起 泡 剤 と 浮 選 フ ロ ス の 特 性 の 2, 3 に つ い て (V)

— 起 泡 剤 と ザ ン セ ー ト の 相 互 作 用 —

横 山 幸 衛*

Frothers and some Characteristics of Flotation Froth (V)

Interaction of frothers and collectors on mineral surfaces.

Yukie YOKOYAMA

Leja and other investigators had reported many instances of interaction of frothers and collectors in flotation. The important and yet to be studied aspect which pertains to the characteristics of flotation froth seems to be the coadsorption of the both reagents on mineral surfaces.

The author confirmed this interaction by (a) Hallimond tube flotation tests of pyrites and Cu-activated zincblende, (b) measuring the increase in surface tension of clear solutions taken out from the solutions containing NaEX and some one kind of frothers in which galena, chalcopyrite or pyrite was agitated and conditioned and (c) the difficult depression of pyrite which was previously floated in nearly neutral solution containing NaEX and a frother. Because of the coadsorption and fixation of frothers on mineral surfaces, frother concentration in ore pulp decreases, and if the dosage of frothers is insufficient, the mineralized froth becomes too thick and dry, even when NaEX, not mentioning the use of higher xanthates, is used.

1.1 捕収剤, 起 泡 剤 の 相 互 作 用 の 概 説

前報までは MIBC, ヤーマーFパイン油, ダウフロス 250 などの水溶液からできる 2 相フロス, また親水性脉石微粒を含む 3 相フロスの容積, 流動性などの特性のいくらかについて説明した。本報では疎水性鉱粒が気泡に付着した 3 相フロスの特性 (たとえば流動性) に関連し, 捕収剤に作用される鉱物粒表面での捕収剤, 起 泡 剤 の 相 互 作 用 に つ い て 説 明 す る。

初報¹⁾で述べたように Leja & Schulman²⁾ は起 泡 剤, 捕収剤の相互作用について詳細な報文を発表している。これは(a)ラングミュアといを用い, 水面に拡がった高級アルコールの不溶性単分子膜が, 水面下に注入した高級 (たとえばC=12のラウリル) ザンセートの吸着貫

入を受け表面圧が増加し, また長鎖アルキル硫酸塩膜がラウリルアルコールで貫入されても程度は弱い表面圧上昇傾向が認められる。(b) KEX または KAmyl X 処理した純銅, 方鉛鉱粉によるドデシルスルホン酸塩またはクレゾールの同時吸着量を比色分析して実測値を求めた。(c)ラウリルザンセート処理した純銅表面でセチルアルコール添加により水中の接触角が著しく増大する。(d) 起 泡 管 を 用 いた 場 合 の 低 級 か ら 高 級 の ア ル コ ー ル と エ チ ル, アミル, ラウリルザンセートの混合水溶液のフロス容積の増減, 長鎖アルキル硫酸塩, 臭化TMCアミン, 塩化ドデシルアミンなどの単独または混合水溶液のフロス容積の増減とフロスの外観上の構造, 粘性の相違, またKエチルまたはアミルザンセート処理した方鉛鉱粒パルプに低〜高級アルコール, α -テルピネオールなどを添加した場合の浮鉱量の多少の秤量とそのフロス外観の記述, などの詳細な実験結果から起 泡 剤, 捕収剤は分子構造により, 程度に強弱があるが両者間に相互作用のあることを確認している。

受理 昭和44年 1 月 16 日

* 秋田大学鉱山学部 教授

Wark³⁾ は Na エチルザンセート 25mg/l の水溶液中でコンジショニングした方鉛鉱研摩面で気泡接触角は数分後に常に $60^\circ \pm 2^\circ$ となり、この角値は NaEX に特有で硫化鉱物種類に無関係であり、また後から起泡剤を加えても角値は変化しない。ゆえに鉱物面上で起泡剤と捕収剤の相互作用はないとした。しかしこの反論の論拠は薄弱である。

また Wark は水溶液中の 鉱物平面への気泡接触角は気泡の大小に関係なく、水溶液中の 鉱物面の特性に基づくとして述べているが⁴⁾、Leja & Poling は Wark の気泡付着の接触角の誤りを後から指摘した⁵⁾。Leja らは気泡—鉱物の付着表面の単位面積当りの付着エネルギー、すなわち気泡を鉱物面から引離すに必要なエネルギー W_A は Young 式と Dupré 式を組合せて $W_A = Fa/l (1 - \cos \theta)$ で表わされる。しかしこれは水中の気泡に作用する浮力と付着までの気泡変形に要する仕事を無視した条件では、始めの気泡半径に無関係に成立するが、浮力が作用した気泡が鉱物表面に接してから自発変形して付着する実際の場合には $W_A = Fa/l [1 - \cos(\theta_p + \alpha)] = Fa/l (1 - \cos \theta \text{ theor.})$ となるべきで、実際の測定接触角 $\theta_p = 0$ の場合でも W_A は零でなく、また気泡変形に必要な仕事は当然気泡半径により増減することを熱力学的に証明した。 θ_p が零とか小さく測定困難な場合でも第1図のように(人工的ではあるが)鉱物面の凹みが気

第1図 実測接触角零の場合の鉱物—気泡の付着
(J. Leja & G. W. Poling による)

泡球面に合致する場合とか、鉱粒が細かく気泡変形エネルギーがごく小さいときには鉱粒—気泡の付着が起ることを実験的にも実証してきた。また U. Rumolia によれば⁶⁾、アミン塩(起泡—捕収剤)水溶液中で(けい酸質)脈石も硫化鉱物も同一 pH 域で同様な接触角を示すが、浮選試験では硫化鉱物を脈石から(優先)浮選できるしアミンの稀薄水溶液中で硫化鉱物研摩平面の接触角が零でも、その濃度で浮選試験すれば鉱粒は良好な浮選性を示す。G. Erberich⁷⁾ は、NaEX 水溶液中でコンジションした方鉛鉱研摩面を純水中に移すと接触角は、やはり 60° を示すが、起泡剤濃度が 100mg/l 以下の表面張力が、例えば 8 dyne/cm 低い水溶液中では接触角は Young 式 $\cos \theta = \frac{\sigma_{sa} - \sigma_{sl}}{\sigma_{al}}$ 中の σ_{al} が純水の表面張力より小さくなるから θ は当然少し小さくなる。このことは Wark の起泡剤を加えても接触角は変化がないと

の主張に反論とはなるが、捕収剤を吸着した硫化鉱物面へさらに起泡剤が共同吸着されるか否かの結論は出ないと述べた。また硫化鉱物粒表面にザンセートまたはその酸化産物のジザントゲンが吸着し、もしこの吸着面にさらに起泡剤が吸着すれば鉱石パルプの液内起泡剤濃度は減少し、起泡剤が鉱粒面に吸着しないと考える場合よりも水溶液(パルプ)の表面張力は上昇するはずである。Erberich は捕収剤でコンジショニングした硫化鉱物鉱石を起泡剤水溶液に混じても水溶液の表面張力増加は認知できなかったで表面張力測定法では捕収剤を吸着した鉱物粒表面への起泡剤吸着の有無判定はできなかったと述べている。しかし彼の測定に使用した硫化鉱物の種類、粒度、量と起泡剤種類その水溶液濃度、液量と鉱石量との割合の記述がないので実験条件が判らず、彼の実験条件が捕収剤、起泡剤の鉱粒面上での相互作用の有無判定を出すに適当でなかったことが考えられる。しかし Erberich は浮選操業上炭素数の多い(高級)ザンセートを使用するほど起泡剤使用量が増すこと、アミルザンセート使用量が多過ぎると流動性のない固い乾いた(すなわち含水率の少ない)精鉱上層(フロス層)ができ、この精鉱上層は浮選機から掻出しにくいことを述べ、石英、方鉛鉱粒の混合物をエチルまたはアミルザンセートと諸種の起泡剤の混合水溶液に加え、これをガラスシンダーに入れ振とうし、振とう停止直後の水溶液上のフロス層を観測した。アミルザンセート使用の場合はエチルザンセートの場合よりつねにフロス容積(高さ)が小で、アミルX使用量を増すと、前述のような含水分の少ない小容積の精鉱上層(フロス)ができる。この原因を彼は鉱物粒表面で起泡剤、捕収剤の炭素数の多い無極基間に Van der Waals が作用し、起泡剤、捕収剤間の分子またはイオンの(一種の)会合が起るためと説いている。前述の Leja & Schulman は起泡剤分子の炭基水中の分岐、シス・トランス型の構造とか起泡剤分子、捕収剤イオンの有極基の種類によっても、両者間の会合の強さに強弱の差があり、種類によっては純銅粉表面に吸着された捕収剤イオンが他の捕収剤イオンで脱着されることも述べている。例えば銅粉はドデシル硫酸塩を吸着して浮鉱するが、当量の塩酸ドデシルアミンを加えるとドデシル硫酸イオンはドデシルアンモニウムイオンと結合し、銅粉から脱着し、銅粉は浮鉱しない。

1.2 本報文の内容

筆者は次のような実験を行なった。(a)ハリモンド管により黄鉄鉱および銅活性せん亜鉛鉱のフロスレス浮鉱試験を行ないエチルザンセート単独使用の場合より起泡剤を併用した場合のほうが短かい浮鉱時間で浮鉱率の増加がある。(b)エチルザンセート処理した黄銅鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱微粒の相当多量に起泡剤水溶液内でかくはんする

と水溶液の明瞭な表面張力増加があり、この原因はザンセート処理した硫化鉱物粒表面で捕収剤、起泡剤の相互作用による混合吸着があることが結論できる。c) M. S. 50 g 浮選試験機を用いエチルザンセート、起泡剤の中性水溶液で黄鉄鉱を浮鉱させ、この浮鉱を後から pH 約11.5 の石灰水塩基性にもどしても抑制されぬが黄鉄鉱をはじめから石灰水溶液に入れエチルザンセート、起泡剤を加えると当然よく知られているようによく抑制される。a) の起泡剤併用のハリモンド管浮鉱試験では起泡剤添加により気泡の細分化、従って気泡表面積増加が考えられ、この表面積増加に伴なって浮鉱率が増加する可能性もある。しかしハリモンド管底の毛管と直径がほぼ同じの毛管端から等気圧で水溶液中に吹出す気泡の写真撮影の結果では毛管端を出た直後の気泡形はひじょうに不規則で単一気泡の表面積測定は困難である。しかし毛管端からかなり浮上離れた位置での気泡径には、使用起泡剤種類が異ってもあまり相違が認められなかった。

2.1 ハリモンド管による浮鉱試験

鉱物試料として尾去沢鉱山産黄鉄鉱と山形県旧ぶどう鉱山産のせん亜鉛鉱を用いた。できるだけ純粋な鉱物部分を粉碎して、その65～100メッシュ部分の約50gをM. S. 50g 浮選試験機内で水約 200ml とともに5分間かくはんし鉱粒表面を摩耗させてから 300 ml ビーカーに落としこみ微粒鉱粒で濁った上層水を棄てる。水を加え鉱物粒をあまり摩耗させぬよう、今度はかくはん力の弱い磁力スターラーでかくはん後、上部濁りを棄てる。これを数回くり返し、上部水に濁りがなくなったころ上部水をできるだけ棄て、沈積鉱粒全部を減圧容器に入れ減圧乾燥する。ハリモンド管浮鉱試験に用いる試料は使用前に上記鉱粒全体をさじで混和し、これから約 1 g を精確に秤量して浮鉱試験に用いた。

(a) 上記黄鉄鉱試料 1g を Na エチル X 濃度 25mg/l の水溶液 100ml とともにビーカー内で磁力スターラーを用い 5 分間かくはんコンジショニングする。かくはんを止めれば 65~100メッシュの鉱粒はザンセート水溶液中を直ちに沈みビーカー底に集まる。上澄ザンセート水溶液の大部分をポリエチレン製、洗じょうびんに注ぎこみ、ビーカーに残留する鉱粒試料は水溶液の少量で濡れている程度に止める。

第2図にハリモンド管浮鉦装置を示す。これは水溶液100ml $\bar{\nu}$ を入れる。管底の毛管から水銀柱45mmの圧のN₂ガスを圧入する。図のマノメーターは後で定圧に調節しやすいよう4.5 $\times$ 13.55 $\rightleftharpoons$ 61.0cmの水柱マノメーターに取換えた。

また管底毛管上に小磁カスラーをおき、鉦粒をかく

第2図 ハリモンド管による浮鉦率測定装置
(長さ 単位 cm)

はんするようにした。65～100メシの粗鉋粒を用いたり、磁力スターラーを用いたのは毛管が沈積鉋粒で塞がることを少くするためである。毛管径は約 0.26mm である。

浮鉦試験操作はつぎのように行なった。ハリモンド管上部管を外しピーカー内の鉦粒を、ピーカーを傾け、洗じょうびん内のザンセート水溶液のできるだけ少量のジェットでハリモンド管下部管に流し落とす。このとき下底毛管から低圧少量の N_2 ガスを送っていないと毛管が水溶液とか鉦粒でつまってしまう。このときできる液中気泡にはすでに黄鉄鉦粒が付着浮揚するから、ピーカーから水ジェットで鉦粒を下部管に流し込む操作は手早く行なう必要がある。直ちに上部管を組合せ洗じょうびんに残ったザンセート水溶液をハリモンド管に流し込み、 N_2 ガスを規正圧にして送気を行ない、ハリモンド管内の磁力スターを回転し浮鉦を開始する。浮選時間は1分まで、2分まで、3、4、5、10分までの6通りとした。それぞれの浮選時間終了後、送気を止め、ハリモンド管内の水溶液上表面に付着した鉦粒を浮鉦取出枝管内に水ジェットで吹落とし、枝管下部コックを開き、ガラスフィルター内へ流し込む。ガラスフィルターはあらかじめ乾そう重量を秤量し、減圧びん上に固定し水溶液をろ過する。浮鉦を集めたフィルターは乾そう秤量しフィルターだけの重量を差引き、特定浮鉦時間ごとについて浮鉦重量百分率を算出する。ある特定浮鉦時間内の浮鉦率は浮鉦実験の都度かなりのバラつきがある。それで比較的近似した値の3～5回の平均値を特定時間の浮鉦率とし、これから第3図の浮鉦率—時間曲線をえた。

特定浮鋳時間の浮鋳率のバラツキの原因は不明であるが、ピーカーから Na エチル X 処理した鋳粒をハリモンド管下部管に流し込み、つぎに上部管を組合せ残りのザンセート溶液を入れるまで低圧の N_2 が送気されており、規定送気圧にして正常浮鋳を開始するまでの予備時間に長短があり、この間に気泡に少量の鋳粒が付着し浮鋳す

起泡剤と浮選フロスの特性の2, 3について (V)

第3図 黄鉄鉱の NaEX だけを用いた場合の浮鉱率—時間曲線

る傾向があり、この少量鉱粒量にバラツキがあること、磁力スターラー位置とかスターラー電圧に多少の変動があること、浮鉱時間中に毛管がつまる傾向があることなどによると思われる。

浮鉱時間が5分または10分と長くなると浮鉱率のバラツキは少くなり、それぞれ平均値約80%, 86%になる。

捕収剤コンジショニング後にさらに起泡剤を加え、両者の相互（補強）作用による浮鉱率変化（増加）を調べるためには、ザンセート処理だけの場合の浮鉱率86%に相応する浮鉱時間10分間では起泡剤を加えた場合の相互作用効果が明瞭に現れないし、2～3分の浮鉱時間では浮鉱率の変動が多いと考えた。それでエチルザンセートを黄鉄鉱粒に作用させた場合の浮鉱率80%に対応する浮鉱時間5分間を選び、エチルザンセート、起泡剤併用の浮鉱時間を5分間とし、3種の起泡剤の各濃度に対応する浮鉱率を求め比較した。

黄鉄鉱粒を NaEX 濃度 25mg/l の水溶液 100ml とビーカー内で磁力スターラーで5分間かき混ぜ、次に注射針から起泡剤をそれぞれ1, 2, 3滴滴下しさらに3分間かき混ぜる。以下前述同様黄鉄鉱粒と水溶液をハリモンド管に注ぎ込み、前述の場合と同圧の N_2 ガスで5分間浮鉱を行なう。水 100ml 中にザンセート 2.5mg, 起泡剤が1, 2, 3滴（1滴当り重量を求め1 l 当りの起泡剤濃度に直す）溶けていても、送気気泡量が少いのでハリモンド管水溶液上部にはフロス層は生成しない。しかしザンセート水溶液だけを用いた場合より起泡剤併用の場合は鉱粒が浮鉱して液上表面に付着する量が多い。液上表面に付着した鉱粒をハリモンド管から取出すには、洗じようびんから水ジェットを吹きつけると鉱粒の一部は第1図の浮鉱取出分岐管へ落込み、残部は多量の水ジェット注入のためハリモンド管上端から溢流する。これ

をビーカー内に受入れる。つぎに浮鉱取出分岐管コックを開きこの流出浮鉱を同じビーカーに受け、これからガラスフィルター内へ流し込み、ろ過乾そう秤量する。

起泡剤と捕収剤併用の場合の浮鉱率の80%（浮鉱時間は同じ5分間）以上の増加と起泡剤濃度の関係を第4図に示す。図上の各点の浮鉱値は実験5回の平均値で各実験値のバラツキは捕収剤単独使用の場合より小さい。

第4図 起泡剤、捕収剤併用の場合の黄鉄鉱浮鉱曲線

(b) せん亜鉛鉱粒は銅活性しない場合と銅活性した場合とで後者のほうがもちろん浮鉱性が大となる。

はじめ銅活性しないせん亜鉛粒 1g をビーカー中でエチルX濃度 25mg/l 水溶液に混じ磁力スターラーで5分間コンジショニングしてハリモンド管に入れ(a)同様 1, 2, 3, 4, 5, 10分間それぞれ浮鉱し、このそれぞれの3回の浮鉱平均値を第5図の下部曲線に示す。

つぎにせん亜鉛鉱粒 1g を硫酸銅（結晶水を含む）50 mg/l の水溶液中で10分コンジショニングし、その後で

第5図 NaEX のみ使用した場合のせん亜鉛鉱浮鉱率—時間曲線

1 mg/1m^lのエチルX溶液2.5m^lを添加しさらに5分間コンジショニングを行なう。結局ザンセート濃度 25mg/lの水溶液 100m^lでコンジショニングしたことになる。銅活性しない場合と同様のそれぞれの時間浮鉱を行ない、この3回の平均浮鉱率を第5図上部曲線に示す。銅活性せん亜鉛鉱に捕収剤、起泡剤を併用する場合は前記同様の硫酸銅濃度で同じ時間磁カスターラーかくはんコンジショニング後さらに Na エチルザンセートを 25mg/lの濃度になる量添加し5分間コンジショニングし、(a)黄鉄鉱の項で述べたと同様各種起泡剤を1, 2, 3滴それぞれ添加し3分間コンジショニングする。(a)黄鉄鉱の起泡剤併用の場合は浮鉱時間を5分間としたが、銅活性せん亜鉛鉱の場合は、浮鉱時間を試みに2分間に変更し、各種起泡剤の添加量を増加した場合の浮鉱率を求めた。この結果を第6図に示す。ある起泡剤の特定濃度に対する浮鉱率は3～5回の測定の前平均値である。エチルザンセート水溶液のみで2分間浮鉱した場合の第5図の浮鉱率平均値48%に比し、起泡剤併用の場合は起泡剤濃度増加とともに浮鉱率が明かに著しく増加するのがわかる。

第6図 NaEX と起泡剤併用の銅活性せん亜鉛鉱の浮鉱率

(c) 黄鉄鉱を各種起泡剤のみの諸濃度水溶液中で5分間コンジショニングしてからハリモンド管に入れ5分間浮鉱した場合の浮鉱率曲線を第7図に示す。MIBC、ダウフロスはあまり黄鉄鉱を浮鉱させず、ある起泡剤の特定濃度に対する浮鉱率は測定のために大きいバラツキを示すので曲線上の各点は測定回数9～10回の内では比較的近接した浮鉱率の4～5回の平均値である。起泡剤を全く使用せず純水のみでコンジショニングしてから5分間

第7図 起泡剤のみによる黄鉄鉱の浮鉱率

浮鉱した場合の浮鉱率平均は1.7%であった。ハリモンド管下底の小磁カスターラーのかくはん強さは弱く65～100メシの黄鉄鉱粒の沈降速度が大であるから、鉱粒はかくはんだけによっては下部管以上に上昇することはない。それで1.7%の浮鉱率に相当する浮鉱粒は、浮鉱しない鉱粒よりも強い疎水性と運動エネルギーをもち気泡に衝突付着して浮鉱したと考えられる。上述のように第7図下部2曲線の各点は実際には非常に大きいバラツキを示す浮鉱率の平均値であるから、この2曲線の相違の有意検定をすることはできないが、各平均値を結ぶ2曲線の全体の傾向からMIBCのほうがダウフロス250よりも黄鉄鉱を多少でも浮鉱させやすい傾向があると考えられる。ヤーマーFパイン油には起泡性のほかにかなりの捕収性があることは従来よく知られており、この捕収性は α -テルピネオール以外の不純成分によるものである。

硫酸銅 50mg/lの水溶液中で10分間コンジショニングしさらに起泡剤で5分間コンジショニングしたせん亜鉛鉱の起泡剤濃度に対する浮鉱率曲線を第8図に示す。(第4, 6～8図の起泡剤濃度の横座標が各図でいくぶん異なるのは、実験中に異った注射針を使用したので起泡剤滴下重量が変わったためによる。) 各点は5～6回の測

第8図 起泡剤のみによる銅活性せん亜鉛鉱の浮鉱率

定の平均値である。銅活性を行なったまま起泡剤を加えず浮鉱した場合の浮鉱率の平均値は2.7%であった。黄鉄鉱粒の起泡剤、捕収剤を用いない場合の浮鉱率1.7%との有意差検定も行なわなかったが、銅活性せん亜鉛鉱粒は起泡剤濃度を大にすると MIBC、ダウフロス250を使用した場合40～50%の浮鉱率になることから、銅活性せん亜鉛鉱粒表面 (CuS 膜) は黄鉄鉱粒表面より自然の疎水性が大で、やはり1.7と2.7%の差はありうると考えられる。

秋田県旧宮田又 鉱山産の比較的純粋な 黄銅鉱粒 65～100メシ 50g を M.S. 50g 浮選試験機で強くかくはんし鉱粒表面の微粒を除き減圧乾そうし、これから試料 1g をとり、純水のみでコンジショニングしハリモンド管で浮鉱した場合には起泡剤、捕収剤の添加なしで60～70%の浮鉱率となった。この理由は明かでないが減圧乾そうした黄銅鉱粒表面は水中で銅活性したせん亜鉛鉱粒表面よりひじょうに疎水性が大であることは明かである。またこの理由から黄銅鉱粒に対するエチルザンセートと起泡剤の相互作用を調べることはできなかった。

2.2 ハリモンド管浮鉱試験より鉱粒面での捕収剤、起泡剤の相互作用の推論

1.で述べたように Leja らの論文により水表面でアミル以上的高级ザンセートと起泡剤との相互作用は明かであるが、炭素数の少ないエチルザンセートはふつうの濃度では水表面にあまり吸着せず純水の表面張力を約0.2ダイン低下させるに過ぎず、起泡剤水溶液の表面張力はエチルザンセート添加によりほとんど変化しない (3.参照)。

ゆえにハリモンド管での起泡剤のみ使用の場合と起泡剤、エチルザンセート併用の場合の気泡発生状態はあまり相違がなく、鉱粒付着についての気泡面性質も両者の場合にほとんど相違はないと考えられる。それでエチルザンセートのみ使用の第3, 第5図の浮鉱率, エチルザンセート、起泡剤併用の場合の第4, 第6図の浮鉱率, 起泡剤のみ使用の第7, 第8図の間の浮鉱率の相違, すなわち併用の場合の第4, 第6図が大きい浮鉱率を示す原因は、鉱粒表面でエチルザンセートと起泡剤が混合吸着して鉱粒表面の疎水性を増加することにあると推論しうる。

3. 鉱粒面への起泡剤吸着による水溶液表面張力の増加

3.1 鉱物試料

各種起泡剤の特定濃度水溶液の表面張力概略値は初報で¹⁾で記載したが、前述のようにこの水溶液にさらにエチルザンセートの少量を溶かしても表面張力はほとんど変化しない。起泡剤が鉱粒面に吸着することにより水溶

液中の起泡剤濃度が減少すれば液の表面張力が増加するが、認めうる程度の表面張力増加が起るためには、鉱粒の総表面積も相当大でなければならぬ。

鉱粒試料として前述の旧宮田又 鉱山産黄銅鉱, 山形県旧ぶどう 鉱山産方鉛鉱, 同和鉱業花岡鉱業所石膏硫化鉱の黄鉄鉱の-200メシ (-74 μ) の部分を, 方鉛鉱, 黄鉄鉱はそれぞれ約50g, 黄銅鉱は約33gを用いた。これらに水を加えて強くかくはんして静置し, 濁水棄却により 74～5 μ の部分を表面張力測定に用いた。鉱粒のストークス沈降終速式 $v = \frac{h}{t} = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} (D_1 - D_2)g$ (c.g.s. 単位) で鉱粒半径 2.5×10^{-4} , 常温で水の密度 $D_2 \approx 1$, 粘性 $\eta \approx 0.01$, $g = 980$, D_1 は鉱物密度で方鉛鉱7.5, 黄鉄鉱4.8, 黄銅鉱4.5とし, 300ml ビーカーに水を8分目ぐらい入れた高さ h を8とし, 半径 2.5×10^{-4} の粒が8の高さを沈降して器底に達する時間 t を分で表わすと方鉛鉱, 黄鉄鉱, 黄銅鉱についてそれぞれ約16, 26, 28分となる。

はじめ鉱物の50または33gと水約250mlをM.S. 50g浮選試験機で5分間激しくかくはんし300mlビーカーに落し込み8+0.5cmの高さまで水を足し上記時間静置後に、沈積鉱粒を流し出さぬ程度でビーカーを傾瀉してできるだけ濁水を流し出す。ふたたび純水を8.5cm高さまで加え以後はかくはん力の弱い磁力スターラーで第9図のようにビーカーを手で回しながら5分間かくはんし、定められた前記時間静置してから濁水を傾瀉する。ビーカー内の水が清澄になるまでかくはん傾瀉をくり返し、74～5 μ の比較的清浄な表面をもつ鉱物試料をうる。

この洗鉱操作は黄鉄鉱の場合が最も長く、10数回以上となったが、鉱粒沈降には ζ -電位が影響するので、5 μ というのは目安に過ぎず、実際は下限径はもっと荒いかも知れぬ。また第9図のように磁力スターラーかくはんには注意して空気渦が水中に吸込まれないようにする。

第9図 磁力スターラーによる鉱粒かくはん

空気が吸込まれるとピーカー静置のとき水表面に多量の疎水性鉍粒が付着して浮き傾瀉のとき逸出鉍粒量が多くなる。またつぎのエチルザンセート処理、起泡剤溶解のときも水表面に付着する鉍粒量を少なくしないと表面張力測定の妨害になる。

3.2 鉍粒を浮選剤処理した水溶液の表面張力

洗鉍後の鉍粒重量は表面張力測定後乾固量を秤量し黄鉄鉍 47.0, 方鉛鉍 45.3, 黄銅鉍 30.6g であった。鉍粒の粒度分布とか特定径粒の表面積 (m^2/g) は求めなかったので鉍粒総表面積は不明であり、また起泡剤の吸着表面積も不明(起泡剤は純化合物でない)であるから表面張力変化は測定できても結論は定性的である。ピーカー底に沈積した鉍粒が流れ出ないように清澄水を静かにできるだけ傾瀉し流れ出す。ピーカー底に残留する鉍粒に付着して残る水量も測定しなかったが、多くて 10ml 以下であるから、傾瀉清澄水をメスシリンダーに入れ 190ml 採取し、これを鉍粒を残したピーカーに戻し、これに起泡剤を 1 または 2 滴、または 1 mg/1 ml 濃度のエチルザンセート液 5 ml を加える。ゆえに鉍粒の混った全体の水溶液量を約 200ml と考え、エチルザンセートの初濃度は 25mg/l、起泡剤濃度は注射針からの 1 または 2 滴の平均重量を 5 倍しただけ水溶液 1 l 当りに添加したと表わしても大きい誤差はない。

水溶液の表面張力は Du Nöuy 表面張力計で測定した。この張力計による測定法は例えば実験化学講座 7, 界面化学⁸⁾に説明があり、Harkins & Jordan の補正表も記載されている。これは測定前の白金線輪と水溶液容器の浄化が簡便であるが、実際測定操作上、筆者の気づいた点を 2, 3 述べる。

(a) ねじり鋼線に固定した細いアーム端に白金線輪を釣下げ水溶液中に入れ、液面に白金線輪上縁が接したとき、線輪ができるだけ水平で輪全体が一様に水面に接するようにでなければならぬ。

白金線の輪部、釣腕部を正しく矯正し輪部が凸凹なく平面に正しく乗り、釣下げたとき正しく水平になるように線輪、腕を矯正することはなかなか手数がかかり、無理をすると線輪、腕の溶接部を千切ってしまう。浄化のため白金線輪をガス酸化焰中で繰返して焼いていると線輪の数カ所に黒色の小凸起点ができる。これはかみそりのような鋭い刃を用いず、ペン先の尻部を用い削り取るほうがよい。

(b) 台枠間に張られたねじり鋼線は完全な弾性を示さず、大きいねじり角度に対する重い検定おもりの割合、すなわち 1° 当り引上重量は、小さ過ぎるねじり角度に対する軽いおもりの割合よりいくぶん小になる。それで白金輪に上げられ切れる水の重量になるべく近い検定おもりをを用い、ねじり角度を検定すべきで、あまり軽い検

定おもりをを用い、これに対応するねじり角度から 1° 当り引上重量を求めた値を表面張力計算に使用すると、水溶液の表面張力は実際より大きく算出される。

(c) 単純化した条件では鋼線の剛性率(ねじり係数)は一定のはずであるが、室温変化により鋼線、これを張る台枠が伸縮し、実際には 1° 当り検定引上重量が変化する。それで測定時中できるだけ室温が変化しないように留意し何回もの表面張力測定にさきだち、毎日あらかじめ 1° 当りの引上重量を検定しておく必要がある。アームの略水平位置規正はカセットメーターによる。

(d) 純水の各液温に対応する表面張力値は Harkins 式で示されている。 $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 75.68 - 0.138 t - 0.000356 t^2 + 0.0000047 t^3$ 購入 Du Nöuy 張力計の使用書に記載された純水の表面張力は上式の第 3 項までの計算値と思われる。(t = °C)

適切に酸アルカリ処理したイオン交換樹脂浄水器を出た新しい水の pH は 6.6~6.8 であるが、水だめ容器に 1~2 週間放置すると水が空気中の CO_2 を吸収し pH が 5.5~6.0 に低下する。浄水器から新しく採取した水の表面張力をほぼ純水の表面張力に等しいと仮定し、そのときの表面張力計ねじり角度から白金輪直径を逆算し、この直径を用い、鉍粒かくはん、諸コンジショニングした水を静置し、これから傾瀉した清澄水溶液の表面張力を計算した。購入白金輪の記載直径値は必ずしも信頼できないし、また使用中、曲りを矯正するため直径値が変わってくる。これらの理由のため水溶液の算出表面張力値は非常に不正確であるが、異なるコンジショニング各操作に対応する張力計のねじり角度は 0.2° の精度で明かに大小を区別できるから、コンジショニング各操作に対応する表面張力値の大小の順、相違は間違なく区別できる。

1. 方鉛鉍粒をコンジショニングした水溶液の表面張力

(a) 16.5°C の純水の表面張力 73.3 ダイン/cm

エチルザンセート濃度 25 mg/l の水溶液 pH 6.5, 表面張力 73.0 (以下 ダイン/cm を略す)。

3.1 で述べたようにじゅうぶん洗鉍除泥した方鉛鉍粒 -74 + 5 μ を 300ml ピーカー中でエチルザンセート濃度 25mg/l の水溶液 200ml で 5 分間かくはんし、ピーカーを静置後、清澄液を約 190ml 傾瀉採取する。方鉛鉍重量は全実験操作終了後、乾固秤量したら 45.3g であった。500ml ピーカーの上半部を切除いた皿型ピーカーに傾瀉清澄液を受入れ、これをそのまま Du Nöuy 張力計の測定台に乗せ、表面張力を計ると 73.0 である。傾瀉の際、ごく少量の方鉛鉍粒が水表面に付着して流出し、皿型ピーカー内の清澄水面上に浮くが、これは止むをえないし、また表面張力測定にあまり影響しない。表面張

力測定後の水溶液を、鉛粒を残した 300ml ビーカーに再び戻し、ヤーマーFパイン油 1 滴を加え、磁力スターラーで5分間かくはんし静置後、清澄液約 190ml を傾瀉し、清浄皿型ビーカーに取出し表面張力を測定する。ヤーマーFパイン油の初濃度は20mg/lである。測定結果すなわち方鉛鉱をエチルザンセートとパイン油でコンジショニングした水溶液の表面張力は71.4となる。後述(b)のパイン油 20mg/l 水溶液の表面張力約52.2に比し非常に増加している。

以上の各操作の水溶液表面張力値をつぎに再記する。

液温 16.5°C 純水 73.3 (ダイン/cm)

エチルザンセート 25mg/l 水溶液 73.0

PbS+NaEX 水溶液 73.0 pH 6.5

PbS+(NaEX+YF Pine 油) 水溶液 71.4

(b) 15°C の純水の表面張力、73.5。じゅうぶん洗鉱した PbS にさらに純水 200ml を加え 5 分間磁力かくはんし、静置傾瀉した清澄水溶液約 190ml の表面張力は73.3である。これにパイン 1 滴を加え 5 分間磁力かくはんし表面張力を求めると52.2となる。これは清澄液中にごく微細な方鉛鉱粒もほとんどなく、また水面に浮かぶ微量の方鉛鉱粒へのパイン油の吸着は微量であることを示す(初報対照)。この清澄液を、鉛粒を残した 300 ml ビーカーに戻し 5 分間かくはんし、約 190ml を傾瀉し清浄皿型ビーカーに取り表面張力を測定すると、69.2 に上昇する。これはパイン油が方鉛鉱粒 -74+5 μ , 45.3g の表面に吸着され水溶液中のパイン油濃度が減少し、水溶液表面張力が上昇するためと考えられ、またヤーマーFパイン油に捕収性があることを示す。

表面張力測定後の水溶液を鉛粒を残したビーカーに戻し、1 mg/l のエチルザンセート液 5 ml を加え磁力スターラーで5分間 かくはん後、静置し清澄液を約 190ml 傾瀉し清浄皿型ビーカーに移し、表面張力を測定すると71.9に上昇する。この上昇は、方鉛鉱粒表面がパイン油単独の場合より、エチルザンセートイオンを混合吸着した場合のほうが、いっそう多量のパイン油を吸着したためであり、吸着ザンセートイオンのため鉛粒面から置換した無機酸根イオンによるものでないことは(a)の PbS+NaEX 水溶液の表面張力が純水表面張力よりわずかに低下することと比較すれば明かである。つぎに以上の水溶液の表面張力を再記する。

液温 15°C 純水 73.5ダイン/cm

PbS をかくはんした水の清澄液 73.3 pH=6.5

上記清澄水+YFパイン油 24mg/l, 52.3

上記パイン油水溶液+PbS 69.2

PbS+(NaEX+YFP) 水溶液 71.9 pH=6.5

最後の PbS+(NaEX+YFP) 水溶液を、鉛粒を残したビーカーに戻し、さらにパイン油 1 滴を加え 5 分間

かくはんして静置後、清澄液 190ml を皿型ビーカーに傾瀉して表面張力を測定すると68.8となる。

初報でパイン油のみの水溶液表面張力は 20mg/l, 40 mg/l の濃度で 22°C のときそれぞれ約51.8, 48.2である。

2. 黄銅鉛粒をコンジショニングした

水溶液の表面張力

(a) 液温 20.5° の純水の表面張力72.7。じゅうぶん洗鉱した黄銅鉛粒 74~5 μ , 重量 30.6g (コンジショニング操作して表面張力測定後乾固秤量) と水 200ml とかくはん、静置し、傾瀉した清澄水 190ml の表面張力73.2。

この清澄水を黄銅鉛粒を残したビーカーに戻しダウフロス 250 の 2 滴を加え 5 分間かくはんし静置し、傾瀉した清澄液 190ml の表面張力69.1, 2 滴加えた水溶液のダウフロス 250 の濃度は 44mg/l で、2 滴加えた理由は初報に示したようにダウフロス 250 はヤーマーFパイン油ほど水表面張力を強く低下させぬから、認めうるだけの表面張力変化を作るため多く加えたのである。表面張力測定後の 190ml 清澄液を再び黄銅鉛粒を残したビーカーに戻し、エチルザンセート 1 mg/l 溶液 5 ml を加え 5 分間かくはんし静置し、傾瀉して清澄液 190ml を取り表面張力を求めると、70.0に上昇する。

(b) 洗鉱した黄銅鉛 30.6g をエチルザンセート濃度 25 mg/l の水溶液 200ml と 5 分間かくはんし静置し、傾瀉して清澄水 190ml を取出し表面張力を求めると72.8となり、(a)の純水の表面張力と、黄銅鉛を水とともにかくはんしてえた清澄水の表面張力との中間値となる。エチルザンセートで黄銅鉛をコンジショニングした上述の 72.8の清澄液にダウフロス 250 を 2 滴加え、かくはん溶解させると表面張力は69.1となる。(a)の黄銅鉛を水に混じダウフロス 2 滴を加えた場合の69.1と同じである。すなわちダウフロス250の 44mg/l 水溶液だけにエチルザンセートを濃度 25mg/l の割で添加しても、表面張力はあまり変化しない。つぎにこのエチルザンセートとダウフロス 250 の混合清澄液を再び黄銅鉛粒を残したビーカーに戻し 5 分間かくはん静置し、傾瀉して 190ml の清澄液の表面張力を求めると69.8となり、時間経過とともに(a)の最後の黄銅鉛を、ダウフロス 250 とエチルザンセートでコンジショニングした清澄液の表面張力 70.0 に近づく。

(c) 液温 19°C の純水の表面張力72.9ダイン/cm, 洗鉱した黄銅鉛 30.6g と水 200ml の混合物をかくはん静置し、傾瀉清澄水 190ml の表面張力を求めると 73.1, この清澄水にパイン油 1 滴を加え 5 分間かくはんし表面張力を求めると52.1。

これは 1 (b)の方鉛鉱をかくはんした水の清澄水にパイン油 1 滴を加えた場合の表面張力値52.3に近い。1 (b)の

液温は 15°C である。上記パイン油 1 滴を加え表面張力を求めた清澄水を、黄銅鉍粒を残したビーカーに戻し 5 分間かくはんし静置し、傾瀉清澄水 190ml の表面張力を求めると 69.6 に上昇する。すなわちパイン油は黄銅鉍粒表面にも吸着し、捕収性があることが判る。このパイン油を溶かした清澄液を、再び黄銅鉍粒を残したビーカーに戻しエチルゼンセート 1 mg / 1 ml 溶液 5 ml を加え 5 分間かくはんし静置、傾瀉して 190ml の清澄水の表面張力を求めると、70.3 に上昇する。すなわち黄銅鉍粒表面はパイン油とエチルゼンセートイオンを混合吸着し、混合吸着の場合のほうがパイン油単独の水溶液の場合より多量のパイン油を吸着すると結論される。つぎに (a), (b), (c) の表面張力を再記する。

(a) 液温 20.5°C, 純水 72.7。黄銅鉍をかくはんした水の清澄液 73.2。黄銅鉍+ダウフロス 250 濃度 44mg / l 水溶液 69.1。黄銅鉍+(ダウフロス 250 濃度 44mg / l, NaEX 濃度 25mg / l) 水溶液 70.0。

(b) 黄銅鉍+NaEX 水溶液 72.8。この清澄液 190ml +ダウフロス 250 2 滴 (NaEX 濃度 25mg / l, ダウフロス濃度 44mg / l) 69.1。この混合清澄液+黄銅鉍のかくはん後の清澄液 69.8→70.0。

(c) 液温 19°C, 純水 72.9。黄銅鉍+水の清澄液 73.1。この清澄液 190ml+パイン油 1 滴 (パイン油濃度約 20mg / l) 52.1。黄銅鉍+(パイン油濃度 20mg / l + NaEX 濃度 25mg / l) 水溶液 70.2。

3. 黄鉄鉍をコンジショニングした水溶液の表面張力

(a) 液温 23°C の純水の表面張力 72.3 ダイン/cm。エチルゼンセート濃度 25mg / l の水溶液の表面張力 72.0, pH=6.5。じゅうぶん洗鉍した黄鉄鉍粒約 47g とエチルゼンセート濃度 25mg / l の水溶液約 200ml をかくはんし静置後、傾瀉した清澄水約 190ml を取り表面張力を求めると 63.7 に低下する。このことは 1 (a) の方鉛鉍、2 (b) の黄銅鉍を NaEX でコンジショニングしたとき清澄水の表面張力がほとんど低下しないことに比べ非常に相違する。この原因は黄鉄鉍粒表面の Fe^{+3} がエチルゼンセートイオンを酸化しジザントゲンができ、一部は鉍粒表面に吸着するが大部分は水中に溶出し、この一部が水面に吸着し水の表面張力を下げるためと考えられる。これについては後で説明する。 $2\text{Fe}^{+3} + 2\text{EX}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{+2} + \text{EX}_2^{(9)}$, $K = 6.3 \times 10^{21}$ 。

つぎにこの清澄液を鉍粒を残したビーカーに戻し、MIBC 1 滴を加え (初濃度 MIBC 13mg / l) かくはんし静置後、傾瀉して清澄液 190ml を取出し、表面張力を求めると 71.8 となる。これを再び前の黄鉄鉍に混じ MIBC をさらに 2 滴加え (水溶液 1 l につき総 MIBC 添加量は 39mg) かくはん、静置、傾瀉し清澄水の表面張力を求めると 71.3 となる。すなわち黄鉄鉍粒表面は水溶液中

からジザントゲンと MIBC の大部分を吸着固定すると考えられる。

(b) 液温 20.5°C の純水の表面張力 72.7。NaEX 濃度 25mg / l 水溶液の表面張力 72.5。洗鉍した黄鉄鉍粒約 47g と NaEX 濃度 25mg / l 水溶液 200ml をかくはん、静置し、傾瀉清澄液の表面張力を求めると 64.0 に低下する。これを黄鉄鉍を残したビーカーに戻し、ダウフロス 1 滴 (初濃度 22mg / l) を加え、かくはん、静置し、傾瀉して 190ml の清澄液の表面張力を求めると、70.2 となる。

(c) 同様に洗鉍した黄鉄鉍 47g と NaEX 濃度 25mg / l 水溶液 200ml をかくはん、静置し、傾瀉清澄水液温 21°C 190ml の表面張力を求めると 64.0 となる。(b) の液温 20°C の場合の同じ操作した清澄液の 64.0 と等しいのは測定誤差によるもので、同じ操作条件の (a)(b)(c) の表面張力がよく近似していることから、黄鉄鉍を NaEX 水溶液で処理すると水溶液の表面張力が著しく低下するのは間違いない。

表面張力測定後の清澄液を鉍粒を残したビーカーに戻しヤーマー F パイン油 1 滴を加え (Y F P 油濃度 20mg / l), かくはん、静置、傾瀉清澄液 190ml を取り表面張力を求めると 70.6 となる。ダウフロス 250 より Y F パイン油は水の表面張力を強く下げるべきであるのに 70.6 の値が (b) の最後の 70.2 より高いのは黄鉄鉍粒表面で、ジザントゲンとともに Y F パイン油のほうがダウ F 250 より強く多量に吸着されるためかと考えられる。

4. 結 語

3.2 で NaEX 濃度 25mg / l の水溶液内で方鉛鉍または黄銅鉍をかくはんした後の清澄水の表面張力を求めると、純水または NaEX 水溶液の表面張力とあまり変らぬことを述べた。これは K または NaEX の稀薄水溶液の表面張力は純水の表面張力とあまり変わらず、方鉛鉍の場合は粒表面の Pb^{+2} 部分に EX^- イオンが化学吸着され固定されるだけの反応によるためと考えられる。黄銅鉍の場合は粒表面の Cu^{+2} に EX^- が作用し、 $2\text{Cu}^{+2} + 4\text{EX}^- \rightarrow \text{Cu}_2(\text{EX})_2 + (\text{EX})_2$ の反応が起るであろうが、粒表面に固定される $\text{Cu}_2(\text{EX})_2$ に $(\text{EX})_2$ が分子会合して結合され、 $(\text{EX})_2$ が水中に溶出しないためと考えられる。黄鉄鉍を純水中でかくはんした後の清澄水も、純水または EX 水溶液の表面張力とあまり変わらない。しかし EX 水溶液中で黄鉄鉍微粒の多量をかくはんすると、その清澄水の表面張力は約 64.0 とかなり低下する。これは $2\text{Fe}^{+3} + 2(\text{EX}^-) \rightarrow 2\text{Fe}^{+2} + (\text{EX})_2$ の反応が起り、生成ジザントゲンの一部は黄鉄鉍粒表面に吸着固定され粒表面を疎水性にするが大部分は粒表面から離れ水中に溶出し、この一部が水表面に吸着して水表面の張力を下

げると考える以外にない。

Fuerstenau⁹⁾ は黄鉄鉱に対するエチルまたはアミルザンセートの捕収性はザンセート酸化産物のジザントゲンによるとの見解を述べ、前式または

の反応が起ると述べている。そしてこの見解を確めるため KEX 濃度 $1 \times 10^{-5} \text{ M} \sim 2 \times 10^{-4} \text{ M}$ またジエチルジザントゲン濃度 $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ の水溶液 130ml と黄鉄鉱 150~200 メシ粒 2.5g を用いハリモンド管類似のマイクロ浮鉱試験結果の類似、同じ濃度の KEX 水溶液中で同じ条件で黄鉄鉱をコンジショニングした水溶液の酸化還元電位測定より $(\text{EX})_2 : (\text{EX})^-^2$ 比の計算からのジザントゲン濃度の算出、KEX 濃度 $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 水溶液中で -200 メシ 黄鉄鉱粒をコンジショニングし、この乾そう粒の赤外線吸収スペクトルを求め、粒表面のジザントゲンの確認などが行なわれている。電位測定結果より、濃度 $2 \times 10^{-5} \text{ M}$ のザンセート溶液では黄鉄鉱かくはんにより pH9 以下では EX⁻イオンはほとんど総べて $(\text{EX})_2$ の形で存在するとの計算結果となっている。甘汞電極と白金線を組合せ、特定の酸化還元電位が測定できることは、EX⁻ の他に $(\text{EX})_2$ が特定量ひじょうに微細な油滴として水溶液に溶けていることを前提とする。Minerac 社で製造されている製品としてのエチル、ブチル、アミルなどのジザントゲンは難溶性であり、乳化してボールミル系とかコンジョナーに入れ、長時間かくはんして使用される。KEX を KI + I₂ で滴定するとき理論的には KEX 160g : I₂ 127g が当量である。この KEX はアセトン、エチルエーテルで精製したものを用いる。ゆえに理論的には KEX 16mg を含む 10ml 水溶液は $\frac{1}{100} \text{ N}$ 沃度規定液 10ml と等量である。この滴定中に I₂ の褐色が消え $(\text{EX})_2$ の白濁が認められ、水への難溶性が判る。

水 200ml 中に 5mg の KEX を含む水溶液を磁力スターラーでかくはんしながら I₂ + KI の理論値 $10 \times \frac{5}{16} \text{ ml}$ を加えるときも、ごく薄い白濁が見られる。I₂ + KI の $\frac{1}{10} \text{ N}$ 規定液は例えば I₂ 12.7g と KI 20g を水 1l に溶かし作る。これを10倍に薄め $\frac{1}{100} \text{ N}$ 溶液としてマイクロビューレットから滴下し水 200ml 中 KEX 5mg を含む水溶液を酸化する。添加ヨード液は還元され、 $\{12.7(\text{I}) + 39.1(\text{K}) + 20(\text{KI})\} \times \frac{5}{16} = 22.4 \text{ mg}$ の KI が、

$200 + 10 \times \frac{5}{16} = 203.1 \text{ ml}$ の水溶液中にできる。水 200ml 中に 5mg の KEX を含む水溶液を上述のようにヨード液で完全に酸化して表面張力を求めると液温 20°C で 66~67.4 dyne/cm となり、時間経過とともに張力値は増加する。これはジザントゲンの油滴 (固体微粒

?) がだんだん集合増大するためかとも考えられる。すなわち生成ジザントゲン水溶液の表面張力は添加ヨード液の濃度、添加速さ、添加中のかくはん速さ、表面張力測定時までの経過時間で異なる。また純水 203ml に KI を 22.4mg 溶かした水溶液の表面張力は純水の表面張力 20°C で 72.7 よりわずかに低く 20°C で 72.4 であった。

他方前述のようにザンセート水溶液中で黄鉄鉱をかくはんした後の清澄水の表面張力は約 64.0 で、またこの液にはジザントゲン滴の白濁はほとんど見られなかった。黄鉄鉱粒をザンセート水溶液中でかくはんしたときでるジザントゲン滴は非常に微細で、水表面に吸着したとき、表面張力をかなり大きく低下させるためかと考えられる。

このジザントゲンを含む清澄水溶液をはじめの黄鉄鉱粒に戻し、起泡剤を滴下し再びかくはんし、これから再度清澄液を採出し表面張力を測定すると、ジザントゲン吸着に基づくと考えられる表面張力低下も、起泡剤添加で起るべき表面張力低下もほとんど消失し、表面張力が反って増加している。これは水溶液中のジザントゲン滴と起泡剤が結合 (分子会合?) してその大部分が黄鉄鉱表面に吸着固定されることによると考えられるが、鉱粒表面への強固な吸着の機構とか原因は全然不明である。

3.2 の実験結果を通じて述べると、エチルザンセート水溶液内でコンジショニングした硫化鉱物粒表面の疎水性被膜が Pb $(\text{EX})_2$ 、Cu $_2(\text{EX})_2 + (\text{EX})_2$ 、また黄鉄鉱の場合は $(\text{EX})_2$ と諸種異っても、これらの吸着疎水性被膜はつねに起泡剤分子を会合吸着する。このため硫化鉱物浮選で硫化鉱物の量にしたがって硫化鉱物粒表面積が多いほど、多量の起泡剤が硫化鉱物粒表面に吸着固定されるから起泡剤使用量が増す。また Erberich⁷⁾ がエチルよりもブチルまたはアミルザンセート使用の場合ほど、この起泡剤の硫化鉱物粒表面への吸着が著しくなり、水分の少い乾いた流動性のない精鉱フロスができると、述べていることについては既に 1.1 で触れた。

Wark¹⁰⁾ もテルピネオール 200mg/l の水溶液にザンセートだけを加えても、水溶液の起泡性はあまり変化しないが、硫化鉱物をこの水溶液内にかくはんすると、ザンセート過剰のときはフロス生成がさまたげられ、多数鉱粒の集った重い乾いた鉱物膜が (バルブ上層に) 浮鉱する現象を述べている。これは前に彼が硫化鉱物粒表面で起泡剤と捕収剤の相互作用はない³⁾ と述べたことを忘れており全くの矛盾である。

次に 1.2(c) で述べた黄鉄鉱の浮鉱実験を説明する。花岡鉱山産のじゅうぶん洗鉱除泥した 150~200 メシの純黄鉄鉱約 50g を KEX 濃度 20mg/l の水溶液約 250ml とビーカー中で 5 分間かくはんコンジショニングし、さらにダウフロス 250 を 1 滴 (4.4mg、すなわち溶

液内濃度 22mg/l) 加え、また 5 分間 コンジショニングしてから M.S. 50g 浮選試験機へ移し浮鉱試験を行った。この場合には上述のように少数のごく微細気泡に多数の黄鉄鉱粒が付着集合した乾いて重く流動性のない鉱粒集合物膜がパルプ上層に浮き、この掻出しが困難であった。浮鉱時間約 3 分で約 80% の浮鉱率をえた。浮選機内に残留する黄鉄鉱粒も疎水性で微細気泡を囲む集合粒であるが、重過ぎて浮揚できぬ集合物であることが認められる。少量の水溶液とともに掻出した浮鉱全部を石灰水でコンジショニングし pH 11.4 とし、再び M.S. 浮選機に戻し浮選機運転を行なうと、黄鉄鉱粒は抑制されず、前の浮選の場合と同様性状の浮揚物となり大部分が浮鉱する。

洗鉱除泥した別の -150+200 メシの黄鉄鉱粒約 50g を KEX 濃度 20mg/l の石灰水中でコンジショニングし pH 11.4 とし、さらにダウフロス 250 1 滴を加え再コンジショニングし、M.S. 浮選機に移し浮選機運転を行った。この場合は水溶液だけのフロスはできるが黄鉄鉱粒は当然抑制され浮鉱しない。前の浮選例のように中性に近い水溶液中の浮選で硫化鉱物粒表面へ、ゼンセートイオンまたはジザントゲンとともに会合吸着された起泡剤分子は鉱粒表面の疎水性を強め、またこの吸着起泡剤分子はイオンでないから、無機抑制剤イオンの化学作用に対し敏感でなく(安定で)鉱粒表面から脱着されにく

い。ゆえに前例の黄鉄鉱粒は石灰水の高 pH 溶液中でも疎水性を保ちうると考えられる。

このことは弱酸性の自然 pH とか中性に近いパルプでの総合浮選でえた混合精鉱中の黄鉄鉱は、混合精鉱パルプを後から石灰塩基性にして、そのまま優先浮選を行なっても抑制されにくく、混合精鉱は石灰その他の抑制剤を加え再磨鉱してから優先浮選を行なわねばならぬという浮選操業経験と一致する。

文 献

- 1) 浮選：1967, 33号, 10頁.
- 2) Leja, J., & Schulman: Mining Eng., 1954, Feb, p. 221.
- 3) Sutherland & Wark: Principles of Flotation, 1955, p. 406.
- 4) 同 p. 58.
- 5) J. Leja & G. W. Poling: 1960 ロンドン国際選鉱会議報文 p. 325~341.
- 6) Urmas Rumolia: Erzmetall, 1958, Mai, p. 199.
- 7) G. Erberich: Erzmetall, Feb, 1961, p. 73~76.
- 8) 日本化学会：実験化学講座 7, 界面化学, p. 15~17.
- 9) Fuerstenau, Kuhn and Elgillani: Trans. Soc. of Mining Engs., June, 1968. p. 148~156. また日本鉱業会誌 1968年11月号 p. 1614 の東北大選研白井博士による摘録.
- 10) 前出 3. p. 425.

正会員の入会 (43年11月~44年1月)

山口武晴 (三井金属鉱業本社鉱山部)
西出喜義 (日本鉱業日立鉱業所製錬課)
佐野 徹 (同 選鉱課)
李 興雨 (大韓重石鉱業(株)技術部)
丸山義怡 (日本亜鉛鉱業中竜鉱業所)
川村資三 (工業技術院名古屋工業技術試験所瀬戸分室)

賛助会員の入会 (43年11月~44年1月)

大日本鉱業(株)本社 (東京都港区新橋 4-24-8)
KYC 光洋機械工業(株)営業推進本部骨材プラント課
(大阪市北区南同心町 1-31)

正会員の移動 () 内は前任地

室山卓之 同和鉱業本社技術部小坂駐在
(同和尼崎選鉱場)
折居 真 同和鉱業尼崎選鉱場臨時建設本部
(同和本社製錬部)
横山佐蔵 三菱金属鉱業本社企画部 (三菱下川鉱業所)
新谷武史 石見鉱山島根石見鉱業所 (三井本社鉱山部)
田中 宏 海外資源開発サバ事業本部
(三井中央研究所)
御室孝之 日本鉱業吉野鉱業所 (峰之沢鉱山)

山下太郎 北進鉱業大江鉱業所 (日本鉱業河守鉱業所)
松尾久雄 三菱金属鉱業生野鉱業所 (三菱明延鉱業所)
藤本勝夫 協和鉱業西錫山鉱業所 (三菱生野鉱業所)
吉永安伸 ラサ工業選鉱研究所 (ラサ大峰鉱業所)
長東宏文 住友金属鉱山別子鉱業所 (住友本社海外部)

正会員退会 (43年11月~44年1月)

三好正治 (田中鉱業本社 逝去)
井上隆夫 (日本精鉱中瀬鉱業所)
荒木百合子 (京都大学工学部退出)
辻岡 要 (東邦亜鉛安中製錬所)
恵島経二 (古河鉱業阿仁鉱業所 逝去)
佐藤寛一 (所属なし)
日高主税 (鐘打鉱業鐘打鉱業所退職)
疋田秀穂 (不二鉱業企画部退職)
植田晃一 (八戸製錬)
豊島孝一 (住友金属鉱山鴻之舞鉱業所退職)
佐藤金一 (日本粘土鉱業岩手鉱業所)
山内武彦 (石原産業東京支社)
若松清治 (藤内金属鉱業豊蔵鉱業所退職)

賛助会員退会 (43年11月~44年1月)

加納鉱業所 東北金属鉱業機器部 電気化学工業(株)