アルミナ-水スラリーのレオロジーと安定性

Rheology and Stability of Alumina-Water Slurry

佐伯 隆

Takashi Saeki

Received 19 February 2003 ; Accepted 14 April 2003

The effect of stabilizing additives on the rheology and sedimentation stability of alumina-water slurry was investigated. Three kinds of stabilizing additives, synthetic smectite clay ; TXP, carboxymethyl cellulose ; CMC#1, and native gellan gum ; LT-100, were used in this study. The equilibrium flow curves obtained with a rheometer for aqueous solutions of these additives showed that both TXP and LT-100 give typical shear thinning properties with significant thixotropic behavior. The rheological measurements and sedimentation stability tests for alumina-water slurries suggested that the magnitude of structural stress may be related to the stability of slurries. This information is useful for the preparation and stability evaluation of alumina-water slurries.

Keywords : Alumina slurry, Rheology, Stabilizing additive, Equilibrium flow curve, Thixotropy, Structural stress

1. 緒 言

固体物質を適当な粒径分布に調整し、液体中に均一分散させることによって、流動性の良い分散系（スラリー）を調製することは、様々な産業分野で行われている。粉体ではなく分散系として物質を扱うことによって、ハンドリング性が容易となる。一般に、固体濃度を高めると粒子同士の相互作用から、分散系の粘度は非ニュートン性を増していく。また、粒子の大きさや表面状態、溶媒の種類によっては凝集が起こり粘度が上昇するが、せん断力を加えると構造は破壊される。この現象がチキソトロピー性として現れてくる。一方、粒子と溶媒の密度差から、調製条件によっては粒子が沈降（または浮上）する不安定な分散系が見られる。これまで、安定性を簡便に且つ迅速に評価する方法として、レオロジー特性と安定性の関係が注目され、降伏応力と粒子の沈降力のバランス式がいくつか提案されている¹⁻⁴⁾が、いずれも実験結果は予測と一

致していないか、実験による検証が行われていない。これに対し、著者ら⁵⁾は安定性の評価は降伏応力のみでは不十分で、チキソトロピー性も考慮する必要があることを石炭-水スラリーを対象とした実験結果より指摘した。具体的には非せん断場（静置場）で生成される応力；内部構造応力⁶⁾と降伏応力の和が安定性に関連すると考えられたが、実験的検証は不十分である。そこで、本研究では成形材料、電子材料、研磨剤をはじめ、様々な分野で利用されているアルミナを取り上げ、その水スラリーを研究対象とした。実験では3種類の添加剤について、その水溶液のレオロジー特性を測定すると共に、添加剤をアルミナ-水スラリーに加えた場合のレオロジーと安定性に及ぼす効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 試料と調製方法

使用したアルミナ粉末（密度 = 3990 kg/m³）は商品名：A-13-L（昭和電工（株）製）で、平均粒子径は55 μmであった。アルミナ粒子の沈降を防ぐために選定した添加剤（以下、安定化剤と呼ぶ）は、1）合成粘土物質（TXP）、2）セルロース系の誘導体（CMC #1）、3）天然多糖類系添加剤（LT-100）である。こ

山口大学工学部応用化学工学科

〒755-8611 山口県宇部市常盤台2丁目16-1 TEL 0836-85-9242
Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering,
Yamaguchi University
(2-16-1 Tokiwadai, Ube, 755-8611)

Table 1 Stabilizing additives used in this study

CMC # 1	: carboxymethyl cellulose (Daicel Chemical Industries, Ltd.) molecular weight = 100,000, ratio of etherification = 1
TXP	: synthetic smectite clay, brand name : Thixthopy (Sea Water Chemical Institute, Inc.)
LT-100	: native gellan gum, brand name : LT-100 (Dainippon Pharmaceutical Co., Ltd.) molecular weight = several millions

これらの詳細を **Table 1** に示した。

安定化剤水溶液の調製について、3wt % の濃度になるように粉末の TXP を水に加え、75℃ の条件で1日間攪拌した。これを希釈して1.0, 1.5wt % の水溶液を調製した。CMC # 1 は1wt % の濃度になるように水に加え、60℃ の条件で1日間攪拌した。これを希釈して0.25~1.0wt % の水溶液を調製した。LT-100 は0.1wt % の濃度になるように水に加え、80℃ の条件で透明になるまで攪拌した後、0.02, 0.05, 0.075wt % の水溶液とした。アルミナスラリーはアルミナに水と安定化剤を加え、1時間攪拌して調製した。

2.2 レオロジー測定

レオロジー測定は、安定化剤の水溶液についてはコーン&プレート型（コーン半径30mm，コーン角度2°），アルミナスラリーについては二重円筒型（内筒半径8mm，外筒半径14mm，内筒長さ60mm）の回転粘度計（IR-200型，岩本製作所（株）製）を使用した。平衡流動特性の実験では、**Fig. 1** に示すようなせん断速度 $\dot{\gamma}$ のステップ変化を試料に与え、そのときの応力 τ の応答を観察した。内部構造を形成する流体に粘度計でせん断力を加えていくと、内部構造が破壊され、この様子が応力の減少として捉えられる。その後、応力は一定値を示すが、これを平衡応力 τ_e と呼ぶことにする。また、平衡応力をせん断速度で割った

Fig. 1 Step change of shear rate and shear stress response

Fig. 2 Shear history of thixotropy test

値を平衡粘度 η と呼ぶことにする。平衡応力（または平衡粘度）とせん断速度の関係を図示したものが平衡流動曲線である。

構造生成の挙動は、**Fig. 2** に示すようなせん断速度の等速昇降を試料に加えることによって評価した。まず、試料に回転数100rpmでせん断力を60秒加えた。次に、せん断を加えるのを止め、一定時間静置した。この後、120秒をかけてせん断速度を100rpmまで上げ、同様に120秒をかけて下げた。この操作は、試料のチキソトロピー性をせん断速度の昇降時の応力ヒステリシスとして観察する試験として一般的であるが、特に本実験では、せん断を加えて流れ始めた瞬間（yield が起こった点）での応力がその静置時間において形成された構造応力 $\tau_{s, \max}$ と降伏応力 τ_{ye} の和になると考えて評価した。本実験で使用したコーン&プレート型の場合、回転数が100rpmの時、せん断速度は $206.9s^{-1}$ となり、二重円筒型は $31.1s^{-1}$ となる。なお、アルミナ粒子の沈降が著しいスラリーについては、レオロジー測定を行わなかった。全ての測定は25℃で行った。

2.3 沈降安定性試験

アルミナスラリーの安定性を評価するため、調製したスラリーを容器に入れて、1週間静置した。容器は内径30mm，高さ197mmのガラス製円筒であり、これにスラリーを $127cm^3$ （底から180mmのレベル

Fig. 3 Equilibrium flow curve of aqueous solution of TXP

Fig. 5 Equilibrium flow curve of aqueous solution of LT-100

まで) 注いだ。沈降してできたアルミナ粒子の層高さを貫入棒を使用して測定した。

3. 結果と考察

3. 1 安定化剤水溶液の平衡流動特性

Fig. 3 に、TXP の水溶液について測定した平衡流動特性を平衡粘度とせん断速度の関係として示した。図より、せん断速度の増加と共に粘度が顕著な減少を見せていることが分かる。粘度は安定化剤の濃度と共に増加するが、2wt % では強固なゲル状態となり、粘度計のせん断力によって破壊されたゲルの破片が流動する不均一な状態になっていた。このように、ゲル化の状態によっては測定の困難性があるものの、TXP の水溶液は典型的な擬塑性流体であることは明白である。

Fig. 4 に、CMC # 1 の水溶液について測定した平衡流動特性を示した。図よりせん断速度の増加と共に粘

Fig. 4 Equilibrium flow curve of aqueous solution of CMC # 1

度は緩やかに減少しており、この傾向は濃度が高くなるに従って明確になっている。しかしながら、先に示した TXP 水溶液ほど顕著な擬塑性ではない。

Fig. 5 は、LT-100 の水溶液の結果である。0.02wt % の水溶液の低せん断域については応力値が微小で、装置の保障範囲から逸脱していたため示していない。図より、LT-100 は TXP の約 1/13 (0.075wt % / 1.0wt %) の添加濃度でほぼ同等な粘度を示すことが分る。

3. 2 安定化剤水溶液のチキソトロピー性

TXP のチキソトロピー性の実験は、1wt % 水溶液を使用した。Fig. 6 は、静置時間を 0s としてせん断速度の等速昇降を行ったときの、せん断速度の上昇時 (△) と下降時 (▲) の応力をプロットしたものであ

Fig. 6 Thixotropic behavior of aqueous solution of 1wt % TXP (waiting time = 0 and 3600s)

Fig. 7 Stress recovery caused by the buildup of internal structure for aqueous solution of 1wt % TXP

る。図より、明確な yield point が確認できず、応力のヒステリシスも見られないことから、静置前の120秒のせん断付与によって、測定前に形成されている構造が全て破壊できること、および等速昇降の実験中には内部構造の生成はほとんど起こらない、と判断できる。すなわち、Fig. 2 に示した実験条件は、アルミナスラリーのチキソトロピー性を評価する上で妥当であると考えられた。同図に、静置時間を3600秒としたときのせん断速度の上昇時(○)と下降時(●)の応力を描き入れた。上昇時の応力が低せん断域で急激に上昇し、その後急降下している。これは、TXP が3600秒の静置によって内部構造を形成し、せん断力によって破壊される際に大きな応力が観察されたものと解釈できる。本研究では、低せん断域における応力の最大値が $\tau_{s, max}$ と τ_{ye} の和であり、この値が形成された内部構造であると考ええる。図において、低せん断域の応力のピーク値は7.4Paであり、 $(\tau_{s, max} + \tau_{ye}) = 7.4\text{Pa}$ となる。

Fig. 7 は、 $(\tau_{s, max} + \tau_{ye})$ と静置時間の関係を示したものである。静置時間の増加に伴い内部構造の形成が進行し、7200秒では、16.0Paを示したが、その後、静置時間を10800秒、14400秒と長くしても値は $\pm 5\%$ の範囲で一定であった。このことから、TXP の内部構造は7200秒程度で形成され、このオーダーの時間でTXP水溶液がゲル化することに対応している。

Fig. 8 は、TXP 溶液について、静置時間を7200秒とした等速昇降実験の結果を、粘度とせん断速度の関係として表したものである。図中の○はせん断速度の上昇時のデータ、●は下降時のデータを示す。7200秒の静置によりTXP水溶液はゲル化し、低せん断域($\dot{\gamma} = 2\text{s}^{-1}$ を例とする)で $7\text{Pa}\cdot\text{s}$ の高い粘度を示した。その後、せん断速度が増加するに従って急激に粘度が低下し、せん断速度の下降時は上昇時より低い粘度となった。図中に示した△のキーは、Fig. 3

Fig. 8 Thixotropic behavior and equilibrium flow characteristics of aqueous solution of 1wt % TXP

で示したTXP水溶液の平衡流動特性を再プロットしたものであり、下降時のデータはこれに良く一致している。

CMC #1の1wt %水溶液について、3600秒静置したときの結果をFig. 9に示した。図より $(\tau_{s, max} + \tau_{ye})$ が読み取れるような応力ピークはなく、ヒステリシスも観察されない。このことは、内部構造の生成がほとんどないことを示している。一方、応力の絶対値は先に示したTXP水溶液よりも1オーダー大きい。すなわち、CMC #1は平衡粘度が高く、スラリーに添加した場合、広いせん断速度域にわたって粘度が上昇し、流動性を損なうことが予想される。

Fig. 9 Thixotropic behavior of aqueous solution of 1wt % CMC #1 (waiting time = 3600s)

Fig. 10 Thixotropic behavior of aqueous solution of 0.075wt% LT-100 (waiting time = 600s)

LT-100 の 0.075wt % 水溶液について、静置時間を 600 秒としたときの結果を **Fig. 10** に示したが、低せん断域に応力ピークが見られる。TXP の場合、この時間では応力ピークが観察されなかった。また、図より 20 s^{-1} 以上のせん断速度では、上昇時と下降時の粘度に顕著な差が見られないことが分る。図は省略するが、静置時間を 3600 秒にすると ($\tau_{s,\max} + \tau_{ye}$) は 6.5Pa となったが、これ以上時間を長くしても応力ピークの絶対値はほとんど変化しなかった。

以上の結果を総括すると、TXP 水溶液は静置時に自身がゲル化することによって、内部構造が形成される。この構造は強固であり、粒子沈降の著しいスラリーの安定化剤としては有効であるが、スラリーを輸送する場合には攪拌等のエネルギー付与が必要になると考えられる。ここで、TXP の濃度を 1wt % より低くしてチキソトロピー試験を行おうとしたが、粘度計で測定できないほど粘度が低かった。このことは、内部構造を形成する（ゲル化する）ために必要な最低濃度が存在することに対応するものと考ええる。一方、CMC # 1 については、内部構造の生成にはほとんど寄与しなかった。LT-100 は極微量の添加で構造が短時間に形成され、比較的低せん断で構造を破壊することができる。よって、LT-100 をスラリーに添加した場合、形成される構造が粒子の沈降を防ぐために十分であれば、流動性を低下させることは少ないと考えられる。

3.3 アルミナスラリーの平衡流動特性

Fig. 11 は、固体濃度が 33.4wt % のアルミナスラ

Fig. 11 Effect of stabilizing additives on the equilibrium flow characteristics of alumina-water slurry

リーに、TXP (1.0wt %), CMC # 1 (0.75wt %, 1.0 wt %) 及び LT-100 (0.1wt %) を加えたときの平衡流動特性を示したものである。LT-100 を添加したアルミナスラリーは低せん断では高い粘度を示し、せん断速度の増加に伴って顕著な擬塑性を示した。これに対し、CMC # 1 は高せん断域でも高い粘度を示し、流動性が低下した。CMC # 1 の添加量を増すと、図中の全せん断速度域にわたって上方にシフトすることから、CMC # 1 は増粘効果のみが著しいといえる。TXP については、ゲル化により高せん断域しか信頼性のある粘度データが得られなかったが、この領域の粘度は LT-100 を添加した場合と同等のレベルであった。レオロジーデータの不十分な TXP については考察できないが、LT-100 と CMC # 1 を添加したスラリーの平衡流動特性は、それぞれの安定化剤水溶液の平衡流動特性と似通っている。Takao ら⁷⁾ も、石炭-水スラリーを対象とした安定化剤の実験で同様の考察を述べている。

3.4 アルミナスラリーのチキソトロピー性

Fig. 12 は、固体濃度が 33.4wt % のアルミナスラリーに TXP を 1.0wt % 加え、3600 秒間静置した場合の等速昇降実験の結果である。この静置条件ではスラリーは完全にゲル化しており、図においても低せん断域に顕著な応力ピークが見られる。ピークの後、応力が単調に増加していないのは、ゲル化構造が容易に破壊できず、ゲルの破片が流動する不均一な状態になっていたからである。求められた ($\tau_{s,\max} + \tau_{ye}$) の値 (= 52.7Pa) についても、粘度計の二重円筒とゲル構造との間にスリップが生じていたことも考えられる。上述したように、ゲル化した場合はレオロジー測定が困難になるが、TXP の内部構造の生成能が他の二つ

Fig. 12 Thixotropic behavior of 33.4wt% alumina slurry with 1wt% TXP (waiting time = 3600s)

Fig. 13 Thixotropic behavior of 33.4wt% alumina slurry with 0.1wt% LT-100 (waiting time = 3600s)

Table 2 Sedimentation stability test of alumina-water slurry

additive	amount (wt %)	height of sedimentation layer (mm)	$(\tau_{s, \max} + \tau_{ye})$ at $t = \infty$ (Pa)
none	0	64	—
TXP	1.0	0	52.7
CMC # 1	1.0	98	—
LT-100	0.075	0	9.2

の安定化剤より大きいことは明らかである。

Fig. 13 は、同様のスラリーに LT-100 を 0.1wt % 添加し、3600 秒間静置した場合の結果である。低せん断域に応力ピークが見られ、 $(\tau_{s, \max} + \tau_{ye}) = 9.2\text{Pa}$ と求められた。また、水溶液の結果と同様に、 20s^{-1} 以上のせん断速度では上昇時と下降時の粘度に顕著な差が見られない。このことより、LT-100 は再流動化が容易なスラリーを調製できるといえる。

図は省略するが、アルミナスラリーに CMC # 1 を 0.75~1.0wt % 添加しても、低せん断域に応力ピークは見られず、得られた応力とせん断速度から算出した粘度は、Fig. 11 の結果とほぼ一致した。すなわち、CMC # 1 はアルミナスラリーに対し増粘効果を示すが、内部構造を生成させる機能はないことが指摘された。

3. 5 アルミナスラリーの沈降安定性

Table 2 に、アルミナスラリーの沈降安定性試験の結果と等速昇降実験より求めた $(\tau_{s, \max} + \tau_{ye})$ の値を示した。安定化剤を加えなかった場合は 64mm の沈降層ができたが、CMC # 1 の添加によっても安定性は

大きく改善されなかった。このとき、 $(\tau_{s, \max} + \tau_{ye})$ の値は粘度計で測定できないほど小さかったことが注目される。TXP と LT-100 は良好な安定性を示したが、前者はゲル化して粒子沈降を防ぎ、後者はスラリー状態のままで安定性を保持した。すなわち、両者の性状の違いは安定性試験では分らないが、 $(\tau_{s, \max} + \tau_{ye})$ の値はゲル化、スラリー状という観察結果を反映しているといえる。LT-100 は高分子の架橋的な効果が粒子同士の構造生成に寄与したものと考えられるが、この構造は TXP によるゲル化ほど強くない。このことは、LT-100 が粒子の沈降防止機能を持つことのみならず、静置後のスラリーの再流動化が容易であるという利点を表しているといえる。

4. 結 言

アルミナー水スラリーについて、粒子沈降安定性に及ぼす 3 種類の安定化剤の影響をレオロジー測定の結果から考察した。TXP と LT-100 は時間とともに内部構造が生成される現象が捉えられた。本研究では、安定化剤水溶液やアルミナスラリーが示す内部構造広

力と降伏応力が、粒子沈降安定性を評価する指標になると予想して実験を行った。この考えを基にして、石炭-水スラリーについては安定性の評価式を提案している⁵⁾が、同様の評価方法をアルミナスラリーに対し

て提案するためには、今後、様々な調製条件について、レオロジーデータと安定性試験の結果を蓄積する必要があると考える。

Nomenclature

t	: time	(s)	τ_e	: equilibrium shear stress	(Pa)
$\dot{\gamma}$	: shear rate	(s ⁻¹)	τ_s	: structural stress	(Pa)
$\dot{\gamma}_{\max}$	: maximum shear rate	(s ⁻¹)	$\tau_{s, \max}$	: maximum structural stress at lower shear rate range	(Pa)
η	: equilibrium viscosity	(Pa · s)	τ_{ye}	: yield stress	(Pa)
τ	: shear stress	(Pa)			

References

- 1) Meyer, R. J. and L. Cohen : "The Rheology of natural and synthetic hydrophilic polymer solutions as related to suspending ability", *J. of the Society of Cosmetic Chemists*, **10**, 143-154 (1959)
- 2) Wolff, J. S. and R. J. Meyer : "Polymers in Emulsification", *Soap and Chem. Specialities*, **37**, 89-99 (1961)
- 3) Dinger, B. R., D. F. Funk and J. E. Funk Sr : 4th Int. Symp. on Coal Slurry Combustion, Session V (1982)
- 4) Charm, S. E. and W. McComis : *Food Technology*, **19**, 948-953 (1965)
- 5) Usui, H., T. Saeki and Y. Sano : "Stability evaluation of coal-water mixtures by internal structural stress", *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 602-607 (1988)
- 6) Usui, H., Y. Sano, M. Sawada and T. Hongoh : "Thixotropy of highly loaded coal-water slurries", *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 583-588 (1984)
- 7) Takao, S., et al : Proc. 8th Int. Symp. on Coal Slurry Fuels Preparation and Utilization, 55 (1986)