622.7(344)65

閃亜鉛鉱(微細鉱粒)の浮遊性におよぼす電解質の影響*

正 会 員 向 井 滋**
 准 会 員 森 川 薫***

Effect of Electrolytes on the Floatability of Fine Particles of Zincblende

Shigeru MUKAI and Masakiyo MORIKAWA

To make the floatability of fine mineral particles clear, an attempt has been made to determine the relation between the flocculation of fine particles and their floatability.

Electrolytes (NaCl, AgNO₃, CuSO₄, ZnSO₄ and Na-alginate) have been added as flocculant and then the floatability of fine particles of zincblende has been observed through the photometer and the floatability of -1μ and 150-300mesh particles of zincblende has been determined by the flotation testing.

The results of the experiments are as follows.

(1) The floatability of 150-300 mesh particles is nearly the maximum but the floatability of -1μ particles is extremely low in the wide range of pH in the pulp.

(2) The floatability of -1μ particles is extremely low when the mineral particles are dispersed in the pulp but their floatability rises nearly the highest when the flocculation is stimulated by adding the electrolytes in the pulp.

(3) The floatability of 150-300 mesh particles is extremely high in the wide range of concentration of the electrolytes. Therefore the effect of the electrolytes used in this experiment on the coarse particles is not so remarkable as no the fine particles.

1. 緒 言

鉱物粒子の浮遊性に関する電解質の影響については多くの研究がなされている。W. Petersen¹⁾氏は鉱粒の凝集または分散と浮遊性との関係を指摘し、A. F. Taggart, T. C. Taylor, A. F. Knoll²⁾氏は鉱粒のブラウン運動および分散が浮遊性に望ましくない結果を与えることと述べ、O. Sommer³⁾氏は高陵土の浮選に凝集が著しい影響をもつことを確め、E. Edser⁴⁾氏および H. L. Sulman⁵⁾氏は凝集が浮選の必要条件であると述べている。A. M. Gaudin⁶⁾氏はこれに疑義を示し、N. W. Taylor, H. B. Bull⁷⁾氏は電解質添加が鉱粒の浮遊率を低下させることを報告し、大山正⁸⁾教授は鉱粒の凝集または分散は鉱粒の浮遊に影響を与える場合とあたえぬ場合とがあることを示している。A. F. Taggart, G. R. M. del Giudice, O. A. Ziehl⁹⁾氏は鉱粒のブラウン運動および分散と非浮遊性とは密接な関係にあり、これらは分散粒子の表面の状態に起因すると述べ、A. W.

Fahrenwald, J. Newton¹⁰⁾氏は石英粒子の浮遊性に対する電解質の影響について電気化学的推論を行い、T. C. Fitt, A. W. Thomas, A. F. Taggart¹¹⁾氏は閃亜鉛鉱の微細粒子は分散状態で浮遊しないと述べている。一方梶谷敬¹²⁾氏は DTA 溶液中の珪石について実験の結果、鉱粒の沈降速度と浮遊性との間に一定の関係は認められないと報告している。

以上のように従来の研究の結果は必ずしも一致を見るに至らない。しかし鉱粒の凝集または分散は鉱粒の表面の状態に基づくもので、これらと鉱粒の浮遊性との関係を求めることは鉱物の浮遊性の本質にもふれ、浮選法の実際操業にも関係し、かつ浮遊性の著しく低い微細鉱粒の回収にもつながり重要な問題の一つと思われる。

筆者の1人¹³⁾¹⁴⁾はさきに人工硫化物の膠質について実験の結果、膠質分散状態における浮遊率はほとんど0であるが電解質を添加し凝結を促進した場合浮遊率は100%に近く上昇することを明らかにした。本研究は人工硫化物膠質について認められた現象が天然硫化鉱物についても認められるか否かを確め、電解質の鉱物浮遊性におよぼす影響を膠質化学的観点から明らかにすることを目的として遂行したものである。

* 昭和31年11月12日受理

昭和30年4月、日本鉱業会春季学術講演会にて講演

** 工博、京都大学教授、鉱山学教室

*** 九州大学助手、生産科学研究所

2. 実験法

(1) 試料

葡萄鉛山産閃亜鉛鉱について実験を行つた。鉱粒の浮遊性は粒子の大きさにより著しく異なる¹⁵⁾¹⁶⁾。この種の実験を混合粒度の試料について行うことは現象の明確な捕捉をさまたげる恐れがある。したがつて本実験においては比較的粗大な粒子（150～300 mesh）およびきわめて微細な粒子（ -1μ ）について実験を行つた。

約 1～3mm の粒子について純粋粒子を手選し、次に瑪瑙乳鉢で摩砕し、 -1μ 粒子は水中沈降法により、150～300mesh 鉱粒はタイラー標準フルイにより分粒し実験に供した。150～300mesh 試料中に混入する微細粒子はデカンテーション法により除外した。

試料の粒子の大きさは -1μ 粒子については電子顕微鏡、150～300mesh 粒子については光学顕微鏡により測定した結果、 -1μ 粒子は $0.82\sim 0.01\mu$ 平均の大きさ 0.12μ 、150～300 mesh 試料は $180\sim 79\mu$ であつた。測定法の詳細はすでに発表¹⁷⁾したものに記したと同様である。写真1,2は試料粒子の顕微鏡写真を示す。

(2) 浮選試験

写真1 閃亜鉛鉱、 -1μ 、(10,000倍 $\frac{1}{2}$ に縮写)

写真2 閃亜鉛鉱、150～300mesh(100倍 $\frac{1}{2}$ に縮写)

試験機：M.S. 型、容量 240cc、回転数 2,900rpm

浮選剤：カリ・エチル・ザンセート……………

0.1% 溶液 5cc

エーロ・フロート25#…………… 0.0149 g

ヤーマーFパイン油…………… 0.0320 g

コンディショニング 5分、泡沫採取 10分

試料懸濁液に 1/100N HCl または NaOH を滴下し次に電解質溶液を加え攪拌後1時間放置した後浮選機に入れ浮選試験を行つた。鉱液の pH は硝子電極により測定した。実験に使用した水はすべて2回蒸溜をくり返した蒸溜水である。浮遊率は -1μ の鉱粒については(1)式¹⁸⁾により、150～300mesh の鉱粒については(1)式誘導の前提である泡沫採取に伴う鉱液汲み出しの影響が少ないことを確めたので(2)式により算出した。

$$\text{浮遊率} = \left(1 - \frac{S}{V \cdot f \cdot e^{-b}}\right) \times 100\% \quad \cdots (1)$$

$$b = W/V$$

S : 浮選試験終了後の浮選機内残留鉱物の重量 (g)

f : 試料鉱液の濃度 (g/cc)

V : 浮選機内の液量 (cc)

W : 泡沫採取に伴い加えた水の量 (cc)

$$\text{浮遊率} = \frac{S}{F} \times 100\% \quad \cdots (2)$$

F : 試料の重量 (g)

(3) 鉱粒の凝集

鉱粒の凝集または分散の状態は光電管により測定した。光電管による測定は第1図に示す装置を使用した。B: 木箱; P: 光電管、東京芝浦電気製、PL-50-V、陰極セシウム; C: キュベット; S_1, S_2 : スリット; F: 熱線吸収用液相フィルター; J: 絞リ; l : レンズ; L: 光源ランプ、マツダ100ワット電球; S.T.: 自働電圧調整器; V_1, V_2 : ボルトメーター; R: 真空管整流装置; G: 検流計、横河製 D-3 型、感度 $2.4 \times 10^{-10}A$, $2.7 \times$

第1図 光電管による測定装置

第2図 懸濁液の濃度と検流計のふれ

10^{-6} V; LS: ランプスケール; 光電管の陽極電圧は 150 V, 装置は恒温室¹⁹⁾内に置き 20°C において測定を行った。

第3図 閃亜鉛鉱の浮遊率ならびに凝集におよぼす pH の影響

第5図 閃亜鉛鉱の浮遊率ならびに凝集におよぼす AgNO₃ の影響

本装置による懸濁液の濃度と検流計のふれ* との関係は第2図に示すようである。懸濁液の濃度が 20mg/100cc より小なる時は濃度の減少にしたがい検流計のふれは顕著に変化する。検流計のふれの対数は懸濁液の濃度 20mg/100cc 以下において懸濁液の濃度の変化にしたがい直線的に変化する。本実験は試料懸濁液の濃度 20mg/100cc において行つた。

-1μ 鉛粒の懸濁液をとり 1/100NHCl または NaOH 溶液を加え pH を調節し、これに電解質溶液を加え攪拌後直ちにキュベットにとり静置し 1 時間後光電管により観測した。

3. 実験結果および考察

実験結果は第 3~8 および 11, 12 図に示す。第 3 図は閃亜鉛鉱の浮遊率と鉱液の pH との関係を示したもので

第4図 閃亜鉛鉱の浮遊率ならびに凝集におよぼす NaCl の影響

第6図 閃亜鉛鉱の浮遊率ならびに凝集におよぼす CuSO₄ の影響

* 検流計のふれは検流計の鏡の回転角の 2 倍に相当する角度の数字をもって示した。

第7図 閃亜鉛鉱の浮遊率ならびに凝集におよぼす ZnSO_4 の影響

第8図 As_2S_3 膠質の凝結および浮遊率に対する NaCl の影響

第9図 Sb_2S_3 膠質の凝結および浮遊率に対する NaCl の影響

第10図 閃亜鉛鉱の浮遊率ならびに凝集におよぼす アルギン酸ソーダの影響

第11図 CuSO_4 添加における閃亜鉛鉱の浮遊率におよぼす pH の影響

第12図 ZnSO_4 添加における閃亜鉛鉱の浮遊率におよぼす pH の影響

ある。第3図から150~300meshと -1μ の鋳粒とでは浮遊性に著しい相違が認められる。この結果は筆者の1人²⁰⁾がさきに報告した結果ときわめてよく符合する。 -1μ 鋳粒の浮遊率は鋳粒の沈降のわずかに認められるpHにおいてやや増加する。

第4~7図はそれぞれ閃亜鉛鋳の浮遊率とNaCl, AgNO₃, CuSO₄, ZnSO₄の濃度との関係を示したものである。150~300meshの鋳粒の浮遊率は実験の濃度範囲においてNaCl, AgNO₃, CuSO₄, ZnSO₄の濃度のいかにかわらずきわめてよく浮遊する。

-1μ 鋳粒の浮遊率は電解質の濃度が小なる場合はほとんど0である。しかしNaCl 2.5m.mol/l, AgNO₃ 0.00025m.mol/l, CuSO₄ 0.0025m.mol/l, ZnSO₄ 0.01m.mol/l以上の濃度において上昇し始めついに100%に近くなる。一方光電管による測定の結果著しく高い浮遊率を示す濃度において鋳粒の沈降は明瞭に認められ特にCuSO₄およびZnSO₄添加の場合鋳粒の凝集はきわめて顕著である。しかし浮遊率を示す曲線と検流計のふれを示す曲線との間には多少のずれが認められる。ここで粒子の凝集または分散を明確に観測し得る人工硫化物膠質について行つた実験結果²¹⁾を引用する。第8,9図はそれぞれAs₂S₃, Sb₂S₃膠質の凝結および浮遊率とNaClの濃度との関係を示したものである。As₂S₃およびSb₂S₃膠質はいずれもNaClのある濃度以上において浮遊しはじめる。この時膠質の凝結も同時に認められ検流計のふれを示す曲線は下降する。さらにNaClの濃度が増加すれば浮遊率は100%に近く上昇する。この時As₂S₃, Sb₂S₃粒子は凝結の結果沈降状態に入り検流計のふれを示す曲線は上昇する。閃亜鉛鋳の -1μ 粒子の懸濁液に関してはいわゆる透明膠質液におけるごとく、凝集の開始点を認めることは困難で、鋳粒が沈降する状態に入つて始めて曲線が上昇する。このため検流計のふれを示す曲線と浮遊率を示す曲線との間に多少のずれが認められるものと思われる。

第10図はアルギン酸ソーダの影響を求めた実験結果を示したものである。アルギン酸ソーダには強力な分散効果が期待されるので実験は試料鋳液にCuSO₄ 1.0m.mol/lを添加し鋳粒を凝集状態におき、これにアルギン酸ソーダを添加してその影響を求めた。その結果150~300meshの鋳粒についてはアルギン酸ソーダの濃度が低い時は浮遊率はほとんど100%に近い。しかしアルギン酸ソーダの濃度が著しく高くなれば浮遊率は低下する。 -1μ 鋳粒については凝集状態においては浮遊率はきわめて高く、アルギン酸ソーダの濃度が増加し鋳粒の分散効果が認められる時浮遊率は著しく低下する。

以上の実験の結果から電解質の浮遊率におよぼす影響は -1μ の微細鋳粒について顕著であり、人工硫化物の

膠質について認められた凝結と浮遊率との関係は閃亜鉛鋳の微細粒子についてNaCl, AgNO₃, CuSO₄, ZnSO₄およびアルギン酸ソーダを添加した場合に明瞭に認められる。

N. W. Taylor, H. B. Bull²²⁾氏あるいはA. M. Gaudin²³⁾氏の認めた陽イオンによる抑制効果は本実験の結果からは粗大粒子についても認められない。このことは電解質の種類、濃度などの実験の条件の相違に由来するものかと思われる。N. W. Taylor, H. B. Bull氏の実験における電解質の濃度は本実験のそれより著しく高い。

次に -1μ 鋳粒の浮遊率に対するCuSO₄およびZnSO₄の影響をさらに確める目的をもつてCuSO₄の濃度0, 0.05, 0.4m.mol/l, ZnSO₄の濃度0, 0.1, 0.4, 0.7m.mol/lについて鋳液のpHを3~12に変化した時の浮遊率を求めた。実験の結果は第11, 12図に示すようである。微細鋳粒の浮遊率はCuSO₄の添加によりpHの広い範囲で著しく高くなる。ZnSO₄の影響はCuSO₄のように単純ではない。ZnSO₄の濃度0.1, 0.4, 0.7m.mol/lいずれの場合も鋳液のpHが高い場合は浮遊率は著しく低下する。ZnSO₄により浮遊率の著しく高くなるpHの領域は比較的せまい。

電解質の鋳物浮遊性におよぼす影響は複雑で画一的にのべることはできないが、本実験の結果から電解質による鋳粒の凝集または分散が微細鋳粒の浮遊性に影響をあたえる要因の一つであることは明らかと思われる。

4. 総 括

葡萄鋳山産閃亜鉛鋳の -1μ ならびに150~300mesh鋳粒の浮遊率に対する鋳液の水素イオン濃度およびNaCl, AgNO₃, CuSO₄, ZnSO₄, アルギン酸ソーダの影響を求めた実験の結果を総括すれば次のようである。

(1) -1μ 鋳粒の浮遊率は鋳液のpHの広い範囲で著しく低い。しかし150~300meshの鋳粒はきわめてよく浮遊し、 -1μ 鋳粒と150~300mesh鋳粒との間に浮遊性の著しい相違が認められる。

(2) -1μ 鋳粒の浮遊率はNaCl, AgNO₃, CuSO₄, ZnSO₄の濃度低く鋳粒が分散状態を呈する時0に近く、電解質の濃度高く鋳粒の凝集の進行した状態では100%に近く上昇し、電解質の濃度の変化により浮遊率はほぼ0~100%の変化を示す。

(3) -1μ 鋳粒の浮遊率はアルギン酸ソーダの分散効果にしたがい浮遊率は低下する。

(4) 150~300mesh鋳粒の浮遊率に対するNaCl, AgNO₃, CuSO₄, ZnSO₄の濃度の影響は -1μ 鋳粒におけるほど顕著には認められない。

(5) CuSO₄は鋳液のpHの広い範囲で -1μ 鋳粒

の浮遊を著しく促進し、 ZnSO_4 は鉱液の pH の比較的狭い範囲で -1μ 鉱粒の浮遊を促進する。

謝辞

実験の試料を提供された葡萄鉱業所長緒方乙丸氏，研究に多大の御援助を与えられた京都大学西原清康教授，九州大学前田孝矩教授，伊藤尚教授，越山季一教授，大森恭輔教授に深厚の感謝をささげる。

文 献

- 1) W. Petersen: Schwimmaufbereitung, 1936, 97~105.
- 2) A. F. Taggart, T. C. Taylor, A. F. Knoll: Trans. A. I. M. E., Milling Methods, 1930, 217~260.
- 3) O. Sommer: Schwimmaufbereitung(Petersen), 1936, 102~103; Metall u. Erz, 29, 1932, 268~269.
- 4) E. Edser: Flotation (Gaudin), 1932, 49.
- 5) H. L. Sulman: Flotation (Gaudin), 1932, 49.
- 6) A. M. Gaudin: Flotation, 1932, 49.
- 7) N. W. Taylor, H. B. Bull: Jour. Phys. Chem., 33, 1929, 641~655.
- 8) 大山 正: 優先浮遊選鉱新論, 昭和7年, 79~130.
- 9) A. F. Taggart, G. R. M. del Giudice, O. A. Ziehl: Trans. A. I. M. E., 112, 1934, 348~381.
- 10) A. W. Fahrenwald, J. Newton: Eng. Mining Jour., Jan., 1937, 23~28.
- 11) T. C. Fitt, A. W. Thomas, A. F. Taggart: Trans. A. I. M. E., 153, Metal Mining, Milling Methods, 1943, 493~499.
- 12) 梶谷 敬: 名古屋工業技術試験所報告, 4巻, 1号1955, 41~45.
- 13) 向井 滋: 日本鉱業会誌, 68巻, 769号, 昭和27年, 313~318.
- 14) 向井 滋: 九州大学生産科学研究所報告, 17号, 昭和30年22~46.
- 15) 向井 滋: 日本鉱業会誌, 69巻, 782号, 昭和28年, 291~
- 16) 向井 滋: 九州大学生産科学研究所報告, 17号, 昭和30年, 1~21.
- 17) 向井 滋: 16) と同じ
- 18) 向井 滋: 16) と同じ
- 19) 向井 滋: 九州大学生産科学研究所報告, 16号, 昭和30年
- 20) 向井 滋: 15), 16) と同じ
- 21) 向井 滋: 14) と同じ
- 22) N. W. Taylor, H. B. Bull: 7) と同じ
- 23) A. M. Gaudin: Principles of Flotation (Sutherland, Wark), 1955, 67~68.

特 許 出 願 公 告（鉱業関係）

公告 番号	分 類	願書番号	発 明 の 名 称	出 願 人	
				都府県 国 籍	氏 名（名称）
1101	9 A 210	30-32927	爆発性水流応用試錐方法	徳 島	中 茂 樹
1102	10 A 731.11 (67 J 51)	30-28345	誘導加熱装置	米 国	ウエスチングハウス, エレクト リック, コーポレーション
1301	9 B 110.1 (9 A 210.1)	28- 597	鉱山用吸込式採錐	東 京	菊 川 三 郎
1302	10 A 601	30-33933	押 型	神奈川	タンガロイ工業(株)
1303	10 R 121 (14 J 12)	28-20013	粉末硫黄製造法	福 岡	三 戸 雅 逸
1503	10 C 121.1 (10 J 221.2)	30-29827	ニッケル及びマグネシウムを含む鉱石からニ ッケル合金及び金属マグネシウムを得る方法	千 葉	堀 居 太 郎
1504	10 E 123	29-28996	チタニウムの電解製造法		金属材料研究所長
1505	10 R 122.2	30-15151	硫黄鉱の製錬法	東 京	三菱金属鉱業(株)
1506	10 P 11 (10 P 22) (15 F 2)	30- 9024	含微量ゲルマニウム銅鉱石より酸化ゲルマ ニウムの製造法	山 梨	武 内 次 夫
1703	10 G 21	30-16619	特殊構造の電気炉を用い炭素還元により純度 高き金属タングステンを直接製造する方法	北海道	図 所 忠 則
1705	10 J 222.7	30-33534	ニッケル及びコバルトを選別分離する方法	米 国	ケミカル, コンストラクショ ン, コーポレーション
1802	10 E 121 (12 C 21) (10 E 221)	30- 3257	チタニウムまたはジルコニウムのハロゲン化 合物を熱分解して精錬する方法	東 京	鹿 内 徳 保
2001	10 E 123	30-16318	チタンの改良製造法	英 国	インペリアル, ケミカル, イン ダストリース, リミテッド
2002	10 H 1 (10 J 126)	30-24140	硫酸又は硫酸マンガンを添加剤とするマン ガン鉱の団鉱法	東 京	ダイヤモンド, アルカリ, カン パニー