

氏 名 四 元 弘 毅
 学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
 学位記番号 論 工 博 第 2878 号
 学位授与の日付 平 成 6 年 5 月 23 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
 学位論文題目 A Study on the Stability of Aqueous Oxide Suspensions
 (酸化物懸濁液の分散安定性に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
 教 授 若 松 貴 英 教 授 八 田 夏 夫 教 授 東 谷 公

論 文 内 容 の 要 旨

微粒子の水中における凝集現象あるいは分散安定性に関する研究は、懸濁液やコロイド溶液の生成、また凝集沈降、脱水、清澄化の技術と密接に関連し、その機構解明が望まれている。本論文では、親水性微粒子の懸濁液を用い、濁度変化を測定・解析し、非 DLVO 力について検討し、分散安定性の定量化を試み、かつ非 DLVO 力に関する諸因子を考察した結果をまとめたものであり、7章から成っている。

第1章は序論であり、本研究の工業的重要性ならびに従来の研究について概説した後、本研究の目的と概要を述べている。

第2章では、シリカ懸濁液について凝集・分散現象を解析している。シリカは古典的 DLVO 理論では凝集現象を示す領域においても、大なる分散安定性を示し、この現象の説明には水和層構造力を考慮した拡張 DLVO 理論を用いる必要のあることを明らかにした。また、拡張 DLVO 理論を用いれば懸濁液の濁度はエネルギー障壁の大きさと対応することを示し、濁度からエネルギー障壁の値を求め、構造力の大きさを推定し得る方法を提案した。さらに、シリカの場合には、構造力は NaCl 濃度の希薄な領域で最大となり、NaCl 濃度の増加につれて減少することを認め、この場合の構造力はシリカの水和に起因することを考察している。

第3章では、ルチル懸濁液について検討している。ルチルは、NaCl 濃度 1 M 以上の界面動電位 0 に近い領域においても凝集しないことを確認し、この場合も構造力の概念を導入した解析が必要であることを指摘した。また、その構造力は NaCl 濃度 2×10^{-3} M 以上で顕著になり、NaCl 濃度の増加とともに増大することを明らかにした。この構造力は、シリカの場合と異なり、水和した陽イオンのルチル表面への吸着に起因することを考察している。

第4章では、酸化第二錫の懸濁液について凝集・分散現象を解析し、ルチル懸濁液の場合と同様に NaCl 濃度 1 M 以上で界面動電位 0 に近い領域で安定な分散状態を示すことを確認した。この系での構造力は NaCl 濃度が 2×10^{-1} M 以上で顕著となり、その塩濃度の増加と共に増大することを明らかにした。

また、ルチルと酸化第二錫においては、NaCl濃度が高くなると等電点より酸性側がアルカリ性側よりも構造力が大であることを認め、Na⁺ばかりでなくCl⁻の吸着も水和層の形成に寄与することを考察した。

第5章では、アルコールと界面活性剤の添加が微粒子懸濁液の分散安定度に及ぼす影響について検討している。シリカの場合、懸濁液中のエタノール濃度が増加するにしたがい構造力は減少した。一方、ルチルの場合、エタノール濃度の増加と共に構造力は増大した。エタノールはシリカ表面のシラノール基に吸着し、それを脱水和させるが、ルチル表面に対しては水和したNa⁺の吸着を促進させる働きによるものと考察した。陽イオン性界面活性剤であるドデシルアミン塩酸塩をルチル懸濁液に添加した場合、ルチルへのアミン吸着量が増加するにしたがい、粒子間に疎水性引力が認められた。ある一定量以上に吸着量が増加すると、粒子間に反発力が現れ、この反発力は吸着したアミンの親水基による水和層の形成に起因することを考察した。

第6章では、シリカと酸化第二錫との混合懸濁液を用いて、酸化第二錫の選択凝集について検討している。酸化第二錫の選択凝集はpH 4.5～4.7、および 2×10^{-3} M NaClの条件で得られることを確認した。選択凝集をより有効に利用する目的で、改質した高分子を添加して酸化第二錫の選択凝集を促進させることを試み、Snイオンと大なる親和力を有するキレート基を組み込んだポリアクリルアミドは、酸化第二錫を選択的に凝集させる可能性のあることを見い出した。

第7章は、総括的な結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

微粒子の水中における凝集・分散現象は、重液選別、固一液分離、清澄化の技術と関連し、その現象の機構解明が望まれている。本論文では、親水性微粒子の懸濁液を用い、濁度変化を解析し、従来のDLVO理論において考慮されていない非DLVO力(水和層構造力)を導入して検討し、分散安定性の定量化を試み、その可能性を考察した結果をまとめたもので、得られた主な成果は次のようである。

1. シリカ(SiO₂)やルチル(TiO₂)など酸化物微粒子の懸濁液を対象とした分散安定性を定量化するためには、構造力を組み入れた拡張DLVO理論を基礎とする必要があることを指摘した。
2. 拡張DLVO理論にもとずき、懸濁液の濁度とエネルギー障壁の間には1対1の対応関係があることを指摘し、同時に濁度測定からエネルギー障壁の形成に寄与する構造力の大きさを推定する方法を提案した。
3. 水和層構造力のNaCl濃度依存性は、懸濁液の酸化物種により顕著に異なることを見出し、この結果よりシリカ懸濁液の水和層は、ルチルあるいは酸化第二錫(SnO₂)の水和層とは異なる機構により形成されることを明らかにした。
4. シリカ懸濁液中のエタノール濃度が増加するにしたがい構造力は減少するが、ルチルの場合はエタノール濃度の増加と共に構造力は増大することを確認し、エタノールの作用が異なることを明らかにした。
5. シリカおよび酸化第二錫の混合懸濁液に対し、pHおよびNaClの溶液条件の調整により酸化第二錫の選択凝集の可能性を示した。また、酸化第二錫の選択凝集においてはSnと強い親和力を有するキ

レート基を高分子凝集剤に組み込むことが有効であることも確認した。

以上、要するに本論文は酸化物懸濁液の分散安定性に関する研究結果をまとめたものであり、鉱物微粒子工学の見地から学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成6年3月1日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。