凝集剤の代わりに分散剤を添加する濾過技術の開発

Development of A Novel Slurry Condensation Method by Applying Dispersant Instead of Flocculant

椿 淳一郎, 森 隆昌, ウネンバット ツェヴェーン, オチルホヤグ バヤンジャルガル

Junichiro Tsubaki, Takamasa Mori, Unenbat Tseveen, Ochirhuyag Bayanjargal

Received 17 February 2006 ; Accepted 19 March 2006

We have developed a novel filtration technique by adding dispersants instead of flocculants which are commonly used for solid liquid separation. Slurries were prepared by adjusting the pH values in order to control the dispersion and flocculation degree of particles. The prepared slurries were concentrated by gravitational settling condensation or pressure filtration condensation. In the gravitational settling condensation for flocculated slurry, the cake was formed on a filter media and therefore filtration cannot be continued unless the formed cake was excreted by a mechanical hand - scraping device. In addition the volumetric concentration of condensate obtained from the flocculated slurry was at most 15vol%. On the other hand the condensate obtained from the dispersed slurry retained fluidity at a concentration as high as 40vol% without the cake formation, suggesting that the continuous filtration condensation is possible with the dispersants.

Keywords : Settling condensation, Filtration condensation, Dispersant, Flocculant, Flowable condensate

1. 緒 言

固体粒子と液体とを分離する方法として、沈降濃縮、濾過などがあげられる。固体原料や、中間製品の精製、化学反応溶液中の生成沈殿物の回収、用水や廃水中の汚濁物質の除去などにおいて、これらの分離操作は重要な役割を果たしている。

この中で沈降濃縮は、工業的に多量の懸濁液を扱うことができるという特徴があり、また、連続運転が可能であるという長所があるものの、装置が大型で設置場所が大きくなるという欠点がある。沈降濃縮では、懸濁液中の粒子が分散している状態では沈降するのに膨大な時間がかかるため、通常 pH 調整、凝集剤添加、機械的攪拌などの適当前処理を施すことによって粒子を凝集させて沈降させている^{1~4)}。そのため濃縮物の粒子濃度が低くなり、また、濃縮物の流動性も

悪く、機械的な操作で回収しなければならないという問題点がある。

また、濾過濃縮においても、凝集剤を添加したり、濾過助剤を添加して、ケーキの透過率を増加させることが行われている^{5~8)}が、ケーキ中には多くの水が含まれることになり、完全な固液分離を行うためには、後工程の脱水、乾燥に時間と手間、コストを要する。さらに、形成されたケーキは流動性に乏しいため機械的な掻き取りが必要になる。

一方、我々は独自に開発した液圧測定法⁹⁾を用いて、スラリー中粒子の分散・凝集状態に関する研究を行ってきた^{9~11)}。この中で、粒子の分散・凝集に関する非常に興味深い知見を得ることができた。平均粒子径が 0.48 μm のアルミナ (等電点 pH = 8.9) を用いた粒子濃度 20vol % のスラリーを用いて重力沈降実験を行い、スラリー底部の液圧を測定したところ、スラリーの pH を 4.2 に調整すると、沈降開始から 60h 後には、粒子濃度が初期濃度の倍近くまで濃縮されているにもかかわらず、スラリー底部の液圧はほんのわずかしか減少しないという結果が得られた。これは、スラリー中の粒子が非常に良く分散している場合は、ス

名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻
(〒464-8603 名古屋市千種区不老町) TEL 052-789-2571
Department of Molecular Design and Engineering,
Graduate School of Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan)

ラリーが沈降によって初期濃度の倍近くまで濃縮されても、底部に堆積層はほとんど形成されておらず、底部の濃縮層は流動性を持っていることを示唆している¹¹⁾。

したがって、上記のような分散系スラリーを用いて濃縮操作を行えば、これまでのように粒子を凝集させた場合に比べ、かなり高濃度までスラリーを濃縮できる上に、濃縮物が流動性を失っていないので、機械的に掻き取る必要がなく、容易に回収できるようになると考えられる。そこで本研究では、濃縮したいスラリー中の粒子を良分散状態に調整して濃縮することによって、これまでよりも高濃度の濃縮物を機械的な掻き取り機構なしに連続的に回収する技術を開発することを目的とした。本報では、まず、重力場で沈降・濾過濃縮を行い、機械的な掻き取り機構なしに高濃度のスラリーを得ることが可能かどうかを検証した。さらに、連続的に、高効率に高濃度に濃縮したスラリーを得ることを目的として、分散系スラリーを用いて、加圧濾過・濃縮を試みた。

2. 実験方法

2.1 スラリー調製

試料粉体には平均粒子径 $0.48\mu\text{m}$ の易焼結アルミナ（住友化学，AES-11E）を使用した。原料粉体を粒子濃度が 5vol % となるように蒸留水と混合し、粒子の分散・凝集状態を制御するために、所定の pH になるように塩酸を加えた。調製したスラリーをボールミルにて 1h 混合した後、真空脱泡を行い、2h 温度調整（ 20°C ）を行い、スラリーの pH および見かけ粘度を測定して、濃縮実験を行った。

2.2 重力沈降・濾過濃縮実験

重力場での濃縮実験には、アクリル製の容器（縦 28cm，横 13cm，奥行き 3cm）を用い、その片面にアルミ製の多孔板を付け、内側に濾紙（保留粒子径 $1.0\mu\text{m}$ ）を挟んだ。容器底部には濃縮液を回収するためのバルブを取り付けた。Fig. 1 に実験装置の模式図を示す。

調製したスラリーを濃縮装置に、所定の高さまで投入して濃縮実験を開始した。液界面の高さの経時変化を測定し、ある程度液面が下がった時に底部のバルブを開け、濃縮液をサンプリングした後、初期高さまでスラリーを再投入した。この操作を繰り返し行い、濃縮実験を半連続的に行った。サンプリングした濃縮液については、乾燥前後の質量を測定し、濃縮液中の粒子の体積濃度を算出した。

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental apparatus for gravitational settling condensation test

2.3 加圧濾過・濃縮実験

短時間での連続濃縮を目的として、セラミックフィルター（ノリタケカンパニーリミテド製、内径 10 mm，長さ 50mm，孔径 $0.2\mu\text{m}$ ）を用いた加圧濾過・濃縮装置を作製し、濃縮実験を行った。実験には、平均粒子径 $3\mu\text{m}$ のアルミナ研磨材（FUJIMI，#4000）を使用し、粒子濃度が 5vol % となるよう蒸留水で調製し、分散剤にはヘキサメタリン酸ナトリウムを用いた。実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。内径 46mm のジュラルミン製の密封した容器の中にフィルター 3 本を同間隔で配置した。コンプレッサーからスラリー貯蔵タンクに一定の圧力をかけることによ

Fig. 2 Schematic illustration of experimental apparatus for constant pressure filtration condensation test

Fig. 3 Settling condensation behavior of the slurry with a pH of 4.2

Fig. 4 Settling condensation behavior of the slurry with a pH of 6.8

Table 1 Particle volumetric concentration of each condensate on settling condensation

pH4.2		pH6.8	
Sample	Concentration (vol %)	Sample	Concentration (vol %)
1	35.6	1	8.6
2	29.4	2	10.7
3	39.1	3	13.6
4	41.7		

て、スラリーを容器へ供給して濾過を行った。濾液はフィルターの外側から内側へと流れ、フィルター下部に設置した電子天秤で積算濾液量の経時変化を測定した。任意の時間経過後に濃縮液を容器底部の取り出し口から回収し、乾燥前後の質量の変化を測定し、粒子濃度を算出した。

3. 実験結果及び考察

3.1 重力沈降・濾過濃縮実験

pH = 4.2 に調整した分散系スラリーと、比較のために pH = 6.8 に調整した凝集系スラリーを用いて、それぞれ半連続的に濃縮実験を行った結果を、Fig. 3 および Fig. 4 にそれぞれ示す。このとき、図中の矢印のところで濃縮液をサンプリングし、体積濃度を求めた結果 Table 1 に示す。凝集系のスラリー (Fig. 4) では、濾過速度は速いが濃縮液の濃度が最大でも十数 vol % までしか上がらず、しかも、途中からは濃縮液が流動性を失って装置内で固化し、排出口からは回収不能になった。一方、分散系のスラリー (Fig. 3) では、時間はかかるものの濃縮液が流動性を保持し続け、連続運転が可能であるとともに、濃縮液の濃度が

最高で 40vol % に達した。Fig. 3 から分かるように、分散系のスラリーでは、原液を繰り返し再投入しても、濾過速度 (界面位置の低下速度) すなわち濾過抵抗の変化が、凝集系のスラリーに比べて非常に小さいことが分かる。そこで濃縮実験における濾過抵抗の変化を Fig. 5 に示すモデルで検証した。

ここで、装置の形状は直方体 (横幅は 1、奥行きは b 、高さは H_0) として、実験開始時 ($t=0$) での界面の高さは H_0 とする。計算を簡単にするために、スラリーの見かけ密度は容器内の位置によらず一定であると仮定した。実験開始後、任意の時間 ($t=t$) での界面の高さを h_0 とすると、容器底部からの高さ h における濾過速度は次式で表される。

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\rho_s g (h_0 - h)}{\mu R} \quad (1)$$

装置全体での濾過速度は、Eq. (1) を液の高さ 0 から

Fig. 5 A model for calculation of settling condensation behavior

Fig. 6 Relationship between t and h_0 for the slurry with a pH of 4.2

h_0 まで積分して、次式で与えられる。

$$\frac{dV}{dt} = \int_0^{h_0} \frac{\rho_s g (h_0 - h)}{\mu R} dh = \frac{\rho_s g}{2\mu R} h_0^2 \quad (2)$$

一方、装置全体での濾過速度は界面高さ h_0 の減少からも計算できるので次式が成り立つ。

$$-\frac{dh_0}{dt} b = \frac{dV}{dt} = \frac{\rho_s g}{2\mu R} h_0^2 \quad (3)$$

Eq. (3) を時間 0 から t まで積分して整理すると

$$-\int_{h_0}^0 \frac{dh_0}{h_0^2} = \int_0^t \frac{\rho_s g}{2\mu b R} dt$$

$$\frac{1}{h_0} = \frac{1}{H_0} + \frac{\rho_s g}{2\mu b R} t \quad (4)$$

となる。したがって、濾過抵抗が一定であれば、 $1/h_0$ と t のプロットは直線となり、その傾きから、Eq. (4) の bR の値を求めることができる。Figs. 6, 7 に $1/h_0$ と t のプロットを示す。これは原液を再投入す

Fig. 7 Relationship between t and h_0 on the slurry with a pH of 5.8

Fig. 8 Comparison of experiment and calculation for the slurry with a pH of 4.2

る前までのデータでプロットしたものである。分散系のスラリー (Fig. 6) では傾きがほぼ一定であるのに対して、凝集系 (Fig. 7) では傾きが変わることが分かる。Figs. 8, 9 には分散系と凝集系のスラリーについて、Figs. 6, 7 から求めた bR の値を用いて、Eq. (4) から計算した界面の高さの経時変化を、実験結果と比較したものを示す。凝集系については、Fig. 7 において、初期のデータ 2 点のみを直線近似し、その傾きから定数 bR の値を求めた。分散系のスラリー (Fig. 8) では実験値と計算値の差がほぼ一定で、原液を繰り返し再投入してもほとんど変化がないのに対して、凝集系のスラリー (Fig. 9) では両者の差は大きくなっていくことが分かる。これは凝集系で

Fig. 9 Comparison of experiment and calculation for the slurry with a pH of 6.8

Fig. 10 Time change of the cumulative filtrate for alumina slurry

Table 2 Particle volumetric concentration of each condensate on filtration condensation

Sample	Concentration (vol %)
1	33.7
2	24.0
3	36.0
4	24.4

は、濾過に伴って濾紙上にケーキが形成され、成長しているために濾過抵抗が増加しているのに対して、分散系スラリーでは、濾紙の目詰まりのために計算値と実験値に多少差が見られるが、その後はほとんどケーキ形成が起っていないために、濾過抵抗がほぼ一定に保たれたものと考えられる。

3. 2 加圧濾過・濃縮実験

Fig. 10 に、アルミナ研磨材スラリーの加圧濾過・濃縮実験結果を示す。図から分かるように、濾過速度は時間と共に減少し、最終的には濾過圧力を 100kPa にあけても濾液が得られなくなった。図中の矢印の点で濃縮液をサンプリングし、粒子濃度を求めた結果を Table 2 に示す。濃縮液はおよそ 30vol % 程度まで濃縮されてはいたが、サンプリング可能な濃縮液は極わずかで、ある一定量以上サンプリングすると、濃度の低い（原液の濃度に近い）スラリーが優先的に排出される結果となった。Fig. 11 に、濃縮実験後の装置内部の様子を示す。図から分かるように、装置の側壁近くに、供給口から排出口まで続くチャンネルが発生しており、その結果原液に近い、低濃度のスラリーが優先的に排出されたものと思われる。つまり、この装置

Fig. 11 Channeling behavior observed in the filtration chamber after experiment

及び操作条件では、粒子がフィルター表面に集まる速度（濾過濃縮速度）が、濃縮液を装置底部の排出口へと運ぶ速度よりも大きいために、濃縮液がすべて回収できずフィルター表面にとどまり、ついには固化してしまうために、フィルターと反対の側壁付近にチャンネルが発生し、原液に近いスラリーが流出したと考えられる。これは排出口のバルブを調節して排出速度を可能な限り小さくしても、濃縮液を装置底部の排出口へと運ぶ速度と同じ程度にまで小さくすることができず、原液に近いスラリーが回収される結果となった。そこで現在、濾過濃縮速度と濃縮液の排出速度を調節可能な新規濃縮装置を設計し、新たなケーキレス高濃縮連続濾過システムを開発中で、良好な結果が得られ始めているので、詳細については次報以降で報告する。

4. 結 論

粒子が良く分散しているスラリーを用いて、重力沈降・濾過濃縮、加圧濾過濃縮実験を行い、ケーキを形成しないで、高濃度までスラリーを濃縮し、連続的に回収できるかを検証した結果、以下のことが明らかとなった。

分散系アルミナスラリーの重力沈降・濾過濃縮実験では、最高で 41.7vol % の高濃度の濃縮液を、特に外力を加えることなく回収することができた。さらに、分散系スラリーでは、フィルター表面にほとんどケーキが形成されておらず、長時間にわたる濾過においても、濾過速度をほぼ一定に維持したまま、連続的に濾過・濃縮することができた。

加圧濾過・濃縮実験においては、今回用いた実験装置及び操作条件では、粒子がフィルター表面に集まる

速度（濃縮速度）と濃縮液を下部排出口へと送る排出速度のバランスが保たれておらず、濃縮液がフィルター表面にたまり、ついには固化して、抵抗の小さい

装置側壁付近でチャンネルが発生する結果となった。今後は排出速度を大きくするための工夫が必要になるものと思われる。

Nomenclature

b : length of the container in Fig. 5	(m)	t : filtration time	(s)
H_0 : initial height of slurry	(m)	V : total filtrate volume at unit area	(m)
h_0 : slurry height at a given time	(m)	v : filtrate volume at unit area at given height, h	(m)
h : slurry height	(m)	μ : viscosity of liquid	(Pa · s)
R : filtration resistance of the equipment	(m ⁻¹)	ρ_s : apparent density of slurry	(kg · m ⁻³)

References

- 1) Attia, Y. A.: "Synthesis of PAMG Chelating Polymers for Selective Flocculation of Copper Minerals", *Int. J. Miner. Process.*, **4** (3), 191-208 (1977)
- 2) Leontaridis, N. and D. Marinos-Kouris: "Grecian Red Mud-Thickening and Filtration Parameters and Process Design", *Filtration and Separation*, **29** (1), 51-56 (1992)
- 3) Moody, M.: "The Use of Polyacrylamides in Mineral Processing", *Minerals Eng.*, **5**, 479-492 (1992)
- 4) The Society of Chemical Engineering, Japan, "Kagaku Kogaku Benran", pp. 1274-1284 (1999)
- 5) Besra, L., D. K. Sengupta and S. K. Roy: "Influence of Unadsorbed and Weakly Adsorbed Flocculants on Separation Properties of Kaolin Suspensions", *Int. J. Miner. Process.*, **78**, 101-109 (2006)
- 6) Prisciandaro, M., G. Mazziotti di Celso and F. Vegilo: "Development of a Reliable Alkaline Wastewater Treatment Process-Optimization of the Pretreatment Step-", *Water Research*, **39** (20), 5055-5063 (2005)
- 7) Kim, S. L., J. Paul Chen and Y. P. Ting: "Study on Feed Pretreatment for Membrane Filtration of Secondary Effluent", *Separation and Purification Technol.*, **29** (2), 171-179 (2002)
- 8) Sugimoto, T.: "Filtration: Its Mechanism, Filter-Media and Filter Aids, pp. 265-278 (1992)
- 9) 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** (6), 438-443 (2003)
- 10) Mori, T., K. Kuno, M. Ito, J. Tsubaki and T. Sakurai: "Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement-Analysis Based on Mass Flux Ratio-", *Advanced Powder Technol.*, in press (2005)
- 11) Mori, T., M. Ito, T. Sugimoto, H. Mori and J. Tsubaki: "Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement-Effect of Initial Height on Sedimentation Behavior-", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **41** (7), 522-528 (2004)