粉体の密充填におよぼす粒子物性の影響

Effect of Particle Properties on Dense Packing of Powder

鈴木 道隆

Michitaka Suzuki

Keywords : Particle packed bed, Size distribution, Particle shape, Surface condition, Void fraction

1. はじめに

粉体を密に充填することは、セラミックス、顔料や粉末医薬品、食品などを容器に多く詰めたり、高密度の成形体を作ったりする際にばかりでなく、粉体のバッチ輸送、貯槽など様々な粉体操作や粉体装置の設計にも関係する重要な研究テーマである。粉体充填層は多くの粒子から構成されているために、粉体の充填には充填方法と構成粒子の物性が大きな影響を与える。

ここでは、これらのうち構成粒子の物性に注目し、特に粒子径、粒子径分布、粒子表面の凹凸状態や表面の疎水化などが粉体の密充填にどのような影響を与えるのかについて、幾何学的モデル式や実験結果などを使って検討してきたので、その結果をまとめて解説する。

2. 充填性の表現

粉体の充填状態を簡単に表すために最も広く用いられているのが、粉体層内の粒子間空間体積比率すなわち粉体層全体の体積に対する粒子だけが占める体積の割合を表す空間率 (Void fraction) あるいは空隙率 (Porosity) ε であり、次式で定義される¹⁾。

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} = 1 - \frac{M}{\rho_p \cdot V} \quad (1)$$

ここで ρ_b は粉体層のかさ密度 (kg/m^3)、 ρ_p は粉体の粒子密度 (kg/m^3)、 M は充填された粉体質量 (kg)、 V は粉体層のかさ体積 (m^3) である。また、粒子充填層内の粒子体積比率を表す充填率 $1-\varepsilon$ (Packing fraction) も用いられる。

3. 粉体の充填性に及ぼす粒子径分布の影響

3.1 粉体の充填性に及ぼす粒子径の影響

微粒子では、粒子の自重と粒子間付着力の関係から空間率は粒子径の影響を受ける。同じ条件で充填した粒子径のそろった粒子層の空間率 ε は図1のように粒子径 D_p が限界粒子径 D_c 以上であれば粒子径に無関係に一定値 ε_c を示すが、それ以下では粒子径の減少とともに増加し、充填性が悪くなる²⁾。この現象は、実験的に Roller の式³⁾ で表される。Roller の式は、本来粒子層内の空間体積と粒子径との関係を表した式

図1 空間率の粒子径依存性

2002年12月27日受付

姫路工業大学大学院工学研究科機械系工学専攻

(〒671-2201 兵庫県姫路市書写2167) TEL 0792-67-4851

< 著者紹介 >

1974年山形大学工学部化学工学科卒業、1976年山形大学大学院工学研究科化学工学専攻修了、1980年京都大学大学院工学研究科化学工学専攻修了、1980年姫路工業大学助手、1985年米国ウェストバージニア大学流動層研究センター在外研究員、1990年姫路工業大学工学部講師、1996年姫路工業大学工学部助教授。

趣味：登山、スキー、鉄道
専門：粉粒体物性

だが、空間率 ε を表すように書き換えると限界粒子径 D_c 以上の空間率を表す式 (2a) と、それ以下の空間率を表す式 (2b) が得られる。

$$\varepsilon = \varepsilon_c \quad (D_p \geq D_{pc}) \quad (2a)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{\varepsilon_c} - 1 \right) \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^n} \quad (D_p \leq D_{pc}) \quad (2b)$$

ここで、 n は空間率の粒子径依存性を表す指数で、付着性の大小により $1 \sim 0$ 程度の値を示す。この値が大きいほど粒子間の付着性が大きく、充填性に対する粒子径の影響が大きいことを意味する。充填性に対する粒子径の影響が現れはじめる限界粒子径 D_c の値は、粉体の表面状態や密度、雰囲気などで変わるが、一般に数 $10 \mu\text{m}$ ～ 数 mm の範囲にある。

3. 2 大小2成分粒子ランダム混合層の充填性

Furnas⁴⁾ は大小2成分粒子混合層の空間率 ε を、大粒子1の隙間に小粒子2が入り込むという考え方に基づく式 (3a) と、小粒子2を充填した層の内部に大粒子1が混合した状態を表す式 (3b) の2式で表現し、これらの式で計算した空間率のうち大きな方を用いることを提案した。

$$\varepsilon = 1 - \frac{1 - \varepsilon_1}{S_{v1}} \quad (3a)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{1 - \varepsilon_2}{1 - S_{v1} \cdot \varepsilon_2} \quad (3b)$$

ここで、 ε_1 、 ε_2 はそれぞれ大粒子1と小粒子2を単独で充填したときの空間率、 S_{v1} は大粒子1の体積基準混合分率である。これらの式で計算した大小2成分粒子混合層の空間率推定結果を図2に示す。これらの

図2 Furnas式で求めた大小2成分粒子充填層の空間率

図3 m 成分粒子充填層での着目粒子と接触粒子の組み合わせ

式の計算結果が一致する混合分率で、空間率 ε は最小値を示すことが分る。この最密充填を与える際の大粒子の体積基準混合分率 S_{v1} は、(3a)、(3b) 両式を連立して得られる次の式 (4) に大小各粒子を単独で充填した際の空間率を ε_1 と ε_2 を入力して求められる。

$$S_{v1} = \frac{1 - \varepsilon_1}{1 - \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2} \quad (4)$$

ただし、この Furnas のモデル式は、大小粒子の粒子径比が考慮されておらず、粒子径比が十分に大きい場合の空間率を計算するためのものである。

3. 3 粉体の充填性に及ぼす粒子径分布の影響

粒子径比も考慮した多成分ランダム充填粒子層の空間率推定モデルが、大内山と田中⁵⁾、鈴木ら⁶⁻⁷⁾ によって提案された。例えば鈴木らのモデル⁷⁾ では、粒子径の異なる m 成分の粒子を混合し、ランダム充填した際の粒子配列状態を、図3に示したような $m \times m$ 種類の着目粒子と接触粒子の基本的な接触の組み合わせと考えた。充填層全体の空間率 ε は、これら $m \times m$ 種類の部分的な空間率に各粒子の混合分率に応じた重みを付けて平均した値として表現する。着目粒子 j の周りに粒子 k だけが接触している際の、着目粒子周囲の部分的な空間率を $\varepsilon(j, k)$ とし、この値は後述する式 (7) で幾何学的に算出する。 m 成分充填層内の粒子 j に着目した際に、その周囲の部分的空間率は、着目粒子 j に接触する粒子1から m までの組み合わせを考え、接触粒子 k の面積基準の混合分率 S_{a_k} に部

図4 着目粒子 j が接触粒子 k だけに囲まれた場合の仮想球

部分的な空間率 $\varepsilon_{(j,k)}$ を掛けたものの総和に比例すると求められる。また、 m 成分粒子充填層全体の空間率 ε はこのようにして求めた j 粒子近傍の部分的な空間率に、粒子 j の体積基準の混合分率 S_{Vj} を掛けたものの総和で表されるとき式 (5) を得た⁷⁾。

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^m S_{Vj} \left\{ \beta_j \cdot \sum_{k=1}^m S_{V_k} \cdot \varepsilon_{(j,k)} \right\} \quad (5)$$

ここで、 β_j は粒子形状や付着性の影響を表す比例定数であり、粒子 j のみを単独で充填した際の空間率の実測値 ε_j と、式 (7) から求めた空間率 $\varepsilon_{(j,j)}$ から次式で求められる。

$$\beta_j = \frac{\varepsilon_j}{\varepsilon_{(j,j)}} \quad (6)$$

これらの式を用いれば、各成分粒子の混合分率と各粒子を単独で充填した際の空間率から、 m 成分粒子ランダム充填層の空間率が推定できる。図3に示した粒子 j が $N_{j,k}$ 個の粒子 k に囲まれた際の部分的な空間率 $\varepsilon_{(j,k)}$ は、図4に示した半径 OD の仮想球内の空間率を用い、幾何学的に得られた式 (7) を用い計算する。

$$\varepsilon_{(j,k)} = 1 - \frac{\frac{\pi}{6} \cdot D_{pj}^3 + N_{j,k} (V_1 + V_2)}{V} \quad (7)$$

式中の V_1 は図4中の斜線部 BED を直線 BE を軸に 360° 回転した欠球の体積、同様に V_2 は BAD を AB

図5 多成分粒子充填層の空間率におよぼす対数標準偏差の影響

を軸に回転した欠球の体積、そして V は半径 OD の仮想球の体積で、粒径比 D_{pj}/D_{pk} から算出できる。配位数 $N_{j,k}$ は多成分球形粒子ランダム充填層配位数推定モデル式⁸⁾で算出する。この空間率推定モデルのプログラムは、姫路工業大学粉粒体工学研究室のホームページ⁹⁾からダウンロードすることができ、Windows上で計算することができる。

図5には、対数正規分布をした粒子層の対数標準偏差 $\ln \sigma_g$ と空間率 ε との関係を示した。実験結果、充填シミュレーション結果、モデルによる計算結果のいずれについても、対数標準偏差が大きくなり、粒度分布の幅が広がるほど空間率が減少する傾向を示した⁷⁾。しかし、粒度幅が広がりすぎると付着性の

図6 多成分粒子充填層の空間率におよぼす Fuller 指数の影響

図7 Andreasen分布をした多成分粒子充填層の空間率におよぼすRoller式の指数の影響

大きな微粒子の混合分率が増加するので、空間率の減少には限界がある。図6には、Andreasen分布（Gaudin-Schuhmann分布）をした粒子層のFuller指数 q と空間率の関係を示したが、いずれの場合も空間率が最小を示すFuller指数の値が存在する⁷⁾。

3.4 粉体の充填性に及ぼす粒子間付着性の影響

鈴木ら¹⁰⁾は、電算機シミュレーションを用いてRollerの式の指数 n や限界粒子径 D_c を変えて球形粒子のランダム充填を行い、これらの値が粒度分布と空間率の関数に与える影響を検討した。図7には、限界粒子径 D_c と粒度分布の最大粒子径 D_{pmax} の比 D_c/D_{pmax} を0.5一定とし、Rollerの式の指数 n を0, 0.2, 0.4, 0.7と変えた粒子を混合して、Andreasen（Gaudin-Schuhmann分布）をした粒子層を作り、シミュレーション実験で得られた空間率とモデル式で計算した結果を比較して示した。空間率が最小値を示すFuller指数の値が、 n の増加とともに大きな側に移動することが分った。したがって、Andreasen分布をした粒子層の空間率を最も小さくする、すなわち、最も密充填できるFuller指数の値はいくらかという議論^{7, 11, 12)}には、粒子径分布ばかりでなく粒子間

図8 ディバイダー法による粒子投影像輪郭線のフラクタル次元測定

付着性の粒子径依存性も考慮しなければならないことが明らかとなった⁹⁾。

4. 粉体の充填性に及ぼす粒子形状の影響

表面が滑らかな粒子と凹凸がある粒子では粒子表面の摩擦が異なるために、それらが集合した粉体層の流動性や充填性にも影響を及ぼす。粒子を走査型電子顕微鏡や拡大投影器などで拡大し、パソコンに画像データとして取り込む。画像処理ソフトを使って粒子画像を2値化し、輪郭線を抽出する。図8のように輪郭線上の任意の点から半径 r の円を描き輪郭線との交点を求め、その交点を中心に同様に半径 r の円を描き新たな交点を求めるという操作を繰り返し、1周するのに必要な円の個数、すなわち、粒子投影像の輪郭線を長さ r の直線で折れ線近似したときの直線の本数 N を求める。 r を変えて同様な操作を繰り返し、 r と N との関係を両対数プロットする。図8のように両者の間に直線関係が得られれば統計的自己相似性が成立し、次式よりその傾きに -1 を掛けたものがその粒子投影

表1 重質炭酸カルシウム試料の作製方法と50%粒子径

試料	粉砕機	分級機	50%粒子径
No. 1	流動層ジェットミル	ターボブレックス	4.9 μm
No. 2	ACM パルペライザー	ミクロンセパレータ	4.7 μm
No. 3	スーパーミクロンミル	ミクロンセパレータ	4.9 μm
No. 4	ポットミル	ミクロンセパレータ	4.9 μm
No. 5	媒体攪拌ミル	内部分級機	4.4 μm

図9 粉体層の空間率におよぼす粒子輪郭線のフラクタル次元の影響

像のフラクタル次元 D となる。

$$N \propto r^{-D} \quad (8)$$

例えば、図8中に示した軽質炭酸カルシウム粒子投影像の輪郭線について、 r と N を求め、両対数プロットすると両者はほぼ直線関係を示し、この直線の傾きからフラクタル次元 D の値を求めると1.134となった。同様に球形で表面の滑らかなガラスビーズ粒子投影像のフラクタル次元 D を求めると1.004とほぼ1に近い値を示し、この値で粒子表面の凹凸状態を定量化できることが分った¹³⁾。

粉体の充填性に構成粒子の形状がどのような影響を及ぼしているのかを検討するために、真密度 2840 kg/m^3 の石灰石を異なる粉砕機で粉砕し、50%粒子径がほぼ等しくなるように粒度調整した試料、すなわち、物質、粒子径分布が同じで粒子形状だけが異なる表1に示すNo. 1～No. 5の5種類の石灰石試料を用い¹⁴⁾、両者の関係を検討した。

図9から分るように、粒子輪郭線のフラクタル次元が増加するほど、すなわち、表面の凹凸が増すほどそ

の粒子を充填した際の空間率は増加し、密充填されにくくなっている。したがって、表面の滑らかな粒子の方が流動性が良く¹⁴⁾、密充填できることが実験的に明らかとなった。

5. 粉体の充填性に及ぼす粒子表面疎水化の影響

粉体の充填性には粒子径分布ばかりでなく、粒子表面の性質が影響を与える。50%粒子径が $105 \mu\text{m}$ の石英粒子を高級アルコール中で粉砕し、メカノケミカル反応で表面にアルキル基を結合させて撥水性を持たせて¹⁵⁾、充填性に及ぼす影響を調べた。粒子径分布の影響を避けるために、粉砕後の試料を、遠心式風力分級機ターボクラシファイヤーを用いて粒子径 $8 \mu\text{m}$ 以上の粗粉と以下の微粉とに分級し、比較のために用いた水中で粉砕した親水性粉体とほぼ同じ粒子径分布になっていることを確認した。

これらの試料粉体を空气中に放置したものを標準状態、飽和水蒸気雰囲気中の密閉加湿器内で7日間静置した加湿粉体を加湿状態、 80°C の真空乾燥器内で2日間静置乾燥したものを乾燥状態とし、これらを組み合わせ得られる合計18種類の石英粉体について、タッピング充填実験と平行平板間の圧縮充填実験を行った。

図10に、タッピング回数 N_T とその時の空間率 ε との関係を示したが、いずれの場合もタッピング回数の増加とともに空間率は減少し、次第に密充填する傾向を示した。試料名のAはヘキサン中で、Cはセチルアルコール溶液中で、Wは水中で粉砕したことを、1は微粉、2は粗粉を表す。a) の乾燥状態、b) の標準状態、c) の加湿状態のいずれについても、タッピング回数によらず表面を疎水化したAが最も密に充填され、親水性のWが最も充填されにくいことが分った。また、その違いは粗粉よりも微粉の場合に大きいことが分った¹⁶⁾。

図10 石英粉体のタッピング充填におよぼす粒子表面疎水化の影響

図 11 石英粉体の圧縮充填特性によぼす粒子表面疎水化の影響

また、図 11 に同じ粉体を用いて平行平板間の圧縮試験を行った結果を示す。a) の乾燥状態、b) の標準状態、c) の加湿状態のいずれについても、圧縮応力 σ が増加するほど空間率 ε が空間率を対数軸にとった片対数用紙で直線的に減少し、圧密されるが、どの圧縮応力 σ でも表面を疎水化した A が最も密に充填され、親水性の W が最も充填されにくいことが分った。また、その違いは粗粉よりも微粉の場合に大きいことが分った¹⁶⁾。

これらの結果から、充填方法に関わらず、特に粒子径が数 μm 以下の微粉体を密充填するためには、粉体粒子表面の疎水化が有効であることが分った。

6. おわりに

以上、粉体の充填に及ぼす粒子径分布、粒子形状や粒子表面状態の影響について、モデル式あるいは実験結果に基づいて得られた結論をまとめると以下になる。

- 1) 粒子径が限界粒子径以上であれば粒子径に無関係に空間率は変化しないが、限界粒子径以下になると粒子径の減少とともに空間率が増加し、密充填が難

しくなる。

- 2) 粒子径分布の幅が広がると大粒子間の隙間に小粒子が入り込むので空間率は減少し、密充填できるが、分布が広がることにより充填しにくい微粒子の比率が多くなると、かえって空間率が増加してしまう場合がある。

- 3) 粒子表面に凹凸があると粒子間摩擦が増加し、流動性が悪くなるために密充填が難しくなる。

- 4) 粒子表面を疎水化すると、加湿状態ばかりでなく乾燥状態でも粒子間付着力が減少するので、密に充填できる。

しかし、これらの結論はいずれも乾式で粉体を充填した際の実験結果やモデル計算結果から得られたものであり、水中¹⁷⁾ やプラスチック¹⁸⁾ などに粉粒体を混合分散する場合に対してどこまで適用できるのかについては、検討を始めたところである。これらの実験、モデル両面から得られた結論が、密充填するためにはどのような粒子径分布、粒子形状、表面状態の粒子にすれば良いのかを検討する際の一助になれば幸いである。

使用記号

D : フラクタル次元	(-)	の無次元長さ	(-)
D_c : Roller 式の限界粒子径	(m)	S_{a_k} : 粒子 k の面積基準の混合分率	(-)
D_p : 粒子径	(m)	S_{V_j} : 粒子 j の体積基準混合分率	(-)
D_{p_j} : 粒子 j の粒子径	(m)	V : 粉体層のかき体積	(m^3)
$D_{p_{\max}}$: Andreasen 分布の最大粒子径	(m)	β_j : 粒子形状や付着性、充填方法、充填条件などの影響を表す比例定数	(-)
M : 充填された粉体質量	(kg)	ε : 空間率	(-)
m : 多成分混合粒子層の成分粒子数	(-)	ε_j : 粒子 j を単独で充填した際の空間率の実測値	(-)
N : 粒子投影像輪郭線を折れ線近似したときの直線の本数	(-)	ε_c : Roller 式の限界粒子径以上での空間率	(-)
n : 空間率の粒子径依存性を表す Roller 式の指数	(-)	$\varepsilon_{(j,k)}$: 粒子 j が粒子 k のみに囲まれた際の部分的な空間率	(-)
$N_{j,k}$: 粒子 j が粒子 k のみに囲まれた際の配位数	(-)	ρ_b : 粉体層のかき密度	(kg/m^3)
q : Andreasen 分布の Fuller 指数	(-)	ρ_p : 粉体の粒子密度	(kg/m^3)
r : 粒子投影像輪郭線を折れ線近似する時の直線			

引用文献

- 1) 椿淳一郎, 鈴木道隆, 神田良照: 入門 粒子・粉体工学, 日刊工業新聞社, p. 40 (2002)
- 2) Suzuki, M., H. Sato, M. Hasegawa and M. Hirota: *Powder Technol.*, **118**, 53-57 (2001)
- 3) Roller, P. S.: *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1206-1208 (1930)
- 4) Furnas, C. C.: *Bur. Mines Rept. Inv.*, **2894**, 7 (1928)
- 5) Ouchiyaama, N. and T. Tanaka: *Ind. Eng. chem Fundam.*, **20**, 66-71 (1981)
- 6) 鈴木道隆, 八木 章, 渡辺球雄, 大島敏男: 化学工学論文集, **10**, 721-727 (1984)
- 7) 鈴木道隆, 市場久貴, 長谷川勇, 大島敏男: 化学工業論文集, **11**, 438-443 (1985)
- 8) Suzuki, M., H. Kada and M. Hirota: *Advanced Powder Technol.*, **10**, 353-365 (1999)
- 9) <http://www.cheng.eng.himeji-tech.ac.jp/sanki/homel/hakaru/eikyo.html>
- 10) 鈴木道隆, 大島敏男: 粉体工学会誌, **22**, 612-617 (1985)
- 11) 河村淳一, 青木英一, 奥沢和弘: 化学工学, **35**, 777-783 (1971)
- 12) 吉川博文, 武崎 博, 大谷義則, 正路一紀: 化学工学論文集, **14**, 470-475 (1988)
- 13) 鈴木道隆, 六車嘉貢, 廣田満昭, 大島敏男: 粉体工学会誌, **25**, 287-291 (1988)
- 14) 大島敏男, 張佑林, 廣田満昭, 鈴木道隆, 中川 武: 粉体工学会誌, **29**, 496-501 (1993)
- 15) 鈴木道隆, 井口秀郎, 大谷昭広, 廣田満昭, 大島敏男: 化学工学論文集, **21**, 111-115 (1995)
- 16) 鈴木道隆, 小林正佳, 飯村健次, 廣田満昭: 粉体工学会誌, **38**, 468-472 (2001)
- 17) Suzuki, M., H. Sato, T. Hanasaki and M. Hirota: Proc. of First Asian Particle Technol. Sympo. Bangkok, Thailand, CD-ROM (2000)
- 18) 河口竜巳, 鈴木道隆, 廣田満昭: 粉体工学会誌, **39**, 870-876 (2002)

〈書 評〉

「英語口頭発表の心得」

小野 義正著 (丸善株式会社, 四六判 定価1,300円+税)

理科系出身者には英語に限らず口頭発表が苦手という方(筆者も含めて)が多いようで、学会の講演などでも素晴らしい研究実績を残されているにもかかわらず、口頭発表を聞くと何を話しているのかわからないという研究者もしばしば見かけます。

本書は、英語でのプレゼンテーションの際に注意すべき点、役に立つ例示、日本人が注意すべき英語の発音・構文などについて簡潔にまとめられており、初めて英語で口頭発表をする方には非常に役に立つのではないだろうか。

本書の構成は、プレゼンテーションの心構え、スライドの作成方法、わかりやすい英語表現、原稿の必要性、口頭発表の決まり文句、質疑応答、ポスターセッションの対応などに加えて、チェックリスト、参考文献が示されており、口頭発表の準備に当たって参考となる部分が多々見受けられます。特に、口頭発表の決まり文句は辞書などで調べようとしても難しいため、本書で示されて

いる最初の挨拶から「目的・主題の表明」「発表順序の説明」「Transition」「要約」「重要なポイント、結論、まとめ」「総括」の各項目について具体例が発表準備の際には非常によいアシストとなるでしょう。また、最後に示されているチェックリストは英語のみならず、日本語で発表する場合にも参考になります。

本書を参考にして発表準備を進めることは必要ですが、ただ原稿を準備するだけではなく、本書の中にもあるように“Plenty Practice Prevents Painful Poor Presentations.”すなわち発表練習、特に誰かに相手をしてもらってリハーサルを繰り返すことがわかりやすい、スムーズなプレゼンテーションに繋がり、練習を繰り返すことにより棒読みも避けられることになります。昨年、ノーベル賞を受賞されたお二人のようにユーモアを交えたスムーズな受け答えまではいかなくとも、Poorでないプレゼンテーションができるように心がけたいものです。

是非、ご一読いただいて発表準備のお役に立てていただければと思います。余談になりますが、英語の口頭発表を訓練されたい方は<http://www.district76.org>を尋ねてみて下さい。

(清水建設(株) 吉田 順)