

尿素及チオ尿素を活剤とする石英の気泡摘出

川 崎 晴 通*

Pick up of Silica by Urea or Thiourea as Activator

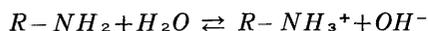
Harumichi KAWASAKI

1. 陰イオン捕集剤による石英の浮選

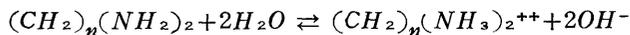
石英の浮選に関する実験的研究はかなり以前より行われており、脂肪酸または石鹼だけでは浮かないが、ある種の金属塩によって活性化されると浮くこと、また pH の調節が重要なことがわかっていた⁽¹⁾。Gaudin と Rizo-Patron は Ba^{++} で石英を活性化しオレイン酸で捕集するときに、オレイン酸イオンとバリウムイオンのモル比が 1 : 1 のときに pH 10.6 で最良の石英浮選が行われることを見出しており⁽²⁾、また Gaudin と Furstenau は界面の電気二重層の考えから Zeta 電位を測定し、石英表面に吸着されたラウリン酸イオンは Stern 層内に選択的に吸着されたバリウムイオンとの会合のみによって保持され界面の電荷の符号をかえると考えた⁽³⁾。以上のことから考えられるように、石英の石鹼浮選には使用する石鹼と等モルの多価陽イオンが必要になってくる。従来はこの目的のために Ba^{++} 、 Ca^{++} 、 Al^{+++} 、 Fe^{++} 等の無機イオンが使用されたが⁽⁴⁾、窯業原料の浮選にこれら無機イオンを使用することは製品の可塑性や軟化点のことを考えると余り好ましくなく⁽⁵⁾、できれば有機塩で活剤として適当なものがあれば、たいいていの低分子有機化合物は焼成温度では揮発するから、製品に対する影響も少ないものと考えて本研究に着手したわけである。多価有機イオンとしては短鎖のジアミンや、トリアミンのイオンが考えられるのが本研究では現在比較的安価に且多量に供給されている尿素をまず対象として研究をすすめた。

2. 尿素を活剤とする石英の気泡摘出

アミンは水中では次のように電離する⁽⁶⁾。



したがってジアミンの場合は次のように電離することも考えられる。



この電離は $Ca(OH)_2$ や $Ba(OH)_2$ の電離に類似しているからカルシウム塩やバリウム塩のかわりに、ジアミンである尿素も活剤として使用可能であることが予想される。

実験は筆者の考案した気泡摘出法により行なった⁽⁷⁾⁽⁸⁾。試料はなるべく純粋な石英を鉄製

* 長崎大学学芸学部化学教室

乳鉢で粉碎し、45~60メッシュの篩分をとり、王水中に一夜放置後数回水洗後、加熱乾燥したものをもちいた。

まず試料0.1gを25mmの中型試験管に入れ水30ccを加え10分間空気を送入してかきまぜる。傾斜法により水及スライムをすて水及pH調節剤を加えて10分間かきまぜ、尿素溶液を加えて30分間、オレイン酸ナトリウム溶液を加えて30分間かきまぜ、気泡摘出を行ない摘出された粒子数をしらべた。摘出時の溶液は30ccになるようあらかじめ加える水の量を加減した。

第1図はパルプのpHが9~10、オレイン酸ナトリウムの0.01%、溶液1ccを加えたとき、尿素の0.001%水溶液の添加量に対する石英の摘出粒子数の変化を示す。

上記の考え方の通り石英が活性化され摘出を行なうことができた。また加えたオレイン酸ナトリウムは0.1mgであるから、それと等モルの尿素、すなわち0.02mg (0.01%、溶液2cc)を加えた場合に最高の摘出数を示すはずである。図から見ると等モルの2倍の尿素を必要としているが、これは使用したオレイン酸ナトリウム、および尿素の含水量の測定の違いによるものか、あるいは後述するように尿素自身の親水性にもとづくものではないかと考えられる。

第2図はパルプ30cc中にオレイン酸ナトリウム0.01%、溶液1cc、尿素の0.001%、溶液4ccを含むときのpH摘出曲線である。ただし図中の黄鉄鉱と鏡鉄鉱の摘出粒子数は実測値に石英に対する比重を乗じた数である。図より明らかなようにpHに9~10において石英は最大の摘出数を示し、pH=10においては黄鉄鉱とほとんど完全に分離し、鏡鉄鉱ともかなり分離することが予知される。

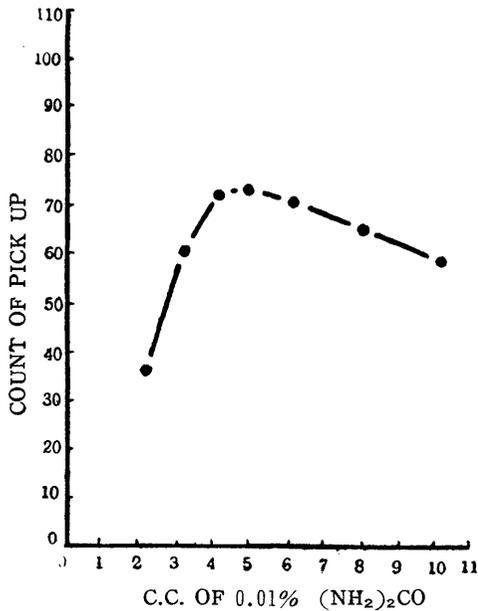


Fig. 1

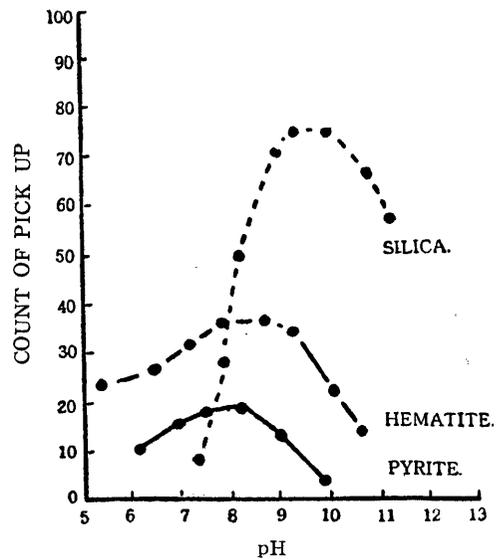


Fig. 2

3. チオ尿素を活剤とする石英の気泡抽出

前述のように尿素は石英浮選の活剤として相当有効なことがわかったが、尿素はその分子内に親水性の—CO—の結合をもっており⁽⁹⁾、活剤としてはたらく場合逆効果が考えられる。したがって—CO—のかわりに—CS—の結合をもつものを考えればこの欠点もなくなるものと考え、チオ尿素による抽出試験を行なった。

第3図はパルプのpHが9~10、オレイン酸ナトリウムの0.001%溶液1ccを加えたとき、チオ尿素の0.001%水溶液の添加量に対する石英の抽出粒子数の変化を示す。

図より明らかなように最高抽出数は尿素を活剤として使用したときの1倍半に近く、また最高抽出物のチオ尿素の添加量はオレイン酸ナトリウムの添加量とほとんど等モルである。すなわち尿素の—CO—結合は活剤としての作用に影響があることがわかる。

第4図はパルプ30cc中にオレイン酸ナトリウム0.01%溶液1cc、チオ尿素の0.001%溶液2ccを含むときのpH抽出曲線である。全般に抽出量は尿素の場合より増加しているが選択性には大きな差はみとめられない。

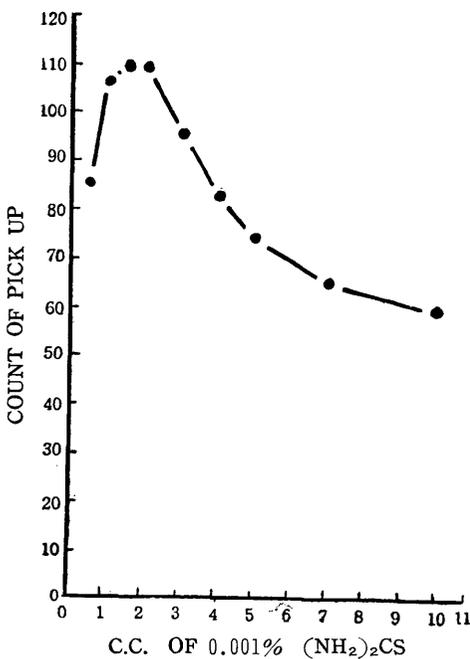


Fig. 3

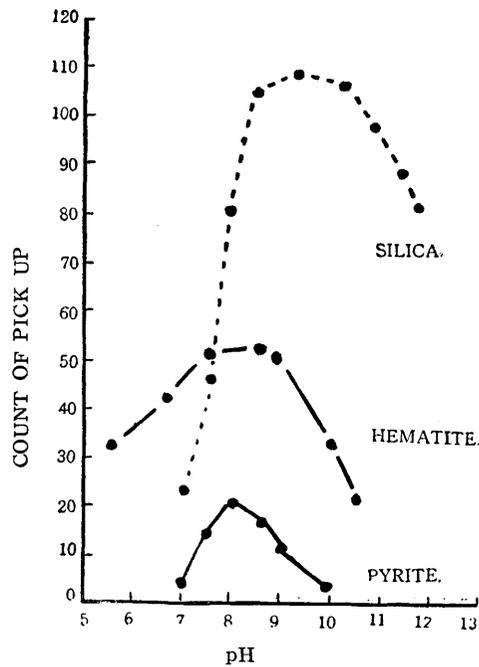


Fig. 4

4. 石英と長石の抽出比較

従来の如き金属イオンを活剤とする石鹼浮選では石英と長石の分離は困難であるが⁽¹⁰⁾、尿素やチオ尿素の場合はまた異った結果が得られるのではないかと考え、長石に対する抽出試験を行ない、石英の場合と比較した。第5図は第2図と、第6図は第4図の場合と同様の条件で

行なった pH 摘出曲線である。図よりも明らかな様に石英と長石は、尿素又はチオ尿素を活剤とする石鹼浮選により容易に分離されることがわかる。

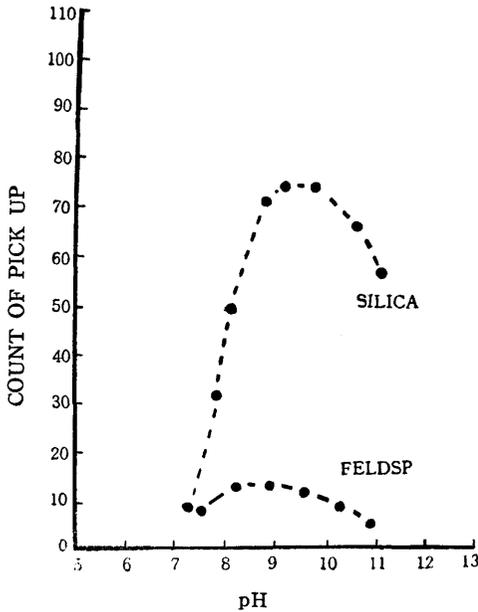


Fig. 5

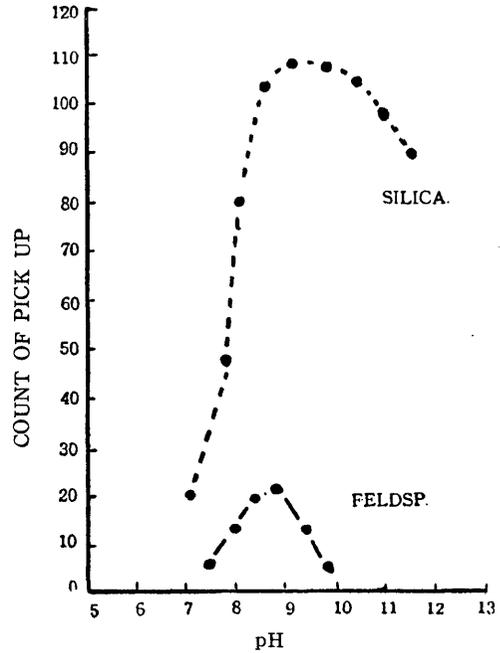


Fig. 6

5. 結 語

- 1) 石英の石鹼浮選において尿素は活剤として有効であり、石鹼と尿素のモル比が1 : 2 のとき最良の気泡摘出が行われた。
- 2) チオ尿素は活剤として更に有効であり、石鹼とチオ尿素の比が1 : 1 のとき最良の気泡摘出が行われた。
- 3) 石英の石鹼浮選において活剤として尿素を使用した場合も、又チオ尿素を使用した場合も、又チオ尿素を使用した場合も、鏡鉄鉱、黄鉄鉱に対する分離性には大差がない。
- 4) 尿素又はチオ尿素を活剤として石鹼浮選を行なった場合、石英と長石は大きな分離性を示す。

参 考 文 献

- (1) Gaudin, Glover, Hansen and Orr : Flotation Fundamentals I, University of Utah Tp. p.78 (1928)
- (2) Gaudin : Trans. AIME p.462 (1943)
- (3) Gaudin and Furstenau : Mining Engineering, p.66 (Jan., 1955)

- (4) Schuhmann, Prakash : Mining Engineering, p. 591 (May, 1950)
- (5) 川崎 : 工化 p. 910 (1955)
- (6) 赤堀, 奥村 : 解説有機化学 p. 127 (1956)
- (7) 川崎 : 浮選 No. 6, p. 23 (1957)
- (8) 川崎 : 浮選 No. 7, p. 19 (1957)
- (9) 小田, 寺村 : 界面活性剤の合成と其応用 p. 502, (1957)
- (10) Gaudin. (林訳) 浮選 p. 381, (1944)