牛乳カゼインの酸化チタンによる表面改質および混合の改良

Improvement of Surface Treatment and Blending
of Milk Casein with Titanium Oxide

谷口 貞司*, 中村 雅彦*, 小西 孝*, 樋口 俊章**

Sadashi TANIGUCHI*, Masahiko NAKAMURA*, Takashi KONISHI*, Toshiaki HIGUCHI**

With the use of a newly developed air-type surface treatment and blending system, milk casein particles were surface-treated, blended and matured with titanium oxide. The physical properties such as whiteness, compression strength and dyeability of the resulting product were carefully evaluated from the point of view of future practical applications as a fibrous composite material. It was found that the new treatment/blending system could solve the problem of the thermal deterioration of milk casein which was caused by the sliding heat generated during blending and the heat generated during maturing in a container in a conventional mechanical treatment/blending system. Intimate treatment and blending with titanium oxide could produce fine tissues with a 4.4% or so rise in compressive yield strength. In this way, a reliable manufacturing method was established in order to produce high-performance fibrous composite material from milk casein and a correlation was obtained between the process conditions, on one hand and the varying properties of treated powder and resulting material, on the other.

Furthermore, a simulation of particle behavior in the air blending field was analyzed to compare with and study the blending behavior of the actual system through high-speed image processing as well as fluorescent X-ray analysis. It was confirmed that the simulation analysis results and the actual behavior study results match each other well. This study will help in the application of simulation microanalysis to material and system design.

Key Words : Powder Hybridization, Micropore Structure, Mixing, Silo Blending,
Surface Modification, Numerical Simulation, Discrete Element Method

1. 緒 言

近年、高分子粉体の高性能需要の高まりに伴い、粉体の高性能化・複合化に関する粉体表面改質の研究が活発に行われている。既に、高速気流衝撃法を用いてナイロンパウダーと酸化チタンとの改質により、ナイロンのもつ高吸湿性と酸化チタンのもつ高耐候性等、両者の特長を生かし合った複合粉体の研究¹⁾が行われている。しかし、粉体の表面改質過程や混合過程の機構解明に関する詳細な報告はまだなされていないよう

である。そこで本研究では、混合時の摺動熱や容器内熟成時の発熱等に起因する、牛乳カゼインの熱劣化による品質低下が問題になっていた、機械式混合・容器内熟成方式の旧製造法とは表面改質方式の異なる、**Fig. 1**に示す新規開発の気流式改質・混合システム(NS-Dynamic Air Blending System, 以下、新製造法と略称する)²⁾を用いて、牛乳カゼインの酸化チタンによる表面改質および混合の改良を行い、成形品の組織のSEM観察、圧縮強度、染色性等を調べ、繊維複合材料としての実用面の物性評価を行うと共に、混合過程における粉粒体の気流混合挙動のシミュレーション解析を行なう。また、実機にてモデル粉体による気流混合過程の混合度を蛍光X線分析法により評価し、さらに混合過程の高速映像処理による粒子の混合挙動パターンの解析を行ない、シミュレーション結果と比較し粒子の混合挙動の定性的な機構を解明し、ミクロな面からの材料設計やシステム設計へのシミュレーション解析の適用性、ならびに新製造法の有効性を検討す

1995年 8月 3日受付

繊維学会年次大会(1995年6月, 東京)にて発表

* 京都工芸繊維大学

(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町) TEL. 075-724-7540
Dept. of Chem. and Mat. Techn., Faculty of Eng.
and Design, Kyoto Inst. of Tech.
(Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto, 606)

** (株)アイ・イー・エー・ジャパン

(〒105 港区新橋 6-9-6) TEL. 03-3437-7112
I. E. A. Japan, Co. Ltd.
(6-9-6 Shinbashi Minato-ku Tokyo 105)

Fig. 1 Flow of NS-Dynamic Air Blending System

ることを目的とした。

2. 実験

2.1 試料および気流式改質混合システム

本実験で用いた新規開発の気流式改質混合システムは、Fig. 1のフロー図に示すように牛乳カゼイン粒子（以下MCPと略称する）の受け入れから混合・秤量・加湿混合改質・熟成・分配輸送・成形（図省略）までのプロセスで構成されている。

MCPはピンミル①にて粒度1.5mm以下に粉砕した後、混合量12トン(24m³)/バッチを、Fig. 2に示す底部から斜め上方向に16個のノズルよりパルス的に圧空が噴射される、気流混合機構を有するサイロブレンダー②（空間容積36m³）内で混合条件：圧空の設定圧力0.3 MPa、パルスエア量約10m³/パルス、パルス数40にてロット内の均質混合を行った。次にMCP100kgを秤量し加湿混合機③内で気流にて流動攪拌状態下に置き、水に酸化チタンを分散させたシロップ26kgを、三連式プランジャーポンプ④にて吐出圧7MPaで3個のフルコーンノズル⑤より7分間で高圧噴霧し、MCPの加湿と共に酸化チタンによる表面改質を行った。さ

Fig. 2 Blending mechanism of silo blender

らに、熟成量3トン(6m³)/バッチをサイロブレンダーと同様な気流混合機構を有する熟成ブレンダー⑥（空間容積10m³）内で、混合条件：圧空の設定圧力0.3 MPa、パルスエア量約3m³/パルス、パルスオンタイム2秒、オフタイム10分にて約12時間熟成混合と粒子間の流動性保持を行なった後、加圧押出成形機にて成形した。なお、各プロセス間は圧力容器に連結した輸送管に、4mピッチに配置した逆止機構を有するブー

スターより二次高压空気を補足する、管路気体輸送方式にてMCPを高濃度低速輸送した。本システムにおける改質前後のMCPおよび成形品を試料とした。

2.2 粒度分布測定

MCPと酸化チタンの粒度分布は、レーザー回折散乱式粒度分析装置(セイシン企業製SK LMS PRO-7000S)を使用し、分散媒として水を用いて測定し、Rosin-Rammler式の変形式に代入して粒度分布の解析を行った。

2.3 電子顕微鏡観察

2.1項に示す新製造法において、酸化チタン等の分散液によるMCPの改質前後の表面および最終成形品の破断面のSEM(日本電子製JSM-T100)観察を行い、改質表面状態を調べた。

2.4 白色度

白色度はJIS L 1013 C法により、白色度測定試験機(スガ試験機製SM-4-CH型)を用いて従来からの工業製造法と2.1項に示す新製造法とによる2種の成形品(形状:外径23mm, 厚み5mm), 各5個の表面のハンター白色度の平均値を求めた。ハンター白色度は硫酸バリウムを塗布した標準拡散面が100W(Lab), 光をいれない真っ暗なときが0W(Lab)であり, 100W(Lab)に近づくほど白色度が増す。

2.5 圧縮強度

圧縮強度はJIS K 7208に準拠し、圧縮試験機(島津製AG-D型, 容量:ロードセル式10000kgf)を用いて室温下(21℃), 試験速度1mm/minにて、前項と同様に2種の成形品(形状:外径11mm, 厚み5mm), 各5個の圧縮降伏強度の平均値を求め比較した。

2.6 染色

染色は染料Fast Cyanine Green G conc.(C. I. Acid Green 25)を用いて、Table 1に示す従来からの工業製造法と2.1項に示す新製造法による成形品(形状:外径12mm, 厚み5mm)各10個ずつをTable 1に示す染色処方Ⅰ(濃染色), 染色処方Ⅱ(淡染色)によるpH=3.65の酸性染色液500CC中に入れて、スターラーで搅拌しながら所定温度(80℃, 50℃)で染色した

Table 1 Dyeing prescription

Prescription	I	II
Dyestuff(g/l)	0.1	0.01
Sodium sulfate(g/l)	0.2	0.2
Acetic acid(g/l)	0.3	0.3
Dyeing temp.(℃)	80	50
Dyeing time(min)	10	30

Note: Dyestuff: Fast Cyanine Green G conc.

Fig. 3 Chemical structure of dystuff(C. I. Acid Green 25)

後、マルセル石鹼液(濃度0.5g/l, 温度40℃)の温浴中で5分間洗浄後水洗して後処理し、染色性を評価した。なお、MCPはリンタンパク質の一種で乳の主要タンパク質であり、牛乳中に3.0%(全乳タンパク質の約80%)含まれている。また、すべてのアミノ酸($H_2NCHRCOOH$)を含んでいる。一方、染料のC. I. Acid Green 25はFig. 3に示す化学構造式を有する酸性染料であり、水溶液中でイオン化して色素部分がアニオンとなるスルホン酸のナトリウム塩(以下、 $D-SO_3^- Na^+$ と略す)である。

2.7 モデル粉体による混合試験

2.7.1 ポリエチレンペレットの混合

長軸径約3mmのポリエチレンペレットを原色(白色系)と緑色, 茶色に着色したものを交互に透明容器のブレンダに約250kg積層充填し, 混合条件: 圧空の設定圧力0.3MPa, パルスエア量約 $1m^3$ /パルス, パルスオンタイム1秒, オフタイム2秒にて10パルス混合する過程の混合状態について外観観察を行ない写真撮影により混合度評価を行った。

2.7.2 無機粉体の混合

アルミナ, ドロマイト, 石灰石, クレーをそれぞれ約1:3:7:14の重量割合で合計約250kg(粒度1mm以下, 体積平均粒子径約100 μm , 嵩密度約1.0g/cm³)をブレンダーに充填し, 混合条件: 圧空の設定圧力0.15MPa, パルスエア量0.5m³/パルス, パルスオンタイム0.5秒, オフタイム2秒にて混合しパルス数18, 36, 54, 72毎にブレンダの上, 中, 下層部より30点(10点/各層/回)ずつサンプリング(約30g/サンプル)して蛍光X線分析(島津製XF-1200)を行い, 変動係数 $\{(標準偏差\sigma_{n-1}/平均値X) \cdot 10^2\}$ にて混合度評価を行った。

2.8 混合挙動の高速映像処理

2.7.2項の無機粉体(白色系)と微粉炭(黒色, 体積平均粒子径約74 μm , 嵩密度約0.60g/cm³)を楕状に積層充填し, 混合条件: 圧空の設定圧力0.15MPa, パルスエア量0.5m³/パルス, パルスオンタイム0.5秒, オ

フタイム2秒における粒子の混合挙動について高速度カメラ(ナック製E10)にて240コマ/秒の速度で観察した。

3. 粒子混合挙動のシミュレーション

3.1 シミュレーション解析法

NS-Dynamic Air Blender(気流混合装置、以下NS-Dyna Blenderと略称する)による粉粒体の気流混合挙動について、汎用二次元粒子挙動解析コードソフ(IEA Japan製P-TAK)³⁾を用いてシミュレーション解析を行った。本シミュレーション解析法では粒子個別の挙動を離散要素法によりラグランジアン的に追跡し、粒子に作用する力として粒子面、粒子-壁間の接触力、流体力および重力を含む外力を考慮しニュートンの運動方程式を適用した⁴⁻⁹⁾。

本計算では互いに接触状態にある粒子間および粒子と壁面の間に作用する接触力をFig. 4に示す通り、CundallとStrack⁵⁾および川口、田中と辻⁶⁾と同様に弾性力を表す線形バネ、粘性減衰を与えるためのダッシュポットおよび滑り摩擦を与える摩擦スライダーを用いてモデル化した。

流体の運動は、AndersonとJackson⁷⁾および川口、田中と辻⁶⁾らは任意の点における速度、圧力などで表された流体運動の基礎式を空間的に局所平均化することにより、局所平均量に対する基礎式を導いた。流体は非圧縮性・粘性のニュートン流体を仮定し、連続の式(1)およびオイラーの運動方程式(2)をSIMPLE法⁷⁾で解き、各時間ステップにおける流体の運動を計算した。

連続の式

$$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon u_j) = 0 \quad (1)$$

運動方程式

Fig. 4 Contact force model between neighbouring two particles

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon u_j u_i) = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_i} + f_{pi} \quad (2)$$

ただし、 p 、 u 、 ε 、 ρ 、 i および j はそれぞれ圧力、流体速度、空隙率、流体密度、粒子、物体(他の粒子あるいは壁面)である。

Eq.(2)の右辺第二項 f_{pi} は、粒子-流体間の相互作用を表す項であり、次式(3)で与えた。

$$f_{pi} = \frac{\beta(v_{pi} - u)}{\rho} \quad (3)$$

ここで v_p は粒子速度、 β は流体抵抗係数であり次式(4)で与えられる。

$$\beta = \frac{1-\varepsilon}{d_p^2} \left[150 \frac{(1-\varepsilon)\mu}{d_p} + 1.75\rho\varepsilon |\vec{v}_p - \vec{u}| \right] \quad (\varepsilon \leq 0.8)$$

$$\beta = \frac{3}{4} C_D \frac{|v_p - u|\rho(1-\varepsilon)}{d_p} \varepsilon^{-2.7} \quad (\varepsilon > 0.8) \quad (4)$$

$$C_D = 24(1 + 0.15Re^{0.687}) / Re \quad (Re < 1000)$$

$$C_D = 0.43 \quad (Re > 1000) \quad (5)$$

$$Re = \frac{|v_p - u| \rho \varepsilon d_p}{\mu} \quad (6)$$

ただし、 d_p は粒径、 μ は粘性係数である。Eq.(3)において空隙率の小さな領域に対するものは、充填層に対するErgunの式⁸⁾であり、空隙率の大きな領域に対するものは単一球に働く流体抵抗力の式を空隙率で補正した式⁹⁾である。

粘性減衰係数 η は、CundallとStrack⁵⁾はEq.(7)、川口、田中と辻⁶⁾はEq.(8)で与えている。

$$\eta = 2\sqrt{mk} \quad (7)$$

$$\eta = 2\gamma\sqrt{mk} \quad (8)$$

ただし、 γ は粘性減衰係数比であり、反発係数 e を用いて次式(9),(10)のように与えられる。

$$\gamma = \frac{\alpha}{\sqrt{1+\alpha^2}} \quad (9)$$

$$\alpha = -\frac{1}{\pi} \ln e \quad (10)$$

Eq.(7)は自由度の二次系の振動における臨界減衰を表す関係式であり、系の振動を最も速く減衰させるものである。臨界減衰の状態では要素間の衝突の際の跳ね返り現象はほとんどない。一方、Eq.(8)はEqs.(9),

(10)より反発係数 e から粘性減衰係数 η が決定されているため、粘性減衰係数 η は粒子の衝突速度に依存することなく粒子衝突の跳ね返り現象が配慮されている。したがって混合層内の本計算ではEq.(8)を使った。

3. 2 計算条件

シミュレーション上の気流混合層(NS-Dynamic Air Blender)のサイズ、最初の粒子配置および配列は、それぞれFigs. 5、6およびTable 2に示す通り、

Fig. 5 Dimensions of NS-Dynamic Air Blender under the simulation analysis(mm)

Fig. 6 Arrangement of particle in the first stage

Table 2 Initial configuration of particles in Case 1 and Case 2

		First layer	Second layer	Third layer	Fourth layer	Fifth layer
Case 1	D_p	5	5	5	5	5
	N_p	200	200	200	200	200
Case 2	D_p	3	4	5	6	7
	N_p	350	300	250	200	150

Note ; D_p : Particle diameter(mm),
 N : Number of particles

ケース1では粒子径をすべて5mmとし第1層より第5層までの各層とも粒子数200個、合計1000個とした。ケース2では第1層より第5層まで粒子径を順順に3, 4, 5, 6, 7mmとし、粒子数を650, 300, 250, 200, 150個の合計1250個とし、各層厚がほぼ同程度になるようにした。空塔速度 V はケース1で3.75m/sと2.5m/sの2通りで実施し、ケース2では高混合度の得られる3.75m/sのみとした。シミュレーションの計算条件はTable 3に示す通り、粒子密度2700kg/m³、ばね定数(法線方向800N/m、接線方向700N/m)、また、計算時間はケース1で15秒(実時間150,000steps)、ケース2で25秒(実時間250,000steps)とし、流速関数はパルス流：オンタイム0.2秒、オフタイム0.5秒とした。

シミュレーション計算での混合度(σ_c^2)は、次式(11)で求めた。

$$\sigma_c^2=1/N\cdot\sum(x_i/x_0-x/x_0)^2 \tag{11}$$

ただし、 $X=1/N\sum x_i$ 。ここで、 N は全粒子数、 x_0 は充填時の組成である。

シミュレーションと実験の関係については、計算所要時間等の都合上、シミュレーションでは実験条件よりも体積平均粒子径：40～90倍、粒子密度：1.2～2.7倍、空塔速度：1.7～2.5倍、粒子数：1000個と1250個に限定としているが、タイムステップは約1/42となっており粒子移動の軌跡をより詳細に追跡している。特に、実験は軸対称的3次元モデルあるのに対し、シミュレーションでは、流体抵抗力はより現実に近いようにするために粒子を球体として計算しているものの2次元モデルであり、モデル化の差が存在している。

Table 3 Calculating condition of simulation

Fluid	air	
Fluid density	1.205kg/m ³	
Fluid viscosity	1.81・10 ⁻⁵ Pa・s	
Particle density	2700kg/m ³	
Elastic modulus in the normal direction	800N/m	
Elastic modulus in the tangential direction	700N/m	
Repulsive coefficient	0.9	
Dynamic coefficient of friction	Particle to wall	0.3
	Particle to Particle	0.4

4. 結果と考察

4.1 粒度分布

Fig. 7にMCPと酸化チタンのRosin-Rammler線図を示す。なお、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の粒子は粒度分布測定装置の測定範囲の関係上、除外されている。MCPおよび酸化チタンの体積平均粒子径 D_m 、 D_t (体積基準による次式で表される平均粒子径 D_m or $D_t = (\sum N_i D_i^3 / \sum N_i)^{1/3}$ 、ただし、 D_i 、 N_i は個々の粒子径、粒子数を示す)は、それぞれ $487.8\mu\text{m}$ 、 $0.56\mu\text{m}$ であり、また均等数 n は、それぞれ1.65、1.15であり、MCPの方が粒度分布幅が小さい。したがって、MCPと酸化チタンとの体積平均粒子径比 D_m/D_t が約870という大きな値となり、改質混合により酸化チタンは分散媒である水を介在にして細孔構造を有するMCP表層部に毛細管流(capillary flow)、濃度拡散流(Fickの法則)および圧力勾配流(drag theory等)の、流体移動の現象¹⁰⁾が重畳して安定吸着しているものと考えられる。

4.2 電子顕微鏡観察

Fig. 8に改質前後のMCPのSEM写真を示す通り、粒子が角ばっているため改質の熟成ブレンダ内での充填層の、通気性と流動性が保持され易い粒子間の空隙構造が存在するものと考えられる。また、Fig. 9に新・旧二つの製造法による成形品の破断面組織のSEM

写真を比較して示す。旧製造法の成形品には $0.1\mu\text{m}$ 前後の空隙が比較的多く存在すると共に $1\mu\text{m}$ 程度の空隙も点在している。一方、新製造法の成形品は $0.4\mu\text{m}$ 前後の空隙が目立つものの全体的に見て組織は少し緻密にできていると考えられる。これは、新製造法によるMCPの均質な改質混合により成形時に高流動性が得られたためと考えられる。

4.3 白色度

酸化チタンはMCP表面にほぼ均等に吸着されており、Table 4に示すように成形品の白色度は約85W(Lab)であり、合わせて耐候性の向上が期待される。

本テストでは製造法による白色度の大きな差は認められなかったが、年間を通じての品質検査の結果、新製造法により、旧製造法に見られた夏期の熟成時における熱劣化による局部的腐敗に起因する黄色化、染色斑等の問題点が解消されたことが確認されている。

4.4 圧縮強度

平均圧縮降伏強度は、Table 4に示す通り製法による大きな差異は認められないが新製造法では旧製造法より4.4%高い $14\text{kgf}/\text{mm}^2$ を得た。このように僅かながら強度の上昇とばらつきの減少が得られたのは、MPCの表面改質時の流動攪拌や熟成時の気流混合等により改質粉体の均質化、旧製造過程の機械式混合時に発生していた摺動熱の解消および熟成時の流動気流

Fig. 7 Rosin-Rammler chart of MCP and TiO_2

Fig. 8 SEM observation of casein powder surfaces after crushing and after coating of titanium oxide dispersed in water

Fig. 9 SEM observation of fracture surfaces of moldings made of MCP treated with NS-Dynamic Air Blending and Conventional mechanical blending systems

Table 4 Compressive yield strength and whiteness of forming samples

Sample	A	B
Compressive yield strength(kgf /mm ²)	+0.2 13.4-0.3	+0.3 14.0-0.2
Whiteness W(Lab)	85.5	85.6

Note : A ; sample formed by conventional process. B ; sample formed by new process.

による排熱作用等の相乗効果によるものと考えられる。

4.5 染色性

MCP成形品の染色性は、**Table 5**に示す通り濃染色、淡染色の二通りの処方において新旧の両製造法ともほぼ同程度の高染色性が得られている。

Table 5 Comparison between surface colors of A and B dyed with dyeing prescription I and II

Sample		A	B
Dyeing prescription	I		
	II		

Note : A ; sample formed by conventional process. B ; sample formed by new process.

MCPの染色機構は、酢酸(CH_3COOH)によるMCPアミノ基のアシル化($-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NHCOCH}_3$)と色素イオン D-SO_3^- のアニオンのMCPへの吸着が静電的引

力により行われているものと考えられる。なお、単なる電気的中和によるならば、中間段階でアニオンのMCPに吸着したと考えられる硫酸イオン SO_4^{2-} と色素イオン D-SO_3^- とのイオン交換は完全におこなわずであり、これ以外の水素結合、ファンデルワールス結合等の疎水性結合力が同時にはたらくしているものと考えられる。

4.6 モデル粉体の混合度

Fig. 10にポリエチレンペレット(以下、PEと略す)の混合過程について示す通り、最初、積層充填状態であったものが27秒後(9パルス後)には外観的に、ほぼ均質混合に達していると考えられる。PEは容器側壁部を下降しながら底部中央部に巻き込まれるように移

動し、底部のノズルよりパルス的に噴射される圧力気流により斜め上方に吹き上げられるために、混合の進行は対流混合、剪断混合、および拡散混合の三つの混合機構が同時に作用していると考えられる。

Fig. 11に無機粉体の混合過程について、パルス数と主要構成成分の SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO および MgO の各混合度の関係を示す。他に比べて含有割合が一桁低い MgO はパルス数の増加と共に混合度が上昇(CV値が下降)し、 $N=54\sim 74$ あたりより一定値に近づく傾向にある。一方、含有割合が比較的高い SiO_2 、 Al_2O_3 および CaO は $N=18$ 以下での混合層内の混合度は、目視判定でも十分な混合度に達していなかったため分析を省略したが、混合度が上昇して $N=18$ 前後より一定値

Fig. 10 Comparison between blending time and the degree of blending of polyethylene pellets on NS-Dynamic Air blender

Fig. 11 Relationship between number of pulse air (N) and coefficient of variation (CV) in inorganic powder with NS-Dyna Blender

に近づいてきたものと推定している。このように各構成成分の混合度は、パルス数 N が増加するにつれて上昇し、それぞれ所定の N 値のところで一定値に漸近する。しかし、混合割合が低い構成成分ほど N 値が大、すなわち必要パルス数が多くなると考えられる。

4.7 混合挙動

気流混合容器内に無機粉体(白色)と微粉炭(黒色)を稿状に積層充填してその粒子の混合挙動を高速カメラにて観察したときの一例を Fig. 12-a に、さらに粒子の移動するおよその軌跡を Fig. 12-b に示す。3.5 項に一部前記したように、底部のノズルより噴射された圧力気流により1~7の順に粉体は旋回力を受けながら斜め上方に吹き上げられ、次に容器側壁より8~11の順に下降し、パルス気流により瞬間的に底部にでき

た空隙部に陥没するように落下していくものと考えられる。このように粒子移動の軌跡より混合のメカニズムが明確になった。実験の粒子移動の軌跡は軸対称的な3次元モデルであるのに対し、後述するシミュレーションは2次元であり、粒子挙動に基本的な差が認められるが、平面的に見る限り双方のマクロ的な粒子移動の軌跡は相似である。また、定性的に底部の粉体ほど、最初に噴射気流の効果を受けるため先行して全体的に分散し混合度が高まっていく混合のメカニズムは、実験結果(Fig. 10, Fig. 11)や次項に記述するシミュレーション結果(Fig. 13, Fig. 14)とはよく一致している。

5. シミュレーション結果

5.1 計算結果

Fig. 13に、ケース2における第1パルス目(混合時間0.00~0.50秒経過間)と第15パルス目(同9.80~10.30秒経過間)の粒子の混合挙動とその時点での流速ベクトルを比較して示す通り、先ず第1パルス目では、最初、底部の直接に圧空パルス流のあたる部分の粒子が上昇して空隙ができ中央部から全体的に押し上げられ、底部に生じた空隙部に容器側壁部より下降しながら混合され、底部から混合が進行していく様子が分かる。第15パルス目では、混合時間10.14~10.22秒経過でパルス流による空隙が第1パルス目より大きく残存している。これは、第15パルス目では既に全体的に一定の混合度に達しているために、上層部に細粒が混合して第1パルス目のように上層部に粗粒が元々偏在している場合に比べて、パルス流が微粒子層を通過して

Fig. 12(a) Photo of moving particles among pulse air blending with NS-Dyna Blender

Fig. 12(b) Locus of moving particles among pulse air blending with NS-Dyna Blender

Fig. 13 Comparison of simulation results between first pulse and fifteenth pulse air blending processes with NS-Dynamic Air Blender

抜けにくくなっているためと考えられる。すなわち、粒子が微粒子化するほど、1パルス時に消費する圧縮気体量を減少させることができることを示唆している

ものと考えられる。一方、1パルス毎の混合状態を **Fig. 14**に、その混合度を**Figs. 15, 16**に示す。

4. 6節に前記したポリエチレンペレットの実験の混

Fig. 14 Comparison between blending time(or number of pulse air) and the degree of blending of powders on NS-Dynamic Air Blender by simulation

Fig. 15 Relationship between number of pulse air (N) and average degree of blending (M_a) of NS-Dynamic Air Blender with the simulation of case-2

Fig. 16 Relationship between number of pulse air (N) and degree of blending (M) with the simulation of case-2

合と同様に、約10パルス程度で一定の混合度に漸近している。Fig. 16は最初の第1層(粒径3mm)、第3層(粒径5mm)、第5層(粒径7mm)の各粒子に着目したときのそれぞれの混合度を示すが、最下層の細粒(3mm)は数パルスで最大の混合度に達するが、さらにパルス数が増加すると、一度少し分散していく傾向を示すが一定の混合度に漸近する。一方、最上層にあった粗粒(7mm)は一度、分散するが急激に混合が進

行し約10パルスあたりより一定の混合度に漸近する。また、中間層の中粒(5mm)は3~11パルスの間に混合度の増減の大きなうねりがあるが、11パルス以後その増減が小さくなり、同様に一定値に近づく傾向にある。特に混合粉体の粒度分布幅が大である場合、中間粒子径の粉体が最も高混合度に達するように混合条件を設定することが、高効率・高混合度を得る必要条件であると考えられる。

Fig. 17 Influence of number of pulse air (N) of NS-Dynamic Air Blender on the degree of blending (M) by the simulation of case-1

Figs. 15, 16, 17に示すように、混合度は、最初パルス数が増加するにつれて急上昇(図上では低下)するが所定のパルス数より一定値に漸近する傾向は、実験結果(Fig. 11)と定性的に相応していることが判る。

空塔速度 V の影響については、Fig. 17にケース1における $V=2.5, 3.75\text{m/s}$ のときのパルス数と混合度の関係を示すとおり、 V が大きい方が混合度が上昇する傾向にある。ただし、テストは省略したが比重差分離が発生することのない上限許容値 V_m が存在すると考えられる。上記したようにシミュレーション結果と実機の実験結果とが定性的に良く一致することが確認でき、事前にシミュレーションによる最適混合条件の設定が可能となり、今後ミクロな面からの装置設計や材料設計に応用できると考えられる。

6. 結 論

新規に開発した気流式改質混合システムを用いて、牛乳カゼイン粒子の酸化チタンによる表面改質・混合・熟成を行い、さらに成形品の白色度・圧縮強度・染色性等について繊維複合材料としての実用面からの物性評価を行なった。改質混合過程およびその機構をモデル粉体実験とシミュレーション解析実験、すなわち、前者は軸対称的な3次元モデルであるのに対し、後者は2次元であり、粒子挙動に基本的なモデル化の

差が存在するが画面から定性的に考察すると共に本システムの有効性についても検討し、以下の結論を得た。

(1) 気流式の新製造法により、機械式の旧製造法における牛乳カゼインの熱劣化の問題を解消すると共に、酸化チタンとの均質な改質混合による緻密な組織が得られ、圧縮降伏強度は約4.4%上昇し、牛乳カゼイン等粉粒体状の繊維材料の高性能化・複合化の安定した製造法を確立した。また、プロセスの操作条件と処理粉および成形品の諸特性の変化との関連性を得た。

(2) 各構成成分のパルス数と混合度の結果より、混合割合が低い構成成分ほど、所定の混合度に漸近するための必要パルス数が多くなる傾向にあることが判った。

(3) モデル粉体の混合挙動を高速映像処理することにより粒子移動の軌跡が得られ、混合のメカニズムが明確になった。

(4) 気流混合場中の粒子の混合均質化について、汎用2次元粒子挙動解析コードソフト(P-TAK)を応用して、粉粒体の気流混合挙動をシミュレーション解析した混合度等の結果と、実機の混合挙動の高速映像処理や蛍光X線分析結果とを比較検討したところ、定性的によく一致することが確認でき、ミクロな面からの材料設計やシステム設計へのシミュレーション解析を適用する手がかりを得た。

(5) 気流混合装置(NS-Dyna Blender)の混合性能の定性化について、シミュレーション混合度による相対評価を行うことにより、粉粒体特性(粒子径、粒度分布等)に応じて基本的操作条件(パルス圧、パルス数、パルス時間)に最適値があることを明らかにした。

(6) シミュレーション解析により、装置内部における粒子の挙動を詳細に明らかにすることができ、単一粒子レベルに立脚した材料開発が可能になった。

Nomenclature

CV	: coefficient of variation	(-)	n	: distribution constant	(-)
d_p	: particle size	(m)	$\mathbf{n}$	: unit vector in the normal direction	(N)
D_m	: mean volume particle diameter of MCP	(10^{-6}m)	N	: number of all particles in simulation cell	(-)
D_t	: mean volume particle diameter of TiO_2	(10^{-6}m)	N	: number of pulse air	(-)
e	: coefficient of restitution	(-)	p	: pressure	(Pa)
k	: coefficient of fluid resistance	(-)	Re	: Reynolds number	(-)
Ma	: average degree of blending	(-)	u	: velocity of fluid	(m/s)
M	: degree of blending	(-)	v_p	: velocity of particle	(m/s)
m	: mass of particle	(kg)	$\bar{X}$	: average value	(-)
			X_0	: composition in filling state	(-)
			δ	: displacement	(m)

ε	: void fraction	(-)	σ_c^2	: degree of blending	(-)
μ_i	: kinematic friction coefficient	(-)	σ_{n-1}	: standard deviation	(-)
β	: coefficient of fluid resistance	(-)	γ	: coefficient ratio of viscosity damping	(-)
ρ	: air density	(kg/m ³)	η	: coefficient of viscosity damping	(-)
σ	: Poisson ratio of particle	(-)	μ	: coefficient of viscosity	(Pa · s)

References

- 1) Honda, H., Koishi, M. and Watanabe, N. : *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **25**, 597(1988)
- 2) Japan Patent No.1749074(1993. 4. 8)
- 3) Oka, S., Sibata, K. and Yabushita, Y. : *Funtai to Kougyou*, **25**, No.12, 48(1993)
- 4) Tsuji, Y., Tanaka, T. and Ishida, T. : *Powder Technol.*, **57**, 239(1992)
- 5) Cundall, P. A. and Strack, O. D. L. : *Geotechnique*, **1**, 47(1979)
- 6) Kawaguchi, S., Tanaka, T. and Tsuji, Y. : *Trans. J. S. M. E.*, **58**, No.551, 79(1992)
- 7) Patanka, S. V. tyo, Mizutani, Y. & Kougetsu, S. : "Computer ni-yoru, Netsuidou to Nagare-no Suuchikaiseki", Morikita(1985)
- 8) Erugan, S. : *Chem. Eng. Prog.*, **482**, 89(1952)
- 9) Wen., C. Y. and Yu, Y. H. : *Chem. Prog., Symp. Ser.*, **62**, 100(1966)
- 10) Kondou, R. : "Takouzairyou" p.117, Gihoudou (1991)