

# 界面活性剤の存在下での酸化鉄微粒子の凝集と分散<sup>†</sup>

芝田隼次・玉腰博美

関西大学工学部 化学工学科<sup>††</sup>

水溶液中の微粒子は、界面活性物質の添加によって固体の表面疎水性や表面電荷が変えられるとき、条件によって凝集したり分散したりする。この研究では、酸化鉄微粒子 ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の凝集現象が、オレイン酸ソーダと1-ドデカンスルホン酸ソーダの存在下で研究されている。凝集現象を説明するために、界面活性剤の吸着量や酸化鉄のゼータ電位が測定されている。

オレイン酸は10以下のpHで酸化鉄に物理的および化学的に吸着して、大きい負の電荷を与える。pH3以下ではその低い溶解度のために負の電荷を持った微小油滴として存在し、酸化鉄に吸着または付着する。1-ドデカンスルホン酸ソーダは、酸化鉄の等電点以下のpHで物理的に吸着する。酸化鉄の凝集領域がpHと界面活性剤濃度の関数として図示されている。単分子層吸着以下の吸着が生じるとき酸化鉄は凝集傾向を示し、単分子層吸着以上の吸着では酸化鉄は分散傾向を示した。

## 緒言

水処理、塗料工業、無機化学工業などの分野では、懸濁液中での微粒子の凝集や分散性が重要である。たとえば、水処理の分野では粒子を凝集させて沈澱ろ過しやすくする必要がある。これとは反対に、塗料工業では粒子が凝集せずに安定な分散状態を保つことが望ましい。

懸濁液中に界面活性剤を添加すると、界面活性剤が粒子表面に吸着して粒子の表面状態、すなわち粒子表面の疎水性・親水性の程度や粒子表面の荷電状態が変化する。このような表面状態を変化させる操作によって懸濁液を凝集させたり、分散させたりすることが可能である<sup>7,12~16</sup>。

界面活性剤存在下での微粒子の凝集・分散については数多くの研究がみられるが、酸化鉄 ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) に関してはドデシルスルホン酸ソーダ、アミン、アクリルオリゴマーなどによる凝集・分散の研究がある<sup>1,2,4,9~11</sup>。これらの研究では、従来のDLVO理論だけでなく、界面活性剤の単分子層吸着による疎水性相互作用や2分子層吸着による酸化鉄粒子の再分散現象が観察されることが指摘されている。しかし、オレイン酸ナトリウムの存在下での酸化鉄の凝集・分散現象は、オレイン酸種の溶存状態<sup>9</sup>が複雑であるために研究例がみあたらず、検討すべき点が残されている。

本研究では、界面活性剤にオレイン酸ナトリウムおよび1-ドデカンスルホン酸ナトリウムを用いて酸化鉄 ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の懸濁液を調製して、酸化鉄が凝集または分散する領域を調べた。さらに、この現象を説明するために、酸化鉄に対する界面活性剤の吸着量およびゼータ電位を測定して、界面活性剤存在下での酸化鉄の凝集・分散性について検討を加えた。

## 1. 試薬および実験方法

懸濁液を調製する微粒子には試薬の酸化鉄 ( $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を用いた。この酸化鉄は0.6 $\mu\text{m}$ の平均粒子径(ミディウム径)を持ち、BET法による測定から3.9 $\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を持っていた。界面活性剤には、オレイン酸ナトリウムおよび1-ドデカンスルホン酸ナトリウムを用いた。

ゼータ電位は0.3 $\text{kg}/\text{m}^3$ の固体濃度の懸濁液を調製して、顕微鏡電気泳動法によって測定した。オレイン酸の吸着量測定は、10 $\text{kg}/\text{m}^3$ の固体濃度の条件で、オレイン酸濃度とpHを変化させて行った。条件付与時間は1.8ksとした。上澄液中の残留オレイン酸濃度を比色法により測定し<sup>3</sup>、初濃度との差により吸着量を求めた。

懸濁液の凝集および分散領域の測定は以下のようにして行った。固体濃度0.3 $\text{kg}/\text{m}^3$ の懸濁液を調製して、これを150rpmで1.8ks攪拌したのちに、0.6ks静置して上澄液の透過率を濁度計を用いて測定し、濁度の値をもって凝集・分散の程度を評価した。

<sup>†</sup> 1993年12月8日受理

<sup>††</sup> 〒564 吹田市山手町3-3-35

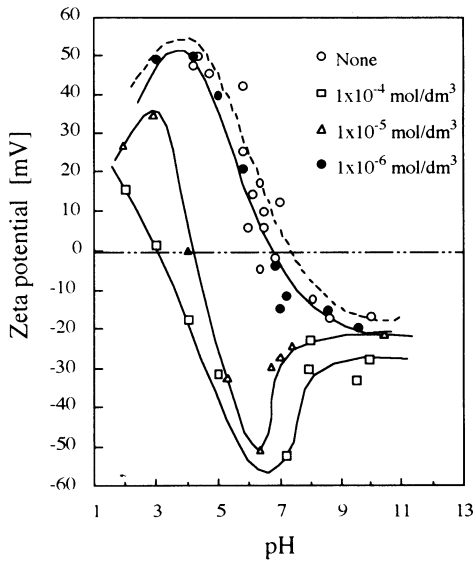


Fig. 1 Zeta potential of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as a function of pH at different concentrations of sodium oleate

## 2. 実験結果および考察

酸化鉄微粒子の凝集および分散現象を理解するには、静電的斥力がどのように係わるかを知ることは重要である。酸化鉄のゼータ電位測定の結果は Fig. 1 および 2 に示されている。Fig. 1 はオレイン酸ナトリウムの存在下での酸化鉄のゼータ電位を pH の関数として表したものである。オレイン酸ナトリウムが存在しないときには、酸化鉄は pH 6.5 付近でそのゼータ電位が 0 mV となり、用いた酸化鉄の等電点が pH 6.5 付近にあることがわかる。等電点よりも低い pH では粒子表面へのプロトンの付加によってゼータ電位は増加する。一方、等電点よりも高い pH では粒子表面からの脱プロトンによってゼータ電位は負の値で増加する。pH 3 以下の酸性領域では、電解質濃度の増加に伴う電気 2 重層の圧縮のためにゼータ電位の絶対値が低下する傾向が認められる。

オレイン酸ナトリウムが存在するときには、オレイン酸イオンの吸着により酸化鉄の電位は変化する。オレイン酸ナトリウムの濃度が  $10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  のように低いときには、酸化鉄の電位はオレイン酸ナトリウムが存在しないときとほとんど変わらない。オレイン酸ナトリウムの濃度が  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  や  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  では、酸化鉄表面にオレイン酸イオンが吸着するために酸化鉄の電位が大きく変化する。酸化鉄が正に荷電している等電点以上の pH および負の電荷を有する等電点以上の pH でオレイン酸イオンの吸着に伴う電位の低下が観察されることから、オレイン酸イオンは酸化鉄に物理的にも化学的

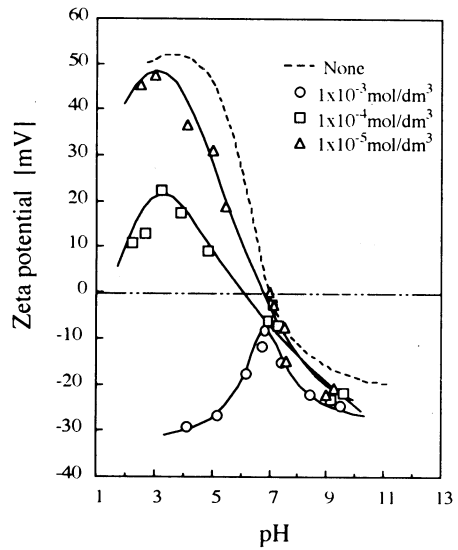
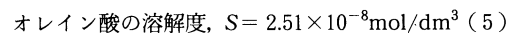
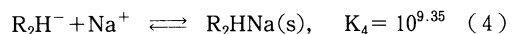


Fig. 2 Zeta potential of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as a function of pH at different concentrations of 1-dodecane sulphonic acid sodium salt

にも吸着することが推定できる<sup>5,8)</sup>。1-ドデカンスルホン酸ナトリウムを添加したときの酸化鉄のゼータ電位を pH の関数として Fig. 2 に表した。1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの濃度が  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  や  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  の条件では、酸性領域の広い pH で酸化鉄の電位の低下は著しく、この界面活性剤が酸性の強い溶液中でも解離して存在し、酸化鉄に強く物理吸着することがわかる。酸化鉄の等電点以上の pH でその電位が界面活性剤の存在しないときの電位に極めて近いことから、この界面活性剤は物理吸着しかしないことが推定できる<sup>5)</sup>。

酸化鉄に対するオレイン酸の吸着量を pH の関数として調べ、その結果を Fig. 3 に示した。オレイン酸の吸着には、水溶液中でのオレイン酸種の溶存状態が関係するので、オレイン酸種の溶存状態を推算した。オレイン酸のイオン化や会合にはつぎのような平衡関係が知られている<sup>8)</sup>。



水溶液中でのオレイン酸種の溶存状態を Eqs. (1)~(5) を使って計算した結果は、Fig. 4 に示されている。図から、オレイン酸はその濃度が  $10^{-4}$ 、 $10^{-5}$ 、 $10^{-6} \text{ mol/dm}^3$  のときには、それぞれ pH 8.3, 7.5, 6.5 で溶解度を越えて微小油滴として沈澱し始めると推定される。酸性オレイン酸溶液を調製して、これを顕微鏡電気泳動法に

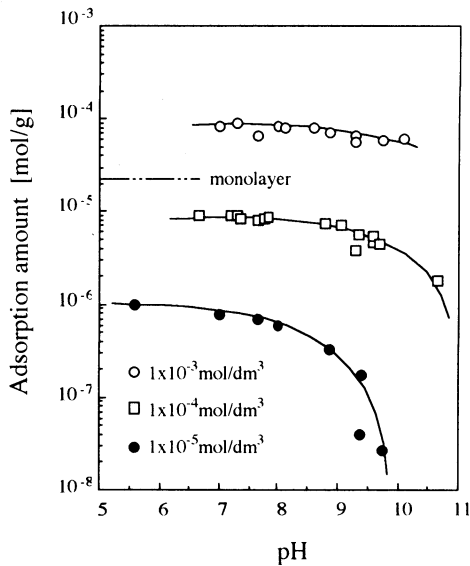


Fig. 3 Adsorption amount of oleate on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as a function of pH at different sodium oleate concentrations

より測定したところ、オレイン酸の微小油滴は  $\text{R}^-$ ,  $\text{R}_2\text{H}^-$ ,  $\text{R}_2^{2-}$  などの陰イオン種の存在のために負の電荷を帯びており、水溶液中で微小油滴として懸濁していることを確かめた。このことは Kulkarni ら<sup>8)</sup>の研究にも示されている。

Fig. 3より酸化鉄の等電点以下の pH では、水溶液中のほとんどのオレイン酸は酸化鉄に吸着する。すでに示したようにオレイン酸は酸性領域でその溶解度が小さいために、微小油滴状のオレイン酸として存在する。この油滴状オレイン酸は負に帯電しており、酸性領域で正に荷電している酸化鉄に吸着すると推察される。酸化鉄の等電点以上の pH でもオレイン酸が吸着していることからオレイン酸は酸化鉄に化学吸着することがわかる。この結果は Fig. 1 に表したゼータ電位測定の結果とよい一致を示している。pH 9 以上では、酸化鉄の大きい負の荷電のためにオレイン酸の吸着量は急に減少する。オレイン酸の有効分子断面積を  $30 \text{ \AA}^2$  として<sup>6)</sup>、酸化鉄の比表面積の測定値  $3.9 \text{ m}^2/\text{g}$  を用いて計算すると、単分子層飽和吸着量は  $2.2 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  となることから、オレイン酸濃度の高い条件では単分子層以上の吸着が生じていると推定できる。

酸化鉄の懸濁液の凝集または分散の程度を調べて、界面活性剤の存在下での凝集および分散領域を作成することを試みた。凝集または分散の程度は、上澄液の透過率を測定して評価した。オレイン酸ナトリウム存在下での酸化鉄懸濁液の pH と透過率の関係を Fig. 5 に表した。

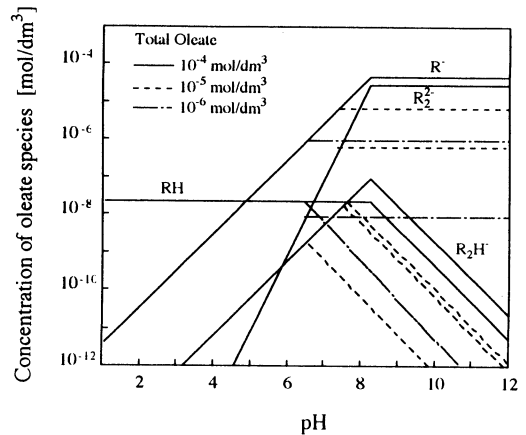


Fig. 4 Distribution diagram of oleic acid as a function of pH

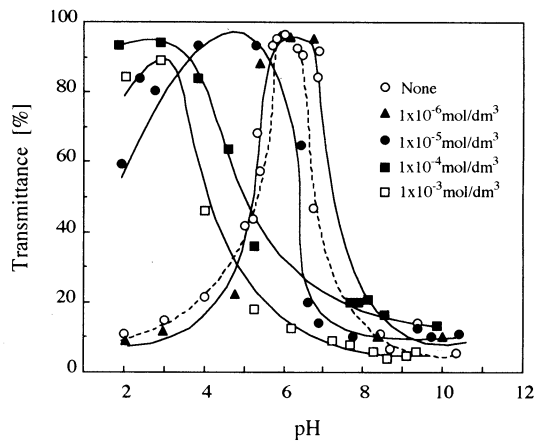


Fig. 5 Transmittance of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suspension as a function of pH at different sodium oleate concentrations

オレイン酸ナトリウムが存在しないときには、酸化鉄の等電点付近の狭い pH 領域で透過率が高く、この領域で酸化鉄は凝集する。オレイン酸ナトリウムを添加すると、凝集する pH 領域は広がり、オレイン酸ナトリウムの濃度が  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  のときに最も広い pH 範囲で透過率は高い値を示す。これは、吸着実験においてオレイン酸が酸化鉄に単分子層飽和吸着するときのオレイン酸平衡濃度がおよそ  $10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  (これは初濃度  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  に相当する) であることと関係している。さらに、オレイン酸ナトリウムの濃度が増加すると酸化鉄が凝集する領域、すなわち透過率の高い範囲は極めて酸性の領域に移動する。オレイン酸平衡濃度が  $10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  以上 (これは初濃度  $10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  に相当する) ではオレイン酸は酸化鉄に 2 分子層状の吸着を生じるので、酸化鉄表面は親水性となり、分散すると考えられる。およそ

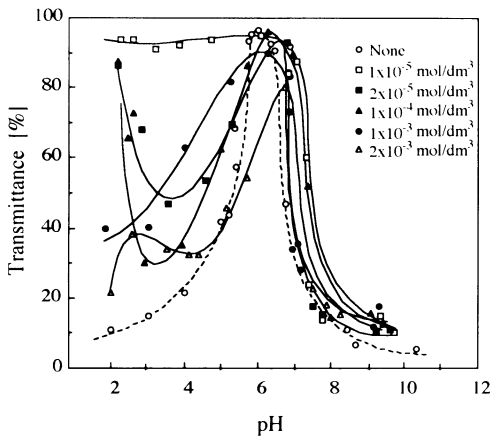


Fig. 6 Transmittance of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suspension as a function of pH at different 1-dodecane sulphonic acid sodium salt concentrations

pHが4以上ではこのような分散現象が認められる。しかし、pH4以下の酸性条件では、負に荷電した微小油滴状のオレイン酸が正に荷電している酸化鉄とヘテロ凝集して、酸化鉄は凝集状態となる。

1-ドデカンスルホン酸ナトリウム存在下での酸化鉄懸濁液のpHと透過率の関係をFig. 6に示した。酸化鉄は、すべての1-ドデカンスルホン酸ナトリウム濃度で酸化鉄の等電点付近で凝集し、高い透過率を示す。1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの濃度が $10^{-5}\text{mol/dm}^3$ のように低濃度の領域ではpH7.2以下の広いpH範囲で高い透過率を示し、酸化鉄が凝集することがわかる。1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの濃度が増加すると、pH2~5の範囲で透過率が低下する。これは、Fig. 2に示した1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの存在下でのゼータ電位測定にみられるように、酸性領域での1-ドデカンスルホン酸の強い吸着によって2分子層吸着を生じているためであると推定される。1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの濃度をさらに増加させて $10^{-3}\text{mol/dm}^3$ 程度になると、酸性領域では透過率は低い値に到達する。すなわち、酸化鉄は分散状態となり、これは親水基をバルク相に向けた2分子層吸着が生じることに対応しているようである。

pHと透過率の関係から酸化鉄を含む懸濁液の凝集領域を求めた。いかなる状態を凝集または分散とするかは、かなり任意的な要素を含むが、ここでは懸濁液の透過率が50%以上となる点をもって凝集状態とみなし、凝集領域をpHの関数として描いた。Fig. 7にオレイン酸ナトリウムの存在下での酸化鉄の凝集領域を示した。酸化鉄の等電点付近のpHである5.5~6.6ではオレイン酸ナトリウムが存在しなくても酸化鉄は凝集し、オレイン

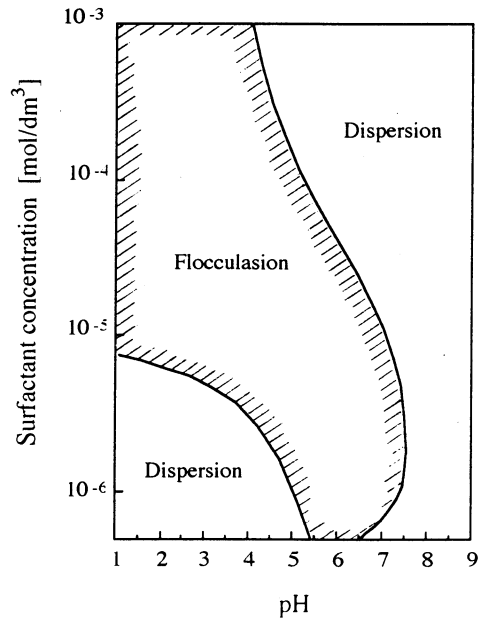


Fig. 7 Flocculation and dispersion domain for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -sodium oleate system

酸ナトリウムが単分子層吸着する領域では、すなわち $10^{-5}\text{mol/dm}^3$ のオレイン酸ナトリウム濃度では、ゼータ電位が-50 mVでも凝集状態となる。界面活性剤が存在しない条件では、凝集のためのゼータ電位は $\pm 25$  mVの間であると言われていることを考慮すると、界面活性剤の疎水基の凝集に与える効果は大きいと考えられる。

1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの存在下での酸化鉄の凝集領域はFig. 8に示されている。1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの低濃度域では酸化鉄の等電点以下の広いpH範囲で酸化鉄は凝集するが、1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの濃度がおよそ $10^{-3}\text{mol/dm}^3$ 以上となるとすべてのpH範囲で分散状態を呈する。1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの低濃度域では、疎水基をバルク相に向けた単分子層吸着が生じて、酸化鉄は凝集する傾向となる。さらに高濃度になると、親水基をバルク相に向けた2分子層吸着が生じると考えられ、酸化鉄は水中で分散状態となる。

Fig. 7に見られる凝集領域を確認するために、pH5でオレイン酸ナトリウム濃度を $10^{-8}\sim 10^{-3}\text{mol/dm}^3$ に変化させて固体濃度 $0.3\text{kg/m}^3$ の懸濁液を調製して、これを30回手振盪ののちに15分後の懸濁液の凝集・分散状態を観察した。結果はPhoto. 1に示されているように、オレイン酸ナトリウムの低濃度域( $10^{-8}, 10^{-7}, 10^{-6}\text{mol/dm}^3$ )で分散傾向を、高濃度域( $10^{-5}, 10^{-4}\text{mol/dm}^3$ )で凝集傾向を、さらに高濃度で再分散の傾

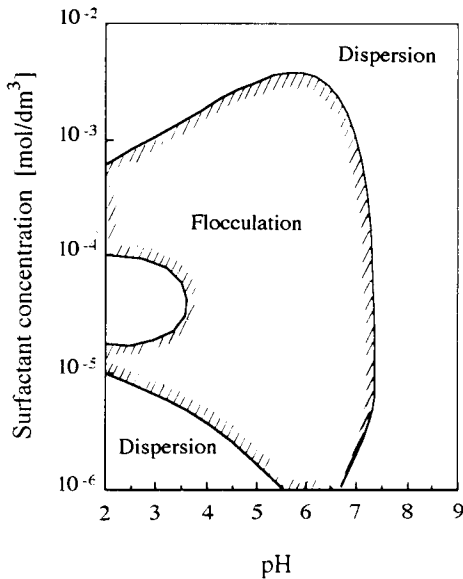


Fig. 8 Flocculation and dispersion domain for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -1-dodecane sulphonic acid sodium salt system

向を示し、Fig. 7の凝集領域とほぼ対応する現象を得た。

粒子間に作用する相互作用エネルギーを計算して、酸化鉄の凝集・分散について検討を加えた。粒子間に作用するエネルギーは、おもにゼータ電位から生じる静電的な斥力によるエネルギー  $V_R$  と van der Waals 力による引力エネルギー  $V_A$  であり、それぞれ次式で表される<sup>7,12)</sup>。ただし、酸化鉄粒子は大きさが等しく、球形であると仮定している。

$$V_R = \frac{32\pi\epsilon a k^2 T^2 \gamma^2}{e^2 Z^2} \exp(-\kappa H) \quad (6)$$

$$V_A = -\frac{A}{12} \left\{ \frac{1}{x(x+2)} + \frac{1}{(x+1)^2} + 21n \frac{x(x+2)}{(x+1)^2} \right\} \quad (7)$$

ここで、 $a$  は粒子の半径、 $H$  は粒子間距離、 $Z$  は電解質のイオン価、 $\epsilon$  は液の誘電率、 $k$  はボルツマン定数、 $e$  は電気素量、 $T$  はケルビン温度である。 $x$  は  $x=H/2a$  で表される粒子間距離と粒子直径の比であり、 $A$  はハマカー定数である。 $\gamma$  および  $\kappa$  は Eqs. (8), (9) で示される値である。

$$\gamma = \{\exp(Ze\phi/2kT) - 1\} / \{\exp(Ze\phi/2kT) + 1\} \quad (8)$$

$$\kappa = (2e^2 N_A C Z^2 / \epsilon k T)^{1/2} \quad (9)$$

ここで、 $\phi$  はゼータ電位、 $N_A$  はアボガドロ数、 $C$  は電解質濃度である。全相互作用のエネルギーは上のエネルギーの和であるので、次式となる。

$$V = V_R + V_A \quad (10)$$

全相互作用エネルギーは、Photo. 1 の実験条件に対応

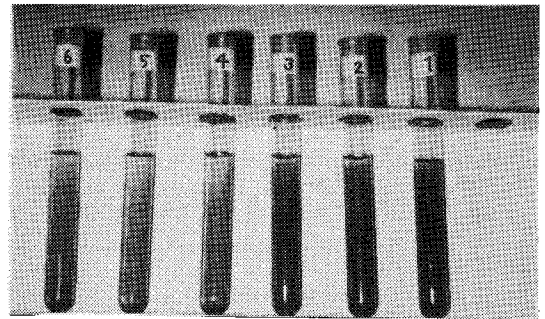


Photo. 1 Flocculation and dispersion in the presence of sodium oleate

させて pH 5 で、オレイン酸が存在しない場合、酸化鉄にオレイン酸が単分子層吸着した場合および酸化鉄にオレイン酸が2分子層吸着した場合について計算を行った。静電的な斥力の計算には、酸化鉄のゼータ電位を測定しているの、測定値を利用することができる。ハマカー定数は水や酸化鉄や炭化水素類について、その真空中での値がわかっているので、この値を計算に用いることができる。たとえば、真空中での酸化鉄および水のハマカー定数を  $A_1$  ( $23.2 \times 10^{-20} \text{J}$ )、 $A_3$  ( $4.38 \times 10^{-20} \text{J}$ )<sup>17)</sup> とすると、水中での酸化鉄のハマカー定数  $A_{131}$  は次式で表される。

$$A_{131} = (\sqrt{A_1} - \sqrt{A_3})^2 \quad (11)$$

オレイン酸が単分子層飽和吸着したときの酸化鉄表面のハマカー定数やオレイン酸が2分子層またはそれ以上の吸着をしたときの酸化鉄表面のハマカー定数は不明であるが、 $n$ -ヘプタン ( $28.8 \times 10^{-20} \text{J}$ ) およびステアリン酸 ( $4.7 \times 10^{-20} \text{J}$ ) の真空中でのハマカー定数<sup>17)</sup> がわかっているので、これらをそれぞれオレイン酸が単分子層飽和吸着したときの酸化鉄のハマカー定数、オレイン酸が2分子層以上の吸着をしたときの酸化鉄のハマカー定数とみなした。すなわち、オレイン酸が単分子層飽和吸着したときには、酸化鉄表面はアルキル基でおおわれていると考えて、 $n$ -ヘプタンのハマカー定数を代用した。オレイン酸が2分子層またはそれ以上の吸着をしたときには、脂肪酸分子がランダムに配向していると考えて、ステアリン酸のハマカー定数で代用した。

酸化鉄の粒子間に作用する全エネルギーを粒子間距離の関数として計算して、その結果を Fig. 9 に示した。単分子層飽和吸着の場合には、アルキル基による van der Waals 引力エネルギーが大きく、かなり凝集しやすいことがわかる。一方、界面活性剤が存在しない場合には、ゼータ電位から生じる静電的な斥力による大きいエネルギー障壁が存在して、容易には凝集を起さない

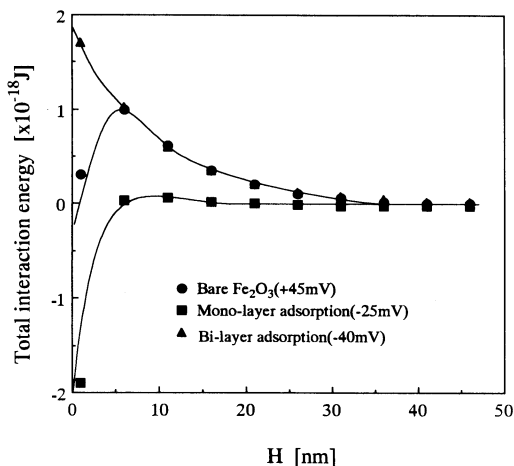


Fig. 9 Total interaction energy between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  particles

ことがわかる。2分子層吸着を仮定した場合には、van der Waals 引力の低下と静電的な斥力のために極めて大きいエネルギー障壁が存在して、攪拌などの作用で粒子が接近して粒子間距離が近くなっても凝集が不可能であると思われる。ハマカー定数の適用にかなり大胆な仮定をしているにもかかわらず、粒子間相互作用エネルギーの計算結果はオレイン酸存在下での酸化鉄の凝集・分散現象と良い一致を示していることがわかる。

### 結 言

界面活性剤にオレイン酸ナトリウムおよび1-ドデカンスルホン酸ナトリウムを用いて、界面活性剤存在下での酸化鉄の凝集または分散の現象を調べた。さらに、酸化鉄に対する界面活性剤の吸着量およびゼータ電位を測定して、酸化鉄の凝集または分散の現象によりよい理解を与えることを試みた。

得られた結果を要約すると、つぎの通りである。

- 1) オレイン酸は pH 10 以下の条件で酸化鉄に物理的にも化学的にも強く吸着して、酸化鉄のゼータ電位を大きい負の値にする。酸性条件ではオレイン酸は難溶性のオレイン酸分子となり、負の電荷を有する微小油滴状で存在して、酸化鉄に物理的に吸着または付着する。
- 2) 1-ドデカンスルホン酸は酸化鉄に物理吸着して、酸化鉄の等電点以下の pH で強く吸着する。
- 3) オレイン酸ナトリウムの存在下で酸化鉄が凝集または分散する領域を調べたところ、オレイン酸濃度がおよそ  $10^{-5} \text{mol/dm}^3$ , pH 1.5 ~ 6.5 の条件で強い凝集を生じること、これ以上の濃度ではオレイン酸の2分子層吸着のために分散すること、酸性では微小油滴状オレイン酸が酸化鉄とヘテロ凝集して凝集状態を生じることがわ

かった。

4) 1-ドデカンスルホン酸ナトリウムの存在下で酸化鉄が凝集または分散する領域を調べたところ、1-ドデカンスルホン酸濃度がおよそ  $10^{-5} \text{mol/dm}^3$ , pH 7.2 以下の条件で強い凝集を生じること、 $2 \times 10^{-5} \text{mol/dm}^3$  以上の濃度では1-ドデカンスルホン酸の2分子層吸着のために凝集領域はおよそ pH 4 ~ 7 と狭くなること、1-ドデカンスルホン酸の濃度がおよそ  $10^{-3} \text{mol/dm}^3$  以上では2分子層吸着のためにすべての pH 域で再分散することがわかった。

### Nomenclature

A	= Hamaker constant	[j]
a	= radius of particle	[nm]
C	= electrolyte concentration	[mol/dm <sup>3</sup> ]
e	= electron charge	[C]
H	= distance between particles	[nm]
$K_1, K_2, K_3, K_4$	= equilibrium constants	[-]
k	= Boltzmann constant	[j/K]
$N_A$	= Avogadro number	[mol <sup>-1</sup> ]
S	= solubility of oleic acid	[mol/dm <sup>3</sup> ]
T	= temperature	[K]
V	= total interaction energy	[j]
$V_A$	= attraction energy	[j]
$V_R$	= repulsion energy	[j]
x	= ratio of distance between particles to radius of particles	[-]
Z	= valency of ionic species	[-]
$\epsilon$	= dielectric constant	[C <sup>2</sup> m <sup>-2</sup> N <sup>-1</sup> ]
$\phi$	= zeta potential	[mV]

### Literature cited

- 1) Colic, M. and N. Kallay: *J. Surf. Sci. Technol.*, **4**, 53-66 (1988)
- 2) Esumi, K., K. Ogihara and K. Meguro: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **57**, 1202-1204 (1984)
- 3) Gregory, G. R. E. C.: *Analyst*, **91**, 251-257 (1966)
- 4) Gebhardt, J. E. and D. W. Fuerstenau: *American Chemical Society Symposium Series*, Vol. **253**, 291-310 (1984)
- 5) Han, K. N., T. W. Healy and D. W. Fuerstenau: *J. Colloid & Interface Science*, Vol. **44**, No. 3, 407-414 (1977)
- 6) Hirashima, G., T. Takamori and M. Tunekawa: *J. Mining and Materials Processing Inst. Japan*, **102**, 795-801 (1986)
- 7) Kitahara, F. and K. Aoki: "Koroido to Kaimen no Kagaku" 3rd ed. (1983)
- 8) Kulkarni, R. D. and P. Somasundaran: *Colloid and Sur-*

- faces*, **1**, 387–405 (1980)
- 9) Li, C. and D. W. Fuerstenau: *Process Technol. Proc.*, **4**, 695–706 (1987)
- 10) Lu, S. and S. Song: *Colloids Surface*, **57**, 49–60 (1991)
- 11) Meguro, K., S. Tomioka, N. Kawashima and K. Esumi: *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **68**, 97–100 (1983)
- 12) Nippon Funtai Kougyou Gijutsu Kyoukai: "Gyosyukougaku, Kiso to Ohyou", Nikkankougyou Shinbunsha, (1982)
- 13) Ohshima, H.: *J. Mining and Materials Processing Inst. Japan*, **109**, 499–504 (1993)
- 14) Shimoizaka, J.: *Powder and Powder Metall.*, **13**, 263–269 (1966)
- 15) Suehiro, H., E. Abe and N. Yamada: *Resources Processing, Japan*, **31**, 106–112 (1984)
- 16) Usui, S. and H. Sasaki: *J. Mining and Materials Processing Inst. Japan*, **107**, 585–591 (1991)
- 17) Visser, J.: "Advances in Colloid and Interface Science 3", Elsevier, Amsterdam, 331–363 (1972)
- 13) Ohshima, H.: *J. Mining and Materials Processing Inst.*

## Flocculation of Fine Hematite in Aqueous Solution Containing Surface-Active Agents

Junji Shibata and Hiromi Tamakoshi

Dept. of Chem. Eng., Kansai Univ., Suita 564

**Key Words** : Flocculation, Dispersion, Suspension, Sodium Oleate, Sodium Salt of 1-Dodecane Sulphonic Acid, Hematite

Fine solid particles in aqueous solution are flocculated in some cases or dispersed in other cases, when surface properties such as hydrophobicity and surface charge of the solid are changed by adding surface-active agents. In the present study, flocculation phenomena of fine hematite suspension are investigated in the presence of surface active agents such as sodium oleate and sodium salt of 1-dodecane sulphonic acid. Amounts of the surfactant adsorbed on hematite and the zeta potential of hematite are measured in order to explain the flocculation phenomena.

Oleic acid can be physically and chemically adsorbed on hematite in the pH region below 10 to give a large negative charge to hematite. At pH less than 3, oleic acid exists as small oil droplets with negative charge due to its low solubility. These droplets are adsorbed or adhere to hematite. On the other hand, 1-dodecane sulphonic acid is physically adsorbed on hematite, especially below the pH of the point of zero charge of hematite. The flocculation domain of hematite as a function of pH and the concentration of surfactants is illustrated in the presence of two surfactants. When adsorption of surfactants less than a mono-layer takes place, hematite particles are flocculated. When adsorption more than a mono-layer occurs, hematite particles are dispersed.