研究報告

粉体の流動性におよぼす吸着水の影響 (その 2)*

Effect of Adsorbed Water on Fluidity of Powder Particles (Part 2)

海 保 守**

Mamoru Kaiho

栗 原 現 司***

Genji Kurihara

近 沢 正 敏***

Masatoshi Chikazawa

金 沢 孝 文***

Takafumi Kanazawa

1. 緒 言

安息角測定法のうち回転円筒法は、最大息角、安定息角の両者を測定できること、流動表面角の測定が可能なこと、雰囲気調節が容易なこと、などの特徴をもつ。従来、真空中¹⁾や水中²⁾での安息角測定がこの方法により実施されてきた。しかし回転中の試料層面のなす角度を分度器で測るので、測定誤差や測定者による結果のバラツキが大きく、また測定容器のひずみや容器の回転ムラの影響も受けやすい。

そこで著者らは、試料層面の角度測定によらない測定法として、円筒容器 1 回転中の試料層の崩壊数から安息角を求め方法を考案し、前述の個人差や測定容器に伴う誤差をのぞくことを試みた。また、この測定法を用いて従来明らかでなかった安息角の回転速度への依存性、経時変化などを求めた。さらに、前報³⁾に引き続いて、安息角と吸着水層の厚みとの関連性を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

試料には前報³⁾と同じく東芝製ガラスビーズ GB706 (粒度 35~100 メッシュ)を用いた。ガラスビーズはクロム酸混液で洗浄した。

2.2 装置

筒井理化学器械 KK 製の三輪式流動表面角測定装置を用いた。装置は空気恒温槽中におき、真空ラインと接続できるようにして試料の脱ガス、水蒸気の供給をできるようにした。詳細は前報³⁾にゆずる。

2.3 測定

円筒容器の回転速度が遅い場合には、試料層は最大息角 ($\theta_{\max}$) に達して崩壊し安定息角 ($\theta_{\min}$) に至る運動を繰り返す。したがって崩壊に要する時間を無視できるような条件下では、試料層が 1 回崩壊するごとに、 $\theta_{\max} - \theta_{\min}$ だけ容器は回転することになる。そこで円筒容器 1 回転中の試料層の崩壊数 (n) を求め、次式より最大息角と安定息角の差 $\Delta\theta$ を計算した。

$$\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min} = 360^\circ / n$$

この測定法を用いて、容器の回転角速度 (α) による $\Delta\theta$ の変化、 $\Delta\theta$ の経時変化、 $\Delta\theta$ におよぼす雰囲気の水蒸気圧の影響、などを求めた。なお、 α は容器 1 回転に要する時間より求めた。

3. 結果と考察

3.1 $\Delta\theta$ の α 依存性

$\Delta\theta$ の α による変化を Fig. 1 に示す。 $\Delta\theta$ と α の間には直線関係が成立する。ただし、容器の回転が速くなり、試料層が表面流動状態に近づく、 $\Delta\theta$ の α によ

Fig. 1 Relationship between $\Delta\theta$ and revolving velocity of cylindrical vessel

● : $p/p_0 = 0$ ○ : $p/p_0 = 0.51$

昭和 49 年 12 月 13 日受理

* 昭和 49 年 10 月第 12 回粉体に関する討論会

** 工業技術院公害資源研究所資源 1 部 3 課

(〒332 埼玉県川口市市川口 3-1-1) TEL 0482-52-3101

*** 東京都立大学工学部工業化学教室

(〒158 東京都世田谷区深沢 2-1-1) TEL 03-717-0111

る変化は小さくなり、直線関係は成立しなくなる。

直線の傾きは水蒸気圧につれて減少し、 $p/p_0 > 0.51$ では0となった。しかし、直線の傾きと雰囲気の水蒸気圧とを対応させて議論できるほど正確な測定は行なえなかった。

一方、Fig. 1の直線を外そうすると回転速度が0での値($\Delta\theta_0$)をうる。 $\Delta\theta_0$ は静的状態での値と解釈される。安息角の物理的意味の検討には、粉体層の力学的破壊条件に対応するという点で、最大息角を用いるのが有効である。従来の測定法で求めた最大息角は、粉体層の傾斜速度の影響を受け、上述の意味の検討をより困難にしてきた。一方本実験においては、安定息角は容器の回転速度の影響をほとんど受けず、実験誤差の範囲内($\pm 1^\circ$)でほぼ一定値を示した。したがって $\Delta\theta_0$ から静的状態での最大息角を推定することも可能である。これは本測定法の利点の一つといえる。

3.2 $\Delta\theta$ の経時変化

低水蒸気圧下での測定では、試料粒子が円筒容器の底面に付着する現象がしばしば認められた。これは、試料層の崩壊時に発生した摩擦電気により、試料粒子が帯電して静電的な付着力を生じた結果、と考えられる。このような静電的な効果が安息角におよぼす影響を見るために、以下の実験を実施した。

容器を4800°/minの角速度で10分間回転して、試料を帯電させる。次に200°/minに回転を落して、 $\Delta\theta$ の連続測定を行なって、その経時変化とそれにおよぼす雰囲気の水蒸気圧の影響を求めた。

結果のFig. 2によれば、 $\Delta\theta$ は初期に大きく、次第に減少した。この変化は真空中において顕著であり、水蒸気圧の増加とともに不明りようとなり、 $p/p_0 > 0.14$ では認められなくなった。

$\Delta\theta$ の経時変化は4800°/minの回転で発生した過剰の摩擦電気が逃散してゆくため生じたと説明できる。最終的には $\alpha = 200^\circ/\text{min}$ において、1回の試料層の崩壊で発生する電荷と次の崩壊までの間に漏えいしてゆく電荷とが等しいような、ある定常状態に達するものと考えられる。この定常状態での帯電量は、雰囲気などの条件が変らなければ、試料層の崩壊の間隔によって決まるので、近似的にFig. 1に見られる $\Delta\theta$ の回転速度への依存性を生じたのであろう。

Fig. 2の曲線の水蒸気圧依存性は、摩擦電気の発生機構および発生した電荷の逃散機構が吸着水の存在により変化したため生じたと思われる。本試料ガラスのような絶縁体(誘電率 ϵ 、電気伝導度 κ)では、帯電した電荷 ρ_0 は時間 t 後に $\rho = \rho_0 \exp[-t(\kappa/\epsilon)]$ に減

Fig. 2 Change of $\Delta\theta$ with time elapsed

少し、この時の電荷逃散の緩和時間は $\tau = \epsilon/\kappa$ となる⁴⁾。一般的には物質の帯電量は形状とか雰囲気の状態などの影響を受け、一つの緩和時間では表わせないが、指数関数的に変化するとされている⁴⁾。また、ガラスの表面電導度は雰囲気の水蒸気圧の上昇により大きく増加することが知られている^{5,6)}。Fig. 1で論じた $\Delta\theta$ の α 依存性が $p/p_0 > 0.51$ で認められなくなる現象も、表面電導度の増大による電荷の逃散の緩和時間の減少が原因であろう。

一方、水蒸気吸着等温線から、 $p/p_0 = 0.074$ で吸着水は単分子層を完成すると推定される。一般に単分子層完成付近で吸着水分子は横方向の相互作用により凝集すると見られる。ガラスビーズにおいても、吸着分子の二次元圧と分子占有面積とのプロットから、 $p/p_0 = 0.14$ 付近で吸着水は二次元状気体膜から凝縮膜へと変化すると考えられる。こうした吸着水の構造変化が電荷の逃散の容易な状態を生みだしたため、 $\Delta\theta$ は $p/p_0 > 0.14$ で経時変化を示さなくなったと理解される。また、前報³⁾において脈流 $\rightarrow$ 表面流動の移行に必要な容器の回転速度が $p/p_0 < 0.15$ で特徴的な変化を示したのも、このような吸着水層の厚みによる電荷の逃散機構の変化によるものであろう。

3.3 $\Delta\theta$ に対する吸着水の影響

Fig. 1の直線関係から $\Delta\theta_0$ を求め、水蒸気圧に対してプロットするとFig. 3をうる。Fig. 3には2回の

Fig. 3 Relationship between $\Delta\theta_0$ and water vapor pressure
○: first series
●: second series

測定結果を併記したが、両者ともほぼ一致した傾向を示した。 $\Delta\theta_0$ は水蒸気圧とともに増加し、 $p/p_0=0.7$ 付近から急激に増大して $p/p_0=0.75$ 前後で極大値に達し、以後は見掛上急激に低下した。 $p/p_0>0.75$ では $\theta_{\max}$ として大きな値をとるように見えるが、 $\theta_{\max}$ に達する前に試料層の一部崩壊を生じ、平滑な崩壊面を形成しなくなった。

前報³⁾ において水蒸気圧とともに $\theta_{\max}$ は増加し $\theta_{\min}$ は低下することを示したが、**Fig. 3** の $\Delta\theta_0$ の増加はこれに対応するものであろう。一方、吸着水は $p/p_0=0.64$ 付近で凝縮膜からバルク液体構造へと変化すると推定され、この時の吸着水層の厚みは BET 式を適用して求めた単分子容量を基準とすると約 2 分子層と見積られる。この吸着水層の構造変化は、吸着分子が固体表面への強い配向から逃れて比較的自由な向きを許される結果と考えられる。このため試料粒子間には水素結合による水分子の架橋が形成され、付着力を生じるものと思われる。 $p/p_0=0.7$ 前後から始まる $\Delta\theta_0$ の急激な増加はこのためであろう。

適当な圧で水を吸着後真空乾燥した試料の $\Delta\theta_0$ の値を吸着水蒸気圧に対してプロットすると **Fig. 4** をうる。 $\Delta\theta_0$ は低水蒸気圧下において若干増加したのち、 $p/p_0=0.5$ 付近から減少する。減少後の試料を、円筒容器を手で強く振って、かくはんすると、 $\Delta\theta_0$ は元の高い値に回復した。以上から、 $\Delta\theta_0$ の低下は $p/p_0>0.5$ での水蒸気吸着と真空乾燥とにより生じた弱い結合力のため二次

Fig. 4 Variation of $\Delta\theta_0$ after vacuum drying with presorbing water vapor pressure

粒子が形成されて起きたものと考えられる。この結合力はガラスビーズ表面の一部が吸着水に溶出し、次いで粒子間接点に析出物による架橋を形成するため発生したものと判断される。生成した二次粒子は強い振り混ぜによって崩壊するので、 $\Delta\theta_0$ の値が回復したのであろう。なお低水蒸気圧での $\Delta\theta_0$ の若干の増加については今のところ明らかでない。

4. 結 言

回転円筒法で、円筒容器が 1 回転する間の試料層の崩壊数から安息角を求める方法について検討を加えた。また、この測定法を用いて安息角に与える吸着水の影響を調べた。

1) 崩壊回数から求めた $\Delta\theta$ の値は低回転速度のもとでは、 α に比例して増加した。この関係から、 $\alpha=0$ すなわち静的状態での値 $\Delta\theta_0$ を推定できることを見出した。

2) 試料を 4800°/min で回転したのち、200°/min に落すと $\Delta\theta$ は急激に低下し、その後漸減して一定値に達した。この経時変化は低水蒸気圧下において顕著であり、 $p/p_0>0.14$ ではほとんど認められなくなった。この現象は崩壊時に発生した摩擦電気が吸着水により逃げてゆく機構を仮定することによって説明することができた。

3) $\alpha=0$ に外そうして得られる $\Delta\theta_0$ は水蒸気圧につれて増大し、 $p/p_0=0.70$ 付近から急激に増大し、 $p/p_0=0.75$ 付近で極大に達した。 $p/p_0>0.75$ では試料の凝集が著しく、測定中の試料の挙動が変化し、測定に支障をきたした。

引用文献

- 1) 三輪茂雄: 粉体工学, p. 191 (朝倉書店) (1972)
- 2) Carrigy M. A.: *Sedimentology*, **14**, 147 (1970)
- 3) 海保 守, 栗原現司, 近沢正敏, 金沢孝文: 粉体工学研究会誌, **12**, 324 (1975)
- 4) 高分子学会編: 静電気ハンドブック, p. 67, (地人書館) (1967)
- 5) 川崎弘司: 応用物理, **27**, 216 (1958)
- 6) Cook M. A., Daniels R. O., Hamilton J. H.: *J. Phys. Chem.*, **58**, 358 (1954)

Author's Abstract

Effect of Adsorbed Water on Fluidity of Powder Particles (Part 2)

by

Mamoru KAIHO, Genji KURIHARA, Masatoshi CHIKAZAWA and Takafumi KANAZAWA

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University)

The relationship between angle of repose and water vapor adsorptive property was investigated on the glass beads following the previous paper, Part 1. The angle of repose was measured by the revolving drum method. From an avalanching number (n) for the sample bed during one revolution of the drum, $\Delta\theta$ was evaluated by using the following formula:

$$\Delta\theta = \theta_{\max} - \theta_{\min} = 360^\circ/n$$

where $\theta_{\max}$ and $\theta_{\min}$ are critical angle of repose and angle of rest, respectively. A difference in two θ 's ($\Delta\theta$) increased in proportion to a rotation velocity (α) of the drum. The value of $\Delta\theta$ under the static state ($\Delta\theta_0$) was calculated by extrapolating the liner $\Delta\theta-\alpha$ plot to $\alpha=0$. It was found that $\Delta\theta_0$ increased with a rise of the atmospheric water vapor pressure, reached the maximum value at $p/p_0=0.75$, and apparently depressed at $p/p_0>0.75$.