

硫酸バリウムならびに硫酸鉛の界面動電的研究

臼井進之助*

Electrokinetic Studies on Barium Sulfate and Lead Sulfate. By Shinnosuke USUI.

The effect of various inorganic electrolytes on zeta potentials of barium sulfate or lead sulfate is investigated by means of electrokinetic technique.

Ba^{2+} and Pb^{2+} which have been known as potential-determining ions for barium sulfate and lead sulfate respectively markedly increase the zeta potentials of corresponding sulfates to positive direction.

SO_4^{2-} , also acting as a potential-determining ion, increases the zeta potentials of barium sulfate and lead sulfate to negative direction.

H^+ and OH^- function as surface active ions comparable to potential-determining ions for barium sulfate and lead sulfate respectively.

SO_4^{2-} and OH^- do not influence the floatability of barium sulfate or lead sulfate in the flotation test using sodium oleate (2 kg/t) as a collector despite the fact that these ions markedly increase the zeta potentials to the negative direction. (Received Nov. 10, 1961)

1. 緒 言

界面電気化学の立場からはイオンを次の三種に分類することは有用のようと思われる¹⁾。

1. 電位決定イオン 2. 表面活性イオン 3. 表面不活性イオン. 例えばコランダム (Al_2O_3) についていえば水素イオンあるいは水酸イオンは電位決定イオンであり, これらは固体の全二重層電位 (ϕ) を決定するものである. 一方, ナトリウムイオン, 塩素イオン等は表面不活性イオンであり, 主としてイオン強度の増加によつて ζ -電位の絶対値を低下するがその符号を反転させるような作用はない. 多価イオンであるバリウムイオンや硫酸イオン等は, コランダム表面の荷電がそれぞれのイオンと反対符号のときは表面活性対イオンとして作用し, ζ -電位の符号を逆転することもあり得るが, これは多価イオンの Stern 層に対する特性吸着によるものであろうと考えられている¹⁾。

一般に酸化物あるいは水酸化物に対しては水素イオンあるいは水酸イオンが電位決定イオンと考えられており, これらイオンが石英の ζ -電位や凝集に重要な役割を果していることはすでに報告した²⁾. 一方, ハロゲン化銀や硫酸塩等については, それらの結晶構成イオンが電位決定イオンであることが知られている³⁾. これらのうち, 浮遊選鉱にとつて重要な対象と考えられる硫酸バリウム, 硫酸鉛について, その界面動電的性質や凝集分散におよぼす, それぞれ電位決定イオンと考えられるバリウムイオン, 鉛イオン, 硫酸イオンあるいはその他水素イオン, 水酸イオン, カルシウムイオン等の影響を検討することは, これら鉱物の浮選原理の追及や重晶石と石膏との優先浮選の問題に対する基礎資料を提供する上においても意義あることと考えられる。

選鉱製錬研究所報告 第363号

* 東北大学選鉱製錬研究所

1) Modi, H. J. and D. W. Fuerstenau: J. Phys. Chem. **61** (1957), 640.

2) 大山正, 臼井進之助: 日鉱, **73** (1957), 551.

3) Kruyt, H.R.: Colloid Sci. **1** (1952), 78.

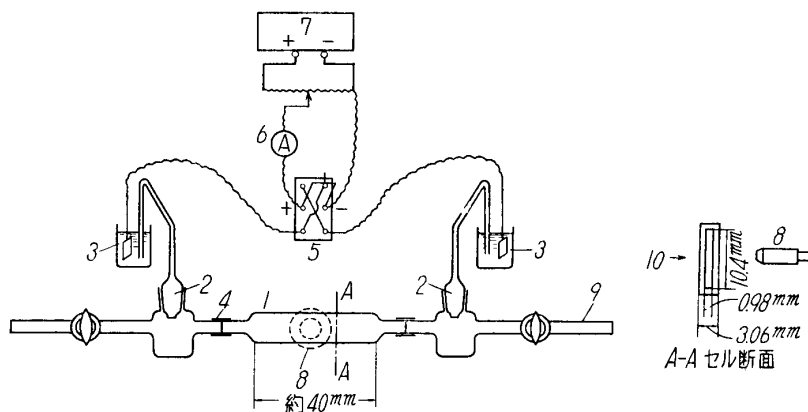
2. 試料および実験方法

硫酸バリウムは試薬特級品および花岡鉱山産重晶石（-200メッシュに篩分）を，硫酸鉛は純粹な天然試料を得られなかつたので特級試薬だけを試料として用いた．各試料はそれぞれ 100 g を 1 l の熱蒸留水を用いて10回デカンテーションを繰返し真空乾燥を行なつたものを実験に供した．懸濁液は溶液 100 cc 中に固体 10 g を含む濃度において実験に供した．ただし， ζ -電位の測定に際しては，上記懸濁液の上液の一部を分けとり電気泳動セルに採取した．塩化バリウム，硝酸鉛，硫酸ナトリウム，塩化カルシウム，カセイソーダ，塩酸等の試薬はすべて市販特級品をそのまま使用した．

ζ -電位は第1図に示すような顕微鏡式電気泳動装置によつて測定し，Smoluchowski の式(1)⁴⁾から計算した．

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{\epsilon H} \dots\dots\dots(1)$$

ただし， η : 溶液の粘性係数， u : 電気泳動速度， ϵ : 溶液の誘電率 H : 電位勾配．



第1図 顕微鏡式電気泳動装置

- 1 石英セル
- 2 塩化カリ寒天橋
- 3 銅-硫酸銅電極
- 4 ビニールチューブバンド
- 5 極性切換スイッチ
- 6 マイクロアンメーター
- 7 直流 135 V 定電圧電源
- 8 顕微鏡
- 9 7 mm ガラス管
- 10 光源

ここに H は通電電流 i ，溶液の比電導度 λ ，セル断面積 S とから $H = i/\lambda S$ として求められるので $\epsilon = 80$ ， $\eta = 0.01$ を用いると(2)式のようにあらわされる．

$$\zeta = 1.44 \times 10^6 \frac{\lambda}{i} \cdot u \text{ mV} \dots\dots\dots(2)$$

ただし， λ : $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， i : μA ， u : $\mu \cdot \text{sec}^{-1}$

4) 鯨島実三郎：膠質学(1948)，334．

溶液の比電導度は交流 1 KC を使用するコールラウシュ橋によつて求めた。浮選試験は 200cc 容量の M. S. 浮選機によつて行なつた。

3. 実験結果および考察

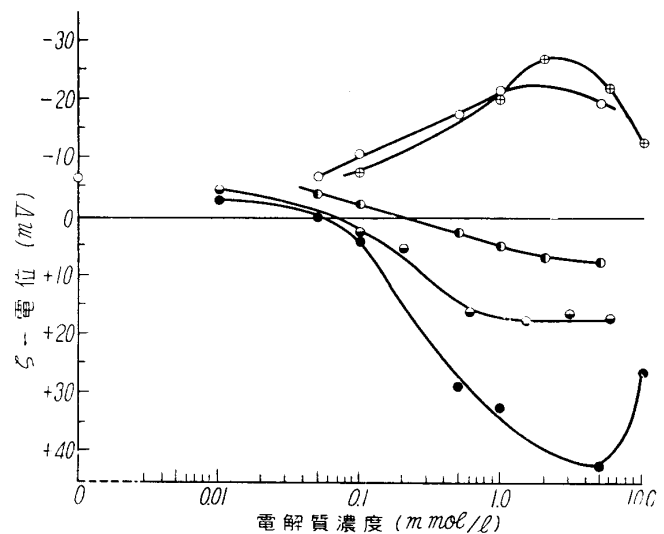
3.1 硫酸バリウムの ζ -電位ならびに凝集分散におよぼす各種イオンの影響

第2図は人工硫酸バリウムの ζ -電位におよぼす塩化バリウム，硫酸ナトリウム，塩化カルシウム，塩酸，カセイソーダ等の影響を各電解質の初濃度の関数として示したものである。硫酸バリウムは蒸留水中で -6.5 mV の ζ -電位を有するが第2図に見られるように塩化バリウムは

ζ -電位に顕著な影響をおよぼしバリウムイオン濃度 0.05 m mol/l で等電点を示し，バリウムイオン濃度の増加に伴なつて ζ -電位は符号反転を起して正の値をとり， 5 m mol/l 付近で最大値約 $+40 \text{ mV}$ を有するようになる。Buchanan および Heymann⁵⁾ は人工硫酸バリウムの ζ -電位におよぼすバリウムの硝酸塩，塩酸塩，臭素酸塩等の影響を調べ ζ -電位は陰イオンに無関係にバリウムイオンによつて決定されることを見出している。したがつて第2図に見られる塩化バリウムの影響はバリウムイオンの影響によるものと考えられ，同じくアルカリ土類に属するカルシウムイオンが硫酸バリウムの ζ -電位に左程影響を与えていないこと等と対比して，バリウムイオンの電位決定イオンとしての挙動が理

解される。日本鉱業花輪鉱業所において，スルホン酸系陰イオン捕収剤を用いて重晶石と石膏との優先浮選を行なう場合，重晶石の活性剤として塩化バリウムを使用して好結果の得られたことが報告されているが⁶⁾，これは表面電位決定イオンであるバリウムイオンが重晶石の ζ -電位を正の方向に大きく増加させる性質を巧みに利用した一例ではないかと考えられる。

硫酸ナトリウムは塩化バリウム程顕著ではないが，その濃度の増加に伴なつて硫酸バリウムの ζ -電位を負の方向に高めており，これは硫酸イオンが電位決定イオンと考えられる一つの証拠を示すものであろう。バリウムイオンあるいは硫酸イオン濃度が約 5 m mol/l 以上になると ζ -電位の絶対値が減少する傾向を示すが，これはイオン雰囲気圧縮によるものと思われる。緒言においても述べたように硫酸バリウムの電位決定イオンはバリウムイオンおよび硫酸イオンであるとされ，従来水素イオンあるいは水酸イオンの影響については余り注意が払われなかつたが第2図でもわかるように塩酸あるいはカセイソーダの硫酸バリウムの ζ -電位に対する影響はかなり顕著なものがあるように思われる。カセイソーダは電位決定イオンである硫酸イオンとほとん



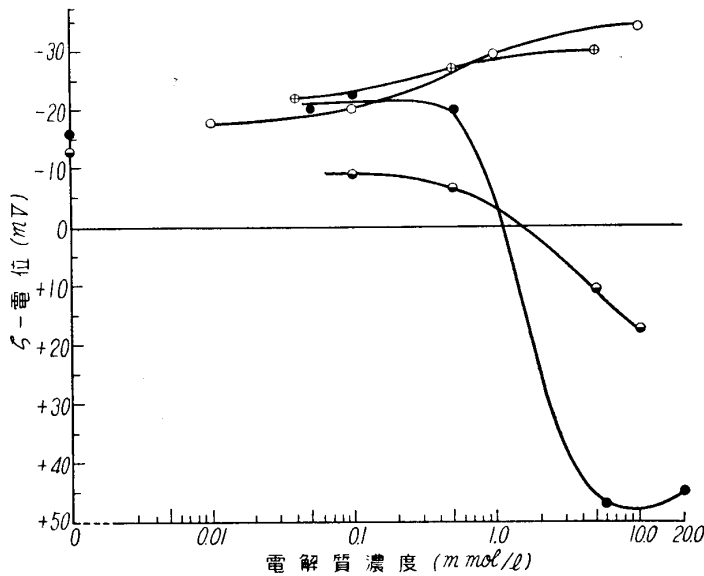
第2図 人工硫酸バリウムの ζ -電位におよぼす各種電解質の影響

- | | |
|----------------------------|-----------------|
| ○ Na_2SO_4 | ⊕ NaOH |
| ● CaCl_2 | ● HCl |
| ● BaCl_2 | |

5) Buchanan, A. S. and E. Heymann: Proc. Roy. Soc. 195A (1949), 150.

6) 松野一喜: 第8回選鉱研究懇談会(昭和36年3月9・10日, 於東北大学選鉱製錬研究所)における特別講演による。

と同様の挙動を示し、塩酸もバリウムイオン程ではないが 0.05m mol/l 付近の濃度において硫酸バリウムの ζ-電位の符号を反転して正の方向へと増加せしめておりその変化量は 2 価のカルシウムイオンに比較してより大きい値を示している。このことは水素イオン、水酸イオンが硫酸バリウムに対して電位決定イオンに匹敵し得る程の表面活性イオンとして作用することを示しているものと考えられる。



第 3 図 重晶石の ζ-電位におよぼす各種電解質の影響

○ Na₂SO₄ ⊕ NaOH
● HCl ● BaCl₂

第3図は天然硫酸バリウム（重晶石）の ζ-電位におよぼす塩化バリウム、硫酸ナトリウム、塩酸、カセインソーダ等の影響を示したものである。図からわかるように、天然試料の場合も ζ-電位の符号が反転せしめられる電解質濃度が異なっている点を除けば、人工試料と同様重晶石の ζ-電位はバリウムイオン、水素イオンによつて符号反転を起す程の変化を受けている。ことにバリウムイオンによる変化は顕著なものが見られる。硫酸イオン、水酸イオンは人工試料の場合と同様重晶石の ζ-電位を負の方向に増加せしめるが、その変化量は人工試料に比較して少ない傾向にあつた。

懸濁液においては、一般に凝集と沈降速度あるいは沈降容積との間には密接な関係があり、凝集が強く沈降速度が大なるときは沈降容積が大きく、逆の時は沈降容積が小さい⁷⁾。本実験に供した人工硫酸バリウムは蒸留水中においても比較的凝集が強く、沈降速度あるいは沈降容積の変化から懸濁液の凝集分散の比較を試みたが、いずれも定量的考察を行なうに足る程の結果を得ることが出来なかつた。たゞ、人工硫酸バリウム懸濁液に塩化バリウムを加えた場合についてはその分散効果が顕著に認められた。すなわち、バリウムイオン濃度 0.5 m mol/l 付近から上液に濁りが生じ、バリウムイオン濃度 1.0 ~ 10.0 m mol/l の範囲で濁りはもつとも激しくなる。第1表は既報²⁾におけると同様の方法によつて人工硫酸バリウム懸濁液に塩化バリウムを添加した場合の、上液の透明度をバリウムイオン濃度に関して示したものである。第1表に示された塩

第 1 表 硫酸バリウム懸濁液の透明度と塩化バリウム濃度との関係

塩化バリウム濃度 (m mol/l)	0.005	0.05	0.1	0.5	1.0	5.0	10.0
上液透明度	97	97	97	71	29	31	57

化バリウムの分散効果を第2図の ζ-電位の測定結果と対比すると、両者の間には関連が認めら

7) 佐々木恒孝：実験化学講座，4 界面化学（1957），109.

れ、バリウムイオン濃度 0.5 m mol/l で ζ -電位が正の方向に急激に増加する付近から硫酸バリウム懸濁液の分散が顕著にあらわれることがわかる。

3.2 硫酸鉛の ζ -電位におよぼす各種イオンの影響

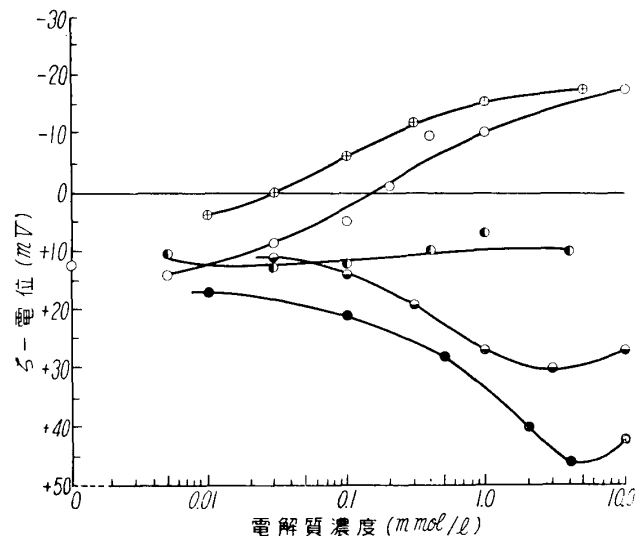
第4図は人工硫酸鉛の ζ -電位におよぼす硝酸鉛、硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩酸、カセイソーダ等の影響を各電解質の初濃度の関数として示したものである。本実験に使用した硫酸鉛は蒸留水中で正の ζ -電位 ($+12 \text{ mV}$) を示すが硝酸鉛の濃度の増加に伴って ζ -電位はさらに正の方向へ増加し、鉛イオン濃度が 5 m mol/l 付近で極大値を示している。塩酸は硫酸バリウムの場合と同様、電位決定イオンである鉛イオン程ではないが、硫酸鉛の ζ -電位を二価であるカルシウムイオンに比較してより大きく正の方向へ変化せしめている。硫酸ナトリウムは 0.2 m mol/l 付近の濃度で正の ζ -電位を負の値に反転せしめ、硫酸イオンが硫酸鉛に対して電位決定イオンとして作用する一つの証拠を示していると思われるが、カセイソーダは硫酸ナトリウムよりも低濃度で硫酸鉛の ζ -電位を正から負へと反転せしめている。このようなことから、硫酸バリウムの場合と同様に、電位決定イオンと考えられる鉛イオンおよび硫酸イオンの他に、水素イオンならびに水酸イオンが硫酸鉛の ζ -電位に著しい影響をおよぼす表面活性イオンとして作用するものと考えられる。

本実験に用いた硫酸鉛懸濁液は凝集性が強く、懸濁液の凝集分散を定量的に比較判定することが困難であつた。

3.3 セッケン浮選における浮遊性との関連について

石英あるいは酸化鉄等のセッケン浮選やアミン浮選においては鉱物の ζ -電位と浮遊性との間には密接な関係のあることが知られているが⁸⁾、硫酸バリウムや硫酸鉛に対するセッケン浮選の場合は、

鉱物の ζ -電位と浮遊性との間に関連があるか否かをこれら鉱物のオレイン酸ナトリウムによるセッケン浮選の場合について検討した。静電的な観点からすれば陰イオンであるオレイン酸イオンが鉱物表面に吸着する際、鉱物表面が正の ζ -電位を有する場合は吸着が容易に行なわれるが負の ζ -電位を有するときは多少なりとも静電的反撥力を受けるものと考えられる。このような観点から第2図および第4図の ζ -電位測定結果にもとずき、無機電解質の量を鉱物の ζ -電位の絶対値を比較的大きく変化させる濃度、すなわち硫酸バリウムに対しては 3 m mol/l 、硫酸鉛に対しては 5 m mol/l に選び、オレイン酸ナトリウムによるこれら人工鉱物の浮選におよぼす各種電解質の影響を検討した。オレイン酸ナトリウムは試薬特級品をそのまま 2 kg/t の割合で



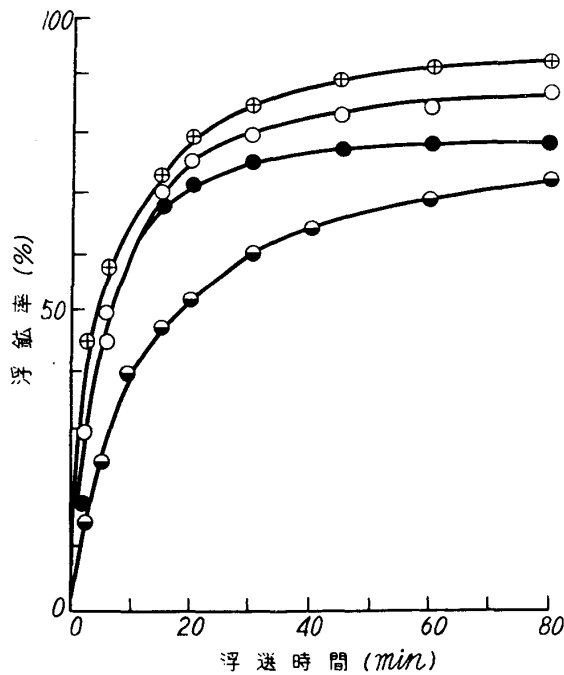
第4図 人工硫酸鉛の ζ -電位におよぼす各種電解質の影響

- Na₂SO₄ ⊕ NaOH
- CaCl₂ ● HCl
- Pb(NO₃)₂

8) Fuerstenau, D. W.: Min. Eng. 9 (1957), 1365.

使用した⁹⁾。パルプ濃度は ζ -電位測定実験の場合と同一条件のもとに固体 20 g を使用し、インペラー回転数は 180 rev/min で、所定濃度の無機電解質を含む溶液でパルプを作成し、オレイン酸ナトリウム溶液を所定濃度になるように加えてから 5 min 間条件付与を行なった。

硫酸バリウムに対する結果を第5図に、硫酸鉛に対する結果を第6図にそれぞれ示した。ここに横軸は浮選時間であり、縦軸は浮鉱率をあらわす。第2図の ζ -電位測定結果だけからいえば、塩化バリウム、塩酸の添加は硫酸バリウムの ζ -電位を正の方向に高め、したがってオレイン酸

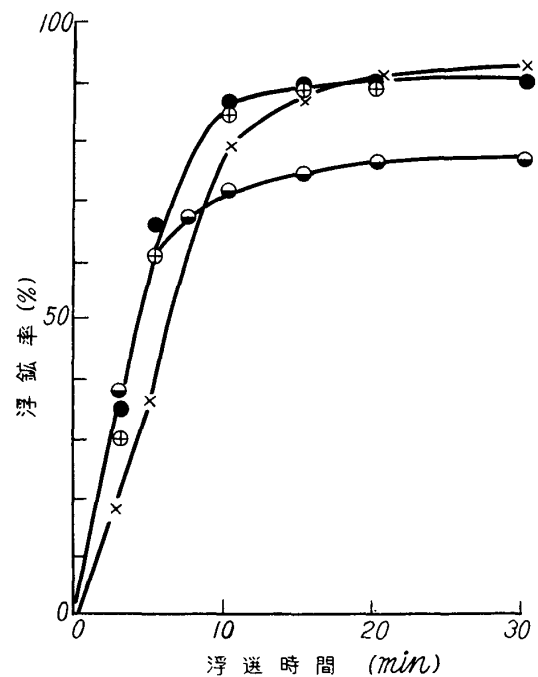


第5図 人工硫酸バリウムの浮選試験結果

オレイン酸ナトリウム 2 kg/t

電解質濃度 3 m mol/l

⊕ 電解質なしおよび NaOH
○ Na₂SO₄ ● BaCl₂
● HCl



第6図 人工硫酸鉛の浮選試験結果

オレイン酸ナトリウム 2 kg/t

電解質濃度 5 m mol/l

× 電解質なし ● Pb(NO₃)₂
⊕ NaOH および Na₂SO₄
● HCl

イオンの吸着に対して有利な条件を与えるものと考えられるが、これらの場合第5図にみられるように浮鉱率が低下しているのは、バリウムイオンや水素イオンがオレイン酸イオンの濃度を減少させているためではないかと考えられる。一方、硫酸ナトリウム、カセイソーダは硫酸バリウムの ζ -電位を負の方向に高めているので、浮鉱率の変化は減少の方向に予想されるものであるが、カセイソーダの場合は電解質を添加しない場合とほとんど浮鉱率は変わらず、硫酸ナトリウム添加の場合も第5図に示された程度の浮鉱率の変化を示すだけなので、 ζ -電位を負に高めたカセイソーダも硫酸ナトリウムも硫酸バリウムの浮鉱率に対しては余り影響をおよぼさないと見る方が妥当のように思われる。

硫酸鉛は、硫酸バリウムに比較して全般的に浮遊性が大で浮選時間も短縮されている。この場合は、第6図に見られるように塩酸による浮鉱率の低下が見られるだけで他の電解質の添加によ

9) オレイン酸ナトリウムの濃度は 0.66 m mol/l となり、各陽イオンはオレイン酸イオンに対してすべて当量以上の濃度である。

る浮遊率の変化はほとんど認められなかつた。

以上、本実験で試みられた条件における浮遊試験の結果においては、硫酸バリウムあるいは硫酸鉛の ζ -電位を負の方向に増大せしめる硫酸イオンや水酸イオンが共存しても、これら鉱物のオレイン酸ナトリウムによる浮遊の浮遊率はさほど影響をこうむらないものと考えられる。このことは、石英のセッケン浮遊やアミン浮遊などにおいては捕収作用に伴う自由エネルギー変化のうち静電的要素が重要な部分を占めているに対し、硫酸バリウムや硫酸鉛のセッケン浮遊においては静電的なものよりは化学的な要素が自由エネルギー変化の主要な部分をなしていることを暗示する一例ではないかと考えられる。

4. 要 約

人工硫酸バリウム、天然重晶石ならびに人工硫酸鉛の水溶液中における ζ -電位あるいは懸濁液の凝集分散に対する数種類の無機電解質の影響を検討して次のような結果を得た。

1) 硫酸バリウム、硫酸鉛の ζ -電位はそれぞれの電位決定イオンであるバリウムイオン鉛イオンによつて顕著に正方向に増加せしめられ、同じく電位決定イオンである硫酸イオンによつて負方向に増加せしめられる。

2) 水素イオン、水酸イオンは硫酸バリウム、硫酸鉛いずれに対してもそれぞれの電位決定イオンと同程度にそれらの ζ -電位に影響を与える表面活性イオンとして作用し、水素イオンは正方向に、水酸イオンは負方向にこれら硫酸塩の ζ -電位を増加せしめる。

3) 硫酸バリウム懸濁液はバリウムイオンによつて正の ζ -電位が顕著に高められる範囲において分散する。

4) 硫酸イオン、水酸イオンは硫酸バリウム、硫酸鉛の ζ -電位を負方向に高めるが、これら硫酸塩のオレイン酸ナトリウム (2 kg/t) による浮遊の浮遊率にはほとんど影響を与えない。

本研究を行なうに当り種々御指導を頂いた岩手大学工学部 大山正教授、東北大学工学部 鈴木廉三九教授、東北大学選鉱製錬研究所 和田正美教授、山崎太郎教授、東北大学工学部 下飯坂潤三助教授に厚く感謝する次第である。また実験に協力を頂いた村上義男工学士に併せて感謝の意を表す。