

# スラリー調製・評価

Preparation and Evaluation of Slurry

椿 淳一郎, 森 隆昌 名古屋大学工学研究科 教授, 名古屋大学工学研究科 助手

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町 Tel: 052-789-2571 Fax: 052-789-2566 E-mail: tmori@nuce.nagoya-u.ac.jp

## 1 はじめに

粉体プロセスにおいて、使用する粒子径が小さくなればなるほど、粒子間に作用する付着力の効果が増大し、粒子の付着・凝集が著しくなり、乾式では取り扱いが非常に困難になる。図1は粒子間に働く力と粒子間ポテンシャルを模式的に示したものである。乾式（空気中）では反発力が作用しないため、図中のaのように常に引力が作用することになり、微粒子を分散状態に保つのが難しく、微粒子を高濃度に集合させて取り扱うことができない。しかし水中では、溶液のpHの制御、各種分散剤の添加等によって、図1のいずれの状態にも粒子間力を制御することができ、高濃度で微粒子を取り扱うことが容易となる。つまり粒子間力を制御し、求められる分散・凝集状態を作ることが、スラリー調製の重要なポイントであると言える。

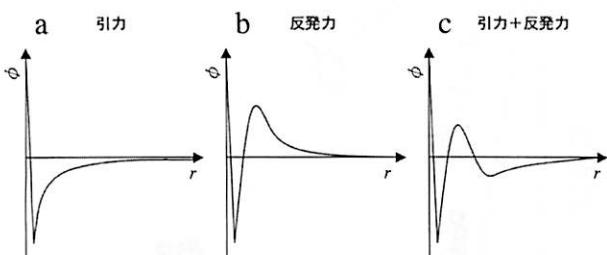


図1 粒子間距離 $r$ と粒子間ポテンシャル $\phi$

しかしながら、前述の分散剤添加量、粒子濃度といったスラリー調製条件はもちろんのこと、スラリーを調製してから実際の製造プロセスに持っていくまでにどのような過程を経たか（履歴）によっても粒子の分散・凝集状態は変化するため、実際に多くの因子がスラリー特性に影響を及ぼしている。そのため同じ調製条件で作ったは

ずのスラリーから、全く異なる特性を持つ製品ができることがあるということが起こりうる。

このとき、スラリーの分散・凝集状態を的確に、簡便に、短時間で評価できる技術があれば、製品を作る前に、スラリーの善し悪しをチェックできるのだが、残念ながらこれまでそのような評価技術はなく、結局試行錯誤でスラリー調製、プロセスの最適化を行わざるを得なかった。

本報では、まず前半でなぜスラリー調製、評価は難しいのか、その要因について考察し、後半で我々が開発した新たなスラリー評価技術を中心として、どのようにスラリー調製、評価を行うべきか、その指針について述べることにする。

## 2 複雑なスラリー挙動<sup>1)</sup>

### 2.1 微粒子の分散・凝集状態の表現

スラリー中の微粒子の状態は、たとえ粒子濃度が一定であったとしても、連続体を形成したり、あるいは非常によく分散した状態にもなりうる。また一口に分散状態といっても、多くの場合凝集体単位で分散していることから、粒子の凝集状態（凝集体の大きさ、密度等）の違いにより、様々な状態をとりうる。このためスラリーの挙動は非常に多様で、複雑なものとなる。したがって微粒子の集合状態を表現するためには、図2に示すように、空隙率 $\varepsilon$ と配位数 $k$ に加え、凝集状態を表現するパラメータとして分散指数 $a$ を新たに定義し、三次元的な集合状態空間を考える必要がある。分散指数 $a$ の定義は次式の通りで、 $n$ は凝集粒子の数を、 $N$ は一次粒子の数を表している。

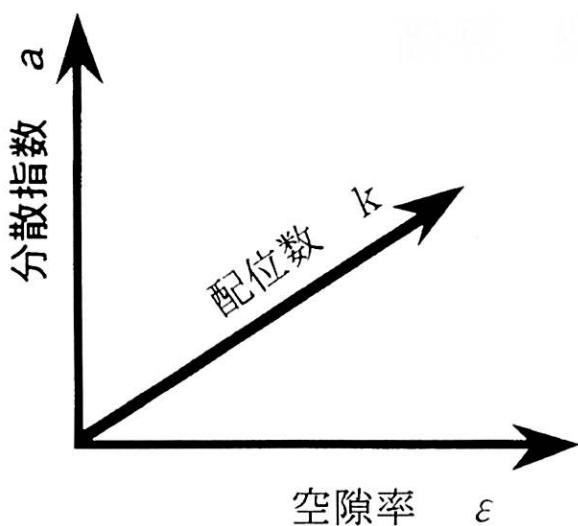


図2 微粒子の集合状態空間

$$a = \frac{n - 1}{N} \quad (1)$$

$a = 0$  が粉体層（連続体）を、 $a = 1$  が一次粒子単位で分散している状態を表す。各パラメータは单分散球形粒子の場合、 $0.26 \leq \varepsilon < 1$ ,  $2 \leq k \leq 12$ ,  $0 \leq a \leq 1$  の範囲で定義されるが、それぞれのパラメータは全て独立ではなく、以下に示すような制約条件から取りうる値の範囲が決まる。

## 2.2 $a$ と $k$ の関係

粒子が一次粒子単位で完全に分散している場合は配位数はゼロであるが、粒子の凝集が進むにつれて配位数も大きくなる。分散指数  $a$  と配位数  $k$  の関係は、形成される凝集体の疎密によって変化し、次の2つの式によって変化しうる領域が規定される。最も小さい配位数を与えるのは、粒子が鎖状に凝集した場合である。簡単のために、凝集体は  $i$  個か  $j$  個 ( $i, j \geq 2$ ) の一次粒子よりもると考え、それぞれの凝集体の個数を  $x_i$ ,  $x_j$  とすると次の関係式が得られる。

$$N = ix_i + jx_j \quad (2)$$

$$k = 2 \frac{(i-1)x_i + (j-1)x_j}{N} = 2 \frac{N - x_i - x_j}{N} \quad (3)$$

$$a = \frac{x_i + x_j - 1}{N} = 1 - \frac{k}{2} - \frac{1}{N} \approx 1 - \frac{k}{2} \quad (4)$$

次に最も密な凝集体として  $i$  個の一次粒子よりなる配位数 12 の凝集体を仮想し、この凝集体が成長していく過程を考えると、集合体の平均配位数は  $K = 12i/N$ 、分散指数は  $a = 1 - i/N$  となるので、 $a$  と  $k$  の関係は次式で与えられる。

$$a = 1 - \frac{k}{12} \quad (5)$$

## 2.3 $a$ と $\varepsilon$ の関係

互いに独立であり、一部の軸上を除き、全領域の状態をとりうる。

## 2.4 $k$ と $\varepsilon$ の関係

連続体を形成していない分散系 ( $a > 0$ ) の場合は、図3のように分散指数  $a$  の値によって  $k$  の値のとりうる範囲が制約されるが、空隙率は  $0.26 \leq \varepsilon < 1$  の全ての値をとることができる。

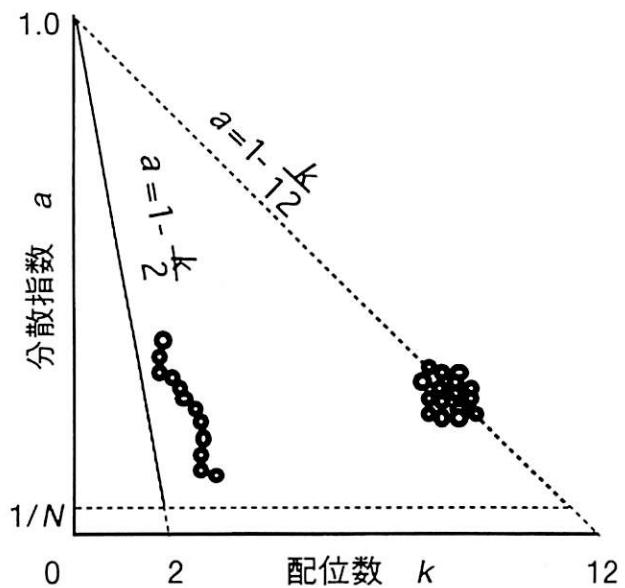


図3 分散指数と配位数の関係

$a = 0$  の連続体（粒子充填層）の  $k$  と  $\varepsilon$  の関係は、古くより多くの式が提案されているが、微粒子の場合は粒子のおかれた条件によって図 4 に示すように異なった状態をとることが可能である。粒子をランダムに充填する場合、 $k$  と  $\varepsilon$  の関係には下限と上限が存在し、下限はランダム充填から規則充填に変化する境界で、上限は連続体を形成できなくなる限界である。スラリー（固液分散系）においては空隙率が同じでも、粒子間力の制御によって連続体にも分散状態にもなりうるので連続体限界線が重要な意味を持つ。

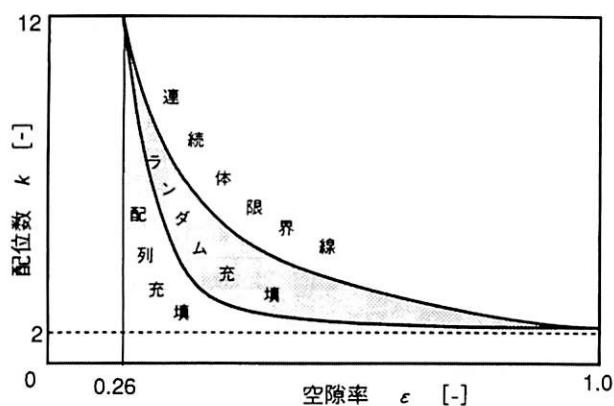


図4 連続体の配位数と空隙率の関係

## 2.5 集合状態空間

以上のように各パラメータ間の制約条件を考慮すると、最終的にスラリー中粒子のとりうる集合状態は図 5 で示される三角柱と連続体の領域になる。このようにスラリー中の粒子は、非常に多様な分散・凝集状態をとりうるため、スラリーの取り扱いが複雑になっているが、今後、この分散・凝集状態を二次元的なプロットではなく、三次元空間で表現することによって、より明確に現象が整理されるものと思われる。

## 3 粒子間力が無視できるときのスラリー挙動<sup>2)</sup>

### 3.1 はじめに

粒子の分散・凝集状態の変化は、粒子が沈降するとき

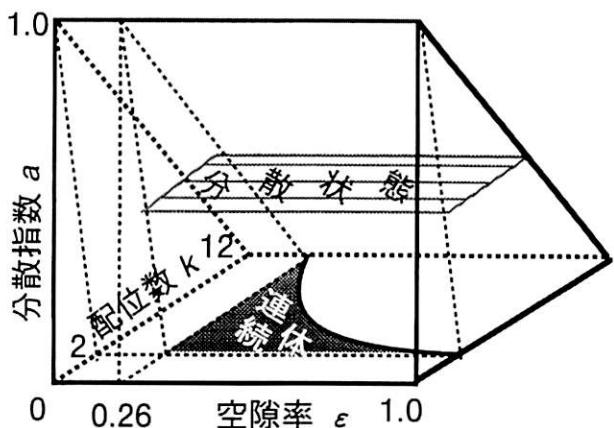


図5 粒子集合状態空間

に、まわりの粒子と衝突することによって起こる。粒子の衝突現象に影響を及ぼす因子としては、粒子濃度、粒子径分布が挙げられる。そこで、粒子間力の影響を無視した場合に、最近接粒子までの距離、接触粒子数、衝突自由行程に及ぼす初期濃度、粒子径分布の影響を幾何学的に検討した。

### 3.2 モデル化

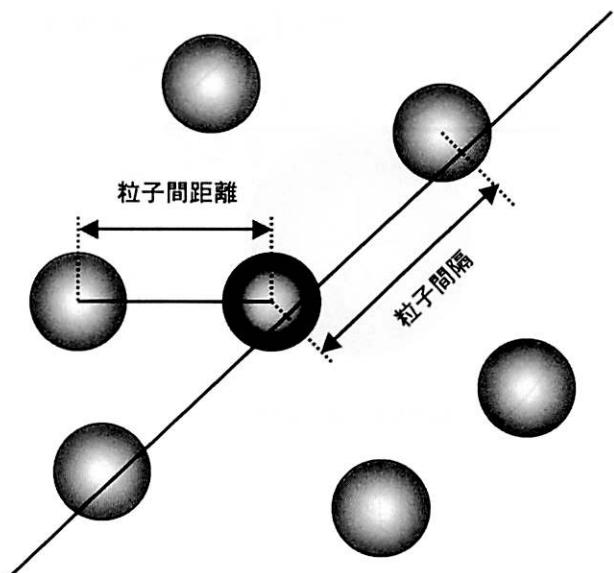


図6 粒子間距離と粒子間隔の定義

ここではまず図 6 のように粒子間距離と粒子間隔を定義する。粒子間距離は二つの粒子の中心間距離のこと

で、粒子間隔は図のようにある直線上に投影した粒子間距離のことである。ここでは単分散粒子を仮定しているので粒子径はすべて 1 とする。平均粒子間隔は、直線が切り取る粒子の弦の総和を直線の長さで割った値（直線に対する弦の占める割合）が、三次元の粒子の体積分率  $\phi$  と等しくなることから計算することができ、平均粒子間隔  $\bar{L}^*$  は次式で計算できる。

$$\bar{L}^* = \frac{2}{3\phi} \quad (6)$$

次に最近接粒子までの距離を求めてみる。図 7 のようにある着目粒子のまわりに半径  $r^*$  の仮想球を考えると、仮想球中の粒子数  $m$  は次式で与えられる。

$$\frac{4}{3}\pi \left( r^{*3} - \frac{1}{8} \right) \phi = \frac{\pi}{6} m \quad (7)$$

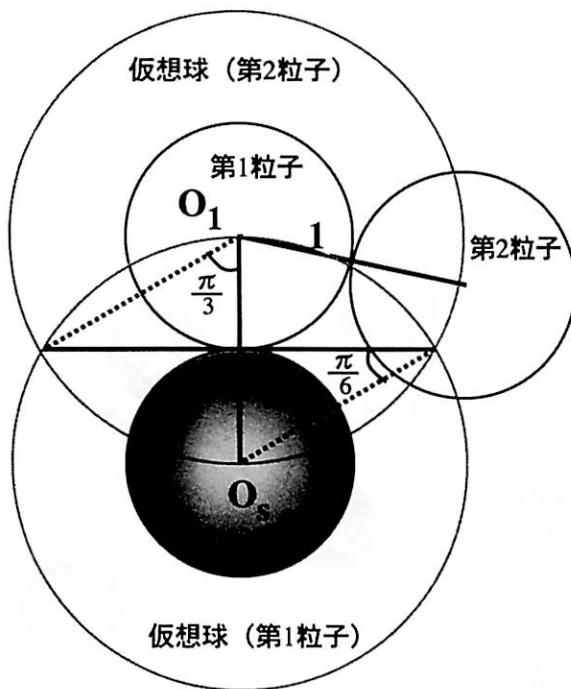


図7 接触粒子を含む仮想球

ここで  $m = 1$  となるような半径を最近接粒子までの距離  $R_c^*$  (粒子間距離) と定義すると、 $R_c^*$  は次式のようになる。

$$R_c^* = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\phi} + 1 \right)^{1/3} \quad (8)$$

一方接触粒子数を計算するために、同様に注目する粒子まわりに半径  $r^* = 1$  の仮想球を考えると、注目粒子に接している粒子数  $M_1$  は式 (7) に  $r^* = 1$  を代入して

$$M_1 = 7\phi \quad (9)$$

となる。同様にして、第一層目の粒子のまわりに半径 1 の仮想球を考え、第一層目の粒子に接している第二層目の粒子数  $M_2$  を求めると、最終的に  $M_2$  は次式で計算できる。

$$M_2 = \frac{105}{2} \phi^2 \quad (10)$$

粒子径分布がある場合は、粒子間距離以外にも、粒子径の違いによる沈降速度の差によって粒子の衝突が発生し、凝集挙動に影響を及ぼす。そこで、粒子径分布が衝突挙動に与える影響について検討することにする。ここでは質量基準の粒子径分布が次式の対数正規分布で表されるとする。

$$q_3(\ln x^*) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left( -\frac{\ln^2 x^*}{2 \ln^2 \sigma_g} \right) \quad (11)$$

$x^*$  ; 無次元粒子径,  $x^* = x/x_{50}$

$\sigma_g$  ; 幾何標準偏差,  $\sigma_g = x_{84}/x_{50} = x_{50}/x_{16}$

今粒子径  $d$ 、沈降速度  $u_d$  の粒子  $D$  が、粒子径  $x$ 、沈降速度  $u_x$  の粒子  $X$  と衝突する場合を考える。粒子  $X$  の方を固定して、粒子  $D$  の方が速度  $|u_d - u_x|$  で衝突するとする。粒子  $X$  が粒子  $D$  と同じ中心軸を持つ直径  $d + x$  の円柱内に存在するとき、衝突が起こる。円柱の高さは  $(u_d - u_x)t$  で規定されるので、円柱の体積は粒子径  $x$  に依存する。この円柱内に存在する粒子  $X$  の数  $dm$  は次式で与えられる。

$$dm = |u_d - u_x| t \frac{\pi}{4} (d + x)^2 \frac{\phi q_3(x) dx}{\frac{\pi}{6} x^3} \quad (12)$$

ここで、円柱内の粒子数が 1 となる時間を衝突時間  $t_c$  とすると、 $t_c$  は次式で計算される。

$$\int_0^1 dm = \phi t_c \int_0^\infty |u_d - u_x| \frac{3(d + x)^2}{2x^3} q_3(x) dx \quad (13)$$

したがって衝突自由行程  $z$  は次式で計算できる。

$$z = u_d t_c \quad (14)$$

粒子の沈降速度がリチャードソン・ザキの式に従うとすると、最終的に多分散系の無次元平均衝突自由行程は次式で計算できる。

$$z^* = z/x_{50} = \int_0^\infty z^* q_0(d^*) dd^* \quad (15)$$

図8に粒子間隔、粒子間距離を計算した結果を示す。比較のために規則配列の粒子間距離（立方配列  $R_{\text{cub}}^*$ 、体心立方  $R_{\text{bcc}}^*$ 、面心立方  $R_{\text{fcc}}^*$ ）を合わせて表示した。粒子間距離は、比較的低濃度のところで急激に減少しており、20 vol%付近で粒子間距離が粒子径よりも小さくなっていることがわかる。つまりこの濃度では少なくとも1個以上の粒子と接触している状態であるということである。

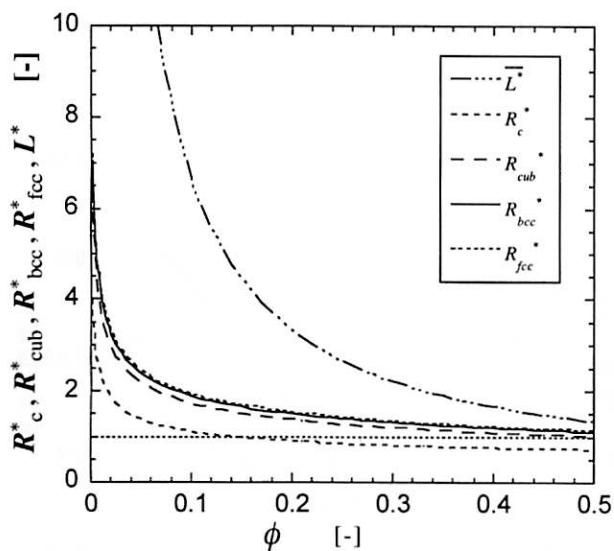


図8 単分散系の粒子間隔と最近接粒子までの距離

また図9には第1層目および第2層目に存在する粒子数を計算した結果を示す。平均配位数が2を超えると、粒子はネットワーク構造を形成しうるので、この図から粒子濃度がおよそ10 vol%を超えたあたりから十分ネットワーク構造を形成する可能性があると言うことが示唆される。

最後に図10に衝突自由行程の計算結果を示す。図中の点線で示した  $\sigma_g = 1.5$  のところを見ると、 $z\phi = 0.1$  であることから、粒子濃度が10 vol%であるとすると  $z$

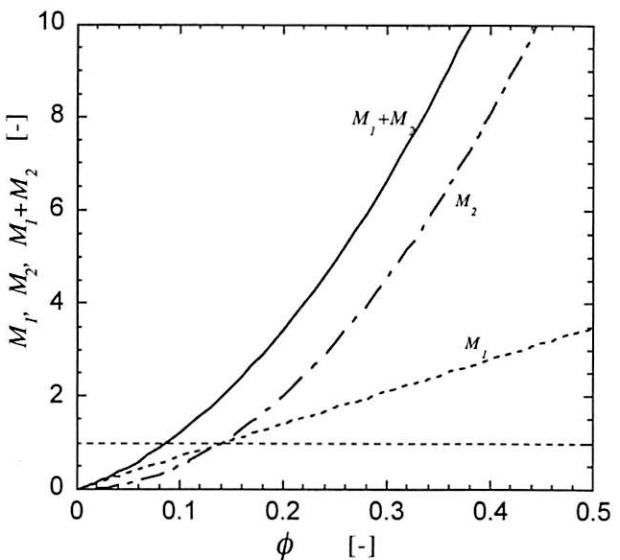


図9 単分散系の接触粒子数

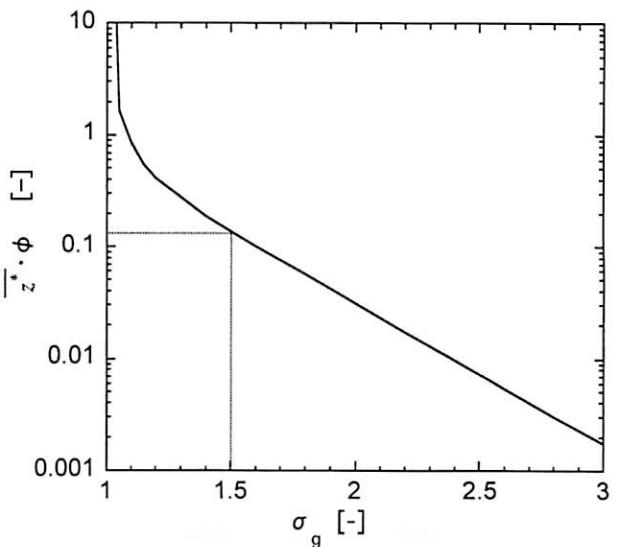


図10 粒子の平均衝突自由行程

は1になる。これは粒子が衝突してから次の衝突まで沈降する距離が粒子1個分しかないことを意味している。粒子濃度が1 vol%まで下がったとしてもその距離はたかだか粒子10個分である。

いずれの計算結果からも、高濃度のスラリーを取り扱う場合、スラリー中に粒子が衝突する確率はいかに高いかということ示しており、それは粒子の凝集が引き起こされる可能性が高いということであり、スラリー調製が難しいことを示している。

## 4 粒子間力が作用しているときのスラリー挙動

### 4.1 はじめに

ここまででは粒子間力が無視できる場合を考えてきたが、通常スラリーを調製する時、粒子の分散をよくするために高分子分散剤を添加したり、あるいは酸化物微粒子の場合等は、溶液のpHを調整したりする。したがって、例えば高分子分散剤を添加する場合、添加量によって粒子間力が変化するため、粒子はネットワーク状に凝集したり、塊状の凝集体を形成したりもする<sup>3)</sup>。そこでここからは、粒子間力を変化させた場合について、我々が提案してきた新たなスラリー評価技術を中心に、粒子間力とスラリー挙動の関係について説明する。

### 4.2 沈降・濃縮挙動

粒子をスラリーとして取り扱うのは、形状を付与するため、形状付与までのプロセスにおいてはハンドリングのしやすさが求められるため、スラリーの流動性が最も重要なスラリー特性である。ところが、形状付与あるいはその後の乾燥プロセスにおいてはスラリーは流動することはないので、流動性はもはや重要な特性ではなくなる。形状付与後は図11に示すように、スラリーの濃縮・脱水・乾燥過程であるため、粒子の充填特性が重要なスラリー特性となる。

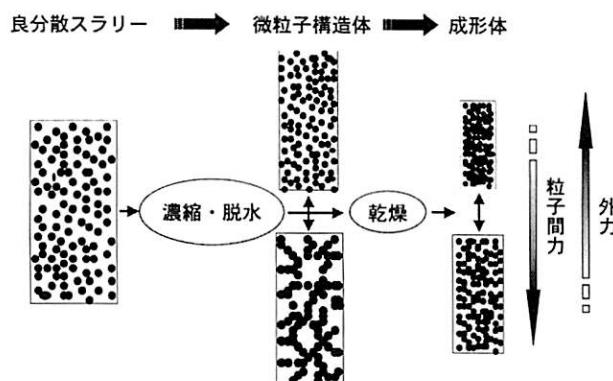


図11 形状付与後の粒子の挙動

### 4.3 見かけ粘度と沈降・濃縮挙動

スラリーの流動性を表す指標として、一般的には見かけ粘度が用いられている。もしスラリーの見かけ粘度から、スラリーの充填特性も予測することができればスラリー評価はずっと簡単なものになるが、実際には以下に示す例のように見かけ粘度から充填特性を予測することは困難である。図12は原料粉体に $\alpha$ アルミナ（平均粒子径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて、分散剤（ポリアクリル酸アンモニウム）濃度を種々変化させてスラリーを調製し、見かけ粘度および重力沈降後の堆積層の充填率を測定した結果である<sup>4)</sup>。この図から分かるように見かけ粘度と充填率の間には良い相関があるとは言えず、見かけ粘度から充填率を予測することが難しいことが分かる。従って、製品の特性を予測、制御するためには、従来から行われている見かけ粘度測定とは別にスラリーの充填特性を評価する必要があると言える。

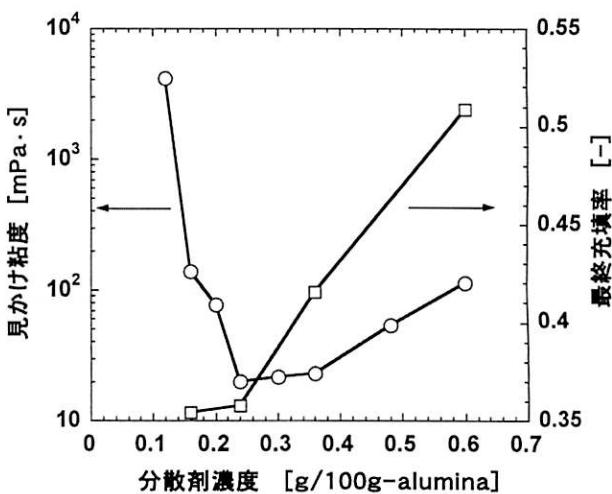


図12 スラリーの見かけ粘度と最終充填率

### 4.4 スラリー充填特性評価

#### 4.4.1 回分沈降実験

スラリーの充填特性を評価する典型的な方法として回分沈降実験がある。スラリーを試験管に入れて静置し、清澄層とスラリー層の界面高さの経時変化を測定するというシンプルな試験方法である。回分沈降実験に関する

研究は古くより行われてきたが、粒子径が小さくなると、回分沈降実験に要する時間は長時間になり、たとえ遠心場を利用して沈降実験を行ったとしても、最終状態に達するまでには長時間を要するため、実際の産業現場に適用するためには、もっと短時間でスラリー充填特性を見極めることができる評価方法が望まれる。このような観点から我々が開発した新たなスラリー充填特性評価技術を以下に紹介する。

#### 4.5 新たなスラリー充填特性評価技術

##### 4.5.1 液圧測定法<sup>5,6)</sup>

###### 4.5.1.1 測定原理

液圧実験の理論を模式的に図13に示す。スラリーを入れた容器底部の静水圧は、スラリー中の全粒子が浮遊している場合には、媒液が粒子を支えるため、全粒子の質量と媒液の質量の和に相当する。このときの液圧が $P_{max}$ である。一方、粒子がすべて沈降し、堆積層を形成した場合、粒子の質量は沈降管の底で支えられるために、底部の静水圧は媒液のみの圧力となる。このときの液圧が $P_{min}$ である。従って、 $P_{max} - P_{min}$ は全粒子質量を表すので、任意の時間の液圧を $P$ とすると、次式から相対堆積粒子質量 $\xi$ を求めることができる。

$$\xi = \frac{P_{max} - P}{P_{max} - P_{min}} \quad (16)$$

さらに、同じ沈降界面深さでも粒子間に引力が働き、底部からつながった連続体（堆積層）を形成する場合は、粒子間に斥力が働き干渉沈降している場合に比べ、媒液が支える粒子量が少ないため液圧が小さくなることが予想される。粒子間に引力が働くスラリーでは粒子は初期段階から急速に凝集し、堆積層の最終充填率が低くなることから、液圧を測定すれば沈降の最終状態を待たずして沈降初期段階で堆積層の充填率を推定することができる。

###### 4.5.1.2 液圧測定法の威力

図14、15にアルミナ研磨材粒子（平均粒子径3 μm）を用いてpH調整により、粒子間相互作用力が異なるス

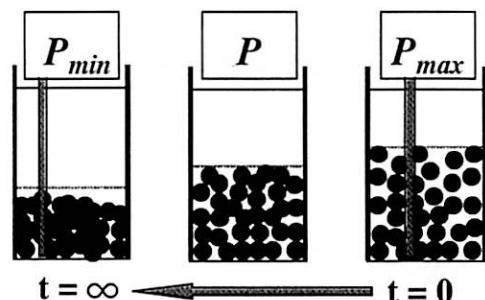
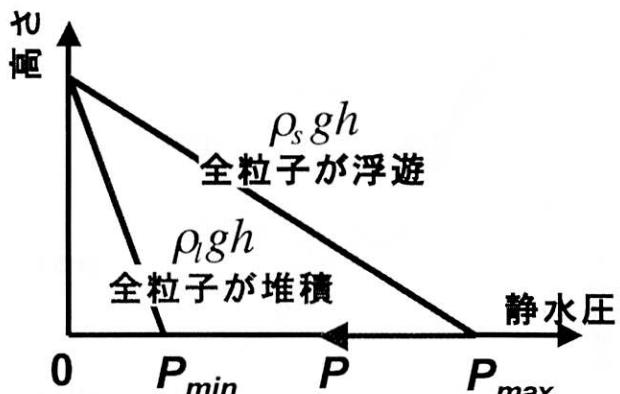


図13 液圧測定法の原理

ラリーを数種類用意し、重力沈降実験を行い、沈降界面と底部の液圧の経時変化を測定した結果を示す。これを見ると、沈降界面の変化は数時間の間はいずれのスラリーも差がないにもかかわらず、液圧の方は、初期段階から差が見られ、pH 6.9 のスラリーの方が pH 4.3 のスラリーに比べ、液圧の減少速度が速いことがわかる。これは、pH 4.3 では粒子が分散して沈降・堆積しているのに対して、pH 6.9 では粒子が急速に凝集し、底部からつながった連続体を形成するために、液圧の減少速度が速いと考えられる。

また pH 5.5 のスラリーにおいては、沈降開始およそ20 h 後から、液圧の減少速度が増加していることがわかる。沈降開始 20 hまでの液圧の減少速度は pH 4.3 のスラリーと同程度で、20 h 後からの液圧の減少速度は pH 6.8 と同程度である。この現象は、pH 5.5 のスラリーにおいては、沈降開始から 20 h 程度までは粒子が比較的よく分散した状態で沈降しているが、20 h をすぎると粒子が凝集して沈降するようになるためであると考えられる。

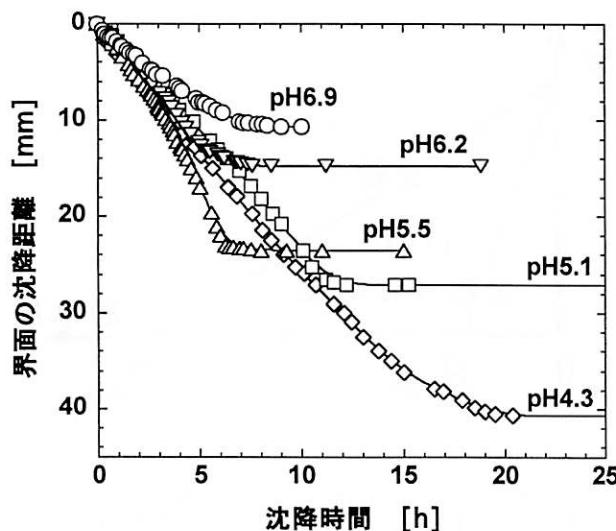


図14 沈降曲線

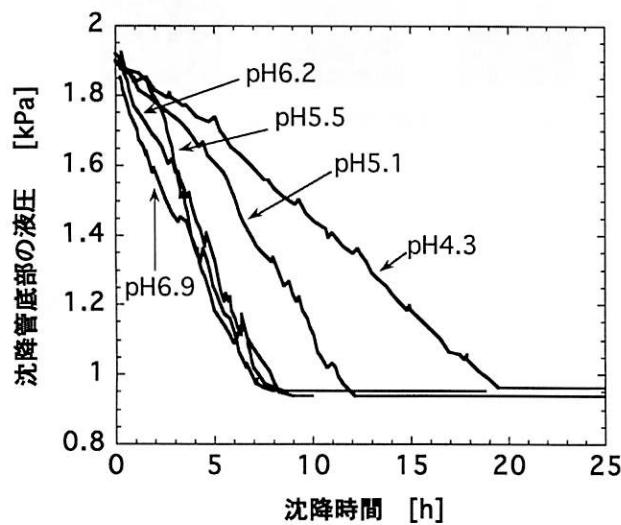


図15 液圧曲線

このように液圧測定からは、比較的短時間で粒子の分散・凝集状態が評価可能であり、従来の沈降界面の測定だけからは分からなかった粒子の堆積挙動をより詳細に解析することができる。

#### 4.5.2 定圧濾過法<sup>7)</sup>

##### 4.5.2.1 定圧濾過法の原理

スラリーの濃縮・脱水・乾燥過程では図 11 に示したようにスラリー中の粒子間の距離が接近し、粒子が構造体を形成し、その構造体が圧密されていくと考えられ

る。つまり粒子構造体の圧密性と加える外力の関係によって、得られる成形体の充填率が決定されると考えられる。そこで我々は、外力の制御が比較的容易に行える定圧濾過を利用して、スラリーの充填特性を評価する手法を提案した。

定圧濾過は固液分離の分野で古くから研究されているが、研究の目的はいかに効率よく液を抜くかということであり、実験結果も濾液量について整理されており、従来の濾過理論は残ったケークの充填特性を評価するのに適した形になっているとは言えない。定圧濾過は通常スラリーに一定圧力を印可してフィルターで濾過し、濾液量の経時変化を測定するというもので、実験結果はルースプロットと呼ばれる濾液量と濾過速度の逆数をプロットする形で整理される。そこで以下に示すように、濾過の基礎式の変数を、物質収支を用いて形成されたケーク中の粒子体積に変換して、実験結果を整理することとした。

$$\frac{P}{\mu S^2 k} \frac{dt}{dv} = \frac{\Phi}{(1-\Phi)^3} (\Phi L + R'_m) \quad (17)$$

この式に基づいて濾過結果を整理すると図 16 のように、直線の傾きがケークの充填率を表しており、充填特性の違いを評価することができる。さらに実験結果が直線からはずれる場合は、そのズレからケーク形成過程の違いを評価したり、形成されたケーク内の充填率分布を計算することができる。

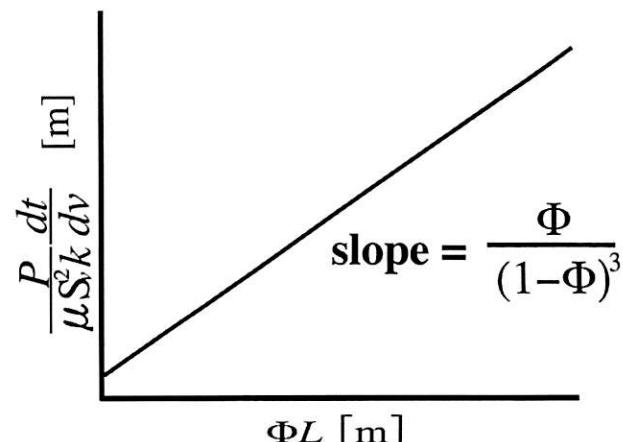


図16 濾過結果の新たな整理法

#### 4.5.2.2 定圧濾過法の威力

式(17)に基づいて定圧濾過実験結果を整理した一例を図17に示す。これはスラリー初期濃度を変化させた場合の結果であるが、図からケーク充填率を直読することができる。さらに35 vol%の結果は、直線ではなく、上に凸の曲線になっていることが分かる。分散剤添加量および粒子濃度を系統的に変化させて定圧濾過実験を行った結果、図18のような4つの濾過パターンがあることが分かった。まずプロットが直線の場合は、粒子が分散しているまたは全体的に凝集してネットワークを形成している場合で、ガム線透過法でケーク内の充填率分布を測定した結果、充填率分布の少ない均一なケークであることが分かった。下に凸の曲線となる場合は、濾過の進行に伴って濾過抵抗が増加していくことなので、形成されたケークが圧密されて平均充填率が増加していると考えられる。下に凸の曲線の後に、水平な部分がある場合は、粒子が塊状の凝集体を形成している場合で、凝集体の沈降速度が濾過速度に比べて無視できないぐらいになると、凝集体が沈降してケークを形成し、上部にできた上澄み層がケークを透過するという現象が起こるためであると考えられる。この沈降の影響を補正した形で実験結果を整理し直し、充填率を求め、実測値と比較するとよく一致することが分かり、濾過結果に水平な部分が表れるスラリーは、塊状の凝集体を形成していると言える。上に凸の曲線となる場合は、濾過の進行に伴って、ケークの平均充填率が減少している場合で、ケークの上部になるほど粒子の凝集の影響が強く、疎なケークを形成していることが考えられる。

以上のように、定圧濾過法は、スラリーの充填特性の圧力依存性を評価でき、さらには濾過挙動の違いからスラリー中粒子の分散・凝集状態を予測できる評価手法である。

## 5 スラリー評価技術の適用例

### 5.1 はじめに

これまでスラリーの充填特性評価について、我々が提案してきた手法を中心に紹介させて頂いたが、最後に新

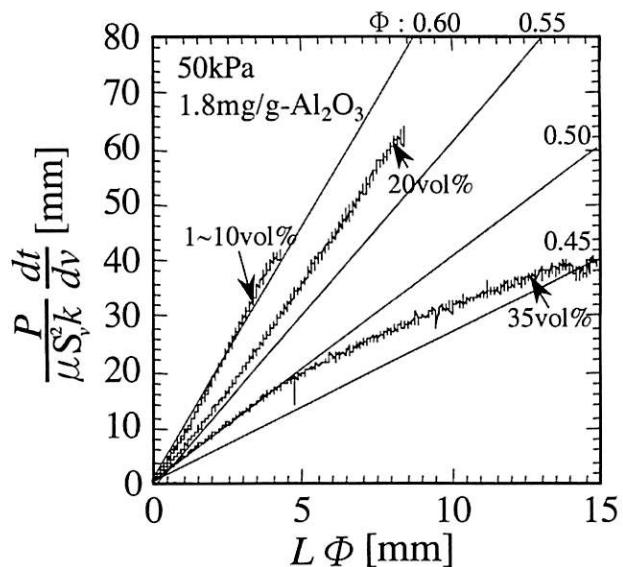


図17 定圧濾過結果の一例

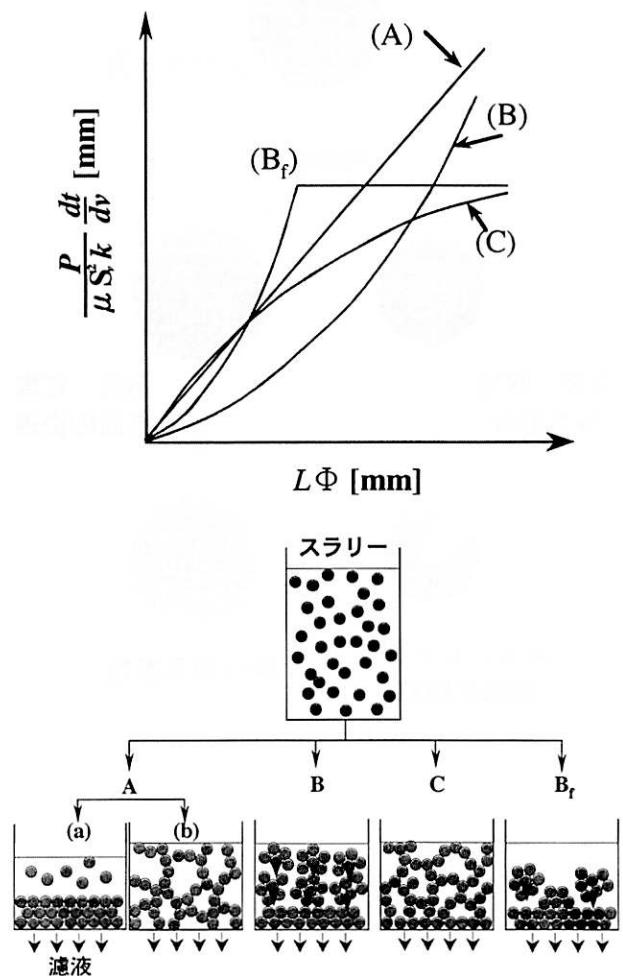


図18 濾過パターンと粒子の分散・凝集状態

たな評価手法を確立したことによって可能となったプロセスの制御例と、現在研究中の新規濃縮技術について紹介させて頂くことにする。

## 5.2 顆粒形態の予測<sup>8,9)</sup>

図11に示したスラリーの濃縮・脱水・乾燥プロセスの1つに、噴霧乾燥造粒（スプレードライ）プロセスがある。スプレードライで作られる顆粒は、スラリーの調製条件によっては中実球形の顆粒ができるし、陥没した顆粒、さらには中空の顆粒ができたりもする。前述の通りスラリーの評価は主に見かけ粘度で行われてきたが、顆粒形態を完全に予測することはできなかった。

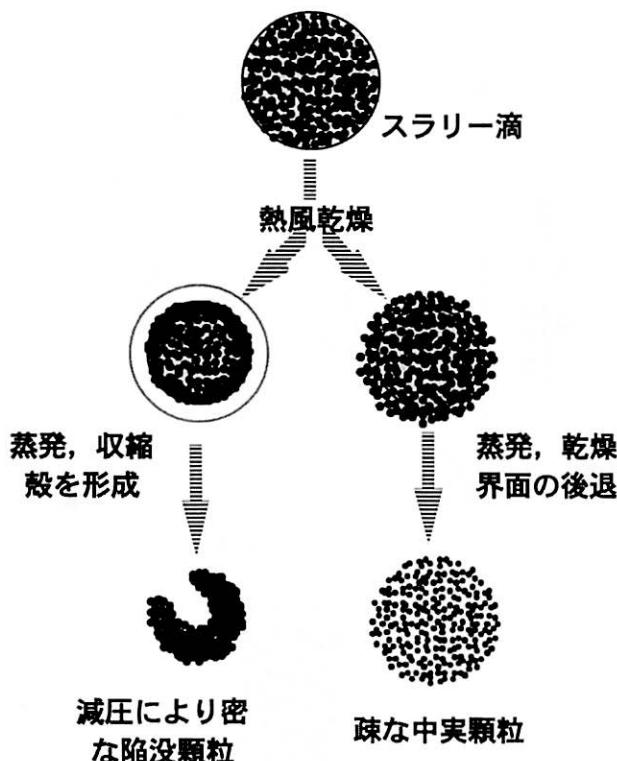


図19 顆粒形成機構

このスプレードライのプロセスをモデル化すると図19のように考えることができる。スプレードライヤー内に噴霧された液滴は、熱風にさらされることによって、水分が蒸発し、ある時点では顆粒のもととなる構造が形成される。このとき充填性の良いスラリーを用いれば、図

19の左側の流れのように、外側に粒子がよく充填された緻密な殻が形成され、水分の蒸発に伴って殻内部が減圧し、最終的には内側に陥没した顆粒となると考えられる。一方で、充填性の悪いスラリーを用いれば、形成された粒子の構造が保たれたまま乾燥が進み、疎な中実な顆粒が形成されると思われる。

そこでスラリーの充填特性と、噴霧乾燥顆粒の形態との相関を検討することにした。スラリーの充填特性の評価として、遠心圧密試験を行った結果を図20に示す。

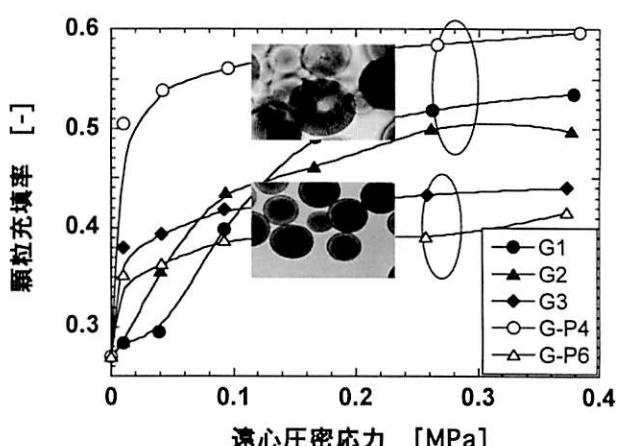


図20 スラリー充填特性と顆粒形態

図中のG1, G2, G3のスラリーは、高分子分散剤と結合剤を添加して調製したスラリーで、G-P4, G-P6は硝酸溶液を用いてpHを制御したスラリーである。これらのスラリーを実際にスプレードライヤーで噴霧乾燥してみると、予想通り充填性の悪いスラリーからは疎な中実球形の顆粒が、充填性の良いスラリーからは密な陥没した顆粒が形成されることが分かった。

したがってスラリーの充填特性を評価、制御すれば、所望の形態の顆粒が得られる。しかも、高分子分散剤を用いて調製したスラリーでも、pH調整スラリーでも、スラリーの調製方法によらず評価可能であることから、広範な分野で適用可能性がある評価技術と言える。

## 5.3 ケーキレス高濃縮連続濾過システム<sup>10)</sup>

4.5.1では、液圧測定によるスラリー評価の有効性に

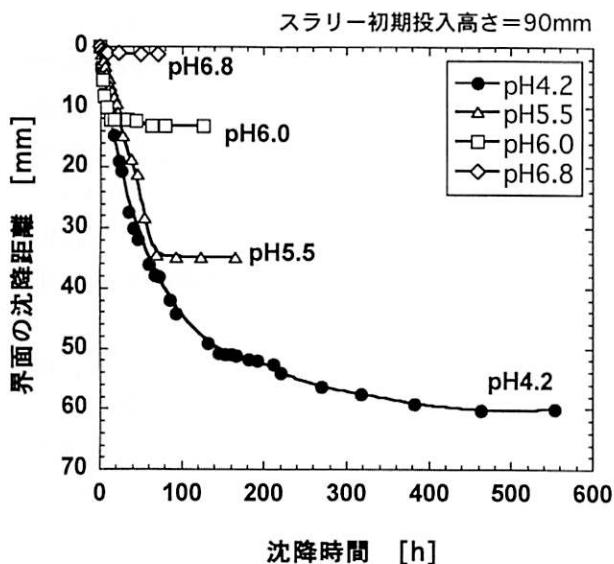


図21 沈降曲線

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21、22は平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のアルミナを用いた粒子濃度20 vol%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。

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。また濾過濃縮においても、濾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ク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クの粒子濃度は低く、ろ材表面に形成されたケークは機械的に掻き取る必要がある。しかしながら上記の分散系スラリーを用いて濾過・濃縮を行えば、

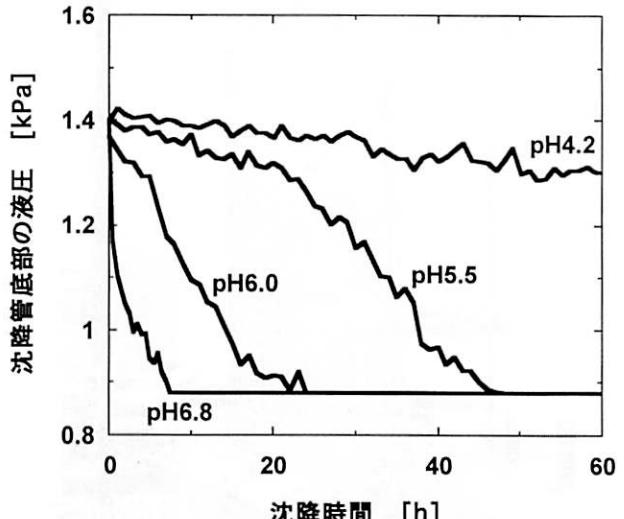


図22 液圧曲線

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。

この新規濃縮技術の可能性を検証するために、簡単な濾過・濃縮装置を作製して、スラリーの濃縮実験を行つてみた。この装置は、図23に示すように、側面に濾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24は分散系に調製したスラリーを、濾過・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つた結果である。まずpH 6.8の凝集系スラリーの場合、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って、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、濾材表面でケークが形成、成長するために、ケークの成長とともに濾過抵抗は増大し、装置全体にわたってケークが形成されると、外力なしでは回収不能になるということである。これに

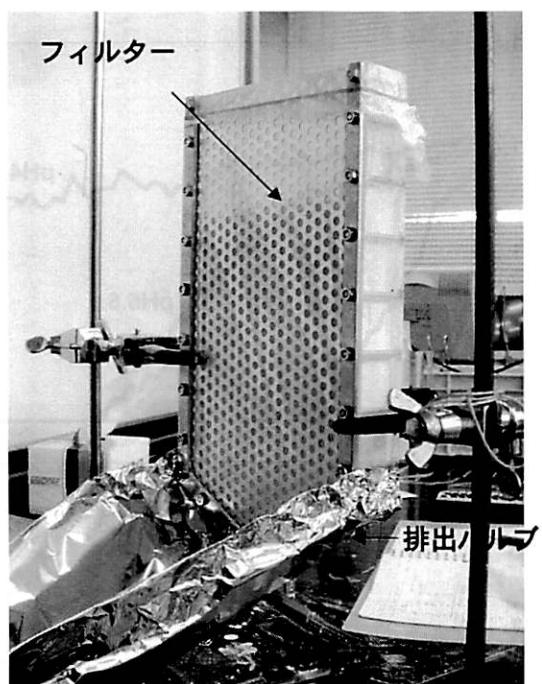


図23 新規濾過濃縮技術の検証実験

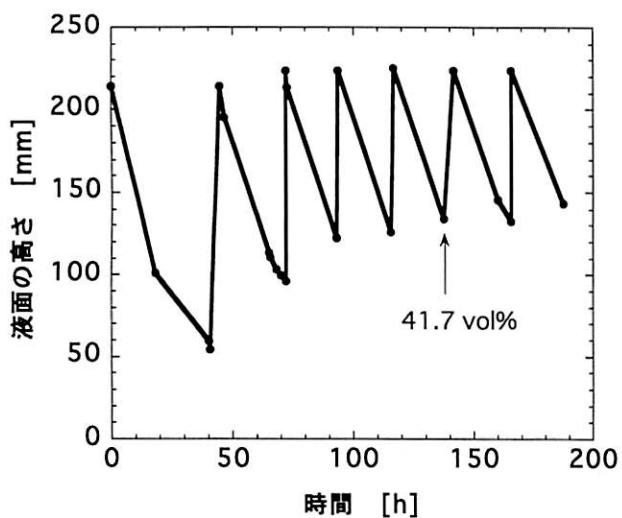


図24 新規濾過濃縮技術の検証実験結果

対して pH 4.2 の分散系スラリー（図）では、スラリーを複数回つぎたとしても、液面の減少速度はほとんど変化しておらず、連続運転しても濾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、したがって濾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最高でも十数 vol%までしか達していないが、分散系スラリーでは 40 vol%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、濾過・濃縮を行うことによって、高濃度で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濾過・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いらない新たな濾過濃縮技術が達成できると考えられる。

## 6 おわりに

今回前半部分では、スラリーはたとえ同じ粒子濃度であっても、粒子の分散・凝集状態は様々な状態をとりうるということ、粒子濃度が 10 vol%を超えたあたりから粒子が全部つながったネットワークを形成しうるということから、スラリー調製、評価がむずかしいものであるということを書かせて頂いた。同時にそれは、スラリー特性を産業現場での的確に、簡便に、そしてできるだけ短時間でチェックできる手法がなくてはならないということを意味している。それに対して後半部分で紹介させて頂いた液圧測定法、定圧濾過法というスラリー評価手法は、いずれも簡便にかつ短時間でスラリーの充填特性を評価できる手法で、またスラリー調製方法によらず適用可能なことから、より多くの分野の方々にお試し頂いて、お役に立てることができたら幸いである。

## 参考文献

- 1) 植 淳一郎, 第 37 回粉体に関する討論会講演論文集 (1999), 58-62
- 2) Tsubaki, J., J. Chin. Inst. Chem. Engrs., vol.35, No.1, 47-54 (2004)
- 3) 高橋 実, 大矢 正代, 藤 正督, 粉体工学会誌, vol.40, No.6,

410-417 (2003)

4) Tsubaki, J., M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma and H. Mori, Chem.

Eng. Sci., vol.56, (2001), 3021-3026

5) 椿 淳一郎, 久納 聖史, 稲嶺 育恵, 宮沢 聖徳, 粉体工学会誌,

vol.40, No.6, 432-437 (2003)

6) 森 隆昌, 伊藤 誠, 杉本 理充, 森 英利, 椿 淳一郎, 粉体工学会

誌, vol.41, No.7, 26-32 (2004)

7) 椿 淳一郎, 金 孝政, 森 隆昌, 杉本 理充, 森 英利, 佐々木 徳康,

粉体工学会誌, vol.40, No.6, 438-443 (2003)

8) 椿 淳一郎, 廣瀬 達也, 塩田 耕一郎, 内海 良治, 森 英利, 日本

セラミックス協会学術論文誌, vol.106, No.12, 1210-1214 (1998)

9) Tsubaki, J., H. Yamakawa, T. Mori and H. Mori, J. Ceram. Soc.

Japan, vol.110, No.10, 894-898 (2002)

10) 椿 淳一郎, 森 隆昌, 粉体と工業, vol.36, No.5, 52-58 (2004)