

石英のザンセート浮選における陽イオンの役割

城 温三*・藤井雄二郎*・竹原 靖**

Role of Cation in the Flotation of Quartz

Onzo JYO, Yujiro FUJII and Yasushi TAKEHARA

Abstract

Silver ion promoted floatability of quartz with potassium ethyl xanthate. Adsorbabilities of cation by the quartz decreased in the order of $Ag^+ > Cu^{2+} > Al^{3+} > Th^{4+}$ in the flotation concentration range.

Silver ion also showed a sharp change in the Zeta potential of quartz, showing an iso-electric point with the addition of xanthate, while Cu^{2+} , Al^{3+} or Th^{4+} ion gave no special features by the addition of xanthate.

It was concluded that the following two conditions had to be satisfied in the quartz flotation by xanthate as was illustrated by the silver ion :

- 1) strong adsorption of cation by the quartz
- 2) formation of a stable metal-xanthate compound on the quartz surface.

1. 緒 言

エチル・ザンセート・カリウムを捕収剤とする硫化鉱物の浮選において、石英は代表的な脈石鉱物で、通常浮選尾鉱として分離される。しかし、非金属鉱物の浮選においては石英を精鉱として選別し、十分な品位が得られるなら、種々の特殊用途に向けうる。石英はザンセート系捕収剤のみでは浮遊しえないので、石英を浮選精鉱として分離回収するには、活性化しただけの捕収しなければならない。

この論文においては、活性化剤として原子価の異なる Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} あるいは Th^{4+} イオンを、捕収剤としてエチル・ザンセート・カリウムをそれぞれ使用したとき、石英の浮遊性を明らかにし、石英に対するこれら陽イオンの吸着性を調べ、さらに陽イオンのみを添加した場合と、陽イオンとザンセートとを添加した場合について、流動電位法により石英のゼータ電位をそれぞれ測定し、石英がエチル・ザンセート系捕収剤により浮遊しうる条件を明確にした。

2. 石英の浮遊性の測定

2.1 石英試料

浮遊性の測定にはパルペライザーで粉碎し、 -65μ

100メッシュにフルイ分けた石英を使用した。使用に先立って濃塩酸中に浸漬し、鉄分を溶解除去し、蒸留水で十分に洗浄し、洗浄液の電導度を測定し、もはやイオンの溶出のないことを確かめたのち、乾燥し実験に供した。

2.2 浮遊性測定装置および測定方法

浮遊性測定装置を Fig. 1 に示す。これはさきに発表したガラスフィルター法¹⁾を改良したものである。石英試料 4 g と所要濃度の陽イオンを含む溶液 160 cc をビーカーに入れ 20 分間攪拌し、陽イオンを吸着させ、エチル・ザンセート・カリウム (10 mg/l) を 160

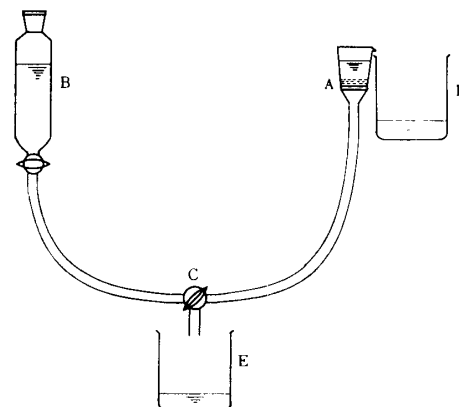


Fig. 1 Arrangement of floatability measuring apparatus.

* 資源工学教室

** 中興鉱業株式会社

cc加え 5 mg/l となし、さらに20分間条件付与した。このように条件付与した石英試料をガラスフィルターAに移し、溶液の流れるゴム管から気泡を追い出す。貯液槽Bには100ccの溶液を保持するようにし、コックCを用いて、はじめに溶液をEに流すことによってガラスフィルターA内の液面を石英試料以下に低下させる。疎水性表面をもつ石英粒子は安定な接触角を得るので、このとき貯液槽からガラスフィルターへ溶液を押し上げ、浮遊した粒子を溶液とともにビーカーDにオーバーフローさせる。本実験においては、以上の操作を2回くり返し、浮遊した試料の乾燥重量を求めることにより、浮遊性の尺度とした。ガラスフィルター法による浮遊性測定は比較的簡単な装置であるうえ、良好な再現性が得られた。

2・3 浮遊性測定結果

Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} および Th^{4+} イオンのそれぞれについて陽イオン濃度を変化させ、エチル・ザンセート・カリウムを添加しない場合の浮遊量測定結果を Fig. 2 に示す。陽イオンを添加しない条件、すなわ

ち、蒸留水中における浮遊量は18mgの値を示したから、 Ag^+ と Cu^{2+} イオンについては陽イオン濃度のいかにかわからず、捕収剤が存在しない条件のもとでは浮遊しないことがわかる。しかし、 Al^{3+} と Th^{4+} イオンにおいては、特に 10^{-4} mol/l以下の低い濃度ではエチル・ザンセート・カリウムを添加しない条件においても90~120mgの浮遊性を示している。

次に、各種濃度の陽イオンと一定濃度(5 mg/l)のエチル・ザンセート・カリウムとを併用した場合、浮遊量を求めた結果を Fig. 3 に示す。 Ag^+ イオンはザンセートの併用により、測定した陽イオン濃度全体にわたって浮遊量が大きめで200mg以上を示し、きわめてよく浮遊した。 Cu^{2+} イオンについてはザンセートを使用しない場合と比べ大きな浮遊量の差は認められない。 Al^{3+} イオンは若干の浮遊性が認められるが、ザンセートを使用しない場合にもすでに浮遊していることから、ザンセートを併用した場合の浮遊性はザンセートの作用によるものとは認めにくい。 Th^{4+} イオンについては、ザンセートを併用した場合 Cu^{2+} イオン

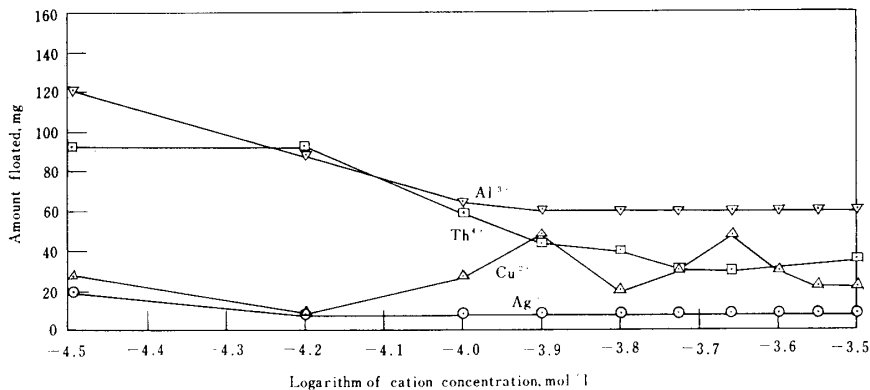


Fig. 2 Floatability of quartz by cation.

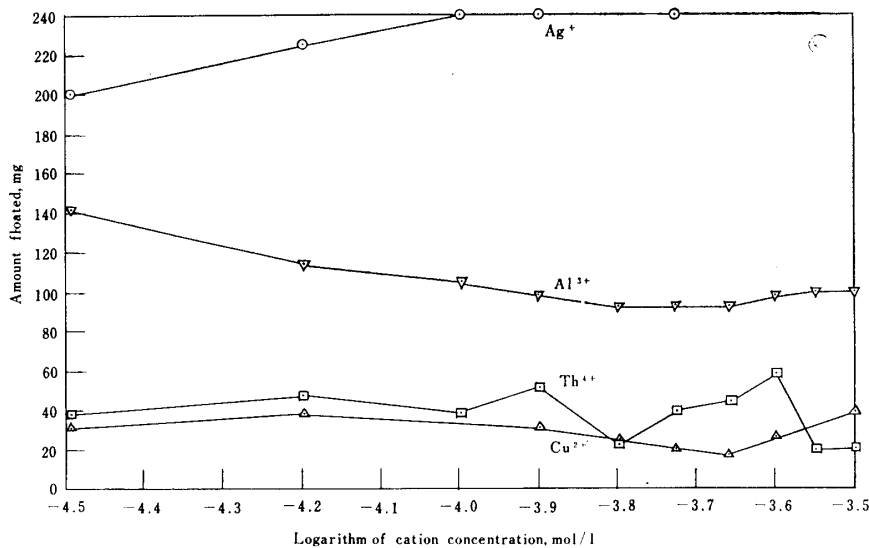


Fig. 3 Floatability of quartz by cation and xanthate.

ンと同じ程度の低い20~40mgの浮遊量を示し、ザンセートを併用しない場合の浮遊量より低下している。

上記の結果から、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} および Th^{4+} イオンについては、エチル・ザンセート・カリウムの併用によって浮遊性が增大したとは認められないのに対し、 Ag^{+} イオンのみでは石英の浮遊性が認められないにもかかわらず、エチル・ザンセート・カリウムを併用すれば、きわめて顕著に石英の浮遊性が現われてくる

ことが明らかになった。この傾向は Fig. 3 に示した各陽イオンについての浮遊量から Fig. 2 に示した浮遊量を差し引き、ザンセートの添加による浮遊量の増加量を求めた Fig. 4 によって明らかに示される。ただし、浮遊量の増加量が負の値を示す場合、すなわちザンセートの添加により浮遊量が低下する場合は0として示した。

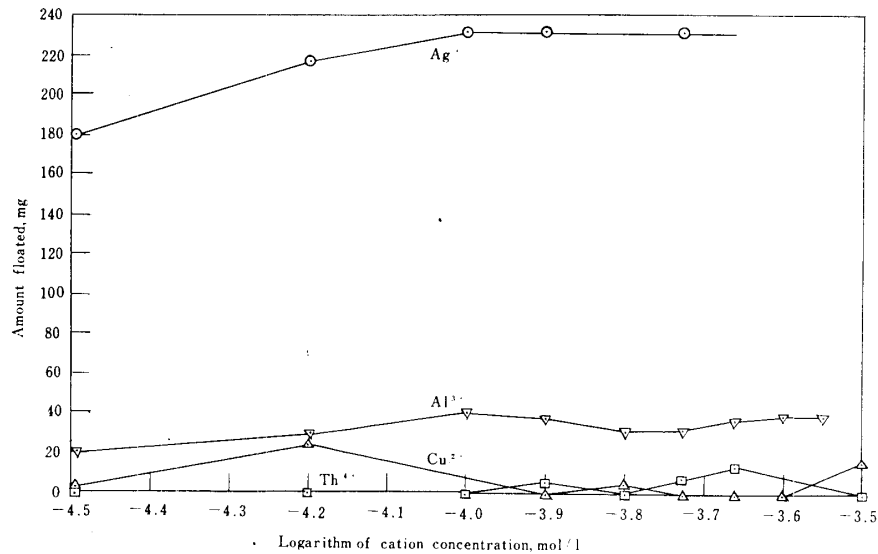


Fig. 4 Effect of xanthate on the activated quartz.

3. 石英に対する陽イオンの吸着

Ag^{+} イオンにより活性化し、エチル・ザンセート・カリウムを捕収剤とした場合、石英の浮遊性が顕著に増大することが浮遊性の測定結果からわかったので、石英に対する各種陽イオンの吸着性を検討するため、広い陽イオン濃度範囲にわたって、 Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} および Th^{4+} イオンの吸着量を測定した。吸着量測定に使用した石英試料は-65+150メッシュに粉砕、フルイ分けたもので、試料の前処理は2・1の浮遊性測定用試料と同様に行なった。

3・1 吸着量の測定方法

石英試料10gを所要濃度の Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} あるいは Th^{4+} イオン溶液中に浸漬し吸着させたのち、3G3ガラスフィルターを用いて濾過し、吸着前後の陽イオンの濃度の差から吸着量を求め、試料に対する陽イオンの吸着性を表わした。

陽イオン濃度の測定は日立EPU-2A型分光光度計を用いて吸光分析法により行なった。 Ag^{+} および Cu^{2+} イオンはジチゾン法により、それぞれ吸収波長500 μm および535 μm において吸光度を測り、ま

た、 Al^{3+} および Th^{4+} イオンにおいてはアリザリンSによる535 μm の吸光度を測定した。

3・2 吸着量の測定結果

Ag^{+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} および Th^{4+} イオンの石英に対する吸着量の測定結果を Fig. 5 に示す。横軸には吸着後の平衡濃度 (mol/l) をとり、縦軸には陽イオンの吸着量を石英試料の比表面積(2,480 cm^2/g)で除した値、すなわち試料の単位面積当りの吸着量 mol/ cm^2 で表わした。

Fig. 5の吸着量測定結果から、 10^{-3} mol/l以下の低い平衡濃度における吸着量はいずれの陽イオンの場合も小さいが、平衡濃度の増大にともなって吸着量が急激に増加している。石英試料表面が各陽イオンの単イオン層により覆われると仮定した場合の吸着イオン量から、相当する吸着平衡濃度を求めると、いずれの陽イオンについても 10^{-2} ~ 10^{-3} mol/lの濃度範囲内にあることがわかる。したがって、石英に対する陽イオンの吸着においては、単イオン層吸着が完了すると二重、三重と多重層吸着を起し、吸着量も急激に増大してゆくことがわかる。このような多重層吸着の範囲において、 Ag^{+} と Th^{4+} イオンに比べ Cu^{2+} イオンは明らか

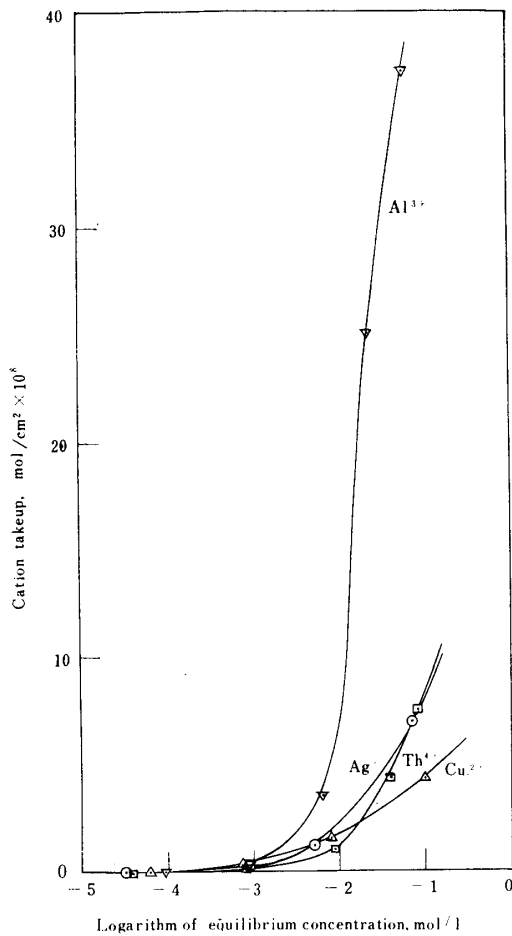


Fig. 5 Cation adsorption by quartz.

に吸着性が低いことがうかがわれる。

Al³⁺イオンについては、他のAg⁺、Cu²⁺あるいはTh⁴⁺イオンとは異なり、特に吸着量が多い。しかしAl³⁺イオンの場合、さきのFig. 2に示したように、ゼンセートを添加しない場合にも若干の浮遊性を示しており、また、Fig. 5において吸着量が大きく現われているが、Al³⁺イオンが加水分解してコロイド状沈澱を生成していることが考えられる。すなわち、コロイド状アルミニウムが石英試料とともに捕集されたため、濾液中のAl³⁺イオン濃度が低くなり、見掛上吸着量が大きく計算されたものと考えられる。Fig. 5の縦軸をCation Takeupとしたのはこの点を考慮したもので、Al³⁺イオンが他の陽イオンと比べ、特に大きな吸着性をもっと決定することはできない。

3.3 Freundlichの吸着等温式

石英に対する陽イオンの吸着量測定結果をFreundlichの実験式に適合するかどうか検討した。Freundlichの吸着等温式は次式で示される。

$$\Gamma = kC^n$$

ここに Γ は吸着量mol、 C は平衡濃度mol/l、 k および

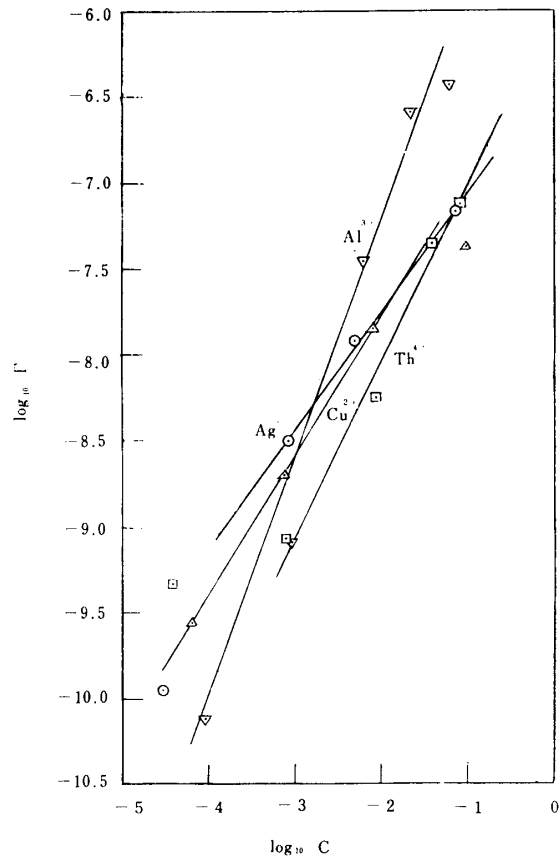


Fig. 6 Freundlich adsorption isotherm.

n は常数である。Fig. 6に $\log \Gamma$ と $\log C$ の関係を示す上式の両辺の対数をとれば

$$\log \Gamma = n \log C + \log k$$

となるから、Fig. 6において各直線が $\log C$ 軸となす傾きの角から n を、また各直線が $\log \Gamma$ 軸と交わる点から $\log k$ の値が求められる。 n および k の値を各陽イオンについて求めた値をTable. 1に示す。Fig. 6において、さきに述べたように、Al³⁺イオンは特異な吸着特性を示している。他のAg⁺、Cu²⁺およびTh⁴⁺イオンについては測定した最も低い平衡濃度、10⁻⁴ mol/l以下に相当するプロットを除けば、ほぼFreundlichの関係式が満足されていることがわかる。浮遊法でしばしば現われる10⁻²~10⁻⁴ mol/lの平衡濃度

Table. 1 Constants, n and k in the Freundlich Adsorption Equation

Cation	n	k
Ag ⁺	0.700	4.42 × 10 ⁻⁷
Cu ²⁺	0.818	9.66 × 10 ⁻⁷
Al ³⁺	1.035	1.07 × 10 ⁻⁶
Th ⁴⁺	1.390	3.51 × 10 ⁻⁵

における吸着量について比較すれば、 Ag^+ イオンが最も石英に吸着されやすく、 Cu^{2+} イオンがこれに次ぎ、 Th^{4+} イオンは最も吸着しにくいことが明らかに認められる。

4. 石英のジータ電位

石英の浮遊性は単に陽イオンの吸着性のみによって支配されるものではないから、石英表面に対する陽イオンならびにエチル・ゼンセート・カリウムを併用した場合のジータ電位を流動電位法によって求め、石英と溶液界面における電位の変化から浮遊性を検討することをこころみた。

4.1 流動電位法

流動電位とジータ電位の関係は次式で示される。

$$\zeta = 4\pi\eta\lambda E/PD$$

ここに ζ はジータ電位、 E は圧力 P を溶液に加えたとき発生する流動電位、 η と D はそれぞれ電気二重層における溶液の粘性係数と誘電定数である。静電単位から実用単位に換算し、 η と D にそれぞれ水の値を採用すると、実用式として

$$\zeta = 1.046 \times 10^5 \lambda E/P \quad (1)$$

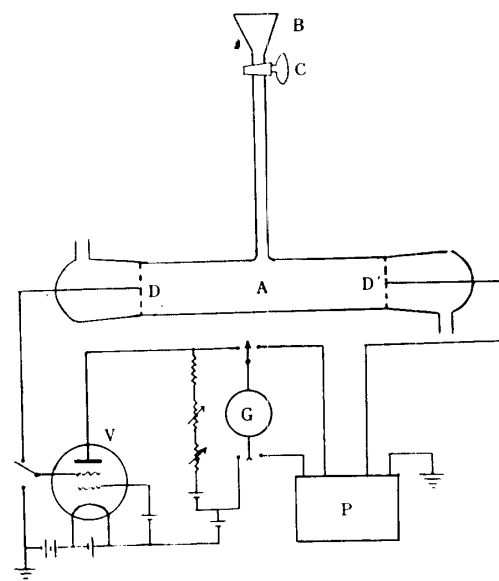
をうる。ここに λ は比電導度 mho.cm、 E は流動電位 mV、 P は溶液に加える圧力差 Hgcm である。(1)式により一定圧力 P における流動電位 E を測定することによって石英のジータ電位 ζ を求めることができる。 λ は日立一畑場 DS-2 A 形電導度計により求めた。石英試料は-35+48メッシュで2.1で述べた方法と同様に前処理を行なった。

4.2 流動電位の測定装置および測定方法

流動電位の測定装置をFig. 7に示す。測定セルAは内径12mmの硬質ガラス製で、80メッシュの白金電極D、D'の間隔は57mmである。石英試料を溶液とともにロートBを通じて充分密に充填した。白金電極はUX-54を用いた真空管電圧計の入力に接続し、横河製K-2型ポテンシオメーターPによって両電極間に発生する電位差を読んだ。石英試料を充填するに先立って、試料を所要濃度の陽イオン溶液中に30分間浸漬し、吸着平衡に達せしめ、さらにエチル・ゼンセート・カリウムを使用する場合には、添加後さらに30分間浸漬した。また、溶液に加える圧力差は3.5cmHgの一定に保って測定を行なった。得られた流動電位はさきの(1)式によってジータ電位を計算した。

4.3 ジータ電位の測定結果

石英のジータ電位に対する各種陽イオン濃度の影響を求めた結果をFig. 8に示す。同図の左端は蒸留水



A: Streaming cell
B: Funnel for feeding sample
C: Cock
D, D': Platinum electrodes
G: Galvanometer
P: Potentiometer
V: UX-54

Fig. 7 Arrangement of streaming potential apparatus.

中における石英のジータ電位で、 $-80.6mV$ を示している。 Ag^+ イオンと Cu^{2+} イオンはイオン濃度の増加とともにジータ電位の絶対値が小さくなる。 Ag^+ イオンはすべてのイオンのうち石英のジータ電位に与える影響が最も少なく、 Cu^{2+} イオンでは $10^{-6}mol/l$ からイオン濃度の対数にほぼ比例してジータ電位が変化する。一方、 Al^{3+} と Th^{4+} イオンは比較的低い濃度から石英のジータ電位に影響し、 $2 \times 10^{-6}mol/l$ および $1 \times 10^{-7}mol/l$ の濃度でそれぞれ等電点が現われ、これら以上のイオン濃度において石英のジータ電位は正の値を示した。

4種の陽イオンが石英のジータ電位に与える影響は $Ag^+ < Cu^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$ の順に増大し、イオンの原子価とともに増すことがわかる。なお、 $1 \times 10^{-2}mol/l$ の高いイオン濃度においては陽イオンの種類にかかわらずジータ電位が0を示しているのは、電気二重層の圧縮²⁾によるものと考えられる。

エチル・ゼンセート・カリウムを5mg/l併用した場合、石英のジータ電位に対する各種陽イオン濃度の影響を求めた結果をFig. 9に示す。陽イオンを添加せず、ゼンセート5mg/lのみを含む溶液中における石英のジータ電位は $-170.8mV$ を示し、蒸留水中における値と比べ大きな負の値である。これは捕収剤としてのゼンセート陰イオンの特異な吸着によるものと考えられる。

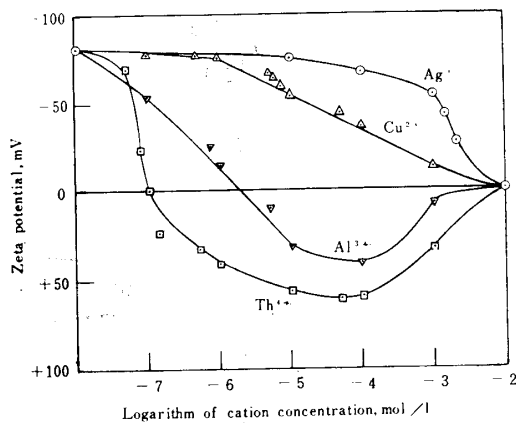


Fig. 8 Effect of cation concentration on the Zeta potential of quartz.

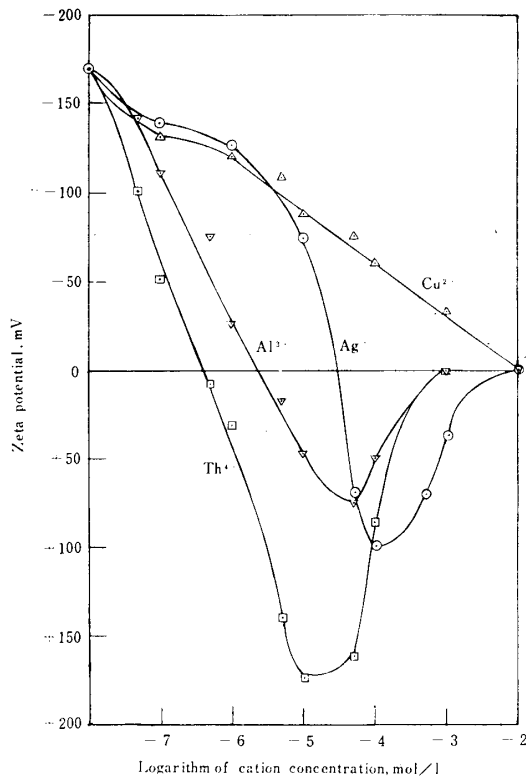


Fig. 9 Combined effect of cation and xanthate on the Zeta potential of quartz.

Cu^{2+} イオンはイオン濃度の対数にほぼ比例して石英のジータ電位の絶対値を低下させ、ザンセートの存在しない Fig. 8 に示した結果と同様な傾向を示す。しかし、 Ag^+ イオンについては濃度の増加とともにジータ電位は 0 に近づき、 $3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 近くで等電点を与え、この濃度以上では正のジータ電位を示す。ザンセートが存在しない場合には、 Ag^+ イオンが石英のジータ電位に与える影響が他の陽イオンに比べ最も小さかったのに対比し、ザンセートの存在によって

全く異なった挙動をしていることがうかがわれる。このザンセートの添加による顕著な影響は他の陽イオンに認められないものである。ザンセートが存在する場合、 Al^{3+} イオンと Th^{4+} イオンは比較的低い陽イオン濃度から石英のジータ電位を低下させ、等電点以上の濃度において正のジータ電位を示している。この傾向はザンセートの存在しない Fig. 8 に示された傾向と同様である。

5. 考 察

石英はエチル・ザンセート・カリウムのみでは浮遊しないことが知られている。しかし、陽イオンなどの活性剤が存在するならば、適当な条件のもとで石英が浮遊する。この場合、石英に対する陽イオンの吸着と陽イオンを吸着した石英表面に対するザンセートの吸着の二段階に分けて考えることができる。

石英に対する陽イオンの吸着量を測定した結果、浮遊に使われる陽イオンの濃度範囲では、 Ag^+ イオンが最も強く石英に吸着し、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} および Th^{4+} イオンの吸着は Ag^+ イオンの吸着におよばないことが明らかになった。また、陽イオンのみの場合と、陽イオンのほかザンセートを併用した場合について求めた石英のジータ電位の変化の特性から、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} および Th^{4+} の各イオンはザンセートの添加により大きな変化が認められなかったのに対し、 Ag^+ イオンのみするときイオン濃度の増加による石英のジータ電位の変化は少ないが、ザンセートを併用するとき等電点が現われ石英の荷電の符号が負から正に変化することを知らった。これは Ag^+ イオンを吸着した石英に対するエチル・ザンセート陰イオンの単なる物理吸着とは考えられない。

Ag^+ イオンとエチル・ザンセート・カリウムとは溶解度積 5.0×10^{-19} の安定なエチル・ザンセート・銀なる化合物³⁾ を形成することが知られているので、添加されたザンセートは安定な配位化合物となり、炭化水素鎖を石英粒子と反対側に向けて配向するため、疎水性の表面となり浮遊性を示すものと考えられる。同様に、 Cu^{2+} イオンとエチル・ザンセート・カリウムも安定なエチル・ザンセート・第一銅を形成するが、この場合石英に対する Cu^{2+} イオンの吸着が弱いので、たとえ安定な配位化合物があっても、石英を浮遊させるに十分な疎水性被膜を作らないものと考えられる。

したがって、石英のザンセート浮遊においては 1. 陽イオンの吸着が十分強いこと、2. エチル・ザンセート・カリウムの吸着によって十分安定なザンセート金属

塩が生成することの二条件が同時に満足されるときはじめて浮遊しうることが明らかになった。このことはまた、 Al^{3+} あるいは Th^{4+} イオンが石英にかなり吸着しているにもかかわらず、エチル・ザンセート・カリウムとこれらの陽イオンとは反応性がないため、ザンセート塩が生成せず、したがって十分な浮遊性が現われなかったと考えることができる。すなわち、上に述べた1.の条件は満足されるが、2.の条件が満足されない場合に相当する。

以上のことから、石英表面はザンセート系捕収剤を直接吸着しないので浮遊させることができないが、石英にかなり強く吸着しうるとともに、ザンセートとも安定な錯塩を生ずる適当な陽イオンを活性剤に選ぶことにより、すなわち陽イオンが石英とザンセートの間を結合させるような働きをなすとき、石英を浮遊させることが明らかになった。

6. 結 言

エチル・ザンセート・カリウムを捕収剤とする石英の浮選における陽イオンの役割を解明するため、石英の浮遊性におよぼす Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} および Th^{4+} イオン濃度の影響を求め、 Ag^+ イオンとザンセートと

を併用する場合の浮遊性がきわめて大きいことを明らかにした。また、石英に対する陽イオンの吸着量を測定することにより、浮選における濃度範囲においては $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Th}^{4+}$ の順に吸着性が低下することを知った。さらに、流動電位法により石英のゼータ電位におよぼす陽イオン濃度の影響を求め、 Ag^+ イオンとザンセートを併用する場合、特に著しい電位の変化があることを確かめた。

ザンセートを捕収剤とする石英の浮選においては、 Ag^+ イオンのごとく強く石英に吸着することと、安定なザンセート錯化合物を形成するとき浮遊する、すなわち陽イオンが石英とザンセートの橋渡しの役割をする場合、良好な浮遊性がえられることを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 城 温三：日本鉱業会誌，68，155 (1952)
- 2) A. M. Gaudin："Flotation", McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1957) p.100
- 3) "Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity", IV Butterworths Scientific Pub., London (1957) p.231

(昭和41年10月15日受理)