

平成21年6月4日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360352
 研究課題名（和文） 固気及び固液系における粉体サスペンションの共通的处理技術の開発
 研究課題名（英文） Development of common treatment technology of solid-gas and solid liquid suspensions
 研究代表者
 薄井 洋基（USUI HIROMOTO）
 神戸大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：20107725

研究成果の概要：

粉体流動層と固液分散系スラリーの粘度測定およびチキソトロピーモデルによる流動解析により、流動性に対する粒子間結合エネルギーの影響を検証した。微小粒子が凝集挙動を支配していると考えられる場合には、固気・固液系での凝集強度の同等性が明らかになった。また、球形粒子では粒子間力の直接測定で得られた結合エネルギーはモデル予測値とも良好に一致した。スラリー粘度から空気輸送の流動状態予測を試みたが、粒子濃度が極めて低いためこの予測方法が適当ではないことも明らかになった。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	13,200,000	3,960,000	17,160,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：固気サスペンション、粒子間結合エネルギー、チキソトロピーモデル

1. 研究開始当初の背景

乾式粉体を対象とするプロセスでは様々な設計方法が提唱されているが、依然として経験によるところが多く、未だ取扱い技術が確立されているとは言えない。例えば、空気輸送プロセスでは、個別の粉体試料を用いて実験的に評価した摩擦係数による管内圧力損失の概算に留まっている。更に、管配列、混相流組成や粉体の性状（比重・形状・粒度分布）などの違いの起因する流動様式の変化は実験的な手法によってのみ推算するしかないのが現状である。近年の計算機能力の向

上に伴い、粉体を構成する粒子の運動を個別に計算することによる「離散要素法による粒子流動層の数値シミュレーション」が広く行われるようになってきた。しかしながら、計算機容量の制限から、粒子個数・粒子径分布などの制限が多いことや、粒子と媒体の組み合わせによる表面相互作用の相違点が的確に表現しにくいことが課題であり、現実の粉体系を定量的に予測することは困難な状態である。

一方、湿式粉体である固液分散系スラリーを対象とした流動性予測法やその取り扱い

プロセスの設計についてはこれまで多くの研究例がある。本研究の代表者らは、スラリー中の微粒子の凝集クラスターの生成と破壊に関するチキソトロピーモデルを提案し、従来把握できていなかったせん断履歴に対応したスラリー中の凝集構造の変化を予測することに成功している (Usui, 2002)。さらに、上記の固液分散系スラリーの流動性予測方法を乾式粉体層に適応し、流動時における粘度の予測を試みてきた (Komoda, 2006)。乾式粉体層の流動状態は、重力による粉体層の堆積と固体粒子間の接触・摩擦などの影響が大きい特徴を有する。そこで、小型流動層中に攪拌翼を挿入し、攪拌所要動力から粘度を推算した (Fig. 1)。粉体攪拌プロセスと液体攪拌との類似に注目し、攪拌所要動力と攪拌レイノルズ数の関係から見かけ粘度を決定した。次に、得られた粘度を前述のチキソトロピーモデルに適用して、固体粒子間の結合エネルギーを算出した。まず、単分散シリカ粒子を用いて、乾式粉体層と固液分散スラリーの見かけ粘度を測定し、固液系及び固気系における粒子間結合エネルギーを算出した。この結果、固液系及び固気系の粒子間結合エネルギーがほぼ同程度であるという興味深い結果が得られた。同様に、粉体資料を重質炭酸カルシウムとした場合にも、固液系と固気系では粒子間結合エネルギーが同等の値を示すことがわかった。

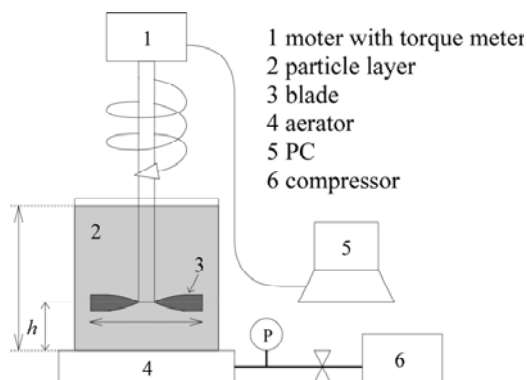


Fig. 1 粉体層粘度測定システム

従って、固液系と固気系の粒子間結合エネルギーの同等性を示すことができれば、比較的实验が容易な固液系のスラリー粘度測定から固気系の粒子間結合エネルギーを予測し、それにより粉体粒子層の流動性を推算する手法が提案できると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の最重要課題は、固液・固気系の粒子間結合エネルギーの同等性を実験的に裏付けることである。そして、その同等性を利用した乾式粉体の流動性予測手法の確立が最終目標となる。そこで、以下の三点を目的として、順を追って研究を進める。

(1) 数種類の試料を用い、固液分散系スラリーと粉体流動層の見かけ粘度測定を行い、粒子間結合エネルギーの予測及びそれらの比較検討を行う。

(2) 液中及び空気中において、AFM により固体粒子間の結合力を直接測定し、固液分散系スラリーおよび粉体流動層の粘度測定結果から推算した粒子間結合エネルギーとの比較を行う。さらに、固液および固気系の粒子間結合エネルギーの同等性の裏付けを行う。

(3) 粒子間結合エネルギーの同等性を利用して、固液分散系スラリーの粘度データから固気混相流の流動性予測手法を提案する。具体的には水平管内の粉体粒子の空気輸送システムを対象とする。

3. 研究の方法

(1) 固液・固気系での結合エネルギー評価

これまでに、シリカ微粒子および重質炭酸カルシウム粒子を対象として、粉体流動層(乾式スラリー)および固液分散系(湿式スラリー)の粘度測定およびチキソトロピーモデルによる流動性評価を行った。引き続き、結晶性セルロースおよびタルクを対象粒子として、同様の検討を実施する。

なお、モデル評価においては粒径および形状分布を有する場合に、連続分布を離散化する必要がある。これまでの経験から 10~20 個に再分割すればモデルの適用上問題はないことを確認しているが、この点についても検証を行う必要がある。

(2) AFM による粒子間力の測定

AFM は、プローブと試料間の相互作用力を制御することで高精度に表面形状を得ることができる装置であるが、それと同時に相互作用力を高精度の測定できる装置でもある。そこで、プローブと試料の両方を対象粒子とすることで、粒子一対の間に働く力を測定することが可能である。粒子位置と粒子間力の関係は Fig.2 のように測定されるので、グレーの領域として粒子間結合エネルギーを算出することができる。

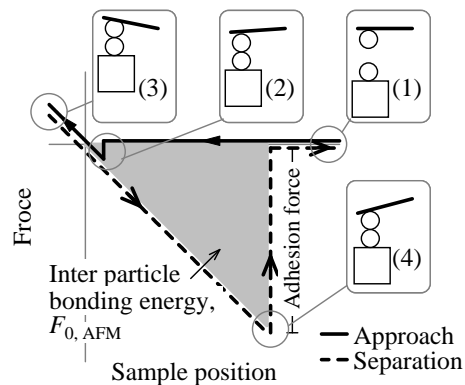


Fig.2 粒子間力と粒子位置の関係

まずは、球形であるシリカ微粒子を対象として粒子間力測定手法の確立ならびに粒子間結合エネルギーの算出を行う。引き続き、重質炭酸カルシウム、タルク、結晶性セルロースを試料として、同様の検討を実施する。この結果を基に、固気・固液系の粒子間結合エネルギーの対比に関する考察を進める。

(3) 粉体輸送プロセス予測手法の提案

本研究の手法により得られた乾式粉体層の流動性評価結果を用いて、固気混相流の予測を行う。固気混相流の適用は最も単純な系として、水平管内の粉体粒子の空気輸送システムの流量と圧力損失の測定を行い、本研究の乾式粉体層の粘度予測モデルを適用した固気混相流の予測結果と比較検討する。

また、湿式スラリーのレオメータによる粘度測定結果から、同一粒子の固気系における粒子間結合エネルギーが等しいとして固気系の粘度予測を行い、その結果を用いた固気混相流の設計手法の提案を行う。

一方、液中及び空気中の固体粒子の結合力のAFMによる計測結果が、本研究でこれまで得られているような固液系・固気系の粒子間結合エネルギーの対応を示さない場合も考えられる。この様な結果が得られた場合は、乾式粉体層の攪拌所要動力測定結果に基づく本研究の固気系粘度予測モデルにおいて、重力による粉体層の堆積と攪拌翼における局所的な流動化に起因する粉体の凝集性破壊過程の相関をもっと綿密に検討し、乾式粉体層の取り扱い技術の精緻化に寄与できるものと考えている。

4. 研究成果

(1) 固気・固液系での結合エネルギー評価

シリカ、重質炭酸カルシウムに加えて、タルクおよび結晶性セルロースを粉体試料として用いて、粉体流動層および固液分散系スラリーの粘度測定を行った。粉体流動層に関しては、固体体積分率がゼロ、せん断速度が無限大、となるように外挿して仮想的分散媒粘度を算出した。また、各粉体試料の連続的な粒子径分布は最小粒子数がそれ以外に比べて十分に多くなるよう再分割した (Fig. 3)。

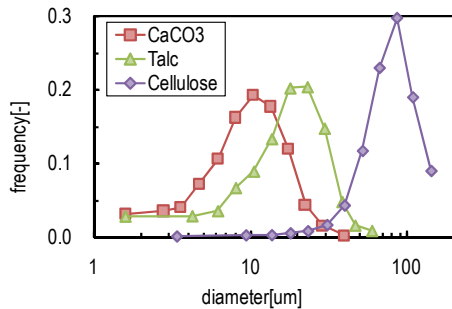


Fig.3 モデル評価用粒子径分布

タルクは炭酸カルシウムに比べて若干大

きいものの粒子径分布は類似しているが、結晶性セルロースは微細結晶が他に比べて少なく比較的シャープな粒子径分布を示すことがわかった。これらの、溶媒粘度および粒子径分布を用いて、チキソトロピーモデルにより粒子間結合エネルギーを推算した結果を Fig. 4 に示す。これより、結晶性セルロース以外では固気系の粒子間結合エネルギーは固液系のそれに比べて同程度から一桁大きいことがわかり、同等性が確かめられた。しかしながら、結晶性セルロースは固液系の結合エネルギーが固気系に比べて大きく、固体体積分率によるバラツキが非常に大きい。これは、チキソトロピーモデルにおいては微細結晶の凝集のみが粘度に影響すると考えている点を再検討する必要がある。このため、これ以降は結晶性セルロース以外の粒子を対象として議論することにした。

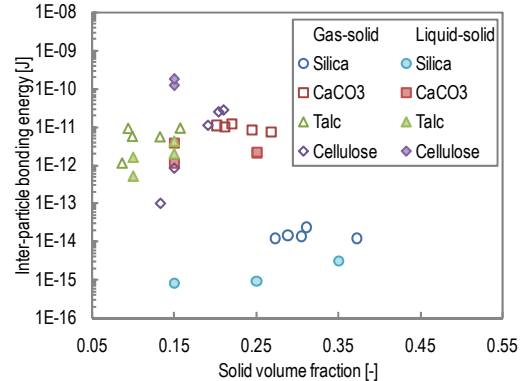


Fig.4 粒子間結合エネルギー

(2) AFM による粒子間結合力の直接測定

原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、シリカおよび重質炭酸カルシウムを対象として、粒子間力の直接測定を行った。AFM では測定対象物とプローブ間に働く力を計測することができるので、ガラス面に固定した粒子とプローブ先端に固定した粒子との間に働く力を測定した (コロイドプローブ法)。また、Fig. 2 に示した通り、粒子同士が接触している状態から完全に離れるまでの間の粒子間引力から粒子間結合エネルギーを算出した。シリカ粒子に関する結果を Fig. 5 にまとめた。

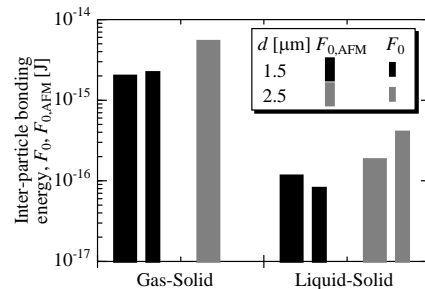


Fig.5 AFM で測定した結合エネルギー

同図で、 $F_{0,AFM}$ は直接測定、 F_0 はチキソトロピーモデルから得られた粒子間結合エネルギーであり、粒子径は1.5および2.5 μm である。これより、固気・固液系いずれにおいてもモデルから推算された粒子間結合エネルギーは実測値と良好に一致し、粒子径が大きくなるほど結合エネルギーが増大する結果が得られた。さらに直接測定からも、固気系の結合エネルギーが固液系のそれより一桁程度大きい傾向が得られた。

粒子径分布を有する粒子を対象とする場合、チキソトロピーモデルでは最小粒子のみについて凝集クラスターの形成を考慮する。しかしながら、実際にそのような粒子のみについて結合エネルギーを実測することは困難である。このため、重質炭酸カルシウム粒子を対象粒子とした場合には、平均粒子径で均一な球形度を有する粒子のみが存在するとしてモデル解析を行った。また、無作為に抽出した粒子を用いて粒子間力の直接測定を行うことで、平均的な粒子間の結合エネルギーが測定できると考えた。しかしながら、直接測定した粒子間力の推移や結合エネルギーは非常にバラツキが大きく、さらに、モデルから推算された値よりも二桁程度大きい値を示した。直接測定においては、粒子配置が制御できていないことに加えて、比較的大きな粒子の表面間隙部に微粒子が入り込んだ状態であることが推測され、適切な条件での測定が困難であるためと考えた。この傾向は、タルクでも同様であると考えた。

また、他の球形単分散粒子としてPMMA粒子(粒子径3~8 μm)を用いて、固液系での粒子間結合エネルギーの評価を行った。PMMA粒子は温度によって表面粘着力が変化するが、AFMによる結合エネルギーの実測値とスラリー粘度からのモデル推算値は良好に一致し、結合エネルギーに対する粘着性の影響もチキソトロピーモデルによって表現できることが明らかになった(Fig. 6)。以上から、単分散粒子に限定的ではあるが、AFM測定から固気系と固液系での結合エネルギー同等性ならびにチキソトロピーモデルによる結合エネルギー推算方法の妥当性が示された。

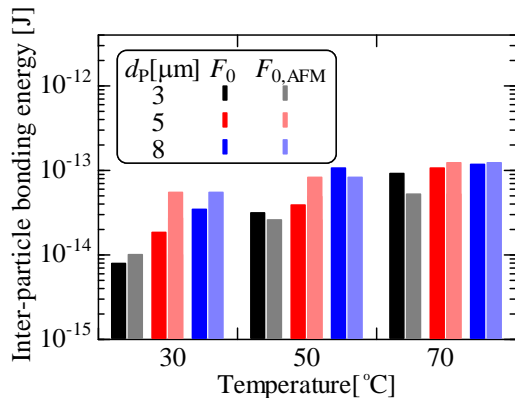


Fig. 6 PMMA 粒子の粒子間結合エネルギー

(3) 空気輸送における流動予測

重質炭酸カルシウムおよびタルクを対象粒子として、空気輸送実験を行い、直管部における圧力損失から固気系サスペンションの粘度測定を試みた。高混相比ではバルクとして輸送することが困難になるので、希薄な混相比で実験を実施した。空気および粉体の供給量を変化させて、様々なバルク流量および混相比において水平直管の圧力損失を測定した。均一なバルクとして輸送するための条件として、風量は5~7m/s、固体濃度は0.01~0.06vol%であった。なお、差圧測定部の水平距離は23m、配管内径68mmである。その結果をFig. 7に示す。

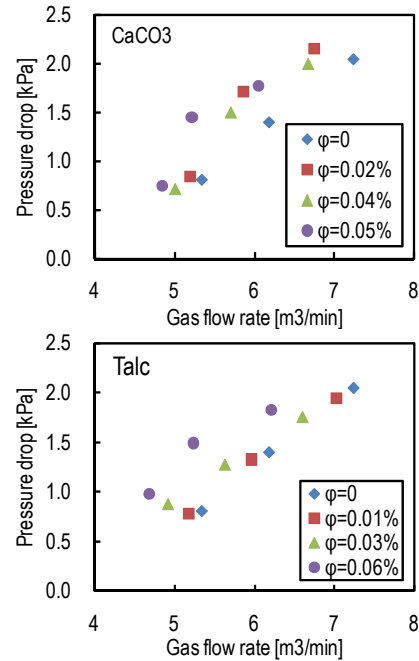


Fig.7 直管の圧力損失

この結果から、圧力損失は輸送媒体に粒子を混合することで増加し、さらにその増加割合は固気サスペンションの粘度増加に起因すると考えた。そこで、圧力損失の増加を、次式に与える摩擦係数と管内壁面せん断速度の関係として、Fig. 8に示した。

$$f = \Delta P / \left(\frac{\rho u^2}{2} \right) \left(\frac{D}{L} \right) \quad \gamma = 8u/D$$

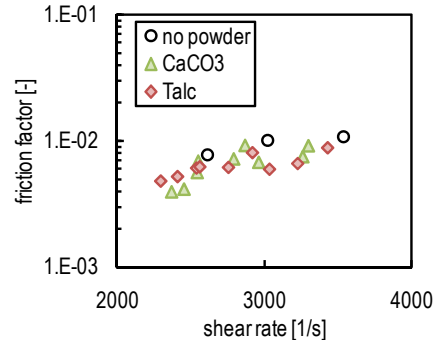


Fig.8 摩擦係数のせん断速度依存性

これより、粒子懸濁による摩擦係数の変化は見られず、密度増加によって圧力損失が変化したことがわかった。従って、粒子濃度が希薄な条件における空気輸送では、バルク粘度に対する粒子凝集の影響は極めて小さいと考えられ、チキソトロピーモデルによる流動解析は適応できないと言える。

このため、固液分散系のレオロジーデータから固気分散系の流動予測を行うためには、粒子濃度が高い流動層などを対象とした検討が今後必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

①Yosuke HORII, Hiroshi SUZUKI, Yoshiyuki KOMODA and Hiromoto USUI, “Attractive Force Measurements between Micro-Particles of Calcium Carbonate by Using AFM”, Proceedings of International Workshop on Process Intensification 2008, pp.154-155, Tokyo, Japan, Nov. 2008. 査読有

② Takashi UEDA, Yoshiyuki KOMODA, Hiromoto USUI, “Comparative Study of Particle Interaction between PMMA Particles by Usui’s Thixotropy Model and AFM”, Proceedings of the XVth International Congress on Rheology pp.716-718, Monterey, CA, Aug. 2008. 査読無

③中嶋一博, 菰田悦之, 鈴木洋, 薄井洋基, “気固分散系における粉体のレオロジー評価”, 粉体工学会誌, Vol.44, No.1, pp.4-9 (2007) 査読有

④中嶋一博, 菰田悦之, 鈴木洋, 薄井洋基, “固液サスペンション及び固気サスペンションの流動性の対比に関する研究”, 化学工学論文集, Vo.33, No.4, pp.315-318 (2007) 査読有

[学会発表] (計4件)

①Yosuke HORII, Hiroshi SUZUKI, Yoshiyuki KOMODA and Hiromoto USUI, “Attractive Force Measurements between Micro - Particles of Calcium Carbonate by Using AFM”, International Workshop on Process Intensification 2008, Tokyo, Japan,

2008.10.17

② Takashi UEDA, Yoshiyuki KOMODA, Hiromoto USUI, “Comparative Study of Particle Interaction between PMMA Particles by Usui’s Thixotropy Model and AFM”, XVth International Congress on Rheology, Monterey, CA, 2008.8.7

③堀井陽輔・菰田悦之・鈴木洋・薄井洋基, “炭酸カルシウム微粒子の吸着特性に関する研究” 化学工学会 第73年会 B108, 静岡, 2008.3.18

④中嶋一博・菰田悦之・鈴木洋・薄井洋基, “固液サスペンション及び固気サスペンションの流動性の対比に関する研究”, 化学工学会第72年会, 京都 F209, 2007.3.19

[図書] (計1件)

①中嶋一博他、<分野/材料別>造粒事例と頻出 Q&A 集、情報機構、2008.3、532 (137-149, 506-519))

6. 研究組織

(1) 研究代表者

薄井 洋基 (USUI HIROMOTO)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20107725

(2) 研究分担者

鈴木 洋 (SUZUKI HIROSHI)
神戸大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：90206524
菰田 悦之 (KOMODA YOSHIYUKI)
神戸大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00397796

(3) 連携研究者

中嶋 一博 (NAKASHIMA KAZUHIRO)
株式会社シスメックス