

高濃度スラリーの粘度低減に関する研究

芝田 隼次*・玉腰 博美*

Studies on the Reduction of Viscosity of Highly Concentrated Metal
Oxide-Water Slurries

Junji SHIBATA and Hiromi TAMAKOSHI

Paint, magnetic paint, printing ink and highly concentrated slurry belong to the suspension where solid particles disperse in liquids. Rheological properties of the slurry are important in an industrial operation. Especially, it is valuable to lower the viscosity of slurry, so as to reduce the pressure drop in a slurry transport.

In this paper, the apparent viscosity of highly concentrated slurry is measured and the effect of additives on the apparent viscosity is investigated using TiO_2 (rutile type), Fe_2O_3 (α type) and Al_2O_3 as dispersion particles and water as dispersion medium, respectively. The used additives are sodium hexametaphosphate, sodium oleate and polyacrylic acid. The obtained results are summarized as follows. The van der Waals' attractive force and electro-static repulsive force are significantly concerned with the apparent viscosity of slurry. Sodium hexametaphosphate has an excellent effect that it remarkably reduces the apparent viscosity of TiO_2 and Fe_2O_3 slurries. Sodium oleate behaves to reduce the apparent viscosity of Fe_2O_3 slurry due to the chemisorption on the Fe_2O_3 surface.

1. 結 言

液体中に固体粒子が分散している懸濁液には、ペイントや磁性塗料や印刷インキあるいは粉体輸送の一方法としてのスラリー輸送のための高濃度スラリーがある。

スラリー輸送とは、固形物を液体に混合して管路で輸送する方式であり、懸濁液の低粘度化は輸送の際の圧損を低下する上で重要である。CWS や COM の輸送もまたスラリー輸送の一つである。

懸濁液のレオロジー物性は、懸濁液中の粒子が貯蔵中あるいは管路内の輸送中に沈降する現象や、懸濁液の粘度による圧力損失の増加や攪拌時の所要動力の増加にかかわる工業操作上重要な物性である。懸濁液のレオロジーの性質には、懸濁粒子の粒径、ぬれ性および粒子間相互作用などが関与し、単一の液体に比べてはるかに複雑であり¹⁻³⁾、詳しく検討する余地が残されている。

本研究では、分散媒として水を、分散質として3種の酸化物である TiO_2 (ルチル型)、 Fe_2O_3 (α 型) および Al_2O_3 を用いて懸濁液を作成し、種々の添加剤を加えて、

添加剤を加えた場合と加えない場合について、それぞれの懸濁液の見かけ粘度および流動特性を比較して添加剤の効果を調べた。添加剤には、分散剤として知られているヘキサメタリン酸ナトリウム、代表的な界面活性剤であるオレイン酸ナトリウムおよび高分子物質であるポリアクリル酸 (分子量5000) を使用した。

2. 試料および実験方法

2-1 試料

粉体試料には、3種類の酸化物 TiO_2 (ルチル型)、 Fe_2O_3 (α 型) および Al_2O_3 を使用した。Table 1 にそれらの物性、すなわち平均粒子径、密度、比表面積および接触角を、Fig. 1 に酸化物の粒度分布を示した。試料の粒度分布の測定は、遠心沈降式粒径分布測定装置 (島津 SACP2-20) を用いて測定した。市販の Al_2O_3 は他の酸

Table 1 Properties of each oxide sample

	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
Average particle size (μm)	3.00	0.50	0.60
Density (g/cm^3)	3.89	4.02	4.88
Surface area (m^2/g)	0.99	19.3	3.89
Contact angle (degree)	6.90	19.3	28.0

* 関西大学工学部化学工学科
平成5年6月28日受理

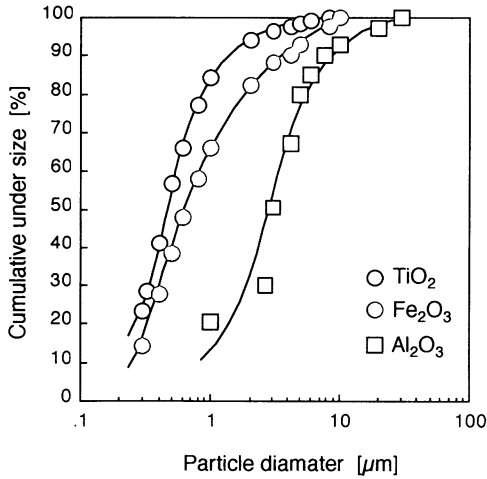


Fig. 1 Particle size distribution.

化物に比べて粒子が大きいため、ボールミルを用いて粉砕し、実験に供した。Al₂O₃ の粉砕には内径 12.5 cm のボールミルを使用し、350 g の試料を 61.2 ks 間乾式粉砕した。

2・2 セン断速度および粘度測定法

懸濁液の粘度測定は、壁面でのすべりが生じないように羽根型翼を持つ回転粘度計を用いた。使用した粘度計は Brookfield 社製デジタル粘度計であり、この粘度計は連続してトルクを計測でき、トルクの出力端子を備えている。

せん断速度は回転速度によって決定される値である。本実験では、まず羽根型翼回転粘度計を用いて粘度が既知の粘度校正液 JS1000 および JS2000 を対象としたときの回転速度とトルクとの関係を求めた。この粘度計で測定されるトルクは、翼の回転のためにできる円筒壁面でのせん断によって生じる。これを式で表現すると次の通りである^{4,5)}。

$$T = (2\pi RH) \tau_1 R + 2 \left\{ 2\pi \int_0^R \tau_2(r) r^2 dr \right\} \quad (1)$$

ここで、T は測定されるトルク、R は回転円筒の半径、H は円筒高さである。 τ_1 は円筒壁面でのせん断応力であり、 $\tau_2(r)$ は円筒上下面でのせん断応力であり、これは半径 r の関数である。円筒半径が小さいので τ_2 が τ_1 に等しいと近似すると、式 (1) は次のように変形できる。

$$T = 4\pi R^3 \cdot (H/2R + 1/3) \cdot \tau_1 \quad (2)$$

せん断応力は測定したトルクを式 (2) に代入して求めた。上記で求めたせん断応力 τ を次式に代入し、せん断速度を決定した。

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (3)$$

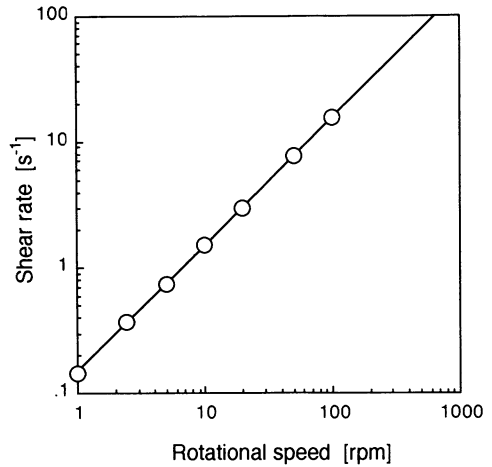


Fig. 2 Relationship between shear rate and rotational speed for JS2000 (1.775 Pa · s) at 298k.

ここで、 η は粘度、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。

粘度校正液について回転速度とせん断速度の関係を調べ、Fig. 2 に示した。この図から、回転速度を求めてトルクを測定すれば、特定のせん断速度でのスラリーの見かけ粘度を算出できることが確認できる。スラリーの見かけ粘度は、一定の翼回転数、すなわち一定のせん断速度の条件のもとで測定されるトルクが 120s 間以上一定値を示すまで測定を続け、その時測定されたトルクを用いて次式および (3) 式より算出した。

$$\tau = T/K \quad (4)$$

ここで、K は上に示したように $4\pi R^3 \cdot (H/2R + 1/3)$ で表現される羽根型翼の寸法によって決まる幾何学的定数である。

2・3 スラリー調製法

添加剤にはヘキサメタリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムおよびポリアクリル酸を使用した。粉体試料 TiO₂、Fe₂O₃ および Al₂O₃ に添加剤を加え、さらにイオン交換水を加えて、ホモジナイザーにより 50~133 rps、600s 間攪拌の条件で混合攪拌してスラリーを調製した。スラリーおよび添加剤濃度は乾燥試料基準の重量パーセントとした。

3. 実験結果および考察

3・1 スラリー濃度とみかけ粘度

Fig. 3 に、TiO₂、Fe₂O₃ および Al₂O₃ スラリーについて固体濃度と見かけ粘度の関係を示した。スラリー中の固体濃度が増加するにつれて、スラリーの見かけ粘度は急激に増加することがわかる⁶⁾。TiO₂ と Fe₂O₃ は粒子の大きさおよび粒度分布が似ているために、スラリー中の

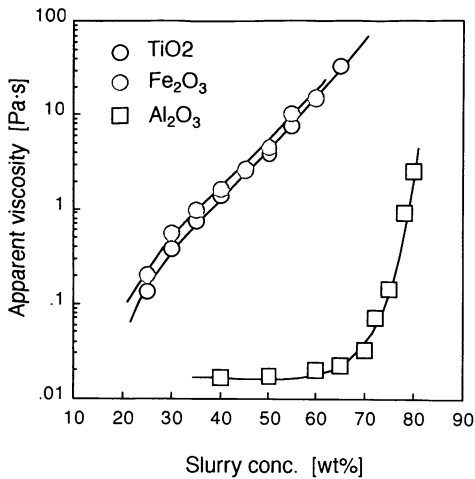


Fig. 3 Relationship between slurry concentration and apparent viscosity.

固体濃度と見かけ粘度の関係がよく似ている。 Al_2O_3 の見かけ粘度は TiO_2 や Fe_2O_3 の見かけ粘度と比べると100分の1程度の値である。これは Al_2O_3 の粒子が TiO_2 や Fe_2O_3 に比べて粒子径がかなり大きいことや、後に述べるように粒子間に働く静電的反発力が異なっているためだと考えられる。

3.2 スラリー粘度と粒子間相互作用エネルギーの関係

粒子が十分に接近した状態にあると、粒子間にはファンデルワールス引力や静電的な反発力が作用する⁷⁻⁹⁾。スラリーの分散状態や粘度を決定づけるのは懸濁粒子間の全相互作用、つまりファンデルワールス引力や静電的な反発力のポテンシャルエネルギーの和であると考えられる。このエネルギーの和がおおよそ 25 kT 以上であれば、スラリーの分散安定化および粘度低下が生じると考えられている⁹⁾。ファンデルワールス引力は固体表面および媒体に対して特定の値であるハマカー定数を使って算出される。一方、静電的な反発力は媒体中での固体粒子のゼータ電位を使って求めることが可能である。酸化物スラリーに酸またはアルカリを加えて、粒子表面の荷電状態を変化させて、その時のゼータ電位および見かけ粘度を調べた。測定結果は Fig. 4 および Fig. 5 にそれぞれ pH の関数として示されている。ゼータ電位の測定には顕微鏡電気泳動法を用いた。スラリーの pH が高くなるにつれて、酸化物の等電点に向かって正のゼータ電位は低下し、その結果反発のポテンシャルエネルギーが減少する。さらに、試料粉体の等電点付近の pH になると、粒子間に作用するエネルギーはほとんどファンデルワールス引力によるものだけとなって、スラリーは高い粘度を示すようになる。特に、 TiO_2 はその傾向が顕著に現れている。さらに、pH が高くなると、負のゼータ電位

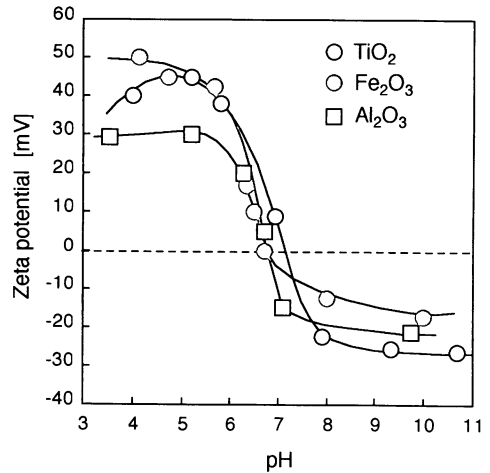


Fig. 4 Effect of pH on zeta potential of various oxides.

が高くなり、反発のポテンシャルエネルギーが増加し、スラリーの粘度は再び低下する。図中の*マークは、酸やアルカリを加えずに自然に調整したスラリーの値である。このことから Al_2O_3 スラリーの粘度が低いのは粒度分布の相違の他に、自然な条件で調整したときのスラリーの pH が高く、粒子間に大きな反発力が働いているためだと考えられる。このように粒子間相互作用は高濃度スラリーの粘度や分散状態に大きく影響することがわかる。

TiO_2 スラリーの場合を例に挙げて、粒子間のファンデルワールス引力エネルギー、ゼータ電位による粒子間斥力エネルギーおよびその全相互作用エネルギーを計算によって求めて、その値を Fig. 6 に表した。

同種の球形粒子の場合には、粒子間のファンデルワ

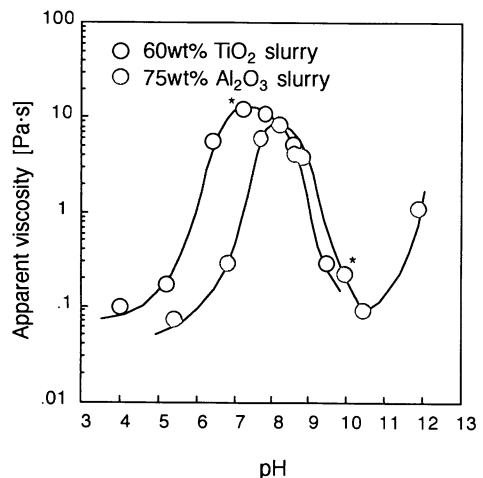


Fig. 5 Effect of pH on apparent viscosity of various slurries. (* means slurry naturally prepared without any acid and alkali.)

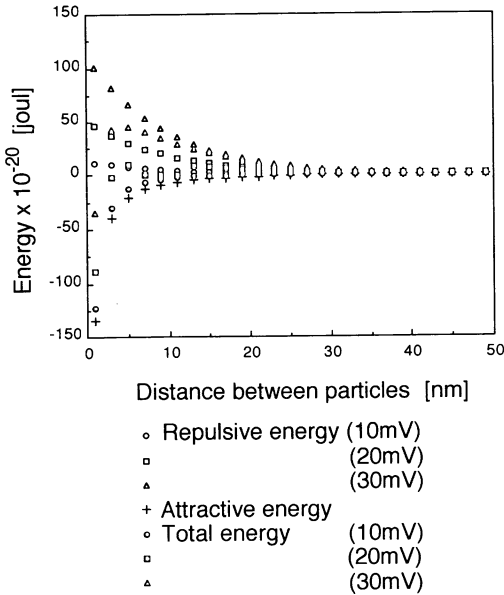


Fig. 6 Relationship between distance of TiO₂ particles and energy.

ル引エネルギーは次式によって評価できる。

$$V_A = -A/12 \times \{1/X(X+2) + 1/(X+1)^2 + 21 \ln(X(X+2)/(X+1)^2)\} \quad (5)$$

ここで、 $X = H/2a$ で、 a は粒子半径、 H は粒子間距離である。 A は TiO₂-水-TiO₂ 系のハマカー定数で、その値は 5.9×10^{-20} joule である。球形粒子間に作用するゼータ電位から生じる斥力エネルギーは次式によって計算できる。

$$V_R = 32\epsilon\pi a k^2 T^2 \gamma^2 / (e^2 Z^2) \times \exp(-\kappa H) \quad (6)$$

γ, κ はそれぞれ次のように表される。

$$\gamma = \frac{\exp(Ze\phi/2kT) - 1}{\exp(Ze\phi/2kT) + 1} \quad (7)$$

$$\kappa = (2e^2 N_A C Z^2 / \epsilon k T)^{1/2} \quad (8)$$

ここで、 Z はイオン価、 ϵ は液の誘電率、 k はボルツマン定数、 e は電気素量、 T は温度、 N_A はアボガドロ数、 C は電解質濃度、 ϕ はゼータ電位である。

Fig. 6 に表されている粒子間距離と粒子間に作用するエネルギーの関係は上式に従って計算したものである。ある粒子間距離で、この全相互作用エネルギーが最も高くなる場所、すなわちエネルギー障壁が存在する。一般に、この時のエネルギーが約 25 kT、すなわち常温で 1.03×10^{-19} joule 以上であれば粒子は分散状態を呈して、その粘度は低下するが、それ以下であれば粒子は凝集す

ることが知られている⁸⁾。Fig. 6 より以上の条件を満たすゼータ電位は 20 mV のときであり、その時、エネルギー障壁は 1.5×10^{-19} joule となる。理論上は、20 mV 以上のゼータ電位があれば、スラリーは分散状態となり、その粘度を低下させることが可能であると考えられる。Fig. 4 および 5 より、TiO₂ スラリーの粘度の低下は、ゼータ電位の絶対値が約 20 mV 以上の条件で起こっており、この実験結果は上記の理論とよく一致していることが確認できる。

3.3 スラリーのみかけ粘度におよぼす添加剤の効果¹⁰⁾

TiO₂、Fe₂O₃ および Al₂O₃ スラリーに種々の添加剤を加えた場合の見かけ粘度の変化は Fig. 7, 8 および 9 に示されている。図中の破線は添加剤を加えていないときのスラリーの見かけ粘度である。

Fig. 7 に添加剤を加えたときの 60wt% TiO₂ スラリーの見かけ粘度を示した。ヘキサメタリン酸ナトリウムを添加すると、TiO₂ スラリーの見かけ粘度は著しく低下し、最も低粘度となる点では水の粘度の約 20 倍に過ぎない値に達することがわかる。ヘキサメタリン酸ナトリウムの濃度が低い領域で TiO₂ スラリーの見かけ粘度が低下するのは、TiO₂ 粒子のゼータ電位の絶対値の増加に伴う粒子間反発力の増加のためであり、0.5wt% 以上の高濃度領域でのスラリーの見かけ粘度の増加は電解質濃度の増加に伴う電気二重層の圧縮によるゼータ電位の減少のためであると推察される。ポリアクリル酸を添加すると、0.2wt% 以上の濃度で TiO₂ スラリーの見かけ粘度の低下が観察される。オレイン酸ナトリウムは TiO₂ スラリーの見かけ粘度にほとんど変化を与えないことがわ

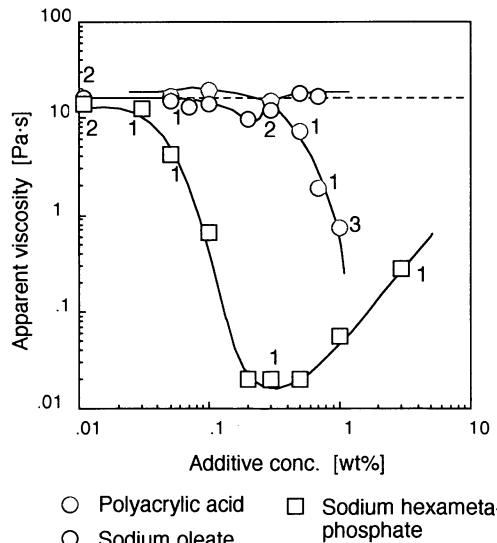


Fig. 7 Effect of additive concentration on apparent viscosity of 60wt% TiO₂ slurry.

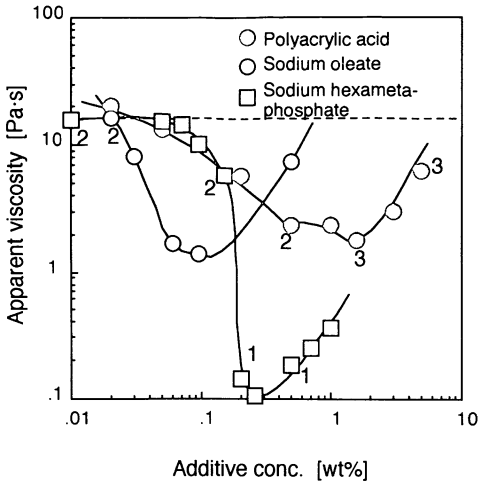


Fig. 8 Effect of additive concentration on apparent viscosity of 60wt% Fe_2O_3 slurry.

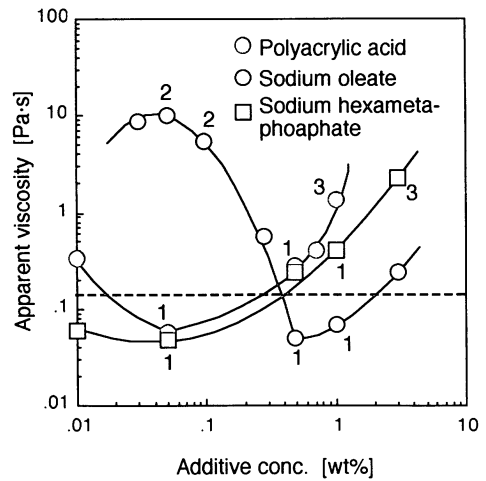


Fig. 9 Effect of additive concentration on apparent viscosity of 75wt% Al_2O_3 slurry.

かる。

60wt% Fe_2O_3 スラリーの見かけ粘度におよぼす添加剤の効果は Fig. 8 に示されている。ヘキサメタリン酸ナトリウムやポリアクリル酸を添加したときには、 TiO_2 スラリーの場合と同様な見かけ粘度の低下が観察される。ヘキサメタリン酸ナトリウムは Fe_2O_3 スラリーに対しても見かけ粘度を著しく低下させる作用を持っている。オレイン酸イオンは Fe_2O_3 粒子表面でオレイン酸鉄塩を形成して化学吸着することが知られている。オレイン酸イオンの吸着は Fe_2O_3 粒子のゼータ電位を大きい負の値に

すると思われるので、オレイン酸ナトリウムの低濃度域でのスラリーの見かけ粘度の低下は Fe_2O_3 へのオレイン酸イオンの強い吸着によるものと考えられる。0.1wt% 以上の濃度領域での Fe_2O_3 スラリーの見かけ粘度の増加は電気二重層の圧縮によるゼータ電位の絶対値の減少が関係していると思われる。

75wt% Al_2O_3 スラリーについての結果は Fig. 9 に示されている。 Al_2O_3 スラリーは添加剤を加えなくても十分に粘度が低いので、添加剤を加えても粘度の著しい減少は見られない。むしろ添加剤の添加によってスラリーの

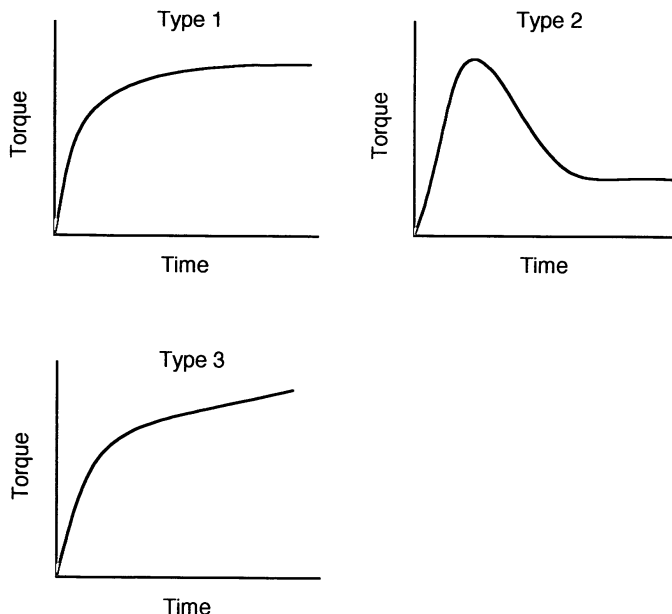


Fig. 10 Various types of rheological properties.

見かけ粘度が増加するという現象も観察される。

3・4 添加剤によるスラリーのレオロジー挙動の変化

測定に用いた粘度計は記録計出力端子を備えており、翼が回転を始めてから連続的にトルクと時間の関係を記録計に出力することができる。トルクと時間の関係は大きく分類すると Fig. 10 に表した3つのタイプに分けられる。Type 1 は粘度測定開始後すぐにトルクが安定するもので、単一流体と同様にニュートン性を示す場合、Type 2 は最高トルクを示した後、トルクが低下するもので擬塑性またはチキソトロピー性に近い挙動を示す場合、Type 3 はトルクが時間と共に増加をつづけ、ダイラタント性またはレオペクシー性に近い挙動を示す場合に相当すると考えられる。Fig. 7~9 の図中に数値が記されているのは、上記の流動性のタイプを表したものである。

TiO₂ スラリーは添加剤を加えないときにはタイプ2のトルク-時間曲線を持ち、擬塑性流体のように挙動する。しかし、ヘキサメタリン酸ナトリウムを添加すると、スラリーの著しい低粘度化が起こると共にスラリーはニュートン性を示すようになる。Fe₂O₃ スラリーにヘキサメタリン酸ナトリウムを添加した場合にも同じ様な現象が観察される。Al₂O₃ スラリーは添加剤の有無にかかわらず、その見かけ粘度は低くて、流動性のタイプとしてはニュートン性に近い挙動をすることがわかる。

4. 結 言

本実験では、TiO₂、Fe₂O₃ および Al₂O₃ の 60-70wt% の高濃度スラリーに種々の添加剤を加えてスラリーの見かけ粘度の変化を調べた。このような高濃度スラリーでは上澄み液を回収することができないために、ゼータ電位の測定や添加剤の吸着量の測定を行うことができなかった。結果の解釈に定量的な考察が適用しにくかったのはこのような実験上の制約のためである。得られた結果を要約すると次のようである。

1) 高濃度スラリーの見かけ粘度にはファンデルワール

ス引力や静電的反発力などの粒子間相互作用が強く関係している。

- 2) 低濃度の懸濁物の分散剤としてよく用いられるヘキサメタリン酸ナトリウムは、TiO₂ や Fe₂O₃ の高濃度スラリーの見かけ粘度を著しく低下させる作用を持っている。それぞれのスラリーの見かけ粘度はヘキサメタリン酸ナトリウムの添加によって百分の一から千分の一にまで低下する場合がある。
- 3) オレイン酸ナトリウムは Fe₂O₃ の高濃度スラリーには粘度低減の効果を持っており、これはオレイン酸イオンの化学吸着によるゼータ電位の絶対値の増加が関係していると考えられる。
- 4) 高濃度スラリーの流動性は、見かけ粘度の値だけで評価するのではなくてニュートン流体か擬塑性流体かダイラタント流体かといった観点からの測定と評価が重要である。

参 考 文 献

- 1) 小野木重治：化学者のためのレオロジー，化学同人(1982)，pp. 203-231
- 2) 原崎勇治：コーティング工学，朝倉書店，(1973) pp. 191-216
- 3) 古沢邦夫：化学工学，40 (1986)，pp. 216-221
- 4) 芝田隼次，土居真二，佐野 誠，西村山治：日本鉱業会誌，104 (1207)，(1988)，pp. 575-579
- 5) N. Q. Dzuy et al.: Journal of Rheology, 27 (1983)，pp. 321-349
- 6) B. V. Velamakanni and D. W. Fuerstenau: Flocculation in Biotechnology and Separation Systems, edited by Y. A. Attia, Elsevier, (1987)，pp. 211-223
- 7) 北原文雄：コロイドと界面の化学，広川書店(1983)，pp. 158-165
- 8) 臼井進之助，佐々木弘：資源・素材学会誌，107 (1991)，pp. 585-591
- 9) 下飯坂潤三：粉体および粉末冶金，13 (1966)，pp. 263-274
- 10) 菅野隆志，梅屋 薫：材料，第30巻 第328号 (1981)，pp. 83-88