

助成番号 9909

塩化ナトリウムを利用した液中懸濁微粒子の高度分画法の開発

助成研究者：入谷 英司 (名古屋大学大学院工学研究科)

共同研究者：向井 康人 (名古屋大学大学院工学研究科)

液中に懸濁する多成分微粒子の分画法の確立は、液中に含まれる有用物質の回収や有害物質の除去などに直接繋がる極めて重要な課題である。しかしながら、微粒子分画に関しては、比較的粗大な粒子を対象とする選鉱分野を除いて、ほとんどなされていないのが実状である。そこで本研究では、塩化ナトリウムにより微粒子の荷電特性を変化させ液中に懸濁する多成分のサブミクロン微粒子を分画する手法を提案し、その有効性を検証した。

実験試料には、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 の3種類の酸化物微粒子を用いた。一次粒子径はそれぞれ $0.51\mu\text{m}$ 、 $1.29\mu\text{m}$ 、 $0.69\mu\text{m}$ であり、等電点はそれぞれ8.2、 < 3 、6.1である。すべての粒子が負に帯電するpH 9を選定し、塩化ナトリウム濃度を種々に変化させて、これら3成分の混合懸濁液を調製した。この懸濁液を沈降管に注ぎ込み、沈降管上部と底部における各粒子の濃度の経時変化を測定した。その結果、塩化ナトリウム濃度 $c = 0.025\text{mol/l}$ までは、粒子間に働く静電反発力によりいずれの粒子も凝集沈降を引き起こさなかったが、塩化ナトリウム濃度が 0.03mol/l まで増加すると、 ζ 電位の減少のため反発力が弱められ Fe_2O_3 と ZrO_2 の2成分が凝集沈降するようになった。 $c = 0.035\text{mol/l}$ 、 0.04mol/l ではさらに Fe_2O_3 、 ZrO_2 の凝集・粗大化が進行し、管底部での沈降濃縮挙動が顕著となり、結果として SiO_2 を Fe_2O_3 や ZrO_2 から効果的に分離することができた。さらに塩化ナトリウム濃度が 0.3mol/l まで増加すると、すべての粒子の ζ 電位が凝集域に達し、3成分とも凝集沈降した。このように、微粒子の ζ 電位は塩化ナトリウムによって制御され、これが微粒子分画に有効に作用した。

一方、pHの制御では、塩化ナトリウムで可能な微粒子の表面電位の微妙な制御が不可能であることを明らかにした。たとえば、 Fe_2O_3 と ZrO_2 が正、 SiO_2 が負の電荷を持つpH 4では、静電引力によるヘテロ凝集の影響によりすべての粒子が沈降する傾向を示した。 Fe_2O_3 が正、 SiO_2 が負の電荷を持ち、 ZrO_2 が等電点付近となるpH 6では、 ZrO_2 は等電点による凝集を引き起こし、 Fe_2O_3 および SiO_2 は静電引力によるヘテロ凝集を引き起こし、結果的に3成分とも沈降して分画できなかった。また、 Fe_2O_3 が等電点付近となり、 SiO_2 と ZrO_2 がともに負の電荷を持つpH 8に調整して分画実験を行ったところ、管の上部および底部において各成分の濃度に差は生じたが、いずれかの成分を単独で分離できるまでには至らなかった。このように、pHによって3成分の沈降特性は著しく変化するが、1成分を確実に分画するまでには至らず、塩化ナトリウム利用の必要性が示唆された。

以上のように、すべての粒子が静電反発力により分散するpH条件に調整し、さらに適切な塩化ナトリウム濃度に調整して選択凝集を引き起こさせれば、効果的な分画が可能となる。

助成番号 9909

塩化ナトリウムを利用した液中懸濁微粒子の高度分画法の開発

助成研究者：入谷 英司 (名古屋大学大学院工学研究科)

共同研究者：向井 康人 (名古屋大学大学院工学研究科)

1. 研究目的

近年のめざましい技術進歩は、一方では多種多様な微粒子を含む産業排水やそれに含まれる汚泥の処理の問題を生み出している。排水や汚泥の高度処理は環境負荷の低減化のために重要であるとともに資源の循環利用の観点からは、これら微粒子の有効利用も切望される。こうした排水や汚泥の処理においては、多くの場合、懸濁液の凝集や分散挙動が重要な役割を果たしている¹⁻⁴⁾。したがって、微粒子がどのような条件で分散したり凝集するかを理解することが効率的な処理法の確立に繋がる。凝集機構の解明はコロイドおよび界面化学の分野における基本的課題の一つとして古くから研究が行われてきたが、最近では生体現象を含むいわゆるハイテクノロジーの進展に伴いますます関心が高まっている。

この微粒子の分散、凝集を自在に制御することができれば、懸濁液中に含まれる特定の微粒子を選択的に凝集・粗大化させて分離することも可能となる。こうした多成分微粒子の分画法の確立は、液に含まれる有用物質の回収や有害物質の除去、さらには懸濁物質の均質化などに直接繋がる極めて重要な課題である。また、工業のファイン化志向やバイオインダストリー、半導体工業、新素材産業等の急速な発展を反映し、廃水の無害化やその有効利用においても、近年ますます重要視されるに至っている。この選択凝集を利用した微粒子分画に関しては、選鉱分野で比較的粗大な微粒子を対象とした研究がいくつか報告されているが⁵⁻¹⁸⁾、効率のよい凝集を目指すゆえに、高分子凝集剤、界面活性剤などといった後処理が困難で環境負荷が大きい物質を使用していることも少なくない⁹⁻¹⁶⁾。また研究対象は取り扱いやすい2成分系の分画が中心であり^{2, 9-21)}、実用的な多成分系へ発展させた研究例はあまり見当たらない。さらに選鉱分野を除けば、微粒子分画の研究はほとんどなされていないのが実状である。

そこで本研究では、塩化ナトリウムにより微粒子の荷電特性を変化させ液中に懸濁する多成分のサブミクロン微粒子を分画する手法を提案する。すなわち、塩化ナトリウムを添加して微粒子の表面電位を低下させ、選択的な可逆凝集を起こさせ、ターゲットとなる成分の微粒子のみからなる凝集体を形成させて分離回収する。この手法は、環境負荷が小さいという点でも有利である。分画実験は、工業的に重要な3成分の酸化物微粒子懸濁液を対象として、塩化ナトリウム濃度を様々に変化させて行った。また、pHの調整によっても塩化ナトリウム利用と同様の効果が期待できるものと考え、並行して実験を進めた。本研究で提案するこれらの手法の有効性を検討しつつ分離機構を考察し、多成分微粒子分画のための基礎的情報

を得ることを目的とした。

本研究は、産業界の要請の大きな微粒子分画に関する一手法の提案に留まらず、コロイド微粒子に及ぼす塩化ナトリウムの作用機構の解明をも目的としており、工学的かつ学術的価値が極めて高い。

2. 研究方法

実験試料には、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 の3種類の酸化物微粒子を用いた。これらを目的の濃度に調整した塩化ナトリウム水溶液中にそれぞれの質量濃度が $s_0 = 0.01$ となるように分散させ、急速攪拌、超音波照射、緩速攪拌を行った後、目的の pH に調整して試料懸濁液とした。pH の調整には、0.1N NaOH と 0.1N HCl を用いた。Fig. 1 に示した内径 40mm の沈降管に試料懸濁液を液面高さ 20cm まで注ぎ込み、液面から下に 5cm の部分と底面から上に 5cm の部分の試料液を、それぞれ 1ml づつピペットを用いて所定の時間毎に採取した。各採取液にフッ化水素酸を加えて微粒子を溶解させ、純水で希釈し、さらにフッ化物イオンをマスクングするためホウ酸水溶液を混合したものを定量分析用サンプルとした。サンプル液中に含まれる目的成分のイオン濃度を高周波プラズマ発光分析装置 (ICP) により分析し、沈降管からの採取液中の各粒子濃度 s_i を求めた。分画性能は、各成分の質量濃度比(s_i/s_0)を比較することにより評価した。また、試料微粒子の基礎的特性を把握するため、これらの ζ 電位を顕微鏡電気泳動方式 ζ 電位測定装置 (RANK BROTHERS, Model MARK II) により測定し、粒度分布を高分解能サブミクロンレーザー粒度分析装置 (Compagnie Industrielle Des Lasers, Granulometer HR850) により測定した。Fig. 2 は各試料微粒子の分散状態における粒度分布

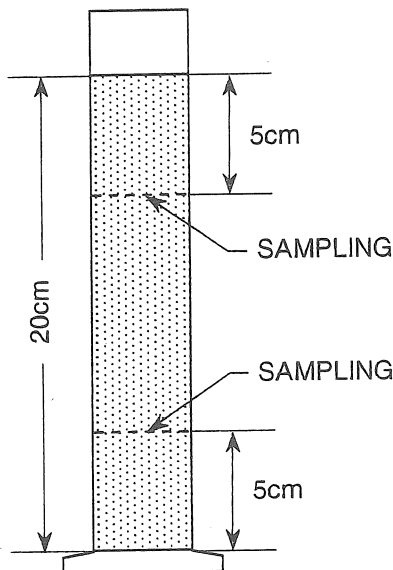


Fig. 1 Schematic diagram of sedimentation test

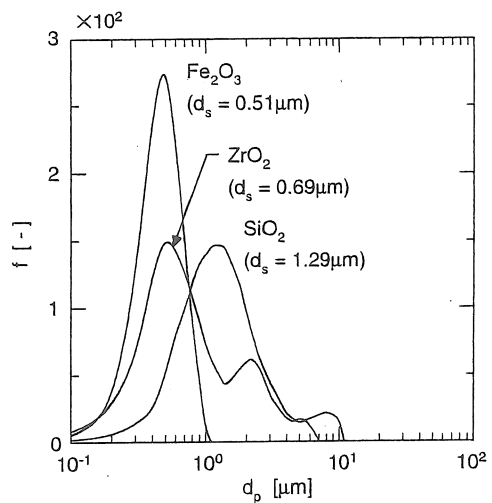


Fig. 2 Particle size distributions in dispersed system

を示したものであり、それぞれの一次粒子径を求めると、 Fe_2O_3 : $0.51\mu\text{m}$ 、 SiO_2 : $1.29\mu\text{m}$ 、 ZrO_2 : $0.69\mu\text{m}$ である。

3. 研究結果および考察

3.1 試料微粒子の ζ 電位に及ぼす溶液環境の影響

各粒子の ζ 電位と pH の関係を、塩化ナトリウム無添加の場合について Fig. 3 に示した。 Fe_2O_3 は pH 8.2 で、 ZrO_2 は pH 6.1 でそれぞれ等電点を持ち、いずれも酸性側では正に、アルカリ性側では負に帯電している。また、等電点付近では pH のわずかな変化で ζ 電位は顕著に変化し、等電点から離れるに従い、その変化の仕方は緩やかになる。一方 SiO_2 は、測定した pH 範囲では常に負の電荷を持っており、等電点は pH 3 より酸性側にあるものと考えられる。

Fig. 4 には、各粒子の pH 9 における ζ 電位と塩化ナトリウム濃度 c の関係を示した。pH 9 の条件下では、Fig. 3 に示されるようにすべての粒子が負の電荷を持つ。実際に選択凝集による分画を行う場合には、ヘテロ凝集の影響を避けるため異種粒子間に引力が働かない条件に調整することが望ましいと考えられるので、ここではこの pH 条件に固定して塩化ナトリウム濃度の影響を調べることにした。いずれの粒子も塩化ナトリウム濃度が増加するにつれて、 ζ 電位の絶対値は徐々に減少する傾向を示した。これは、塩化ナトリウムの影響により粒子表面の電気二重層が圧縮されるためである。塩化ナトリウム濃度を 0.3mol/l にまで増加させると、 Fe_2O_3 の ζ 電位はかなり 0 に近くなり、 SiO_2 と ZrO_2 は凝集遷移域である $\zeta = 20\text{mV}$ 付近に達する。

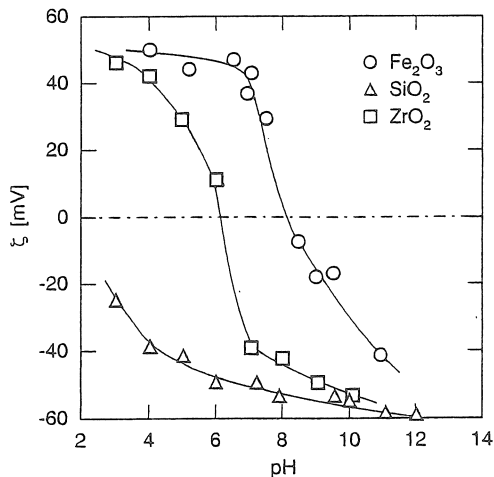


Fig. 3 Zeta potentials for three particles as function of pH

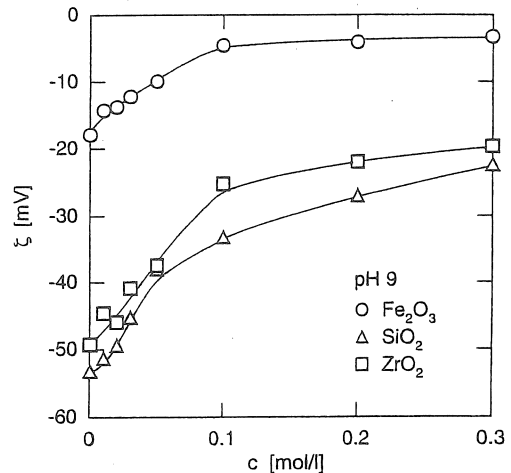


Fig. 4 Zeta potentials for three particles as function of NaCl concentration

3.2 塩化ナトリウムを利用した微粒子分画

Figs. 3, 4 に基づき、ヘテロ凝集が生じにくい pH 9 に調整し、塩化ナトリウム濃度を種々に変化させて 3 成分系の微粒子分画実験を行った。これに先立ち、まず基礎実験として単成分系での沈降試験を行った。Fig. 5 に $c = 0.04\text{mol/l}$ の条件下で行った Fe_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 の各沈降試験における沈降管上部および底部の質量濃度比(s_i/s_{i0})を、沈降時間 θ に対してそれぞれプロットした。Fig. 4 からも予想されるように Fe_2O_3 だけが凝集を引き起こし、沈降試験のごく初期において、 Fe_2O_3 の凝集フロックによる沈積層が管底部に形成された。 SiO_2 と ZrO_2 は ζ 電位が大きいため分散状態を保持し、測定時間内での濃度変化は見られなかった。

次に、3 成分系での分画実験を Fig. 5 と同じ溶液環境下で行い、各粒子の質量濃度比(s_i/s_{i0})の経時変化を Fig. 6 に示した。Fig. 5 の結果と同様に、塩化ナトリウムの添加による ζ 電位の減少のため、 Fe_2O_3 は凝集・粗大化して沈降濃縮され、その一方で ζ 電位の減少がそれほど問題にならない SiO_2 は分散状態を保ち、 Fe_2O_3 との分離が可能となった。しかし ZrO_2 に関しては Fig. 5 とは大きく異なり、 Fe_2O_3 と同じように凝集し沈澱する傾向を示した。結果として SiO_2 を Fe_2O_3 や ZrO_2 から効果的に分離することができた。この条件下ではチャージはすべて同符号なので基本的にヘテロ凝集は生じないものと予想されたが、ヘテロ凝集の可能性も含め 3 成分の混合に伴う何らかの相互作用が影響しているものと推察される。その詳細については、今後さらに検討が必要である。沈澱層の Fe_2O_3 と ZrO_2 は比較的弱いフロク

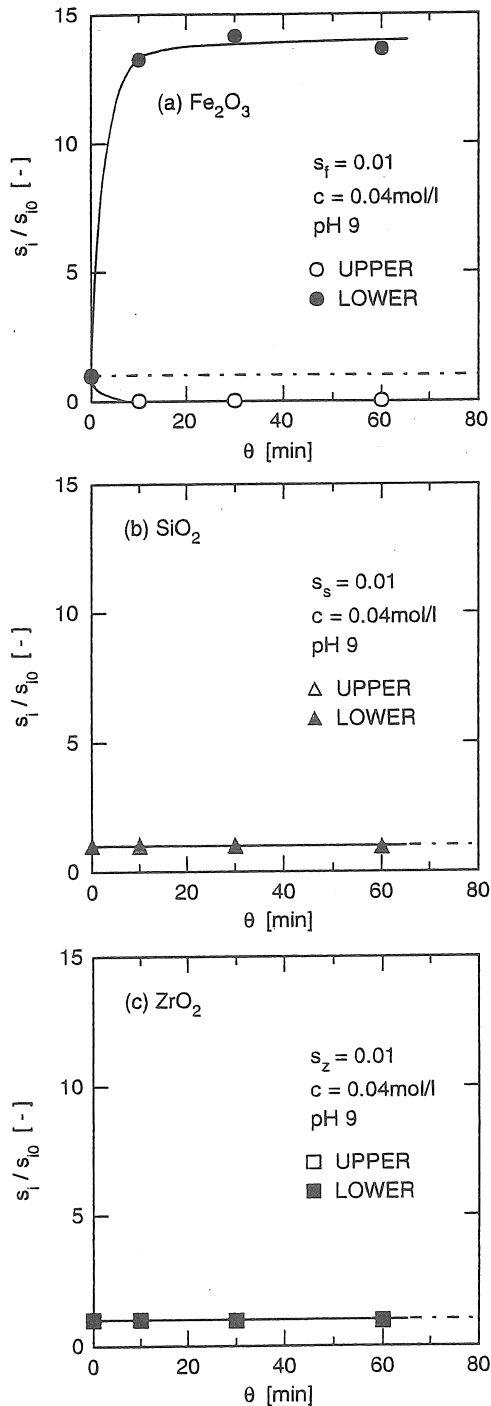


Fig. 5 Time variations in mass fraction ratio in single component system at $c = 0.04\text{mol/l}$

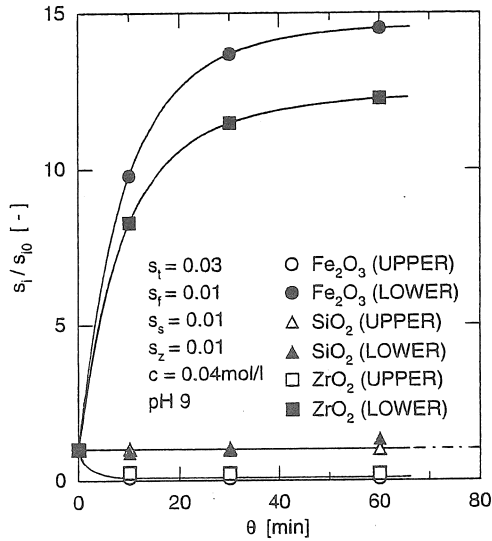


Fig. 6 Time variations in mass fraction ratio in three component system at $c = 0.04 \text{ mol/l}$

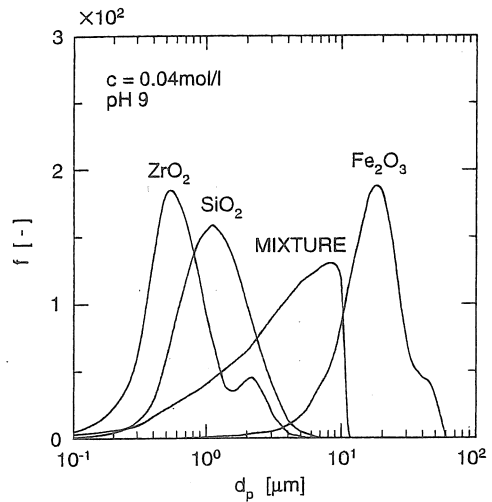


Fig. 7 Particle size distributions at $c = 0.04 \text{ mol/l}$

クからなるため可逆的に再分散させることができ、その後第2ステージとして溶液環境の制御による2成分分画を行うことができれば、一連の3成分分画プロセスが完結するものと考えられる。Fig. 7には、Fig. 6の実験に使用した試料液の粒度分布を、Fig. 5の単成分系の場合と併せて示した。3成分系の場合の粒径は、凝集粒子の Fe_2O_3 と分散粒子の SiO_2 との間にあることがわかる。

さらに $c = 0.3 \text{ mol/l}$ の高濃度域において s_i/s_0 の経時変化を測定し、その結果をFig. 8に示した。Fig. 4から示唆されるように、荷電の遮蔽効果によってすべての粒子が凝集・粗大化するため、いずれの粒子も分離することができなかった。

Fig. 9には、分画実験の開始から60分後の試料液底部の質量濃度比と塩化ナトリウム濃度 c の関係を示した。 $c = 0.025 \text{ mol/l}$ まではいずれの粒子も分散状態にあり、凝集沈降は生じない。しかし、塩化ナトリウム濃度が 0.03 mol/l まで増加すると、 Fe_2O_3 、 ZrO_2 の2成分が沈降するようになり、 SiO_2 との分離が示唆されるようになる。 $c = 0.035 \text{ mol/l}$ 、 0.04 mol/l では、さらに Fe_2O_3 、 ZrO_2 の粗大化が進行し、沈降速度が顕著になる。さらに塩化ナトリウム濃度が 0.3 mol/l まで増加すると、すべての粒子の ζ 電位が凝集域に達し、3成分とも沈降することがわかる。

3.3 pHの制御による微粒子分画

Fig. 3に示したように、 ζ 電位はpHによって顕著に変化する。このことから、pHを制御

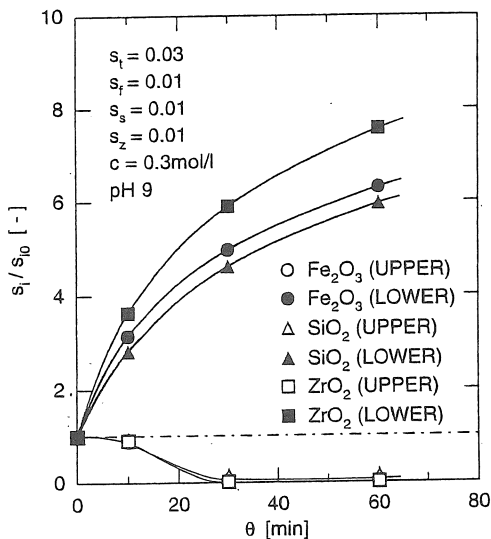


Fig. 8 Time variations in mass fraction ratio in three component system at $c = 0.3 \text{ mol/l}$

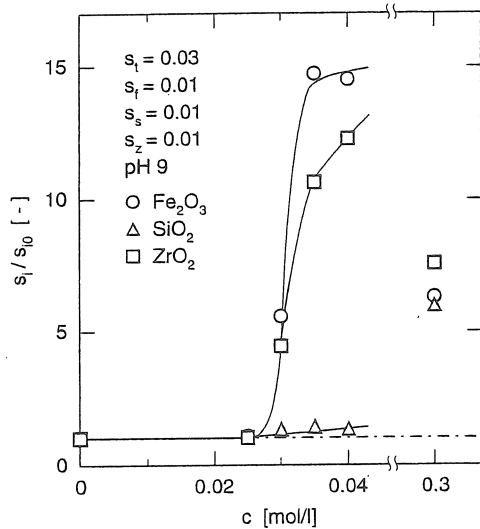


Fig. 9 Relation between mass fraction ratio and NaCl concentration

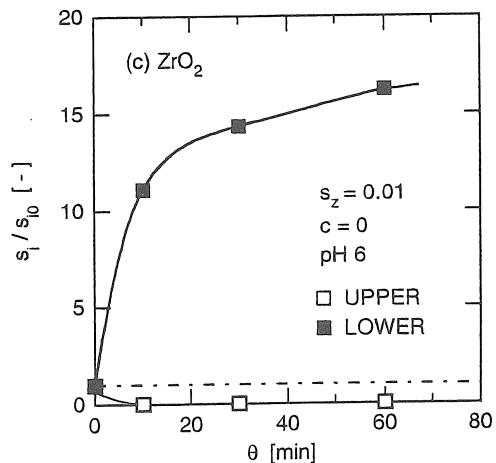
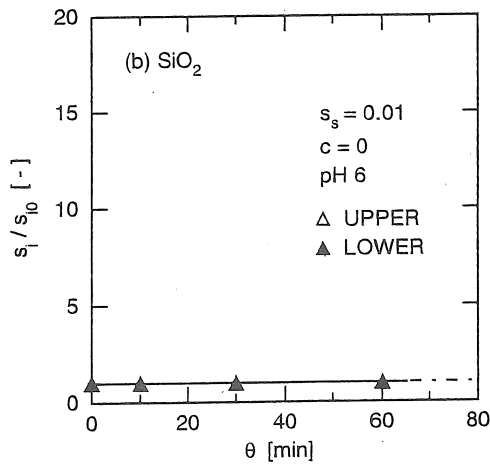
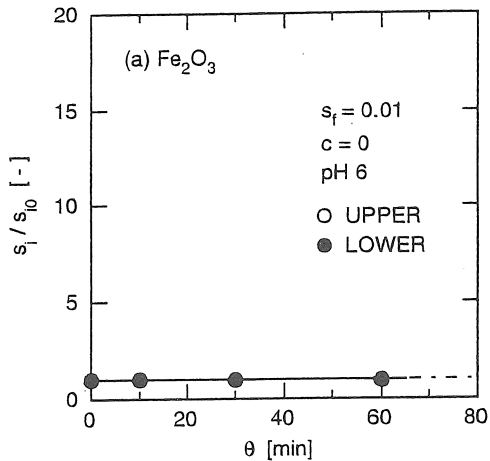


Fig. 10 Time variations in mass fraction ratio in single component system at $\text{pH } 6$

することによっても選択凝集を利用した微粒子分画が可能であることが示唆される。たとえば、 Fe_2O_3 が正、 SiO_2 が負の電荷を持ち、 ZrO_2 が等電点付近となる pH 6 を例に挙げて実験してみる。Fig. 10 には各単成分系で行った沈降試験の結果を示した。Fig. 3 から予想されるように等電点付近の ZrO_2 のみ凝集により沈降濃縮され、高い ζ 電位を持つ Fe_2O_3 と SiO_2 は静電的反発力により分散状態を保ち、測定時間内ではほとんど沈降しなかった。次いで、3成分系で行った分画実験の結果を Fig. 11 に示した。図からわかるように、単成分系の結果とは大きく異なり3成分とも沈降し、どの粒子も選択的に分離することができないという結果が得られた。一般に、単成分系の場合、各成分の等電点でその成分の s_i/s_0 が最大となり、沈降濃縮の効果が最も顕著となる。しかし、3成分系になると異種微粒子間の相互作用の関与により、単成分系の場合と比較して複雑な挙動を示すようになる。Fig. 3 の結果に基づいて考察すると、 ZrO_2 は等電点による凝集であり、 Fe_2O_3 および SiO_2 は静電引力に起因するヘテロ凝集により沈降したと考えられる。ヘテロ凝集の影響を避けるためには異種粒子間に引力が働かない条件に調整する必要があり、その条件の範囲の中でさらにいずれかの成分を選択的に凝集させる条件を見いだすことが微粒子分画法の確立に繋がる。

そこで、 Fe_2O_3 が等電点付近となり、 SiO_2 と ZrO_2 がともに負の電荷を持つ pH 8 に調整して分画実験を行った。Fig. 12 に s_i/s_0 の経時変化を示した。図より、 Fe_2O_3 は等電点付近のため凝集沈降の効果が顕著であり、 SiO_2 はわずかに沈降はするもののその影響は小さく、概ね分散状態にあり、 ZrO_2 は SiO_2 に匹敵するほど高い ζ 電位を持っているにもかかわらず凝集沈降する傾向を示し、その濃縮率の変化は Fe_2O_3 と SiO_2 の中間的な挙動を示した。結果として、

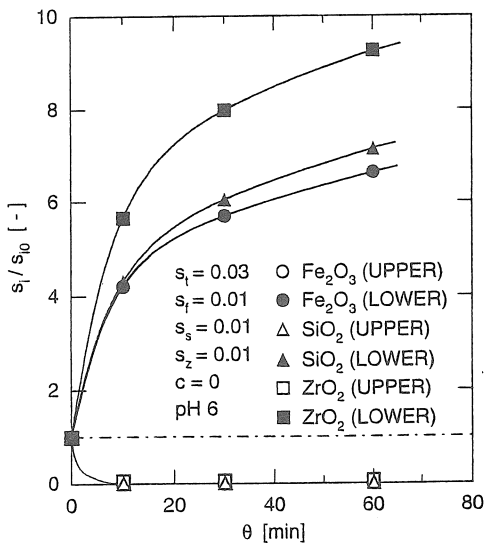


Fig. 11 Time variations in mass fraction ratio in three component system at pH 6

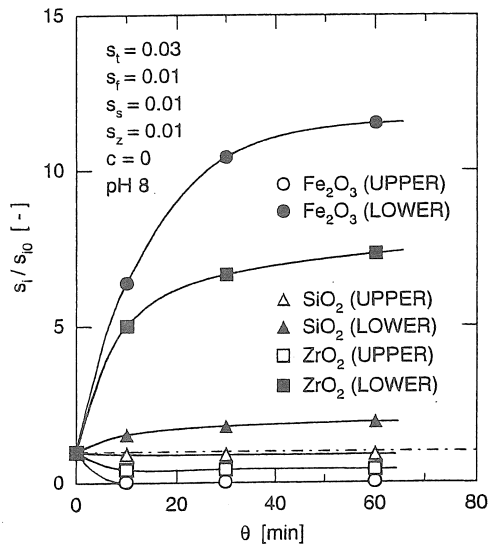


Fig. 12 Time variations in mass fraction ratio in three component system at pH 8

SiO₂-rich な上層にも Fe₂O₃-rich な沈積層にも ZrO₂ がある程度の割合で含まれ、いずれかの成分を単独で得るまでには至らなかった。このように管の上部および底部において各成分の濃度に差が生じたものの、分散する成分と凝集する成分とが極端に二分されなかったところが塩化ナトリウムを利用した Fig. 6 との大きな相違点であり、塩化ナトリウムの有効性が示唆される。また、この pH における SiO₂ と ZrO₂ の ζ 電位は分散状態を保持するのに十分な大きさであるが、程度の差こそあれ、ともに沈降の挙動が見られた。ZrO₂ については、pH 環境が等電点からそれほど離れていないため、試料液内部での局所的な pH の微小変化が分散状態の不安定化を引き起こしたものと推察される。また、3成分の混合に伴う何らかの相互作用が関与しているとも考えられ、今後詳細に検討する余地がある。

その他の pH についても実験を行い、60 分後の試料液底部における s_t/s_0 と pH の関係を Fig. 13 に示した。pH 4 では、Fe₂O₃ と ZrO₂ は正の電荷を持ち、SiO₂ は負の電荷を持つ。そのため Fe₂O₃ と SiO₂ および ZrO₂ と SiO₂ の間で静電引力が働き、複雑なヘテロ凝集の結果としてすべての粒子が沈降する傾向を示した。濃縮率もすべて同程度の $s_t/s_0 = 3$ 前後となり、分画には至らなかった。なお、この濃縮率は凝集系としては低い値であるが、これは正に帯電している粒子と負に帯電している粒子とで濃度が2倍異なるため、ヘテロ凝集を生じている粒子とそうでない粒子とが混在することによるものと推察される。一方、すべての粒子が負に帯電する pH 9 では、いずれもほとんど凝集沈降しないという結果が得られた。これは分散状態を保持するのに十分な静電的反発力がすべての粒子間に作用するためと考えられるが、Fe₂O₃ の ζ 電位に注目すると-18mV と決して大きくなく、むしろ凝集遷移域にあるといえる。Fig. 14 には pH 9 における各単成分系と3成分系の場合の粒度分布を示したが、Fe₂O₃

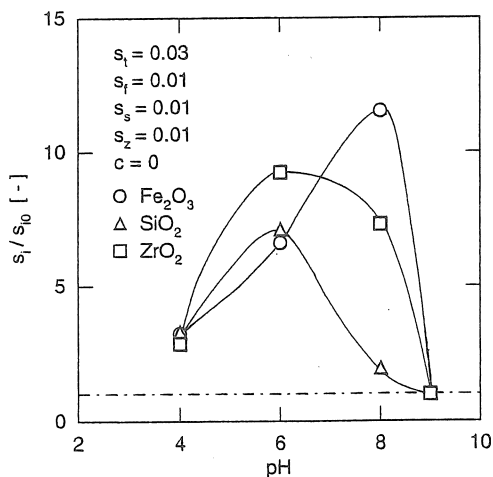


Fig. 13 Relation between mass fraction ratio and pH

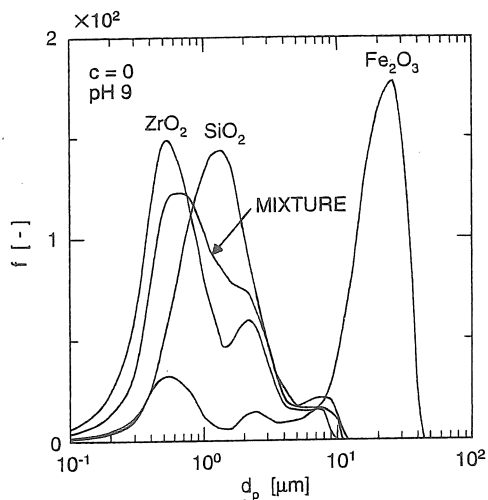


Fig. 14 Particle size distributions at pH 9

単成分系の場合には粒子は凝集・粗大化しているのがわかる。これに対して3成分系の粒度分布には、明らかに Fe_2O_3 単成分系で見られた粗大粒子が含まれていない。3成分系では静電的反発力の作用が異種微粒子間にも及ぶことから、これが液中微粒子の挙動に複雑に関与し、すべての粒子を分散させたものと推察される。

4. 結論

本研究では工業的に重要な3成分の酸化物微粒子を含む懸濁液の選択凝集実験を行い、選択性を考察する上で重要となる沈降特性を支配する溶液環境因子について検討し、微粒子分画のための基礎的知見を得た。以下にその概要をまとめる。

(1) 3成分系微粒子懸濁液の沈降挙動に及ぼす塩化ナトリウム濃度の影響を検討した結果、ヘテロ凝集が生じない pH 条件下で塩化ナトリウム濃度を増大させることにより、3成分から1成分を分画することができた。しかし、塩化ナトリウム濃度を過剰に増加させると、分画性能は著しく低下した。以上より、適切な塩化ナトリウム濃度の決定が効率的な分画を行う上で重要となる。

(2) 塩化ナトリウムを加えない条件下で pH を種々に変化して同様に3成分系の分画特性を検討したところ、pH によって3成分の沈降特性はドラスティックに変化し、分画の可能性が示されたが、1成分を確実に分画するまでには至らなかった。したがって、pH 調整による電荷の符号や大きさの制御に引き続き、さらに塩化ナトリウムによる荷電量の微妙な調整が必要であると考えられる。

以上のように、塩化ナトリウム濃度や pH などの溶液環境は3成分系微粒子懸濁液の分画特性を決定づける重要な因子であることを明らかにした。また、3成分系懸濁液中における粒子間相互作用によって起こるヘテロ凝集やホモ凝集などの複雑な現象は、各懸濁微粒子の ζ 電位を比較することによって概ね理解しうることを示した。本研究の結果は、選択凝集を利用した微粒子分画法を構築する上で極めて有用な指針を与えるものである。さらには、塩化ナトリウムの新たな用途の創出という観点からの研究であることに加え、産業の発展と環境負荷の低減の両者を目標に据えた将来の新しい固液分離技術の開発に向けた先駆的な研究へと発展させるところに、本研究の意義がある。

5. 今後の課題

3成分系の凝集特性は極めて複雑なため、 ζ 電位に基づく説明だけではそのメカニズムを十分に理解できない場合もある。今後、工業的実用化に向けて本分画法の確立を図るためには、その複雑な凝集機構をより定量的に解明し、単成分の挙動から多成分の分画特性を確実に予測できる理論的指針を提出することが必要となる。また、さらに高度な分画手法の確立のためには、微粒子の荷電状態だけでなく、たとえば高分子物質等との親和性を利用することも重要になると考えられる。

6. 文献

- 1) 入谷英司, 向井康人, 曾 維平: ソルト・サイエンス研究財団, 平成9年度助成研究報告集 I, 213-223 (1999)
- 2) 森 祐行, 原 剛, 古山 隆: 資源と素材, **110**(4), 325-329 (1994)
- 3) 森 祐行, 原 剛, 古山 隆: 資源と素材, **112**(3), 167-170 (1996)
- 4) 四元弘毅, 尹 汝渙, 若松貴英, 伊藤信一, 坂本 宏: 資源と素材, **109**(11), 909-915 (1993)
- 5) 臼井進之助, 佐々木 弘: 資源・素材学会誌, **107**(9), 585-591 (1991)
- 6) 岩崎 巖: 資源と素材, **112**(10), 675-681 (1996)
- 7) 臼井進之助: 日本鉱業会誌, **98**(8), 679-685 (1982)
- 8) R. J. Pugh and J. A. Kitchener: *J. Colloid Interface Sci.*, **35**(4), 656-664 (1971)
- 9) B. Yarar and J. A. Kitchener: *Trans. Instn. Min. Metall.*, **79**, C23-C33 (1970)
- 10) J. Rubio and J. A. Kitchener: *Trans. Instn. Min. Metall.*, **86**, C97-C100 (1977)
- 11) A. D. Read: *Trans. Instn. Min. Metall.*, **80**, C24-C31 (1971)
- 12) J. P. Friend and J. A. Kitchener: *Chem. Eng. Sci.*, **28**(4), 1071-1080 (1973)
- 13) A. D. Read and C. T. Hollick: *Minerals Sci. Eng.*, **8**(3), 202-213 (1976)
- 14) 臼井進之助, 武田 進: 日本鉱業会誌, **99**(10), 915-920 (1983)
- 15) 臼井進之助, 武田 進: 日本鉱業会誌, **99**(11), 995-998 (1983)
- 16) 吉川逸治, 野澤美樹, 松岡 功, 下飯坂潤三: 資源・素材学会誌, **105**(4), 311-314 (1989)
- 17) 吉川逸治, 松岡 功, 下飯坂潤三: 日本鉱業会誌, **102**(5), 295-300 (1986)
- 18) R. J. Pugh: *Colloid & Polymer Sci.*, **252**(5), 400-406 (1974)
- 19) 中廣吉孝, 村川健作, 若松貴英: 日本鉱業会誌, **98**(9), 957-962 (1982)
- 20) 森 祐行, 原 剛, 古山 隆: 福嶋裕仁; 資源と素材, **110**(9), 738-742 (1994)
- 21) 入谷英司, 豊田幸彦, 村瀬敏朗: 化学工学会第63年会研究発表講演要旨集, 第1分冊, p. 50 (1998)

Development of Sophisticated Fractionation of Fine Particles Suspended in Liquid Using Sodium Chloride

Eiji Iritani and Yasuhito Mukai

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Summary

The establishment of the fractionation technique of particles in multi-component suspension is an important problem that concerns the recovery of valuable materials and the removal of harmful substances. In this study, a method was developed for separating several fine particles by changing the surface potential of particles using sodium chloride (NaCl).

The materials used in the experiment are three kind of submicron particles, Fe_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , with the original mean particle size of $0.51\mu\text{m}$, $1.29\mu\text{m}$, $0.69\mu\text{m}$ and with the isoelectric point of 8.2, < 3, 6.1, respectively. The sedimentation test of the suspensions including these particles was conducted at pH 9 under various NaCl concentrations, c , and then the time variations of a mass fraction of each particle in suspension were measured at the upper and lower part in sedimentation tube. At the concentration less than 0.025mol/l , all the particles dispersed due to the electrostatic repulsion between particles, while at the concentration of 0.03mol/l , Fe_2O_3 and ZrO_2 tended to flocculate and thus precipitate due to the reduction of the zeta potentials. Furthermore, Fe_2O_3 and ZrO_2 flocculated more significantly at the concentration of 0.035mol/l and 0.04mol/l . As a result, SiO_2 was successfully separated from Fe_2O_3 and ZrO_2 . However, an excess addition of NaCl ($c = 0.3\text{mol/l}$) led to the precipitation of all the particles. Thus, it is concluded that the control of NaCl addition plays an important role in the behaviors of the particle fractionation.

On the other hand, in the experiment performed under various pH conditions without NaCl addition, the effective fractionation couldn't be observed. For instance, at pH 4 where Fe_2O_3 and ZrO_2 are positively charged and SiO_2 is negatively charged, the heterocoagulation occurred due to electrostatic attraction and therefore all the particles settled down. Also at pH 6, all the particles flocculated since ZrO_2 had almost zero potential and Fe_2O_3 and SiO_2 were oppositely charged each other. At pH 8, Fe_2O_3 flocculated completely and SiO_2 dispersed. However, ZrO_2 flocculated moderately, resulting in a failure in the fractionation.

In conclusion, when the NaCl concentration is adjusted appropriately under the pH condition where all the particles disperse due to a repulsive force, the effective fractionation associated with the selective flocculation is attained.