論文 ウォルフラマイト微粒子のキャリア浮選に関する研究*

梁 瑞 録¹ 沼 田 芳 明² 藤 田 豊 久²

Studies on Carrier Flotation of Ultrafine Wolframite

by Ruilu LIANG¹, Yoshiaki NUMATA¹ and Toyohisa FUJITA¹

1. Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502

Carrier flotation of ultrafine wolframite ($-5\mu\text{m}$) was investigated using coarse wolframite ($37\sim 53\mu\text{m}$, etc.) as carriers and sodium oleate as collector. Effects of some factors on the carrier flotation of ultrafine wolframite were studied. It was found that the recovery of ultrafine wolframite was significantly increased from about 41 % by conventional flotation to 76 % by carrier flotation. Furthermore, the recovery of ultrafine wolframite was enhanced from 76 % to 97 % by addition of Fe^{3+} ions during carrier flotation. Similar results were obtained for flotation of a mixture of wolframite ($-5\mu\text{m}$) and quartz ($-10\mu\text{m}$).

The improved flotation results were explained by the size enlargement of the ultrafine wolframite due to the addition of carriers and stirring at high speed. The collision energy between the coarse and ultrafine particles is much greater than that between ultrafine particles. Therefore, aggregation between coarse and ultrafine particles occurs more easily. The stability of aggregate of particles is also strengthened with the addition of sodium oleate due to the hydrophobic forces between particles. Fe^{3+} ions decrease the zeta potential of the particles, lower the energy barrier between particles and promote aggregation.

KEY WORDS : Carrier Flotation, Wolframite, Fine Particles, Oleate

1. 緒 言

ウォルフラマイトは鉄マンガン重石ともいい、最も重要なタングステン資源であり、その鉱石中には鉄重石とマンガン重石を伴う場合が多い。ウォルフラマイトは比重が大きく、脆い鉱物であるので、選別工程で多量のスライムが発生しやすい。スライムは浮遊率が低く、また粗粒子表面をコーティングして、粗粒の浮選成績を低下させるなど浮選において種々の問題を起す。そのためスライムを単独選別するか、または廃棄する場合が多い。しかしながら通常浮選で単独処理したとしても、浮遊率は大変低いのが現状である。選鉱過程では微粒子の分離が困難という理由で、世界のタングステンの約 1/5、錫石の約 1/3 が未利用のまま廃棄されているといわれている¹⁾。そこで、各種の鉱物微粒子に対するさまざまな単独処理法が研究されてきた¹⁾。キャリア浮選は微粒子選別法の一つとして 60 年代初期に Minerals Chemicals Phillip Corp. の McIntyre 工場でカオリン鉱中の鉄鉱物微粒子の除去に初めて採用され²⁾、以後不純物鉱物微粒子の除去と目的鉱物微粒子の回収のために多くの研究が行われている³⁾⁻⁵⁾。

キャリア浮選 (担体浮選, Carrier flotation) は、比較的粗粒のキャリア鉱物に加え、選択的に浮かすべき微粒子鉱物をキャリアに付着させて、キャリアとともに浮遊させる方法である。粗粒子の添加、長時間強力攪拌と粗粒子および微粒子の界面活性剤による表面疎水化はこの方法の特徴である。

本研究では、ウォルフラマイト微粒子の浮遊率を高めることを目的として、粗粒ウォルフラマイトを同種キャリアとし、またオレイン酸ナトリウムを捕収剤として用い、ウォルフラマイト微粒子のキャリア浮選とその浮選に及ぼす各因子の影響について検討した。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

ウォルフラマイト：中国江西省許坑タングステン鉱山産のものをを用いた。高品位の塊状のウォルフラマイト鉱石からできるだけ純粋な鉱物部分を手選し、これを -60 mesh に粉碎後、比重選鉱、磁力選鉱などの物理選鉱を行って石英、雲母、黄鉄鉱、閃亜鉛鉱などの不純鉱物を取り除いた。さらに、めのう球を用いた遊星ミルで粉碎した後、粉碎産物をふるい分けおよび沈降法により 6 つの粒度グループに分級した。この中で $-5\mu\text{m}$ の試料を微粒子として用い、 $5\sim 19\mu\text{m}$ 、 $19\sim 37\mu\text{m}$ 、 $37\sim 53\mu\text{m}$ 、 $53\sim 74\mu\text{m}$ および $74\sim 149\mu\text{m}$ の粗粒試料をキャリアとして使用した。ウォルフラマイト試料の品位は 72.5~76.3 % WO_3 、純度は 94.5~99.5 % である。

石英：佐渡鉱山産のものをを用いた。できるだけ純粋な石英結晶を手選し、これをステンレス乳鉢で粉碎後、24 mesh のふるいで分級した。ふるい下の石英を遊星ミルで粉碎した後、粉碎産物を沈降法により分級し、 $-10\mu\text{m}$ の微粒子は 2N の塩酸に 24 時間浸した後、純水で溶液の pH が自然 pH (pH 5.7) になるまで洗浄し、脈石として使用した。

石英およびウォルフラマイト微粒子の粒度分布を Fig. 1 に示す。ウォルフラマイト微粒子の平均粒径は $2.3\mu\text{m}$ であり、 $-5\mu\text{m}$ の割合が 90 % を占め、比表面積は $2.5\text{m}^2/\text{g}$ であった。

* 1998 年 7 月 3 日受付 12 月 25 日受理

1. 学生会員 秋田大学鉱山学専攻後期課程

2. 正会員 工博 秋田大学教授 工学資源学部環境物質工学科

[著者連絡先] FAX 018-837-0401 (秋大・環境物質)

キーワード：キャリア浮選, ウォルフラマイト, 微粒子, オレイン酸ナトリウム

Fig. 1 Size distribution of ultrafine wolframite and quartz particles.

−10 μm の石英の平均粒径は 5.0 μm であった。

捕収剤には特級のオレイン酸ナトリウム (NaOl, 純度 95 %), 活性剤には特級の塩化鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), pH 調整には塩酸溶液および水酸化ナトリウム水溶液を使用した。浮選実験用の水は蒸留水を用いた。

2. 2 実験方法

浮選装置は, 100 ml のセル容量をもつ改良 MS 型浮選機である。浮選に先立ち微粒子とキャリアに対する処理は, パルプを四角形セル (40 mm × 40 mm × 120 mm) 中に入れ, 直径 25 mm の 4 枚プロペラ羽根を用いて各種回転数で攪拌することにより行った。またセル中にヒーターを設け, 温度を 25 °C 一定なるように自動調節をした。

キャリア浮選実験: 1.5 g のウォルフラマイト微粒子と 70 ml の純水を上述の攪拌セルに入れて, 10 分間, 回転数 2,500 rpm で攪拌し, 微粒子を十分に分散させる。一方, 1.5 g の粗粒子は 30 ml の水に入れて, マグネチックスターラーで回転数 600 rpm 程度 2 分間攪拌し懸濁させておく。次に, 一定量の捕収剤をこれら微粒子および粗粒子を含むそれぞれのパルプに添加し, pH を調整後, 上述の回転数で 3 分間攪拌した。ついで, 粗粒子パルプを微粒子パルプに加え, 回転数 2,200 rpm で, 25 分間条件付けた。これを浮選セルに移し, 1,700 rpm の回転数で, 5 分間浮選した。所定 pH 値に保つため, pH を調整しながら, 条件付けおよび浮選を行った。とくに断わらない限り, オレイン酸ナトリウムの濃度 2.6×10^{-4} mol/l, −5 μm ウォルフラマイト: キャリア = 1:1 (重量比), キャリアの粒度 37~53 μm, パルプ濃度 3.0 %, 温度 25 °C, pH 8.0 でキャリア浮選実験を行った。キャリア浮選における微粒子の浮遊率 F_1 は次式で求められる。

$$F_1 = \frac{Q_R - Q_2 \cdot F_2}{Q_1} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

F_2 : キャリア (粗粒子) の浮遊率 (%), Q_1 : 微粒子の供試量, Q_2 : キャリアの供試量, Q_R : フロス産物の重量である。キャリアの浮遊率 F_2 は, 本実験の条件では例えば粒度 37~53 μm, pH 6~10 範囲では, F_2 は 98 % 程度であり, 他の粒度のキャリアについては F_2 をそれぞれ求めて F_1 を計算した。

通常浮選: キャリアを用いない浮選で微粒子 (供試量: 3.0 g) を分散させる操作は上述の方法と同様にし, 捕収剤を添加した後 1,700 rpm の回転数で 3 分間攪拌して 5 分間浮選するものとする。

せん断凝集浮選: キャリアを用いない浮選で実験方法および条件は前述のキャリア浮選と同様である。通常浮選と比べて条件付け時の攪拌速度が大であり, 攪拌時間も長い。

ゼータ電位の測定: 測定は顕微鏡電気泳動法により行った。支

持電解質は 10^{-3} mol/l の KNO_3 水溶液である。−5 μm 試料を電解質溶液に入れ, 必要に応じて添加剤 (NaOl あるいは Fe^{3+} イオン) を加え所定 pH に調整して 5 分間攪拌後測定した。 Fe^{3+} イオンを添加した場合, pH 4 以上では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿が存在する。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ はコロイド状で等電点 (IEP) 付近 (約 pH 6~8) で明らかなコロイド状凝集体 (10 μm 程度) となるが, 短時間 (例えば 10 分間以内) で大きな凝集体にはならない。本実験では, pH を調節した後, 速やかに測定を始め, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ との相互作用存在下で形状と大きさによる区別が容易なウォルフラマイト微粒子のみに注目して, ゼータ電位を測定した。また, 他の pH 領域では $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の凝集体は明確に認められなかった。

吸着量の測定: 島津製作所 (株) 製の高速液体クロマトグラフ (カラムは STR ODS-II 型) を用い, オレイン酸ナトリウムを定量した。移動相にはアセトニトリル: リン酸溶液 (5×10^{-2} mol/l) = 9:1 (重量比) の溶液を用い, 測定波長 205 nm, 流速 1.0 ml/min., カラム温度 40 °C, 溶液 pH 10.1 ± 0.1 にて測定した。

Fe^{3+} イオンの添加: 自然 pH のパルプに Fe^{3+} イオンを添加し (添加直後の pH は 3.6 ± 0.1 である), 2 分間攪拌してから, 所定 pH に調整し, 浮選を行う。本文で Fe^{3+} イオンの影響と pH との関係を示す pH は Fe^{3+} イオン添加直後の pH ではなく, Fe^{3+} イオン添加後に pH を調整し, 浮選 (あるいは測定) を行うときの pH としている。また, 塩化鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 水溶液では Fe^{3+} イオンの他に, Fe を含む化学種が 4 種類存在するが⁶⁾, 本実験では, 塩化鉄水溶液は主として Fe^{3+} イオンからなるものとする。

3. 実験結果と考察

3. 1 ウォルフラマイト微粒子のキャリア浮選と通常浮選

3. 1. 1 単独試料 Fig. 2 は, 種々の pH で通常浮選とキャリア浮選を行った場合のウォルフラマイト微粒子および粗粒子の浮遊率を示したものである。通常浮選の場合, 37~53 μm の粗粒子はオレイン酸ナトリウムの濃度 6.6×10^{-5} mol/l において, pH 7~10 の広範囲で 95 % 以上の浮遊率が得られた。一

Fig. 2 Recovery of wolframite as a function of pH in carrier flotation and conventional flotations.

 Fig. 3 Effect of Fe^{3+} ions on recovery of $-5\mu\text{m}$ wolframite by conventional and carrier flotations as a function of pH.

方、 $-5\mu\text{m}$ 微粒子は、pH 8.0~10.5 で浮遊率が最大となるが、オレイン酸ナトリウム濃度 $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ に増加しても 40~50 % 程度と低かった。ウォルフラマイト粗粒子を添加し、キャリア浮選を行うと微粒子の浮遊率が 30 % 以上増加し、70~80 % に上昇した。微粒子の通常浮選とキャリア浮選はともに pH 10 まで pH の上昇につれて浮遊率が増加した。しかし、pH 8.5 以上になると大量のフロスが生成し、浮選分離の効果が著しく低下するため、以後 pH を変化させる場合を除き、浮選実験は pH 8.0 で行った。

Fig. 3 に、 Fe^{3+} イオン無添加および添加の場合のキャリア浮選と通常浮選の結果を、ウォルフラマイト微粒子の浮遊率と pH の関係として示す。通常浮選の場合は、pH 8.0 付近で Fe^{3+} イオンを添加することにより、微粒子の浮遊率が無添加の場合より 40 % 増加し、80 % 程度まで上昇した。一方、キャリア浮選においては、 Fe^{3+} イオンを添加することにより微粒子の浮遊率は無添加の場合よりさらに増加し、pH 7~10 で 90 % 以上となった。

一方、 Fe^{3+} イオンを添加する前後のパルプ pH は微粒子の浮遊率に大きな影響を与えた。pH 4 以上になると Fe^{3+} イオンはほとんど $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈殿となって、活性化作用が低下あるいは消失した。例えば、パルプの pH をあらかじめアルカリ性領域に調節し、 Fe^{3+} イオンを添加した直後の pH が 6.0 のものを、pH 8.0 に調節して浮選するとキャリア浮選での浮遊率が 97 % (Fe^{3+} イオンを添加した直後の pH が 3.6 の場合) から 84 % 程度まで低下した。

各粒度の粒子についてキャリア浮選および通常浮選を行った際の浮遊率と浮選時間の関係を Fig. 4 に示す。浮選系の着目粒子群に属する粒子の浮遊確率が均一である場合には、浮選速度は次の 1 次反応速度方程式によって表される⁷⁾。

$$y = \frac{w}{w_0} = e^{-k_1 t} \quad (2)$$

ただし、 y : 時間 t においてパルプ体内に残っている着目粒子の重量割合 (残分), t : 浮選時間 (min), k_1 : 浮選速度定数 (min^{-1}), w : 時間 t においてパルプ体内に残存する着目粒子の重量, w_0 は時間 $t = 0$ においてパルプ体内に存在する着目粒子の全重量である。

Fig. 4 のデータから、残分 y の対数と浮選時間の関係を Fig. 5

Fig. 4 Effect of feed size on recovery by conventional and carrier flotations as a function of flotation time.

Fig. 5 Relationship between weight fraction of mineral remaining in the pulp and flotation time.

に示す。これらの曲線には顕著な曲線異常 (上方に凹の湾曲) が認められるが、これは粒度の不均一などの原因によって浮選速度定数 k_1 の値が広く分布しているためと考えられる。これらの浮選速度曲線から k_1 分布の図式解法⁸⁾より本実験の場合、次式が近似的に成立する。

$$y = y_1 + y_2 = \theta_1 e^{-k_{11} t} + \theta_2 e^{-k_{12} t} \quad (3)$$

ただし y_1, y_2 : スペクトル線 1, 2, θ_1, θ_2 : スペクトル線 1, 2 の強度 (分布率), k_{11}, k_{12} はスペクトル線 1, 2 の位置 (高速浮選速度定数, 低速浮選速度定数) である。 k_1 分布の図式解法を用いて大略の k_1 スペクトル分布を求めた結果を Table 1, Table 2 に示す。通常浮選において、高速浮選速度定数 k_{11} は給鉱粒度が増大するに伴い上昇するとともに、その分布率も増大した。一方、低速浮選速度定数 k_{12} は給鉱粒度が増大するに伴い増大するが、その分布率が減少した。37~53 μm の約 4 % は浮選速度 ($k_{12} = 0.27$) がやや遅いのに対し、 $-5\mu\text{m}$ の約 66 % は浮

Table 1 Relationship between flotation rate constant and particle size in conventional flotation of wolframite.

Feed size(μm)	K_{11}	K_{12}	$\theta_1(\%)$	$\theta_2(\%)$
37~53	1.78	0.27	95.92	4.08
5~19	0.92	0.18	57.96	42.04
-5	0.49	0.034	34.18	65.82

 Table 2 Flotation rate constant of $-5\mu\text{m}$ wolframite by conventional and carrier flotations.

Flotation condition	K_{11}	K_{12}	$\theta_1(\%)$	$\theta_2(\%)$
Conventional flotation	0.49	0.034	34.18	65.82
Carrier flotation	1.08	0.057	72.69	27.31
Carrier flotation, Fe^{3+} : $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$	1.70	0.22	90.37	9.63

選速度 ($k_{12} = 0.034$) が非常に遅く、浮選時間を延長しても浮遊率の増加は少なかった。 $5 \sim 19 \mu\text{m}$ の k_{12} は 0.18 であり、その分布率が 42 % をも示しているの、浮選時間を延長すれば、浮遊率の増加が期待できる。

$-5 \mu\text{m}$ 微粒子においてキャリア浮選の k_{11} は通常浮選の 2.2 倍であり、その分布率も 2.1 倍に増加した。一方 k_{12} の分布率は通常浮選の 41 % 程度しかなく、 k_{12} も通常浮選よりやや増大した。これはキャリア浮選では約 73 % の微粒子は凝集により浮遊速度が高くなり、他の微細粒子の一部分もある程度凝集し、浮遊速度がやや改善されたと考えられる。 Fe^{3+} イオンを添加したキャリア浮選の場合、 $-5 \mu\text{m}$ 微粒子の k_{11} , k_{12} は通常浮選より大幅に増大し、通常浮選の $37 \sim 53 \mu\text{m}$ 粗粒子の k_{11} , k_{12} とほぼ同等であった。これは、 $-5 \mu\text{m}$ の微粒子の見かけ粒度が大幅に増大したほかに、後述のように Fe^{3+} イオンを添加することにより表面電位は低下し、また捕収剤の吸着量は増大したためと考えられる。

Fig. 6 は、キャリア浮選を行う前の、条件付与した微粒子の凝集状態を示す SEM 写真である。粗粒子の表面をコーティングしている微粒子および微粒子どうして凝集体を生成しているものが認められる。 Fe^{3+} イオンを添加した場合、この両者の量は Fe^{3+} イオンを添加しない場合より大幅に増加した。また粗粒子表面をコーティングした微粒子はほとんど単体の状態で表面に付着しているが、 Fe^{3+} イオンを添加すると微粒子どうしの凝集体が粗粒子の表面に付着し、「微粒子凝集体被覆粗粒子」という凝集体が観察された。通常浮選におけるウォルフラマイト微粒子は、微粒子どうしの凝集体は少量であり、分散状態の粒子が多く観察された。

Fig. 7 は、キャリア (粒度 $37 \sim 53 \mu\text{m}$, キャリア : 微粒子 = 1 : 1) を添加し条件付与した後、アンドレアゼンピペット法により (比重 7.15 として) 測定し求めたウォルフラマイト微粒子部分 (キャリアを除いた) の見かけ粒度分布を示したものである。キャリア浮選および Fe^{3+} イオンを添加したキャリア浮選では給鉱の微粒子 (Fig. 1 参照) より見かけ粒度は大きくなり、 $-5 \mu\text{m}$ の割合はそれぞれ 38 %, 60 % 程度減少し、中間粒子 ($5 \sim 37 \mu\text{m}$ の粒子) はそれぞれ 37 %, 57 % 程度増加し、平均見かけ粒度は $2.3 \mu\text{m}$ からキャリア浮選では $5.0 \mu\text{m}$, Fe^{3+} イオンを添加した場合 $9.2 \mu\text{m}$ に増大した。粗粒子の添加および強力な攪拌は、微粒子の平均見かけ粒度を約 2 倍に増大させ、さらに Fe^{3+} イオンを添加した場合は、約 4 倍に増大した。

3・1・2 混合鉱物の浮選分離 単独試料の実験結果に基づいて、ウォルフラマイト微粒子 ($-5 \mu\text{m}$) と石英微粒子 ($-10 \mu\text{m}$) を人工的に混合した微粒子試料について通常浮選お

 Fig. 6 The photograph of SEM of coarse and fine wolframite particles conditioned prior to flotation (pH : 8.0, NaOl : $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, stirring time : 25 min.).

Fig. 7 Apparent particle size distribution of ultrafine wolframite (free of carrier) derived from measured value with carrier.

よびキャリア浮選を行った。 0.5 g のウォルフラマイト微粒子と 2.5 g の石英微粒子を微粒子試料 (給鉱品位 : 11.90 % WO_3) として用いた。キャリア浮選では 0.5 g の $37 \sim 53 \mu\text{m}$ のウォルフラマイトをキャリアとして用いた。薬剤の添加量および pH をそれらの実験結果とともに Table 3 に示す。その他の実験条件は 2・2 実験方法に示している条件と同様である。Table 3 のキャリア浮選のデータでは給鉱品位、精鉱品位および重量パーセントはキャリアを除いて計算したものである。混合試料の場合、キャリア浮選および通常浮選の実収率はともに前述の単独試料の場合より 10 % 程度増加した。これはウォルフラマイト単位重量当たりの捕収剤の添加量が増大したためと考えられる。しかし pH 8.0 以上になると、生成するフロスは顕著に増加するが、ウォルフラマイト微粒子の実収率は変化せず、石英微粒子の実収率が増加して、精鉱品位を低下させた。混合試料におけるキャリア浮選は、精鉱品位の顕著な増加は認められないが、実収率が通常浮選と比べて約 30 % 増加した。さらに、 Fe^{3+} イオンを添加することで、キャリア浮選の品位は 53 % に、実収率は 98 % に上昇した。

3・2 粒子間の相互作用

鉱物粒子表面の捕収剤吸着層が接触し始めたとき作用する疎水力 (hydrophobic force) V_H を考慮した水溶液での粒子 (球形)

Table 3 The results of separation of ultrafine wolframite and quartz by carrier flotation and conventional flotations (feed grade*: 11.9 % WO₃, carrier size: 37~53 μm, carrier: ultrafine wolframite=1:1).

Flotation	pH	NaOl, 10 ⁻⁴ mol/l	Fe ³⁺ , 10 ⁻⁶ mol/l	Weight*, %	Concentrate grade*, WO ₃ , %	Recovery of -5μm wolframite, %
Conventional flotation	7.0	2.6	0	10.78	45.88	41.64
	7.7	2.6	0	13.38	48.10	54.02
	8.2	2.6	0	16.23	40.82	55.61
	7.3	2.0	3.7	21.63	43.74	79.41
Carrier flotation	7.0	2.6	0	18.17	48.73	74.31
	7.7	2.6	0	18.98	52.35	83.39
	8.4	2.6	0	29.94	33.61	84.46
	7.3	1.6	3.7	21.92	53.07	97.63

*These calculated values do not include the weight of carrier.

間の相互作用全ポテンシャルエネルギーは、次式で与えられる。

$$V_T = V_R + V_A + V_H \quad \dots\dots\dots (4)$$

V_R は静電的相互作用のポテンシャルエネルギーで

$$V_R = \frac{\pi\epsilon_0\epsilon R_1R_2(\psi_1^2 + \psi_2^2)}{R_1 + R_2} \left[\frac{2\psi_1\psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left(\frac{1 + \exp(-kH)}{1 - \exp(-kH)} \right) + \ln(1 - \exp(-2kH)) \right] \quad \dots\dots\dots (5)$$

また、 $k = \left[\frac{8\pi n e^2 Z^2}{\epsilon_0 \epsilon k T} \right]^{1/2}$ である⁹⁾。ここで R_1, R_2 : 粒子半径, H : 粒子表面間の最短距離, ϵ_0 : 真空の誘電率, ϵ : 比誘電率, n : 陽あるいは陰イオンのバルク溶液中の濃度, e : 電子電荷, Z : イオン価, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, ψ_1, ψ_2 : 半径 R_1, R_2 の粒子の表面電位。

V_A は London-van der Waals 引力ポテンシャルエネルギーで、同種鉱物粒子の場合、次式で表される⁹⁾。

$$V_A = -\frac{A_{121}R_1R_2}{6(R_1 + R_2)H} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで A_{121} は水溶液中での同種鉱物粒子間の Hamaker 定数であり、 $A_{121} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$ の関係がある。 A_{11} および A_{22} は真空中でのウォルフラマイトどうしおよび水どうしの Hamaker 定数であり、 $A_{11} = 20 \times 10^{-20} \text{ J}^{10)}$, $A_{22} = 4 \times 10^{-20} \text{ J}^{11)}$ とすると、 $A_{121} = 6.11 \times 10^{-20} \text{ J}$ となる。

また、板状粒子間の V_H は次式となる¹²⁾。

$$V_H = -\frac{\sigma N_0 n_c (2L - H) \phi}{L} \quad (H \leq 2L) \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$V_H = V_H \times S = -\sigma N_0 \phi \frac{n_c (2L - H)}{L} S \quad \dots\dots\dots (8)$$

ここで、 V_H : 水溶液中での単位面積当たりの疎水力, σ : 単位面積当たりの捕収剤モル吸着量, N_0 : アボガドロ定数, L : オレイン酸ナトリウム分子の長さ (約 $1.2 \text{ nm}^{13)}$, n_c : オレイン酸ナトリウムのアルキル基中の C 原子数, ϕ : $-\text{CH}_2-$ グループ当たりの水中での疎水力 ($-\text{CH} =$ と $-\text{CH}_2-$ を同じと見なした)。一般に ϕ の値は $0.6 \sim 1.39 kT$ といわれており¹⁴⁾、ここでは $\phi = 1.0 kT$ として計算した。 S は鉱物表面の捕収剤吸着層間の接触面積である。また、式(8)の $\frac{n_c (2L - H)}{L}$ は接触した $-\text{CH}_2-$ グループの数である。

球状粒子の場合では、粒子表面間の最短距離 H において、粒子の中心連結線では、接触した $-\text{CH}_2-$ グループ数は

Fig. 8 Effect of Fe³⁺ ions and sodium oleate on zeta potential of wolframite.

$\frac{n_c (2L - H)}{L}$ であり (N と表す)、粒子の中心連結線から離れれば離れるほど接触した $-\text{CH}_2-$ グループ数が減少する。両粒子が互いに近づき、捕収剤吸着層が接触し始めたところでは、接触した $-\text{CH}_2-$ グループ数は 0 である。接触した $-\text{CH}_2-$ グループ数 n を整数とし、それに対応する接触面積を S_n とすると、球状粒子間の V_H は

$$V_H = V_H \times S = -\sigma N_0 \phi \sum_{n=0}^N n S_n \quad \dots\dots\dots (9)$$

となる。

ウォルフラマイトのゼータ電位に及ぼす捕収剤および Fe³⁺ イオンの影響を、Fig. 8 に示す。ウォルフラマイトは pH 2.3 以上の広範囲で負に荷電しており、pH 4 以上になると、高い負のゼータ電位を示し、IEP は pH 2.3 である。オレイン酸ナトリウムを加えた場合、オレイン酸イオンの吸着により電位は pH 3.5 以上でより負の値に変化した。10⁻⁴ mol/l の Fe³⁺ イオンを添加した場合、ゼータ電位はより正の方向へシフトした。IEP は pH 6.7 付近であった。また Fe³⁺ イオンを添加後、オレイン酸ナトリウムを添加すると pH 4.5 以上の pH 範囲で両試薬の無添加のときより低い負の値を示した。IEP は pH 4.5 付近であり、この pH より酸性側で正の電位を示した。なお Fe³⁺ イオンとオレイン酸ナトリウムの両方を添加した場合のゼータ電位の値は、オレイン酸ナトリウムのみ、あるいは Fe³⁺ イオンのみを添加した場合の中間値である。

Fe³⁺ イオン添加および無添加の場合におけるウォルフラマイト表面でのオレイン酸ナトリウム吸着量と pH の関係を Fig. 9 に示す。pH 7.5 付近で高い吸着量が得られており、オレイン酸イオンが負に帯電したウォルフラマイト表面に吸着することから、オレイン酸イオンの吸着は化学吸着と考えられる。また Shao ら¹⁵⁾は、赤外線吸収スペクトル測定結果より、ウォルフラマイト表面へのオレイン酸ナトリウムの吸着は化学吸着であり、表面化合物としてオレイン酸マンガノとオレイン酸鉄が生成すると述べている。Fe³⁺ イオンを添加した場合、オレイン酸ナトリウムの吸着量は増加し、pH 4.5~8.0 の範囲ではほぼ一定の値となった。また吸着量とオレイン酸ナトリウムの初濃度との関係を Fig. 10 に示す。オレイン酸ナトリウムの初濃度が高くなるに従い吸着量が増大した。

Fig. 9 Adsorption of oleate on $-5\mu\text{m}$ wolframite as a function of pH.

Fig. 10 Adsorption of oleate on $-5\mu\text{m}$ wolframite as a function of initial oleate concentration.

Fig. 11 は、ウォルフラマイト微粒子のキャリア浮選と通常浮選におけるオレイン酸ナトリウム添加量と浮遊率の関係を示したものである。 $-5\mu\text{m}$ 微粒子の浮遊率は、通常浮選、キャリア浮選のいずれでも NaOl 添加量の増加に従い上昇し、 $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 以上ではほぼ一定となった。Fig. 10 と Fig. 11 から、微粒子の浮選では多量の捕収剤を添加し、吸着量を増加させても、浮遊率の上昇には限界があった。なお、オレイン酸ナトリウム吸着量が同じ場合（初濃度が異なる）、オレイン酸ナトリウムおよび Fe^{3+} イオンの両方を添加した微粒子の浮遊率は、オレイン酸ナトリウムのみを添加した場合より通常浮選では 35 % 高くなり、キャリア浮選では 17 % 上昇した。

いま、測定したゼータ電位を式(5)に代入し、また、吸着量を式(9)の σ に代入し、式(4)で全ポテンシャルエネルギーを計算すると、ウォルフラマイトの粗粒子と微粒子間の相互作用は Fig. 12(a), Fig. 12(b) で示される。また、微粒子どうしの相互作用を Fig. 13 に示す。粗粒子（半径 $20\mu\text{m}$ ）と微粒子（半径 2.5, 1.0, および $0.25\mu\text{m}$ ）との相互作用では、ポテンシャル障壁がそれぞれ 5.8, 2.5, $0.6 \times 10^{-17} \text{ J}$ であり、粒子間の最短距離が 1.0 nm になると、全ポテンシャルエネルギーはすべて負となりそれぞれ $-119, -48, -12 \times 10^{-17} \text{ J}$ であった。また、 V_A と V_R だけの相互作用を考慮して計算すると、最短距離が 0.25 nm 以遠の全ポテンシャルエネルギーは正で反発力となる。しかし、捕収剤を添加することにより、粒子表面の捕収剤吸着層が接触し始めた後、吸着層による疎水性力は London-van der Waals 吸引力の数十倍であるため、全ポテンシャルエネルギーは負で吸引力となり、乱流場で生成した凝集体の安定性は増加すると考えられる。

Fig. 11 Effect of sodium oleate concentration on recovery of $-5\mu\text{m}$ wolframite by carrier and conventional flotations.

Fig. 12(a) Total potential energy (V_T) between coarse and fine wolframite having different radii as a function of distance H .

Fig. 12(b) Total potential energy (V_T) between coarse and fine wolframite having different radii as a function of distance H with the addition of Fe^{3+} ions.

一方、微粒子間のポテンシャル障壁は粗粒子と微粒子間のものよりやや小さいが（オレイン酸ナトリウムを添加した場合、半径 $1\mu\text{m}$ の微粒子どうしのポテンシャル障壁は、半径 $20\mu\text{m}$ の粗粒子と $1\mu\text{m}$ の微粒子間の 50 % 程度である）、微粒子どうしの衝突エネルギーは粗粒子、微粒子間の数千分の 1 であるため（攪拌による粒子の運動エネルギーは粒子の直径の 3 乗に比例する¹⁶⁾）、粗粒子と微粒子間の有効衝突確率は微粒子どうしのものより高く

Fig. 13 Total potential energy (V_T) between fine wolframite particles as a function of distance H with and without the addition of Fe^{3+} ions.

なると考えられる。

Fe^{3+} イオンを添加した場合は、上述の粗粒子と各微粒子との間のポテンシャル障壁がそれぞれ 1.75 , 0.75 , $0.18 \times 10^{-17} \text{ J}$ に低下し、キャリア浮選の条件下では、 Fe^{3+} イオンを添加しない場合より微細な粒子部分でも凝集しやすくなると考えられる。また、粒子間の最短距離 1.0 nm において、全ポテンシャルエネルギーはそれぞれ -170 , -68 , $-17 \times 10^{-17} \text{ J}$ に低下した。

3・3 キャリアの役割

乱流場で、半径 R_1 と R_2 の 2 種粒子間の衝突頻度 $N_{1,2}$ は次式¹⁷⁾で与えられる。

$$N_{1,2} = 12\pi\beta(\varepsilon/\nu)^{1/2}(R_1 + R_2)^3 n_1 n_2 \quad \dots\dots\dots (10)$$

ここで n_1 , n_2 : それぞれ半径 R_1 と R_2 の粒子の濃度, ε : 単位体積当たりのエネルギー消費量, ν : パルプの粘度, β は定数である。上式の $(\varepsilon/\nu)^{1/2}$ はせん断率 G (shear rate) である。 G はセルとインペラーの構造および回転数の関数であるので、インペラから供給されるエネルギーが一定の場合、乱流場での 2 種粒子間の衝突頻度 $N_{1,2}$ は次式で表される。

$$N_{1,2} \propto (R_1 + R_2)^3 n_1 n_2 \text{ あるいは } N_{1,2} = B(R_1 + R_2)^3 n_1 n_2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 B は定数で、 $B = 12\pi\beta G$ である。式(11)で計算した粒子間の衝突頻度を Table 4 に示す。また、種々のパルプ濃度で、浮選方法を変えた場合の浮選結果を Table 5 に示す。同じ微粒子濃度の場合、粗粒子を添加することにより、すべての粒子間の衝突頻度は微粒子だけにおける微粒子どうしの衝突頻度より 15 % 程度大きくなり、浮遊率はキャリア浮選の方がせん断凝集浮選より 15~16 % 増加した。しかし、この浮遊率の増加は衝突頻度の増加のみによるとはいえない。例えば、衝突頻度の低い場合（例えば微粒子濃度 1.5 %）のキャリア浮選の浮遊率は衝突頻度の高い場合（例えば微粒子濃度 4.5 %）のせん断凝集浮選の浮遊率より高くなった。この結果から、衝突頻度より衝突エネルギーの方が重要であり、微粒子相互の有効な衝突確率（凝集体が生成できる衝突の確率）は粗粒子と微粒子相互の有効な衝突確率より低いことがわかる。

通常浮選におけるウォルフラマイトの粒度と浮遊率の関係を Fig. 14(a) に示し、またウォルフラマイト微粒子の浮遊率に及ぼすキャリア粒度の影響を Fig. 14(b) に示す。オレイン酸ナトリウム濃度 $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ における通常浮選では、5~19 μm の粗粒子は 83 % の浮遊率が得られ、19~149 μm の粗粒子は 95 % 以上の浮遊率が得られたのに対し、-5 μm の粒子の浮遊率は 40

Table 4 The relationship between collision rate and size of particles.

Concentration of ultrafine particles	Ultrafine particles only			Coarse : ultrafine particles = 1 : 1		
	1.5%	3.0%	4.5%	1.5%	3.0%	4.5%
$N_{1,1}$, ($B \times 10^{12}$)	1.93	7.72	17.37	1.93	7.72	17.37
$N_{1,2}$, ($B \times 10^{11}$)				2.79	11.16	25.11
$N_{2,2}$, ($B \times 10^8$)				2.41	9.64	21.69
ΣN_i , ($B \times 10^{12}$)	1.93	7.72	17.37	2.21	8.84	19.88

Calculation condition: radii of coarse R_1 : 20 μm , radii of ultrafine R_2 : 1.0 μm .

N : collision rate per 1 m^3 , ΣN : total collision rate.

Table 5 Effect of solid concentration of ultrafine wolframite on the recovery of the same by different flotation methods.

Concentration of ultrafine particles (%)	Concentration of oleate (10^{-4} mol/l)	Recovery of ultrafine wolframite (%)		
		Conventional flotation	Shear-flocculation flotation*	Carrier flotation*
1.5	2.0	42.48	59.33	74.77
3.0	2.6	41.25	61.92	76.84
4.5	8.3	43.85	64.97	81.43

Flotation pH 8.0. *Stirring time: 25 min., stirring speed: 2200 rpm.

Fig. 14(a) Relationship between recovery of wolframite and particle size in conventional flotation.

Fig. 14(b) Effect of carrier size on recovery of -5 μm wolframite by carrier flotation.

% 程度と低い。一方、キャリア浮選の場合、粒径 37 μm 以上のキャリアの浮遊率は通常浮選の場合より 1~2 % 減少するのに対し、粒径 5~19 μm のキャリアの浮遊率は通常浮選の場合より 5 % 程度増加した。これは比較的小さいキャリア自身はキャリア

Fig. 15 Effect of carrier proportion on recovery of $-5\mu\text{m}$ wolframite by carrier flotation.

浮選条件下でせん断力により衝突し凝集するためと考えられる。キャリア浮選において、キャリアの粒径 $37\sim 53\mu\text{m}$ の範囲で最も高い微粒子浮遊率を示した。キャリア粒度がこれより小さくなると、キャリアの表面積が増加するが、質量が小さくなり、キャリアと微粒子との衝突エネルギーが小さくなり、粗粒子と微粒子間のポテンシャル障壁を乗り越えにくくなると考えられる。また、粒径が大きすぎると、キャリアの個数と表面積が減少し、キャリアへの微粒子付着量が減少すると考えられる。

ウォルフラマイト微粒子の浮遊率に及ぼす $37\sim 53\mu\text{m}$ のキャリアを用いた場合のキャリア量の影響（微粒子 1.5g と一定にした）を Fig. 15 に示す。 $-5\mu\text{m}$ 微粒子の浮遊率は、キャリアの割合（粗粒子と微粒子の全重量に対する割合）が増加するとともに上昇し、60% 付近で最大値を示した後、低下した。これは、粗粒子が多すぎると、粗粒子間の衝突頻度が高くなって、粗粒子表面に付着した微粒子（あるいは微粒子凝集体）が脱着される可能性が増えるためと考えられる。また、粗粒子を添加しない場合、すなわちせん断凝集浮選では、微粒子の浮遊率が通常浮選より 20% 程度増加するが、これは強い攪拌が微粒子どうしを凝集させるためと考えられる。キャリア浮選による浮遊率の増加には、“キャリア作用”だけではなく、“せん断凝集作用”¹⁸⁾による微粒子凝集体の生成も寄与している。

4. 結 言

本研究では、通常浮選で浮遊率の低いウォルフラマイト微粒子の浮遊率を上昇させるために、オレイン酸ナトリウムを捕収剤として使い、ウォルフラマイト粗粒子を同種キャリアとしたキャリア浮選実験を試み、以下の事項を明らかにした。

1) オレイン酸ナトリウムを捕収剤として用いた通常浮選の場合、 $\text{pH } 6\sim 10$ の広範囲で、 $19\sim 149\mu\text{m}$ の粗粒子の浮遊率は 95% 以上であった。一方、 $-5\mu\text{m}$ 粒子は、多量の捕収剤を添加しても浮遊率が 50% 以下と低かった。キャリア浮選を用いると、キャリア粒度 $37\sim 53\mu\text{m}$ 、 $\text{pH } 8.0$ で微粒子の浮遊率は通常浮選の 41% から 76% に上昇した。さらに Fe^{3+} イオンを添加することにより、微粒子の浮遊率は大幅に改善され、通常浮選の場合、微粒子の浮遊率は Fe^{3+} イオン無添加時の 41% から 80% 程度

に、キャリア浮選の場合、同様に 76% から 97% まで上昇した。

ウォルフラマイトと石英微粒子混合試料のキャリア浮選においては、精鉱品位の顕著な増加は認められないが、実収率は通常浮選の場合の 54% から 83% に増加した。さらに Fe^{3+} イオンを添加することにより、実収率は通常浮選の場合の 84% から 98% に増加し、精鉱品位も 10% 程度上昇した。

2) キャリア浮選では微粒子どうしおよび微粒子と粗粒子が凝集し、微粒子の平均の見かけ粒度は給鉱時の $2.3\mu\text{m}$ から $5.0\mu\text{m}$ に増大し、 $-5\mu\text{m}$ 粒子の割合は給鉱時より 38% 減少した。 Fe^{3+} イオンを添加したキャリア浮選では平均の見かけ粒度はさらに $9.2\mu\text{m}$ に増大し、 $-5\mu\text{m}$ の粒子の割合は 60% 減少した。キャリア浮選の高速浮選速度定数 k_{11} は通常浮選の 2.2 倍であり、 k_{11} の分布率は通常浮選の 2.1 倍であった。微粒子のみかけ粒度を増加させるには、“キャリア作用”だけではなく、“せん断凝集作用”も寄与していると考えられる。

3) キャリア浮選においてキャリアを添加し強力な攪拌を行うと、粗粒子と微粒子間の衝突エネルギーと衝突頻度が微粒子間のものより高くなり、粒子間のポテンシャル障壁を克服することが比較的容易になる。この場合、衝突頻度より衝突エネルギーのほうが凝集に寄与していると考察される。また、捕収剤吸着層の疎水力は生成した凝集体の安定性を増加させた。さらに Fe^{3+} イオンを添加することにより表面電位を低下させ、キャリア浮選の手法を用いて、より小さな粒径の粒子をも浮遊させ得ることが明らかとなった。

引 用 文 献

- 1) Fuerstenau, D. W. : Fine Particles Processing. (Samasundaran, P. ed.), AIME. Inc. (N. Y.), Vol. 1, p. 669-705, (1980)
- 2) Greene, E. W. : Chemical and Engineering News, No. 39, p. 52-54, (1961)
- 3) Cho, E. H., Yanief, G., Yang, D. C. and Peng, F. F. : Miner. Metall. Process., Vol. 14, p. 27-31, (1997)
- 4) Cristoveanu, I. E. and Meech, J. A. : CIM Bulletin, p. 35-42, (1985)
- 5) Subrahmanyam, T. V. and Eric Forsberg, K. S. : Int. J. Miner. Process., Vol. 30, p. 265-286, (1990)
- 6) Fuerstenau, M. C. and Palmer, B. R. : Flotation (Fuerstenau, M. C. ed.), Vol. 1, p. 148-196, (1976)
- 7) 今泉常正・井上外志雄 : 日本鉱業会誌, Vol. 77, No. 881, p. 987-994, (1961)
- 8) 今泉常正・井上外志雄 : 日本鉱業会誌, Vol. 82, No. 933, p. 17-24, (1966)
- 9) Hogg, R., Healy, T. W. and Fuerstenau, D. W. : Trans. Faraday Soc., Vol. 62, p. 1638-1651, (1966)
- 10) Hu, Y. et al. : Transactions of NFSoC., Vol. 4, No. 4, p. 10-15, (1994)
- 11) Parsegian, V. A. and Weiss, G. H. : J. Colloid Interface Sci., Vol. 81, p. 285-289, (1981)
- 12) Wei Da Wei : 中国東北工学院博士論文, (1988)
- 13) 堀口 博 : 新界面活性剤, 三井出版(株), p. 26, (1975)
- 14) Mukerjee, P. : Advanc. Colloid Interface Sci., Vol. 13, p. 241-275, (1967)
- 15) Shao, Y. and Shi, D. : Nonferrous Metals (Chinese), Vol. 38, p. 40-45, (1986)
- 16) Samasundaran, P. : Fine Particles Processing (Samasundaran, P., ed.), Vol. 2, p. 947-976, (1980)
- 17) Levich, V. G. : Physicochemical Hydrodynamics, 2nd. (Englewood Cliffs, N. J., ed.), p. 213, (1962)
- 18) Warren, L. J. : Trans. Inst. Min. Metall., Sect. C. Min. Proc. Ext. Metall., 84, C99-104, (1975)