ沈殿を生じさせ，ついで捕収剤（collector）を加えて浮選により回収する方法には沈殿浮選（precipitate flotation）の名称が与えられ，他にも鉱物浮選（ore flotation），粗粒子浮選（macro flotation），微粒子浮選（micro flotation），分子浮選（molecular flotation），吸着コロイド浮選（adsorbing colloid flotation）などの用語を用いての分類がなされているが，まだ不十分なところもあり，完全なものとは言い難い。本論文では，広義にイオンを対象として，気泡を利用することにより目的イオンを分離回収する方法をイオン浮選と呼び，以下の論を進めてゆく。

イオン浮選の特徴[4]としては，(1)蒸発，沈殿，濾過や遠心分離などをおこなわなくても気泡の浮力ですみやかにイオン除去をおこないうるから，時間と経費と手間がはぶけること，(2)装置が簡単であること，(3)イオンの低濃度で良好な分離を示すから，大量の稀薄溶液の処理に適することなどがあげられる。

Mn^{++} のイオン浮選については，下飯坂ら[5]の研究がある。それによれば，ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムを捕収剤とした時，Mn^{++} が 50 mg/ℓ 以上では 95% 以上の Mn^{++} を除去することができるが，Mn^{++} が 10 mg/ℓ 程度の低濃度のときはそれを浮上させることは困難であった。著者らは脂肪酸が比較的容易に金属イオンと反応して金属石鹸を生成することに着目し，オレイン酸，パルミチン酸，ステアリン酸のような脂肪酸のナトリウム塩を捕収剤とした場合の低濃度 Mn(*II*) のイオン浮選について検討した。また陰イオン捕収剤としてドデシル硫酸ナトリウム，陽イオン捕収剤としてオクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドを用いた場合についても検討し，若干の興味ある知見を得たので報告する。

2. 実験試料および方法

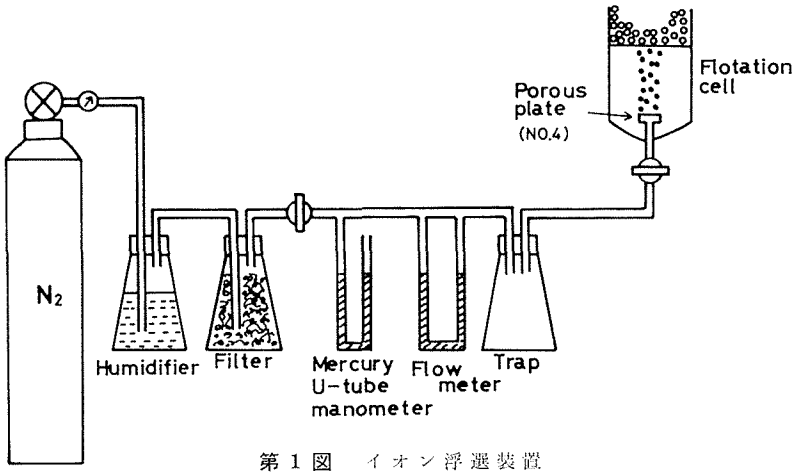
2.1 試　料

Mn(*II*) を含む試料水は，市販特級 $Mn\,Cl_2 \cdot 4H_2O$ を蒸留水に溶解して作成した。捕収剤として用いたオレイン酸ナトリウム（$C_{17}H_{33}\,COONa$: NaOl と略記），パルミチン酸ナトリウム（$C_{15}H_{31}\,COONa$: NaPa と略記），ステアリン酸ナトリウム（$C_{17}H_{35}\,COONa$: NaSt と略記），ドデ

シル硫酸ナトリウム ($C_{12}H_{25}SO_4Na$: SDS と略記) は市販特級のものを，またオクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド [$C_{18}H_{37}N(CH_3)_2CH_2C_6H_4Cl$: ODBAC と略記] は花王石鹸 K.K. 産業科学研究所で合成したものを用いた。NaOl は蒸留水に溶解させ 50 mM 溶液を，NaPa はエチルアルコールに溶解させ 8 mM または 7 mM 溶液を，NaSt はエチルアルコールに溶解させ 8 mM 溶液を，SDS は 50% エチルアルコール—水溶液 (体積比) に溶解させ 100 mM 溶液を，ODBAC はエチルアルコールに溶解させ 10 mM 溶液を作製し，それぞれ捕収剤の原液とした。さらに起泡剤として AEROFROTH 65 を用いた。pH の調節は，酸として HCl または $HClO_4$，アルカリとして NaOH を用いておこなった。

2.2 実験装置

第 1 図に示すような実験装置を用いた。浮選セルはガラス製で容量 970 mℓ (直径 9.5 cm) である。窒素ガスは加湿器を通して水蒸気で飽和させた後，孔径 NO. 4，直径 3 cm のシンターガラス製ガス噴射管より送気される。



第 1 図　イオン浮選装置

2.3 方　法

あらかじめ Mn(II) 濃度が 0.1 mM (5.49 ppm) で，おおよそ所定の pH に調節された試料水 500 mℓ を作製し，浮選セルに移す。ついで窒素ガスを送気し，所定の送気量にする。送気量を調節したところで所定の添加量になるように捕収剤を浮選セルの上部より添加，条件付与のため一定時間攪拌する。その後起泡剤を添加して，浮選をおこなった。以後適時ピペットにて浮選セル底部よりサンプリングをおこない，原子吸光分光分析法にて処理液中の Mn 濃度を決定した。溶液の pH は，浮選開始前および浮選終了後ただちに正確に測定した。除去率は次式により算出した。

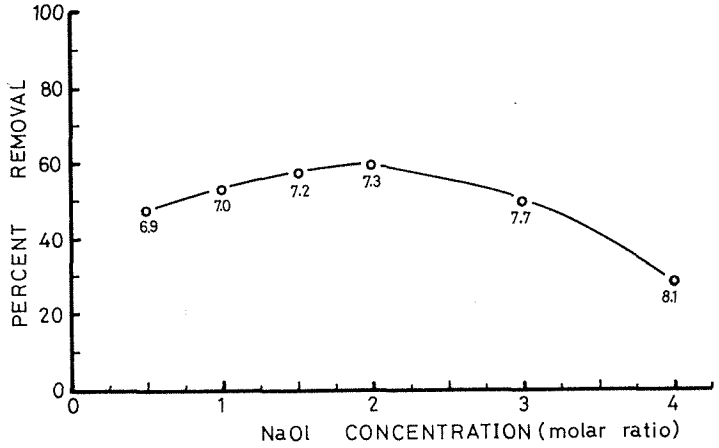
$$R = (1 - C_t/C_0) \times 100 \qquad (1)$$

ここで　R : 除去率 (%)
　　C_0 : 時間 0 における Mn 濃度
　　C_t : 時間 t における Mn 濃度

3. 実験結果および考察

3.1 捕収剤添加量の影響

捕収剤の添加量が除去率におよぼす影響について検討をおこなった。ここで捕収剤の添加量は，目的イオンに対するモル比をもちいて表示してある。

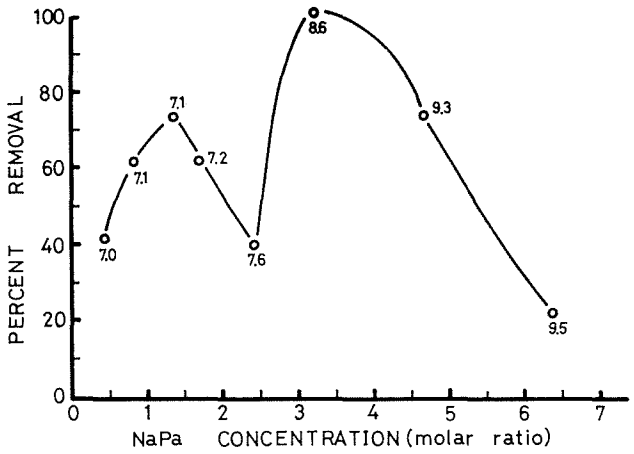


第 2 図　NaOl 添加量と除去率

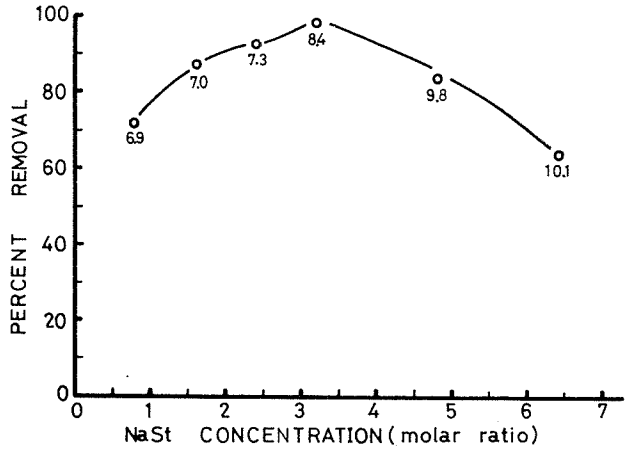
第 2 図は捕収剤として NaOl を用い，添加量を変化させた場合の結果である。条件付与時間は 3 分，浮選時間は 15 分，送気量は 942 mℓ/min，起泡剤添加量は 32 mg である。捕収剤を添加する前の試料水の pH は自然 pH（約 pH 6.30）で，浮選後の pH は図中に添字として表示した。除去率は NaOl の添加量が増すとともに良くなり，モル比 2 の添加量の時除去率は最大で 59% になるが，添加量がモル比 2 以上になると除去率は徐々に低下し始める。

第 3 図に，捕収剤として NaPa を用い，添加量を変化させた場合の結果を示した。実験の条件は，NaOl の時と同様である。除去率は，添加量がモル比 1.6 になるまでは添加量の増加とともに良くなるが，モル比 1.6 から 2.4 にかけていったん低下し，その後ふたたび添加量の増加とともに除去率は良くなる。モル比 3.2 の時除去率は最大で 99% になる。それ以上に添加量を増加すると，NaOl の時と同様除去率は低下する傾向にある。

第 4 図に，NaSt を捕収剤として，添加量を変化させた場合の結果を示した。実験の条件は，NaOl の時と同様である。NaSt の添加量がモル比 3.2 になるまでは，除去率は添加量が増すとともに良くなり，添加量がモル比 3.2 の時最大除去率 98% を示す。さらに添加量を増すと，NaOl や NaPa の時と同様除去率は低下する。



第 3 図　NaPa 添加量と除去率



第 4 図　NaSt 添加量と除去率

捕収剤について考えると，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ている。

$$HOl \rightleftarrows H^+ + Ol^- \qquad (2)$$

$$K = \frac{[H^+][Ol^-]}{[HOl]} = 10^{-5.5} \qquad (3)$$

ここで HOl は，オレイン酸分子を表わす。

また NaPa, NaSt のような飽和脂肪酸塩も一般に水溶液中でイオン化し，同様な平衡を保つと考えられる[6]。

$$RCOOH \rightleftarrows RCOO^- + H^+ \qquad (4)$$

$$K = \frac{[RCOO^-][H^+]}{[RCOOH]} = 10^{-4.7} \qquad (5)$$

ここで R は，アルキル基を表わす。

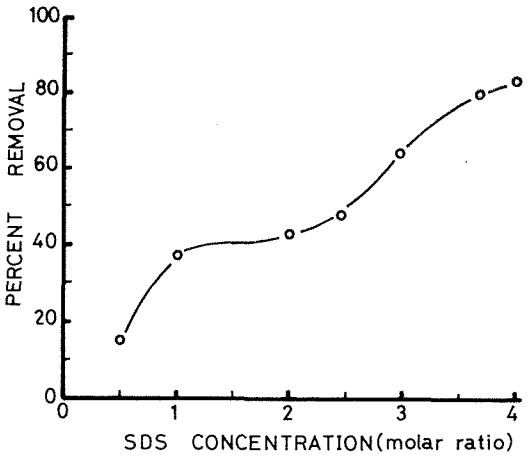
NaOl, NaPa, NaSt のいずれの場合も，浮選後の溶液の pH は，添加量の増加とともにアルカリ側へ移行している。これは(2)～(5)式にしたがって，捕収剤の一部が弱塩基として作用する結果と考えられる。最大の除去率は，NaOl についてはモル比 2，NaPa と NaSt についてはモル比 3～4 あたりの添加量で得られており，それより過剰に添加するとかえって除去率は低下しており，また処理液の pH も高くなるので，捕収剤の添加量の選定には注意を要する。

Mn^{++} と脂肪酸との間で生成される脂肪酸金属塩の溶解度積[7]は，オレイン酸塩は $10^{-12.3}$，パルミチン酸塩は $10^{-16.2}$，ステアリン酸塩は $10^{-17.5}$ である。したがって，溶解度積からは，NaSt＞NaPa＞NaOl の順で脂肪酸金属塩が生成されやすく，浮選による除去もその順序で効果が期待できる。

第 2～4 図によれば，全般的に除去率は，NaSt を捕収剤として用いた時が一番よく，ついで NaPa, NaOl の順となっており，溶解度積に基づく熱力学的な推測と良く一致している。

NaOl, NaPa, NaSt を捕収剤とした Mn(II) のイオン浮選は，捕収剤イオンに化学的親和力で結びついた Mn(II) をスカムとして回収する方法であるが，SDS を捕収剤とした時は，Mn(II) とドデシル硫酸イオンはたんに静電気的な力によって結びつくと考えられ，Mn(II) はフォームとして回収されることになる。

第5図は捕収剤として SDS を用い，添加量を変化させた場合の結果である。送気量を 228 mℓ/min とし，起泡剤は用いないで捕収剤添加と同時に浮選を開始し，30分間浮選をおこなった結果である。浮選前の試料水の pH は自然 pH (約 pH 6.3) である。浮選後の pH は pH 6.25 から pH 6.45 の間にあり，NaOl, NaPa, NaSt を用いた場合と異なり，浮選前後の pH 変化はほとんどなかった。除去率は SDS の添加量が増加するとともに良くなり，モル比4添加した時 83% の除去率に達した。SDS の添加量が増すとともに泡沫量が多くなるのが観察され，フォームとして回収する方法では，除去率は泡沫量と相関をもつことがわかる。



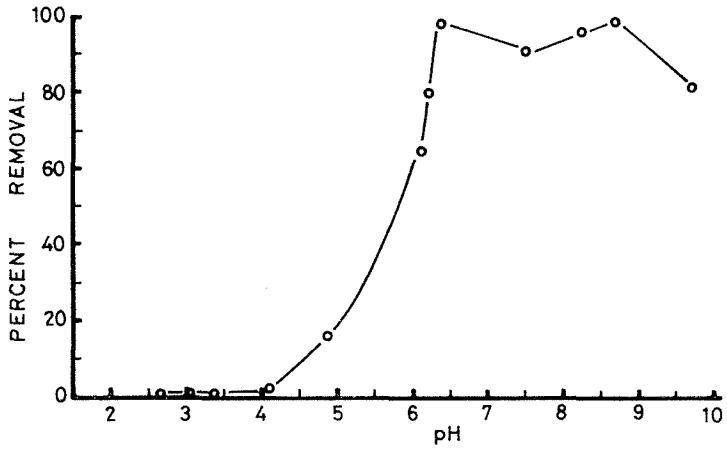
第5図　SDS 添加量と除去率

3.2 pH の影響

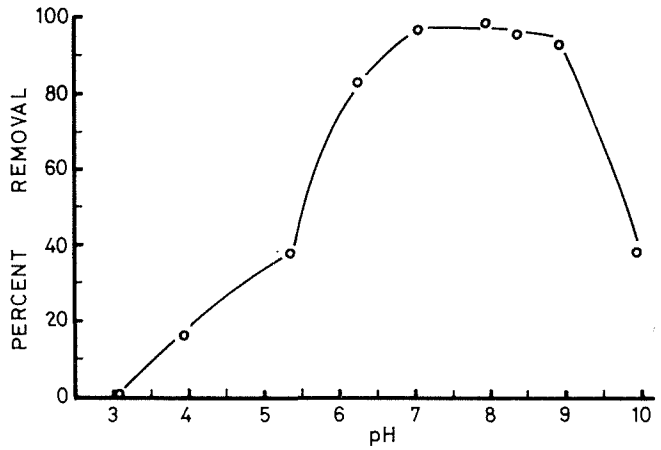
一般に水溶液中に溶解している重金属イオンは，pH が高くなると加水分解をおこし，金属水酸化物の沈殿やアコ錯体を生成することが知られている。また水溶液の pH によって，(2)～(5)式に示したように捕収剤のイオン性および荷電は変化するので，pH はイオン浮選の成績に大きな影響をおよぼすものと考えられる。

第6図は NaPa 添加量をモル比 3.5 とし，pH を変化させた場合の結果である。条件付与時間は 15 分，浮選時間は 15 分，送気量は 942 mℓ/min，起泡剤添加量は 32 mg で，pH の調節は HCl と NaOH でおこなった。pH 5 以下の酸性領域ではほとんど除去されていないが，pH 6 以上で除去率は高くなり，pH 6.4 から pH 8.7 にかけては 90% 以上の除去率が得られている。特に pH 8.70 においては除去率は 99% に達し，処理液中の残留 Mn 濃度は 0.04 ppm にまで低下する。pH 9 以上のアルカリ領域になると，除去率はやや低下する。

第7図に，NaSt 添加量をモル比4とし，pH を変化させた場合の結果を示した。実験の条件は，NaPa の時と同様である。

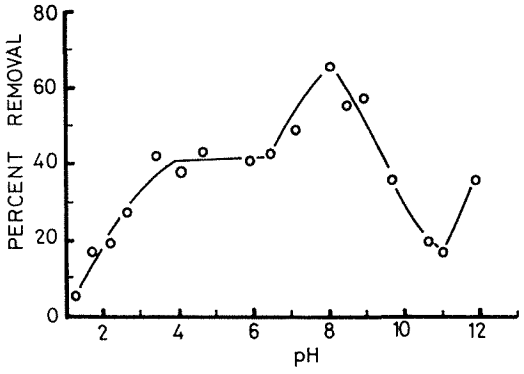


第6図　NaPa による除去の pH 依存性



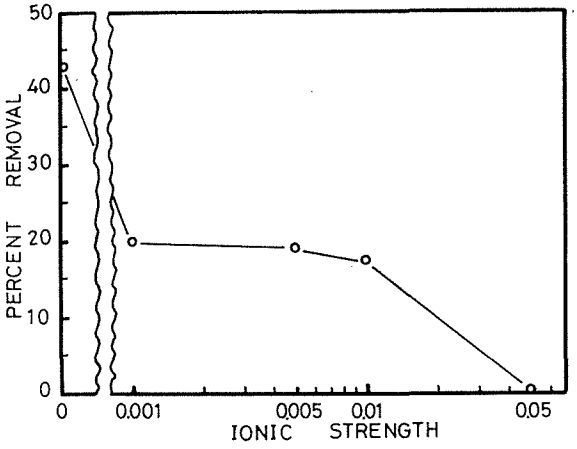
第 7 図　NaSt による除去の pH 依存性

NaPa の時と同様に酸性領域ではあまり除去されていないが，pH 6 以上で除去率は高くなり，pH 7.0 から pH 8.9 にかけては 90% 以上の除去率が得られている。最大除去率は 99% で，pH 7.95 において得られ，その時の処理液の残留 Mn 濃度は 0.04 ppm である。pH 9 以上になると，除去率が低下するのがみられる。NaPa, NaSt いずれの場合も酸性領域での除去率が低いのは，(4), (5) 式にみられるように pH 4.7 より酸性側では大部分脂肪酸分子として存在しており，捕収剤としての働きをせず，その結果として除去率は低くなる。pH 4.7 以上の領域では，pH の上昇とともに捕収剤はイオンの形での存在割合が増加するので，除去率も高い。



第 8 図　SDS による除去の pH 依存性

第 8 図に，SDS 添加量をモル比 2 とし，pH を変化させた場合の結果を示した。送気量は 228 mℓ/min で，起泡剤を用いず捕収剤を添加すると同時に浮選を開始し，30 分間浮選をおこなった結果である。pH の調節は，$HClO_4$ と NaOH を用いておこなった pH 1.28 ではわずかに 5% 除去されるだけであるが，pH が高くなるにつれ徐々に除去率も良くなり，pH 4 から pH 7 の領域では約 40% の除去率が得られる。さらに pH 7 から pH 8 にかけて除去率は高くなり，pH 8.04 では 66% にまで達する。それ以上の pH になると除去率は低下してゆくが，pH



第 9 図　SDS による除去に及ぼすイオン強度の影響

11.88 でふたたび良くなり 36% の除去率を得た。この際 pH 9 から pH 11 にかけて起泡性が悪くなり，泡沫量も少なくなるが，pH 11.88 でやや起泡性が良くなるのが観察された。アルカリ領域での除去率の挙動は，この SDS の起泡性に起因するものと考えられる。SDS は強電解質であり，酸性領域でもイオンとして存在している。pH 4 以下の領域では，NaPa や NaSt の場合に似て pH が低くなるにつれ除去率も低下しているが，このことは，pH の低い領域では H^+ 濃度が高く，したがって捕収剤イオンに対する H^+ と Mn^{++} の競争吸着が起こることに基づく。このようにフォームとして回収する方法では共存イオンの妨害を受けやすく，イオン強度の影響を考慮する必要がある。

そこで KNO_3 により試料水のイオン強度を変化させて，除去率におよぼす影響について検討をおこなった。

実験は自然 pH で，SDS 添加量をモル比 2 とし，送気量 228 mℓ/min で 30 分間浮選をおこなった。その結果を第 9 図に示す。KNO_3 無添加の時は除去率 43% を示すが，イオン強度が増大するにつれて除去率は低下し，イオン強度 0.05 では全く除去できなくなった。Rubin ら[8,9] も，SDS による Cu(II), Pb(II) の泡沫分別について検討し，Mn(II) の場合ほど顕著ではないが，イオン強度の増大につれ除去率が低下することを認めている。

水溶液中に溶解している Mn(II) についてみると，次のような反応が考えられる[10,11]。

$$Mn^{++}+OH^- \rightleftarrows Mn\,OH^+ \tag{6}$$

$$K_1 = 10^{3.4} \tag{7}$$

$$Mn\,OH^+ + OH^- \rightleftarrows Mn(OH)_{2(aq)} \tag{8}$$

$$K_2 = 10^{3.4} \tag{9}$$

$$Mn(OH)_{2(aq)} + OH^- \rightleftarrows Mn(OH)_3^- \tag{10}$$

$$K_3 = 10 \tag{11}$$

ここで Mn^{++}, $Mn\,OH^+$, $Mn(OH)_{2(aq)}$, $Mn(OH)_3^-$ の存在割合をそれぞれ $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3$ とすると

$$\beta_0 = 1/A \tag{12}$$

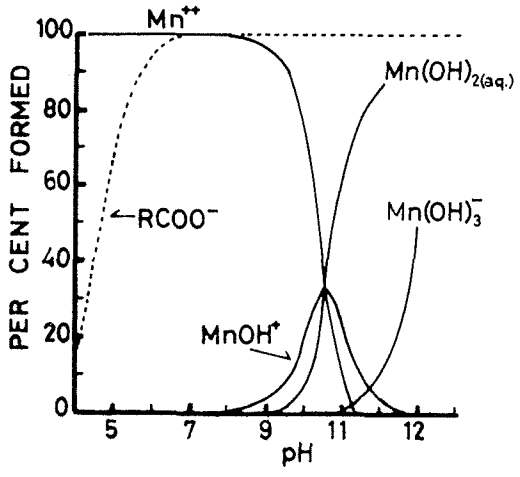
$$\beta_1 = K_1[OH^-]/A \tag{13}$$

$$\beta_2 = K_1 K_2 [OH^-]^2/A \tag{14}$$

$$\beta_3 = K_1 K_2 K_3 [OH^-]^3/A \tag{15}$$

ただし

$$A = 1 + K_1[OH^-] + K_1 K_2 [OH^-]^2 + K_1 K_2 K_3 [OH^-]^3 \tag{16}$$



第 10 図 pH と各種化学種の存在割合
実線……Mn の化学種の存在割合
点線……脂肪酸イオンの存在割合

各 pH における化学種の存在割合を計算した結果が第 10 図である。この図より，水溶液中において Mn(II) は pH 8 までは Mn^{++} として存在し，pH 8 から pH 9.3 までは Mn^{++} と $Mn\,OH^+$ が共存し，また pH 9.3 からは，$Mn(OH)_{2(aq)}$ も存在するようになることがわかる。pH 11 以上では Mn^{++} はほとんど存在しなくなり，$Mn(OH)_3^-$ が生成され始める。さ

らに $Mn(OH)_{2(aq)}$ には次のような平衡が存在する。

$$Mn(OH)_{2(s)} \rightleftarrows Mn(OH)_{2(aq)} \tag{17}$$

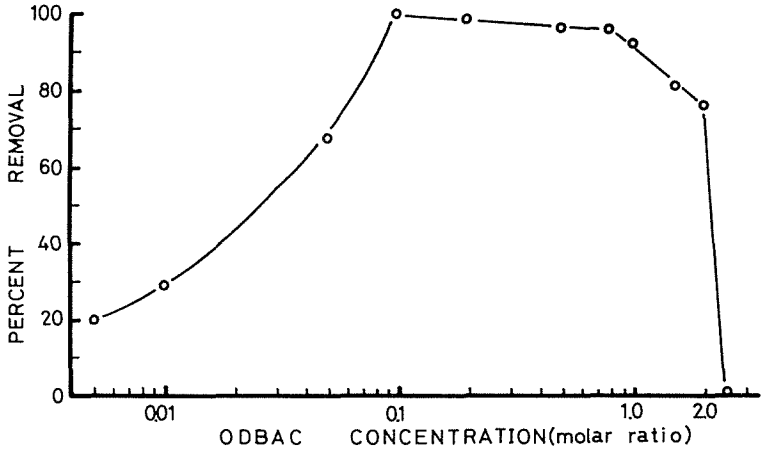
$$K_4 = 10^{-6} \tag{18}$$

したがって $Mn(OH)_{2(aq)}$ は 10^{-6} M 以上存在することができないので，本実験系では $Mn(OH)_{2(s)}$ の沈殿として存在することになる。

第6～8図と第10図とを対比すると，pH 7 から pH 9 にかけての除去率の上昇は，遊離の脂肪酸イオン濃度の上昇に対応し，また pH 9 以上での除去率の低下は，$Mn(OH)_2$ 生成量の増加に対応している。NaPa, NaSt, SDS はいずれも −1 に荷電する陰イオン捕収剤であるため，Mn^{++} に対するよりもより $MnOH^+$ に効果的に作用し，除去率を向上させる可能性が考えられる。多核イオンの存在は，化学量論的な立場からもイオン浮選の効率を向上させる効果があり，同様なことは他の報文[1,9]でも指摘されている。一連の実験結果を検討すると，この傾向を考慮すべきと考えられるものもあるので，今後検討すべき課題である。一般にイオン浮選において，水酸化物沈殿の生成は除去率を向上させ，捕収剤の添加量も少なくてすむとされているが，Mn(II) の場合その効果は認められず，逆に除去率は低下した。このことは水酸化マンガンコロイドの荷電状態に原因があると考えられ，捕収剤として陽イオン性の ODBAC を用いた場合について検討をおこなった。

3.3　ODBAC による水酸化マンガンの除去

NaOH を用いて pH 10.8 に調節した Mn(II) 濃度 0.1 mM の溶液 500 mℓ をよく攪拌後 20 分間放置して，十分に水酸化マンガンを生成させる。つづいて浮選セルに移し，ODBAC を添加，5 分間条件付与後，起泡剤を添加して 15 分間浮選をおこなった。その結果を第 11 図に示した。添加量が増加するとともに除去率も良くなり，添加量がモル比 0.1 の時処理液中の Mn 濃度は検出されず，除去率は 100% となった。添加量がモル比 0.1～1.0 の範囲で 90% 以上の除去率が得られるが，それより添加量が増すと徐々に除去率は低下し，添加量がモル比 2.5 の時まったく除去できなくなった。電気伝導法による臨界ミセル濃度 (CMC) は，2×10^{-4} M であり，これは添加量がモル比 2 の時に相当する。したがって，ODBAC はモル比 2 以上添加した時水溶液中でミセルを生成し，捕収剤としての役割をはたさなくなり，その結果として除去率も急激に低下する。イオン浮選においては，捕収剤を過剰に添加することはかえって逆効果をおよぼすことがあり，



第 11 図　ODBAC 添加量と除去率

いつも CMC 以下の最適な添加量で浮選をおこなうことが必要である。

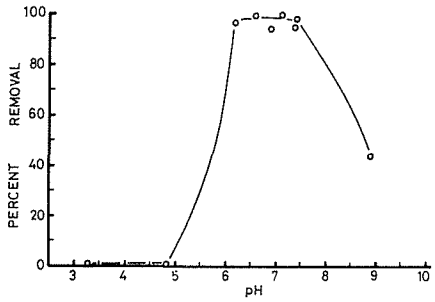
水酸化マンガンは，NaSt や SDS などの陰イオン捕収剤で浮上させることはできなかったが，陽イオン捕収剤の ODBAC で浮上除去できた。このことより，水酸化マンガンコロイドは負に荷電していると推察される。

この ODBAC による水酸化マンガンの浮選は，前述の各捕収剤による浮選と比較して，著しく少ない添加量で十分な除去率が得られており，沈殿浮選の大きな特徴と言えよう。

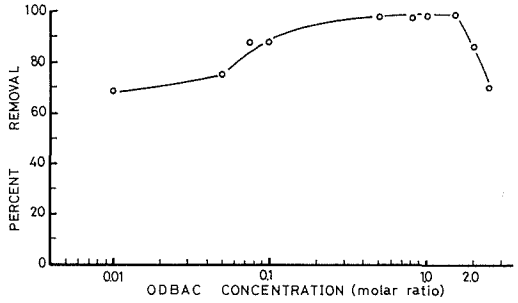
3.4 鉱石用浮選機のイオン浮選への適用

イオン浮選用の装置としては，ここに用いたもののほかに種々考案されており，佐々木[4]によって詳細に紹介されている。またスカムとして回収する場合は，鉱石用の浮選機をそのまま使用することも可能である。ここでは容量 750 mℓ の MS 型浮選試験機を用いて，イオン浮選セルを使用した場合との比較を試みた。

実験方法は前に述べたのとほぼ同様であるが，イオン浮選セルに比べて MS 型浮選試験機のほうが泡沫量も多く，また機械的撹拌も激しいので，捕収剤を添加すると同時に浮選を始め，条件付与の時間はおかなかった。浮選時間は 10 分である。捕収剤として NaSt を用い添加量をモル比 4 として，pH を変化させた場合の結果を第 12 図に示した。pH の調節は HCl と NaOH で



第 12 図 MS 型浮選試験機を用い NaSt で浮選をおこなった時の pH と除去率の関係



第 13 図 MS 型浮選試験機を用いた時の ODBAC 添加量と除去率の関係

おこなった。pH 5 以下では全く除去されていないが，pH 6～8 の領域で 90% 以上の除去率が得られた。さらに高い pH になると除去率が低下し，イオン浮選セルを用いた時と同じ傾向を示した。pH 6.60 と pH 7.13 では 99% の除去率が得られ，その時の処理液の残留 Mn 濃度は 0.03 ppm であった。

第 13 図に，あらかじめ pH 10.6 に調節して，十分に生成させた水酸化マンガンを，種々の ODBAC の添加量で浮選した結果を示した。イオン浮選セルを用いた時とほぼ同じ傾向を示し，添加量が増加するにつれ除去率も向上し，モル比 0.5～1.5 の範囲では 95% 以上の除去率を得るがモル比 2 以上の添加量になると除去率は低下した。イオン浮選セルを用いた時のように，100% の除去率を得ることはできなかったが，全体的な傾向としての除去率はイオン浮選セルの場合より良い。これは MS 型浮選試験機のほうが泡沫量が多く，機械的撹拌も激しいことによるものであろう。

このように MS 型浮選試験機はイオン浮選セルと比較して，より短い浮選時間でほぼ同程度の除去率が得られ，スカムとして回収するイオン浮選には適用可能である。

4. ま と め

Mn(II) 濃度 0.1 mM の試料水を対象に，種々の捕収剤を用いて浮選法による Mn(II) 除去を検討した。高級脂肪酸塩である NaOl, NaSt, NaPa を捕収剤とした時，一番成績のよい捕収剤は NaSt で，ついで NaPa, NaOl の順であった。自然 pH における最大の除去率は，NaOl についてはモル比 2，NaPa, NaSt についてはモル比 3～4 添加した時得られ，それより過剰に添加すると除去率は低下する傾向があった。

SDS を捕収剤とした場合のように，目的イオンをフォームとして回収する方法では，除去率は泡沫量と密接な関わりを持ち，また共存イオンの妨害を受けやすく，イオン強度が大きくなるにつれて除去率は低下した。NaPa, NaSt, SDS を捕収剤とした時，$MnOH^+$ が存在する pH 領域 (pH 8～9) における浮選挙動には，注目すべきものがあると考えられるので今後検討を進めたい。水酸化マンガンの沈殿は，NaPa, NaSt, SDS のような陰イオン捕収剤では浮上除去することが困難であったが，陽イオン捕収剤の ODBAC でほぼ完全に浮上させることができ，水酸化マンガンコロイドは負に荷電していると推察された。捕収剤の添加量や pH を適当に選ぶことにより，NaPa や NaSt, ODBAC を捕収剤として 99% 以上除去することができた。また鉱石用の MS 型浮選試験機も，スカムとして回収するイオン浮選に適用できた。

以上に，Mn(II) のイオン浮選の結果について述べてきたが，イオン浮選は装置が簡単であり，大量のしかも稀薄な廃水を処理できる利点があり，重金属イオンを含む産業廃水の処理法として，さらには中和法による一次処理後の二次処理法として有用な方法であろう。

本研究の一部は，昭和 47 年度文部省科学研究費試験研究 (2) による。本研究をおこなうにあたり，試薬を提供していただいた花王石鹸 K. K. 産業科学研究所，実験に御協力いただいた岡田信三氏 (現在，北海道炭砿気船 K. K.) に心より感謝の意を表します。

参 考 文 献

1) Sebba, F.: “Ion Flotation” (1962), Elsevier, Amsterdam, London, New York.
2) 浮選研究会第 51 回例会 (1973 年 11 月大阪): “浮選技術の新分野への応用に関するシンポジュウム” 資料. 浮選, 第 51 号 (1973).
3) Karger, B. L., Grieves, R. B., Lemlich, R., Rubin, A. J., Sebba, F.: Sepn. Sci., 2 (1967), p. 401.
4) 佐々木恒孝: “実験化学講座” 続 2 巻 (1967) p. 565, 丸善.
5) 下飯坂潤三, 松岡 功, 南条道夫: 昭和 47 年度日本鉱業会春季講演会講演要旨集, p. 82.
6) Ralston, A. W.: “Fatty Acid and their Derivatives” (1948), Johnwiley and Suns. Inc, New York.
7) Du Rietz, C.: “Progress in Mineral Dressing”, (1957), p. 417, Stockholm.
8) Rubin, A. J., Johnson, J. D.: Anal. Chem., 39 (1967), p. 298.
9) Rubin, A. J., Lapp, W. L.: Anal. Chem., 41 (1969), p. 1133.
10) Latimer, W. M.: “Oxidation Potentials”, 2nd ed., (1956), Prentice-Hall.
11) Butler, J. N.: “Ionic Equilibrium”, (1964), Addison-Wesley.