

合成長石の浮遊性に関する研究

城 温 三*・藤 井 雄二郎*

Flotation Study of Synthetic Plagioclase with Sodium Oleate

Onzō JYō and Yūjirō FUJII

Abstract

An experimental study of flotation behavior on synthetic plagioclase with sodium oleate was conducted as an approach to the fundamental flotation investigation using synthetic minerals. Plagioclase solid solutions containing 25, 50, 75 and 100 mol. per cent of anorthite were synthesized by crystallizing the respective amorphous glasses which had been prepared by solid reaction from the pure chemical starting materials. The degrees of crystallization for synthesized plagioclase were evaluated from the data of half maximum intensity width and peak height on the X-ray powder diffraction peaks, and comparison of specific gravity and refractive index data with the published ones also showed that the synthesized plagioclase were pure enough for further flotation tests.

A series of modified Hallimond tube flotation tests with sodium oleate as a collector was carried out on the -35+48 mesh fraction of the synthetic plagioclase containing 25, 50, 75 and 100 mol. per cent anorthite. The highest flotation recovery obtained for anorthite sample between pH 7.0 and 8.5 was directly responsible for an insoluble calcium oleate compound formed at the surface calcium sites. It was also cleared out the flotation recovery decreased sharply with increased amount of albite content in the plagioclase.

1. 緒 言

従来浮選法による有用鉱物の分離、回収に関する研究には、天然産鉱石あるいは鉱物試料が主として用いられてきた。また、浮選法に関する基礎的研究には、鉱石を構成する各種鉱物の浮遊性の特徴を明らかにするため、できるだけ純粋な鉱物試料を用いるように多くの努力が払われており、一部の研究においては合成鉱物試料を採用することもすでに試みられているが、合成鉱物試料を使用する意義、有利あるいは必要性を十分に認めながらも鉱物合成上の困難を伴うため、今日まで十分な発展をみていない状態である。

結晶系が同一で鉱物の組成が異なった場合、浮選法における浮遊性に対する影響が現われるかを検討することは、浮選分離の基礎にかかわる問題でありながらいまだ十分に解明されていない。この点に関する検討を行なうには固溶体を形成する鉱物を試料として研究することが有利である。一方、天然産鉱物試料においては固溶体の組成を指定し、しかも不純物を含

まないような試料をうることは実際上きわめて困難なことである。また、実験室規模の装置で合成ができる利点をも考慮し、固溶体を形成し三斜晶系の斜長石を試料として用いることとした。

天然産の長石はガラス、陶磁器等の工業原料鉱物として欠くことのできない資源であり、一般にソウ長石 ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)-灰長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) の固溶体をなす斜長石で、石英その他の鉱物を随伴することが多い。著者ら¹⁾はドデシル・アンモニウム・アセテートを捕収剤とする天然産長石の浮選に関する基礎的研究をさきに行ない、フッ化水素酸あるいはフッ化物が長石を活性化すること、またこれらが長石表面上においてケイフッ化水素酸塩を生成することに基づくものであることを明らかにした。

本研究においてはソウ長石-灰長石系斜長石を純化学試薬から乾溶融法によって鉱物の組成を指定して合成し、X線粉末回折法により純度および結晶化を確かめ、比重、屈折率等を測定し所望の合成鉱物が得られ

* 資源工学科

たことを確認したうえ、捕収剤としてオレイン酸ナトリウムを用い改良型 Hallimond 管により浮遊性を求めた結果について報告する。

2. 斜長石の合成および同定

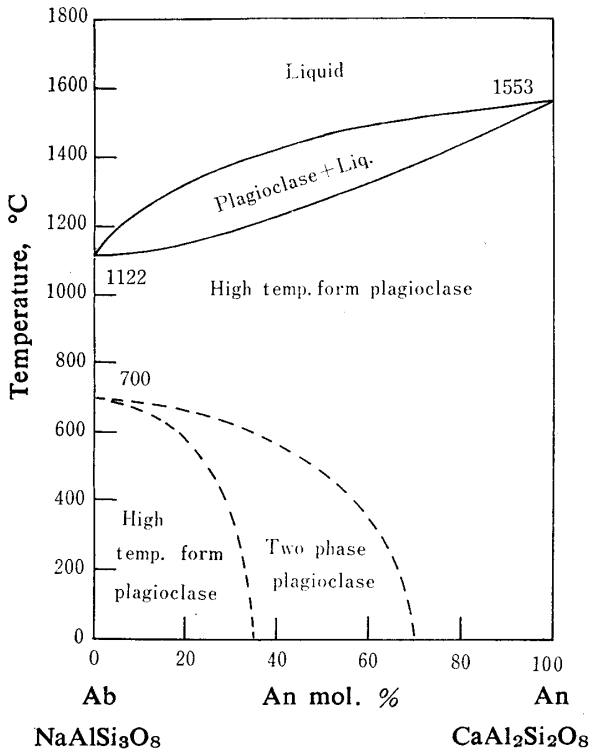


Fig. 1 Phase diagram for the albite-anorthite system

ソウ長石-灰長石系斜長石の平衡状態図²⁾はFig. 1に示すように、融点1122°Cのソウ長石(以下Abと略記)と融点1553°Cの灰長石(以下Anと略記)の間は完全固溶体を形成している。合成を試みた斜長石

はモル比で0, 25, 50, 75および100%のAnを含む5種類のAb-An系斜長石である。本研究においては乾溶融法によって合成した。すなわち、所要の割合に調合した原料を溶融し、高温反応によって均質な非晶質化合物を得たのち、これを冷却して結晶化させる方法で、すでに工業的に雲母、スピネル、ムライト等の合成に応用されている。

2.1 非晶質ガラスの合成

出発原料はα-石英、α-アルミナ、炭酸ナトリウムおよび炭酸カルシウムですべて特級化学試薬を用いた。Abの合成に際し炭酸ナトリウムを直接高温で加熱すると、炭酸ガスの放出に伴いNa2Oも一部逸散するので、あらかじめTable 1の右端に示した条件のもとでNa2O・2SiO2を合成し、これを中間原料として使用した。Anのモル%が0, 25, 50, 75および100の5種類の斜長石の合成条件はTable 1に示したとおり、化学量論的に調合した原料10gを25mlの白金るつぼに入れ、シリコニット電気炉でそれぞれ融点以下約200°Cの温度において8~12hr固相反応を行なわせ、次いで温度を融点以上に上げて溶融させた。Table 1に示したようにAbのモル%が増加するにしたがい粘度が大きくなり、均質なガラスをうるために溶融時間を長くした。溶融後試料を水中に急冷し非晶質ガラスとした。これらの非晶質ガラスをムライト乳鉢で粗砕し、さらにめのう乳鉢で微粉砕したのち浸液法により偏光顕微鏡下で屈折率を調べ、光学的等方性の均質なガラスであることを確認した。偏光顕微鏡下において偏光および消光を示す場合には、そのガラスが不均質と考えられるので均質な組織になるまで溶融および粉砕をくり返した。

Table 1 Synthetic conditions for plagioclase solid solutions

Mineral compositions	{ Ab, mol. % An, mol. %	100 0	75 25	50 50	25 75	0 100	Na2O・2SiO2
Solid reaction	Temperature, °C	800	900	1000	1200	1300	750
	Time, hr	12	10	10	10	8	10~12
Fusion	Temperature, °C	1500	1500	1550	1550	1600	1100
	Time, hr	3~4	2~3	2~3	1~2	1~2	1~2
Crystallization	Temperature, °C	—	900	1000	1100	1300	750
	Time, day	—	4	4	4	4	2

2・2 非晶質ガラスの結晶化および結晶の同定

上記のようにして得た非晶質ガラスを再び電気炉中において Table 1 に示した条件のもとで結晶化させ、斜長石の結晶を得た。

しかし、ソウ長石の合成においては非晶質ガラスを得ることができるにもかかわらず、次の結晶化がきわめて困難であった。これは Si-O-Si の結合が強く、鎖状構造が非常に長く、原子が容易に結晶配列に到らない、つまり粘度が高いためと考えられるので、酸化ナトリウム、フッ化ナトリウム、クロム酸ナトリウムあるいは、酸化鉛を用いるフラックス法または種子結晶添加法等による結晶化をもいろいろ試みたが、非晶質ガラスを完全に結晶させることができなかった。種子結晶添加法において Ab 100% のガラスに種子結晶を 5% 混合した場合、600°C で 7 日間の条件では結晶化が認められず、900°C で 40 日間の条件では偏光顕微鏡および X 線粉末回折の結果から約 50% の結晶相を確認することができたが、この結晶とガラス相との分離を完全に行なうことが困難であった。Fig. 1 中に点線で示されているように、ソウ長石には 700°C において高温型と低温型との転移点があり、合成によって得られる高温型ソウ長石が低温型へ容易に転移しないことに起因しているものと考えられる。したがって以下においては、An 25 モル% 以上を含む 4 種類の斜長石について検討を加えた。

合成の最終段階における非晶質ガラスの結晶化を定量的に調べ、かつ結晶の同定を行なうため、理学電機工業株式会社製 Geigerflex を用い、Table 2 の測定

Table 2 X-ray diffraction measurement parameters

Radiation	Cu-K α
Filter	Ni
Voltage	30 kVp
Current	13 mA
Scale factor	16
Time constant	2
Multiplier	1
Scanning speed	1°/min.
Slit	1°, 1°, 0.3mm
2 θ range	10°~60°

条件で各合成試料について X 線粉末回折法で得た X 線回折線の半価幅と高さ、すなわち X 線回折強度によって表わすことを試みた。1300°C で結晶化させた An の試料について、面間隔 3.05Å のピークの半価幅に対

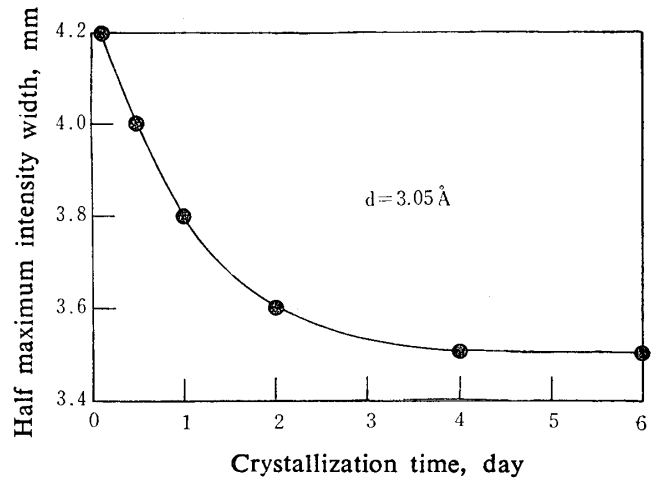


Fig. 2 Effect of crystallization time on half maximum intensity width for anorthite

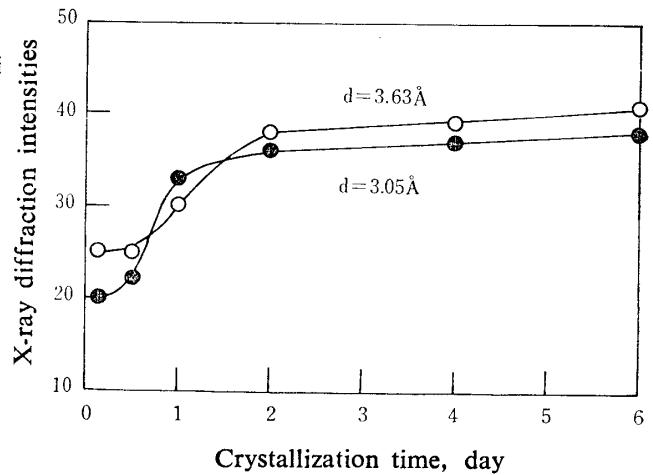


Fig. 3 Variation in X-ray powder diffraction intensities with crystallization time for anorthite

する結晶化時間の影響を Fig. 2 に、また面間隔 3.05Å と 3.63Å のピークの X 線回折強度に及ぼす結晶化時間の影響を Fig. 3 に示す。Fig. 2 および Fig. 3 から結晶化時間の増加に伴い、半価幅は次第に減少するのに対して X 線回折強度は増加してゆくことから、非晶質の不規則な原子配列の状態から規則的な原子配列へ順次結晶化の進行してゆく状態を知ることができた。以上の結果から An の試料について 4 日間の結晶化で十分であることがわかった。1300°C で 4 日間結晶化させた An の X 線粉末回折図形を Fig. 4 に示し、得られた主要ピークの面間隔 d と回折線強度比 I/I₀ を Table 3 に示し文献値³⁾ と対比し、合成した An が X 線回折的に灰長石であり不純物を含まないことを確認した。

An 25, 50 および 75 モル% を含む合成した斜長石についても同様に面間隔 3.21Å における半価幅が一定と

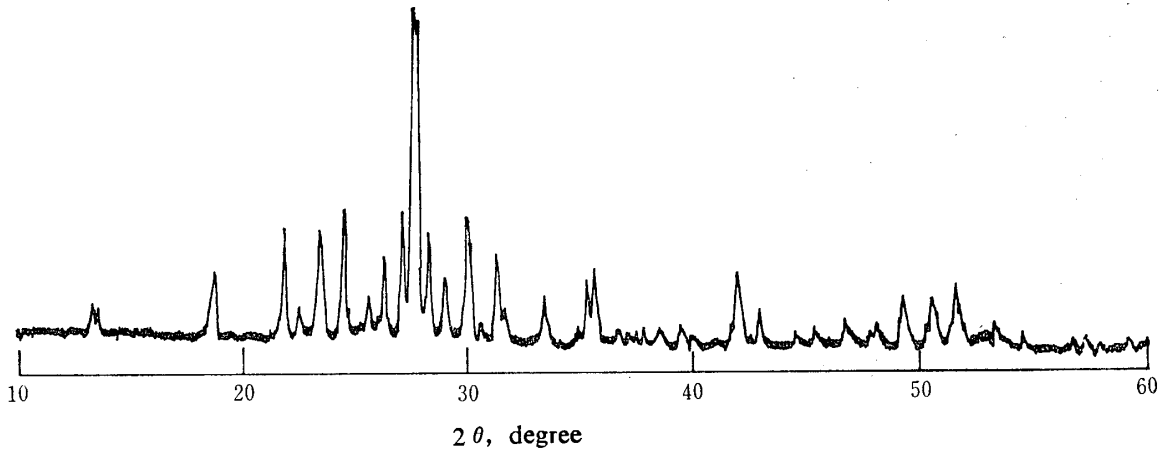


Fig. 4 X-ray powder diffraction pattern of anorthite synthesized at 1300°C for 4 days

Table 3 X-ray powder diffraction spectra of An sample

Observed values			Published values ³⁾	
2θ	d, Å	I/I ₀	d, Å	I/I ₀
13.5	6.55	9		
13.7	6.46	8	6.49	30
18.8	4.71	19	4.71	60
21.9	4.06	33	4.05	80
22.6	3.93	11	3.93	50
23.4	3.80	33	3.78	80
24.5	3.63	39	3.62	80
25.6	3.47	11	3.46	60
26.4	3.37	25	3.37	60
27.2	3.28	39	3.27	80
27.7	3.21	100	3.21	100
28.0	3.19	95	3.19	90
28.5	3.13	33	3.13	70
29.2	3.05	19	3.05	60
30.2	2.95	38	2.95	70
30.8	2.90	7		
31.5	2.84	27		
33.6	2.65	16	2.65	50
35.4	2.52	20	2.53	70
35.8	2.50	24	2.50	70
38.0	2.37	6		
38.7	2.32	6		
39.6	2.27	7		
40.2	2.24	4		
42.1	2.14	21		

なる結晶化の条件を求めた結果、さきの Table 2 に示した条件で結晶化が完了していることがわかった。面間隔 3.21Å における半価幅と An モル%との関係を Fig. 5 に示す。

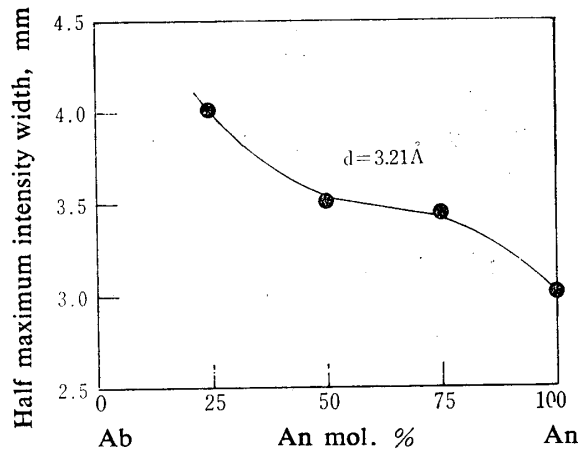


Fig. 5 Influence of anorthite mol. per cent on the half maximum intensity width

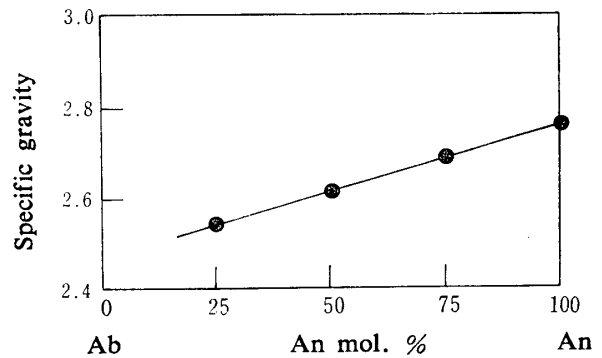


Fig. 6 Specific gravity of the synthetic plagioclase solid solutions

次に、合成した斜長石についてピクノメーターにより測定した比重と An モル%との関係を Fig. 6 に示

す。Fig. 6 に示した結晶の比重はいずれも結晶化させる前の同じ化学組成のガラスの比重より 0.06~0.07 大きくなっており、ガラスよりも結晶の原子配置の方が密充てんになっていることがわかり文献値⁴⁾と一致した。また、各結晶について偏光顕微鏡下で屈折液と D 線スペクトルを用いて求めた屈折率を Fig. 7 に示す。斜長石は三斜晶系に属するので、光学的異方性で二軸性結晶である。したがって屈折率は 3 方向ともに異なり、Fig. 7 にはそれらのうちの最小と最大すなわち α と γ の値を示した。An モル%の異なる合成した結晶の α の値は結晶化させる前の同じ化学組成のガラス（光学的等方性）よりいずれも高くなっており、また Fig. 7 に示されるように α および γ の値はともに An モル%の増加とともにほぼ直線的に増大し、文献値⁵⁾とよく一致した。さらに、斜長石が三斜晶系の構造をとることから X 線粉末回折における (131) 面および (1 $\bar{3}$ 1) 面の一對の 2θ 角度の差を

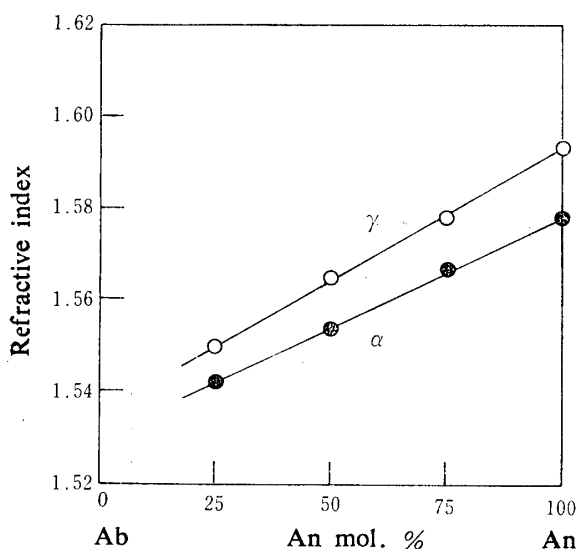


Fig. 7 Refractive index of the synthetic plagioclase solid solutions

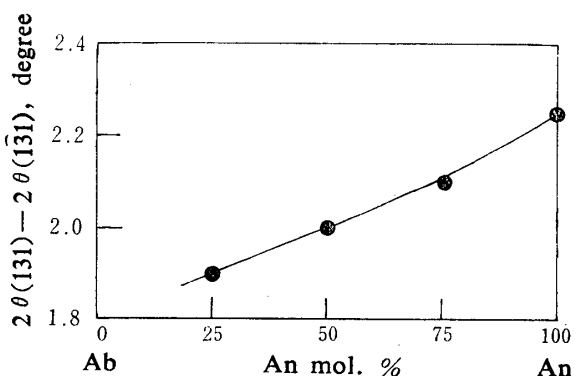


Fig. 8 $2\theta(131) - 2\theta(1\bar{3}1)$ values for the synthetic plagioclase solid solutions

とり Fig. 8 に示す。この場合も An モル% とほぼ直線関係が得られた。

以上のように合成された斜長石はいずれも不純物を含まず、しかも結晶化が十分進んでいることが確かめられたので浮遊性試験の試料に供した。

3. 浮遊性試験および考察

An モル%が 25, 50, 75 および 100 の 4 種の合成斜長石を -35+48 mesh にムライト乳鉢で粉碎、ふるい分けし、捕収剤としてオレイン酸ナトリウム $C_{17}H_{33}COONa$ (以下 NaOl と略記) を用い改良型 Hallimond 管による浮遊性試験を行なった。浮遊性試験に用いられる Hallimond 管には焼結ガラスの多孔板から気泡を発生させる装置が従来よく使用されたが、本実験においては Fig. 9 に示したように毛細管から単一気泡を連続的に発生させるように改良した Hallimond 管を用いた。試料 0.2g をあらかじめ塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液で pH を調節した所要濃度の NaOl 溶液 25ml 中に 10 分間浸漬しコンデিশニングしたのち、Hallimond 管に移し、水銀マンオメーターの圧力が 20mm になるように二連球から空気圧を加え、Hallimond 管下端の毛細管から 10 分間送気した。気泡に接着して浮遊した粒子と浮遊しなかった粒子をそれぞれ回収し、乾燥、秤量ののち浮遊した粒子の重量%を逆算によって求め、その条件における浮遊率%として示した。なお、NaOl 溶液は調製後 3 hr 以内に使用した。

NaOl 濃度を $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の一定に保ち、種々の pH に調節した溶液中において浮遊性試験を行ない、浮遊性試験後の溶液の pH と浮遊時間 10 分における浮遊率との関係を Fig. 10 に示す。Fig. 10 から An 100% の場合には、pH 2 の強酸性ではほとんど浮遊しないが、pH の上昇とともに浮遊率が増し、pH 5 付近から浮遊率が急増し、pH 7~8.5 で約 90% の最大の浮遊率を示した。さらに、溶液の pH が 8.5 を超えると浮遊率は急に低下し、pH 10 においては 10% 以下の浮遊率となる。An 75 モル% の場合についても An 100% のときと同様な浮遊性の傾向が認められるが、pH 8 付近の最大の浮遊率はきわめて低く約 24% にすぎない。さらに、An 50 および 25 モル% の場合には試験した pH の全領域にわたって浮遊率は 6% を超えることなく、ほとんど浮遊しなかった。

次に、An モル% の異なる試料について浮遊後の pH 8.5~8.7 の範囲における浮遊率に及ぼす NaOl 濃度の影響を求めた結果を Fig. 11 に示す。Fig. 11 にお

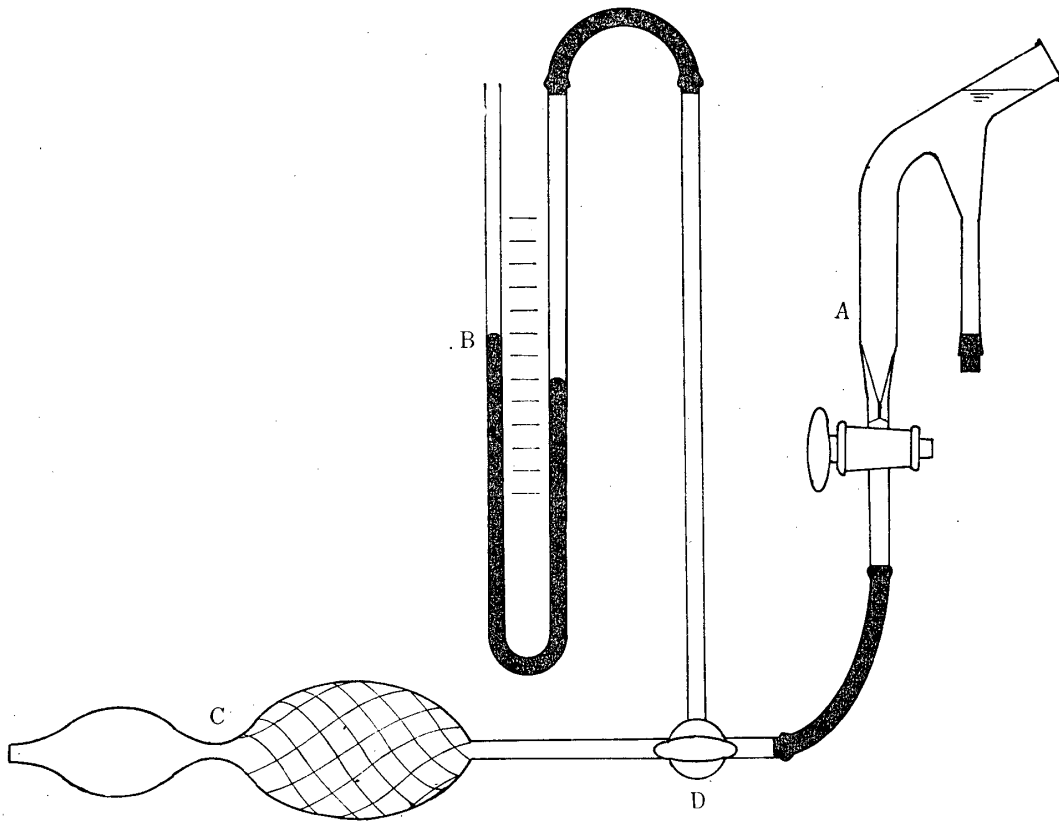


Fig. 9 Diagrammatic sketch of Hallimond tube apparatus

- | | |
|-----------------------|-----------------|
| A : Hallimond tube | C : Rubber bulb |
| B : Mercury manometer | D : 3-way cock |

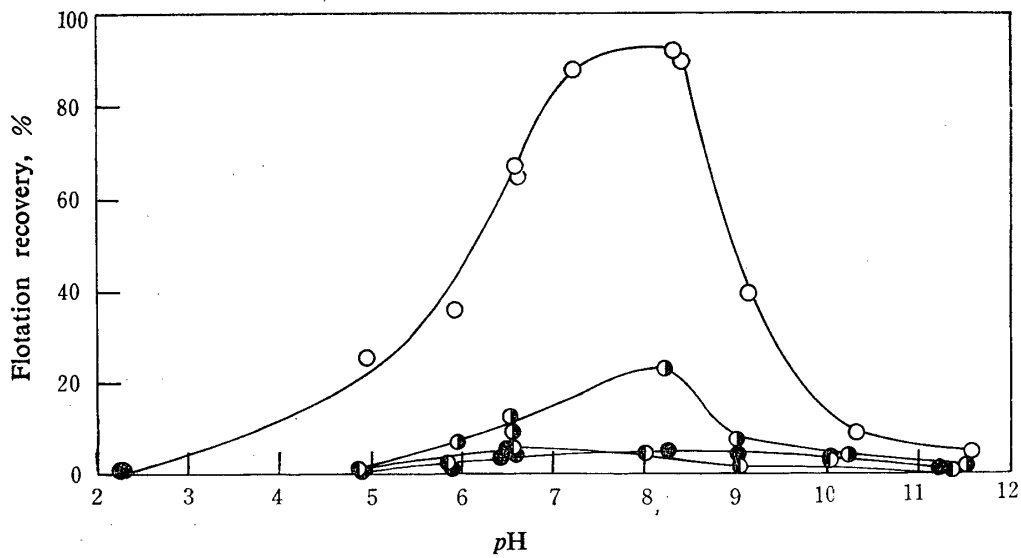


Fig. 10 Relation between flotation recovery of the synthetic plagioclase solid solutions and pH at 5×10^{-4} mol/l sodium oleate concentration

- | | |
|-----------------|----------------|
| ○ An 100 mol. % | ◐ An 75 mol. % |
| ◑ An 50 mol. % | ● An 25 mol. % |

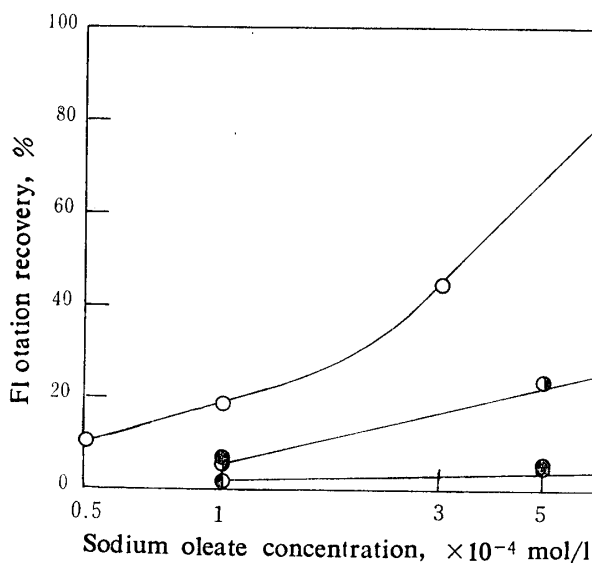


Fig. 11 Flotation recovery as a function of sodium oleate concentration for the synthetic plagioclase solid solutions at pH 8.5~8.7

- An 100 mol. %
- ◐ An 75 mol. %
- ◑ An 50 mol. %
- An 25 mol. %

いて An 100% の場合には NaOl 濃度の増加にともない浮遊率が著しく増大し、 1×10^{-3} mol/l の濃度において 95% の浮遊率を示す。しかし、An 75 モル% の場合には 1×10^{-3} mol/l の NaOl 濃度においても約 28% の浮遊率が得られるにすぎず、また An 50 モル% および 25 モル% の両試料の場合には NaOl 濃度を増加しても浮遊率はいずれも 5% 以下であった。

一方、オレイン酸の解離定数は $pK=4.7^6)$ であるため、NaOl の水溶液が pH 約 7 以上のときほとんどオレイン酸イオン (以下 Ol^- イオンと略記) として存在していることが考えられる。したがって、An 100% の試料の場合 pH 5~7 にわたり pH の増加に伴う浮遊率の増大は溶液中からの Ol^- イオンの吸着量の増加によるものと思われる。また、他方 Ol^- イオンは Ca^{2+} イオンと反応して溶解度積のきわめて小さい ($pL=12.4^7)$ 石けんを生成することがすでに知られていることから、An の構成元素の Ca のサイトに Ol^- イオンが選択的に吸着、反応し、An の表面を疎水性にした結果として浮遊率の増大がもたらされたものと考えられる。また、An のモル%が 75, 50, 25 と順次試料中の Ca 含有量が低下するにしたがって、浮

遊率が低下してゆくことも、試料中の Ca サイトの減少の結果として Ol^- イオンの吸着乃至反応が低下したものと説明することができる。なお、pH 8.5 以上の高い pH 領域における浮遊率の急な低下は水溶液中の OH^- イオンの増加によって競争吸着した Ol^- イオン濃度の相対的な低下に基づくものと考えられる。

以上のように、Ca を構成元素として含む An は NaOl によって pH 7.0~8.5 の範囲においてよく浮遊するが、Na を構成元素として含む Ab においては Na サイトに対し Ol^- イオンが特別な親和力をもたないため浮遊しないことが明らかになった。さきの Fig. 10 において浮遊率の高かった pH 8.2~8.3 における浮遊率をとり An のモル%との関係を求めると Fig. 12 のようである。Fig. 12 から An に対して Ab が固溶した場合、固溶体をなす鉱物の浮遊率は鉱物組成の割合に比例して変化することなく、むしろ浮遊性をもたない Ab が An の浮遊性をきわめて強く低下させることが明らかになった。これらに関し、今後さらに斜長石に対する NaOl の吸着、界面動電位の測定、結晶表面の検討等を進める必要がある。

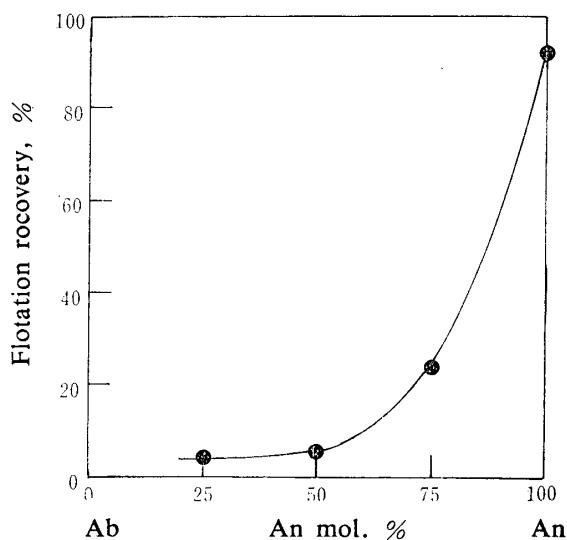


Fig. 12 Variation of flotation recovery with anorthite mol. per cent under constant flotation conditions at 5×10^{-4} mol/l sodium oleate addition

4. 総 括

合成鉱物を試料とする浮選法に関する基礎的研究の一部としてソウ長石-灰長石系斜長石を合成し浮選試験を行なった。

高純度化学試薬を出発原料として、固相反応次いで

熔融、急冷によって非晶質ガラスを調製し、さらに結晶化させる方法により、灰長石の固溶割合が0, 25, 50, 75および100モル%の斜長石をそれぞれ合成することを試みた。合成した斜長石のX線粉末回折におけるピークの半価幅と回折線強度比から、結晶化の程度を定量的に検討することによって、X線回折的に純粋な斜長石が合成されたことを確かめた。また比重、屈折率等も測定し文献値と比較した。しかし、ソウ長石に関しては非晶質ガラスからの結晶化がきわめて困難で、多くの方法について検討を加えたが完全な結晶化をさせるには到らなかった。

したがって、ソウ長石に灰長石を25, 50, 75および100モル%固溶した合成斜長石試料についてオレイン酸ナトリウムを捕収剤として改良型Hallmond管により浮遊性試験を行なった。灰長石はpH 7.0~8.5において浮遊率が最も高く、灰長石の構成元素のカルシウムにオレイン酸イオンが吸着乃至反応し、オレイン酸カルシウムが生成したものと考えられる。また、斜長石中のソウ長石の組成割合が増加すると灰長石の浮遊率が急に低下し、斜長石の浮遊率は組成割合に必ずしも比例するものではないことを実験的に明らかにした。

謝辞 本研究において試料の合成については田代忠一助教授および池田攻助手、X線粉末回折については荻木浅彦教授および島敏史助教授のご協力をいただいた。また実験については本学卒業生山田均君の手で行なわれたことを記し感謝いたします。

文 献

- 1) 城 温三, 藤井雄二郎, 安田式郎: 山口大学工学部研究報告, 20, 337 (1970)
- 2) 吉本文平: 鉱物工学, 技報堂, 5版 (1968) p. 589
- 3) 窯業協会編: 窯業工学ハンドブック, 技報堂, 2版 (1967) p. 1966
- 4) W.A. Deer, R.A. Howie and J. Zussman: Rock Forming Minerals, Vol. 4, Longmans, London (1963) p. 137
- 5) 全4) p. 130
- 6) D.W. Fuerstenau: Froth Flotation, AIME, New York (1962) p. 176
- 7) 全6) p. 178

(昭和48年12月14日受理)