

長石のアミン浮選に関する基礎的研究

城 温三*・藤井雄二郎*・安田 式郎**

Flotation of Feldspar with Amine

Onzō Jō, Yujirō FUJII and Ichirō YASUDA

Abstract

The role of hydrofluoric acid in the flotation separation of feldspar with dodecylammonium acetate as collector was studied. The results obtained were as follows :

- (1) The Hallimond tube tests showed that the floatability of feldspar with DAA reached to the maximum at pH 10 and was poor at pH less than 3 or more than 12, which was attributed to the adsorption properties of DAA on the mineral. The isoelectric point of feldspar in DAA solutions found by the Zeta potential studies was measured at pH 3.5 and electrostatic force contributed to the adsorption of DAA on the untreated samples.
- (2) Hydrofluoric acid or fluorides activates feldspar in acidic solution, increases the adsorption of DAA on the surface of the feldspar, and consequently most efficient flotation is observed. Potassium fluoride showed good activating properties among many fluorides.
- (3) Chemisorption of DAA on the feldspar prepared in hydrofluoric acid solution might play a predominant role in flotation of feldspar regardless of the Zeta potential in solutions. The formation of fluosilicates are predicted as the reaction products of feldspar surface with hydrofluoric acid.
- (4) The presence of hydrofluoric acid is requisite for coagulation of feldspar fines. Potassium fluosilicate showed a marked effect on the adsorption of DAA and the adhesive property to air bubble, thus the activation of feldspar by hydrofluoric acid was related to the formation of the alkali metal fluosilicates.
- (5) X-ray diffraction chart on the feldspar pre-treated with hydrofluoric acid solution showed the formation of fluosilicate on the feldspar surface, which was identified as potassium fluosilicate.
- (6) Results of experimental work conducted to evaluate the mechanism of the activation by hydrofluoric acid or fluorides on feldspar present the formation of potassium fluosilicate on the surface of the mineral, selective chemisorption of DAA in acidic solution, and resultant increase in floatability.

1. 緒 言

花こう岩の構成鉱物である長石と石英の分離に関する基礎的研究の一部として、捕収剤にドデシル・アンモニウム・アセテート（以下DAAと略す）を用いる長石の浮選に関する研究を行なった。従来、長石と石英のアミン浮選においてフッ化水素酸が長石を活性化

するという見解と、石英を抑制するという見解があり、下飯坂ら¹⁾は赤外吸収スペクトルを用いて長石に対するフッ化水素酸の反応を調べている。本研究においては、長石の浮遊性、ジータ電位の測定、DAAの吸着量の測定、凝集性試験およびX線回折により、特にフッ化水素酸の長石に対する作用機構を詳細に検討した。

* 山口大学工学部資源工学科

** 動力炉・核燃料開発事業団人形峠出張所

2. 試料および試薬

福島県石川郡石川町産の長石試料を $-48+65$ メッシュに整粒し、15,000 ガウスで除鉄し、1 N 塩酸中で1時間浸漬のち蒸溜水で十分洗浄した。化学成分をTable 1に示す。吸着量の測定、凝集性試験、X線回折にはさらに粉碎し、 -50μ とした。フッ化水素酸処理長石とフッ化物処理長石は、それぞれ所要濃度の溶液中に浸漬し、洗浄のち真空乾燥した。また、DAAは酢酸を加え、必要な濃度の溶液を調製した。他の試薬類はいずれも特級品を用いた。

Table 1 Chemical analysis of feldspar
(weight %)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	FeO
60.77	20.12	11.24	2.72	0.23	0.09

3. 実験装置および方法

3.1 浮遊性試験

試料0.3gを精秤し、分液ロート中でDAA溶液とともに5分間攪拌後、30分間浸漬のちHallimond管に移し、25mmHgの負圧により吸引し、0.3mmの毛細管から2分間送気した。浮遊性は試料に対する浮遊量の重量%で示した。

3.2 ジータ電位の測定

流動電位法によりジータ電位を求めた。装置および測定方法は既に発表²⁾したとおりである。

3.3 吸着量の測定

長石試料0.3gあるいはケイフッ化水素酸塩1gを分液ロート中でDAA溶液と30分間浸漬し、浸漬前後のDAA濃度を定量し、濃度差から吸着量を求めた。DAA濃度はメチレンブルー分相逆滴定法³⁾を改良し、ラウリル・サルフェート・ナトリウム、メチレンブルー硫酸塩指示薬およびクロロホルムを加え振とうし、DAA溶液で滴定した。さらに、吸着にともなうDAA溶液の表面張力の低下が考えられるので、Du Nouy表面張力計により吸着前後の溶液の表面張力を測定した。DAA溶液は調製後数 dyne/cm の表面張力の経時低下を認めたので、調製後3.5時間経過した溶液を使用し、また、吸着実験にはいずれもポリエチレン容器を使用した。吸着量はTable 2に示したBlaineによる表面積測定結果を用いて、試料の単位面積に対するDAAの吸着量 (mol/cm²) で表示した。

Table 2 Surface area of feldspar and fluosilicates

Sample	Surface area cm ² /g)
Feldspar	4260
K ₂ SiF ₆	955
Na ₂ SiF ₆	1022
CaSiF ₆	3033

3.4 凝集性試験

pHを調節したDAA溶液200mlに試料1gを加え、5分間強く攪拌し3時間静置し、分散あるいは凝集の状況を調べた。また、気泡に対する凝集体の接着性を調べるため、直径24mm、高さ3mmの気泡に対する接着をバブル・ピックアップ法により観測した。

3.5 X線回折

フッ化水素酸処理した長石を試料とし、理学電機工業株式会社製 Geigerflex X線回折装置を用いた。測定条件をTable 3に示す。

Table 3 X-ray diffraction experimental conditions

Radiation	Cu
Filter	N
Voltage	30kVp
Current	13mA
Scale factor	16
Time constant	2 sec
Multiplier	1
Scanning speed	1°/min
Slit	1°・0.3mm

4. 実験結果および考察

4.1 長石の浮遊性試験

DAA濃度 1×10^{-5} および 1×10^{-4} mol/lにおいて、pHの変化にともなう長石の浮遊性の変化をFig. 1に示す。Fig. 1からDAA濃度 1×10^{-5} mol/lのとき、pH 2~8ではpHの増加にともなう長石の浮遊性が増大し、pH 8~11の範囲では100%の浮遊性を示し、pH 11を超すと浮遊性が急に低下する。DAA濃度 1×10^{-4} mol/lでは100%の浮遊性を示すpH領域が5~12の広い範囲に拡大される。また、DAA濃度 1×10^{-4} mol/lに対し、 4×10^{-3} mol/lあるいは 1.25×10^{-2} mol/lのフッ化水素酸を加えたときの浮遊性をFig. 1に併せて示した。フッ化水素酸 1.25×10^{-3} mol/lと

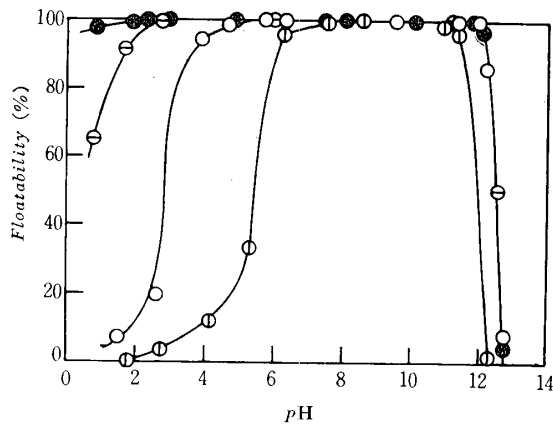


Fig. 1 Effect of pH on feldspar flotation

- ⊙ 1×10^{-5} mol/l DAA
- 1×10^{-4} mol/l DAA
- ⊖ 1×10^{-4} mol/l DAA with 4×10^{-3} mol/l HF
- 1×10^{-4} mol/l DAA with 1.25×10^{-2} mol/l HF

DAA を含む溶液においては、pH 0.8で約65%の浮遊性を、また pH 3 以上では 100%の浮遊性を示す。フッ化水素酸 1.25×10^{-2} mol/l を含む場合は、pH 0.85の強酸性において97%の浮遊性を示し、フッ化水素酸は長石を強く活性化し、酸性領域における浮遊性が増大した。

特に酸性領域において、DAA 濃度 1×10^{-4} mol/l を一定に保ち $1.25 \times 10^{-4} \sim 1.25 \times 10^{-2}$ mol/l のフッ化

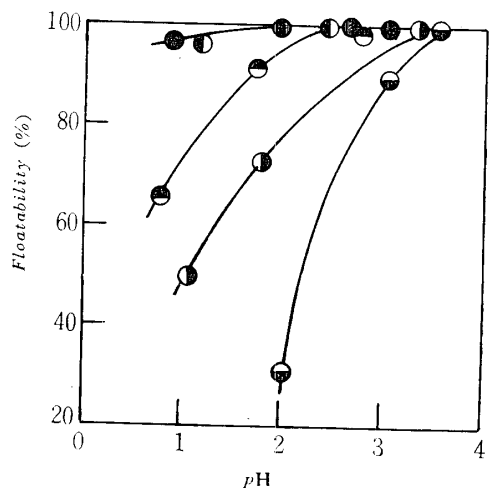


Fig. 2 Effect of HF concentration on feldspar flotation in 1×10^{-4} mol/l DAA solution

- ⊖ 1.25×10^{-4} mol/l HF
- ⊕ 1.25×10^{-3} mol/l HF
- ⊙ 4×10^{-3} mol/l HF
- 6×10^{-3} mol/l HF
- 1.25×10^{-2} mol/l HF

水素酸を含むときの浮遊性をFig. 2に示す。Fig. 2からフッ化水素酸による長石の活性化は、フッ化水素酸濃度の増大にともない著しくなることが明らかになった。

DAA 濃度 1×10^{-4} mol/l に 1.25×10^{-2} mol/l のフッ化物、すなわちカリウム塩、ナトリウム塩あるいはアンモニウム塩を含む溶液中における浮遊性をFig. 3に示す。フッ化カリウムとフッ化ナトリウムをDAA溶液に加えたとき、pHのいかんにかかわらず浮遊性は95%以上を示し、これらのフッ化物はいずれも長石をよく活性化する。また同図にフッ化物溶液で長石を処理したのち浮遊性を調べた結果を併せて示したが、フッ化物を添加した場合に比べて1~7%低い浮遊性が得られた。

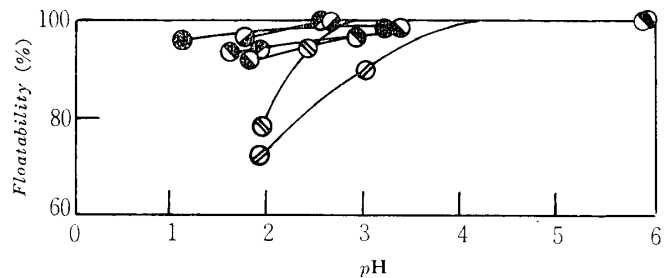


Fig. 3 Effect of fluorides on feldspar flotation in 1×10^{-4} mol/l DAA solution containing 1.25×10^{-2} mol/l fluorides and on flotation of feldspar treated with 1.25×10^{-2} mol/l fluorides

- Containing KF
- Containing NaF
- ⊖ Containing NH_4F
- Treated with HF
- Treated with KF
- Treated with NaF
- ⊖ Treated with NH_4F

浮選後の pH を 2 ± 0.2 に、また DAA 濃度を 1×10^{-4} mol/l の一定に保ち、フッ化水素酸あるいはその塩類の濃度を変えた場合、長石の浮遊性の変化をFig. 4に示す。Fig. 4からフッ化水素酸あるいはフッ化物の濃度が増加すると、浮遊性が増大し、フッ化水素酸が最も強く活性化し、次いでカリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩の順に活性化が弱くなる。

4.2 長石のゼータ電位

長石の浮遊性を解明する手段としてゼータ電位を測定した。長石の蒸溜水中におけるゼータ電位およびフッ化水素酸濃度 1.25×10^{-2} mol/l 溶液で処理した長石の蒸溜水中におけるゼータ電位をFig. 5に示す。同図

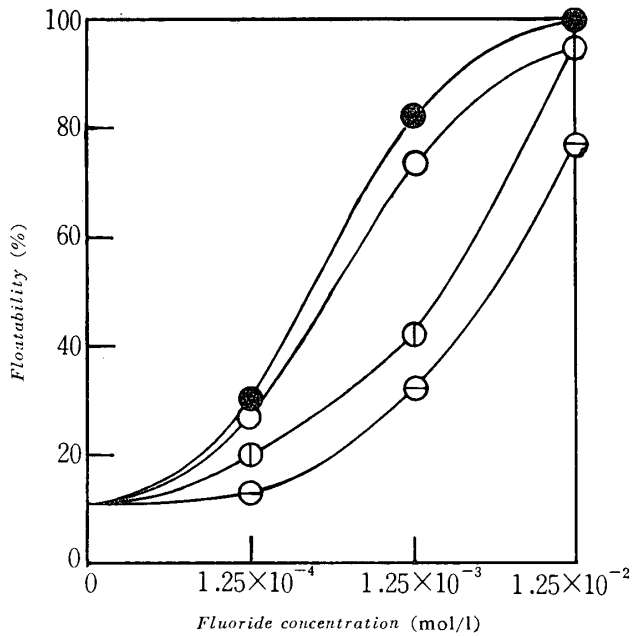


Fig. 4 Effect of fluoride concentration on feldspar flotation

- HF
- KF
- ⊙ NaF
- ⊖ NH₄F

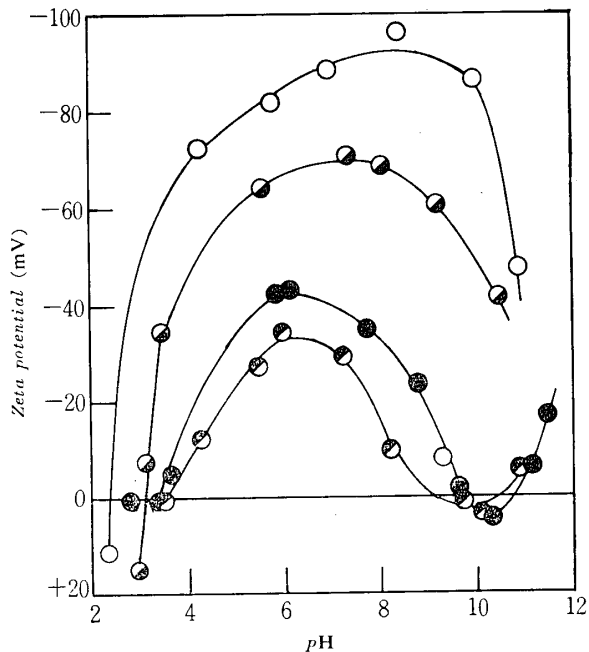


Fig. 5 Effect of pH on the Zeta potential of feldspar

- In distilled water, feldspar untreated
- ⊙ In distilled water, feldspar treated with HF
- In DAA solution, feldspar untreated
- ⊖ In DAA solution, feldspar treated with HF

にDAA濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の溶液中におけるジータ電位をも示した。[蒸留水中の長石のジータ電位は、pH 2.43において+10.9mVを示し、等電点はpH 2.75となる。pHの上昇にともない負のジータ電位が急増し、pH 8.5では約-95mVのピークとなり、さらに高いpHでは負のジータ電位が再び減少し、pH 11において-48mVを示す。フッ化水素酸で処理した長石の場合、pH 3.0におけるジータ電位は+14mVで、等電点はpH 2.9を得た。これ以上のpHでは負のジータ電位となり、pH 7.5で約-70mVとなる。pH 2.9以下の強酸性において、長石は正に帯電していることが明らかになった。

DAA溶液中の長石の等電点は3.5を示し、これ以上のpHでは負のジータ電位となり、pH 6.5において約-45mVとなる。pH 9.7において再びジータ電位が0となり、DAA溶液中においては複雑なpHによる変化を示す。フッ化水素酸溶液で処理した長石のDAA溶液中におけるジータ電位のpHによる変化は処理しない場合とほぼ同様であるが、ジータ電位の負の値がより小さかった。蒸留水中あるいはDAA溶液中のいずれの場合も、フッ化水素酸処理によってジータ電位の負の値は小さくなり、また処理しない長石、処理した長石のいずれの場合もDAA溶液中のジータ電位は蒸留水中のジータ電位より負の値が小さかった。

4.3 長石およびケイフッ化水素酸塩に対するDAAの吸着

DAA濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ の溶液中およびフッ化水素酸 $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を含むDAA溶液中における長石に対するDAAの吸着量を Fig. 6に示す。Fig. 6からフッ化水素酸を加えないとき、長石に対するDAAの吸着量はpH 3.2において0で、pHの増加にともない吸着量が増大しつづけ、pH 9において $5.20 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ の最大吸着量に達する。Fig. 1における同じ溶液条件の浮遊性はpH 5~12において、3分間送気で100%に達しているが、特にpH 10付近においては約15秒で完全に浮遊していることは、pHの上昇にともないDAAの吸着が増大することとよく一致する。

フッ化水素酸を加えた場合、DAAの吸着量はpH 1.2における 0.82 mol/l/cm^2 からpHの増加とともに吸着量も増加しつづけ、Fig. 1に示したごとく酸性領域において浮遊性が増大していることと一致し、フッ化水素酸を加えることによる浮遊性の増大は、DAAの吸着の増大にもとづくことが明らかになった。

ケイフッ化水素塩、すなわちカリウム塩、ナトリウム塩およびカルシウム塩に対するDAA吸着量のpH

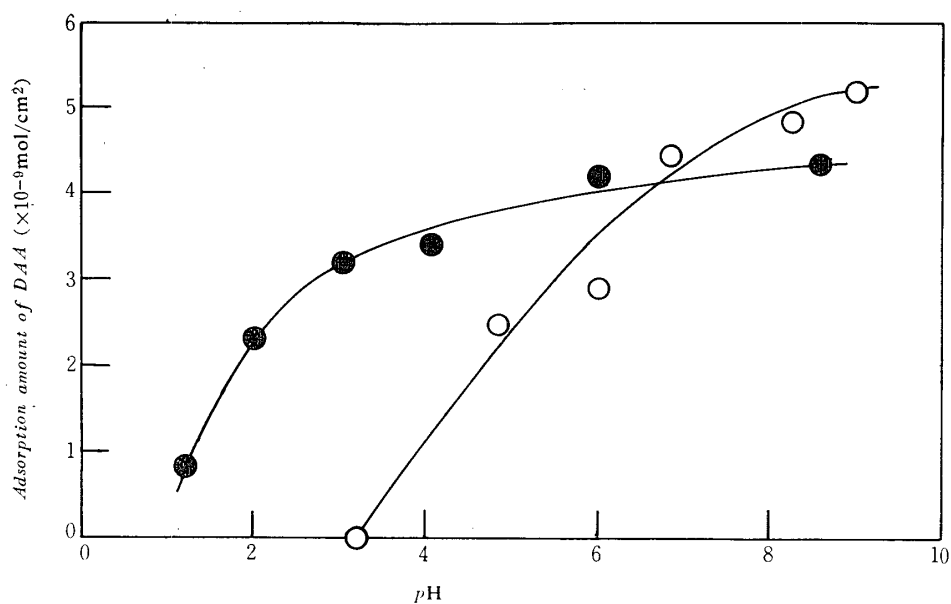


Fig. 6 Adsorption of DAA on feldspar

- 1 × 10⁻⁴ mol/l DAA solution
- 1 × 10⁻⁴ mol/l DAA with 1.25 × 10⁻² mol/l HF

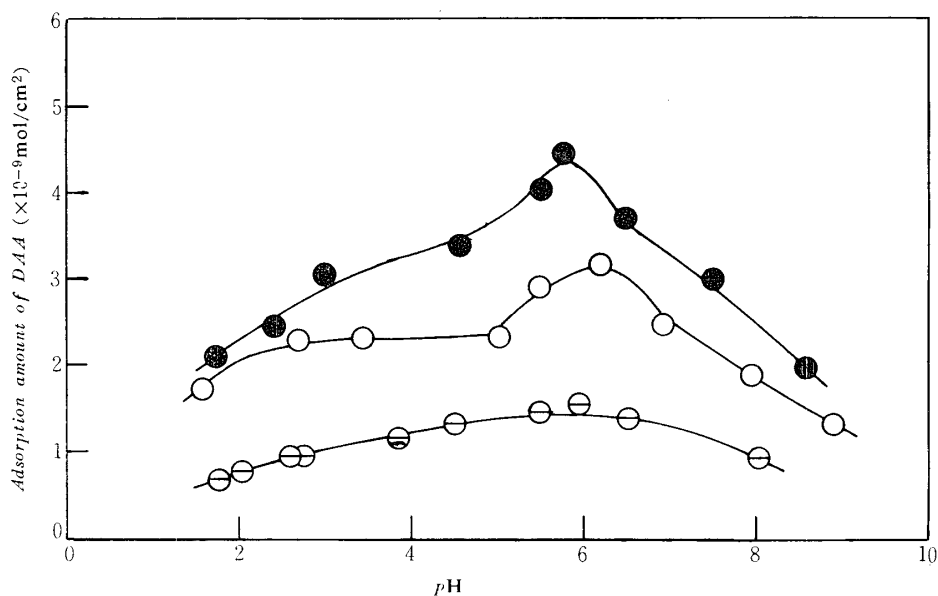


Fig. 7 Adsorption of DAA on fluosilicates

- K₂SiF₆
- Na₂SiF₆
- ⊖ CaSiF₆

による変化を Fig. 7 に示す。いずれの塩類の場合も pH 6 付近において最大の吸着量に達し、カリウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩の順に吸着量が低下している。また、酸性領域においては、フッ化水素酸処理しない長石に比べ、DAA の吸着量が増大しており、特にケイフッ化水素酸カリウムに対する吸着量の変化は、フッ化水素酸処理した長石の吸着量の pH に

よる変化ときわめて類似し、フッ化水素酸処理により長石表面上にケイフッ化水素酸カリウムの生成が推測できる。

つぎに、DAA 溶液は界面活性物質の一つであるため、DAA 濃度の特に低いところでは、濃度のわずかな変化に対し表面張力が変化する性質をもつ。さきに DAA の分析により吸着量を求めたが、吸着前後にお

ける DAA 溶液の表面張力の差もまた一つの吸着量の尺度となりうる。DAA 濃度 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ を一定に保ち、種々の pH をもつ溶液に長石を浸漬した前後の表面張力を測定した。結果を Fig. 8 に示す。この DAA 溶液にフッ化水素酸 $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ を含むときの結果を Fig. 9 に示す。Fig. 8 および Fig. 9 において、

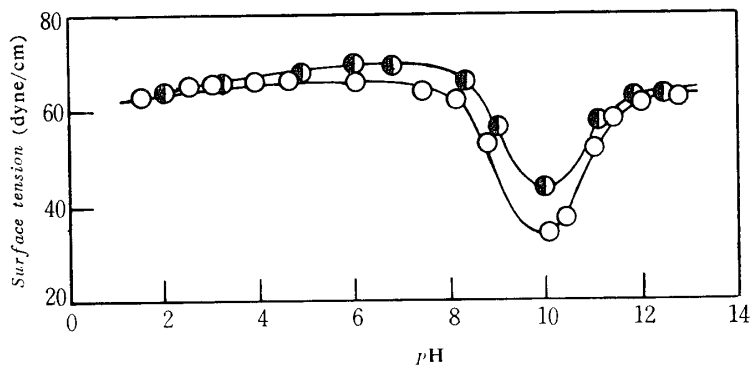


Fig. 8 Surface tension of $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ DAA solution

- Before soaking
- After soaking

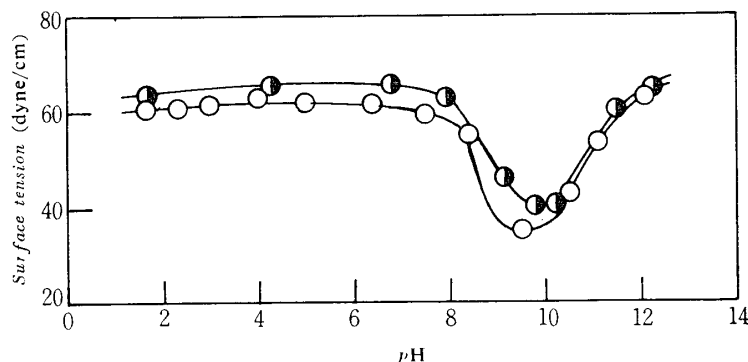


Fig. 9 Surface tension of DAA solution with $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ HF

- Before soaking
- After soaking

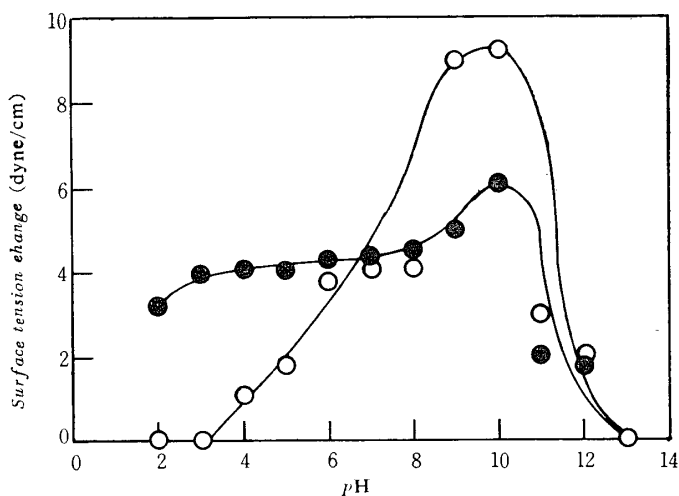


Fig. 10 Surface tension change due to soaking of feldspar

- $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ DAA
- $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ DAA with $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ HF

いずれの曲線も pH 10 付近に最小をもつ特異な傾向があり、これは DAA 溶液中に未解離アミン分子の生成とアミン分子の低い溶解度に起因するものと思われる。Fig. 8~9 の各 pH における長石の浸漬による表面張力の変化量を Fig. 10 に示す。Fig. 10 からフッ化水素酸を加えない場合、長石浸漬前後の表面張力の差は pH 3 以下において 0 を示すが、

pH 10 まで pH の増加とともに増大し、最大値を経て急に低下する。この傾向は Fig. 6 の吸着量の結果とよく一致する。フッ化水素酸を加えた場合、表面張力の差は pH 8 以下においてほぼ 4 dyne/cm^2 を示し、酸性領域における Fig. 7 のカリウム塩の場合と類似している。

Fig. 6 と 7 において長石が pH 3 以下の酸性で DAA を吸着していないことは、Fig. 5 にみられるように、ジータ電位が正の値となっており陽イオン性捕収剤である DAA が吸着せず、したがって Fig. 1 に示したように浮遊性が現われなかったと解釈できる。一方、フッ化水素酸処理した長石の等電点は Fig. 5 から 3.5 であった。Fig. 6 および Fig. 10 からフッ化水素酸を添加すれば DAA の吸着が起こり、等電点の前後すなわちジータ電位の符号のいかんにかかわらず吸着している。ジータ電位の負となる領域では陽イオンの吸着が容易と思われるが、ジータ電位の正の領域においても吸着が行なわれていることから、DAA の吸着は静電的引力による吸着ではなく、むしろ化学吸着にもとづくものであると考えなければならない。また、Fig. 6 のフッ化水素酸処理した長石に対する DAA の吸着量と、Fig. 7 のケイフッ化水素酸カリウムに対する DAA の吸着量とが、pH 6 以下において、きわめてよく一致していることから、化学吸着の事実が明らかになる。

pH 3.5~9.5 の範囲において、フッ化水素酸処理しない長石と処理した長石の DAA 溶液中におけるジータ電位は、ともに蒸溜水中のジータ電位より負の値が小さいことは、Fig. 6 および Fig. 10 から DAA が長石に吸着した結果によることが明らかになった。

さらに、 pH 9.5~11において、ゾータ電位が正の値をとり特異な傾向を示すのは、長石表面上におけるアミン分子の会合によるものと考えられる。 pH 10.8以上においては、Fig. 5からゾータ電位が負の値をとるにもかかわらず、Fig.10にみられるように、DAAの吸着量が急に低下するのは、アミンイオン濃度の減少と高い pH による水酸イオンの長石への吸着量の増加と考えられ、したがってFig. 1の高い pH における浮遊性の低下をもたらしたものである。

4.4 長石およびケイフッ化水素酸塩の凝集性

従来、浮選における浮遊性と凝集性との間には密接な関連があるとされているので、長石およびケイフッ化水素酸塩の凝集性について検討した。

長石は pH 5.97, DAA濃度 $1 \times 10^{-3} mol/l$ においては分散状態を呈するが、フッ化水素酸を $1.25 \times 10^{-1} mol/l$ を加えると凝集を起こす。ケイフッ化水素酸塩のDAA濃度による分散性あるいは凝集性を種々の pH について調べた結果をFig.11に示す。Fig.11におい

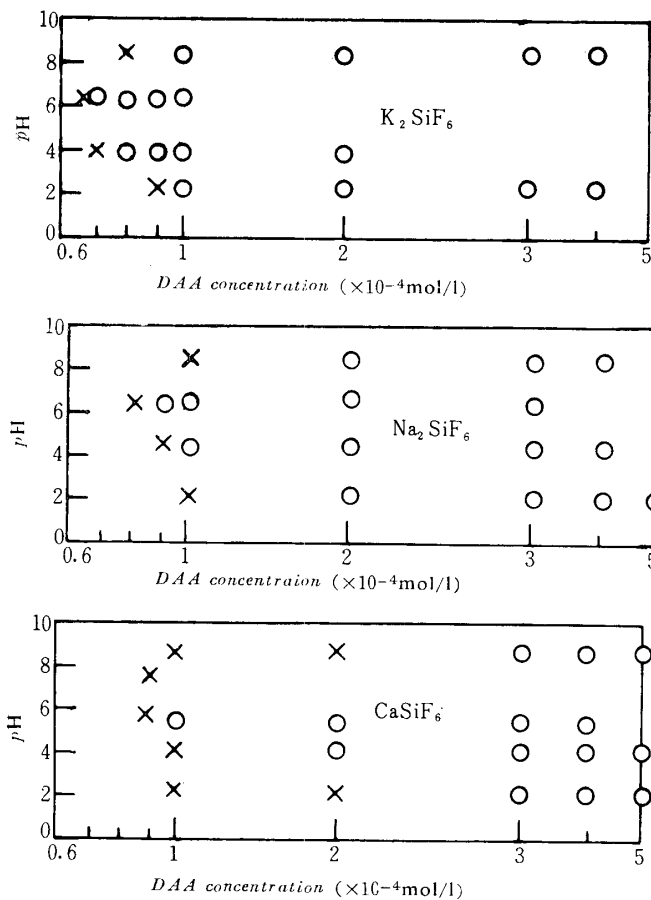


Fig. 11 Dispersion or coagulation characteristics of fluosilicates in DAA solution

- × Dispersion
- Coagulation

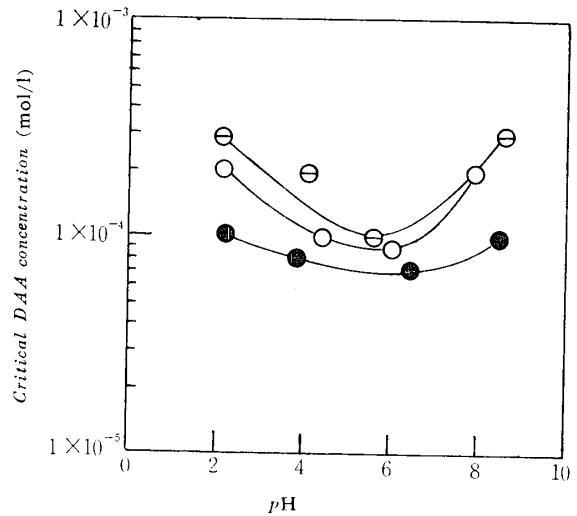


Fig. 12 Critical pH curves for attachment of air bubbles to fluosilicates

- K_2SiF_6
- Na_2SiF_6
- $CaSiF_6$

て、いずれのケイフッ化水素酸塩もDAA濃度が増加すれば凝集性が大となる。カリウム塩の凝集の程度はナトリウムあるいはカルシウム塩に比べDAAの低い濃度で起こり、いずれの場合も凝集するときは気泡に接着する。ケイフッ化水素酸塩が気泡に接着するDAAの下限、すなわち臨界濃度をFig.12に示す。Fig.12において、 pH 6付近に最小濃度が現われ、Fig. 7におけるケイフッ化水素酸塩の吸着量の最大に相当する pH と一致する。さらに、臨界濃度はカリウム塩が最小値を示し、次いでナトリウム塩、カルシウム塩の順に上昇する。この順位はFig. 4に示した長石の浮遊性に対するそれぞれの塩の順序と一致し、このように浮遊性と凝集性との間には密接な関係が認められた。

石英とフッ化水素酸との作用は、まずフッ化ケイ素が生成し、さらに過剰のフッ化水素酸との反応によってケイフッ化水素酸を生ずる。長石の場合も同様に、長石中のケイ酸がフッ化水素酸との反応にあずかり、ケイフッ化水素酸となり長石中のカリウムあるいはナトリウムと反応してケイフッ化水素酸塩を生成すると考えられる。ケイフッ化水素酸溶液に水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウムを加えると白色沈澱を生成し、これはケイフッ化水素酸カリウムあるいはナトリウム塩と考えられる。

4.5 X線 回折

長石はフッ化水素酸で処理したときケイフッ化水素酸塩が生成し、DAA が化学吸着することが明らかになったので、表面生成物をX線回折によって同定し確認することを試みた。しかし、フッ化水素酸濃度 1.25×10^{-2} , 12.5mol/l の溶液で処理した長石, あるいはフッ化水素酸のカリウム, ナトリウムあるいはアンモニウム塩の 1.25×10^{-2} mol/l の溶液で処理した長石はいずれもケイフッ化水素酸塩の回折線が認められない。フッ化水素酸 23mol/l の溶液で処理した長石は Fig.13に示すように 2θ の31.05, 38.29および44.50において、ケイフッ化水素酸カリウムの回折線⁴⁾が明らかに認められる。このフッ化水素酸濃度は浮選条件では用いられないほど高いが、浮選における長石の表面にも微量ながら生成していると考えられる。特にX線回折法は結晶質の物質の同定に有効であることから、非晶質のケイフッ化水素酸カリウムが低濃度でも生成していることが考えられる。

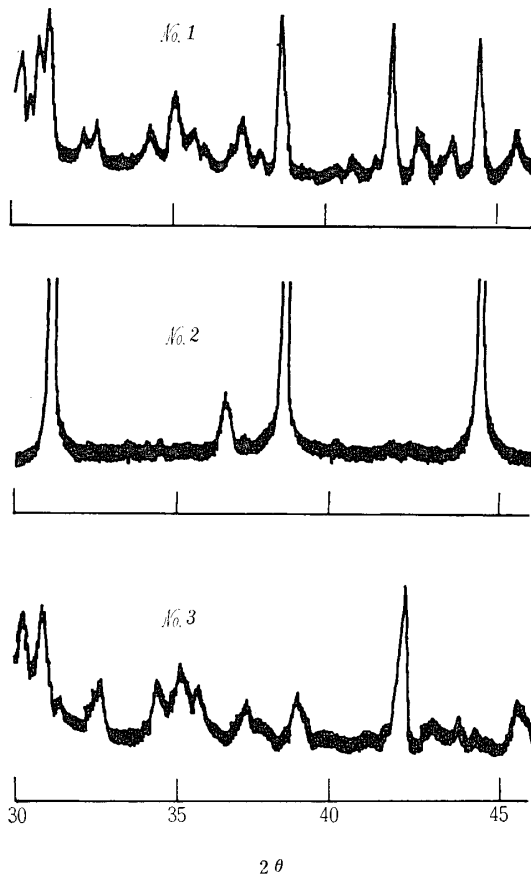


Fig. 13 X-ray powder diffraction chart

No. 1: Feldspar treated with HF

No. 2: K_2SiF_6

No. 3: Feldspar untreated

5. 結 言

ドデシル・アンモニウム・アセテートを捕収剤とする長石の浮遊性について、Hallimond 管による浮遊性、ジータ電位、長石に対するDAAの吸着性、長石あるいはケイフッ化水素酸塩の凝集性の試験およびX線回折による表面生成物の同定を行ない、つぎの諸点が解明できた。

- (1) DAAによる長石の浮遊性はpH 10付近で最も大きく、pH 3以下あるいは12以上では低下し、DAAの吸着量の大小に基因する。DAA溶液中における長石の等電点は3.1を示し、DAAは単に静電力的な力によって吸着している。
- (2) フッ化水素酸あるいはフッ化物を添加すると、長石は活性化され、特に酸性領域のDAAの吸着量が増すので、浮遊性が増大する。フッ化物のうちカリウム塩の活性化作用が大きい。
- (3) フッ化水素酸処理した長石の等電点は3.1を示し、吸着量の増大からDAAの長石に対する吸着は化学吸着と考えられ、長石表面とフッ化水素酸との反応生成物としてケイフッ化水素酸塩の生成が予想できた。
- (4) ケイフッ化水素酸塩の凝集性を調べ、DAA濃度とともに凝集性が増大し、長石の凝集条件からフッ化水素酸の添加が必要であることを確認した。またケイフッ化水素酸塩に対するDAAの吸量および気泡に対する接着性はカリウム塩が大きく、ナトリウム塩、カルシウム塩の順に低下する。したがって、フッ化水素酸による長石の活性化はケイフッ化水素酸塩の生成によるものと考えられる。
- (5) フッ化水素酸処理した長石についてX線回折試験を行ない、長石表面上にケイフッ化水素酸塩が生成していることを確認し、ケイフッ化水素酸カリウムと同定した。
- (6) 長石がフッ化水素酸あるいはフッ化物により活性化される機構として、長石表面上にケイフッ化水素酸カリウムが生成し、酸性領域においてDAAが選択的に化学吸着することにより浮遊性が増大することを明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 下飯坂潤三, 永井 亮: 80, 1054 (1964)
- 2) 城 温三, 藤井雄二郎, 竹原靖: 山口大学工学部学報17, 57 (1966)
- 3) 三雲次郎, 浅原照三, 今井裕昭: 石鹼・界面活性剤, 工業化学会誌11, 日刊工業 (1966) p. 161
- 4) W. Parrish and B. W. Irwin: Data for X-Ray Analysis 1 (1953) p. 2207 (和144年12月15日受理)