懸濁液の凝集に関する一考察*

—特に石灰の凝集作用について—

正 会 員 臼 井 進 之 助**

Studies on the Coagulation of Mineral Suspensions

—The effect of lime for quartz suspension—

Shinnosuke USUI

The effect of lime, which has been known to be remarkable for the promotion of the coagulation of quartz aqueous suspension, is studied by calculating the potential energy between two approaching quartz particles.

The violent coagulation of the quartz suspension in addition of lime is not explained in terms of the decrease of the repulsive potential caused by overlapping the electrical double layers surrounding the quartz particles.

It seems that the more stronger force than the London-van der Waals attractive force acting on the colloid particles plays an important role for the coagulation of the quartz suspension containing Ca or Ba ion in alkaline solution.

1. 緒 言

懸濁液の凝集・分散は選鉱で取扱う単位操作のうち、濃縮・濾過はもとより浮選・比重選鉱等に対しても大きな関連を有する問題である。これはまた、選鉱・選炭における廃水処理の立場からも重要な意味を有していることは云うまでもない。

このような観点から、筆者の属する研究室においては懸濁液の凝集の問題をとり上げて研究を行ってきたが、その中で $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (石灰) は CaCl_2 に比較して等しい Ca イオン濃度でもはるかに強い凝集効果を有すること、また Ca, Ba イオン等の金属イオンを含む石英・長石あるいは粘土懸濁液の凝集はその pH によつて著しく異なり、アルカリ側においてはゲル状フロックスを生成するらしい凝集の見られること等を報告した¹⁾²⁾。

現在凝集剤として石灰の使用される例は少なくないので、前述の凝集現象をさらに定量的に考察することは実操業の基礎的理解を深める上からも意義あるものと考えられる。

2. 懸濁粒子間の相互作用

疎水コロイドあるいは懸濁液の安定性は、粒子の接近に伴つて現われる電気的反発力と van der Waals 引力とから説明されている³⁾。そして van der Waals 引力は分散媒と分散質が規定されれば粒子間の距離だけの函数として表わされ、他の条件に関しては一定なものとし

て取扱われている。このような考え方にしたがえば、Ca あるいは Ba イオンを含む懸濁液においてアルカリ側で見られた烈しい凝集現象は、粒子間反発力の減少によつてもたらされたものではないかと考えられるので、以下に粒子間の反発力について考察を行つた。

2.1 粒子の接近に伴う反発エネルギーについて

懸濁粒子間の電気的反発力あるいは反発エネルギーを求めるためには、粒子を取囲む電気二重層における電位分布を知らなければならないが、これは、平板模型に対して、Poisson の方程式 (1) と Boltzmann の分布則 (2) とから導かれる (3) 式のような微分方程式を解くことによつて求められる。

$$\Delta\phi = \frac{-4\pi\rho}{\epsilon} \dots\dots\dots (1)$$

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{v_i e \phi}{kT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{-4\pi e}{\epsilon} \sum n_{i0} \cdot v_i \exp\left(-\frac{v_i e \phi}{kT}\right) \dots\dots\dots (3)$$

ただし ϕ : 電位, ρ : 荷電密度, ϵ : 透電恒数, n_{i0} : 拡散層およびバルク溶液中における i 種イオンの単位容積中の数, v_i : i 種イオンのイオン価, e : 素電荷, k : Boltzmann 常数, T : 絶対温度, x : 固体表面からの距離。

Verwey および Overbeek は 1 種類の二元電解質を含む場合について (3) 式を解き、それより粒子間の反発エネルギーを表わす近似式として (4) 式を導いたが⁴⁾ (4) 式は 2 種類以上の一般の電解質を含む場合にそのまま使用することはできない。

* 昭和34年6月22日受理

** 東北大学助手 工学部鉱山工学科

を検討してもアルカリ側において反発力あるいは反発エネルギーが減少するという理由は見出せないように思われる。このことから、石英添加によつて惹起されるアルカリ側の強い凝集は、反発力の減少によるものではなく吸引力の増加によるものであると考えられる。

2・2 粒子の接近に伴う吸引エネルギーについて

懸濁粒子の相互作用のポテンシャルエネルギーを求めるためには、反発ポテンシャルの他に吸引ポテンシャルを求めなければならない。本実験において使用されたような比較的粗粒の懸濁粒子間に作用する van der Waals 吸引エネルギー (V_A) は近似的に(17)式によつて表わされる⁹⁾。

$$V_A = -\frac{A}{48\pi d^2} \quad (17)$$

ただし A : van der Waals 常数

A の値がわかれば V_A を求めることができるわけであるが、 A に関する十分な知識はまだ得られていない。したがつて(18)式の関係为满足する電解質濃度が丁度凝析価に相当するという考え方から A の値を実験的に求めてみた。

$$\left. \begin{aligned} V_R + V_A &= 0 \\ \frac{d}{dd} (V_R + V_A) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

(18)式はポテンシャルエネルギー曲線の最大値が丁度 0 になることを意味している。(15)および(17)式から(18)式の関係を用いて計算すると凝析価 (C_{coag}) は 18°C において(19)式のように得られる。

$$C_{\text{coag}} = 3.1 \times 10^{-24} \frac{Z^4}{A^2 v^6} \quad (19)$$

ただし C : mmol/l, $Z = ve\zeta/kT$

石英懸濁液において Ba イオンの凝析価は 3mmol/l と求められ、その時の ζ 電位は -20mV であつた¹⁾。この実験値を(19)式に代入して A を求めると、

$$A = 3.4 \times 10^{-13}$$

をうる*。この A の値を用いて van der Waals 引力のポテンシャルエネルギーを求めれば V_R と V_A を合成することによつて粒子接近に伴う相互作用の全ポテンシャルエネルギーを求めることができる。

2・3 粒子間相互作用のポテンシャルエネルギーについて

石英懸濁液に対する Ba イオンの凝析価はアルカリ側において pH の上昇とともに減少することはすでに報告した¹²⁾。

それを整理すると第 1 表のようになる。一例として

* Overbeck は $1 \sim 2 \times 10^{-12}$ をとり、Derjaguin は実験の結果 $A < 5 \times 10^{-14}$ であるとしている¹⁰⁾。Gaudin¹¹⁾ は 5×10^{-13} を採用している。

BaCl₂ 0.6mmol/l, KOH 1mmol/l $\zeta = -18\text{mV}$, $K = 1.8 \times 10^6$

第 2 図 粒子間の全ポテンシャルエネルギー曲線

第 1 表 Ba イオンの凝析価と pH との関係

pH	凝析価 mmol/l
5	5.3
7	3.0
9	1.5
10.5	0.9
11	0.6
12	0.18
13	<0.1

BaCl₂ = 0.6mmol/l, pH = 11 の石英懸濁液について、(16)、(17)式を用いて粒子接近に伴うポテンシャルエネルギーを求めてみると第 2 図のようになる。ただし、BaCl₂ 0.6mmol/l, pH 11 (KOH 1mmol/l) における ζ 電位は -18mV であり、 κ は(7)式から $\kappa = 1.8 \times 10^6$ と計算される。

第 2 図から懸濁粒子は粒子間距離が 100Å 付近まで接近すると $5 \times 10^{-3} \text{erg/cm}^2$ のポテンシャルバリアーに遭遇することがわかる。このバリアーの高さが懸濁液の安定性を支配するわけである。凝集実験に使用した石英粒子は数ミクロン程度と見られるので、粒子を一稜 1 ミクロンの立方体と仮定すると 1 個粒子の表面積は $6 \times 10^{-8} \text{cm}^2$ であり第 2 図のバリアーの高さは 1 個粒子につき $3 \times 10^{-10} \text{erg}$ となる。これは熱運動のエネルギー kT ($4 \times 10^{-14} \text{erg}$) の 7,500 倍に相当し粒子の凝集を妨げるには十分な値であると考えられる。すなわち、pH 11 において BaCl₂ 0.6mmol/l 濃度においては石英懸濁液は凝集を起し得ないわけである。しかるに、第 1 表から pH 11 において BaCl₂ 0.6mmol/l を含む石英懸濁液は凝集を起すことがわかる。この不一致は接近粒子間に現われるポテンシャルバリアーを低下させるような何等かの吸引力の作用を考えることによつて説明されるのではないかと思われる。Mattson¹³⁾ は Ca イオンによる粒子の架橋作用を提唱しているが、アルカリ側におけるこの

ような作用力は上記のエネルギー的考察によつても十分考えられるところであろう。粘土粒子の凝集に及ぼす Ca イオンの効果は Schulze-Hardy の法則から説明されているが¹⁴⁾、単なる valency 効果だけではないように思われる。懸濁液の有機高分子化合物による凝集においては高分子による架橋作用という特異な結合力が考えられているが¹⁵⁾、Ca, Ba イオンのような単純な無機イオンを含む懸濁液の凝集の場合にあつても、従来考えられてきた van der Waals 引力よりも強い吸引力の作用が考慮されてよいのではないかと思われる。

3. 要 約

石英懸濁液に対する石灰の凝集作用を、電気二重層の相互作用におけるポテンシャルエネルギーの観点から検討した。その結果、石灰の強い凝集効果は懸濁粒子の電位の低下やイオン雰囲気の厚さの変化によつて生じられる電氣的反発力の減少のみによつては説明されないが、従来から考えられてきた van der Waals 力よりも強い吸引力の存在を考えると初めてよく説明されることが明らかにされた。

本研究を行なうに当り終始御指導を頂いた本研究室鈴

木教授、下飯坂助教授ならびに種々有益な御助言を賜つた岩手大学大山教授に厚く感謝申し上げる。

文 献

- 1) 大山正・臼井進之助：日鉱誌，73巻，831号，昭和32年9月，19頁。
- 2) 下飯坂潤三：第11回コロイド化学討論会特別講演要旨集（昭和33年9月）
- 3) 例えば E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids." (1948).
H. R. Kruyt editor: "Colloid Science." I.
- 4) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: 前掲 (3), p. 95.
- 5) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: 前掲 (3), p. 93.
- 6) B. V. Derjaguin: "The Electrical Double Layer" in "Discussions of the Faraday Society" p. 205 (1940).
- 7) S. Levin: "Coagulation and Flocculation" in "Discussions of the Faraday Society" p. 204, (1954).
- 8) A. M. Gaudin and C. S. Chany: Min. Eng., 4, 1952 p. 193.
- 9) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: 前掲 (3) p. 101.
- 10) B. V. Derjaguin: "Coagulation and Flocculation" in "Discussions of the Faraday Society" p. 36 (1954).
- 11) A. M. Gaudin: "Flotation" 2nd Ed. p. 133 (1957).
- 12) 大山正・臼井進之助：前掲 (1).
- 13) S. E. Mattson: Koll. Beihefte, 14, 1922, p. 277.
- 14) M. B. Méwen: "Electrical Phenomena at Interfaces" edited by J. A. V. Butler. p. 154 (1951).
- 15) R. A. Ruehrwein and D. W. Ward: Soil Sci., 73, 1952 p. 485.
R. O. French et. al.: J. Phys. Chem., 58, 1954, p. 805. 大山正・臼井進之助：日鉱誌，71巻，806号，昭和30年8月，415頁。

石炭の高圧水力輸送

石炭のパイプ輸送法には2つの方法がある。

第1は適当に粉碎した石炭と水の混合物をポンプで吸引し圧力を加えて輸送する方法である。これに使用する特殊ポンプは1段で高さ120mまで輸送するのがせいぜいであるが、ソ連では2段式で約250mまで上げ、能力900m³/hのものができたという。

第2は特殊の給炭機を用いて輸送炭を高圧水管系へ送り込んで輸送する方法である。この方法ではポンプを通るのは水だけで石炭は通らない。

ポーランドの Debiensko 炭鉱で給炭機を用いる石炭のパイプ輸送が行われているが、その主な点は次の通りである。

切羽からの石炭は大きなボタその他の異物を取除き 80mm 以下に揃

える。80mm 以上の塊炭は粉碎し、この両者をバンカーに貯える。次に計量装置により一定量を給炭機に送り、これから高圧水管系へ石炭を供給する。水管系に圧力水を供給するポンプは、6kV 900kW の電動機により駆動され、水圧64気圧で容量4m³/min である。使用水量をまかなうため容量2,500m³の水ため坑道を設けた。パイプは全長5,000m、高低差310mで、水ためバッグからポンプまでのパイプは直径250mm、ポンプから給炭機までは直径200mm、給炭機から坑外選炭場までは直径250mm である。

パイプ輸送を故障なく行うにはその輸送速度をどのように決定するかが問題である。長い間研究した結果、パイプ直径200~250mm、石炭濃度20~30%で石炭中のボタが約30%含まれているときの適当な輸送速度

が2~3m/s であると決定された。ボタをほとんど含まない場合は2m/sを越えないほうが良いこともわかつた。

次に石炭濃度も輸送能率やエネルギー消費の点から重要問題である。水に加える石炭の割合を少なくすれば輸送能力が増大するのは言うまでもないが、これは石炭中のボタ成分が非常に少ない場合にのみ可能であり、ポーランドのこの例では到底できないことであつた。結論として30%以上の固体粒子を水に加えるのは適当でないということになつた。

最後に石炭の輸送能力は給炭機の能力に支配されるが、この給炭機の能力は100~200t/hで、1日の輸送量は2,000~3,000tに達する。この全装置は完全自動化され、人は単に監視をするだけでよい。

(Bergbautechnik 1959-8) (房村)