

浮游選鑛の機構

岡村 弘

〔I〕 緒 言

〔II〕 浮游選鑛理論の發達経過

〔III〕 現今浮游選鑛機構概観

〔IV〕 Ostwald の理論

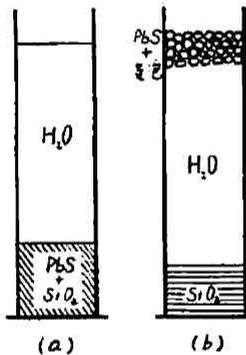
〔V〕 Ostwald の理論を繞る論争

〔VI〕 結 語

〔I〕 緒 言

現今に於て最も重要なる選鑛法たる浮游選鑛法 (Flotation) は、現世紀に於て著しい發達を遂げたのであるが、此方法は最初より經驗的に發展したものであり、従て其理論に關しては可なり後から研究されたのである。今浮游選鑛の概念を與へる爲に簡單なる實驗を示さう。硫化鉛及び石英の粉末混合物を水を入れた硝子シリンダー中に投入して、充分攪拌し暫時放置すると第一圖 (a) の如く水層及び灰色の PbS , SiO_2 の混合物の二層に分れるのが見られる。次に此中へ、微量のコール・タール及びバイン油を添加して攪拌後暫く放置すれば第一圖 (b) の如く三層に分れるのが觀察される。底に沈澱して居る層は白色の石英であり、中間に存在する層は水、一番上に存在するのは黑色を帯びた泡の聚合體である。此泡には黑色の PbS 粉末が無數に附着して居る。茲に吾人は PbS と SiO_2 との分離が出来て選鑛の目的を果した譯である。此實驗が今日の所謂泡沫浮游選鑛法 (Froth Flotation) の基礎を示すものである。

第一圖



第一圖 (a) 及び (b) の差異は、勿論コール・タール及びバイン油の微量に基く事は明かである。コール・タールは捕集劑 (collector; Sammler) の一つで PbS を氣泡に接着せしめる作用を有し、バイン油は起泡劑 (frother; Schäumler) の一つで氣泡を作る試薬である。實際の浮游選鑛に於ては捕集劑、起泡劑の外、抑制劑、活劑、抗毒劑、 pH 調節劑等の浮游選鑛試薬を適當に加へるのであるが、以下述べる理論に關係のあるのは主として捕集劑及び起泡劑である。捕集劑は鑛物と氣泡とを接着せしめる機能を有するもので、以前は水に不溶解性の油が用ひられたが今日では化學的に合成された溶解性の有機化合物が廣く使用される様になつた。コール・タール、クレオソート等は捕集油として、ゼンセート、エロ・フロート、チオカーバニド等は所謂化學的捕集劑として用ひられる。起泡劑は鑛物浮游に必要な泡を生成せしめるもので、液體の表面張力を低下せしめる機能を有する。バイン油、クレゾール酸、ユーカリ油、樟腦油等が起泡劑として使用されて居る。又捕集劑、起泡劑兩者の機能を兼有するものもある。

浮游選鑛の理論は其歴史が新しい爲か、未だ確立するに至らない。理論の發達が實際的方面に對して大いに寄與する事は勿論であるが、理論そのものとしても物理化學にとり興味深い問題である。以下先づ基礎理論を述べつゝ、理論の發達経過を簡単に辿り、次に最近の理論を紹介し度いと思ふ。

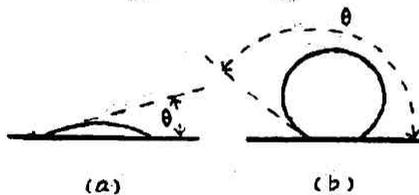
〔II〕 浮游選礦理論の發達經過

泡沫浮游選礦法に於ては、鑛石粉末と水、試薬との混合物なるパルプ (pulp) 中に泡を生ぜしめ、有用鑛物粒を泡に附着せしめ泡の浮力を利用して液面に浮游せしめる。パルプの條件を適當にすれば特定の鑛物粒のみが氣泡と結びついて浮游し(優先浮游選礦)、他のものは氣泡と接着する事なく沈む。従て如何にして鑛物粒と氣泡の聚合體が形成されるかが問題となる。

或種の鑛物例へば金屬硫化物の如きものは粉末状に於ては、其比重が水よりは大なるにも拘らず、注意深く水面に散布すると水の表面張力の爲水面に浮く。此浮游度 (floatability; Schwimmvermögen) は物質に特有なる性質であり、其程度は各物質に依り異つて居る。浮游度は浮游選礦に於ける浮游の難易を示すものであつて、或る鑛物に對して、或浮游方法を適用した時に其鑛物の浮游する量を%を以て示す。浮游し易いものに金屬硫化物、硫黃、炭素、貴金屬等があり、浮游し難いものとして炭酸鑛物、酸化鑛物等がある。併し物質の浮游性は表面の性質に基くもので、其内部の物理的又は化學的性質には關係はない。²⁾ 故に浮游し易い物質でも其表面に浮游度の少い物質の膜を作る事により浮游性を與へる事も出来るし、逆に夫れ自身浮游度の少い物質の表面をよく浮游する物質の膜で覆ふ事に依り浮游が可能となる。浮游度と密接な關係にあるのは濡潤度 (wettability; Benetzbarkeit) である。濡潤度とは或固体表面で或液體が空氣を押しつけて擴がる程度を意味し、固体が液體によく濡れるか否かは固体液體間の附着力が液體分子間の凝集力より大であるか否かにより定まる。例へば清淨なる方鉛鑛は水に濡れ難く濡潤度は小であり、油に對してはよく濡れ濡潤度は大である。而るに石英は水にはよく濡れ、油に對しては濡潤度が小である。勿論物質の種類により濡潤度に差異があり、一般に浮游し易い鑛物は水には濡れ難いが、油に對してはよく濡れる性質がある。浮游選礦に於て、パルプに捕集油を入れた場合方鉛鑛と石英とでは油に對して異つた舉動をする。即ち液内で油は水を押しつけて方鉛鑛の表面を全部又は一部膜状に覆ひ、従て斯る方鉛鑛は氣泡と接着し浮游出来るが、石英は油よりも水に對する濡潤度が大きい爲表面に油の膜を作る事が出来ず従て浮游しない。

然らば濡潤度を比較する尺度として何を選べばよいかと云ふ事に關して、1914年 Valentiner³⁾ 及び Schranz⁴⁾ は接觸角 (contact angle; Randwinkel) を以てした。液體、固体の接觸は其接觸點に於て或角度を示すが、此接觸角は一定條件下に於て其固体、液體に特有なる値を示す。第

第二圖

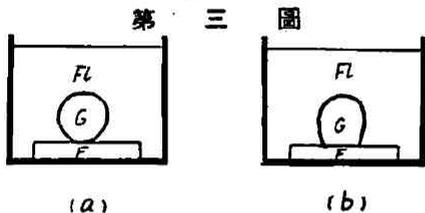


二圖に示す如く固体が液體によく濡れる濡潤度の大なる(a)の如き場合には接觸角 θ は鋭角であり、(b)の如く濡れ難い場合には接觸角は鈍角である。斯して接觸角が浮游度の比較に用ひ得るとせば、第一表に示す如く金屬硫化物の如き水に對して大なる接觸角を持つものは浮游度が

第一表

鑛物	水に對する接觸角	浮游度
方鉛鑛	70°—75°	99%
閃亞鉛鑛	71°—73°	95%—95%
黃鐵鑛	58°—73°	89%—92%
石英	55°—58°	78%—79%
方解石	45°	11%—56%
粘板岩	13°	6%
砂岩	0°	1%

であり、岩石の如く小なる接觸角を示すものは浮游度が小であると説明する事が出来る。氣泡がバルブ中で硫化礦物と接着する時は接觸角は大で第三圖 (b) の如く氣泡は礦物表面に擴がつ

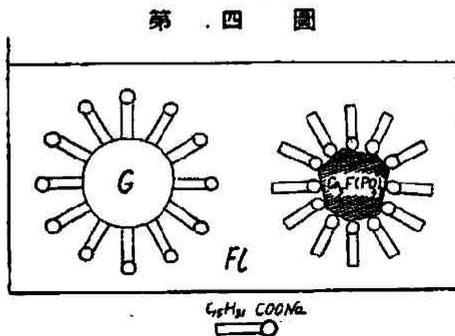


てよく附着し、礦物は氣泡と一體となり浮游可能となる。之に反し第三圖 (a) の如く接觸角が小である場合は浮游が起り難い。斯の如く浮游現象を接觸角で説明する事は、浮游選礦の理論的並びに實際的方面の發達に貢獻する事多大であつたが、此接觸角説 (Contact angle theory) は最近の浮游

現象例へは可溶性捕集劑の作用等を説明する事が出来ない爲今日では用ひられない。併し接觸角は浮游選礦研究に非常に重大なる役割を演じるものである。

續いて現れたのが1915年—1920年頃行はれた靜電氣説 (Electrostatic theory) である。Callow,⁵¹ Ralston,⁶¹ Simmersbach,⁷¹ Vageler⁸¹ 等に依れば、金屬硫化物の如き浮游礦物と捕集油とは其表面に於て反對符號の電荷を有す爲互に牽引し斯る礦物は油覆されるが、脈石、母岩の如きものは捕集油と同符號の電荷を持つ爲互に反撥してしまふとするのである。又、氣泡が油覆礦物に接着するのは、負の電荷を有する氣泡と正の電荷を有する礦物との間に靜電氣的引力が働くと説明するのである。而るに 1921年 Ryschkewitsch⁹¹ は石墨の如き浮游し得るものが氣泡と同様、負に荷電して居る事を證明し靜電氣説の妥當ならざる事を證明した外、Bartsch,¹⁰¹ Traube,¹¹¹ Berl¹²¹ 等に依り此説に矛盾する多くの事實が示され今日では全然用ひられない。

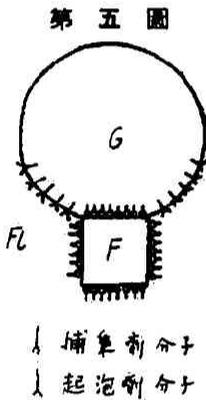
靜電氣説に代つたのが今日の理論の根本をなす所謂キャピラリー説 (Capillary theory) である。物質の濡潤度の原因として界面力の作用を認めなければならないが、其界面力の作用と吸着現象との間には密接なる關係がある。浮游選礦に於て吸着の起る事は Traube,¹¹¹ Langmuir¹³¹ に依り初めて指摘されたのであるが、以後浮游選礦理論は非常な發達を遂げるに至つた。吸着に依り或物質の表面性質に變化を生ずる、従て濡潤度も影響を受ける事になる。例へば親水性の物質が疎水物質を吸着する事に依り疎水性を帯びる様になる。扱て、分子の電氣的極性により物質を分類すれば有極物質 (polar substance)、無極物質 (nonpolar substance)、異極物質 (heteropolar substance) の三種に分ち得る。礦物が有極物質であれば親水性、換言すれば水に濡れ易い。反對に無極物質は疎水性である。異極物質は脂肪酸の如く分子が有極基と無極基とを兼有するもので、Harkins, Langmuir 等に依れば水面に於ける脂肪酸は有極基を水の方へ向け無極基を空氣の方へ向けて水面に直角に排列して居る。一方、礦物の浮游は礦物表面性質如何により基定されるのである故、吾人は礦物の表面性質の吸着による變化を適當に統制して目的を達し得る譯である。即ち浮游現象に於て礦物、水界面に於ける異極物質たる捕集劑の吸着を考へる事が出来る。第四圖は燐灰石をバルミチン酸ナトリウムを用ひて浮游せしめる場合の吸着機構を示す。此際バルミチン酸ナトリウムは捕集劑たると同時に起泡劑である。斯の如く親水性礦物は表面に異極物質を吸着する事に依り、逆に疎水性を示す様になり従てバルブ中で氣泡と接着する可能性が生ずる譯である。之に反し SiO_2 , CaCO_3 等は其結晶格子の構造が捕集劑の



有極基を引きつける力が無く、吸着も氣泡との接着も起る事は無いから浮游しない。要するに捕集剤の機能は浮游せしむべき鑛物表面に水に濡れ難い膜を作り、氣泡との接着を容易ならしめる事にありとするのである。

〔III〕 現今浮游選鑛機構概観

捕集剤等の吸着に関し研究すべきは①吸着は如何なる機構の下に起るか、②吸着の速度、③吸着が起るものとせば接觸角と捕集剤の分子構造との關係等であるが、此處に問題とするのは①即ち吸着機構に就てである。捕集剤が浮游選鑛に際し如何様に作用するかに関し、現在知られて居る諸説¹⁴⁾は次の如くである。



(A) 膜狀吸着説

Wark & Cox,^{14) 15) 16) 17)} Siedler^{18) 19)} 等に依れば可溶性の化學的捕集剤は鑛物表面に膜狀に吸着されるとして居る。此場合捕集剤分子の有極基又は親金屬性基 (metali affine Gruppe) は鑛物表面に向ひ、無極基又は親氣性基 (kapillaraktive od. aerophile Gruppe) は反對に外側に向かつて吸着して居る (第五圖)。そして捕集剤の分子又はイオンにより可なり安定なる膜が鑛物表面上に出来るのであつて、可溶性捕集剤の場合此膜は單分子層である。斯して鑛物表面はパラフィンに似た性質を帯びる事になり、従て液内で空氣が水を押しのけて鑛物表面に接着する事が出来るのである。尙此説は不溶性捕集油の場合にも適用可能であり、有極基は鑛物表面と接觸し無極基は反對側を向いて捕集油が鑛物表面に擴がるのであるとして居る。

(B) 線狀吸着説

Ostwald^{20) 21)} に依り唱へられ Kellermann²²⁾ に支持された線狀吸着^{*}説に従へば、氣泡、水、鑛物の接觸に際し浮游に必要な安定度を與へる爲には、可溶性化學的捕集剤の分子が氣相、液相、固相三相境界線に於て吸着されるだけで足りるとして居る。故に吸着は空氣、水、鑛物の三相境界線に於てのみ起るとする點に此説の特徴がある。但し或場合には膜狀吸着等の起る事を Ostwald は述べて居るが、詳細は〔IV〕 Ostwald の理論に譲る。

(C) 鑛物には元來浮游能力ありとする説

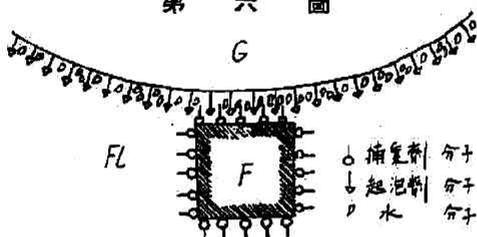
Christmann,²³⁾ Patek,²⁴⁾ Ravitz u. Porter²⁵⁾ 等に依れば、多くの鑛物は捕集剤を加へなくとも浮游能力を有して居ると考へ、例へば硫化鑛物はパルプ中で容易に酸化される結果自然の浮游性を失ふのであるとして居る。其根據として硫化鉛の酸化を防ぐ如きパルプ中に於ては浮游が容易に行はれ得る事が示されて居る。此場合、捕集剤の作用は酸化されたる鑛物を浮游せしめるか又は其表面より酸化膜を置換により取り去るのであると考へられて居る。

(D) 捕集剤、及び起泡剤の補足作用説

此説は (A) 膜狀吸着説の如く、鑛物表面に捕集剤分子の膜狀吸着を假定し、更に氣泡と水との界面には起泡剤分子より成る Gibbs の吸着膜が出来て居るとなし、斯る鑛物の氣泡への接着は鑛物表面上の捕集剤の吸着膜と氣泡表面の起泡剤より成る吸着膜との二膜が、接合する結果であるとするのである。之は Christmann²³⁾ に依り初めて唱へられたが、同様の意味に於て (B)

* Ostwald は線狀吸着を、従來の adsorption に對して adlineation なる語を以て表して、膜狀吸着と區別して居る。

第六圖



線狀吸着説を提唱する Ostwald²⁰⁾ も、捕集劑のみを考へた簡單なる膜狀吸着浮游を單膜吸着浮游となし、捕集劑及び起泡劑の兩者を考慮に入れた場合此複膜吸着浮游の起り得る事を主張して居るが詳細は〔IV〕Ostwald の理論に述べる。又 Siedler²¹⁾ は1932年第六圖を與へて浮游現象の吸着機構

を説明したが、後に此説を棄て現在では (A) 膜狀吸着説を支持して居る。

(E) 濕吸着説

Ostwald²⁰⁾ に依れば、或特別な場合に於て、氣泡と鑛物との接着せる部分の吸着膜には捕集劑分子の外、水の分子が存在するとして居る。(D) に於ける第六圖は濕吸着の一例である。從て斯る場合鑛物表面の吸着膜は水に對して完全には乾いて居ない事になる。濕吸着に就ても〔IV〕Ostwald の理論に於て觸れるであらう。

(F) 吸着の化學説

Taggart^{26) 27)} Gaudin^{28) 29)} 等は (A), (D), (E) に假定されたる捕集劑の吸着を化學法則に従屬せしめんと試みた。Taggart は「浮游選鑛試藥が可溶性の場合、此等の作用の根本は簡單なる化學反應である。」と述べた。彼等の理論は溶解度の考から出發して居る故一名溶解度説とも呼ばれる。例へばゼンセートが鑛物に吸着されるのは、鑛物の表面でゼンセートと金屬とが不溶性ゼンセート鹽の膜を作る時にのみ起り得るとするのである。換言すれば、「吸着は重金屬鹽の不溶性の膜の生成に基く」となすのである。此説に依れば銅のゼンセート鹽は亞鉛のゼンセート鹽よりも溶解度が小である故、銅の鑛物は亞鉛の鑛物よりも容易にゼンセートにより浮游出來ると説明が出来る。併し Gaudin は此化學説の一般適用性に疑問を置いて居る。例へば ZnS は或種のアミンにより浮游せしめ得るが、不溶性硫化物又は不溶性亞鉛鹽は出來て居ないと述べて居る。

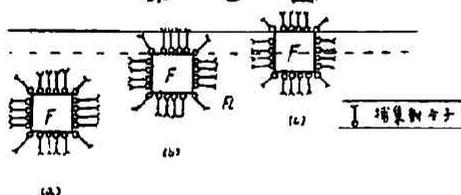
以上六説中茲に紹介し様とするのは、(A) 膜狀吸着説、(B) 線狀吸着説、(D) 複膜吸着説、(E) 濕吸着説に就てであり、特に (B) 線狀吸着説を中心とせる最近の Ostwald の理論^{20) 21)} を主とし度いと思ふ。

〔IV〕 Ostwald の理論

〔浮游吸着現象の種類〕

問題を單純化する爲、水中に鑛物及び岩石の粉末を投入し其處へ捕集劑のみを加へ攪拌した場合を考へよう。大部分の鑛物は水面に可なり安定に保持されて浮ぶが岩石は沈む。從來の説に従ひ吸着理論により此場合を説明すれば、捕集劑分子の親金屬性基は鑛物表面に向ひ親氣性基は逆の方向になる如く、即ち分子は鑛物表面に直角に排列して吸着して居る。斯る親金屬性基及び親氣性基を有する捕集劑分子を二親性 (diphil) 構造を有するものとしよう。脂肪酸は此例である。二親性分子の吸着膜を持たぬ岩石は沈み、斯る吸着膜の出來た鑛物は吸着膜の外部の親氣性基が氣相に向ふ傾向がある爲氣泡に接着し、又は水面に保持されて沈まない。然る時は、斯の如き吸着層を持つ鑛物の氣相接着は第七圖 (b) 及び (c) の二つの場合が可能である。第一に (b) の如く捕集劑分子が水の單分子より成る境界膜中に存在する場合、換言すれば吸着膜が水に濡れて居る場合である。之は (III) (E) に述べた濕吸着の場合に相當する。第二に考

第七圖



へられるのは第七圖 (c) の如く、吸着捕集剤分子は全然氣相内に存在し (b) とは反對に此膜は水に對して乾いて居る場合である。

併し、捕集剤の外に起泡剤を加へた場合は更に吸着機構は複雑となる。起泡剤は空氣、水の境界面に Gibbs の吸着膜を作るから、捕

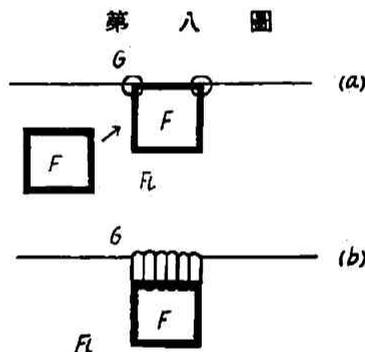
集剤分子の吸着せる鑛物の氣相との接着は上の場合より複雑で、恐らくは此二膜は相互に附着し合ふのであらう。最初に述べた場合を單膜(吸着)浮游 (Ein Film Flotation) とすれば、此場合は複膜(吸着)浮游 (Zwei Film Flotation)-である [III (D) 参照]。

以上は在來の吸着説による吸着浮游の種類であるが、吾人は之等を一括して膜狀(吸着)浮游 (laminare Flotation) と命名する。斯る場合が存在する事は實驗上明白に示されて居るが、常に膜狀浮游説が適用され得るか否かに關して、吾人は次に述べる如き線狀(吸着)浮游 (lineare Flotation) も膜狀吸着浮游とは別に存在し得る事を主張する。

〔線狀吸着浮游説〕

(1) 浮游現象の基礎

浮游現象に於て最も簡單なる場合、固相(浮游鑛物)、液相、氣相(氣泡)の三相が關與して居る。此際、固相は液相中より液相と氣相との境界面に出て來て其處で此三相は緊密に結びつく。斯して氣泡は有用鑛物を作つて浮游するのである。普通捕集剤及び起泡剤等の助けにより三相の結合が起る。而るに三相が最も緊密に結合する場合は三相が直接に、即ち分子の間隔を以て接する場合である。第八圖 (a) に示す如く三相の接觸は境界面でなく、境界線で起つて居る。換言すれば理論的に最も簡單な場合、鑛物は氣泡と界面膜を媒介として接着(第八圖 (b))するのでなく、境界線即ち鑛物粒の周邊に沿ふ一つの環 (Ring) 狀の線に於て、三相が會合して居るのである。第八圖 (a) に於て、O は環の右と左の端を表す。



(2) 捕集剤の使用量

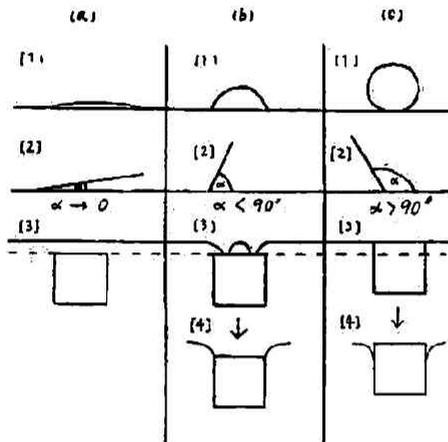
三相接觸に吸着膜の存在する膜狀浮游は所謂不溶性捕集剤の際に考へ得るもので、不溶性捕集剤を使用せる浮游選濃に於ては比較的少量の捕集剤が必要である。而るに最近用ひられる溶解性の化學的捕集剤例へばゼンセート等は、事實驚くべき微量で其機能を發揮する。一噸の鑛石に對し20瓦乃至50瓦で捕集作用を爲し、時には15瓦で足る事さへある Kellermann⁸⁰⁾ に依れば、此量は浮游選濃に於ける鑛粒の大きさの程度では、各鑛物粒上に捕集剤の單分子膜を作るに充分でない、又加へられた捕集剤が全部鑛物に吸着されず鑛物、岩石、水の間に分布する時は勿論、鑛物粒上に膜狀吸着を與へるに足りないとして居る。故に各鑛粒表面に於ける完全なる吸着膜の存在は此場合疑問である。

(3) 鑛物の濡潤度

浮游鑛物の表面は一般に、元來又は „Ölen“ なる操作の爲に疎水性、換言すれば水に對する濡潤度に乏しい。Mayer⁸¹⁾ は水に濡れ易い鑛物粒は氣泡と接着出來ない。唯水に濡れ難い鑛粒

のみが浮游可能である。浮游せしむべき鑛物粒の水に対する濡潤性を全然除く事又は減少せし

第九圖



める事が捕集剤の機能である」と述べたが、之は「不濡潤の原理」(Prinzip der Unbenetzbarkeit)と呼ばれる。若し鑛物が殆ど完全に水に濡れると、水は鑛物表面上に第九圖(a)[1]に示す如く層状に擴がる。最後の静止状態に於ける接觸角は非常に小である((a)[2])。若し完全に水に濡れるならば接觸角は 0° であり、氣相と接觸不能で従て浮游は出来ない。(a)[3]。

鑛物が中程度に水に濡れる場合は第九圖(b)[1]の如く、水は鑛物上で半球状をなし接觸角は 90° より小である。三相界面に於ける鑛物の位置は此場合可なり不安定で、(b)[3]、(b)

[4]の如き位置が考へ得る。

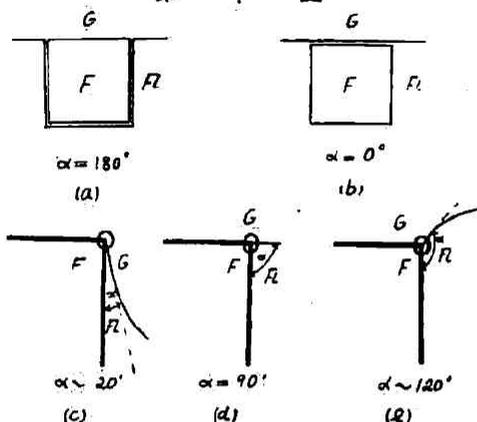
鑛物が遂に水に殆ど濡れない第九圖(c)の場合は、水は鑛物上で殆ど球状であり((c)[1])、接觸角は 90° より大で水に全然濡れない極端の場合接觸角は 180° である。此場合、鑛物の三相界面に於ける位置は(b)の場合と異り安定で、(c)[3]、(c)[4]等の位置が想像される。(c)[3]、及び(c)[4]の位置は接觸角の大きさが決定するもので、(c)[3]は接觸角が 90° (c)[4]は接觸角が約 120° の場合を表して居るのである。

故に完全に水に濡れる鑛物は浮游出来ないが、水に濡れ難い鑛物(第九圖(b)、(c))のみが液の表面張力が適當に大である時浮游可能である。茲に吾々は接觸角の外に、液の表面張力を考慮に入れねばならない。銕針は水(表面張力 $\sigma=78$ dyne/cm)の表面に浮かす事が出来るが、アルコール($\sigma=22$ dyne/cm)、エーテル($\sigma=16.5$ dyne/cm)の表面に浮かす事は不可能である。第九圖(c)[4]を終局に於て示す鑛物粒の、最初(a)[3]の如き状態から氣泡に接着する経過を、(a)[3]→(b)[3]→(b)[4]→(c)[3]→(c)[4]の如き移行により想像する事が出来る。第九圖は浮游現象と濡潤度との關係を示す重要なものである。

水に濡れ難い鑛物のみが浮游出来るのである故、斯る鑛物の界面に於ける位置は第九圖(b)及び(c)の場合のみが可能である。然る時は、鑛物を氣泡なる氣相との境界面に於て固定する爲に、捕集剤分子による氣相、固相接觸面に於ける吸着膜を假定する事は餘分の如くに思はれる。第九圖(b)及び(c)によるに、鑛物の氣相との接着の爲には吸着膜は不必要である。唯鑛物が空氣と水とに同時に接する境界線の性質のみが重要である。即ち、水に濡れ難い鑛物の浮游には、境界面でなく境界線が重大なる役割を演じる様に思はれるのである。

ザンゼートを吸着せる硫化鉛に對して水が $60^\circ\sim 90^\circ$ 間の一定接觸角を與へると云ふ事實は、最近 Gaudin, Rehbinder, Wark & Cox¹⁰⁾等に依り示されたが、此意味は從來漠然と用ひて來た Mayer の「不濡潤の原理」に對して改訂を加へるものである。「不濡潤」とは嚴密な意味に於て接觸角が 180° の場合であつて、接觸角が 180° を示す様な例は浮游選濃に於ては存在しない。先に述べた Mayer の「不濡潤」が浮游の條件でなく、「一定中程度の接觸角を示す中程度の濡潤度」が浮游の條件である。水がザンゼートを吸着せる硫化鉛に對して一定接觸角を與へるとせば、第十圖(c)、(d)、(e)の如く自然に三相境界線を生ずるが、接觸角 $\alpha=180^\circ$ の(a)、 $\alpha=0^\circ$

第十圖



(b) の如き極端な場合には三相境界線は出来ないし、従て気泡との接着による浮游は不可能である。

兎に角、鍍物が空気と水との接觸に際し一定接觸角の存在する事實は三相境界線の實在を確認するもので、線狀吸着説の一つの理論的根據である。

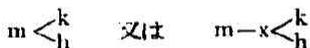
(4) 化學的捕集劑の分子構造

先に膜狀吸着膜生成に際して、捕集劑分子は二親性 (diphil) のものが有利であると述べた。然らば、三相境界線に出来るだけ安定なる吸着浮游環を與へる爲には、捕集劑分子は

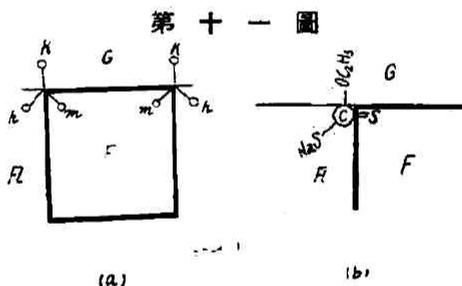
理論的に如何なる構造を持つべきか問題になる。膜狀吸着の場合には二親性であつたが、此場合は三親性 (triphil) 分子構造が適當なのである。浮游系の三相を能ふ限り緊密に接觸せしめる爲には、理想的捕集劑分子は次の三基を含有すべきである。

- ① 親金屬性基 (metall affine Gruppe)
- ② 親水性基 (hydrophile Gruppe)
- ③ 親氣性基 (Kapillarküve od. aerophile Gruppe)

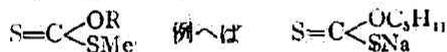
今①を m, ②を h, ③を k で表せば三親性分子は



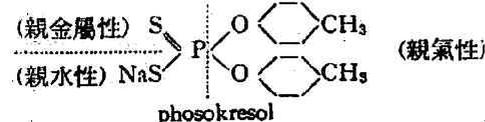
なる構造を持つ。第十一圖(a)に示す如く、斯る分子は氣相、液相、固相の三相境界線に於て單分子列より成る分子環を作り、三相を確保するのである。換言すれば三親性分子は三相を引つかける三重の鈎の如きものと考へる事が出来る。



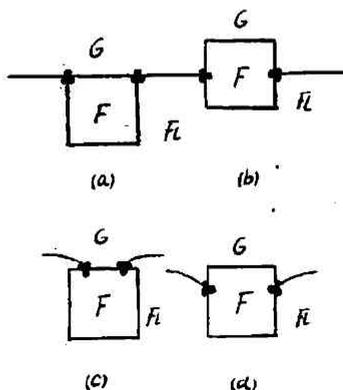
而るに實際上の捕集劑が三親性構造を有する事が例證され得るのである！ 最も有名なるゼンセートは一般に

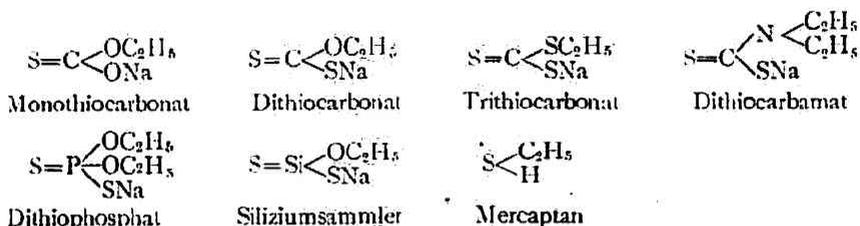


である。S= は親金屬性基で m に相當し、-SNa は親水性基 h に、-OC₅H₁₁ は親氣性基 k に相當する。線狀吸着説によるゼンセートの吸着は第十一圖(b)の如くである。又鍍物の濡潤度の程度等により吸着分子環の位置は第十二圖の如く種々あり得る。次に三親性捕集劑の例を若干擧げよう。

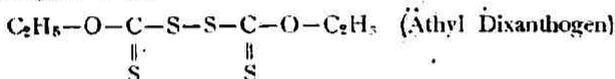


第十二圖





扱て、適當なる線狀浮游効果を與へる爲には、三基の反應程度間には一種の平衡關係又は分配關係が成立して居るべきである。例へば親氣性基が親水性基に比較して反應程度が強大に過ぎると捕集劑としての機能が減退する。ザンセートの場合親氣性基 -OR の R が Heptyl になると、其親氣性作用は -NaS の親水性作用に對して強過ぎ、R は Butyl が最も適當であるとされて居る²²⁾。又、



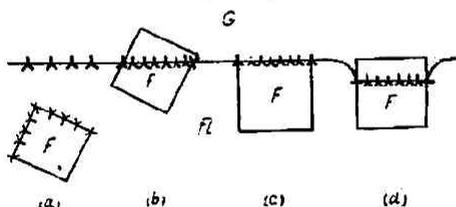
なる捕集劑は親水性基 (h) を缺いて居る故に、水に不溶性で單獨使用に不便である。従て h なる基を化學的に此分子内に導入する事により、此捕集劑の性質は改良されるであらう。一方、親氣性基の存在も亦缺くべからざるものである。Kellermann²³⁾に依れば、二親性捕集劑ではあるが難溶性の $S=C\begin{matrix} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (Thiocarbanilid) 及び可溶性の $S=C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$ (Thiohamstoff) は兩者共に硫化物に吸着されるが、後者は前者と異り氣泡と接着せしめる作用がない。此事實は Thiohamstoff が親氣性基を缺くからであると説明が出来る。

(5) 線狀吸着の生成

吾人は線狀吸着の生成機構を次の如く説明する事が出来る。

〔相境界線による證明〕 先づ捕集劑は氣相、液相の界面(即ち氣泡の表面)に吸着されるよりも、鑛物表面に於て遙に迅速に、且つ、多量に吸着されると假定しよう。勿論捕集劑は親氣性基を有する爲、氣相、液相の界面に吸着される事は考へ得る事である。扱て、吸着の初期に於て吸着分子が吸着面に於て可動性を有する事は Volmer²⁴⁾ に依り實驗的に證明されて居る。即ち此場合、吸着分子は界面に於ける二次元的運動性を有して居るのである。例へば捕集劑分子が鑛物表面に吸着を初める當初は、吸着された捕集劑分子は不動的なものでなく鑛物表面上を幾分動き得る。斯の如く部分的に可動性を有する分子を吸着せる鑛物を第十三圖 (a) に示す

第十三圖



しよう。扱て、浮游選鑛操作に於てパルプは激しく攪拌されて居る故、鑛物は先づ氣相、液相の境界面(即ち氣泡)に衝突する。化學的捕集劑は親金屬性基の外に親氣性基、親水性基を有する故、鑛物表面に吸着された捕集劑分子は氣相、液相境界面に達するや否や三相境界線に確保せられんとする傾向を示す。即ち、吸着分子は三相境界線に一種の引力を受ける。斯の如くして、鑛物に吸着された三親性分子は Volmer の原理により、鑛物の氣相、液相界面への衝突に際し、三相境界線に分子環を作り得る譯である(第十三圖 (b), (c), (d))。境界面に直角方向の鑛物の運動は、此分子環生成に役立つ。そして鑛物表面上に最初吸着された分子は Volmer の原理による二次元的運動性を利用して、三相境界線に集り完全なる吸着分子環生成に迄進むであらう。分子環が第十三圖 (c)

即ち、吸着分子は三相境界線に一種の引力を受ける。斯の如くして、鑛物に吸着された三親性分子は Volmer の原理により、鑛物の氣相、液相界面への衝突に際し、三相境界線に分子環を作り得る譯である(第十三圖 (b), (c), (d))。境界面に直角方向の鑛物の運動は、此分子環生成に役立つ。そして鑛物表面上に最初吸着された分子は Volmer の原理による二次元的運動性を利用して、三相境界線に集り完全なる吸着分子環生成に迄進むであらう。分子環が第十三圖 (c)

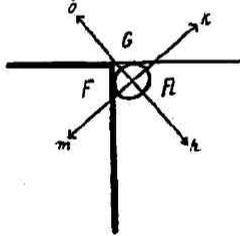
又は (d) の何れの位置を占めるかは、鑛物の濡潤度の程度により決定せらるべきものである。又鑛物粒が圓に示す如き正六面體なる時 (b) より (c), (d) の位置の方が安定なる事は明白である。

最初、捕集剤が氣泡表面より鑛物によつて遙に迅速に且つ多量に吸着されると假定して證明したが、此逆の場合を假定しても殆ど同様に分子環生成を説明出来る。鑛物が捕集剤を吸着して居ないとし、氣泡表面に生ぜる捕集剤分子による吸着膜に鑛粒が衝突する時にも線狀吸着が起る。なんとすれば、捕集剤分子は親氣性基の外に親金屬性基を有する爲、衝突に際し鑛物が捕集剤分子を牽引する結果三相境界線に分子環が出来上る。此場合も氣相、液相界面に於ける吸着分子に Volmer の原理による二次元的運動性を想定するのである。何れにせよ此處に起るのは膜狀吸着でなく線狀吸着である。

鑛物表面に於ける捕集剤分子の二次元的運動性を認める時、斯る分子環の安定度は吸着の當初に於ては小なる如く推察される。併し、吾人の經驗に依れば多くの吸着現象は最初は可逆性を有し不安定なるも漸次不可逆的となる。従て吸着膜は時間の経過又は吸着の進行につれ、漸次安定にして不可動的状態に移行するのである。線狀吸着に於ても同様の事が期待される。

〔形状境界線による證明〕三相境界線 (Phasengrenzante) 同様、形状境界線 (Formgrenzkante)、換言すれば鑛粒の自然の形に出来て居る邊縁に於ては特に他の部分より吸着が起り易い。³⁴⁾ 捕集剤の極少量の時でさへ、形状境界線に於て優先的に吸着が起るのである。之に對應して、吾人の經驗に依れば鑛粒が出来ただけ形状境界線に富み、扁平なる程浮游し易いと言ふ事實がある。又鑛粒の割目、龜裂も同様に、他の部分より特に吸着が起り易い事が想像される。矢張此場合も線狀吸着の起る事が證明されるのである。

第十四圖



(6) 理想的浮游選鑛試薬

三親性分子から更に四親性 (tetraphil) 分子を想像する事は可能である。m, h, k 三基の外に水を撥る油性基 (Ölende Gruppe) を分子内に導入するのである。油性基は第十四圖の δ で示す如く、鑛物、空氣界面に於ける水の流れを妨げる働きを爲す。斯る十字形の分子は膜吸着よりも、分子環生成に適して居るであらう事は明白である。

茲に吾人は、理論的並びに經濟的に理想なる浮游選鑛試薬は一分子内に可溶性捕集剤、氣泡劑の性質の外に、鑛物の濡潤度を減少せしめる油性基が含有されて居るべきであると述べる事が出来る。斯る試薬が線狀吸着を行ふ事は勿論である。既知の浮游選鑛試薬が理想に尙遠いとすれば、上に述べた意味は理想的試薬を求める手掛りとなり得るであらう。

〔總括〕

以上述べた線狀吸着浮游説は決して従來の吸着理論と矛盾するものでなく、之を更に擴張し改良せるものである。浮游吸着現象に多くの種類の存在する事は明白であり、吾人は膜狀吸着浮游現象の存在を決して否定しない。唯茲に述べた新理論は在來の理論で充分に説明する事の出来ない問題を解決するものである。極少量の捕集剤が機能を發揮する事實は、線狀吸着説により初めて説明され、更に現在迄解き得なかつた化學的捕集剤例へば Xanthat, Phosokresol 等が何故強力なる捕集能力を有するかは三親性分子構造により解答が與へられるものである。

[V] Ostwald の理論を繞る論争

Ostwald の理論の發表²⁰⁾ (1932年) 以來、所謂線狀吸着を中心として論議されるに至つた。Kellermann は Ostwald の理論を支持²²⁾ したが、[III] (A) の膜狀吸着説を専ら主張する Wark 及び Cox, Siedler は全然線狀吸着を認めず多くの根據から此を反駁^{14) 16) 15) 19)} して居る。Ostwald も引續き論文を發表^{20) 21)} して自説を主張し、Wark 一派と對立して居る。又 Ostwald は King, ³⁵⁾ Talmud, ³⁶⁾ Rehbindler 等³⁷⁾ に依る最近の研究は彼の線狀吸着説を支持するものとして居るが、Wark は此等の研究は所謂線狀吸着説の確立に寄與するものでないと述べて居る。¹⁴⁾ Ostwald 派と Wark 派との多くの論争點中の一端に就て、次に紹介し度いと思ふ。

(1) 捕集劑の使用量に就て

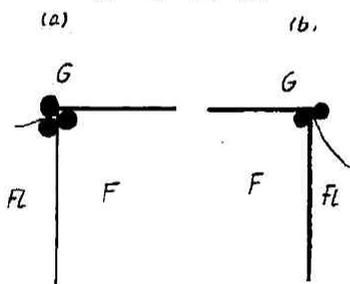
Ostwald は捕集劑の使用量は浮游礦物表面に單分子膜を作るに足りないと言ふ。Kellermann の測定³⁰⁾ (1929年) を基礎として、彼の線狀吸着浮游説の根據としたが、Wark, Siedler は此問題に關し Gaudin 等の計算を引用して居る。Gaudin 等は²³⁾ (1929年)、捕集劑の實際使用量は浮游礦物表面に單分子膜を作るに足る程度なる事を證明した。Kellermann 又は Gaudin 等の測定の中、果して何れが正しいか未だ決定されて居ない現状である。

(2) 三親性構造に就て

Siedler は、 $S=C \begin{cases} O \cdot C_2H_5 \\ S-CH_2 \cdot COOH \end{cases}$ は Ostwald の所謂三親性であるにも拘らず捕集劑としての作用なく、一方二親性分子でも化學的捕集劑として作用するものがある點から、線狀吸着説に異議を唱へたが、之に對し Ostwald は次の如く説明を與へて居る。

三親性構造の分子が必ずしも總て線狀吸着をなす捕集劑とは限らない。丁度二親性分子が必ずしも (例へば醋酸) 膜狀吸着をなす捕集劑でない様に、見掛け上の分子構造のみが捕集劑としての資格を與へない。既に述べた如く、分子内の各基の反應力間には適當なる分配關係が存在するべきである。Siedler の擧げた例は親氣性基の反應程度が親金屬性基、親水性基の二つの反應程度に比し、遙に弱いと考へられる故捕集劑としての機能を持たないのである、次に二親性

第十五圖

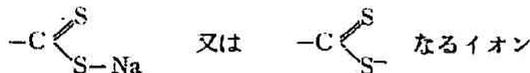


分子でも線狀吸着を爲す事が可能である。第十五圖(a) は三親性分子による線狀吸着であるが、第十五圖(b) に示すのは、境界線の動きを妨げる様に二親性分子が作用して、三相境界線を確保して居ると考へ得る場合である。

又 Wark は次の如くに反駁して居る。Ostwald は $R-S-H$ (Mercaptan) $S=C \begin{cases} OR \\ SH \end{cases}$ (Xanthat) を三親性として説明した際、Mercaptan の場合 SH を分けて S を親金屬性基、H を親氣性基としたが、Xanthat の場合 SH を分けずに親氣性基として居る。従て若し Ostwald の此説明が正しいとせば、Äthylmercaptan と Äthylxanthat とが同一接觸角を與へるとは考へられないが、Wark 等の實驗¹⁷⁾ によれば同一接觸角を示す。又石墨に關する最近の研究³¹⁾ によれば分子でなくイオンが吸着される事が明かにされたが、若し果して然りとせば Ostwald の所謂三親性分子は二親性イオンとして吸着される事になる。

Ostwald は化學的捕集劑の濃度上昇につれ膜狀吸着の起る可能性を認め、例へば吸着ザンセートの =S 基を以て礦物表面に附着し、-OR 基は空氣と結び、-SNa 基は水の分子を牽引す

ると假定した。従て濕吸着浮游が起るとなして居る。之に反し、膜状吸着説を専ら主張する Wark 等の考は、



が礦物表面に附着するとなし、-OR 基は外側を向き空氣と結びつく。-OR 基の爲礦物の疎水性が強くなるのであるとして居る。

[VI] 結 語

先づ浮游選鑛とは如何なる現象を基礎とせるものなるかを説明し、今日に至る迄の理論の發達經過を一瞥した。次いで現在に於ける浮游選鑛機構に關する諸説を概括し、其中、最近の Ostwald の理論を中心として紹介した。Ostwald の理論に關し今日種々の議論が行はれて居るとは云へ、化學的捕集劑の機能を初めて總括的に分子構造上から説明し、進んで理想的捕集劑の分子構造に暗示を與へたる點、從來の理論を一步前進せしめるものであると思ふ。

元來、浮游選鑛は最初から經驗的に發達して來たものであり、其理論は可なり後になつて研究されたのであるが今日尙理論の確立を見るに至らず目下盛に各方面から論議されつゝある事を述べ、茲に擧筆する。

(1936年1月)

文 獻

- | | |
|---|---|
| 1) Mayer, E. W. u. Schranz, H., „Flotation“ (1931). | 14) Wark, I. W., Z. physik. Chem. [A], 173, 265 (1935). |
| 2) Berl, E. u. Vierheller, H., Z. angew. Chem., 36, 161 (1923).
Berl, E. u. Pfannmüller, W., Kolloid-Z., 34, 328 (1924); 35, 106 (1924). | 15) Wark, I. W. & Cox, A. B., Amer. Inst. Min. & Metallurg. Engr. Tech. Publ. 461 (1932). |
| 3) Valentiner, S., Met. u. Erz, 11, 455 (1914); Physik. Z., 15, 425 (1914). | 16) Wark, I. W. & Cox, A. B., J. Phys. Chem., 37, 623 (1933); 37, 797 (1933); 37, 815 (1933). |
| 4) Schranz, H., Met. u. Erz, 11, 462 (1914). | 17) Wark, E. E. & Wark, I. W., J. Phys. Chem., 37, 805 (1933). |
| 5) Callow, I. M., Amer. Inst. Min. & Metallurg. Engr. Tech. Publ. (1916). | 18) Siedler, Ph., Kolloid-Z., 60, 318 (1932); 68, 89 (1934). |
| 6) Ralston, O. C., Min. a. Scien. Press., 111, 623 (1915). | 19) Siedler, Ph., Z. physik. Chem. [A], 174, 73 (1935). |
| 7) Simmersbach, B., Chem. Ztg., 45, 357 (1921). | 20) Ostwald, Wo., Kolloid-Z., 58, 179 (1932); 60, 324 (1932); 68, 103 (1934). |
| 8) Vageler, P., Met. u. Erz, 17, 113 (1920). | 21) Ostwald, Wo., Z. physik. Chem. [A], 173, 393 (1935). |
| 9) Ryschkewitsch, E., Chem. Ztg., 45, 478 (1921). | 22) Kellermann, K., Kolloid-Z., 63, 220 (1933). |
| 10) Bartsch, O., Kolloid-Beih., 20, 1 (1925). | 23) Christmann, L., J. Amer. Cyanamid Co. Tec. Paper 17 (1930). |
| 11) Traube, I., Met. u. Erz 18, 405 (1921); Chem. Ztg., 48, 633 (1924). | 24) Patek, J. M., Amer. Inst. Min. & Metallurg. Engr. Tech. Publ. 564 (1934). |
| 12) Berl, E., Kolloid-Z., 34, 322 (1924); 35, 106 (1924). | 25) Ravitz, S. F. u. Porter, R. R., Amer. Inst. Min. & Metallurg. Engr. Tech. Publ. 513 (1933). |
| 13) Langmuir, I., Gen. Elec. Rev., 24, 1025 (1921); Trans. Farad. Soc., 15, 62 (1920). | |

- | | |
|--|---|
| <p>26) Taggart, A. F., Taylor, T. C. & Knoll, A. F., Amer. Inst. Min. & Metallurg. Engr. Tech. Publ. 247 (1930).</p> <p>27) Taggart, A. F., J. Phys. Chem., 36, 130 (1932).</p> <p>28) Gaudin, A. M., Haynes, C. B. & Haas, E. C., Flotation Fundamentals (University of Utah 1930).</p> <p>29) Gaudin, A. M., "Flotation" (1932).</p> <p>30) Kellermann, K., Kolloid-Z., 47, 273 (1929).</p> <p>31) Wark, I. W. & Cox, A. B., J. Phys. Chem., 39, 551 (1935).</p> <p>32) Kellermann, K., u. Bender, E., Kolloid-Z., 52, 240 (1930).</p> | <p>33) Volmer, M., Trans. Farad. Soc., 28, 359 (1932).</p> <p>34) Ostwald, Wo., Z. physik. Chem. [A], 158, 91 (1931).</p> <p>35) King, N., Kolloid-Z., 62, 343 (1933).</p> <p>36) Talmud, L. D., Z. physik. Chem. [A], 163, 91 (1933).</p> <p>37) Rehbinder, P. u. Mitarbeiter. Kolloid-Z., 65, 268 (1933); 66, 40 (1934); 66, 213 (1934); 68, 82 (1934).</p> <p>38) Gaudin, A. M., Glover, H., Hansen, M. S. & Orr, C. W., Flotation Fundamentals (University of Utah 1929).</p> |
|--|---|