電気泳動による混合微粒子の分離

山 東 睦 夫*, 砥 綿 篤 哉*, 上 蓑 義 則*, 桑 原 好 孝*

The Separation of Mixed Fine Powders by Electrophoresis

by

Mutsuo SANDO[†], Atsuya TOWATA[†], Yoshinori UWAMINO[†],
and Yoshitaka KUWAHARA[†]

A sub-micron powder of either alumina or zirconia was separated by electrophoresis. A mixed suspension of these powders was prepared in a powder concentration of 150~200ppm at pH 5.0, where both alumina and zirconia had enough positive zeta potential to prevent from their heterocoagulation. A uniform and stable ascent flow of electrolytic solution at pH 7.4 was made, where the difference of zeta potential between alumina and zirconia was about the maximum. The ascent flow carried a fine stream of the suspension with a diameter of less than 1mm. Applying an electric field of 10V/cm perpendicular to the flow, the fine stream of suspension was divided into two fine streams. The concentration of different kind particles in each separated suspension was reduced to 1/10 of that in original mixed suspension.

Key Words : Separation, Electrophoresis, Zeta Potential, Sub-micron Powder, Alumina, Zirconia

1. はじめに

サブミクロン領域の表面被覆型あるいは表面改質型の複合粒子は、粒子表面の化学的特性を大きく変化させることができるため、分散強化用フィラー、顔料あるいはセラミックス原料といった分野において使用が拡大しつつある。しかしながら、それらの粒子の表面改質状態の評価には、粒子表面の化学的特性の変化がほとんど利用されておらず、電子顕微鏡による一部の粒子の観察、複合粒子の ζ 電位特性といった平均値的測定、あるいは塗料・プラスチックとの混練品の耐久性の変化といった間接的手法により評価が行われている。

る。また、現状においては、サブミクロン域の表面改質粒子からの未改質粒子の分離法はほとんど考慮されていない。

表面改質粉体と未改質粉体の混合物は、表面の化学的特性のみから考えると、組成の異なる粉体の混合物と同じであり、多成分混合粉体の分離法を適用して表面改質状態を評価することができると考えられる。比重選別、浮遊選別等のよく知られた分離法¹⁾は、水溶液中における沈降速度が大きい数 μm 以上の粒子に主に適用されるものであるため、サブミクロン領域の混合粉体の分離に適用することは困難である。

ここでは、異なった ζ 電位-pH特性を持つサブミクロン粒子の混合物の分離の基礎研究として、生体化合物の分離法として主に用いられている電気泳動²⁾を応用した装置を用いて、二成分混合粉体の分離を試みた。

1993年 8月 31日 受付

粉体工学会第29回夏期シンポジウム(1993年7月、函南)にて発表

* 名古屋工業技術研究所セラミックス基礎部

(〒462 名古屋市北区平手町1-1)

TEL. 052-911-2111 内線 573

[†] National Industrial Res. Inst. of Nagoya

(Hirate-cho, Kita-ku, Nagoya 462)

2. 分離の原理

水溶液中において電場 E を受け、ゼータ電位 ζ を持つ粒子は、速度 u で電気泳動する。

$$u = \frac{\epsilon}{\pi\eta} f E \zeta \quad (1)$$

ここで、 ϵ および η はそれぞれ水溶液の誘電率および粘性率、 f は電気泳動遅延効果係数である。

係数 f は、電気泳動に伴う緩和効果を見捨てた場合、水溶液のデバイ長さの逆数 κ と粒子半径 a の積の単調な関数となり、 $\kappa a < 1$ のとき $1/6$ 、 $\kappa a > 1$ のとき $1/4$ となる³⁾。なお、Wiersemaら⁴⁾の理論計算によると、緩和効果の影響は粒子の ζ 電位が100mV程度以上になった場合に顕著となる。このため、 ζ 電位の値が数10mVの粒子では、粒子の粒度分布が大きいたとしても、泳動速度は最大1.5倍しか異ならない。

電気泳動以外の水溶液中における粒子の移動の原因として、荷電粒子どうしのクーロン力、水溶液自身の流れおよび粒子のブラウン運動による拡散が考えられる。これらの移動を見捨てできる場合、混合された粉体が水溶液中でそれぞれ持つ ζ 電位の値の比が1.5以上となれば、混合された粉体を分離できることになる。

3. 実験

3.1 分離装置

分離装置の概略図をFig. 1に示す。無脈流ポンプを用いて、pH値と電気伝導率を調整した電解質水溶液6.5~65ml/minをキャリアとして装置下部から送り込むことにより、白金製電極に挟まれた流路内に上向

Fig. 1 Schema of separator by electrophoresis

Fig. 2 Pattern of ascent flow speed in rectangular path. Flow speed at center of the path (0,0) is 3.2 mm/s

きの流れを作った。電極の極間距離は30mmであり、電極の流れ方向の長さは200mmである。また、図に垂直な方向の流路の奥行きを約9mmとした。矩形流路(30×9mm)を通る水溶液の流量を、30.3l/minとして計算した定常状態の上向きの流速分布をFig. 2に示す。流路中央(0, 0)の流速は3.2mm/sであり、流路の中央部およそ16×3mmの楕円の範囲内において、流速の変化が10%以下の一様な流れが得られる。

混合粉体の希薄な懸濁液0.2~1.0ml/minを、チューブポンプにより水溶液の流れの下部中央に設置したガラス管(外径約1.0mm, 内径約0.4mm)へ送り込み、希薄懸濁液の直径1mm以下の細流としてキャリア水溶液の流れに乗せた。電気泳動用の電極の間を通過した水溶液は、装置上部で左右に分流させて落下させた。なお、希薄懸濁液の細流は、装置上部の分流部による流れの乱れの影響を受けない部分において、図に示した2本のチューブを通してそれぞれ0.5~3.0ml/minの速さで吸引した。

3.2 粉体懸濁液の調製

混合粉体の成分として、簡単のため、特性の明かな高純度 α -アルミナ(大明化学製タイミクロンTM-DA, 粒径約0.1 μ m)と高純度単斜晶ジルコニア(東洋ソーダ製ジルコニアTZ-0, 粒径約0.05 μ m)を使用した。これらの粉体の表面汚染を除くため、先ず空气中500℃で加熱し、さらに蒸留水により十分に洗浄した。電気泳動レーザドプラ ζ 電位計(Pen Kem 製SYSTEM 3000)を用いて測定した粉体の ζ 電位pH特性をFig. 3に示す。アルミナ及びジルコニアの等電点は、それぞれおよそpH9.0及びpH7.0であった。

アルミナとジルコニアが互いにヘテロ凝集せず、 ζ 電位が十分大きく良好な分散性を示すpH5.0において、水100mlあたり粉体が15~20mg含まれる希薄懸濁液とし、これらを等量ずつ混合することにより二成分混合粉体の懸濁液とした。なお、電導度計(東亜電波工業製CM-11P)により測定した混合粉体希薄懸濁液の電導度は、およそ12 μ S/cm(25℃)であった。

Fig. 3 Zeta potential-pH characteristics of alpha-alumina and monoclinic zirconia fine powder

3.3 分離実験

キャリアとする電解質水溶液の調製は、蒸留水に塩酸および水酸化カリウムを加えpH値を調整し、また電導度は塩化カリウムを加え調整することにより行った。なお、水溶液を大気中に放置した場合、空気中の二酸化炭素と平衡し、pH値および電導度を変化させるため、調整後十分時間が経過し、これらの値の変化速度が小さくなった水溶液を使用した。分離装置に、水溶液 30.3ml/min を流し、希薄懸濁液 0.24ml/min を送り込み、懸濁液の細流の変形および移動による変位について調べ、さらに混合粉体の分離実験を行った。また、分離された懸濁液は、スラリーICP発光分析によりアルミニウムおよびジルコニウム濃度の測定を行った。

4. 実験結果及び考察

4.1 希薄懸濁液細流の安定の条件

混合希薄懸濁液を分離するためには、懸濁液の流れが電解質水溶液により搬送される細流となり、この細流の乱れあるいは変形の大きさが、電気泳動による2種の粉体の移動距離の差に比べて、小さいことが必要である。

電極に電圧を加えない場合、懸濁液の細流は、水溶液の流れのみから力を受け流路を上昇する形となるため、その安定性は懸濁液と水溶液の密度差に敏感に依存した。今回の流量条件では、懸濁液の濃度を350ppm以上に調製した場合には、懸濁液は流路を上昇しなかった。また、300~200ppmの範囲では、チューブポンプの僅かな脈動の影響による細流径の変動が増幅された。濃度が200~150ppm以下の懸濁液では、細流は安

定して上昇した。

電解質水溶液に電圧を加えた場合、水が電気分解され電極表面に泡が発生する。この泡が流路内を上昇し、流れを乱す主な原因となった。使用した実験装置では、電極の電流密度が2.5mA/cm²程度以上になった場合、流れの乱れが顕著になり始めた。このため、水溶液の電導度を可能な限り低く調整するか、あるいは電極間に加える電圧を低下させて電流密度を低下させる必要が明らかとなった。

懸濁液の電導度が水溶液の電導度より大きい場合、懸濁液の細流は電場と平行方向に引き延ばされた偏平な形となった(**Fig. 4 (a)**)。逆の場合には、細流は電場に垂直な方向に偏平な形に変形し、さらに三日月形に変形した(**Fig. 4 (b)**)。これらの変形は、電気力線に沿って $\epsilon E^2/2$ の張力が働くというマックスウェルの応力により定性的に説明できる。ここで、懸濁液の細流の断面が円形であるとし、懸濁液の電導度を σ_1 、水溶液の電導度を σ_2 とする(**Fig. 5**)。細流の中心を通る電気力線を通る電流は一定であり、懸濁液側の電

Fig. 4 Photographs of deformed fine stream of the thin suspension in flow of the electrolytic solution by electric field applied perpendicular to the flow, a) electric conductivity of the suspension is higher than the solution, b) conductivity of the solution is higher than the suspension

Fig. 5 Model of the fine stream of suspension carried by the flow of electrolytic solution in electric field

場 E_1 と水溶液側の電場 E_2 の間に次の関係が成立する。

$$\sigma_1 E_1 = \sigma_2 E_2 \quad (2)$$

懸濁液と水溶液の界面には次式で表される力が働く。

$$\epsilon(E_1^2 - E_2^2)/2 = \epsilon(1 - (\sigma_1/\sigma_2)^2)E_1^2/2 \quad (3)$$

すなわち、 $\sigma_1 > \sigma_2$ の場合、界面を水溶液側に引く力が働き、 $\sigma_1 < \sigma_2$ の場合には逆方向の力が働く。

懸濁液の細流が電場の方向に偏平に変形した場合、粒子の電気泳動の方向と一致し、分離のためには好ましくない。また、逆に電場と垂直方向に過度に変形した場合、電気浸透効果⁵⁾により流路壁近傍と中心部で水溶液の水平方向の流れが逆向きとなる⁶⁾ため、三日月形に変形した場合にも、懸濁液が電場の方向に幅を拡大することになり、分離のためには必ずしも好ましくない。

希薄懸濁液の細流が乱れずしかも変形しないためには、懸濁液と水溶液の密度差を小さくし、水の電気分解による発泡を抑え、さらに懸濁液と水溶液の電導度を一致させる必要がある。

4.2 電場による希薄懸濁液の細流の変位

幾つかのpH値に調整した水溶液(11~14 μ S/cm)をキャリアとし、アルミナ希薄懸濁液(pH5.1, 12.2 μ S/cm)及びジルコニア希薄懸濁液(pH5.0, 12.4 μ S/cm)の細流に電場を加えたときの、電極下端から165mmの位置における懸濁液の細流の変位をFig. 6に示す。ここでは、電圧を加えない時の流れの位置を変位0とし、陰極の方向への変位を正の値とした。なお、これらの水溶液の条件では、電極間電圧が40~50V程度で水の電気分解による発泡がやや多くなるため、これ以上の電圧では流れが大きく乱れ測定不能となった。

それぞれのpHにおける細流の変位はほぼ電圧に比例した。これらの変位は、流路の中央部における水溶液の電気浸透効果などによる水平方向の流れと粒子自身の電気泳動が重なった移動距離を表している。水溶液の条件が同じである場合、電気泳動速度は粒子の ζ 電位のみに比例すると考えられるため、水溶液の水平方向の流速が電圧にほぼ比例すると考えることができる。また、アルミナとジルコニア懸濁液に対する変位量の差は、pH6~7付近で最も大きくなり、Fig. 2に示した ζ 電位の差に近似的に対応する。しかしながら、pH5.1と比べて二種の粒子の間に十分大きな ζ 電位の差が得られるpH9.3における変位の差がpH5.1の場合

Fig. 6 Displacement of the fine stream of alumina ○ and zirconia ● suspension due to the applied electric field

の1/2程度に減少している。これは、電解質の水溶液が電気分解を受け、電極近傍の水溶液のpH値が大きく変化し、流路の中央部においてもpH値が僅かに変化した影響と考えられる。

4.3 混合懸濁液の分離

水溶液(pH6.0, 13.0 μ S/cm)をキャリアとし、アルミナ・ジルコニア混合希薄懸濁液(pH5.0, 12.4 μ S/cm)の細流に電場を加えた。このときの懸濁液の流れの分離状況の例をFig. 7に写真で示す。電極間に電圧を加えていない場合、一つの流れとして上昇し、しかも細流の径はほとんど変化していない。20Vの電圧を加えた場合には明らかに流れが二つに分離し、また電圧を40Vとした場合には、二つの細流の間隔が拡大するが、細流が少し太くなり、流れの上部が揺らぐ様子が観察される。さらに、電圧を50Vとした場合には細流の上部が完全に乱れる。

これらの観察結果は、Fig. 6に示したアルミナとジルコニアの懸濁液に対してそれぞれ行った実験と良い一致を示し、この懸濁液の条件では懸濁液内のそれぞれの組成の粒子が互いに独立に泳動できることを示すものと考えられる。また、電場を加えることにより、混合懸濁液の細流が二つの流れに完全に分離し、しかも1mm以上の距離が開くことから、Fig. 1に示した回収装置を用いてそれぞれの成分の懸濁液を回収できることが確認できる。

Fig. 7 Photographs of separation of the fine stream of mixed suspension of alumina and zirconia under the electric field

幾つかのpH値に調整した水溶液(11~14 μ S/cm)をキャリアとし、電極間電圧を30Vに固定して、アルミナ・ジルコニア混合希薄懸濁液(pH5.0, 12.4 μ S/cm)を分離した。このとき得られるアルミナ懸濁液(陰極側細流)あるいはジルコニア懸濁液(陽極側細流)に混入する異種粒子の割合(○:アルミナ懸濁液, ●:ジルコニア懸濁液)と水溶液のpHとの関係をFig. 8に示す。図の縦軸は、分離後のそれぞれの懸濁液に含まれる異種粒子と主成分粒子の重量比を、分離前の懸濁液中におけるそれらの粒子の重量比で割り規格化した値を表す。

電気泳動後回収される懸濁液中の粒子濃度は何れも10ppm以下であり、分離前の総粒子濃度の1/20程度に薄められたものが回収された。なお、これらの懸濁液のpH値は調製した水溶液の値から ± 0.5 以下しかずれておらず、電導度の変化も2割以下であった。

分離後の懸濁液が含む異種粒子の量は、水溶液のpH値が7付近で最も小さくなり、この値からpH値が離れるに従って異種粒子量が多くなった。この傾向は、Fig. 7に示した二種の懸濁液の細流の変位差がpH6~7で最大になることに対応し、細流の乱れや変形による異種粒子の混入の可能性が低下するためと解釈される。なお、水溶液のpH値が7~9の範囲にある場合には、アルミナとジルコニアの電位の符号が異なるた

Fig. 8 Variation of weight ratio of different particles to principal particles in the separated suspension due to change of pH of the electrolytic solution, where voltage between electrodes is fixed at 30V. The vertical axis represents the weight ratio in the separated suspension normalized by the ratio in the original suspension

め、二つの粒子は電気引力によりヘテロ凝集するはずであるが、この領域においても混合懸濁液は十分分離されている。混合懸濁液の初期のpHが5.0であるため、ガラス細管から送り出された細流がすぐにヘテロ凝集域のpHに変化せず、徐々にそのpHを変え、異種粒子同士の間にかかなりの距離ができた後、ヘテロ凝集域のpH値に達するからであると推察される。

5. むすび

従来困難とされていたサブミクロンの混合粉体から組成に従って粒子を分離する方法の基礎的研究として、電解質水溶液の一樣な上昇流中にサブミクロンのアルミナとジルコニアの混合希薄懸濁液の細い流れを乗せ、この流れに直角に電場を加えることにより、粒子を電気泳動させ分離することを試みた。

混合懸濁液の細流を安定させるためには、次の実験条件を満たす必要があった。

- 1) 懸濁液と水溶液の密度差を小さくする。
- 2) 水の電気分解による発泡を抑制する。
- 3) 懸濁液と水溶液の電導度を一致させる。

粒子どうしがヘテロ凝集しないpH5.0で希薄混合懸濁液を調製し、pH7付近の水溶液をキャリアとして使用し10V/cmの電場を加えたとき、それぞれの成分の懸濁液の細流は1mm以上分離し、回収された懸濁液に混入する異種粒子の濃度を約1/10とすることができた。

Nomenclature

a : radius of particle	(m)	ε : dielectric constant of fluid	(F /m)
E : electric field	(V /m)	η : viscosity coefficient of fluid	(Pa·s)
f : coefficient of electrophoretic retardation effect	(-)	κ : reciprocal of Debye length	(m ⁻¹)
u : electrophoretic velocity	(m /s)	σ : conductivity	(S·m ⁻¹)
x, y : coordinates in a plane perpendicular to the ascent flow	(mm)	<subscript>	
		1 : thin suspension	
		2 : electrolytic solution	

References

- 1) Mashiko, N., : "Handbook of Separation Science"
ed. by M. Senoo, p.48, Kyoritsu Syuppan(1993)
- 2) Kiso, Y., *et al.* : *ibid.*, p.158(1993)
- 3) Henry, D. C. : *Proc. Roy. Soc. London*, **A133**, 106 (1931)
- 4) Wiersema, P. H., A. L. Loeb and J. Th. G. Overbeek : *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78(1966)
- 5) Hunter, R. J. : "Zeta Potential in Colloid Science", p.59, Academic Press(1981)
- 6) Niida, T., M. Yamada, Y. Kouno and Y. Kousaka : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **23**, 422(1986)