

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 1 日現在

機関番号：73905

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651076

研究課題名(和文)濃厚微粒子スラリーの特異な負圧発生現象の解明とその応用

研究課題名(英文)Elucidation of negative pressure generated by concentrated layer of settled particles and its application

研究代表者

椿 淳一郎(Tsubaki, Junichiro)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：50109295

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：微粒子濃縮層の負圧発生原因を調査するため、様々な調製条件でスラリーを調製し圧力を測定した。また微粒子濃縮層の負圧発生現象の工業的応用可能性を検証するために、様々な条件で吸水実験を行った。その結果、微粒子濃縮層の負圧発生には、粒子径が1ミクロン未満の微粒子の、固化していない、高粒子濃度の沈降濃縮層が形成されることが必要であると示された。また負圧は上記の微粒子濃縮層を介して大気と接触する密閉空間内の溶媒中で発生することを明らかにした。さらに、負圧を発生する微粒子濃縮層は吸水能を有していることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The pressure generated by the concentrated layer of the slurry was investigated by changing the slurry preparation conditions. In order to verify the engineering applicability of the negative pressure generation, the water suction experiment was done by changing the slurry preparation and process conditions. It was found that the negative pressure was observed when using the small particle below a diameter of 1μm. It was also shown that the concentrated layer should be not consolidated and have a relatively high particle concentration to generate the negative pressure. The negative pressure was generated by the medium in the closed space contacted with the atmosphere through the concentrated layer. In addition it was demonstrated that the concentrated layer can suck up water.

研究分野：化学工学，粉体工学

キーワード：スラリー 濃縮層 負圧

1. 研究開始当初の背景

粒子懸濁液（スラリー）を取り扱うプロセスでは、スラリー中の粒子分散・凝集状態の評価が非常に重要である。これまでに我々はスラリーの沈降静水圧の測定から粒子の分散・凝集状態を定量的に評価する手法を開発し、商品化した。簡単に評価原理を述べると、図1に示すようにスラリー沈降時の底部の静水圧変化を測定する装置で、粒子が凝集すれば管底部への堆積速度が増すため静水圧が速く減少することを利用して、静水圧の減少勾配から粒子の分散・凝集を定量評価するものである。

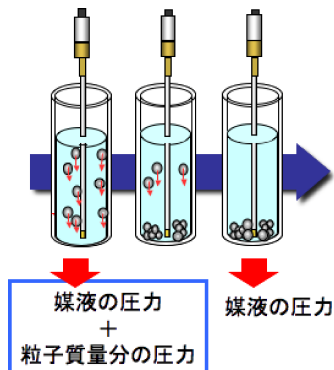


Fig.1 沈降静水圧測定の原理

すでに多くのスラリー評価で実績をあげているが、一方で、サブミクロン領域の粒子を含むスラリーを測定すると、ある特定の条件下で沈降静水圧が測定上とりうる最小値（全粒子堆積時に示す溶媒のみの静水圧）を大きく下回る負圧が発生することを発見した。サブミクロン領域のスラリーに関する粒子の分散・凝集評価は非常に重要な課題で多くの取り組みがなされているが、濃厚系スラリーを希釈なしでそのまま測定できる手法としては、沈降静水圧測定法が最も有効であるため、上記負圧発生現象の原因の解明は、サブミクロン領域の濃厚スラリーの評価の信頼性向上のために必要不可欠である。その一方で負圧発生現象は、メカニズムは未解明だが、半透膜を介してスラリーと接した溶媒側が負圧になるという現象そのものは

純溶液の浸透圧と類似している。したがって、この現象をよく理解し任意に制御できるようになれば、スラリーで液を組み上げるポンプなど、浸透圧を利用した操作・装置をスラリーでも達成可能で、スラリーを利用する方が半透膜は安価なもので代用できるため、工業上の応用面からも非常に興味深い現象であり、研究対象である。

2. 研究の目的

濃厚微粒子懸濁液の特異な負圧発生現象について、その発生メカニズムを解明し、種々のパラメータが及ぼす影響を定量的に明らかにする。粒子径、粒子濃度、粒子の分散状態、溶液の pH やイオン濃度を系統的に変化させて、発生する負圧の大きさを測定することによって、負圧発生の必要十分条件を明らかにする。さらに、純溶液のいわゆる浸透圧発生現象と本研究で対象とする濃厚微粒子懸濁液の負圧発生現象とを詳細に比較することによって、微粒子特有の物性である粒子径や粒子表面状態（表面電位や親水・疎水性）が負圧発生に対してどのような役割を担っているのかを明らかにする。

3. 研究の方法

試料粉体は易焼結アルミナ (AES11E, 住友化学製, 平均粒子径 $0.48 \mu\text{m}$, 密度 $3.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 又は, シリカ (S0-C2, アドマファイン製, 平均粒子径 $0.5 \mu\text{m}$, 密度 $2.58 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) を用いた。

分散媒には蒸留水を用いた。pH 調整剤として、塩酸 (関東化学製 6N), または水酸化ナトリウム水溶液 (関東化学製 5N) を添加し、粒子の分散・凝集状態を、分散系、凝集系となるようにした。

メカニズム検証のために通常の高分子溶液であるデキストラン溶液を調製した。溶質にデキストラン (Dextran 70, 分子量 70,000, 東京化成工業), 溶媒に蒸留水を用いた。湯

煎にかけた蒸留水にデキストランを加え、攪拌しながら溶解させ、室温で1日静置して調製した。

Fig.2 に示す装置で静水圧を測定した。この装置の試料室に、スラリーをフィルター面から90 mmの高さまで投入し、蒸発を防ぐため流動パラフィンでスラリーの上部を覆い、フィルター面にかかる静水圧の経時変化を測定した。

比較のために装置を横型にしたもの (Fig.3) でも圧力測定を行った。

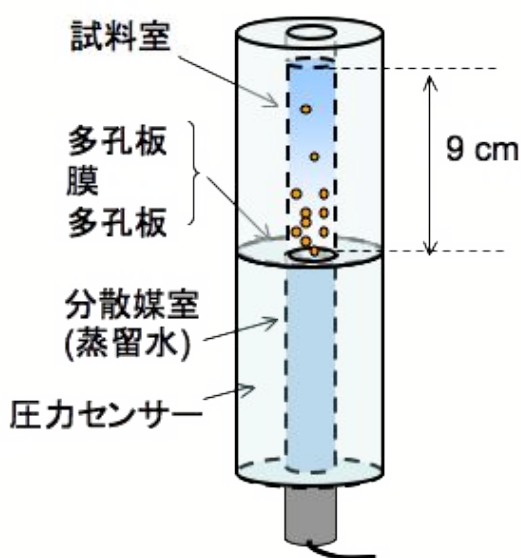


Fig.2 縦型圧力測定装置

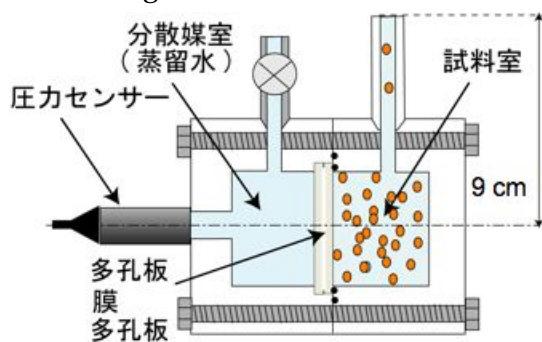


Fig.3 横型圧力測定装置

上述の縦型静水圧測定装置の分散媒室の側面上部にバルブとチューブを取り付け、圧力センサーを取り付ける穴に蓋をした。分散媒室とチューブの内部を蒸留水で満たし、チューブのもう一方の先を、蒸留水を入れた500 mlのビーカーに挿し入れ、チューブを水源の容器に触れないように固定

した。その後、試料室にスラリーを膜面から任意の高さまで投入し、蒸発を防ぐため、スラリーと水源の上部を流動パラフィンで覆い、3日間静置した。その後バルブを開放し、電子天秤の値を記録した。

4. 研究成果

スラリーのpHが負圧に与える影響を確認するため、pHの異なるスラリーを調製し、静水圧測定実験を行った。

静水圧の経時変化を Fig.4 に示す。pH4.3の条件でのみ大きな負圧が発生することが分かった。pH4.3のスラリーは他のpHのスラリーと比較して粒子が良分散状態であることが分かる。他のpHのスラリーはいずれも嵩高い濃縮層を形成しており、凝集が進行していたことが分かる。これらの結果から、負圧はスラリー中粒子が良分散状態のときに発生することが分かった。

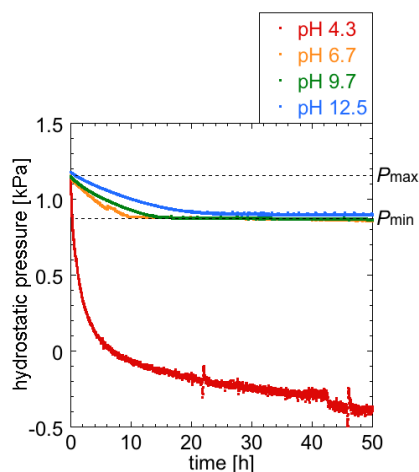


Fig.4 pHを変えたスラリーの静水圧

負圧が発生するスラリーが、アルミナスラリー特有の現象であるかどうかを明らかにするために、シリカ粒子を懸濁させたスラリーを調製し、静水圧測定実験を行った。試料にはシリカ (SO-C2, 平均粒子径 0.5 μm) を用いた。粒子濃度は10 vol%とし、スラリーpHが8.3になるようにした。

静水圧の経時変化を Fig.5 に示す。この結果から、シリカ粒子でも、良分散状態で

あれば負圧は発生する事が分かった。粒子の種類やゼータ電位の正負によらず、良分散状態であることが負圧発生に必要なのであるといえる。これ以降の章では、特に記載のない限り、スラリーは粒子が良分散状態になる用に調製した。

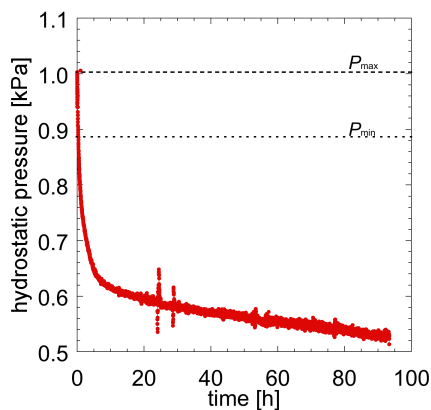


Fig.5 シリカスラリーの静水圧

負圧が浸透圧と同様の現象であれば、粒子濃度が大きくなれば、負圧は大きくなると予想される。そこで、粒子濃度の異なるスラリーで静水圧を測定した。試料粉体に AES11E を用いた。スラリーの粒子濃度を 1,5,10,20,40 vol% になるように調製した。

アルミナスラリーの測定結果を Fig.6 に示す。この結果から、負圧の大きさは粒子濃度の増大と共に大きくなる傾向があることがわかる。しかし、粒子濃度が大きくなっても負圧が大きならない場合もあり、浸透圧と異なる点も観測された。

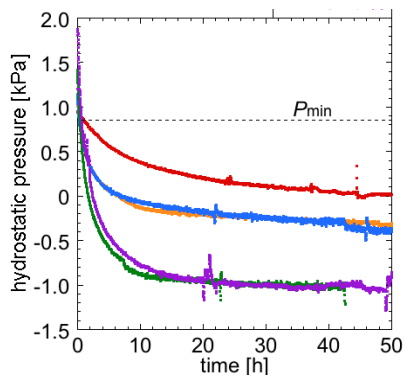


Fig.6 アルミナスラリーの静水圧

浸透圧は、粒子個数濃度に比例する。負

圧が浸透圧と同様の現象であれば、個数濃度と負圧の大きさも正の相関を持つと思われる。そこで、粒子の個数濃度が負圧に与える影響を調べるために、粒子径の異なるアルミナ粒子のスラリーを同体積濃度になる用に調製し、静水圧の経時変化を測定した。試料粉体には、アルミナ研磨材#10,000 および#6,000 を使用し、粒子濃度は 5 vol% に調製した。

静水圧の経時変化を Fig.7 に示す。この結果から、同じ粒子濃度であれば、粒子径は小さく、個数濃度が大きい方が負圧は大きくなるということが分かり、浸透圧との類似性が見られた。また、粒子径 2.0 μm では負圧の発生を確認できたが、その大きさは小さかったことから、負圧の発生する限界の粒子径は数 μm になるのではないかと考えられる。

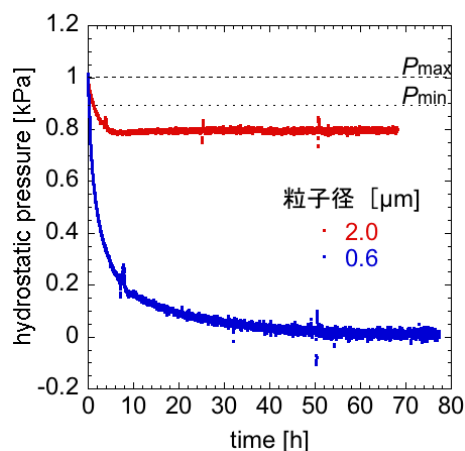


Fig.7 粒子径が負圧に及ぼす影響

縦型測定装置では、粒子が沈降し、膜上に粒子が濃縮される。このことが負圧発生の必要条件であるかどうかを確認するため、試料容器の側部に膜がある横型測定装置を用いた。試料粉体には AES11E を用い、粒子濃度は 10 vol% と、横型測定装置の試料室にスラリーを投入し、静水圧の経時変化を測定した

静水圧の経時変化を Fig.8 に示す。

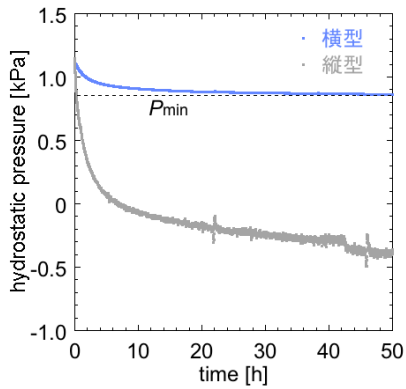


Fig.8 装置構造が負圧に及ぼす影響

横型測定で負圧が発生しなかったことから、粒子が沈降して膜上に濃縮層ができることが負圧発生に必要であるといえる。

濃縮層は、流動性を保っているときは沈降を続けており、固化すると沈降が終わる。濃縮層の固化・流動状態と負圧の大きさの関係を調べることで、負圧の発生が粒子の沈降に起因するかどうかを検証した。調製したスラリーを縦型測定装置に投入し、静水圧測定を開始した。そのまま4日間静置して濃縮層をつくり、濃縮層の影響を調べるために濃縮層以外の懸濁部を除去した。その2日後に pH 9 程度に調整した蒸留水を高さ 9 cm まで注入し、その後も水酸化ナトリウム水溶液で pH 調整しながら濃縮層を固化させ、一連の静水圧の変化を測定した。また、比較として pH 4.3 程度に調整した蒸留水を高さ 9 cm まで注入し、pH 調整しないものの静水圧の経時変化を測定した。固化・流動状態の確認は、測定装置を鉛直から 40 度傾けて濃縮層に流動性があるかどうかを確認した。

静水圧の経時変化を Fig.9 に、濃縮層の固化・流動状態の経時変化について、pH 調整したものを Fig.10 に、pH 調整していないものを Fig.11 示す。

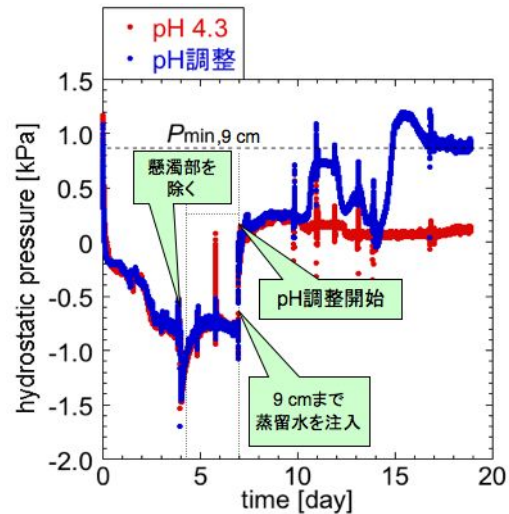


Fig.9 pH による圧力の変化

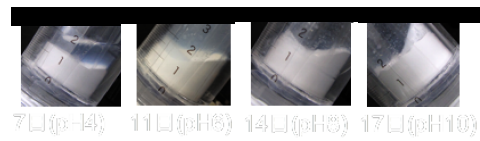


Fig.10 pH による濃縮層の変化

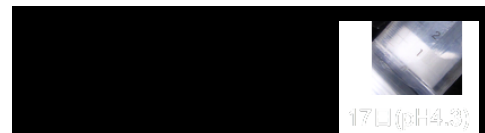


Fig.11 静置した場合の濃縮層の様子

pH 調整を始めた 7 日後に着目すると、調整後しばらくは流動性を保ち、負圧の大きさは変動するものの継続している。そして 17 日後に固化し、負圧も発生しなくなった。一方、pH を調整しなかった場合は流動性を保っており、負圧も継続している。この結果から、粒子が沈降して濃縮層を作り、流動性を保ちながら粒子が沈降し続けることが負圧発生に必要であるといえる。

一方で、負圧を発生するいずれのスラリーも横型測定装置では負圧が発生しなかった。そこで、スラリーの粒子濃度を大きくし、分散媒室と清澄層がつかないようにして静水圧測定をし、負圧が発生するかどうかを確かめた。その結果、10,20 vol%では負圧は発生せず、その時はスラリーの清澄層が分散媒室の蒸留水中とつながっていた。50 vol%では、大きな負圧が発生し、清澄層が分散媒

室の蒸留水中とつながっていなかった。以上の結果から、負圧は、Fig.12のように、大気と負圧発生層（高粒子濃度の固化していない濃縮層）を介して接触する密閉空間で発生すると結論できる。



Fig.12 負圧が発生する必要条件

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 2件)

・ T. Mori : "Characterization of particle dispersion and flocculation in suspensions -From nano to micron particle suspensions-", 5th Asian Particle Technology Symposium 5 July (2012), NUS, Singapore, keynote lecture

・ 森 隆昌, 後藤 太善, 刺激応答性スラリーを利用した正浸透技術開発のための基礎検討, 分離技術会年会 2015, (明治大学生田キャンパス, 2015年5月30日発表予定)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

椿 淳一郎 (TSUBAKI Junichiro)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号: 50109295

(2) 研究分担者

森 隆昌 (MORI Takamasa)

法政大学・生命科学部・准教授

研究者番号: 20345929