

沈降静水圧法を用いたスラリー評価

Evaluation of Slurry Properties by Settling Hydrostatic Pressure Method

兵庫県立大学大学院 佐藤根 大士
Hiroshi SATONE

1. はじめに

セラミックス湿式成形、噴霧乾燥造粒、塗膜形成など、さまざまなセラミックス製品製造プロセスでは、原料粉体は通常媒液中に分散させたスラリーの状態扱われ、その後、濃縮、脱水、乾燥過程を経て製品となる。最終製品の特性には、製品製造の出発点であるスラリー特性が多大な影響を及ぼすため、スラリーの評価は非常に重要である。

一般的に、スラリー特性はスラリー内の微粒子の分散・凝集に大きく依存しており、従来よりスラリーの特性評価には、主にスラリーの見かけ粘度を測定する手法が用いられてきた。しかし、スラリーの見かけ粘度と成形体の充填率が必ずしも対応しないという結果が報告されており¹⁾、見かけ粘度測定のみでは製品特性を制御できない場合がある。そこで、沈降実験によってスラリー中の粒子の充填特性を評価する研究が多数行われている。しかし、実験に要する時間は、遠心沈降を行っても十数時間かかる場合もあり、評価法として用いるには不十分である。このように、従来の評価法ではスラリー特性の制御に限界があり、現場ではいまだに技術者の経験と勘に頼っている場合が多々ある。

そこで提案されたのが、スラリーを満たした容器底部の静水圧の経時変化を測定することによって、スラリーの充填特性を短時間で予測する沈降静水圧法である²⁾。本稿では、沈降静水圧法の原理を解説し、測定結果から得られる知見やその応用例を説明する。

2. 沈降静水圧法の概要

2-1 測定原理

測定装置の模式図を図-1に、測定法の原理を

模式的に図-2に示す。スラリーを満たした容器の底部の静水圧を測定すると、投入直後は媒液中に粒子が懸濁しており、懸濁している粒子は媒液が支えるため、測定される圧力は、媒液の静水圧と媒液中に懸濁している粒子の自重から浮力を差し引いた値の総和となる。このときの静水圧を P_{max} とする。媒液中の粒子が徐々に沈降・堆積すると、堆積した粒子の自重は容器底部が支えるため、圧力としては感知されなくなる。このため、

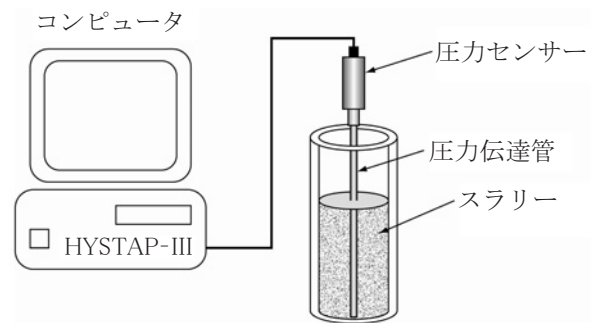


図-1 沈降静水圧測定装置の概略図

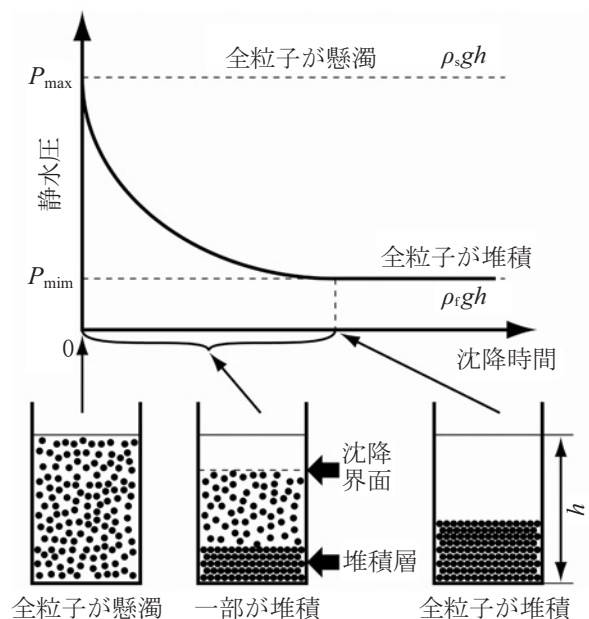


図-2 沈降静水圧法の原理

徐々に測定される圧力は低下し、最終的に媒液の高さ分の静水圧のみとなる。このときの圧力を P_{\min} とする。 P_{\max} および P_{\min} は、スラリー密度および媒液密度をそれぞれ ρ_s 、 ρ_f とし、スラリーの初期高さを h とするとき次式で求めることができる。

$$P_{\max} = \rho_s gh \quad (1)$$

$$P_{\min} = \rho_f gh \quad (2)$$

では、なぜこの方法で分散・凝集状態を評価することができるのか、その模式図を図-3に示す。測定するスラリーが良分散状態の場合、沈降・堆積過程で粒子間に十分な反発力が働き一次粒子単位で沈降するため、静水圧は緩やかに低下する。一方で、凝集状態のスラリーの場合、粒子間に働く引力により沈降過程で複数の粒子からなる凝集体が形成されるため、粒子は良分散状態よりも速く沈降・堆積する。このため、静水圧も良分散状態の場合よりも速く低下する。粒子間にさらに強い引力が働くスラリーでは、沈降開始直後にスラリー中の粒子は一気にゲル化（全粒子が底部からつながった網目状の連続体を形成）するため、静水圧も即座に低下すると考えられる。このように、スラリーの静水圧の経時変化を測定することにより、スラリーの分散・凝集状態を評価することができる。良分散状態のスラリーでは、堆積層の最

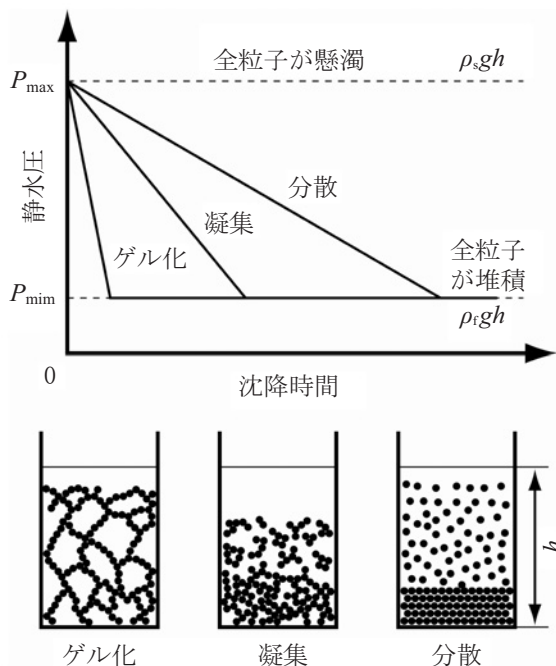


図-3 スラリーの分散凝集状態の違いによる静水圧曲線の変化

終充填率は高くなり、緻密な堆積層が得られる。一方で凝集状態のスラリーでは、堆積層の最終充填率が低くなる。このため、これまでの沈降実験では評価に長時間を要していたスラリーでも、静水圧の経時変化を測定することで、長時間かかる粒子の沈降完了を待たずに、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。また、この方法では、媒液が有色である場合などの理由で、沈降界面が観察できず、従来の沈降実験では評価できなかったスラリーについても評価が可能という利点もある。

2-2 沈降静水圧法による測定例³⁾

測定結果の一例として、pH調整により調製した粒子間力の異なる数種類のアルミナスラリー（平均粒子径0.5 μ m、粒子濃度20vol%）を用いて重力沈降実験を行った結果得られた、沈降界面の経時変化を図-4に示す。この結果より、pH4.2が作成したスラリーの中では良分散状態であり、pH5.5、6.0、6.8の順に凝集状態へと移行していきることがわかる。しかしながら、沈降開始直後ではいずれのスラリーの沈降界面にも違いはみられず、沈降開始後100時間が経過してようやくこの違いを観察できるようになることから、沈降実験では分散・凝集状態の把握にかなり時間を要することがわかる。次に、同じスラリーの容器底部の静水圧の経時変化を図-5にそれぞれ示す。静水圧の測定には沈降静水測定装置（HYSTAP-III、JHGS）を使用した。この結果から、それぞれのスラリーの静水圧は、沈降開始直後から差があり、pH6.8のスラリーでは、静水圧は沈降開始直後に

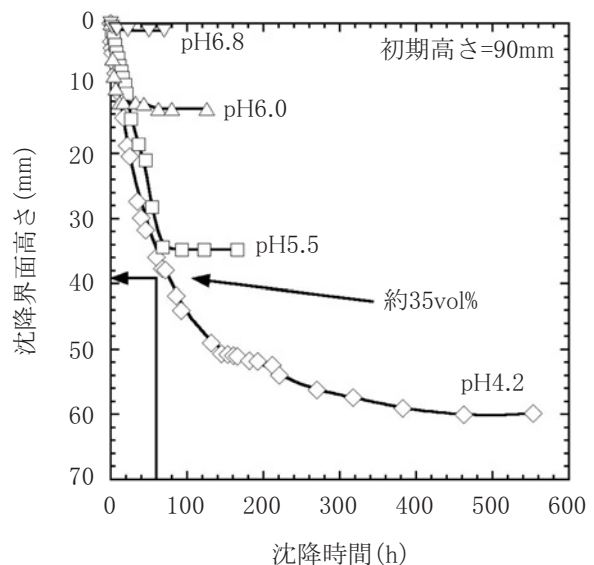


図-4 アルミナスラリーの沈降曲線

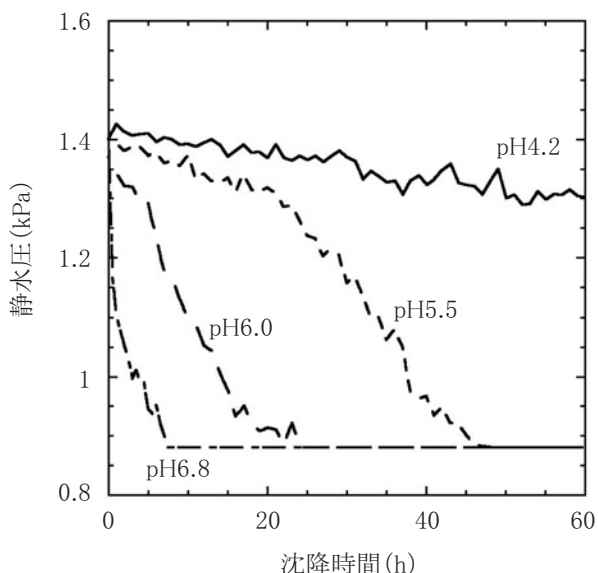


図-5 アルミナスラリーの静水圧の経時変化

急速に低下しており、このスラリーでは粒子がゲル化したことがわかる。一方でpH4.2のスラリーは非常に緩やかに静水圧が低下しており、分散状態のスラリーであることがわかる。また、このスラリーは沈降開始から60時間後には、沈降界面は40mm近く下がっており、粒子濃度は35vol%程度まで濃縮されているにも関わらず、スラリー底部の静水圧の低下量は少ない。これは、粒子濃度が倍近くまで増加しても、底部の堆積層はほとんど固化していないことを示しており、堆積層は流動性を持っていると考えられる。また、pH5.5のスラリーの静水圧曲線は、沈降開始直後はpH4.2のスラリーと大差がないものの、20時間経過後から傾きが変わっている。これは、最初は良分散状態だったスラリーが、沈降過程で粒子間距離および衝突頻度が上昇し、凝集状態へ移行したことを示している。

このように沈降静水圧法を用いることで、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のみでは分からなかった、沈降過程での分散・凝集状態の変化や粒子の堆積挙動、堆積層の流動性などをより詳細に解析することができる。

3. 沈降静水圧法の応用例⁴⁾

このように沈降静水圧法を用いることで高濃度スラリーの分散・凝集状態の評価が可能であるが、その原理は前述の通り、分散・凝集状態の違いから生じる粒子の沈降速度の違いを測定することで

ある。これは粒子径分布測定法の一つである沈降法の原理と同じである。すなわち得られる静水圧の経時変化を解析することにより、これまでの分散・凝集という定性的な評価だけではなく、粒子径分布という、より定量的な評価が可能と考えられる。一般的な粒子径分布測定法では、測定可能濃度の上限がせいぜい数%と非常に低く、高濃度スラリーの測定には希釈操作が必要となるが、沈降静水圧法はむしろ高濃度を得意とするため、そういった余分な操作をすることなく直接測定が可能である。

3-1 理論

静水圧の経時変化から粒子径分布を算出する方法を以下に示す。まず模擬的にスラリー中に3種類の大きさの粒子が存在している場合を考え、それぞれ大粒子、中粒子、小粒子と呼ぶものとする。また、沈降開始時間を t_0 、その時の静水圧を P_{max} とする。図-6 に模式図を示す。沈降開始時にスラリー最上部の気液界面近傍に存在した大粒子が測定点を通過するまでは、静水圧は直線的に変化する。この時間を t_1 とする。このとき、静水圧の傾きが変わる。これ以降、測定点より上部には大粒子は存在せず、中粒子と小粒子が沈降し、静水圧はこれまでよりも緩やかな傾きで直線的に変化する。次に静水圧の傾きが変わるのは、測定点よりも上部に中粒子が存在しなくなる時、つまり、沈降開始時にスラリー最上部の気液界面近傍に存在した中粒子が測定点を通過したときである。この時間を t_2 とする。これ以降は、測定点よ

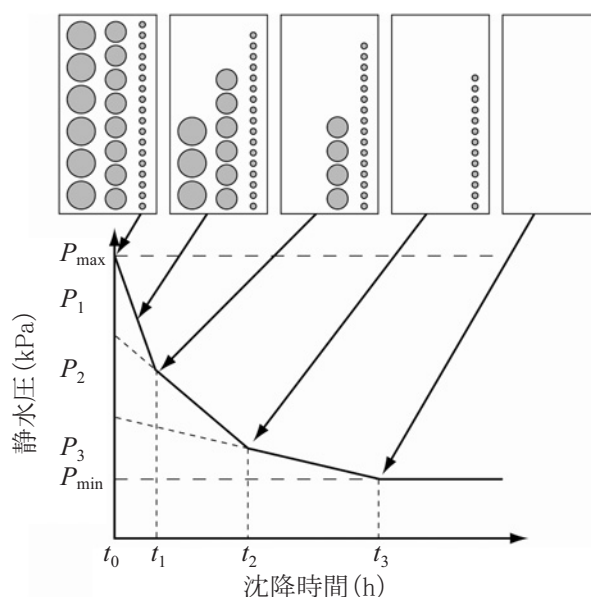


図-6 模擬的3成分スラリーの静水圧の経時変化

り上部には小粒子のみが沈降しており、静水圧はこれまでよりもさらに緩やかな傾きで直線的に変化する。最終的に全ての小粒子が測定点を通過したとき、静水圧は一定となる。この時間を t_3 、一定となった静水圧を P_{\min} とする。スラリーの気液界面から静水圧測定点までの距離を h とすると、それぞれの粒子径 x_i は Stokes 式から次式として導ける。

$$x_i = \sqrt{\frac{18\mu}{(\rho_p - \rho_f)g} \cdot \frac{h}{t_i}} \quad (3)$$

ここで、 μ は媒液の粘度、 ρ_p と ρ_f はそれぞれ粒子と媒液の密度である。区間 $t_2 < t < t_3$ の静水圧の傾きは、小粒子のみが沈降しているときの傾きであり、この直線を外挿したときの縦軸との切片 P_2 は、静水圧の全変化量 $P_{\max} - P_{\min}$ うちスラリー中の小粒子のみの沈降が寄与した圧力となる。同様に、区間 $t_1 < t < t_2$ の直線を外挿したときの縦軸との切片 P_1 は中粒子と小粒子の沈降の寄与となる。以上のことから、それぞれの粒子径のふるい下累積分布 $Q_3(x_i)$ は (6) 式で表せる。

次に、実スラリーの場合を考える。実スラリーの場合、粒子径は連続的な分布となるために静水圧は連続的に変化する。図-7 に模式図を示す。粒子径分布を算出するには、図のように静水圧曲線を一定時間ごとに分割し、それぞれの点での接線を外挿する。ただし、高濃度スラリーでは粒子沈降に伴う上昇流の発生による干渉沈降が発生するため、補正が必要である。過去の研究により我々が提案した沈降速度の補正式を (4) 式に示す。

$$u_c = u_{\infty}(1 - \phi)^{7.16} \quad (4)$$

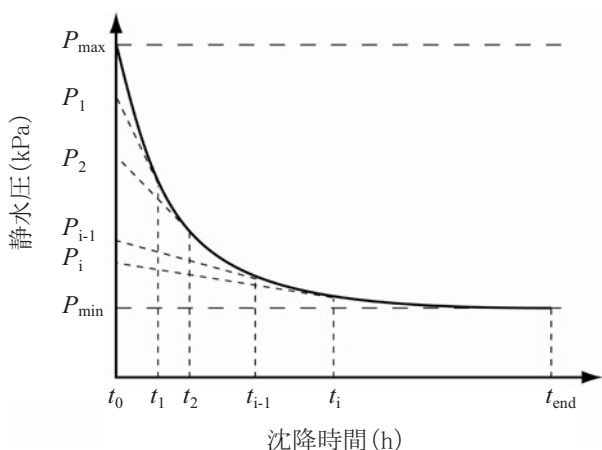


図-7 連続した粒子径分布をもつスラリーの静水圧の経時変化

ここで、 u_c は干渉沈降速度、 u_{∞} は単一粒子の自由沈降速度、 ϕ はスラリー中の粒子の体積分率である。干渉沈降を考慮したうえで、任意の点での時間を t_i 、その点での接線を外挿したときの縦軸との切片を P_i とするとき、 t_i で距離 h を沈降する粒子径 x_i および x_i のふるい下累積分布 $Q_3(x_i)$ は、(5) 式および (6) 式でそれぞれ表せる。

$$x_i = \sqrt{\frac{18\mu}{(\rho_p - \rho_f)g} \cdot \left(\frac{h}{t_i}\right)^{-7.16}} \quad (5)$$

$$Q_3(x_i) = \frac{P_i - P_{\min}}{P_{\max} - P_{\min}} \quad (6)$$

実験の結果得られた静水圧曲線を、関数近似または数値微分することにより、粒子径分布を算出することができる。

3-2 粒子径分布測定結果の一例

図-8 に粒子径の異なる3種類のアルミナ研磨材(フジミインコーポレーテッド、#2000：公称粒子径 $6.7\mu\text{m}$ 、#4000：公称粒子径 $3.0\mu\text{m}$ 、#6000：公称粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 、密度 $3.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) のスラリーの粒子径分布の測定結果を示す。スラリー濃度は 20vol%、pH4.0 (良分散状態) に調整した。得られた50%粒子径は、#2000、#4000、#6000それぞれで、 $6.6\mu\text{m}$ 、 $2.9\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ であり、いずれの結果でも、公称粒子径に近い50%粒子径を得ることができた。試料粉体として用いたアルミナ研磨材は水簸により分級されているため、同じ沈降法の一種である沈降静水圧法による測定結果が、公称粒子径に非常に近い値となったと考えられる。

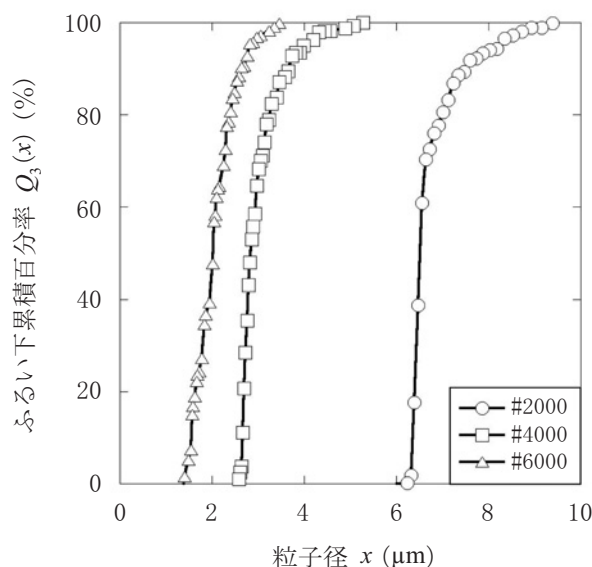


図-8 沈降静水圧法により測定したアルミナ研磨材の粒子径分布

このように、沈降静水圧法を用いることで、高濃度スラリーの粒子径分布を希釈することなく直接測定することが可能といえる。今後は凝集体を形成するようなスラリーの凝集体径測定が課題となる。

4. おわりに

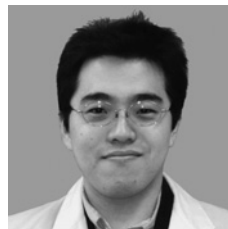
沈降静水圧法は、短時間でスラリーの分散・凝集状態の評価および最終充填率を推定できる手法である。また、この評価手法を用いれば、沈降堆積時のスラリーの流動性の有無についても評価が可能である。さらに、静水圧の経時変化をより詳細に解析することにより、分散・凝集状態という定性的な評価だけでなく、粒子径分布の測定という、より定量的な評価も可能である。このように、沈降静水圧法は非常に有用な手法であるといえ、本手法が実プロセスで役に立つことを期待している。

引用文献

- 1) J. Tsubaki, M. Kato, M. Miyazawa, T. Kuma and H. Mori : "The effects of the concentration of a poly-

mer dispersant on apparent viscosity and sedimentation behavior of dense slurries", *Chemical Engineering Science*, **56**, p. 3021 – 3026 (2001)

- 2) 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**、p. 34 – 39 (2003)
- 3) T. Mori, K. Kuno, M. Ito, J Tsubaki and T. Sakurai : “Slurry Characterization by Hydrostatic Pressure Measurement – Analysis based on Apparent Weight Flux Ratio”, *Advanced Powder Technol.*, **17**, p. 319 – 332 (2006)
- 4) 佐藤根 大士、西馬 一樹、飯村 健次、鈴木 道隆、森 隆昌、椿 淳一郎 : “静水圧測定法を用いた濃厚スラリーの粒子径分布測定 — 初期濃度の影響”、粉体工学会誌、**48**、p. 456 – 463 (2011)



さとね ひろし
佐藤根 大士
兵庫県立大学大学院
工学研究科機械系工学専攻 助教
〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167番地
TEL&FAX : 079-267-4842
E-mail : satone@eng.u-hyogo.ac.jp

粉体工学会誌11月号内容予告

巻頭言

- ・継承と変革 角井 寿雄 (ライオン)

論文

- ・廃フレキシブルプリント基板のリサイクルに及ぼす粉砕方法の影響
近藤 光 (大阪大接合科学研) 他
- ・シリカ微粒子のエタノール-ヘキサン混合有機溶媒分散への吸着水の影響
川村 安希 他 (名古屋工業大)
- ・リチウムイオン電池正極材料スラリー中の粒子集合状態評価
田中 達也 他 (名古屋大)

解説

- ・湿式操作による微粒子の高精度分級
吉田 英人 (広島大)

解説 実用環境技術シリーズ

- ・改質褐炭 (UBC®) プロセスの開発
木下 繁 他 (神戸製鋼所)

学位論文紹介

- ・Synthesis and Applications of Nanofiber Materials by Electrospinning (静電紡糸法によるナノファイバー材料の合成と応用)
Adi Bagus Suryamas (広島大)

海外報告

- ・オーストラリアの意欲的な粒子系シミュレーション研究室
篠原 邦夫 (北海道大学名誉教授)

談話会・部会・研究会報告

- ・粉砕の高度利用研究会2009~2010年度活動報告
齋藤 文良 (東北大学多元研)

書評

- ・粉体技術と次世代電池開発
森 康維 (同志社大)

粉の掲示板

- ・NEPTIS-21 -ゲスト・オーガナイザー募集- 奥山 喜久夫 (広島大)

英文誌のご案内 (Vol. 22, No. 4)

- 第5回 アジア粉体工学シンポジウム
アブストラクト&参加募集