沈降容積の理論的計算 (第4報¹⁾) 接触凝集性球形粒子の多分散系について

中垣正幸, 砂田久一

京都大学薬学部²⁾Theoretical Calculation of Sedimentation Volume. IV.¹⁾ Polydispersed System of Spherical Particles Cohesive on Contact

MASAYUKI NAKAGAKI and HISAKAZU SUNADA

Faculty of Pharmaceutical science, Kyoto University³⁾

(Received November 20, 1967)

Measurement of sedimentation volume is often utilized for the study on the suspending state of particles. Attempts were made to calculate the sedimentation volume theoretically by assuming various degrees of attraction between the particles, in continuation of the theoretical calculation of the sedimentation volume of spherical particles of equal size reported in the preceding paper. In the present series of work, theoretical examinations were made on the sedimentation volume of a mixed system of spherical particles cohesive on contact of different sizes. It was thereby found that, in a mixed system of two kinds of particles whose sizes do not differ greatly, the number of contact of large and small particles is close to 2, these particles are lined like a chain, as in the case of particles of the same size, the small particles push in between large particles to extend the spaces, and the volume fraction, VF, probably becomes somewhat smaller than that in the case of particles of the same size. On the other hand, when the size of the smaller particles are far smaller than that of large particles, the number of contact of smaller particles becomes close to 1 and that of large particles becomes larger than 2, so that the small particles surround the large particle to fill up the spaces, and the volume fraction, VF, becomes larger.

粒子の沈降現象や散剤のかさ高さなどを研究する際に、沈降容積、沈降速度、汙過速度などがしばしば測定されるが、そのなかでも沈降容積は粒子相互間の引力と密接な関係があると考えられる。すなわち粒子間に引力が存在するときには、引力が存在しない場合に比べて沈降容積が大きくなることが経験的に知られているが、粒子間引力の大きさと沈降容積の関係を理論的に算出しておく、その結果を用いて、沈降容積の測定値より粒子間引力の性質や大きさを知り、沈積層の状態を解析することが可能であると考えられる。

前報³⁻⁵⁾において接触凝集性球形粒子³⁾、牽引凝集性球形粒子⁴⁾および非牽引性球形粒子⁵⁾の沈降容積を理論的に算出したが、その際粒子はいずれも等大球と仮定した。本報においては、粒子の大きさの異なる接触凝集性球形粒子の混合系の沈降容積について理論的に研究を行なった。

計算方法および結果

計算方法は前報³⁾とほぼ同様の方法により、京都大学計算センターの KDC-II (HITAC 5020) を用いて行なった。

直交座標系において $x=0$, $x=100$, $y=0$ および $y=100$ でかこまれる正方形を底面とし、 z 軸に平行な壁で仕切られた容器を考え、この中へ球形粒子をつぎつぎと落下させる。粒子の中心の xy 座標と落下順序および大きさは乱数表により定めた。落下した粒子は容器の底に達するか、あるいは先に落ちた球に触れてただちに静止し、そのままその位置に留まるものとした。その際壁の影響を消去するために、考察領域の境界付近の粒子につ

1) 第3報: 日本薬学会第87年年会, 京都, 1967年4月。

2) Location: Yoshida-shimoadachi-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

3) 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, 81, 1570 (1961).

4) 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, 82, 629 (1962).

5) 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌, 83, 73 (1963).

いて次の仮定を行なった。すなわち粒子の中心の座標が $0 \leq (x \text{ または } y) \leq 2r$, または $(100-2r) \leq (x \text{ または } y) \leq 100$ の範囲内に存在するときには $x \pm 100, y \pm 100$ の位置で同じ高さの所にも粒子が存在すると仮定した。

落下させる粒子の中心の x, y 座標にはそれぞれ 1 から 100 までの値を乱数表により与えた。このようにして第 n 番目に落下させた粒子 (x_n, y_n) の静止位置 (x_n, y_n, z_n) はつぎのようにして求めた。第 n 番目の粒子とそれよりも先に落下した $(n-1)$ ケの粒子のなかで i 番目 ($i < n$) に落下した粒子 (x_i, y_i, z_i) との間の距離を R_{ni} , また水平距離 (R_{ni} の xy 平面への投影の長さ) を D_{ni} とすれば,

$$D_{ni}^2 = (x_n - x_i)^2 + (y_n - y_i)^2 \quad (n > i) \quad (1)$$

ここで第 n 番目の粒子が第 i 番目の粒子と接触する可能性のある場合には次式が成立する。

$$D_{ni} \leq R_{ni} \quad (2)$$

ただし R_{ni} はそれぞれの粒子の半径を r_n, r_i として

$$R_{ni} = (r_n + r_i) \quad (3)$$

第 n 番目の粒子が実際に接触するのは式 (2) を満足するいくつかの i 粒子のなかで

$$z_n = z_i + (R_{ni}^2 - D_{ni}^2)^{1/2} \quad (4)$$

で与えられる z_n の値が最大のものとである。

上記の方法により $r_1=10, r_2=7.5; r_1=10, r_2=5; r_1=10, r_2=2.5$ の 3 組の組合せと、 $r_1=10, r_2=7.5, r_3=5$ の組合せについて、それぞれの大きさの粒子を種々の割合に混合して計算を行ない、同時に接触数の記録も行なった。おのおのの粒子の混合の方法は、計算に用いた粒子にそれぞれ乱数表から選び出した 1 から 100 までの値を与えておき、混合の割合を定める一定数 S (3 種類混合の場合は S_1, S_2) を与え、各粒子に与えた乱数 RN が $RN \leq S$ のときは小粒子, $RN > S$ のものは大粒子とし、3 種類混合の場合は $RN \leq S_1$ のときは小粒子, $S_1 < RN \leq S_2$ のときは中粒子, $RN > S_2$ のときは大粒子とした。ただし $1 \leq S \leq 100, 1 \leq S_1 \leq S_2 \leq 100$ であり、例えば $S=25$ であれば大粒子と小粒子の比は 3:1 であり $S_1=25, S_2=75$ であれば大粒子と中粒子と小粒子の比は 1:2:1 である。Fig. 1 は計算に用いた Flow Chart の概略を示したものである。

Fig. 1. Flow Chart for Computation of Sedimentation Volume and Contact Number of Spherical Particle

このようにして求めた各粒子の静止位置より沈積層の容積分率を算出した。沈積層の一部、すなわち底面からの高さ h までの部分を考え、次式により容積分率 VF を求めた。

$$VF = \frac{V_0}{V} = \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2 + v_3 n_3}{S \cdot h} \quad (5)$$

ただし V は高さ h なる沈積層の容積であって、底面積 S に沈積層の高さ h を乗じたものであり、また V_0 は粒子の全容積であり、体積 $S \cdot h$ の容器内に中心が存在する 3 種類の粒子の数 n_1, n_2, n_3 にそれぞれの体積 v_1, v_2, v_3 を乗じたものの和である。また空隙率は

$$\varepsilon = 1 - VF \quad (6)$$

によって求められる。

Fig. 2. Relations between Volume Fraction and Height of the Sediment

$\frac{r_2}{r_1} = 0.75$
 ● $r_1: 25\%, r_2: 75\%$
 ◐ $r_1: 50\%, r_2: 50\%$
 ○ $r_1: 75\%, r_2: 25\%$

沈積層の下部（器底付近）および上部における粒子の充填状態は、他の部分とは異なると考えられるので、この影響を除くために種々の h について VF を求め、これをグラフ上に描き、 VF が h に無関係に一定値を示す値を正しい VF とした (Fig. 2, 3).

Fig. 4 は大きさの異なる 2 種類の粒子を混合したときの VF を、大粒子と小粒子の混合割合に対して示したもので、粒径の比 r_2/r_1 が左からそれぞれ 0.75, 0.5, 0.25 である。ただし x_2 は小粒子の数の割合 (%) であり、 r_1, r_2 はそれぞれ大粒子および小粒子の半径である。これによると、粒子の大きさがあまり変わらない場合には、同じ大きさの粒子だけの場合よりもやや小さい VF の値を示すが、粒子の大きさに大きな差があると VF は増大して小粒子の割合が 75% の付近で最大値を示す。しかしいずれにしても接触凝集性粒子の場合には、粒子の大きさが一定でない場合でも VF にはあまり大きな変化はみられない。

Fig. 5a—c は大粒子（黒丸）、小粒子（白丸）、および両者の平均（半黒丸）の接触数の分布を、それぞれの粒子数に対する百分率で示したもので、破線はそれぞれの大きさの粒子の平均の接触数を示している。また Fig. 5a は大粒子と小粒子の大きさの比が 1:0.75, Fig. 5b は 1:0.5, Fig. 5c は 1:0.25 のもので、それぞれ大粒子と小粒子の混合比が 3:1, 1:1, 1:3 のものが示されている。これより粒子の大きさの比が 1 に近い場合には (Fig. 5a), 混合比が変化しても大粒子と小粒子の接触数の分布にはあまり差は見られないが、粒子の大きさの比

Fig. 3. Relations between Volume Fraction and Height of the Sediment

$\frac{r_2}{r_1} = 0.5$
 ● $r_1: 25\%, r_2: 75\%$
 ◐ $r_1: 50\%, r_2: 50\%$
 ○ $r_1: 75\%, r_2: 25\%$

Fig. 4. Relations between Volume Fraction and Ratio of Mixing of Two Size Particle

Fig. 5-a. Distribution of Contact Number of Two Size Particle

$\frac{r_2}{r_1} = 0.75$

Fig. 5-b. Distribution of Contact Number of Two Size Particle

$\frac{r_2}{r_1} = 0.5$

Fig. 5-c. Distribution of Contact Number of Two Size Particle

$$\frac{r_2}{r_1} = 0.25$$

Fig. 6. Relations between Mean Contact Number and Ratio of Mixing of Two Size Particle

●: r_1 ○: r_2
⊙: number average of contact number of r_1 and r_2

が1より小さくなるにしたがい、Fig. 5bに示されているように接触数の分布は大粒子と小粒子とでは差異を生じ、ついにはFig. 5cに示されているようにまったく異なったものになる。この傾向は小粒子の混合の割合 x_2 が増すにつれて顕著になり、しかも大粒子の接触数の分布の幅は広がる。おのおのの場合の平均接触数の変化を図示したのがFig. 6である。Fig. 6の左図はFig. 5a, 中図はFig. 5b, 右図はFig. 5cをもとにして描いたものである。これによると大小両粒子を含めた全体の接触数の平均値は、混合する粒子の大きさや割合が変化してもほぼ一定で2であるにもかかわらず、大粒子の接触数は2よりも大きく、小粒子のそれは2よりも小さくなっている。この傾向は粒径比 r_2/r_1 の値が1よりも小さくなるにつれて顕著になってくる。また粒子の大きさが非常に異なる場合には、小粒子の接触数は大粒子の割合が増すと1に近づき、大粒子の接触数は小粒子の割合が増すと急激に増大してゆくことがわかる。

TABLE I. Mean Contact Number of Mixing of Three Sorts of Spheres

r	10	7.5	5
Number per cent	25	50	25
Mean contact number	2.42	2.00	1.58

Table Iは、大、中、小の3種類の粒子、すなわち半径が10, 7.5, 5のものを1:2:1の割合に混合して各粒子の平均の接触数を求めた結果で、中粒子の接触数は全体の平均接触数である2に等しいが、大粒子の接触数はそれよりも大きく、小粒子のそれは2よりも小さい。なおこの場合の容積分率は0.160であって、粒度分布がない場合の値0.180よりも小さい値であった。

Fig. 7. Side-Views of the Sedimentation Bed

a: the case of equal size particle
b: the case of mixing slightly small size particle
c: the case of mixing very small size particle

考 察

前報⁶⁾において、大きさの等しい接触凝集性球形粒子は、沈積層中においてFig. 7aのように長く鎖状に連なった構造をとることが示されたが、2種類の粒子の混合系でそれらの粒子の大きさがあまり異なる場合には、等大粒子の場合とほぼ同様に小さい粒子の接触数も2に近いことからFig. 7bに示されているように、やはり鎖状に連なり、大粒子の間に小粒子が割り込み空隙を広げる結果、容積分率 VF は

6) 中垣正幸, 砂田久一, 薬誌. 88, 659 (1968).

等大粒子のそれよりもやや小さくなるものと考えられる。

一方小粒子の大きさが大粒子にくらべて非常に小さい場合には、小粒子の接触数が 1 に近く、大粒子のそれが 2 よりも大きいことから、Fig. 7c のように小粒子は大粒子の間に割込まずに、大粒子の囲りを取り囲むようにして存在して空隙を埋める結果、 VF を増大するものと考えられる。

三種類の大きさの粒子を混合した場合には、Table I に例示した条件のもとでは、中粒子だけでなく、大粒子も小粒子も鎖状構造を構成する結果、 VF はさらに小さくなるものと思われる。