

評価技術から生まれた粉体プロセス —ケークレス高濃縮連續ろ過システムの開発—

A Powder Operation Born From Characterization Technique
—Development of A High Performance Cake-less Continuous Filtration System—

名古屋大学 大学院 椿 淳一郎, 森 隆昌
JunIchiro TSUBAKI & Takamasa MORI

1. はじめに

粉体プロセスを制御するためには、使用する粉体の特性を的確に評価することが必要不可欠である。様々な粉体特性評価法があるなかで、対象とするプロセスにおいてキーファクターとなる特性を決定し、その特性を評価できる手法を選ぶ、あるいは新たな手法を開発することが重要である。セラミックス湿式成形に代表される固液分散スラリーの濃縮・脱水・乾燥過程においては、粒子の分散・凝集状態の制御がキーテクノロジーであり、いかにして分散・凝集状態を評価するかが問題となる。これまでスラリーの分散・凝集といえばスラリーの流動性（見かけ粘度）を評価することが行われてきた。見かけ粘度が低いスラリーは粒子が良く分散しており、均質・緻密な成形体が得られると考えられてきたが、必ずしもそうでない場合があることがいくつか報告されている^{1)~3)}。たしかにスラリーの流動性は重要な特性の一つではあるが、均質・緻密な成形体を得るためのスラリー評価としてはそれだけでは不十分であると言える。そこでスラリーの分散・凝集状態を的確に評価し、成形体特性を予測できる手法の確立を目指して液圧測定法⁴⁾、定圧ろ過法⁵⁾を提案してきた。ここでは液圧測定法についてその原理と実際の評価結果の一例を紹介し、その結果得られた粒子の分散・凝集に関する新たな知

2. 液圧測定法の原理

液圧測定法とは、調製したスラリーを試験管に入れ重力沈降させ、試験管底部にあらかじめ設置しておいた圧力センサーで、スラリー底部の液圧の経時変化を測定するものである。図-1に実験装置の概略を、図-2に液圧測定の原理を示す。スラリーを試験管に注いだ直後は、全粒子が媒液中に分散しており、粒子は媒液によって支えられているため、スラリー底部の液圧は全粒子の自重と媒液の静水圧の和になる。この重力沈降開始直後の液圧が P_{max} である。その後粒子が沈降し、堆積層が形成されると、

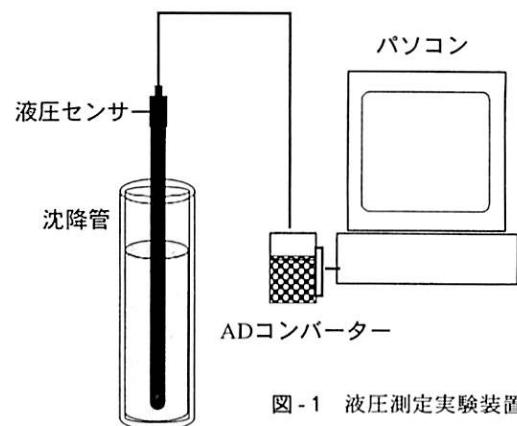


図-1 液圧測定実験装置

堆積層中の粒子の質量は沈降管底部で支えられることになるので、その分スラリー底部の液圧は減少する。最終的にスラリー中の全粒子が堆積層を形成すると、粒子の自重は全て管底部で支えられるため、スラリー底部の液圧は、媒液の静水圧のみとなる。この重力沈降終了後の液圧が P_{\min} である。したがって図-2に示したように、同じ界面沈降距離を示していても、粒子間に強い引力が働き管底部からつながった連続体を形成している場合は、粒子の質量が管底部で支えられるため、粒子間に斥力が働き粒子が分散して沈降している場合よりも液圧が小さくなることが考えられる。一般に高濃度スラリーの重力沈降実験では、堆積層とスラリー層の界面を確認することは難しく、粒子の堆積する様子を直接観察することはできないが、液圧測定を行えば、粒子の堆積挙動を評価することができるようになるのである。したがって沈降終了を待たずに、粒子が凝集していく粗な堆積層を形成するのか、あるいは分散していく密な堆積層を形成するのか判断できるようになる。

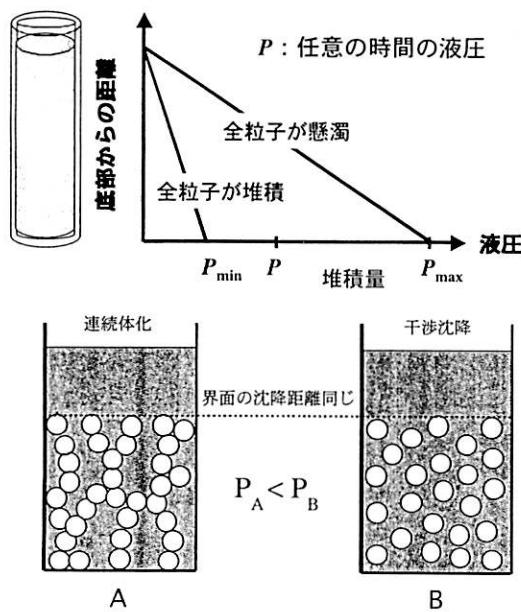


図-2 液圧測定の原理

3. 液圧測定の有効性

液圧測定結果の一例として、原料粉体にアルミナ研磨材を用いた場合の結果を図-3,4に示す。図-3はスラリー層と清澄層の界面の位置の経時変化を、図-4は底部の液圧の経時変化を示している。図中のキーはスラリーのpHの違いを示している。界面の経時変化を見ると、沈降初期段階では明確な違いは見られず、長時間沈降させて始めてその違いが識別できることになる。しかし液圧の経時変化を見ると、沈降開始直後から明確な差があり、今回の系では数時間あればスラリー特性の違いを評価できることになる。詳細は割愛させていただくが、図-5に示すように、沈降開始から5h程度で評価し

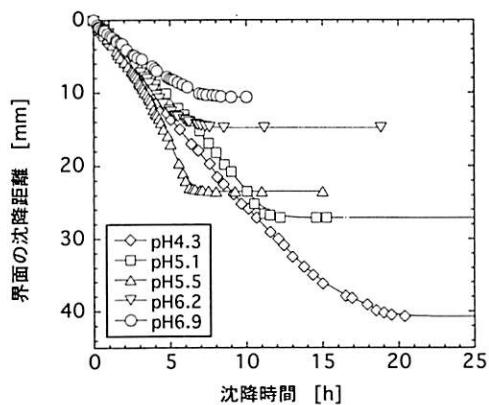


図-3 重力沈降実験結果

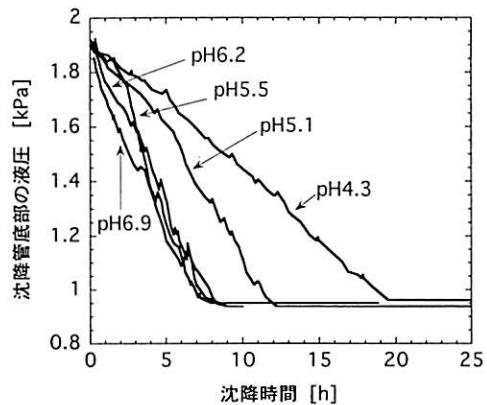


図-4 液圧測定結果

た質量流束比（界面直下を沈降する粒子の質量流束と底部に堆積してくる粒子の質量流束の比）と堆積層の最終充填率は良い対応があり、沈降終了を待たずに最終的な堆積層の充填率が予測可能であることを示している。

4. 液圧測定からの新たな展開

ここまででは、液圧測定によるスラリー評価の有効性について紹介してきたが、別の系で液圧測定を行ったところ、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。図-6,7は平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ のアルミナを用いた粒子濃度20vol%のスラリーの沈降曲線と液圧曲線である。ここで注目したいのはpHを4.2に調整したスラリーの結果である。沈降開始から

60h後には、沈降界面は40mm近く下がっており、粒子濃度が倍近くまで濃縮されていることになる。しかしながら底部の液圧はわずかに減少した程度で（沈降終了時には0.89kPaまで減少する）、濃度が倍近くまで増加しているにもかかわらず、底部に堆積層はほとんど形成されていないことになる。つまりこの底部の濃縮層は流動性を持っているということになる。

5. 新規濃縮技術の開発

従来の沈降濃縮においては、操作時間短縮のために、スラリー中の粒子を凝集させて、粒子の沈降速度を増加させることが一般的に行われる。粒子を凝集させているので、底部に形成された濃縮層は思った程は濃度が高くなく、かつ流動性が良くないために、機械的な操作によって回収しなければならない。また過濃縮においても、ろ過抵抗を下げるために、凝集剤を添加して形成されるケーキの充填率を下げることが行われている。したがって回収されるケーキの粒子濃度は低く、ろ材表面に形成されたケーキは機械的に搔き取る必要がある。しかしながら前節で述べた分散系スラリーを用いてろ過・濃縮を行えば、これまでの粒子を凝集させた場合に比べ、かなり高濃度まで濃縮できる上に、濃縮層は流動性を失ってはいないので、機械的に搔き取る必要がなく、容易に回収できるよう

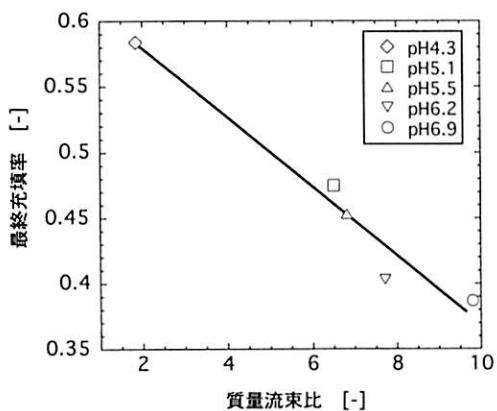


図-5 質量流束比と最終充填率の関係

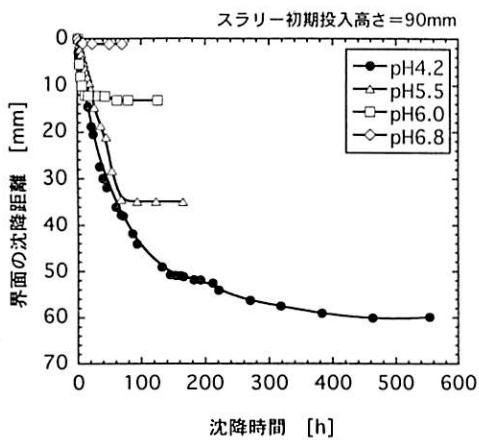


図-6 アルミナスラリーの沈降曲線

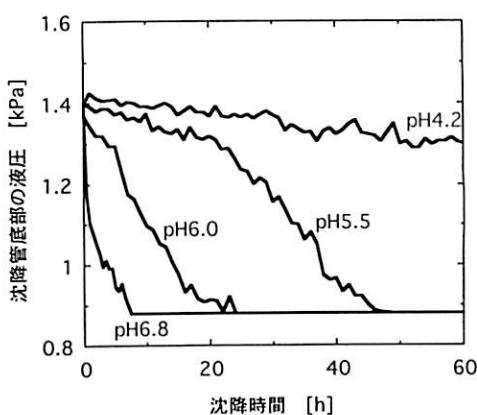


図-7 アルミナスラリーの液圧曲線

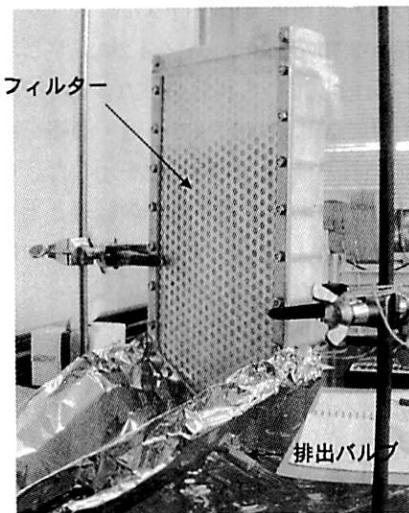


図-8 ろ過・沈降濃縮実験装置

になると考えられる。

この新規濃縮技術の可能性を検証するために、簡単なろ過・濃縮装置を作製して、スラリーの濃縮実験を行ってみた。この装置は、図-8に示すように、側面にろ過用のフィルターがはってあり、底部には濃縮物排出用のバルブが取り付けてあり、任意の時間でバルブを開けて濃縮物を回収できるようになっている。実験には前節の分散系アルミナスラリーと、比較のためにpHを6.8に調整した凝集系スラリーを用いた。図-9,10は調製したスラリーを、ろ過・濃縮装置に高さ200mmとなるまで投入し、液面の位置の経時変化を測定した結果である。液面がおよそ100mmまで下がったところでスラリーをつぎたし、半連続的に濃縮実験を行った。まずpH6.8の凝集系スラリーの結果(図-9)を見ると、液面の減少速度はスラリーをつぎたすたびに減少していく、最終的には7hほどで底部の濃縮物が流動性を失って固まってしまう。これは従来の濃縮技術のところでも述べたように、粒子を凝集させると、ろ材表面でケークが形成、成長するために、ケークの成長にともなってろ過抵抗は増大し、装置全体にわたってケークが形成されると、外力無しでは回収不能になるということである。これに対してpH4.2の分散系スラリー(図-10)では、スラリーをつぎたし

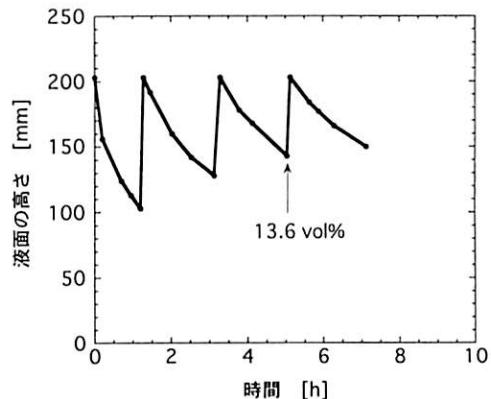


図-9 凝集系スラリーの濃縮実験結果

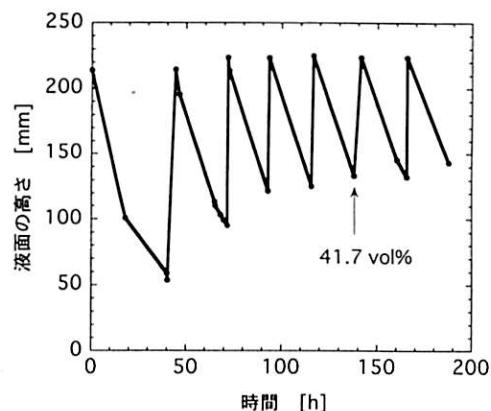


図-10 分散系スラリーの濃縮実験結果

ても、液面の減少速度はほとんど変化しておらず、連続運転してもろ過抵抗が増加しないという結果となった。実験後に装置を分解してみても、分散系スラリーの場合はフィルター表面にはほとんどケークがなく、したがってろ過抵抗が一定であったものと考えられる。

さらに図中の矢印のところで濃縮物を回収し、粒子濃度を測定した結果、凝集系のスラリーでは濃縮物の濃度が十数vol%までしか達していないが、分散系スラリーでは40vol%まで濃縮されていることが分かった。また同様の実験を、高分子分散剤を用いたスラリーでも行ってみたが、やはり分散系スラリーの方が凝集系スラリーよりもはるかに高濃度まで濃縮され、かつ連続運転可能であることが分かった。以上の結果から、スラリーの調製方法によらず、粒子が

良く分散したスラリーを用いて、ろ過・濃縮を行うことによって、高濃度かつ流動性がある濃縮物を連続的に得ることができることが示された。つまり分散系スラリーを用いてろ過・濃縮を行うという従来とは全く逆の条件で濃縮操作を行うことで、機械的な掻き取り機構のない新たなるろ過濃縮技術が達成できると考えられる。

6. 操作時間の短縮を目指して

前節の実験結果は、確かに分散系スラリーを用いて濃縮を行うというコンセプトの有効性を示してはいるが、実プロセスへの適用を考える上では、より短時間で濃縮できることが望ましい。そこでこれまで重力場で行ってきたろ過・濃縮を、装置に改良を加えて、加圧ろ過・濃縮を行えるようにすることを考えた。図-11は新たに試作した、加圧ろ過・濃縮装置の模式図である。コンプレッサーからスラリー貯蔵タンクに圧力を作用させることによって、スラリーをセラミックフィルターへと供給し、ろ過・濃縮を行うという装置である。セラミックフィルターの下端部には、濃縮物を回収できるようにバルブが取り付けてある。セラミックフィルターの外側はアクリル製の筒でおおわれており、回収口からろ液を回収できるようになっている。この装置を用いて、平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ のアルミニウムナスラリーを濃縮した。

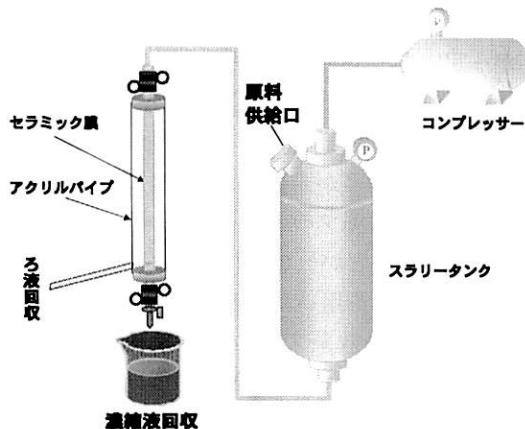


図-11 加圧ろ過濃縮装置（第1号試作機）

ナスラリーの濃縮実験を行った。スラリーは粒子濃度が $2.75\text{vol}\%$ で、pHを4.2に調整し、粒子が良好に分散している状態にした。図-12には、ろ過圧力を350, 200kPaでろ過・濃縮を行った場合の積算ろ液量の経時変化を示した。いずれのろ過圧力においても、時間の経過とともにろ過速度が減少していく、150min後にはろ液が全く得られない状態になってしまった。その他にも粒子の種類、粒子径あるいはろ過圧力を種々変化させて検討を行ったが、遅かれ早かれろ液が全く得られない状態となり、連続運転ができないという結果となった。すなわち、重力場では連続してろ過・濃縮ができたが、同じスラリーを用いても加圧ろ過・濃縮においては、連続操作ができなかったということである。分散系スラリーの濃縮において、濃縮物は確かに流動性を失ってはいないが、原液のスラリーのように容易に流動するわけではない。今回の第1号試作機では、セラミックフィルターの内径が小さすぎるために、濃縮物がフィルター下部へと流れにくくなってしまい、その結果回収しきれなかった濃縮物にさらに粒子が供給されて、完全にフィルターを塞いでしまうことになった。

そこでこの問題を解決すべく図-13のような第2号試作機を作製した。ジュラルミン製の密封した容器の中に、セラミックフィルター3本を等間隔で配置してある。1号機では原液はセラミックフィルター内側を通ってろ過・濃縮

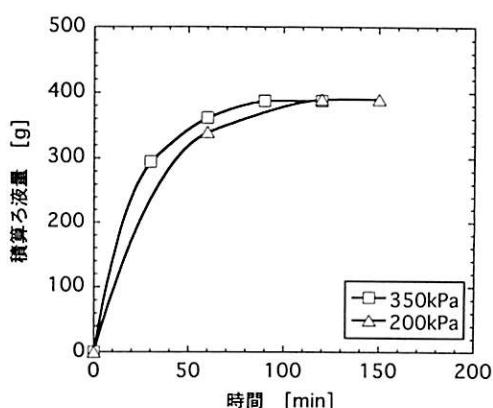


図-12 アルミニウムナスラリーの加圧ろ過濃縮実験結果

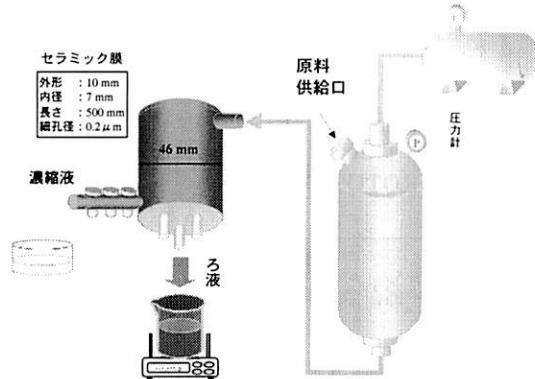


図-13 加圧ろ過濃縮装置（第2号試作機）

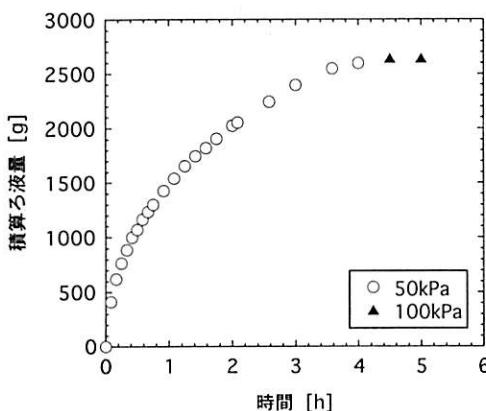


図-14 アルミナ研磨材の加圧ろ過濃縮実験結果

され、濃縮物はフィルター下部から排出されるという構造になっていたが、2号機ではそれを逆転させ、原液はフィルターの外側を通してろ過され、濃縮物はジュラルミン製の容器の排出口から回収され、フィルター下部からはろ液が回収されるという構造になっている。濃縮実験に用いたスラリーは、原料粉体がアルミナ研磨材（平均粒子径3μm）で、やはり粒子が良く分散した状態にするために、ヘキサメタリン酸ナトリウムを0.05wt%添加してある。

図-14が濃縮実験の結果で、積算ろ液量の経時変化を示している。実験結果を見て分かる通り、新たに改良を加えた2号機でも、1号機と同様に、時間の経過とともにろ過速度は減少していく、最終的には5h程度で全くろ液が得られない状態になってしまった。2号機の場合は、排出口の位置が容器の側面にあるため、濃縮膜

が排出口の方へと流れにくくなるという新たな問題点が出てきてしまったが、いずれにしても加圧条件下での濃縮操作においては、粒子がフィルター表面に集まつくる速度が、濃縮物が装置下部へと流れる速度よりもずっと早いために、濃縮物を有効に回収できず、最終的には装置を塞いでしまうことが大きな課題だと言える。

7. 今後の展望

ここまで重力場での濃縮実験および、試作機による加圧ろ過濃縮実験を行ってきた結果、まず重力場での実験結果から、従来とは全く逆の発想に立ち、“分散系”スラリーを用いて濃縮操作を行う方が、連続運転が可能で、より高濃度の流動性がある濃縮液が得られることが示された。さらに操作時間短縮を目指して、加圧ろ過濃縮実験を行ったが、粒子がフィルター表面に集まつくる速度の方が濃縮物が装置下部へと流れる速度よりもずっと早いため、うまく濃縮できないことが分かった。しかしながら、もし加圧ろ過濃縮において、粒子がフィルター表面付近に留まらないような何らかの工夫を加えれば、分散系スラリーを用いる濃縮の利点を生かした、ケーク搔き取り機構のいらないろ過技術の開発に大きく近付くことができると考えられる。

例えは最近、膜円盤を高速で回転させ、さらにバッフルにて膜上にケークができるようにしている連続ろ過装置が開発された⁸⁾。もしこのような装置で、今回提案してきた分散系スラリーでろ過・濃縮を行えば、高濃度の濃縮液が得られ、かつ濃縮液は流動性があるので、バッフルがいらなくなり、装置の構造をさらに単純化することができるものと考えられる。

8. おわりに

以上、固液分散系スラリーの濃縮・脱水・乾燥工程を対象としたスラリーの評価において、

従来の見かけ粘度測定に変わって、液圧測定法によってスラリー中粒子の分散・凝集状態を測定する手法を紹介し、その結果得られた知見をもとに現在我々が取り組んでいるケーク搔き取り機構のいろいろ過技術の開発について紹介させていただいた。これは対象とするプロセスにおいて、そのプロセスを支配している現象を整理し、評価すべきものを評価した結果が新たなプロセスの創出につながったものと考えている。このことは今回紹介させていただいたプロセスに限ったことではなく、すべての工業プロセスにあてはまること思われる。今後も、単に評価できるものを評価するというのではなく、評価すべきものを評価するという観点から、粒子の特性評価が行われれば、そこから新たなプロセス創出への展開が生まれてくると期待される。

参考文献

- 1) Velmakanni, V., J. Chang, F. Lange and D. Pearson : "New Method for Efficient Colloidal Particle Packing via Modulation of Repulsive Lubricating Hydration Forces", *Langmuir*, 6, 1323 - 1325 (1990)
- 2) Guo, J. and J. Lewis : "Effect of Ammonium Chloride on the Rheological Properties and Sedimentation Behavior of Aqueous Silica Suspensions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 266 - 272 (2000)
- 3) Tsubaki, J., M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma and H. Mori : "The effects of the concentration of a polymer dispersant on apparent viscosity and sedimentation behavior of dense slurries", *Chem. Eng. Sci.*, 56, 3021 - 3026 (2001)
- 4) 椿淳一郎, 久納聖史, 稲嶺育恵, 宮沢正徳 : "液圧測定による高濃度スラリーの沈降堆積過程の解析", 粉体工学会誌, 40, 432 - 437 (2003)
- 5) 椿淳一郎, 金孝政, 森隆昌, 杉本理充, 森英利, 佐々木徳康 : "定圧ろ過を利用した新たなスラリー評価技術の開発", 粉体工学会誌, 40, 438 - 443 (2003)
- 6) (株)神鋼ソリューション : "高性能回転型膜分離装置ROTOSEP"

椿 淳一郎, 森 隆昌

名古屋大学 大学院
工学研究科 物質制御工学専攻
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町
☎ (052) 789-2571
E-mail : tmori@nuce.nagoya-u.ac.jp (森)