微粒子スラリー層の圧縮脱水並びに透過に及ぼす
電解質の影響

I. 圧縮脱水特性

Influences of Electrolyte for Expression and Permeability of fine Particle Beds
Part I. Expression Characteristics

吉田 哲夫* 長瀬 洋一* 増口 義次*
Tetsuo Yoshida Yoichi Nagase Yoshitsugu Masuguchi
山浦 経治* 山本 作治郎*
Keiji Yamaura Sakujiro Yamamoto

1. 緒 言

近年、排水処理に関連して、スラリー層の脱水やろ過が容易であるスラリー沈殿の生成方法に関心がもたれている。一般に化学的な処理方法を変えると、それに応じてスラリーの物理性質が著しく変化することを利用して効果的な排水処理法を見出そうとするものである。ところで脱水、ろ過、圧搾などスラリー充てん層の諸操作に関する既往の理論はいずれもスラリー物性が既知のものとして展開されているので、上記の要求に直ちに対処できない。要求を満たすには既往の理論で既知のものとされていたスラリー充てん層の圧縮特性および透過特性がスラリーの化学的な処理方法によっていかに変化するかを、明らかにする必要がある。著者らはこの目的でスラリー層の圧縮および透過特性を実験的に検討しようと試みた。

まず、スラリーの化学的性質は著しく多様であるので、対象系はほぼ疎水コロイドの概念によって諸現象を説明しうるスラリーに限定し、電解質の濃度を広範囲に変えることによって粒子の界面化学性質を変えることにした。また不確定な要因である粒子形状の影響を少なくするため、できるだけ球形に近い粒子よりなるスラリーを選ぶことにした。

条件を満たすと思われる2・3のスラリーについて実験した結果、1ミクロン以下の極微粒子よりなる硫酸バリウムのスラリーについて特に興味ある結果がえられた。本報はその結果を主として述べる。結果はごく限られた場合にすぎない、かつ定性的な推察にとどまっているが、

なおスラリーの工業操作に対して参考になる点が多いものと考ええる。

ここではスラリー層を一樣な空間率に平衡圧縮したときの圧縮荷重と平衡空間率（以後、空間率とよぶ）をもってそのスラリーの圧縮特性とみなすことにする。圧縮実験に先立って、粒子の表面電位を推定するためにζ電位を、コロイド的性質の目安として沈降容積をそれぞれ測定した。また圧縮実験結果を既往の圧縮理論¹⁾と対比するために液中安息角の測定も行なった。圧縮荷重が小さい範囲をのぞいて、スラリー層の圧縮抵抗はζ電位、沈降容積、安息角などと直接的な関連性はみられないこと、電解質の影響は粒子の充てん配列を変えることによって圧縮抵抗が変ることにあることなどを明らかにした。最後に新しい圧縮過程の表示式を導いた。

2. 使用したスラリーとその性質

2.1 スラリーの種類

Table 1 Samples used

記 号	粒 子	主として使用した電解質	pH	平 均 径
BaSO ₄ I	硫酸バリウム	硝酸バリウムと クエン酸ソーダ の等規定混合液	6.3~6.8	0.4 ミクロン*
BaSO ₄ II	"			0.57 *
BaSO ₄ III	"			0.85 *
BaSO ₄ IV	"			0.79 *
工業用BaSO ₄	"	"	7.8~8.4	0.1~0.5**
PbSO ₄	硫 酸 鉛	硫酸カリウム		1.65 *

昭和47年9月18日受理
* 大阪府立大学工学部 (〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
TEL 0277-52-1161

* 液体透過法による
** 電子顕微鏡による観察結果

Fig. 1 Variation of v/v_0 with C_e

Fig. 2 ζ vs. C_e

Table 1 に示す粒子と電解質との組み合わせ系を用いた。これらの系の沈降容積と ζ 電位との関係については森本の詳細な研究がある³⁾ PbSO₄ の圧縮特性は BaSO₄ のそれと特に対照的であったので、本報で取り上げたもので、このほか 2・3 のスラリーについても実験は行なった。BaSO₄ I～III は 1 N の Ba(NO₃)₂ 中に 1 N の NaSO₄ を滴下して合成したものである。滴下速度、かくはん強度、反応温度などを変え平均粒径の異なる試料をえようと試み、結果的に Table 1 の 3 種類をえた。いずれも合成後ろ過・水洗したスラリーについて上澄液を 2～3 日毎にとりかえ、3 ヶ月以上熟成した。BaSO₄ IV は実験に使用した後の BaSO₄ I～III を回収し、再度ろ過・水洗・熟成して元の状態にもどそうと試みたもので液中安息角の測定に用いた。工業用 BaSO₄ は市販

品でその表面性質は次報に述べる。電解質、Ba(NO₃)₂ と Na₃C₆H₅O₇ (以後混合電解質とよぶ)、の濃度は合計の規定度で表わすことにする。PbSO₄ は Pb(NO₃)₂ と Na₂SO₄ より合成した。処理方法は先と同様である。以上 6 種類のスラリーのほか、炭酸カルシウムも一部用いた。いずれのスラリーも電解質を添加した後、透過実験も含めて 4～5 日間で全実験を終了するようにした。スラリー濃度は 1 g-solid/10cm³-slurry である。

2.2 沈降容積と ζ 電位

スラリー沈降容積と電解質濃度の関係を Fig. 1 に示す。沈降容積は断面積がほぼ 1cm² の沈降管にスラリー 10cm³ をとり、30°C 恒温水槽中で 2 日後の測定値である。BaSO₄ II について測定した ζ 電位は Fig. 2 に示す (測定法は次報)。Fig. 2 にみられるように BaSO₄ 粒子は一般に $C_e = 0$ で ζ は正、これに混合電解質を添加すると ζ は負に転化する。 ζ の変化が緩慢である $C_e \leq 10^{-4} N$ で Fig. 1 BaSO₄ II, III, IV の v/v_0 はほとんど変化していない (以後、初期凝集とよぶ)。 $|\zeta|$ が大となる $C_e \approx 10^{-3} N \sim 10^{-2} N$ で急速に解膠し、以後再び凝集する (再凝集とよぶことにする)。詳細にみると問題はあがるが、BaSO₄ II～IV については ζ と v/v_0 はほぼ対応しているといえる。これに対して BaSO₄ I の v/v_0 曲線はやや特異にみえる。BaSO₄ I は最も微細な粒子よりなり、それだけ均一化しているので ζ や

Fig. 3 Apparatus for expression and permeability measurement.

Fig. 4 Apparatus for measurement of angle of repose of slurry.

v/v_0 の変化がより狭い C_0 範囲で急激に起こるのではないかと考えられる(試料が不足し、 ξ を測定できなかった)。

BaSO₄-混合電解質の系を選んだもう一つの理由は初期凝集、分散、再凝集の3つの状態を実験しうること注目したためである。カオリンの場合(板状結晶)は初期凝集と再凝集とで凝集構造が相違する^{4,5)}のでカオリンの圧縮(透過)特性は初期と再凝集時とで相違がみられる。

3. 実験装置と実験方法

実験は圧縮脱水(および透過)と液中安息角の測定を行なった。

3.1 圧縮脱水(および透過)実験装置

スラリー層の圧縮実験ではconsolidometerがよく用いられるが、粒子層を一様圧縮するには繰り返し圧縮する

Table 2 typical behaviors of piles

分類	初期凝集	再凝集
堆積錐の形状		
特徴	(1)凝集塊 ボタン雪状 (2)堆積形成時 輪状に広がり堆積 (3)崩壊時 扇形になだれ落ちる (4)器壁に対する付着性 よく付着 (5)堆積錐の頂上とその野はとがり、すそ野は盛上る。 (6)振動に対して 簡単には崩れない	塊状 左のようににならない 溝を掘って落ちる 余り付着しない 頂上、すそ野共に盛上ることはない すぐに崩れる

ことが望ましい。シリンダーとピストン間の摩擦抵抗を少なくし、かつ繰り返し圧縮に便利のように圧縮脱水実験装置はFig. 3の構造とした。塩化ビニール製である。荷重は小刻みに増し、その都度繰り返し圧縮する。荷重を除いてもスラリー層高さは変わらないことを確認してから次の荷重に移る。こうすると(初期仕込層高さ)≤(シリンダー径)の範囲内で荷重対空間率の関係は初期仕込量には関係なくほぼ一本の曲線にまとまった。

3.2 液中安息角測定装置

装置はFig. 4に示す。所定の電解質濃度に調整したスラリーの上澄液を角タンクに満してから、濃厚スラリーを徐々に滴下する。堆積層が安定化するには2日程度放置する必要があった。

4. 実験結果と考察

4.1 液中安息角

堆積すいの性状 BaSO₄は初期凝集のときと再凝集時とで堆積すいの性状、堆積の仕方などに明らかな相違がみられた。これをまとめてTable. 2に示す。疎水コロイド理論が適用できるとすると、斥力と引力の合ポテンシャル分布に第2の極小点が現われるときに再凝集する。第2の極小値は小さいので凝集力は小さい。Table. 2で(4)(5)(6)項はこのことに対応しているとみられる。しかし、一方で(1)-(3)項のような現象の相違もあり、初期凝集と再凝集とで凝集構造は異なるものと推察される。

安息角と沈降容積 Table. 2中に示したように安息角を定義する。 α と v および v から求めた ϵ との関係をFig. 5に示した。図には電解質としてヘキサメタリン酸

Fig. 5 Comparison of α with v or ϵ

Fig. 6 An illustration of expression performance

ソーダを用いたデータも含めている。また α 対 v については西野²⁾の結果を加えた。西野と本実験結果はほぼ一本の曲線にまとまり、 α と v はよく対応していると認められる。Table. 2 に示したような初期凝集と再凝集との相違は数値としては表われていない。

4.2 圧縮特性

荷重対空間率の関係 ろ過の分野では Tiller⁶⁾ 以来圧縮特性は次式で表わされている^{7,8)}。

$$P = k_1 \epsilon^{-n} \quad \dots\dots(1)$$

しかし多くの実験結果は必ずしも上式に従っている

Fig. 7 Schematic representation of expression process.

わけではなく、山崎は $P \approx 10 \text{ kg/cm}^2$ 付近で指数値が変るとしている⁸⁾。高荷重域では次の Terzaghi 式が有名である⁹⁾。

$$\ln P = k_2 \frac{\epsilon}{1 - \epsilon} + k_3 \quad \dots\dots(2)$$

本実験の場合すべてのデータは P 対 ϵ の片対数点綴で広い ϵ 範囲にわたって直線になることを示した。その1例をFig. 6に示す。図では C_e によって異なるが、ほぼ $0.42 < \epsilon < 0.72 \sim 0.78$ の範囲で $\ln P$ 対 ϵ は直線関係にある。ただし図でたとえば $C_e = 5 \times 10^{-3} \text{ N}$ における3つの Δ 印は初期仕込量を変えた3回の実験結果にそれぞれ対応している。Fig. 7はFig. 6などの実験結果を模型的に示したものであるが、高空間率域 $\epsilon > \epsilon_I$ と低空間率域 $\epsilon < \epsilon_{II}$ における曲線の立上りは急で、中間領域 $\epsilon_{II} < \epsilon < \epsilon_I$ とは圧縮機構が相違することが推察される。 ϵ_{II} の値は、 $0.45 \sim 0.4$ となることが多いので、 $\epsilon < \epsilon_{II}$ における曲線の立上りはさらに圧縮するためには粒子を变形もしくは破壊する必要があることを示す。また $\epsilon > \epsilon_I$ における曲線の勾配は分散状態ほど大である (ϵ_I の値は凝集状態の方が大であるが) ことから、自然沈降状態で生じた粒子のネットワークは多少のすべりを起こす程度で $P(\epsilon_I, c_e)$ の荷重まで耐えうることを示すものと考えられる。

なお山崎がのべている臨界の荷重 $P \approx 10 \text{ kg/cm}^2$ は本実験における $P(\epsilon_{II}, c_e)$ にほぼ相当する (Fig. 6 参照)。また繰り返し圧縮をしないとき、または PbSO_4 のように大粒子でかさ高い沈積層を生じないときは比較的低荷重域でFig. 7の一点鎖線のような圧縮特性を示し、(1)式が近似的に成立する。

圧縮特性に及ぼす電解質の影響 以後 $\epsilon_{II} < \epsilon < \epsilon_I$ を対象とする。実験的に次式が成立する。

Table 3 values of "A" in Eq.(3)

記 号	A の範囲
BaSO ₄ I	≒18.2
BaSO ₄ II	14.5~15.7
BaMO ₄ III	14.5~16
工業用 BaSO ₄	≒14.2
PbSO ₄	≒16.1

Fig. 8 Effect of electrolyte concentration on expression process.

$$\ln P = -A\epsilon + B \quad \dots\dots(3)$$

各サンプルについてえた係数Aの値をTable 3に示す。表にみられるようにAの値は初期凝集，分散，再凝集などの形態の相違にあまり影響されない。電解質の影響は主として係数Bに現われる。いま仮りに $\epsilon_{II}=0.45$ とおき(3)式を次のように変形する。

$$\ln \frac{P(\epsilon, c_e)}{P(0.45, c_e)} = -A(\epsilon - 0.45) \quad \dots\dots(3)$$

荷重比 $P(0.45, c_e)/P(0.45, 0)$ と c_e の関係をFig. 8に示す。図よりPbSO₄については荷重比曲線とFig. 1の v/v_0 曲線の変化はほぼ対応しているが，BaSO₄は両者の間に何らの対応もみられない。BaSO₄の荷重比曲線そのものは3種のBaSO₄共にほぼ一致しているので，BaSO₄-混合電解質系に固有の粒子間圧縮抵抗-圧縮強度-を表わしていることは明らかである。曲線は初期凝集から分散域にかけて($c_e < 5 \times 10^{-3} N$)圧縮強度はそれ程変化せず，再凝集域に入ると突然に圧縮強度を増すことを示し，これはちょうどTable 2において再凝集域に入ると凝集構造は変ると推察したことに見合っている。またこの結果

は圧縮強度に対して粒子間凝集力は問題にならないことを示している。同様の結論はPbSO₄とBaSO₄の $P(\epsilon, c_e)$ の比較からもえられる。粒子単位容積当りの凝集力はPbSO₄がBaSO₄よりもはるかに小さいと考えられるが*
 $P(\epsilon, c_e)$ は逆にPbSO₄の方がむしろ大である。これらの結果より $\epsilon_{II} < \epsilon < \epsilon_I$ の範囲の圧縮強度に及ぼす電解質の影響をまとめると次のようである。

①粒子ネットワークがたまたま圧縮に対して抵抗をもつような構造をとったときに圧縮強度は大になる。②界面化学的な粒子間力は $P(\epsilon_I, c_e)$ 以上の大荷重域では圧縮強度を幾分上げる(または下げる)にすぎない。③圧縮強度に対する電解質の影響はむしろネットワーク構造を変えることにある。

なおFig. 8の結果は粉体層物性測定法として安息角法や沈降容積法の限界を示すものとしても興味深い。

4.3 $\epsilon_{II} < \epsilon < \epsilon_I$ における圧縮機構の一考察

(3)式で空間率依存性を表わす係数Aは電解質濃度に関係なくほぼ一定であった。この点について考察する。

前述によって荷重が $P(\epsilon_I, c_e)$ をこえると粒子ネットワークはいたるところですべり破壊を起こすようになると推察される。すべり破壊は $\epsilon = \epsilon_{II}$ まで続くので ϵ_{II} はすべり破壊に対する最密充填空間率に相当する。したがって $\epsilon_{II} < \epsilon < \epsilon_I$ に対する有効空間率は

$$\epsilon_{eff} = (\epsilon - \epsilon_{II}) / (1 - \epsilon_{II}) \quad \dots\dots(4)$$

である。いま簡単のためにネットワークの最も弱い粒子の連鎖体以外の部分はすべて密充填状態にあるとする。また粒子は等経球で，圧縮は準定常状態を保ちながら徐々に圧縮する理想的な過程を想定する。それで $\epsilon_{II} \approx 0.4$ (実験的には $0.4 \sim 0.45$ であった)と仮定する。このとき1ヶの粒子のまわりの配位数は約9であるから¹¹⁾，1ヶの単位連鎖体を構成する平均粒子数Sは連鎖の両端の各半分の粒子をのぞくと，

$$S = 8 \quad \dots\dots(5)$$

と推定される。このような単位連鎖体の存在割合は確率事象とみなすと，平均の粒子濃度が $(1 - \epsilon_{eff})$ であるから $(1 - \epsilon_{eff})^S$ となる。荷重比 $P(\epsilon, c_e)/P(\epsilon_{II}, c_e)$ は連鎖

*) 疎水コロイドの理論が適用できる，また簡単のために電気斥力は考えないことにすると，2つの粒子間の凝集力はほぼ $D_p^{-1.0}$ に比例する¹⁰⁾。粒子数は $D_p^{-3.0}$ に比例するから，(粒子単位容積当りの凝集力) $\propto 1/D_p^{2.0}$ 。

体の存在率に比例するから、次式がえられる。

$$\frac{P(\epsilon, c_e)}{P(\epsilon_{II}, c_e)} = \left(\frac{1-\epsilon}{1-\epsilon_{II}} \right)^S \quad \dots\dots(6)$$

$\epsilon_{II}=0.4$ で、 $A=16$ とおいたときの(3)'式と(5)(6)式との比較を Fig. 9 に示す。低空間率で両者の一致は良好である。高空間率で一致しなくなるのは、(5)式では単位連鎖体と充てん単位セルとを一对一に対応させたが、 ϵ が大きくなると連鎖体が破壊されても直ちに密充てんセルを生じないことによると思われる。

5. 結 言

以上、なお実験的追試を必要とする点も多いが、本実験結果によると次の結論がえられる。

1. 液中安息角は沈降容積とよく対応する。
2. 繰り返し圧縮法を用いることによって従来いわれている関係とは異なり、圧縮脱水過程は3つの空間率範囲よりなる。中間の空間率範囲において圧縮特性は(3)式で表示できる。
3. (3)式中の係数 B は粒子ネットワークの圧縮強度を主として代表し、電解質の影響はその種類・濃度に応じて

Fig. 9 Comparison of Eq.(6) with Eq.(3) ϵ_{II} is taken as 0.4

ネットワーク構造が大幅に変化するとき、係数 B に対して大きく影響する。

4. 圧縮機構の基礎的性質は(6)式に示され、指数 S は一般には ϵ の増加につれて徐々に減少する ϵ の関数とみなされる。

記 号

Nomenclatures are summarized in Part II

引 用 文 献

- 1) Kawakita, K. and Taneda, S.: "Gairon Funtai Kōgaku" Plant-Kōgaku-Sha (1967)
- 2) Nishino, M.: *J. Res. Assoc. Powder Tech. (Funtai Kōgaku Kenkyu Kaishi)*, **7**, 195 (1970)
- 3) Morimoto, T.: *J. Chem. Soc. Japan*, **75**, 1016 (1954), **76**, 732 (1955), **81**, 74, 236 and 239 (1960)
- 4) Van Olphen, H.: "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" Interscience Publishers (1965)
- 5) Kitaura, Y. and Nagase, Y.: *Kagaku-Kōgaku*, **31**, 1155 (1967)
- 6) Tiller, F. M.: *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 467 (1953)
- 7) Skirato, M. and Murase, T.: *Kagaku-Kōgaku*, **34**, 587 (1970)
- 8) Yamazaki, Y.: "Shoron Kagaku-Kōgaku" Chap. 8, Asakura (1963)
- 9) Terzaghi, K. et al.: "Soil Mechanics in Engineering Practices" John Wiley (1948)
- 10) Watanabe, A.: *Hyomen*, **3**, 713 (1965)
- 11) Iinoya, G. ed.: "Funtai Kōgaku Handbook" p.95, Asakura (1965)

Author's Abstract

Influences of Electrolyte for Expression and Permeability of Fine Particle Beds

Part I Expression Characteristics

by

Tetsuo YOSHIDA, Yoichi NAGASE, Yoshitsugu MASUGUCHI, Keiji YAMAURA, Sakujiro YAMAMOTO

(Department of Chemical Engineering, University of Osaka Prefecture)

The relation of expression pressure with equilibrium porosity of bed, sedimentation volume of slurry and angle of repose of slurry have been examined with various electrolyte concentration.

Results and conclusions are as follows.....

1. Angle of repose is well related with sedimentation volume.

2. In general, expression process could be classified into three porosity region and in the region, $\epsilon_{II} < \epsilon < \epsilon_I$, Eq. (3) holds approximately.

3. Effect of electrolyte on expression process is very different than that on angle of repose or on sedimentation volume. potential energy predicted by surface chemical theory does not play any significant role for $\epsilon < \epsilon_I$.

4. Coefficients "A" in Eq. (3) estimated for samples used are not very different over wide range of electrolyte concentration, on the other hand coefficients "B" suddenly change with electrolyte concentration on some solid-electrolyte system owing to the transformation of network structure in the system at appropriate electrolyte concentration.

Finally, some theoretical considerations are made as to Eq. (3).

〈書 評〉

基礎エアロゾル工学

高橋幹二著, 252頁, 1,300円, 養賢堂刊

著者は京大原子エネルギー研(前工学研)の教授で, 工学研究科衛生工学専攻の学生に対する講義内容を中心にまとめた労作である。大気汚染, 特に粉じん微粒子による環境濃度が公害として問題になっているとき, その基礎となる学問を要領よくまとめた成書が和書としては少く, 不便を感じていた方々も多かったことと思うが, 本書によってその穴がうめられるであろう。内容は数式が

可成り出るので, 実務家にはややよみづらいかもしれないが, よみ流すだけでも大気汚染関係者にとってはうる所があらうし, 学生や研究者にとっては気体中の微粒子の物性と挙動を一通り勉強するのに役立つことと思う。

目次から要約を紹介すると, 序論, 動力学, 輸送現象, 荷電, 粒度分布, 光散乱, 発生, 測定に分かれて解説している。(井伊谷鋼一)