酸化第2鉄懸濁液に対する磷酸イオンの分散効果について*

正 会 員 下 飯 坂 潤 三**
正 会 員 遊 佐 美 津 雄***
松 岡 功***

On the Dispersion Effect of Phosphorous Ion of Ferric Oxide Suspension

Junzo SHIMOIZAKA, Mitsuo YUSA and Isao MATSUOKA

The effect of phosphorous ion on the dispersion of ferric oxide suspension has been studied by the measurements of the amounts of adsorption ζ -potential and so on.

The experimental results are as follows:

ζ -potential of ferric oxide increases not only with the concentration of hydroxyl ion, but also with that of phosphorous ion in the solution. ζ -potential is, however, higher in the presence of phosphorous ion than in the absence at the same pH value. It is considered that this difference is due to the adsorption of phosphorous ion on the surface of ferric oxide. The suspension always disperses where ζ -potential is high.

The effect of phosphorous ion on the dispersion of ferric oxide suspension should be attributed to the increase of electrostatic repulsion resulted from the adsorption of phosphorous ion and hydroxyl ion formed by hydrolysis of phosphate on the surface of ferric oxide.

1. 結 言

重液選鉱において擬重液として酸化第2鉄を主成分とするパイライト・シンダーや磁鉄鉱等の酸化鉄懸濁液が使用されている例が多い。擬重液としての性能は懸濁液の比重はもとより安定性や粘性によって決定されることはもちろんである。したがってこれら懸濁液の安定性や粘性について検討することは重液選鉱の基礎的研究としても意義あることと考えられる。

懸濁液の安定性は無機電解質の存在により影響されることは多々認められるところであり、とくに磷酸イオンは有効であるといわれている¹⁾。また懸濁液の安定性はpHにより大なる影響をうける例の多いことから²⁾、磷酸イオンの分散効果が果してその特性吸着にもとづくものか、または磷酸イオンの加水分解によるpHの変化に基づくものかについて吸着量測定、 ζ 電位の測定、分散度の測定等により検討を行なった結果について報告する。

2. 予 備 知 識

2.1 懸濁液の凝集分散に対する Verwey と Overbeek の理論³⁾

* 昭和35年11月17日受理

昭和35年度日本鉱業会春季大会において発表

** 工博 東北大学助教授 鉱山工学科

*** 東北大学助手 鉱山工学科

※ 酸化第2鉄等酸化物の表面電位決定イオンは H^+ 、乃至 OH^- と考えられている。

懸濁液の凝集分散に対する Verwey と Overbeek の理論についてはすでに著者らは紹介したが²⁾、ここでまた本報告の記述の都合上簡単に述べてみる。

懸濁液内において2つの粒子間には同符号電気の斥力による反発エネルギーと Van der Waals の吸引エネルギーが同時に作用しており、前者は Gouy-Chapman の電気二重層模型を基礎として電気二重層の作用があまり強くない場合には平板粒子に対して近似的につぎのように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} V_R &= \frac{64\pi kT}{\kappa} \gamma^2 \cdot \exp(-2\kappa d) \\ \gamma &= \frac{\exp\left(\frac{Z}{2}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Z}{2}\right) + 1}, \quad Z = \frac{Ve\phi_0}{kT} \\ \kappa &= \left(\frac{8\pi ne^2 v^2}{\epsilon kT}\right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \dots\dots (1)$$

ただし、 n : バルク溶液中の対イオンの単位容積中の数、 k : ボルツマン常数、 T : 絶対温度、 V : 対イオンのイオン価、 e : 素電荷、 ϕ_0 : 固体表面の電位、 ϵ : 誘電率、 d : 粒子間距離の $1/2$ 、 κ : イオン雰囲気厚さの逆数である。

一方吸引エネルギーは粒子の大きさが粒子間距離に比較して十分大きくなれば近似的につぎのように表わされる。

$$V_A = -\frac{A}{48\pi d^2} \dots\dots (2)$$

ただし A : Hamaker 常数である。

これらの二つのエネルギーを合成し粒子間距離の函数として図示すると、ある粒子間距離においてポテンシャル障壁 (potential energy barrier), V_m があらわれ、この V_m の値が熱運動エネルギー, kT より大であれば粒子は分散され、逆に低ければ分散が妨げられると考えられる。吸引エネルギーというものがある粒子間距離のみの函数であるとすれば、 V_m の値は反発エネルギー, V_R によって左右されるであろう。ここで反発エネルギー, V_R は表面電位があまり高くない場合は近似的に次式によって表わされる。

$$V_R = \frac{\epsilon}{2\pi} \kappa \cdot \zeta^2 \cdot \exp(-2\kappa d) \dots\dots\dots (3)$$

すなわち、 V_m の値はイオン雰囲気の高さ、 $1/\kappa$ と ζ 電位によって決定され、 ζ 電位が大きいほど V_R が大、すなわち V_m が大となつて分散され易くなり、また一方電解質濃度が小となるとイオン雰囲気の高さが大、すなわち拡散層が増大されるために粒子間の反発は長い距離においても有効となり、吸引ポテンシャルの効果が劣勢となるために粒子は分散され易くなると考えられる。

2.2 ζ 電位と固体表面へのイオンの吸着

ζ 電位は固体表面に吸着されたイオンの数とそのイオン価に影響され、イオンが吸着されると ζ 電位はそのイオンの符号にしたがつて変化し、しかもそのイオンのイオン価が大であるほどそれが著しい。

イオン濃度が増すと一般に吸着量が増大し、その吸着イオンの符号にしたがつて ζ 電位は増加してくるわけであるが、しかしイオン濃度が著しく増加してくると拡散層が圧縮されるためにイオンの吸着による ζ 電位の上昇が打消されて逆に減少してくる。

2.3 pH 変化による磷酸塩の解離イオンの濃度分布

磷酸カリは (4) 式のように加水分解され K^+ , H^+ , OH^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{--} , PO_4^{---} に解離される。

(4) 式において K_3PO_4 の加水分解の結果としての H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, PO_4^{---} の濃度分布が pH によって一義的に決定されることがわかる。そこで今 C mol/l の K_3PO_4 の加水分解によって生ずるこれら磷酸イオンの分布が pH によってどのように変化するかを計算してみよう。 K_3PO_4 の濃度が C mol/l であるから

$$[H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{--}] + [PO_4^{---}] = C \dots\dots\dots (5)$$

であり、これと (4) 式より

第1図
 K_3PO_4 の加水
分解による解
離イオンと
pH との関係

$$\left. \begin{aligned} [H_3PO_4] &= \frac{C}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3}} \\ [H_2PO_4^-] &= \frac{K_1}{[H^+]} [H_3PO_4] \\ [HPO_4^{--}] &= \frac{K_1K_2}{[H^+]^2} [H_3PO_4] \\ [PO_4^{---}] &= \frac{K_1K_2K_3}{[H^+]^3} [H_3PO_4] \end{aligned} \right\} (6)$$

が得られる。したがって水素イオン濃度と磷酸カリ濃度が与えられるならば、これら磷酸イオン濃度は (6) 式によって計算し、これを第1図に示す。第1図から pH 3 ~ 7.2 では $H_2PO_4^-$, 7.3 ~ 11.3 では HPO_4^{--} , 11.3 以上では PO_4^{---} がこれらイオンのうち圧倒的多数を占めていることがわかる。

3. 実験試料並びに実験方法

懸濁質として硫酸鉄を 700°C で焙焼して得られた人工ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) を使用した。その比表面積が B. E. T. 法により約 300,000 cm²/g と測定された非常に微粒のものである。

実験方法は懸濁液の分散状態の観察、 ζ 電位測定、吸着量測定の3つより成っている。なお磷酸塩として市販磷酸カリ特級試薬を使用し、pH 調節は KOH と HCl の稀薄溶液で行ない、測定は新興通信製ガラス電極式 pH メーターによつた。

3.1 分散状態の観察

3 g の酸化第二鉄と 50 cc の電解質溶液を試験管に入れ空気中の炭酸ガスによる pH の変動を避けるためにゴム栓で密栓した後、振盪混合し、4 時間静置後懸濁液の濁りを肉眼で観察した。分散状態では光度計による測定が入射光をほとんど透過せず不可能であつたため、肉眼的

観察によつた。幸いにして分散と凝集の境界が非常に臨界的であつたため観察が容易であつた。

3.2 ズータ電位測定

ズータ電位の測定は顕微鏡式電気泳動装置によつた。この際、試料溶液中へ直接電極を挿入すると電解質を添加した場合、発泡、分極作用を起すので Cu-CuSO₄ 電極と KCl 寒天塩橋にて電極部と泳動部を連結することにより、これらの欠点を除いた。電気伝導度測定はコールラウシュブリッジによる通常の方法を用いた。

3.3 吸着量の測定

P³²を含む K₃PO₄ 溶液 50cc と 3g の酸化第二鉄を混合し 4 時間放置後溶液と酸化第二鉄粒子を遠心分離し、それぞれステンレス・スチール製試料皿に入れ赤外線ランプで乾燥し、トレーサー法により吸着量を測定した。計数装置は神戸工業製ガイガーカウンターを使用した。

4. 実験結果および考察

第2図は酸化第二鉄懸濁液中の K₃PO₄ 濃度を変化させた時の分散状態と ズータ電位を表わしたもので横軸に K₃PO₄ 濃度、縦軸に ズータ電位がプロットされており、斜線の部分が分散状態を示している。図は K₃PO₄ の濃度 5×10⁻⁴~10⁻²mol/l の範囲で分散され、それより濃度が高くなると凝集することを示している。一方 ズータ電位は濃度 2×10⁻³mol/l の付近まで直線的に増加し、それより濃度が高くなるにつれて徐々に減少している。第3図は K₃PO₄ の濃度を変化させたときの酸化第二鉄への磷酸イオンの吸着量を示しており、この図によれば濃度が高くなるほど吸着量は増加してくることがわかる。これより酸化第二鉄懸濁液の分散に磷酸イオンの吸着にもとづく ズータ電位の負方向への増大による粒子間の反発エネルギーの増大によつてもたらされ、K₃PO₄ 10⁻²mol/l より濃い場合は拡散層の圧縮によつて凝集されるものと一応解釈されよう。一方 K₃PO₄ の加水分解の際、解離される OH⁻ のため磷酸カリの濃度が高くなるにしたがつて pH 値も大となつてくる。第2図の曲線上の数値はその濃度における懸濁液の pH 値を示したものであつて pH が 4~11.5 まで変動しておりこの懸濁液の分散は果たして磷酸イオンの吸着によつてもたらされるものか明らかでない。そこで K₃PO₄ を含まぬ系と分散が完全であるとみなされる K₃PO₄ 濃度 10⁻³mol/l を含む系とについて pH を変化させて ズータ電位の測定と分散状態の観察とを行なつた。この結果を第4図に示す。K₃PO₄ を含まぬ系においては pH が大になるにつれて ズータ電位は直線的に増加し pH 12 付近より急激に減少する。分散状態は pH 9 付近より 12 付近の間で観察され、12 をわずかに越したところで急激に凝集されることを示す。一方 K₃PO₄ を含む系においては分散領域は、K₃PO₄ を含まぬ系に

第2図 分散度とジータ電位と K₃PO₄ 濃度との関係

第3図 K₃PO₄ 濃度と吸着量の関係

- K₃PO₄ を含まぬ場合のジータ電位
- x— K₃PO₄ 10⁻³mol/l を含む場合のジータ電位
- K₃PO₄ を含まぬ場合の分散領域
- K₃PO₄ 10⁻³mol/l を含む場合の分散領域

第4図 分散度とジータ電位と pH との関係

比してかなり広がっており、しかも酸性側にずれている。ズータ電位は pH が高くなるにつれて直線的に増加し、pH

第5図 pH と吸着量の関係

11~12 付近で減少していることは K_3PO_4 を含まぬ系と同様であるが、しかし pH 11.5 付近までは 30~40mV もその値が大きく、しかも直線部分の勾配が急であることを示している。この 30~40 mV の差が磷酸イオンの吸着にもとづくものとするならばその差がもつとも大きい pH 9 付近でその吸着量ももつとも大であろう。しかし第5図の吸着曲線は酸性側で吸着量大でアルカリ性になるにつれて吸着量が減少してきていることを示している。前述したように K_3PO_4 の加水分解によって生ずるイオンは pH によってその分布を異にしており、一方吸着イオンのイオン価が大になればそれによる電位の変化は大きいわけであるから酸性側で吸着量が多くて電位の差が小さいのは吸着イオンが1価の $H_2PO_4^-$ であつて、もつとも電位の差が大きい pH 9 付近では2価の HPO_4^{2-} が吸着イオンであり、一方非常に高い pH では3価の PO_4^{3-} が吸着され難いと仮定すれば了解されよう*。また、アルカリ側での K_3PO_4 を含む系と含まぬ系との分散域のずれは磷酸イオンのためのイオン強度の増大によるイオン雰囲気圧縮のためと考えられる。事実 Debye-Hückel の近似式によつて計算してみるとイオン雰囲気厚さ、 $1/\kappa$ が $3.2 \times 10^{-7} \text{cm}$ に圧縮されたところで両者とも凝集しはじめていることがわかる。この一致は以上の理由が妥当であることを示すものと考えられる。

以上のことより磷酸イオンの分散効果と pH との関係についてさらにくわしく述べると pH が低いところでは磷酸イオンの吸着が大であるにもかかわらず凝集するのはおそらく磷酸イオン（この場合はほとんどが $H_2PO_4^-$ であろう）の吸着によるポテンシャルの変化が表面電位決定イオンとしての H^+ の吸着によつて中和されてしまうからであり、このことは電位の測定結果と合致する。

pH が高くなるにつれて H^+ の中和作用が妨げられてくと同時に第1図に見られるように1価の HPO_4^{2-} イ

オンの濃度が減少してきて2価の HPO_4^{2-} イオンの濃度が高くなつてくるために電位が負方向にさらに増大してくる。その結果反発ポテンシャルが高くなり遂に分散状態となると思われる。

つぎにさらに pH が高くなつてくると OH^- イオン濃度が激増してくるため、この OH^- が酸化第二鉄に吸着されるために分散剤としてもつとも有効であろうはずの PO_4^{3-} が吸着する余地がなくなるために、その効果があらわれないばかりかこの3価の PO_4^{3-} イオンのためにバルク溶液中のイオン強度が非常に大となり、イオン雰囲気圧縮のため反発ポテンシャルよりも吸引ポテンシャルが優勢となり凝集がみられると推定される。

以上のことより磷酸イオンの分散効果は磷酸イオンと OH^- イオンの両者の吸着により負方向に電位を上げ反発ポテンシャルを高める結果生ずると考えられる。

5. 総 括

酸化第2鉄懸濁液に対する磷酸イオンの分散効果について電位の測定と磷酸イオンの吸着量の測定等によつて次のような実験結果が得られた。

(i) 酸化第2鉄懸濁液中において磷酸イオンの濃度が増加すると電位が負方向に高くなり $3 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の付近より分散しはじめるが $2 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ の付近より電位は減少し 10^{-2}mol/l の付近より凝集される。（磷酸イオンの濃度が大になると加水分解によつて OH^- の濃度が大になる（第2図）。

(ii) 酸化第2鉄懸濁液中において OH^- イオンの濃度が増加すると電位が負方向に高くなり、それにしたがつて pH 9 付近より分散しはじめるが pH 12 付近で電位が減少しはじめるとともに凝集される（第4図）。

(iii) 磷酸イオン 10^{-3}mol/l を含む酸化第2鉄懸濁液中においても (ii) の場合と同様に OH^- イオンの濃度が増加すると電位が負方向に高くなり、それにしたがって pH 6 付近より分散しはじめるが、pH 11 以上で電位の低下とともに凝集する。しかし (ii) の場合と比較して分散領域がかなり広がっておりしかも酸性側にずれている。さらに pH 11.5 付近までは電位が 30~40 mV 高い**（第4図）。

以上の実験結果より酸化第2鉄懸濁液において磷酸イオンと磷酸塩の加水分解によつて生ずる OH^- イオンが酸化第2鉄の表面に吸着され、電位を負方向に高め、それによつて同符号電気の斥力による反発エネルギーを大ならしめる結果分散されると考えられる。また高い pH 値において見られる凝集は拡散層の圧縮のためと考えられる。

最後に磷酸塩の加水分解によつて生ずる $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} のどのイオンがとくに分散に有効で

* これについては OH^- イオンの吸着のために PO_4^{3-} イオンが酸化第二鉄表面から電気的に反発されて吸着され難くなるのであろう

** これは磷酸イオンの吸着にもとづくものと考えられる（第3図）。

あるということについては明らかでないが、いずれにせよ負の表面電位の酸化第2鉄にこれら負のイオンがなぜ吸着されるかとの大きな疑問が残されている。この疑問は今後検討を要する興味ある問題であると思われる。

本研究に際し終始懇篤なる御指導御鞭撻を賜った岩手大学工学部、大山正教授、東北大学工学部、鈴木廉三九教授に深謝する次第である。また多大の御支援を頂いた東京都立大学理学部、佐々木恒孝教授、ならびに実験に際し有益な御助言を頂いた東北大学選鉱製錬研究所、白

井進之助講師に感謝するものである。

なお本研究の一部は文部省科学研究費によつた。あわせて謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 中久木潔・村岡徹介：“重液選炭”，p. 44（昭和26年）
- 2) 白井進之助・下飯坂潤三：浮選 11, p. 5~11, 1959.
- 3) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids" (1948).
- 4) James E. LuValle and Juanita M. Jackson: J. Phys. Chem. Vol. 61, p. 1216~1222 (1957).
- 5) 日本化学会：化学便覧, p. 868（昭和33年）

我国最近の選鉱実収率算出諸問題アンケート結果について

(24ページへ続く)

1. ま え が き

昭和35年秋全国金属鉱山83カ所に対し選鉱実収率に関する諸問題をアンケートした。その際主として銅鉱処理系統を中心として管理上に及ぼす影響について考察したが、ここにはそのアンケートから得られた、①鉱量測定法②サンプリング法、③実収率の計算方法、④実収率計算桁数等の傾向について図示御参考に供する次第である。また特に銅鉱処理系統を中心として検討した実収率の精度についての考察も合わせて述べる。

2. アンケート結果

(1) 選鉱管理アンケート回答

依頼鉱業所 83 (100%) 回答鉱業所 62 (75%) 返送鉱業所（閉山、縮少、解散により操作していないもの）21 (25%)

(2) 実収率算出方法アンケート

依頼鉱業所 62 (100%) 回答鉱業所 53 (85%)

(3) 銅分析方法和その試料採取量（下表参照）

試料採取量 (g)	銅 種				精 銅				尾 銅				
	2.0	1.0	0.5	不明	0.5	0.2	0.3	不明	3~5	2.0	1.0	0.5	不明
分析方法													
滴定法 試料採取数計	1	9	2	1	26	2		3		3	7		1
滴定法およびポーラログラフ			2		31						11		
ポーラログラフ 試料採取数計		3	2							3	5	1	
ポーラログラフおよび比色法 試料採取数計												9	
比色法 試料採取数計			3								3		
比色法および滴定法 試料採取数計	8	9	2		6	4	2		4	7	6	2	4
比色法および滴定法 試料採取数計		19				12				23			
分析行わずおよび不明						4							
合 計		6				1					2		
		48				48				48			

(5) サンプリング法

(4) 鉱量測定法

積算計とはコンベヤースケール類台秤（チップラー秤量）後にコンベヤースケールで秤量しているものも積算計に含む

(6) 実収率の計算方法

M会社は社内協定で順算法使用但し逆算法を参考に付記する。

(7) 実収率順算法と逆算法の比較（何れが高く出るか）

(8) 実収率の計算桁数