液圧測定によるスラリー評価 －沈降挙動に及ぼすスラリー初期高さの影響－

Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement － Effect of Initial Height on Sedimentation Behavior －

森 隆昌^a, 伊藤 誠^a, 杉本 理充^b, 森 英利^a, 椿 淳一郎^a

Takamasa Mori, Makoto Ito, Tadamitsu Sugimoto, Hidetoshi Mori, JunIchiro Tsubaki

Received 28 January 2004 ; Accepted 30 March 2004

Slurry compressibility was evaluated by using hydrostatic pressure measurement. The dependency of sedimentation behavior and final packing fraction of sediment on the initial slurry height was studied. The final packing fraction of sediment decreased with the initial slurry height for slurries with pH5.5. It was also found that the hydrostatic pressure at the vessel bottom decreased gradually in the initial stage of sedimentation but dropped abruptly after 20h. These results suggested that the particles were well dispersed in the initial stage of sedimentation, however the flocculation of particles proceeded during the sedimentation. The local packing fraction of final sediment layer was measured from the intensity of gamma ray penetration through the sediment layer. We found that the sediment layer formed from the slurry with pH5.5 consisted of two layers, i. e., dense and loose zones, and that the loose zone increased with the initial height, which led to a smaller final packing fraction of sediment layer.

Keywords : Slurry compressibility, Hydrostatic pressure, Initial slurry height, Sedimentation behavior, Final packing fraction

1. 緒 言

固液分散系スラリーの圧密特性の評価は、スラリーの濃縮・脱水・乾燥を含む様々なプロセスの最適化において重要であり、近年、高濃度スラリーの圧密特性評価に関する研究がいくつか報告されてきている^{1~5)}。これまでに我々は、従来の見かけ粘度によるスラリー評価^{6~8)}に代わって、定圧ろ過によるスラリー評価⁹⁾、液圧測定によるスラリー評価¹⁰⁾を提案し、その有効性を検討してきた。このうち液圧測定法については、従来の重力沈降実験結果を短時間で予測

可能な上、界面の経時変化のみの観測では分からなかった、管底部での粒子の堆積挙動を詳細に解析できることが分かった。

一方で、スラリーの重力沈降実験において実験条件が及ぼす影響を検討するために、スラリー初期高さが沈降挙動に及ぼす影響を、高分子分散剤を用いたスラリーで検討してきた。その結果、一般にスラリー初期高さが増加すれば、粒子の自重の効果が増加し、堆積層の最終充填率は増加すると考えられるが、ある分散剤添加量において、スラリー初期高さが増加するとともに、堆積層の最終充填率が減少することが分かった⁴⁾。スラリーの重力沈降実験はこれまでに数多くの研究^{4, 11~16)}があり、スラリー初期高さの影響についても詳細に検討した研究^{13, 16)}があるが、いずれの実験においても沈降界面の経時変化のみを測定しているため、スラリー内部の粒子の堆積挙動を予測することまでは困難であった。

そこで本報では、pH調整したスラリーを用いて液圧測定実験を行い、初期高さの増加とともに最終充填

a 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻
(〒464-8603 名古屋市中種区不老町) TEL 052-789-2571
Department of Molecular Design and Engineering,
University of Nagoya
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603)
b 中央化工機株式会社
(〒470-1112 愛知県豊明市新田町中ノ割3番地)
TEL 0562-92-6181
Chuo Kakohki Co., Ltd.
(3 Nakanowari, Shinden-cho, Toyoake, Aichi 470-1112)

Fig. 1 Zeta potential of alumina powder

率が減少するのは、高分子分散剤を含むスラリー特有の現象かどうかを検討した。さらに、液圧測定結果からスラリー中粒子の堆積挙動を解析し、初期高さの違いがどのように粒子の沈降挙動に影響を及ぼすのか、そのメカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 スラリー調製

原料粉体に易焼結アルミナ（住友化学工業製 AES-11E, 平均粒径 $0.48\mu\text{m}$ ），分散媒に蒸留水を用いた。Fig. 1 に、実験に使用したアルミナのゼータ電位を示す。ゼータ電位の測定は、顕微鏡電位泳動方式ゼータ電位測定装置（Model Mark, RANKBROTHERS 製）により行った。これらの試料で初期濃度は 20vol % で一定として、粒子の粒子間力を変化させるために HCl を用い pH 調整を行った。Table 1 に、スラリー調製条件の詳細を示す。1l のポリエチレンボットにアルミナボール（ニッカトー製 直径 5mm）750g, 原料粉体 277.2g, 蒸留水 280ml の順で加え、回転数 120rpm で 1h ボールミル混合を行った。混合後、ふるいを用いてスラリーとボールを分離し、真空脱泡を行った後、インキュベータで 20°C に保持しながら、2h 攪拌してスラリーの温度調整を行った。

Table 1 HCl concentration and apparent viscosity of slurries

Slurry pH (-)	HCl conc. (mol/l)	Apparent viscosity (mPa · s)
4.2	0.11	12
5.5	0.071	17
6.0	0.057	16
6.8	0.042	1200

温度調整後のスラリーの見かけ粘度を B 型粘度計（トキメック製 BL 型）を用いて、回転数は 60rpm で測定した。

2. 2 重力沈降実験

調製したスラリーを内径 44mm のアクリル製シリンドラに投入し、スラリー層と清澄層の界面の高さの経時変化を測定した。界面高さの測定はノギスで行い、界面の 4 カ所を測定し、その平均値を求め、実験結果の整理に用いた。

2. 3 液圧測定実験

重力沈降実験に使用するアクリル製シリンドラの底部に、あらかじめ液圧測定装置（IKABUST JT-P, 中央化工機製）を設置し、重力沈降実験開始と同時に沈降管底部の液圧の経時変化を測定した。

2. 4 ガンマ線透過実験

スラリーを重力沈降させ、界面の高さ及び管底部の液圧が変化しなくなった状態を最終充填とし、その時の堆積層の密度分布を、ガンマ線透過実験を行い、得られたガンマ線の透過量から計算した。ガンマ線の透過量の測定は、ガンマ線透過型密度測定装置（GD-5000AV, アースニクス株式会社製）を用いて、シリンドラ底部より 5mm 間隔で行った。ガンマ線透過量から堆積層の密度を算出するにあたっては、Lambert-Beer の法則に基づき、あらかじめ求めておいた校正曲線をもとに計算した。

3. 結果及び考察

Fig. 2 に、調製したスラリーの見かけ粘度を示す。見かけ粘度測定の結果からは、pH6.8 のスラリーは見かけ粘度が高く、粒子が凝集しており、pH4.2, 5.5, 6.0 のスラリーはいずれも見かけ粘度が低く、粒子が分散していることが予想される。

沈降管に仕込むスラリーの初期高さを 30, 60, 90mm と変化させた場合の、重力沈降実験の結果を

Fig. 2 Apparent viscosity of prepared slurries

Fig. 3 Settling curves of slurries controlled by pH. Initial heights of slurries were (a) 30mm, (b) 60mm and (c) 90mm

Fig. 3 (a), (b), (c) にそれぞれ示す。見かけ粘度の高い pH6.8 のスラリーはほとんど沈降せず、初期高さを高くしていても数 mm 程度しか沈降していないことが分かる。一方、見かけ粘度が低い pH4.2, 5.5, 6.0 のスラリーはそれぞれ沈降挙動が異なり、最終沈降距離を比較すると、pH4.2 が最も沈降しており、pH5.5, 6.0 と順に沈降距離が短くなっている。今回の実験においても、見かけ粘度と最終沈降距離は必ずしも対応しない結果となっている。また、初期高さ 90mm の実験結果 (Fig. 3 (c)) において、沈降速度に着目すると、pH4.2, 6.0, 6.8 のスラリーでは沈降速度が徐々に遅くなっているのに対して、

Fig. 4 Dependency of the initial height of slurry on the final packing fraction of sediment

pH5.5 のスラリーでは約 20h 後から徐々に沈降速度が速くなることが観測された。

Fig. 4 に、最終沈降距離から計算した堆積層の最終充填率の初期高さによる変化を示す。pH4.2, 6.0, 6.8 のスラリーはスラリーの初期高さの影響は少なく、初期高さを変化させても最終充填率はほとんど変化がないことが分かる。それに対して pH5.5 のスラリーでは、初期高さの増加にともなって最終充填率が低下している。したがって、初期高さの増加にともない最終充填率が低下する現象は、分散剤で調製したスラリーのみで起こる現象ではないことが分かった。

Fig. 5 に、初期高さが 90mm の場合の液圧測定結果を示す。沈降管底部の液圧は、堆積層が形成されていない沈降実験開始時に最大値をとる。その後粒子が堆積層を形成し、その質量が管底部で支えられるようになると液圧は徐々に減少していき、最終的に全ての粒子が堆積層を形成すると、底部の液圧は最も低い値 (静水圧のみ) をとる¹⁰⁾。最終充填率が最も高い pH4.2 のスラリーは、最も液圧の減少速度が緩やかで、粒子が比較的よく分散した状態で沈降しているも

Fig. 5 Time changes in the hydrostatic pressure at bottom

Fig. 6 Potential energy of slurries controlled by pH

のと考えられる。最終充填率の低い pH6.0, 6.8 のスラリーは、沈降初期段階から液圧が急激に減少しており、沈降初期段階から粒子が沈降管底部からつながった連続体を形成し、堆積層を形成していることが考えられる。pH5.5 のスラリーでは、およそ 20h 付近までは液圧がゆっくり減少しているため、この時間までは粒子がある程度分散した状態で沈降していると考えられる。その後は徐々に液圧の減少速度が速くなっていることから、粒子の凝集が進行していると考えられる。

Fig. 6 に、DLVO 理論¹⁷⁾ より計算したスラリーの粒子間相互作用ポテンシャル曲線を示す。粒子間相互作用ポテンシャルの計算には以下の式を用い、表面電位の値にはゼータ電位の測定結果を用いた。対イオン濃度の値は、スラリー調製時に添加した HCl の濃度から決定した。イオン濃度の値は、pH4.2, 5.5, 6.0, 6.8 のスラリーでそれぞれ 0.11, 0.071, 0.057, 0.042 mol/l である。

$$V_t = V_R + V_A \quad (1)$$

$$V_R = 2\pi\epsilon_r\epsilon_0\psi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa h)] \quad (2)$$

$$\kappa = \left(\frac{100N_A \sum Z_i C_i e^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k T} \right)^{0.5}$$

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln\left(\frac{s^2 - 4}{s^2}\right) \right] \quad (3)$$

$$s = \frac{2a + h}{a}$$

pH4.2 のスラリーはエネルギー障壁が大きく、粒子間には強い斥力が働くため、粒子は分散した状態で沈降し、その結果液圧の減少速度が最も緩やかで、最終

Fig. 7 Dependency of the initial height of slurry on the time changes in hydrostatic pressure at bottom

充填率が最も高くなったと考えられる。pH6.0, 6.8 のスラリーは、エネルギー障壁が極めて小さい、あるいは無い状態であるため、粒子は沈降開始直後から凝集し、沈降管底部からつながったかさ高い連続体を形成するために、液圧の減少速度が速く、最終充填率が低くなったと考えられる。pH5.5 のスラリーの場合は、エネルギー障壁が存在するが、粒子がよく分散していると考えられる pH4.2 のスラリーと比較すると、障壁の高さが低いため、沈降過程で粒子同士の衝突によって、粒子がエネルギー障壁を越えて凝集するために、一定時間後 (20h) から液圧の減少速度が増加したと考えられる。

さらに、初期高さの増加にともなって最終充填率が減少した pH5.5 のスラリーについて、初期高さを 30, 60, 90mm と変化させたときの液圧の経時変化を Fig. 7 に示す。いずれの初期高さにおいても、沈降開始から 20h 付近までは液圧は比較的緩やかに減少し、液圧の減少速度はほぼ等しくなっていることが分かる。その後、いずれの初期高さのスラリーにおいても、液圧の減少速度が増加している。したがって pH5.5 のスラリーでは初期高さに関係なく、沈降開始からおよそ 20h 付近までは粒子はある程度分散した状態で沈降するが、その後凝集が進行していくと考えられる。これらの結果をもとに、pH5.5 のスラリーで初期高さを変化させた場合に予想される沈降挙動の違いを模式的に Fig. 8 に示す。沈降開始から 20h までに形成された堆積層は、いずれの初期高さにおいても粒子が分散した状態で沈降しているので、充填率がほぼ同様であると考えられる。その後は粒子の凝集が進行し、凝集体単位で沈降し堆積層が形成されると考えられるので、沈降時間の長くなる初期高さが高い場合の方が、凝集体の沈降によって形成された堆積層

Fig. 8 Effect of initial height on the packing fraction distribution in sediment

の占める割合が大きくなり、堆積層全体の平均充填率は初期高さが高くなるほど減少すると考えられる。

そこで、以下に示すようなモデル計算で最終充填率の試算を行った。Fig. 9のように、初期高さ h_0 、初期スラリー濃度 ϕ_0 のスラリーのうち、底部から h_{0d} のスラリーが、粒子が分散した状態で沈降し、充填率 ϕ_d 、高さ h_{0d} の堆積層を形成すると考える。残りのスラリーは、粒子が凝集体を形成して沈降し、充填率 ϕ_a 、高さ $h_{\infty a}$ の堆積層を形成すると考える。物質収支から次の三つの関係式が得られ、堆積層の平均の最終充填率 ϕ_∞ について解くと、Eq. (7) が得られる。

$$\phi_\infty h_\infty = \phi_a h_{\infty a} + \phi_d h_{0d} \quad (4)$$

Fig. 9 Schematic illustration of final sediment obtained from slurries of pH5.5

Fig. 10 Comparison of final packing fractions between experiments and calculations

$$\phi_0 h_{0d} = \phi_d h_{0d} \quad (5)$$

$$\phi_0 (h_0 - h_{0d}) = \phi_a h_{\infty a} \quad (6)$$

$$\phi_\infty = \frac{\phi_a \phi_d h_0}{\phi_d h_0 + (\phi_a - \phi_d) h_{0d}} \quad (7)$$

いずれの初期高さにおいても h_{0d} 、 $h_{\infty a}$ が変化しないものとして、堆積層の平均の最終充填率を計算した。今回の計算では、初期高さ 30mm の場合の最終充填率が実験結果と一致するように、 $h_{0d} = 20.5\text{mm}$ として、他の初期高さの場合の最終充填率を計算した。 ϕ_d の値は、粒子が分散していると考えられる pH 4.2 のスラリーの、初期高さ 60mm の場合の最終充填率を、 ϕ_a の値は粒子が凝集していると考えられる pH6.0 の、初期高さ 60mm の場合の最終充填率を用いた。

Fig. 10 に、計算結果と実験値の比較を示す。実験値には初期高さが 45, 75mm の場合も追加して表示した。これを見ると、計算結果は完全には実験結果と一致していないが、定性的には初期高さの増加にともない最終充填率が低下する現象を表現できていることが分かる。

以上の考察の検証のために、沈降終了後の堆積層の密度分布を測定した結果を Fig. 11 に示す。pH4.2 のスラリーから形成された堆積層は、いずれの初期高さの場合も充填率分布がほとんどなく、比較的高い充填率を示していることから、粒子が分散した状態で沈降し、初期高さを変えても沈降挙動に変化がないことを示している。pH6.0, 6.8 のスラリーの場合も、堆積層には充填率の分布がほとんど見られず、また、その充填率が低いことから、いずれの初期高さでも粒子は沈降開始直後から凝集体を形成して沈降し、堆積層を形成していると考えられる。pH5.5 のスラリーの場

Fig. 11 Packing fraction distributions in final sediment

合は、他のスラリーに比べ、堆積層の充填率分布が広く、堆積層の上部ほど充填率が低くなっている。さらに初期高さが高い場合の方が、充填率の分布が広がっており、堆積層上部の充填率が低く、平均充填率が減少していくことが分かる。すなわち、Fig. 5の液圧曲線から予想したように、pH5.5のスラリーでは、まず、粒子が分散した状態で沈降し、比較的密な堆積層を形成した後、粒子の凝集が進行し、密な堆積

層の上に比較的粗な堆積層を形成するため、粗な堆積層の占める割合が大きくなる初期高さの高いスラリーの方が最終充填率が低くなっていると考えられる。

4. 結 論

pH調整により粒子間相互作用力を制御したスラリーを用いて液圧測定実験を行い、スラリー初期高さが沈降挙動に及ぼす影響を考察した結果、以下の結論を得た。

- 1) スラリー初期高さの増加にともなって堆積層の最終充填率が低下するという現象は、高分子分散剤を用いてスラリー調製した場合に特有の現象ではなく、pH調整によっても起こりうる現象であることが分かった。
- 2) スラリー初期高さの増加にともない堆積層の最終充填率が減少するのは、粒子間相互作用ポテンシャル曲線のエネルギー障壁は存在するが、その高さが良分散スラリーほど高くないスラリーで起こることが分かった。
- 3) 2)のスラリーにおいては沈降途中にある一定時間後から粒子の衝突による凝集が進行するために、沈降時間の長い初期高さの高いスラリーほど、堆積層の最終充填率が低くなると考えられる。

Nomenclature

a : particle radius	(m)	V_R : potential energy of repulsion	(J)
A : Hamaker constant	(J)	V_t : total potential energy of interaction	(J)
C_i : ion concentration	(mol · l ⁻¹)	Z_i : valency of ion	(-)
e : proton charge	(C)	ϵ_r : relative permittivity	(-)
h : distance between particles	(m)	ϵ_0 : permittivity of a vacuum	(F · m ⁻¹)
k : Boltzmann constant	(J · K ⁻¹)	ζ : zeta potential	(V)
N_A : Avogadro's number	(mol ⁻¹)	κ : Debye-Huckel parameter	(-)
T : temperature	(K)	ψ_0 : surface potential	(V)
V_A : potential energy of attraction	(J)		

References

- 1) Bertrand, G., C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy and C. Coddet : "Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 263-271 (2003)
- 2) Mahdjoub, H., P. Roy, C. Filiatre, G. Bertrand and C. Coddet : "The effect of the slurry formulation upon the morphology of spray-dried yttria stabilised zirconia particles", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**, 1637-1648 (2003)
- 3) Waker, W.J., J.S.Reed and S.K.Verma : "Influence of Slurry Parameters on the Characteristics of Spray-Dried Granules", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1711-1719 (1999)
- 4) Tsubaki, J., M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma and H. Mori : "The effect of the concentration of a polymer dispersant on apparent viscosity and sedimentation behavior of dense slurries", *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3021-3026 (2001)
- 5) Tsubaki, J., H. Yamakawa, T. Mori and H. Mori : "Optimization of Granules and Slurries for Press Forming", *J. Ceram. Soc. Japan*, **110**, 894-898 (2002)
- 6) Kondo, Y., Y. Hashizuka, M. Nakahara and K. Yokota :

- "Granule Properties in Uniaxial Press Forming of Alumina Ceramics", *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1037-1040 (1995)
- 7) Okumoto, Y., K. Atagi, Y. Kondo and K. Ishizaki : "Influence of Alumina-Slurry-Dispersion Characteristics on Microstructure of Granules and Uniaxially Pressed Green Bodies", *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 771-774 (1997)
 - 8) Paik, U., V. A. Hackley and H. W. Lee : "Dispersant-Binder Interactions in Aqueous Silicon Nitride Suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 833-840 (1999)
 - 9) Tsubaki, J., H. Kim, T. Mori, T. Sugimoto, H. Mori and N. Sasaki : "New Evaluation Technique for Slurry Characterization by Constant Pressure Filtration", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 438-443 (2003)
 - 10) Tsubaki, J., K. Kuno, I. Inamine and M. Miyazawa : "Analysis of Sedimentation and Settling Process of Dense Alumina Slurries by Hydrostatic Pressure Measurement", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 432-437 (2003)
 - 11) W. J. Tseng and S. Y. Li : "Effect of polysaccharide polymer on sedimentation and rheological behavior of aqueous BaTiO₃ suspensions", *J. Mater. Proc. Technol.*, **142**, 408-414 (2003)
 - 12) W. J. Tseng and C. H. Wu : "Sedimentation, rheology and particle-packing structure of aqueous Al₂O₃ suspensions", *Ceram. Inter.*, **29**, 821-828 (2003)
 - 13) Sambuichi, M., H. Nakakura and K. Osasa : "Zone Settling Rates of Slurries and Effect of Initial Heights", *Nihon Kogyokaishi*, **103**, 109-114 (1987)
 - 14) Shirato, M., H. Kato, K. Kobayashi and H. Sakazaki : "Analysis of Settling of Thick Slurries due to Consolidation", *J. Chem. Eng. Japan*, **3**, 98 (1970)
 - 15) Yagi, S. and Y. Yamazaki : "Fundamental Studies on the Settling of Suspensions", *Kagaku Kogaku*, **24**, 81-92 (1960)
 - 16) Yoshioka, N., Y. Hotta and S. Tanaka : "Batch Settling of Homogeneous Slurries", *Kagaku Kogaku*, **19**, 616-626 (1955)
 - 17) Hunter, R. J. : "Introduction to Modern Colloid Science", pp. 262-279, OXFORD (1993)