森 祐 行¹ 原 剛² 古 山 隆³

Flocculation Properties of Mixed Particles of Quartz and Fluorite in Aqueous Suspension.

by Sukeyuki MORI¹, Tsuyoshi HARA¹ and Takashi FURUYAMA¹

1. Faculty of Engineering, Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka 812

The waste water treatment in mineral processing involves separation of suspended particles in aqueous suspension. One of the most used method making settling velocity of the fine particles faster is flocculation. However, to establish this method as a engineering technique, the flocculation phenomenon of fine particles should be clarified. With this purpose, further investigations were made using quartz and fluorite particles which are negatively and positively charged respectively in aqueous solution.

Experiments were carried out on pure minerals and on a mixture in equal and different proportion of quartz and fluorite particles. In the experiments conducted with pure minerals varying the pH value of quartz and fluorite particles, it was noticed that in contrast to quartz particles which were dispersed for all pH value, fluorite particles was flocculated in the alkaline range of pH over 9. In the experiments conducted with mixture of minerals, variation of the pH value of the aqueous suspension containing equal quantities of quartz and fluorite had led to the heteroflocculation of particles in a range of pH below 9. The pH value of aqueous suspension were fixed and the proportion of quartz and fluorite particles in the mixture ($Qw\%$) were varied. In this case, the heteroflocculation occurred from Qw 60% to 20% in a range of acid and neutral value of pH and from Qw 40% to 10% in the range of alkali value. As a result of these investigations, a possible heteroflocculation model was proposed for quartz and fluorite particles system in alkaline media.

KEY WORDS: Flocculation, Zeta Potential, Fine Particles, Quartz, Fluorite

1. は じ め に

鉱山の排水処理や河川、ダムの濁水処理においては懸濁粒子を除去することが重要である。その方法としては、沈降速度の遅い微粒子を凝集させ大きな粒子の塊（凝集体）を造り、沈降速度を速くすることで微粒子を沈降除去する方法がある。この方法を工学的な技術として確立するためには懸濁粒子の凝集現象を明確に把握しなければならない。

著者らは、水中で粒子表面のゼータ電位が異なる石英と蛍石を試料として、懸濁粒子の凝集現象について研究を行ってきた。これまでの研究結果によると、懸濁粒子が凝集に影響する粒子径は数 μm 以下の微粒子であることが明らかになった¹⁾²⁾。そこで、著者らは、凝集現象をより明確にするために試料中の微粒子の割合を多くすることで粒径の大きな粒子の影響を相対的に少なくするために、従来の試料¹⁾²⁾よりもさらに微粒子の多い試料を新しく作製した。この試料を用いて石英、蛍石のおおの単独懸濁液と両者の等量混合懸濁液のpHを変化させた場合、およびpHを一定にして懸濁液の混合

比を変化させた場合について、どのような凝集現象を示すかを調べた。

2. 実 験 方 法

2・1 試料の作製

石英試料（佐賀県杵山鉱山産、密度 2.65 g/cm^3 ）は石英塊をハンマで砕き、さらにジョークラッシュにかけて砕いた。これを $3,360\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1,410\text{ }\mu\text{m}$ の標準ふるいでふるい分けを行い、 $1,410\text{ }\mu\text{m}$ 以下の産物は捨て $3,360\sim 1,410\text{ }\mu\text{m}$ の産物から磁石により鉄粉を除き、さらに手選によってその他の不純物を除去した後、これを試料として振動ミルで粉砕（ 20 g 、 7 分間 ）した。さらにこの粉砕産物の最大粒子径を小さくするため $22\text{ }\mu\text{m}$ の標準ふるいで $+22\text{ }\mu\text{m}$ の産物は捨て、 $-22\text{ }\mu\text{m}$ の試料を振動ミルで4回微粉砕（ 10 g 、 20 分間 ）し、これを試料（試料名Q89）とした。

蛍石試料（愛知県不二鉱業提供、密度 3.20 g/cm^3 ）は塊状試料から手選で脈石を含まない塊を選び、それをローラミルで破碎し、その産物を $4,760\text{ }\mu\text{m}$ および $1,190\text{ }\mu\text{m}$ の標準ふるいでふるい分けを行い、ふるい下産物から手選で不純物を除去した後、その産物を振動ミルで粉砕（ 21 g 、 7 分間 ）した。石英試料と同様に粉砕産物の最大粒子径を小さくするために、さらにその粉砕産物を $37\text{ }\mu\text{m}$ でふるい、振動ミルで微粉砕（ 10 g 、 10 分間 ）した後、めのう乳鉢でその産物

* 1993年6月5日受付 10月29日受理 資源・素材学会平成4年度春季大会にて発表

1. 正会員 工博 九州大学教授 工学部資源工学科

2. 正会員 九州大学助手 工学部資源工学科

3. 学生会員 九州大学大学院工学研究科資源工学専攻 博士後期課程

キーワード：凝集、ゼータ電位、微粒子、石英、蛍石

図1 混合懸濁液調整のための試料の組み合わせ方

をすりつぶし、最後に22 μm でふるい、ふるい下産物を試料（試料名F88）とした。

2・2 測定方法

懸濁粒子の粒度分布を明確に数値として表現するための装置として、感度が良く再現性の高い測定結果が得られる沈降天秤式粉体粒度分布測定装置（試作3号機）を実験に使用した。方法としては、蒸留水1,000ml中に400mgの試料を加え、超音波分散装置によって試料を懸濁させ、沈降距離を24cmにして粒度分析を行い、粒子径何 μm の粒子が凝集して何 μm の凝集体になったか、あるいは、粒子径何 μm の凝集体が分散して何 μm の凝集体、または粒子になったかを調べた³⁾。懸濁液のpH 調節にはHClとNaOHを用いた。

ところで、液体中における固体粒子の沈降速度は粒子径だけではなく密度にも関係するので、石英と蛍石のように密度の異なる懸濁粒子においては、同一の粒子径であっても、その沈降速度はそれぞれ異なる。例えば、石英と蛍石について、粒子径と沈降速度の関係（ストークスの式）を求めると、石英の37 μm と蛍石の32 μm が同じ沈降速度になる。本研究では、石英と同じ沈降速度を持つ粒子径、すなわち、石英同等粒子径として粒子径を表現した。つまり、石英同等粒子径が37 μm という場合、蛍石では32 μm になり、石英と蛍石と水が一体の凝集体の場合には、その密度はわからないが、沈降速度が石英の37 μm と同じであるという意味である。以後、本論文では粒子径はすべて石英同等粒子径で表す。

2・3 混合懸濁液調整のための試料の組み合わせ方

試料の名称は石英をQ、蛍石をFとし、作製年度を数字で表し、各試料を特性付ける数値（特性値）として、試薬を加えない蒸留水中における-2.31 μm の微粒子の重量割合を用いた⁹⁾。今回用いた石英試料（Q89）と蛍石試料（F88）およびこれまで用いてきた実験試料についてこの特性値を示すと図1のようになる。図の縦軸は-2.31 μm 粒子の重量割合、横軸は石英の混合比を示し、左端が石英試料100%、右端が蛍石試料100%を示し、今回のQ89とF88の-2.31 μm 粒子の重量割合はそれぞれ60.7%と47.7%となっている。今回の実験はCase5に示されるように、Q89とF88の混合比を変化させた混合懸濁液を調整した。なお、前回までの結果はCase1, 2, 3および4に対応する。

3. 結果および考察

3・1 石英および蛍石の単独懸濁粒子の凝集特性

石英と蛍石を単独で懸濁させた場合におけるpHと各粒径区分毎での粒子の重量割合の関係を図2と図3に示す。これらのグラフは縦軸に重量割合（Weight%）、横軸にpHをとったもので、そのグ

図2 石英単独懸濁液におけるpHの影響

図3 蛍石単独懸濁液におけるpHの影響

ラフを各粒径区分ごとに一つにまとめたものである。各粒径区分に着目してこの重量割合を見ると、もし、ある粒径区分の粒子が凝集に関与した場合、その粒径区分の粒子の重量割合は減少し、その凝集に関与した粒子の粒子径よりも大きい粒径区分のところで重量割合は増加する。逆に、ある粒径区分の凝集体が分散した場合、その粒径区分の重量割合は減少し、分散する前の凝集体の粒径区分より小さい粒径区分のところで重量割合は増加する。

以上のことから図2と図3で懸濁粒子の凝集特性を考察する。図2を見ると石英は各粒径においてpHが変化しても重量割合はほとんど変化が見られない。このことから石英は全pH領域で分散していると言える。図3では、pHが3から8の間は蛍石の重量割合

には変化が見られないが、さらにpHが高くなると Under2.31 μm の重量割合が減少し、6.54~4.63 μm と9.25~6.54 μm の重量割合が増加している。このことから蛍石単独粒子ではpHの高いところでは Under2.31 μm の粒子がホモ凝集に関与し^{1)~5)}、それ以外の粒径区分の粒子は凝集に関与しないことがわかる。なお、pHが3以下の所でも同じ結果が見られるが、これは強酸によって微粒子が溶けてしまったために Under2.31 μm の重量割合が減少していると考えられる。

3・2 等量混合懸濁粒子の凝集特性

石英と蛍石を水中重量で等量混合した懸濁液におけるpHと各粒径区分毎での粒子の重量割合の関係を図4に示す。破線は石英と蛍石の各粒径区分の重量割合、つまり、図2と図3の各粒径区分の重量割合を算術平均した計算値を表し、実線は実測値を表す。

図によるとpHが9から4の領域では粒径区分が4.63 μm 以下の粒子が減少して18.5~6.54 μm の粒子が増加している。またpHが3以下の領域では増加した粒子の粒径は13.1~3.27 μm となっている。これはpHが9以下の領域では負に帯電した石英と正に帯電した蛍石がヘテロ凝集していると考えられる^{1)~5)}。

次に、図4において、pHが11~12の領域での粒径区分が26.5~18.5 μm と18.5~13.1 μm の粒子を見ると、実測値と計算値がほぼ等しくなっている。したがって、26.5~18.5 μm と18.5~13.1 μm の粒径区分では石英と蛍石が一次粒子の状態が存在していると考えられる。

同じくpHが11~12の領域において、粒径区分が13.1~9.25 μm の粒子を見ると、pHが11のところでは実測値と計算値がほぼ等しくなっているが、pHが12のところでは実測値が計算値よりも下にある。ところで、pHが11~12の領域では図3に示されるように、粒径区分が Under2.31 μm の蛍石同士はホモ凝集して粒径区分が13.1~4.63 μm の凝集体になっている。したがって、図4に示されたpHが11~12の領域における粒径区分が13.1~4.63 μm の計算値は、石英の一次粒子と蛍石のホモ凝集体の両者に相互作用がなく、単なる混合状態と仮定して求めた重量割合の算術平均値になると考えられる。それにもかかわらず、pHが12のところでは実測値が計算値よりも下にあることは粒径区分が13.1~9.25 μm の蛍石のホモ凝集体が分散し

たためであると考えることが妥当であろう。さらに、pHが4~9の領域の計算値とpHが11~12の領域の実測値を比較すると、両者はほぼ等しくなっている。このことから、26.5~13.1 μm の粒径区分と同じように石英も蛍石もともに一次粒子の状態になっていると考えられる。

また、同じpH領域において、粒径区分が9.25~6.54 μm の粒子では、実測値が計算値よりも下にあり、pHが4~9の領域の計算値とほぼ等しくなっている。この粒径区分では、ホモ凝集していた蛍石がほとんど分散し、石英も蛍石もともに一次粒子の状態になっていると考えられる。

同じpH領域の粒径区分が6.54~4.63 μm の粒子では、実測値が計算値よりも下にあるが、pHが4~9の領域の計算値よりも上にあるので、6.54~4.63 μm の粒径区分では石英と蛍石の一次粒子以外に、何らかの凝集体が存在していると考えられる。

同じpH領域の粒径区分が4.63~3.27 μm と3.27~2.31 μm の粒子では、実測値がpH4~9の領域の計算値よりも上にあるので、これらの粒径区分でも何らかの凝集体が存在していると考えられる。

同じpH領域の粒径区分が Under2.31 μm の粒子では、実測値は計算値とほぼ等しいが、pHが4~9の領域の計算値よりも下にある。ところで、図3を見ると、pHが11~12の領域での Under2.31 μm の単独の蛍石はホモ凝集してほとんど存在しなくなっている。このことから考えると、図4のpHが11~12の領域において、粒径区分が Under2.31 μm の計算値はほとんどが石英の重量割合を示すことになる。したがって、図4の Under2.31 μm 粒径区分では実測値と計算値がほぼ等しくなっているのはほとんどの石英が凝集に関与せず懸濁液中に分散したままであり、蛍石はほとんどが凝集した状態になっていると考えられる。

ここで、pHが11~12の領域の各粒径区分で行った考察をまとめると、蛍石は粒径区分 Under2.31 μm の粒子がホモ凝集して粒径区分が6.54~2.31 μm の凝集体になり、石英は各粒径区分で凝集せずに分散した状態になっていると考えられる。この現象を石英と蛍石のゼータ電位の関係から考察すると次のようになる。pHが約11のところを例にとると、石英のゼータ電位は約-70mVであるのに対して、蛍石のゼータ電位は約+10mVとなっている³⁾。そこで、石英自身は異符号に帯電している蛍石とヘテロ凝集しようとすると同時に、高い電位による電気的反発力によって石英同士で分散しようとする。このために、石英間でホモ凝集した蛍石の奪い合いが生じ、石英と蛍石はヘテロ凝集してもすぐに分散してしまうと考えられる。この結果、蛍石のホモ凝集体は石英によって分散せられて粒径が小さくなったと考えられる。

3・3 混合比を変えた場合の凝集特性

3・3・1 中性領域 懸濁液のpHが中性(pH=5.68)の場合の混合比の影響を図5に示す。このグラフは縦軸に重量割合、横軸に石英の水中重量混合比($Qw\%$)をとったものである。グラフ中の破線と実線は前述の計算値と実測値であり、実線が破線より下にある場合は凝集を表す。図において Qw が60~20%のところで4.63 μm 以下の粒子が減少して18.5~6.54 μm の粒子が増加している。つまり、4.63 μm 以下の粒子が凝集して18.5~6.54 μm の凝集体を形成したといえる。ここで、混合懸濁液を石英と蛍石のゼータ電位の関係³⁾から考えると、まず Qw が0%では蛍石しか存在せず懸濁粒子はすべて正に帯電しているので、蛍石同士は電気的に反発し合っている。 Qw が10%になると負に帯電した石英が混入し、石英と蛍石の電気的引力が生じてヘテロ凝集が起こるが、全体的にはまだ正の電位が支配的であるために、凝集の規模はそれほど大きくなっていない。 Qw が20%を超えると負に帯電した石英が増えて石英と蛍石の電気的引力が徐々に大きくなり、凝集体の粒径が大きくなると

図4 石英と蛍石の等量混合懸濁液におけるpHの影響

図5 石英と蛍石の混合比の影響 (pH 5.68)

図6 石英と蛍石の混合比の影響 (pH 3.14)

ともに、その個数も増加する。 Q_w が70%を越えると懸濁液中に負に帯電した石英が多くなるので、石英同士の電氣的反発力が大きくなって凝集体の粒径は徐々に小さくなり、その個数も減少すると考えられる。

3・3・2 酸性領域 懸濁液のpHが酸性 (pH = 3.14) の場合の混合比の影響を図6に示す。図において、酸性領域では、 Q_w が60~20%の時、 $3.27\mu\text{m}$ 以下の粒子がほとんどが凝集して $13.1\sim 6.54\mu\text{m}$ の凝集体を形成していることがわかる。中性領域と似たような結果が得られたので、酸性領域でも中性領域と同じ現象が起きていると考えられる。なお、酸性領域では凝集体の最大粒径が中性領域のときよりも一粒径区分小さくなっているが、この現象については今のところ明瞭な説明ができていない。

3・3・3 アルカリ性領域 懸濁液のpHがアルカリ性 (pH =

図7 石英と蛍石の混合比の影響 (pH 11.06)

11.06) の混合比の影響を図7に示す。アルカリ性領域では図3に示したように、蛍石がホモ凝集する。したがって、図中の計算値は石英の一次粒子と蛍石のホモ凝集体の両者に相互作用がなく、単なる混合した状態と仮定して求めたもので、両者の重量割合の算術平均値を表す。ここで、図7の Q_w が0%のところは懸濁液中の蛍石の割合が100%であることを意味しているので、図7の Q_w が0%における各粒径区分の重量割合は、図3のpHが約11における各粒径区分の重量割合とほとんど同じである。したがって、図7の Q_w が0%のところでは、 $2.31\mu\text{m}$ 以下の蛍石が $13.1\sim 3.27\mu\text{m}$ の凝集体を形成していることがわかる。次に、 Q_w が10%、つまり、蛍石の懸濁粒子に10%の石英粒子を混合すると、 $4.63\sim 2.31\mu\text{m}$ の粒子が減少し、 $13.1\sim 9.25\mu\text{m}$ の粒子が増加している。この現象を石英と蛍石のゼータ電位の関係³⁾から考えると、pHが約11のところでは、蛍石のゼータ電位は約+10mVであるのに対して、石英のゼータ電位は約-70mVであるので、高いゼータ電位を持つ1個の石英が、静電的引力によって、低いゼータ電位を持つ複数個の蛍石のホモ凝集体を引き寄せ、その結果、石英と蛍石のヘテロ凝集が起こったと考えられる。

この現象を説明するために、 Q_w が10%での石英の一次粒子と蛍石のホモ凝集体のヘテロ凝集モデルを考えた。そのモデルの模式図を図8に示す。いま、pHが約11のアルカリ性領域において単一粒径の石英と蛍石をそれぞれ単独で懸濁させると、図の左側に示すように石英 (Quartz) は分散し、蛍石 (Fluorite) はホモ凝集体を形成している。次に、両者を単に混合すると中央の図 (Mixing) の状態となる。ここで、石英の高いゼータ電位による静電的引力によって蛍石のホモ凝集体が引き寄せられて、その結果、図の右側

図8 蛍石のホモ凝集体と石英の一次粒子によるヘテロ凝集のモデル

に示すように、1個の石英に対して複数個の蛍石のホモ凝集体がヘテロ凝集 (Flocculation) したと考えられる。

次に、石英の量を徐々に増していくと、 Qw が20%では13.1~9.25 μm の重量割合は最大となるが、さらにその量を増すと、13.1~9.25 μm の重量割合は徐々に減少し、 Qw が50%になると実測値が計算値より下になり、一方、Under 2.31 μm では実測値と計算値がほぼ同じになっている。 Qw が60%以上では Under 2.31 μm の粒子は実測値と計算値がほぼ同じになり、各粒径区分の重量割合には大きな変化が起こっていない。このことから、 Qw が60%以上では、懸濁液中の石英の量が多くなったので、石英同士で少ない蛍石のホモ凝集体の奪い合いが生じ、そのために、ヘテロ凝集が起こりにくくなったと考えられる。

4. ま と め

水中でゼータ電位が異なる石英と蛍石を用いて微粒子の凝集現象を調べる実験を行った。まず、石英と蛍石について、それぞれ単独の懸濁液においてpHを変えたときの凝集特性を調べた結果、石英は全pH領域において分散し、蛍石はpHが9以上でホモ凝集することがわかった。

次に、石英と蛍石の混合懸濁液について、両者の混合比を等量にし、懸濁液のpHを変化させ、混合懸濁粒子の凝集特性を調べた結果、pHが9以下ではヘテロ凝集が認められた。pHが10以上ではヘテロ凝集が認められず、むしろ、石英によって蛍石のホモ凝集を分散させたと思われる現象が認められた。

さらに、石英と蛍石の混合懸濁液において、pHを一定にして石

英と蛍石の混合比を変化させた場合の混合懸濁液の凝集特性を調べた。その結果、酸性領域 (pH = 3.14) と中性領域 (pH = 5.68) では混合比 Qw が60~20%のところでヘテロ凝集が認められ、酸性領域では3.27 μm 以下の粒子が中性領域では4.63 μm 以下の粒子がそれぞれ凝集に関与していることがわかった。また、凝集体の最大粒径が中性領域では18.5~13.1 μm 、酸性領域では13.1~9.25 μm になっていることがわかった。アルカリ性領域においては Qw が40~10%のところでヘテロ凝集が認められた。この現象を説明するために、石英の一次粒子と蛍石のホモ凝集体によるヘテロ凝集体を示す凝集モデルを提供した。 Qw が50%以上のところではヘテロ凝集がほとんど認められなかったが、これは、懸濁粒子中の石英の量が多くなったために、石英同士で蛍石のホモ凝集体の奪い合いが生じ、ヘテロ凝集が起こりにくくなったと考えられる。

謝辞 今回の実験にご協力いただいた1988, 1989年度九州大学工学部資源工学科学生細久保純氏、脇坂貴氏、ならびにデータ処理にご協力いただいた九州大学大学院院生、野中壮泰氏に感謝の意を表す。

引 用 文 献

- 1) 森 祐行・原 剛: 資源処理技術, Vol.37, P.178-186, (1990)
- 2) 森 祐行・原 剛: 資源処理技術, Vol.38, P.165-172, (1990)
- 3) 森 祐行・原 剛・麻生欣次郎: 浮選, Vol.27, P.171-178, (1980)
- 4) 森 祐行: 資源, Vol.2, [No.6], P.271-276 および [No.7], P.325-333, (1990)
- 5) 北原文雄・渡辺 昌: 界面電気現象-基礎・測定・応用-, P.50-101, (1972), 共立出版, 東京