

# 第1節 液中に懸濁している微粒子の挙動

液中粒子の挙動はスラリー(粒子懸濁液)中の粒子濃度によって大きく異なる。本節では、まず粒子相互の影響を無視できる希薄系スラリーの挙動を説明し、次いで粒子が互いに影響を及ぼし合う、高濃度系スラリーの挙動について説明する。

## 1. 希薄系スラリー

希薄系スラリーとは、粒子間相互作用が無視できる程度に粒子同士が離れているスラリーで、具体的には大体数 vol%までの粒子濃度である。

### 1.1 沈降

密度  $\rho_p$  (kg/m<sup>3</sup>) で直径  $x$  (m) の球粒子が、密度  $\rho_f$  (kg/m<sup>3</sup>)、粘度  $\mu$  (Pa·s) の無限に広いニュートン流体中を沈降(自由沈降)するときの速度  $u$  (m/s) は、効力係数を  $C_D$ (-)、時間を  $t$  (s) とすると次の運動方程式で記述できる。

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{6} \left( \rho_p + \frac{\rho_f}{2} \right) x^3 \frac{du}{dt} \\ = \frac{\pi}{6} (\rho_p - \rho_f) x^3 g - C_D \frac{\pi}{4} x^2 \frac{\rho_f u^2}{2} \end{aligned} \quad (1)$$

沈降開始時は  $u=0$  なので、式(1)右辺第2項(流体抵抗力)はゼロなので  $du/dt > 0$  となり沈降速度は増していく。それに伴い流体抵抗力も増し重力  $g$ (右辺第1項)に等しくなると  $du/dt = 0$  になり、粒子は終末沈降速度  $u_\infty$  (m/s) と呼ばれる一定速度で沈降し続ける。

液中に懸濁できる大きさ数  $\mu\text{m}$  の微粒子の場合、 $u_\infty$  は次のストークス式で与えられる。

$$u_\infty = \frac{(\rho_p - \rho_f) x^3 g}{18 \mu} \quad (2)$$

$u=0$  から  $u=u_\infty$  になるまでの時間は、msオーダーなので無視してかまわない。

### 1.2 拡散

粒子が懸濁している液体の分子は絶えず熱運動し、粒子に衝突している。粒子が小さいと、粒子は分子の衝突により移動する。分子はランダム方向から絶えず衝突してくるので、粒子はジグザグに運動(ブラウン運動)する。粒子はランダムに運動するので、全粒子の移動速度の平均はゼロになるが、個々の粒子に着目すると図1に示すように、時間経過とともに変位する

(ブラウン拡散)。その変位量  $\vec{r}$  (m) もランダムなので変位量の平均  $\langle \vec{r} \rangle$  もゼロになる。そこで変位量の自乗平均  $\langle \vec{r}^2 \rangle$  をとると、 $t$  (s) 後の粒子の平均変位量は次式によって粒子の拡散係数  $D$  (m<sup>2</sup>/s) と関係付けられる。

$$\sqrt{\langle \vec{r}^2 \rangle} = \sqrt{2 D t} \quad (3)$$

直径  $x$  (m) の粒子拡散係数は、分散媒の温度  $T$  (K)、粘度  $\mu$  (Pa·s) で決まり次式で求められる。

$$D = \frac{kT}{3 \pi \mu x} \quad (4)$$

ここで、 $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K(ボルツマン定数)である。

20°Cの水に懸濁している密度 3.0 kg/Lの粒子の1s間の拡散変位量  $\sqrt{\langle \vec{r}_{t=1}^2 \rangle}$  と終末沈降速度  $u_\infty$  を図2に示した。図から明らかなように、サブ  $\mu\text{m}$  より小さい粒子では拡散による移動が支配的になる。

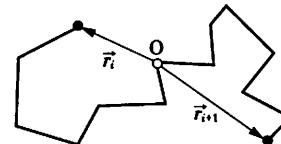


図1 点Oから拡散を始めた粒子の  $t$  (s) 後の位置

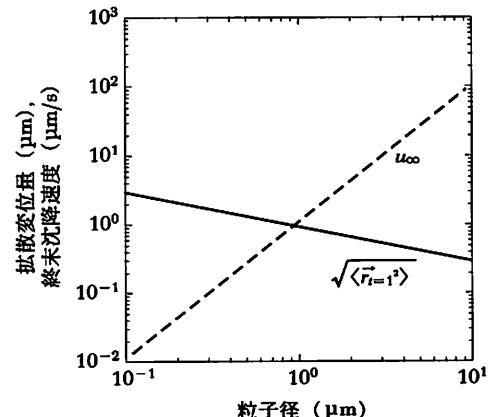


図2 1秒間の拡散変位量と沈降速度

### 1.3 電場・磁場中での運動

電界強度  $E$  (V/m) または (N/C) の電場中に置かれた、 $q$  (C) に帶電した粒子の移動速度  $u_e$  (m/s) は、次式で与えられる。

$$u_e = \frac{q}{3\pi\mu x} E = Z_p E \quad (5)$$

ここで、 $Z_p$ (m<sup>2</sup>/V/s)は電気移動度と呼ばれる。

無荷電粒子でも、粒子は電場によって分極し粒子内に電荷の偏りを生じるので、凝集しやすくなる。

磁気においては電荷と異なり、N極とS極をそれぞれ単独に切り離すことはできない。したがって、磁場に置かれた物質は磁場の強さに応じて分極し、磁気モーメントを形成して磁化される。強さ $H$ (A/m)の磁場に体積 $v$ (m<sup>3</sup>)の粒子を置くと、粒子は磁場によって磁化される。粒子の磁気モーメントの強さ $B$ (Wb·m)は次式で与えられる。

$$B = \chi v H \quad (6)$$

ここで、 $\chi$ は帯磁率または磁化率と呼ばれ、式(6)では透磁率と同じ(kg·m/C<sup>2</sup>)の次元をもつ。 $\chi < 0$ の物質は反磁性体と呼ばれ、外部磁場とは逆向きに磁化される物質である。 $\chi > 0$ の物質は常磁性体で、外部磁場の方向に磁化される。外部磁場がない状態で磁気モーメントを形成している物質を強磁性体と呼ぶ。

磁場は粒子を磁化するだけで力は及ぼさず、磁場勾配 $dH/dL$ の存在によって次式で表される力が発生する。

$$F = \chi v H \frac{dH}{dL} = B \frac{dH}{dL} \quad (7)$$

## 2. 濃厚系スラリー

粒子濃度が数vol%より高くなると、粒子は互いに影響し合うので单一粒子とは異なる振る舞いをする。本節では、濃厚スラリーの挙動を支配する粒子間の距離と粒子間に働く力を説明し、沈降挙動におけるそれら二つの因子の影響を具体的に見てみる。

### 2.1 粒子濃度と粒子接触点数<sup>1)</sup>

いま粒子間隔と粒子間距離を図3のように定義すると、粒子濃度との関係は次のようにして求めることができる。

粒子分散系に任意の線分を貫通するとき、線分が粒子を貫いている長さの分率は粒子充填率に等しいことを利用すると、平均粒子間隔を求めることができる。直径 $x$ (m)の球に任意に線分を通したとき、線分が球を貫通する長さの平均は $2x/3$ となるので、充填率 $\phi$ の单分散(粒子径に分布がない)球粒子スラリーで、単位長さの線分が貫通する粒子の個数 $N$ は次式で与えられる。ただし長さは粒子直径 $x$ で除し無次元化してある。

$$\phi = \frac{2}{3} N \quad (8)$$

よって無次元粒子間隔 $\bar{L}^*$ は次式となる。

$$\bar{L}^* = \frac{1}{N} = \frac{2}{3\phi} \quad (9)$$

スラリーの挙動を考えるとき、最も近くにいる粒子までの距離(無次元最近接距離 $R^* = 2R/x$ )が大切である。体積濃度が $\phi$ (-)の单分散球粒子スラリーで、着目粒子の周りに無次元半径 $r^* = 2r/x$ の仮想球を考える(図4)。仮想球から着目球を引いた体積中に含まれる球の数 $m(-)$ は次式で与えられる。

$$\frac{4\pi}{3} \left( r^*{}^3 - \frac{1}{8} \right) \phi = m \frac{\pi}{6} \quad (10)$$

粒子間隔と粒子間距離の濃度依存性を図示すると図5となる。図には参考のため、規則配列の場合の最近接距離も併せて示してある。

$m=1$ となる仮想球半径 $r^*$ が無次元最近接距離 $R^*$ となるので、次式を得る。

$$R^* = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\phi} + 1 \right)^{1/3} \quad (11)$$

$\phi = 1/7 = 0.143$ で $R^* = 1$ となる。したがって $\phi > 1/7$ では、常に1個以上の粒子が接触していることになる。式(10)で、 $r^* = 1$ とおけば、接触粒子数 $M$ を求めることができる。

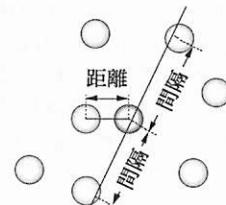


図3 粒子間隔と粒子間距離

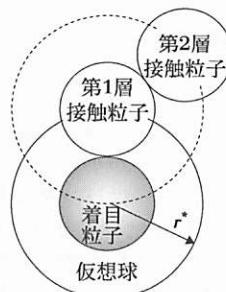


図4 着目粒子と仮想球

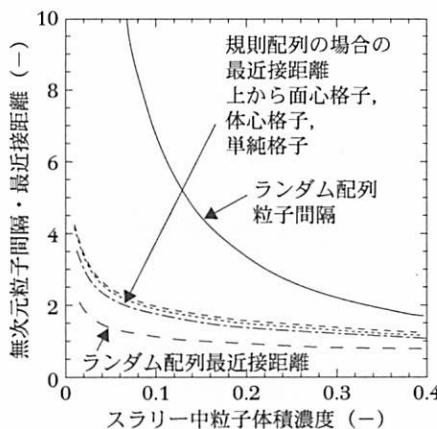


図5 粒子間隔と粒子間距離の濃度依存性

$$M=7\phi \quad (12)$$

$M > 2$ であれば、粒子はすべて接してつながっているので、 $\phi > 2/7 = 0.286$ の濃度になるとスラリーは容易にゲル化できる。

## 2.2 粒子間力

### 2.2.1 疎水性相互作用<sup>2)</sup>

疎水性粒子を水中に分散すると凝集するが、そのとき粒子に働く力を疎水性引力と呼ぶ。疎水性粒子と接している水分子は不安定であるため、粒子によって挟まれた不安定な水分子はバルク中に移動し、結果として粒子には引力が働く。この従来から知られているメカニズムに加えて、粒子表面に付着したナノ気泡の合一に由来する、もう一つのメカニズムがあることが近年の研究でわかつってきた。疎水性引力は、ファンデルワールス力に比べて桁違いに大きく遠くから作用する。

### 2.2.2 ファンデルワールス力と静電気力

粒子を構成する原子や分子内の電子は、瞬間瞬間で見れば偏在(電荷の揺らぎ)している。この電荷の揺らぎによって粒子間にはファンデルワールス力が作用し、粒子が同じ物質であれば引力として働く。

液中に分散する粒子は様々なメカニズムにより帶電している。工業上重要な金属酸化物(MO)と水の分散系においては、分散媒のpHに粒子の帶電状態は支配される。粒子表面の金属原子はヒドロキシ基と結合しM-OHとなっているが、低pHでは濃度の高い水素イオンが吸着してM-OH<sup>2+</sup>と正に帶電する。一方、高pHでは水素イオン濃度が低いため水素イオンが解離してM-O<sup>-</sup>となって負に帶電する。

粒子表面が帶電すると、分散媒中の反対電荷のイオンが粒子に吸着あるいは引き寄せられ図6に示す電

気二重層を形成する。電気二重層は、対イオンが粒子表面に吸着している固定層(シュテルン層)、一定範囲に拡散している拡散層(グイ層)よりなる。

粒子と分散媒が相対運動するとき、相対運動の界面(すべり面)は固定層表面ではなく、図6に示すように拡散層内に形成される。このすべり面の電位はゼータ(ζ)電位と呼ばれ、粒子の分散・凝集挙動に大きな影響を及ぼす。

図7にゼータ電位の測定例を示したが、ゼータ電位の絶対値が100 mVを超えることはあまりない。電位がゼロとなるpHの値は、等電点(isoelectric point: IEP)あるいは電荷零点(point of zero charge: PZC)と呼ばれている。電気陰性度の大きな金属イオンはより強く電子を吸引するので、粒子表面に吸着したヒドロキシ基から水素イオンを解離しやすくなる。したがって等電点の値は金属イオンの電気陰性度の増加につれて減少する。

粒子に作用するファンデルワールス力と静電気力は、ロシアのDerjaguinとLandau、オランダのVerwayとOverbeekが独立に発表したDLVO理論によって計算

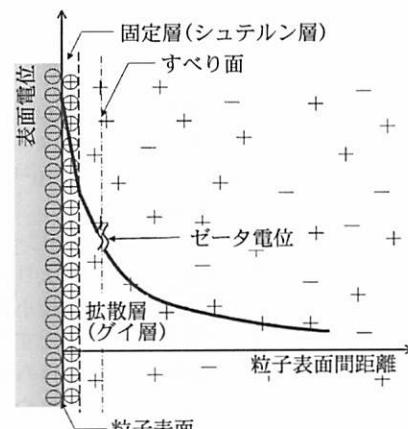


図6 帯電粒子表面の電荷分布と電位

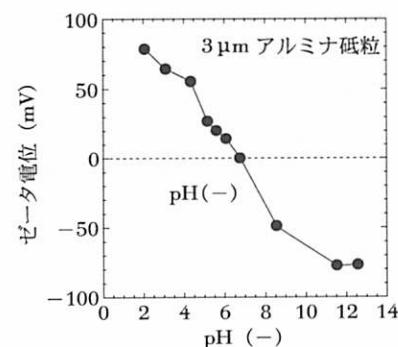


図7 ゼータ電位測定例

することができる。

いま直径  $x$ (m)の2個の球粒子が、表面間距離  $r$ (m)で接近しているとき、静電反発ポテンシャル  $V_R(J)$ は次式で与えられる。

$$V_R = \pi x \epsilon \psi \ln \{1 + \exp(-\kappa r)\} \quad (13)$$

また、ファンデルワールスポテンシャル  $V_A(J)$  は次式で与えられる。

$$V_A = -\frac{A}{24r}x \quad (14)$$

ここで  $\epsilon$ (C/Vm)は分散媒の誘電率、 $\psi$ (V)はシュテルン電位であるがゼータ電位で代用される。 $A(J)$  はハマカーリー定数で色々な物質の値は文献2)に詳しいが、水中のアルミナの理論値は  $4.2 \times 10^{-2}$  Jである。 $\kappa(m^{-1})$  はその逆数が粒子表面の電気二重層厚さ(デバイ長さ)を表し次式で求められる。

$$\kappa = \left( \frac{e^2 N_A \sum C_i Z_i^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2} \quad (15)$$

粒子間ポテンシャルは両ポテンシャルの和として表される(図8)。

$$V = V_R + V_A \quad (16)$$

ここで、 $e = 1.60 \times 10^{-19}$  Cは電気素量、 $C_i(\text{mol}/\text{m}^3)$  はイオン  $I$  の濃度、 $Z_i(-)$  はイオン  $I$  の価数、 $k = 1.38 \times 10^{-23}$  (J/K)はボルツマン定数、 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> はアボガドロ数、 $T(K)$  は絶対温度である。

図9に粒子間ポテンシャルの典型パターンを示した。パターンAでは、粒子が近づくにつれより強い引力が働き付着する。パターンBでは、二次極小までは引力が働き、二次極小よりさらに近づこうとすると反発力が働くので、粒子は二次極小の位置で落ち着くが、ポテンシャルの勾配はきつないので、離れやすい。

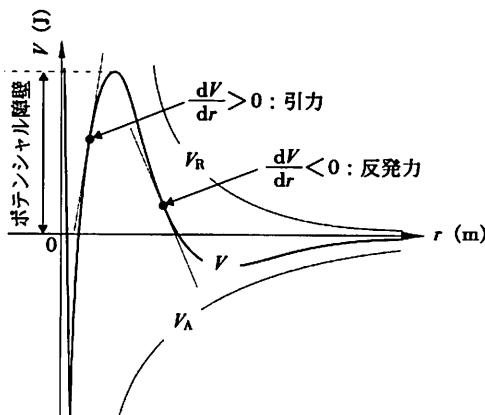


図8 粒子間ポテンシャル

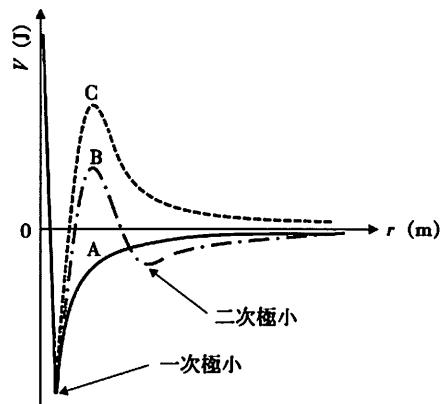


図9 粒子間ポテンシャルの典型パターン

パターンCでは、粒子が近づこうとすると反発力が働きその強さは近づくにつれて増してくるので、粒子が付着するのは容易ではない。

図10~図12に、アルミナ粒子を水に分散しHClでpHを調整したときの粒子間ポテンシャルを示した。図10は粒子径依存性で、pH 5.5、ζ電位は24.2 mV、全イオン( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ )濃度は0.5 mmol/Lである。図から小さな粒子ほど凝集しやすいことがわかる。図11は粒子径が2.0 μm、全イオン濃度が0.3 mmol/Lの条件で、pH(ζ電位)の影響を見たもので、等電点近くになると急速に凝集が進むことを示している。図12は粒子径が2.0 μm、pH 5.5で全イオン濃度の影響を見たものである。塩濃度を上げると電気二重層が圧縮されるだけでなく、ポテンシャル障壁も低くなっている。

### 2.2.3 界面活性剤

一つの分子内に親水基と疎水基をもつ界面活性剤も、粒子に吸着して粒子の運動に強く影響する。

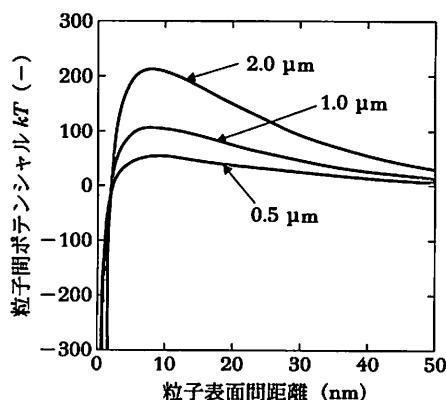


図10 粒子間ポテンシャルに及ぼす粒子径の影響

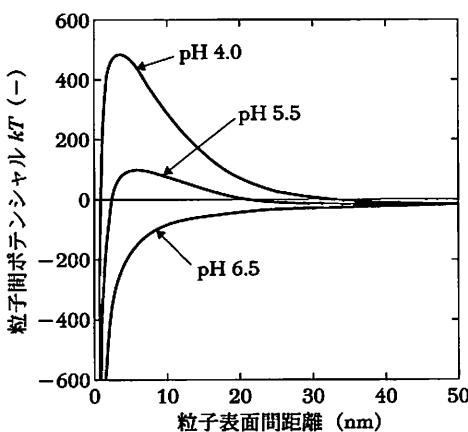


図11 粒子間ポテンシャルに及ぼすpHの影響

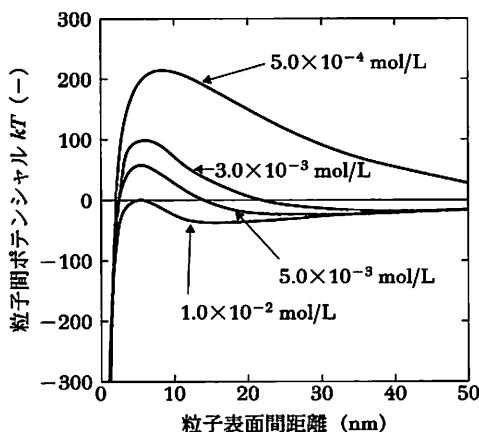


図12 粒子間ポテンシャルに及ぼす塩濃度の影響

疎水性粒子であっても、界面活性剤の疎水基が粒子表面に吸着し親水基が水と接していれば、疎水性粒子は親水性粒子として挙動する。また吸着した界面活性剤が解離し電荷を帯びると、粒子は帶電粒子として挙動する。

工業的には高分子電解質が分散剤として使われることが多いが、吸着した高分子電解質がどのように粒子の挙動に影響するか図13<sup>3)</sup>にまとめて示した。

高分子電解質の添加量が少なく被覆率が低いと、1本の高分子が複数の粒子に吸着し架橋凝集を起こす。添加量を増し飽和吸着すると、粒子の直接の接触は覆われた高分子電解質で阻害され凝集を防ぐ。この分散機構は立体安定化もしくは立体障害と呼ばれる。高分子電解質が電荷を帯びていれば、さらに電気的にも安定化する。

被覆率が高くとも、粒子表面に特異な吸着サイトがあると、そのサイト間で架橋が起こり粒子を凝集させ

る(モザイク凝集)。高分子電解質の濃度がさらに上がり、高分子のセグメントサイズが粒子間隔より大きいと、粒子に囲まれた空間の中には、高分子の存在しない空間がでてくる。高分子のない空間とバルクの間に浸透圧が作用し、粒子を凝集させる(枯渇凝集)といわれている。

## 2.3 凝集

### 2.3.1 粒子の衝突

2.1で述べたように30 vol %近い濃度になると、すべての粒子は互いに接触し合っているので、粒子間に引力が働けば凝集しゲル化する。

粒子濃度がそこまで高くない場合、凝集するためには粒子同士が衝突しなければならない。スラリーが静置されている場合は、拡散運動と沈降速度差によって粒子は衝突する。

1.2で説明したように、液体中の微粒子は液体分子の熱振動によってランダムな方向に拡散運動している。この拡散運動によって粒子は衝突・合一し、粒子の数は時間とともに減少していく。衝突粒子は必ず凝集する急速凝集の場合、粒子数の時間変化は次式<sup>2)</sup>で与えられる。

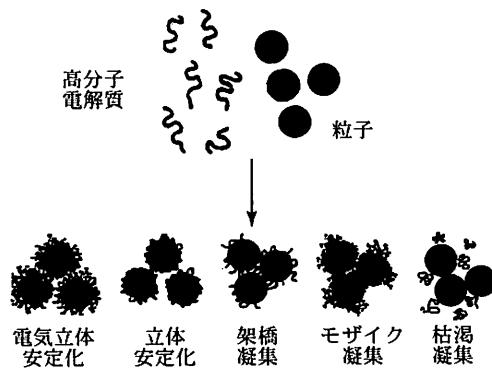
$$\frac{dN}{dt} = -k_D N^2 \quad (17)$$

ここで、 $k_D$ (m<sup>3</sup>/s)は拡散凝集速度定数で、初期の粒子数 $N_0$ (m<sup>-3</sup>)が $N_0/2$ になる時間を半減時間 $t_{R,1/2}$ (s)とするとき、 $k_D = t_{R,1/2}/N_0$ となる。

スモルコフスキーリー理論により、粒子径 $x$ (m)の急速凝集半減時間は拡散係数 $D$ (m<sup>2</sup>/s)と次式で関係付けられている。

$$t_{R,1/2} = \frac{\alpha}{4\pi D x N_0} \quad (18)$$

$\alpha$ はハマカ一定数の関数となる係数で、スモルコフス

図13 高分子(高分子電解質)吸着により働く力<sup>3)</sup>

キー理論からのずれを補正する。式(18)に式(4)を代入し、 $N_0$ を体積分率 $\phi$ ( $=\pi x^3 N_0 / 6$ )で書き換え $\alpha=1$ とすると次式となる。

$$t_{R,1/2} = \frac{\pi x^3 \mu}{8 k T \phi} \quad (19)$$

20°Cの水中における半減時間を図14に示したが、サブ $\mu\text{m}$ 粒子では、数vol%の濃度であっても瞬時に粒子は凝集することがわかる。

$\mu\text{m}$ 粒子では沈降速度の違いによる衝突が支配的になる。大きな粒子ほど沈降速度が大きいため、スラリー中の粒子は沈降時に衝突を繰り返す。粒子径分布を式(20)の対数正規分布で与え、衝突をしたある粒子が次の衝突までに沈降する距離(平均衝突自由行程) $\bar{z}(\text{m})$ を計算したのが、図15である。

$$q_3(\ln x^*) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp\left(-\frac{\ln^2 x^*}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (20)$$

ここで、 $x^*$ は無次元粒子径で $x^* = x/x_{50}$ 、 $\sigma_g$ は幾何標準偏差で $\sigma_g = x_{84}/x_{50} = x_{50}/x_{16}$ 、 $\bar{z}^*$ は無次元平均衝突自由行程で $\bar{z}^* = \bar{z}/x_{50}$ である。例えば $\sigma_g=1.5$ のかなり狭い粒子径分布( $x_{16}^*=0.67$ 、 $x_{50}^*=1.0$ 、 $x_{84}^*=1.5$ )でも、図15より $\bar{z}^* \cdot \phi \approx 0.1$ であるから、10 vol %スラリーでは $\bar{z}^*=1$ となり粒子1個分沈降することに衝突していることになる。1 vol %でも粒子10個分しかしない。これを粒子密度3.0 kg/L、 $x_{50}=1.0 \mu\text{m}$ の粒子で考えると、1個の粒子は10 vol %スラリーでは1.5 s、1 vol %では10 sごとに衝突を繰り返していることになり、スラリー全体の衝突回数は膨大な数になる。

スラリーが流動している場合は、速度勾配によってせん断凝集が起きるが、半減時間は数十分である<sup>2)</sup>。粒子の慣性力差によっても衝突は起きるが、系統的な研究は見当たらないようである。

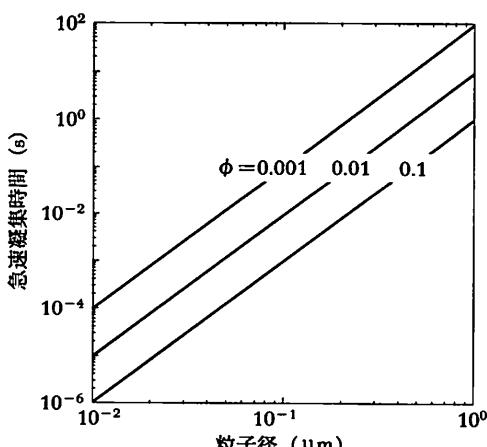


図14 拡散衝突による粒子凝集時間

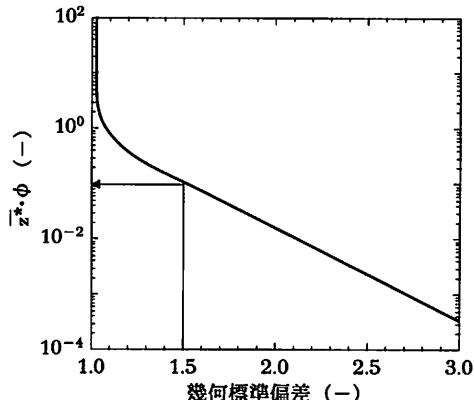


図15 沈降時の平均衝突自由行程

### 2.3.2 凝集速度

粒子同士が衝突しても、粒子間ポテンシャル障壁をもつ場合(図9パターンB、C)は、衝突しても凝集しない粒子がでてくる。このような凝集は緩慢凝集と呼ばれる。いま、単位時間当たりの粒子衝突回数と単位時間当たりに凝集に至った粒子衝突回数の比で定義される安定度比 $W(-)$ を考えると、急速凝集では $W=1$ 、緩慢凝集では $W>1$ となり、 $W>10^5$ で安定した分散系となる。安定度比はポテンシャルの極大値 $V_{\max}(J)$ と式(15)のデバイ長さ $\kappa(m^{-1})$ の関数として次式で与えられる<sup>4)</sup>。

$$W = \frac{1}{\kappa x} \exp\left(\frac{V_{\max}}{kT}\right) \quad (21)$$

緩慢凝集半減時間 $t_{S,1/2}(s)$ は安定度比と急速凝集半減時間から次式で与えられる。

$$t_{S,1/2} = W \cdot t_{R,1/2} \quad (22)$$

例えば、0.1  $\mu\text{m}$ 粒子の1 vol %のスラリーを丸1日(約90000 s)位安定して保管することを考える。図14より $t_{R,1/2}=0.1$  sなので $W=9 \times 10^5$ となる。式(21)で $\kappa x \approx 1$ としてよいので $V_{\max}=13.7 kT(J)$ となる。つまりポテンシャル障壁の高さを15  $kT(J)$ 以上になるように、スラリーを調製すればよいことになる。

### 2.3.3 シュルツ・ハーディー則

スラリーに塩を加えると、帶電粒子と逆符号の電荷が粒子の電荷を遮蔽するため、図12に示したように、塩の添加によってポテンシャル障壁は低くなるだけではなく電気二重層も薄くなり凝集しやすくなる。

塩の添加による凝集は凝析と呼ばれているが、凝析には表1<sup>2)</sup>に示すように対イオンの価数が大きく影響する。表中負に帶電する $\text{As}_2\text{S}_3$ 粒子では陰イオンが、正に帶電する $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子では陽イオンが対イオンとなる。

表1 対イオン価数と臨界凝集濃度<sup>2)</sup>

対イオン 価数	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (負に帯電)		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (正に帯電)	
	添加塩	臨界凝集濃度 (mol/m <sup>3</sup> )	添加塩	臨界凝集濃度 (mol/m <sup>3</sup> )
1	NaCl	51.0	NaCl	9.25
	KCl	49.5	KCl	9.00
	KNO <sub>3</sub>	50.0	BaCl <sub>2</sub>	4.80
	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	32.8	KNO <sub>3</sub>	12.0
	LiCl	58.0		
2	MgCl <sub>2</sub>	0.72	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.205
	MgSO <sub>4</sub>	0.81	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.193
	CaCl <sub>2</sub>	0.65	MgSO <sub>4</sub>	0.220
3	AlCl <sub>3</sub>	0.093		
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.095		
	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.080		

塩濃度を上げていくとスラリーは急速凝集を起こすが、そのときの濃度を添加塩の臨界凝集濃度と呼ぶ。この臨界凝集濃度は、表1に示すように対イオン価数の6乗に逆比例することがシュルツ・ハーディー則として経験的に知られている。この経験則はDLVO理論によって裏付けられている<sup>2)</sup>。

### 2.3.4 凝集形態

高分子電解質で粒子の凝集・分散状態を制御するとき、分散剤の添加量によって粒子の集合状態が変わることが知られている。図16は、20 vol%易焼結アルミニナスラリーをポリカルボン酸アンモニウムで調製した場合の、沈降数日後のスラリーの様子と堆積層の流动性を見たものである。堆積層の流动性は、沈降が終了もしくは堆積層が十分形成された後に沈降管下部の側

面に孔を開けて観察した。

分散剤添加量4.9 mg/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のときは、粒子層の明瞭な界面は現れず粒子はよく分散していることがわかる。添加量が少ないと粒子は網目状に凝集しゲル化する。一方過剰に加えると粒子は再び凝集するが、粒子は塊状の凝集体をつくる。この凝集形態は直接観察によって確認されている<sup>5)6)</sup>。また、コンピュータシミュレーションによって、式(21)の安定度比WがW=1のときは網目状に凝集し、Wが大きくなるにつれて塊状に凝集することが確かめられている。

堆積層の流动性にも違いが見られ、網目状の凝集体(堆積層)はドロップドロップと流れ、過剰添加の堆積層は水のように流れ出し、分散スラリーの堆積層は全く流れ出さないことはない。このことについては3.で改めて論ずる。

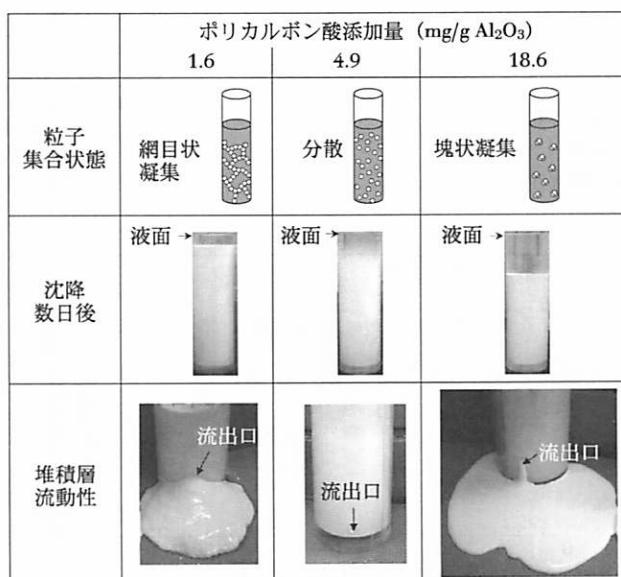


図16 高分子電解質添加量と凝集形態

### 3. 沈降・堆積挙動

#### 3.1 沈降

無限媒体中に1個だけある粒子の沈降速度は式(2)で表されるが、粒子の数が増していくと粒子周りの液の流れが互いに影響を及ぼし合うようになり、式(2)に粒子量に関する補正を加えなければならなくなる。粒子の体積分率を $\phi$ (-)とするとき、干渉沈降速度 $u_h$ (m/s)は次式により示される。

$$u_h = (1 - \phi)^n u_\infty \quad (23)$$

べき数 $n$ は実験によって決められる。 $n = 4.65$ のリチャードソン・ザキ式がよく用いられるが、アルミナ研磨剤を用いた筆者らの実験<sup>8)</sup>では、 $n = 7.61$ とすると沈降現象をよく説明できた。図17に式(23)を図示したが、数vol%であっても沈降速度は30%以上低下することがわかる。

式(23)が成立するのは、粒子が凝集しない場合である。一方、粒子間に引力が働いている場合は、2.3.1で説明した通り粒子径に分布があれば、粒子は頻繁に衝突を繰り返しているから、引力が強ければ瞬く間に急速凝集するし、強くなければ緩慢凝集しながら沈降

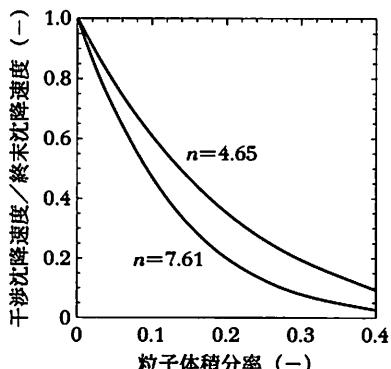


図17 干渉沈降速度／終末沈降速度

していく。

粒子間引力を分散剤であるポリカルボン酸アンモニウム(PCA)添加量で変えて、濃度の異なる粒子径0.48 μmアルミナ粒子の沈降挙動を観察すると、図18、図19のようになる<sup>9)</sup>。

図18は粒子が一番よく分散する添加量で、図19は網目状に凝集する添加量である。両者の一番の違いは沈降の継続時間で、分散状態にある図18では半年過ぎても粒子の沈降はまだ続いているのに対して、凝集している図19では1週間程度で沈降を終了している。

図18に示す分散状態では、粒子径分布に対応して沈降速度にも分布があるため、スラリー上層部には濃度勾配ができハッキリした界面は形成されない。しかし沈降開始後100日位経つと粒子は緩慢に凝集体を形成し、それに対応していくつかの層が形成されるようになる。このような沈降挙動は成相沈降と呼ばれる。

2.1で、粒子濃度が30 vol%近くなると、すべての粒子は互いに接触状態にあると述べたが、このような条件下では粒子は孤立して存在できないため、図18の35 vol%スラリーのように明瞭な沈降界面を形成する。このような沈降挙動は集合沈降と呼ばれる。集合沈降でも粒子がゲル化している場合は圧密沈降と呼ば

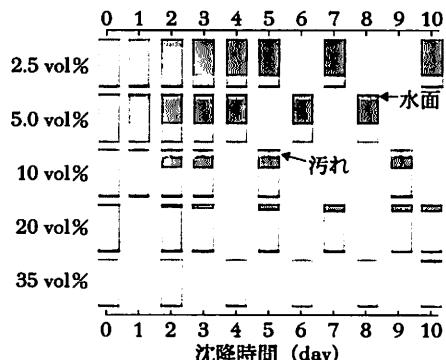


図19 アルミナ粒子の沈降挙動

(PCA添加量 1.6 mg/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

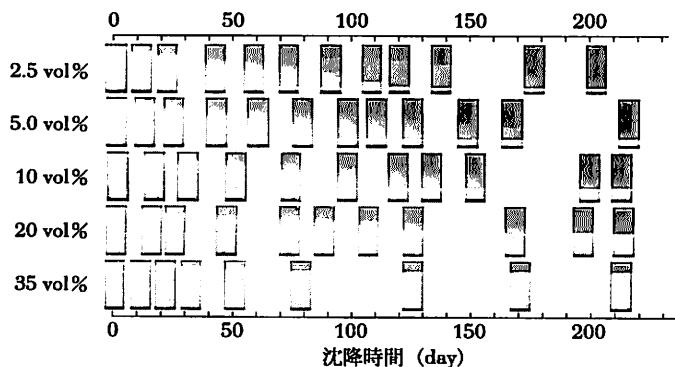


図18 アルミナ粒子の沈降挙動 (PCA添加量 3.6 mg/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

れる。

粒子間に引力が働いている状態では、図19に示すように、2.5 vol%で沈降開始後しばらく干渉沈降が見られるが、5, 10 vol%では成相沈降と集合沈降であり、20 vol%以上では集合沈降(圧密沈降)だけである。

このようにスラリー濃度と粒子間引力によって、粒子は自由沈降、干渉沈降、成相沈降、集合沈降と沈降挙動を変える。

沈降管を傾けると粒子の沈降を促進する効果がある。医師のボイコットが血沈試験で見出したため、ボイコット効果と呼ばれる。図20に示すように傾斜管内で粒子が沈降すると、壁近傍の密度が低くなり、水平方向に密度分布を生じる。粒子は密度分布をなくす方向に流れ、結果として沈降界面はEFとなり、沈降管が鉛直の場合のCD面より下に位置する。この現象は直管に限らず、三角フラスコのように傾斜した面の下方では必ず起こる現象である。

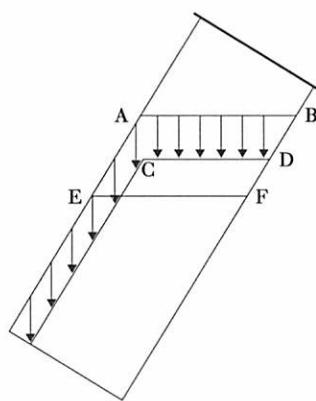


図20 アルミナ粒子の沈降挙動  
(PCA添加量 1.6 mg/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 3.2 堆積

容器底部まで沈降した粒子は堆積層を形成するが、堆積層のでき方とその充填率も粒子間力に支配される。まずでき方であるが、圧密沈降以外では、堆積層は沈降粒子によって形成される。一方圧密沈降の場合、堆積層は沈降開始直後のゲル化によって形成される。

沈降粒子が堆積層を形成する様子を模式的に図21に示した。図に示すように容器底部に固定された粒子に、上から別の粒子が沈降してくると考える。粒子間に強い引力が働いている場合は、接触した位置で付着することができるので、堆積層の充填率は低くなる。それに対して、粒子間に反発力が働いている場合は、粒子は接近しても付着できず、幾何学的に安定な位置まで移動するので密な充填層を形成する。

接触点で引力が働いていても摩擦係数が十分低ければ、反発力が働いているときと同じように幾何学的に

安定な位置まで移動できるので、堆積層の充填率には接触点における摩擦係数も大きく影響する。

図22に、図18、図19に示したスラリーとPCA添加量の異なる二つのスラリーが形成する堆積層の充填率を示した。最もよく分散している添加量3.6 mg/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>よりも過剰添加である6.0 mg/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の方が、わずかであるが充填率は高い。にも関わらず図16に示したように過剰添加の堆積層が流動性をもっているのは、過剰に添加されたPCAが潤滑剤の役割を果たし摩擦抵抗を下げているためと考えられる。

添加量3.6 mg/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の堆積層が流動性を失っているのは、粒子が図9に示した一次極小に落ちているためである。添加量が不足の場合も同様に一次極小に落ちているが、粒子充填率が低いために図16に示したようにそれなりの流動性を示す。

よく分散したスラリーを長時間放置すると、スペチュラでは崩せないほど固い堆積層を形成する。これは、粒子接触点に作用する自重による圧縮力が反発力を上回ったときに起きる現象で、図23に示す簡単なモデルによって、現象をよく説明することができる(図24)<sup>10)</sup>。

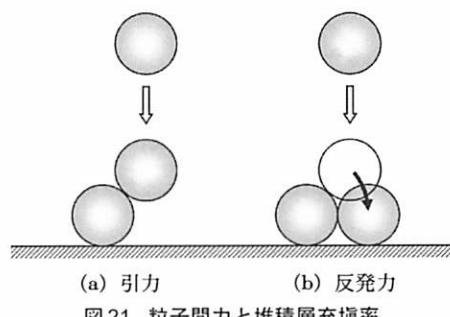


図21 粒子間力と堆積層充填率

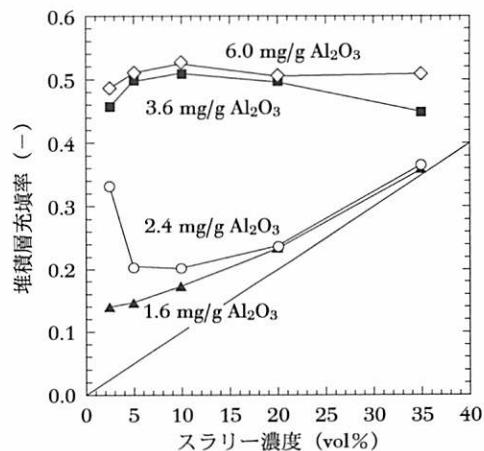


図22 アルミナスラリー沈降堆積層の充填率  
数値はPCA添加量

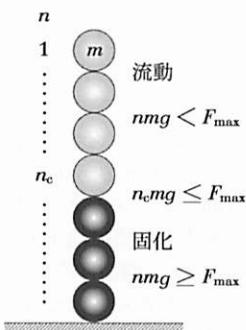


図23 堆積層固化の解析モデル

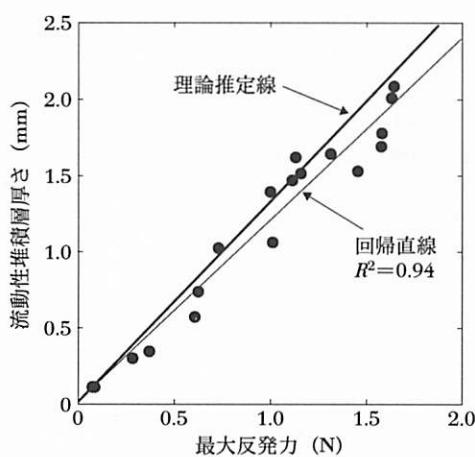


図24 流動性堆積層厚さと最大反発力

## 参考文献

- 1) J. Tsubaki, *Chin. J. Chin. Inst. Chem. Engrs.*, 35(1), 47-54 (2004)
- 2) 粉体工学会, 液相中の粒子分散・凝集と分離操作, 粉体工学叢書第4巻, (日刊工業新聞社), 27, 28-30, 70-89, 243-255 (2010)
- 3) 古澤邦夫監修, 新しい分散・乳化の科学と応用技術の新展開, (テクノシステム), 131 (2006)
- 4) 北原文雄, 界面・コロイド化学の基礎, (講談社サイエンティフィク), 110-111 (1994)
- 5) M. Takahashi, et al., *Adv. Powder Technol.*, 15(1), 97-107 (2004)
- 6) 浅井一輝ら, 粉体工学会誌, 48(8), 518-525 (2011)
- 7) 木村隆俊ら, 粉体工学会誌, 27(4), 218-224 (1990)
- 8) 佐藤根大士ら, 粉体工学会誌, 48(7), 456-463 (2011)
- 9) 木口崇彦ら, 粉体工学会誌, 47(9), 616-622 (2010)
- 10) H. Satone, et al., *Adv. Powder Technol.*, 20(1), 41-47 (2009)

(椿 淳一郎)