鉱粒懸濁液の超音波凝集の機構について*

正 会 員 今 泉 常 正**

准 会 員 井 上 外 志 雄***

The Mechanism of Supersonic Coagulation of Mineral Particles Suspending in Water

Tsunemasa IMAIZUMI and Toshio INOUE

Supersonic coagulation process seems to be one of the most promising applications of the supersonic energy to mineral dressing. However, its further developments on the industrial scale have been kept back on account of the poor knowledge of the basic principles involved in that process. The authors studied the fundamental mechanism underlying the phenomenon of supersonic coagulation, with particular reference to the electro-kinetic theory of flocculation which has made a great progress in the field of colloid chemistry. In this connection, the function of the supersonic waves for flocculation is considered mainly to supply the mineral particles with the energy which is required to surpass the potential barrier to flocculation, while the function of the flocculating agents is, in general, to change the shape of the flocculation potential curve.

Irradiation experiments were performed on the suspensions of quartz in pure water or in water modified with various reagents such as HCl, NaOH, dodecylammonium acetate, Separan and MIBC, under various frequencies (0.6~4.0 Mc/s) and controlled intensities of the supersonic waves. Consideration of the experimental results in the light of the "flocculation energy" lead to the conclusion as follows:

- (1) The differential vibration among the liquid and the mineral particles plays little part in the supersonic coagulation of aqueous suspensions.
- (2) The role of the radiation pressure due to standing waves is dominant in supersonic flocculation phenomena, especially when the suspension has a great tendency to dispersion.
- (3) Hydrostatic attraction among the particles, which is caused, according to the theorem of Bernoulli, by the rapid flow of the liquid in the voids, is supposed to play the part of compacting the flocs. This effect will be more pronounced in the case of the suspensions with a great tendency to flocculation, where large flocs (up to several millimeters) are observed.
- (4) Effect of surface activity of supersonic waves on flocculation could not be established in so far as the authors' experiments were concerned.

Suggestions were also given which will do for the industrial applications of supersonic flocculation process of the liquid-solid system.

1. 緒 言

超音波の応用技術は近年、各工業分野において通信、測定、非破壊材料試験、超音波加工、洗浄、懸濁系の凝集・分散、乳化、解重合、脱ガス、化学反応の促進など極めて広い範囲に亘って開拓されつつある。選鉱・選炭においても現在までに、(1) 超音波の凝集作用を利用した沈降促進、(2) 異種の鉱粒に対する選択的凝集作用を利用した選別、(3) 鉱粒凝集体(フロック)の分散、(4) スライムコーティングの除去、(5) 難溶性浮選試薬の乳濁化、(6) 超音波の総合的効果に基づく浮選の改善、(7) フロスの消泡、(8) 浸出の促進、など極めて多彩な用途が提案されている。

超音波による水中懸濁粒子の凝集現象は選鉱・選炭の分野において早くから注目され、わが国においては、石炭微粒子の選択的凝集に基づく選炭法が半工業的規模において実施を見たり。しかし照射系の構造に関する諸問題、とくに照射方向およびフロックの取出し方、周波数、強度等、今後の工業化において設計上もつとも重要と思われる諸問題が未解決のまま残されており、これらを根本的に解決することが超音波凝集法の工業的発展の見地から、強く要望されている。筆者の1人、今泉が過去数年間に亘って続けてきた超音波凝集に関する研究成果²⁾を手掛りとして、筆者等は超音波凝集の機構を、コロイド化学の分野において近年急速な発展を見た界面電気運動論的凝集理論との関連において、改めて検討することにより、これらの問題を解明すべく、以下に報告する実験的研究を行なった。

* 昭和34年9月30日受理 昭和34年4月本会春季大会において講演。

** 東京大学助教授 鉱山学教室

*** 東京大学大学院学生

$r: Q, c: F, l_1: 16\text{mm}\phi 120T, l_2: 16\text{mm}\phi 30T,$
 $l_3: 100\text{mm}\phi 35T, l_4, l_5: 10\text{mm}\phi 9T$

第1図 超音波発振装置回路図

第2図 超音波の照射方法

2. 実験

2.1 実験装置

超音波の発生には、最大出力約30W（実測）、周波数範囲0.5~5Mc/sの発振機（第1図）と、直径25mmの円板型チタン酸バリウム振動子を用いた。

懸濁液に対する照射はガラス製容器（光電比色計用角型セル）の外側から、水を介して行なつた。とくに断らない限り、照射方向（第2図）は上向きである。

2.2 音強度の測定

超音波の照射実験においては、音強度ないし音エネルギーの測定が最も困難な技術の1つであつて、測定値の信頼度は一般に1桁程度のものである。本報における実験条件のように、複雑な音場中における測定はとくに困難を極める。筆者等は種々の測定法について検討した末、照射による懸濁液試料自体の温度上昇から音強度を求める、という方法に帰着した。懸濁液の照射前後における温度を熱容量の小さい（0.1mmφ）熱電対によつて測定し、その僅かな温度上昇から音強度を求めた。周囲との温度差を極力小さく保ち、温度測定の時間間隔を短くすることにより、熱の出入りによる誤差は無視することができた。

第3図

いま、筒形の容器に懸濁液試料を充たし、容器の底面（面積 0cm^2 ）に対して垂直に超音波を照射する場合、底面の内側における入射音強度を $J\text{erg}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ とすれば、この面を通して単位時間に入射する音エネルギー

ギーは $J\cdot O\text{ erg/s}$ である（第3図）。一方懸濁液の単位時間当たりの熱エネルギーの増加 $q\text{ erg/s}$ は、

$$q = \frac{c \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta\theta}{j \cdot t} \dots\dots\dots (1)$$

c : 懸濁液の比熱

ρ : 懸濁液の密度 V : 懸濁液の体積

$\Delta\theta$: $t\text{ sec}$ における懸濁液の温度上昇

j : 熱の仕事当量

であるから、平衡状態においては、

$$JO = q = \frac{c \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta\theta}{j \cdot t}$$

または、

$$J = \frac{c \cdot \rho \cdot H \cdot \Delta\theta}{j \cdot t} \dots\dots\dots (2)$$

(2) 式を用いれば、一定時間における懸濁液の温度上昇から、超音波の入射音強度を簡単に求めることができる。つぎに懸濁液中における超音波音場のエネルギーについて考えてみよう。

振巾の吸収係数を α で表わせば、

$$-dA = \alpha A dx$$

x : 距離 A : 振巾

懸濁液中における音速を v とすれば、 $x = vt$ であるから、

$$-dA = \alpha A v dt$$

$$\therefore A = A_0 e^{-\alpha vt}$$

しかるに音エネルギー密度 $E\text{ (erg/cm}^3\text{)}$ と振巾 A との間には、 ω を角速度とすると、

$$E = \frac{1}{2} \rho \omega^2 A^2$$

の関係があるから、

$$\bar{E}_t = \bar{E}_{t0} e^{-2\alpha vt} \dots\dots\dots (3)$$

$\bar{E}_t$: 音エネルギー密度の時間的・空間的平均値 erg/cm^3
 または、

$$-\frac{d\bar{E}_t}{dt} = 2\alpha v \bar{E}_t \dots\dots\dots (4)$$

容器の底面における音エネルギーの出入りのほかに、懸濁液の内外にエネルギーの出入りがなければ、全懸濁液中に存在する音エネルギー $\bar{E}_t V$ の減衰速度は懸濁液の熱量の増加速度 q に等しいから、

$$-\frac{d\bar{E}_t}{dt} V = q \dots\dots\dots (5)$$

しかるに平衡状態においては $q = JO$ であるから、(4)、

(5) 式より、

$$2\alpha v V \bar{E}_t = JO$$

$$\therefore \bar{E}_t = \frac{J}{2\alpha v H} \dots\dots\dots (6)$$

または、

$$\bar{E}_t = \frac{j \cdot c \cdot \rho \cdot \Delta\theta}{2\alpha vt} \dots\dots\dots (7)$$

超音波の吸収は懸濁液自身だけでなく、液と器壁との摩擦などによっても起り、また周波数によつてその度合が異なるので、 α を机上で推定することはできない。したがつて上記の“熱量計式”測定法では音エネルギー密度 $\bar{E}_t$ を求めることは無理である。本研究の実験条件においては、 $\bar{E}_t$ は進行波における関係、

$$J = E v \dots \dots \dots (8)$$

が与える E よりもかなり大きいのではないと思われる。

超音波凝集機構の研究においては $\bar{E}_t$ の値を知ることが是非とも望ましいので、今後は別の音エネルギー密度の測定法を工夫するとともに、これまでのデータについては、音強度の測定結果から $\bar{E}_t$ を推定して、定量的見地より再検討を加えたいと考えてである。

第4図 超音波凝集に及ぼす周波数および音強度の影響

第5図 超音波凝集に及ぼす pH の影響
(κ 電位曲線は A. M. Gaudin³⁾による)

2.3 照射実験

光電比色計用セルに懸濁液試料を充たし、一定時間超音波を照射した後、セルを比色計に静かに収めて、透光度の時間的変化を測定した。試料としては、固体濃度 0.5% の石英懸濁液を用いた。石英の粒度は +20 μ 5%, +10 μ 56%, +5 μ 100% である。

(1) 超音波凝集に及ぼす周波数および音強度の影響

超音波の周波数と音強度を変えて 60sec の照射を行ない、照射開始から 3min および 4min 後における透光度 (I_3 , I_4) を測定した。第4図は実験結果の1例である。

実験中懸濁液の肉眼観察によれば、懸濁液中の石英粒子が定在波によつて縞状に集められてゆく様子が認められる場合があり、この現象が顕著なほど、かつこの集合体が定在波の腹からうまく落下するほど、沈降促進の効果が大きく現われた。定在波による石英の縞状集合体は照射を止めると一部は急速に落下沈積するが、一部は落下中に再び分散する。したがつて定在波が全照射時間を通じて強力かつ安定に持続すると、集合体は強力に生成するが、照射中に落下の機会がないために、沈降促進の効果が充分に上らないように観察された。また超音波が強過ぎると液中の攪乱が認められ、縞状集合体の生成が妨げられるばかりでなく、時として沈積した粒子が吹き上げられる現象も起つた。周波数 $N=0.6$ Mc/s においては縞模様が認められなかつた。また $N=4.0$ Mc/s の場合には縞間隔が非常にせまい (185 μ) ので、集合体の大きさも小さかつた。

(2) 超音波凝集に及ぼす pH の影響

石英懸濁液の pH を塩酸またはカセイソーダによつて変化した場合における、超音波凝集効果を調べた(第5図)。懸濁液自体がやや凝集性を示す強酸性液においては、超音波による凝集効果も大きい。Gaudin 等³⁾が報告した石英の等電点 (pH 3.7) においては、とくに強い凝集は見られなかつた。図中の κ は電位曲線、 κ は液中のイオン強度と関係のある Debye-Hückel パラメータ(後出)である。

(3) 超音波凝集に及ぼす陽イオン性捕収剤ならびに有機高分子凝結剤の影響

石英に対する陽イオン性捕収剤、ドデシルアンモニウム・アセテート ($\text{CH}_3\text{COONH}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, 以下 DAA と略記) 4×10^{-5} mol/l とカセイソーダを添加した pH 9 の石英懸濁液に対して照射実験を行なつた。この懸濁液試料は超音波を照射しなくても粉雪状のフロクを生ずるが、超音波を照射すると、フロクが非常に大きく (時には数 mm の大きさにまで) 成長するのが見られる。超音波による凝集の効果は周波数 $N=0.6$ Mc/s においても認められたが、1.5 および 4.0 Mc/s においてはさらに顕著であつた。

DAA の代りに高分子凝結剤セパランと塩酸を添加した石英懸濁液について、同様の照射実験を行なつたとこ

ろ、DAA の場合ほど強力ではないが、これに似た凝集現象を認めた。この種の、定在波の腹から逸脱してもなお大きく成長するフロックは凝集性の極めて強い懸濁液において、共通に見られるものであることがわかった。

(4) 超音波凝集に及ぼす界面活性剤の影響 超音波凝集にキャビテーション現象が関与しているとすれば、起泡剤の添加が超音波凝集に何らかの影響を及ぼすかも知れない。そこで MIBC を添加した石英懸濁液について照射実験を行なってみた。MIBC は石英に対する捕収性がなく、また凝集作用もない。本実験の範囲内では、超音波凝集効果が MIBC の添加によつて助長される傾向は認められなかった。しかしキャビテーションと超音波凝集・分散との関連性は今後の研究に残された興味ある問題であると思われる。

(5) 超音波凝集における攪拌の効果 試薬を加えない石英懸濁液の照射実験（周波数 $N=1.5\text{Mc/s}$ ）において、超音波照射中にガラス棒で懸濁液を激しく攪拌すると、超音波凝集の効果はゼロであつた。また照射中に沈積物を攪乱しないように、懸濁液の上層だけを静かに攪拌しただけでも超音波凝集効果は激減した。セパランを添加した石英懸濁液においても、照射中の攪拌は超音波凝集を著しく阻害した。

(6) 超音波の照射方向と凝集効果 塩酸性(pH 2.1 および 3.8) の石英懸濁液に対して、周波数 $N=1.5\text{Mc/s}$ または 4.0Mc/s の超音波を、上向、横向、または下向に照射し(第2図)、照射方向による超音波凝集効果の差異を比較した。横向に照射を行なつた場合、上向または下向の照射に比較して、沈降が非常に速かつた。これは生長した石英粒子の集合体が定在波によつていつまでも保持されることなく、比較的自由に落下沈積しうるからであろう。また下向照射があまり効果的でないという結果は、供試液中において進行波による音圧よりも定在波による音圧の方が優勢であることを物語っている。

(7) 超音波照射の残留効果および果積効果 試薬を添加しない石英懸濁液に対して周波数 $N=1.5\text{Mc/s}$ の超音波を照射し、凝集沈降した懸濁液(石英)をガラス棒により攪拌、再懸濁し、その沈降速度を測定した。攪拌の結果、懸濁液は完全に分散し、超音波凝集の残留効果は認められなかった。一方攪拌を行なわずに照射回数を重ねることは長時間の照射と同じく、果積的な効果があるほか、照射の断続がフロックに落下の機会を与えるから、沈降促進に有効である。

3. 超音波凝集の機構

凝集・分散現象の機構は a) 懸濁粒子相互間の吸引力および反発力、ならびに速度論との関連において、b) 粒子相互の衝突の確率によつて説明することができる。

同質の粒子間では吸引力は主として van der Waals 力に、また反発力は粒子の帯電に基づく静電力に由来すると考えられている。高分子凝結剤にはこれとは異なつた凝集の機構が容易に想像されり、また無機イオン⁵⁾、界面活性剤の凝集作用が果してこの考えによつて完全に説明されるか否かについても疑問が残されている。筆者等はこれらの凝集作用がすべて広い意味で、粒子間の吸引力および反発力に還元されるという考えから、ここでは van der Waals 力および静電力に統一し、これら二つの力によつて構成される凝集力ポテンシャル曲線との関連において、超音波の照射効果を論じた。

3・1 凝集力ポテンシャル曲線

(1) 粒子間に働く静電力 水中に懸濁した鉍粒の表面は一般に、液相に対して帯電している。帯電の原因については a) ブラウン運動による電子の機械的離脱(Coehn)、b) 鉍粒破砕面における原子の結合電子の不充足(Hahdy)に帰する二つの説がある⁶⁾。帯電した鉍粒の表面には鉍粒の電位決定イオンと吸着イオンによる電気2重層が形成され、その外側をさらに液中のイオンの拡散層が取巻く、と考えられている⁷⁾。

Verwey と Overbeek が液中で平行に向かい合う帯電した2枚の平板の間に働く静電力のポテンシャルを計算した結果⁷⁾を利用して、これを近似的に、

$$W_R = \frac{\kappa W_R^0}{z^2} e^{-2B'/\kappa d} \dots \dots \dots (9)$$

W_R : 2枚の相対する平板を無限遠から、間隔 $2d$ まで近づけるために必要な仕事(erg/cm²)。これを間隔 $2d$ (cm)における静電力のポテンシャルと定義する。

κ : Debye-Hückel のパラメータ (cm⁻¹)

z : 液中イオンの荷電数

B' : 定数(約0.98)

W_R^0 : $d=0$ における静電力ポテンシャルと z^2/κ との積。 $ze\phi_0/kT$ (ϕ_0 : 表面電位, k : Boltzman 定数, T : 絶対温度)によつて決定される。

によつて表わし、この式に基づいて、後に示す静電力ポテンシャル曲線(第7図)を画いた。

(2) 粒子間に働く van der Waals 力 原子の分極に基づく van der Waals の力はその加算性によつて、水中に懸濁する鉍粒間に、比較的広範囲に亘つて作用し合う力(同質の粒子間では吸引力)をもたらす。

原子の大きさに比して十分に厚い2つの平板またはブロックの面が平行に相対している場合に、両物体間に作用し合う van der Waals 力 F は次式で与えられる。

$$F = \frac{AO}{48\pi d^3} \dots \dots \dots (10)$$

d : 面間距離の $\frac{1}{2}$ (cm) O : 対面面積 (cm²)

第6図 静電力ポテンシャル曲線 W_R (1,2,3,4) および van der Waals 力ポテンシャル曲線 W_A (5)

A : Hamaker 係数 (erg)

A は物質によつて決まる定数であるが、その数値についてはまだ意見がまちまちである。ガラスまたは石英に対する Hamaker 係数 A の値は、数多い研究者達の研究対象になつている。Overbeek と Sparnaay⁸⁾ の研究によれば、A の理論値は 10^{-12} erg であるが、かなり広い面間距離 (0.7~1.8 μ) において彼等が測定した結果は、理論値よりも遙かに高い値、 $A=3.8 \times 10^{-11}$ erg (平均) を与えた。この不一致は従来の理論計算における van der Waals 力の加算性の取扱いに誤りがあつたためである、と彼等は見ている。一方 Hamaker は水中においては、水分子による van der Waals 力の影響を考慮に入れる必要があり、 $A=5 \times 10^{-13}$ erg となる、といつている。また Casimir と Polder⁷⁾ は $2d > 0.1 \mu$ の場合には、レターデーション効果のために、van der Waals 力 F は (10) 式を与える値よりも小さくなくと考へている。Derjaguin 等⁹⁾ は石英について 0.1~0.7 μ という広い間隔における van der Waals 力の測定を行ない、相対性補正に基づく Lifshitz の理論とよく一致する結果を得た。それによると、 $A \leq 5 \times 10^{-14}$ erg であつて、また van der Waals 力はこのような広間隔においては間隔 $2d$ の 3 乗 ((10) 式) でなく、4 乗に反比例する。

このように van der Waals 力についてはまだ不確かな点があるが、筆者等は一応、 $A=10^{-12}$ erg を採用し、レターデーション効果に対する補正は省略した。

(3) 石英懸濁液における静電力および van der Waals 力のポテ

ンシヤル 上の 2 項では 2 つの粒子の面が平行に向ひ合つている場合の、粒子間の力について考へたのであるが、実際の鉱粒は不規則な形をもつているから、面間距離は一樣ではない。

筆者等は鉱粒フロクの性質を調べる一助として、石英—純水系における最密充填体の緻密さを測定した。—15, —25, —210 μ の 3 種の異なつた粒度をもつ石英試料の純水中沈降体について、固体体積割合を測定した結果、いずれもほとんど等しい値、51% を示した。石英粒子をすべて等大の立方体と考へれば、最密充填状態において、石英粒子の一辺長に対する面間距離の比は 0.242 であることになる。

粒形の不規則性を“面間距離の分布”という概念によつて表わすために、便宜上次の 3 つのモデルを想定した。すなわち凝集状態において：

第 1 のモデル：一樣な面間距離 d_m ($=0.242a$)

(a : 粒子の一辺長, d_m : 平均面間距離)

第 2 のモデル：面積の分布率が面間距離 ($d_0 \sim 2d_m$)

に対して一定 (d_0 : イオン吸着層の厚さ, 約 10 Å)

第 3 のモデル：面積の分布率が面間距離 ($d_0 \sim 2d_m$)

第 1 表 3 つの凝集モデルにおける粒子 1 対当りの静電力および van der Waals 力のポテンシャル (x : 粒子間の最短距離)

	静電力のポテンシャル W_R erg	van der Waals 力のポテンシャル W_A erg
第 1 のモデル	$\frac{\kappa W_R^0}{z^2} a^2 e^{-B' \kappa x}$	$-\frac{A}{12\pi} \cdot \frac{a^2}{x^2}$
第 2 のモデル	$\frac{W_R^0 a^2}{2B' z^2 d_m} e^{-B' \kappa x} [1 - e^{-2B' \kappa d_m}]$	$-\frac{A}{12\pi} \cdot \frac{a^2}{x(x+2d_m)}$
第 3 のモデル	$\frac{\sqrt{2} W_R^0 a^2}{B' z^2 d_m} e^{-B' \kappa x} \left[\frac{1}{\sqrt{2} B' \kappa d_m} - e^{-\sqrt{2} B' \kappa d_m} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2} B' \kappa d_m} \right) \right]$	$-\frac{A a^2}{12\pi} \left[-1 + \frac{2x}{x + \sqrt{2} d_m} + 21\pi \left(\frac{x + \sqrt{2} d_m}{x} \right) \right]$

第7図 凝集力ポテンシャル曲線の3つの型

に比例

実際の鈇粒の凝集状態は第1および第3の、極端なモデルの中間であろう。これら3つのモデルにおける静電力および van der Waals 力のポテンシャルはそれぞれ(9), (10) 式より, 第1表の通りとなる。第7図は両ポテンシャルを 10μ の立方体石英粒子(超音波照射実験における供試試料の代表的粒度)について計算した1例である。図中, 曲線1,3は $ze\phi_0/kT=1.0$ に, 曲線2,4は $ze\phi_0/kT=3.0$ にそれぞれ対応している。液中イオンの荷電数 z が1であれば, $ze\phi_0/kT=1.0, 3.0$ に対する粒子の表面電位 ϕ_0 はそれぞれ25.6mV, 76.8mVである。また $\kappa=10^4, 10^6$ は1価1価電解質においては, それぞれ濃度 10^{-7}mol/l , 10^{-3}mol/l に対応する。静電力ポテンシャル曲線 W_R は粒子の表面電位だけでなく, 液のイオン強度の影響を強くうけることがわかる。凝集モデルによつて曲線1と曲線3, または曲線2と曲線4の位置関係が異なっていることも興味深い。van der Waals力ポテンシャル W_A は静電力ポテンシャルよりも広い影響範囲をもっている。両ポテンシャルのベクトル和を凝集力ポテンシャルと呼ぶならば, 第7図から明らかなように, 凝集力ポテンシャル曲線は定性的には第8図に示す3つの型に分類することができる。凝集力ポテンシャル曲線が“A”型であれば懸濁液は常に分散, “C”型であれば粒相互に接近の機会さえあれば常に凝集の状態を保持するが, “B”型の場合には凝集(B-i), “ゲル状”凝集——またはポテンシャルの谷の深さが浅いために事実上は分散——(B-ii)の2つの状態が安定状態として存在しうる。懸濁液を凝集または分散させるためには, 化学的な方法(凝結剤)によつて静電力を変化させ, ポテンシャル曲線の形を変えるか, または, “B”型の場合には, ポテンシャル障壁 H を越すに足るエネルギーを与えることが必要である。このエネルギーはコロイドのように, 粒子が小さい場合には, 主として粒子の熱運動によつて*, 粒子が大きい場合には機械的攪拌等によつて提供される。超音波もこの種の“凝集または分散の契機を与える”エネルギー源として考えることができる。なお, ポテンシャル曲線の変化によつてもたらされる凝集または分散現象の速度は, それが粒子間の衝突の確率に支配される場合を除き, 極めて大きい³, 一方エネルギー

* 熱運動のエネルギーは平均 $\frac{3}{2}kT$ (常温では約 $6 \times 10^{-14}\text{erg}$), Maxwell 分布をなす。

ギー障壁を越すという機構に基づき凝集・分散現象は粒子がうけるエネルギーという確率分布に支配されるために, 一般にある限られた速度を以て進行する。

3.2 超音波の凝集作用

超音波の物理的凝集作用としては, つぎの3項が考えられる。

(1) 超音波振動の振巾および位相の粒子による差異に基づく粒子相互の衝突。粒子と媒体との振巾比は,

$$\frac{X_P}{X_L} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi \delta d^2 N}{9\eta}\right)^2}} \quad \text{.....(11)}$$

X_P : 粒子の振巾

X_L : 媒体(水)の振巾

δ : 粒子の密度

d : 粒子の径

N : 振動の周波数

η : 媒体の粘性係数

によつて表わされ, $X_P/X_L=0.2\sim 0.8$ の範囲で不整形(または不整形)粒子間の衝突の機会が最も多い¹⁰⁾。

(2) Bernoulli の定理に基く粒子間の水力学的吸引力¹¹⁾。振動方向に対して垂直な面内に, 距離 s を隔てて存在する2つの球(直径 d_1, d_2)の間に作用し合う引力は,

$$F_H = \frac{3}{128} \rho \pi \frac{d_1^3 \cdot d_2^3}{s^4} (\Delta v)^2$$

ρ : 媒体(水)の密度

Δv : 液体と球との速度振巾の差

(3) 音照射圧が粒子を押しやる力。定在波音場中において直径 d の球体粒子に対して働く音照射圧は,

第8図 平均粒径 d_m と最適凝集周波数との関係

第9図

定在波に対する位置関係による粒子の振動エネルギー(w_{vx}), 水力学的凝集エネルギー(w_{Hx})および音照射圧ポテンシャルエネルギー(w_{Sx})の消長

$$S = \frac{5}{3} \frac{\pi d}{\Lambda} \bar{E} \sin(2kx)$$

$$k = \frac{2\pi}{\Lambda}$$

Λ : 波長

$\bar{E}$: 音エネルギー密度の平均値

x : 定在波の腹からの距離

前節に述べた凝集現象の機構およびここに挙げた超音波作用に照して、超音波照射実験の結果を検討した。筆者の1人、今泉が以前に行なつた実験研究²⁾のデータを含めて、石英—純水系における凝集現象の有無を、照射周波数と石英粒度との関連において検討してみた。第9図において、+の数が多いほど強い凝集を、-の数が多いほど強い分散*を、また0は照射の無効を意味する。

a) 第9図によれば、強い凝集の認められる領域は、

(1) の凝集作用が最も強力に現われると期待される領域、すなわち粒子と媒体の振巾比 X_P/X_L が 0.2~0.8 となる範囲を遙かに逸脱していることがわかる。なお、このように最適凝集周波数が $X_P/X_L = 0.2 \sim 0.8$ を満足する範囲よりも遙かに高い、という結果は他の鉱種²⁾ または石炭³⁾ における経験によつても支持される模様である。

b) また実験の範囲における (1), (2), (3) の各凝集要

第2表 粒子1個当たり(w_P)または1対当たり(w_H, w_S)の凝集エネルギー
($\times 10^{-10}$ erg) ($J=1W/cm^2, E=J \cdot v$ として計算)

周波数 N Mc/s $\rightarrow$	0.6			1.5			4.0		
	w_P	w_H	w_S	w_P	w_H	w_S	w_P	w_H	w_S
5	0.57	32	8	0.10	32	8	0.013	32	8
10	0.28	250	66	0.045	250	66	0.006	250	66
20	0.14	2000	540	0.022	2000	540	0.003	2000	540

因の強さをエネルギーの単位で比較すると、音振動のエネルギー w_P は水力学的吸引力のエネルギー w_H または定在波音照射圧のエネルギー w_S よりもはるかに小さいことがわかる (第2表)。

c) さらに、(1), (2), (3) の各凝集作用の方向性について考えてみると、(1) は粒子の結合、分離の何れの方角へも差別なく作用するが、(2) は粒子の結合に対してのみ選択的に作用し、(3) は定在波が支配的である場合には、結合に対してのみ作用する。

以上の3点より、分散する傾向が比較的強い鉱粒ないし石炭微粒子の懸濁液においては、粒子の超音波振動は凝集にあまり大きな役割を果していない、と考えることが蓋し妥当であろう。

そのほか、比較的分散しやすい懸濁液においては、

d) 液内の定在波縞模様と凝集効果の間に強い関連が認められた。

* 石英—純水系はそのままでは完全な分散状態にある。古いデータの一部において超音波分散の現象が見受けられるのは、実験の不備によるものと思われる。

e) 定在波音照射圧による凝集ポテンシャルの空間的勾配が小さい低い周波数 (0.6Mc/s)、ならびに波長が短かすぎてフロックが十分に成長できない高い周波数 (4.0 Mc/s) においては、強い凝集効果が得られなかつた。

f) (2) の凝集作用は (1), (3) と異なり、粒子相互が都合のよい位置関係にあるときにだけ有効に働き、したがって作用する機会が制限される。

という3点を考慮すると、定在波音照射圧が他の2つの作用を引き離して、主導的な役割を演じていると思われる。しかし定在波音照射圧による凝集力は定在波の腹付近では非常に弱く、逆に水力学的凝集力はその付近では強いから、定在波音照射圧によつて波の腹部に集められ、ある程度密集した粒子に対して、水力学的凝集力がフロックを固めるという2次的な効果を果していることは想像に難くない。

一方凝集性の強い懸濁液 (DAA またはセパランを添加したような場合) においては、超音波凝集の効果は周波数に対して比較的鈍感であるが、照射中攪拌の効果が示すように、やはり定在波音照射圧の凝集作用の役割は大きいものと見られる。また実験した範囲では、上に挙げた b) の理由から、振動に基づく凝集作用の効果はほとんどないと考えてよい。

本実験では検することができなかつたが、一般に低い周波数および高い音強度においては超音波の分散作用が認められることが指摘されている。分散効果の機構は十分に明らかではないが、この効果が本実験においても多少とも重なっているであろう。

うから、今後はこの面の研究も重要である。

なお、固—気懸濁系においては、粒子と媒体 (気体) との振巾比 X_P/X_G が 0.2~0.8 の範囲で最も強い凝集が起ることが認められているが、その理由は固—液系に比して固—気系における粒子の凝集力がはるかに強いこと、また $X_P/X_G = 0.2 \sim 0.8$ を満足する周波数がはるかに低いので、実用的な音強度においても粒子が超音波振動によつて“掃く”空間体積が粒子自体の体積の何倍にもなり、その結果粒子相互の衝突の機会が増加しうることからうなずける。

鉱粒懸濁液 (特に分散性の強い懸濁液) の超音波凝集においては、安定な定在波を作ることが肝要である。またフロックを沈降させるのに横向照射が効果的であつたことは、超音波凝集法の工業化に1つのヒントを与えるものと信ずる。

終りにこの研究を行なうに当つて、懇篤な御指導を賜つた東京大学工学部応用物理学教室和田八三久助教授、実験装置その他で非常な御協力を頂いた石炭総合研究所

佐々木信郎氏に対し、心から謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) 佐々木信郎：超音波による石炭懸濁粒子の凝集に関する研究，選炭，7巻29号，昭和32年5月，119～123。
- 2) 今泉常正：水中の粒子に及ぼす超音波の作用，選炭，8巻33号，昭和33年1月，100～105。
- 3) A. M. Gaudin: Quartz Flotation with Anionic Collectors, Mining Engineering, Jan. 1955, 66～72.
- 4) M. F. McCarty and R. S. Olson: Polyacrylamides for the Mining Industry, Mining Engineering, Jan. 1959, 61～65.
- 5) 大山 正・臼井進之助：粘土の沈降に関する研究，日本鉱業会誌，71巻806号，昭和30年8月，415～420 および同誌，73巻831号，昭和32年9月，551～555。
- 6) O. Grewen: Die Beeinflussung von Schwerertrüben durch

- grenzflächenaktive Stoffe, Juni 1955 (Dissertation, Bergakademie Claustal; 日本鉱業会誌，75巻857号，昭和34年11月，1057～1063。
- 7) A. M. Gaudin: Flotation, 2nd Edition (1957).
- 8) J. Th. Overbeek and M. J. Sparnaay: London-van der Waals Attraction between Macroscopic Objects, Coagulation and Flocculation, The Faraday Society (1954).
- 9) B. V. Derjaguin, A. S. Titijavskaja, I. I. Abrikosova and A. D. Malkina: Investigations of the Forces of Interaction of Surfaces in Different Media and their Application to the Problem of Colloid Stability, Coagulation and Flocculation, The Faraday Society (1954).
- 10) L. Bergmann: Der Ultraschall (1954). S. Hilzel Verlag.
- 11) O. Brandt, H. Freund und E. Hiedemann: Zur Theorie der akustischen Koagration, Kolloid Zeitschrift, Bd. 77 Heft 1, 1936.

ブレード・ミル

ここに紹介する $2.4\text{m}\phi \times 7.2\text{m}$ の大型ブレード・ミルは Ghana の Nsuta にある The African Manganese Co. Ltd. の選鉱工場で操業中のもので、 -130mm の鉱石に対して 400t/h の能力を有する。マンガン鉱石中の粘土を碎解し、スクラビングを行なうのがこのミルの目的である。

写真に示すように、シエルは8個のローラによつて支持されている。シエルの内側にはブレードと一体に鑄造されたライナが貼つてある。大部分のブレードはミルの排出口の方向に鉱石を移動させるように、傾斜をもたせてあるが、ところどころその傾斜を逆にして、攪乱の効果を狙っている。排出口には放射状のスクープがついている。動力は籠形モータから流体接手、 $10:1$ の減速歯車およびフレキシブル・カップリングを経て伝達され、ミルの回転速度は最大 18rpm まで自由に変えることができる。このブレード・ミルは総重量 80t であるが、運搬のために 10t 以下の部分に分解できるという。

(Blade Mill. Mine & Quarry Engineering, Aug. 1958, 371-372) (井上外志雄)