懸濁液の凝集と分散について*

臼 井 進 之 助**

下 飯 坂 潤 三**

Flocculation and Dispersion of Suspensions

Shinnosuke Usui

Junzo Shimoizaka

Some of the results of the sedimentation experiments made in our laboratory are summarized. It is emphasized that the Verwey-Overbeek theory and the heteroflocculation theory proposed by Derjaguin are available for the interpretation of some results. These experiments are as follows: 1) the effects of pH on the flocculation of the quartz aqueous suspensions containing Ba^{2+} , Fe^{3+} or Cu^{2+} , respectively, 2) the sedimentation characteristics of CaCO_3 neutralization method in mine water disposal and 3) the flocculation and dispersion of the mineral suspensions by macromolecules and of the magnetite aqueous suspension by the collector (sodium oleate) in its flotation.

懸濁液の凝集と分散はコロイド化学における最も興味ある問題の一つであるばかりでなく、濃縮、濾過、浮遊選鉱、比重選鉱等の単位操作に対する工業的観点からも重要な意義を持つ問題である。

疎水コロイドあるいは懸濁液の安定性に関しては古くから数多くの研究がなされてきたが、最近の理論は従来定性的にしか説明されなかつた色々の現象をかなり定量的に説明することができるようになった。本報においては、最近の凝集理論の概要を紹介すると共に、実際の凝集現象がどのように解釈されて行くかということを、筆者らの研究室において行つた二、三の例を中心に述べてみたいと思う。

1. 疎水コロイドの安定性について¹⁾

一般に水溶液中に分散された固体は、溶液中からのイオン吸着あるいは固体表面での解離等によつて固-液界面のイオン分布に不均一を生じ、そこに電気二重層が形成される。この場合、固体表面の荷電を中和する反対符号の対イオン (counter ion) は熱運動のために拡散的な分布をとつている。この状況を模式的に表わしたのが第1図である。対イオンは Stern 層と呼ばれる吸着層とそれに連なる拡散層とを形成する。種々の界面動電現象で問題となる電位は、固体表面の電位 ψ_0 ではなく、Stern 層の電位と解釈されている。

このような電気二重層を持った懸濁粒子がブラウン運動等によつて互いに近距離まで接近すると、電気二重層の相互作用により粒子間には反撥力が作用するようになる。Verwey と Overbeek は Gouy-Chapman の電気

第1図 電解質溶液中における電気二重層の構造と電位分布

二重層模型 (Stern 層を考慮せずに固体表面に接して直ちに拡散層が形成されるとする考え) を基礎にして*、

受理 昭和34年9月21日

*第9回全国選炭大会講演 **東北大学工学部鉱山工学科

* Stern 層を考慮に入れた考察も行われているが、凝集理論の基本的性質を理解するには Gouy-Chapman の理論で十分である。

一種類の二元電解質を含む疎水コロイド溶液における粒子間の反撥エネルギーを計算し、電気二重層の相互作用が余り強くない場合には、反撥エネルギー V_R は近似的に(1)式のように表わされることを示した。

$$\left. \begin{aligned} V_R &= \frac{64nkT}{\kappa} \gamma^2 \cdot \exp(-2\kappa d) \\ \gamma &= \frac{\exp\left(\frac{Z}{2}\right) - 1}{\exp\left(\frac{Z}{2}\right) + 1}, \quad Z = \frac{ve\psi_0}{kT}, \\ \kappa &= \left(\frac{8\pi ne^2 v^2}{\epsilon kT}\right)^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ただし、 n : バルク溶液中の対イオンの単位容積中の数
 k : ボルツマン定数
 T : 絶対温度
 v : 対イオンのイオン価
 e : 素電荷
 ψ_0 : 固体表面の電位
 ϵ : 誘電率
 d : 粒子間距離の $\frac{1}{2}$

ここに κ はいわゆる“イオン雰囲気”の厚さの逆数で、拡散層の拡がりを示す一つの尺度であり、バルク溶液のイオン強度が大となると、 κ は大きくなり拡散層は圧縮されることを意味するものである。

一方懸濁粒子は互いに接近して来ると、van der Waals 引力の作用を受けるようになる。分子あるいはイオン間に作用する van der Waals 引力は分子の距離においてのみ有効に作用するものであるが、コロイドあるいは懸濁粒子については、より遠達的となり、計算の結果、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、van der Waals 吸引エネルギー V_A は近似的に(2)式で表わされる。

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

ただし、 A : van der Waals 定数

かかる粒子間の相互作用は V_R と V_A の合成された全エネルギーによつて説明される。第2図はその模式図を示したものである。固体表面の電位 ψ_0 やイオン雰囲気厚さの逆数である κ の値によつては、合成ポテンシャル曲線には図に示すようなポテンシャル障壁 (potential energy barrier) V_m が現われて来る。この V_m の値がコロイド溶液あるいは懸濁液の安定性を支配するもので、 V_m が熱運動のエネルギー (kT) より大であれば、粒子の凝集は妨げられ、逆に低ければ凝集が起ると考えられる。

以上の概略の説明から、懸濁液の凝集と分散は ψ_0 や κ 等によつて支配されていることが了解されよう。我々は適当な電解質を加えて懸濁液を凝集させているが、これは固体粒子の表面電位やイオン雰囲気厚さを加減し

第2図 粒子接近に伴うポテンシャルエネルギーの変化

て V_m を低めていることに相当している。懸濁液に電解質を加えて行くと、拡散層が圧縮されるため粒子間の反撥は短い距離においてのみ有効となり、吸引ポテンシャルの効果が優勢となる結果、粒子は凝集を起すにいたるが、丁度ポテンシャル障壁 V_m の値が零になるような電解質濃度も存在するであろう。この臨界濃度を凝析価 C と考えれば、 $V_R + V_A = 0$ 、および $\frac{d(V_R + V_A)}{dd}$

第1表 数種ゾルに対する凝析価

電 解 質	Fe ₂ O ₃ ゾル* (+)コロイド	As ₂ S ₃ ゾル* (-)コロイド	AgI ゾル+ (-)コロイド
NaCl	9.25	51	—
KCl	9.0	49.5	—
KNO ₃	12.0	—	136
LiNO ₃	—	—	165
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	—	65.5	—
MgCl ₂	—	0.72	—
Ca(NO ₃) ₂	—	—	2.38
Ba(NO ₃) ₂	—	—	2.20
K ₂ SO ₄	0.205	—	—
MgSO ₄	0.22	0.81	—
AlCl ₃	—	0.093	—
Al(NO ₃) ₃	—	0.095	0.067

* H. Freundlich

単位、mmol/l

+ H.R. Kruyt and M.A.M. Klompé

$= 0$ なる条件と(1)、(2)両式から、 C は(3)式のように求められる。

$$C = 8 \cdot 10^{-22} \frac{\gamma^4}{A^2 V^6} \text{ mmol/l (25°C) } \dots\dots(3)$$

疎水コロイド溶液あるいは懸濁液の凝集には、粒子の荷電と反対符号の、しかもイオン価の大きいイオン程大きな効果を有していることは Schulze-Hardy の法則としてよく知られているところである。第1表に数種のゾルに対する電解質の凝析価を挙げるが、1価、2価、3価イオンの凝析価は大体において $1 : (\frac{1}{2})^6 : (\frac{1}{3})^6$ の比率になつてをり、(3)式に示すようにそれはイオン価の6乗に逆比例すると見なされよう。このように上述の理論は従来実験的に知られていた Schulze-Hardy の法則を定量的に説明することに成功している。

2. 石灰の凝集作用について²⁾

懸濁液の凝集剤として石灰の使用される例は少ない。

石灰の有効性は2価であるカルシウムイオンの valency 効果から説明されているが、果してそれだけの理由からであろうか。種々の懸濁液について行われた実験の結果、等しい Ca^{2+} の濃度においても $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は CaCl_2 に比較してはるかに強い凝集効果を有し、溶液の pH が重要な影響を及ぼすことを示している。懸濁液の凝集に対し pH の調節が重要であることはしばしば経験されるところであるが、この点を更に検討するため、一定量の Ba^{2+} (水酸化物の溶解度を考慮して Ba^{2+} を選んだ。)を含む石英懸濁液の pH を HCl および NaOH によつて調製しその凝集状態を調べた結果、アルカリ側において粗大なゲル状フロックスを生成するような激しい凝集が見られるに対し、酸性側ではそのような激しい凝集は起らなかった。(写真 a.b. 参照) 前項で述べた懸濁液の安定性の理論によれば、この現象に対

(a) BaCl_2 10m.mol/l, pH 11.5

(b) BaCl_2 10m.mol/l, pH 5.0
 BaCl_2 溶液中の石英粉末フロックスの顕微鏡写真

しアルカリ側における粒子間反発力の減少が先づ考えられなければならないであろう。

ところで、本例のような二種以上の塩類を含む溶液の場合には前述の(1)式を適用することはできないが、表面電位が余り高くない場合には反撥エネルギー V_R は近似的に(4)式のように計算される。

$$V_R = \frac{\epsilon}{2\pi} \kappa \cdot \zeta^2 \cdot \exp(-2\kappa d) \dots\dots\dots(4)^*$$

第3図は種々の BaCl_2 濃度における石英の ζ 電位の pH 変化を示すものであるが、 BaCl_2 1 m mol/l の濃度では pH 3 (ここでは激しい凝集は起らない) と pH 11 (激しい凝集が起る) における ζ 電位は、前者では -9 mV、後者では -11 mV でほとんど等しいか、あるいはむしろ後者の方が高目の値を示しており、また、 κ の値も両条件ではほとんど等しいと見なすことができ

第3図 種々の BaCl_2 濃度における石英の ζ 電位の pH 変化

*Stern layer を考慮する場合には ψ_0 の代りに ψ_s (あるいは ζ) が用いられる。 ζ 電位は粒子間距離が小さくなると変化を受けるものであるが $d=1/\kappa$ 程度の接近では ζ 電位は左程変化を受けないものと考えられている。凝集・分散を考える際に必要な知識は $d=1/\kappa$ 附近に現われる potential barrier の高さであるから Gouy-Chapman 模型の ψ_0 の代りに ζ 電位の使用は十分妥当なものである。³⁾⁴⁾

る。(4)式からすれば、これらのことは pH 11 でも粒子間反撥エネルギーは同程度であることを示すものであり、アルカリ側の激しい凝集は反撥力の減少によつては説明され得ない。次に、 BaCl_2 0.2mmol/l に減ずると、pH 11 ではもはや凝集を起さず、同 pH における石英懸濁液の凝集に対する BaCl_2 の臨界濃度、すなわち凝析価は 0.6mmol/l と求められる。^{*} この際、 ζ 電位の測定値等から石英粒子間のポテンシアルエネルギーを計算すると、粒子間距離 100 Å 附近に熱運動エネルギーの100ないし 10,000倍に相当するポテンシアル障壁があり、以上の実験結果とは明らかに対応しない。

すでに述べたように、疎水コロイドあるいは懸濁液の凝集力の原因は van der Waals 引力に求められているが、本例の場合には、かかる事実から推して、 Ba^{2+} と OH^- との相互作用によるようなもつと強いある種の吸引力の存在が考えられて良いと思う。

3. Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等を含む懸濁液の凝集⁵⁾

前項で述べた Ba^{2+} (あるいは Ca^{2+}) はその水酸化物がかなりの溶解度を持つている。次に、石英懸濁液が Fe^{3+} あるいは Cu^{2+} のようにその水酸化物がほとんど不溶性と考えられる金属イオンを含む時、その凝集に及ぼす pH の影響はどうなるであろうか。この場合、激しい凝集の起るのは中性附近の pH に限られ、更に pH を高めると Fe^{3+} を含む時は pH 10、 Cu^{2+} を含む時は pH 13 附近で分散状態となつてしまう。先の Ba^{2+} が存在する際は、pH 14 を越しても依然激しい凝集が見られたことから凝集を起す pH 範囲は含有する金属イオンの水酸化物の溶解度と関係を有するもののようで、その水酸化物の溶解度の多い場合程、高い pH 範囲まで凝集を持続するのではないかと考えられる。

Fe^{3+} あるいは Cu^{2+} を含む石英懸濁液に対し、中性附近で激しい凝集が起る時の ζ 電位を測定すると、それは等電点ないしはその近傍に在ることがわかる。一方、pH 3.5 においては、 Fe^{3+} 0.14mmol/l で石英は等電点を示すが、この時には顕著な凝集は起らない。このことは中性附近で見られた激しい凝集は等電点という理由からでは説明できないことを示している。 Cu^{2+} を含む場合も、 ζ 電位の測定値をもとにして酸性側とアルカリ側における粒子間の反撥エネルギーを求めてみると、顕著な凝集の見られるアルカリ側における値の方が、凝集の見られない酸性側の値よりも大きい結果が得られた。このようなことから、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} を含む石英懸濁液の凝集も、従来考えられてきた等電点とか、あるいは反撥力の減少とかの理由だけからは説明することは

できないであろう。すなわち、この場合には前項でも述べたような金属イオンと水酸イオンとの特殊な相互作用、あるいはその際生成される水酸化物の特異な結合作用等に主な原因が在るのではないかと考えられる。なお、不溶性水酸化物を生成するような金属イオンを含む懸濁液の凝集に対しては、ガラス粉末の懸濁液につき pH の特殊性が報告されている。⁶⁾

4. 鉱水処理における炭カル中和の沈降特性について⁷⁾

従来鉱水処理の中和剤としては石灰に限られた感があつたが、近時柵原鉱山において安価な炭カル (CaCO_3) を使用して⁸⁾ 鉱水処理費を軽減し、その優秀性が認められてから、松尾鉱山、小間木鉱山等相次いで同法を採用するに至つた。同法は鉱水中の主成分である鉄分が Fe^{2+} の時はこれとほとんど反応せず、 Fe^{3+} に酸化の必要がある等の欠点はあるが、石灰による通常の中和法に比較して澱物の沈降速度がはるかに大きく、その沈降容積も小さいという優れた沈降特性を有している。しかしその原因については未だ定説がない。

問題を単純化するため、筆者らは試料として Fe^{3+} のみを含む人工鉱水を用い、かく中和剤による澱物の沈降試験を行つたところ、タンカル中和の上述の特性は硫酸塩溶液のみに見られ、反応生成物としての石膏を生じない硝酸塩や塩酸塩溶液には認められなかつた。次いで、中和滴定、 ζ 電位測定等により原因を更に検討すると、石灰中和と炭カル中和の沈降特性の差異は中和過程に生成される水酸化鉄と石膏との相互作用の差異に主な原因があるように思われる。石灰はかなりの溶解度を有するゆえ、溶解せる成分イオンは試料溶液と反応して水酸化鉄ないし石膏の沈澱は一樣にばらまかれるように生成し、特に水酸化鉄は互に構造を持ち合つてゲル状となり、きわめて水はけの悪い状態となり易い。これに対し炭カルはほとんど溶解度がなく、試料溶液との反応は炭カル粒子の表面のみで起り、しかも生成された石膏に水酸化鉄が凝集してそれぞれ独立のあたかも結晶性のような沈澱となるため、水はけも良く優れた沈降特性を示すのではないかと考えられる。

先述せるように炭カル中和法は Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化することを要するが、東北地方のごとき寒冷地にあつては操業上困難なことが多い。この場合には Fe^{2+} のまま石灰中和して沈澱させねばならないが、従来は一樣に反応が行われるとの予期、添加方法の容易という理由等からもつぱらミルク状添加が用いられてきた。しかし以上のように炭カル中和の特性を主として生成せる水酸化鉄等水酸化物の構造性を断ち切るという観点から考慮する時、石灰中和においてもミルク状添加よりも粉末添加の

^{*}石英懸濁液に対する Ba^{2+} の凝析価は pH の減少と共に増加する傾向が見られ、pH 7 では 3 mmol/l である。

第2表 上北鉱山における鉱水処理法の実施例
(石灰添加方法の変化による凝物の沈降特性)

NO	Ca (OH) ₂ 量	pH	残存 Fe P.P.M.	沈降速度 mm/min.	安定 容積	凝物 濃度 %	添加方法
1	6.0	5.8	1220	80.0	1/10	17.0	powder
2	6.0	6.2	1015	3.0	1/2	3.2	milk
3	7.0	6.3	320	75.0	1/8.3	15.0	powder
4	7.0	7.2	0	1.5	1/2.8	3.8	milk
5	8.0	6.8	21	75.0	1/10	13.3	powder
6	8.0	9.5	0	1.0	1/3.8	5.0	milk
7	9.0	9.2	0	52.0	1/8	13.0	powder
8	9.0	12.7	0	1.0	1/4	4.2	milk

方が、より沈降特性を向上させ得るかも知れない。第2表は実操業で効果をあげているその一例を示したものである。⁹⁾

5. “hetero flocculation” について¹⁰⁾

前項で述べた石膏と水酸化鉄の凝集、浮選におけるスライムコーティング (slime coating)、繊維に対する染料の接着等のように異つた物質間の凝集は“hetero flocculation”と呼ばれる。異粒子間の凝集は、粒子の表面電位が一般に異つているため数学的取扱も面倒になるが、この問題は最近 Derjaguin によつて発展させられた。

今、粒子の表面電位をそれぞれ Ψ_1 、 Ψ_2 ($\Psi_2 > \Psi_1$) とし、それらが同符号の場合に電気二重層の作用力を粒

第4図 “heteroflocculation” における電気二重層の相互作用力 (Ψ_1 、 Ψ_2 が同符号の時)

子間距離の函数として求めると、第4図のような force diagram が得られる。ここに横軸 H は κh (h は粒子間距離) なる量で示されている。

この場合にも粒子がある距離まで接近すると、反撥力の山 W_m が現われるが、 W_m の値は低い方の電位 Ψ_1 に関係し Ψ_1 が小さければ小さい程小さくなり、高い方の電位 Ψ_2 には無関係に決定されるという興味ある結論が得られた。

高い方の電位 Ψ_2 の寄与は W—H 線図を左右へ移動させることにあり、 Ψ_2 が大きくなると H_m は右方へ移り、つまり粒子間距離がより大きいところで強い反撥力を受けることになる。電解質濃度を増せばイオン雰囲気圧縮されてより近距離まで接近したところで反撥力の山に遭遇するようになることは普通の凝集の場合と同様である。また、同図に見られるように粒子間距離の小さい範囲で吸引力の作用が現われて来るが、これは同種粒子間による電気二重層の相互作用には考えられぬ一つの特徴である。

Ψ_1 が零になれば反撥力は消失し、 Ψ_1 と Ψ_2 とが異符号の場合には常に引力だけが作用するようになることも計算されている。

粒子の相互作用として考えなければならないもう一つの力として言う迄もなく van der Waals 力がある。同種粒子間の van der Waals 力は常に吸引力的 ($A > 0$) であると思なされるが、粒子の異なる場合にはそうとは限らず、反撥的 ($A < 0$) となる場合の生ずることも考慮されなければならない。^{*}

$A > 0$ の場合には、 $\Psi_1 = 0$ あるいは表面電位が互に異符号の条件では粒子間の相互作用は常に吸引力的であり、同符号の条件では Ψ_1 と Ψ_2 の大きさおよび κ の値により反撥力の山が現われる場合を生じ、この山の値が凝集、分散を支配することは同種粒子間におけると同様である。粒子の表面電位 Ψ_1 が低下してある値に達すると、粒子は遂に凝集を起すが、この時の表面電位の限界値を異種粒子間の凝集の場合と同種粒子間の凝集の場合について比較すると、前者の方がより低いことが計算される。このことは slime coating 等実際の現象に対し相当重大な性質と考えられるであろう。

次に $A < 0$ の場合についてであるが、 Ψ_1 と Ψ_2 とが同符号の時の force diagram の一例を模式的に画くと第5図のような曲線が得られる。この場合には反撥力の山 R_{max} と吸引力の谷 R_{min} が現われるが、 R_{max} と R_{min} は電解質濃度および Ψ_1 、 Ψ_2 等の値によつて変化し、例えば電解質濃度が小さく Ψ_1 が小

^{*}添字 1、2 は粒子、3 は溶媒を表わすものとする A は $A = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23}$ で示されるような内容を有している。ここに、 A_{12} は粒子 1—2 間の、 A_{13} は粒子 1 と溶媒間の、 A_{23} は粒子 2 と溶媒間のそれぞれ相互作用を、また A_{33} は溶媒同志の間における相互作用を意味している。もし粒子 1 と 2 が同一のものであれば A は常に正であると考えられるが、異粒子の場合には A が負になりうることも考えられる。

第5図 “heteroflocculation” における粒子間の force diagram (Ψ_1, Ψ_2 が同符号で $A < 0$ の時)

さい時に、 R_{max} は低く、 R_{min} が深くなつて、粒子は凝集を起す可能性を生じて来る。表面電位が反対符号の時にも、電解質濃度が低い時に吸引力の谷が生じて凝集を起し、濃度が高くなると拡散層の圧縮のため吸引力が効果的となるよりも van der Waals 反撥力が優勢となり、その結果分散の現象が起り得ると解釈された。

このように $A < 0$ の時は、電解質濃度が小さい所で凝集を起し、大になると分散するという同種粒子間の凝集とは逆の結果になり得ることは注意されて良い。かかる例は水銀とガラスの間に実際に見られるという。

さて、前項で述べた石膏と水酸化鉄の相互作用に対応

第6図 石膏および水酸化第二鉄の ζ 電位の pH 変化

して、それらの ζ 電位の pH 変化を測定すると、第6図のような結果が得られる。^{*} この場合 $A > 0$ とすれば、溶液として中性あるいは少し酸性側にある方が、石

膏と水酸化鉄の凝集にとって好ましいことが了解される。炭カル中和では、その過剰な使用においても、溶液の pH は石灰の場合のように高くなり、その “heteroflocculation” に対し好条件を与えていると見なしてよいであろう。

6. 高分子凝集剤¹¹⁾あるいは捕収剤¹²⁾による凝集について

今までは主として無機イオンによる凝集現象を述べてきたが、ある種の有機試薬には無機試薬と異つた特徴ある凝集作用を示すものがある。

筆者らはカオリン等粘土懸濁液について、数種の高分子化合物による凝集実験を行つた結果、繊維状高分子化合物は特に強い凝集効果を有し、またアルギン酸ソーダを用いた凝集試験では、その重合度の増大と共に懸濁液の凝集度も増加することがわかつた。高分子凝集剤の凝集効果の原因は、固体に対する高分子の強い吸着性と繊維状構造による分子架橋作用 (molecular bridging) にあると考えられているが、上述の実験結果はこの考えの正当性をよく立証していると思われる。

十分よく磨砕された石英あるいは長石を蒸留水中に分散すると安定な懸濁液を得るが、このような懸濁液にアルギン酸ソーダを添加しても凝集効果を認めることはできない。しかし、アルギン酸ソーダと KCl , $BaCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ 等の無機電解質を併用すると、著しい凝集効果が見られる。この場合、凝集を起すに必要な共存電解質の量は金属イオンのイオン価の大なるもの程少量でよいことが認められた。アルギン酸ソーダの架橋作用による凝集効果を期待するためには、先づ固体表面へのアルギン酸イオンの吸着が行わなければならないが、アルギン酸イオンは陰イオンであるため、同じく負の荷電を有する石英、ないし長石 (蒸留水中の ζ 電位はいずれも約 -80mV) 表面への吸着は静電的反撥力のため妨害されることは想像に難くない。無機電解質の添加は懸濁質の ζ 電位の低下あるいは拡散層の圧縮をきたし、アルギン酸イオンの固体表面への吸着に対するポテンシャル障壁を低下させる作用をしているのではないかと考えられる。

懸濁液の凝集と分散が懸濁質の疎水性と関聯して論ぜられているが、¹³⁾ 次にそれについての当研究室の一つの実験例を紹介したい。非硫化鉱物の捕収剤であるオレイン酸ソーダによる懸濁液の凝集はオレイン酸イオン (あるいは分子) の吸着状態と密接な関係を有している点で特徴的である。磁鉄鉱懸濁液にオソイン酸ソーダを

^{*} $Fe(OH)_3$ の ζ 電位の値については石膏のそれにくらべかなり小さな arbitrary scale と解されたい。なお天然石膏に対する測定値も比較のため附記した。

第7図 磁鉄鉱懸濁液の沈降容積と ζ 電位に
対するオレイン酸ソーダ添加量の影響

加えて行つた時の沈降容積と ζ 電位をオレイン酸ソーダの添加量に対して求めると第7図のようになる。沈降容積が大きいということは凝集の度合いが大きいことに対応するが、同図からわかるように最大の沈降容積はオレイン酸ソーダ添加量 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 附近に認められている。また、この条件で磁鉄鉱の浮游度も最大となるが、この点は吸着実験から磁鉄鉱表面に対してオレイン酸イオンによる単分子層完結点に相当している。オレイン酸ソーダの添加量を増して行き二分子層吸着の段階に入ると、浮游度、凝集度ともに低下の傾向が見られる。^{*} ζ 電位はオレイン酸イオンの吸着の増加に伴つて負の絶対値を単調に増加するのみであり、凝集に対しては直接的な関係はないようであつた。以上は、鉱粒が浮游し得る条件では凝集を示し、逆の条件では分散する通常いわれるような現象を認めたことになるが、 ζ 電位の測定結果

^{*}平衡濃度がオレイン酸ソーダの c.m.c. に近づくとき浮游性は失われる。なお吸着量は二分子層以上を越えることはない。

から見ても、この際オレイン酸イオンの配向吸着が重大な要因をなすものと考えられよう。ただしここに注意せねばならぬことは、疎水性粒子相互による凝集にはCookeが指摘しているように以上と別の機構として気泡を仲介としての“pseudoflocculation”が予期されることであり¹⁴、これを真の意味の“flocculation”と区別することの困難性は常に考慮せられねばならないと思われる。

筆者らはこのほか硫化鉱浮選における捕収剤のザンセートによる凝集を検討し、上述のオレイン酸ソーダの凝集とは異つた意味で二、三の結果を得たが、これについては別の機会に報告したい。

本研究に際し、御指導御鞭撻を賜つた大山正教授ならびに鈴木廉三九教授に深謝する次第である。

文 献

- 1) E.J.W. Verwey and J. Th. G. Overbeek : Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, New York, Amsterdam, 1948
- 2) 臼井進之助：昭和34年度日本鉱業会春期大会講演、日鉱誌投稿中
- 3) 1) に同じ、p. 126
- 4) S. Levin : A General Discussion of the Faraday Society, p. 204, 1954
- 5) 臼井進之助：昭和34年度東北鉱山学会春期大会（日本鉱業会共催）講演
- 6) 下川哲郎・角清次：理科研究雑誌、1巻、1954、6
- 7) 大山正・下飯坂潤三、臼井進之助：東北鉱山、4巻3号、21頁（昭33年3月）
- 8) 馬場一郎：日鉱協会誌、6巻、No. 3、17頁（1953）
- 9) 高野直治：鉱廃水処理等研究会資料（仙台鉱山保安監督部）45頁（1956）
- 10) B.V. Derjaguin : A General Discussion of the Faraday Society, p. 85（1954）
- 11) 大山正・臼井進之助：日鉱誌、71巻、806号、415頁（昭30年8月）
- 12) 下飯坂潤三：第11回コロイド化学討論会特別講演
- 13) 佐々木恒孝：実験化学講座、界面化学、108頁（丸善）
- 14) S.R.B. Cooke : “Flotation” in “Advances in Colloid Science, Vol. 3”, Interscience Publishers, Inc., New York, p. 354, 1950