水溶液中に共存する複数試料の界面動電位測定装置の開発

A New Apparatus for Measuring Zeta Potential of Individual Powder Samples in an Aqueous Solution Containing Plural Samples

恒 川 昌 美*, 幅 田 直 樹*

Masami TSUNEKAWA, Naoki HABATA

高 森 隆 勝*, 小 形 悦 子*

Takakatsu TAKAMORI, Etsuko OGATA

Key Words : Zeta Potential, Measurement, Plural Samples System

1. はじめに

浮選、液中造粒、選択凝集などをはじめとする粉体湿式処理プロセスは、複数の鉱物が水溶液中に共存する系で行われる。これらのプロセスにおける諸問題は、鉱物の界面化学的性質に起因するものが多く、複数鉱物共存系における各鉱物の界面性状を把握することが、鉱物処理の分野で永年の課題となっている。しかし、実験技術上の制約から、実際の共存系で各鉱物の界面性状や浮選挙動などを調べる研究はほとんど行われていないのが現状である。

前に、著者らは、複数鉱物共存系における各鉱物の浮選挙動および液相性状を把握するための装置・方法を考案し、これを用いて螢石-方解石共存系について研究を行い、両鉱物共存系における各鉱物の浮選挙動および液相性状は、各鉱物単独系における挙動および性状とは著しく異なり、共存鉱物による影響、特に共存鉱物から溶出してくる鉱物構成イオン種の影響が顕著に認められることを報告した¹⁾。引き続き、複数鉱物共存系における諸現象について研究を進めており、今回、複数鉱物共存系で各鉱物の界面動電位（ゼータ電位）を測定するための装置・方法を考案した。この装置・方法における基本的項目についてガラスビーズ試料を用いて基礎的な検討を行ったところ、良好な結

果を得たので、ここに報告する。

鉱物のゼータ電位の測定には、従来より単独試料についての測定法として顕微鏡電気泳動法、流動電位法が主に用いられている。最近、電気泳動法を用いて、複数鉱物共存系で電気泳動度の分布を測定できる装置や各鉱物のゼータ電位を測定した結果を報告している例はあるが、これらの測定系では異種鉱物相互間でヘテロ凝集が生ずるため、測定値は必ずしも各鉱物のゼータ電位を正確に反映したものではない。そこで著者らは、鉱物共存系において、ヘテロ凝集の影響を受けることなく、各鉱物のゼータ電位を同時に測定でき、また、各鉱物から溶出してきたイオンが互いに共存する他鉱物のゼータ電位に及ぼす影響等を調べることができるように配慮した装置・方法を開発した。

2. 測定法の原理および装置の概要

今回考案した測定装置の概略を図1に示す。本装置は、基本的には従来の流動電位測定装置を複数共存試料測定用に発展させたものである。試料セル、液溜めと両者の連結部はガラス製である。装置内には、2つの試料セルa、b(ともに内径7mm、長さ70mm)があり、2種類の粉体試料について同時に測定が行えるようになっている。試料セルの両端には多孔円盤状のPt電極があり、粉体充填層を固定できるようになっている。Pt電極はCu線を経て直流電位差計に接続され、Pt電極間の電位差は記録計に入力される。本装置では、溶液を流動させる駆動力として、N₂ガス圧を用いている。図2は、N₂ガスの送気系統と送気状態を示し

昭和63年12月5日受付

* 北海道大学工学部資源開発工学科
(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
TEL 011-716-2111 内線 6314

図1 装置の概略図

Time	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2
A	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF
B	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON
C	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF	ON	OFF

ON : open to atmosphere
OFF : closed to atmosphere

図2 送気系統と送気状態

たものである。送気装置は、2個のプログラム・タイマーと同図に示す3個の三方電磁弁A, B, Cより構成されている。各電磁弁のガスの流路は図中に示したとおりであり、流路が大気に対して開放されている時on、閉じられている時offと表示することとする。電磁弁Aは、プログラム・タイマーにより t_1 時間on、ついで

($t_2 - t_1$)時間offの状態に、また電磁弁BおよびCは、もうひとつのプログラム・タイマーによりそれぞれ t_2 時間onおよびoff、次の t_2 時間offおよびonの状態になり、以後、各電磁弁はそれぞれ自動的に連続してこのサイクルを繰り返す。したがって、図中に示したタイム・スケジュールのように進行する時、最初の t_1 時間、左右の液溜め上部は大気に開放された状態にある。その後、右の液溜め上部は大気に開放されたまま、左の液溜め上部に N_2 ガスが送気され、同液溜め内の溶液の上面は($t_2 - t_1$)時間 N_2 ガスで加圧され、液の流動が左から右へ起こる。次に、両液溜め上部は再び t_1 時間大気に開放される。ついで、左の液溜め上部は大気に開放されたまま、右の液溜め上部に N_2 ガスが($t_2 - t_1$)時間送気され、液の流動が右から左へ起きた後、最初の状態に戻り、以後このサイクルを繰り返す。このように本装置では、左右いずれかの方向から一定時間間隔で交互に、繰り返し送気できるように工夫されており、従来の市販の流動電位測定装置に見られるような手動による切り換え操作の煩雑さ、あるいは一方向のみからの送気による測定の不十分さが除かれ、長時間測定が可能となることにより、ゼータ電位の経時変化の測定もできるようになっている。 N_2 ガスの圧力は、両液溜め上部の連結管を通して圧力センサーにより測定され、記録計に入力される。

いま、一方の液溜めの上部に所定圧の N_2 ガスを送気することにより液の上面を加圧し、他方の液溜めの上部を大気に開放すると、溶液の流動が起こり、粉体層の両端のPt電極間に電位差(流動電位)が生ずる。この時の流動電位、ゼータ電位などの関係は、次のHelmholtz - Smoluchowskiの式で表される。

$$\zeta = 4\pi\lambda\eta E/\epsilon\Delta P \quad (1)$$

ここで、 ζ はゼータ電位[V]、 λ は液体の比伝導度[$S\cdot m^{-1}$]、 E は流動電位[V]、 η は液体の粘性係数[$Pa\cdot s$]、 ϵ は液体の誘電率[F/m]、 ΔP は液体を流動させる圧力(粉体層両端での圧力差)[Pa]である。

式(1)中の ΔP は、従来の流動電位測定装置のように単独の粉体試料セルのみが存在する場合、両液溜め上部の気体の圧力差($P_1 - P_2$)より求めることができるが、本測定装置のように複数の粉体試料セルが存在する場合、以下のような値を用いる。

いま、測定系を図3のように示すこととする。液溜め上部の N_2 ガスの圧力を P_1 , P_2 とし、液が左から右へ流動する場合、すなわち $P_1 > P_2$ の場合について考える。

溶液の密度を ρ [kg/m^3]、粉体層両端における圧力差(圧力損失)を ΔP_1 , ΔP_2 、また、粉体層上面から液面

図3 測定系の模式図

までの高さ[m]を h_1 , h_2 とそれぞれする。OO'面上での圧力を P_3 とすると、次式が成り立つ。

$$P_1 + \rho g h_1 - \Delta P_1 = P_3 \quad (2)$$

$$P_2 + \rho g h_2 + \Delta P_2 = P_3 \quad (3)$$

測定は両液面の高さがほぼ等しいとみなせる範囲で行い、また、同粒度の両試料を同じ空隙率になるように試料セル中に充填するものとする、 $h_1 \approx h_2$, $\Delta P_1 \approx \Delta P_2^{*1)}$ の関係が得られ、式(2)および(3)より式(4)が得られる。

$$\Delta P = \Delta P_1 = \Delta P_2 = (P_1 - P_2) / 2 \quad (4)$$

複数共存試料についての測定では、式(4)により求められる ΔP の値を用いる。

3. 実験試料および実験方法

実験に用いた試料は、粒度417～589 μm (28～35 mesh)の市販ガラスビーズであり、これを6 N-HClで洗浄後、純水でよく水洗し、ついで真空乾燥したものを供試料とした^{*2)}。また、測定中、幅広い範囲でイオン強度を一定に保てるように、支持電解質として 10^{-3}kmol/m^3 の KNO_3 を添加して測定を行った。pH調節は、KOHと HNO_3 を用いて行った。実験に用いた試薬はすべて市販特級試薬である。

実験は次のような手順で行った。まず、図1に示す試料セルに試料を密に充填し、次に、所定pH、所定イオン強度の水溶液を空気が混入しないように測定部および液溜め部に満たす^{*3)}。ついで、所定圧の N_2 ガスを送気し、液を流動させ、この時生ずる流動電位を測定する。 N_2 ガスの送気方向を、左右交互に一定時間間

*1) 両試料が同一の狭い粒度範囲に整粒されており、かつその粒度が比較的粗粒の場合この関係は満足される。

*2) 前節で述べた測定法の原理を実験で確認することが本実験の目的であるので、全実験を通して同一試料を用いているが、後述するように、試料セルaおよびbに充填された試料をそれぞれ区別する必要がある場合、前者を試料a、後者を試料bと呼ぶこととする。

図4 流動電位と圧力との関係

隔で交替させ、左右いずれに加圧しても安定な流動電位が得られるようになった時点で測定値を読む。また同時に溶液を採取し、 λ およびpHを測定する。この操作を種々の N_2 ガス圧のもとで行うと、式(1)より予想されるように、流動電位と圧力差との間には図4に示されるような直線関係が得られる。試料a, bについて、同じ勾配の直線が得られているが、ともに原点を通らない。この原因は、おそらく各電極の表面に差があって、それぞれ固有の電位を持つためと思われる²⁾。そこで、ゼータ電位を求めるに際しては、流動電位と圧力差との間に図4のような直線関係を得て、この直線の勾配を式(1)の $E/\Delta P$ に採用して、ゼータ電位を計算する^{2),3)}。

4. 実験結果

前節で述べた装置・方法により、ガラスビーズのゼ

図5 複数試料共存系における測定結果

*3) 試料の充填は、あらかじめ試料セル内部を所定の水溶液で満たした後、少量の試料をセル内部に入れ、次にガラス棒で突き固めるという操作を繰り返すことにより行った。このような方法により、試料セル内部に試料を密に充填できるとともに、空気の混入を防ぐことができる。

図6 単独試料系および複数試料共存系における測定結果の比較

ータ電位を複数試料共存系で測定した結果を図5に示す。同図には、試料セルaおよびbに充填した試料についての結果をそれぞれ試料aおよびbとして示してある。同図より明らかなように、両者の値はよく一致した。

図6は、単独試料系として試料セルbにのみ試料を充填して測定を行った場合の結果を示したものであり、比較のため複数試料共存系での試料bの値もあわせて

図示してある。両者の値はよく一致しており、本測定方法において、 ΔP の値として単独試料系の場合($P_1 - P_2$)の値を、複数試料共存系の場合($P_1 - P_2$)/2の値を用いることの妥当性を確かめることができる。

図5および6において、測定値を外挿してガラスビーズの等電点を求めると、等電点としてpH 2~3の値が得られ、 $\alpha\text{-SiO}_2$ についての他の研究者らの報告⁴⁾とよく一致した。

5. ま と め

複数試料共存系において、各試料のゼータ電位を測定できる装置・方法を考察し、この装置・方法における基本的項目について検討を行った。その結果、試料相互間でのヘテロ凝集の影響を受けることなく、2つの試料セル中にそれぞれ充填された2種類の試料の各ゼータ電位を、同時に精度よく測定できることを示した。

本装置を開発するにあたり、種々の御協力をいただいた、(有)神田技研サービス 神田保生氏に厚くお礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 恒川昌美・高森隆勝：粉体工学会誌，**24**，777 (1987)
- 2) 森本哲雄・橘高茂治：“界面電気現象”，(北原文雄・渡辺 晶 編)，p.198，共立出版 (1972)
- 3) Ball, B. and D. W. Fuerstenau : *Miner. Sci. Engg.*, **15**, 267 (1973)
- 4) Fuerstenau, D. W. and T. W. Healy : “Adsorptive Bubble Separation Techniques (Lemlich, R., Ed.)”, p.91, Academic Press (1972)