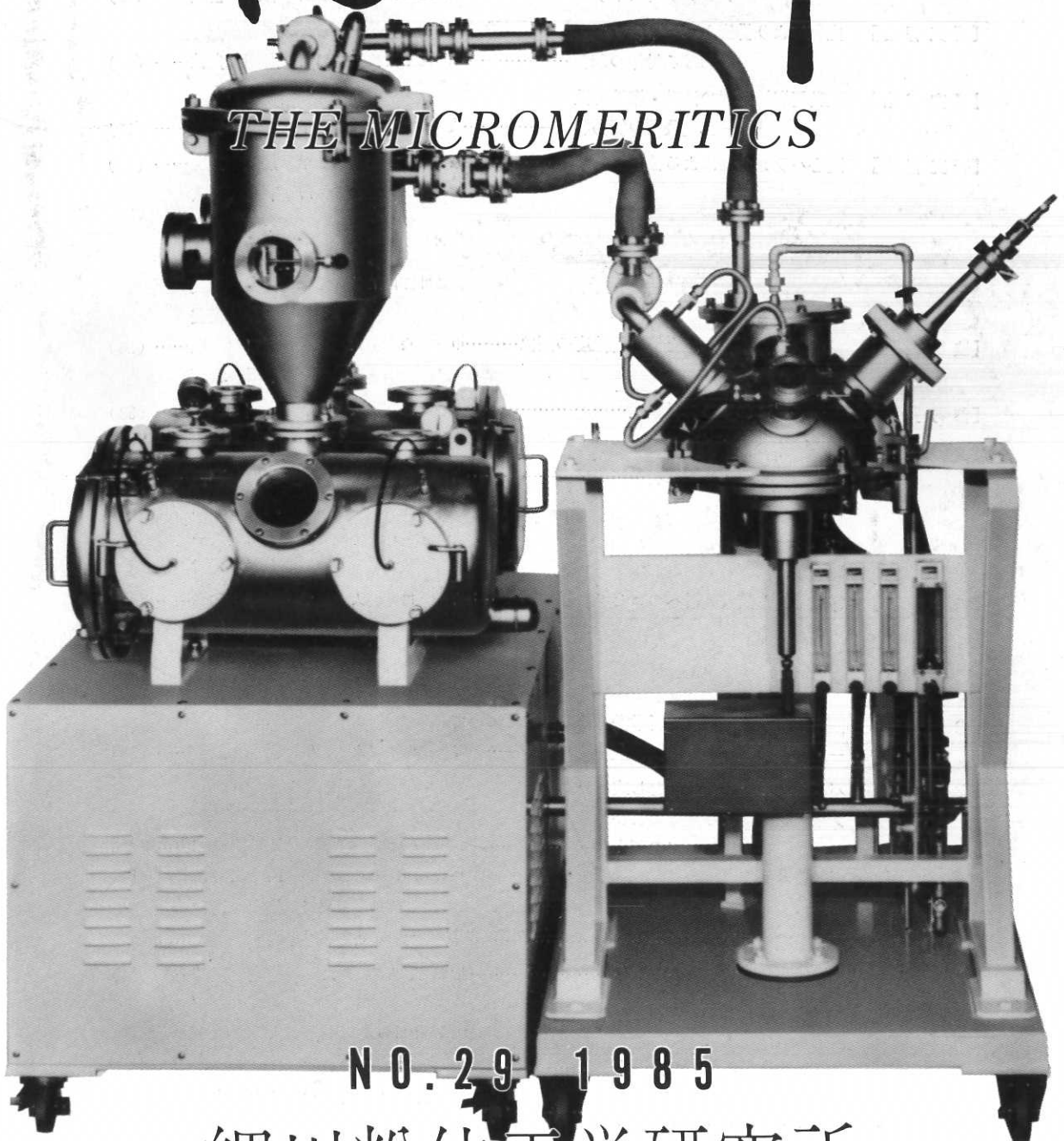


粉 碎

THE MICROMERITICS



NO. 29 1985

細川粉体工学研究所

【巻 頭 言】	雑感—粉体技術の教育と研究—	青木 隆一	(2)
【研究報告】	窒化ケイ素粉体の微粉碎と メカノケミストリー	名古屋工業技術試験所 管野 善則	(4)
【研究報告】	空気により排出される貯槽装置 における粉体の残留	名古屋工業技術試験所 内海 良治	(9)
【研究報告】	流動層燃焼装置の流動・燃焼特性 —律速段階の簡易判別—	産業医科大学 田中 勇武	(15)
【研究報告】	遠心バランス法による粒度分布測定	京都工芸繊維大学 荒川 正文	(21)
		榊明石製作所 下村 玄 今村 晃 矢沢 尚彦 榊細川粉体工学研究所 彼谷 憲美 北井 宏美	
【技術報告】	溶融硫黄の固化形態と機械的強度の関係	中央大学 関口 勲	(28)
		中田 宏志	
【参考資料】	空気輸送における分散密度	大阪大学 森川 敬信	(38)
【参考資料】	有機粉体の付着力におよぼす 温度の影響	名城大学 檀上 和美	(41)
		飯田耕太郎 砂田 久一 大塚 昭信	
【総 説】	電気集じん装置設計へのコヒテスタの応用	秋田大学 牧野 和孝	(48)
		山田 昌治 河原 正佳 倉光鋼太郎	
【総 説】	回転容器内粉粒体の偏析挙動とその対処について —連続式回転円筒及び円錐型容器の場合—	富山大学 杉本 益規	(53)
【文献紹介】	パルスジェット払い落とし式バッグ フィルターによる集塵および洗浄効果 についての研究	Degussa A. G Univ. Karlsruhe 榊細川粉体工学研究所	R. Klingel..... (66) F. Löffler 横山 豊和
【総 説】	副生芒硝の特性と利用	山形大学 高坂 彬夫	(76)
【総 説】	粒状物質の形状分離	豊橋技術科学大学 古内 正美	(84)
		後藤 圭司 Univ. of Iowa J. K. Beddow	
【解 説】	多成分粒度系粉体層の空間率予測	九州工業技術試験所 大内山紀男	(94)
		北海道大学 田中 達夫	
【文献紹介】	粉体の力学的挙動に及ぼす助剤, 添加剤の効果と機械的操作への応用	榊細川粉体工学研究所 内藤 牧男	(104)
		名古屋大学 神保 元二	

＜特集＞ 粉体を取扱う現場と理論の接点

テーマ1：粉はどこまで細かくできるか

粉砕で粉はどこまで細かくできるか……………名古屋工業技術試験所	桑原 好孝…………(115)
	菅野 善則
	鈴木 和夫

湿式遠心法による微細粒子の分級……………岡 山 大 学	田中善之助…………(119)
-----------------------------	----------------

閉回路粉砕の現場での実際……………小野田セメント㈱	小沼 栄一…………(121)
---------------------------	----------------

テーマ2：サブミクロン粒子の物性をいかに測定するか

サブミクロン粒子粒度測定の問題と展望……………京都工芸繊維大学	荒川 正文…………(126)
---------------------------------	----------------

粒度測定はどこまで可能か……………大阪府立大学	向阪 保雄…………(132)
-------------------------	----------------

サブミクロン粒子の粒度測定について……………名古屋大学	神保 元二…………(137)
-----------------------------	----------------

【新製品紹介】	ホソカワミクロン 金属微粒子発生装置……………㈱細川粉体工学研究所…………(140)
---------	--

【新製品紹介】	ホソカワミクロン ミクロンサーモプロセスサ…ホソカワミクロン㈱ 東京事業部…………(144)
---------	--

【新製品紹介】	ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセスサ…ホソカワミクロン㈱ 東京事業部…………(148)
---------	--

【新製品紹介】	ホソカワミクロン ロータリバルブ……………ホソカワ東京機器サービス㈱…………(152)
---------	---

ホソカワニュース……………	(154)
---------------	-------

豆 ニ ュ ー ス

第18回粉体工学に関する講演討論会開く……………	(3)
--------------------------	-----

特許一言メモ

発明者と出願人のちがい(No. 57)…………(27)	サービスマークも商標に (No. 58)…………(37)
公開公報をまねたとき (No. 59)…………(52)	省力化をめざす特許庁 (No. 60)…………(65)
審査のペーパーレス化に向けて (No. 61)…………(93)	特許の実施化率は何パーセント? (No. 62)…………(103)
企業化は万分の2 (No. 63)…………(114)	特許庁への情報提供 (No. 64)…………(114)
連合商標とは (No. 65)…………(136)	類似意匠とは (No. 66)…………(139)
特許表示 (No. 67)…………(147)	

Original Reports :

• Fine Grinding of Silicon Nitride Powder and Mechanochemistry……………	Y. Kanno…………(4)
• The Residue of Powder on Discharge from Storage Vessel with Air-blowing Nozzles……………	R. Utsumi…………(9)
• A Simple Estimate of the Rate Controlling Step in a Fluidized Combustion Bed……………	I. Tanaka…………(15)
• A New Particle Size Distribution Apparatus Based on Unbalance by Centrifugal Sedimentation……………	M. Arakawa…………(21)
	G. Shimomura
	A. Inamura
	N. Yazawa
	N. Kaya
	H. Kitai
• Relationship between Mechanical Strengths and Solidified Forms for Sulphur Melts……………	I. Sekiguchi…………(28)
	H. Nakada

【表 紙】	ホソカワミクロン 金属微粒子発生装置 (ARC-IE) (詳細は140頁参照)
-------	--

雑 感

—粉体技術の教育と研究—



青木 隆一*

Riichi Aoki

現在、世の中は新素材を中心として技術の進展が大きく転回している。粉体技術にとってもこれまでの各単位操作機器の改良といった方向から、ハイテクのニーズに応ずる方向で高純度、高精度そしてよりミクロな粉体を対象とした処理に挑戦しつつある。必要は発明の母という言葉のとおり、技術の進歩もニーズに要請され指導されて進歩していくものであり、それには今までの経験の蓄積がものをいうことになる。しかしながら、新素材開発の段階で粉体技術に要求される事項は従来の経験の単なる延長では対処できない高度なものが多い。今までの常識では不可能と思われるようなことでもこれを可能にすることが要求されているのだから発想の転換、他分野の技術の移転そして研究開発のシステム化が必要である。粉体技術者が単なる粉屋であってはこの段階における目標に対する飛躍はむずかしい。他分野の専門知識に関してもその要点を理解できる基礎的素養が要求され、ますます多芸多才が望まれる。

しかし、人間の容量には限度があり、広くかつ深くをカバーするには研究者、技術者のチームワークを必要とする。チームを組んで仕事をするには、当然のことであるが共通言語が必要である。そして粉体工学、技術も共通言語の一部になる必要がある。それには粉体技術者が、まず粉体の基礎的特性と挙動に関して正しく理解し把握していないとてはならないが、現状ではこれがまだ完成されてはいない。

近年、粉体プロセス関係の計測・制御機器の目ざましい発達により、直接粉にふれることなしにいろいろな情報を得ることができるようになっている。そのこと自体は結構なことであるが、粉の特性 (characterization) および挙動 (behaviour) を正しく理解する学習の過程においては具合の良くないことなのである。粉体現象はまだブラックボックス的に取り扱わねばならない部分が

多いが、手にとってみれる場合には直々に触れ、さらには粉まみれになって実験を行う必要がある。このような行動の中から当座問題としている対象 (例えば粒度分布、粒子密度など種々な粉体特性というような) 以外の粉体現象が次第に体得されてくる。机上の勉強と併行して基礎的な実験、実習を行って多面的な粉体というものの実態を肌で感じることが大切であり、発想の転換、独創的なアイディアというものはこのような体験を土台として生じ育つものである。すなわち、高度技術の要請に対する飛躍という面からもますます直接粉に手を触れた実験、実習の必要な時代になったといえよう。

粉体工業技術協会が教育委員会が企画、実施している粉体工学講座において、昨年粉体技術者の新人教育を目的として粉体プロセス設計演習講座を始めて5回を経過した。単に講義を聞くというだけでなく演習を加えることは学習効果の面から大切であるが、講習会においてはこの趣旨を徹底させることが困難で、目下のところその効果は十分とはいえない。紙の上の計算が受講者にもう一つアピールしなかったためであろうか。そこで、実験・実習を行う講座ができないものだろうか考えるのだが、それは、かつてカールスルーエ TH (当時) のルンプ研究室を訪問したときに夏期に会社の人達を教育する粒度分布・比表面積測定、粉碎、分級などの装置の整った実験室を見学したことがあったが、このような設備、場所そして人手が揃ってはいじめて可能なことである。将来、日本粉体工業技術協会がより成長して自前の研究所を持つことができるようになった暁には、ぜひこのような社会人対象の粉体技術教育施設を創りたいものである。

ニーズ指導型の開発研究では、他分野の技術を組み込んだ、あるいは導入したシステムとしての体制が要求される。粉体機器の個々の部分の改良というよりも粉体処

理プロセスの単位で組み立てるシステムの開発が、特に先端技術に目を向けた場合重要であろう。発明賞の受賞者は個人ではなくグループとなる場合が多い。グループリーダーはシステム取りまとめの感覚に特に優れていなければならない。同時に各メンバーにも専門馬鹿でなしに他分野との接点に対応できる柔軟さが要求されよう。

大学における基礎研究は、以上とはやや異なる面を有している。最近是他研究室との共同研究も増えており、科研費による研究でも特別研究、総合研究などで大学間の研究の共同実施も多くなっているが、個々の研究室の研究成果の単なる寄せ集めに終わる場合も少なくない。大学の研究はニーズプル型とシーズブッシュ型とに

分けることができよう。前者は具体的に役立つ目標を定めて研究を進めるもので、従来から工学の研究にはこの目的意識が強調されていた。今後もこれは一つの大きな柱であることに変わりはないが、これからは後者の研究も注目されよう。今は現状との間にギャップがあるかもしれないが、粉体や粉体现象をモデル化して新しい理論を構築することは、それが原理、公理に反しない健全なものである場合、いつの日にかそれを用いて新しい装置、プロセス、そして製品が誕生する可能性を秘めている。このようなシーズの提案はこれからの先端技術の開発に当たって技術移転、システム化と並ぶ重要な要素であろう。

* (社)日本粉体工業技術協会理事)

豆ニュース

第18回粉体工学に関する講演討論会開く

粉体技術談話会主催で毎年開催されている粉体工学に関する講演討論会が第18回目を迎え、去る昭和59年8月8日(水)大阪厚生年金会館で開催された。

テーマが近年注目をあびている超微粉の生成法と物性測定ということで非常に関心が高く、申込者が殺到し、予定人数(150名)を大幅に越え事務局として調整に大わらわであった。急きょ会場を広くして、230名近くの出席者のもと盛況裡に終了した。

今回は特にスピーカとフロアの聴講者が一体となって議論が沸騰するようにとの配慮のもと、午前と午後との2つのセッションに分けて、討論に重点を置いたプログラムとなった。神保・吉田両先生の名司会のもと、熱心で活発な講演と討論が予定時間をオーバーして行われた。

講演討論会終了後、雰囲気を変え立食パーティが開かれ、そここに話の花が咲き、和気あいあいの内に午後7時10分過ぎ次会の再会を約して散会とした。

プログラム

◎開会挨拶

中部大学 教授 吉田 哲夫氏
粉体技術談話会会長

◇メインテーマ：粉体を取扱う現場と理論の接点

◎セッション1 テーマ：粉はどこまで細かくできるか

司会 名古屋大学 教授 神保 元二氏

講演 「粉碎で粉はどこまで細かくできるか」

名古屋工業技術試験所 桑原 好孝氏

講演「湿式分級はどこまで期待できるか」

京都大学 名誉教授 吉岡 直哉氏



コメント「湿式遠心法による微細粒子の分級」

岡山大学 助教授 田中善之助氏

コメント「閉回路粉碎の現場での実際」

小野田セメント㈱ 小沼 栄一氏

◎セッション2 テーマ：サブミクロン粒子の物性をいかに測定するか

司会 中部大学 教授 吉田 哲夫氏

講演「サブミクロン粒子粒度測定の問題と展望」

京都工芸繊維大学 教授 荒川 正文氏

コメント「粒度測定はどこまで可能か」

大阪府立大学 教授 向阪 保雄氏

コメント「サブミクロン粒子の粒度測定について」

名古屋大学 教授 神保 元二氏

コメント「サブミクロン粉体をどう認識するか」

細川粉体工学研究所 所長 横山 藤平氏

◎閉会挨拶

細川粉体工学研究所 社長 細川 益男氏
粉体技術談話会 副会長

窒化ケイ素粉体の微粉碎とメカノケミストリー

Fine Grinding of Silicon Nitride Powder and Mechanochemistry

菅野 善則*

Yoshinori Kanno

Abstract

Amorphous, α -, and β - Si_3N_4 powders were activated by a vibration ball mill, a pot and balls of which were made of silicon nitride ceramics, in methanol medium containing various concentrations of water. Ammonia was produced from the surface layer of ground Si_3N_4 powders by the presence of water contained in methanol, and the sequence of formation rate of it was amorphous $\rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 . The amount of formed ammonia was closely related to the concentration of water contained in methanol. The specific surface area of ground powders decreased with an increase of hydrated ratio, and the rate of decrease corresponded to that of formation rate of ammonia. In the case of grinding in the medium of purified methanol free from water, the specific surface area of ground powders increased in the following order: $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow$ amorphous Si_3N_4 . The surface active sites of ground powders have been determined by Temperature-Programmed Desorption Method (TPD), and the formation reaction of ammonia on these active sites is discussed.

著者摘録

窒化ケイ素製のポットおよびボールを用い、種々の含水率のメタノールを媒液として非晶質、 α -, β - Si_3N_4 粉末の振動ミルによる微粉碎を行なった。 Si_3N_4 は微粉碎によりメタノール中に含有される微量水分子と反応し、アンモニアが生成した。アンモニアの生成速度は非晶質 $\rightarrow \alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 の序列となった。また、その速度は含有される水分子の濃度に密接に関係していた。粉碎された Si_3N_4 の比表面積は含水率の増加につれて単調に減少し、その減少率はアンモニア生成速度の序列と一致した。蒸留精製メタノールを媒液とした粉碎では、 Si_3N_4 の比表面積の増加率は $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow$ 非晶質 Si_3N_4 となった。昇温脱離法により、微粉碎処理で出現した新生面が確認され、その新生面上においてアンモニア生成反応が進行することが提唱された。

1. 緒言

最近、耐熱構造材料、耐摩耗材料および耐食材料として Si_3N_4 (窒化ケイ素) セラミックスが注目を集めている。セラミックスの諸特性は原料や製造プロセスによっていちじるしく影響を受けるが、そのおもな原因が焼結体の微構造(粒界、気孔、析出物)とか化学組成の分布

状況と深い関係をもっている¹⁾。したがって、さらに高性能なセラミックスを得るためには、一般に高度に精選、管理された原料粉末を使用する必要がある。

原料粉末の調製工程の一つとして粉末を粉碎あるいは解砕し、その粉末特性を改善して焼結体の性能を向上させる手法がしばしば用いられる。この中でもっとも注目されているのは、サブミクロン粒子の生成を目的とする微粉碎処理技術である。この微粉碎プロセスは、粉碎現象として物理的に粉末の粒度を微細化していくのみではなく、粉末の化学的な変化をもたらしている²⁾。粉碎操

* 工業技術院名古屋工業技術試験所

(〒462 名古屋市北区平手町1丁目1番地)

Tel. (052) 911-2111(代)

作において加えられた機械的エネルギーが粒子径の減少と粒子の表面積の増大に費やされるばかりでなく、粒子表面あるいは粒子内部になんらかの形で蓄積され、そしてその結果として、固体表面の活性の変化あるいは表面でのさまざまな反応と変化が総合して粉体特性に変化が生ずると考えられる。

本研究では Si_3N_4 粉末のメタノール中湿式微粉砕を取り上げ、結晶形の違いによって生ずる粉砕の効果およびそれとともなう生じるメカノケミカル効果を調べた。すなわち、物理的特性として粉砕による比表面積の変化、さらに化学的特性として誘起されたメカノケミカル反応を調べた。またメカノケミカル反応（アンモニア生成反応）の活性点について昇温脱離法（Temperature-Programmed Desorption, 略して TPD）による検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 試料

Si_3N_4 原料粉末は SiCl_4 （四塩化ケイ素）窒化法、すなわち液相法によりシリコンイミドを合成したのち、イミドの熱分解、後処理の工程を経て調製された2種類の結晶構造をもつ α -, β - Si_3N_4 および非晶質 Si_3N_4 である。 α - Si_3N_4 試料の α 分率は α - β 分率検定曲線より 89% と測定された。 β - Si_3N_4 試料では β 相のみが検出された。

2.2 粉砕および媒液の分析方法

Si_3N_4 粉末をグローブボックス内で窒素雰囲気下で前処理用ガラス容器に充填し、400°C で一昼夜真空脱気した。その後、脱気処理された粉末をグローブボックス中で 15g 秤量し、窒素雰囲気下で振動ボールミルのポットに種々の含水率のメタノール（212g）とともに充填して湿式粉砕を行なった。使用した振動ボールミルの諸元を Table 1 に示す。粉砕処理にともなう生成物の分析は、ポットにあらかじめあけた微小穴（シリコンゴムでシー

Table 1 Experimental conditions of vibration ball mill

Vibration ball mill	amplitude 3 mm frequency 1770 rpm
Materials of pots and balls	silicon nitride
Capacity of pots	590 cm ³ × 2
Diameter of balls	10φ × 10
Charged volume of balls	J=0.70(830g)

ル）から、所定の粉砕時間ごとにマイクロシリンダで媒液を 5 μl 採取し、ガスクロマトグラフィーにより行った。ガスクロマトグラフィーの分析は Chromosorb 103 および PEG 1000 カラムを用いてアンモニア、水、メタノールについて行なった。さらに粉砕処理された Si_3N_4 は 200°C で脱気処理したのち、液体窒素温度における窒素ガス吸着による BET 法により、比表面積を求めた。

2.2 昇温脱離スペクトル測定

蒸留精製処理した無水メタノール中で粉砕処理された Si_3N_4 は媒液を真空乾燥したのち、150Kg/cm² で加圧成型し、さらに 32~60mesh に調整して実験に供した。使用した装置の概要は前報³⁾に記した。まず試料管に処理された Si_3N_4 粉末を充填し次の前処理を行なった。すなわち、ヘリウム気流中 150°C で 30分処理し、続いて 10°C/min の昇温速度で 400°C まで昇温し、次に室温まで冷却したのち、既知量（2.62ml）のアンモニアガスを試料管に導入し、 Si_3N_4 上に吸着させた。その後、10ml/min のヘリウムキャリアガス流通下で記録計の基線が安定したのち、アンモニアを吸着している試料の温度を連続的に上昇させた。この際、一定の昇温速度 10°C/min で室温から 400°C まで昇温し、流れの下流に検出器（熱伝導セル）を置いて脱離気体の濃度に応じたスペクトルを得た。

3. 実験結果および考察

3.1 Si_3N_4 の結晶形とメカノケミカル効果

含水率 8.87mol% ($\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}) \times 100$) のメタノールを媒液としたさいの、非晶質、 α -, β - Si_3N_4 の各試料について Si_3N_4 単位グラムあたりのアンモニア生成量と粉砕処理時間との関係を Fig. 1 に示す。つ

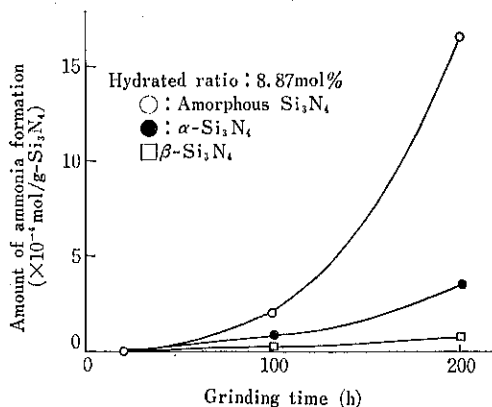


Fig. 1 Ammonia formation during the grinding of three types of silicon nitride

Table 2 The change of specific surface area of three types of silicon nitride by grinding (hydrated ratio: 8.87mol%)

Sample		original (m ² /g)	200h grinding (m ² /g)
amorphous	Si ₃ N ₄	318.4	282.0
	α -Si ₃ N ₄	13.8	70.6
	β -Si ₃ N ₄	2.4	60.3

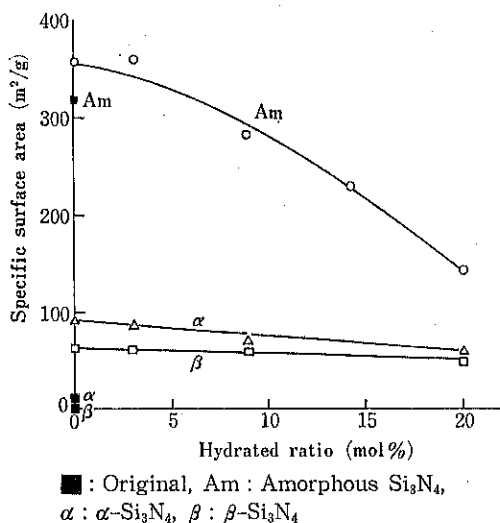


Fig. 2 Effect of hydrated ratio on the specific surface area after 200h grinding on three types of silicon nitride

ぎに未処理 (original) および 200 時間粉碎処理後の試料についての比表面積の測定結果を Table 2 に示す。Table 2 から未処理の非晶質 Si₃N₄ の比表面積は非常に大きく、微細粒子からなり、活性に常んでいると考えられる。さらに 200 時間粉碎処理後の比表面積は非晶質 Si₃N₄ で減少し、 α - および β -Si₃N₄ ではいちじるしい増加が認められた。Fig. 1 および Table 2 から、Si₃N₄ 単位表面積あたりのアンモニアの生成量を求めると非晶質 α - β -Si₃N₄ の序列となる。したがって、Si₃N₄ の高温安定相ほどアンモニア生成反応に対する活性が低いと考えられる。

種々の含水率のメタノールを媒液とし、200 時間粉碎処理後の試料 (非晶質、 α -、 β -Si₃N₄) について、含水率と比表面積との関係を Fig. 2 に示す。蒸留精製した無水メタノールを媒液とした粉碎処理では、おのおの Si₃N₄ の比表面積は未処理の値にくらべていちじるしく増加し、その比表面積増加量は非晶質で 38.7m²/g、 β - で 59.2m²/g、 α -Si₃N₄ で 79.0m²/g となった。これは固体の微粉碎による新しい表面の発生の程度や様式が固体の化学結合の様式、結晶構造に密接に関係していること

を示唆する。すなわち、Si-Si 間の原子間距離および Si-N 間の原子間距離の平均値は α 型においてそれぞれ 3.015Å, 1.784Å であり、 β 型はそれぞれ 3.010Å, 1.739Å とされている⁴⁾。また、破壊力学的には、完全結晶の理論的破壊強度 σ_{th} は $\sigma_{th} = \sqrt{E\gamma_s/a}$ と近似される。ここで E はその結晶のヤング率、 γ_s は表面エネルギー、a は原子間距離である。したがって、 α 型と β 型において、原子間距離の長い α 型において、粉碎効率が大きくなったと考えられる。

一方、結晶 Si₃N₄ にくらべて非晶質 Si₃N₄ において粉碎による比表面積の増加量が少ない理由は破壊機構の違いによって生じたと考えられる。つまり、結晶体においては線欠陥である転位が存在し、破壊を促進させる。しかし非晶質体においては転位が存在しないため、粉碎による比表面積の増加傾向が小さくなり、結果的に比表面積の増加序列が α - β -非晶質 Si₃N₄ になったと考えられる。

Fig. 2 では、非晶質、 α -、 β -Si₃N₄ の比表面積がともに含水率の増加につれて単調に減少する傾向を示し、その減少量すなわち直線と仮定した場合の傾きが非晶質 α - β -Si₃N₄ の順に小さくなる。また、この序列は Fig. 1 に示したアンモニア生成量の序列と一致し、比表面積の減少が微粉碎により励起された活性サイト上におけるメカノケミカル反応の結果であることが示唆される。

3.2 粉碎による新生面の発生

一般に、粉碎によりメカノケミカルに活性化され、粉体表面上に高いポテンシャル場をもつ新生面が出現することが知られている。ここでは昇温脱離法 (TPD) により新生面の発生を確認した。

200 時間湿式粉碎処理したのちヘリウムガス流通下で後処理した非晶質、 α -、 β -Si₃N₄ の TPD スペクトルをそれぞれの粉碎処理前のスペクトルと比較して Fig. 3 に示す。なお α -Si₃N₄ の場合粉碎処理 100 時間のスペクトルも同時に示す。Fig. 3 において、低温側のピークはピーク頂出現位置温度が 40°C 付近に見られ、三種類の Si₃N₄ においてほぼ同一の値を示し、脱離の活性化エネルギーがほぼ等しいと考えられる。したがって、このピークは弱吸着したアンモニアに帰属される。また、高温側のピークは粉碎により出現した活性点と考えられ、非晶質 Si₃N₄ においていちじるしく増加し、 α -Si₃N₄ においてもかなりの程度認められた。また、 β -Si₃N₄ でも少量ながら新たな活性点の出現が認められた。

TPD スペクトルにおいて、ピーク頂出現位置温度は活性点と吸着分子との結合エネルギーを表わす尺度と考えられ、高温側ほど高活性を意味する。したがって、

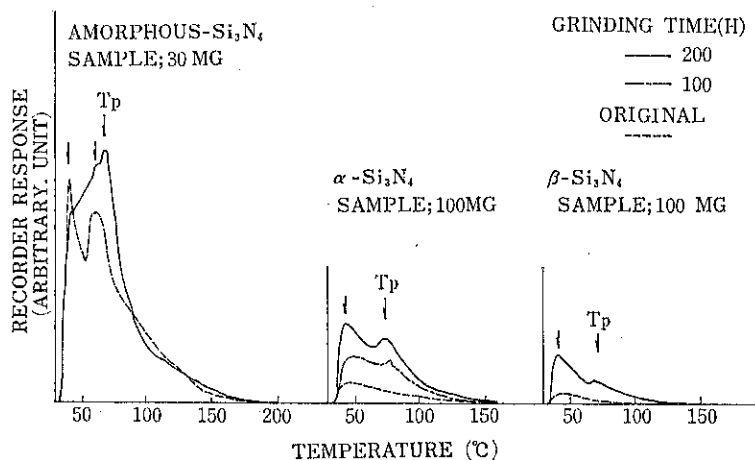


Fig. 3 TPD spectra of three types of silicon nitride

Fig. 3において、高温側のピーク頂出現位置温度 T_p は粉碎により出現した高いポテンシャル場をもつ活性点に相当し、非晶質、 α 、 β - Si_3N_4 ともにほぼ 70°C 付近であり、新たに生成した活性点と probe(アンモニア)分子との結合エネルギーが等しいと推察される。また、新しい活性点は粉碎時間の増加につれて増加し、 Si_3N_4 表面の活性点分布が徐々に変化していることを示している。なお、Fig. 3 のスペクトルにおいて、粉碎処理によりスペクトルのピーク面積がいちじるしく増加するのは、粉碎処理時間が長くなるにつれて Si_3N_4 の比表面積が単調に増加することを意味する。

3.3 粉碎によるアンモニア生成反応

メカノケミカル反応について理解を深めるために Fig. 4 に非晶質 Si_3N_4 を用いたさいの、アンモニア生成量と粉碎処理時間との関係を種々の含有水分量について示す。Fig. 4 から、アンモニアの生成量は含水率の増加につれて増加する傾向がみられる。さらに含水率 0.00%，すなわち蒸留精製メタノールを媒液とした粉碎処理では、アンモニアの生成が認められず、アンモニアの生成がメタノールのヒドロキシル基に関与した反応ではなく、微量に含まれる水によることを示している。

一方、非晶質、 α 、 β - Si_3N_4 を用いて、粉碎処理をせず、静置下で水と接触させ、240 時間デシケーター中に保存した実験では、ガスクロマトグラフィーの感度でアンモニアが検出されなかった。この事実は、アンモニアの生成が微粉碎により出現した高いポテンシャル場をもつ新生面上のサイトにおいて進行していることを示唆する。したがって含水メタノールを媒液とした Si_3N_4 粉末の湿式微粉碎におけるアンモニア生成反応は、含まれる

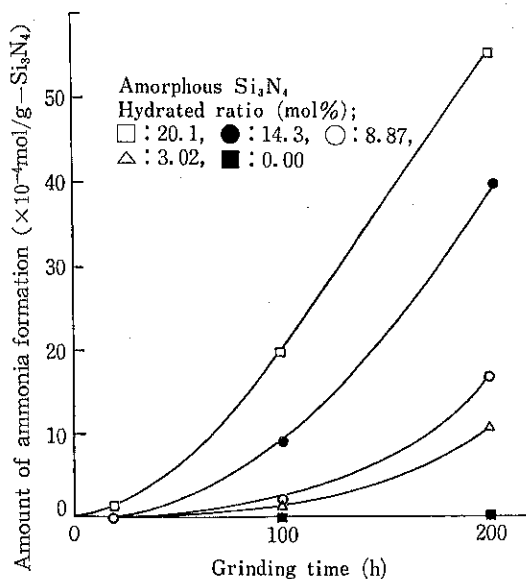


Fig. 4 Effect of hydrated ratio on the formation of ammonia during grinding of amorphous Si_3N_4

水の濃度と活性点の濃度に密接に関係していると考えられる。

メカノケミカル反応に影響する因子を把握するために蒸留精製メタノールを媒液とし、アンモニア生成反応を抑制した条件下で、非晶質 Si_3N_4 を微粉碎したさいのポット内の温度上昇を測定した結果を Fig. 5 に示す。その結果、粉碎処理 100 時間ほどで温度上昇は飽和に達し、以後、外部への放熱との間に平衡関係が成立する。したがって Fig. 1 に示した粉碎処理 100 から 200 時間におけるアンモニア生成量の急増は、媒液の温度上昇のみ

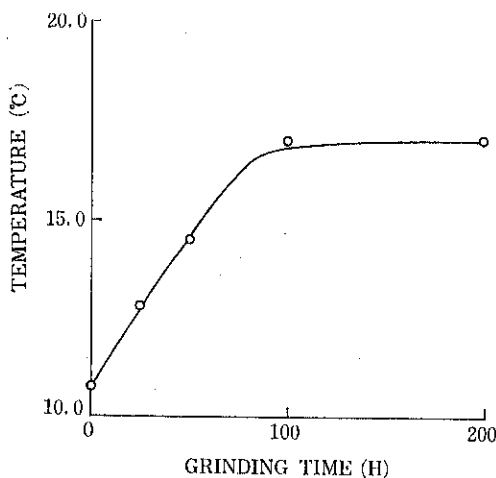
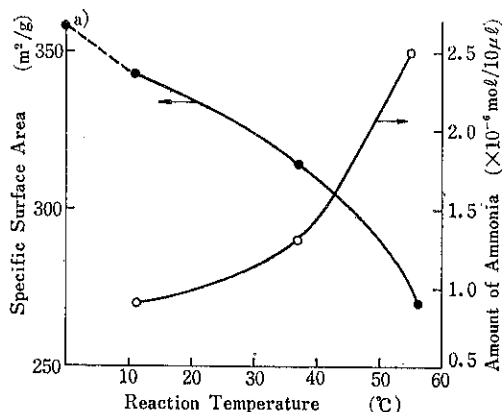


Fig. 5 Temperature elevation in the pot of vibration ball mill by grinding



a) This value was measured after 200h grinding in the purified methanol without ammonia formation reaction.

Fig. 6 Amount of Ammonia contained in the 10μl of sampling solution and specific surface area of ground amorphous Si_3N_4 after the formation ammonia

によって引き起こされたのではないことがわかる。

上記の無水メタノール中 200 時間粉碎処理した Si_3N_4 とメタノールからなるスラリー状の混合溶液を、80g ずつビーカーに分取し、おのおの蒸留水を 30g 加え、栓をして、それぞれ室温 (11°C), 37, 56°C に 3 時間保持した。その後、溶液 10μl を採取し、生成した NH_3 の量をガスクロマトグラフィーにより定量し、結果を Fig. 6 に示した。さらにアンモニア定量後、各試料を真空乾燥し、比表面積を測定し、その結果を Fig. 6 に併記した。Fig. 6 から保持温度の上昇につれて生成するアンモニア量が増加し、アンモニア生成量が増加するにつれて試

料の比表面積は減少することが判明した。したがって Fig. 2 の結果が、メカノケミカル反応、アンモニア生成反応の進行につれて徐々に比表面積が低下する現象として説明される。すなわち、微粉碎によって表面積が増加する一方で、超微細になればなるほどそれを打ち消すように微小クラックとか非常に鋭利なサイトが水の攻撃を受け、浸食されてしまった結果、比表面積の減少につながったと考えられる。このことは、超微粉碎を取り扱う場合、粉碎試料の比表面積を代表とする物性変化だけでなく、生じたメカノケミカル反応にも注意を払う必要があることを意味している。特に非酸化物系セラミック粉体の微粉碎においては、乾式粉碎処理は酸素の混入をさけることが困難であり推奨できない。一方、湿式粉碎処理でも媒液の不純物等に注意すべきであり誘起されたメカノケミカル反応を抑制した条件下で取り扱うべきである。また、粉碎試料の浸漬熱を水を媒液として測定する場合、Fig. 6 に示したように他の化学反応が生じる可能性もあり注意を要する。

4. 結 言

種々の含水率のメタノールを媒液として非晶質、 α -, β - Si_3N_4 粉末の振動ボールミル微粉碎を行なった。微粉碎により Si_3N_4 はメタノール中に含まれる微量水分と反応し、アンモニアが生成し、その生成速度は非晶質 α - β - Si_3N_4 の序列となった。また粉碎された Si_3N_4 の比表面積が含水率の増加につれて単調に減少し、その減少率は非晶質 α - β - Si_3N_4 の順で、この序列はアンモニア生成の序列と一致した。

一方、蒸留精製した無水メタノール媒液による粉碎処理では、 Si_3N_4 の比表面積の増加率は α - β -非晶質 Si_3N_4 となった。

昇温脱離法により、微粉碎処理で出現した新生面が確認され、その新生面上においてアンモニア生成反応が進行することが提唱された。

謝 辞

比表面積測定に際し、御協力いただいた当所五部、鈴木和夫氏に謝意を表する。

引 用 文 献

- 1) 浜野健也：セラミックス, 17, 582 (1982)
- 2) 久保輝一郎：“メカノケミストリー概論 (第2版)”, 東京化学同人 (1978)
- 3) 菅野善則：粉碎工学会誌, (投稿中)
- 4) S. Wild, P. Grieveson, K. H. Jack: "Special Ceramics 5", The British Ceramic Soc. P.392 (1975)

空気により排出される貯槽装置 における粉体の残留

The Residue of Powder on Discharge from Storage Vessel with Air-blowing Nozzles

内海 良治*
Ryoji Utsumi

Abstract

There is a method to discharge powder from a bottom of a storage vessel by air-blowing nozzles in contact with the wall. In such a method, it is pretty difficult to discharge the whole powder from the vessel. The effects of the height of packing bed, the nozzle position and the air flow-rate on the residue have been investigated by talc. Furthermore, the method to calculate the residue and the optimum air flow-rate have been proposed.

著者摘録

粉体用貯槽において、槽壁に接するノズルから空気を吹き込み、粉体を貯槽底から排出させる方法がある。この方法では、貯槽内の粉体の全量を排出させることはかなりむづかしい。そこで、タルクを用いて残留量と充てん高さ、ノズル位置及び空気流量の関係を調べた。更に、残留量及び最適空気量の計算方法も示した。

1. ま え が き

微粉体を貯槽から排出させる場合、槽底のオリフィスから流出させることは簡単ではなく、粉体の性質によって様々な工夫が行われている。ある種の粉体は空気によって流動化されやすく、壁面近傍を部分的に流動化させて排出させることが可能である。この種の方法として、貯槽底面にエヤスライドを設ける方法¹⁾、貯槽内に設けた環の小穴から空気を吹き込む方法²⁾、槽壁に沿ってパルス状の空気を吹き込む方法³⁾などが報告されている。

著者は、槽壁に水平に接するノズルから圧縮空気を圧送し、槽底部のオリフィスから粉体を排出させる方法を試みた⁴⁾。この方法はヨーロッパで実用されている模様であるが、ノズルの取り付け位置によって粉体が残留する危険がある。この点に留意してこの種の貯槽設計が行

われねばならないと考え、貯槽内の残留状態を調べてみた。本報告はその実験結果に関するものである。

2. 実験装置および方法

実験に使用した貯槽を Fig. 1 に示す。内径100mm、高さ1,080mmの円筒形状で、底部は半頂角45°の逆円錐状である。排出口径は10mmで、排出口から高さ125mmまでは鋼材を削って作り、その上に同一径の亚克力円筒を載せて貯槽にしてある。この鋼材部分に、孔径1mmのノズルが周壁に接して水平に設けてある。その位置は排出口から高さ27, 70及び100mmにあり、各高さのところに90°間隔で4個ずつ設けてある。ノズルへ送る空気は圧縮機から減圧弁を通して供給した。実験では、ノズル高さの効果を調べるために、同一高さの4個ずつのノズルを使用した。実験装置を Fig. 2 に示す。

まず、空気圧及び空気流量をあらかじめ調節し、次に空気を止め、排出口を閉じて粉体試料を充てんした。空気圧は1.5 Kg/cm²である。試料の充てんは4,000μm

* 名古屋工業技術試験所
(〒462 名古屋市北区平手町1-1)
Tel. (052) 911-2111(代)

のふるい網を通して行い、応力の均一化を図った。充てん後約10分間静置し、充てん高さが安定した状態でその高さを測り、排出口を開けてから空気を送入し、粉体を排出させた。空気は壁面に沿って回転し、粉体層を流動化して排出させ、貯槽の上と下のろ布から大気へ抜けた。捕集器に排出する粉体がなくなったときに排出終了であるが、このとき、まだ貯槽中には粉体が残っている。これを残留量として、初めの充てん量から捕集器に排出した量を差し引いて求めた。空気流量は粉体の排出中にロータメータで読み取ったが、安定した状態で、大きな脈動などは見られなかった。

粉体試料としてタルク粉を用いた。その密度は 2.79 g/cm^3 、比表面積球相当径は $7.3 \mu\text{m}$ である。

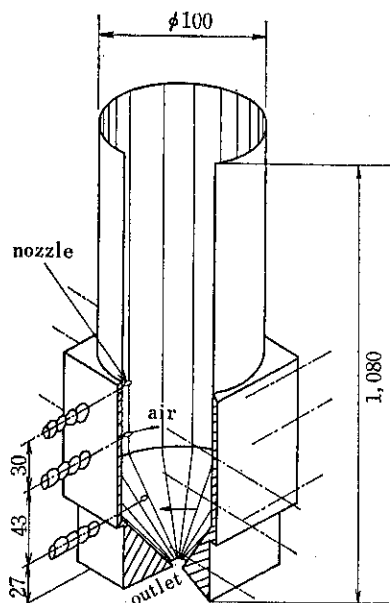


Fig. 1 Storage for experiment

3. 結果と考察

3.1 残留量とノズル高さの関係

空気流量が少ない場合、あるいは何らかの原因でノズルから上だけが流動化する場合、上向きの空気孔が粉体層中にできて空気だけが吹き抜けてしまい、粉体は排出しない。粉体が排出口から出る場合が排出で、その過程を終えて残ったものが残留量である。粉体が途中で閉そくせずに排出した場合、残留状態を上から見るとFig. 3 のようである。この状態の側面形状を想像するとFig. 4 の破線ようになる。すなわち、ノズル孔が貯槽円筒部にある場合には(a)に示すように、粉体はドーナツ状に残り、排出口の上およびノズル孔付近には残らない。それに対してノズル孔が円錐部にある場合には、(b)に示すようにノズル孔を覆う形で残留する。これは貯槽の中で気流と共に舞っていた粉体が、空気の流れの停止によって沈降し、ノズル孔を覆ったものと思われる。いま、簡単

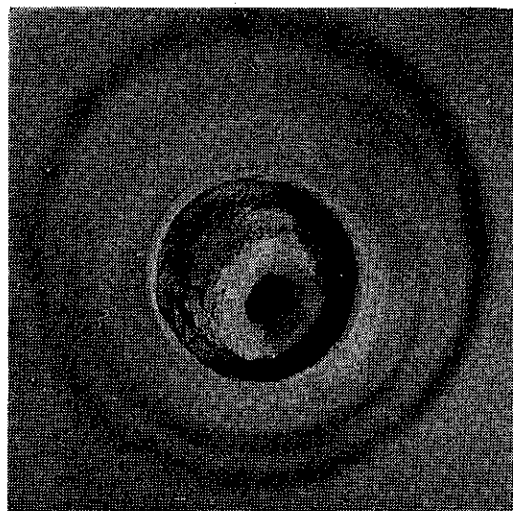


Fig. 3 Upper sight of residue

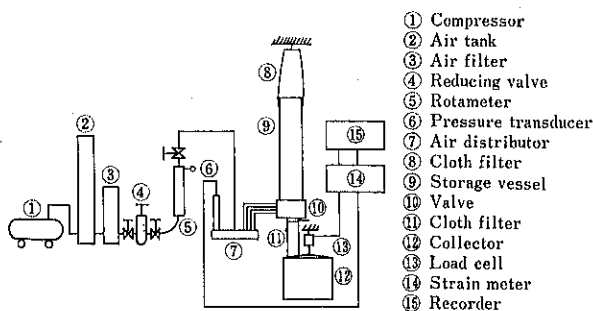


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

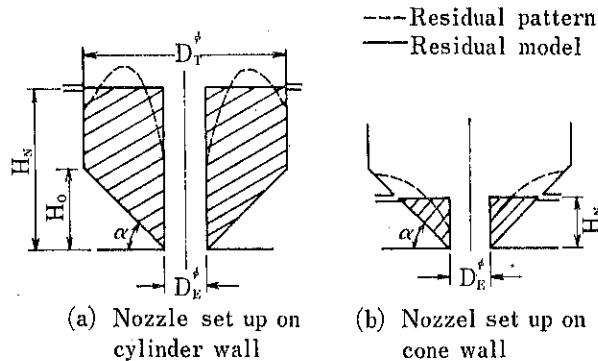


Fig. 4 Shape models of residue

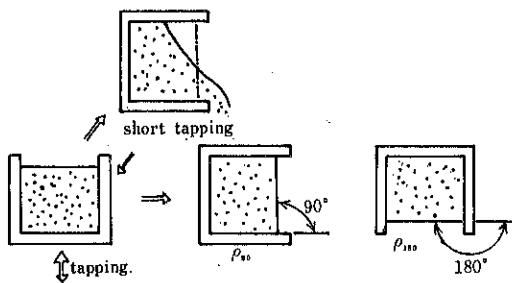


Fig. 5 Presuming method of bulk density of residual powder in the vessel

のために、粉体の残留形状を Fig. 4 の実線のように描き、幾何学的に残留量を求めてみる。残留量を W_R とすると、

$$W_R = \rho_c V_R \quad (1)$$

ここに、 ρ_c は残留粉体のかさ密度、 V_R はその体積である。 V_R を Fig. 4 の破線形状から求めると、ノズル孔が円筒部にある(a)の場合には、

$$V_R = \frac{\pi}{4} (D_T^2 - D_E^2) \left(H_N + \frac{D_E}{6} \tan \alpha \right) - \frac{\pi}{6} D_T^2 H_0 \quad (2)$$

また、ノズル孔が円錐部にある場合には、

$$V_R = \frac{\pi}{3} H_N^2 \cot \alpha \left(H_N \cot \alpha + \frac{3}{2} D_E \right) \quad (3)$$

となる。ここに、 D_T は貯槽円筒部の径、 D_E は排出口径、 H_N は排出口から測ったノズル孔高さ、 H_0 は円錐部高さ、また、 α は円錐壁が水平となす角である。

ρ_c は粉体の付着・凝集が関係するが、Fig. 4 に示したような貯槽内の残留形状から考えると、粉体の層表面が水平と 90° の角度をなして静止でき、それ以上で崩壊するかさ密度と仮定することができる。今、この値を簡単に求めるために、直径 50 mm、深さ 50 mm の容器に

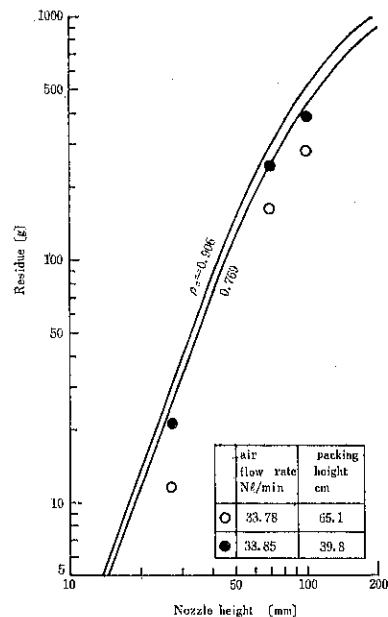


Fig. 6 Residue v. s. nozzle height

試料を入れ、試料表面が水平と 90° になるまで容器を傾けても、粉体層が崩壊しなくなるまでタッピングを行い、そのときのかさ密度を求めると、 $\rho_c = 0.769 \text{ g/cm}^3$ であった (Fig. 5 参照)。

参考のために、 180° まで傾けても崩壊しないかさ密度も求めてみたが、これは 0.906 g/cm^3 であった。 90° で求めた値を用いて、(2)または(3式を使って(1)式を計算し、実験値と比較して Fig. 6 に示した。実験値と計算値はかなり良く一致しているが、充てん高さが高い場合に実験値がやや小さい。これは充てん高さが残留量に影響しているものと考え、更に充てん高さを変えてみた。その結果を Fig. 7 に示す。ノズル孔の位置が高い場合、残留量は充てん高さとともに減少しているが、低い

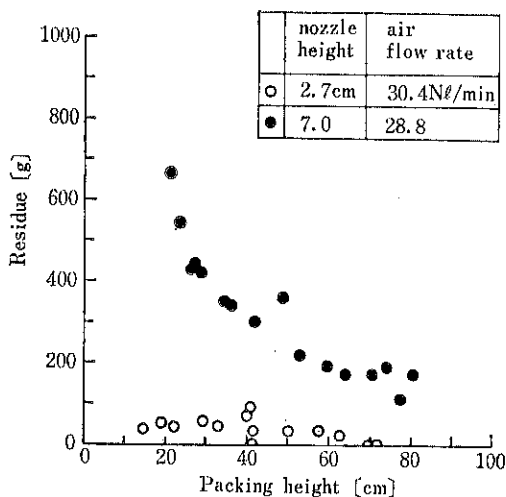


Fig. 7 Residue v. s. Packing height

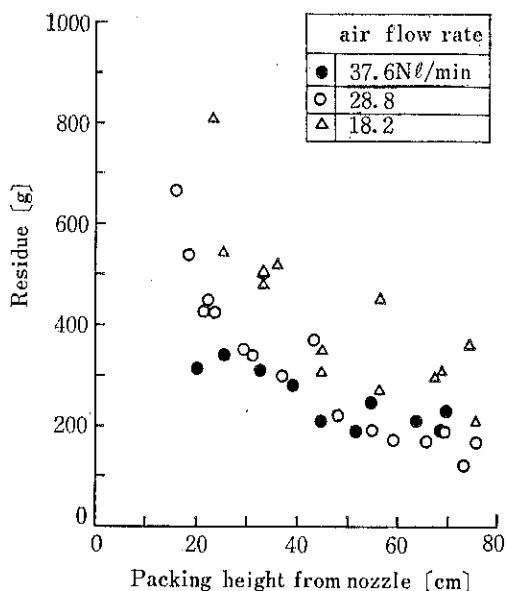


Fig. 8 Residue v. s. packing height (nozzle 7.0cm)

場合にはやや異なっているようである。このため、ノズル孔の位置が 7.0cm の場合について、空気流量を変えて同様の関係を調べてみたが、Fig. 8 に示すように、いずれも充てん高さとともに残留量は減少し、ノズル孔位置が低い場合とは異なっていた。この原因として、貯槽の軸中心からノズル孔までの距離と、排出口径の関係が考えられるが、ここでは確かめられなかった。

3.2 空気流量の影響

Fig. 8 において、空気流量 37.6 Nℓ/min のときの残留

量と、28.8 Nℓ/min のときの残留量は、各充てん高さにおいて変わらないように見える。このため、空気流量が残留量にどのように影響するか、更に調べてみた。その結果を Fig. 9 に示す。いずれのノズル孔位置においても、空気流量の増加とともに残留量が減少しているが、それぞれのノズル孔ごとに一定値に近づいている。これは空気流量の増加とともに排出速度が一定値に近づく⁴⁾ことと対応しており、粉体層が崩壊し落下するときに、周囲に及ぼす大きさの現われであると思われる。

次に、残留量が一定になる状態について考察してみる。ノズル孔から吹き出した空気は、粉体層の構造をこわし、流動化させるが、粉体層のどれぐらいの距離まで流動化すれば残留量が一定になるか考えてみる。最も簡単に考えられるのは、貯槽周壁の長さだけ流動化すればよいとするものである。そこで、圧力空気が粉体層をこわすことができる長さを調べるために、次のような実験を行った。すなわち、Fig. 10 に示すように、二次元容器を作り、粉体を充てんし、ノズル孔から空気を吹き込む。排出口位置がノズル孔から遠い場合は、排出口はブリッジしたままで空気は上向きに吹き出る。しかし、排出口の大きさは変えず、位置だけをノズル孔に近づけていくと、ついに粉体は排出口から排出されるようになる。このときのノズル孔壁から排出口までの長さ L を、ここで作用長さとし、それを調べた結果を Fig. 11 に示

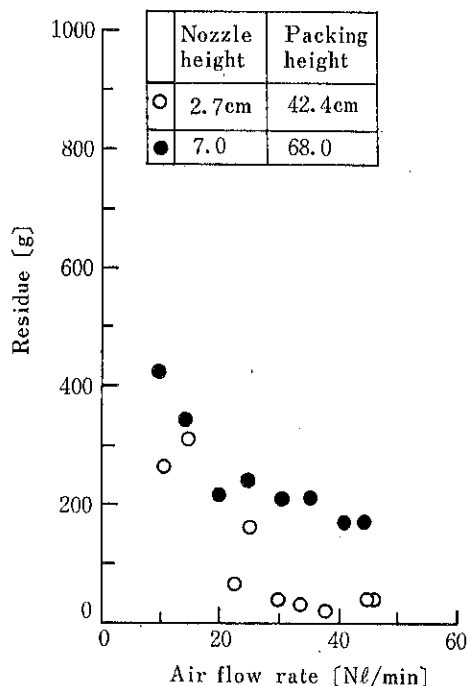


Fig. 9 Effect of air flow rate on residue

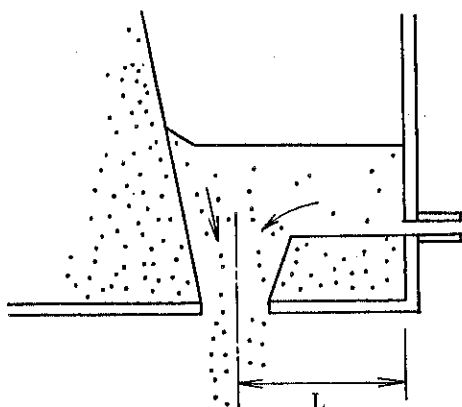


Fig. 10 Experimental method to investigate the distance, L , of powder bed which can be broken by pressure air in two-dimensional vessel.

す。これを次式で近似する。

$$L = 2.7 P^2 = 2.7 \left(\frac{Q}{\alpha_f A} \right)^4 \left(\frac{r}{2g} \right)^2 \quad (4)$$

$$= 0.0102 \left(\frac{Q}{\alpha_f A} \right)^4 \quad (5)$$

ここに、 P は空気圧、 Q は空気流量、 α_f はノズルの流量係数、 A はノズル孔断面積、 r は空気の比重量、 g は重力加速度である。これより

$$Q = 3.15 \alpha_f A L^{1/4} \quad (6)$$

が求まる。ここで、 L として 1 個のノズルから出た空気が破壊しなければならない長さを考えると、ノズル個数は 4 個であるから、周壁を 4 で割って $L = \pi R/2$ となり、

$$Q = 3.15 \alpha_f A \left(\frac{\pi R}{2} \right)^{1/4} \quad (7)$$

ここに、 R はノズル面の貯槽半径である。 $\alpha_f = 1$ として、ノズル高さ $H_N = 7.0\text{cm}$ と 2.7cm における Q を求めると、それぞれ 24.8 l/min と 20.7 l/min となる。これは Fig. 9 における残留量が一定となる空気流量と一致している。すなわち、空気流量は(6)式で求まる値以上で運転すべきであると言える。

3.3 粉体層の崩壊現象

次に、充てん高さによってなぜ残留量が変わるかを説明するために、粉体層の崩壊現象をモデル化して考えてみる。

ノズル近くの粉体は、ノズルから入った空気により排除される。その断面模様を Fig. 12 のように考え、排除される断面積を A_s とする。空気は断面 A_s から粉体層中へ浸透しながら、上昇流及び下向流となって貯槽か

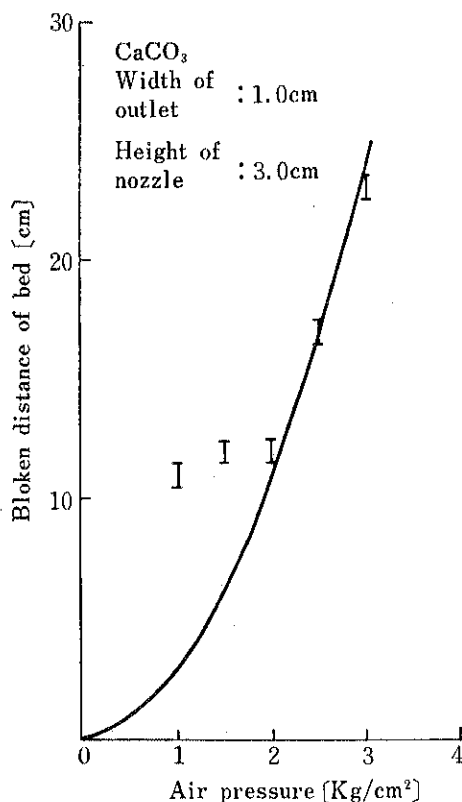


Fig. 11 Broken distance of bed by pressure air

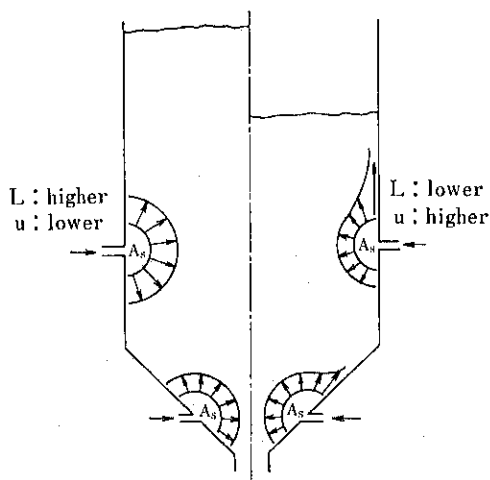


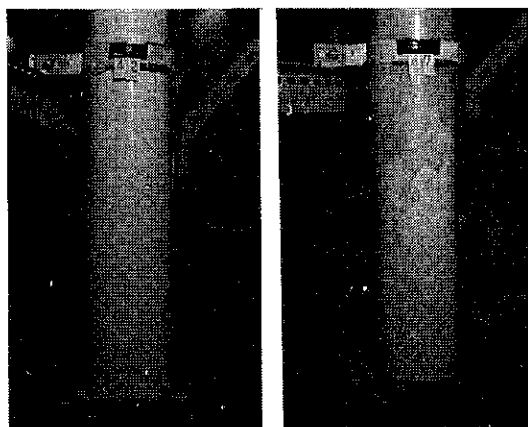
Fig. 12 Air flow pattern in storage

ら排出される。粉体層はこのとき空気の流れによって少しずつ崩壊されていく。粉体が貯槽から排出されるための条件は、下向流がホッパー部のアーチを破壊できることである。アーチが破壊された場合は、排出できる粉体量は流動化された粉体の運動量によって決まるだろう。

下向流は断面 A_S から排出口までの圧力損失によって決まるが、本実験では貯槽の上下共大気開放に等しいので上昇流も下向流も圧力損失は等しい。一般に粉体層中を通過する空気の圧力損失 ΔP_S は、次式で表わされる。

$$\Delta P_S \propto u^n L_S \quad (8)$$

ここに、 u は空気速度、 L_S は粉体層長さで、流れが層流のときは $n=1$ 、乱流のときは $n=2$ である。したがって、 L_S 、 u が一定なら ΔP_S も一定である。すなわち、ノズル高さと空気流量が決まると、下向流の圧力損失は充てん高さと無関係に決まり、これは上昇流の圧力損失とも等しい。これより(8)式から、充てん高さが高いと、上昇流の u は小さくなる。この場合、空気は粉体層の断面全体に広がりやすく、粉体層の全体的な崩壊が起こりやすい。しかし、 L_S が小さく u が大きい場合、 u は遠心力をもっているため、Fig. 12に示すように壁面に沿う速度が大きくなるだろう。従って壁面近くの上昇流により、噴き抜けを起こしやすい。一度噴き抜けが生じると、 A_S と大気が通じる形になり、 A_S 内の圧力は減少して粉体層へ入る空気量が少なくなり、排出が停止すると考えられる。これは観察結果とも一致し、充てん高さが低いほど噴き抜けは生じやすい。Fig. 13に充てん高さが高い場合と低い場合の崩壊の様子を示したが、高い場合には排出と同時に、粉体層中に写真のようなクラックが多数発生し、続いてナダレのように崩壊する。低い場合は写真のような吹き抜けが生じやすい。このような結果が Fig. 7 及び 8 の結果となって表われている。ノズル孔位置が 2.7 cm の場合は、ノズルが傾斜壁上にあり、上昇流が断面全体に広がりやすいため、粉体層全体が崩壊しやすく、充てん高さが低いところでも残留量が少なくなる。



(a) High packing (clacking pattern) (b) Low packing (channeling pattern)

Fig. 13 Breaking pattern of bed

4. 結 論

微粉体を対象とした貯槽装置として、槽壁に接するノズル孔から空気を吹き込み、底部のオリフィスから粉体を排出させる装置を作製し、その残留特性を調べた。実験は内径 10 cm の貯槽を用い、タルク粉で行ったものであるが、残留形状は Fig. 4 のようになり、その量は残留物のかさ密度を推定して求めることができた。また、粉体を排出させるために必要な空気量は、空気が粉体層をこわすことができる長さがあると考えて、別途その長さを求めて推算できた。

この種の装置は、スケールアップの問題及び粉体の種類の問題がある。従って、装置及び粉体の適応性は限定されることになるが、排出できた場合には同じように扱えると考え、報告させていただいた。

記 号

A : ノズル孔断面積	[cm ²]
A_S : ノズル孔から出る空気により排除される粉体層中の仮想空間	[cm ²]
D_E : 排出口径	[cm]
D_T : 円筒部径	[cm]
H_0 : 貯槽円錐部の高さ	[cm]
H_N : 排出孔からノズル孔までの高さ	[cm]
L : 圧力空気が作用できる粉体層中の長さ (作用長さ)	[cm]
L_S : 粉体層の長さ	[cm]
P : ノズルへ送る空気の圧力	[Kg/cm ²]
ΔP_S : 粉体層を通る空気の圧力損失	[Kg/cm ²]
Q : 空気流量	[cm ³ /s]
R : ノズル孔の位置における貯槽の半径	[cm]
V_R : 残留物の体積	[cm ³]
W_R : 残留量	[kg]
g : 重力加速度	[cm/s ²]
n : 定数	[—]
u : 空気速度	[cm ³ /s ²]
α : ホッパー傾斜壁面が水平となす角	[°]
α_f : 流量係数	[—]
γ : 空気の比重量	[kg/m ³]
ρ_c : 残留物のかさ密度	[g/cm ³]

引 用 文 献

- 1) Kurz, H. P.: Powder Technology, **13**, 57 (1976)
- 2) Sutton, H. M. and R. A. Richmond: Trans. Instn Chem. Engrs., **51**, 97 (1973)
- 3) Albrecht, O.: Aufbereitungs-Technik, **17**, 636 (1976)
- 4) 内海良治: 粉体工学会誌, **18**, 10 (1981)

流動層燃焼装置の流動・燃焼特性[†]

—— 律速段階の簡易判別 ——

A Simple Estimate of the Rate Controlling Step in a Fluidized Combustion Bed

田中 勇武*

Isamu Tanaka

Abstract

This paper describes a method of estimating the rate controlling step during the combustion of char particles in a fluidized bed. The rate controlling step can be estimated from the char burning out time and temperature response of the fluidized bed. The method tested under typical combustion conditions.

著者摘録

回分式流動層燃焼装置を用いて、流動層の上昇温度特性および燃焼時間を測定することによって、燃焼速度の律速段階を推定できる方法を提案した。さらに2, 3の実験を行ない、本推算法によって比較的簡単に律速段階の判別ができることを確かめた。

1. 緒 論

流動層燃焼装置は、ごみ、余剰活性汚泥などの焼却や石炭火力発電にと利用法が拡大されてきている。しかし石炭火力発電については、微粉炭燃焼法がほとんどで、流動層燃焼方式は、その緒についたばかりである。

流動層燃焼装置は、微粉炭の場合と比較して次のような特徴をもつとされている³⁾。

- 1) 流動層内の伝熱係数が大きい。
- 2) 低い温度(800~900°C)で操作できるため、伝熱管の損傷および NO_x の発生が低減できる。
- 3) 原料の微粉砕プロセスを省略できる。

流動層燃焼装置においては、主に流動層部で熱交換を行なわせるため、燃焼粒子は、流動層内部に留まって燃え尽きることが望まれる。しかし燃焼粒子は次第にその粒径が減少するため、流動層部から上方のフリーボード部へ飛び出すようになる。この部分で粒子が燃焼するよ

うになると熱効率の低下や排気温度が上昇して NO_x 発生の増加の原因となる。

燃焼粒子の粒径減少速度およびその粒子のフリーボード部への飛び出しは、燃焼特性および流動化状態に依存していると考えられる。

本報告においては、回分式流動層燃焼装置を用いて、まず、流動化特性を調べた後、流動層部の温度上昇特性および燃焼時間から簡単に燃焼の律速段階を推定する方法を示し、実験値と比較検討した結果について述べる。

2. 解 析

流動層部に着目した熱収支から次式を得る。

$$C_{ps}W \frac{dT}{dt} + hA(T - T_0) + GC_{pa}(T - T_0) = -\frac{\Delta H n_t}{12} \frac{d(\pi \rho_c d^3/6)}{dt} \quad (1)$$

左辺の第1項は、流動層部の蓄熱、第2項は、流動層壁面を通しての熱損失、第3項は、流動化空気による流動層からの熱除去を示す。右辺は、炭素粒子の燃焼による熱生成を示す。

炭素粒子は燃焼するにつれて、粒径が減少し、最終的

[†] 化学工学協会北九州大会(1981. 7 北九州)にて一部発表

* 産業医科大学(〒807 北九州市八幡西区医生ヶ丘)
Tel. (093) 603-1611

には消滅する。この燃焼は、次の過程を経て進行すると仮定される¹⁾。

Step 1 流動層内気泡相から濃厚相への酸素の物質移動過程

Step 2 濃厚相内に存在する炭素粒子表面への濃厚相中の酸素の移動過程

Step 3 炭素粒子表面の炭素と酸素の反応過程

上記の仮定から、Avedesian ら¹⁾は次式を導出している。

$$-\frac{d(\pi\rho_c d^3/6)}{12dt} = \frac{C_0}{n_i/(U-(U-U_{mf})e^{-x})A_t + 1/2\pi Ed + 1/\pi k_s d^2} \quad (2)$$

Step 1~3 の律速段階を仮定すると、(2)式は、Table 1 中の(3)~(5)式のように簡略化される。

(2)式を、 $t=0, d=d_i; t=t, d=d; t=t_c, d=0$ という初期条件および境界条件で積分すると次式を得る。

$$t = \frac{m_i(1-(d/d_i)^3)}{12C_0 A_T(U-(U-U_{mf})e^{-x})}$$

$$+ \frac{\rho_c d_i^2}{96EC_0} \left(1 - \left(\frac{d}{d_i}\right)^2\right) + \frac{\rho_c d_i}{24k_s C_0} \left(1 - \frac{d}{d_i}\right) \quad (6)$$

$$t_c = \frac{m_i}{12C_0 A_T(U-U_{mf})e^{-x}} + \frac{\rho_c d_i^2}{96EC_0} + \frac{\rho_c d_i}{24k_s C_0} \quad (7)$$

(6), (7)式において各律速段階を仮定すると Table 1 中の(8)~(10)式を得る。

次に各律速段階を仮定した場合の流動層内の温度上昇特性を求める。

Step 1, 2, 3 において、それぞれ、(3)式と(8)式、(4)式と(9)式、(5)式と(10)式を(1)式に代入し、初期条件 ($t=0, T=T_0$) と境界条件 ($t=t_c, T=T_c$) のもとで積分すると、各々(12), (13), (14)式を得る。

この温度上昇特性 ($T=T_0$)/(T_c-T_0) を知ることに よって、律速段階を予測できるようになる。

ただし、表欄外で示した N および x の値が必要となる。 N については、既往の文献値を用い、その値を Table 2 に示す。 x 中の燃焼時間 t_c については、実測して求められる。

Table 1 Rate-controlling steps for burning particles in fluidized bed

Rate-controlling step	Mass transfer of oxygen from a bubble phase to a particle phase	Diffusion of oxygen to the surface of a burning particle in a particulate phase	Reaction on the surface of burning particles between oxygen and carbon
Reaction rate of burning particles $-d(\pi\rho_c d^3/6)/12dt =$	$[(U-U_0)(1-e^{-x})+U_0] \times \frac{A_i C_0}{n_i}$ (3)	$2\pi EC_0 d$ (4)	$\pi k_s C_0 d^2$ (5)
Relationship between particles size and reaction time $\frac{d}{d_i} =$	$\sqrt[3]{1-t/t_c}$ (8)	$\sqrt{1-t/t_c}$ $\approx 1 - \frac{1}{2}(t/t_c)$ $-\frac{1}{8}(t/t_c)^2 + \dots$ (9)	$1-t/t_c$ (10)
Change of bed temperature with time $(T-T_0)/(T_c-T_0) =$	$\frac{1-e^{-Nx}}{1-e^{-N}}$ (12)*	$\frac{[(1+1/2N-1/4N^2)(1-e^{-Nx})-x^2/8-x/2+x/4N]}{[(1+1/2N-1/4N^2)(1-e^{-N})+1/4N]}$ (13)*	$\frac{[(1+2/N+2/N^2)(1-e^{-Nx})+x^2-2(1+1/N)x]}{[(1+2/N+2/N^2)(1-e^{-N})-1-2/N]}$ (14)*

$$* N = (hA + GC_{pa})t_c / C_{ps}W, \quad x = t/t_c$$

Table 2 Values used in Eqs. (12), (13) and (14)

$\Delta H = C + O_2 \rightarrow CO_2$ ($\Delta H = -94400 \text{ kcal/kg-mol}$) [6] ;	
$h = 250 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ (at $U=0.6 \text{ m/s}$) [6] ;	$C_{ps} = C_{pa} = 0.24 \text{ kcal/kg K}$ [2]
$h = 300 \text{ kcal/m}^2 \text{ hr } ^\circ\text{C}$ (at $U=0.77 \text{ m/s}$) [6] ;	m_i and W = experimental conditions
$A = \pi D^2 (H_0 + Y) = 3.14 \times 6.7 \times (5.5 + Y)$ [4] ;	t_c = measured value
$N = (hA + GC_{pa})t_c / C_{ps}W$	$x = t/t_c$

3. 実 験

3.1 実験装置

Fig. 1 に回分式流動層燃焼装置の概略を示す。燃焼管は、電気炉で囲まれており、内径 67 mm で分散板からの高さ 500 mm である。分散板には、孔径 1 mm、ピッチ 4 mm のステンレス製多孔板を用いた。流動層の温度は、アルメルクロメル熱電対を Fig. 1 に示すように層底部から挿入した。測温位置は、分散板から 50 mm の高さとした。なお、流動化粒子として用いた砂粒子の静止層高は、55 mm であった。層温度 1173 K に保ったときの層内の温度分布を測定するために層上部から熱電対を挿入し、層内の軸方向あるいは半径方向の温度差を測定したところ 10°C 以内であった。

3.2 実験方法

実験条件を Table 3 に示す。実験手順は、Avedesian らの方法によった。流動層の温度 1173 K および所定の

Table 3 Experimental conditions

Bed	
Sand	
Density	$=2670 \text{ kg/m}^3$
Mean diameter	$=0.7 \text{ mm}$
Bed weight	$=300 \text{ gm}$
Static bed height	$=5.5 \text{ cm}$
Initial bed temperature	$=1173 \text{ K}$
Minimum fluidizing velocity at 1173K	$\approx 0.24 \text{ m/s}$
Char	
Coconut activated carbon	
Initial diameter d_i	$=1.83 \text{ mm}$
% moisture:	0%
% volatic matter less moisture:	4.5%
% inherent ash:	2.5%
% fixed carbon:	93.0%

流速に保った後、計量したチャーを流動層の頂部から層内へ投入した。投入された量は、0.5 から 1.5 g であった。燃焼粒子は、明るく輝き、砂粒子で形成された流動

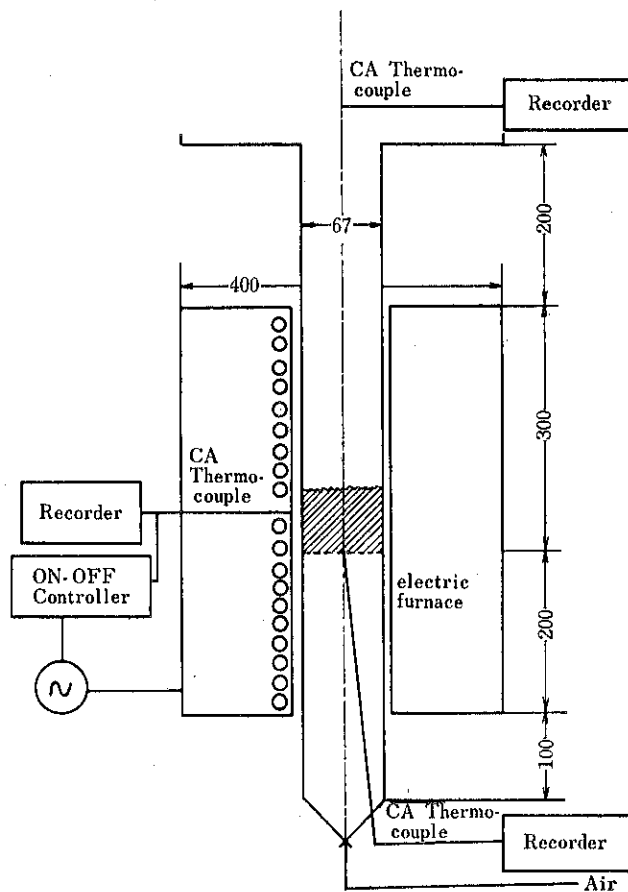


Fig. 1 Experimental apparatus

層が暗紅色であるので白色に見える。この燃焼粒子を観察することにより燃焼時間 t_c を測定した。 t_c は、着火時点から燃焼粒子の白色光が消失するまでの時間とした。一方、着火時点からの流動層温度を記録した。本実験では、この温度変化特性は重要であるため、まず流動層の初期温度 (1173 K) に相当する起電力を打ち消した後、温度変化部分だけを感度よく、データレコーダあるいは、ペン書きレコーダに記録できるようにした。さらにデータレコーダに記録された値と推算式(12)~(14)式と比較できるように、コンピュータで所定の処理を行なった。

4. 実験結果および考察

4.1 流動化開始速度 U_{mf}

粒径 0.7 mm の砂粒子流動層で、層温度を 1123 K から 1273 K まで変化させて、 U_{mf} を測定した。実測値と Wen らの⁵⁾が広範な実験値を整理して得た(15)式と比較して Fig. 2 に示す。

$$U_{mf} = d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g / 1650 \mu \pm 34\% \quad (15)$$

実測値は、(15)式による推算値の上限に偏っているが、これは、測定値を流動層頂部から観察して気泡が発生した時点の流速を U_{mf} としたためと考えられる。実験結果によれば、この温度範囲において、 U_{mf} の値は、ほぼ一定であった。

4.2 燃焼粒子・砂粒子 2 成分系流動層の流動化特性

砂粒子による流動層を所定の層温度、流動化速度に保った後、チャー粒子を投入し、流動化状態を観察して調べた結果を Fig. 3 に示す。図から U/U_{mf} が 1.5 以下では、投入された燃焼粒子は、流動層内に混入することなく層表面に浮遊したまま燃焼することが認められた。この状態は、燃焼装置として望ましくなく、流動化空気速度は U_{mf} の 1.5 倍以上にする必要がある。一方、流動

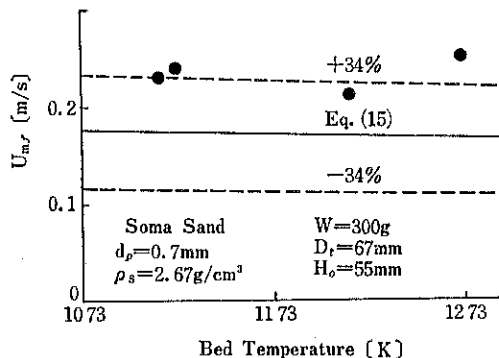


Fig. 2 Minimum fluidizing velocity of Soma Sand

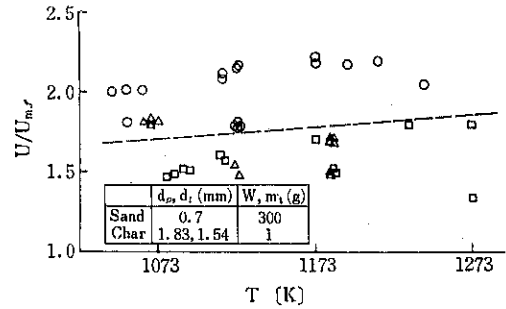


Fig. 3 Fluidizing pattern of sand-char particles
○: Mixing △: partial Mixing
□, Floating

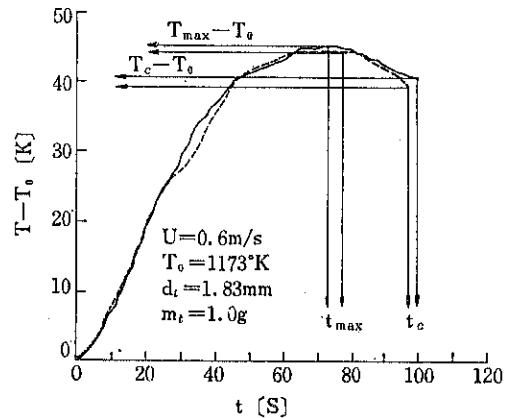


Fig. 4 Temperature response of the fluidized bed of sand to the injection of a batch of char particles.

化空気速度が大きくなると、流動層からの粒子の飛び出し量が増加することが予測される。このことから最適な流動化空気速度が存在すると考えられ、本実験範囲の結果によれば 2 以上に U/U_{mf} を保てば、砂粒子と燃焼粒子とは完全に混合することから U/U_{mf} は 2~3 とすることが望まれる。2 成分粒子の混合に対して、層温度の影響は、顕著には認められなかった。

4.3 燃焼特性

Fig. 4 に同一実験条件で 2 回繰返して得られた温度上昇特性の結果を示す。ほぼ再現性のあるデータが得られていることがわかる。

層温度は、着火直後から上昇し始め、次第に上昇速度がゆるやかとなり、最大上昇温度 ($T_{max} - T_0$) を経て、下降し始め、燃焼粒子が燃え尽きる時間 t_c における層温度 ($T_c - T_0$) まで記録された。

燃焼の律速段階を予測するため、測定された温度特性と Table 1 中の(12)~(14)式と比較する。その際、温度測定値として燃焼時間 t_c で 10 等分割したときの値を選ん

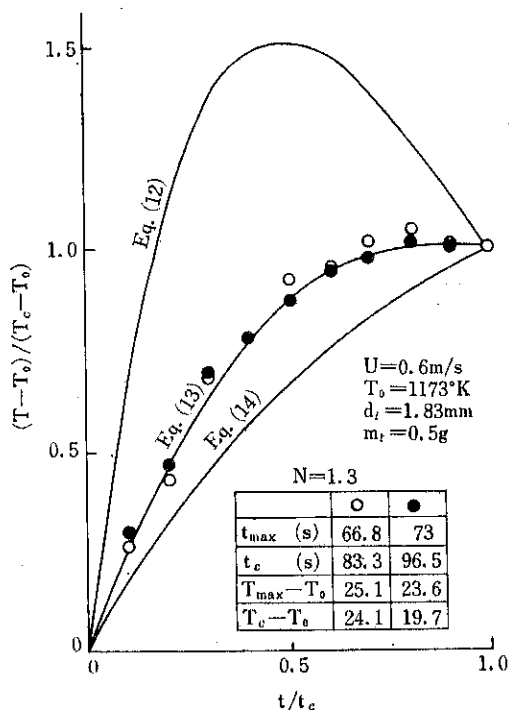


Fig. 5-a Temperature response of the fluidized bed of sand to the injection of a charge of burning particles

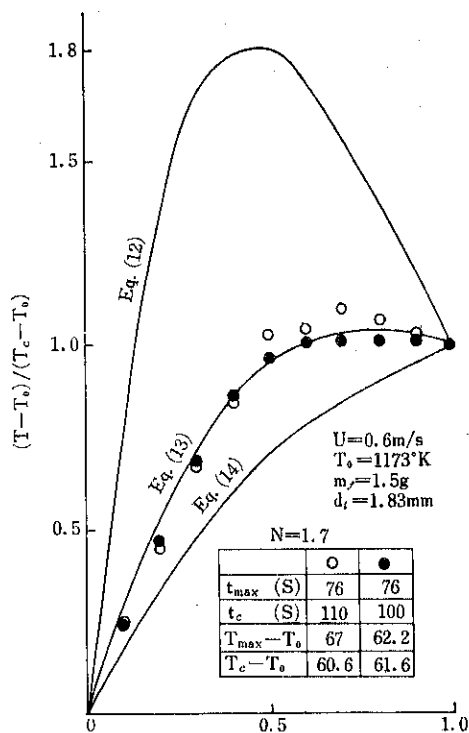


Fig. 5-c Temperature response of the fluidized bed of sand to the injection of a charge of burning particles

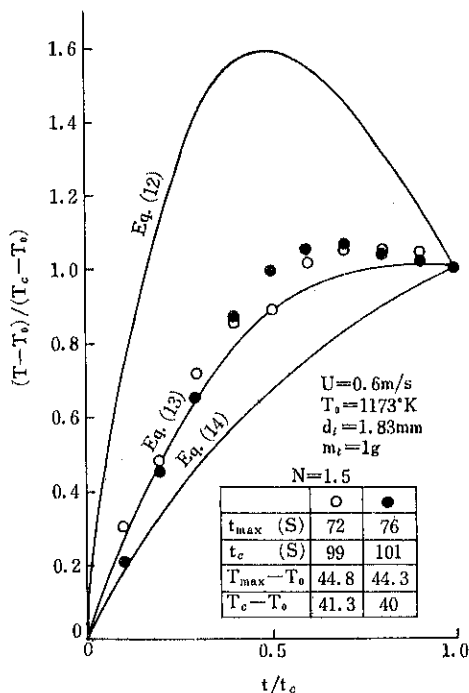


Fig. 5-b Temperature response of the fluidized bed of sand to the injection of a charge of burning particles

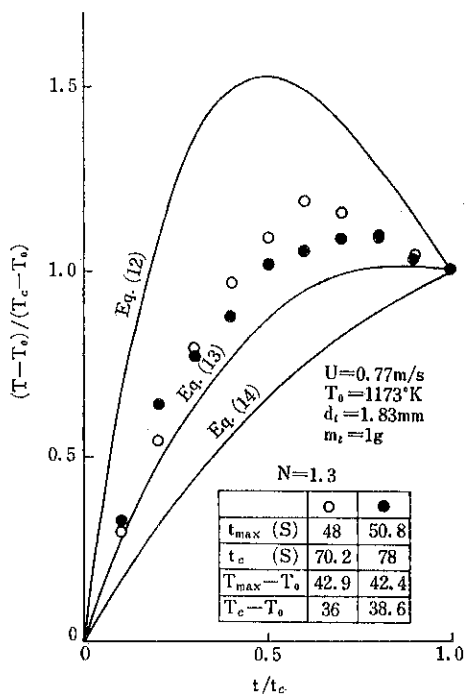


Fig. 5-d Temperature response of the fluidized bed of sand to the injection of a charge of burning particles

だ。その結果を Fig. 5-a, b, c, d に示す。

いずれの実測値も流動層内の濃厚相部における酸素の移動過程を律速と仮定した推算線(3)式に近い結果が得られた。本実験においては、燃焼粒子量や流動化空気速度を変化させたが、本実験範囲内では、その影響は認められなかった。この律速段階の結果は、ほぼ同様な条件下で実験を行なった Avedesian ら¹⁾の推定と一致している。

5. 結 論

- (1) 流動化開始速度の実測値は、Wen らの整理式と一致した。
- (2) 砂粒子で形成させた流動層中に燃焼粒子を投入する場合、流動化空気速度 U が流動化開始速度 U_{mf} の 1.5 倍以下では、流動層中に燃焼粒子は混入せず、層表面上に浮遊した状態で燃焼することが認められた。
- (3) 回分式流動層を用いて、層の上昇温度特性と燃焼時間を実測することによって、比較的簡単に燃焼粒子の燃焼過程の律速段階を予測できる方法を提案し、さらに、実験値と比較検討した結果、本実験条件下の燃焼状態では、濃厚相内の酸素の移動過程が律速であると予測された。

使 用 記 号

A : heat transfer area ($=\pi D^2(H_0+Z)$), [m²]
 A_T : cross-section area of reactor, [m²]
 C : molar concentration, [kg-mol/m³]
 C_0 : inlet oxygen concentration, [kg-mol/m³]
 C_p : oxygen concentration in particulate phase, [kg-mol/m³]
 C_s : oxygen concentration at char surface, [kg-mol/m³]
 C_{pa}, C_{ps} : heat capacity of air and, bed respectively, [kcal/kg · K]
 D : bed diameter, [m]
 d : diameter of burning particle, [m]
 d_i : initial char diameter, [m]
 d_p : diameter of sand particle, [m]
 E : oxygen diffusion coefficient in particulate phase, [m²/s]
 G : mass air flow rate, [kg/s]
 g : gravitational acceleration, [m/s²]

h : bed to wall heat transfer coefficient, [kcal/m² · s · K]
 ΔH : heat of reaction ($C+O_2 \rightarrow CO_2$), [kcal/kg-mol]
 H_0 : static bed height, [m]
 k_s : combustion rate constant, [m/s]
 m_i : initial charged weight of char, [kg]
 N : ratio of heat capacity of removal to bed ($= (hA + C_{pa}G) t_c / C_{ps}W$),
 n_i : initial number of char ($= m_i / (\pi \rho_c d_i^3 / 6)$),
 r : radial distance from center of particle, [m]
 T : bed temperature, [K]
 T_c, T_{max} : bed temperature at t_c and t_{max} , respectively, [K]
 T_0 : initial bed temperature, [K]
 t, t_c, t_{max} : time, burn out time and the time when the bed temperature becomes maximum, respectively, [s]
 U : superficial air velocity, [m/s]
 U_{mf} : minimum fluidizing velocity, [m/s]
 W : holdup of sand particles, [kg]
 x : reduced time ($= t/t_c$), [-]
 Y : expanded bed height, [m]
 Z : number of transfer units,
 ρ_c : carbon density of char, [kg/m³]
 ρ_g : air density, [kg/m³]
 ρ_s : density of sand particles, [kg/m³]
 μ : air viscosity, [kg/m · s]

引 用 文 献

- 1) M. M. Avedesian and J. F. Davidson: Trans. Instn. Chem. Engrs., **51** 121 (1983)
- 2) D. Kunii and O. Levenspiel: Fluidization Engineering, John Wiley & Sons, London, p. 296 (1969)
- 3) D. G. Skinner: The Fluidized Combustion of Coal, National Coal Board, p. 8 (1970)
- 4) I. Tanaka et al.: Instn. Chemical Enggrs. Symposium series No. 59 4-2 (1980)
- 5) C. Y. Wen and Y. H. Yu: AIChE J. **12** 610 (1966)
- 6) K. Yoshida: Fluidized Combustion Conference, Inst. of Fuel, p. RAP/B-1 (1975)

遠心バランス法による粒度分布測定

A New Particle Size Distribution Apparatus Based on Unbalance by Centrifugal Sedimentation

荒川 正文*	下村 玄**	今村 晃**
Masafumi Arakawa	Gen Shimomura	Akira Imamura
矢沢 尚彦**	彼谷 憲美***	北井 宏美***
Naohiko Yazawa	Noriyoshi Kaya	Hiromi Kitai

Abstract

A new apparatus for the measurement of particle size distribution based on the unbalance caused by centrifugal sedimentation was made on an experimental bases. The size distributions obtained by this method with a constant revolution of the rotor were compared with those measured by other methods using the same sample.

Furthermore, in order to shorten the measuring time and expand the measuring size range, some additional attempts were conducted with a linear acceleration followed by a constant revolution of the rotor. They gave similar results of size distribution to the measurements at a constant revolution.

著者摘録

遠心沈降によるロータのアンバランスから粒度分布測定を行なう新しい装置を試作した。この方法を用いて定速回転で得られた粒度分布結果を他の方法による測定値と比較した。

さらに、測定時間を短くし、測定範囲を拡大するため、直線的に回転数を増加させ、その後、一定回転にする方法を試みた。この方法を定回転での測定と比較すると、同じ測定結果が得られることがわかった。

1. はじめに

粉体の粒度分布測定法にはさまざまな方法があるが、このうち、最も信頼性が高い方法に液相沈降法がある。この液相沈降法で、微粒子の粒度を測定するため、重

力に換えて、遠心力を粒子に加え、遠心沈降する粒子懸濁液に光を照射し、光の透過度から粒度分布を求める方法が従来用いられている。

しかし、この方法では、粒子がサブミクロン域になると、光の波長と同じ次元になること、また、物質によって異なる透過係数の取扱いが問題となってくる。

そこで、光透過法にかわる、新しい方法として粒子の沈降に伴う重心の移動を検出し、これより粒度分布を求める方法が提案されている¹⁾。

ここでは、この重心移動を検出し、コンピュータを利用し、迅速に粒度解析をする装置を試作し、粒度分布を測定したので、報告する。

また、測定範囲を広げる目的で、遠心力を与えるロータの回転を、測定時間とともに増加させて、粒度分布測定を行なう方法についても検討した。

* 京都工業繊維大学工学学部

(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)

Tel. (075) 791-3211 (代)

** 株式会社 明石製作所

(〒160 東京都新宿区西新宿2-4-1 新宿NSビル)

Tel. (03) 349-8922

*** 株式会社 細川粉体工学研究所

(〒573 枚方市招提田近1-9)

Tel. (0720) 57-3721

2. 測定方法

均一に懸濁した試料をセルに封入し、回転ロータに装着した後、ロータの釣合いを保つ。

その後、ロータを回転させると、粒子は遠心沈降し、セルの重心が移動する。

この重心移動量 ϵ を釣合試験機で、アンバランス量として検知すれば、遠心力によるアンバランス量の沈降曲線が得られる。

角速度 ω の遠心力場において、半径 r の粒子に関する運動方程式は、次式で示され、

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\mu_L} \right) \omega^2 r^2 x \quad (1)$$

ここで、 ρ_P : 粒子密度 [g/cm³]
 ρ_L : 媒液密度 [g/cm³]
 μ_L : 媒液粘度 [g/cm³sec]
 x : 半径方向の距離 [cm]

である。

(1)式で

$$K = \frac{2}{9} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\mu_L} \right) \omega^2 r^2 \quad (2)$$

とおき、 $t=0$ において $x=x_i$ とすると

$$\ln \frac{x}{x_i} = K\omega^2 r^2 t \quad (3)$$

$$x = x_i e^{K\omega^2 r^2 t} \quad (4)$$

となる。

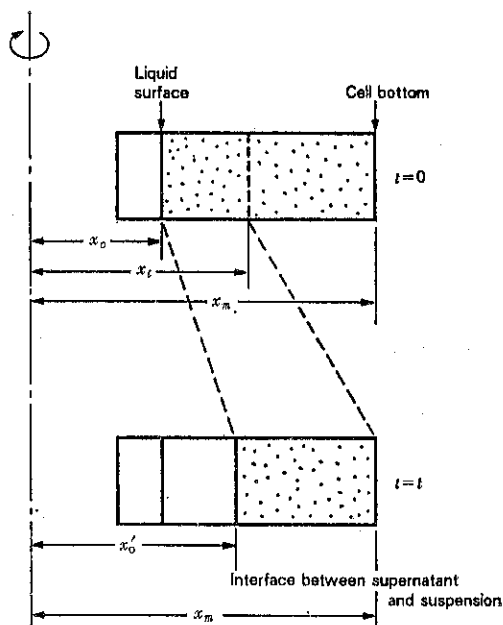


Fig. 1 Eccentric distance caused by centrifugal sedimentation

セル内での粒子沈降による重心移動の機構を、Fig. 1のように、2つに分けて考える。

a) $x_i \sim x_m$ 間に均一に分布している粒子の完全沈降による重心移動

b) $x_0 \sim x_i$ 間にある粒子の沈降に伴う重心移動

上記 a) の重心移動量を ϵ_a 、b) によるものを ϵ_b とする。

回転系全体の質量 M 、セル内の粒子質量 m とすると、 $x_i \sim x_m$ 間に分布する粒子質量 m_a は

$$m_a = \frac{x_m - x_i}{x_m - x_0} m \quad (5)$$

初期の重心移動量 ϵ_0 、重心移動後の移動量 ϵ_1 とおく、

$$\epsilon_0 M = m_a \left(\frac{x_i + x_m}{2} \right) \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \quad (6)$$

$$\epsilon_1 M = m_a x_m \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \quad (7)$$

(6)(7)より

$$\epsilon_a = \epsilon_1 - \epsilon_0 = \frac{m_a}{M} \left(\frac{x_m - x_i}{2} \right) \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \quad (8)$$

粒子が x_i から x_m まで、時間 t で沈降するとき、

$$x_m = x_i e^{K\omega^2 r^2 t} \quad (9)$$

より、

$$x_m - x_i = (1 - e^{-K\omega^2 r^2 t}) x_m \quad (10)$$

従って

$$m_a = \frac{(1 - e^{-K\omega^2 r^2 t}) x_m m}{x_m - x_0} \quad (11)$$

$$\epsilon_a = \frac{m}{M} \frac{(1 - e^{-K\omega^2 r^2 t})^2 x_m^2}{2(x_m - x_0)} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \quad (12)$$

となる。

一方、 $x_0 \sim x_i$ 間に存在する粒子質量 m_b とすると、初期重心移動量、重心移動後の移動量を ϵ_0' 、 ϵ_1' とすると、

$$\epsilon_0' M = m_b \left(\frac{x_i + x_0}{2} \right) \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \quad (13)$$

$$\epsilon_1' M = m_b \left(\frac{x_m + x_0'}{2} \right) \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \quad (14)$$

ここで x_0' は、重心移動後の粒子懸濁液と、清澄液との界面位置である。

x_0 と x_0' の間には、(4)と同様に

$$x_0' = x_0 e^{K\omega^2 r^2 t} \quad (15)$$

の関係があり、これより

$$\begin{aligned} \epsilon_b &= \epsilon_1' - \epsilon_0' \\ &= \frac{m_b}{M} \left(\frac{x_m + x_0 e^{K\omega^2 r^2 t} - x_i - x_0}{2} \right) \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \end{aligned} \quad (16)$$

ここで、 m_b は、次式で示される。

$$m_b = \frac{x_i - x_0}{x_m - x_0} m \quad (17)$$

(16)(17)式を組合せ、(9)式を代入して整理すると

$$\varepsilon_b = \frac{m}{M} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \times \frac{(e^{Kr^2\omega^2 t} - 1)(x_m^2 e^{-Kr^2\omega^2 t} - x_0^2)}{2(x_m - x_0)} \quad (18)$$

ロータ全体の重心移動量 ε は $\varepsilon = \varepsilon_a + \varepsilon_b$ より, (12)(18) 式から

$$\varepsilon = \frac{m}{M} \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \times \frac{(e^{Kr^2\omega^2 t} - 1)(x_m^2 e^{-Kr^2\omega^2 t} - x_0^2)}{2(x_m - x_0)} \quad (19)$$

一般に釣合試験において²⁾, ロータの半径 R , 質量 M , 偏心量を e とおくと, ロータに加わる遠心力 P は

$$P = \omega^2 M e \quad (20)$$

で示され, Me は遠心力 P と一義的關係があり,

$$U = Me \quad (21)$$

をアンバランス量と言う。

ここで, Fig. 2 において, このアンバランス状態を, (b) のように考え, 質量 M の完全釣合ロータに質量 m のおもりが半径 R の位置に加わり, アンバランスに至ったと考え,

$$e = \frac{mR}{M} \quad (22)$$

で表わされ, 本測定器でのアンバランスは(19)式より

$$U(t) = m \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \times \frac{(e^{Kr^2\omega^2 t} - 1)(x_m^2 e^{-Kr^2\omega^2 t} - x_0^2)}{2(x_m - x_0)} \quad (23)$$

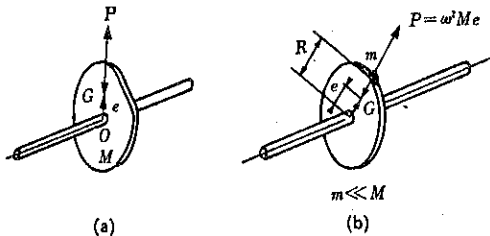


Fig. 2 Equivalent unbalance on a rotor

で示される。(但し, $\varepsilon = e$ とする.)

ロータの回転をリニアに加速させた場合, 一般的に角速度 ω は, 次式で示され,

$$\omega = \omega_0 + at \quad (24)$$

(3)(4)式は, 次のとおりになる。

$$\ln \frac{x}{x_i} = Kr^2 \left(\frac{a^2}{3} t^3 + a\omega_0 t^2 + \omega_0^2 t \right) \quad (25)$$

$$\frac{x}{x_i} = e^\tau \quad (26)$$

但し, ここで,

$$\tau = Kr^2 \left(\frac{a^2}{3} t^3 + a\omega_0 t^2 + \omega_0^2 t \right) \quad (27)$$

である。

一定回転に達する時間 T_c 以前の $t \leq T_c$ の期間では, そのアンバランス量 U は, (19)式より

$$U(t) = m \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \frac{(e^\tau - 1)(x_m^2 e^{-\tau} - x_0^2)}{2(x_m - x_0)} \quad (28)$$

$t > T_c$ の一定回転期間では, その時間を t_c とおくと

$$t = T_c + t_c \quad (29)$$

また, アンバランス量 U は, 次のように示され,

$$U(t) = U(T_c) + U(t_c) \quad (30)$$

$U(T_c)$ は, (28)式より

$$U(T_c) = m \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \times \frac{(e^{\tau(T_c)} - 1)(x_m^2 e^{-\tau(T_c)} - x_0^2)}{2(x_m - x_0)} \quad (31)$$

ここで

$$\tau(T_c) = Kr^2 \left(\frac{a^2}{3} T_c^3 + a\omega_0 T_c^2 + \omega_0^2 T_c \right) \quad (32)$$

である。

一定回転期間 (時間 t_c) では,

$$U(t_c) = m_c \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \times \frac{(e^{Kr^2\omega_c^2 t_c} - 1)(x_m^2 e^{-Kr^2\omega_c^2 t_c} - x_c^2)}{2(x_m - x_c)} \quad (33)$$

ここで, x_c は $t = T_c$ において, セル内で粒子が存在する懸濁液と清澄液の界面位置であり, m_c は定回転期間に入る際に懸濁していた粒子質量である。

x_c, m_c は, (34), (35)式に従って求められる。

$$x_c = x_0 e^{\tau(T_c)} \quad (34)$$

$$m_c = \frac{x_0' - x_0}{x_m - x_0} m \quad (35)$$

ここで x_0' は $t = T_c$ において完全沈降に至る粒子の $t = 0$ における位置である。

$$x_0' = x_m e^{-\tau(T_c)} \quad (36)$$

(36)式を代入して

$$m_c = \frac{x_m e^{-\tau(T_c)} - x_0}{x_m - x_0} m \quad (37)$$

(37), (33)式より, $U(t_c)$ は

$$U(t_c) = \frac{x_m e^{-\tau(T_c)} - x_0}{x_m - x_0} m \left(\frac{\rho_P - \rho_L}{\rho_P} \right) \times \frac{(e^{\tau_c} - 1)(x_m^2 e^{-\tau_c} - x_0^2 e^{2\tau(T_c)})}{2(x_m - x_0 e^{\tau(T_c)})} \quad (38)$$

ここで

$$\tau_c = Kr^2 \omega_c^2 t_c \quad (39)$$

で, ω_c は $t = T_c$ における角速度 ω である。

(23), (28), (38)式から, 一般に

$$U(t) = mA(r, t) \quad (40)$$

と整理することができる。

そこで, 時間 $t = t_i$ における, アンバランス量 $U(t_i)$ を求め, 各粒子半径 r_j の t_i における $A(r_j, t_i)$ を計算で算出すると

測定に入る。

4. 測定結果

測定は、回転数 1300, 2500 r.p.m の一定回転と、0 r.p.m より、3000 r.p.m へ Fig. 6 の条件に従い、加速してゆきその後一定回転とする 3 条件で測定した。

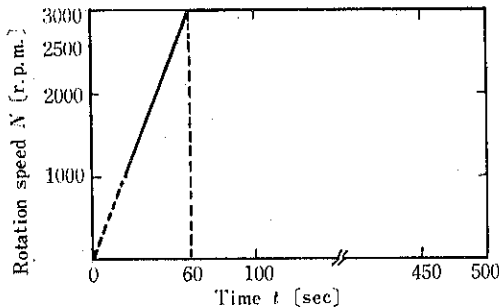


Fig. 6 Variation of rotor speed-Linear acceleration followed by constant rotation

リニア加速後、一定回転とする方法は、測定時間の短縮化と、測定粒径範囲の拡大を目的として計画したものである。

一定回転の条件におけるアンバランス量の沈降曲線の例を Fig. 7 に示す。

この図において、横軸は測定時間、縦軸は基準アンバランス量に対する相対変化量 [%] を示し、アンバランス量自体は(2)式により、[g・mm] の単位を持つ。

Fig. 8 は、一定回転における同一試料 4 回の測定結果を示したもので、再現性を検討したものである。

測定回数は少ないが、一応バラツキの少ない結果を与えている。

沈降天秤、電気抵抗法、光透過法との測定比較を、Fig. 9 に示す。

これによると、光透過法が最も粗い傾向を示し、沈降天秤と本測定法は、よく類似して、最も細かい結果を与

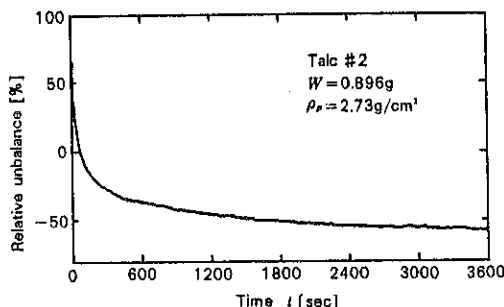


Fig. 7 Sedimentation curve of the unbalance

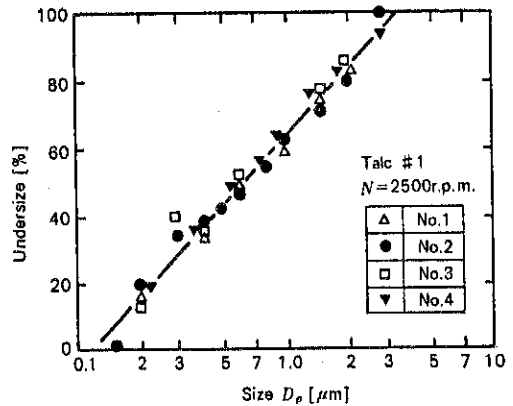


Fig. 8 Reappearance of the measurements

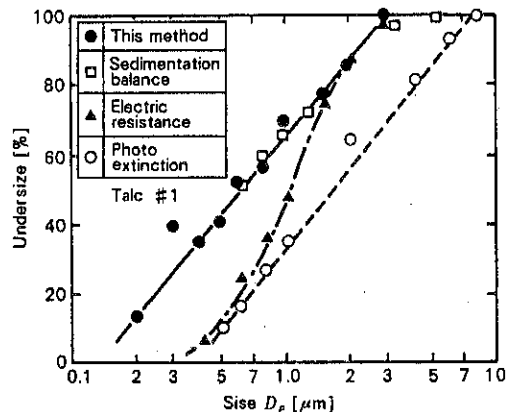


Fig. 9 Comparison of measuring methods

えるのに対して、電気抵抗法は、その中間を占めている。

この特徴は、炭酸カルシウムの場合も、同様な傾向を示し、測定試料に依存しない³⁾。測定法自体の特性と考えられる。

測定範囲の拡大を目的として、リニア加速後、一定回転するロータでの測定結果の例を Fig. 10, 11 に示す。

測定試料として炭酸カルシウムおよびタルクの微粉を用いた。

Figs. 10, 11 では、リニア加速の場合回転数が低いと、ピックアップで検出できる振幅が小さくなり、感度が低下するので、ロータ回転数が 1000 r.p.m に達したときより、測定値をコンピュータに入力した。

定回転での測定と、リニア加速後一定回転とする測定では多少、測定結果が異なっているが、試料により測定値のバラツキに偏りがあるものの、バラツキを考慮すると、ほぼ同じ粒度分布を示していると考えられる。

なお、リニア加速の後一定回転とする測定は、Fig. 3 に示した装置を改良した、試作測定装置により行なった。

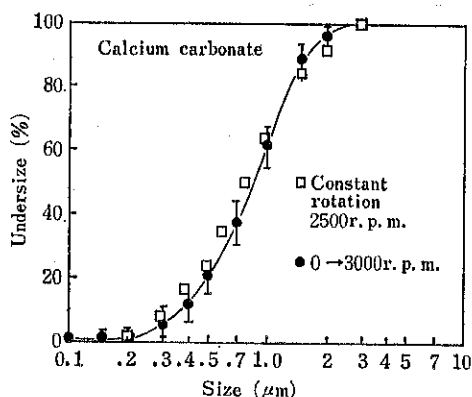


Fig. 10 Comparison of the measurement in the case of calcium carbonate

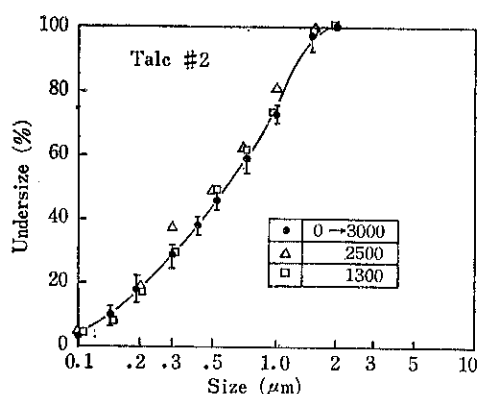


Fig. 11 Comparison of the measurement in the case of Talc

したがって、定回転とリニア加速後定回転とする測定は装置による測定誤差も考慮する必要がある。

ただし、測定方法、測定精度などは全く同一条件に設定した。

また、リニア加速の測定には、空運転のブランク値から補正する必要があるが、ブランク値の測定は事前に12回測定し、その平均値をとり補正基準とした。

5. 結 論

鈎合試験機を応用した新しい粒度分布測定法を紹介しこれに基づいた測定装置を試作した。

この測定法では、粒子の沈降に伴う重心移動から直接粒度分布を求めるため、光透過法のような吸光係数の影響を受けない利点を持つ。

また、沈降中の粒子による重心移動も検知するので、完全沈降に至らない時間でも、粒度分布測定が可能である。

試作した装置により、従来の粒度分布測定法に基づく測定結果と近似した結果が得られた。

又、測定時間の短縮化と測定範囲の拡大を目的としてリニア加速後、一定回転で測定する方法を試み、定回転測定と比較し、ほぼ同じ粒度分布が得られた。

今後測定回数を増やし、装置の改良に努め、粒度分布測定器として簡便で、かつ精確な測定器となるよう研究を進めてゆきたい。

記 号

$A(r, t)$: coefficient of the matrix	[mm]
a : constant acceleration of the rotor speed	[1/sec ²]
D_p : particle diameter	[cm]
e : eccentric distance	[cm]
e_0, e_0' : initial eccentric distance	[cm]
e_1, e_1' : eccentric distance after sedimentation	[cm]
K : constant for a given measurement	[sec/cm ²]
k : spring constant	[dyne/cm]
P : centrifugal force	[dyne]
R : equivalent radius of the rotor	[cm]
r : particle radius	[cm]
r_i : radius of a concerned particle	[cm]
T_c : interval of constant acceleration	[sec]
t : time	[sec]
t_c : time of constant revolution	[sec]
$U(t)$: unbalance	[g-mm]
M : total mass of the rotating system	[g]
m : mass of particles in the cell	[g]
m_a : mass of particles located between x_i and x_m at $t=0$	[g]
m_b : mass of particles located between x_0 and x_i at $t=0$	[g]
m_c : mass of particles suspended at $t=T_c$	[g]
x : position in the radial direction	[cm]
x_i : position of the particles to reach the cell bottom at $t=t$	[cm]
x_m : position of the cell bottom	[cm]
x_0 : position of the surface of suspension	[cm]
x_0' : position of the boundary between the supernatant and the suspension	[cm]
$\varepsilon_a, \varepsilon_b$: displacement of the center of gravity	[cm]

μ_c : viscosity of dispersion medium

[g/cm sec]

ρ_L : density of dispersion medium [g/cm³]

ρ_P : density of particles [g/cm³]

ω : angular speed [1/sec]

ω_0 : initial angular speed [1/sec]

ω_c : constant angular speed [1/sec]

τ_c, τ_l : non-dimensional variables [-]

χ : amplitude of vibration [cm]

参考文献

- 1) 水渡, 荒川他: 応用物理, **32**, 823 (1963)
- 2) 三輪, 下村: 「回転機械のつりあわせ」 p. 68 (1976)
コロナ社
- 3) 荒川, 下村他: 材料, **33**, [372] 1141 (1984)
- 4) 荒川, 下村他: KONA, [2] 35 (1984)
- 5) 荒川, 下村他: 粉体工学会誌 **21**, [12] 768 (1984)

特許一言メモ

No. 57

——発明者と出願人のちがい——

日本の特許・実用新案の出願数は昭和58年度で46万件もあり、その内の84.5%は内国法人によるものである。つまり、これら法人を出願人としたものが全出願件数の8割以上を示めていることになる。

ところで、これらの出願も発明者又は考案者（以下省略し、発明者と記す）になると実際に発明や考案を行った個人（もちろん複数人でもよい）ということになる。これは、発明は自然人によってなされる、との点から個人に限られ、法人が発明者になることは認められていない。したがって、発明者と出願人とは一致しない場合が多い。発明者が自分で出願すれば発明者が同じく出願人となり、発明者から発明について特許を受ける権利を他人に譲渡すれば、その譲り受けた人が出願人となる。そ

して、出願された発明が特許権となって権利を受けるのは出願人の方であり、それによって得られる利益については出願人との間で交わす「特許を受ける権利の譲渡」の契約書によって行われる。そのため多くの企業では従業員が仕事として行った発明（職務発明）については、特許を受ける権利を企業に譲渡する旨の契約書や社内規定を作っている。

なお、一度出願されると発明者の変更はきわめて難しいのに対し、出願人の方は権利の全部、あるいは一部を譲渡することにより、出願人の変更や追加も自由に行える点も発明者と出願人とのちがうところである。

（技術資料室）

溶融硫黄の固化形態と機械的強度の関係

Relationship between Mechanical Strengths and Solidified Forms for Sulphur Melts

関口 勲* 中田 宏志**
Isao Sekiguchi Hiroshi Nakada

Abstract

Sulphur melt by-products obtained from petroleum refineries are solidified by the existing sulphur forming processes. These include: (1) formation of well rounded and uniform sulphur granules due to the layering particle growth in spouted bed spray granulators (SP), (2) sulphur prills formed by prilling instalations such as air prilling towers (AP) or water prilling vessels (WP), (3) flaked or slate-shaped sulphur products solidified rapidly on the external surface of drum flakers (DF) or steel belt flakers (BF), and (4) irregular-shaped products crushed in the size of ultimate particles of the mass, after naturally cooling to form solid sulphur in a suitable vessel (CR). The sulphur forms outlined above are abbreviated in the parentheses.

The investigation has been undertaken to evaluate the strength properties of sulphur forms because the generation of sulphur fines which occurs when handling these products causes severe problems. In the compressive strength test of stress-strain relation for heaped beds of sulphur forms, irregular-shaped and flaked sulphur forms (CR, DF, BF) are coarsely broken as compared with spherical ones (SP, AP, WP). The failure of these forms, in drop strength tests, brings about the degradation of smaller sizes, and especially hollow prills (AP) and thin flakes (DF) are easily broken. By contrasts, the friability of thin flakes for abrasive strength tests is less than that of other forms, while irregular-shaped and thick flaked forms (CR, BF) tend to show excessive wear.

著者摘録

石油精製で副生する溶融硫黄は次の方法で固化される。すなわち(1)噴流層スプレー造粒装置によってつくられる球状硫黄 (SP), (2)エア・プリリング塔 (AP) またはウォータ・プリリング槽 (WP) からの中空を含む球状硫黄 (プリル), (3)ドラム・フレーカー (DF) またはスチールベルト (BF) によるフレーク状硫黄, および(4)容器内の溶融硫黄を自然冷却し, 適当に破碎した不規則形状硫黄 (CR). () 内の記号はそれぞれの方法でつくられた固化硫黄を示す。元来, 固体硫黄は各種のハンドリングに際して微粉末を発生しやすいので, ここでは圧縮, 落下および摩擦 (回転ドラム法) の強度試験を行って, 硫黄の固化形態に関連した破壊と粉化の問題を取り扱った。σ-ε 関係の圧縮強度では不規則形状とフレーク状の硫黄 (CR, DF, BF) が球状硫黄 (SP, AP, WP) に比べて粗く破壊される。特に, 中空球状のプリル (AP) や薄いフレーク状 (DF) の硫黄は落下強度試験において破壊されやすい性質を示すが, この DF は摩擦強度試験での粉化が最も少ない。しかし, 不規則形状 (CR) や厚いフレーク状 (BF) の硫黄は摩擦による粉化が著しい。

* 中央大学理工学部工業化学科
〒112 東京都文京区春日1-13-27
Tel. (03) 813-4171

** 現在・旭硝子株式会社船橋工場製造部 技術開発室

1. 結 言

化学工業の主要原料である硫黄の単体はおもに土硫黄、火山・温泉地方などから産出されていたが^{*}、最近では石油精製（重油脱硫）や天然ガスの処理で副生する熔融硫黄の利用が大幅に増加している。この種の熔融硫黄については貯蔵、輸送、供給あるいは使用目的によって、過熱水蒸気による加熱熔融状態のまま取り扱う方式と、ブロック状、フレーク状あるいは球形粒状に固化処理を行う方式がある。前者の方式ではポンプ、配管、貯蔵タンク、ローリー、タンカーなどに対して特別な水蒸気加熱設備を必要とし、後者の方式では固化硫黄のハンドリングに際して粉塵の発生を伴い、火災事故、粉塵爆発、作業環境の悪化などの問題がある。

熔融硫黄の固化処理を行う方式には自然固化法、ベルト・フレーカー法、ドラム・フレーカー法、エア・プリリング塔法、噴流層スプレー造粒法およびウォータ・プリリング槽法があり、それぞれの処理法によってブロック状、厚形フレーク状、薄形フレーク状および球形粒状の固化硫黄が得られる。この種の硫黄は常温で黄色の分子性結晶の集合体であって、同素体（ S_{α} , S_{β} , S_{γ} ）のうちで最も安定な S_{α} である。また、固化処理法によって

は硫黄の微結晶の成長状態が異なるので、各種の固化硫黄はすべて均一な材質とはいえないが、ここでは一般に実用化している固化処理法によって生成した状態での固化硫黄が本実験の対象材料である。本報告では上述の各種固化処理法によって得られた固化硫黄について圧縮、落下および摩耗の材料強度試験を行って、各固化処理法に応じた硫黄の固化形態と強度（粉化率）の関係をとり扱った。

2. 固化処理法の特徴

Fig. 1 は熔融硫黄の固化処理法に関する 6 種の装置類を示し、これらには以下のような特徴がある。

(1) 自然固化法

コンクリート、アルミニウムなどによる大型の容器内に熔融硫黄を流し込み、そのまま自然冷却して固化したものをエア・ハンマー、エア・ドリルなどで粗く破碎する。この固化硫黄の形状は大小各様のブロック状であって、この場合の試料を CR とする。

(2) ベルトフレーカー法

ステンレス製のベルト上に熔融硫黄を流し落として、これをベルト裏面から水冷して厚い板状（厚さ：約 5 mm）にし、ベルトの排出口で破碎機により適当な大き

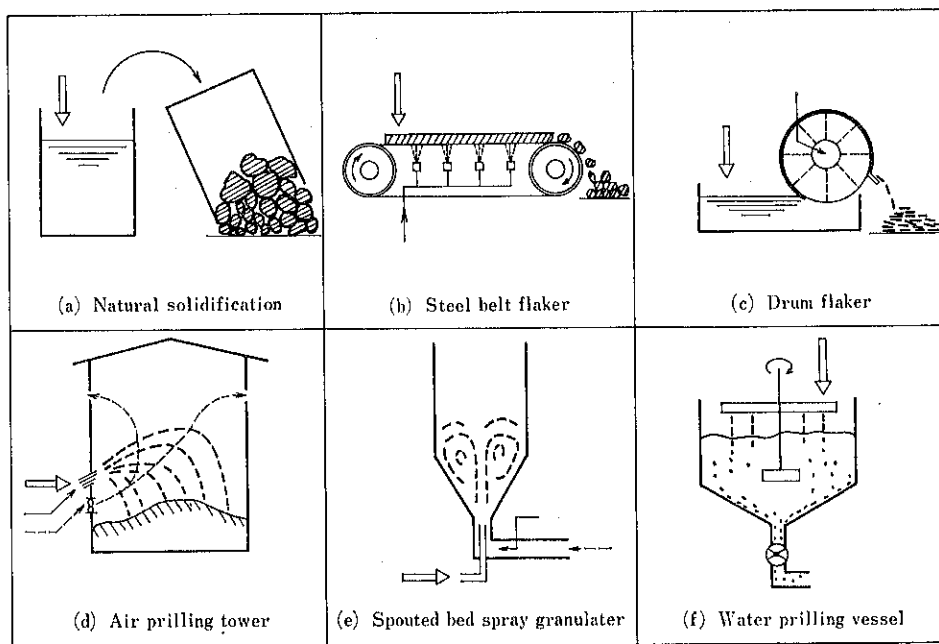


Fig. 1 Schematic representation of different sulphur forming methods.

^{*} 米国ではルイジアナ、テキサスなどのフラッシュ硫黄、カナダ、フランスなどでは天然ガス中の硫化水素からの回収硫黄として産出される。

さに破碎する。この固化硫黄は厚形フレーク状であって、この試料を BF とする。

(3) ドラム・フレーカー法

回転ドラム内面の水冷によってドラム表面上の付着溶融硫黄を固化し、これをナイフで剝離して厚さの薄い(厚さ: 約 0.5mm)フレーク状硫黄にする。この試料は薄形フレーク状で、DF とする。

(4) エア・プリリング塔法

大形のプリリング塔の側壁面のノズルから溶融硫黄を噴射し、これと同時にスプレー水滴と、ファンからの空気流によって溶融硫黄の液滴を球状に固化させる。この試料は中空の粒子を含み、AP とする。

(5) 噴流層スプレー造粒法

スプレー水滴を含む冷却用空気流によって噴流層を形成している硫黄造粒核に対して、ノズルから溶融硫黄を噴射して大きい球状硫黄をつくる。この試料を SP とする。

(6) ウォータ・プリリング槽法

別名で水中滴下型造粒法といい、攪拌槽中の水に溶融硫黄を滴下して球状に固化を行う。この試料は部分的に中空の粒子を含み、WP とする。

以上の固化処理による硫黄はすべて石油精製における副生硫黄であって、純度が 99.50~99.99% (重量)である。これらの見かけ密度と空間率は Table 1 に示す。また、粒度分布についてはフルイ分析 (JIS Z 8801) の結果を Table 2 に示す。ただし、BF では 5.66mm 以上

の粒度の試料についてノギスで短軸径を測り、この値をフルイの目開きに合わせた。CR では大きな団塊状の硫黄を実験室で破碎した試料の粒度である。Fig. 2 は各種の固化処理を行った硫黄の形態を示し、ブロック状 (CR)、薄形フレーク状 (DF)、厚形フレーク状 (BF) および球状 (SP, WP, AP) の形態がある。

3. 強度試験法

3.1 試験装置

静的強度試験法として Fig. 3 は圧縮強度試験装置の概要を示す。内径 38 [mm] のシリンダー④内の試料は油圧シリンダー①とプランジャー②によって圧縮される。このプランジャーの降下速度は 0.08 [mm/sec] である。圧縮に伴う試料層の変位測定には差動変圧器③と記録計を用い、これと同時に圧縮力についてはシリンダー下部のロードセル⑥に動歪計と記録計を用いて測定する。なお、別口の球状粒子 1 個の圧縮強度の測定にはレオロボット³⁾を用いる。

動的強度試験法の 1 つとして落下強度試験装置においては日本粉体工業技術協会規格 (G003) に準じて、垂直円筒ガイド (内径: 155mm, 長さ: 1750mm) の上部にシャッター付容器を設け、この円筒ガイドの下部に鋼鉄製の受器を置く形式である。これによる試料の落下距離は 2000mm である。また、摩耗強度 (回転強度) 試験装置としては同協会規格 (G002) に準じて、63 [r.p.m]

Table 1 Properties of sulphur forms (True density: 2.229 [g/cm³])

Sample	CR	BF	DF	AP	SP	WP
Apparent density [g/cm ³]	2.097	2.163	2.183	2.069	2.102	2.090
Porosity [—]	0.059	0.030	0.021	0.072	0.057	0.063

Table 2 Size-distributions of five types of sulphur forms

Size interval of diameter x_p [mm]	Midpoint of size interval x_{pi} [mm]	Weight fraction [%]					
		BF	DF	SP	WP	AP	CR
50.8 — 101.6	76.2	2.0	—	—	—	—	—
31.7 — 50.8	41.3	8.7	—	—	—	—	—
15.9 — 31.7	23.8	49.5	—	—	—	—	—
9.52 — 15.9	12.7	16.9	—	—	—	—	—
5.66 — 9.52	7.59	9.5	—	35.9	2.3	—	35.9
4.00 — 5.66	4.83	2.5	8.8	53.0	20.6	—	53.9
2.38 — 4.00	3.19	3.9	28.7	10.7	39.2	8.9	10.7
1.68 — 2.38	2.03	1.9	58.6	0.4	13.8	28.7	0.4
1.00 — 1.68	1.34	3.3	3.9	—	18.4	58.6	—
0.59 — 1.00	0.79	1.8	—	—	5.7	3.8	—

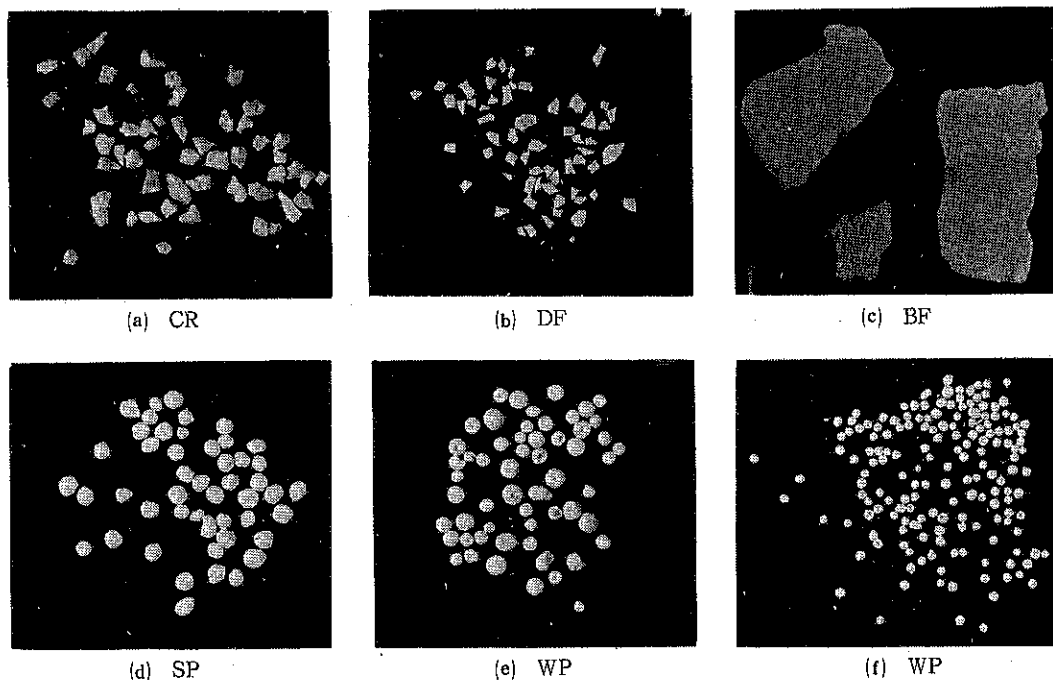


Fig. 2 Photographs of solidified forms for sulphur melts.

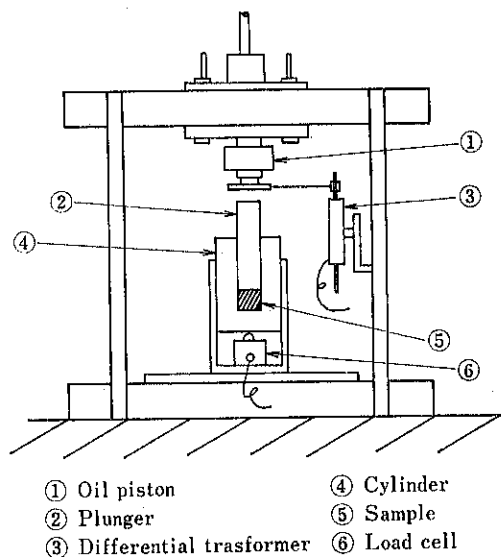


Fig. 3 Schematic diagram of compressive testing equipment.

で回転する鋼鉄製のドラム（内径：390 mm，長さ：400 mm）を用いる。このドラム内壁面には幅 55 mm のフライト 2 枚を付設してある。試料はこのフライトで掻き上げられると同時に落下を繰り返してドラム内壁面上で転動する。

3.2 操作方法

圧縮強度試験では試料 50 [g] をシリンダー内に入れ、これをプランジャーで圧縮する。これと同時に試料層の変位を測定して圧縮応力 σ [Kg/cm²] と対数ひずみ $\bar{\epsilon}$ の関係が得られる。この圧縮過程に伴って発生する試料の粒度分布変化および粉化率（後記）については別途に $\sigma=0\sim 20$ [Kg/cm²] の間で各圧縮応力ごとに試料をシリンダーから取り出してフルイ分析により測定する。落下強度試験では試料 100 [g] を試験装置上部の容器に入れ、この容器底部の排出用シャッターを開いて試料の重力落下を行う。受器より取り出した落下後の試料はフルイ分析を行った後、再び落下させる。同様の操作は最大 9～15 回繰り返す。また、落下衝撃時のクッション作用を調べるには 300 [g] の試料を入れた受器に 100 [g] の試料を落下させ、合計 400 [g] の試料についてフルイ分析を行う。この落下後の試料については、3：1 に分け、そのうちの $\frac{3}{4}$ を受器に、 $\frac{1}{4}$ を再び落下させ、この操作を最大 10 回繰り返す。摩耗強度試験では試料 200 [g] をフライト付回転ドラムに入れ、回転速度 63 [r.p.m.] でドラムを回転させ、1, 5, 10 [min] の各経過時間ごとに試料を取り出してフルイ分析を行う。

なお、硫黄の浮遊化粉塵（粒径：0.075 mm 以下）の発火点が 190 [°C] で、粉塵爆発の事故件数（粒度不明）が一番多く⁵⁾、圧縮、落下、摩耗などを伴うハンドリン

グに際して硫黄の粉塵が起りやすいなどから、各試料について 28 mesh (0.590 mm) 以下の硫黄粉末は固化硫黄にとって不適当と考え、ここでは粉化率 X を次のように定義する。

$$X = \frac{28 \text{ mesh 以下の粒子の重量}}{\text{試料の全重量}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、各種別の強度試験での粉化率については多数個の粒子群に対する圧縮強度 X_C 、落下強度 X_P および回転強度 X_R のように分類しておく。

4. 試験結果および考察

4.1 静的強度試験

各試料に関する圧縮応力 σ と対数ひずみ $\bar{\epsilon}$ の関係は Fig. 4 のように球状硫黄 (SP, AP, WP) と、ブロック状およびフレーク状の不規則形状硫黄 (CR, DF, BF) のグループによって異なった圧縮過程を示す。この両グループから SP と CR を選んで圧縮時の破壊状態を調べると、圧縮に伴う粒度分布の変化は Rosin-Rammler 分布式を(2)式のように変形して実験値を点綴すると

$$-\ln R(x_p) = bx_p^n \quad (2)$$

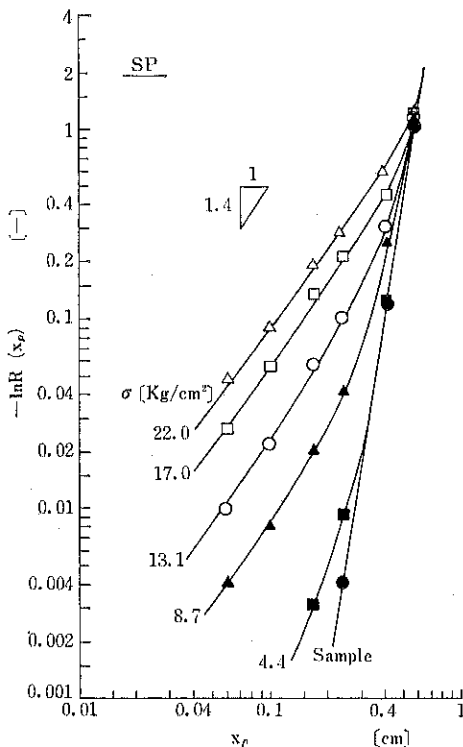


Fig. 5 Variation of size-distributions on the breakage of sulphur form (SP) due to compression.

Fig. 5 および Fig. 6 のようになる。球状硫黄の SP の場合には圧縮応力 σ の増加と共に $n=1.4$ で小粒子から大粒子に移行して粒子の破壊現象がみられる。ブロック

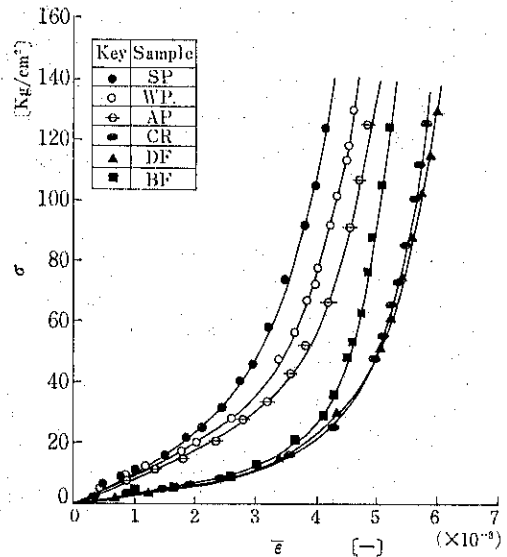


Fig. 4 Effect of different shaped sulphur forms on curves of σ - $\bar{\epsilon}$ relation.

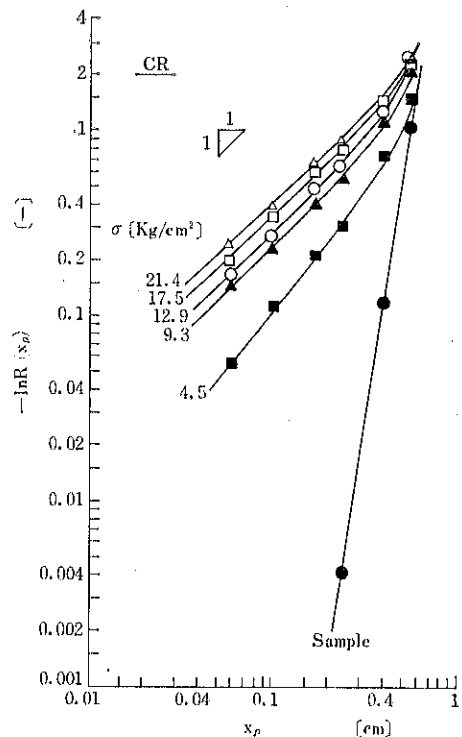


Fig. 6 Variation of size-distributions on the breakage of sulphur form (CR) due to compression.

Table 3 Effect of particle sizes of spherical sulphur forms (SP) on L , P_c , and σ_c *

Size interval of diameter x_p [cm]	Midpoint of size interval x_{pi} [cm]	σ_c [Kg/cm ²]	P_c [Kg]	L [Kg]	P_c/L [-]
0.566—0.952	0.759	7.40	0.770	4.03	0.191
0.400—0.566	0.483	8.50	0.310	1.63	0.190
0.238—0.400	0.319	9.58	0.130	0.71	0.184

* P_c : average compressive force required to crush a constituent particle in a given packing of sulphur particles.

L : compressive force of a sulphur particle at when the failure occurs, that is $L = 7.0x_p^3$.

σ_c : compressive stress at the point of discontinuity as shown in Fig.7.

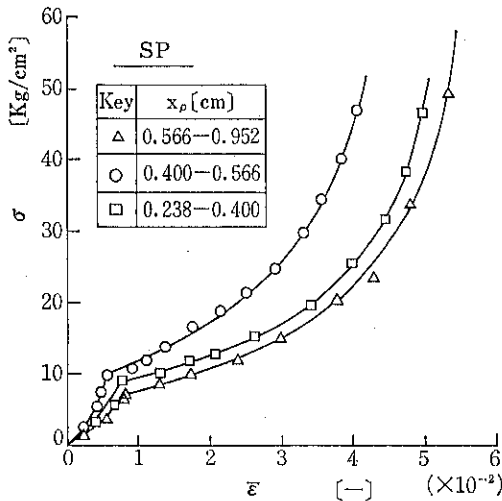


Fig. 7 σ - $\bar{\epsilon}$ relation for the narrow-sized sulphur form (SP) showing a discontinuous point at when the breakage occurs.

状硫黄 CR ではこの種の圧縮破壊の状態が SP の場合よりも顕著である。従って、Fig.4において不規則形状の硫黄 (CR, DF, BF) の対数ひずみ $\bar{\epsilon}$ が $\sigma = 20$ [Kg/cm²] 以下で大幅に増加しているのは著しい破壊を伴いつつ粒子の再配列が起きているためと推定される。

上述のように圧縮応力に対して球状硫黄は不規則形状硫黄に比べて破壊されにくい、粒度を揃えた球状硫黄の場合には Fig. 7 のように明確な不連続点⁴⁾が現われ、

* 粒子層の圧縮率 $r [= \ln(\sigma_1/\sigma)/(V_0-1)]$ は均一粒径に対して $r = kx_p^a$ で、粗粒/(粗粒+細粒)の重量比が増すと r の値は高くなるという¹⁾。ただし、 $V_0 = V/V_s$ で、 V_s は固体のみの体積、 V は粒子層全体の体積であり、圧縮応力 σ_1 は $V_0=1$ における外挿値である。

低い圧縮応力で破壊されやすい特徴がある。この不連続点ではほとんどの粒子に大小の破壊を生じ、しかも粒径の大きい粒子群の方が破壊されやすい。たとえば、ガラス球の充填層を圧縮して破壊現象が生じるときの圧縮応力 σ_c と粒径 x_p の関係については(3)式のような実験式

$$\sigma_c = mx_p^{-\alpha} \quad (m=55.4, \alpha=0.8) \quad (3)$$

がある²⁾。この関係を利用すると球状硫黄 SP の場合には $m=6.80$, $\alpha=0.30$ となり、粒径の大きい粒子群の方が低い圧縮応力で破壊されやすい。Table 3 にはこの σ_c の値を粒子1個当たりの平均圧縮力に換算した値 P_c [Kg]、さらに単一粒子のみを破壊させたときの圧縮力(荷重)の実験値 L_c [Kg] ($L_c=7.0x_p^3$) を示す。この P_c の値は σ_c の値とは逆に大きい粒径の方が高い値を示しており、単一粒子のみ L_c の値の18~19%低めの値になっている。

このような結果から、球状硫黄は粒度を揃え、かつ粒径を大きくすると、かえって低い圧縮応力で破壊される傾向がある。この点では粒径の小さい方が良好といえよう。また、この球状硫黄に粒度分布がある場合には前出の Fig.5 のように $\sigma=0 \sim 10$ [Kg/cm²] 内で、粗粒側の保形性がよい。この圧縮破壊の機構については今後、さらに詳細な検討を要するが、粒度分布をもつ粒子群ではある圧縮応力下で先行的に細粒側が破壊され、これが粒子群全体の破壊の進行を防ぐクッション作用になっているものとする³⁾。しかしながら固化硫黄のハンドリングに際しては個々の粒子がそれぞれの数個に破壊されたとしても、微粉末の発生を防ぐ必要がある。ここで Fig. 8 は各種の固化硫黄について(1)式の粉化率 X_c と圧縮応力 σ の関係を示す。この結果からも球状硫黄 (SP, AP, WP) の粉化率は不規則状硫黄 (CR, DF, BF) に比べて低い、APと WP は固化処理時に中空の粒子になりやすいために SP よりも粉化しやすい。また、厚さの薄いフレーク状硫黄 DF は極端に粉化しやすく、この種

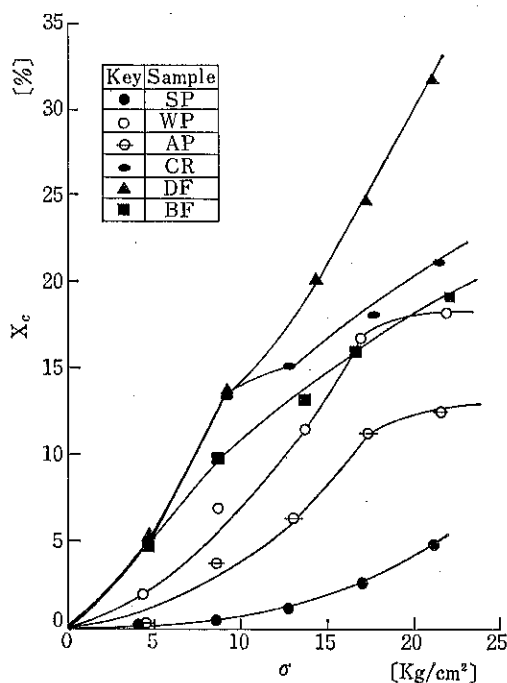


Fig. 8 Relationship between friability and compressive stress for different shaped sulphur forms.

の圧縮にはかなり弱い特徴がある。

4.2 動的強度試験

各試料についてはそれぞれ特有の形状、大きさ、結晶成長、中空構造などがあり、同一試料でも粒度によって粒子の内部が不均一である。従って、落下強度試験ではこれらの諸因子が敏感に現われるため、この特徴を引き

* (4)式を利用して、 N 回落下でのフルイ下累積重量分率 $D_N(x_p)$ は①式で示される。

$$D_N(x_p) = 1 - R_0(x_p) \prod_{i=1}^N (1 - P_i) \quad (1)$$

ただし、 $i=1, 2, 3, \dots, N-1, N$ である。また、破壊しない割合 $(1 - P_N)$ は②式で示される。

$$(1 - P_N) = R_N(x_p) / R_{N-1}(x_p) \quad (2)$$

これより $R_N(x_p)$ は③式のように示される。

$$R_N(x_p) = R_0(x_p) \prod_{i=1}^N (1 - P_i) \quad (3)$$

各落下回数における P_i が等しいと仮定すれば、これを $P_i = P$ として①と②の両式はそれぞれ次式のようになる。

$$D_N(x_p) = 1 - R_0(x_p)(1 - P)^N \quad (4)$$

$$R_N(x_p) = R_0(x_p)(1 - P)^N \quad (5)$$

従って、⑤式を利用したのが本文の(5)式である。

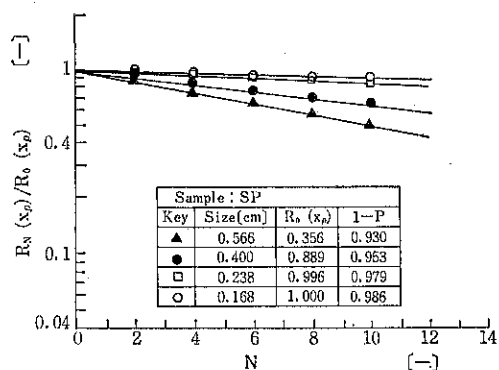


Fig. 9 Experimental plots of Eq. (5) for spherical sulphur form (sp).

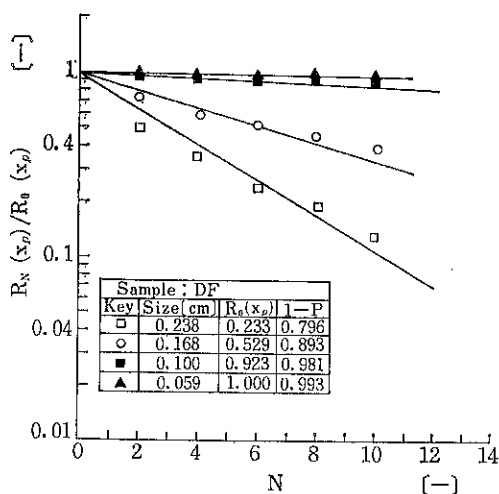


Fig. 10 Experimental plots of Eq. (5) for thin flaked sulphur form (DF).

出す方法としては次のような整理を行ってみる。すなわち、ある試料について N 回の落下における粒径の破壊割合 P_N は(4)式のように定義し、落下ごとの P_N がそ

$$P_N = \frac{D_N(x_p) - D_{N-1}(x_p)}{R_{N-1}(x_p)} \quad (4)$$

それぞれ等しいと仮定すると、落下前と N 回落下後のフルイ上累積重量分率である $R_0(x_p)$ と $R_N(x_p)$ の比は(5)

$$R_N(x_p) / R_0(x_p) = (1 - P)^N \quad (5)$$

式のように表わされる*。形状の点で特徴的な SP と DF の例では(5)式に従って実験値を点綴すると Fig. 9 および Fig. 10 のように示され、その他の試料についても同様の関係が成立する。

この両図には粒径 x_p について破壊しない割合 $(1 - P)$ の値を示してある。そこで、各試料の P 対 x_p の関係としては Fig. 11 のように各試料特有の落下破壊の状態

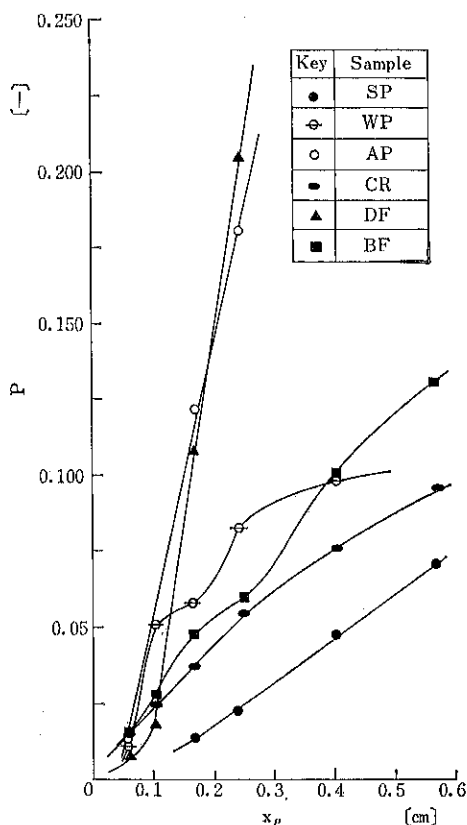


Fig. 11 Size dependence of the breakage proportion of different shaped sulphur forms in repeated drop strength tests.

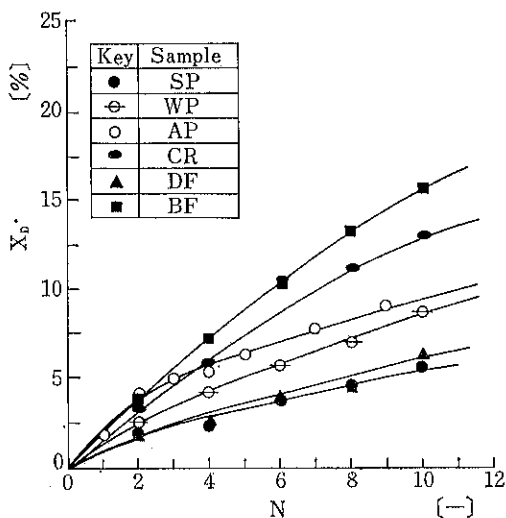


Fig. 12 Effect of repeated drop strength tests on friability of different shaped sulphur forms.

が明確に現われてくる。この破壊割合 P は粒径 x_p の増加とともに大きくなり、落下衝撃時の力積の関係から大きい粒子は衝撃力を強く受けて破壊されやすい傾向がある。また、同一粒径における粒子群の破壊割合 P は溶融硫黄の固化形態によって大きく異なった傾向を示している。中空でない球状 SP と、ブロック状 CR との比較では CR の方が破壊されやすい。中空の大きい球状 AP と、薄いフレーク状 DF の両者は他の試料に比べて著しく破壊しやすい。水中冷却方式の球状 WP については粒径の大小によって結晶成長や中空の大きさが異なるためと考えられる特異な破壊が起きている。このように各試料は繰り返し落下によって、それぞれ特徴的な破壊現象を示すが、(1)式による粉化率 X_D では Fig. 12 のように SP と DF の値が同程度になっている。すなわち、薄いフレーク状の DF は Fig. 11 のように落下時に粗く破壊されやすいが、粉末にはなりにくい特徴がある。また、球状の WP と AP は突起部の多い CR や BF に比べて粉末化しにくい。なお、落下衝突面の鋼鉄製受器に同一試料をおいて AP の落下強度試験を行ったところ、Fig. 13 のような結果が得られた。この相異点は受器面上の同一試料に基づくクッション作用のためと考えられ、他の試料についても同様の傾向があるものと推定される。

最後に、摩耗強度試験では各試料について回転ドラムの運転時間 t と粉化率 X_R との実験値を点綴すると Fig. 14 に示す結果が得られた。この試験での大きな特徴は圧縮や落下の強度試験のように粗い破壊を伴うこと

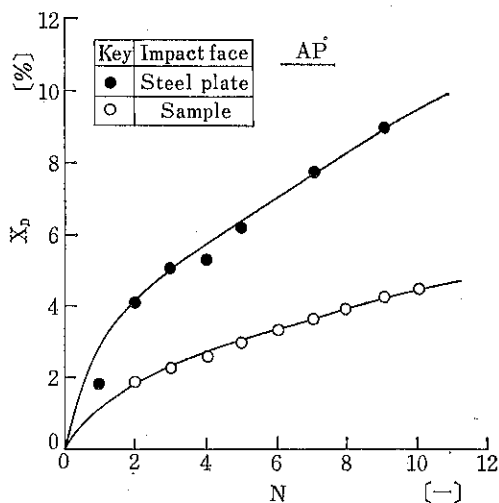


Fig. 13 Variation of friability of sulphur form (AP) depending on the impact surface piled on a steel plate with same sample in repeated drop strength tests.

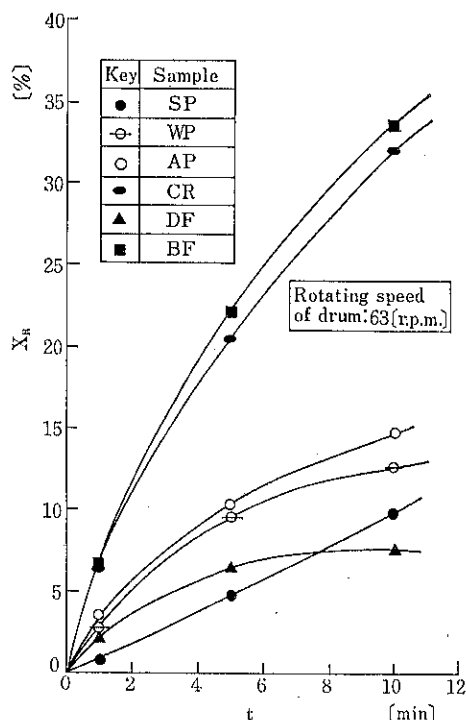


Fig. 14 Test results on friability and testing time obtained by using a drum tumbler.

なく、粒子表面の突起部が破壊しつつ粉末化する。しかし、薄いフレーク状の DF は Fig. 15 で示すように試料全体にわたって破壊されるが、Fig. 14 のように粉化率の値はかなり低い。球状の SP, WP および AP の粉化率は $t=10$ [min] までで15%以下であるが、不規則形状の CR と BF の粉化率は30%を超える高い値を示す。この点は摩擦を伴う固化硫黄のハンドリングに際して特に留意する必要がある。

5. 結 論

熔融硫黄の固化形態はその固化処理の方法によって CR (自然固化法, ブロック状), BF (ベルト・フレーカー法, 厚形フレーク状), DF (ドラム・フレーカー法, 薄形フレーク状), AP (エア・プリリング塔法, 球状), SP (噴流層スプレー造粒法, 球状) および WP (ウオータ・プリリング槽法, 球状) の6種類に分けられ、それぞれには特有の粒度分布、形状、粒径、内部構造などをもっている。ここではこれらのハンドリングに際して発生する破壊や粉化の問題と関連して、圧縮、落下および摩擦の強度試験を行って以下の結論が得られた。

(1) 圧縮強度試験では $\sigma-\epsilon$ 関係から球状硫黄 (SP,

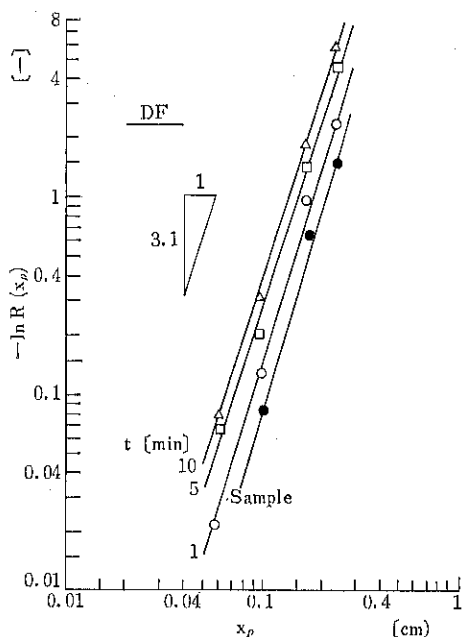


Fig. 15 Size-distributions of thin flaked sulphur form (DF) given rise to a different breakage phenomenon in a drum tumbler.

AP, WP) と不規則形状硫黄 (CR, DF, BF) の2つのグループに分類できる特異な圧縮特性があり、後者の固化硫黄の方が著しい破壊を伴って圧縮される。このうちで SP は粒度を揃えると、かえって低い圧縮応力で破壊されやすく、この傾向は大きい粒径ほど顕著に現われる。

(2) 圧縮に伴う粉化率 X_C の大小は Fig. 8 の結果から $SP < WP < AP < BF < CR < DF$ の順位となる。

(3) 落下強度試験において、繰返し落下に伴う各試料の破壊状態は(5式)に基づく破壊割合 P と粒径 x_p の関係として整理され、この場合の P の大小は $SP < CR < WP < BF < AP < DF$ の順位となる。

(4) 落下強度における粉化率 X_D の大小は Fig. 12 の結果から $SP < DF < WP < AP < CR < BF$ の順位となる。

(5) 摩擦強度試験において、DF 以外の試料の粗い破壊はほとんどなく、この場合の粉化率 X_R の大小は $DF < SP < WP < AP < CR < BF$ の順位となる。

(6) 固形硫黄のハンドリングに際して最も重要な圧縮、落下および摩擦の強度試験による粉化率の総合評価では次の順位に従って粉化しやすい。

$SP < WP < DF < AP < CR < BF$

ただし、DF は圧縮に対して極端に破壊し、かつ粉化しやすい。

使用記号

$D(x_p)$: フルイ下累積重量分率 [—]
 L_C : 単一粒子のみの破壊荷重 [Kg]
 N : 落下回数 [—]
 P : 破壊割合 [—]
 $P_C: \sigma_C$ の値を粒子 1 個当たりの平均圧縮力に換算した値 [Kg]
 $R(x_p)$: フルイ上累積重量分率 [—]
 t : 時間 [min]
 X : 粉化率 [%] (添字 C : 圧縮, D : 落下, R : 回転)
 x_p : 粒径 [cm]

$\bar{\epsilon}$: 対数ひずみ [—]

σ : 圧縮応力 [Kg/cm²]

σ_C : 粒子層の破壊時の圧縮応力 [Kg/cm²]

引用文献

- 1) Huffine, C. L. and C. F. Bonilla: A. I. Ch. E. J., **8**, 490 (1962)
- 2) 川北公夫, 大塚昭信, 津々見雄文, 壇上和美, 岡田吉郎: 粉体および粉末冶金, **12**, 24 (1965)
- 3) 関口 勲: 製菓工場, **3**, 417 (1983)
- 4) 梅屋 薫, 関口 勲: 材料, **24**, 608 (1975)
- 5) 若園吉一: 粉体工学研究会誌, **5**, 1154 (1968)

特許一言メモ

No. 58

——サービス・マークも商標に——

≪商標とは、業として商品を生産し、加工し、証明し、又は譲渡する者がその商品について使用するものをいう。≫と、商標法で規定されているように商標は「商品」についてのみ使用できるものである。そして、商標法での「商品」の規定として、商品とは有形の動産であることで、不動産やサービスは含まれていない。したがって、サービス・マークなども商標の対象からははずされていた。しかし、サービス・マークも自己のサービスにかかる業務を他人の業務から識別するために用いる標識であり、サービス産業では、たとえば「ジャルパック」や「宅急便」など、提供するサービスの種類でその企業の有名ブランドとなり企業名や企業イメージにつながる。「銀行マーク」などはその一例で、長い間使用し

ていれば商標と同様にユーザーから厚い信用が集まり、営業上大きな財産価値を持つことになる。こうしたことから、最近、国内の大手サービス企業や外資系の企業の中からは「サービス・マークにも商標権を！」と要望する声が強まっている。これは、サービス産業の急速な発展に伴ってサービスという“目に見えない商品”を取り扱う業務の種類が増え、サービス・マークの管理が次第に難しくなっている現状によるものである。なお、海外では米国、西独、カナダなどの国ではすでに商標法によってこれらサービス・マークを保護している。(日刊工業 59.8.31 より)

(技術資料室)

空気輸送における分散密度

Dispersed Solids Density in the Pneumatic Conveying

森川 敬信*

Yoshinobu Morikawa

1. ま え が き

空気輸送における流れの現象を取扱うとき、気体の密度と固体粒子の密度のほかに、固体粒子群の分散密度を用いることがある。これを用いることによって、現象の取扱いが著しく進展する場合があるので、ここでは分散密度について、簡単なまとめを試みる。

2. 分散密度

比較的早い時期に、Hariu らが鉛直空気輸送の取扱いにおいて、分散密度を用いた論文を発表している¹⁾。固体粒子の質量流量 G_p 、輸送管の断面積 F 、固体粒子の平均速度 c 、固体粒子群の分散密度 ρ_{ds} の間には、

$$G_p = F c \rho_{ds} \quad (1)$$

の関係がある。

Fig. 1 に示すように、鉛直輸送管 j とほぼ同径のバイパス管 k を設け、バルブ i および l を用いて、管 k の中に粒子群を導き、管 k の中で捕集される粒子量から、分散密度 ρ_{ds} を求めることができる¹⁾。このほかにも、初期の研究では、このように全く機械的な方法によって、固体粒子群を捕集する手段が採用された^{2,3)}。

Hariu らは固体粒子群の速度 c を直接に測定しないで、 G_p および ρ_{ds} を測定することにより、式(1)から c を求めた¹⁾。

3. 分散密度の測定

2. で述べたように、機械的な方法によって、 ρ_{ds} を求める以外に、その後は粒子群の平均速度を求めて、式(1)により ρ_{ds} を求める方法もとられるようになった。

光学的な方法を採用することによって、管の断面上の局所分散密度 ρ_{ds}' の分布を知ることができるようにな

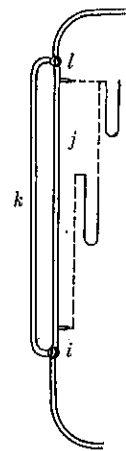
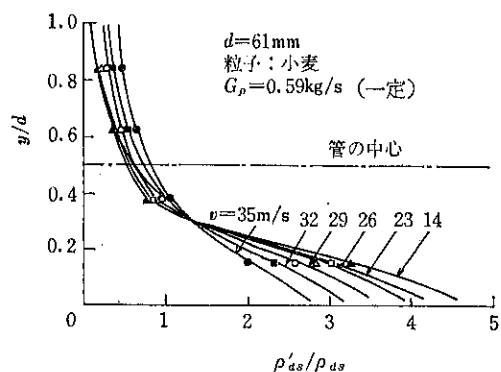


Fig. 1 固体粒子の捕集方法



y : 下壁面からの距離

Fig. 2 水平管内の分散密度の分布

った。たとえば、Fig. 2 は水平管の場合⁴⁾、Fig. 3 は鉛直管の場合⁵⁾の、 ρ_{ds}' の測定結果の一例である。Fig. 2 によれば、局所分散密度 ρ_{ds}' の分布は、水平管の管軸に関して非対称であり、重力の影響を受けて、管底に近いほど ρ_{ds}' は大きい値をとる⁴⁾。鉛直管においては、

* 大阪大学工学部産業機械工学科
(〒565 吹田市山田丘2-1)
Tel. (06) 877-5111

Fig. 3のように、局所分散密度は管軸に对称に分布するが、同一の固体粒子についても、混合比

$$\mu = G_p / G_a \quad (2)$$

の大きさによって、管の断面上の分布状態が著しく異なっている。式(2)の G_a は気体の質量流量である。

式(1)から

$$\rho_{ds} = \frac{G_p}{F c} = \frac{4}{\pi d^2} \frac{G_p}{c} \quad (3)$$

と書くことができ、この関係は、水平管と鉛直管にかかわらず、また、固体粒子の種類にかかわらず、Fig. 4のように表わされる⁶⁾。式(3)の d は管径、 G_p/c は輸送管の単位長さについての、固体粒子群の質量である。もし縦軸と横軸に、それぞれ $F \rho_{ds}$ および G_p/c を選べば、Fig. 4は Fig. 5のようになる。

固体粒子群の分散密度 ρ_{ds} と気体の密度 ρ_a との間には

$$\frac{\rho_{ds}}{\rho_a} = \mu \frac{v}{c} \quad (4)$$

の関係があり⁶⁾、 ρ_a および速度比 c/v が一定であれば、 ρ_{ds} は混合比 μ に比例する。式(4)の v は管内における気体の平均速度である。Hariu らの測定においては、 $\mu \leq 14.2$ であって、しかも μ が10を超えるのは、わずかに4点である¹⁾。筆者の研究室において実施した、傾斜下降管の実験では、混合比はの場合よりも大きいので、それを用いれば、式(4)に関連して Fig. 6が得られる。これは、式(4)のとおり、 ρ_{ds} が混合比の一次関数として増加することを表わしている。

4. 付加圧力損失

単相流における管摩擦損失の表わし方の類推から、固体粒子群と管壁との摩擦および衝突に起因する圧力損失と、粒子群相互の衝突に起因する圧力損失を合わせて、 Δp_s とし、これを

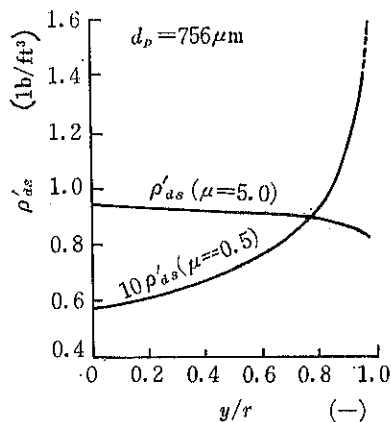
$$\Delta p_s = \lambda_{fs} \frac{l}{d} \frac{\rho_{ds}}{2} c^2 \quad (5)$$

として与えられた¹⁾。上式の l は管の長さで、付加圧力損失係数 λ_{fs} は一定と見なされている¹⁾。実験から得られた λ_{fs} の値が数表に示されているが¹⁾、原著者が認めているように、実験装置の関係上、これらの λ_{fs} には、残念ながら加速部の影響が含まれている。

ついで、式(5)の λ_{fs} を

$$Re = v d / \nu \quad (6)$$

で定義したレイノルズ数の関数として表わされたことがあるが⁷⁾、この考え方は、その後発展を見ていないようである。式(6)の ν は、気体の動粘度である。



d_p : 粒子の平均直径
 y : 管の中心軸からの距離
 r : 管の半径

Fig. 3 鉛直管内の分散密度の分布

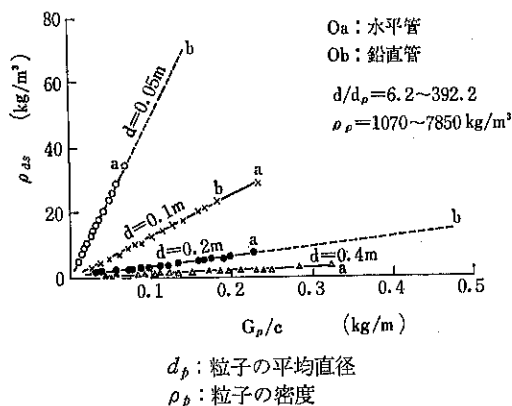


Fig. 4 鉛直管内および水平管内の ρ_{ds} と G_p/c との関係

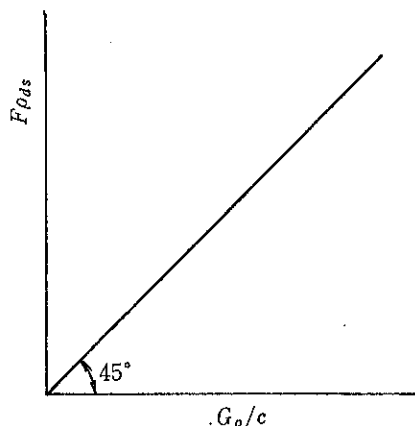


Fig. 5 $F \rho_{ds}$ と G_p/c との関係

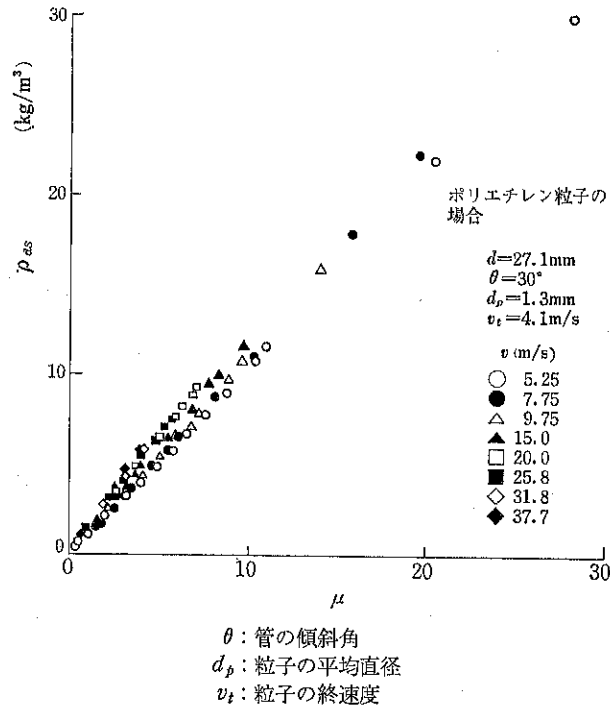


Fig. 6 分散密度と混合比との関係

式(5)の λ_{fs} を、固体粒子と管壁との摩擦および衝突による損失係数 λ_{KR} と、粒子相互の衝突による損失係数 λ_{KK} の二つに分け、粒子群の運動を解析して、 λ_{KR} および λ_{KK} に物理的な解釈を与えようとした試みがある⁴⁾。それによれば、 λ_{fs} をレイノルズ数の関数としてではなく、

$$Fr^* = c / \sqrt{gd} \quad (7)$$

で定義したフルード数の関数として取り扱われている⁴⁾。

5. あとがき

分散密度の特性と、それを用いての付加圧力損失の取扱いの一部について述べた。Hariu らが分散密度を用いた当時、それに対して大きな関心がもたれなかったにもかかわらず、圧力損失の取扱いに見られるように、これがきわめて有用な量の一つであることがわかる。コンピュータの発達や計算技術の進歩に伴って、流体の諸現象に対する数値解析も活発に行なわれるようになってきて、空気輸送の分野にも及んでいる。例を今の場合の局所分散密度にとり、速度勾配による揚力を粒子の運動に考慮して数値解析を行なえば、鉛直管の断面において、

Fig. 3 と類似の分布が得られ、かつその分布の形状は周期的な変化を示すことがわかる³⁾。

分散密度そのものの特性、あるいはそれを空気輸送の現象に応用することにより、今後も新しい特性が明らかにされていくことと考えられる。

引用文献

- 1) Hariu, O. H., M. C. Molstad: *Indust. Engng. Chem.*, **41**, 6, 1148/1160, (1949)
- 2) Meyer, H.: Dissertation, TH Aachen (1959)
- 3) Ostertag, K.: Dissertation, TH Aachen (1961)
- 4) Welschof, G.: *VDI-Forsch.-Heft* 492 (1962)
- 5) Doig, I. D., G. H. Roper: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **6**, [2], 247/256, (1967)
- 6) 森川, G. Segler, W. Hutt: *化学工学*, **42**, [5] 45/48, (1978)
- 7) Mehta, N. C., J. M. Smith, E. W. Commings: *Indust. Engng. Chem.*, **49**, [6] 986/992, (1957)
- 8) 佐藤, 森川, 辻: *機械学会講演論文集*, No. 844-6 78/80, (1984)

有機粉体の付着力におよぼす温度の影響

The Effect of Temperature on Adhesive Force of Some Organic Powders

檀上 和美* 飯田耕太郎*
Kazumi Danjo Kotaro Iida

砂田 久一* 大塚 昭信*
Hisakazu Sunada Akinobu Otsuka

1. ま え が き

医薬品は大部分が有機粉体であり、そのため比較的低融点のものが多い。したがって、それらの貯蔵、輸送などの取り扱いに際して温度が大きく影響を与えることが多い。

一般に、粉体物性におよぼす温度の影響については、粉末冶金、冰雪科学などの分野で多く行なわれているが、それらのなかで粉体の付着凝集性との関係については、Nakaya ら¹⁾、黒岩ら²⁾、Jellinek ら³⁾が氷球を用いて測定を行なっており、Polke⁴⁾、神保ら⁵⁾、荒川⁶⁾は無機粉体を用いて検討している。有機粉体については、Pilpel ら⁷⁾の一連の研究や竹田ら⁸⁾の報告があるが、この分野での研究は概して少ない。

著者らは、先に⁹⁾パラオキシ安息香酸エステル類の充填性の温度による変化が、粉体の付着性の温度変化を仲介として論ずることができることを報告した。

今回は、同じパラオキシ安息香酸エステル類などを試料とし、付着力におよぼす温度の影響を調べた結果を報告する。測定方法としては、粉体層を対象とする引張破断法、および個々の粒子を対象とする方法の一種である衝撃法によった。

2. 実 験

2.1 試 料

Table 1 に今回用いた試料とその物性値を示した。これらの試料は市販品特級（パラオキシ安息香酸メチル、

パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸ブチル、およびスルファジメトキシシ、以下それぞれ Me-POB, Et-POB, Bu-POB および SD と略す）を篩過したものをを用いた。粒度分布は、セイシン企業ミクロンフォトサイザーおよび顕微鏡により測定した。粒子密度は島津—マイクロメリテックス製のヘリウム—エア式比重計1302型により測定した。融点は理学電機の示差走査熱量計により、吸熱ピークの最大傾斜とベースラインとの交点を読みとり求めた。比表面積測定法については別項に記す。

2.2 引張破断法による付着強度測定方法

引張り付着強度の測定は、ボールベアリング式水平引張り破断法により行なった。Fig. 1 に示すような装置を用い、2分割セル（内径 2.5 cm および 5.0 cm、深さ 2.0 cm および 2.1 cm）に一定量の試料を充填し（空隙率が Me-POB, Et-POB では 0.66 ± 0.01 、Bu-POB では 0.61 ± 0.01 に定めた）、これを外周のヒーターにより加熱した。粉体層の温度は、図のようにシース型熱電対を固定層側に挿入することにより検出した。実験中の粉体層の温度変化は $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内であった。試料の加熱処理操作および引張破断実験は、つぎの2種の方法により行なった。第1の方法は Fig. 2 a に示すように、粉体層が所定の温度に達するまでに30分を要して昇温させ、そのままの温度で所定時間放置後ただちに引張破断を行なう方法で、これを操作 I とする。第2の方法は昇温時間に同じく30分を要し、そのままの温度で所定時間放置後、室温 (26°C) まで自然冷却し、その30分のちに破断を行なう方法で、これを操作 II とする。測定は3～5回行ない平均値および標準偏差を求めた。

* 名城大学薬学部
(〒468 名古屋市中天白区白町八事裏山15)
Tel. (052) 832—1336

Table 1 Physical Properties of Sample Powders Used

Sample	Average Particle Diameter (μm)	Surface Area (m^2/g)		Particle Density (g/cm^3)	Melting Point ($^{\circ}\text{C}$)
		Adsorption	Air Permeability		
Methyl p-hydroxybenzoate*	26.7 ^{a)}	0.495	0.291	1.33	127.0
Methyl p-hydroxybenzoate**	80.0 ^{b)}	—	—	1.28	116.0
Ethyl p-hydroxybenzoate*	31.0 ^{a)}	0.352	0.335	1.28	68.0
Butyl p-hydroxybenzoate*	19.7 ^{a)}	—	—	1.28	202.0
Butyl p-hydroxybenzoate**	116.9 ^{b)}	—	—	1.42	
Sulfadimethoxine**	83.0 ^{b)}	—	—		

a) centrifugal sedimentation method

b) microscopic method

* tensile strength method

** pendulum impact method

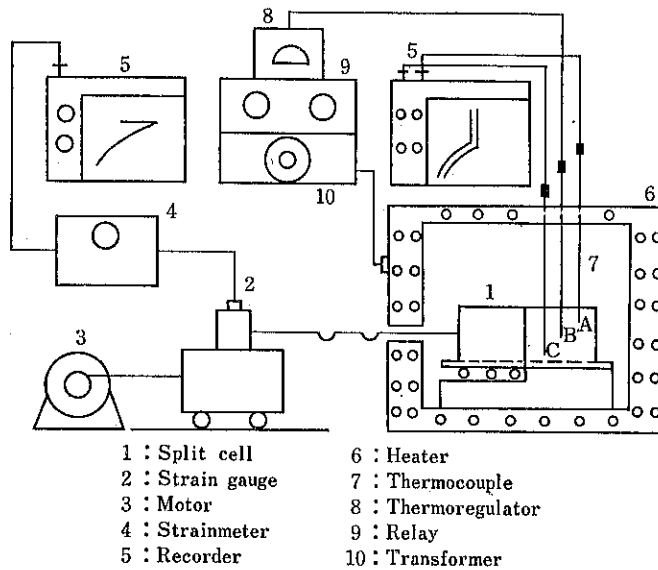


Fig. 1 Schematic Diagram of Apparatus for Measuring Tensile Strength of Powder Bed

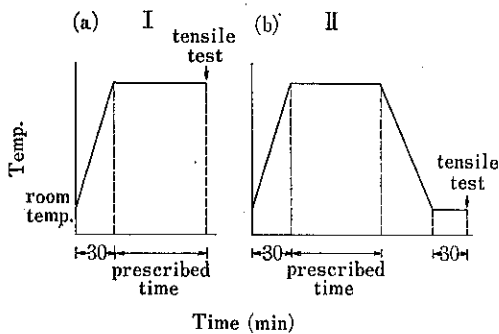
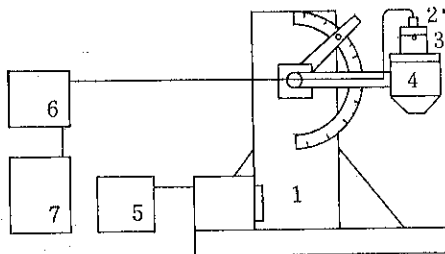


Fig. 2 Schematic Drawing of Schedule of Heating

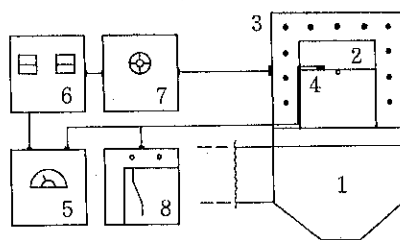
2.3 衝撃法による付着力測定方法

振子式衝撃試験機（吉田精機 PST-3000）による付着力の測定は、**Fig. 3 a** に示したような装置を用いた。衝撃ハンマー4に測定セル3を固定し、所定の角度から衝突マットに衝突させる。このとき発生した衝撃加速度は、ピックアップ加速度計2により検出し、シンクロスコープ7上の波形を写真撮影して求めた。温度測定は、**Fig. 3 b** に示したように測定セル外周にヒーターを取り付け、セル内の温度をはりつけ形のシース型熱電対にて検出した。付着力測定に際しては、上記粉体層破断による方法の場合と同様に操作IとIIの方法（ただし、昇温時間は15分）で行なった。すなわち、セル内下地上に粉



1: Impact tester 2: Pic-up for impact acceleration
3: Measuring cell 4: Impact hammer
5: Controller of impact tester
6: Charge amplifier 7: Synchroscope

Fig. 3 (a) Schematic Diagram of Apparatus for Pendulum Impact Method



1: Impact hammer 2: Measuring cell
3: Heater 4: Thermocouple
5: Thermoregulator 6: Relay
7: Transformer 8: Recorder

Fig. 3 (b) Schematic Diagram of Heating Apparatus

体粒子を散布し、所定の温度処理後、衝撃力により粒子を下地から分離させる。この際、ある定められた場所において、衝撃前後の粒子を写真撮影し、残留粒子数と分離力とを対数確率紙にプロットし、残留率が50%をもって平均付着力 f_{50} とした。

2.4 比表面積測定方法

気体吸着法による比表面積を島津—マイクロメリティックス製比表面積細孔分布解析装置2100D型を用い、液体窒素沸点下でクリプトンガス吸着により測定し、BET法を適用して求めた。ただし、試料は試料容器に一定量とり、タッピングにより空隙率が引張付着強度測定の際とはほぼ同じ値となるようにした。加熱方法および保持時間の設定も上記付着強度測定の場合と同様とした。なお、表面積の経時変化の測定の際、試料はその都度新しいものを用いて所定の処理を行なったのち表面積を測定した。また、必要に応じ空気透過法による測定も行ない、Kozeny-Carman 式から比表面積を求めた。

3. 実験結果

3.1 引張付着強度の経時変化

引張付着強度の各温度における経時変化を調べ、Fig. 4にその結果を示した。(a)は Me-POB, (b)は Et-POBの結果であり、縦軸の σ は断面面積当たりの値 (Pa), 横軸は加熱保持時間 (hr) である。ただし、S軸上の点は室温 (25°C) に長時間保存した未処理試料の値を示す。各試料、各温度とも初期において加熱保持時間の増加にともない σ は大きくなる。

3.2 引張付着強度におよぼす温度の影響

粉体層の加熱保持時間を30分と定め、加熱温度を加え

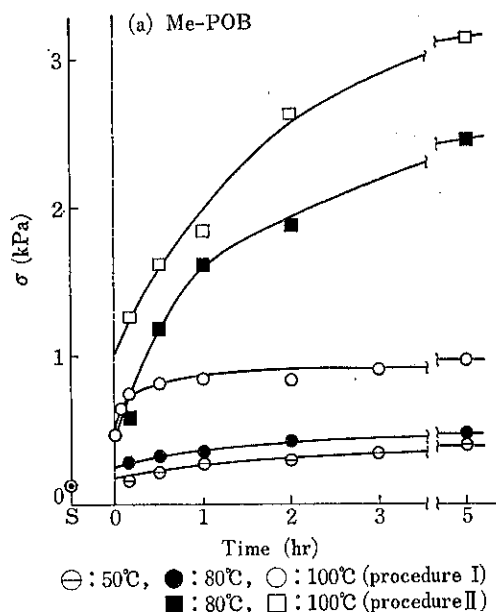


Fig. 4 (a) Tensile Strength (σ) as a Function of Heating Time

て引張付着強度 σ の測定を行なった。Fig. 5は各試料につき、縦軸に σ を、横軸に homologous temperature, T/T_m (ただし、 T , T_m は測定温度および融点の絶対温度値) をとって示した図である。(a), (b), (c) はそれぞれ、Me-POB, Et-POB, Bu-POB の結果である。各試料とも T/T_m 値が増すと σ は大きくなり、 T/T_m 値が0.93~0.95付近で極大となり、それ以上ではかえって減少する傾向を示している。

3.3 比表面積におよぼす温度の影響

Fig. 6は Me-POB および Et-POB についての吸着

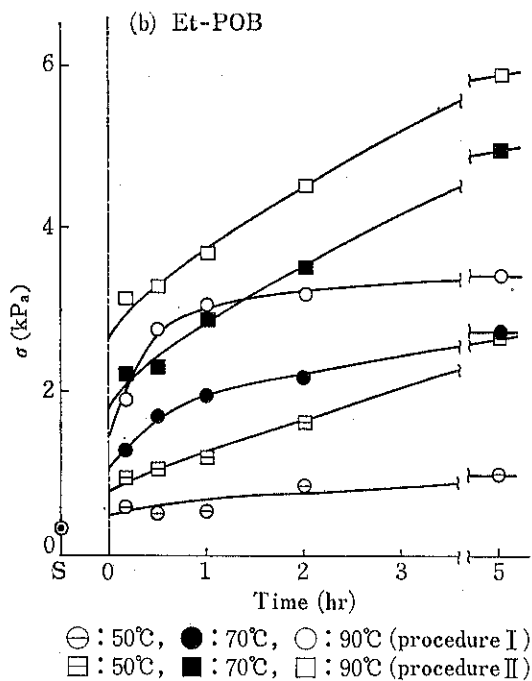


Fig. 4 (b) Tensile Strength (σ) as a Function of Heating Time

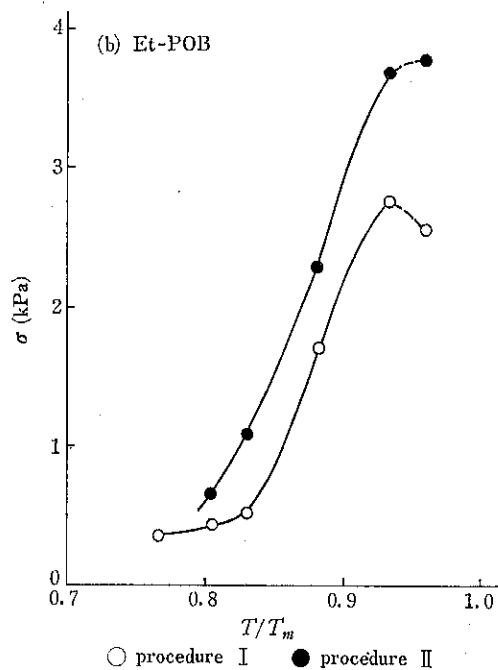


Fig. 5 (b) Tensile Strength (σ) as a Function of Homologous Temperature

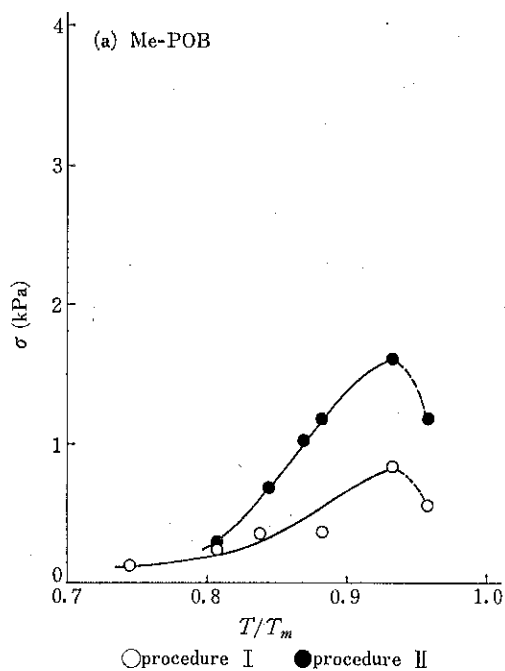


Fig. 5 (a) Tensile Strength (σ) as a Function of Homologous Temperature

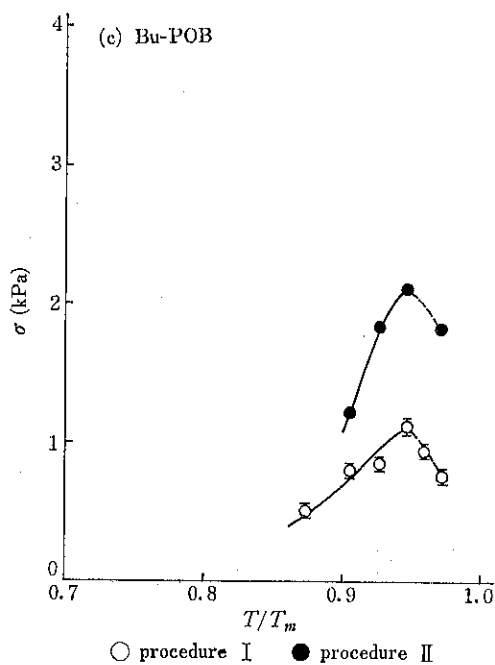


Fig. 5 (c) Tensile Strength (σ) as a Function of Homologous Temperature

法による比表面積 S_w (m^2/g) の経時変化を示した図である。各温度とも加熱保持時間の増加にともない S_w は減少し、加熱温度の高いものほど減少度は大きくなった。Fig. 7 は加熱保持時間を30分とし、加熱保持温度を変えたときの S_w の変化を調べ、 T/T_m に対してプロットしたものである。Me-POB, Et-POB ともに温度上昇にともない S_w は減少している。

3.4 粉体粒子—ガラス板間付着力の経時変化

衝撃式付着力測定による付着力の経時変化を Fig. 8 に示した。Bu-POB, SD ともに、加熱保持時間の増加にともない付着力 f_{50} は増大する傾向を示している。(a)の図中▽印で表わした結果は、25°Cで粒子をガラス面上に放置する際、ガラス表面をさかさにして静置したものであり、○印はそのままガラス面上に静置した場合

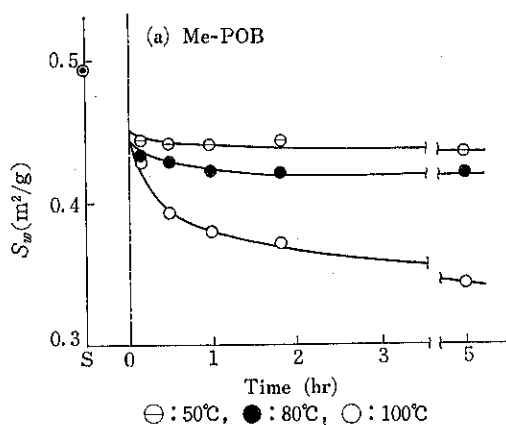


Fig. 6(a) Specific Surface Area (S_w) as a Function of Heating Time

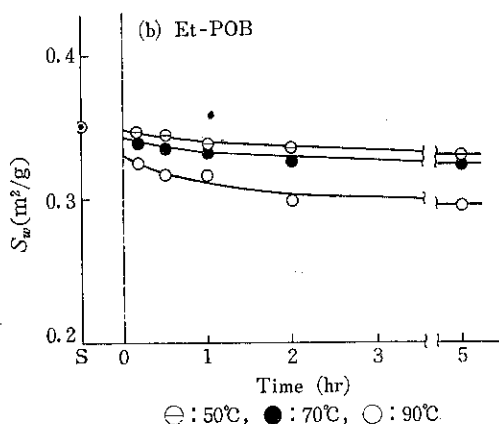


Fig. 6(b) Specific Surface Area (S_w) as a Function of Heating Time

の結果を示した。図より両結果にはほとんど差がなく、このことから、粒子の自重による影響は、この温度では考慮しなくてよいようである。

3.5 粉体粒子—ガラス板間付着力におよぼす温度の影響

Fig. 9 は Bu-POB, SD につき、加熱保持時間を30分に定め、加熱保持温度の影響を調べた結果であり、縦軸に f_{50} を、横軸に T/T_m をとってプロットしてある。両試料とも加熱保持温度の上昇にともない f_{50} は増大した。

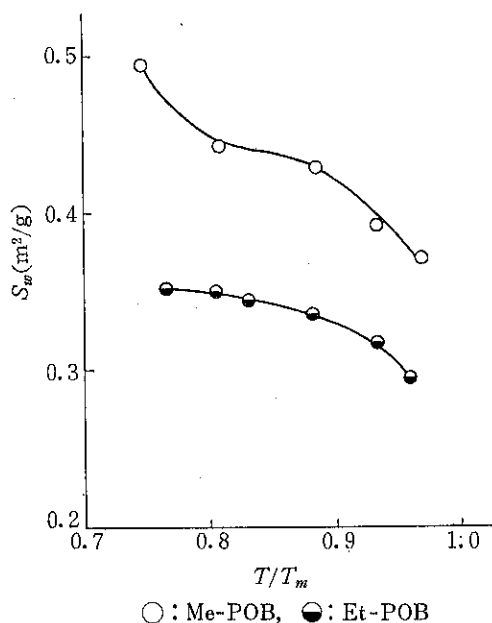


Fig. 7 Specific Surface Area (S_w) as a Function of Homologous Temperature (T/T_m)

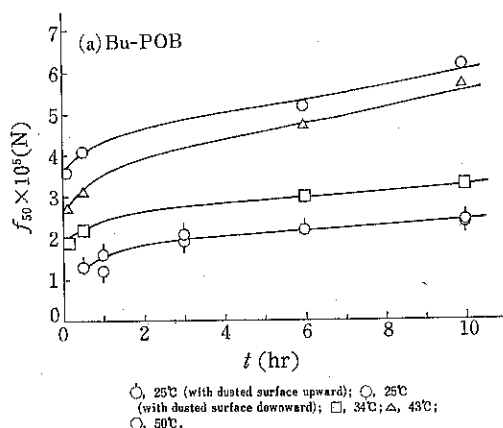


Fig. 8(a) Adhesive Force (f_{50}) as a Function of Heating Time

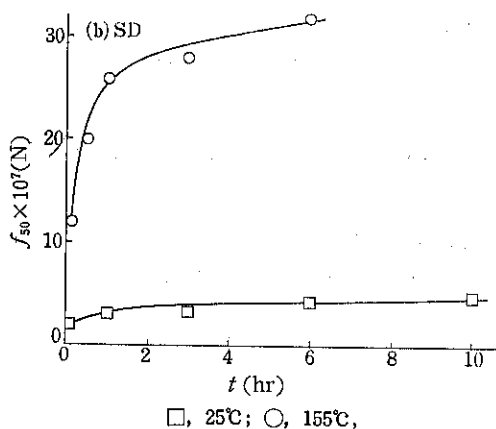


Fig. 8 (b) Adhesive Force (f_{50}) as a Function of Heating Time

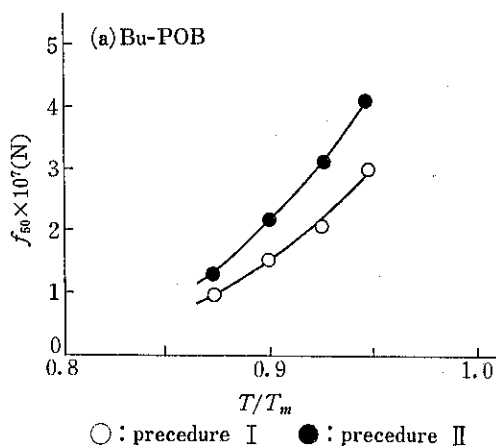


Fig. 9 (a) Adhesive Force (f_{50}) as a Function of Homologous Temperature (T/T_m)

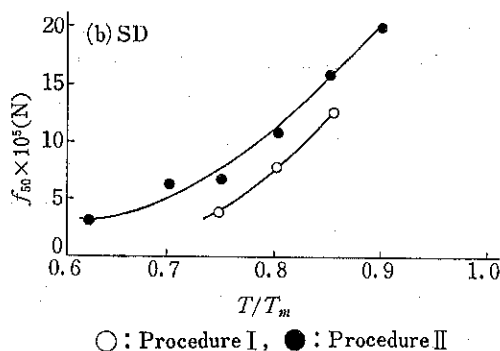


Fig. 9 (b) Adhesive Force (f_{50}) as a Function of Homologous Temperature (T/T_m)

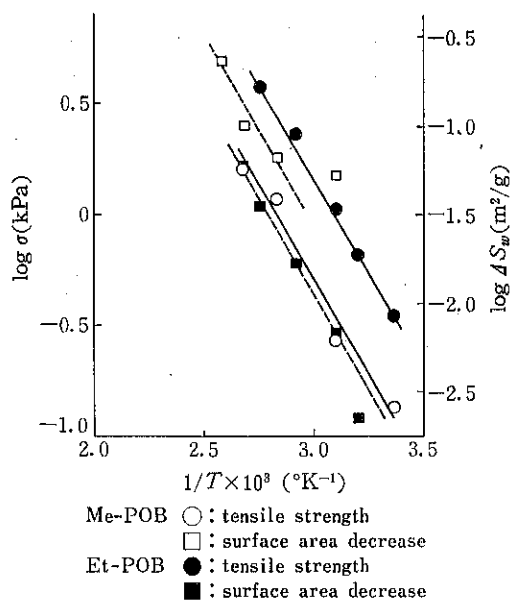


Fig. 10 Arrhenius Plots for the Tensile Strength (σ) and the Specific Surface Area Decrease (ΔS_w)

4. 考 察

今回の試料の付着強度および表面積の各温度における時間変化は、焼結過程をあらわすものと考えた。焼結には、表面拡散および体積拡散、表面張力による表面流動など多くの機構が提出されているが、今回の実験では、試料粉体の温度を均一化させるのに30分を要しており、その間の付着強度および表面積変化が著しいため、経時変化の結果について焼結理論を適用することは困難であった。

一方、Polke⁴⁾, Jellinek ら³⁾ は Kucznski の焼結過程に関する理論にもとづき、粒子の付着力は粒子間接触面積に比例すると考え、加熱処理時間を一定とし、加熱温度を変えたときの付着強度 σ と絶対温度 T との間に

はアレニウスの式が成立し、これから焼結（物質移動）過程に関する活性化エネルギー ΔE が求められるとした。Fig. 10 は引張破断法における操作 II による、各温度に対する加熱時間 30 分のときの付着強度 σ の対数と $1/T$ の関係を示し、Fig. 11 は衝撃式付着力測定法における付着力 f_{50} について同様のプロットをした図である。これらの図は、いずれもよい直線性を示し、直線の勾配から ΔE を求めると、パラオキシ安息香酸エステル類は 30~40KJ/mol, SD は 15KJ/mol の値が得られた。

なお、三種のパラオキシ安息香酸エステルの付着強度は温度上昇により極大を経てやや低下する傾向を示して

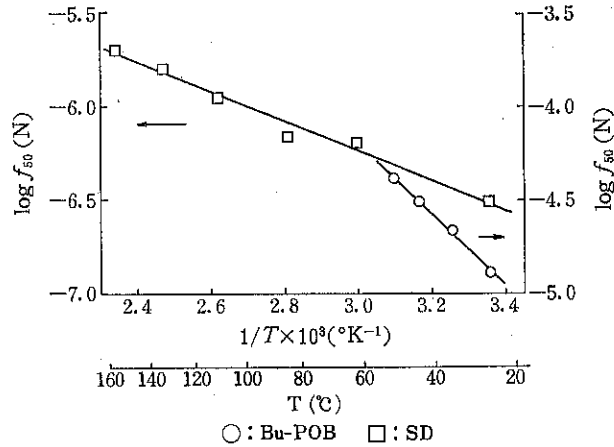


Fig. 11 Arrhenius Plots for the Average Adhesive Force (f_{50})

いる。この原因については必ずしも明らかではないが、粒子間の付着力が増大した結果、粒子が凝集粒子を形成し、それにともない粉体層が不均一化し、破断面における有効接触点数が減少したためではないかと考える。荒川⁹⁾の行なった無機粉体の高温における凝集粒子の生成実験の結果は、この推論を支持するものである。

つぎに、付着強度と比表面積の各温度変化を関係づけるため、以下の考察を行なった。German ら⁹⁾ および Jernot ら¹⁰⁾は焼結における表面積変化と接触面積の間に下記の式が成立するとしている。

$$\frac{S_w}{S_{w0}} = 1 - \frac{N_c}{4} \left(\frac{x}{a} \right)^2 \quad (1)$$

ここに S_{w0} , S_w はそれぞれ焼結前および焼結時の単位重量当たりの比表面積であり、 N_c は粒子の配位数、 x は粒子間のネック半径、 a は粒子半径である。いま、付着強度は有効粒子接触面積の総和、ひいては(1)式に示されるように表面積の関数であると考え、(1)式によれば表面積の減少 $\Delta S_w (= S_{w0} - S_w)$ は x^2 に比例し、一方、上に述べたように、付着強度 σ は x^2 に比例すると考えているので、 ΔS_w と温度との関係は先の σ と温度の関係と同様であってよいはずである。Fig. 10 中に点線で結果を示したが、Me-POB の低温部のデータを除き、ほぼ同じ傾斜の直線関係が得られた。また、Me-POB, Et-POB について引張破断法の操作IIによる付着強度 (σ) と、対応する $(1 - S_w/S_{w0})$ のすべての実測値をプロットすると、Fig. 12 のようになる。図のように、両者の間には比較的よい直線関係が得られた。この直線の勾配は、単位粒子接触面積当たりで考えた付着強度に相当する。ただし、両試料間でかなりの差がみられるのは、両者間に粒子の内部構造において差があるため

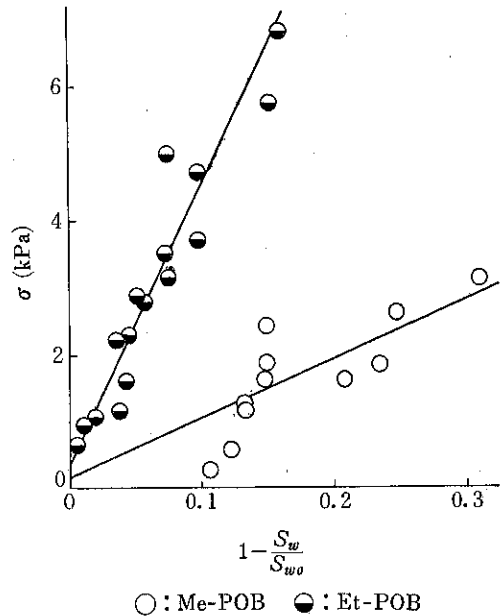


Fig. 12 Relationship between Tensile Strength (σ) and $(1 - S_w/S_{w0})$

と考えられる。すなわち、Table 1 に示したように、Et-POB は吸着法と空気透過法で比表面積にほとんど差がないが、Me-POB の方はかなり差が大きい。すなわち、Me-POB 粒子にはマイクロな凹凸や細孔が存在し、それらが焼結によって大きく減少するので気体吸着法で比表面積変化 ΔS_w は大きい、付着強度に影響をおよぼす粒子間の有効接触面積の増加は相対的に小さく、一方、Et-POB の ΔS_w の減少は、そのまま有効粒子間接触面積の増加に寄与していたためと思われる。

最後に、上の実験で得られた付着力あるいは付着強度

の値と理論値との対応について言及する。

まず、粒子—平面間の van der Waals 力 F_{vdw}^{10} は次式で与えられる。

$$F_{vdw}^{10} = \frac{\hbar_w}{8\pi a^2} r \quad (2)$$

ここに $\hbar_w$ は Lifshitz-van der Waals の定数、 a は粒子—平面間距離、 r は粒子半径である。

Me-POB, Bu-POB, SD について、(2)式が成立するものとして F_{vdw}^{10} の値を計算すると、 $2.12 \sim 31.9 \times 10^{-7} N$, $9.23 \sim 138 \times 10^{-7} N$, および $6.61 \sim 99.1 \times 10^{-7} N$ となる。なお、これらの値は a に 0.5nm, $\hbar_w$ に $1 \sim 15 \times 10^{-19} J^{11)}$ の値を用いて計算したものである。著者らが、衝撃法で得られた実測値 f_{50} は、室温のデータ（加熱なし）で $10.1 \times 10^{-7} N$, $130 \times 10^{-7} N$ および $3.8 \times 10^{-7} N$ であった。比較的その値は上の理論値に一致している。

つぎに粉体層の引張破断法による付着力測定では、従来 Rumpf 式により、1 接触点当たりの付着力 H で算出することがよく行なわれてきた。しかし、粉体層形成のための加圧により、粉体層の空隙率が変化するばかりでなく、粒子間の接触状態も変化すると考えられ、最近 Rumpf 式により H を求めることの妥当性が議論されている¹²⁾。

しかし、ここでは試みに、Rumpf 式により、1 接触点当たりの付着力 H を求め、次式の粒子—粒子間の van der Waals 力 F_{vdw}^{00} との比較を行なってみる。

$$F_{vdw}^{00} = \frac{\hbar_w}{16\pi a^2} r \quad (3)$$

室温における H は、Me-POB では $2.01 \times 10^{-7} N$, Et-POB では $7.7 \times 10^{-7} N$, Bu-POB では $3.36 \times 10^{-7} N$ の値が得られ、 F_{vdw}^{00} の理論値はそれぞれ、 $1.06 \sim 15.9 \times 10^{-7} N$, $1.23 \sim 18.5 \times 10^{-7}$, $0.78 \sim 11.8 \times 10^{-7} N$ となる。ここでも $\hbar_w$ としては $1 \sim 15 \times 10^{-19} J$ を用いた。実測値から求めた H の値は、理論値と比較的よく一致する。

付 言

本論文は先に発表した論文^{13,14)}のデータを基に若干の実験および考察を追加したものである。

引 用 文 献

- 1) U. Nakaya and A. Matsumoto: J. Colloid Sci., **9**, 41 (1954)
- 2) 黒岩大助: 粉体工学研究会誌, **13**, 556 (1976)
- 3) H. H. Jellinek, J. Colloid: Inter. Sci., **25**, 192 (1967)
- 4) R. Polke: Bull. Sci. Chim. Fr., 3241 (1970)
- 5) 山崎量平, 平野八朗, 今井康夫, 柏木 誠, 神保元二: 化工第13回秋期大会講演要旨, p. 160 (1979)
- 6) 荒川正文: 材料, **30**, 878 (1981)
- 7) (a) P. York and N. Pilpel: Mater. Sci. Eng., **9**, 281 (1972)
(b) P. York and N. Pilpel: Mater. Sci. Eng., **12**, 295 (1973)
(c) P. York and N. Pilpel: J. Pharm. Pharmac., **24**, 47p (1972)
(d) N. Pilpel and J. R. Britten: Powder Technol., **22**, 33. (1979)
- 8) 竹田誠一, 半田 實, 林 弘通: 雪印乳業研究所報告, No. 73, 1 (1975)
- 9) R. M. German: J. Amer. Ceram. Soc., **59**, 379 (1976)
- 10) J. P. Jernot and M. Coster: Powder, Technol., **30**, 21 (1981)
- 11) H. Krupp: Advan: Colloid Inter. Sci., **1**, 111 (1967)
- 12) J. Tsubaki and G. Jimbo: Powder Technol., **37**, 219 (1984)
- 13) 檀上和美, 飯田耕太郎, 大塚昭信: 粉体工学誌, **19**, 530 (1982)
- 14) A. Otsuka, K. Iida, K. Danjo and H. Sunada: Chem. Pharm. Bull., **31**, 4483 (1983)

電気集じん装置設計へのコヒテスタの応用

The Application of the Cohetester to the Design of Electrostatic Precipitators

牧 野 和 孝* 山 田 昌 治*
Kazutaka Makino Masaharu Yamada
河 原 正 佳* 倉 光 鋼 太 郎*
Masayoshi Kawahara Kohtarō Kuramitsu

緒 言

粉粒体プロセスの設計は、その多くが経験に依存しており、対象粉粒体の物性を基礎として確立されているものは少ない。しかし、粉粒体プロセスの重要性が増大する現状を考慮すれば、これは検討すべき課題の一つであるといえる。

著者らは、粉粒体プロセスの設計法は粉粒体層物性のキャラクタリゼーション及びプロセスの可制御性により構成されると考え^{1)~4)}、この概念を、電気集じん装置 (EP) 内集じん極板上の捕集粉じん層の力学的強度を推算する手法に適用した⁵⁾。

本報では、上記の概念とその具体例を解説するとともに、これに用いたコヒテスタの応用例を示す。また、コヒテスタの適用法について考察する。

1. 粉粒体プロセスの設計法

粉粒体層物性を基礎としたプロセスの設計法とは、合目的的に選択された粉粒体層の状態 (キャラクタライズされた粉粒体層

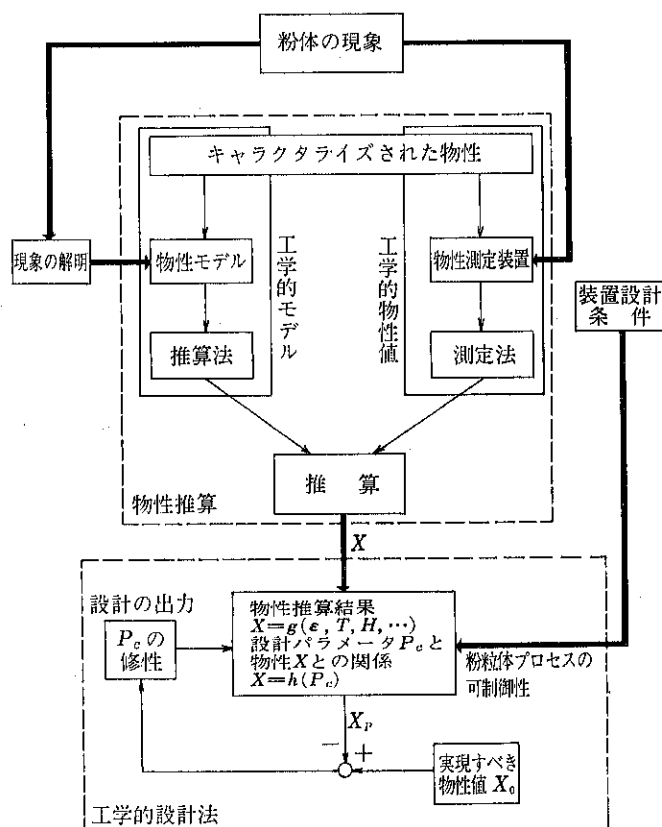


Fig. 1 物性推算と工学的設計法

物性)を、プロセス内に実現する工学的な手法を意味しており、Fig. 1 に示すように二つの基本的な要素により構成される。第一は、物性推算の論理であり、これは工学的モデルと工学的物性値から構成される。物性推算

* 秋田大学鉱山学部資源化学工学科 物性工学講座
(〒010 秋田市手形学園町 1-1)
Tel. (0188) 33-5261

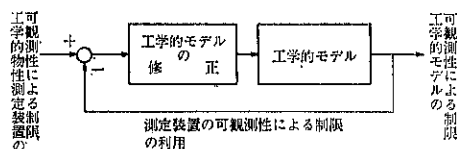


Fig. 2 測定装置の可観測性による制限と工学的モデル

とは、キャラクタライズされた物性に対して、測定装置を考案し、その可観測性による制限を解明し、Fig. 2の手続きにより組み立てられた工学的モデルと、測定装置からの工学的物性値により、物性の推算を行うものである。第二は、工学的設計法の論理であり次のように考えられる。一般に、設計パラメータ P はその値を変動させたとき、内部状態（物性値）が変化するもの P_e と、そうでないもの P_u との二種類に分類され、希望の物性をプロセスに実現するためには、 P を分析して P_e をいかに抽出し、いかにその値を決定するかが問題となる。前述の物性推算の結果 $X = g(\epsilon, T, H, \dots)$ と粉粒体プロセスの可制御性、すなわち $X = h(P_e)$ とを連立させることにより、粉粒体プロセス内に実現される物性値 X_p が求められる。ここで、 ϵ, T, H はそれぞれ空間率、温度、湿度を表わす。そして、これが Fig. 1 の手続きにより希望の X_0 に一致するように P_e が決定される。

以上より、粉粒体プロセスの工学的設計法では、物性のキャラクタリゼーション及びプロセスの可制御性が重要な役割を果たすと考えられる。そこで、EP 内堆積捕集粉じん層の力学的強度推算法を具体例として、この概念を実際に適用してみる。

2. 電気集じん装置内堆積捕集粉じん層の力学的強度推算法

2.1 キャラクタリゼーション

粉粒体層の力学的強度の評価に対して、一面剪断試験、一軸圧密・引張り試験が行われるのは、測定が容易であるという理由の他に、一軸圧密の充てん状態を扱うプロセスが粉体工学には多いためであると考えられる。一軸圧密・引張り試験はその原理上、一面剪断試験と同様に考えられ、これにより測定される粉体崩壊曲線は次に示す特徴を持っている。第一に、壁面効果が無視できるような十分浅い粉粒体層に対して、予圧密の応力状態（Jenike 型セルで行われる予備剪断は考えない）は、予圧密圧を最大主応力とし、Consolidation Yield Locus (CYL) に接する Mohr 円で表わされる。第二に、上述の理由より、等方圧密崩壊を一面剪断試験で測定することは不可能であり、これは引張り側についても同様で、

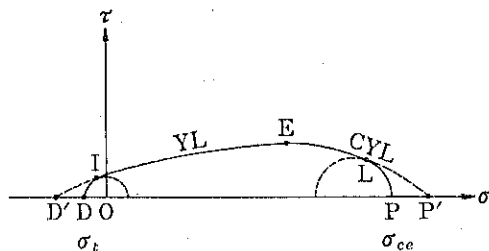


Fig. 3 粉体層の崩壊曲線

結局、一面剪断試験から得られる崩壊曲線は、Fig. 3に示すような限界引張り Mohr 円（円弧 DI）、Yield Locus（曲線部 IE）、CYL（曲線部 EL）、限界圧縮 Mohr 円（円弧 LP）である。これが、一面剪断試験装置の可観測性に起因する粉粒体層の破壊包絡線の制限である。なお、等方引張り・圧縮崩壊点を含む粉粒体層の真の破壊包絡線は、(D'IELP') で示される。第三に、粉体崩壊曲線の形状は、粉体層の空間率に大きく依存し、この空間率依存性のすべてを一面剪断試験により測定するのは、事実上不可能である。

著者の提出した粉体層崩壊モデル⁶⁾は、以上の特徴を考慮に入れたもので、端的に言う、対象としている粉体層の圧縮挙動に関するパラメータ (m, n) 及びびずみ崩壊基準に関するパラメータ (s, d) の4つを実験的に決定すれば、任意の空間率における粉体崩壊曲線が推算できるというものである。このモデルを粉粒体プロセスに適用するためには、対象としている粉体層の空間率が既知であることが必要である。そこで、集じん極板上の粉じん層について、このモデルを適用するためには EP 操作条件により粉じん層がどのような充てん状態になっているのかを考えなければならない。

2.2 可制御性

操作中の集じん極板上の捕集粉じん層には電氣的応力が発生しており、払い落としを行うには、無荷電時の引張り強度に相当する力を加えるだけでは不十分である。従来の研究ではこの電氣的応力を付着力として考えているが、明らかにこれは外力であり、電氣的圧密力として粉体層を塑性変形させている。このことを粉体崩壊曲線で説明すれば、荷電の有無にかかわらず、引張り強度に変化はなく、電氣的圧密力は予圧密圧となる。すなわち、電氣的圧密応力 σ_{ce} を受けている粉体層は、垂直応力 σ_{ce} のおもりを乗せた粉体層と等価と考えるのである。また、一般に、粉体層の力学的強度はその空間率によって決まり、この空間率と一軸圧密応力とは一対一対応の関係にある。したがって、電氣的圧密応力 σ_{ce} を EP の操作条件によって記述すれば、操作条件と空間率

とを結びつけることが可能になる。

いま、粉体層を均一径球形粒子のランダム充てん層とし、接触点に発生する Maxwell の応力と、既報⁷⁾の配位数推算式に基づけば、電気的圧密応力 σ_{ce} [Pa] は次式で与えられる⁵⁾。

$$\sigma_{ce} = K_E \cdot \frac{(1-\varepsilon)^{2/3}}{F(\varepsilon)} \cdot E_a \quad (1)$$

ここで、 K_E [FV/m²] は実験的に求める比例定数、 E_a [V/m] は粉体層内の電界強度、 $F(\varepsilon)$ は配位数推算式に関して得られる近似式である。

$$F(\varepsilon) = 1.6127 - 7.3078\varepsilon^2 + 18.032\varepsilon^4 \quad (2)$$

$$(0.53 \leq \varepsilon \leq 0.75)$$

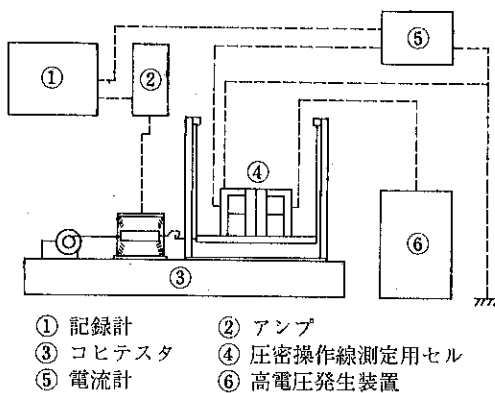


Fig. 4 実験装置の概略図

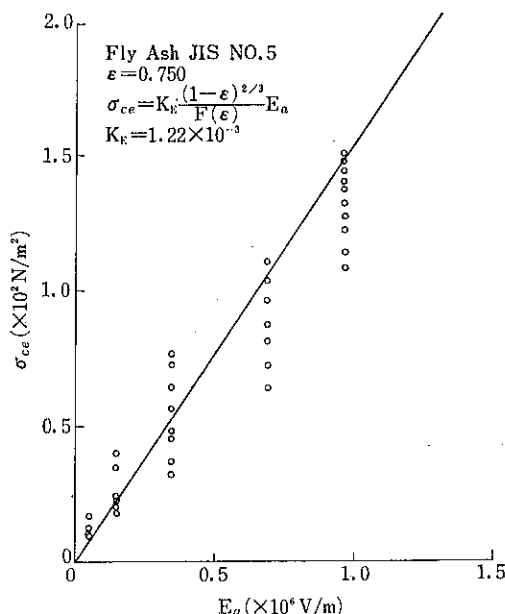


Fig. 5 比例定数 K_E の測定

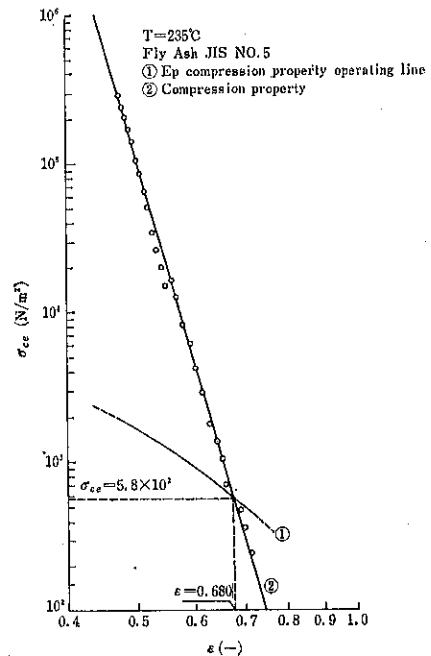


Fig. 6 圧密操作線と圧密特性

式(1)の比例定数は、供試粉体を充てんできるようにした平行平板型電極を持つアクリル樹脂製の二分割セルをコヒテスタにセットし、これを動作及び検出システムとして、荷電状態下での引張り強度試験を行うことにより求めることができる。Fig. 4 にこの装置の概要を示す。また、一例として、フライアッシュ (JIS No. 5) に対する実験結果を Fig. 5 に示す。式(1)は粉体の電気的物性あるいは操作条件によってとりうる粉体層の状態を表わし、これを圧密操作線と呼ぶことにする。一方、粉体層は固有の一軸圧密特性を持っているので、これと圧密操作線式(1)とを例えば Fig. 6 に示すように連立させて交点を求めれば、操作中の粉体層の空間率と予圧密圧がわかり、それに対する粉体層崩壊モデルから計算することができる。

以上の結果より、集じん極板に鉛直方向の払い落とし強度は、Fig. 3 に示すように $\sigma_{ce} + \sigma_t$ で与えられ、粉じん負荷を考慮することによって所要撻打加速度が求められる。

3. コヒテスタの適用法

前述の EP 内堆積捕集粉じん層の力学的強度推算法におけるコヒテスタの役割は、第一に工学的物性値の測定、第二に圧密操作線の測定にある。以下では、コヒテスタの物性測定装置としての技術的開発の方向について

若干の考察を加える。

i) コヒテスタの測定機能の改良・拡大

コヒテスタの動作及び検出システムは、精度ならびに操作の両面にわたって優れているので、これを最大限利用し、現在の測定機能に加えて更に①引張り破断強度以外の物性値測定用②粉粒体プロセスの設計のための操作線測定用として使えるように改良することが可能である。その基本的な考え方は次のようなものになるであろう。例えば、前者はカセット式にセルを装着することにより一面剪断試験が行えるようにすることである。この際、予圧密時及び剪断試験時に、可動セルに負担がかかるので、吊り下げ部の強度を増すことが必要となる。同時に、ダイヤルゲージもしくは差動トランスを用いて圧密特性も測定できるようにする。後者は、前述の圧密操作線の測定のための平行平板型電極を持つ二分割セルをコヒテスタにカセット式に装着することなどがその一例として挙げられる。今後は、各粉粒体プロセスに対応した操作線測定用としての使用法が拡大していくと考えられる。したがって、ここで述べた開発方向は検討すべき重要な課題の一つとなるであろう。更に、両者とも、雰囲気制御できるようにカセット式セルを付設するならば、コヒテスタから得られる情報量はより増大するものと考えられる。

ii) コヒテスタからの測定値の評価と利用

i)により改良・拡大されたコヒテスタによって、①測定値の直接的利用②測定値の工学的物性値としての利用が挙げられる。前者は、コヒテスタから得られたデータそのものを、プロセスや品質の管理の尺度として使用する

るものであり、後者は、コヒテスタからのデータを粉粒体プロセスの設計の基礎として利用しようとするものである。

結 言

粉粒体層物性を基礎としたプロセスの設計法について例を挙げて解説し、次にこの観点からコヒテスタの今後の開発方向について基礎的に考察した。プロセス設計において要求される情報を、コヒテスタの機能を拡張することによって実現し得られるようにすることが基本的な開発方向の一つであり、コヒテスタの長所を更に生かすことにつながると思われる次第である。

文 献

- 1) 牧野和孝, 山田昌治, 河原正佳, 倉光鋼太郎: 粉体工学会誌, 21, [3] 163 (1984)
- 2) 牧野和孝, 山田昌治, 河原正佳, 倉光鋼太郎: 粉体工学会誌, 21, [4] 218 (1984)
- 3) 牧野和孝, 山田昌治, 河原正佳, 倉光鋼太郎: 粉体工学会誌, 21, [5] 286 (1984)
- 4) 牧野和孝, 山田昌治, 河原正佳, 倉光鋼太郎: 粉体工学会誌, 21, [7] 432 (1984)
- 5) 牧野和孝, 山田昌治, 河原正佳, 倉光鋼太郎: 粉体工学会誌, 21, [5] 266 (1984)
- 6) 牧野和孝, 幸一彦, 鈴木道隆, 玉村忠雄, 井伊谷鋼一: 化学工学論文集, 4, 439 (1978)
- 7) 鈴木道隆, 牧野和孝, 山田昌治, 井伊谷鋼一: 化学工学論文集, 6, 59 (1980)

——公開公報をまねたとき——

本誌第22号(1977)で述べたが、公開公報を、見てまねる者が出たときは、のちにこの公開公報が特許になったとき、さきのまねた時点にさかのぼって「補償金を請求する権利」を有する。

ところで、もし不幸にして特許にならなかったときは、はじめからこの請求権がなかったものとなってしまう

ので、それがはっきりするまでは、紳士的な態度で相手方と接触しなくてはならない。

特許では、相手が不当に得た利益は、こちらが失なった損害である、といった考え方が通用している。

(技術資料室)

回転容器内粉粒体の偏析挙動とその対処について

—連続式回転円筒及び円錐型容器の場合—

杉 本 益 規*

Masunori Sugimoto

1. 緒 言

粉粒体はその流動化にともない混合あるいは偏析現象を示す。これは、流動化により粒子間の内部摩擦力が減少し、粒子群の易動性が増大すること起因するものである。この易動性の増大は粒子群の集合体 (mass) としての挙動のみならず、粒子個々の動きの差異をも顕著にする。したがって、粒子の易動性の増大は特性の異なる種々の粒子群に対して、ときには混合挙動を、ときには偏析挙動を生ぜしめることになる。

従来、混合促進を目的として与えられた粉粒体の流動化操作では、これによる偏析現象は負の要因として敬遠されてきた感がある。しかし、最近では、これら粉粒体の偏析現象を直視する傾向もあらわれ、偏析の機構についての検討をはじめ¹⁻⁴⁾、混合現象を偏析挙動の立場より検討しようとする試みや、さらに、混合粒子の偏析挙動を工業的分離操作に活用しようとする試み等が検討されてきている。

本報では、粉粒体をあつかう工業装置として広く採用されている連続式回転容器内、特に回転円筒及び円錐型容器内を流動する粉粒体の偏析現象に着目し、混合粒子の興味ある偏析挙動を記述し、これに対する2, 3の工学的活用 (対処) 法について、筆者らがこれまでに検討してきた実験例を中心に示し、参考資料の一つとして、ここに報告する。

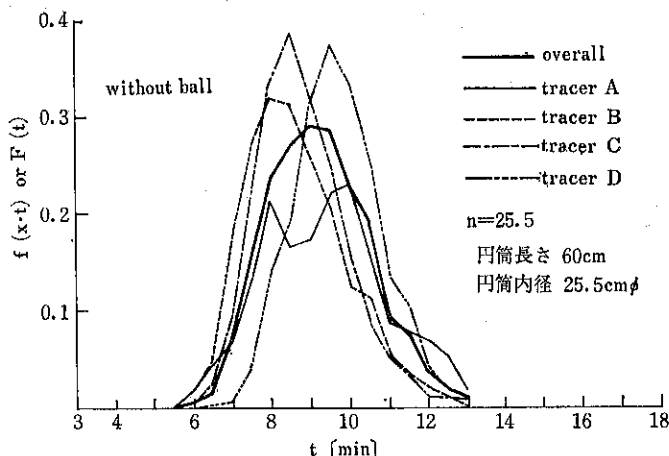


Fig. 1 粒径差による粒子滞留時間分布差
(トレーサ粒子径 A: 2.6, B: 1.8, C: 1.3, D: 0.9 [mm])

2. 連続式回転円筒内混合粒子の偏析挙動

2.1 連続粒度分布粒子の円筒内断面方向偏析挙動と粒子滞留時間分布⁵⁻⁷⁾

ロータリキルン、チューブミル、回転乾燥機等連続式回転円筒型装置によって粒度分布粒子を処理する粉粒体プロセスは多く見当たる。同装置内では、粒子の流動化にともない粒子の偏析現象が観測され、操作上種々のトラブルの原因となる場合が多い。特に連続式装置内での粒子群の偏析現象は、装置内粒子滞留時間分布に大きく影響を及ぼし、製品の均質性を左右することがある。

Fig. 1 は 7 ~ 24 mesh 範囲の連続粒度分布を有する粒子群 (川砂) が水平回転円筒内を通過した場合に観測される粒度差による滞留時間分布差の代表例である。同図では、同時に供給された連続粒度分布粒子のうち、各トレーサ粒子にて代表される粒径の異なる粒子群の滞留時

* 富山大学工学部化学工学科
(〒933 高岡市中川園町1-1)
Tel. (0766) 21-2510 (代)

間分布を示したものである。ここで、トレーサAの平均粒径は2.61, Bは1.84, Cは1.30, Dは0.92 mmである。

同図でもわかるように、同時に供給された混合粒子群も粒径差により異なった滞留時間分布を示す。これを粒径と平均滞留時間との関係について検討すれば、混合粒子のうち、粒径の大なる粒子群の滞留時間は小なる粒子群のそれよりも短いことに気づく。これは、上述の装置を用いて、粉粒体の物質移動や反応操作を行う場合には無視できない問題である。すなわち、反応、物質移動操作に長時間を必要とする大粒子群は装置内を短時間で通過し、短時間処理でよい小粒子群は装置内を長時間滞留することになる。このような粒径差による滞留時間分布差は同装置内の粒子偏析現象に起因するものと思われる。

Fig. 2は上述と同じ流通条件にある円筒内の粒子層の一部を断面方向に分割し、円筒断面方向の粒子偏析特性を検討した結果の一例である。同図より、円筒内粒子群は層断面方向に粒度偏析を生じていることが認められる。円筒内粒子層の外周 (annulus) 部にはより大なる粒子群が、中心 (core) 部には小なる粒子群が偏析している。臨界回転速度比 $N_c \leq 0.3$ の条件を満足する円筒内に装填された粒子群は、円筒の回転にともない円滑な流動特性 (cascading flow) を示す。混合粒子はこの流下運動を通して特性の異なる粒子間にて浸透現象を示す。この浸透効果 (permeation effect)^{4,8,9)} により粒子層断面方向の偏析挙動が促される。粒度分布粒子では、小なる粒子群は中心部に、大なる粒子は層外周部に偏析する。同様に、密度差粒子群では同効果により密度の大なる粒子群が層中心部に、小なる粒子群が層外周部に偏析する。

Fig. 1, 2の結果を対比することにより、層外周部に位置する大粒子群の滞留時間は小さく、中心部に位置する小粒子群のそれは大なることを示している。これは、すでに報告したトラジェクトリモデル¹⁰⁾による連続式回転円筒内粒子群の滞留時間分布の推定結果を定性的にうらづけるものとして興味深い。

いずれにしても、連続式回転円筒内の粒子の滞留時間分布差と粒径差の間に円筒断面方向の粒度偏析が大きく関与していることは十分推定できる。

Fig. 3は、上述の関係をさらにうらづける実験結果の代表例である。同図では、混合媒体 (粉碎をともなわない直径 32 mm ϕ のゴムボール) を円筒内に装填し、

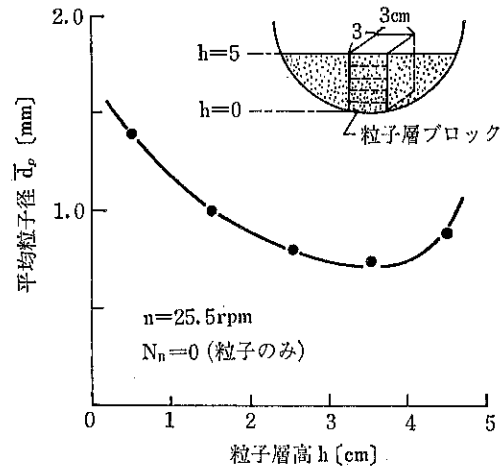


Fig. 2 流通式回転円筒内の粒子層半径方向に対する平均粒径分布

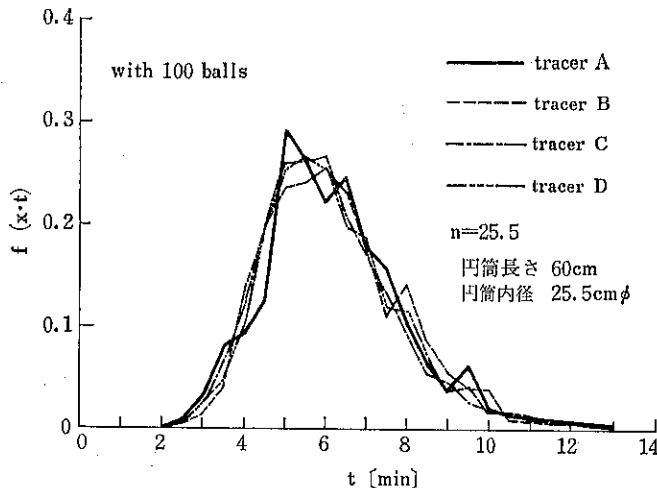


Fig. 3 粒径差による粒子滞留時間分布に及ぼす媒体混入の効果
(トレーサ粒子径 A: 2.6, B: 1.8, C: 1.3, D: 0.9[mm])

Fig. 1 と同様の連続粒度分布粒子の円筒内滞留時間分布を観測した代表例である。同図からもわかるように、粒径差による滞留時間分布差は無視できるほど十分小さくなっている。これは混合媒体の装填により、円筒内粒子群の規則正しい cascading flow が乱され、円筒断面方向の粒度偏析挙動が阻害されたことによるものである。このことは円筒断面よりこれを観測した Fig. 4 から首肯されよう。

これより、回転円筒内断面方向の偏析挙動を小さくすることにより、粒径差による滞留時間分布差を小さくすることが可能となる⁶⁾。このことは、回転式連続混合機や回転乾燥機等における装置断面方向の粉粒体の攪拌が重要な課題であることを示すものである。

2.2 不連続粒度分布粒子群の偏析挙動と分離帯発生条件

2.2.1 偏析挙動と排出速度変動¹¹⁾

ロータリキルン内を通過する粒子群はその処理過程において、粉化作用をうけ、これによって生じた微粉末と未粉化粗粒子との間に分離帯状偏析現象を示すことが観測される。回分式回転円筒内に装填された粒径の異なる2成分混合粒子が分離帯を形成することは、大山¹²⁾、Donald ら^{13,14)}により報告されている。

一方、不連続粒度分布粒子が連続式回転円筒内を通過する間に分離帯状偏析現象を示し、これが円筒排出部において排出速度・組成変動を生ぜしめることは筆者らにより検討されている。

Fig. 5 は、粒径の異なる密度の等しい2成分混合粒子（川砂）が回転円筒を通過した場合、円筒排出部において観測される排出速度変動の代表例である。ここでは、排出速度変動の大きさを混合粒子供給速度 F [g/min] に対する排出速度 P [g/min] の比 (P/F) をとり、これの経時変化にて示している。

同図 No. 1 は平均粒径 $D_p=1.89$ mm なる均一粒子径の川砂のみを円筒に供給した場合の排出速度変動を示したものである。同図でもわかるように、単一成分粒子群では排出速度変動は生じない。円筒内部においても、分離帯は観測されない。

同図No. 2 は、大粒子群に粒径 $D_p=1.89$ mm の川砂を、小粒子群に $d_p=0.605$ mm の川砂を採用し、これらの2成分混合粒子の排出速度変動を観測したものである。同図では、大粒子供給速度 f_1 に対する小粒子供給速度 f_s の比 $m(=f_s/f_1)=1.0$ 、粒径比 $d_p/D_p=0.32$ なる不連続粒度分布を有する2成分混合粒子についての実験結果である。No. 3 は $m=2.0$ 、 $d_p/D_p=0.32$ の場合の排出速度変動の観測結果を示したものである。い

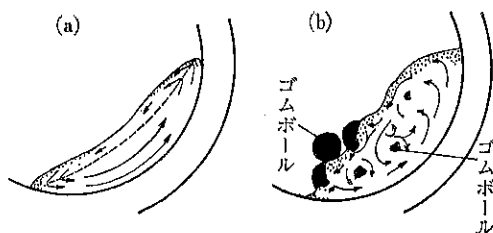


Fig. 4 円筒断面方向の粒子群の流動
(a) 粒子のみ：円滑な流動 (cascading flow)
(b) 混合媒体混入：断面方向の混合促進

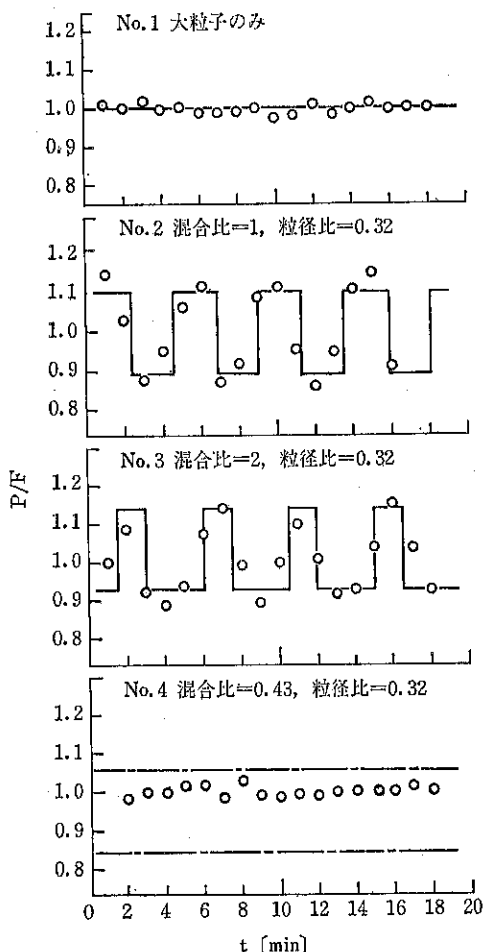


Fig. 5 粒径の異なる2成分組成の川砂粒子の排出速度変動に関する実験と推定値の比較
(円筒内径 $D=25.5$ cm, 長さ $L=120$ cm)

れも、かなりはっきりとした排出速度変動が認められている。また、いずれの場合にも円筒内では分離帯の発生が観測されている。

一方、No. 4 は $m=0.43$ 、 $d_p/D_p=0.32$ の場合であ

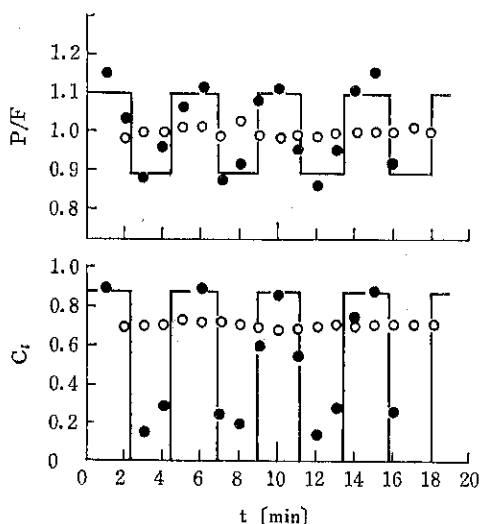


Fig. 6 分離帯発生による排出速度変動と排出組成変動との相関関係
(●: No. 2, ○: No. 4, —: 推定値)

る。不連続粒度分布を有する2成分混合粒子にもかかわらず、排出速度変動は認められない。これは、供給比(混合比) $m=0.43$ と小粒子の混合割合がかなり小さいため、小粒子の分離帯が十分成長できず偏析現象が認められなかったためである。これらの結果は、排出速度変動(P/F)の経時変化と排出粒子群の組成変動の経時変化を対比することにより、さらにはっきりする。

Fig. 6は、No. 2 ($m=1.0$, $d_p/D_p=0.32$) 及び No. 4 ($m=0.43$, $d_p/D_p=0.32$) の場合について、排出速度変動(P/F vs. t) と組成変動(単位時間当たりの排出粒子群に含まれる大粒子群の量 C_i vs. t) を対比したものである。同図より、No. 2の実験では P/F が大なる値を示すとき、 C_i も大きい値を示し、 P/F が小なるとき、 C_i も小なる値を示している。これは、大粒子群が多く排出するとき、すなわち大粒子分離帯が排出するとき、混合粒子の排出速度も大きくなっていることを示す。しかし、No. 4についての結果では、 P/F の経時変化も、 C_i の経時変化も認められない。これは、排出部に観測できる程には、はっきりした分離帯状偏析現象が生じていないことを示すものである。

2.2.2 分離帯発生条件と排出速度、組成変動の推定

分離帯発生条件: 上述の観測事実より、分離帯状偏析現象の発生は不連続粒度分布を有する2成分混合粒子について観測され、しかもその大きさは大・小各粒子群の粒径比 d_p/D_p 及び両粒子群の混合比(供給比) m の大きさに密接な関係があるものと推定できる。これらについて、粒径差を有する2成分混合粒子の分離帯発生条件

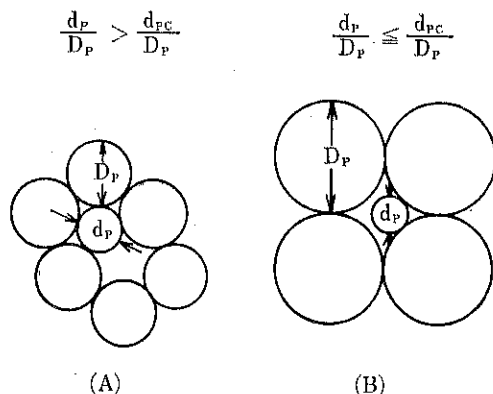


Fig. 7 粒径比にともなう分離帯発生条件の模型図

を粒子の充填モデルをもとに検討することができる。

いま、特性の異なる混合粒子は偏析しやすいものと考える。したがって、粒径の異なる混合粒子は連続式回転円筒内において互いに偏析し、同一粒径の粒子群が集合体を形成する傾向を示す。ここで、 D_p なる大粒子と d_p なる小粒子の2成分混合粒子の場合について考える。 D_p なる大粒子の集合体に d_p なる小粒子が加えられたとき、Fig. 7に示すごとく、

(1) 小粒子の粒径が大粒子集合体の空隙孔の大きさよりも大きい場合には、大粒子集合体の形成は妨げられる。しかし、小粒子の粒径が大粒子集合体の空隙孔より小さいならば、大粒子群の集合体は形成され、保存される。したがって、大粒子群は小粒子群と共存する。

(2) 混合された小粒子群の量が、大粒子集合体全空隙孔容積に比べて少ない場合には大粒子と小粒子は混在する。しかし、混入された小粒子量が、大粒子集合体全空隙孔容積よりも多い場合には、大粒子集合体全空隙孔容積を満たした残余の小粒子群のみで集合体を形成する。

以上の考え方にもとづき、分離帯発生条件を検討すれば、つぎの2条件を同時に満足する場合に分離帯が発生することになる。

$$\left. \begin{array}{l} \text{I} \quad d_p/D_p \leq d_{pc}/D_p \\ \text{II} \quad m > m_c \end{array} \right\} \quad (1)$$

ここで、 d_{pc} は D_p なる大粒子集合体内の1個の空隙孔にはまり込める最大粒子径であり、大粒子集合体の充填特性によって与えられる。また、 m_c は大粒子集合体全空隙容積を満たすに十分な小粒子混合(供給)比である。これも大粒子集合体の充填特性によって、以下のごとく算出できる。

いま、一つの大粒子分離帯が質量 $W_l(g)$ 、嵩容積 V_l 、空隙率 ε_l より形成されているとすれば、

$$W_l = V_l (1 - \varepsilon_l) \rho_l \quad (2)$$

一方、 W_l の分離帯に存在する全空隙容積 ($V_l \varepsilon_l$) に

入りこめる小粒子質量を w_{sc} [g] とすれば、

$$w_{sc} = V_l \varepsilon_l (1 - \varepsilon_{sl}) \rho_s \quad (3)$$

$$\therefore m_c = \frac{w_{sc}}{W_l} = \frac{\varepsilon_l (1 - \varepsilon_{sl}) \rho_s}{(1 - \varepsilon_l) \rho_l} \quad (4)$$

ここで、 ρ_l , ρ_s は大・小粒子の密度、 ε_{sl} は大粒子分離帯空隙孔に混入した小粒子群の空隙率である。 ε_{sl} は大粒子群中の個々の空隙孔の形状の歪みから、小粒子群集合体中の空隙率 ε_s よりもかなり大きい値をもつ。例えば、球状粒子六方系粗充填 ($\varepsilon_l = 0.395$) の大粒子集合体中に入りこめる小粒子径 $d_p = d_{pc} = 0.528 D_p^{15,16}$ 、そのときの $\varepsilon_{sl} = 0.776$, $m_c = 0.147$ なる諸値が算出できる^{5,11)}。

排出速度及び組成変動の推定：大・小粒子群の供給比（混合比） $m = f_s/f_l$ のもとで、 T_0 時間供給された混合粒子は Fig. 8 に示すような一対の分離帯を形成するも

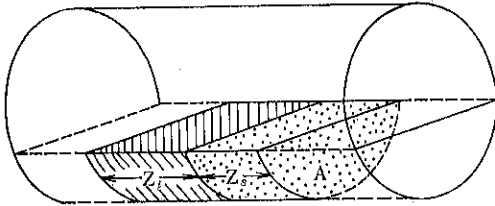


Fig. 8 円筒内に形成される一組の分離帯

のとする。これを構成している大・小各分離帯の粒子量を W_l , W_s とする。粒子層断面積を A とし、各分離帯の長さを Z_l , Z_s とおけば、大粒子分離帯に小粒子の一部 (w_{sc}) が吸収されていることを考え、

$$W_l = A Z_l (1 - \varepsilon_l) \rho_l \quad (5)$$

$$W_s - w_{sc} = A Z_s (1 - \varepsilon_s) \rho_s \quad (6)$$

$$\therefore \frac{Z_s}{Z_l} = (m - m_c) \left\{ \frac{(1 - \varepsilon_l) \rho_l}{(1 - \varepsilon_s) \rho_s} \right\} \quad (7)$$

ここで、粒子層の円筒軸方向移動速度を一定とすれば、大小・各分離帯の排出持続時間 T_l , T_s は

$$\frac{T_s}{T_l} = \frac{Z_s}{Z_l} \quad (\because T_0 = T_l + T_s) \quad (8)$$

また、分離帯モデルよりわかるように、密度 $\rho_l = \rho_s$ なる 2 成分混合粒子であっても、大粒子分離帯の空隙孔は w_{sc} なる小粒子群によって満たされているため、大粒子分離帯の嵩密度 r_l は大粒子のみの分離帯のそれよりも大きく、また、 $\varepsilon_l = \varepsilon_s$ となる小粒子分離帯の嵩密度 r_s よりも大きい値をとる。これより各分離帯の排出時には排出速度変動が生ずる。この大きさは

$$\left. \begin{aligned} \text{大粒子分離帯: } W_l (1 + m_c) &= A Z_l r_l \\ \text{小粒子分離帯: } W_l (m - m_c) &= A Z_s r_s \\ \text{両分離帯: } W_l (1 + m) &= A (Z_s + Z_l) r \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

ここで、 r は一組の分離帯の平均嵩密度である。

これより、円筒出口部にて観測される排出速度変動は、大粒子分離帯排出時、 $Z = Z_l$, $T = T_l$

$$\frac{P}{F} = \frac{r_l}{r} = \left(\frac{1 + m_c}{1 + m} \right) \left\{ 1 + (m - m_c) \frac{(1 - \varepsilon_l) \rho_l}{(1 - \varepsilon_s) \rho_s} \right\} \quad (10)$$

小粒子分離帯排出時： $Z = Z_s$, $T = T_s$

$$\frac{P}{F} = \frac{r_s}{r} = \left(\frac{m - m_c}{1 + m} \right) \left\{ 1 + \left(\frac{1}{m - m_c} \right) \frac{(1 - \varepsilon_s) \rho_s}{(1 - \varepsilon_l) \rho_l} \right\} \quad (11)$$

となり、推定可能となる。

同様に、分離帯モデルより、排出組成変動についても推定することができる。大粒子分離帯が排出するときには、大粒子分離帯に w_{sc} なる小粒子を含んで排出する。小粒子分離帯には小粒子のみが含まれ、排出する。ここで、各分離帯排出時の全排出粒子中に含まれる大粒子の質量分率を C_l とすれば、

$$\left. \begin{aligned} \text{大粒子分離帯排出時} \quad C_l &= 1/(1 + m_c) \\ \text{小粒子分離帯排出時} \quad C_l &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

となる。Fig. 5, 6 の各曲線は大粒子群の充填方式が球状粒子六方系粗充填方式に近いと仮定し、また、 $m_c = 0.147 \approx 0.15$ とし、上述、分離帯モデルをもとに推定した各値である。これらはいずれも、実験結果とかなりよく一致している。これより、上述の分離帯モデルによれば、大・小 2 粒子間において、 $m < m_c$ 、あるいは $d_p > d_{pc}$ の場合には分離帯が形成されないことになる。これは、2.1 にて検討したごとく、連続粒度分布粒子群では分離帯が形成されていない観測結果からも首肯されよう。

これより、分離帯発生が操作上負（弊害）となる場合には、分離帯発生条件 (I), (II) を同時に満足させることは避けるべきである。その対策は、中間粒径を有する粒子を第 3 粒子として添加し、連続粒度分布に近い粒子組成をつくることであろう。

2.3 粒子滞留時間分布に及ぼす

分離帯の影響¹⁷⁾

2.1 では分離帯状偏析現象をともしない連続粒度分布粒子の回転円筒内粒子滞留時間分布について検討した。一方、円筒軸方向に対しての分離帯偏析現象をともしない不連続粒度分布を有する 2 成分混合粒子の円筒内粒子滞留時間分布及びフローパターンについても興味深いものがある。

Fig. 9 は連続式回転円筒内に同時に供給された異径 2 成分混合粒子（粒径比 $d_p/D_p = 0.32$ の川砂、供給比 $m = 1.0$ ）の円筒出口部にて観測した大粒子の滞留時間分布の代表例である。同図には、円筒長さ $L = 30, 60, 120$ cm の各円筒出口部にて測定した粒子滞留時間分布を示した。比較のため、大粒子のみを供給した場合の単

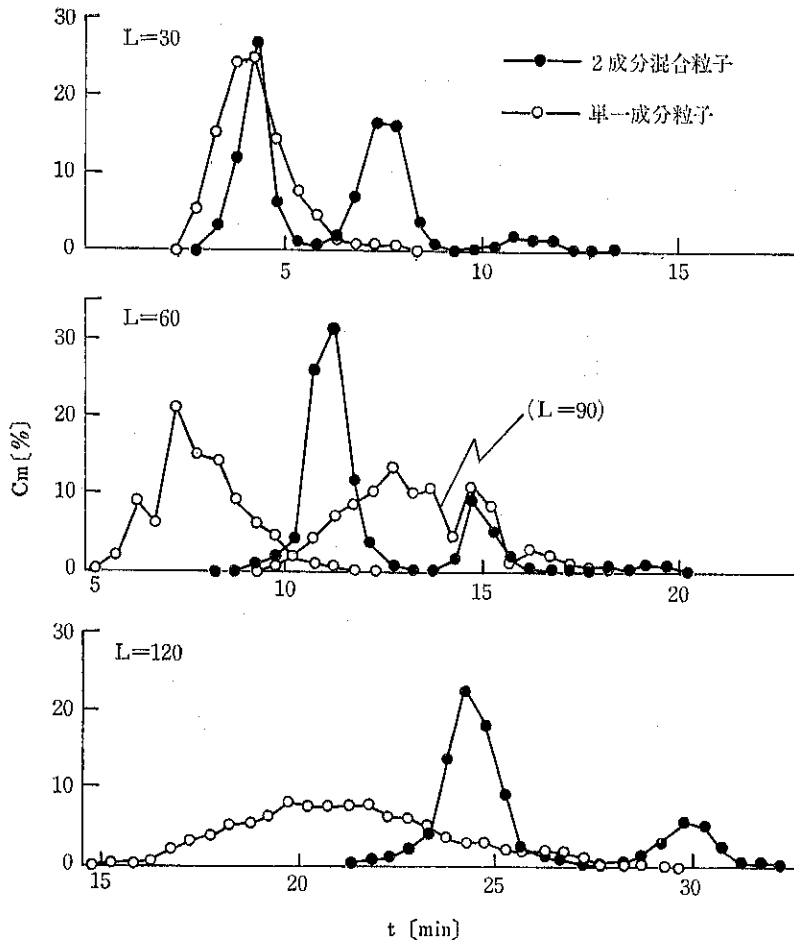


Fig. 9 粒子滞留時間分布に及ぼす分離帯発生の影響
(混合粒子：粒径比=0.32, 混合比=1.0, いずれも大粒子群に着目)

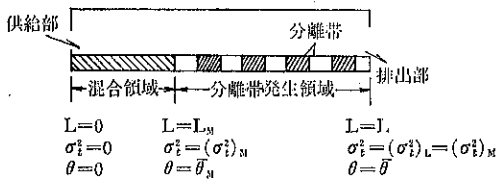


Fig. 10 分離帯発生時の円筒内粒子流通モデル

一成分粒子の滞留時間分布も同図に示した。

同図より明らかなように、単一粒子の場合、分離帯の発生も認められず、その滞留時間分布曲線は単峰性を示している。さらに、その分布の広がり、すなわち円筒の長さ L の増加とともに増大している。しかし、混合粒子の場合には、分離帯の発生が観測されると同時に、その滞留時間分布は複峰性を示している。しかも、その分布の広がり、すなわち円筒長さ L の変化に対して殆んど変化が認められない。

このような分離帯発生にともなう粒子滞留時間分布の変化は Fig. 10 に示す流通モデルにより説明することができる。単一成分粒子の場合、円筒軸方向分散活動を律速する要因は小さいため、滞留時間あるいは円筒長さ L の増加とともに粒子の軸方向分散活動範囲は増大する。

これについて拡散モデル^{18,19)}をもとに検討した結果、分離帯をとまなわない単一成分粒子は円筒長さに無関係に一定の軸方向分散係数のもとに円筒軸方向に分散活動をしていることが認められた¹⁷⁾。

一方、分離帯発生は粒子の軸方向分散活動を制限するものと考えられる。すなわち、Fig. 10 に示すごとく、円筒入口部 ($L=0$) にて供給された2成分混合粒子は $L=L_M$ の位置において分離帯を形成し、そのまま $L(>L_M)$ まで移動し、排出する。ここで、非分離帯(混合)領域 ($0 \leq L \leq L_M$) では、2成分混合粒子が分離帯の形成のために、互いに活発な偏析挙動を示し、軸方向に分

散活動を示す。その間の分散活動は単一成分粒子の場合のそれよりも大きい（同図の場合、拡散モデルにより検討すれば、 $0 \leq L \leq L_M$ における混合粒子の軸方向分散係数は単一成分粒子の場合の約4倍以上を示した）。このとき、 $L = L_M$ で観測される滞留時間分布の分散値 σ_t^2 を $(\sigma_t^2)_M$ とする。なお、ここでは粒子が $L=0 \sim L_M$ に到達する平均時間を $\theta = \theta_M$ とする。

ここで、分離帯発生と同時に、粒子の軸方向分散活動は分離帯によって阻止される。すなわち、分離帯発生後 ($L > L_M$) では、粒子はそれ自身が属している分離帯内を分散するが分離帯相互の交流は全くなく、また、一つの分離帯の長さは円筒長さに比して十分小さいものと仮定する。すなわち、分離帯発生と同時に粒子の軸方向流れは押し出し流れ (piston flow) に変化する、とすれば、円筒の軸方向位置とそこで観測される粒子滞留時間分布の分散値 $(\sigma_t^2)_L$ の間に次式が満足される。

$$\left. \begin{aligned} L=0 &: \sigma_t^2 = (\sigma_t^2)_0 = 0 \\ L=L_M &: \sigma_t^2 = (\sigma_t^2)_M \\ L=L &: \sigma_t^2 = (\sigma_t^2)_L = (\sigma_t^2)_M \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

$$\text{ただし、} \sigma_t^2 = \int_0^\infty f(t)(t-\theta)^2 dt / \int_0^\infty f(t) dt \quad (14)$$

ここで $f(t)$ は滞留時間分布密度関数 [min^{-1}]、 t は時間 [min] である。すなわち、分離帯発生と同時に粒子の軸方向分散活動は停止し、 $L = L_M$ にて観測される分散量 $(\sigma_t^2)_M$ は分離帯発生後 ($L > L_M$)、そのまま保存され、 L に無関係に $(\sigma_t^2)_L = (\sigma_t^2)_M$ として観測されることになる。

Fig. 9の結果は、上述の流通モデルにはほぼ一致し、混合粒子の滞留時間分布は分離帯発生後（少なくとも $L \leq 30\text{cm}$ ）は $L=30, 60, 120\text{cm}$ で観測される分布と類似した形状を示している。拡散モデルにより図9の結果を定量的に検討した結果、実験的關係はFig. 10（あるいは(13式）の流通モデルとかなりよい一致を示した。

以上の結果より、分離帯の発生は混合操作上弊害とはなるが、分離帯の発生により粒子の流れが“押し出し流れ”に変わることを利用すれば、単一成分粒子の場合のごとく、粒子滞留時間分布による製品の均質低下を防ぐことができよう。この一対策として、処理原料中に分離帯発生条件を満足せしめる第2粒子を添加することにより、分離帯を人偽の発生せしめ、原料の押し出し流れを得ることができる。この場合、添加される粒子として後処理（分離）が容易にできるように原料粒子との粒径比の大なるものを選ぶことが得策であろう。

3. 水平回転円錐型容器内の粒子偏析挙動とその活用

3.1 混合粒子の容器軸方向偏析挙動^{20~23)}

Fig. 11 に示すごとく、容器軸方向に内径の連続的変化を有する水平円錐型容器内に特性（粒径、密度、形状等）の異なる混合粒子を装填し、回転運動を与えれば、粒子の偏析現象が観測される。特に、内径の軸方向変化を有する円錐型容器では、以下に検討するごとく、粒子に与える力学的条件が容器軸方向に連続的に変化することにより、混合粒子の容器軸方向に対する偏析現象は顕著となる。

一定の回転速度 n [rpm] で回転している水平回転円錐型容器では、容器内径の軸方向変化にともない(15式)に示されるごとく、臨界回転速度比の軸方向分布が生ずる。

$$N_{cl} = \frac{n}{n_c} = \frac{n\sqrt{D_l}}{423} \quad (\because n_c = \frac{423}{\sqrt{D_l}} [\text{rpm}]) \quad (15)$$

ここで、 N_{cl} は容器軸方向位置 $l=l$ における臨界回転速度比 [-]、 D_l は $l=l$ における容器内径 [cm] である。上式より、 $n=n$ において、円錐形容器内では、内径の大なる大口径端側では N_{cl} は大きく、小口径端側では小さくなるのがわかる。

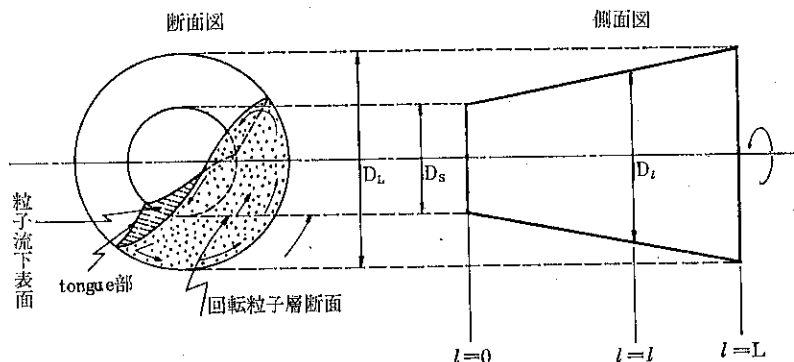


Fig. 11 水平回転円錐型容器と粒子の挙動

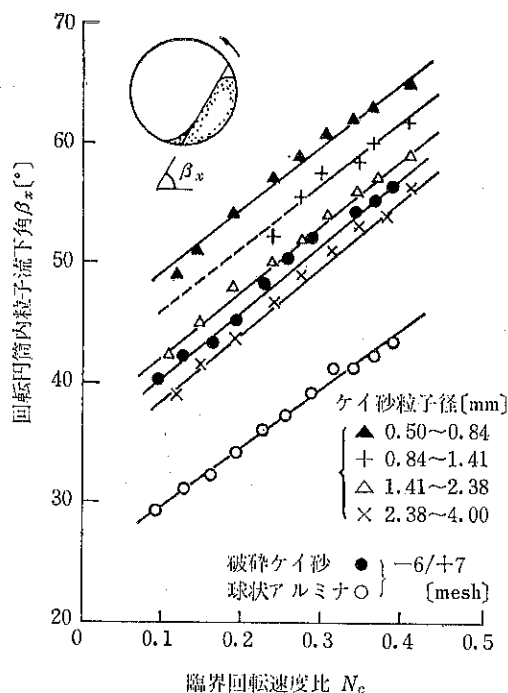


Fig. 12 回転円筒内粒子流下角 β_x と
臨界回転速度比 N_c

一方、水平回転円筒内の粒子の流下運動はその臨界回転速度比 N_c によって大きく影響される。Fig. 12 は円滑な cascading flow を示す乾燥珪砂、アルミナ球状粒子の最大すべり角 β_x と N_c の実験的關係を示したものである。同図より、円滑な流下運動と循環運動を与える $0.1 \leq N_c \leq 0.3$ の範囲には、次式の關係に近似できる。

$$\beta_x = AN_c + B \quad (16)$$

ここで、 A 、 B は実験定数であり、特に、 B は粒子の特性（同図では、粒子径、形状）によって決まる値である。

ここで、(15)、(16) 式の關係より、円錐型容器内に装填された同一特性をもつ粒子群においても、容器軸方向に β_x の分布が生ずる。すなわち、 N_c の小なる小口径側では、 β_x は大きくなる。これらの關係をもとに、円錐型容器内の粒子流下表面の形状を模式的に描けば、Fig. 11 のごとく得られる。大口径側に高く、小口径側に低い歪んだ流下表面を形成する。この歪んだ流下表面上にて最大傾斜角を示す方向は、流下面上部では大口径側より小口径側に向かい、下部では逆の方向に向かっている。このような流下表面を混合粒子が流下するとき、流下しやすい（すべり、あるいはころがりやすい）粒子が優先して最大傾斜角方向に流下する。このような流下運動のくり返しが回転円錐型容器軸方向に対する粒子偏析を促す。

Fig. 13 は 2, 3 の特性の異なる 2 成分混合粒子 (Table

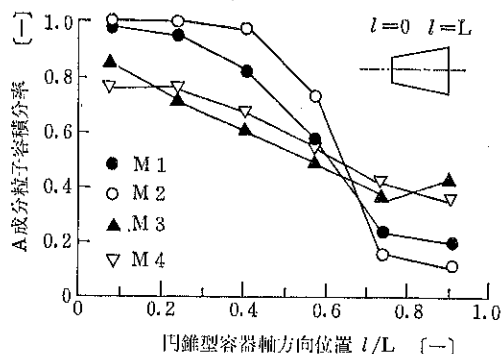


Fig. 13 回転式水平回転円錐型容器内混合粒子の
容器軸方向偏析特性

Table 1 2 成分混合粒子

混合 粒子	粒径 [mesh]	密度 [g/cm ³]
M1 {	A: 球状アルミナ -6/+8	1.2
	B: 破碎珪砂 -6/+8	2.7
M2 {	A: 球状アルミナ -4/+5	1.2
	B: 球状アルミナ -6/+7	1.2
M3 {	A: 球状アルミナ -6/+7	1.2
	B: ガラス球 -6/+7	2.5
M4 {	A: 球状シリカゲル 3.7mm*	1.7
	B: 破碎シリカゲル 4.1mm*	1.7

*定方向平均径

1) の水平回転円錐型容器軸方向偏析特性の代表例である。この偏析挙動は粒子流下面上での粒子の流下の難易性によって決まる。この流下の難易性は、粒子のもつ個々の特性と流下時の浸透効果による粒子層断面方向の偏析挙動にもとづく粒子流下層位置によって与えられる。例えば、球状粒子と非球状粒子混合物 (M4) では β_x の小なる球状粒子は小口径側へ、密度差混合粒子 (M3) では、密度の小なる粒子、粒度差混合粒子 (M2) では粒径の大なる粒子（いずれの粒子も、浸透効果により粒子流下表面上層部（粒子層外周部）に偏析し、流下しやすい）が小口径側に偏析し、他方の粒子は大口径側に残留し、濃縮される。

3.2 水平回転円錐型容器内粒子偏析挙動を利用した連続分粒法²³⁻²⁵⁾

3.2.1 連続分粒特性

上述のごとく、水平回転円錐型容器に装填された混合粒子の容器軸方向に対する粒度、形状、密度偏析を利用することにより、混合粒子の連続分粒（離）操作の可能

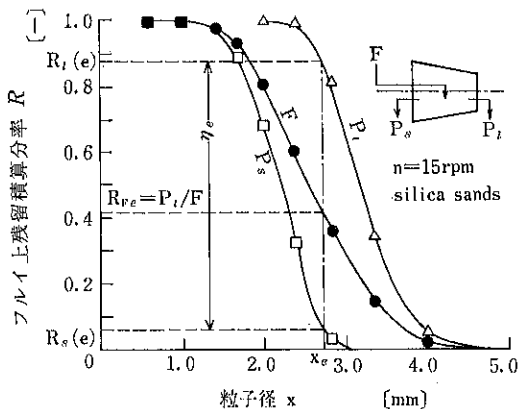


Fig. 14 水平回転円錐型容器による連続分粒結果と、平衡粒子径 x_e を分離粒子径とした場合の分離効率の求め方

性を期待することができる。

Fig. 14 は上述の水平回転円錐型容器を連続分粒器として、連続粒度分布 (0.5~4.8 mm) の珪砂を粒度差分粒を試みた代表例である。同図に示すように、容器中央部に連続供給された原料は容器内粒子群の流下運動を通して、容器軸方向に偏析する。これを容器両端に設けた排出口より連続的に排出することにより、分粒、回収する。この分粒機構は粒子の容器軸方向偏析挙動を利用していることから、同容器内に軸方向に偏析挙動を示す混合粒子であるならば、連続分粒の可能性は十分あることになる。したがって、Fig. 14 に示すごとく、粒度差のみならず、Fig. 13 に示される偏析挙動を利用すれば、密度差、形状差による連続分粒も可能となる。筆者らの検討によれば、かなりよい分離(粒)効率が得られている。

なお、ここで、同容器による粒度差分粒操作において、分離粒子径の設定方法が問題となる。分離効率の決定とあわせて、以下これについて簡単に記述する。

3.2.2 分離粒子径と分離効率

分粒機構の特性から、分離粒子径の設定は従来の分離(級)機の場合と多少異なる。本分粒機では、原料粒子、及び排出粒子の粒度分布より与えられる平衡粒子径を分離粒子径として採用することが有利である。平衡粒子 $x = x_e$ を分離粒子径とする場合には、平衡粒子径の定義²⁶⁾ (細粒子製品側に混入した粗粒子量と粗粒子製品側に混入した細粒子量を等分割する粒子径) により、Fig. 14 に示すごとく、原料粒子のフルイ上残留積算分率 R_F において、希望する分離粒子径 (平衡粒子径) $x = x_e$ を与える $R_F = R_{Fe}$ の値を求め、次式を満足するように分粒器両端から排出する製品の排出速度比を調節することにより、 $x = x_e$ を分離粒子径とする操作条件が与えられ

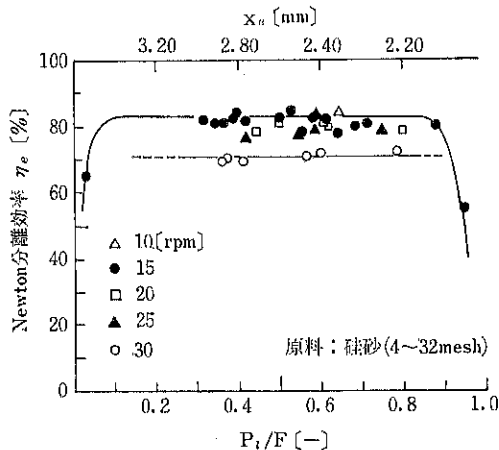


Fig. 15 水平回転円錐型容器による連続分粒試験例

る^{23,25)}。

$$R_{Fe} = P_l/F \quad 1 - R_{Fe} = P_s/F \quad (17)$$

ここで、 P_l , P_s は大粒子及び小粒子製品側粒子排出速度、 F は原料供給速度 (g/min) である。

また、分離効率については、平衡粒子径 x_e を分離粒子径とする Newton 分離効率 η_e を採用すれば、次式によって算出できる。また、Fig. 14 のごとくグラフより算出することもできる。

$$\eta_e = R_{l(e)} - R_{s(e)} \quad (18)$$

ここで、 $R_{l(e)}$, $R_{s(e)}$ は大粒子及び小粒子製品側 (P_l , P_s) 各粒子群の $x = x_e$ を与える R 分率の各値である。

Fig. 15 は原料粒子が 4~32 mesh 範囲の粒度分布を有する珪砂を同分粒器により分粒した場合の Newton 分離効率と分離粒子径 x_e 、及び排出比 P_l/F との実験結果を示したものである。かなりよい分離効率を示しているといえる。

なお、上述のごとく、水平回転円錐型容器の分粒特性は粒子の流下運動を通しての偏析挙動に依存していることから、円滑なる流下運動 (cascading flow) を与える混合粒子ほど、また回転式円錐型容器軸方向に対する偏析挙動の大きい粒子ほど、高い分離効率が期待できる。

3.3 造粒と分粒との同時操作への応用^{27~29)}

上述の水平回転円錐型容器内の粒子の偏析効果による分粒作用と同容器の回転効果による造粒作用を利用することにより単一の容器内にて、造粒と分粒との同時操作が期待できる。ここで、同時操作が可能ならば、粉粒体プロセスの複合化による省エネルギー化^{30,31)}の有効な対策となり、粉粒体の偏析挙動の有効な活用方法の一つといえよう。

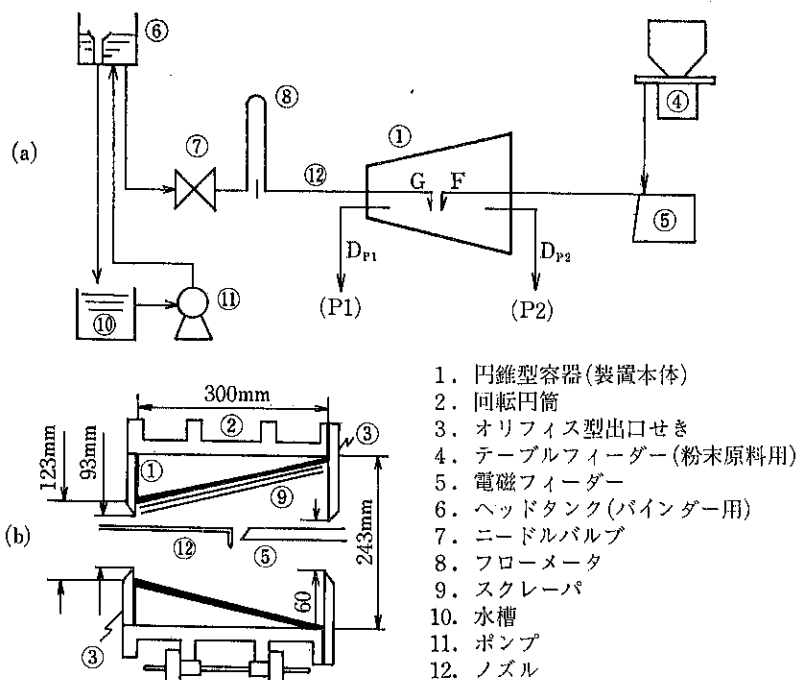


Fig. 16 水平回転円錐型容器を用いた造粒と分粒との同時操作のための
開回路造粒プロセス・フローシート

Fig. 16-a は、単一水平回転円錐型容器を連続造粒機と同時に分粒（分離、整粒）機として複合利用する場合のフローシートの一例である。また Fig. 16-b は筆者らが試作した装置本体の詳細図である。同プロセスにおいては、造粒原料である粉末をテーブルフィーダ④と電磁フィーダ⑥を通して、水平回転円錐型容器①中央部に連続定量供給する。バインダーはヘッドタンク⑥、ニードルバルブ⑦を通して、同様に容器中央部に連続定量供給される。供給された原料はバインダーの添加により、同容器内にて造粒作用をうける。造粒体は同時に分粒作用をうけて、容器両端に設けられたオリフィス型出口せきより、製品、非製品として分粒され、回収される。

Photo 1-a, b は同容器両端より回収された造粒製品及び非製品の代表例である。同造粒操作では、市販の炭酸カルシウム（粒径 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ）を原料とし、水をバインダーとした場合の結果である。Photo 1-a は粉末（炭酸カルシウム）供給速度 $F [\text{g/min}]$ に対するバインダー（水）供給速度 $G [\text{g/min}]$ の比 $W(=G/F)$ の比較的小さい場合の結果であり、Photo 1-b は W の比較的大なる場合の結果である。いずれも、P 1 は容器小口径端より、P 2 は大口径端より同時に回収された造粒粒子群である。これらより、 W の比較的小さい場合には、小口径端より回収される造粒粒子群は大口径端より回収

されるそれよりも均一球状粒子であることが認められる。一方、 W の比較的大なる場合には、大口径端より、より均一球状大粒子群（P 2）が、小口径端より、不均一非球状粒子群が排出していることが認められる。すなわち、供給された炭酸カルシウム粉末は、同容器内にて造粒されると同時に分粒・整粒され、排出されていることが確かめられる。

なお、上述の実験結果（Photo 1-a, b）より、連続式水平回転円錐型容器による造粒と分粒との同時操作では、球状造粒製品の大きさは、バインダー・原料供給速度比 W の調節により得られ、製品の回収端はその大きさにより選択する必要があることがわかる。

ここで、Photo 1-b にて観測されるごとく、“造粒と分粒との同時操作”では、球状大粒子群が大口径端より排出し、不均一粒子群が小口径端より排出している。これは混合粒子の“分粒操作”の分粒特性と異なっていることに気づく。これは、“同時操作”特に Photo 1-b の分粒特性が“分粒操作”のそれと多少異なることに起因するものと思われる。“造粒操作”の場合の同容器内には、供給直後の原料粉末（ $5 \sim 30 \mu\text{m}$ ）から数 mm の造粒製品が混在していることから、“分粒操作”の場合と同じような十分な円滑な流下運動を得難い場合が多い。このような同時操作では、混合粒子の偏析挙動は流下表面

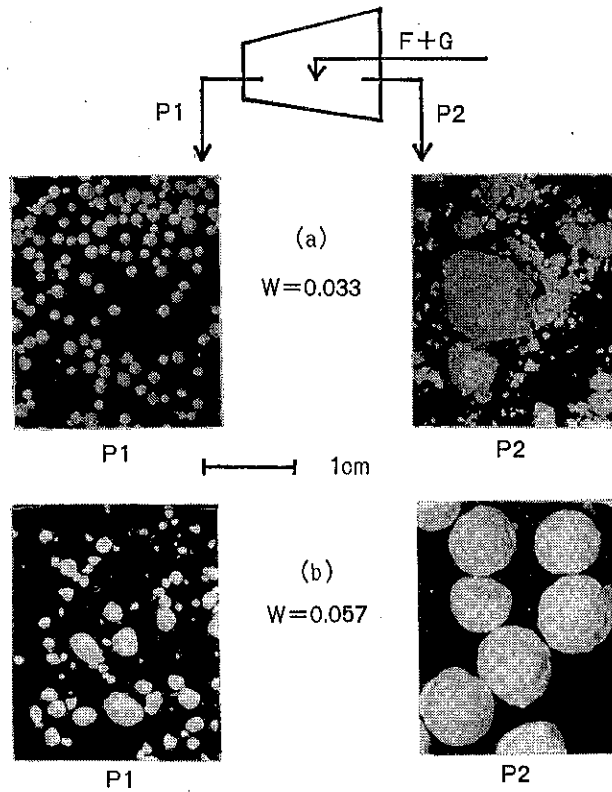


Photo. 1 単一水平回転円錐型容器の両端（P1：小口径端，P2：大口径端）から同時に回収された炭酸カルシウム-水系造粒物（ W ：バインダー（水）・原料（炭酸カルシウム粉末）供給速度比 G/F ）

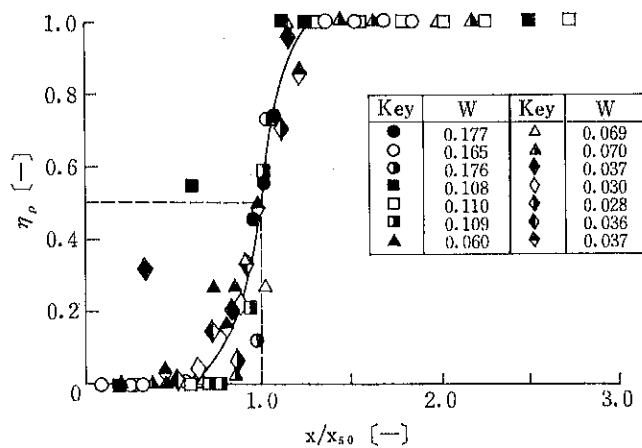


Fig. 17 造粒と分粒との同時操作における分粒特性（ η_p ：部分回収（分粒）効率， x ：粒子径， x_{50} ： $\eta_p=0.5$ を示す粒子径， y ：歩留り， W ：バインダー・原料供給比）

よりむしろ 流下表面下部 (tongue 部 : Fig. 11) にて生ずる。円滑な循環運動になじめない特に大きい球状粒子は tongue 部を大口径側に向かって転がり、移動する。

Fig. 17 は同時操作における 回転円錐型容器の分粒特性を示した代表例である。同図では、同時操作における部分回収(分離)効率 η_p [—] を無次元粒子径 x/x_{50} (x_{50} : $\eta_p=0.5$ を与える製品粒子径) についてプロットしたものであるが、いずれの場合も、 $x/x_{50}=1.0$ 近傍の η_p の立上りは急勾配を示している。これより、かなり鋭い分粒作用が生じていることが認められる。

3.4 単一水平回転円錐型容器による閉回路造粒プロセスへの活用^{29,30)}

一般に粉砕プロセスでは、より均一な碎製物を、より効率よく得るために、閉回路粉砕システム (Closed Circuit Grinding System)³⁰⁾ が採用されている。これに Fig. 18 に示すごとく、供給された原料が粉砕機により粉砕されたのち、別に設置された分級器に送り込まれ、そこで分級される。分級された細粒子は製品として回収され、粗粒子は原料供給側にフィードバックされ、再び粉砕される。

ここでは、上述の単一水平回転円錐型容器による造粒と分粒との同時操作の閉回路造粒システム (Closed Circuit Granulation System) への応用の可能性につ

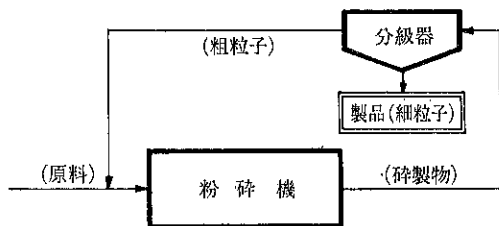


Fig. 18 閉回路粉砕プロセスのフローシート

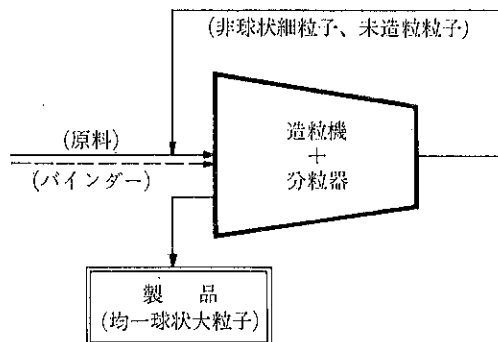


Fig. 19 単一水平回転円錐型容器による閉回路造粒プロセスのフローシート

いて検討してみる。

この閉回路造粒システムは、従来の閉回路システムとは異なる。造粒機能と分粒機能を同時にそなえた単一水平回転円錐型容器を採用していることより、そのシステムはより単純化され、省スペース、省エネルギー化されることになる。

Fig. 19 は、単一水平回転円錐型容器を用いた閉回路造粒システムを導入した造粒プロセスのフローシートの一例である。連続供給された原料微粉末は容器内にて造粒と分粒作用を同時にうける。その結果、造粒製品とする均一球状大粒子は容器大口径端より回収され、不均一非球状粒子や細粒子は小口径端より排出する。同閉回路造粒システムでは、小口径端より排出する小粒子群を非製品として、排出と同時に原料供給部にフィードバックし、原料と混合し再供給、再造粒する。これより、より均一な特性を有する造粒製品をより効率良く (歩留は 1.0) 得られる。

これに関する筆者らの実験的検討によれば、(1)同一バインダー・原料供給速度比 W のもとで、閉回路造粒システムにて得られる製品粒子径は開回路システムの場合のそれよりも大きい。(2)閉回路造粒システムにて得られる小粒径造粒製品は開回路システムの場合よりも均一粒径製品が得られる、等の改良点が認められた。これについてはさらに検討を要するものと思われるが、水平回転円錐型容器による同時操作を利用することにより、単一装置による閉回路造粒プロセスの実用化の可能性が認められた。

結 言

連続式回転円筒及び円錐型容器内の粒子の偏析挙動とこれに対する 2, 3 の工学的活用、対策の可能性について、筆者らの得た実験例を中心に記述した。

粉粒体の偏析挙動は、粒子間の特性差と装置内粒子の flow pattern によって与えられ、複雑に変化する⁴⁾。したがって、偏析特性の取り扱い方もいまだ確立されていない。しかし、複雑で、散逸されてきた粉粒体の偏析挙動も“偏析の大きさ”と“偏析の装置内方向性(位置)”⁴⁾をもとに、その特性を把握することにより、上述のごとく工学的活用・対策の道も見出すことができよう。

引用文献

- 1) Tanaka, T.: I. E. C., Process Des. Dev., 10, 332 (1971)
- 2) Matthée, H: Powder Technol. 1, 265 (1968)
- 3) Scott, A. M. and J. Bridgwater : I. E. C. Fundam. 14, 22 (1975)

- 4) 杉本益規：粉体工学研究会誌, **14**, 152 (1977)
- 5) 杉本益規：粉体工学研究会誌, **6**, 273 (1969)
- 6) 杉本益規：化学工学, **32**, 196 (1968)
- 7) 杉本益規：粉体工学研究会誌, **5**, 957 (1968)
- 8) 杉本益規, 山本健市：材料, **22**, 684 (1973)
- 9) 杉本益規, 山本健市：材料, **25**, 274 (1976)
- 10) 杉本益規：化学工学, **32**, 291 (1968)
- 11) 杉本益規, 遠藤一夫, 田中達夫：化学工学, **30**, 427 (1966)
- 12) 大山義年：理化学研究所彙報, **18**, 600 (1939)
- 13) Donald, M. B. and B. Roseman: Brit. Chem. Eng., **7**, 749 (1962)
- 14) Roseman, B. and M. B. Donald: Brit. Chem. Eng., **7**, 828 (1962)
- 15) Manegold, E. et. al: Kolloid-Z, **56**, 142 (1931)
- 16) 中川ら：“粉体”(理論と応用), p. 208 (丸善) (1968)
- 17) 杉本益規, 遠藤一夫, 田中達夫：化学工学, **31**, 145 (1967)
- 18) 森 芳郎, 神保元二, 山崎昌男：化学工学, **18**, 204 (1964)
- 19) Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", p. 242, John Wiley and Sons, Inc. (1962)
- 20) 杉本益規：材料, **26**, 844 (1977)
- 22) 杉本益規, 山本健市：化学工学論文集, **5**, 335 (1979)
- 23) Sugimoto, M: Proceedings of International Symposium on Powder Technology '81, p. 726 (1982)
- 24) 杉本益規：化学工学, **34**, 447 (1970)
- 25) 杉本益規, 松井泰次郎, 山本健市：化学工学論文集, **7**, 512 (1981)
- 26) 泉常正：化学工学, **22**, 238 (1958)
- 27) 杉本益規, 川上隆司：化学工学論文集, **8**, 530 (1982)
- 28) 杉本益規, 川上隆司, 中村恵威：材料, **31**, 888 (1982)
- 29) 杉本益規：製剤工場, **4**, 365 (1984)
- 30) 神保元二：化学工場, **23**, 21 (1978)
- 31) 杉本益規：ケミカルエンジニアリング, **27**, 35 (1982)
- 32) 杉本益規, 中村恵威：材料, **33**, 1135 (1984)
- 33) 田中達夫：“粉体プロセス入門”, p. 193 (工学図書) (1981)

特許一言メモ

No. 60

——省力化をめざす特許庁——

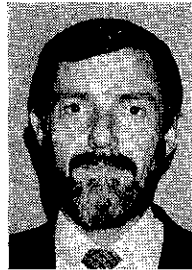
新庁舎は大型8台, 中型2台のコンピューター群と端末機2,026台からなる出願審査, 事務処理, 情報検索のセンターとなり, ペーパーレスシステムをめざす。特許と実用新案だけで審査資料は48年1,130万件だったが, 現在2,830万件, 68年には約5,000万件にふえる。このままだと, 現在2年3カ月かかっている審査期間が10年後には7年に長期化する。

それを最新のOA(オフィスオートメーション)機器を導入, 電子ファイル化で書類保管スペースを半減し, 人海戦術だと今後20年間に1,600人(58年度定員2,342人)の増員が必要なのに省力化で対応, スピードアップやサービス向上, 経費節減を図る。(兵庫県発明協会 IPR 59.11 ニュース再録より)

(技術資料室)

パルスジェット払い落とし式バッグフィルター による集塵および洗浄効果についての研究

Studies on Dust Collection and Cleaning Efficiency
of a Pulse Jet Fabric Filter



Prof. Dr. -Ing. F. Löffler



Dr. -Ing. R. Klingel*

Prof. Dr. -Ing. F. Löffler**

抄 訳

横山 豊和***

Toyokazu Yokoyama

抄訳にあたって

パルスジェットによる払い落とし機構を備えたバッグフィルターは、粉体を取り扱うプロセスにおいて現在最も広く使用されている乾式集塵装置である。パルスエアードストコレクターは開発されて20年以上たち、その間、工業的にさまざまな改良がみられ、またこれについての研究も数多くなされてきたが、特にその洗浄のメカニズムについてはまだ十分に解明されていない点も少なくない。

80年代に入って西独カールスルーエ大学の Prof. Löffler の研究室では、Dr. Klingel が工業スケールの汙布を使ってパルスジェット払い落とし式バッグフィルターの研究に取り組み、高度な測定装置と技術を駆使して興味深い結果を得ているのでそのいくつかについて以下に紹介する。詳しくは VDI-Verlag 社から出版されている Dr. Klingel の学位論文¹⁾を参考にされたい。

1. はじめに

汉布によって微粒子が高い集塵効率で捕集されるのは汉布の内部あるいは表面に粉塵が堆積し、それがいわゆる2次汉過層を形成し、Fig. 1にみられるように比較的大きな粒子が多くの微小粒子を捕集し、全体として集塵効果を高めるからである。

この多孔質の粉塵層が堆積すると確かに集塵効率は向

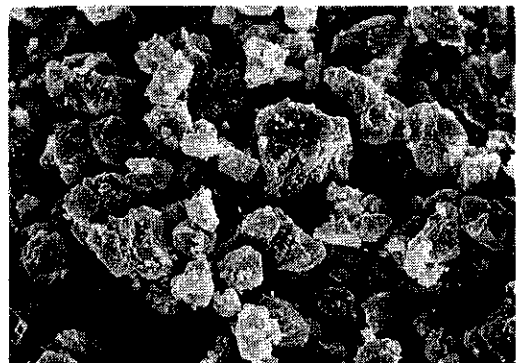


Fig. 1 汉布に堆積した粉塵層の電子顕微鏡写真(SEM)

* Degussa A. G.

** Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe

*** 徳細川粉体工学研究所

(〒573 枚方市招提町1-9)

Tel (0720) 57-3721

上するが、それと同時に汙布での圧損が大きくなり、風量が減少する原因となるので、適宜汉布を洗浄する必要が生じる。一定風量の下で周期的な洗浄操作が行なわれるとバッグフィルターからの流出ガス中の粉塵濃度および汉布の圧損は一般にFig. 2に示すように変化する。

ここで圧損は新品汉布のときの値から始まって、あらかじめ設定されたある限界値まで増加する。粉塵の払い落とし後、圧損は明らかに減少するが、残留堆積粉塵のために当初の値には戻らない。

一方、流出ガス中の粉塵濃度は粉塵堆積量の増加によって急激に減少する。しかしながら粉塵の払い落とし時には、短時間ではあるが流出ガス中の粉塵濃度はかなり増大する。

そこで、できるだけ少ない洗浄用圧縮空気を使って、流出ガス中の粉塵濃度をできるだけ低く保ちながら、一定の圧損で安定した集塵ができるように汉布を洗浄することが要求される。汉過と洗浄のプロセスは、1)バッグフィルターの構造と作動方式、2)汉布の特性、3)粉塵の性質、4)ガスの性質などが係る数多くのファクターによって影響されるので、これらを最適化することはなかなか困難である。

粒子の捕集機構やパルスジェットによる洗浄の物理的なメカニズムはまだ十分に解明されていない。それゆえすべてのモデル計算は大胆な簡略化と実験的に決定される定数に基づいている。この現象をさらに深く理解するためには実際の汉過・洗浄過程についての詳細な知識が必要であり、そのためにはしっかりした測定技術とテストの積み重ねが不可欠である。

こういう理由で、長さ 2.5m の工業スケールの汉布を使ってパルスジェット払い落とし機構を備えたバッグフィルターの実験装置を製作し、汉過および洗浄過程におけるバッグでの圧力変化ならびに粉塵濃度および粒度分布をオンラインで測定した。

パルスジェット洗浄式バッグフィルターからの堆積粉塵層の払い落としについての物理的な過程を解明する上での一つの大きな障害は、バッグ自体の形状が汉過時にはリテーナに吸いつけられ、洗浄時にはパルスジェットの圧力によって円筒形に押し広げられるという複雑な変化をすることにある (Fig. 3)。

このプロセスはフィルターバッグ内外の圧力差に大きく影響されると同時に、汉材の弾性も重要な役割を果たすが、この弾性は汉布中に蓄積された粉塵に大きく依存することが知られている。

そこで汉布の内部や表面に堆積している粉塵量を測定するためにX線を利用した測定装置を新しく開発し、それによってバッグの長さ方向の堆積粉塵量分布を測定し

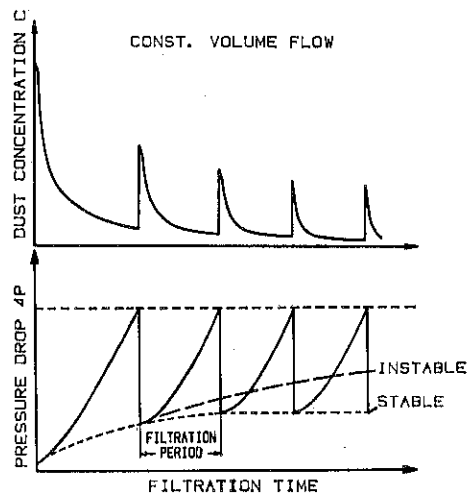


Fig. 2 流出ガス中の粉塵濃度と圧損の時間的变化

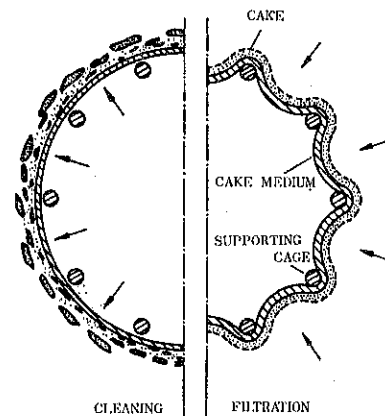


Fig. 3 汉過および洗浄時のバッグの形状

たのでこれらの結果についても報告する。

2. 実験装置および測定方法

Fig. 4に示す実験装置は以下の物理量を測定するための機器を備えている。

- 1) ΔP : 圧力損失 [Pa]
- 2) $P_1 \sim P_4$: バッグ中の洗浄圧力 [Pa]
- 3) $C, q(x)$: コレクター出入口の粉塵濃度 [個/ m^3] と粒度分布(頻度) [$1/\mu m$]
- 4) W : 堆積粉塵量 [g/m^2]
- 5) V : 風量 [m^3/hr]

ヘッダーパイプおよびベンチュリーにおける圧力とバッグでの圧力差を測定するために、それぞれ石英トランスデューサー、高感度半導体トランスデューサーを使用した。データの読取速度は 10KHz で圧力シグナルのあ

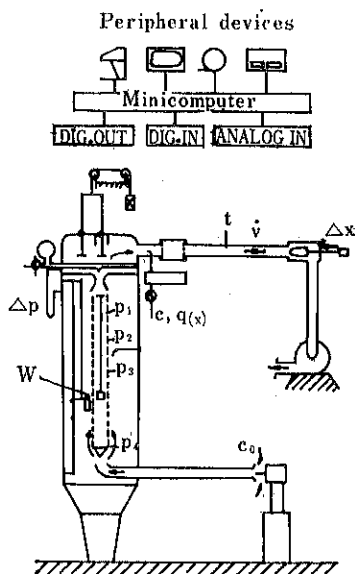


Fig. 4 実験装置

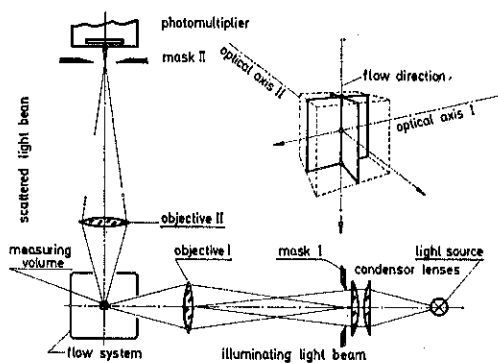


Fig. 5 光散乱粒子カウンターの測定原理

らゆる変化が記録できる。従って4つの圧力シグナルを同時に処理する場合、10msのタイムスパンに各シグナルについて25のデータを読み取ることができる。

粒子濃度や粒度分布の時間的変化を記録するためには時間応答性の優れたオンライン測定装置が必要である。この目的のためにFig. 5に示す原理で、 10^6 個/cm³という高濃度まで粒子濃度と粒度分布を同時に迅速に解析できる光散乱粒子カウンターを使用した。

堆積粉塵量の測定のために開発した装置は、蛍光X線の吸収を応用したもので、Fig. 6に示すようにバッグの中心に放射性物質を設置し、バッグの外側のディテクターと一致しながらそれを上下移動させて堆積粉塵量の分布が非接触で正確に測定できた。

風量 V はタービンガス流量計で測定し、コントロールバルブで一定になるように制御した。

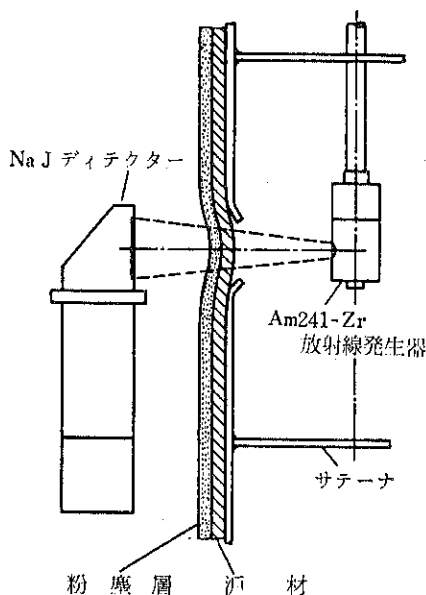


Fig. 6 X線による堆積粉塵量の測定機構

濾布はポリエステル製ニードルフェルトで、バッグは長さ 2.5m、直径 11.4cm のものを使用した。

オンラインでの計測およびデータ処理のために、すべての測定装置はミニコンピュータ (NOVA 3, Data General) に接続された。

バッグフィルターによる濾過および洗浄に影響を与えるファクターは非常に多いが、測定しデータ処理できるパラメータの数はおのずと制限されてしまう。この実験で固定したファクターと変化したファクターは次のようであった。

固定ファクター

パルスジェット用電気パルス継続時間

濾布: ポリエステルNF 600g/m²

粉塵: 石灰石 平均径 5 μ m

気体: 大気

設定限界圧損: 2500Pa

変化ファクター

濾過速度: $v=150\sim300$ m³/m²hr

流入ガス粉塵濃度: $C=1\sim10$ g/m³

ヘッダーパイプ圧: $P=1\sim7$ 気圧

3. 結 果

3.1 洗浄圧力と圧損

$v=150$ m³/m²hr の一定濾過速度でのバッグフィルターの圧損の時間的変化を、流入ガス中の粉塵濃度をバラ

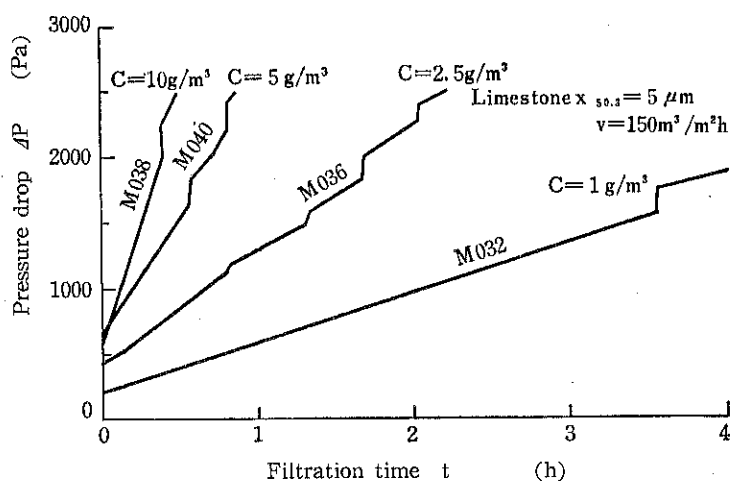


Fig. 7 圧損の時間変化 ($v=150\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

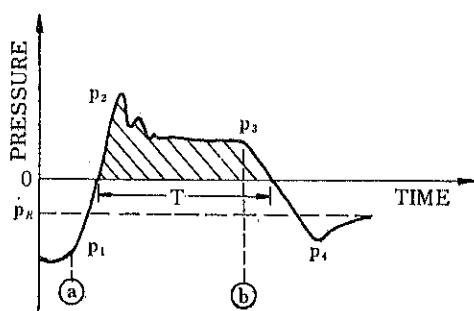


Fig. 8 圧力パルス

メータとして示したのが Fig. 7 である。圧損増加の様子は初めは直線的で、流入ガス中の粉塵濃度が大きい程その傾きが大きい。この図からわかるように、圧損が 1000Pa より大きい領域でところどころに明らかな圧損のジャンプが見られる。これは汜過圧がある値を越えると、堆積粉塵層の圧縮が起こることによると考えられる。このことは堆積粉塵層の顕微鏡写真からも想像に難くない。

今回のテストでは圧損が 2500Pa まで増大した時点でパルスジェットによる払い落としを行なったが、その際のバッグ内外の圧力差の典型的な時間的変化を Fig. 8 に示す。横軸 ($p=0$) はバッグ内外が等圧であることを表わす。

ダイヤフラムバルブは a 点で開かれ、初期圧 P_1 は洗浄前の最終圧力に対応する。バルブが完全に開くと圧力は最大値 P_2 に達し、この P_2 と準安定圧力 P_3 の間で粉塵が払い落とされる。b 点でバルブが閉じられ、バッグ内の圧力は再び負圧となり最終的に残留圧力 P_R に

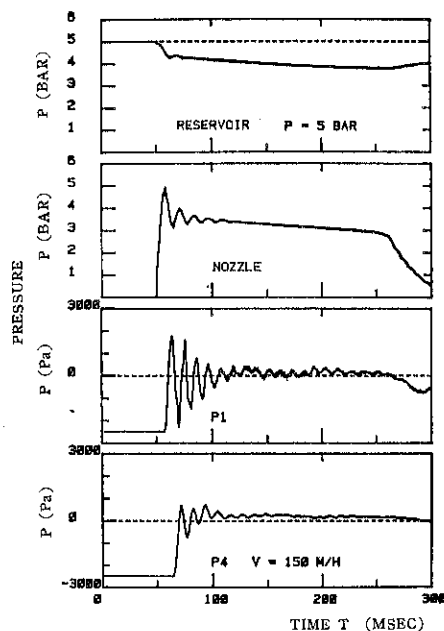


Fig. 9 パルスジェットによる圧力変化 (上からヘッダーパイプ、ベンチュリー、バッグ入口付近、バッグ底部)

なる。

ヘッダーパイプ圧 5気圧 、汜過速度 $v=150\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$ の条件でのパルスジェット洗浄時のヘッダーパイプ、ベンチュリー、バッグの上下での圧力変化を Fig. 9 に示す。これからバッグの上下での圧力変化がかなり異なっていることがわかる。

バッグ内の圧力変化、特に準安定圧力 P_3 の大きさは汜布の通気性、すなわち汜布内部および表面の堆積粉塵

量によって大きく影響される。また洗浄効果は準安定圧力が正の時だけ有効であるので、洗浄強度を表現するために圧力の力積 PD ($\text{Pa}\cdot\text{sec}$) を次のように導入する。

$$PD = \int_0^T p(t) dt$$

圧力の力積は $p(t)$ 曲線の正の部分と横軸との間の面積 (Fig. 8 の斜線部) である。これは洗浄強度をよく表わすメジャーであり、圧力によって変化するダイヤフラムの洗浄時間 T も考慮されている。

Fig. 10 は残留圧損に対する圧力の力積の効果を示したものである。ここで残留圧損は、払い落とし前の全圧損からベンチュリーでの圧損を差し引いたバッグの正味の圧損に対する比で示してあり、洗浄強度が強いほど残留圧損が小さくなっていることがわかる。

一方、圧力の力積による残留粉塵量 W_R に対する効果は Fig. 11 に示すように、 PD が $50\text{Pa}\cdot\text{sec}$ ($P_3=250\text{Pa}$, $T=200\text{ms}$) 以上では、その値がかなり大きくなっても残留粉塵量はもはや減少しない。この数値は洗浄の

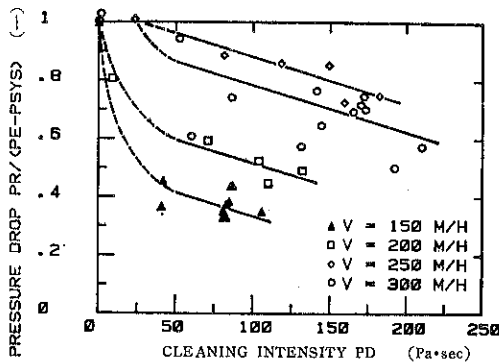


Fig. 10 洗浄強度と残留圧損との関係

限界を示しており、本実験装置では、ヘッダーパイプ圧が3気圧程度で圧力の限界力積値に達した。

このように洗浄強度を増すことによって残留圧損は小さくできるが、残留堆積粉塵量はある限界値以下にはならない。同じ堆積粉塵量で圧損が減少する原因は、堆積粉塵層の緩みあるいはその中の気体通路の形成にあると考えられる。

こういう理由で、単に洗浄による圧損の減少というのは、Ritscher らが唱えるように洗浄効果の十分なメジャーであるとは言えない。これらの結果から、堆積粉塵層を払い落とすのに必要である以上に強力なパルスジェット洗浄をしてもそれだけの効果はなく、操作コスト (圧空消費量) を増すだけでなく、後に述べるように集塵効果にかえてマイナス的作用をもたらすことになる。

3.2 堆積粉塵量

堆積粉塵量の増加分と圧損の関係を Fig. 12 に示す。パラメータは汙過速度と入口ガス中の粉塵濃度である。

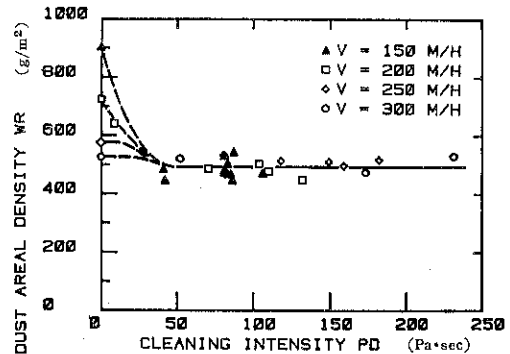


Fig. 11 洗浄強度と残留堆積粉塵量との関係

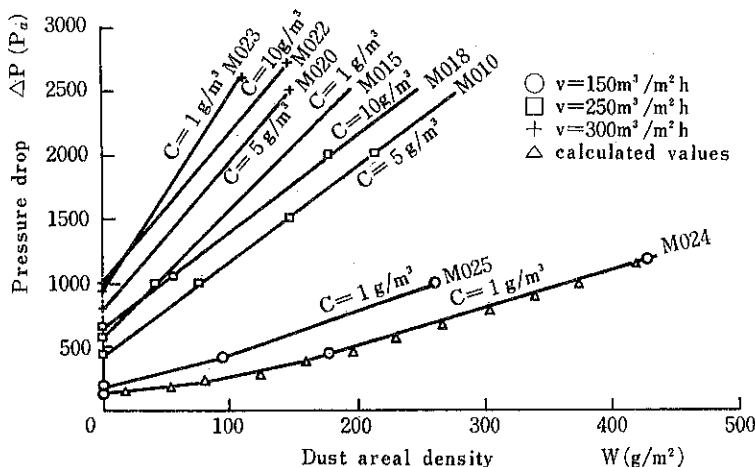


Fig. 12 堆積粉塵量と圧損の関係

テスト M024 は新品バッグでの測定であるが、その初期の非線型な領域では粉塵は汜布中に堆積している。

汜過速度が大きくなると、圧損は急激かつ直線的に増加し、初期に汜布中に堆積する粉塵量は問題にならない。流入ガス中の粉塵濃度が $5, 10 \text{ g/m}^3$ の直線が平行しているのは特徴的である。 1 g/m^3 では直線はもっと大きな傾きを示しており、流入ガス中の粉塵濃度がこのように低いときに堆積粉塵の密度が大きくなっていることが明らかである。

パルスジェットによる洗浄効果の一例を Fig. 13 に示す。a) は1つのパルスから次のパルス洗浄直前までの堆

積粉塵量の増加分を示し、その平均値は $W_{Bi}=517 \text{ g/m}^2$ である。本実験装置内固有の気流のために、多量の粉塵がバッグの下部に堆積したが、粉塵の堆積量は汜過速度が大きくなるにつれて規則的に増大した。次に b) に示すように、5 気圧のパルスジェットによる払い落としの後、残留堆積粉塵量(増加分)は $W_{Ri}=57 \text{ g/m}^2$ になった。バッグは上下端のクランプ部は別として非常に規則的に洗浄された。c) は新品バッグをベースにした絶対堆積粉塵量であり、平均値は $W_{Rabs}=467 \text{ g/m}^2$ であった。

Fig. 14 は限界圧損を 2500 Pa に設定したときの平均堆積粉塵量と汜過速度の関係を示している。Löffler,

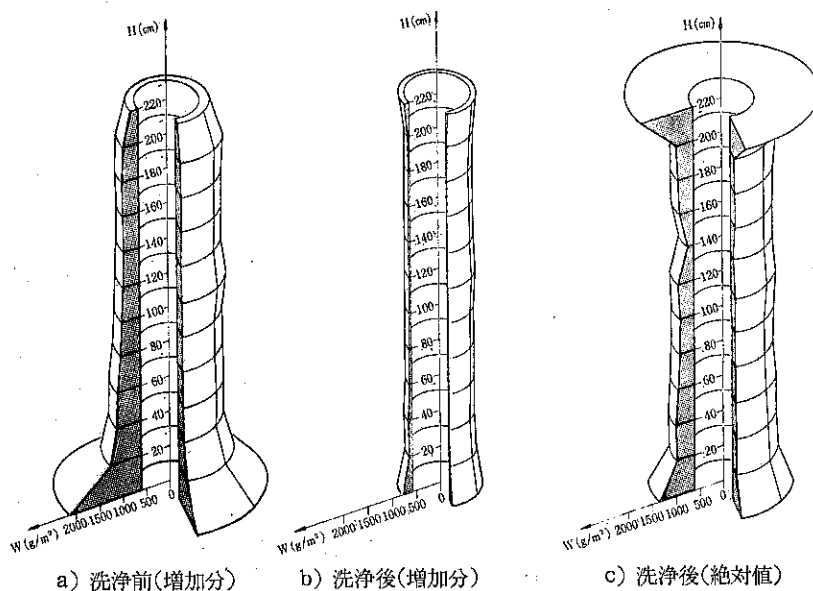


Fig. 13 堆積粉塵量の分布

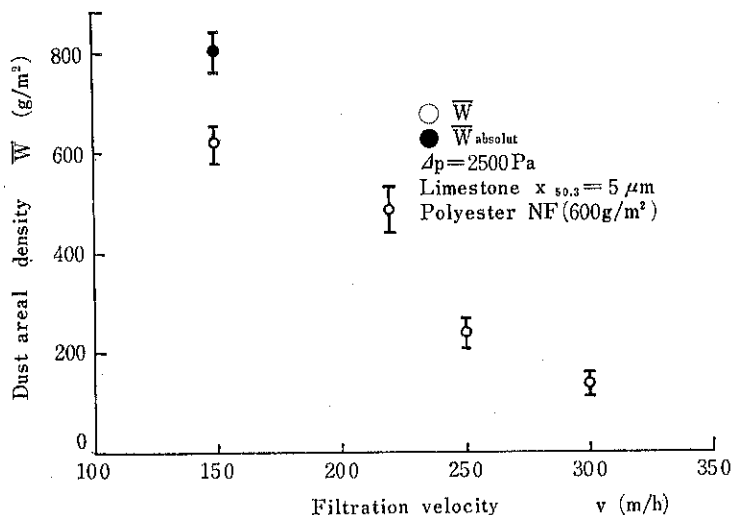


Fig. 14 堆積粉塵量と汜過速度の関係

Davis らによる濾過方程式から推測されるように、圧損一定の条件では濾過速度が大きくなるほど堆積粉塵量は減少している。

3.3 流出ガス中の粉塵濃度と集塵効率

まず初めに Fig. 15 に見られるように、堆積粉塵の粒度分布はバッグの長さ方向全体にわたって一定であり、集塵の際にバッグフィルター内でこの方向に分級作用はないと考えられた。

Fig. 16 からわかるように、最初の濾過期間中では堆積粉塵量が増すにつれて、全粒度範囲にわたって集塵効率が増加する。この図中のパラメータはバッグの圧損であるが、それが少し増加しても、すなわち比較的少量の粉塵が堆積しても、集塵効率ははっきりとよくなっている。 $\Delta p = 110 \text{ Pa}$, 174 Pa で堆積粉塵量はそれぞれ 33 g/m^2 , 80 g/m^2 であった。この 33 g/m^2 の粉塵は Fig. 17 に示す濾布断面の SEM 写真により主に濾布の表面とその上の粉塵層に堆積していることがわかる。さらに粉塵が追加されると、集塵は Rothwell や Dennis らが指摘しているように主に濾布の表面の堆積粉塵層中でさえ

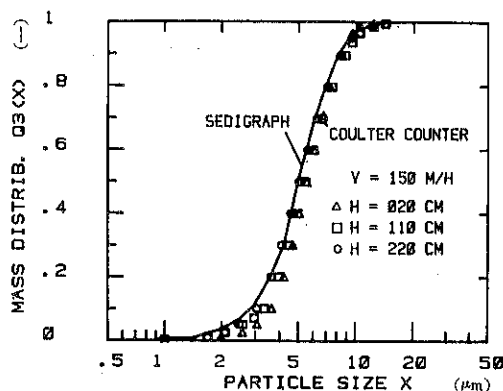


Fig. 15 原料粉塵とバッグの異なる高さでの堆積粉塵の粒度分布

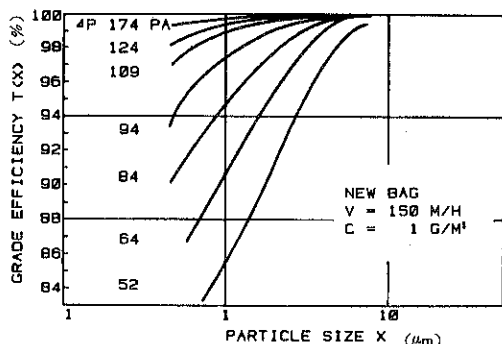


Fig. 16 新品バッグの圧損と集塵効率の変化

ぎり効果によって行なわれるので、流出ガス中の粉塵濃度は事実上流入ガス中の粉塵濃度に無関係である。

粉塵洩れについて特に重要なのは、払い落とし機構と洗浄強度である。その影響を見るために、洗浄直前（カーブA）とパルスジェット洗浄中（カーブB）の粒子個数濃度および質量濃度の違いを Figs. 18, 19 に示した。洩れた粒子の個数では $0.8 \mu\text{m}$ 程度、質量では $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子が大きな割合を占めていることがわかる。

このようにして Fig. 20 に示すように、パルスジェットでの払い落としによって集塵効率はかなり低下する。ここで興味深いことは、 $1 \mu\text{m}$ 以下と同様に $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 以上の粒子の洩れが多いことである。集塵効率は洗浄前では



Fig. 17 33 g/m^2 の粉塵が堆積したポリエステルニードルフェルトの断面写真 (SEM), $\Delta P = 110 \text{ Pa}$

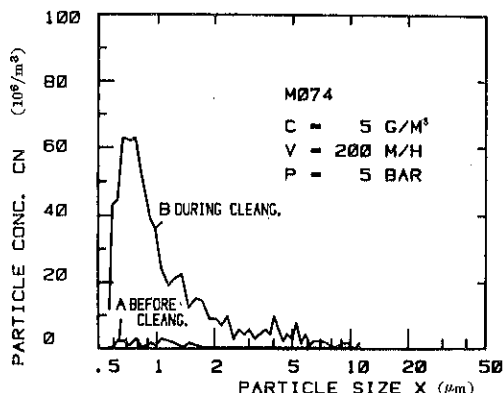


Fig. 18 洗浄前後の粒子個数濃度分布

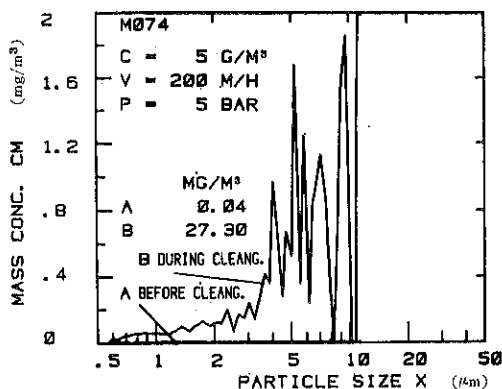


Fig. 19 洗浄前後の粒子質量濃度分布

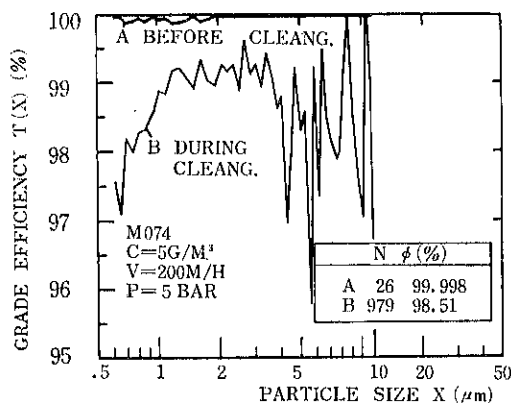


Fig. 20 洗浄前後の部分集塵効率

99.998%であったのが、洗浄中は98.51%まで下がり、これは粉塵洩れ量では750倍も増加していることになる。

この粉塵洩れの原因は、単一粒子が濾布を通過する以外に、パルスジェットでの洗浄の際にバッグのリテーナへの衝突によって粉塵粒子の凝集体が流出ガス側に入ることに よる可能性がある。この考え方は、Fig. 21に見られるようにバッグフィルターのクリーンガス側に凝集体が付着していることからみて妥当であると考えられる。

Fig. 22はパルスジェットによる払い落としとその直後の集塵効率の時間的変化を示す。4つの集塵効率は、順次それぞれ30秒の測定時間によって得られたもので、時間の経過順に示してある。この結果から最初の30秒という短い時間の影響が大きいことがわかる。流出ガス中の粉塵濃度が増加する期間はさらに短いかも知れないが、既存の測定装置ではそれをもっと正確に把握することは困難である。

Fig. 23はヘッダーパイプ圧を1.5から7気圧まで変化させたときに、部分集塵効率がどのように変化するかを示したものである。ヘッダーパイプ圧が増加するにつれ

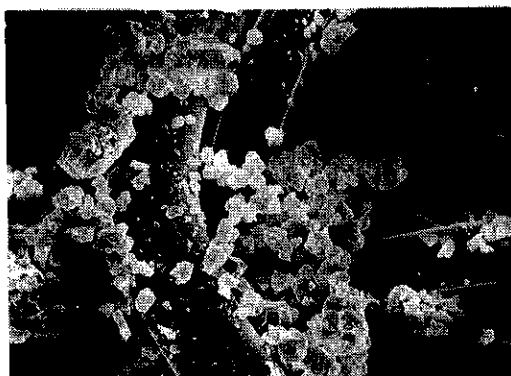


Fig. 21 バッグのクリーンガス側に付着した粉塵凝集体 (SEM)

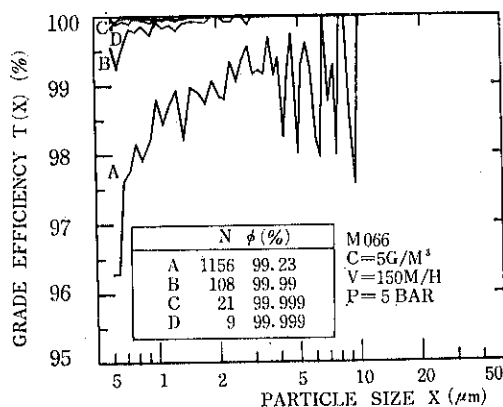


Fig. 22 洗浄時の部分集塵効率の時間的変化

て、微粒子と共に大きい粒子がかなり濾布を通過していることがわかる。特に興味深いのはヘッダーパイプ圧が1.5気圧のときの結果である。というのは、この低い圧力では、Fig. 24に見られるようにバッグ内の圧力はパルスジェットが加えられても正圧にならず、また目視観察や堆積粉塵量の測定からもわかるように全く洗浄効果がないにもかかわらず、全粒度範囲にわたって粉塵の洩れが認められた。この原因はもっぱらパルス洗浄時のバッグのリテーナへの衝突によるものと考えられる。

パルスジェット洗浄から最初の30秒の質量濃度CMが、ヘッダーパイプ圧によってどのように変化するかを示したのがFig. 25である。これにより、ヘッダーパイプ圧あるいは濾過速度の増加と共に粉塵洩れが増大していることがわかる。

これらの実験により、全濾過期間中のパルスジェット洗浄時間の割合は非常に小さいが、粉塵洩れ量の80%程度がこの洗浄中およびその直後に見られることが判明した。

今一つ興味深い現象は、新品バッグを使用した場合に

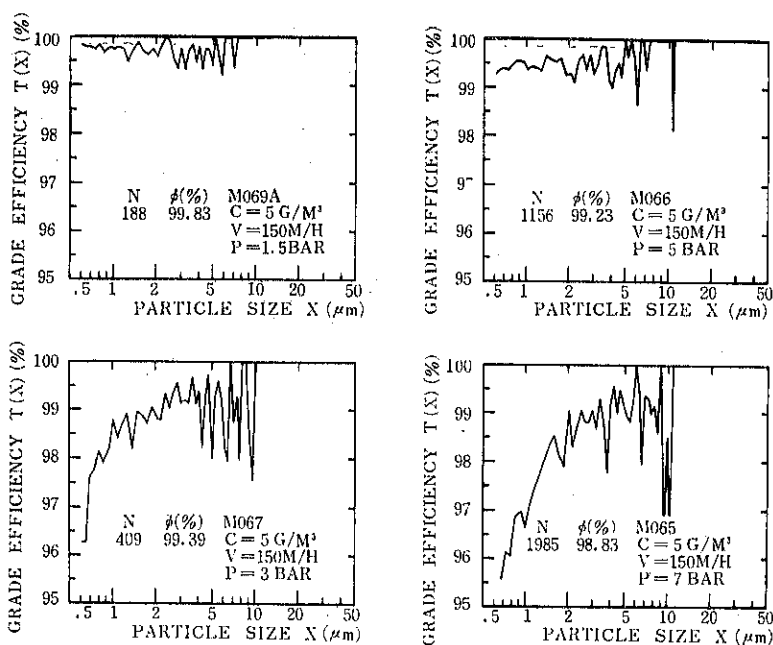


Fig. 23 集塵効率の洗浄強度による影響

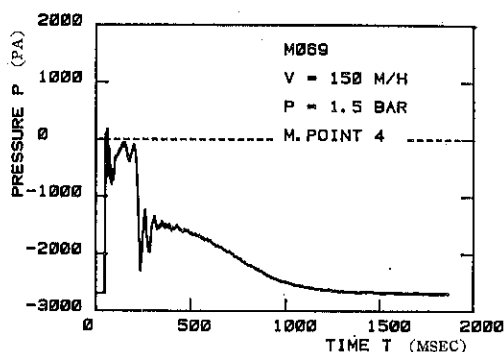


Fig. 24 ヘッダーパイプ圧が1.5気圧の時の
バッグ底付近の圧力変化

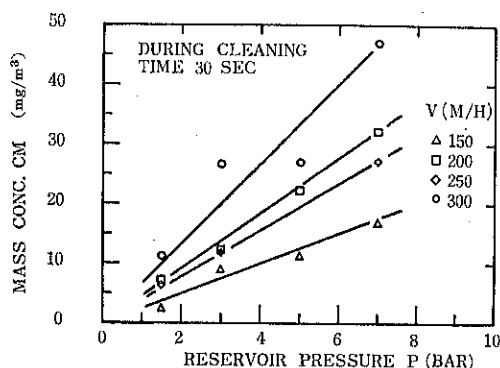


Fig. 25 流出ガス粉塵濃度の汜過風速および
ヘッダーパイプ圧による変化

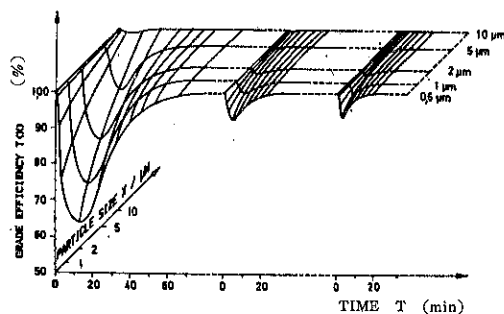


Fig. 26 新品バッグの部分集塵効率の時間的変化

Fig. 26 に見られるように、集塵効率が汜過開始当初は非常に高く、次第に減少してある最小値をとった後、再び増加するというものである。この最小値は、粒径が $0.6 \mu\text{m}$ で顕著であり、 $10 \mu\text{m}$ 以上ではほとんど認められない。何故極く初期の集塵効率が非常に高く次第に減少するか、その理由は明白ではないが、汜布と粒子の静電的な特性が関与していると考えられる。

4. おわりに

工業スケールでのパルスジェット払い落とし式バッグフィルターにおける洗浄操作が集塵に及ぼす影響についていくつかの知見を得た。この場合、過剰な洗浄をすれば圧縮空気消費量が増すだけでなく、流出ガス中の粉塵濃度が増加する。それゆえ、洗浄の最適化、適当な汜布の選定などが重要となってくる。

一方、できるだけ流出ガス中の粉塵濃度をおさえながら汙過速度をどの程度まで大きくとることができるかという問題については、各々の運転条件によって事情が異なるためまだ一般的な答えを出すことはできない。これらについて今後さらに集中的な研究が必要である。

また近年、バッグフィルターからの微粒子の洩れの問題が重要になってきているので、今後は全集塵効率ではなく、部分集塵効率によって集塵特性を評価していくことが要求されるであろう。

訳者追記

紙面の都合上、ここではパルスジェット払い落とし式ダストコレクターの研究について、その実験装置といくつかの測定結果の概略をまとめたにすぎない。それらは主に以下の文献1)~6)によったが、特に文献7)には汙過についての理論的な検討、測定装置についての詳しい説明、バッグ内の圧力や集塵効率などについての豊富なデータに基づいた考察をしているので参考にさせていただきたい。

なお、Prof. Löffler は、現在カールスルーエ大学にて主に分級・集塵、粒子の光学的計測の分野で世界的に活躍されている。また、Dr. Klingel は1983年から西独デグッサ社に入社しフランクフルトにて勤務しているが、1984年6月に訳者がカールスルーエ大学を訪ねたおりには、同行して彼が使った実験装置を見せていただいた。そのバッグフィルターには“Klingelbeutel”と書かれてあったが、それには「Klingel のバッグ」という意味と「献金集め用の鈴付き袋」という意味があるとのことであった。もっともそのダストコレクターの中にはコインも紙幣も見当たらなかったが……。

同研究室では、このテーマについては今後、洗浄時のバッグのリテーナへの衝突の際の粉塵払い落としのメカニズムなどを中心に集塵の研究を進めていくとのことであった。

参 考 文 献

- 1) Klingel R. and Löffler F.: "Influence of Selected Parameters on Pulse Jet Fabric Filter Efficiency", Filtech Conference, London, September (1981)
- 2) Klingel R. and Löffler F.: "Studies on Dust Collection and Cleaning Efficiency of a Pulse Jet Fabric Filter", World Filtration Congress III, Philadelphia (1982)
- 3) Klingel R. and Löffler F.: "Influence of Cleaning Conditions on Outlet Dust Concentration of a Pulse Jet Fabric Filter", Second Conference in Fabric Filter Technology for Coal-Fired Power Plants, Denver, Colorado, March (1983)
- 4) Klingel R.: "Untersuchung der Partikelabscheidung aus Gasen an einem Schlauchfilter mit Druckstoßabreinigung", Staub-Reinhaltung der Luft 43, Nr. 4 (1983)
- 5) Klingel R. and Löffler F.: "Influence of Cleaning Intensity on Pressure Drop and Residual Dust Areal Density in a Pulse Jet Fabric Filter", Filtech Conference (1983)
- 6) Klingel R. and Löffler F.: "Untersuchung der Partikelabscheidung an einem Schlauchfilter", Chem.-Ing.-Tech 56, Nr. 1 (1984)
- 7) Klingel R.: "Untersuchung der Partikelabscheidung aus Gasen an einem Schlauchfilter mit Druckstoßabreinigung", Fortschrittberichte der VDI Zeitschriften Reihe 3, Nr. 76 (1983)

副生芒硝の特性と利用

Properties and Utilization of By-product Glauber's Salt

高坂 彬夫*

Ayao Takasaka

1. はじめに

古来、芒硝¹⁾は芒消とも記され、天然の硫酸ナトリウムを対象として呼ばれた言葉である。硫酸ナトリウムは中国で天然に産出し、8世紀ごろから知られていた。天然の芒硝はケーキ状の塩で硝石(KNO_3 , NaNO_3)の中間で風解するため、その名が付けられたものと考えられる²⁾。

わが国においては、法隆寺伽藍縁起并流記資財帳一天平19年(寧楽遺文)に芒消の記述があり、康頼本草一本草玉石部上品集に「芒硝味辛苦大寒无毒，和无時取之」の記述がある。芒硝は瀉下，利尿の効がある。

硫酸ナトリウム10水塩を芒硝またはグラウバー塩とよぶのは、ドイツの化学者 GLAUBER, Johann Rudolph が、この塩を初めて詳しく研究し、その性質を示し、医療に利用されたのが由来である³⁾。

本稿においては、食塩と並んで代表的な無機塩である芒硝の精製法，特性とその利用について述べる。

2. 天然芒硝と副生芒硝⁴⁾

芒硝は鉱物として天然に産出するものと、化学工場などで化学反応の副産物として生成されるものがある。

2.1 天然芒硝

芒硝はテナルダイト(Thenardite Na_2SO_4)またはミラビライト(Mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)などとして降雨の少ない砂ばく地方に産出する。例えば、米国、カナダ、中国(モンゴル地方)などがその産地である。

また、芒硝の産出地としては、米国カリフォルニア州のシアレス湖(Searles Lake)およびオーエンス湖(Owens Lake)などが有名である。カナダでは北部サ

スカチエワン(Saskatchewan)が最も有名な産地であり、その埋蔵量は $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 換算で1億トン以上と推定されている。

採掘された原鉱は不純物を分離し、重油を使用した回転炉で脱水焙焼される。

2.2 副生芒硝

(1) 人絹芒硝

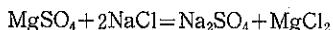
副生芒硝中、従来特に重要な地位を占めていたのは、人絹およびステープルファイバー工業における副生芒硝であった。紡糸浴として硫酸ナトリウムを飽和した10%程度の硫酸溶液が使用されているが、その濃度は常にほぼ一定を保たなければならない。したがって浴中には常に硫酸を添加し、その消費を補給するとともに浴の一部は絶えずオーバーフローさせて調節する。オーバーフローさせた溶液はこれを再び濃縮するか、さらに冷却して硫酸ナトリウムの結晶を分離し、その母液は硫酸として再度使用する。

このため、人絹およびステープルファイバー工業においては結晶芒硝の分離は必然的に行われ、その製造に使用されている水酸化ナトリウムの大部分は、結晶芒硝の形に変化される。通常、人絹およびステープルファイバーの生産に対して結晶芒硝の生産は3倍に近い。

このようにして得られた結晶芒硝は多少遊離の硫酸を付着するから、炭酸ナトリウムの稀薄溶液で洗滌すれば純度の高い製品が得られる。

(2) 食塩製造における副生芒硝

海水から食塩を結晶分離した母液中からも芒硝を回収することができる。海水よりの母液中には多量の硫酸マグネシウムを含有するが、これを -4°C 以下で充分冷却すると



の反応によって硫酸ナトリウムを生成し、結晶芒硝として析出する。

* 山形大学工学部

(〒992 米沢市城南4丁目3-16)

Tel (0238) 22-5181

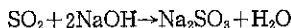
この方法によって中国北部では、冬期食塩を分離した母液をさらに放冷して結晶芒硝として析出採取する。

ドイツ、スタッスフルトにおいてもこれと同様の原理で芒硝を製造している。また、チリにおいては、硝酸ナトリウム製造の際に母液より芒硝を分離回収している。

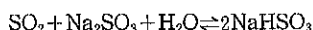
(3) 排煙脱硫芒硝

火力ボイラーの重油燃焼から排出するガス（温度 130～180℃）をスプレイノズルのある断熱増温冷却塔に導き 50～60℃ に冷却するとともに排出ガス中の煤じんを除去する。

つぎにこのガスを吸収塔に導き NaOH 溶液により SO₂ を吸収する。



この Na₂SO₃ はさらに SO₂ を吸収して亜硫酸水素ナトリウムになる。



吸収塔からの出口ガスは再加熱器により気象条件に合わせて白煙の出ない温度まで加温し、煙突を通して大気中に拡散させる。

NaHSO₃ は蒸発缶に送り、約 100℃ に加熱すると SO₂ を発生して、Na₂SO₃ になる。



Na₂SO₃ を循環液として SO₂ を利用する。

循環液はある程度自然に酸化して、一部 Na₂SO₄ になっており、これをブラインで冷却し副生結晶芒硝を析出させる。また、吸収循環液中の Na₂S₂O₃ が増加すると循環液として不適当であるので一部を排出する。この排出液は、Na₂SO₃、NaHSO₃、Na₂S₂O₃、Na₂S₂O₆ などを含むから NaOH を添加して酸化する。触媒は使用しない。

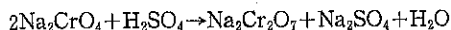
酸化は発熱反応であって、室温の液を酸化すると 50℃ 位になる。酸化塔としては空気の微細気泡を発生させる密閉式のものが用いられ、5 気圧で液を連続に供給し、連続に排出する。

この酸化により Na₂SO₄ になった液を蒸発濃縮し、精製を行い、中性結晶芒硝や中性無水芒硝を製造する。

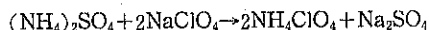
(4) その他⁵⁾

この他、芒硝は、

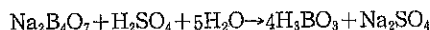
重クロム酸ナトリウムの製造：



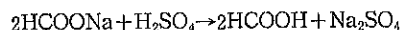
過塩素酸アンモニウムの製造：



ホウ酸の製造：



ギ酸の製造：



また、グルタミン酸ナトリウムをはじめ多くの有機合成反応の際副生する。

このように、わが国で生産している芒硝は副生芒硝が主体であるが、市場には、つぎの品種の芒硝が流通している。

(i) 副生無水芒硝

一般化学工場において副生する無水芒硝

(ii) 人絹無水芒硝

人絹工場の凝固浴から副生する芒硝を精製すること

Table 1 芒硝の主なる生産会社名 (1983年)

(1) 人絹結晶芒硝

旭化成工業 (延岡)	オーミケンシ (加古川)
鐘 紡 (防府)	クラレ (倉敷, 西条, 玉島)
興 人 (八代)	ダイワボウ益田 (益田)
東邦レーヨン (徳島)	日清紡績 (徳島)
日東紡績 (富久山)	フジボウ愛媛 (壬生川)
ユニチカ (岡崎)	ユニチカレーヨン (宇治)

(2) 副生結晶芒硝

東洋曹達 (山形)	
-----------	--

(3) 副生無水芒硝

朝日化学 (大阪)	宇部興産 (宇部)
木村製薬所 (大阪)	日本化学工業 (徳山)
日本カーリット (群馬)	日本電工 (徳島)
日本板硝子 (千葉)	旭硝子 (関西, 京浜)
セントラル硝子 (堺)	

(4) 人絹無水芒硝

興人化成 (八代)	四国化成工業 (徳島)
伏見製薬 (徳島)	三田尻化学工業 (防府)

(5) 中性無水芒硝

興 人 (八代)	石原産業 (四日市)
四国化成工業 (徳島)	日清紡績 (徳島)
太陽工業 (延岡)	ダイワボウ益田 (益田)
東北化成 (富久山)	長尾曹達 (宮浦)
日本化学工業 (亀戸)	伏見製薬 (丸亀)
フジボウ愛媛 (壬生川)	三田尻化学工業 (防府)
味の素 (川崎)	住友金属鉱山 (別子)

(6) 中性結晶芒硝

朝日化学 (大阪)	石田化学工業 (京都)
木村製薬所 (大阪)	広栄化学工業 (習志野)
湖東化学工業 (瀬田)	三宝化学工業 (大垣)
東海化学工業 (岡崎)	東北カルシウム (郡山)
服部商品 (淀)	伏見製薬 (丸亀)

なく、溶液から 32.38℃ 以上で析出させた硫酸その他の不純物を少し含有する無水芒硝

(iii) 中性無水芒硝

人絹または他の化学工場からの副生結晶芒硝を精製し、加熱し、32.38℃ 以上の温度で析出させた無水芒硝

(iv) 中性結晶芒硝

人絹または他の化学工場からの副生結晶芒硝を精製し、32.38℃ 以下の温度で析出させた10水塩

これら各種芒硝の主なる生産会社名を Table 1 に、生産量を Table 2 に示す。

Table 2 各種芒硝の生産量 (単位: t)

年度	品種 副生無水 芒硝	品種 人絹無水 芒硝	品種 中性無水 芒硝	品種 中性結晶 芒硝
1978	74,429	14,736	222,910	45,982
1983	60,520	5,849	190,257	74,567

3. 芒硝の精製

前述のように芒硝には結晶芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) と無水芒硝 (Na_2SO_4) の2種類があり、Fig. 1 の溶解度曲線からも明らかなように、結晶芒硝は母液を 32.38℃ から低温へ冷却することにより晶析法によって精製され、無水芒硝は 32.38℃ 以上で母液を蒸発濃縮することにより製造される。

3.1 結晶芒硝の晶出

結晶芒硝の融点 (32.38℃) は低いため、夏期結着を起こし易い。これを防止する一つの方法として、結晶の粒度を大きくし、均一にすることが必要である。筆者らは、内径 125 mmφ、高さ 210 mm の外筒冷却式の透明硬質塩化ビニル製晶出器を試作し、写真撮影法によ

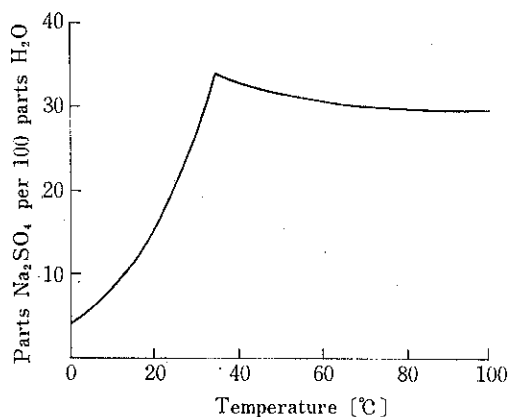


Fig. 1 芒硝の水に対する溶解度曲線

て結晶芒硝の晶出過程の解析を行った。

実験結果の一例は Fig. 2 の通りであり、核発生後、時間の経過とともに結晶芒硝の粒子群は普通確率分布を保ちながら生長していくことがわかる⁹⁾。Photo 1 は、生長過程の結晶の形状である。

工業的には、攪拌式堅形回分結晶機が用いられており、冷却水伝熱面への結晶の付着を防ぐため、結晶機母液接触面の表面仕上、形状、材質など工夫がなされている。

Fig. 3 に、結晶芒硝の精製工程の概略を示す。

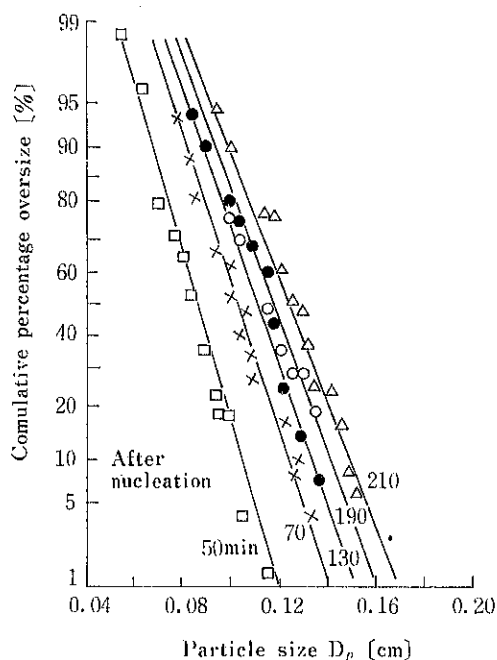


Fig. 2 結晶芒硝の生長過程

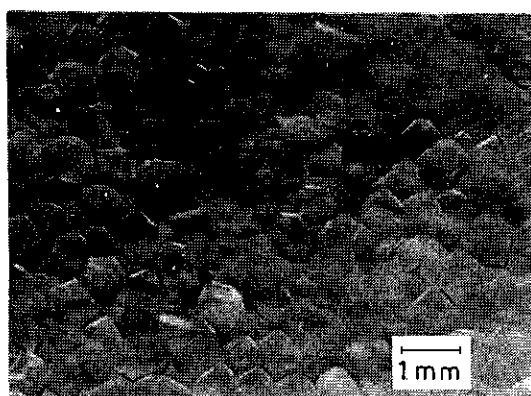


Photo 1 回分結晶器中で生長過程の結晶芒硝

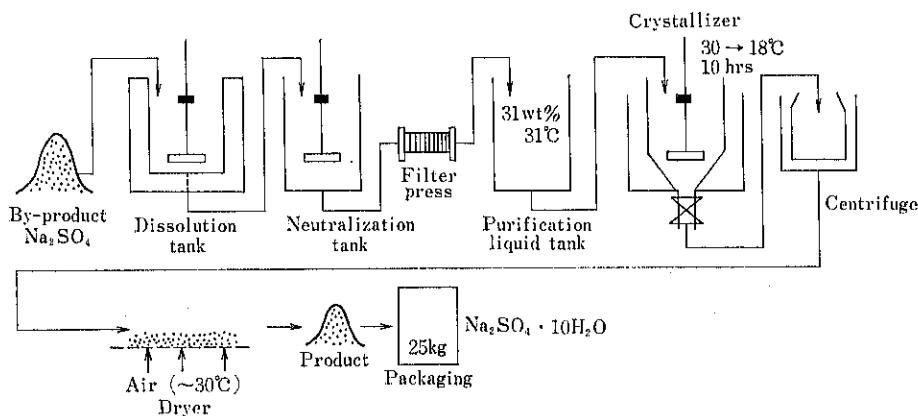


Fig. 3 結晶芒硝の精製工程

3.2 無水芒硝の晶出

結晶芒硝より無水芒硝を製造することは相当の困難を伴うもので、このため古くから多くの考案が特許などに示されている。その数例を示すと、つぎの通りである⁴⁾。

(1) 媒体を加えて半乾燥状態で加熱する。媒体としては、ガラスの製造に供する芒硝に対しては、けい砂、石灰、炭酸ナトリウム製造用には石灰石および石灰を使用する。

(2) 塩化ナトリウム溶液に難溶である点を応用し33°Cにおいて塩析を行う。

(3) 密閉器中においてアンモニアをもって処理する。この際、無水芒硝がアンモニア水と分離される。

(4) 飽和溶液を噴霧乾燥する。この方法は、現在粒状合成洗剤の製造に應用されている。

(5) 湿潤している10水塩を0.5~2.0mmに粉碎し、その3部と5部の無水塩を30°Cにおいて回転乾燥機で乾燥する。これによってスケールの付着は防止される。

1953年、わが国で初めて蒸気エゼクターを使用した真空晶析装置が製作運転された⁷⁾。初期のものは回分式であったが後に連続式になり運転要員がほとんど不要になった。

分級層型晶析装置による硫酸ナトリウムの晶析については青山、豊倉⁸⁾のパイロットデータより工業装置へのスケールアップの詳細な技術報告がある。また、工業的Crystal-Oslo型晶析装置の熱交換器におけるスケリングについて誘導期間と過飽和度、溶液温度および溶液のpHについての関係式が求められており、この結果を利用すれば、無水芒硝の晶析装置についての操作の基準を得ることができるとともに、スケールの洗滌時間も考慮したうえで、最大生産量を得るための操作設計を行う

ことができる⁹⁾。

Photo 2は筆者らが行なった無水芒硝製造の中間プラント伝熱面へのスケールの付着状態を示したもので、省エネルギーの立場から効率の良いその洗滌が必要である。

非揮発性有機の液体——例えばエチレングリコールの芒硝飽和溶液への添加はスケールの付着量を減少させることが古くから知られている。しかし、腐食性、揮発性

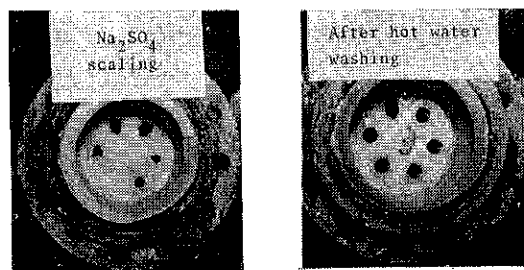


Photo 2 無水芒硝製造中間プラント伝熱面へのスケールの付着状態(左)
温水洗滌後(右)

Table 3 無水芒硝製造設備とユーティリティ

	A 工場	B 工場
原料芒硝溶液濃度	27.0wt%	23.3wt%
無水芒硝生産量	10.8t/day	5.4t/day
蒸気(1kg/cm ² G)	110kg/H	85kg/H
電力(定格)	~150kWH	~130kWH
灯油	~10ℓ/H	~6ℓ/H
冷却水(32°C)	10t/H	10t/H
圧縮空気(4kg/cm ² G)	17Nm ³ /H	17Nm ³ /H
建設費	約15,000万円	約13,000万円

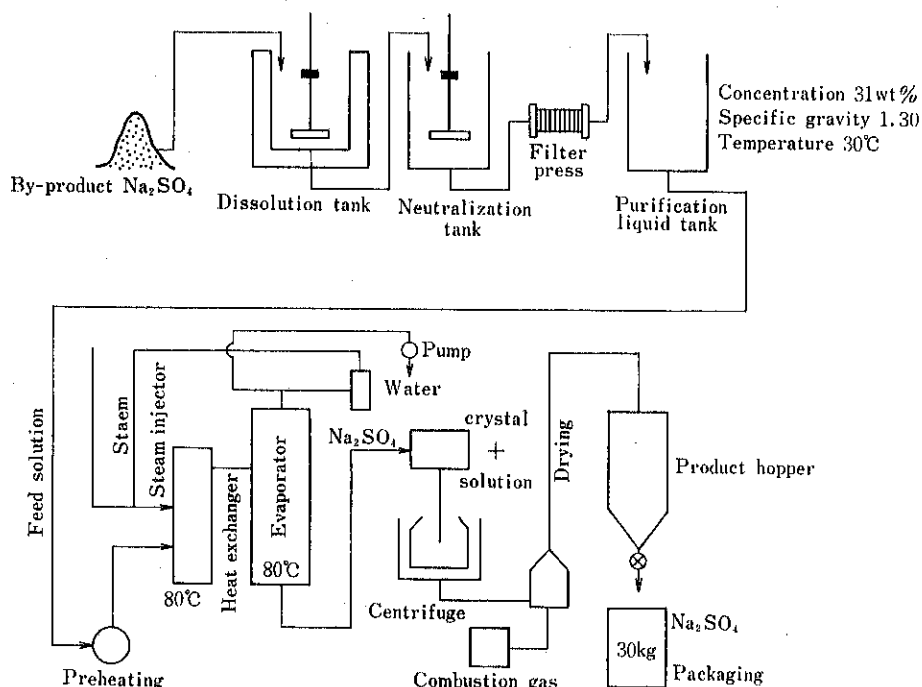


Fig. 4 無水芒硝の精製工程

Table 4 工業用芒硝の品質規格

	無 水	中性無水	中性結晶	中性結晶**
Na ₂ SO ₄	97.5%以上	99.0 %以上	42.5 %以上	43.0 %以上
水 分	1.0%以下	0.2 %以下	—	57.0 %以下
塩酸不溶解分	0.5%以下	0.05%以下	0.02 %以下	0.003 %以下
鉄 (Fe)	0.1%以下	0.01%以下	0.005%以下	0.0005%以下
塩化物 (Cl)	0.1%以下	0.05%以下	0.02 %以下	0.005 %以下
遊離酸 (SO ₃)	1.0%以下	—	—	—
pH	—	*	7±1.0	7±0.5

* 当事者間の協定による。指定がない場合は 7±1.5 とする。

** S社、社内規格

経済性など十分検討する必要がある¹⁰⁾。

Fig. 4 に、無水芒硝精製工程の概略を示す。また、Table 3 に、精製設備のユーティリティの概算を示す。

4. 性 質

純粋な無水芒硝は斜方晶系または単斜晶系に属する結晶で比重は 2.67 融点は 884°C である。結晶芒硝はグラウバー塩 (Glauber's salt) とも呼ばれ、10分子の結晶水を有し、単斜晶系に属する結晶で比重1.46である。Na₂SO₄・10H₂O→Na₂SO₄ の転移点は 32.38°C で融解熱は 58 cal/g である。芒硝は水に良く溶解し、特殊の溶解度曲線を示し、最高溶解度は 32.4°C において 33.2

%である。

無水芒硝は 233°C 以上に加熱すると結晶形が斜方晶系から単斜晶系に転ずる。また、濃い溶液を冷却するときは Na₂SO₄・7H₂O を生ずる。

その他、芒硝に関する性質は各種の便覧¹¹⁾¹²⁾、辞典³⁾に詳しいので省略する。

市販の芒硝の品質については、JIS K 1434-1966 によって規定されている¹³⁾。(Table 4 参照) 中性結晶芒硝については、S社ではさらにきびしい社内規格が定められている。

また、硫酸ナトリウム (試薬) については、JIS K 8986-1975¹⁴⁾、硫酸ナトリウム (無水) (試薬) について

は、JIS K 8987-1975¹⁵⁾に規定されている。

5. 用 途

すでに述べたように、芒硝には10水塩（結晶芒硝）と無水塩（無水芒硝）とがある。Table 5 に1983年の用途別使用量（1部推定値を含む）を示す。以下、ほぼ使用量の多い順にその現状について述べる。

5.1 洗剤のビルダー¹⁸⁾¹⁹⁾

わが国では無水芒硝は洗剤のビルダーとして、年間約20万トンが用いられている。その消費量は、トリポリリン酸ナトリウムおよびアルキルベンゼンスルホン酸の約2倍に達する。

非リン酸系市販洗剤の組成の1例はTable 6の通りであり、洗剤中に36~40%程度芒硝が含まれている。毛糸、化繊用粒状洗剤中には60~80%、台所用粒状中性洗剤中には70~80%の芒硝を含有している。洗浄中の芒硝は、表面張力、油-水界面張力を低下させ、可溶化能を

Table 5 各種芒硝の用途別使用量（1983年）
（単位：t）

需要部門	副生無水	人絹無水	中性無水	中性結晶
ガラス	26,964	4,728	4,296	—
紙パルプ	984	—	396	—
印画紙	—	—	—	540
染料中間物	—	—	35,544	300
染色	912	192	38,724	86,448
無機薬品	1,488	—	240	—
合成洗剤	4,224	—	181,068	—
合成繊維	—	—	168	—
鉍山精錬	—	—	72	—
輸 出	12,000	2,400	—	—
そ の 他	528	—	12,492	—

増大するといわれている。

5.2 ガラスの製造原料

芒硝はガラス製造の際 Na_2CO_3 の代用品として用いられたことがあるが、現在はガラスに光沢を付与する目的のために使用されている。良質のガラスは鉄の混入することをきらうので、純良な原料を用いる必要がある。

また、ガラス焼成に芒硝を添加すると分解によってガスを発生し、融液を攪拌する効果を発揮する。

5.3 染 色

染色液において染料の溶解度を低下させ、いわゆる塩析を行い、繊維の方へ染料を染着させる作用がある。使用する染料は、直接、硫化、バット、反応、酸性、塩基性、クロム染料などがある。

5.4 染料中間体

染料製造の各ロット濃度を一定にするため少量づつ添加する。

5.5 紙 パ ル プ

包装用パルプ（クラフトパルプ）の蒸煮は硫化ナトリウム溶液で行われるが、この際ナトリウム源の補給の目的で芒硝を添加する。クラフトパルプ製造の際の配合比の1例は、パルプ1トン、木材12~18石、石灰石350~550 kg、芒硝80~120 kg、水酸化ナトリウム30~40 kgなどで、蒸解温度170°C（圧力6~8 kg/cm²）、時間は3~8 hrである²⁰⁾。

5.6 無機薬品製造原料

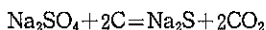
（1）硫化ナトリウム、硫酸バリウム

芒硝を800°C~1000°Cの反射炉または回転炉中で炭

Table 6 合成洗剤の組成と芒硝

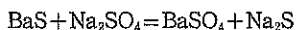
	非リン酸系 粒状洗剤 (C)	非リン酸系 粒状洗剤 (D)	毛糸・化繊用 粒状洗剤	台所用粒状 中性洗剤
活 性 分	6.0 %	7.0 %	高級アルコール 20~40 %	アルキルベンゼン スルホン酸ナトリウム 20~30 %
炭酸ナトリウム	20.7 "	34.0 "	—	—
メタケイ酸ナトリウム 5水塩	—	16.0 "	—	—
ケイ酸ナトリウム (2:1)	7.1 "	—	—	—
CMC, 蛍光剤など	2.1 "	4 "	0.2~0.4 "	1~2 "
硼 砂	15.9 "	—	—	—
硼酸ナトリウム・5水塩	6.8 "	—	—	—
芒 硝	35.9 "	39.0 "	60~80 "	70~80 "
水 分	5.5 "	—	—	—

素で還元すると



の反応で硫化ナトリウムが得られる。

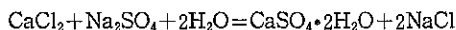
また、硫化バリウムと芒硝を反応させると



の反応によって硫化ナトリウムと硫酸バリウムが得られる。これらの方法はかつて行われていたが、石油化学工業、その他から発生する硫化水素を原料として硫化ナトリウムを製造するようになり、反射炉法はほとんど廃止された⁵⁾。

(2) 硫酸カルシウム

人造絹糸、セロファンなどの製造工場から副産する芒硝にアンモニアソーダ法蒸留廃液（主成分 CaCl_2 ）、少量の中和用の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などを反応させて製造する。



この方法で製造された二水石膏は豆乳の凝固剤などとして食品添加物などに使用されている²¹⁾。

(3) メタ珪酸ナトリウム

水ガラス、水酸化ナトリウム、芒硝溶液を任意の割合で配合し、約 63°C で反応させ溶液を徐々に 53°C まで冷却するとメタ珪酸ナトリウムの5水塩が得られる。

また、水ガラス、水酸化ナトリウム、芒硝を任意のモル比で配合し、約 38°C で反応させ溶液を徐々に 23°C まで冷却するとメタ珪酸ナトリウムの9水塩が得られる。

(4) 群 青

白陶土、炭酸ナトリウム、芒硝、硫黄、石炭、珪石などの混合物をろつばに入れ空気を断って強熱すると、群青が得られる。群青は塗料、絵の具、捺染などに用いられ、また紙、白砂糖などの整色（青味付け）などにも広く使用されている²²⁾。

5.7 そ の 他

(1) 蓄 熱 剤

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 NaCl を混合することにより、融点約 23°C 、蓄熱量（融解潜熱）約 40cal/g をもつものの製造が可能で、太陽熱利用ガラス温室に適用し、補助暖房なしで1シーズンの暖房実証実験に成功している。また、性能劣化を抑制する長寿命化については、橋かけ型アクリル酸重合体を採用して、蓄・放熱を1,000回以上くり返した後も、蓄熱量の低下率を10%以下におさえた技術を確立している²³⁾。

(2) 写真用薬品

無水芒硝は高温現像液、耐熱性定着液の処方に使用されている。

(3) 食品添加物

単独で食品添加物として使用されることはほとんど無いが、食用色素、過酸化ベンゾイルの希釈剤として使用される¹⁶⁾。

(4) 医 薬 品

散剤または丸剤として使用される。緩下剤として1日2～6gを用いるが、峻下剤としては15g位まで、いずれも3～5%水溶液として用いられる。また、有機溶媒中の水を除く目的で、脱水剤としてしばしば用いられる¹⁷⁾。

(5) 浴 用 剤

局方の乾燥硫酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ホウ砂、サルチル酸ナトリウム、フルオレセインナトリウム、食品添加物トリポリリン酸ナトリウム、上質香料を任意に配合して芳香浴用剤を製造することができる。

本浴用剤は疲労回復、美肌効果、血液循環および新陳代謝を良好にする、神経痛、ロイマチス、腰痛、冷え症、婦人病、胃腸病、あせも、ただれ、にきびなどに効果があると云われている。また、硬水を強力に軟化し、布に色が着かず残湯で洗濯できるばかりでなく、洗剤の使用量も少なくてすむ²⁴⁾。

(6) ビニロン

合成繊維ビニロンはPVAの約15%水溶液を濃厚な硫酸ナトリウム水溶液中に押し出し凝固させる。いわゆる湿式紡糸法によって製造される。硫酸ナトリウムは高温型の結晶形で存在し、そのC軸がPVA繊維に平行であるように配向されている²⁵⁾。

(7) 苛性脆化防止剤

ボイラの缶板の亀裂が缶水の濃厚なアルカリ溶液、特に苛性ソーダによって起る場合を苛性脆化という。

全アルカリ度（ Na_2CO_3 として）に対して一定以上の芒硝を缶水に添加する方法が提唱されている。適量の芒硝は金属面にこれらの塩が沈着して保護膜を形成するためと考えられる。 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{NaOH} < 1$ するとともに NaCl を全アルカリの0.6倍以上とすれば、高圧ボイラに対する溶解塩類の高濃度のための沸水または泡立を防止できる²⁶⁾。

6. お わ り に

芒硝は天然に産出するため、人類は古来これを、医薬ガラス、顔料の製造に利用してきた。また、原料源もルブラン法による塩酸製造の際の副産物、人絹芒硝、重クロム酸ナトリウム、グルタミン酸ナトリウム製造の際の副産物、排煙脱硫の際の副産品など、化学工業における合成法の発展および衰微とともに遍歴している。

芒硝は食塩とともにあまりにも身近に存在するため目立たない物質である。その用途は多岐にわたっている

が、さらにその特性を有効に利用したユニークな応用を期待したい。特に、その10水塩の融解熱を利用する新技術は注目したい事項である。

芒硝は古くて新しい夢のある結晶であり粉粒体である。

本稿を草するにあたり、三宝化学工業株式会社（社長 藤田 勲氏）の協力を得た。心から感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 日本大辞典刊行会編：日本国語大辞典18, 47(1975) 小学館
- 2) 尾藤忠旦：化学語源辞典295 (1977), 三共出版
- 3) 化学大辞典編集委員会：化学大辞典 (1984), 共立出版
- 4) 庄司 務：酸、アルカリ及肥料361(1948), 産業図書
- 5) 化学工業日報社：8683の化学商品58~59 (1983).
- 6) 高坂彬夫, 小川俊二：写真撮影法による $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ の生長過程の解析, 化学工学協会, 東北地方大会, 講演要旨集, 32~35 (1960).
- 7) 中井研二, 西出丈夫, 森 大作：真空晶析装置, 化学工学 24, 340~342 (1960).
- 8) 青山吉雄, 豊倉 賢：分級層型晶析装置による硫酸ナトリウムの晶析——パイロットデータより工業装置へのスケールアップ——化学工学, 37, 416~421 (1973).
- 9) 青山吉雄：工業用 Crystal-Oslo 型晶析装置の熱交換器におけるスケーリング, 化学工学, 36, 907~911 (1972).
- 10) Raymond E. Vener and Ralph Thompson: Crystallization of Anhydrous Sodium Sulfate, Ind. Eng. Chem., 42, 464~467 (1950).
- 11) 日本化学会編：化学便覧, 基礎編, 改訂3版(1984) 丸善
- 12) 日本化学会編：実験化学ガイドブック (1984). 丸善
- 13) 日本工業標準調査会：JIS K 1434-1966 硫酸ナトリウム (ぼう硝) ——無水・結晶, 日本規格協会
- 14) 日本工業標準調査会：JIS K 8986-1975, 硫酸ナトリウム, 10水塩, 試薬, 日本規格協会
- 15) 日本工業標準調査会：JIS K 8987-1975, 硫酸ナトリウム, 無水, 試薬, 日本規格協会
- 16) 石館守三監修：食品添加物公定解説書, 硫酸ナトリウム (結晶), 硫酸ナトリウム (無水) (1984), 広川書店
- 17) 日本公定書協会監修：第十改正日本薬局方 (1984), 広川書店
- 18) 荻野圭三：合成洗剤の知識 (1978), 幸書房
- 19) 辻 薦：新版, 洗浄と洗剤 (1977), 地人書館
- 20) 日本化学会編：化学便覧, 応用編, 改訂3版(1980) 丸善
- 21) 高坂彬夫：副生石膏の特性と利用, 粉碎 [23], 78~87 (1978).
- 22) 友田亘孝：解説工業化学134 (1948), 共立出版
- 23) 化工日：松下技研が潜熱蓄熱材を開発 1983-12-15
- 24) 三宝化学工業株式会社：芳香浴用剤, BEHAIL 説明書
- 25) 望月隆仁：ポリビニルアルコール繊維中の硫酸ナトリウム, 硫酸アルミニウムの配向吸着, 工化, 62, 1445~1458 (1959).
- 26) 上野博司, 猪飼 茂：蒸気缶及び給水 85~86 (1956), 技報堂



粒 状 物 質 の 形 状 分 離

Shape Classification of Granular Materials

古内 正美* 後藤 圭司* J. Keith Beddow**
Masami Furuuchi Keishi Gotoh

1. は し が き

粒状物質を乾式分級する技術はほぼ確立され実用に供しており、現在はいより微小な径の分級にその興味の対象が向けられている¹⁾。一方、粉体物性に及ぼす粒子形状の役割が近年問題視されてきている。例えば、金属の摩擦²⁾ふるい分級³⁻⁵⁾、フライアッシュの挙動⁶⁾に及ぼす粒子形状の影響などがこの例であろう。粉体物性に及ぼす粒子形状の影響が明らかにされれば、それをコントロールする要求が生じると考えられるが、そのためには何らかの方法で粉体を形状に基づいて調質する必要がある。球形粒子と非球形粒子の分離に関する研究は既に幾つか報告されており、その方法を総括し、特徴を把握することは応用を考える上で重要である。なぜなら、最適な形状分離法は唯一つではなく、供試粒子に応じた異なる分離法が最適となりうるからである。また、これら研究は実験室レベルの段階に留まっていると考えられるので産業界での具体的な適用が望まれる。本稿ではこれまでに報告された粒子形状分離法の代表的なものについて、その原理と特徴を概説する。

2. 粒子形状の分離法

2.1 傾斜回転円板法

傾斜回転円板を用いる方法は Carpenter⁷⁾、Riley⁸⁾、Klar⁹⁾、古閑¹⁰⁾、遠藤¹¹⁾によって検討され、実験室レベルの装置としては最もよく知られている。この方法による形状分離の原理を Fig. 1 に示した。低速度(<10 rpm) で回転する傾斜円板の中心部に供給された粒子は

ころがり易さに応じた周方向位置に到達する。すなわち、球形粒子は円板上をほぼ直線的にころがるのに対し、非球形粒子はらせん状の軌跡を描いて円板縁に達するから形状による分離ができる。Fig. 2 は遠藤¹¹⁾による装置の概略で、クロムメッキを施した傾斜円板上には、外周の形が対数らせんをしたスクレーパーが取り付けられ、円板上の粒子を除去する構造になっている。Riley⁸⁾、Klar⁹⁾らは円板上の非球形粒子を空気流で除去する方法をとっている。

円板上の非球形粒子の運動軌跡は一般に不規則で、粒子同志の干渉のために球形粒子側への非球形粒子の混入、あるいはその逆の場合が起り易い。したがって、高

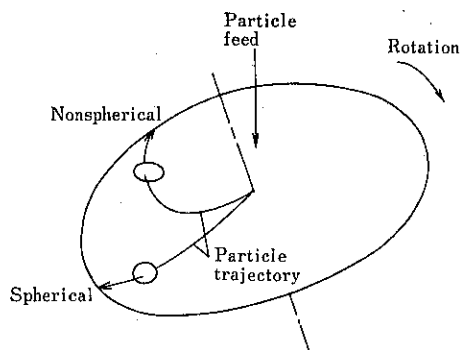


Fig. 1 傾斜回転円板による粒子形状分離の原理説明図

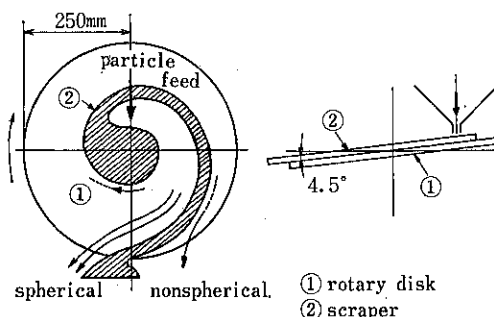


Fig. 2 傾斜回転円板型粒子形状分離機

* 豊橋技術科学大学エネルギー工学系
(〒440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)
Tel. (0532) 47-0111

** Dept. of Chemical and Materials Engineering,
University of Iowa, Iowa City, Iowa, 52242 USA

い分離効率をうるためには複数回の分離操作が必要となる。Fig. 3 は繰返し行なう分離操作の模式図¹¹⁾で、 n 回目の分離操作で球形および非球形粒子として選別された粒子をそれぞれ P_n, R_n で表わしている。 P_n 粒子の P_{n-1} 粒子に対する重量比 $\Delta E_n = W(P_n)/W(P_{n-1})$ と P_n 粒子の P_0 粒子に対する重量比 $E_n = W(P_n)/W(P_0) = \prod_{i=1}^n \Delta E_i$ は n の増加に応じて Fig. 4 の様に変化し、 $n \geq 5$ で殆んど一定である。Table 1 は Riley⁸⁾ の結果で、3 回程度の繰返しで高い分離効率が見られている。分離効率は円板の操作条件に依存し、粒子供給量を F 、初期球形粒子分率を x_0 、円板回転数を N とすれば、次式で定義される 1 回目の選別でのニュートン効率 η は Fig. 5 に示した様である¹⁰⁾。

$$\eta = (x_p - x_0)(x_0 - x_R) / \{x_0(1 - x_0)(x_p - x_R)\} \quad \dots\dots(1)$$

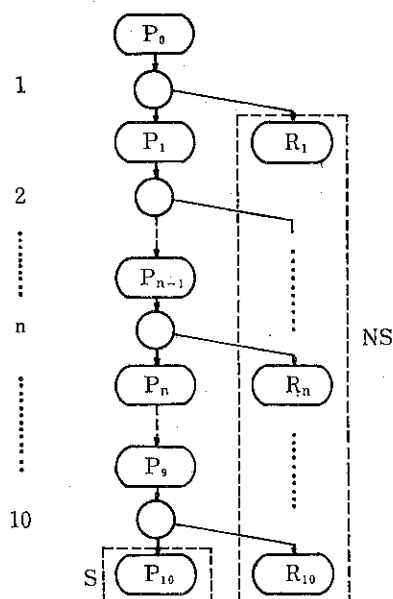


Fig. 3 多段分離操作の模式図

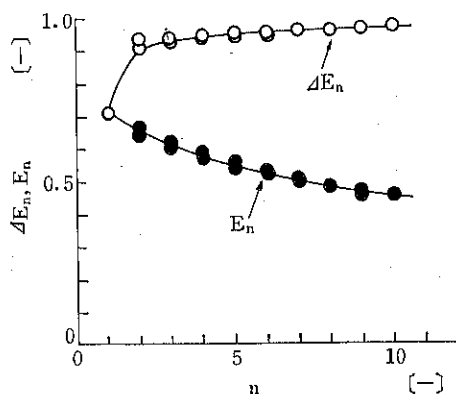


Fig. 4 球形粒子収率の分離回数による変化

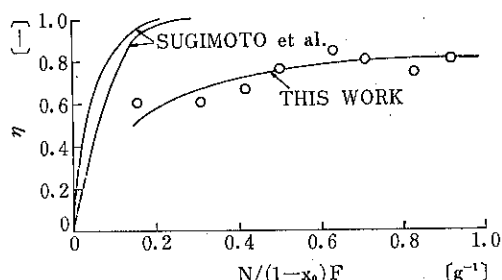


Fig. 5 分離効率と操作条件 $N/(1-x_0)F$ の関係

ここで x_p と x_R はそれぞれ 1 回目の選別における球形粒子側と非球形粒子側に含まれる球形粒子の分率である。 η は $N/(1-x_0)F$ の増加にしたがってある値に漸近するが、その値は粒子の性質によって異なるとされている。本方法は #200～#8 程度の粒子径を対象としており、連続処理が可能である。 Klar⁹⁾ は #140～#200 の噴霧銅粒子を 95% の球形粒子と 5% の非球形粒子に分離したが、その際の処理粒子量は約 14kg/day であった。

2.2 傾斜回転円筒法

Waldie ら¹²⁾ は円筒を傾斜した状態で回転させ、円筒内での粒子形状による粒子滞留時間の差異を利用する方

Table 1 分離回数と形状分離効率

Material (25g mixed with 25g of spheres of the same size grade)	No. of passes	Total weight recovered (g)	Weight of spheres recovered (g)	% Recovery of spheres
Irregulars 10/16	2	49.91	24.99	99.96
Irregulars 22/30	3	49.69	24.94	99.76
Cylinders 10/16	3	49.78	24.92	99.68
Cylinders 22/30	3	49.95	24.97	99.88
Flakes 10/16	2	49.86	24.93	99.72
Flakes 22/30	3	49.54	24.96	99.84

法を提案している。Fig. 6 (a)において、中心軸まわりに回転する円筒がAの状態にある時に試料粒子を挿入する。次に円筒はBの状態にゆっくりと傾けられる。Bの状態では円筒は数度の角度で傾斜しており、粒子は円筒出口へ向ってこがる。このころがり速度は球形粒子ほど早く、短い時間で円筒外へ排出される。ここで、非球形粒子の円筒外への排出と、非球形粒子の妨害による球形粒子の円筒内への残留を避けるために、非球形粒子が

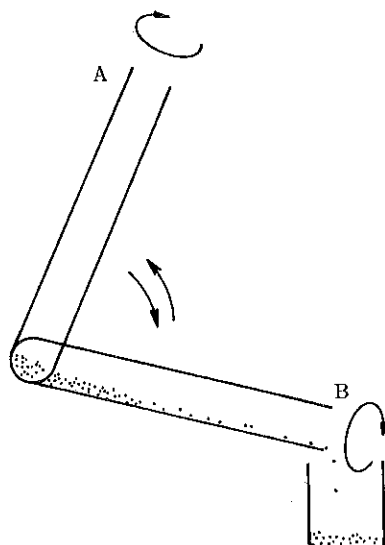


Fig. 6 (a) 形状分離の説明図
A = 粒子挿入, B = 形状による分離

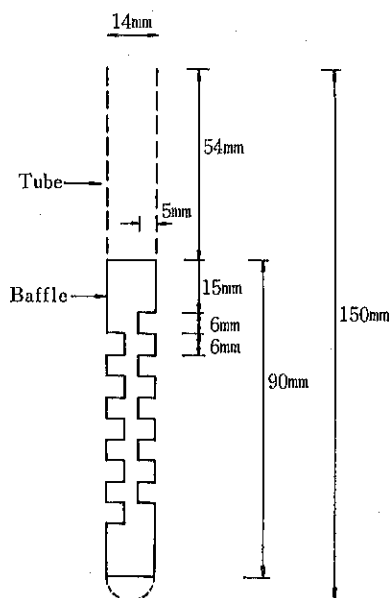
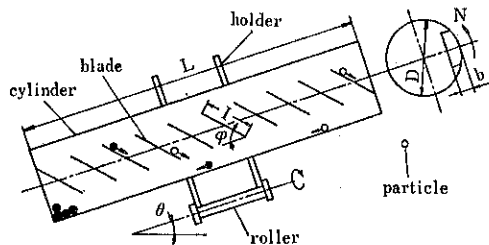


Fig. 6 (b) 邪魔板の構造



Inner diameter of cylinder (D)	90mm
Cylinder length (L)	600mm
Inclination of cylinder (θ)	1~5deg
Speed of revolution (N)	0.1~0.5 rps
Blade length (l)	85mm
Blade width (b)	20mm
Blade inclination (ϕ)	45 deg
Number of blades	10

Fig. 7 傾斜回転円筒型粒子形状分離機

円筒出口に到達する前に円筒をAの状態に戻す。A→B→Aの動作をカム機構を用いて繰返すことで分離精度を高める工夫をしている。さらに、円筒内に Fig. 6 (b) に示した様な邪魔板を挿入して粒子群を攪拌し分離を確実なものとしている。回分処理による処理粒子量は1~6 g 程度で500~1000 μ m 径のガラス球と砂の混合物からガラス球の95%を分離するのに1.5時間要したと報告されている。

中川ら¹³⁾は複数のブレードを円筒内面に取付けた傾斜回転円筒を用いている。形状分離機の概略は Fig. 7 のようであり、底蓋付傾斜円筒の内面には適当な傾斜角の平板状ブレードが1列に取付けられている。回転数 N (rps) で回転する円筒内に挿入された異形粒子混合物は、円筒の回転によってブレードでかき上げられて円筒上端方向に押出された後、円筒内面を下方へこがり落ちる。任意段のブレードから上方へ押出された後、ブレードの後端位置に戻るまでの時間は粒子形状に依存する。ブレードが粒子を押出した後、回転して再び粒子をかき上げるまでの時間は次式で表わされる。

$$t = (\pi - \sin^{-1}(\sin \phi / D)) \pi N \quad \dots\dots(2)$$

この時間より早くブレードの後端位置に戻る粒子は円筒下方へ運ばれて残留し、これ以上の時間に戻るのに要する粒子は上段へ運ばれて最終的に円筒外へ排出される。各粒子は形状に応じて分離される限界の回転速度をもつ。異形粒子間のこの分離限界回転数 N_c の差を利用して粒子を形状に基づいて分離できる。Fig. 8 は N_c と粒子形状を図中に示した2方向についてフーリエ解析してえられるフーリエ係数第2項 F_{02} の関係を示している。 F_{02} は粒子形状のアスペクト比に関係づけられる値¹⁴⁾であるが、分離機内の粒子はより扁平な向きの粒子形状に

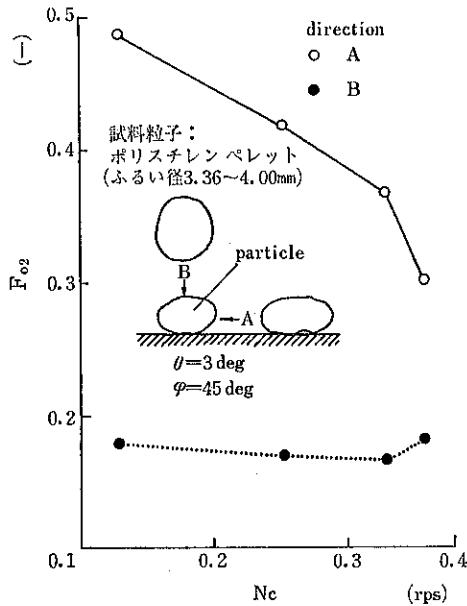


Fig. 8 フーリエ係数 F_{02} と分離限界回転数 N_c の関係

基づいて分離されているといえる。Fig. 9 は球形と非球形粒子の混合物（直径 3 mm のナイロン球と楕円柱形ポリスチレン粒子）中の非球形粒子濃度の時間変化を示している。 N_c の値は $\theta = 2^\circ$ 、粒子量 200 個に対してナイロン球が $N_c \approx 0.36$ rps、楕円柱は $N_c < 0.02$ rps であった。両粒子間には N_c の分布に重なりがないため、円筒回転数 N を $0.02 < N < 0.36$ の範囲に設定することで、非球形粒子は完全に分離されるから、その残留濃度は指数関数的に減少する。Fig. 9 の実線は Fig. 10 のような粒子分離モデルを仮定することによってえられた理論解である。すなわち、粒子溜中にある球形および非球形粒子量をそれぞれ Q_s 、 Q_n とし、粒子溜から分離機へ入る混合粒子量 $q = q_s + q_n$ の内 $f q_n$ だけの非球形粒子が単位時間当りに分離されるものとすれば

$$-dQ_n/dt = f q_n \quad \dots\dots(3)$$

ここで f は分離効率を表す定数で、 $q_s/q_n = Q_s/Q_n$ 、 $Q_s = \text{一定}$ を仮定する。したがって混合物中の非球形粒子濃度を $C_n = Q_n/(Q_s + Q_n)$ とおけば

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{C_n}{1+C_n} \right) = \frac{C_n}{K} \quad \dots\dots(4)$$

ここで $K = Q_s/(f q)$ は時間定数である。 $t=0$ で $C_n = C_{n0}$ とおけば、(4)式から次式をうる。

$$\left(\frac{1}{1-C_{n0}} - \frac{1}{1-C_n} \right) - \ln \frac{C_n(1-C_{n0})}{C_{n0}(1-C_n)} = \frac{t}{K} \quad \dots\dots(5)$$

上式が Fig. 9 に示した実線である。この装置を用いて分離可能な最小粒子径はまだ検討されていないが、数百

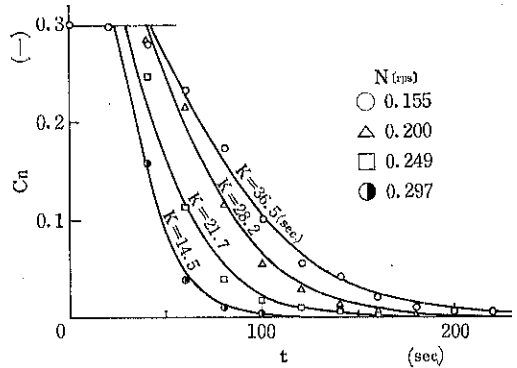


Fig. 9 非球形粒子重量分率の時間変化

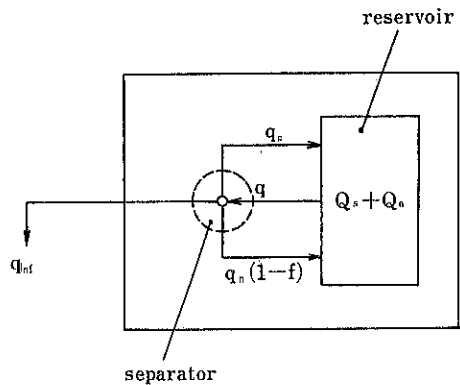


Fig.10 粒子形状分離操作の模式図

μm 程度と予想される。また連続分離処理も原理的に可能である。この方法の特徴は、円筒の回転によって繰返し分離操作が行なわれるから分離効率が高いこと、および回転数のみの簡単な調節で任意形状の粒子の分離ができることである。

2.3 傾斜シュート法

Fig. 11 は Glenzen ら¹⁴⁾による自動粒子形状分離装置で、粒子供給ホッパー、ゲート、反射板、および 1 個の粒子捕集びんが取り付けられたシュート A と、ゲート、反射板と 2 個の粒子捕集びんが取り付けられたシュート B で構成されている。A と B のシュートは Fig. 12 に示したように 6 個の並列のスリット構造で、床と側壁は #600 のサンドブラスト処理をしたアルミ板が用いられている。ホッパーからゲートを通してシュート内に供給された粒子は、約 2.8 m の直線距離を落下するに要する時間に応じて分離される。シュート床面が粗であるため、粒子は主に跳上りと床面への衝突を繰返ししながら落下する。粒子の平均的な跳上り高さはその形状が球に近いほど高く、床面との衝突回数が少ないので落下速度が早い。Fig. 13 は粒子径が 0.42~0.50 mm の石英砂を回

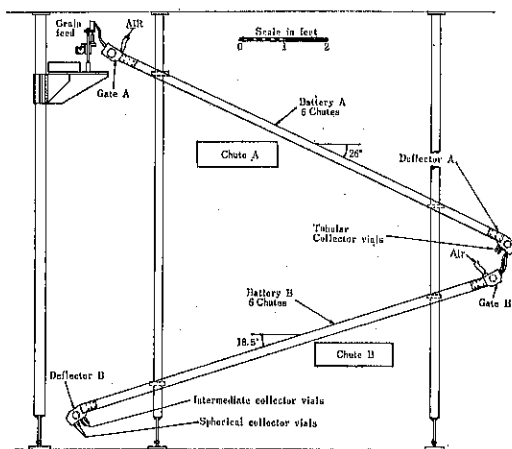


Fig.11 傾斜シュート型形状分離装置

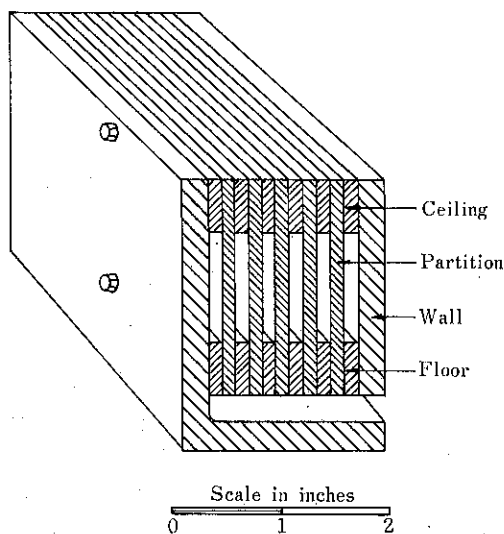


Fig.12 シュートの内部構造

分処理によって形状分離した際にえられた粒子速度分布と形状尺度の分布を示している。ここで、形状尺度とは実験に用いたシュートの最大傾斜角 (32.5°) でえられる最小速度の粒子を0、最小傾斜角 (16.9°) でえられる最大速度の粒子を10とし、その間の速度を等分割した値で、粒子落下速度とシュートの傾斜角との間には Fig. 14に示した関係がある。シュートAを10.3秒以上かかって移動する粒子は薄板状の粒子として分離され、シュートAを10.3秒以下で通過した後シュートBを12.5秒以内で通過する粒子は球形粒子として分離される。シュートBを12.5秒以上かかって通過する粒子は中間的な形状である。ここで粒子の分離は反射板が自動的に粒子の流れ方向を変えることによって行なわれる。一部の粒子はシュート内に滞留し流れないため、1サイクルの分離操作

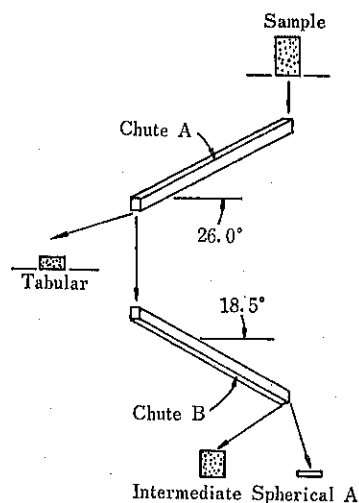


Fig.13A 自動形状分離

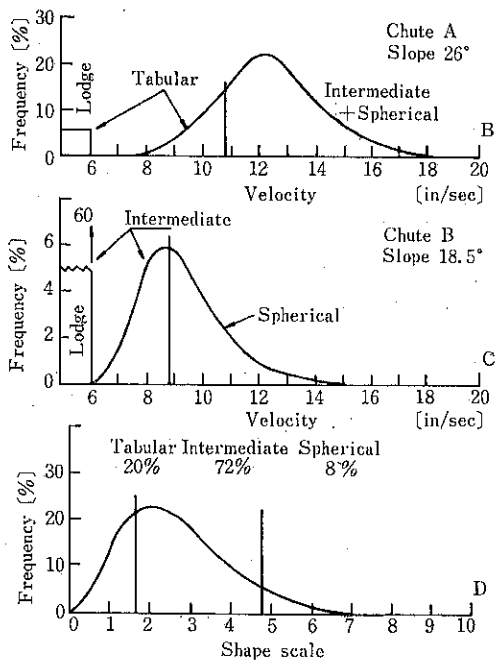


Fig.13B-D B=シュートAにおける速度分布
C=シュートBにおける速度分布
D=形状尺度の分布

終了後に各ゲートから空気を吹込んで、これらの粒子を排除する。Glenzenら¹⁴⁾は2種の粒子の形状分離の程度を表わす指標を粒子平均移動速度の差と粒子速度分布の平均標準偏差の比として定義し、この比を最大にする条件が最適分離条件であるとしている。この指標はシュートの表面粗さと傾斜角、粒子径、粒子形状等に依存しており、最適分離条件は対象とする粒子によって異なる。

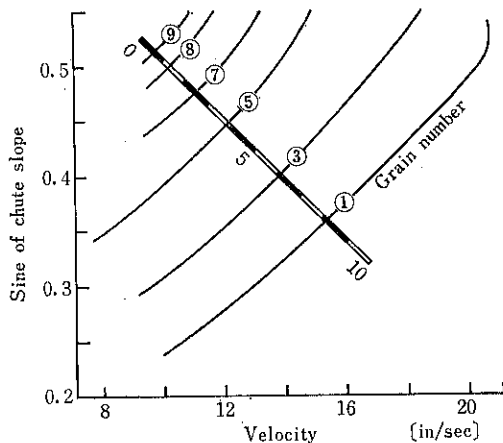


Fig. 14 シュートの傾斜角度と粒子落下速度の関係。粒子形状尺度の目盛も記入されている。

この方法では1500個の粒子から成る6種類の粒子をそれぞれ2.5時間で、球形、薄板状、および中間形の3種に分割している。また分離可能な粒子範囲は0.42~2 mm程度としている。

2.4 傾斜振動板法

Fig. 15 は阿部¹⁵⁾による傾斜振動板法の概略で、真ちゅう製のトラフを取付けたいわゆる電磁フィーダーである。振動数は60Hzで、振幅は可変となっている。粒子は平板上5mmの高さに設置されたスリットを通して振動板上に供給される。振動板上の粒子は、その摩擦角に応じて異なった移動速度をもち、振動板の傾斜角 α 、振動方向角 β 、振幅を適当に調節することで、振動板の上端へ運ばれる扁平な粒子と、下端へ運ばれる球形に近い粒子の2種類に分離される。Fig. 16 は振動板の振幅と粒子移動速度の関係を示している。図中の理論線は谷口¹⁶⁾による振動板上の単一粒子の移動速度の解析結果であり、振動板の振幅を適当に設定することで粒子を異なる2方向に分離できることを示している。混合物から

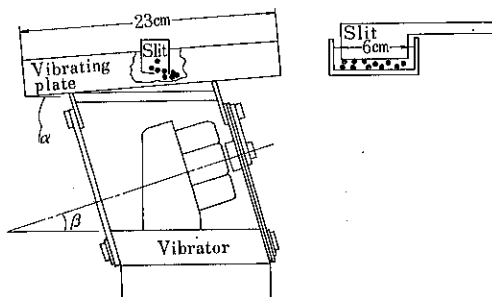


Fig. 15 電磁フィーダー

の球形粒子の分離効率は、球形粒子の運動を妨害する非球形粒子の振動板上での個数密度に依存している。Fig. 17 は振動板上の非球形粒子の平均個数密度 N_i 、粒子径

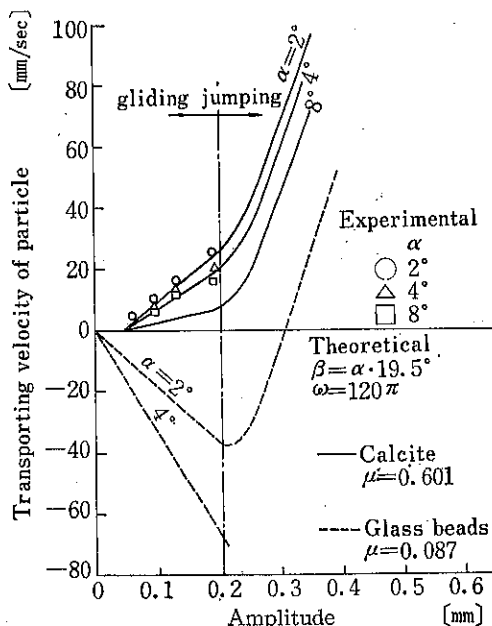


Fig. 16 粒子輸送速度と振幅の関係。理論線は谷口¹⁶⁾による。

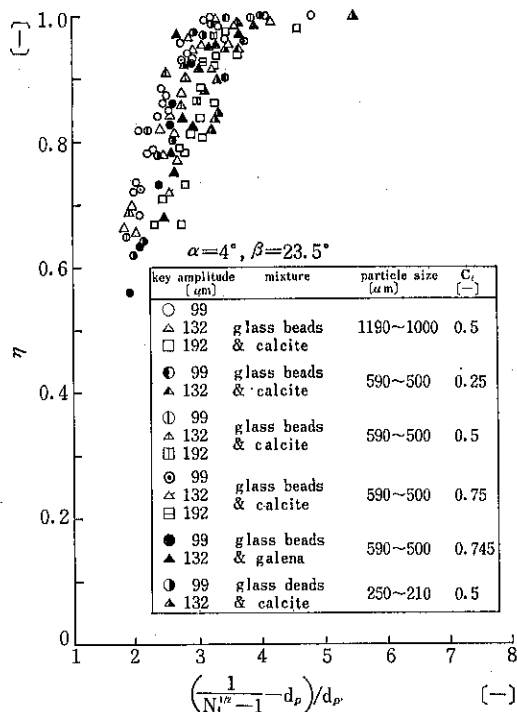


Fig. 17 ニュートン分離効率 η

d_p とニュートン分離効率 η の関係を示し、 N_i と η は次式で定義されている。

$$N_i = FC_i / (\phi_v d_p^3 \rho_p W u_i) \quad [m^{-2}] \quad \dots\dots(6)$$

$$\eta = (C_p - C_i)(C_i - C_n) / \{C_i(1 - C_i)(C_p - C_r)\} \quad [-] \quad \dots\dots(7)$$

ここで C_i は2種粒子の混合物中の非球形粒子の重量分率、 C_p は平板の上端から排出される非球形粒子の重量分率、 C_r 平板の下端から排出される非球形粒子の重量分率、 F は混合物の供給量、 u_i は非球形粒子の移動速度、 W は振動板の幅、 ρ_p は粒子密度である。 η の値は粒子径と粒子密度にはほぼ依存せず

$$R_d = \{(N_i^{1/2} - 1)^{-1} - d_p\} / d_p \quad \dots\dots(8)$$

の値によって定まり、 $R_d \geq 4$ の範囲で $\eta \approx 1$ となる。したがって2種の異形粒子混合物を $\eta = 1$ の条件で分離できる最大粒子供給量は(8)式から u_i の推定値を用いて決定できる。この方法の利点は、傾斜回転円板法と同様に連続処理が可能で、分離効率が比較的高いことである。

2.5 ふるいによる方法

粒子形状がふるいによる粒子径分離に大きな影響を及ぼすことは Rittenhouse¹⁶⁾、Ludwick ら¹⁷⁾、Meloy ら¹⁸⁾、Beddow ら¹⁹⁾ によって報告されている。例えば、扁平あるいは不規則な形状の粒子を分級するためには、大きな振幅で長時間のふるい操作が必要である。このことは粒子形状が扁平で不規則なほどふるい目を通する確率が小さいことに起因している。Beddow ら¹⁷⁾ はこの性質を利用した粒子形状分離法を報告している。Fig. 18はその概略図で、傾斜したふるい(#170)、粒子捕集器、発振器、増幅器、加振器で構成されている。傾斜ふるいの上端に供給された粒子は、振動によってふるい上をころがり落ちる。形状が不規則な粒子は、ふるいを通し難いので下流まで移動し捕集される。粒子供給位置からの距離と捕集された粒子の形状の関係は Fig. 19 のようである。ここで粒子形状の指標として、次式で定義

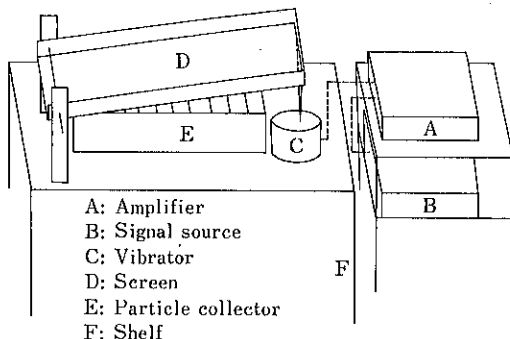


Fig.18 傾斜振動ふるい

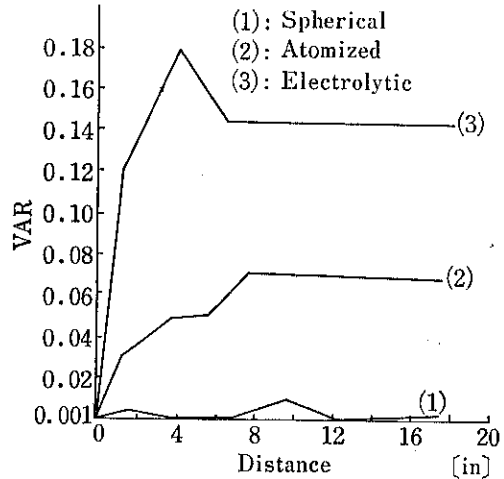


Fig.19 粒子形状指標 VAR と捕集位置の関係

Table 2 球形粒子と非球形粒子の重量分率 f_x, f_y

SECTION	$M_i(10^2)$	$X_i(10^2)$	$Y_i(10^2)$	f_x	f_y
1	1.734	0.688	10.799	90%	10%
2	7.224	0.146	17.13	58.5%	41.5%
3	9.162	0.288	14.275	38.5%	61.5%
4	13.345	0.075	14.027	5%	95%
5	13.461	1.026	14.397	7%	93%
6	13.05	0.142	14.233	6%	94%
7	13.616	0.315	14.333	5.5%	94.5%
8	13.098	0.247	14.333	8.8%	91.2%

される分散 $VAR^{2)}$ を用いている。

$$VAR = \sum_n L_2(n) \quad \dots\dots(9)$$

$$L_2(n) = \frac{A_n^2}{2R_0^2} \quad \dots\dots(10)$$

ただし、 A_n は粒子輪郭形状の重心周りのフーリエ展開からえられるフーリエ係数、 R_0 は面積等価円の半径である。 VAR は動径分布の2次モーメントを表わしており、円形に対して0となる。図からわかるように、ふるいの下流へ向うに従って粒子扁平度が次第に大きくなる。ここで粒子扁平度が単調に増加せず、極大値をもつ場合があるのは、粒子の跳上りとふるいの目づまりのために、必ずしも球形粒子が上流で分離されていないことによる。したがって、分離精度を高めるには繰返し分離操作が必要と考えられる。

Table 2 は球形鉄粒子10gと電解による非球形粒子10gの混合物を分離した際の粒子重量分布の一例である。ただし、 M_i, X_i, Y_i はそれぞれi段目の捕集器中の混合物、球形粒子、非球形粒子の VAR 値を表わしており、球形粒子と非球形粒子の重量分率 f_x, f_y はフーリ

エ係数の加性性¹⁹⁾, すなわち

$$M_i = f_x X_i + f_y Y_i \quad \dots\dots(11)$$

を仮定することによって求めた値である。球形粒子と非球形粒子の分離は完全には行われていないが、これは両者の形状分布に重なりがあることによる。

粒子の形状特性が既知ならば、ふるいを通過する位置と分離量の関係は Rajpal ら⁵⁾によって次式の様に表わされる。

$$-\frac{dm_i}{dz} = K_i m_i \quad \dots\dots(12)$$

$$\ln f_j = - \sum_{i=1}^j K_i \Delta Z_i \quad \dots\dots(13)$$

ただし m_i は i 番目のふるい上残留量, f_j は j 番目の位置における残留率, ΔZ_i は i 番目の区間間隔, K_i は i 番目の区間における粒子通過確率である。ここで K_i は粒子形状の関数で

$$K_i = A \left[1 - \frac{2R_0}{D \cos \theta} \{ 1 - X_1 L_0^{x_2} \text{VAR}^{x_3} \text{SKE}^{x_4} L_2(2)^{x_5} \} \right] \dots\dots(14)$$

の形で表わされる。ただし A , X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 は定数, L_0 と SKE は次式で定義された形状指標である。

$$L_0 = A_0/R_0, \quad A_0 = \text{平均半径} \quad \dots\dots(15)$$

$$\text{SKE} = \sum_{m,n} L_3(m, n) \quad \dots\dots(16)$$

$$L_3(m, n) = \frac{3}{4R_0^3} [A_m A_n A_{m+n} \cos(\alpha_{m+n} - \alpha_m - \alpha_n)] \dots\dots(17)$$

$m, n = 1, 2, 3, \dots, K$

ふるい上残留率と位置の関係を(13)式から求め実験結果と比較して Fig. 20 に示したが、両者はよく一致している。

Meloy らは粒子形状分布を測定する新しい手法²⁰⁾を提

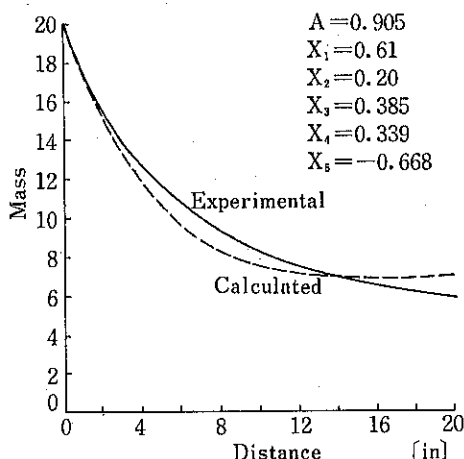


Fig. 20 ふるい上残留量と距離の関係

案している。これは Beddow らと同様に粒子がふるいを通過する確率が粒子形状に依存することを利用したもので、粒子形状分離法としても用いることができる。シープ・カスケードグラフと呼ばれるこの装置は同じ目開きのふるいを複数重ね合わせたもので、Meloy らはその段数を20段としている。等しい寸法にそろえた粒子を最上段のふるいに入れてふるい操作を開始し、最終段のふるいを通過する粒子流量の時間的変化を測ることによって粒子の形状分布を知ることができる。#100~#200のふるい寸法にそろえた各種形状の粒子(Fig. 21)を#100ふるい20段から成る装置に供給し、最終段のふるいから出てくる粒子の積算量の時間変化を測定した結果を Fig. 22に示した。ガラス球はふるい段を早く通過するのに対

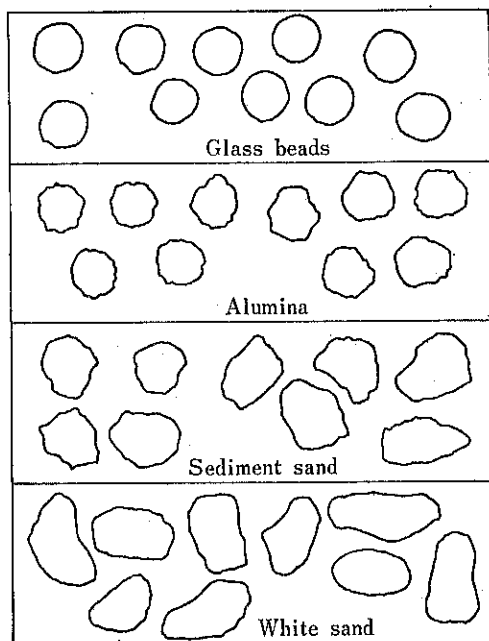


Fig. 21 供試粒子の形状

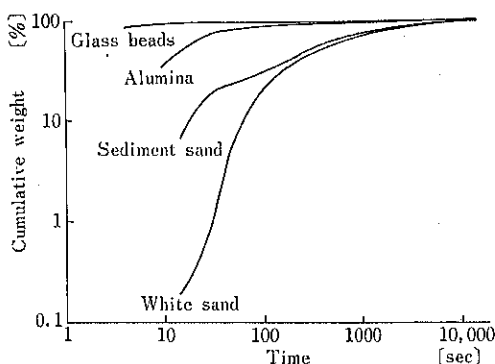


Fig. 22 ふるい通過粒子積算量の時間変化

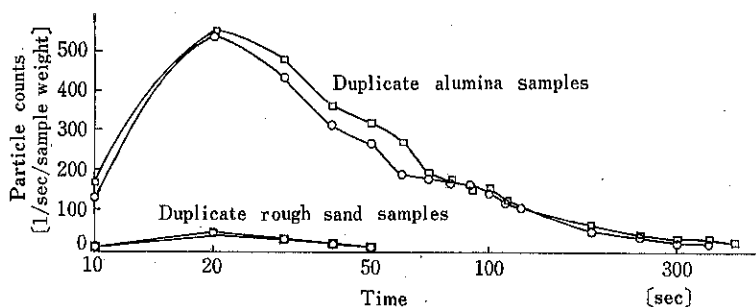


Fig-23 ふるい通過流量の時間変化

して、形が不規則な粒子ほど最終段を通過するまでに要する時間が長くなる。球形粒子と非球形粒子の通過時間の差は大きいので、これを利用して両者を分離できる。

Fig. 23 はふるい時間と最終段通過粒子量の関係を示したもので、データの再現性が良いことがわかる。分離された粒子量は各粒子につき 2.5 g である。この方法は回分処理のみを対象としているが、確立されたふるい操作技術を利用して広範囲の分離が行える点で優れている。

3. む す び

粒状物質を乾式で形状に基づいて分級する方法について概説したが、これらの方法は基本的には、固体壁上の粒子挙動がその形状によって異なることを利用しており、分離可能な粒子径の範囲は、粒子の凝集等が無視できる数百 μm 程度以上に限られる。したがって、これより微小な粒子を形状に基づいて分離するためには、全く別の原理に基づく方法の開発が必要となろう。

引用文献

- 1) Beddew, J. K.: Dry separation techniques, Chem. Eng., August 10, 70—84 (1981)
- 2) Vetter, A. F. and Swanson, P. A.: Particle morphology applied to characterizing abrasive materials, Particulate Sci. Tech., 1, 127—138 (1983)
- 3) Ludwick, J. C. and Henderson, P.: Particle shape and interface of size from sieving, Sedimentology, 11, 197—235 (1968)
- 4) Meloy, T. P.: A new simple quantitative method of measuring powder shape mixtures, Int. Symp. on Recent Advances in Particulate Sci. and Tech., IIT Madras, A 99—120 (1982)
- 5) Rajpal, S., Hua, L., Beddow, J. K. and Vetter, A. F.: On the effects of particle morphology on dry separation of solids, Proc. Tech.

Program, Mayll, 37—47 (1982)

- 6) Chen, D., Edie, J., Dogon, A. U., Beddow, J. K. and Vetter, A. F.: Shape analysis and chemical composition of fly ash from electron beam images, Proc. 9th Powder and Bulk Solids Conf., Rosemont, Illinois, 497 (1984)
- 7) Carpenter, F. G. and Diets, V. R.: Glass spheres for the measurement of the effective opening of testing sieves, Nat. Bur. Standards Jour. Res., 47, 139—147 (1951)
- 8) Riley, G. S. An examination of the separation of differently shaped particles, Powder Technol., 2, 315—319 (1968/69)
- 9) Klar, E.: Approaches to mechanical separation of materials, Powder Technol., 3, 313—314 (1969/70)
- 10) 古閑二郎, 遠藤茂寿, 杉本益規, 山口賢治: 傾斜回転円板によって選別された粒子の形状解析, 化学工学論文集, 8[3], 285—290 (1982)
- 11) Endoh, S. and Yamaguchi, K.: Discrimination of shape of particles separated by inclined rotary disk and its evaluation by linear discriminant function, J. Chem. Eng. Japan, 17, 20—26 (1984)
- 12) Waldie, B.: Separation of particles according to shape, Powder Technol., 7, 244—246 (1973)
- 13) Nakagawa, M., Furuuchi, M., Yamahata, M. and Gotoh, K.: Shape classification of granular materials by rotating cylinder with blades, Proc. 14th Fine Particle Soc. Meeting, Hawaii (1983)
- 14) Glenzen, W. H. and Ludwick, J. C.: An automated grain-shape classifier, J. Sedimentary petrology, 33, 23—40 (1963)
- 15) Abe, E. and Hirose, H.: Continuous separation

- of particles according to shape on an inclined vibrating plate, J. Chem. Eng. Japan, **15**, 323—326 (1982)
- 16) Rittenhouse, G.: Relation of shape to passage of grains through sieves, Ind. Eng. Chem., **15**, 153—155(1943)
- 17) Hsyung, N. B., Beddow, J. K. and Vetter, A. F.: Screening to size and shape separate dry solids, Proc. 8th Powder and Bulk Solids Conf., (1983)
- 18) 谷口修, 坂田勝, 鈴木康之, 小山内泰生: 振動式フ
ィーダの研究, 日本機械学会論文集(第1部), **28** [188], 485—492 (1962—4)
- 19) Meloy, T. P., Clark, N. and Durney, T. E.: The sieve cascadiograph—An instrument for the measurement of particle shape distribution, Proc. 9th Powder and Bulk Solids Conf., Rosemont, Illinois, 488—496 (1984)
- 20) Clark, N., Durney, T. E. and Meloy, T. P.: The effect of particle shape on the process of sieving, Proc. 15th Fine Particle Soc. Meeting, Orlando, Florida (1984)

特許一言メモ No. 61

——審査のペーパーレス化に向けて——

昭和60年4月, 特許制度が創設100周年を迎えるのを機会に特許庁では特別会計による審査のペーパーレス化に取り組む。

出願審査から一切の書類をなくするというペーパーレス計画の目的については, 特許の基本的な責務が特許出願に対して早く的確な権利を付与することである。現在, 審査の要処理期間は2年3カ月程度だが, このまま出願が増えていくと, 10年後には7年程度にまで延びてしまい, これでは産業界における技術開発と工業所有権制度が遊離してしまつて, 技術の発展に水を差すことになる。したがって, ペーパーレス計画は単に特許庁のサービスの悪化を防ぐということにとどまらず, 日本の科学技術振興の基盤整備を図るという重要な役割を持って

いるわけである。

そして, ペーパーレス計画実現に対しては, 現在3カ所に分散している特許庁の庁舎を改築し, ここに全てを統合した特許総合庁舎の建設を行うもので, 昭和63年度頃の完成を目標としている。

新総合庁舎では, 10台の中央コンピュータと約2,000台の端末機による大規模なLAN(ローカルエリア・ネットワーク)を構築し, 審査, 審判, 事務処理などの合理的な流れを実現することになっている。こうして, この新総合庁舎の建設によって初めてペーパーレス計画の実際の効果が期待できるわけである。(兵庫県発明協会 IPR 59.8 ニュース再録より)

(技術資料室)

多成分粒度系粉体層の空間率予測

大内山紀男* 田中 達夫**
Norio Ouchiyaama Tatsuo Tanaka

1. はじめに

粉体の関与する現象は、化学工業、窯業、鋳業、粉末冶金、土木、農業等、幅広く散見される。空間率は、粒子間接触点数と並んで、粉体層の基本的な充填特性値であり、粉体の材料特性やプロセス特性と密接に関連している。

粒子の充填問題は、古来、科学技術の広い分野で取り上げられ、その結果、空間率が粉体の粒度分布に依存して変えることは、現在では、良く知られた実験事実である。Furnas¹⁾、Westman and Hugill²⁾、徳光³⁾、河村ら⁴⁾は粒度分布をもつ粉体層の空間率を理論的にも調べている。しかし、空間率を、直接、粒度分布の関数として表現した式は見当たらない。

著者らは、粒度分布をもつ粉体の充填層について、最近、新しいモデルを導入しながら空間率の予測を試みた。その結果、本モデルが可成り有効な武器になりえそうな結果を得た。本稿では、空間率を粒度分布関数から、直接、予測する方法を、著者らのモデルに基づいて解説したい。この理論は、配位数モデルを出発点としているので、先ず、それについて説明する。

2. 配位数モデル⁵⁾

著者らは、「任意の着目粒子のまわりの配位数は、平均粒子径に等しい粒子が配位しているとして取扱えるのではないか」と考えた。つまり、配位数は、一方で、着目粒子径が大きい程多く (Fig. 1-A, B)、他方で、配位粒子径 (平均粒子径) が大きい程少ない (Fig. 1-B, C) と考えた。厳密には、Fig. 2 の配位数モデルのよう

に、中心球粒子 (直径: D) のまわりに、平均粒子径 $\bar{D}$ をもつ粒子が直接接触 (配位) しており、その際、配位数は、直径 $(D + \bar{D})$ なる仮想球面上の面積空間率 ϵ_A という概念により規定されると仮定した。仮想球の表面積は $\pi(D + \bar{D})^2$ に等しく、また、一個の配位粒子が切りとる仮想球面上での断面積は、正しく、 $\pi\bar{D}^2/4$ に等しい (Appendix 参照)。従って、配位数 $C(D)$ は、次式で与えられる。

$$C(D) = \frac{(1 - \epsilon_A)\pi(D + \bar{D})^2}{\pi\bar{D}^2/4} = 16(1 - \epsilon_A)\left(\frac{D + \bar{D}}{2\bar{D}}\right)^2 \quad (1)$$

ここで、 $\bar{D}$ は、個数基準の粒度分布頻度関数 $f(D)$ より

$$\bar{D} = \int_0^\infty Df(D)dD \quad (2)$$

面積空間率 ϵ_A は、一定の充填装置・操作では、粉体の種類に依存すると考えられる。簡単のため、 ϵ_A は粒子径に依存しないと仮定する。そうすると、 $D = \bar{D}$ として、

$$C(\bar{D}) = 16(1 - \epsilon_A) \quad (3)$$

となり、 ϵ_A は、均一径粒子層の配位数 $C = C(\bar{D})$ に関連付けられる。式(3)を式(1)に代入すれば、

$$\frac{C(D)}{C(\bar{D})} = \left(\frac{D + \bar{D}}{2\bar{D}}\right)^2 \quad (4)$$

となる。結局、Fig. 2 の配位数モデルによれば、粒度分布の如何に拘らず、平均配位数は(1)式で評価できることになる。Fig. 3 は、モデル式(4)と実験データ⁶⁾との比較を示す。同図は、 ϵ_A = 一定の仮定を含めて、モデルの妥当性を示している。なお、最近、類似の配位数モデルが鈴木ら⁷⁾により発表されている。

3. 空間率と粒度分布⁸⁾

Fig. 2 の配位数モデルによれば、充填層内の総ての粒子について、その仮想球 (直径: $D + \bar{D}$) 内の固体空間及び空隙空間の占める割合は明確に規定されたことになる。そこで、充填層内の総ての粒子について仮想球を描くことを想定する。仮想球の半径は、粒子半径よりも、

* 九州工業技術試験所
(〒841 佐賀県鳥栖市宿町)

Tel. (09428) 2-5161

** 北海道大学工学部合成化学工学科
(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Tel. (011) 716-2111

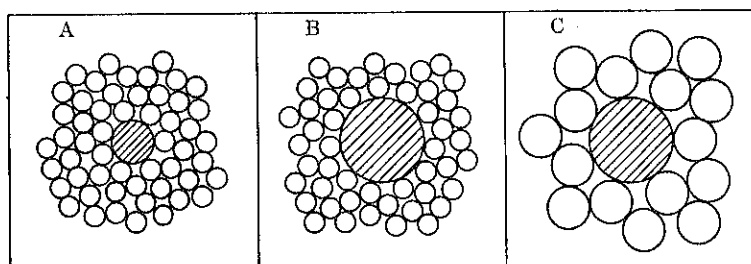


Fig. 1 配位数モデルの着想 (斜線: 着目粒子)

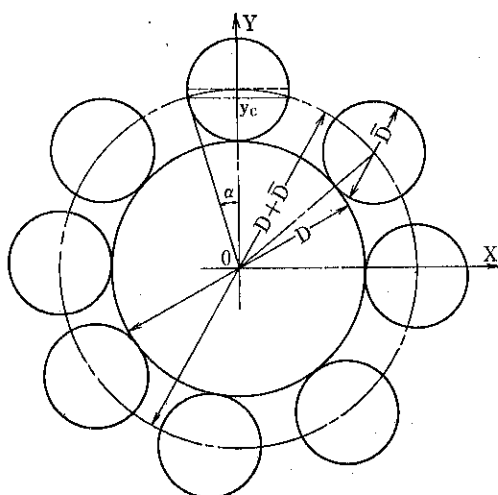


Fig. 2 配位数モデル

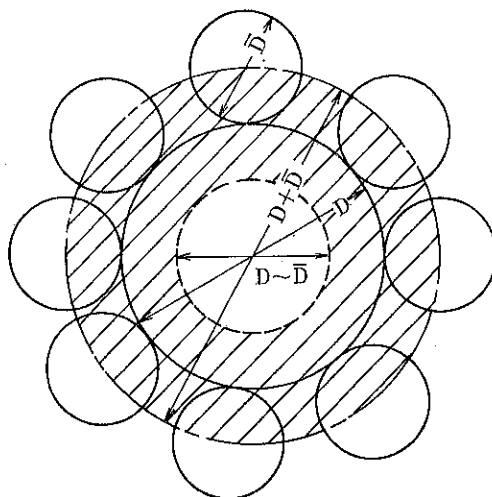


Fig. 4 仮想球と球殻

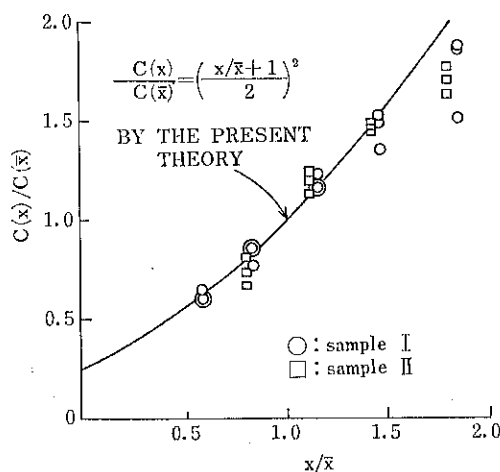


Fig. 3 配位数の理論式と実験値との比較

$\bar{D}/2$ だけ大きい。従って、直径 D なる着目粒子の仮想球については、(1) 直径 $(D \sim \bar{D})$ 内のコア部分は、他の仮想球とその空間を共有しないが、(2) それより外側の球殻

部分は、まわりの仮想球とその空間を共有する (Fig. 4 参照)。ここで、記号 $(D \sim \bar{D})$ は、

$$(D \sim \bar{D}) = \begin{cases} 0 & \text{for } D \leq \bar{D} \end{cases} \quad (5-a)$$

$$(D \sim \bar{D}) = \begin{cases} D - \bar{D} & \text{for } D > \bar{D} \end{cases} \quad (5-b)$$

を意味する。また、空間が共有される球殻容積、 $V_m(D)$ は、

$$V_m(D) = \pi \{ (D + \bar{D})^3 - (D \sim \bar{D})^3 \} / 6 \quad (6)$$

である。今、空間を共有する仮想球の数を $\bar{n}(D)$ とすると、 $V_m(D)/\bar{n}(D)$ なる容積空間が、関連仮想球の粒子に、等しく、按分されるはずである。つまり、直径 D なる粒子一個の占める空間容積 $V_c(D)$ は、空隙を含めて次のように表わされる。

$$V_c(D) = \frac{\pi}{6} (D \sim \bar{D})^3 + V_m(D)/\bar{n}(D) \quad (7)$$

マクロポアが存在しない場合を考えると、充填層の高体積 (見掛け容積) V_{BT} は、上記 $V_c(D)$ を総ての粒子について加え合せることにより、過不足なく、評価されるはずである。すなわち、

$$V_{BT} = \int_0^\infty V_c(D) N_f(D) dD \quad (8)$$

ここで、 N は充填層内の総粒子数である。また、マクロポアとは、粒子表面から $\bar{D}/2$ 以上離れた空隙のことである。充填粒子の固体容積 V_{ST} は

$$V_{ST} = \int_0^\infty \frac{\pi}{6} D^3 N f(D) dD \quad (9)$$

であるから、結局、粉体層の平均空間率 $\bar{\epsilon}$ は、次の関係式から求められる。

$$\frac{1}{1-\bar{\epsilon}} = \frac{V_{BT}}{V_{ST}} \quad (10)$$

なお、式(7)の $\bar{n}(D)$ は、その粒子径依存性を無視すれば、球殻の平均空間率の概念を用いることにより、充填粒子のボリューム・バランスから計算できる。つまり、容積 $V_m(D)$ なる球殻の平均空間率 $\epsilon_m(D)$ は、

$$\epsilon_m(D) = 1 - \frac{\frac{\pi}{6} (D^3 - (D-\bar{D})^3) + C(D) \frac{\pi}{12} \bar{D}^3 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\bar{D}}{D+\bar{D}}\right)}{V_m(D)} \quad (11)$$

となり (Appendix 参照)、充填層内の固体容積のバランスから

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \left[\frac{\pi}{6} (D-\bar{D})^3 + (1-\epsilon_m(D)) \frac{V_m(D)}{\bar{n}(D)} \right] N f(D) dD \\ = \int_0^\infty \frac{\pi}{6} D^3 N f(D) dD \end{aligned} \quad (12)$$

となる。 $\bar{n}(D) = \bar{n}$ として式(12)の積分の外に出し、同式の $\epsilon_m(D)$ を式(11)で置き代える。さらに、 $V_m(D)$ 及び $C(D)$ に式(6)及び(1)を代入すれば、結局、 $\bar{n}(=\bar{n}(D))$ に関する次式を得る。

$$\bar{n} = 1 + 2(1-\epsilon_A) \bar{D} \frac{\int_0^\infty (D+\bar{D})^2 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\bar{D}}{D+\bar{D}}\right) f(D) dD}{\int_0^\infty [D^3 - (D-\bar{D})^3] f(D) dD} \quad (13)$$

以上の議論が、マクロポアの存在しない粉体層に対する著者らの空間率予測法である。論理的には、粉体特性としての ϵ_A (評価法は後述) と粒度分布関数 $f(D)$ を与えれば、 $\bar{n}$ が式(13)より求まり、従って、 $V_c(D)$ が式(7)より、 V_{BT} が式(8)より求まり、結局、平均空間率 $\bar{\epsilon}$ が式(10)より評価されることになる (総粒子数 N は無関係)。

4. マクロポアの影響⁹⁾

前節のマクロポアとは、いづれの仮想球 (球殻) にも含まれない空隙 (void space) のことである。マクロポアが存在する場合には、前節の理論は、その分だけ、充填層の嵩体積を過小評価することが予想される。マクロポアの影響を考慮するため、次の仮定をする。すなわち、「粉体層の嵩体積が、その粒子群から小粒子を除いた粒子層の嵩体積より小さくなることは、決して起り得

ない」と仮定する。つまり、問題の嵩体積を V_{BT} 、小粒子を取り除いた粒子層の嵩体積を V_B と記せば、

$$V_{BT} \geq V_B \quad (14)$$

嵩体積 V_B を形成する粒子の総数 N' と粒度分布 $f'(D)$ は

$$N' = \int_{D_s}^{D_l} N f(D) dD \quad (15)$$

$$f'(D) = f(D) / \int_{D_s}^{D_l} f(D) dD \quad (16)$$

ここで、 D_s = 最小粒子径、 D_l = 最大粒子径、かつ

$$D_s \leq D' \leq D_l \quad (17)$$

である。他方、粉体層の嵩体積 V_B が、その粒度分布に対して前節の理論から計算される嵩体積より小さくなることは無いはずである。すなわち、

$$V_B \geq \int_{D_s}^{D_l} V_c(D) N' f'(D) dD \quad (18)$$

ここで、次のことに留意すべきである。式(18)右辺の $V_c(D)$ を式(7)から求める際に用いるパラメーター値 ($\bar{n}$ 及び $\bar{D}$) は、粒度分布関数 $f'(D)$ ($f(D)$ ではなく) に基づいて算出されるべきだということである。不等式(14、18)より

$$V_{BT} \geq \int_{D_s}^{D_l} V_c(D) N' f'(D) dD \quad (19)$$

不等式(19)は、問題の嵩体積 V_{BT} に、最小値が存在することを示している。式(8)右辺の値が、上記の最小値より小さいということは、マクロポアの存在を示唆している。かかる場合には、その最小値が、粉体層の嵩体積として採用されるべきである。

5. 理論の要約

式(8)は、不等式(19)に含まれうる。また、粒度に関するパラメーターは、総て、最大粒子径を用いて無次元化される。

$$x = D/D_l, \quad k = D_s/D_l, \quad x' = D'/D_l \quad (20)$$

無次元粒子径 x に関する粒度分布頻度関数を $g(x)$ と書けば、理論は次のように要約される。

$$\begin{aligned} \frac{1}{1-\bar{\epsilon}} = \frac{\text{Max} \int_x^1 \left[(x-\bar{x})^3 + \frac{1}{n} \{ (x+\bar{x})^3 - (x-\bar{x})^3 \} \right] g(x) dx}{\int_k^1 x^3 g(x) dx} \quad (21) \\ \text{for arbitrary } x'; k \leq x' \leq 1 \end{aligned}$$

ここで

$$\bar{n} = 1 + 2(1-\epsilon_A) \bar{x} \frac{\int_x^1 (x+\bar{x})^2 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\bar{x}}{x+\bar{x}}\right) g(x) dx}{\int_x^1 \{ x^3 - (x-\bar{x})^3 \} g(x) dx} \quad (22)$$

$$\bar{x} = \int_x^1 x g(x) dx / \int_x^1 g(x) dx \quad (23)$$

粒度分布が不連続の場合には、理論式は次のようになる。粒子径の大きい方から順に、1, 2, 3, ……mと番号を付けば、

$$\frac{1}{1-\bar{\varepsilon}} = \frac{\text{Max} \sum_{i=1}^p \left[(x_i - \bar{x})^3 + \frac{1}{n} \{ (x_i + \bar{x})^3 - (x_i - \bar{x})^3 \} \right] g_i}{\sum_{i=1}^m x_i^3 g_i}$$

$$\text{for arbitrary } p; 1 \leq p \leq m \quad (24)$$

ここで

$$\bar{n} = 1 + 2(1 - \varepsilon_A) \bar{x} \frac{\sum_{i=1}^p (x_i + \bar{x})^2 \left(1 - \frac{3}{8} \frac{\bar{x}}{x_i + \bar{x}} \right) g_i}{\sum_{i=1}^p \{ x_i^3 - (x_i - \bar{x})^3 \} g_i} \quad (25)$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^p (x_i g_i)}{\sum_{i=1}^p g_i} \quad (26)$$

ここで、mは粉体の粒度成分数であり、 g_i はi番目の粒度成分粒子の個数割合である。

とくに、均一径粒子層の空間率を $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_0$ と記せば、式(21)~(23)あるいは、式(24)~(26)より

$$\bar{\varepsilon}_0 = 1 - \frac{1}{8} \left\{ 1 + \frac{13}{2} (1 - \varepsilon_A) \right\} \quad (27)$$

を得る。このことは、理論の面積空間率 ε_A が、均一径粒子層の空間率 $\bar{\varepsilon}_0$ の実測値により評価され得ることを示しており、實際上、好都合である。

理論の結論を手短かに言えば、粉体層の空間率は、

(1) 粉体物性としての $\bar{\varepsilon}_0$ (均一径粒子層の空間率値) 及び

(2) 粒度分布関数:

連続分布では; $g(x)$ 及び k

不連続分布では; m 及び $(x_i, g_i), i=1, 2, \dots$
 $\dots, m$

を与えることにより、解析的に予測され得るということになる。

6. 理論と実験の比較

この節では、理論を過去の実験データを使って調べる。

6.1 配位数と空間率 (均一径粒子層)

均一径粉体層に対する式(3), (27)から ε_A を消去すれば、配位数 C と空間率 $\bar{\varepsilon}_0$ との関係が得られる。

$$C = \frac{32}{13} (7 - 8 \bar{\varepsilon}_0) \quad (28)$$

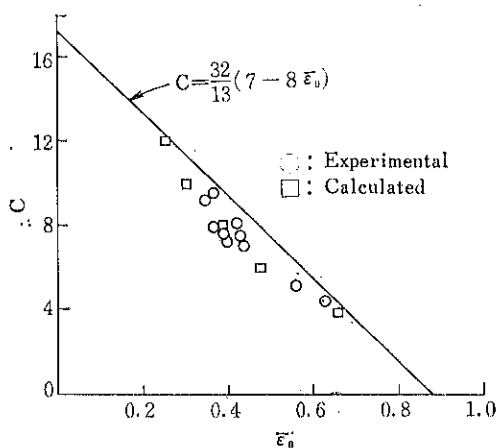


Fig. 5 配位数と空間率 (均一径粒子層)

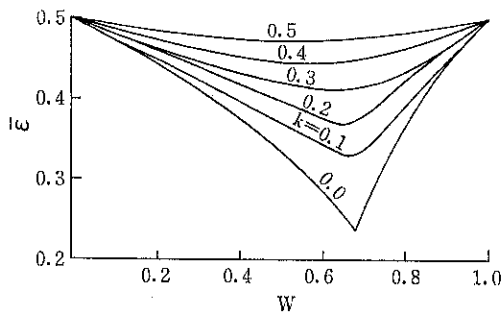
Fig. 5 は、式(28)と従来のデータとの比較を示す。両者の間には、良い一致が認められる。

6.2 二成分粒度系粉体層の空間率

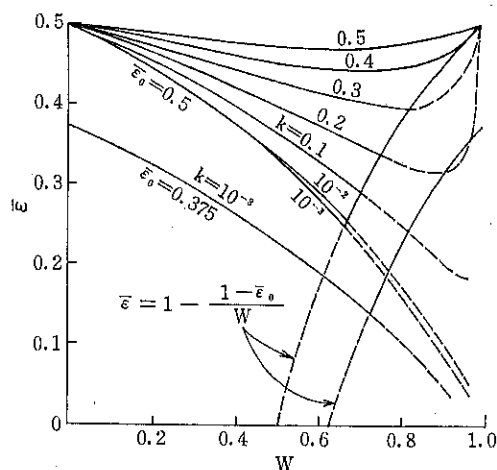
Fig. 6-A は、Furnas による実験データ¹⁰⁾として“Micromeritics”に引用されているものである。同図で、横軸は、大粒子の固体容積割合、縦軸は空間率、そして、パラメーターは粒子径比 (= 小粒子径 / 大粒子径) である。他方、理論によれば、式(24)~(26)において粒子径比 k を変えながら計算すれば、Fig. 6-B の一連の曲線を得る。 $p=1$ の場合には、理論式は簡単化され、

$$\begin{aligned} \frac{1}{1-\bar{\varepsilon}} &= \frac{8x_1^3 g_1 / \sum_{i=1}^2 (x_i^3 g_i)}{\bar{n}} \\ &= \frac{8w}{1 + \frac{13}{2}(1 - \varepsilon_A)} \\ &= \frac{w}{1 - \bar{\varepsilon}_0} \end{aligned} \quad (29)$$

この関係式は、Fig. 6-B で、右上りの曲線として示される。 $\bar{\varepsilon}_0 = 0.5$ に関する一連の理論線は、Fig. 6-A の実験データと定量的にも良く一致している。二成分系については、過去に多くの実験データがあり、 $\bar{\varepsilon}_0$ の影響についても調べられている。McGeary は、 $\bar{\varepsilon}_0 = 0.375$, $k \approx 0$ の粉体層について、混合割合 $w \approx 0.7$ で $\bar{\varepsilon} \approx 0.14$ という空間率値を得ている¹¹⁾。さらに、Furnas は、最小の空間率を与える混合割合 w は、 $\bar{\varepsilon}_0$ が増加すれば、減少することを観察している¹⁰⁾。いづれの事実も、Fig. 6-B の理論結果と良く対応している。



(A) 実験データ¹⁰⁾



(B) 理論値

Fig. 6 二成分粒度系粉体層の空間率

6.3 三成分粒度系粉体層の空間率¹²⁾

三成分粒度系粉体層の空間率に関する実験データは、従来、しばしば、三角線図で与えられて来た。それらによれば、興味深い事実として、最小空間率値が、三角線図の粗一細軸上に現われる場合と、線図内部に現われる場合とがある。Fig. 7, 8は、それぞれの一例を示す^{4), 13)}。三角線図上の混合割合は粒子容積割合であり、一連の曲線は等空間率線である。他方、理論によれば、式(24)~(28)において、 $m=3$ ($p=1, 2, 3$)、均一径粒子層の空間率値 $\bar{\epsilon}_0$ を適当に仮定し、容積割合を10%毎に変えて計算した。その際、個数割合 g_i は容積割合 v_i から次式により求めた。

$$g_i = (v_i/x_i^3) / \sum_{i=1}^3 (v_i/x_i^3), \quad i=1, 2, 3 \quad (30)$$

計算結果を Fig. 9, 10 に示す。図中の数値は、空間率を千倍した値である。また、括弧 () 付きの数値は、 $p=1$ あるいは2に対する空間率値が、 $p=3$ に対する計

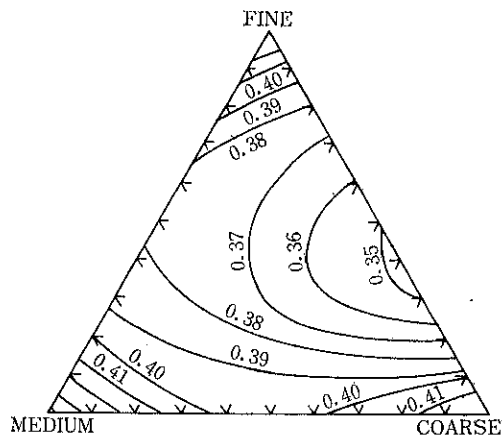


Fig. 7 三成分粒度系粉体層の空間率データ¹³⁾
($D_1=12.7\text{mm}$, $D_2=9.6\text{mm}$, $D_3=6\text{mm}$)

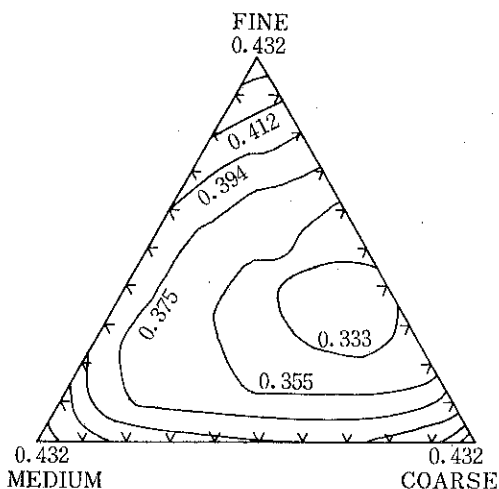


Fig. 8 三成分粒度系粉体層の空間率データ⁴⁾
($D_1=0.80-2.30\text{mm}$, $D_2=0.30$
 -0.80mm , $D_3=0.088-0.30\text{mm}$)

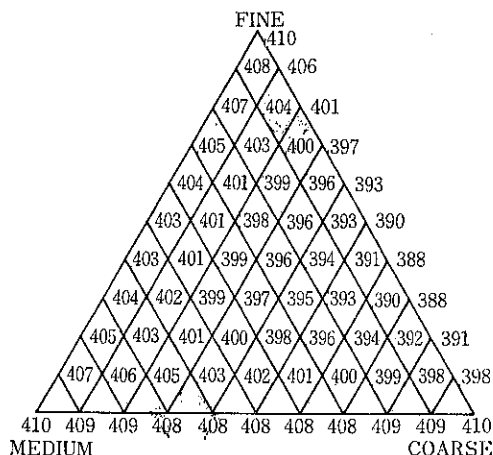


Fig. 9 空間率の計算値
($\bar{\epsilon}_0=0.41$, $D_1=12.7$, $D_2=9.6$, $D_3=6$)

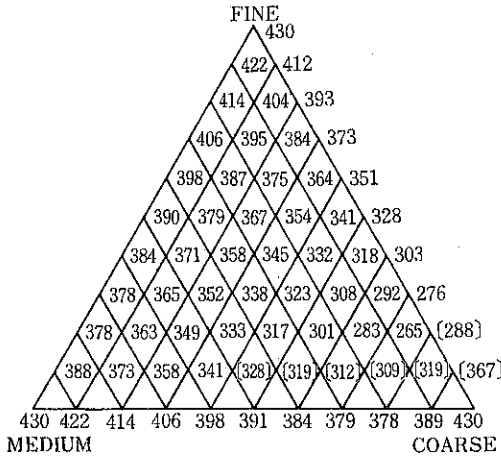


Fig. 10 空間率の計算値

($\bar{\epsilon}_0 = 0.43$, $D_1 = 1.55$, $D_2 = 0.55$, $D_3 = 0.194$)

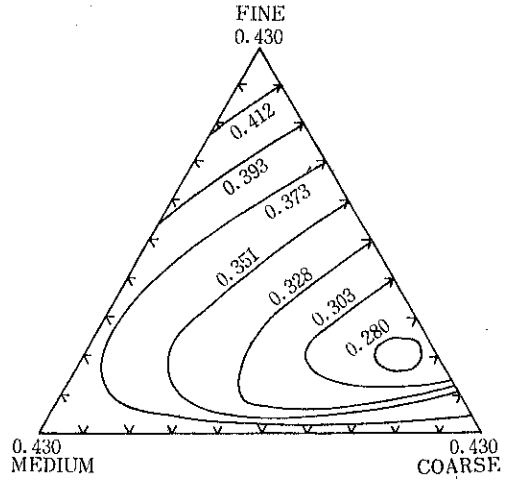


Fig. 12 理論による等空間率線

($\bar{\epsilon}_0 = 0.43$)

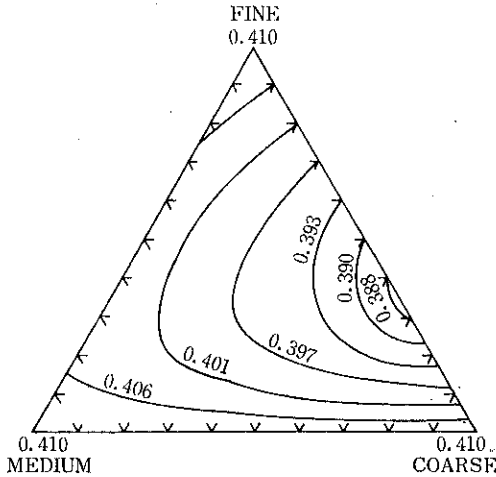


Fig. 11 理論による等空間率線

($\bar{\epsilon}_0 = 0.41$)

算値より大きいことを意味し、これは、マクロポアが存在を示唆している。各図で等空間率線を引けば、Fig. 11, 12が得られる。Fig. 11, 12の等空間率線は、対応するFig. 7, 8のそれらと類似の傾向を示し、合せて、最小空間率値の現われる位置も良く対応している。

6.4 ガウス分布及び対数正規分布をもつ粉体層の空間率

連続粒度分布をもつ粉体層については、次項のゴードン・シューマン分布を除き、マクロポアの影響を無視した場合の結果しか、未だ、得ていない。しかし、簡単な比較は可能なので以下に述べる。

理想的なガウス分布（容積基準）及び対数正規分布

（容積基準）の粒度分布頻度関数 $f_w(D)$ は、ガウス分布：

$$f_w(D) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{D-\bar{D}_w}{\sigma}\right)^2\right\} \quad (31)$$

対数正規分布：

$$f_w(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \frac{1}{D} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{\log D - \log \bar{D}_w}{\log \sigma_g}\right)^2\right\} \quad (32)$$

ここで、 $\bar{D}_w$ 、 σ 及び σ_g は、それぞれ、分布の平均径、標準偏差、幾何標準偏差である。Sohn and Moreland⁽⁴⁾ は、充填系の各粒度が一定のファクターだけ変えられても、空間率は同じであるはずだと考え、空間率の実測値を無次元標準偏差、 $\sigma/\bar{D}_w$ あるいは σ_g 、に相関させた。他方、粉体の粒度分布は、現実には、有限の最小粒子径 D_s と最大粒子径 D_l をもつ、 $x=D/D_l$ ($k=D_s/D_l$) とし、個数基準の無次元粒度分布頻度関数を $g(x)$ と記せば、

ガウス分布：

$$g(x) = \frac{\frac{1}{x^3} \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{x-k_l}{(\sigma/\bar{D}_w)k_l}\right\}^2\right]}{\int_k^1 \frac{1}{x^3} \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{x-k_l}{(\sigma/\bar{D}_w)k_l}\right\}^2\right] dx} \quad (33)$$

対数正規分布：

$$g(x) = \frac{\frac{1}{x^4} \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{\log(x/k_l)}{\log \sigma_g}\right\}^2\right]}{\int_k^1 \frac{1}{x^4} \exp\left[-\frac{1}{2}\left\{\frac{\log(x/k_l)}{\log \sigma_g}\right\}^2\right] dx} \quad (34)$$

ここで、 $k=k_s \times k_l$ 、 $k_s=D_s/\bar{D}_w$ 及び $k_l=\bar{D}_w/D_l$ である。式33、34の関数値を得るためには、 $\sigma/\bar{D}_w$ 及び σ_g の値に加えて、 k_s 、 k_l の値を与える必要がある。こ

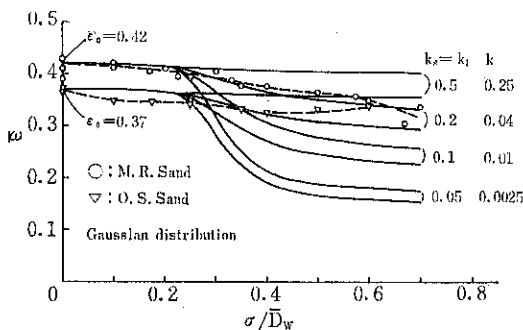


Fig. 13 ガウス分布をもつ粉体層の空間率

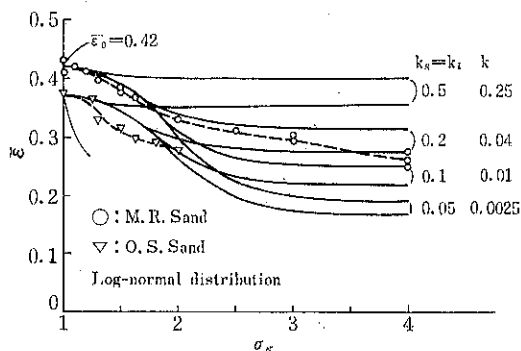


Fig. 14 対数正規分布をもつ粉体層の空間率

これらの値を適当に仮定し、式(33)、(34)の $g(x)$ を理論式(21)～(23)に代入して空間率を計算した（マクロポアの影響を無視して $x'=k$ に固定した）。Fig. 13, 14には、計算結果が、Sohn and Moreland による実験データ¹⁴⁾と共にプロットされている。計算に際しては、簡単のため、 $k_s=k_t$ とし、単一成分の空間率値 $\bar{e}_0$ としては、0.37及び0.42を仮定した。両図から分かるように、理論値は、横軸の値が高い所で、著しい粒子径比 (k) 依存性を示している。他方、実験に際しては、 k 値は明確には固定されず、 $k \leq 0.1\text{mm}/5\text{mm} \approx 0.02$ と推定される。マクロポアの影響は考慮されていないが、計算結果は、大概、実験値と一致した傾向を示していると言える。

6.5 ゴーダン・シューマン分布をもつ粉体層の空間率

最小粒子径をもつゴーダン・シューマン分布の頻度関数（個数基準）は、次式で与えられる。

$$g(x) = x^{q-1} / \int_k^1 x^{q-1} dx \quad (35)$$

ここで、 q は分布定数である。この粒度分布については、著者らは、当初、マクロポアの影響を無視して計算し⁸⁾、最近、それを考慮して検討した⁹⁾。

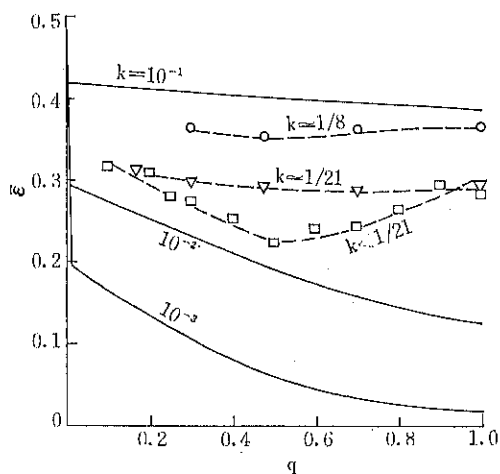


Fig. 15 ゴーダン・シューマン分布に対する空間率（計算値：マクロポア無視）

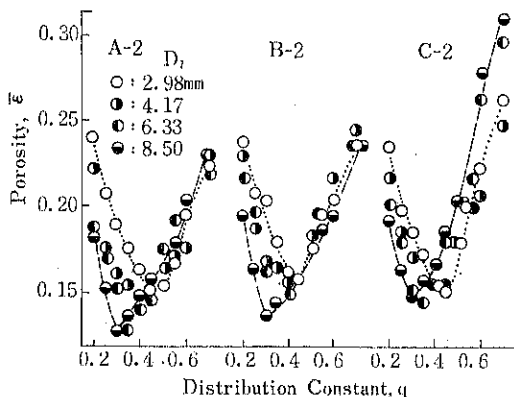


Fig. 16 ゴーダン・シューマン分布に対する空間率（実験データ¹⁶⁾）

まず、マクロポアの影響を無視すれば、式(21)～(23)で積分下限 x' は $x'=k$ (粒子径比) と固定され、式(20)の Max. の条件は消える。 $\bar{e}_0=0.5$ と仮定し、分布定数 q を変えて積分を行えば、Fig. 15 の実線を得る。同図で、点線は実験値^{4), 16)}である。実験の $\bar{e}_0$ は不明であるので、詳細な比較は意味が無い。しかし、粒子径比 k が小さく且つ分布定数 q の大きい領域を除けば、理論と実験の間には類似の傾向が読み取れる。両者間の逆の q -依存性は、この時点では、マクロポアのためと推察された。

最近、著者らは、ゴーダン・シューマン分布に関するより多くの実験データを知った。Fig. 16は、河村ら¹⁶⁾の実験データである。同図は、粒子径比が小さい場合の実験値である（最小粒径：0.08mm 以下）。実験結果は、 q の小さい領域では、空間率は q の増加につれて減少

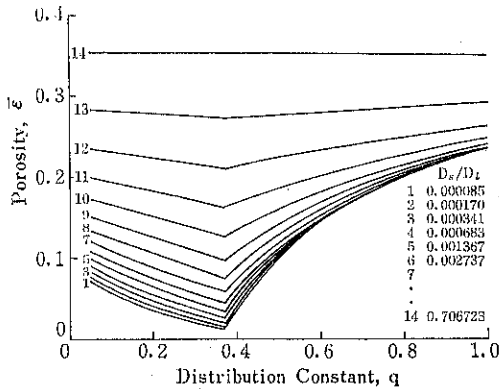


Fig. 17 ゴーデン・シューマン分布に対する空間率
(計算機による充填データ¹⁸⁾)

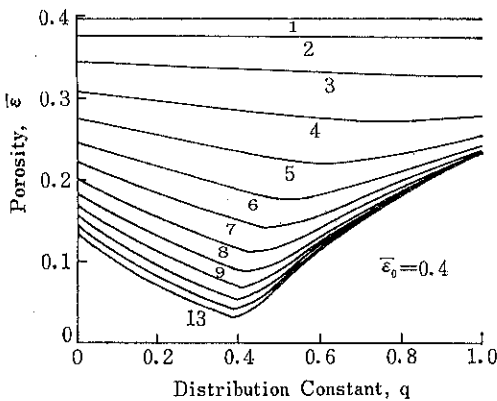


Fig. 18 ゴーデン・シューマン分布に対する空間率
(計算値, $\bar{\epsilon}_0=0.4$)

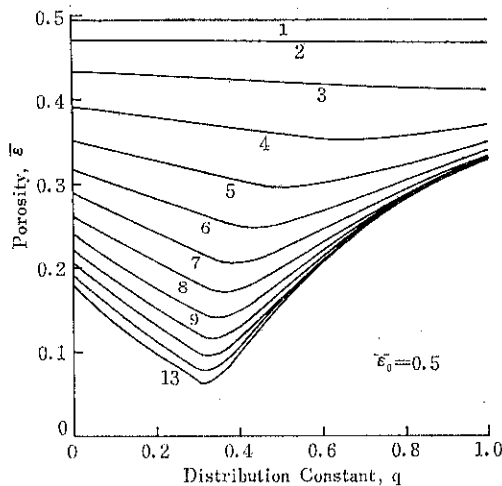


Fig. 19 ゴーデン・シューマン分布に対する空間率
(計算値, $\bar{\epsilon}_0=0.5$)

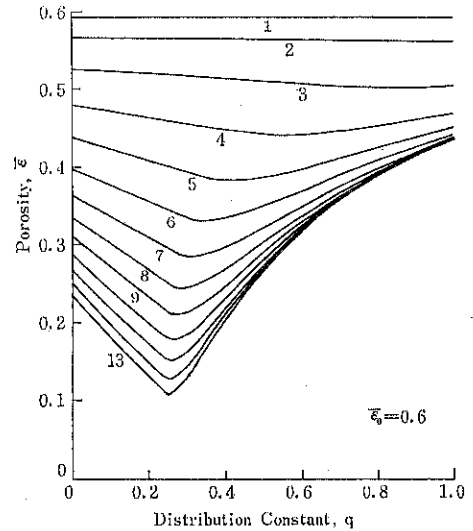


Fig. 20 ゴーデン・シューマン分布に対する空間率
(計算値, $\bar{\epsilon}_0=0.6$)

Table 1 Fig. 18~21のパラメーター (整数)
と粒子径比

パラメーター	粒子径比 (k)
1	0.500
2	0.250
3	0.125
4	0.0625
5	0.0313
6	0.0156
7	0.00781
8	0.00391
9	0.00195
10	0.000977
11	0.000488
12	0.000244
13	0.000122

し、 q の大きい領域では、逆の依存性が事実であることを実証している。後者の依存性は、Andreasen¹⁷⁾の測定値にも認められる。さらに、Fig. 16に類似の関係は、計算機による充填結果¹⁸⁾(Fig. 17)にも現われている。

著者らは、マクロポアの影響を考慮すべく、理論式(21)~(23)で積分下限 x' を $x'=k-1$ の範囲で変えて空間率を求めた。結果の数例を Fig. 18, 19, 20 に示す。それぞれ、 $\bar{\epsilon}_0=0.4, 0.5, 0.6$ の場合である。各図で、パラメーター (整数) は、粒子径比 k に対応している (Table 1)。マクロポアの影響を無視した場合と異なって、Fig. 18~20は、一定の小さい粒子径比 k をもつゴーデン

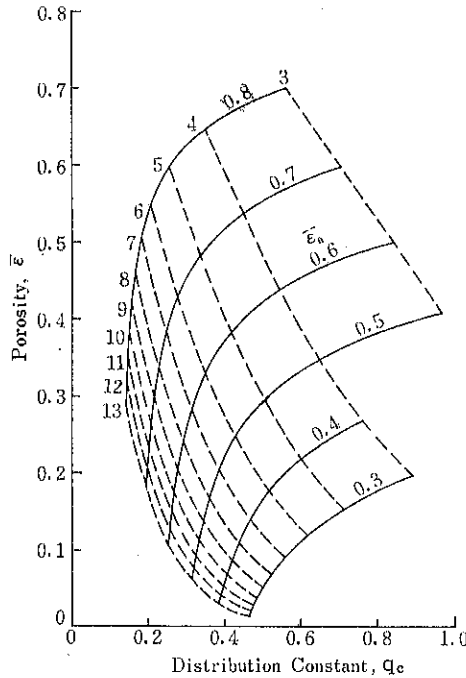


Fig.21 ゴーデン・シューマン分布に対する最密条件

・シューマン分布の分布定数 q には、最密を与える値 q_c が存在することを示している。この新しい理論的傾向は、Fig. 15~17に認められる二つの q -依存性を十分説明している。 k , $\bar{\epsilon}_0$ をパラメータとして、最小空間率 $\bar{\epsilon}$ を q_c に対してプロットすると、興味深い関係 (Fig. 21) が示唆される。同図は、最密空間率とそれを与える分布定数は、粒子径比 k と粉体特性値としての $\bar{\epsilon}_0$ に依存することを指摘している。詳細については、さらに、検討する必要があるが、ゴーデン・シューマン分布についても、理論と実験の値には良い対応が認められる。

7. おわりに

粒度分布をもつ粉体層の空間率を、均一径粒子層の空間率値と粒度分布関数から、直接、予測する方法を、著者らのモデルに基づいて解説した。しかし、空間率の予測問題は粉体工学の歴史的課題でもあり、今後の研究に俟つべき点も多い。この分野の一層の発展を希望するとともに、この小文が実際のお役に立つことを念願します。

Appendix

(X, Y) 座標軸を Fig. 2 のようにとる。直径 $(D+\bar{D})$ なる仮想球に対応する円の方程式は、

$$X^2 + Y^2 = \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 \quad (A-1)$$

Y 軸上 (正) に中心をもつ配位球に対応する円の式は、

$$X^2 + \left(Y - \frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 = \left(\frac{\bar{D}}{2}\right)^2 \quad (A-2)$$

(A-1), (A-2) を解くと、交点の座標 (X_c, Y_c) に関して次式を得る。

$$X_c^2 + Y_c^2 = \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 \quad (A-3)$$

$$Y_c = \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right) \left\{1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{D}}{D+\bar{D}}\right)^2\right\} \quad (A-4)$$

まず、一個の配位球が仮想球面上で占める面積 S を求める。Fig. 2 で頂角 2α の円錐を考えると、球面素に対する公式より、

$$\begin{aligned} S &= 2\pi \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 \int_0^\alpha \sin \theta \, d\theta \\ &= 2\pi \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 (1 - \cos \alpha) \end{aligned} \quad (A-5)$$

然るに、

$$\cos \alpha = \frac{Y_c}{\sqrt{X_c^2 + Y_c^2}} = 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{D}}{D+\bar{D}}\right)^2 \quad (A-6)$$

故に、

$$\begin{aligned} S &= 2\pi \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 \times \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{D}}{D+\bar{D}}\right)^2 \\ &= \pi \bar{D}^2 / 4 \end{aligned} \quad (A-7)$$

次に、一個の配位球が球殻に關与する容積 V を考える。この体積は、Fig. 2 から分かるように、半球容積より小さい。この差し引かれるべき容積を ΔV とすれば、

$$\begin{aligned} \Delta V &= \int_{Y_0}^{\frac{D+\bar{D}}{2}} \pi \left[\left\{ \left(\frac{\bar{D}}{2}\right)^2 - \left(Y - \frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 \right\} \right. \\ &\quad \left. - \left\{ \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 - Y^2 \right\} \right] dY \\ &= \pi \left[\left\{ \left(\frac{\bar{D}}{2}\right)^2 - 2 \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 \right\} \left(\frac{D+\bar{D}}{2} - Y_c\right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{D+\bar{D}}{2} \left\{ \left(\frac{D+\bar{D}}{2}\right)^2 - Y_c^2 \right\} \right] \end{aligned} \quad (A-8)$$

この式の Y_c に式 (A-4) を代入すると

$$\Delta V = \frac{\pi}{32} \bar{D}^3 \times \frac{\bar{D}}{D+\bar{D}} \quad (A-9)$$

故に、

$$\begin{aligned} V &= \frac{\pi}{12} \bar{D}^3 - \Delta V \\ &= \frac{\pi}{12} \bar{D}^3 \left[1 - \frac{3}{8} \frac{\bar{D}}{D+\bar{D}} \right] \end{aligned} \quad (A-10)$$

引用文献

- 1) Furnas, C. C.: Ind. Eng. Chem., **23**, 1052 (1931)
- 2) Westman, A. E. R., Hugill, H. R.: J. Am. Ceram., **13**, 767 (1930)
- 3) 徳光: 材料, **13**, 752 (1964)
- 4) 河村他: 化学工学, **35**, 777 (1971)
- 5) 大内山, 田中: Ind. Eng. Chem. Fundam., **19**, 338 (1980)
- 6) 荒川, 西野: 材料, **22**, 658 (1973)
- 7) 鈴木, 大島: Pow. Tech., **35**, 159 (1983)
- 8) 大内山, 田中: Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**, 66 (1981)
- 9) 大内山, 田中: IEC へ投稿中
- 10) Dallavalle, J. M.: "Micromeritics", p.135 (1948)
- 11) McGeary, R. K.: J. Am. Cer. Soc., **44**, 513 (1961)
- 12) 大内山, 田中: Ind. Eng. Chem. Fundam., **23**, 490 (1984)
- 13) Standish, N., Borger, D. E.: Powder Technol. **22**, 121 (1979)
- 14) Sohn, H. Y., Moreland C.: Can. J. Chem. Eng., **46**, 162 (1968)
- 15) Anderegg, F. O.: Ind. Eng. Chem., **23**, 1058 (1931)
- 16) 河村他: 窯業協会誌, **81**, 7 (1973)
- 17) Andreasen, A. H. M.: Kolloid Zeit., **50**, 217 (1930)
- 18) Dinger, D. R. et al.: Pro. Forth Int. Symp. on Coal Slurry Combustion, **4**, 1 (1982)

特許一言メモ

No. 62

——特許の実施化率は何パーセント?——

「特許権の実施化に関する実態調査」を発明協会が昭和59年に行った。これによると、①日本の特許権の実施化率は平均で50.7%と予想外に高いが、大企業になるほど低下する傾向にある。②実施の形態については自社のみで実施するケースが圧倒的に多く、他社に対する実施許諾は16.9%に過ぎないなど、特許権の実施状況が明らかになった。

わが国の特許・実用新案の出願件数は昭和58年度46万件もあり、企業の技術開発、製品開発は活発だが、その反面、欧米先進国に比べ実施化率は低いとされていた。

しかし、調査結果について特許庁・発明協会では「実施化率は思っていた以上に高く、出願適正化施策が一定の効果を上げている。」と評価している。なお、特許・実用新案別では各々50.7%と53.4%で両者の間にそれほどの差はなかった。また、実施の形態について、自社のみで実施しているケースは83.1%に達し、自社での実施と共に他社にも実施許諾しているものは10.4%、自社は実施せず他社にのみ実施許諾しているものは6.5%であった。(日刊工業59.7.18より)

(技術資料室)

粉体の力学的挙動に及ぼす助剤，添加剤の効果と機械的操作への応用

内藤 牧男** 神保 元二*
Makio Naito Genji Jimbo

1. はじめに

粉碎，分級，混合，造粒等，粉体の機械的操作においては，粉体の力学的性質が影響することが多い。このさい機械側の条件を変えて，粉体処理が最適に行えるよう努力がなされる。が，粉体力学物性から諸現象の予測ができない場合が多い現状では，目的とする操作が容易になるように粉体物性をコントロールしてやることも，実用上有意義であると言える。力学的物性をコントロールする方法は様々あるが，一般に添加剤，助剤とかいわれるものを微量添加する方法が，極めて簡便であると思われる。

助剤，添加剤には，固，液，気のいずれも考えられるし，その種類も流動性促進剤，滑沢剤，発塵抑制剤，固結防止剤，粉碎助剤等多種多様であり，その全貌について語るほどの材料は持ち合わせていない。そこでここでは，まず粉体に固体添加剤を加えた場合の力学的挙動に及ぼす効果と，作用機構について概説した後，実際の粉体操作への適用例について若干紹介する。

まず，助剤，添加剤を加えた場合，力学的挙動がどのように変化するか，主に薬学関係中心にみてみる。

2. 力学的挙動に及ぼす助剤，添加剤の効果と作用機構

2.1 力学的挙動の評価

助剤，添加剤の力学的挙動に及ぼす効果を評価する方法は，粉体の力学物性測定法^{1,2)}が完全に確立していないことを反映して，様々の評価方法が提案されている。以

下，主に測定法別に分類して，その効果を検討してみる。

a) 安息角

安息角は，一般に流動性の指標として用いられており，その値が小さいほど流動性が良いとされ，流動化促進の観点から検討されているようである。Table 1に，従来の研究の一例を紹介する。研究者によって実験手順が若干異なるため，単純に比較は行えないものの，適当な添加剤を微量混入すれば，安息角の値を小さくすることができる。一方添加剤の割合を増していくと，Fig. 1に示した野田ら³⁾の結果のように，次第に添加剤の性質に近づく場合や，Fig. 2に示した青木ら⁴⁾の結果のよう

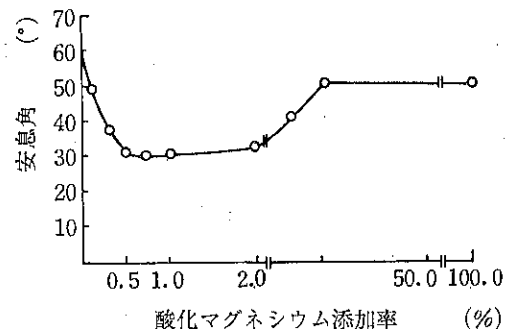


Fig. 1 酸化マグネシウムによるデンプンの安息角の変化

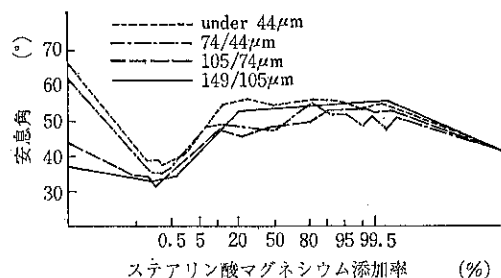


Fig. 2 ステアリン酸マグネシウムによる炭酸水素ナトリウムの安息角の変化

* 名古屋大学工学部化学工学科
(〒464 名古屋市千種区不老町)
Tel. (052) 781-5111

** 俳細川粉体工学研究所
(〒573 枚方市招提田近1丁目9)
Tel. (0720) 57-3721

Table 1 安息角に及ぼす添加剤の効果

主 剤	添 加 剤 及 び 効 果	備 考	文 献
スルハアチゾールの顆粒 (60/80メッシュ)	タルク (0.3%で安息角 min.)		3)
トウモロコシデンプン	軽質 MgO (1% min.); ZnO, TiO ₂ , タルク, ステアリン酸亜鉛, イオウ, Silicappt. (安息角大); CaO, Mg. trisilicate, アルミナ, カーボンブラック (安息角小); 重質 MgO, CrO ₃ (変化なし)	注 入 法	4)
バレイショデンプン (局方品)	軽質 MgO, 重質 MgO (0.7~1% min.) 合成ケイ酸アルミニウム (1~2% min.)	注 入 法	5)
炭酸水素ナトリウム	ステアリン酸マグネシウム (0.1~0.5% min.), タルク (5% min.), 合成ケイ酸アルミニウム (1% min.)	注 入 角 法 見かけ比容積減少率と相関あり	6)
乳 糖	ステアリン酸マグネシウム (約0.5% min.) タルク (大), 合成ケイ酸アルミニウム (1% min.)		
バレイショデンプン (局方品)	アルミノケイ酸マグネシウム (3種類) (3種類とも0.18~0.75%で min.)	底面限定による 注 入 角 法	7)
バレイショデンプン (局方品)	軽質無水ケイ酸 (0.1% min.)	注 入 角 法	8)

に、添加剤が100%近くになってから、急激に添加剤の性質をもつ場合が報告されている。

b) 充填性

充填性も、流動性の指標等、粉体の力学的挙動の評価に用いられる。まず、粉体のみかけ密度についてみると、荒川ら⁹⁾は、市販のホワイトアラシダム (α -Al₂O₃) #800に、タルク、ホワイトアラシダム #6000 を添加した場合のふり充填時の空隙率について、Fig. 3 のような結果を得ている。Fig. 3 より、どちらの場合でも、微量添加のさい空隙率に微妙な変化を生じている。同様の傾向は、小川ら¹⁰⁾も指摘している。一方三宅ら¹¹⁾は、V型混合機による添加剤の混合過程と、粉体のみかけ密度と

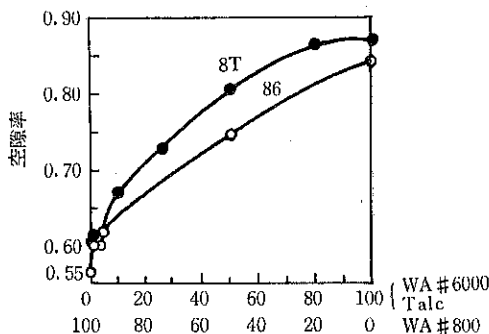


Fig. 3 フルイ充填時の空隙率に及ぼす添加剤の効果

の関係について Fig. 4 のような結果を報告している。図よりステアリン酸カルシウムを微結晶セルロースに1 wt. %加えた時は、タルク、軽質合成ケイ酸アルミニウムを同量添加剤として加えた場合と異なり、混合過程が大きくみかけ密度の値に影響する事がわかる。このように、混合過程によっても添加剤の効果が大きく変わるので、この点にも注意する必要がある。

次に、タッピングによる見かけの比容積減少率についてみてみる。林ら⁸⁾は、バレイショデンプンに軽質無水

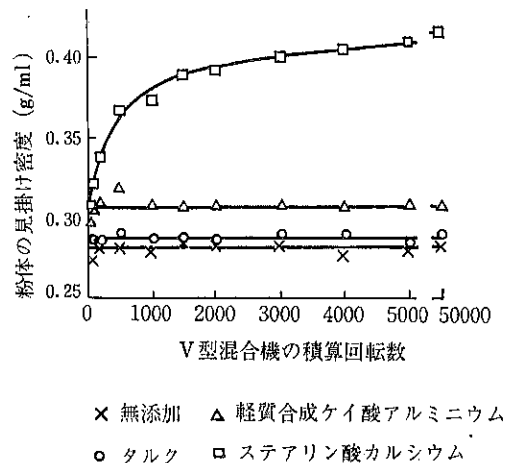
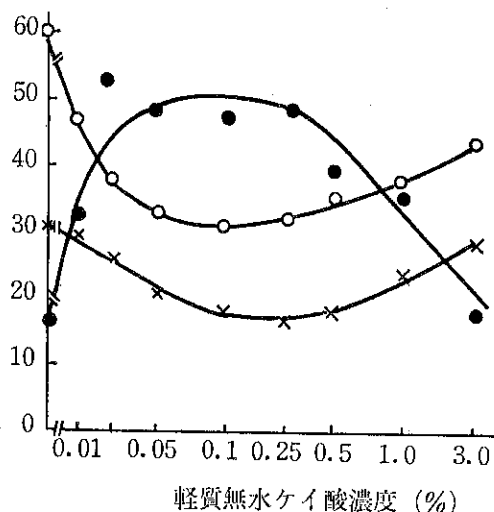


Fig. 4 微結晶セルロースと添加剤の混合過程が見掛け密度に及ぼす効果

ケイ酸を添加した場合について検討しており、その結果を Fig. 5 に示す。図より見かけの比容積減少率は、約 0.25% で極小値をとっており、安息角の変化も見かけの比容積減少率の変化に対応している事がわかる。このような相関は、青木ら⁹⁾も指摘している。



- 逃飛率 (%) ○ 安息角 (°)
- × 見かけの比容積減少率 (%)

Fig. 5 バレイショデンプンの力学的挙動に及ぼす軽質無水ケイ酸の添加効果

c) flow factor (ff)

Jenike¹²⁾ によって提案された flow factor は、粉体の流動性を示す指標として用いられ、ff 値が大きいほど

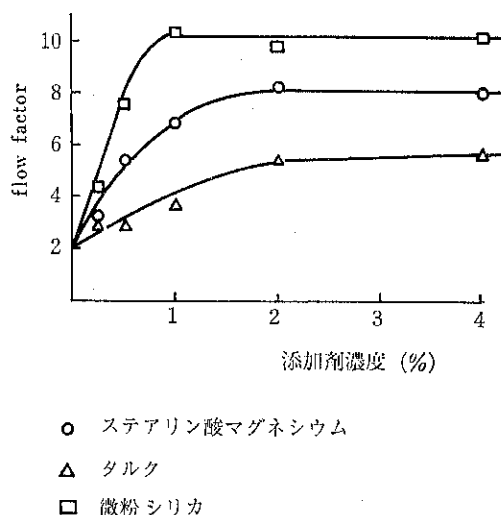


Fig. 6 ラクトースの flow factor に及ぼす添加剤の効果

流動性は良いと言われている。P. York¹³⁾ は、これを用いて添加剤の効果を検討している。Fig. 8 に、ラクトースを主剤として、ステアリン酸マグネシウム、タルク、微粉シリカを添加剤として加えた場合の結果を示す。図より添加剤を加える事で ff 値は大きくなるものの、ff 値には上限があり、最適添加率はそれぞれ 1.75, 2.25, 0.85% であると報告している。

d) 高圧縮成型体に及ぼす効果

この点は、錠剤製造においては滑沢剤として研究されており、ここでは二、三の研究について紹介する。岡田、平井^{14,15,16)} は、ステアリン酸マグネシウムを滑沢剤に用いて、錠剤圧縮時に及ぼす効果を検討している。臼内圧縮試験による実験結果の一例を、Figs. 7, 8 に示す¹⁴⁾。Fig. 7 より、塩化カリウムにステアリン酸マグネシウムを 2.0% 添加すると、上杵圧の下杵圧への圧力伝達率は明らかに上昇するし、Fig. 8 より空隙率も低下する事がわかる。一方圧縮過程を検討すると、Fig. 8 より滑沢剤添加後も主薬粉体の ϵ - P_u 曲線の特徴が残っている事から、ステアリン酸マグネシウムの添加は、圧密化

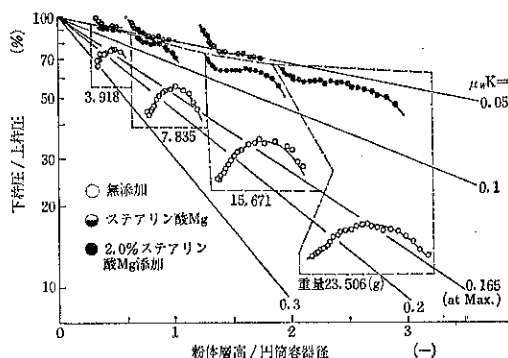


Fig. 7 塩化カリウムの圧力伝達率に及ぼすステアリン酸マグネシウムの効果

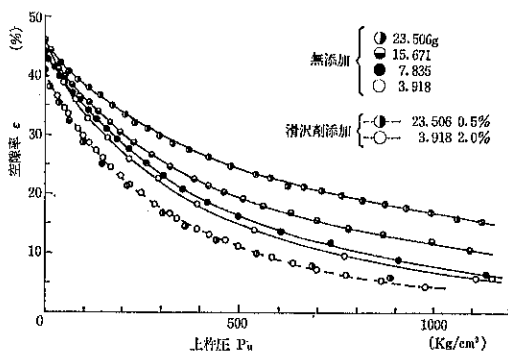
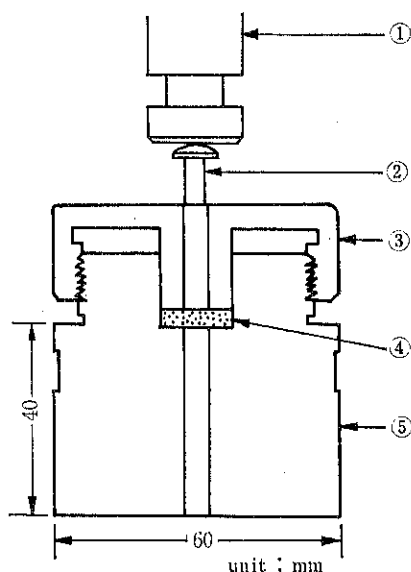


Fig. 8 塩化カリウムの圧縮過程に及ぼすステアリン酸マグネシウムの効果



①: Load cell; ②: Plunger;
③: Screw cap; ④: Tablet ⑤: Die

Fig. 9 圧縮錠剤の剪断強度測定装置

の方向に好影響を及ぼすことができるが、その後の高压過程では十分な影響を及ぼすことはできず、各主薬の圧密化特性に従うと推察している。

打錠後の錠剤を臼穴から放出する場合の滑沢剤の効果に関しては、松田ら¹⁷⁾が乳糖顆粒にステアリン酸マグネシウムを添加した場合について検討している。打錠後の錠剤を臼穴から放出するのに必要な仕事量は、ステアリン酸マグネシウムのごく少量の添加で著しく減少するが、この減少傾向は、1%の添加濃度を最高にして、それ以上添加しても効果のない事を報告している。

圧縮錠剤の強度に及ぼす滑沢剤の効果も検討されている。松田ら¹⁸⁾は、噴霧乾燥乳糖（日本薬局方品、100 mesh 通過品）にステアリン酸マグネシウムを添加した場合の錠剤の剪断強度を、Fig. 9 に示す装置によって測定し、Fig. 10 に示すような結果を得た。図より、滑沢剤の添加によって剪断強度は低下するが、1%以上ではあまり変わっていないと報告している。他に、錠剤硬度に及ぼす滑沢剤の影響に関しては、弓岡ら^{19,20)}が数種類の滑沢剤について検討している。

e) その他の力学的挙動

粉末薬品の調剤取扱いの難易を表現する方法として、青木らは、逃飛性²¹⁾、集合性²²⁾を提案した。逃飛性²¹⁾とは、調剤操作上障害となる微粉末のトビチリと造粒品のコロガリの程度をあらわすものであり、測定値は、試料筒（φ20×50）から150mm下方の円板（φ100）上に落下させた粉体重量のうち、円板上に残らない割合で表現

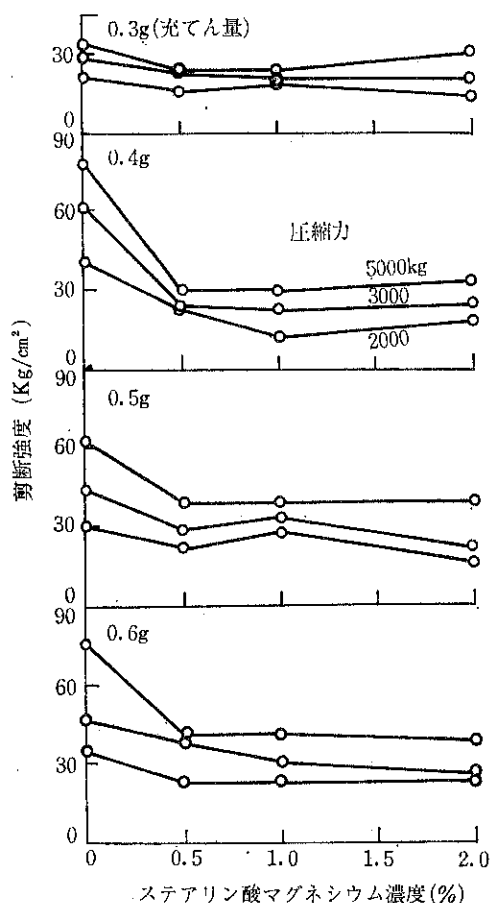


Fig. 10 噴霧乾燥乳糖の剪断強度に及ぼすステアリン酸マグネシウムの効果

する。林ら²³⁾は、この方法によって Fig. 5 の結果を得ている。図より、添加剤の微量混入によって逃飛率は極大値をとる事、更に逃飛率が極大となる領域で安息角、みかけの比容積減少率が極小となる事がわかる。この関係は、添加剤の力学的挙動を整理する上で興味深い。

一方集合性²²⁾とは、粉末薬品が集合体を形成して塊をつくる現象を称し、調剤操作上障害となる造塊性を指すものである。測定は、逃飛率測定の円板を8メッシュ（2380 μm）のステンレス金網に置き換えたもので行い、測定値は、落下させた粉体重量のうち網目に残った割合で表現する。林ら²³⁾は、パレイショデンプンに軽質無水ケイ酸を添加したときの集合性について測定しており、添加率0.03%で集合率は0になると報告している。他に林ら²⁴⁾は、粒子—平面間付着性を簡便に測定する観点から、粉体層を自然の状態に堆積して、その中にステンレススチールの平板なスパチュラを挿入し、静かに垂直に取り出した時のスパチュラに付着した粉体粒子を計量した。この場合も、適当な添加剤を微量加えることによ

てバレイショデンプンの平面への付着性は減少すると報告している。

その他、R. R. Irani et al²⁵⁾は、コニカルシュートから流出する粉体の流動状態に及ぼす添加剤の効果を、P. U. Bulsara et al²⁶⁾は、オリフィスからの流出に及ぼす助剤の効果について検討している。

f) 粉体の含有水分の影響

この点は、固結防止にも関連しており、R. R. Irani et al の報告²⁵⁾などが見られるが、ここでは林ら^{23,27)}の結果について報告する。彼らは、添加剤として軽質無水ケイ酸 (LASA) を用いた時の、バレイショデンプンの水分と加湿の方法の違いによる力学的挙動の変化について検討した²⁸⁾。Fig. 11 に、みかけの比容積減少率に及ぼす添加剤と含有水分の影響を示す。図より、あらかじめ加湿したデンプンに無水ケイ酸を 0.1% 加えた場合には、含水率の影響をほとんどうけないが、軽質無水ケイ酸 0.1% とデンプンの混合物を加湿したものは、無添加の場合とほぼ同様のパターンをとっている事がわかる。この傾向は、逃飛率、安息角の測定においても同じだった。更に彼らは、添加剤にタルク、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、合成ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸を用いた場合についても同様の実験を行い、吸湿デンプン (含水率 17.0~18.4%) に対する場合の方が乾燥デンプン (1.5~3%) に対する場合より添加剤の力学的挙動に及ぼす効果は大きい事を報告している²⁷⁾。他に含有水分の影響については、いくつか報告されており、いずれも添加剤によって力学的挙動が変わる事が報告されている^{5,7,10)}。

以上、固体添加剤を加えた場合、力学的挙動がどのよ

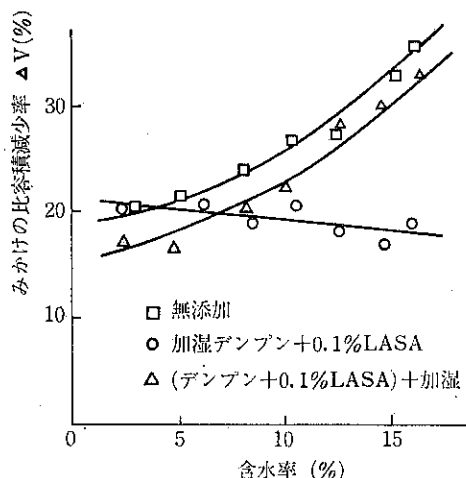


Fig. 11 バレイショデンプンのみかけの比容積減少率に及ぼす添加剤、含水率の影響

うに変わるか、主に薬学関係を中心にみてきた。a)~f) の例から、特に固体添加剤を微量添加することにより、もとの粉体とは異なる力学的挙動を示す事がわかる。即ち、これらの挙動の変化をうまく利用すれば、粉体操作の改善が行えるし、実際、薬学関係も含めて様々の改善がなされている。この点は 3. で述べる事にして、次に、このような力学的挙動の変化が、助剤、添加剤のどのような作用機構によるのか検討した報告について、若干述べることにする。

2.2 助剤、添加剤の作用機構

助剤、添加剤の作用機構についてはいくつか検討されているが、まだ完全に解明されたとは言い難い。これらを、以下に概観してみる。

2.2.1 顕微鏡による粉体表面の観察

Craik⁴⁾は、レプリカ法により粉体の表面状態と安息角との関係を調べ、安息角が最小となる場所では、軽質酸化マグネシウムが、主剤のトウモロコシデンプン表面に一樣に付着する事を観察した。同様の観察は、幸保^{28,29)}によっても行われており、重質酸化マグネシウムのように明らかに主剤のバレイショデンプン粒子表面に付着している場合の安息角は小さく、タルクのようにデンプン表面への付着がきわめて少ない場合の安息角はそれほど小さくならないと報告している²⁹⁾。同様に林ら³⁾も走査電顕により、既に Fig. 5 に示した結果を考察している。更に彼らは、添加剤が凝集体となって主剤粒子に付着すると、添加剤の効果は失われていくと報告している。なお三宅ら¹¹⁾も電子顕微鏡によって、既に Fig. 4 に示した結果を、混合積算回転数が増すにしたがい添加剤が次第に粒子表面へ展延し被覆していくという観察から説明している。

以上の観察結果から、添加剤の主剤粒子表面への付着状態が、粉体の力学的挙動を変える一つの原因となる事が考えられる。

2.2.2 帯電除去

Nash et al³⁰⁾は、Fig. 12 に示す装置を用い、直流高電圧をかけた両極間で粉体を重力流動させた時の挙動に及ぼす添加剤の効果を検討した。Carbowax 6000 に Cab-O-Sil (微粉シリカ) を 1% 添加した場合、みかけ

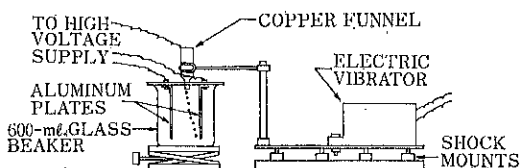


Fig. 12 Nash らが用いた実験装置

密度が最大値をとるなど力学的特性が変わり、更にこの濃度の粉体では極板間の影響をうけず鉛直に流動するようになった事から、添加剤の電気的中和作用によって、力学的挙動が変化すると報告している。一方小川ら¹⁰⁾も、Fig. 12 と同様の装置を用い、高電圧装置底部のガラスシャーレに入れた粉体の挙動に及ぼす添加剤の効果を検討している。しかし Nash et al³⁰⁾ の報告とは異なり、 KHCO_3 、 NaHCO_3 粉末に含水ケイ酸、ステアリン酸マグネシウムを添加した場合、シャーレ中での反発が起こらない臨界添加量と安息角の最低値をとる添加量とは、必ずしも一致しないと報告している。更に横井ら⁷⁾は、帯電が問題にならないような RH 92% で加湿したバレイショデンプンにおいても、添加剤の効果が認められると報告している事から、帯電除去のみで、添加剤の作用機構を論ずることはできないと思われる。

2.2.3 力学的物性値の測定

助剤を付着させた粉体の一個粒子の付着力測定に関しては、飯田、大塚³¹⁾の報告がある。彼らは、軽質無水ケイ酸を添加した局方のバレイショデンプンの一個粒子-ガラス平面間の付着力を、振り子式衝撃試験機を用いて測定している。同時に、デンプン表面の単位面積当りの付着添加剤粒子数も、走査電顕によって測定した。その結果、無水ケイ酸添加率0.75%付近までは、添加率が増

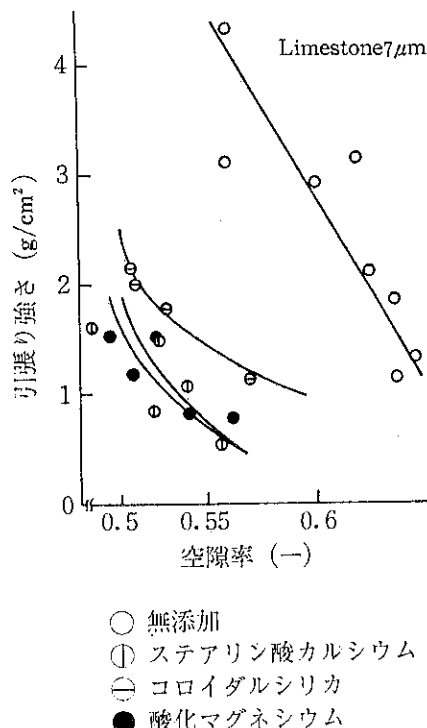


Fig. 13 石灰石粉の引張り強さに及ぼす添加剤の効果

すほどデンプン表面に付着する添加剤の個数は増加し、それに伴い平均付着力(平板上粒子残留率が50%となる分離力)は減少した。これは、デンプン粒子とガラス板間の接触面積減少と、ガラス板-デンプン間の距離が大きくなるためであると考察している。

一方粉体層の付着力、剪断力の測定に関しては、筆者らの研究室の報告³²⁾がある。付着力の測定は二分割セルを用い、剪断力の測定は一面剪断試験装置を用いた。石灰石粉の引張り強さの測定結果を Fig. 13 に、更に粒子接触点に働く付着力と粉体層の引張り強さとの関係を表わす Rumpf の式³³⁾によって付着力に換算した結果を、Fig. 14 に示した。Figs. 13, 14より石灰石粉の場合、添加剤によって粉体層の引張り強さは大幅に低下し、また付着力も同様の傾向をとる事がわかる。しかし熔融アルミナ粉(ホワイトアラダム)では、図からわかるように、助剤添加がかえって付着力を増加させている。また Fig. 15 は、剪断試験による石灰石粉の測定結果であるが、助剤添加が内部摩擦係数を増大させ、一方で粘着力を低下させることがわかる。従って石灰石粉の場合、2.2.1 の観察事実をもとに添加剤が主剤粒子表面の

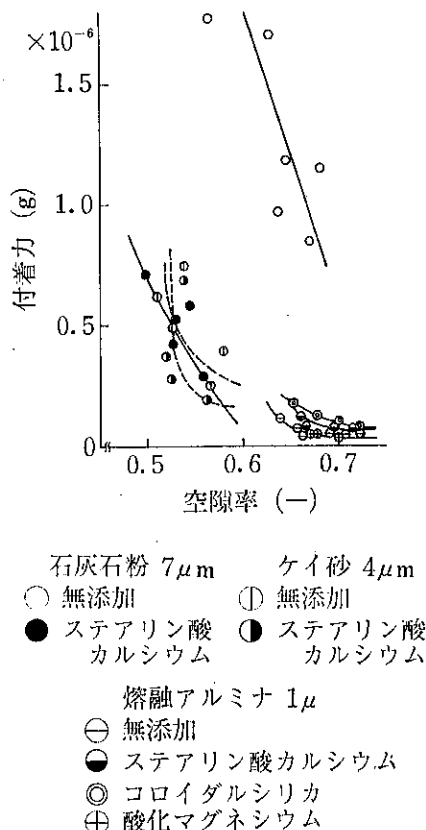


Fig. 14 付着力に及ぼす添加剤の効果

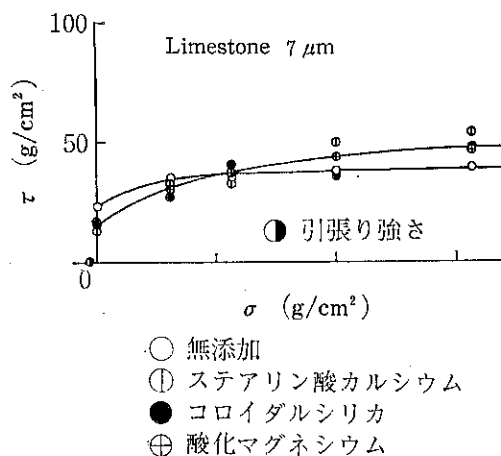


Fig. 15 石灰石粉の剪断試験に及ぼす添加剤の効果

あらさを増加させていると考えるならば、摩擦係数の増大が推察される。更に飯田、大塚の報告³¹⁾から、付着力が減少する事も推察される。しかし熔融アルミナ粉と石灰石粉の違いにみられるように、主剤、助剤の材質と助剤効果との関係等については明らかにされておらず、今後検討する必要がある。

粉体層の引張り強さの測定による解明は、林ら^{8,23,24)}によっても詳しく検討されている。彼らは、二分割セルによって粉体層の引張り強さを求めるとともに、Rumpfの式³⁴⁾によって粒子接触点に働く付着力も求めている。その結果、Fig. 5に示した力学的挙動が最も大きく変わった付近で、一個粒子の付着力は極小値をとると報告している⁸⁾。更に2.1 f)で述べた結果も、二分割セルによる引張り強さ及びRumpfの式³⁵⁾により換算した粒子接触点に働く付着力によって検討しており、各添加剤が付着力の変化に及ぼす傾向は、その力学的挙動の変化に対応したと報告している²⁴⁾。

最後に、2.1 d)で述べた高压成型に関しても、顕微鏡観察及び力学物性測定の観点から、解明が試みられているようである。前川ら³⁵⁾は、グラニュー糖にステアリン酸マグネシウム0.5%を滑沢剤として加えて圧縮した錠剤の側面、及び内部に存在する滑沢剤を、そのまま水中で捕捉する方法を考案し、走査電顕でその分布状態を観察した。その結果圧縮圧を加える事によって、ステアリン酸マグネシウムは錠剤側面で著しくフィルム状に展延する事、更に錠剤内部でも網目状に連続した構造もしくは主剤粒子表面へのフィルム状の展延が観察された。この結果から、滑沢剤添加により白壁面と錠剤とのすべりが良くなり放出圧は低下するが、錠剤内部で主剤の粒子間結合が阻害されることも考えられ、capping等の製剤障害を発生させる原因にもなると報告している。

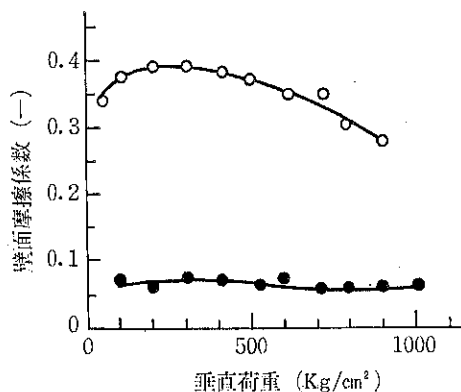


Fig. 16 壁面摩擦係数に及ぼすステアリン酸マグネシウムの効果

一方岡田、平井は、Figs. 7, 8で述べた滑沢剤の作用機構を検討し、Fig. 16に示すように、特に壁面摩擦係数が明らかに下がる事を見出した¹⁵⁾。更に、レプリカ法によって摩擦界面上の粒子の検鏡を行ったところ、滑沢剤無添加の場合は、摩擦界面において接線力が適用されると界面近傍の粒子は変形し、粒子接触面積の増加が認められたが、滑沢剤添加の場合は、この粒子の摩擦界面における変形は抑制され、巨視的滑り後も接触面積の増加はない事を確認した。そこで粒子結合部生長モデルを立てて、滑沢剤が摩擦係数を下げる機構を考察している¹⁶⁾。

以上、助剤、添加剤の作用機構について簡単に紹介したが、まだ統一的な解明がなされているとは言えない事がわかる。これは、先述したような助剤、添加剤の力学的挙動の多様性によるものと思われる。

最後に、助剤、添加剤を実際の粉体の機械的操作に適用した例について、二、三紹介する。

3. 機械的操作への応用

3.1 粉砕助剤

粉砕助剤は、粉砕の速度を増加させ、あるいは粉砕生成物の粒度や粒度分布を改善する等の目的で添加する助剤である。1975年までの研究については、別に概説³⁶⁾してあるので、ここでは、最近の粉砕助剤の研究をTable 2にまとめてみた。固体助剤に関しては、八嶋ら³⁷⁾、Z. Zadák et al³⁸⁾、M. Öner et al³⁹⁾の研究が見られる程度である。粉砕助剤の作用機構は、粉体の付着性の減

Table 2 最近の粉碎助剤の適用例とその効果

分類	粉 碎 助 剤	粉 碎 物 質	粉 碎 機	助 剤 効 果	文献
固 体	ステアリン酸カルシウム ステアリン酸ナトリウム カーボンブラック	石 油 ピ ッ チ	回分式実験用 ボールミル	++ ++ +	37)
	リグニンスルホン酸 ナトリウム	セメントクリンカー	Seger- 実験用ミル	供給エネルギーに対する比表面積増加において+	38)
	e-カプロラクタム Stearamide アクリルアミド	セメントクリンカー	ボールミル	3種とも比表面積大で+ 最適添加量約0.15%, 但しアクリルアミドは添加量を増すとー	39)
気 体	ヘ リ ウ ム (一気圧保持)	鱗片状天然黒鉛	実験用 振動ボールミル	He中では, 粉碎速度 (dSw/dE)は, O ₂ 中の約8倍+	40)
			実験用 ボールミル	He中では, 粉碎速度 (dSw/dE)は, O ₂ 中の約17倍+	41)
	窒 素	鱗片状天然黒鉛	ジェットミル	比表面積は空气中より大+	40)
液 体	ドデシルアンモニウム クロリド (DDAcl) α -テルピネオール ブチルアミン (全て水溶液)	石 英 SiO ₂ Fe ₂ O ₃ I 99.3 0.42 II 98.8 0.87 (wt %)	実験用 ボールミル	-0.5mmの粒度の割合で評価 DDAclは10 ⁻³ Mで, 石英I (pH 6~12), 石英II (pH 9~12)の時+ ブチルアミンは10 ⁻³ Mで, 石英II (pH 9~12)の時+	42)
	ドデシルアンモニウム クロリド (DDAcl) (水溶液)	石 英	ボールミル	-100メッシュ品の割合で評価, pH> 7で+, pH=10.5でDDAcl 10 ⁻³ M の時効果 max.	43)
	セチルアルコールの ヘキサン溶液 (10g/120ml)	石 英	100°C, 4~5 Kg /cm ² 回転式小 型オートクレ ーブ(ボールミル)	16hr 粉碎後, ヘキサンのみより-15 μ m 品が多い点で+	44)
	トリエタノールアミン ジエチレングリコール	セメントクリンカー	ボールミル	2種とも比表面積大で+, 最適添加量 は約0.15%, 石コウを6%の割合で 添加しても最適添加量は変わらない	39)
	トリエタノールアミン	セメントクリンカー	ボールミル	比表面積大+ 粉碎後機内にコーティングなし	45)
	メチルシリコン油	セメントクリンカー	Seger- 実験用ミル	供給エネルギーに対する比表面積増加において+	38)
	炭酸ナトリウム トリポリリン酸 ナトリウム(STP) ケイ酸ナトリウム (全て水溶液)	石 灰 石 {hard soft	ボールミル	hard では炭酸ナトリウム, 炭酸ナ トリウム+STP, soft では炭酸ナ トリウム+STP が最大比表面積をと る moisture を減らす点で+	46)
そ の 他	真 空 中 空 気 中 水 中	セキエイガラス ホウケイ酸ガラス ソーダガラス ケ イ 石 チ ョ ウ 石 石 灰 石 大 理 石	材 料 試 験 機 による 単 粒 子 破 砕	球圧壊強度の大きさは, ほぼ真 空中>空气中>水中の順. 粉碎表面エネルギーは, ホウケイ 酸ガラスを除くと真空中>空气中>水 中の順.	47)

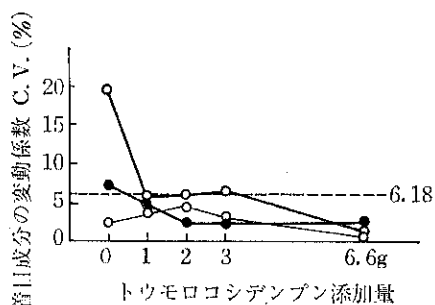
少、流動性の増大だけでなく、いくつかの要因が挙げられているので⁸³⁾ここでは触れないが、W. Scheibe et al⁴⁸⁾は、助剤を加えたセメントの引張り強さの減少傾向と、その粉砕品の微粉の増加傾向との間に良い相関を認めており、力学的基礎物性の面からの解明も行われているようである。

なお粉砕助剤を利用する場合、粉砕機の性能向上にとどまらず、分級操作⁴⁹⁾等他のプロセスや、製品の品質に及ぼす効果も考慮する必要がある、この点は、他の操作に助剤、添加剤を利用する場合にも考えるべき一般的な課題である。

3.2 その他の応用例

ふるい分けに関しては、三輪ら⁵⁰⁾、青木ら⁵¹⁾の報告がある。三輪ら⁵⁰⁾は、含水率約10% (D. B.) の湿った石炭 (平均径2~3 mm) をふるい分けするさい、同一石炭微粉、タルク、ガラス粉の乾燥微粉を用いてふるいの目詰まり防止を検討しており、これらの添加剤を数%加えれば、ふるい付着量は著しく減少すると報告している。また、青木⁵¹⁾は、Ro-Tap 型振とう機を用い、トウモロコシデンプン、炭酸水素ナトリウムにそれぞれステアリン酸マグネシウムを添加剤として加えた時の、ふるい分け速度を検討している。その結果、添加剤を加える事によって、ふるい分け初期速度が早くなる事が報告されている。

混合に関しては、計量調剤についての丹野ら⁵²⁾の報告がある。彼らは、着目成分である粉末乳糖、結晶乳糖、トウモロコシデンプン、合成ケイ酸アルミニウムと、希釈成分の造粒製剤 (乳糖) との混和工程に、添加剤として結晶セルロース、乾燥酵母製剤、粉末乳糖、トウモロコシデンプンを用いている。混合は、Dalton YMQ 型



- 結晶乳糖：造粒乳糖（1：2）
- 粉末乳糖：造粒乳糖（1：2）
- △ トウモロコシデンプン：造粒乳糖（1：2）

Fig. 17 着目成分と造粒乳糖との混合に及ぼす添加剤の効果

調剤用ミキサーを用いて5秒間行い、台紙に移し再び混和する操作を3回、計15秒間行なった。Fig. 17 は結果の一例であり、混和性の評価は、採取した試料の着目成分の変動係数 C. V. によって行なった。図より、トウモロコシデンプン1gの添加によって、混和状態を改善できることがわかる。この原因として、トウモロコシデンプンが微粒子で付着性の大きい事を挙げており、その結果造粒乳糖の転送性は阻止され、その分離が防止されると推察している。

成型操作については、既に2.1 d) で述べた操作そのものであるが、焼結用成型物についても研究されており、例えば L. D. Jones et al⁵³⁾は、微結晶セルロースを添加剤として用いると、成型物の充填、放出後に効果があるだけでなく、焼結時に完全に分解して不純物が残らない点からも重要であると述べている。

最後に、流動層の流動性改善に関しては、E. M. Fried et al⁵⁴⁾の報告がある。小麦粉（平均径35~40 μ m）を流動化させる場合、チャンネルングやラットホールを生ずるため流動化させる事は困難であるが、添加剤としてコロイダルシリカ（0.015~0.030 μ m）、リン酸カルシウム、カオリン、タルク、ケイ砂を用いて、流動性に及ぼす効果を検討した。コロイダルシリカを添加した場合の、圧損と空塔ガス速度との関係を、Fig. 18 に示す。コロイダルシリカを添加剤として用いた場合、最も流動性がよく、最適値は0.5~3.0%であり、他の添加剤との比較から、粒子径が小さいために効果があるものと推察されている。

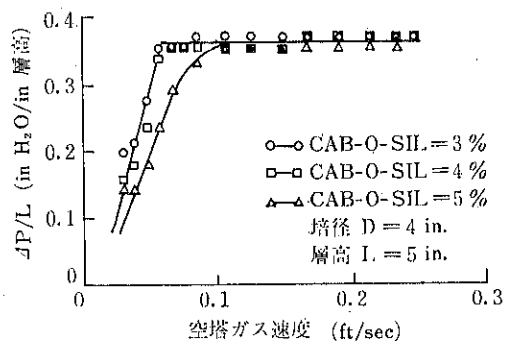


Fig. 18 小麦粉の圧損特性に及ぼす添加剤の効果

4. おわりに

以上ざっと概説したが、全貌を述べてはいないので、多少かたよった内容になった点をお詫びする。助剤、添加剤の力学的作用機構を解明するためには、助剤、添加剤のどのような性質が効果をもたらすのか、基礎的に検討する必要があると思われる。例えば、主剤、助剤の粒

度、形状といった幾何学的因子や、付着力等の力学的性質が、どのように寄与しているのか等を、個別に検討してみる必要があるだろう。特に、最近粉体力学物性の研究が活発に行われている事から、この点も考慮して、作用機構を見直すことが重要であると思われる。先述したように、助剤、添加剤を利用すれば、粉体の力学的挙動が様々変化する事から、粉体材料設計において興味ある方法の一つと思われ、今後の研究が期待される。

謝 辞

文献紹介をまとめるにあたり、ご援助頂いた名城大学薬学部大塚研究室の皆様、小野田セメント中央研究所の小沼栄一氏、名古屋大学医学部付属病院薬剤部の林弘祐先生に御礼申し上げます。

引用文献

- 1) 「粉体 理論と応用」改訂二版、丸善、324 (1979)
- 2) 神保；ケミカルエンジニアリング、[10] 33、(1980)
- 3) Nelson；J. Am. Pharm. Assoc., **44**, 436 (1955)
- 4) Craik, D. J.；J. Pharm. Pharmacol., **10**, 73 (1958)
- 5) 野田、林、伊藤、福井、藤田；薬剤学、**20**, 50, (1960)
- 6) 青木、小川、林、平山；薬剤学、**27**, 18 (1967)
- 7) 横井、榎本、高橋；薬学雑誌、**98**, 418 (1978)
- 8) 林、笠野、須原；薬剤学、**39**, 187 (1979)
- 9) 荒川、水渡；材料、**17**, 642 (1968)
- 10) 小川、平山、中島；材料、**19**, 565 (1970)
- 11) 三宅、定方、立石、豊島；薬学雑誌、**90**, 1107 (1970)
- 12) Jenike, A. W.；Bulletin 108, Eng. Expt. Stat. Utah State Univ. (1961)
- 13) P. York；Powder Technology, **11**, 197 (1975)
- 14) 岡田、平井；薬学雑誌、**98**, 1385 (1978)
- 15) 岡田、平井；粉体工学学会誌、**16**, 207 (1979)
- 16) Hirai, H., J. Okada；Chem. Pharm. Bull., **30**, 684 (1982)
- 17) Matsuda, Y., Y. Minamida and S. Hayashi；J. Pharm. Sci., **65**, 1155, (1976)
- 18) 松田、中川、谷；粉碎、[25] 21 (1980)
- 19) 弓岡、幸田、牧田；薬剤学、**26**, 127 (1966)
- 20) 弓岡、牧田；薬剤学、**26**, 201 (1966)
- 21) 青木、福田、笠原、中島；薬剤学、**27**, 103 (1967)
- 22) 青木、福田、伊勢村、吉川；薬剤学、**27**, 189 (1967)
- 23) 林、川影、高取；薬剤学、**37**, 140 (1977)
- 24) 林、須原、高取；薬剤学、**38**, 205 (1978)
- 25) Irani, R. R., C. F. Callis and T. Liu；I. E. C., **51**, [10] 1285 (1959)
- 26) Bulsara, P. U., F. A. Zenz and R. A. Eckert；I & EC, Process Design and Development, **3**, 348 (1964)
- 27) 林、川影、高取；病院薬学、**3**, 30 (1977)
- 28) 幸保；薬局、**20**, 589 (1969)
- 29) 幸保；粉体工学研究会誌、**9**, 182 (1972)
- 30) Nash, J. H., G. G. Leiter and A. P. Johnson；I & EC, Product Research and Development, **4**, 140 (1965)
- 31) 飯田、大塚；日本薬学会104年会講演要旨集30U4-3 (1984, 仙台)
- 32) 神保、浅川、曾我、羽多野、内山；材料、**18**, 541 (1969)
- 33) Rietsch, W., H. Rumpf；Chemie-Ingenieur-Technik, **39**, 885 (1967)
- 34) Rumpf, H.；Chemie-Ingenieur-Technik, **42**, 538 (1970)
- 35) 前川、坂元、武田；薬局、**25**, 1547 (1974)
- 36) 神保、浅井；セラミックデータブック '76 (工業と製品 No. 59) p. 105~110, 工業製品技術協会発行 (1976)
- 37) 八嶋、山本、堀田、荒井；化学工学論文集、**10**, 273 (1984)
- 38) Zadák, Z., J. Žezulka, J. Novotný, K. Kolář, F. Škvára；European Symposium Particle Technology 1980 (June 3-5, 1980, Amsterdam) Preprint, 327
- 39) Öner, M., T. Wakamatsu and Y. Nakahiro；破碎・粉砕の新技術に関するシンポジウム、(6) 59 (1984)
- 40) 上原、浅井、田中、神保；化学工学論文集、**4**, 639 (1978)
- 41) 上原、浅井、神保；化学工学論文集、**6**, 101 (1980)
- 42) Ryncarz, A., J. Laskowski；Powder Technology, **18**, 179 (1977)
- 43) El-Shall, H., S. Vidanage and P. Somasundaran；Int. J. Minl. Proc., **6**, 105 (1979)
- 44) 宇津木、遠藤、嘉松、浅野；材料、**28**, 810 (1979)
- 45) Bhatia, J. S.；World Cement Technology, [12] 413 (1979)
- 46) Hanna, K. M., A. E. Gamal；Powder Technology, **17**, 19 (1977)
- 47) 八嶋、斎藤、三国；化学工学論文集、**2**, 150 (1976)
- 48) Scheibe, W., H. Dombrowe and R. Herrmann；Silikattechnik, **26**, [7] 241 (1975)
- 49) Dombrowe, H., B. Hoffmann and W. Scheibe；

- Zement-Kalk-Gips, 35, [11] 571 (1982)
- 50) 三輪, 安村; 粉体工学研究会誌, 9, 293 (1972)
- 51) 青木, 小川, 林, 平山; 薬劑学, 27, 183 (1967)
- 52) 丹野, 佐々木, 橋本, 田上; 薬学雑誌, 93, 435 (1973)

- 53) Jones, L. D., M. J. Koczak and R. M. Koerner; Powder Technology, 30, 9, (1981)
- 54) Fried, E. M. and T. D. Wheelock; C. E. P. Symposium Series Bioengineering and Food Processing, 62, [69] 114 (1966)

特許一言メモ No. 63

——企業化は万分の2——

本誌 103 ページで特許の実施化率について記載したが、新しいアイデアが生まれ、研究開発を終えて特許に結実し、企業化の関門をくぐって首尾よく市場に出る率はどの位かという、これが何と 5,000 分の 1 (1 万分の 2) と、“万が一” ほどではないとしても“千三つ” (相談のととのうは千口のうちに三口ほどという意) よりも分が悪いことになる。

これは、米国 MIT (マサチューセッツ工科大) の調査で公表されたもの。とは言っても多額の開発費用と長い年月を掛け、知恵を絞って生み出された結果が報われるまでになるには並大抵ではない。(日本経済 59.10.9 より)

(技術資料室)

特許一言メモ No. 64

——特許庁への情報提供——

出願公開された特許・実用新案に対しては登録に値しないものである旨の情報を特許庁に提供することが出来る。こうして場合によっては、以後、審査を経て公告決定を受け特許権を取得するおそれのある出願を公告されてから異議申立を行うのではなく、公開の時点で牽制し、排除することもできる。又、特許庁でも審査段階において迅速で的確な審査が望まれるとの事情から情報提供については大いに奨励しているところである。この度も情報提供の促進を図るため特許庁では以下の三つの事項を実施することとなった。

1. ファクシミリ等による情報提供を受け付ける。
2. 情報提供者には希望があれば提供した情報が審査に利用されたか否かを通知する。
3. 情報提供の様式「刊行物等提出書」を利用し易い場所に設置する。場所としては、特許庁出願第二課、工業所有権相談所、万国工業所有権資料館公衆閲覧室、特許協会、弁理士会、発明協会閲覧所の各窓口に備えられることになる。

(技術資料室)

テーマ：粉はどこまで細くできるか

粉砕で粉はどこまで細かくできるか

桑原 好孝*, 菅野 善則*, 鈴木和夫*

Yoshitaka Kuwahara, Yoshinori Kanno, Kazuo Suzuki

1. ま え が き

1950年代の中頃、粉砕エネルギー則の立場から、田中¹⁾は粉砕限界説を提唱し、粉砕操作による砕料粒度の微細化に限界のあることを示した。粉砕とは、砕料粒子に物理的・機械的エネルギーを投入することによって、粒子径の減少と新しい表面積の生成を図る単位操作である。したがって、粉砕の進行の速度ならびに粉砕限界は砕料の物理的（特に強度）特性と粉砕機の操作変数（粉砕媒体の材質と大きさ、ならびに粉砕機種とその諸元）によって影響されることになる。

砕成物の比表面積と粉砕時間との関係を微粉砕の領域まで調べた実験例は多く、そのほとんどの実験結果は、粉砕時間の増大に伴って比表面積の増加量は減少し、やがて比表面積は一定値を示して粉砕限界に達する、という傾向を示している。しかも、この粉砕限界に到達する

粉砕時間が僅か数時間という実験例²⁾も報告されている。ただ、以上の傾向を示す実験例は砕成物の比表面積を測定する手段として、空気透過式による測定装置を用いているが、この空気透過式による比表面積の測定は真に近い粉体の比表面積を測定することには適さない手法と思われる。Fig. 1 に、筆者らが測定した各種粉体の空気透過式（この場合は Fisher Sub Sieve Sizer を用いた）による比表面積の測定値と、BET 法（この場合は N_2 ガス吸着）による測定値の相関を示す。粉体の表面に一層のガス分子を吸着させて測定する BET 法は粉体比表面積の真値に近い値が求められる、と考えられるが、それに比較して、空気透過法では測定に限界があり、比表面積が大きい粉体（微細な粉体）では測定値は一定値を示し、測定限界があることになる。したがって、砕成物の比表面積が粉砕時間に伴って増大したとしても、空気透過法によって比表面積を測定すれば、あたかも早

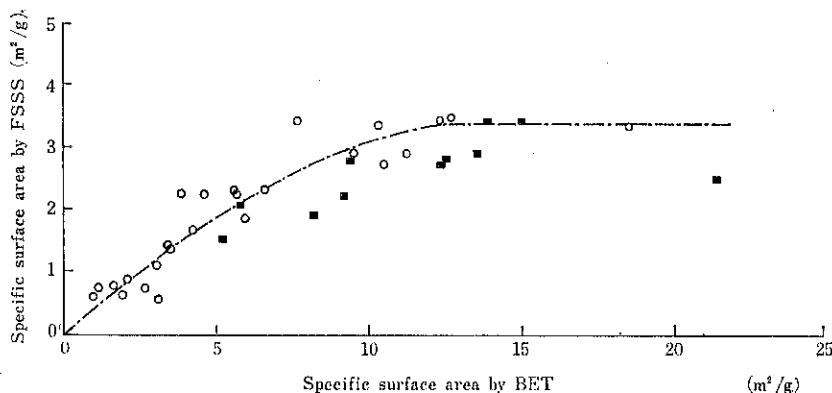


Fig. 1 空気透過法（FSSS 法）と BET 法による比表面積の測定値の関係

工業技術院名古屋工業技術試験所

(〒462 名古屋市北区平手町1-1)

Tel. (052) 911-2111(代)

No. 29 (1985)

々と粉砕限界に到達したかの如き実験結果を呈することになる。そこで本報告においては、筆者らが行ってきた研究のうち、振動ミルによる粉砕の微細化に関する実験結果を中心として述べることにする。なお、以下に扱う比表面積は、すべて BET 法による測定値である。

2. 窒化ケイ素粉体の振動ミルによる微粉砕

窒化ケイ素 (Si_3N_4) は高温まで熱的・化学的に安定であり、それ自身の結合強度が大きいことから、高温の機械的構造材料に利用しようとする試みが注目を集めており、原料合成技術ならびに成形・焼結技術に大きな関心が寄せられている。

焼結は粒子の表面ならびに表面近傍にある原子が拡散して互いに隣接する粒子間にネックを生成・成長させ、収縮を伴って一体化する現象をいう。したがって、粒子の大きさと表面積は、その粉体の焼結性に関する因子であり、粒子径が小さく比表面積の大きな粉体ほど、焼結用原料粉体としての要求を満たすことになる。この意味においては、粉砕操作は焼結用原料粉体の粒度調整のための技術として有益であるといえる。

現在、窒化ケイ素原料粉体を合成する方法としては、固相法、シリカ還元法、気相法、イミド分解法など各種の方法で製造されている。そして、窒化ケイ素の結晶相はアモルファス相、 α 相、 β 相の三つの相が存在し、温度の上昇に伴ってこの順に安定化している。そこで、これらの結晶相の粉体について、振動ミルによる微粉砕の実験結果³⁾を以下に述べる。この実験に用いた試料は、イミド分解法によって得たアモルファス (Am)- Si_3N_4 ($318.4\text{ m}^2/\text{g}$)、これを熱処理して得た α - Si_3N_4 (若干 β 相が混在 $13.8\text{ m}^2/\text{g}$)、さらに高温で処理して得た β - Si_3N_4 ($2.35\text{ m}^2/\text{g}$) の三種類である。そして、これら粉体を 15g 秤量し、種々の含水率のメタノール 212g と共に窒化ケイ素製のポットに充てんし、窒化ケイ素粉砕媒体 ($10^4 \times 10$) 830g (ミル充てん率 $J=0.7$) によって湿式粉砕した。

Am- Si_3N_4 粉体の碎成物の比表面積の粉砕時間に対する変化を Fig. 2 に例示する。この図ではメタノール中に水が 8.87% 存在する場合と、無水の場合における 200 時間の粉砕までの変化を比較したが、ここで明らかなように、無水の場合には、オリジナルの状態で $318.4\text{ m}^2/\text{g}$ という大きな比表面積を有する Am- Si_3N_4 でも、約 $360\text{ m}^2/\text{g}$ まで直線的に増加していて、粉砕の進行が認められる。しかし、メタノール中に水が存在することによって逆に粉砕時間の増加に伴って比表面積は直線的に減少していることがわかる。

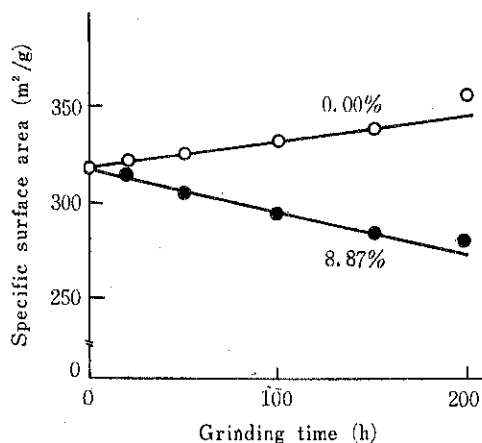


Fig. 2 Am- Si_3N_4 粉体の粉砕による比表面積の推移に及ぼすメタノール含水率の影響

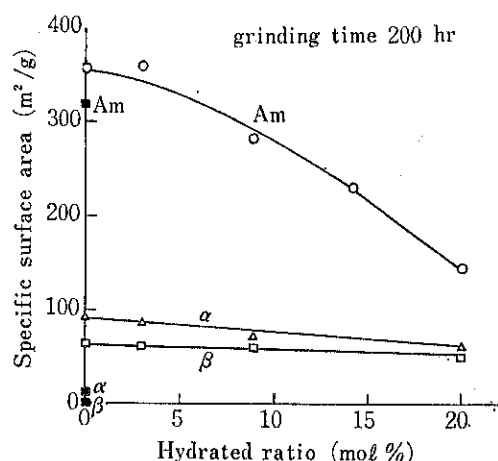


Fig. 3 結晶相の異なる三種類の窒化ケイ素粉体のメタノール中で 200 時間湿式粉砕した生成物の比表面積に対するメタノール含水率の影響

つぎに、200 時間の粉砕によって得た碎成物の比表面積のメタノール含水率に対する変化を Fig. 3 にまとめて示す。さきの Fig. 2 においても例示したように、無水メタノール中の湿式粉砕では含水メタノール中に比較して粉砕の進行に伴う比表面積増加量は大きい、メタノール含水率が大きくなるにつれて、その比表面積増加量は各結晶相の粉体とも小さくなる傾向が理解できる。また、この傾向は比表面積の大きい Am- Si_3N_4 において顕著にあらわれている。

窒化ケイ素は Si-N の共有結合性の強い化合物である。この結合を、水 (H_2O) が存在する環境下で粉砕に

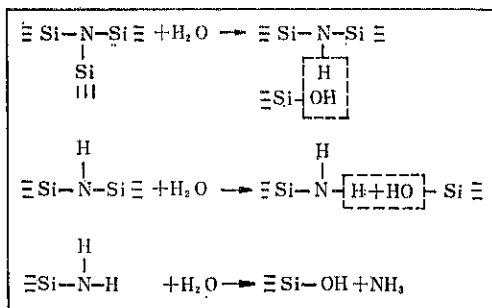


Fig. 4 Si_3N_4 と H_2O との反応メカニズム

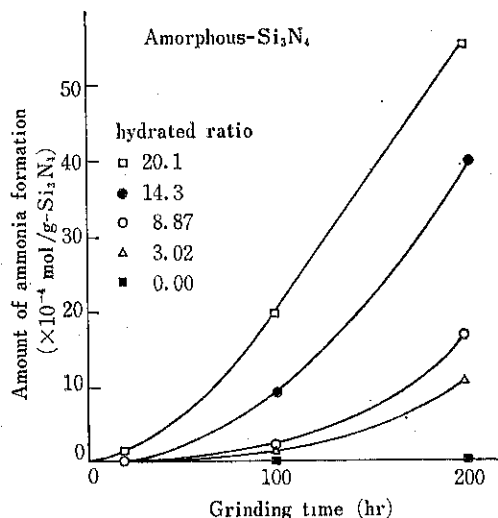


Fig. 5 粉砕に伴うアンモニア生成量の変化

よって強制的に分断すると Fig. 4 に示すような反応メカニズムで、Si の酸化が促進され、それに伴ってアンモニアが生成されると予想される。そこで粉砕に伴うアンモニア生成量をガスクロを用いて測定した。その結果を Fig. 5 に示す。この図は、粉砕に伴う比表面積の増加量に対するメタノール含水率の影響の大きかった $\text{Am-Si}_3\text{N}_4$ の場合について示したが、これにより明かなように、比表面積が粉砕時間に対して直線的に増加している無水の場合ではアンモニアの生成が認められないものの、水分が存在すると、粉砕時間に伴ってアンモニア生成量は増加しており、この傾向は、含水率が大きいほど顕著なものとなっている。したがって、Fig. 3~5 より“窒化ケイ素粉体の表面と水分とのメカノケミカルな挙動によって粉体表面が酸化して表面層を形成し、これに伴って比表面積の減少が生ずる”と考察される。そして、この現象は、比表面積が大きく結晶構造が不安定である $\text{Am-Si}_3\text{N}_4$ 粉体に顕著に出現している。

いずれにしても、 $\text{Am-Si}_3\text{N}_4$ のような極めて微細な粉体でも粉砕され、粉砕限界には到達していない。しかしメカノケミカルな挙動が伴えば、比表面積と粉砕時間との関係を見る限り、見かけ上、粉砕限界に到達する、ということは以上から明らかとなった。

以上、述べた内容は、窒化ケイ素ポットおよびボールを用いたメタノール中の窒化ケイ素粉体の湿式粉砕の実験例に關してである。そこで、つぎには、窒化ケイ素粉体をアルミナのポットおよびボールで乾式粉砕とエタノールならびにフレオン中での湿式粉砕を行った実験例⁴⁾を述べることにする。なお、この実験における粉砕条件を Table 1 に示す。

この実験によって得られた粉砕時間による比表面積の増加傾向を Fig. 6 に示すが、これによると乾式粉砕な

Table 1 粉砕条件

振動ミル諸元	
振 幅	全幅 0.3cm
振 動 数	1800rpm
ポット内容積	1.1ℓ×2
ポット材質	アルミナ
実験条件	
ボール材質	アルミナ
ボール径	1.5cm
ボール充てん量	$J=0.70$ 1530g
試料料	Si_3N_4 α : 90%
試料密度	3.18g/cm ³
試料チャージ量	$U=1.00$ 300cc 270g
媒 液	フレオン113
媒液充てん量	エチルアルコール 400cc

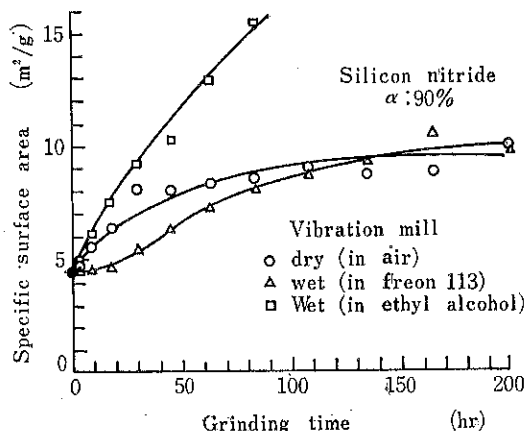


Fig. 6 粉砕時間による比表面積の増加

らびにフロン中の湿式粉碎では、田中の粉碎説に従う傾向を示しており、この実験範囲内で粉碎限界に到達している。

つぎに、Fig. 6 において粉碎限界に到達した乾式粉碎およびフロン中の湿式粉碎について、ステップスキャンニング法によって求めた X 線回折強度と砕成物の比表面積との関係を Fig. 7 に示す。ここでの X 線回折強度は、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ の [322] 結晶面を代表例にとった。そして、Fig. 7 ではオリジナル粉体の回折積分強度を I_0 として、砕成物の強度 I との比を縦軸にプロットしており、回折積分強度の低下と比表面積の増加との間に強い相関のあることが理解できる。また、稲垣⁵⁾は結晶構造のひずみをあらわすパラメータとして有効デバイパラメータの適用を提案している。そこで、彼らの提案した定義に従い、先の Fig. 6 に示した粉碎限界に到達した乾式粉碎およびフロン中での湿式粉碎についての砕成物の有効デバイパラメータ (B_{eff}) を求め、 B_{eff} とその比表面積との関係を示したのが Fig. 8 である。 B_{eff} の値が大きいことは、原子の正規位置からのずれが大きい

こと、すなわち粉体の結晶構造のひずみが大きいことを表わす。そして Fig. 8 から明らかなように、粉碎が進行して比表面積が増加するにつれて B_{eff} の値も大きくなり、粉体の結晶構造の乱れが大きくなることが分かる。そしてこの傾向は、Fig. 7 ではその差が明らかではなかったが、フロン 113 の媒液による湿式粉碎に比べて、乾式粉碎の方が顕著であることを示している。

以上のように、粉碎による比表面積の増大が認められず、粉碎限界に到達したと考えられる場合でも、投入される粉碎エネルギーは粉体の特性変化に消費されると思われる。

3. ま と め

以上述べたように、粉碎による粉体の微細化の限界は粉碎条件によって変わり、一概に結論づけを行うことはできない。粉碎とは粒子に機械的なエネルギーを投入して、その粒子の粒子径の減少と新しい表面の生成をはかる単位操作であるが、この粉碎が微粉碎の領域に達すると、投入される機械的なエネルギーは粒子の結晶子径の減少（粒子径の減少ではない）、結晶構造不整の増大、さらにはメカノケミカル反応などに消費されるようになると考えられる。そして、これらに消費されるエネルギーと、粒子に加えられる正味のエネルギーとが平衡に到達したとき、それが粉碎の限界になるのではなかろうか。

参 考 文 献

- 1) 田中達夫：化学工学，18，160 (1954)
- 2) 西竹茂樹：材料，16，337 (1967)
- 3) 菅野，鈴木，桑原：窯業協会誌，91，386 (1983)；
菅野，鈴木，石塚，桑原：日本化学会誌，6月号掲載決定 (1984)
- 4) 鈴木，桑原，水野：粉体工学会誌，20，82 (1983)；
桑原，鈴木：粉碎，[27] 4 (1983)
- 5) 稲垣，中：材料，27，604 (1978)

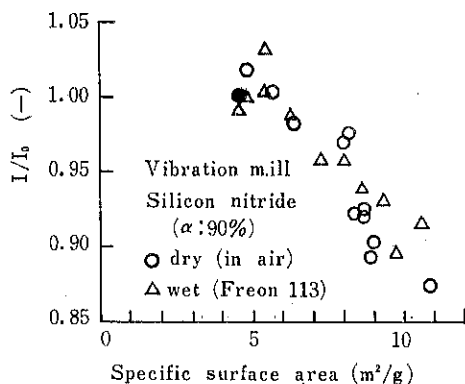


Fig. 7 比表面積と積分強度の関係

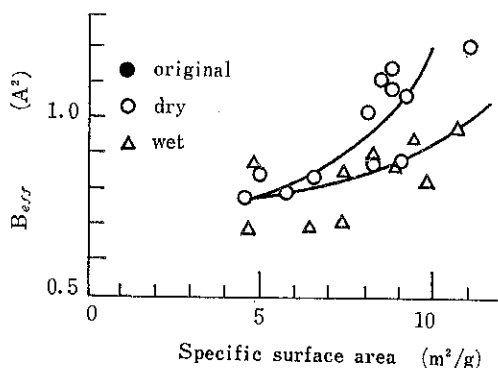


Fig. 8 粉碎による比表面積の増加と結晶構造の乱れ

テーマ：粉はどこまで細かくできるか

湿式遠心法による微細粒子の分級

田中善之助*

Zennosuke Tanaka

1. 緒 言

ファイン・セラミックスで要求されるサブミクロン粒子の製造には、気相反応法、沈殿法等の化学的な方法と、粉碎・分級による機械的な方法がある。後者で必要なサブミクロン領域の分級は工業的にはまだ確立されているとはいいがたく、多くの問題を含んでいる。方式としては、乾式分級と湿式分級があるが、いずれも重力沈降では困難であり、遠心力または慣性力の利用となる。分級の良し悪しは分散で決まるといっても過言でないが、この点では湿式が乾式に勝ると考えられる。ここでは、湿式遠心沈降分離について検討を行ったので報告する。

2. 実験装置及び方法

実験は Fig. 1 に示す円筒型の分離機と清澄機、及び Fig. 2 に示す分離板型の清澄機の遠心分離機について行った。供試粉体は炭酸カルシウム ($D_p=0\sim 8\mu\text{m}$, $\rho_p=2.71\text{g/cm}^3$) で、これを水に懸濁させ、1~5 wt% 程度の濃度とした。なお分散のため、試料の約 0.3wt% 程度の分散剤（ヘキサメタリン酸ソーダ）を添加した。測定はかく拌混合した懸濁液を遠心分離機で分級し、最大分離粒子径と回転速度、流量などの操作条件との関係を調べた。

3. 実験結果及び考察

Tubler 型及び Disk 型遠心分離機における実験結果と理論値の比較を Figs. 3・4 に示す。これらの実験値は従来の理論計算¹⁾による値とは、数十倍も異なっており、理論の見直しが必要である。

* 岡山大学工学部工業化学科
(〒700 岡山市津島中3丁目1-1)
Tel. (0862) 52-1111(代)

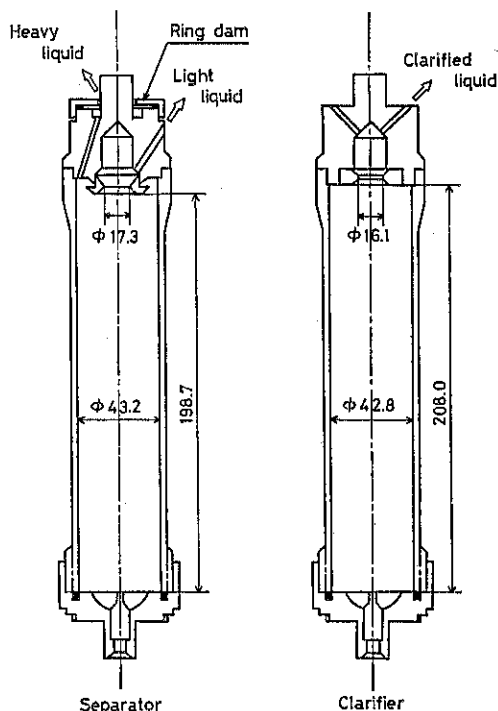


Fig. 1 円筒型遠心分離機

遠心分離機における分離粒子径は円筒型、分離板型共に、Eq. (1)で与えられる。

$$D_{Pmax} = \sqrt{\frac{18\mu Q}{(\rho_p - \rho_f)gS}} \quad (1)$$

ここで、 S は沈降面積と呼ばれているもので、従来は次式が用いられていた。

円筒型¹⁾

$$S = \frac{L\pi\omega^2(r_0^2 - r_i^2)}{g\ln(r_0/r_i)} \quad (2)$$

分離板型¹⁾

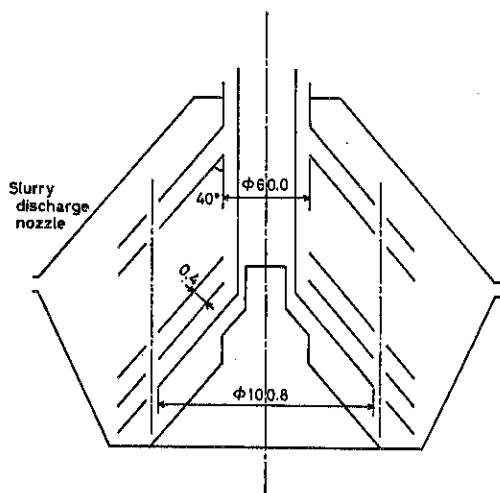


Fig. 2 分離板型遠心分離機

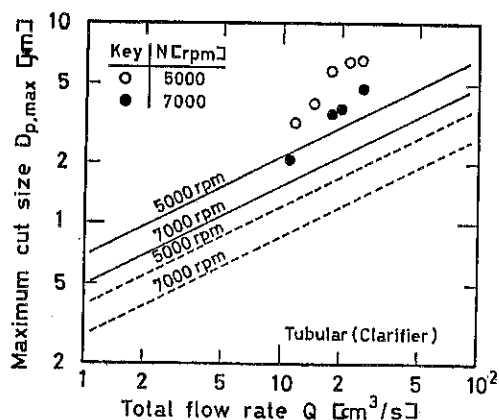


Fig. 3 最大分離粒子径 (円筒型遠心分離機)

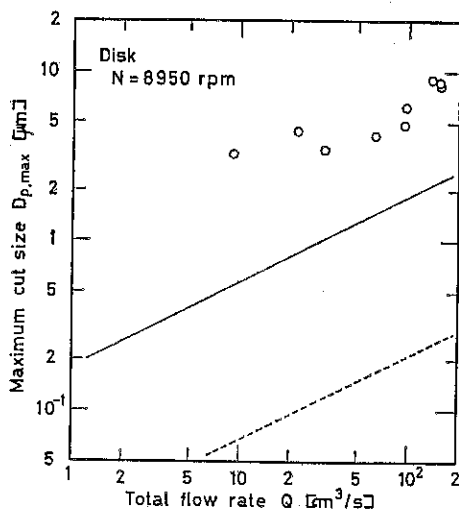


Fig. 4 最大分離粒子径 (分離板型遠心分離機)

$$S = \frac{2n\pi\omega^2(r_o^3 - r_i^3)}{3g \tan \theta} \quad (3)$$

これらによる計算値は図中の点線で示す値である。ここで粒子に働く力の釣合いを考えると分離粒子径は各々次のようになる。

円筒型

$$D_{Pmax} = \sqrt{\frac{9\mu Q}{\pi L(\rho_p - \rho_f)r_i^2\omega^2}} \quad (4)$$

分離板型

$$D_{Pmax} = \sqrt{\frac{9\mu Q}{n\pi(B/\sin\theta)(\rho_p - \rho_f)r_o^2\omega^2}} \quad (5)$$

これらの計算値は図中に実線で示す。

これらのずれは遠心機内の流れの乱れ、粒子の堆積等の影響として、理論計算値に対してさらに適当な補正が必要である。この方式の湿式分級としては、特別な改造を施さなければ、最大分離粒子径は1～2ミクロン程度が限度で、それ以下にすることはかなり困難である。

4. 結 言

Tubler 及び Disk 型遠心分離機を用いて、微細粒子の分級を行う際の分離粒子径について、検討を行った。

記 号

B : 分離板間隔	[cm]
D_p : 粒子径	[cm]
g : 重力加速度	[cm/s ²]
L : ローター高さ	[cm]
n : 分離板の枚数	[-]
Q : 流量	[cm ³ /s]
r_i : 内半径	[cm]
r_o : 外半径	[cm]
S : 沈降面積	[cm ²]
θ : 半頂角	[rad]
μ : 粘度	[g/cm.sec]
ρ_p : 粒子密度	[g/cm ³]
ρ_f : 流体密度	[g/cm ³]
ω : 角速度	[rad/s]

参 考 文 献

- 1) 化学工学便覧 4版 p.1116(1978) 丸善

閉回路粉砕の現場での実際

小沼 栄一*

Eiichi Onuma

1. ま え が き

粉砕・分級などの機械的方法のみで微粉体を製造することについては、おのずから一定の限界が存在することも事実である。しかし、その限界は果たしてどのあたりに存在するのだろうか。本稿はこの問題を念頭におきつつ閉回路粉砕において得た若干の現場経験を簡単にとりまとめたものである。

2. 分級機の重要性

微粉砕を効果的に行うためには、高効率の分級機を用いた閉回路粉砕方式が有効であることは万人が認めることであろう。Table 1¹⁾ および Fig. 1¹⁾ はセメント粉砕における一例であり、分級機の性能が①→②→③と改善されるにつれてほぼ同一仕様のボールミルにおける時産能力および処理量あたり消費動力が顕著に改善されていく状況が明確に示されている。製品の粒度分布はそれにつれてシャープになっており (Fig. 2²⁾)、製品の top size を合わせるという観点に立てば三者の差はますます増大する。

分級機の性能の影響は、細かい製品を得ようとするば

するほど顕著になるのは容易に理解されるところであろう。Table 2³⁾ は、ブレン比表面積 $6,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度の特殊セメントを製造した場合の一例であり、やはり分

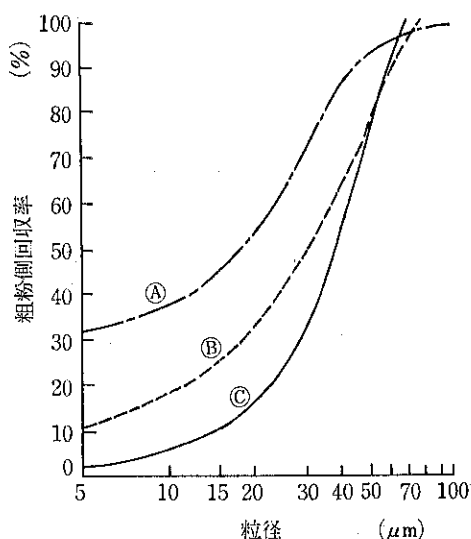


Fig. 1 Table 1 の分級機の部分回収率曲線

Table 1 分級機機種のセメントクリンカ粉砕操業実績への影響

No.	分 級 機 機 種	時産能力 (t/h)	処理量当 たり消費動力 (hWh/t)	製 品 粉 末 度		
				ブレン比表面積 (cm^2/g)	フルイ残分 (%)	
					30 μm	88 μm
A	スターテバント型	85	42.6	3,400	18	1.2
B	サイクロンセパレータ	98	38.0	3,300	18	0.6
C	O-SEPA	105	34.8	3,240	20	0.2

粉砕機；ボールミル (3,300kW)

* 小野田セメント株式会社中央研究所
(〒135 東京都江東区豊州1丁目1-7)
Tel. (03) 531-4111 (代)

Table 2 特殊セメント製造データ

分級機種種	時産能力 (t/h)	処理量当たり消費動力 (kWh/t)	ブレン比表面積 (cm ² /g)	40 μ m 残分 (%)	20 μ m 残分 (%)
A	3~5	160~260	6,000	6~8	27
B	5~6	130~160	6,000	4~5	29
C	8.5~9	95~100	6,000	2	21

粉砕機；ボールミル (720kW)

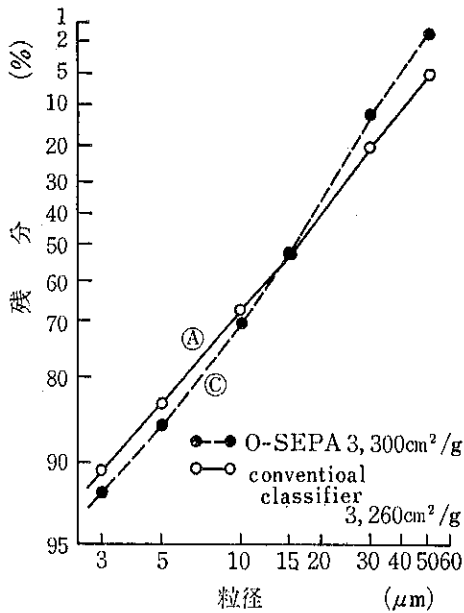


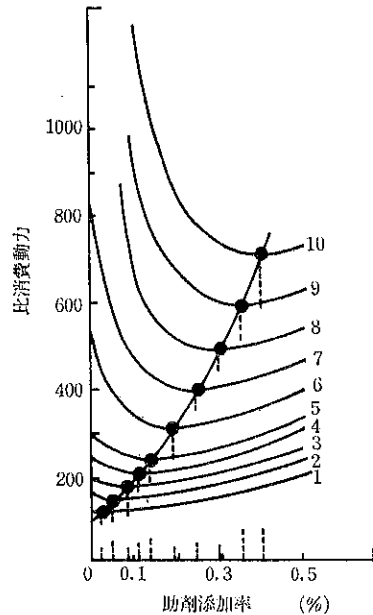
Fig. 2 セメントの粒度分布

級機の性能の差が時産能力および製品の粒度分布に極めて大きな影響を及ぼしていることが認められる。

工業的規模の微粉砕用分級機を考える場合、 d_{75}/d_{25} で表わされるような分級の鋭さも重要であるが、同時に重要なのは粗粉側分割⁴⁾現象が高い粉体濃度でもほとんど起こらないことである。分割率が大きい場合には、多量の微粉が粗粉側産物中に混入してミルへ戻り、これがクッション作用などの粉砕効率低下の一因となるからである。このために、最新開発された機種においては種々の工夫がこらされている。

3. 粉砕助剤の重要性

乾式粉砕によってミクロンの壁に挑戦するためには、粉砕助剤の使用は必須であろう。Fig. 3⁵⁾ はボールミルにおけるセメントクリンカ粉砕の実験例であり、細かい製品を得ようとするほど粉砕助剤の効果は大きく、また最適添加率は大となることを示している。Table 3⁶⁾ および Fig. 4⁶⁾ はセメントクリンカ粉砕用実操業ボールミ



1—3,000cm²/g, 2—3,500cm²/g, 3—4,000cm²/g,
4—4,500cm²/g, 5—5,000cm²/g, 6—6,000cm²/g,
7—7,000cm²/g, 8—8,000cm²/g, 9—9,000cm²/g,
10—10,000cm²/g

Fig. 3 ボールミルにおけるセメントクリンカ粉砕時の粉砕助剤最適添加率

ルにおけるデータであり、粉砕助剤 DEG などが時産能力向上に対し顕著な効果を有することが示されている。粉砕助剤は、単に粉砕時における粉体の凝集を防ぎ粉砕効率を高めるだけでなく、分級時においても粒子の分散を助け完全分級に近づく効果があり (Fig. 5⁶⁾)、これがさらに戻粉中への微粉の混入を防いで粉砕効率向上に寄与する。粉砕助剤の使用にあたっては、効果が最大となるように添加方式に若干の工夫の必要があり (例えば Fig. 6⁷⁾)、また被粉砕物の種類・性状に応じもっとも適合したものを選択する必要がある。Fig. 7⁸⁾ は、振動ミルでセメントクリンカを粉砕した場合の一例であり、やはり DEG, TEA などの使用によって大幅な改善が認められる。

Table 3 セメントクリンカ粉砕閉回路ボールミルにおける粉砕助剤の効果

実験 No	項 目 添加物の 種類量	粉 砕 量 %	電流% A		ミ ル 電 力 %	温 度 °C				Sep 差 圧 mm Ag	コットレル 電圧 万V		集 合 セ レ ン ト cm ² /g	粉 砕 量 増 加 率 %
			セ パ レ ー タ ー	ク フ ー ア リ ン グ		ク リ ン カ	ミ ル 出 粉	精 粉	Sep 出口 ガス		整流器 No			
											1	2		
1	ブランク 0%	100	100	100	100	62	129	110	(80) ↓	38	(4.4) ↓	(5.2) ↓	3300	／
2	A 0.039%	126	111.8	107.3	102.2	62.5	129	112	101	42	3.5 ↓	4.7 ↓	3100	18
3	ブランク 0%	100	100	100	100	70	130	110	(80) ↓	35	(4.2) ↓	(5.2) ↓	3250	／
4	水単味 0.4%	104.8	101.1	100.1	100	68	128	109	79 ↓	37	4.5 ↓	5.3 ↓	3300	5.8
5	DEG 0.043%	124	110.1	107.3	101.6	69	130	112	103 ↓	38	3.5 ↓	4.8 ↓	3230	22
6	ブランク 0%	100	100	100	100	68	132	109	(76) ↓	33	(4.3) ↓	(5.2) ↓	3290	／

[Note] 粉砕量増加率は比表面積 3300cm²/g で比較

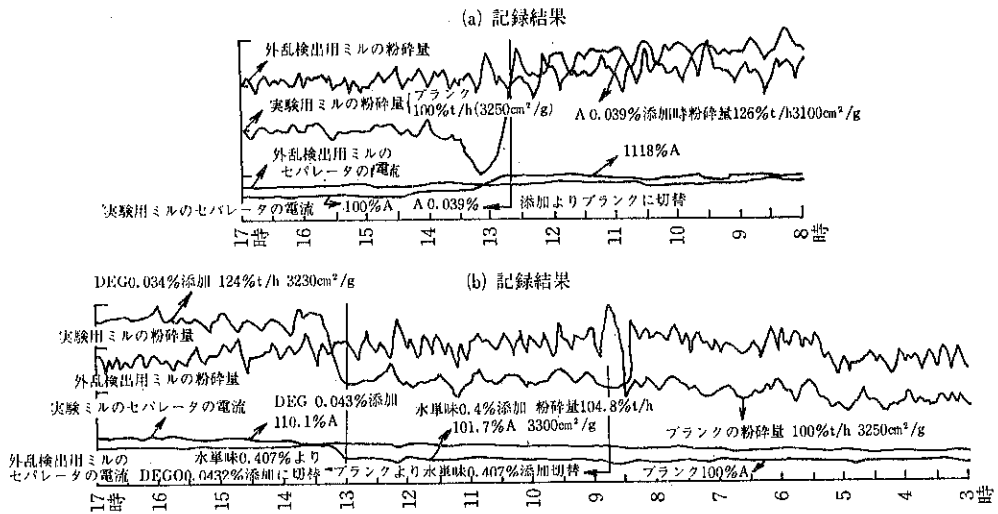


Fig. 4 粉砕助剤の粉砕量と分級機への応答例

(セメント閉回路粉砕系でミル通過量が一定になるよう自動制御が行なわれている系での自動記録結果)

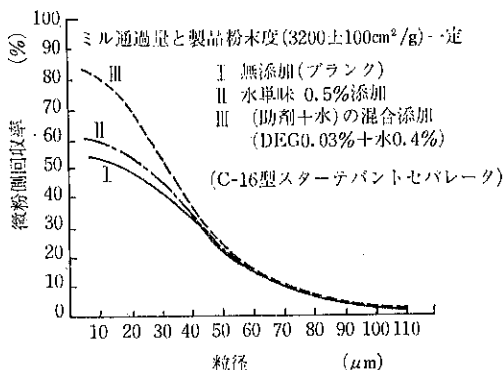


Fig. 5 セメント用分級機の部分回収率曲線への粉砕助剤の影響

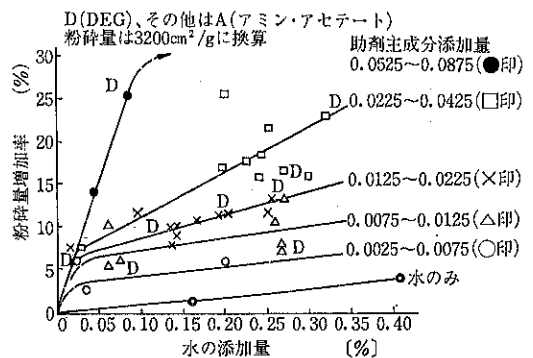


Fig. 6 水添加量と助剤主成分添加量および粉砕量増加率の関係(クリンカ粉砕閉回路ボールミル)

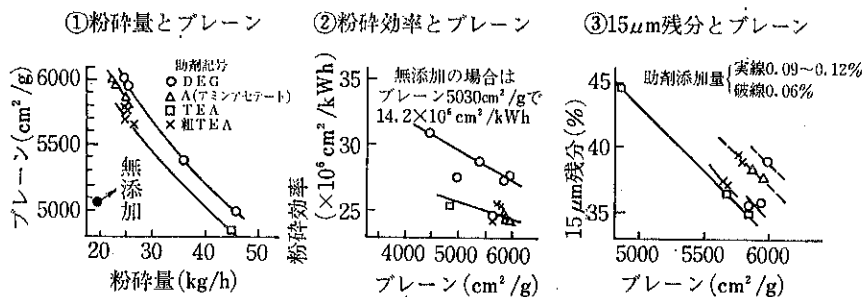


Fig. 7 振動ミルにおけるセメントクリンカ粉砕時の粉砕助剤の効果

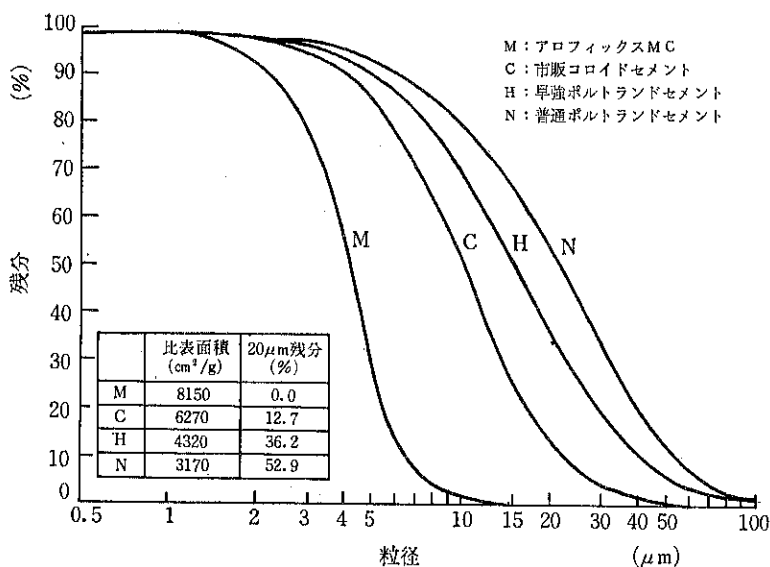


Fig. 8 アロフィックス MC の粒度分布

4. 微粉製品例

以上述べた基礎的原理をふまえて、セメント以外の微粉体製品を乾式で製造する試みがなされ、そのいくつかは工業的規模で実施可能な段階となっている。以下これらの製品例について述べる。

4.1 アロフィックスMC・DU (超微粒子注入材)^{9,10)}

ダム工事、トンネル工事などにおいて、岩盤強化をセメントミルクなどの注入材を用いて行う際、微細な空隙まで注入材が浸透しないことがあり、これがこのような工法の普及に対する障害の一つになっていた。アロフィックス MC・DU は、この点に着目し、注入材の粒度組成を従来よりもかなり微粉とし、しかも極微粉をほとんど含めぬように厳格にコントロールした点に特徴があり、すでに上越新幹線中山トンネルなどに大量に用いら

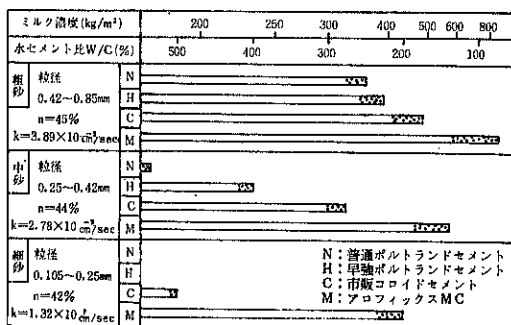


Fig. 9 アロフィックス MC の浸透試験結果

れ、すぐれた工事実績をあげている。この商品の粒度組成は Fig. 8⁹⁾ に示すとおりであり、平均粒径 4 μ m で、10 μ m 以上の粗粒子はほとんど存在しない。浸透試験の結果は Fig. 9⁹⁾ に示すとおりであり、水硬性無機質注入材の中では抜群の成績を示している。

4.2 微粉炭カル¹¹⁾

従来製紙業界においては、塗工用顔料としてカオリン・クレ輸入品が用いられてきたが、近年、保存書の変色・変質防止のための中性抄紙化傾向とあいまって、カオリン・クレから国産の安価かつ需給の安定した微粉炭カルへと切り替える動きが表面化してきている。現在、そのために湿式粉碎による高濃度重質炭カル分散スラリー（ $-2\mu\text{m}$ 90%以上）が用いられようとしてきているが、コスト面、あるいは使用にあたっての融通性などの面から、乾式法による微粉炭カルを待望する声が強かった。

本製品は、このようなユーザーからの要望に応えるため試製されたものであり、Fig. 10¹¹⁾に示すような粒度

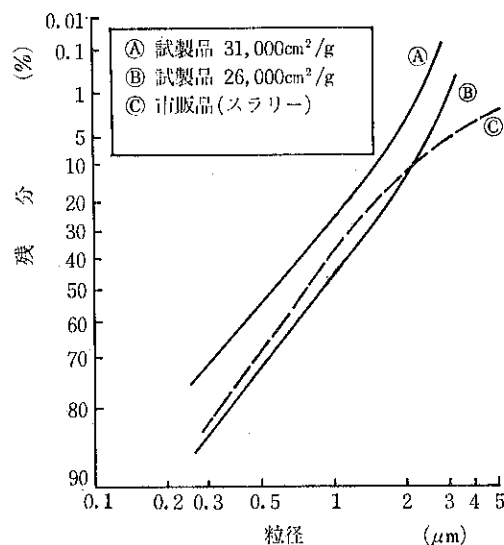


Fig. 10 微粉炭カル試製品粒度分布

分布を有している。粒度分布およびブレン比表面積は、 $20,000\sim36,000\text{cm}^2/\text{g}$ 、 $2\mu\text{m}$ 通過分 75~95%、 $3\sim8\mu\text{m}$ 全通の範囲で自由に調整することが可能であり、表面改質も可能である。製造は乾式閉回路粉碎によって行われ、トン order 以上の時産能力が可能である。

5. む す び

ミクロンオーダーの微粉体を効率よく製造するためには、粉碎・分級・混合・集塵などの個々の単位操作にみがきをかけるとともに、これらを一つのシステムに組み上げて全体として単一の工程ではなし得なかった機能を発揮させる技術が重要であろう。乾式閉回路ボールミル粉碎のようなすでにやや古典的とも思われる技術にも、未だ相当の未開拓の可能性が秘められており、これらを、一つずつ解き明かしていくことが、私達に課せられた大きな使命であると考えている。

文 献

- 1) Fukuyama et al.: AFCM Technical Symp., 5 (1984)
- 2) Onuma, Furukawa: World Cement, 15 [1] 13 (1984)
- 3) 小沼・古川: 社内技術資料
- 4) 今泉: 選炭, 12, 40 (1961)
- 5) Zadak et al.: Silikaty, 15 [3] 229 (1971)
- 6) 古川: 粉体と工業, 5 [2] 61 (1973)
- 7) 古川: 小野田研究報告, 23, 45 (1971)
- 8) 古川他: セメント製造技術シンポジウム, 29, 9 (1972)
- 9) 下田他: セメント技術年報, 36, 505 (1982)
- 10) 下田他: 小野田研究報告, 31, 85 (1979)
- 11) 古川・新田: 紙パルプ技術タイムス, [9] 1 (1983)



サブミクロン粒子粒度測定の問題と展望

荒川 正文*

Masafumi Arakawa

1. ま え が き

この数年来、たとえばファインセラミックスに代表されるような各種の新材料が次々と開発され、その原料素材として、また製造プロセスにおける加工や管理、品質の向上などに関連したサブミクロン粒子や超微粒子の話題が多い。しかし、いわゆる「粒度」という観点からいえば、この領域の粉体は工業材料としてとくに目新しいものではなく、カーボンブラックやコロイダルシリカ、コロイド炭酸カルシウムのようなゴム、高分子充填剤をはじめ顔料関係での二酸化チタン、酸化亜鉛などたちどころにおなじみの名前が出てくる。これらの工業粉体も当然、その粒度管理は永年にわたって行われてきたわけで、とくに原理的に新しい方法や装置が出現してはいない。しかし、マイコン、パソコンの普及もあって一見便利な装置が次々に発表されている。ここでは、サブミクロン粉体の粒度測定法の主なものとその問題点、とくに微細な粉体であるために発生する問題点を考えることにする。

2. サブミクロン粉体の粒度とは

粒度はその粉体の特性に対してつぎのような意味をもっている。

- (1) 微粒子物性に関して個々の粒子の体積
- (2) 表面特性に関して比表面積
- (3) 粉体の力学的現象に関して粒子の質量
- (4) 単位体積中に含まれる作用単位の数(粒子数)、すなわち粒子体積の逆数

ここで比表面積以外は一応体積の次元またはそれに関係するが、ファインな粒の場合には実用上いろいろ問題を含む。何故なら、(1)の粒子体積は主としていわゆる単

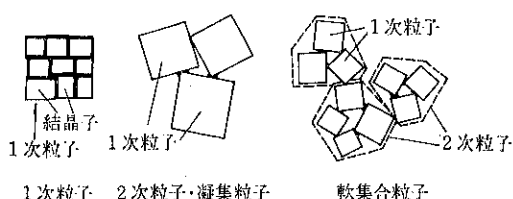
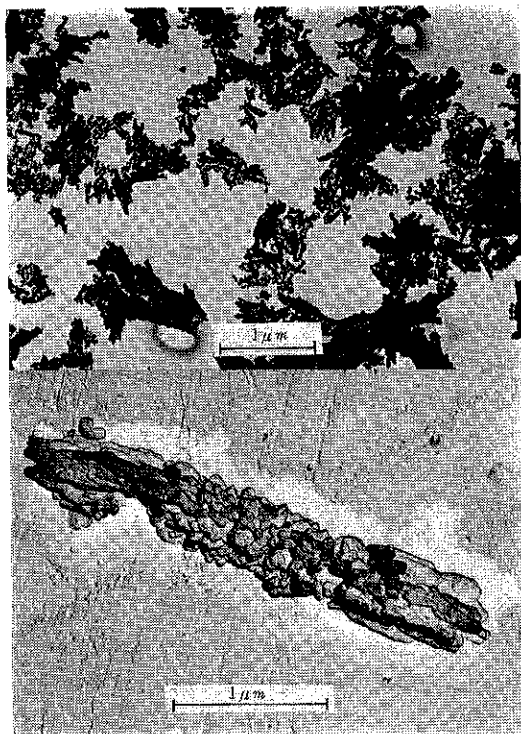


Fig. 1 粒子の状態と名称

結晶粒子であるが(3)、(4)は運動単位、すなわち強い凝集粒子ならその凝集体を1個粒子と見做すことになる。そして粉体は細くなるほど凝集しやすいことはよく知られている。ここで粒子に関する用語を統一しておこう。一般に結晶性粒子はFig. 1のようにほぼ完全結晶と見なせる微結晶の集合である。この結晶子の大きさはその物質の凝集エネルギーと表面エネルギーのほぼ釣り合った大きさと考えてもよい。核が成長した結晶子が集まって単粒子をつくるのがよくある。生成条件にもよるが、結晶子が集合するとき同じ結晶面同士で接する方がエネルギー的に楽なので集合体の構造も規則的になり、多少の乱れはあるが一応単結晶風の粒子となることが多い。このような粒子を一次粒子という。全体を構成する力がその物質本来の化学結合力だから、それに打勝つ強い力を加えないと破壊しない。この1次粒子の中で結晶子の集合時に規則的な配列をとり平行連晶を形成したものを単結晶粒子という。その例をFig. 2に示した。本来単結晶粒子とは一個の結晶子をゆっくりと成長させたものをいうが工業粉体には、むしろここに述べたようなものが多いようである。

1次粒子が表面の荷電とか、ファンデルワールス力などで凝集し、接触点での結晶折出とか焼結、固結などでかなり強く結合したものを2次粒子という。このような機構を繰返して3次、4次さらにもっと高次の凝集粒子になることもある。この接触点での作用力が弱くわずかの力で容易に分散するのが軟集合粒子いわゆるフロック

* 京都工芸繊維大学工学部
(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)
Tel. (075) 791-3211代



試料: CaCO_3

Fig. 2 (a) 小さい結晶子が集合して
(b) 一次粒子をつくる

(フロキュレーション)である。いずれにしても、この凝集力に対して反力となるのは個々の粒子の運動量だから、質量が小さいサブミクロン粒子は凝集しやすい。このことがサブミクロン粒子の粒度測定の一の原因になっている。

たとえば磁性のような微粒子物性に関係するのは一次粒子とくに単結晶粒子であり、力学的な現象に関係するのは運動単位だから、2次粒子またはそれ以上凝集した高次の凝集体でもよい。

材料素材とくに、焼結や反応を伴う場合や吸着現象などに関係するのはいうまでもなく比表面積、すなわち単位質量当たりどれだけの固相表面があるかが重要である。

以上のように定義はできるが、実際に Fig. 3 に示したような粉体をみたとき、私達が測定できる粒度とはいったいどれだろうか。途方にくれることが多いのがファインパウダーの粒度測定である。一般に化学反応で得られた粉体の一次粒子は粉砕物にくらべると粒度の揃ったものが多い。しかしこれが複雑な2次粒子を形成するから厄介なのである。愚痴をこぼしてもはじまらないから μm 以下の粒子に使えるような粒度測定の方法を並べてみ

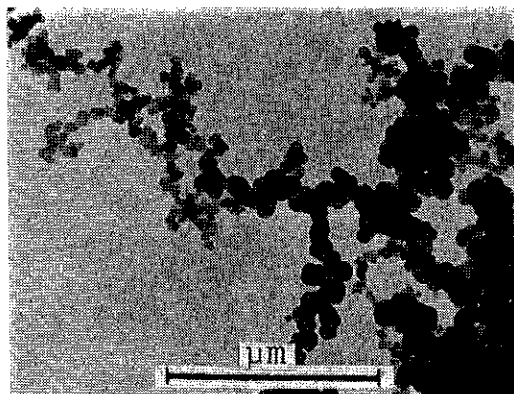


Fig. 3 (a) カーボンブラック集合粒子

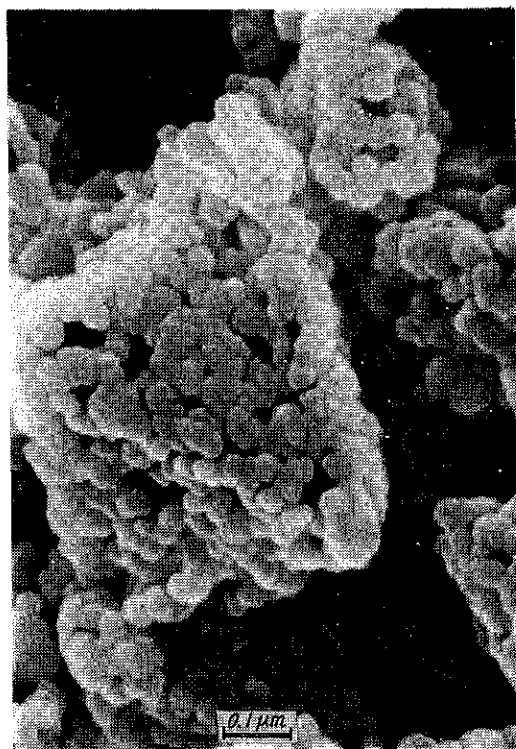


Fig. 3 (b) 固相反応で生成した形骸粒子 (SnO_2)

よう。

なお、これらの詳細は参考書を参照していただきたい。

3. サブミクロン粉体の粒度を測るため

3.1 電子顕微鏡

いわゆるサブミクロン粉体—— $1 \mu\text{m}$ 以下の粒子からなる粉体の粒度測定ではやはり電子顕微鏡が主力にな

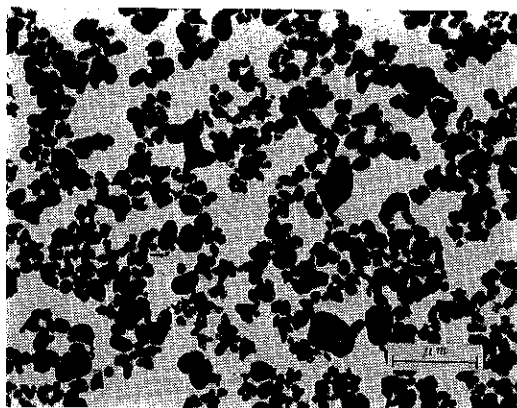


Fig. 4 ペースト法による分散状態の例

る。化学反応で製造した粉体は粒度が比較的良好揃っているものが多いから顕微鏡の欠点である統計的な誤差をあまり気にしないでもよい。しかし、本質的に凝集しやすい微粒子ではよく分散した検鏡試料をつくる技術²⁾が重要である。たとえば少量の乾燥試料にアミノ油やワセリンなどをわずかつづ加えながらよく練り、固い目のペーストをつくってそれを試料台——TEMならカーボン支持膜を用い、SEMは試料台面に少しつけて、シンナー、その他適当な溶媒中に数時間浸したものをさらに新しい溶媒で洗浄するペースト法を用いると、たいいていの粉体についてよく分散した検鏡試料が得られる。その例をFig. 4に示しておく。電子顕微鏡は個々の粒子の形状がわかるだけにその粉体の製造履歴による複雑な状態の粒子の大きさをどう判断するかが問題になる。試料の種類と使用目的によるが、新材料とくにセラミックス材料などでは1次粒子を測定する。これはこの粒子群の体面積平均径が比表面積に対応するからである。しかし、複雑な状態の2次粒子はその“大きさ”の判定が難しい。その意味でも顕微鏡法は1次粒子の測定に限った方がよい。

3.2 粒子と電磁波の相互作用

3 μm から 0.2 μm くらいの範囲の粒子による光の散乱強度はその粒子の体積に關係するから、適当な光学系をつくって、稀薄な粒子分散系を通し、個々の粒子による散乱光強度を測定してゆくと粒度分布がわかる。これは粉塵や煤煙などの粒度測定に用いられ、市販の装置もかなりあるが、ここで取りあげているような工業粉体に対しては試料分散法などに問題があり、あまり用いられない。

粉体集合系についてはX線小角散乱法が利用できる。微小粒子に入射した単色X線は粒子内にある電子で散乱

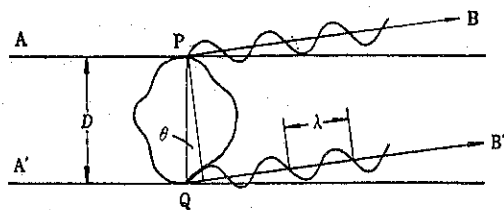


Fig. 5 粒子によるX線の散乱

されるが、散乱角が数度以内の小さい角度での散乱強度分布は粒子内に存在する電子の分布状態に依存するので粒子の大きさや形と關係する。Fig. 5のように大きさDの粒子に波長λのX線が入射したとき、粒子の両端PQから角度θでPB、QB'の方向に散乱したX線の位相のずれは、

$$QH = D \cdot \cos \theta = \delta$$

δがλに対して十分小さいとPB、QB'のX線の位相のずれは少なく相互に弱めあうことはない。θが増加するにつれてX線の強度が徐々に減少し、 $\delta = \lambda/2$ のとき0になる。さらに角度が増すと強さがふたたび増加し、ピークを経てふたたび弱くなる。δはD・θだからこの変化の状態はDが小さいほどゆるやかになる。したがって中心付近の散乱X線の角度による強度変化を測ると粒子径Dがわかることになる。粒子から散乱されるX線は粒子内のあらゆる電子について考えねばならないから粒子全体について積分せねばならない。また他の粒子から散乱したX線との相互作用——多重散乱などの効果も考えねばならない。これらの理論的な取扱いは幾つも試みられているが、いずれもかなり面倒である。この詳細はたとえば“実験化学講座4、固体物理化学”日本化学会編(丸善)などを参照されたい。

また、X線が物質を透過するとき原子がイオン化され、それがもとに戻るときに蛍光X線を放出するが、適当な媒質中に分散された粒子群から放出される蛍光X線はその粒子径に關係するからその強度を測定して粒度を求める方法³⁾も試みられている。

比較的高い結晶度の高い結晶子の集合体である粉体の回折X線強度曲線の広がりから結晶子の大きさを求める方法はよく知られている。X線回折ピークの広がりβと結晶子の大きさDの間にはScherrerの式が成立する。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

λは用いた単色X線の波長、θは回折ピークに対応するブラッグ角、Kは形状因子で約1である。この方法で測定できるのはあくまで結晶子の大きさであって一次粒子の大きさになるとは限らない。また、回折X線強度曲

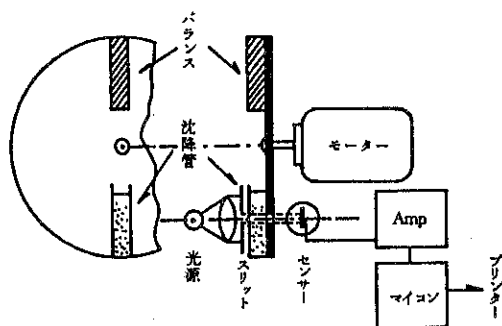


Fig. 6 光透過式遠心沈降装置

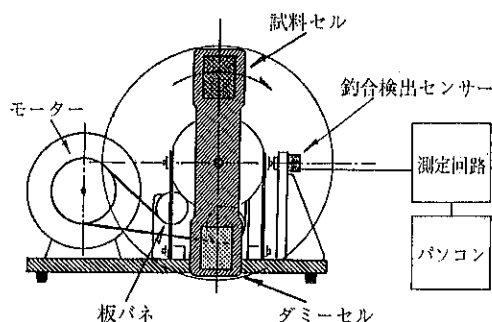


Fig. 7 釣合試験機による遠心沈降装置

線の広がりには結晶子の大きさと、格子歪みの両方の因子が含まれるから、この方法で粒子の固体物性的な構造に関するいろいろの情報を得ることができる。

3.3 沈降法とくに遠心沈降法

適当な媒質中を沈降する粒子の大きさと運動速度の関係から粒子径を測定する沈降法は一般の粉体粒度測定法として広く利用され、測定装置の種類も多い。しかし、サブミクロン領域の粒子は沈降速度が遅く、ブラウン運動の影響を受けやすいなどの問題がある。これに対する一つの解決は沈降距離をきわめて短かくして測定時間を短縮する方法で、他の一つは重力場での自然沈降でなく遠心力による沈降法である。前者については吉田、向阪の顕微鏡を用いる方法がある。後者として現在よく利用されている遠心沈降の装置は Fig. 6 のように、試料の沈降による沈降セル内の濁りの変化を透過光の強度変化で追う方式が多い。これはセルを一定速度で回転させたまま連続的に測定でき、沈降セル中に邪魔物を入れないという長所があるが、サブミクロンの粒子は光の波長と対応する。またはそれ以下の領域であるから、光の散乱などの相互作用機構が複雑で、粒子濃度と濁りの関係が必ずしも対応しない。Kaye⁴⁾ によるといわゆる吸光係数が波長の20倍程度から複雑に変化し、とくに $1\mu\text{m}$

から $0.1\mu\text{m}$ の間で約 $1/10$ になる。同様の報告は幾つもある。したがって同一試料の繰返し測定での再現性はあるが、得られた粒度分布は何が出ているかよくわからない。電磁波として光の代わりにX線を用いる方式では、波長が短かいから吸光係数の問題は無視できる。

試料セルに無接触で電磁波を使用しない方式として筆者ら⁵⁾⁶⁾ が考案した動釣合試験機を用いて重心移動を検出する方式のものがある。これは Fig. 7 のように単一セル型のローター（セルの対称側はバランスウェイト）を用いて試料の沈降による重心移動を検出して沈降速度を求め粒度分布を得る方式である。さらに、ローターの回転速度を制御して遠心力を測定中に増加させ、比較的粗な粒子から微粒子まで分布の広い試料の粒度分布を一回で求める装置も開発された。

なお、遠心沈降法においても試料に適した分散媒、分散剤の選定が重要であることは言うまでもない。

3.4 比表面積とその測定

サブミクロン粉体に対する粒度分布の測定法としては以上のようなものが一般的であるが、ファインパウダーの粒度測定の意味を考えるとどこまで粒度分布が重要だろうか。目的に適した粉体を得るまではいろいろ検討する必要があるが、これらの粉体の多くが新素材の原料であるなら、その製造に必要な反応性と焼結性などが問題なのではなかろうか。しかも前に述べたように主に反応で製造される粉体の粒度は比較的均一なのである。それなら、必ずしも粒度分布を測定しないでも比表面積を求め、平均粒子径で管理しても一応の目的は果せるのではないだろうか。それで充分かどうかは保証の限りではないが、比表面積の測定に簡単に触れておいても悪くはない。

比表面積の測定に利用されるのは主に吸着法、浸漬熱法、透過法であろう。

3.4.1 吸着法

試料粒子の表面に占有面積が既知の分子を吸着させ、その吸着量から表面積を測定するもので N_2 , Ar , Kr , などの不活性気体の低温吸着による BET 法が代表的である。標準型から、マイコン内蔵のデラックス型、簡単迅速をむねとする簡便法まで、十指にあまる装置が市販されているが、とくに粒子表面物性の議論までしなくてよければ測定操作が簡単迅速で価格も安いものを使えばよい。吸着法の場合、試料の前処理条件さえ、確実にしておけば比表面積の測定値はそれほどバラつくものではない。固体表面のいろいろの物性と関係する情報はそれなりに興味津々ということになるが、これは粒度測定とは別の話である。

3.4.2 浸漬熱法

十分に乾燥した粉体を液中に浸すと固体表面が固体-液体界面に変わる。このとき界面で発生するもろもろの現象は固体表面のいろいろの物性を教えてくれる。浸漬熱法は固体表面物性の研究にきわめて有効な方法なのである。しかし、比表面積を求めるという目的に限ればこれらの情報はむしろノイズである。そこであらかじめ粒子表面に浸漬すべき液体の蒸気、たとえば水蒸気を2~3分子層吸着させておく。この状態で粒子表面と水の間の相互作用はほぼ終わり平衡になっているであろう。すなわち試料粉体は表面だけみれば水滴（正確には水の粒子）に等しい。これを水中に浸漬すると発生した熱は粒子表面にあった水面の表面張力がなくなったことに対応する。だから発生した浸漬熱を水の表面張力で割れば試料粉体の表面積が得られる。もちろん正確には2~3分子層の水吸着膜の補正をしなければならない。この方法がもっとも正確な比表面積測定法として Harkins-Jura の絶対法といわれるものである。

3.4.3 透過法

粉体充填層に対する気体の透過性から比表面積を求める透過法は普通には流体の層流域を対象とするコゼニー・カーマン式にもとづいている。しかし、粒子が小さくなり1 μm 程度になると流体の通る流路が気体分子の平均自由行程と比較できるようになり層流の仮定からはずれてくる。すなわち、サブミクロンの粒子群の充填層では層流でなく拡散流を考えねばならない。またその方法によると0.03 μm 程度のコロイダルシリカなどでも電子顕微鏡の観察結果とほぼ一致する値が得られている。この関係を Fig. 8 に示しておく。拡散流の場合でも本質的には細孔中の気体分子の運動にもとづくものであるから、前述の吸着や浸漬熱とは原理的に異なっている。したがってこのような拡散現象が関連するような測定に用いるのが正しい利用で、比表面積測定法としては適当でない。しかし、いわゆる空気透過法は簡単な比表面積の評価法としてファインセラミックス原料粉体の評価などにもよく使用されている。コゼニー・カーマン式の適用範囲は常温常圧では0.7~8 μm 程度までで、それ以下の粉体に対しては過大な粒度を与えるから注意しなければならない。

このほか、多孔性材料の細孔分布の測定に用いる水銀ポロシメーターによって粒度分布を求めるという報告もある。この方法を組込んだマイコン内蔵のポロシメーターも市販されはじめたようであるし、新材料の特性と関連した粒度測定法として興味がある。

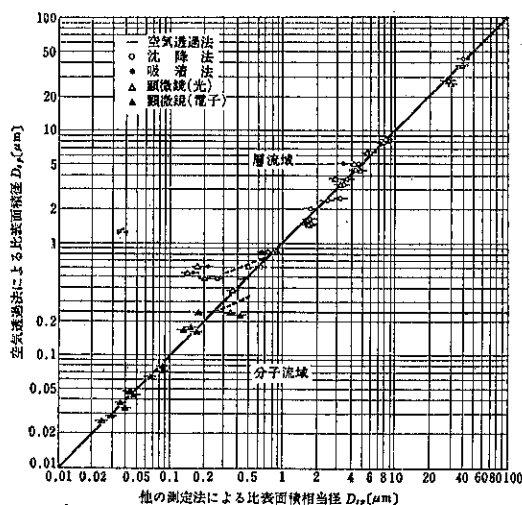


Fig. 8 空気透過法と他の測定法による粒度の比較

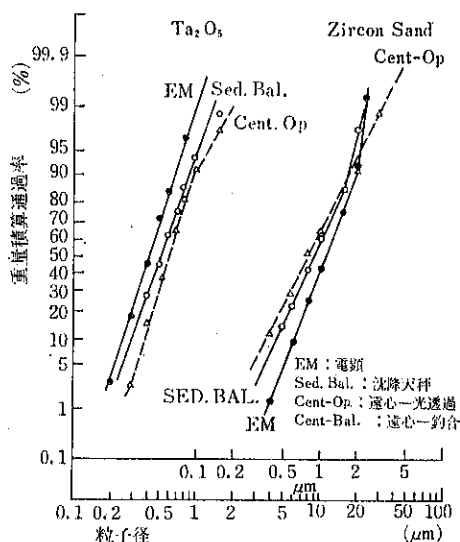


Fig. 9 Ta_2O_5 とジルコン砂の粒度分布

4. 異った測定法による結果の比較と方法の選定

以上、幾つか述べたような原理の違う方法、装置を用いて同一試料を測定した結果を2, 3眺めてみよう。

Fig. 9 はジルコン砂および酸化タリウムを電子顕微鏡、沈降天秤および光透過式遠心沈降法で測定した結果である。多少のパラッキはあるが大体一致しているとみてよからう。これに対して Fig. 10 の二酸化チタンでは、沈降天秤、光透過式遠心沈降法および釣合試験機による遠心沈降法の結果は一致するが、電子顕微鏡による測定

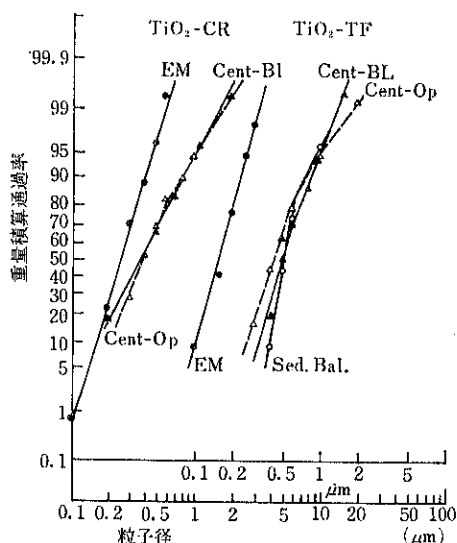


Fig. 10 TiO_2 の粒度分布

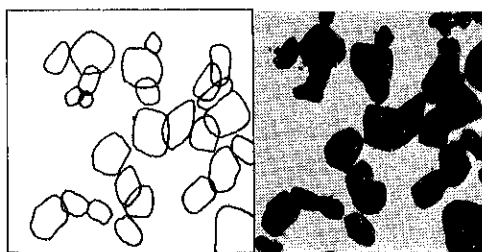


Fig. 11 集合粒子から単位粒子の推定

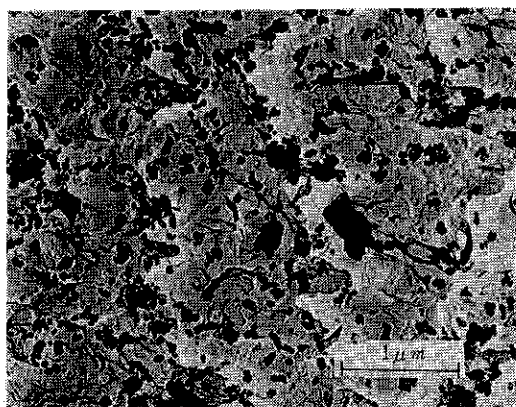


Fig. 12 ゴム中に分散した炭酸カルシウム粒子 (レプリカ法)

結果はずっと微粒子側にはずれている。電子顕微鏡による測定値はもちろん重量基準分布に換算してある。この理由は次のように説明できる。前述のように電子顕微鏡で粒度分布を測定するには個々の粒子に分散させること

が必要であるが一般には完全な分散は不可能である。数個またはそれ以上の粒子集団が存在していても、それが偶然に集っているのか強い凝集体かの区別はできないから、測定の際は Fig. 11 のように単位粒子と判定できる粒子および凝集粒子から一個粒子を推定して計測することになる。Fig. 9 のジルコン砂や酸化タリウムは強い凝集粒子を形成していないのでこの方法で測定した結果が、充分に分散条件を満足した沈降法（遠心沈降法）による値とよく一致している。しかし、その製造工程中に焼成過程を含む二酸化チタンは強い凝集粒子を形成し、単粒子のみを測定した電子顕微鏡の結果と著しく異なることになる。このような強い凝集粒子はその粉体を実際に使用したときどのような挙動をしているのだろうか。もし、凝集体が作用単位として働いている場合には個々の粒子の測定をする電子顕微鏡による値は不適当ということになる。しかし、使用時に反応をとまわず粒子の形を残している場合、たとえば塗膜中の顔料、ゴム、高分子の充填剤などは、その状態での粒子の分散状態をレプリカ法、超薄切片法、また分解能や像の解釈に多少問題があるが走査電子顕微鏡 (SEM) などを用いて観察、測定するのはできないことではない。いささか古い写真ではあるがゴム中の充填剤粒子の分散状態を示す電子顕微鏡写真を Fig. 12 に示しておく。

ここで例としてあげたものは数少ないが、他の測定方法についても本質的な問題点は変らない。とくに複雑な原理を用い、多くの仮定を含むものほど相対的な誤差は大きくなっていく。マイコン、パソコンの利用において面倒な項を定数として設定したプログラムを内蔵している装置が増加しているようであるが、他の方法との比較に際してはこれがかなり大きな影響を与えることにも注意する必要がある。

参考文献

- 1) たとえば久保, 神保, 水渡, 高橋, 早川編 “粉体—理論と応用” 改訂2版, 丸善 (1979)
- 2) たとえば, 東, 遠山著 “電子顕微鏡学実習” 共立出版 (1973)
日本電子顕微鏡学会 関東支部編, “電子顕微鏡試料技術集”, 誠文堂新光社 (1970)
- 3) W. A. Hockings: Powder Technol., 3, 29 (1969)
- 4) B. H. Kaye, “Direct Characterization of Fine-particles” p. 146. Wiley Interscience, (1981)
- 5) 水渡英二, 荒川正文, 益田達之助, 三輪修三, 佐瀬雅一: 応用物理, 32, 823 (1963)
荒川正文, 下村 玄, 今村 晃, 矢沢尚彦, 横山藤 (136頁へつづく)

粒度測定はどこまで可能か

向阪 保雄*

Yasuo Kousaka

1. はじめに

現在では高分解能電子顕微鏡を用いると超微粒子の数Åの結晶構造までもが観察できるようになってきている。本稿では電顕は対象外として、比較的手軽に行なえる流体中に浮遊した粒子の粒度測定法によって、一体どれだけ小さな粒子の粒度測定が可能かについて述べてみたい。

2. 最小粒子とは

もっとも小さい粒子とは一体どれぐらいの大きさなのか。かりに粒子をいくらでも小さく粉砕できる粉砕機があって粒子をどんどん粉砕していったとすると、極限は分子・原子の大きさに到達するであろう。しかし、そこまでいくともはや粉体とか粒子とは呼ばないので、その大分手前あたりに分子・原子とは区別されるべき粒子としての最小の大きさのものが存在するはずである。0.005 μm (5nm=50Å) 程度の大きさの粒子の電顕写真は論文で見かけるので少なくともこの程度の粒子の存在は確かである。ところで分子が熱運動で離合集散する、いわゆるクラスタと呼ばれる分子集合体の大きなものはおよそ0.001 μm といわれている。このあたりの大きさのものは気体とはいい難く、かといって液体かというと必ずしもそうではなく、どちらつかずの状態だといわれている。しかし、このクラスタが更に大きくなるとより固体としての性質を示すようになるので、そのようなものを超微粒子の最小のものと考えればよいと思われる。確証はないがそのようなものの大きさは、ものによっても異なるであろうが、大体0.001~0.003 μm ではないかと考えられている。したがって標題の問いの“ど

こまで”の究極としてまずは0.002 μm 程度の大きさを考えればよいであろう。

3. 粒度測定以前の問題としての 粒子の分散

数10Åの1次粒子を気相であれ液相中であれ分散させることは粒度測定以前の難問題である。粒子が小さくなると機械的な力による粉砕が困難のように、機械的な分散もまた困難となる。凝集粒子を分散させるには、それを何らかの障害物に衝突させるか、または凝集体を形成する個々の粒子にそれぞれ異なった力を作用させることが必要で、しかもそのときの力がvan der Waals付着力に打ち勝たねばならない。0.1 μm 程度以下の凝集粒子ではこれは容易なことではない。そこで次に期待されるのが粒子間の電気的な反発力の利用である。水中ではヘキサメタリン酸ソーダなどの添加によって粒子表面の電位がある程度コントロールできるので、粒子が互いに反発しあう環境を作ることができる。気相中においても粒子に同符号の電荷を与えて粒子間に反発力をもたせることは可能であるが、荷電粒子自らが作る電界のために粒子は管あるいは容器内壁に向かって速やかに移動し、そこに沈着してしまう。したがって気相中では低濃度(10⁶個/cm³程度以下)にして凝集を防ぐしか策がない。

4. 微小粒子に有利な測定法と 大粒子に有利な測定法

Fig.1は現在粒度測定に利用されている粒子の物理現象あるいは動力学的特性に関する諸数値の粒径依存性を示したものである。もちろんこれらの諸数値のほかにも粒度測定に利用できるものも若干はあるが、一般的でないので省略している。このFig.1で右上がりの線すなわち粒径の増加とともにこれらの諸数値が増大するも

* 大阪府立大学工学部
(〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
Tel. (0722) 52-1161(代)

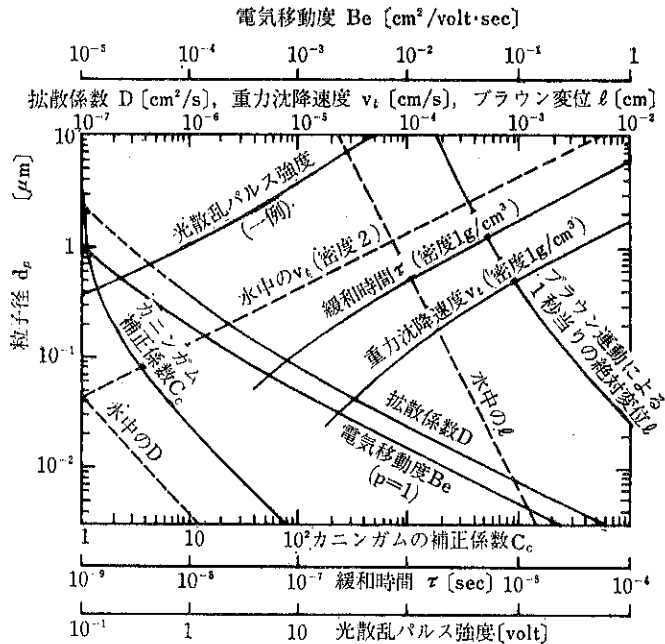


Fig.1 粒度測定に利用される諸数値

のは概して大粒子の測定に適しているが、本稿のように超微粒子を対象にする場合には右下がりの線のみを考えればよい。まずカニングムの補正係数 C_c は気相中においてのみ表われる値で（液中では常に $C_c=1$ ）、これを積極的に利用した測定法に低圧インパクト法がある。しかし、この方法によって測定できる粒径はせいぜい $0.05 \mu\text{m}$ 程度までである。このカニングムの補正係数は以下に述べるように超微粒子の測定に関与することが多い。Fig.1 で粒子の拡散係数 D とブラウン運動による t 秒間当たりの平均絶対変位 ℓ はそれぞれ次の式で与えられる。

$$D = KTC_c / 3\pi\mu d_p \quad (1)$$

$$\ell = \sqrt{4Dt/\pi} \quad (2)$$

ここで K はボルツマン定数、 T は温度、 μ は流体の粘度、 d_p は粒径、 t は時間で、Fig.1 では $t=1 \text{ sec}$ の場合を示してある。(1)、(2)式からわかるように拡散係数とブラウン運動による平均変位とは事実上同じ意味をもつ。つぎに電気移動度 B_e は、帯電した粒子が単位の世界強度中に入れられたときの移動速度で、次式で与えられる。

$$B_e = peC_c / 3\pi\mu d_p \quad (3)$$

ただし e は電気素量で、 p は粒子がもつ電気素量の数（整数）である。気相中ではこの式のように電気移動度は粒径に依存するので粒度測定に適用できるが、液相中では粒径依存性がないため適用できない。

5. どこまで小さい粒子の粒度分布測定が可能か

できるだけ小さい粒子を測定したい場合、現在のところ、上に述べたような粒子のブラウン運動に関する情報をうまく利用するか、荷電させた粒子の電界中での移動速度を利用するのが一般的である。

まず、ブラウン運動を利用する方法として、光子相関スペクトロスコピ (photon correlation spectroscopy) がある。これはブラウン運動をする粒子群に光を照射し、その散乱光強度の時間的変化から粒径を求める手法である。話を簡単にするために、Fig.2 に示すようにランダムにブラウン運動をする粒子が観測部に存在する場合を考える。これらにレーザ光を照射しその散乱光強度の時間的変動を観察すると、Fig.2 の下のような応答が得られる。このような散乱光強度の時間的変動は、2 粒子からの散乱光の干渉によって生じる。つまり、図の A, B 粒子に関する光路 l_A, l_B が、ちょうど $l_A - l_B = \lambda/2$ （ただし λ は入射光波長）となったときにフォトマルに入る光の強度が最大または最小となる。このような最大、最小の現われる時間間隔は粒子のブラウン運動の激しさ、換言すると前述のような粒子の拡散係数、さらに言い換えると粒径に関係する。したがって Fig.2 のような応答曲線から粒径が求まるといわけである。しかし実際の測定においては粒子が観測部に多数個存在す

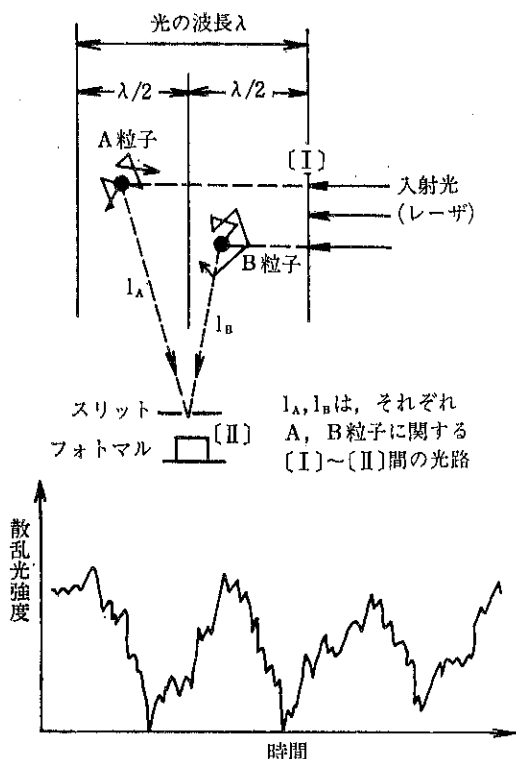


Fig. 2 光散乱スペクトロスコピーの原理

るために、この例のように簡単にはいかずかなり面倒な手続きを必要とする。すなわち散乱光強度の時間的変動をフォトマルで受けてその時間相関関数のスペクトル解析から粒子の拡散係数を算出するのであるが、そのさい光子統計理論などの複雑な理論を用いることになる。この方法はもともと高分子の分子量の測定などに利用されていたものであるが、現在では液相中の粒子測定に適用されるようになった。すでに製品化されたものがあり（たとえば日機装—NICOMP model 200）、その粒径測定範囲は $0.005 \sim 5 \mu\text{m}$ といわれ、bimodal（二つの山をもった分布の）粒子の測定もできるようになってきている。この方法は原理的には気相中の粒子の測定にも適用できる可能性があり研究がなされているが、現在のところ実用化されるには至っていない。ブラウン運動の粒度測定への応用はこれとは別のかたちでもなされている。それはディフュージョンバッテリーと呼ばれるもので、上述のものとは逆でこれは気相中でしか使えない。この原理は、細管あるいは狭い隙間をもった平行平板間の中にエアロゾルを流し、粒子のブラウン拡散によるこれらの内壁への沈着量の大小から粒径を求めるものである。つまり沈着量は拡散係数の大きい、小さい粒子ほど大となるからである。ちなみに 1 m の長さの円管内にエアロ

Table 1 1 m の長さの円管内を層流で流れるエアロゾルの管壁への拡散沈着による粒子損失割合

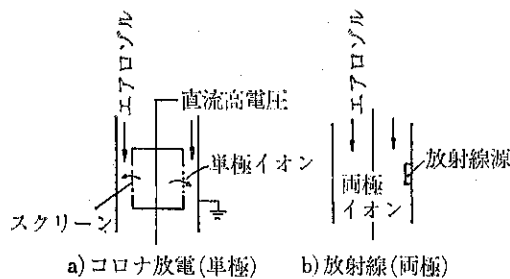
粒子径 (μm)	流量 (l/min)		
	0.1	1	10
0.001	1	0.976	0.412
0.01	0.417	0.106	0.024
0.1	0.029	0.006	0.001
1	0.003	0.0008	0.0002

ゾルを層流で流したときの管内壁への拡散沈着割合は計算によると Table 1 のようになる。一般に粒子の大きさが $0.1 \mu\text{m}$ よりも小さくなると、粒子の存在そのものを検出すること自体が困難となる。そこでディフュージョンバッテリーにおいても、その入口、出口の粒子濃度の検出には、粒子に水蒸気などを凝縮させて粗大化し、それを光散乱法などによって計数する凝縮核計数器または CNC と呼ばれるものが併用される。この CNC は、水蒸気などで飽和したエアロゾルを断熱膨張させるなどによって過飽和の状態とし、その過飽和分の蒸気を粒子表面に凝縮させ粒子を粗大化させるものである。ディフュージョンバッテリーと CNC を組合わせた方法は古くから大気エアロゾルの測定などに利用されてきたが、現在では細いワイヤスクリーンを積層状に配置した簡便な製品もできている（日本科学工業—TSI, model 3040）。この製品による粒度測定範囲は $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ といわれている。

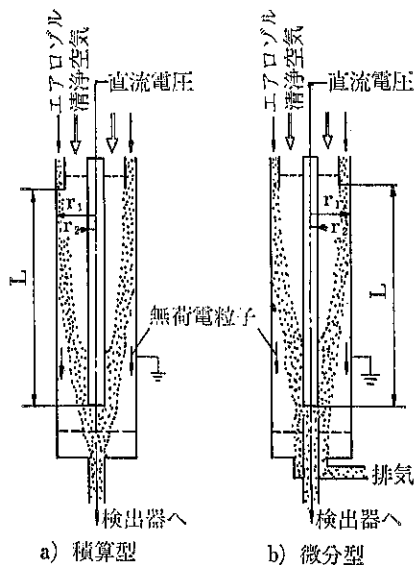
次に帯電粒子の電界中における移動速度の粒径依存性から粒度分布を求める方法は、モビリティアナライザと呼ばれ、現在エアロゾルの分野ではもっとも広く用いられているものである。この方法には Fig. 3 に示すように積算型と微分型の二つの形式があり、また粒子の荷電のさせ方として放射線源によって電離生成された正・負のイオンを拡散によって粒子に付着荷電させるものと、電気集じん器で用いられているコロナ放電を利用する形式がある。また粒子の検出法も前述の CNC による方法と粒子のもつ電気量から粒子数に換算する方法がある。積算型にせよ、微分型にせよ、図のように直流電界中での荷電粒子の軌跡を偏向させて、粒子の電気移動速度別の分級を行なう点は共通であり、前者は中心電極に捕捉されなかった粒子の全量を、後者はある一定の移動速度をもった粒子のみを取出する点に違いがある。E なる電界中における荷電粒子の移動速度 U_e は(3式)の B_e を用いて次式で表わせる。

$$U_e = B_e \cdot E \quad (4)$$

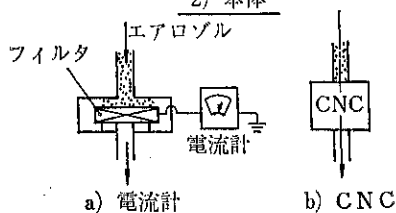
Fig. 1 の電気移動度 B_e は $E = 1 \text{ volt/cm}$, $p = 1$ の場合の値である。Fig. 2 に示した測定器は市販されており（日



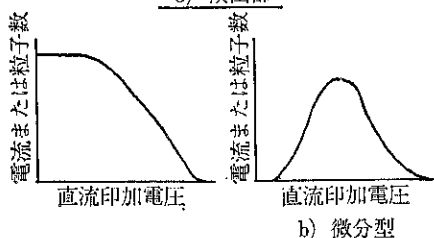
1) 粒子荷電部



2) 本体



3) 検出部



4) 検出部での応答

Fig. 3 モビリティアナライザの型式

本科学工業—TSI, 積算型 model 3030, 微分型 model 3071), 測定できる粒径範囲は積算型で $0.005 \sim 0.3 \mu\text{m}$, 微分型で $0.003 \sim 1 \mu\text{m}$ といわれている. 筆者らの研究室においても微分型のアナライザを用い, 荷電方法として Am-241 の放射線源を, 検出器として CNC を用いて, $0.002 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒子を実際に測定している. 現在, さらに小さい粒子まで測定できるよう改良中であり, これにより粒子としての最小のものまで測定が可能となる予定である. Fig. 4 に筆者らの研究室で測定したエアロゾル粒子の粒度分布の一例を示した. この微分型モビリティアナライザは他のものに比べて極めて測定精度が高く, 注意深く検定された装置で $0.005 \mu\text{m}$ の粒子を測定した場合, その精度は $\pm 0.0005 \mu\text{m}$ の範囲に入るものと考えている.

このように気相中ではいくらかでも小さい粒子の測定が可能になってきてはいるが, 実際問題として, そのような小さな粒子はブラウン拡散によって管や容器内壁に著しく付着するし, 帯電した粒子であれば, ビニール管などの帯電しやすい導管内で粒子は簡単に捕捉されてしまうので測定技術と同様これらに対しても細心の注意が必要になってくる. また CNC についても性能の良いものを使う必要がある.

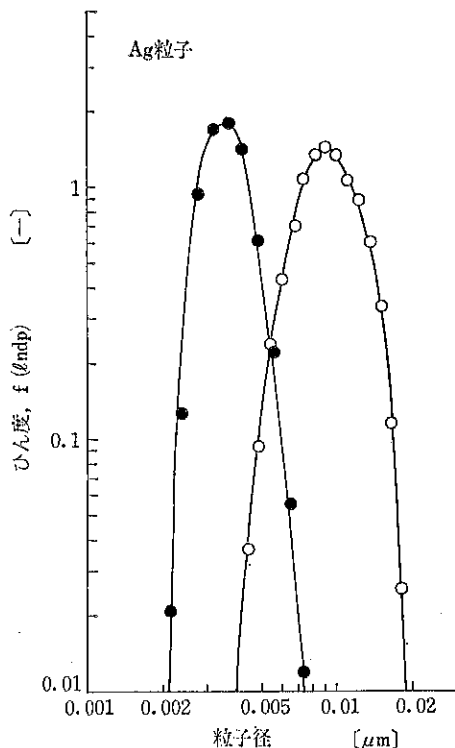


Fig. 4 微分型モビリティアナライザと CNC を組合わせた粒度測定例

6. おわりに

電頭を用いなくとも、気相中では粒子としての最小の大きさのもの ($0.001 \sim 0.003 \mu\text{m}$) まで現在測定可能になってきている。とくに微分型モビリティアナライザを用いると測定精度も極めて高い。一方、液相中での粒度測定法は、気相中におけるほどの進展はみえていないが、それでもかなりのところまでできているといえる。粒子が

小さくなると、分子・原子などの測定に從來から使われている手法が利用できる可能性が十分ある。その一例が本稿で紹介した光子相関スペクトロスコピーであり、このほかにも、稀薄気体中にノズルから噴射した粒子の減速過程を観察する方法 (TOF-Time of Flight 法または、エアロゾルビーム法) があるが、さらに新しい手法が生まれるかもしれない。

(131頁のつづき)

平, 彼谷憲美: 材料, **33**, 1141 (1984)

[2] 35 (1984)

6) M. Arakawa, G. Shimomura, A. Imamura, N. Yazawa, N. Kaya and H. Kitai: KONA,

7) 粉体工学研究会編, “粒度測定技術” 日刊工業 (1975)

特許一言メモ

No. 65

——連合商標とは——

連合商標とは、登録商標権者又は同一の出願人が受けることが可能で、自己の登録商標に類似する商標で同様の商品 (指定された商品分類による) に使用する場合、あるいは同じ商標を類似する商品に使用する場合に限って出願できるものである。

ちなみに、ホソカワミクロン㈱の集塵機には「パルスエアー」の登録商標が使用されているが、この「パルスエアー」の商標とは別に「パルセアー」という商標が同じ商品である集塵機に商標登録されている。この場合、商標の「パルスエアー」と「パルセアー」とは連合商標の関係にある。

出願に際しては、後から出願する方を先の出願 (既に商標登録されている場合もある) に連合する商標として出願する。なお、連合商標は各々独立した商標権を持つものであり、いずれか一方の商標権が失われても他方はその影響を受けることはないが、これら登録商標をそれぞれ別個に分けて他人に譲渡することは商品の出所について混同を生じさせるおそれがあるとの理由から認められていない。が、ともあれ連合商標によって登録商標の類似範囲を明確にし、その周辺を固めることによって商標侵害に対する防禦面での大きな備えとなる。

(技術資料室)

テーマ：サブミクロン粒子の物性をいかに測定するか

サブミクロン粒子の粒度測定について

神保 元二*

Genji Jimbo

1. 沈降法の復活

サブミクロン（ここでは $1\mu\text{m}$ 以下、 $0.1\mu\text{m}$ 辺りまでとする）の粒度測定として、光をはじめとする電磁波を用いる方法が広く採用されているが、その波長が粒子の dimension と一致し、あるいは近くなると、種々の補正ないし仮定が必要となる。それを避けるために波長を短かくすると、その物質透過性が増して、また別な問題を生ずる。

そこでやはり mass を直接測定する沈降法が、上記の問題点を解決する意味からも、また他の大粒径での測定がほとんど mass 直接測定法であって、それとの一貫性を保つ、という点からも、再評価されてきている。この方法が Stokes 径という工学的にもっとも普遍的な代表径を求める、という点でも注目される。

しかし、沈降法によるサブミクロン測定は、ブラウン運動の影響を除くためにも遠心法とならざるをえず、従って遠心中にどうやって mass 測定をするかが問題である。その方法として現在次のものが考えられている。

(1) ピペット法 (Fig. 1)

Joyce LoebI; ディスク・セントリフュージ (光併用)
Laydal; ピペット・セントリフュージ
Fritsch; ビペット・セントリフュージ

(2) 沈降天秤法 (Fig. 2)

ソヴェトの Sedimentograph
Muschelknautz の提案 (Nürnberg Sympo, 1975)

(3) アンバランス法 荒川・ホソカワの方法 (本談話会)

(4) マノメータ法 (圧力測定法) ?

次に考えるべき問題点を 2, 3 指摘する。

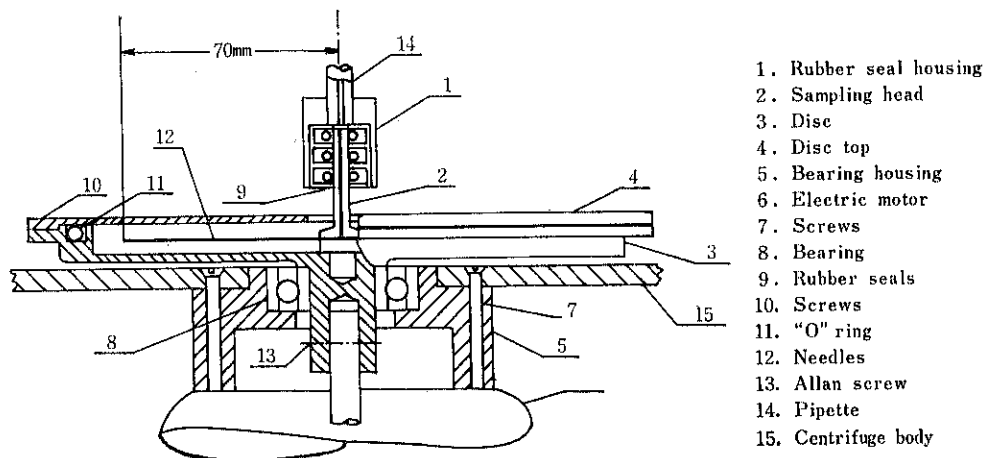


Fig. 1 Line diagram of the pipette centrifuge

* 名古屋大学工学部
(〒464 名古屋市中種区不老町)
Tel. (052) 781-5111(代)

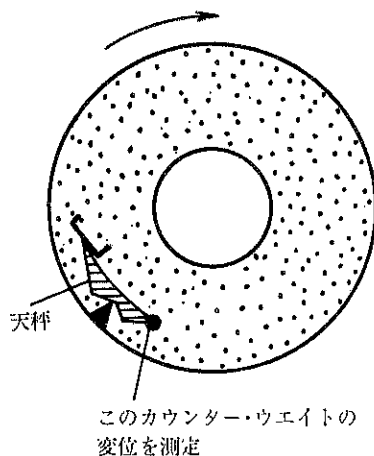


Fig. 2 遠心沈降天秤法

2. ディスクかセルか？（しだれ桜現象はあるか？）

欧米ではディスク法が優勢であるが、セル法とどちらがいいか？ディスク法では Fig. 3 のように均一沈降法と一斉沈降法が考えられるが、いずれの場合も図示したような乱れが心配。とくに一斉沈降法では界面での不均一沈降が問題になる。この点について、イギリスの Allen は問題なしというが、東ドイツでは時にこの現象を観察

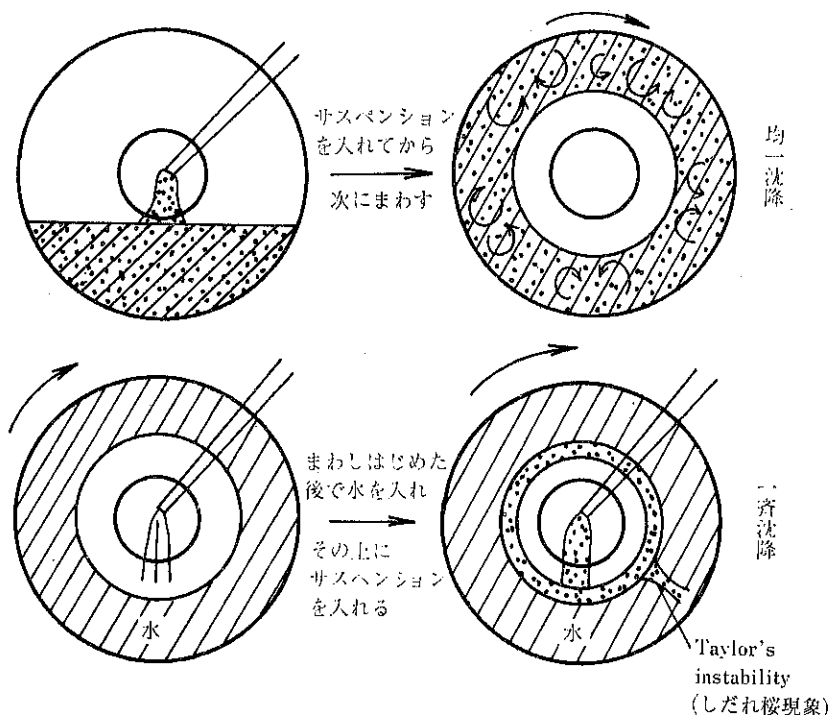


Fig. 3 ディスクタイプの問題点

していた。

その他の理由からも、セル法の方が適当と思われる。少なくともわが国ではすべてセル法が用いられている。

3. 振動のコントロールをどうするか？

ピペット法以外（ピペット法も多少はそうであるが）の方法はすべて遠心機の振動に悩まされる。とくに振動をとりだすアンバランス法では、測定時に遠心機の回転をあげていくとき、共振点を通ることはまずいであろう。そこで一般には装置全体の共振点を非常に高い方にもっていかざるをえないであろう。そのためには基礎を含めた装置全体のばね定数を大きくしなければなら

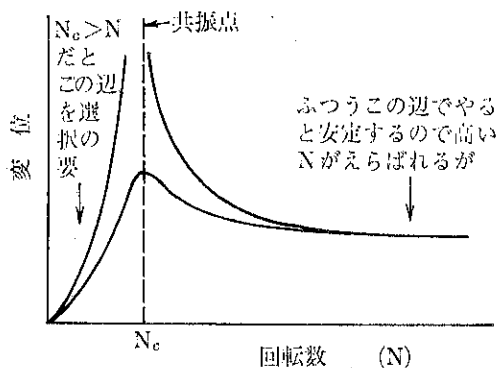


Fig. 4 振動における共振点

い、そのため装置が大型で重くなる可能性がある、この点をどう解決するか (Fig. 4).

4. 微分法か積分法か？

mass の変化量の測定原理として、累積値をとる積分法と局所的な濃度、差圧をはかる微分法があるが、前者は測定量が大きくなるという長所が、後者は精度があがるという長所があるが、遠心場では mass は大きい量となるので、この点はあまり問題にならない。その点で微分測定の方がすぐれていることは間違いない。しかし、微分法は乱れの影響を大きく受けるという欠点ももっている。アンバランス法では沈積した mass の増加と、沈降中の mass の重心移動を精度よく分離できるかどうかは1つの問題点となろう。

5. その他のつまらないようで案外大事 そんな問題点

アンバランス法では、水滴付着や、不均質蒸発によるバランスの崩れを 100%除去できるか？

ピペット法では沈降管とマンオメーターがつながっているのでサスペンションのマンオメーターへの侵入があるという問題、蒸発を防ぎにくい、という欠点の解決などが必要。

6. これからの展望

サブミクロン域の測定は、上にあげた各種の方法がより完成の域に達することによって次第に routine な方法としても利用可能となるであろう。しかし、 $0.01\mu\text{m}$ まで、などということになると、数万回転の遠心機を用いる必要がある。そのとき、どういう方法が可能か、あるいはその辺まではたして沈降法が原理的に可能なのか、これからますます問題になるであろう。また、オン・ライン測定法も課題となって浮かび上がってこよう。

—— 類似意匠とは ——

商標に連合商標制度があるように意匠にも似たような制度がある。類似意匠制度がそれである。類似意匠ということでは元となる意匠（本意匠）に対してのみ類似する意匠のことであり、本意匠の意匠権者でなければならない。その点では、制度的には登録商標と連合商標との関係とよく似ている。ところで、一方は商品に対して付けられる名称やマークに関するもの、他方は商品の模様や色彩、形状などデザインに関するものであると云う違いのほかに、連合商標の場合は独立した一つの登録商標である（独立した別個の番号を持つ）が、類似意匠の場合は本意匠と別になつては存在しないことで意匠権としてはまとまった一つの意匠として本意匠の中に含まれるも

のである。そのためか（？）、類似意匠の出願料は単独の意匠出願料の半額で、しかも登録料の一回を払い込めば登録後の年金納付は一切不要で本意匠の意匠権の消滅期限まで有効となる。

ちなみに現在、意匠の出願料は 8,400 円、登録料は 1～3 年度まで毎年 4,500 円、4～10 年度は毎年 9,000 円、11～15 年度で毎年 18,000 円であるのに対し、類似意匠の場合、出願料は 4,200 円、登録料は 4,500 円である。さて、この類似意匠は本意匠の周辺を守り固める上からも有効で、金額のわりにはきわめておとくである。

（技術資料室）

新製品紹介

ホソカワミクロン

金属微粒子発生装置

細川粉体工学研究所*

1. 概要

近年、新素材の開発は多くの産業分野において重要な課題となっており、その中で新しい機能性材料の可能性を持った金属微粒子の製造、物性および応用についての研究も活発に進められている。

ホソカワミクロン 金属微粒子発生装置 (Photo. 1) は金属塊を原料として、容易に数十 nm 程度の金属微粒子を連続的に発生させ、非酸化のまま処理して系外に回収できるように設計されたシステムであり、金属微粒子の物性研究あるいは機能性材料としての商品開発に最適の装置である。

2. 発生原理

本装置はアルゴンと水素の混合ガス雰囲気中において

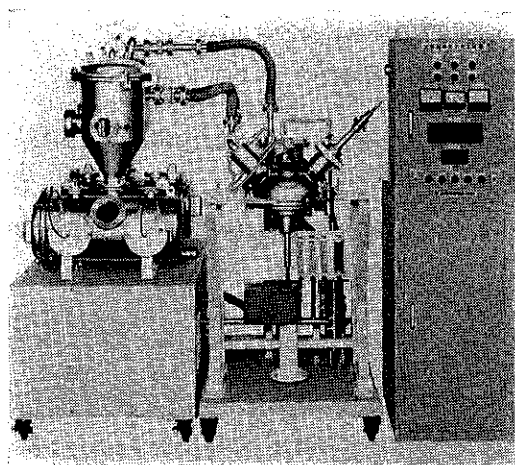


Photo. 1 ホソカワミクロン 金属微粒子発生装置

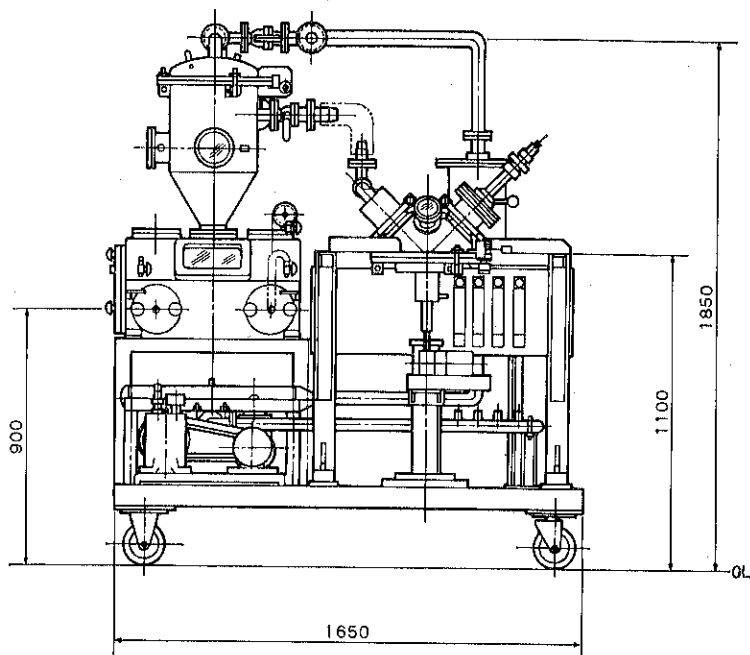


Fig. 1 装置の構成

* 細川粉体工学研究所

(〒573 枚方市稻堤田近1丁目9)

Tel (0720) 57-3721

金属をアーク溶解し、いわゆる“プラズマ状水素ガス—溶融金属”反応により金属微粒子を連続的に発生させるもので、科学技術庁金属材料技術研究所で見い出された原理に基づいている。

Fig. 2 に金属微粒子の発生機構を模式的に示す。一般に、高温アーク中では水素などの2原子分子ガスは、原子あるいはイオンに解離して一種のプラズマ状態になっている。この解離した原子状水素ガスは、分子状ガスに比べ極めて活発に溶融金属と反応し、その溶融金属中への溶解量は分子状水素ガスの溶解量よりもはるかに大きく過飽和状態となっている。そこで、溶融金属から水素が分子状ガスとして放出される際に、一種の強制蒸発現象を生じ、金属の超微粒子が発生するものと考えられている。

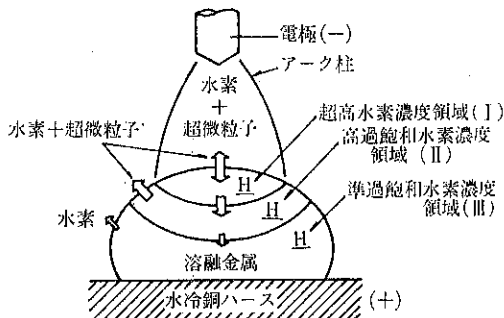


Fig. 2 金属超微粒子の発生機構模式図

3. 捕集機構

発生した金属微粒子は、テロンフィルタを使用した捕集器でガスから分離され、フィルタ前後の差圧がある値以上になった時点でアルゴンガスの逆洗により払い落とされる。本装置には2列の平行した捕集ラインが具備されているので、それらを交互に使用することにより連続運転が可能である。払い落としによって回収用ポットに集められた金属微粒子は、捕集器の下に設けられたグローブボックス中で、外気にさらすことなく表面処理を行なうか、あるいは2~3%酸素雰囲気中で徐酸化処理を行ってから系外に取出すことができる。

4. 特 長

4.1 アークプラズマ法の特長

- 1) 生産性が極めて高く、微粒子のコストを大幅に下げることができる。

- 2) 高融点金属および合金の超微粒子を製造することが可能である。
- 3) 表面状態が清浄な高純度の超微粒子が得られる。

4.2 本装置独自の特長

1) 交互切り換え捕集

並列に接続された捕集ユニットを交互に切り換えることにより、運転を止めることなく金属微粒子を捕集することができる。

2) 逆洗払い落とし

捕集器のフィルタに付着した粒子は、アルゴンガスによる逆洗で効果的に払い落とすことができる。

3) 発生微粒子の表面処理

捕集器から払い落とされた微粒子は、グローブボックス中において、徐酸化処理あるいは溶剤液中処理などの表面処理が容易に行なえる。

4) 連続的原料供給

金属原料が成型(φ30の丸棒)されている場合は、供給用モーターにより発生炉内の放電部に連続的な供給が可能である。尚、原料供給は電極間電圧を制御しながら自動的に行なうこともできる。

5. 装置の構成と概略仕様

本システムのフローシートを Fig. 3 に示す。ここで主要な機器は、金属微粒子の発生炉と捕集器およびグローブボックスからなる捕集装置である。両者に、ガス冷却用熱交換器、ガス循環ポンプ、流量計などが接続されて閉回路が構成されている。さらに、この閉回路のガス置換のための真空ポンプ、アーク放電用の直流電源、および操作盤などが付属機器として備えられている。

Table 1 に装置各部の概略仕様を示す。尚、本体重量は約 600kg、電源および操作盤の重量は約 200kg である。

6. 金属微粒子発生例

6.1 粒 子 径

本装置で得られた鉄、銅、アルミニウムの各粒子の比表面積測定結果の一例とその換算粒子径を Table 2 に、また、それらの写真を Photo 2 に示した。

これらの透過型電子顕微鏡写真に見られるように、発生粒子はいずれの場合もほぼ球形とみられ、およそ 10nm~100nm 程度に分布しており比表面積から換算した粒子径とほぼ合っている。

ガス流速が小さい程、発生粒子径は増大する傾向があり、またその分布も広くなる。

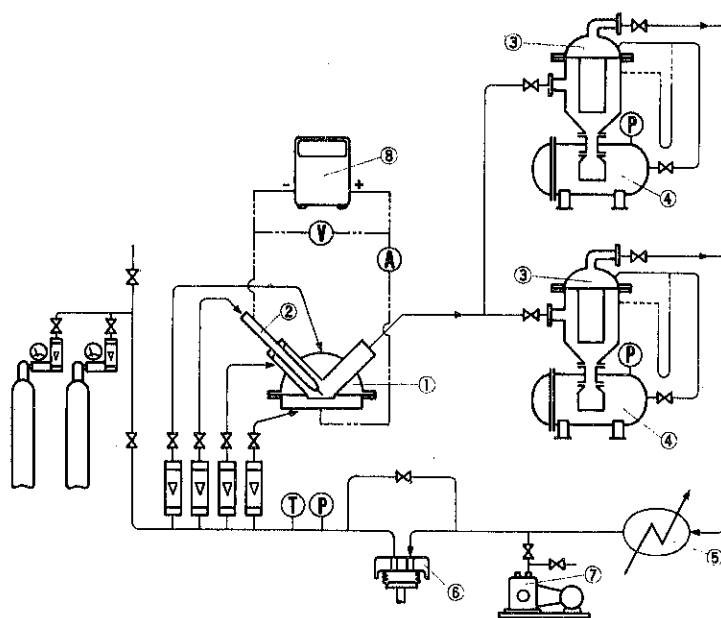


Fig. 3 フローシート

Table 1 概略仕様

① 微粒子発生炉	SUS304, $\phi 400$ ドーム形状, 水冷ジャケット式, V字構造
② 電 極	BS $\phi 30$, 水冷タングステン電極棒, $\phi 8$
③ 捕 集 器 (2台)	SUS304, $\phi 300$, H530, テフロンフィルター使用
④ グローブボックス (2台)	SUS304, $\phi 300$, L670, 回収用ポット
⑤ 熱 交 換 器	SUS304, $\phi 200$, H1200, 水冷式
⑥ ガス循環ポンプ	ダイアフラムポンプ, 0.8kW, 190ℓ/min
⑦ ガス置換用ポンプ	油回転ポンプ, 0.4kW, 180ℓ/min
⑧ アーク電源	定電流型電源, 28.5kW, 連続出力 300A 以下
供給用コントロールモータ	スピードコントロールモータ, 70W
操 作 盤	圧力計, 真空計, 温度計, アーク電流計, 電圧計

Table 2 発生微粒子の比表面積と粒子径

	比 表 面 積 (m^2/g)(BET)	粒 子 径 (nm)
Fe	49.2	15.4
Cu	20.5	32.5
Al	52.6	42.2

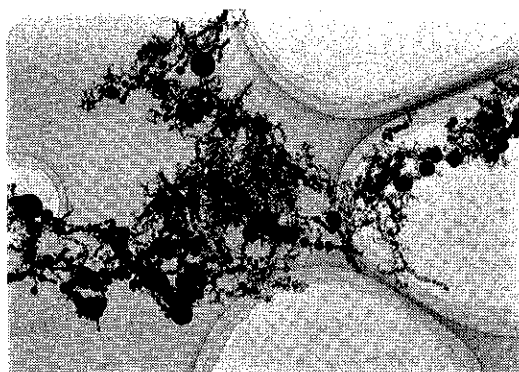
20% H_2 , 20~25V, 200A

6.2 発生速度

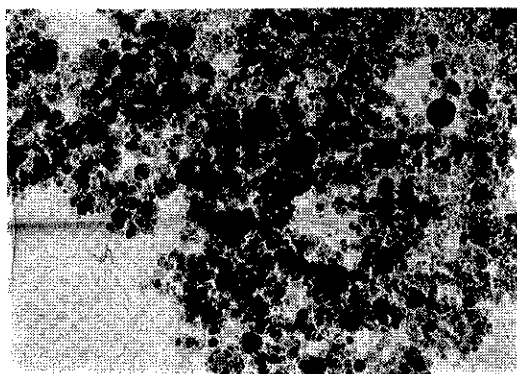
超微粒子の発生速度は、金属の種類によっても異なる

が、雰囲気の水素濃度によって大きく影響される。その一例として、アークプラズマ法による鉄の微粒子発生速度を参考までに Fig. 4 に示す。図からわかるように、水素濃度の増加に伴って粒子の発生速度も大きくなるが、水素濃度が60%以上になるとアークの点火や維持がむずかしくなり、長時間にわたり安定な運転をすることが困難になる。

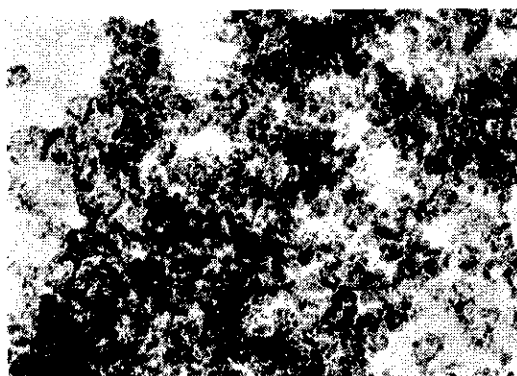
Table 3 に各種金属の発生速度の例を示す。これからわかるように、一般に沸点が低い金属程、微粒子の発生速度が大きい。



a) Fe 200 nm



b) Al 200 nm



c) Cu 100 nm

Photo. 2 透過型電子顕微鏡写真

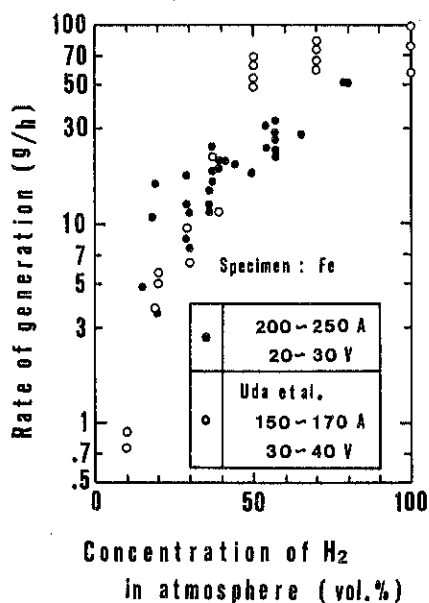


Fig. 4 水素濃度による鉄超微粒子の発生量変化

Table 3 各種金属微粒子の発生速度

金 属	発生速度 (g/hr)	金 属	発生速度 (g/hr)
Mn	1,190	Cu	18.7
Ag	337	Co	11.4
Al	71.2	Ni	4.80
Cr	126	Tl	9.05
Sc	70.6	V	1.91
Sl	9.69	Mo	0.304
Pd	30.0	Ta	0.246
Fe	15.8	W	0.214

(50% H_2 -Ar, 22~25V, 260A)

[大野, 宇田: 日本金属学会誌, 48, [6] (1984)]

参考文献

- 1) 宇田雅廣: “プラズマ性ガスによる 超微粒子化技術の開発” 工業材料, 32, [2] 110 (1984)
- 2) 藤井謙治, 猪木雅裕, 横山藤平: “アークプラズマ法による金属超微粒子発生装置について” 粉体工学会誌, 21, [2], 778 (1984)

新製品紹介

ホソカワミクロン ミクロンサーモプロセッサ

東京事業本部*

1. 概 要

間接加熱乾燥装置は、直接加熱乾燥装置に比べて、多くの利点（熱効率・排気ガス量 etc）を持っているが、伝熱面積を大きくしようとすると装置そのものが大きくなる欠点を持っていた。

本機は、広い伝熱面積を持つ伝熱羽根と混合及び輸送効果の良い攪拌羽根との二つの長所を組み合わせた新タイプの伝熱型乾燥機で、伝熱面積は4.7m²から113.6m²まで18機種をコンパクトに揃えている。

適用範囲としては、食品をはじめ化学薬品、合成樹脂、鉱産品、医薬品その他の工業における有機・無機の各種ケーキや湿潤粉粒体の連続乾燥及び工程中の加熱用、冷却用、反応用などにも使用できる。

2. 構 造

本機は、ジャケット付のトラフ内を伝熱羽根（ディスク）と攪拌羽根（ブレード）を取付けた一軸または二軸

の熱媒体が通った回転軸（ロータ）が低速回転している間接加熱乾燥機である。

Fig. 1 にミクロンサーモプロセッサの構造を示した。本体には、加熱（冷却）ジャケット①付の水平U型トラフ状の乾燥室②を設け、その一端上面に原料供給口③と他端下面に製品排出口④がある。モーターによって駆動される回転軸（ロータ）⑤には、中空扇型の伝熱羽根（ディスク）⑥2枚と、原料を攪拌・移送する攪拌羽根（ブレード）⑦2本を1組としたものを等間隔に多数取付けられ、低速で回転している。原料は、機内で連続的に攪拌・加熱・移送され、排出口部の変堰をオーバーフローして排出される。

一方、蒸気や温水などの熱媒体は、ロータリージョイント⑧を通して中空回転軸から伝熱羽根⑥内に入り熱交換を行なった後、再びロータリージョイントへ戻り回収される。またジャケット内にも熱媒体が入り伝熱に寄与している。

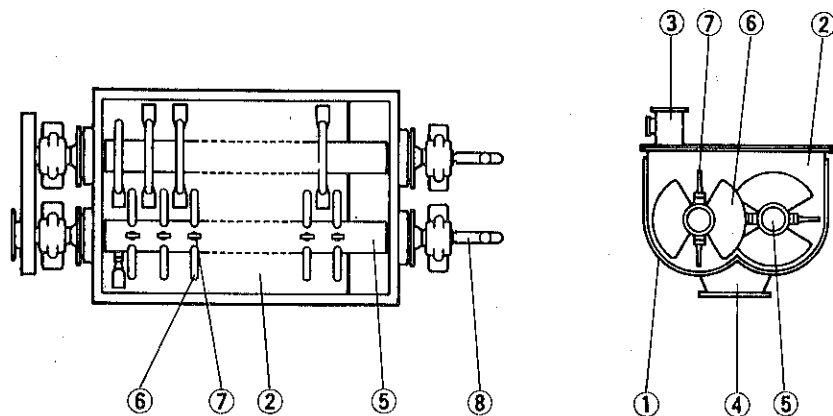


Fig. 1 ミクロンサーモプロセッサの構造

* ホソカワミクロン株式会社東京事業本部

（〒170 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号 サンシャイン60内）

Tel. (03) 986-8661代

3. 特 長

3.1 装置がコンパクトで伝熱面積が広い

攪拌羽根（ブレード）が粉粒体の混合と移送の役目を担っているので伝熱羽根（ディスク）は、粉粒体への伝熱のみの役目で良い。従って伝熱羽根自体の巾は、可能な限り狭く設計されており、伝熱羽根の取付ピッチも従来の同タイプの乾燥機よりかなり小さくなっている。従って、同一設置容積に対する伝熱面積は、従来機のものに比べて約20%増となっている。

以上のように伝熱羽根が中空回転軸（ロータ）に多数密に取付けられて全伝熱面積の大部分（約80%）を占めているため非常にコンパクトであり、又、外部への熱損失が少なく熱エネルギーを有効に利用できる。

3.2 熱移動量が多く、伝熱係数（U値）も大きい

強力な攪拌作用をもつ攪拌羽根（ブレード）は、粉粒体にあるいは容器壁面に対して強力な圧縮作用を与える。力を受けた粉粒体は、扇型ディスク（伝熱羽根）の欠損部に流れ込み膨張効果を受ける。そのため、伝熱面付近での粉粒体の動きが活発で、伝熱面より粉体材料への熱移動が効率よく行なわれる。Fig. 2 にテスト結果

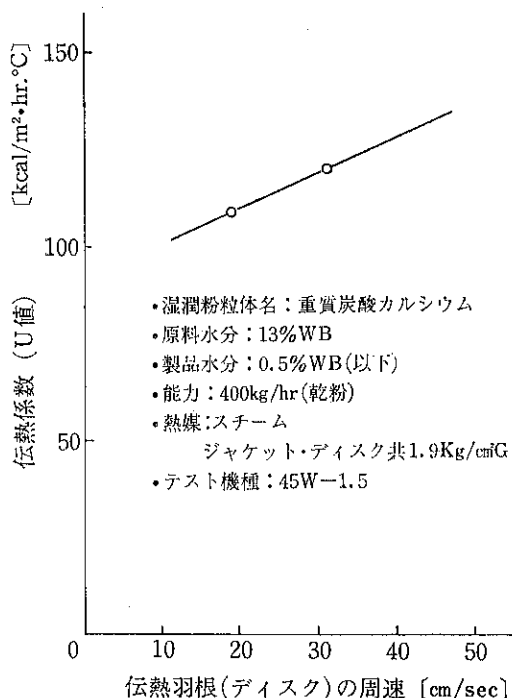


Fig. 2 ディスクの周速と伝熱係数の関係

の一例を示したが、伝熱羽根の周速が遅い時でも、U値は大きくなっている。

3.3 機内滞留時間の調整が容易

攪拌羽根（ブレード）の角度又は堰の高さを変えることによって機内における原料の滞留時間を容易に調整できるので、乾燥（あるいは冷却）のための最適条件を任意に設定できる。

Fig. 3 に伝熱羽根（ディスク）の周速と排出能力の関係を、ブレードの角度をパラメーターとして示した。ブレードの角度を変えるだけで図の様に排出能力は大幅に変化している。但し、堰高さは一定である。

次に Fig. 4 に堰高さと排出能力の関係を、周速をパラメーターとして示した。堰高さを変えるだけで大幅に排出能力は変化している。但し、ブレードの角度は一定とした。

尚、機内粉体のホールド量を一定とし、堰高さをロータの上端よりも低くすると、粉体が排出口側に雪崩れ現象を起こすが、それは排出口側から数えて2枚目のディスク迄で、それより上流側では、所定の粉面を保っている。

3.4 ダストの飛散が少ない

少量のキャリアーガスにて機内で発生した湿分を効率よく排出するので乾燥粉の飛散が殆どない。又、キャリ

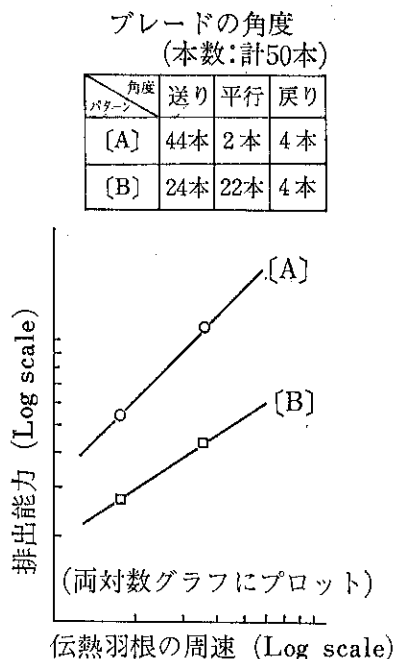


Fig. 3 伝熱羽根の周速と排出能力との関係

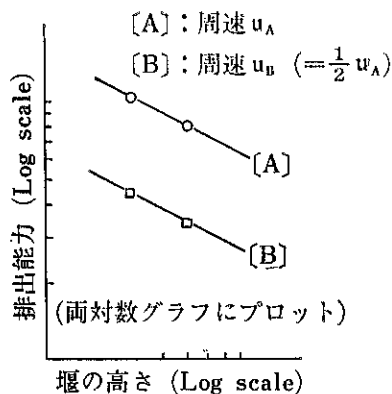


Fig. 4 堰の高さと排出能力との関係

ヤーガスが少量のため、排気ガス処理 etc の補助装置に経費を掛けなくて済む。

3.5 安定した品質の製品が得られる

攪拌羽根（ブレード）の角度を調節することにより、バックミキシングを押え、乾燥が均一化されるので安定した品質の製品が得られる。

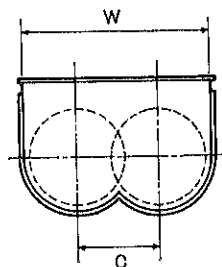
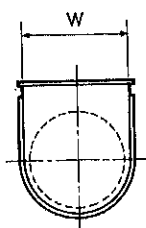
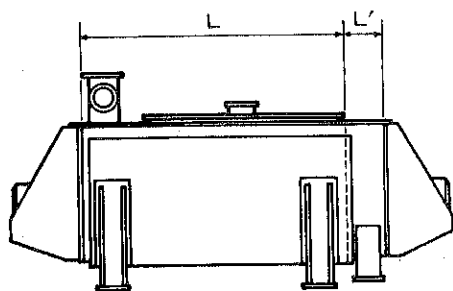
4. 標準型式仕様

ホソカワミクロン ミクロンサーモプロセッサの標準型式仕様を Table 1 に示した。

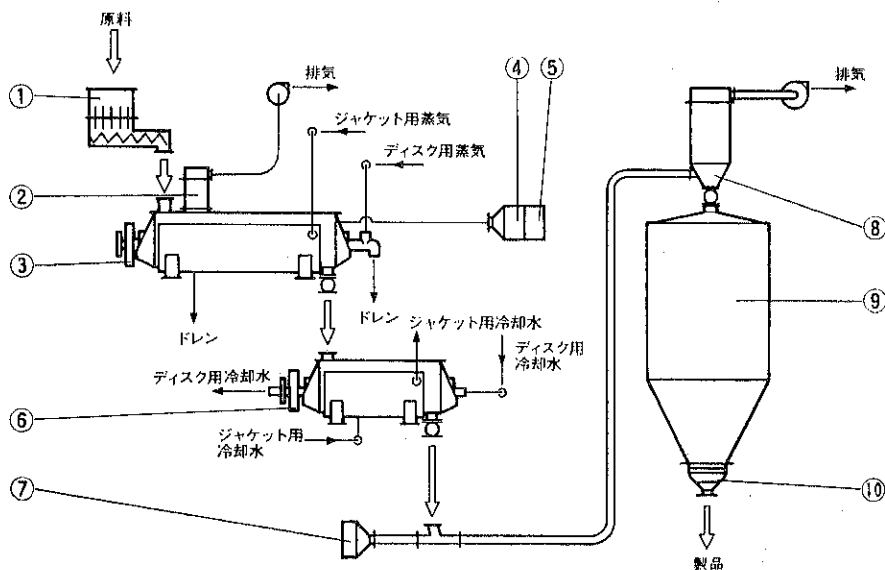
5. 装置例 (Fig. 5)

Fig. 5 にミクロンサーモプロセッサの使用例を示した。

Table 1 ミクロンサーモプロセッサの標準型式仕様



ディスク径 (mm)		450						750						1100					
記 号		45 S						45 W						75 S					
C (mm)		500						890						800					
W (mm)		200						200						200					
L' (mm)		200						200						200					
L (m)		1.5	3.0	5.0	1.5	3.0	5.0	2.0	3.5	5.0	3.5	5.0	7.0	2.0	3.5	5.0	3.5	5.0	7.0
伝熱面積 (㎡)	ロータ	2.9	5.9	9.8	5.8	11.8	19.6	7.7	13.6	19.4	27.2	38.8	54.3	12.5	21.8	31.2	43.5	62.4	87.0
	ジャケット	1.8	3.6	6.0	2.4	4.8	8.0	3.4	6.0	8.5	12.0	16.8	24.0	5.6	9.8	14.0	19.0	26.6	37.0
	合 計	4.7	9.5	15.8	8.2	16.6	27.6	11.1	19.6	27.9	39.8	55.6	78.3	18.1	31.6	45.2	62.4	89.0	124.0
有効容積 (㎡)		0.21	0.44	0.73	0.41	0.81	1.37	0.75	1.31	1.88	2.46	3.51	4.92	1.55	2.72	3.89	5.08	7.27	10.1
所要動力 (KW)		1.5~2.2	2.2~5.5	3.7~7.5	2.2~3.7	3.7~7.5	5.5~11	5.5~7.5	7.5~11	11~18.5	11~15	15~22	18.5~30	18.5~30	22~45	30~55	30~55	45~75	55~100



1	アジタ付 スクリューフィーダ	6	ミクロンサーモプロセッサ (冷却)
2	ホソカワ/マイクロ パルスエアー	7	エアーフィルタ
3	ミクロンサーモプロセッサ (加熱・乾燥)	8	ホソカワ/マイクロ パルスエアー
4	エアーヒータ	9	製品タンク
5	エアーフィルタ	10	ホソカワ/バイブラ ビンアクチベータ

Fig. 5 ミクロンサーモプロセッサの使用例

特許一言メモ

No. 67

——特 許 表 示——

商品自体に、あるいはラベルやカタログ等に「特許第〇〇〇〇〇〇号」と表示されてあるのを見かけることがある。

この表示は、特許品（実用新案、意匠、商標も同様）に対してのみ許されるもので、特許品でもないのに虚偽に表示したり、偽って広告宣伝をしたりすると、告訴ま

たは告発により、それなりの罰則（3年以下の懲役または20万円以下の罰金）が課せられる。

その意味でも、特許表示は商品の宣伝に効果があるわけで、表示するか否かは権利者の自由意志によるが、特許法ではできるだけ表示することを奨励している。

（技術資料室）

新製品紹介

ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセッサ

東京事業本部*

1. 概 要

ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセッサ（以後 FBP と称する）は、1 台で混合、乾燥、造粒、コーティングをすることのできる高効率流動乾燥機である。

現存するバッチ式流動乾燥機とは異なり、流動層下面に特殊ノズル（2 流体ノズル）がセットされている。このノズルより高圧空気及び液を噴霧することによって、流動化している粉体をより噴流化し、均一な液添造粒、コーティングを行うと共に、熱風との接触を促進し、効率的な乾燥を行なう。

本機は流動乾燥部上部にバッグフィルタを直結した一体型で、密閉構造であり機内に可動部がまったくなく、分解組立が容易な構造のため、医薬品、食品、飼料、化学薬品等の分野に幅広く使用されている。

2. 構 造

Fig. 1 に示すように、原料投入口①よりスクリュウコンベア、ニューマチックコンベア等で投入された原料は、熱風(冷風)入口②より入った熱風(冷風)によって、流動板上で流動化される。流動板には 2 流体ノズル（最低 2 本）③が取付けられており、このノズルには高圧空気供給口④と液体供給口⑤が接続している。熱風により流動化された粉体は、高圧空気ノズルより噴出した圧空により、より激しく噴流化され混合乾燥が促進される。

また、液体及び可溶性物質を添加して、造粒、コーティングを行う場合には、液体ノズルより出てきた液体が、高圧空気ノズルより噴出した圧空によって、微粒子化され、粉体の中に均一に分散添加される。

熱交換の終わった湿分を含んだ排ガスは、バッグフィルタ⑥にて濾過され、ガスのみが機外に排気される。液添、乾燥、冷却等の一連の操作が完了すれば、製品は下部の製品排出口⑦より取り出される。

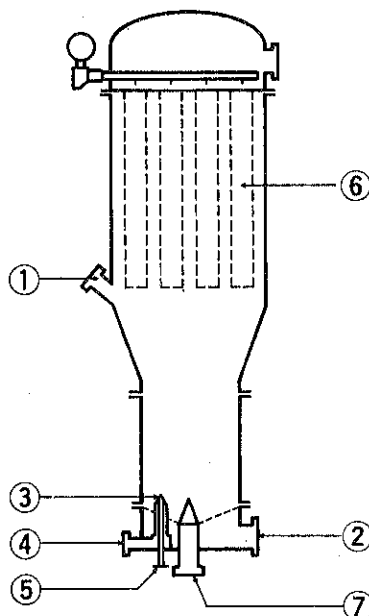


Fig. 1 ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセッサの構造

3. 2 流体ノズルの構造

次に FBP の最大の特徴である 2 流体ノズルについて説明しよう。Fig. 2 に示すように 2 重管構造となっており、外側を圧空、内側を液体が通るようになっており次のような性能を持っている。

- (1) 圧空を $1.5 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ で流した場合、液側のノズルに $+0.4 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ の圧力がかかるように設計されている。
- (2) 圧空を $0.4 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ にすると、液ノズル口で $+0.1 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ になる。

ノズルは (1) (2) の条件を満足するものが 1 種のみであり、機種が大きくなれば本数を増やすことで対処している。又液ノズル口が絶えず (+) 圧になるため、ノズル口に粉体が附着、固化することを防止している。実運転では、液添する場合圧空を $1.5 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ 以上で運転し、液添後は圧空節約のため圧空を $0.4 \text{ Kg/cm}^2 \text{G}$ に切換え

* ホソカワミクロン(株) 東京事業本部

(〒170 東京都豊島区東池袋 3 丁目 1-1 サンシャイン 60 内)

Tel. (03) 986-8661(代)

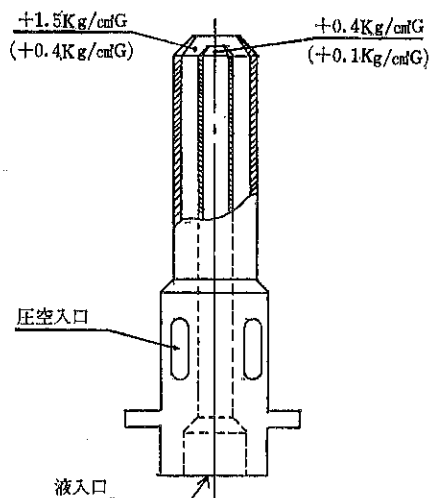


Fig. 2 2流体ノズル

て運転している。2流体ノズルであるがゆえに、ノズル口のつまりのトラブルもなく長時間にわたってゆっくりと液添することができる。

低温で固化するような油脂等の添加では圧空、液体共に加熱し流動を良くして噴霧する。

2流体ノズルの材質は SUS 316 であり色々な薬品に対応できるようにしている。

4. 同類他機種との比較

同類他機種との比較を Table 1 に示す。

5. 型 式

ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセッサの型式と標準仕様を Table 2 に示す。

6. 主なる用途

FBP は各分野で混合、造粒、コーティング、乾燥と色々特長のある使われ方をしている。

A) 製 薬 工 業

① 混合目的

大量のキャリア中に極く少量の有効薬材を溶剤に溶かして噴霧混合、乾燥を行う。

② 造粒目的

錠剤製造工程で打錠機への供給をスムーズにするための造粒、整粒。

③ コーティング目的

酸化防止剤、吸湿防止剤、溶解調整剤（体内での溶解速度調節用）のコーティング。

④ 乾燥目的

各製造工程で出る湿粉の乾燥、特に低融点物質の乾

Table 1 同類他機種との比較

項 目	F B D	他 機 種
滞 留 量	ノズルが流動層の下面にあるため、ノズルの高さに関係なく変化させることができる	ノズルが流動層上面にあるので流動層との間隔をある程度一定にしなければならず制限がある
ノズルへの粉体の付着、つまり	ノズルの液出口が断えず(+)圧になるため粉体の付着、つまりがない	流動層より飛び出すダスト側にあるためノズルの周囲にダストの付着が多い→つまりやすい
液滴と粉体の接触性	液は流動粉体中に直接吹き込まれるので確実に粉体に添加される	液滴粒子が細かいと流動エアに同伴されて排気側に逃げてしまう
圧空の圧が高い場合	ジェットミル効果が表われ造粒品が破損される場合がある	流動層上面の微粉を巻き上げダスティングが激しくなる
流動層高さが低い場合	300 mm 以下ではエアの吹き抜けがあり液と粉体の接触効果が下る	あまり低いとスプレー液が直接流動板に当たり均一添加ができない

燥。

B) 食 品 工 業

① 混合目的

特に液体と粉体の混合が多く、インスタントスープ、インスタントソースへの油脂、脂肪の分散混合。スキムミルクへの植物性油脂の分散混合。

② 造粒目的

幼児用インスタントオートミル等の水溶性を良くするための加温造粒、乾燥、冷却。

③ コーティング目的

粉末トマト、ジュース等の味、色を保つための酸化防止剤、吸湿防止剤の噴霧コーティング。

④ 乾燥目的

ブドウ糖等の低融点物質の乾燥。

C) その他化学工業

① コーティング目的

肥料が地中で緩慢に溶解するよう、溶解調整剤の噴霧コーティング。

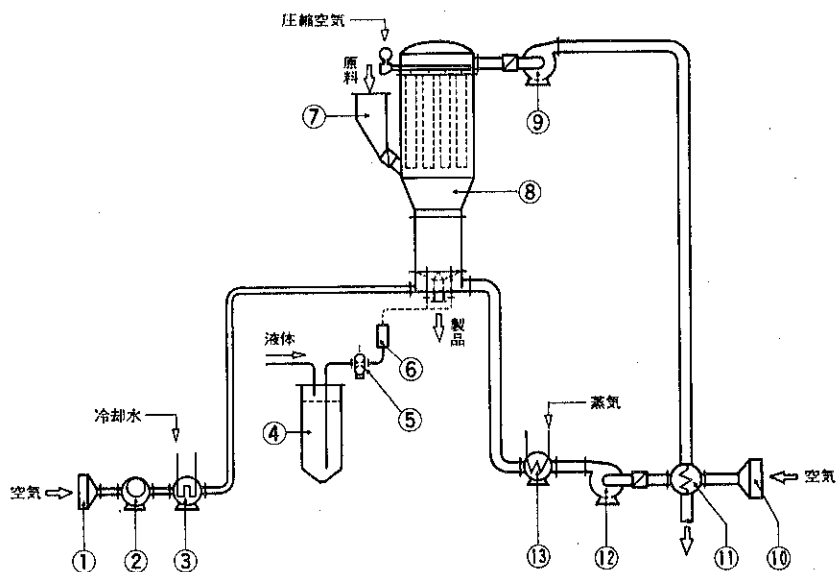
代表的使用例のフローシートを Fig. 3 に示す。

7. 納 入 例

Table 3 に代表的納入例を示す。

Table 2 ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセスの標準仕様

型式	流動層 多孔板径 (mm)	P-BAG 型式	流動層高さ HFB (mm)	流動槽高さ H (mm)	コンカル 角度 (°)	流動層容積 (m ³)	ノズルの数 (本)	排出口 (mmφ)	空気入口 サイズ (m ²)	概略処理 風量 (m ³ /min)	1バッチ 処理量 (m ³)
LMO-056	560	CP-9-8	450	1000	84.3	0.13	4	75	0.03	15~30	0.1
LMO-075	750	CP-9-8	600	1100	89.7	0.267	8	75	0.053	25~50	0.205
		CP-16-8			85.7	0.298					0.223
		CP-16-8			—	0.568					0.436
LMO-095	950	CP-21-8	750	1400	87.6	0.568	12	200	0.085	40~80	0.436
		CP-25-8			84.5	0.618					0.803
		CP-25-8			—	1.165					0.896
LMO-125	1250	CP-37-8	900	1600	87.8	1.165	24	200	0.147	75~150	0.896
		CP-45-8			85.1	1.247					0.959
		CP-37-8			—	1.784					1.372
LMO-150	1500	CP-45-8	1000	1800	89.6	1.784	32	200	0.21	100~200	1.372
		CP-57-8			87.1	1.888					1.452
		CP-69-8			84.8	1.992					1.532
		CP-45-8			—	2.480					1.907
LMO-170	1700	CP-57-8	1050	2000	—	2.480	40	300	0.27	130~250	1.907
		CP-69-8			88.1	2.480					1.907
		CP-78-8			86.1	2.595					1.996
		CP-97-8			83.9	2.714					2.087
		CP-57-8			—	3.905					3.003
LMO-200	2000	CP-69-8	1200	2200	—	3.905	52	300	0.38	180~380	3.003
		CP-78-8			—	3.905					3.003
		CP-97-8			88.3	3.905					3.003



機 械 名		機 械 名	
1	エアフィルタ	8	フルイドベッドプロセッサ
2	コンプレッサ	9	ファン
3	エアークーラ	10	エアフィルタ
4	液体タンク	11	熱交換器
5	液体圧送用ポンプ	12	ファン
6	フローメータ	13	エアーヒータ
7	原料ホッパ		

Fig. 3 フルイドベッドプロセッサの使用例

Table 3 フルイドベッドプロセッサの納入例

	機 種	原 料 名	用 途
食 品 工 業	LMO-056	粉末スープ	油脂添加 造粒 乾燥
	LMO-095	粉末スープ	油脂添加 造粒 乾燥
	LMO-095	粉ミルク	造粒 乾燥
	LMO-040	馬鈴薯澱粉	乾燥
	LMO-125	ココア	造粒 乾燥
	LMO-056	イースト	活性イーストの乾燥
	LMO-125	ゼラチン	油脂によるクエン酸のコーティング
	LMO-056	クエン酸	造粒 乾燥
	LMO-200	塩化コリン	ミリカ、コーンキャブに塩化コリン吸着乾燥
製工 薬業	LMO-040	ビタミン、アミノ酸	造粒 乾燥
	LMO-060	過ホウ酸ナトリウム	造粒 乾燥
化 学 工 業	LMO-040	CMC	造粒 乾燥
	LMO-040	粉石鹼	造粒 乾燥
	LMO-095	ナイロンチップ	冷却
	LMO-150	廃塩溶液	液よりの噴霧乾燥 造粒
	LMO-150	塩化アセテート	塩化アセテート溶液よりの噴霧乾燥
	LMO-040	プラスチック球	プラスチック球にカーボンコーティング

新製品紹介

ホソカワミクロン ロータリバルブ

ホソカワ東京機器サービス*

1. 概要

ホソカワミクロン ロータリバルブは、粉粒体供給排出機として長年の経験により、弊社が開発したもので、高い精度と広い適用範囲をもった製品である。ケーシング内面とブレード、ローターの気密については、入念な考慮を払い、バグフィルタ、サイクロン、貯槽などの排出機として、また、各種粉体機器の原料供給、空気輸送装置に採用できる。

本機は、円筒状のケーシング、8枚ブレードとサイドプレートのあるローター、サイドカバーから構成され、ローターが低速回転し、粉粒体をエアールシールしながら上から下へ排出する。

2. 特徴

- 1) ケーシングとロータのクリアランスを最小に止め、空気やガス流のリークを最小限に止める。
- 2) 正圧、負圧いずれの状態でも使用できる。
- 3) 軸封（シール）は、粉体側にリングシール、外側にグランドパッキンを採用した二重シール構造になっている。
- 4) 軸受はアウトメタル方式のボールベアリングを取り入れているため、グリースが本機に流入する心配がない。
- 5) 各種の用途に応じた多くの型式をもっている。

3. 型式

ホソカワミクロン ロータリバルブの型式は次のように表わしている。

R I 2 2 2 5 口

Rはロータリバルブを示している。**I**はケーシングの型式を表わしていて、**Table 1**にその種類と仕様を示す。**2 2 2 5**はフランジ口径 220φ およびロータ径 250φを示している。

口はローターの型式を表わしていて、**Table 2**にその種類と仕様を示す。

Table 1 ケーシングの型式 I

記号	仕様
F	FC 29 製で、フランジ寸法はホソカワ規格
S	SCS 13 製で、フランジ寸法はホソカワ規格
FJ	FC 20 製で、フランジ寸法は JIS 5K-FF
SJ	SCS 13 製で、フランジ寸法は JIS 5K-FF

Table 2 ロータの型式 口

記号	仕様
F	FC 20 製ロータ
S	SCS 13 製ロータ
A	AC 3 A 製ロータ
FT	FC 20 製で、先端にゴムチップ取付タイプ
FL	FC 20 製で、ケーシングライナ取付タイプ

4. 標準仕様

標準仕様を **Table 3** および **Fig. 1** に示す。

5. 特性

圧力による洩れ風量特性を **Fig. 2** に示す。

* ホソカワ東京機器サービス株式会社
(〒277 千葉県柏市中十番二407-2)
Tel. (0471) 31-6612

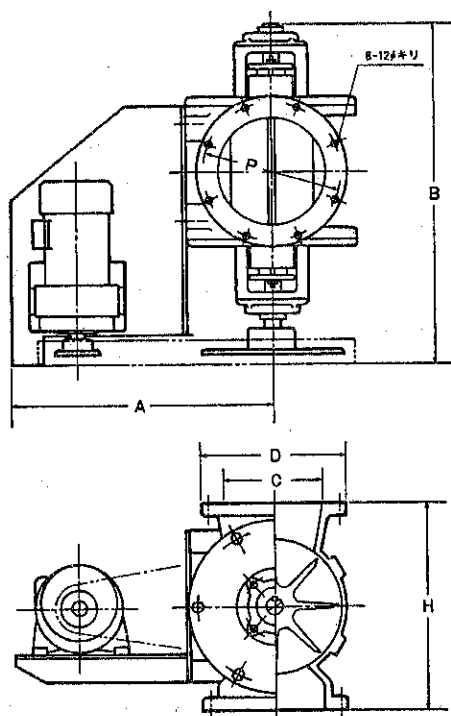


Fig. 1 ホソガワミクロン ロータリパルプの外形図

Table 3 標準仕様

粉 接 部 材 質			鉄製およびステンレス製
使 用 モ ー タ		kW	4P 0.4kW~0.75kW 1/30GM
ロ ー タ 容 量		ℓ	7.4
回 転 数	50Hz	r.p.m	28
	60Hz	r.p.m	33
能 力 (効率100%) として	50Hz	m³/Hr	12.4
	60Hz	m³/Hr	14.7
概 略 寸 法	A	mm	500
	B	mm	650
	H	mm	400 (JIS の場合 420)
	C	mm	220
	D	mm	286
	P	mm	260
重量(モータ不含)		kg	110

標準品は堅牢精密な鋳鉄製 (FC) で、ステンレス鋳鋼製 (SCS) も製作しています。
また、本機フランジ部は弊社規格寸法と JIS (5K-FF) 規格の2種類があります。

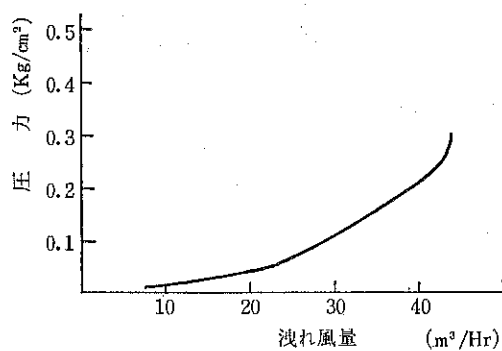


Fig. 2 洩れ風量特性

ホソカワ ニュース

○ホソカワ粉体技術センター増設

東日本地域の顧客ニーズに応じていくために、昭和58年12月千葉県柏市にあるホソカワ粉体技術センターの試験室を増設し、テスト設備をさらに充実いたしました。この増設により、同センターは枚方試験所と同規模の面積をもつことになりました。また同時に隣接のホソカワ東京機器サービス㈱の事務所を増築いたしました。

○富山計測展開催

昭和59年3月22日～23日、第18回富山計測展が富山市産業展示館で開催されました。当社からは次の測定機を展示し、同地方の顧客、代理店など多数の来場があり盛況でありました。

(出品機種)

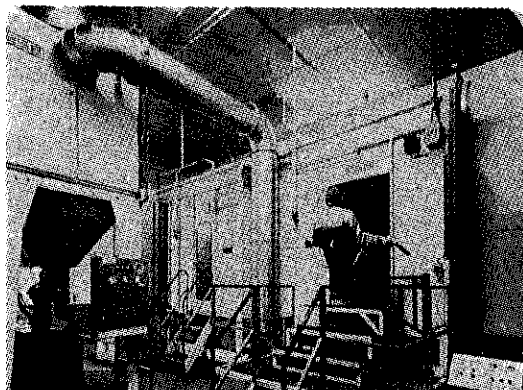
- (1)沈降式自動粒度分布測定装置 ホソカワミクロン セジメンピュータ 型式 SPT-G 型
- (2)粉体特性測定機 ホソカワミクロン パウダテスタ
- (3)連続カサ密度測定機 ホソカワミクロン ミクロン チェッカ
- (4)吊下式粉体層付着力測定機 ホソカワミクロン コヒテスタ
- (5)試験用湿式篩分機 ホソカワミクロン ミクロンウオシープ

○国際微粒子研究協会年次総会出席

昭和59年6月4日から6日までの3日間、オランダのハーグで上記年次総会が開かれ、当社から横山豊和研究所主任が出席いたしました。この総会では粉体・エアロゾルの分野における様々な現象や問題点などについて、活発な発表と討論が行われ有意義でありました。

○西独より粉体静電塗装システムの販売提携

昭和59年7月、㈱ホソカワインターナショナルは西独の粉体塗装機器メーカー、ESB社と粉体静電塗装システムの輸入販売総代理店契約を締結、販売を開始いたしました。このシステムは在来の粉体塗装プラントにおいて最大の欠点であるといわれた色替えの困難性を解決し、塗着効率の向上、圧縮エアや電力消費量が低下できるなどの面で関係業界から期待されています。



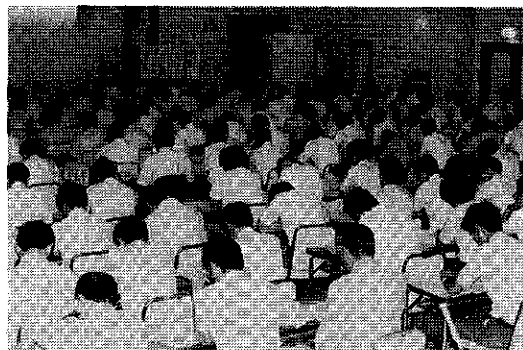
○第2回QCサークル体験談発表大会開催

昭和59年7月7日、“QCサークル活動を通して人・技術そして企業の実力を向上させよう”というテーマのもとに、第2回ホソカワQCサークル体験談発表大会が京都府八幡市文化センターで180名が参加して開催されました。当社および関連会社より選抜された11サークルが日頃のQCサークル活動による貴重な業務改善事例を発表し、熱心な討議が行われ盛況でありました。



○粉体工学講演討論会開催

昭和59年8月8日、粉体技術談話会主催の「第18回粉体工学に関する講演討論会」が大阪厚生年金会館で開催されました。当日は学界、産業界から230名近くの出席があり、粉体の今期的問題とされる超微粉の生成法と物



性測定について活発な意見交換が行われ、出席者の超微粉に対する関心の高さがうかがえました。

○クリーンルームで東洋エンジニアリング㈱と技術提携

昭和59年8月27日、ホソカワ環境エンジニアリング㈱は東洋エンジニアリング株式会社(TEC)とクリーンルームに関する技術提携を行いました。これは TEC が最近、新規分野として進めているバイオテクノロジー、食品、多目的放射線照射、野菜工場、社会開発型施設などの分野が、いずれもクリーンルーム技術を必要とするため、ホソカワ環境エンジニアリング㈱に技術提携の申し入れがあったものです。

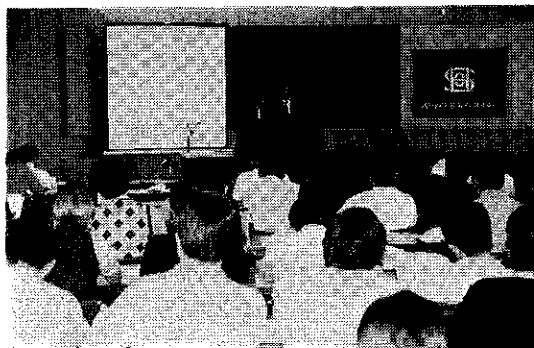


○湖沼環境展開催

昭和59年8月28日から31日までの4日間、湖沼環境展が滋賀県大津市の県立体育会館で開催されました。同展示会は'84世界湖沼環境会議の協賛事業として、湖沼環境保全のために関連機器を広く紹介することを目的としたもので、当社からは集塵機 ホソカワ/マイクロ バルスエアー、小型集塵機 ホソカワ/トリット キャビネットコレクタ、沈降式自動粒度分布測定装置 ホソカワミクロン セジメンピユータ SPT-G 型などを出展し、多数の関心を集め盛況でありました。

○営業技術研修会議開催

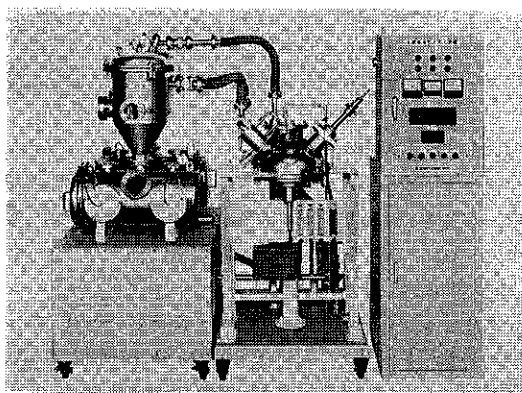
昭和59年度営業技術研修会議が大阪(10月6日、枚方企業団地センター)と東京(10月10日、サンシャインシ



ティ文化会館)で開催され、当社および関連会社より多数出席いたしました。この会議は昭和54年より毎年実施しているもので、今回で第6回目を迎え新しく開発された新製品や最近の適用技術が発表され、活発な質疑応答などもあって盛会でありました。

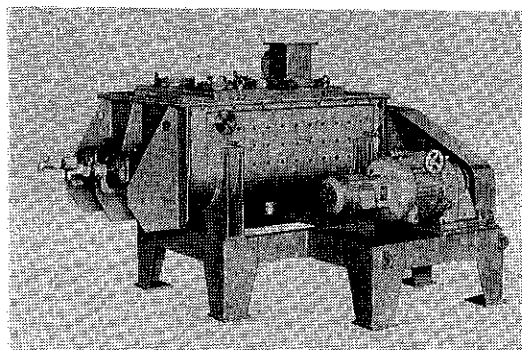
○金属微粒子発生装置開発

昭和59年10月、細川粉体工学研究所は平均粒度が0.01~0.02ミクロン(100~200オングストローム)の金属微粒子を連続して生産できるアークプラズマ法を利用した装置を開発いたしました。同装置は当社が新技術開発事業団と新技術あっせん契約を結び、科学技術庁金属材料研究所がもつ特許の通常実施権を得たうえで、さらに細川粉体工学研究所が独自に技術開発した装置を取り付けて商品化したものです。



○乾燥機 ホソカワミクロン ミクロンサーモプロセッサ開発

昭和59年10月、当社は各種ケーキや湿潤粉粒体などを連続的に搅拌加熱する新しい形式の伝熱加熱型乾燥機、ホソカワミクロン ミクロンサーモプロセッサを開発いたしました。同機は全伝熱面積の80%を占める伝熱羽根(ディスク)と搅拌、移送効果の高い搅拌羽根(ブレード)を組み合わせた世界でも初のタイプで、伝熱面積が広いコンパクトな乾燥機です。



○ホソカワ・ナウタ社から乾燥機、混合機の2機種技術導入

昭和59年10月、当社はオランダのホソカワ・ナウタ社から乾燥機と混合機の技術導入を行い、国産化を始めました。

(1) 乾燥機 ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセッサ

1台で粉体原料の混合、造粒、コーティングが同時にできる流動乾燥機で、流動乾燥部にバッグフィルタを一体に組み合わせた密閉構造になっています。特に、ユニークな構造の2流体ノズルに特長があります。

(2) 混合機 ホソカワ/ナウタ ナウタミキサ(リアクタ) D2SX型(サテライトミキサ)

ナウタミキサ(リアクタ)系列の新しい混合機です。同機は通常のナウタミキサ(リアクタ)用混合スクリュ1本と、これに比べて幅広で短いスクリュ1本とを組み合わせる衛星のように自転、公転させながら混合を行います。

○'84粉体工業展開催

粉粒体処理技術に関する最新の機器・装置の専門展示会である'84粉体工業展が昭和59年10月15日から19日までの5日間、東京・晴海の見本市会場に約7万人の参集を得て開催されました。

当社は今回も参加各社の中で最大規模の2会場、26小間に新製品をはじめ、粉粒体処理の単位操作別に主力機械を数多く出品いたしました。期間中の当社小間ご来場者は6,000名に達し、随所で活発な商談が進められ盛況でありました。また、展示会にあわせて'84粉体技術会議が会場近くのホテル浦島で行われ、当社から講師として横山藤平研究所長、鈴木昭明大阪技術部長が出席いたしました。



出品機種(☆印は新製品です)

超微粉砕機 ホソカワミクロン ミクロンジェット
MJ-3-1型(粉砕部)
微粉砕機 ホソカワミクロン パーテックミル

MVM-15型

ホソカワ/マイクロ ACMパルベライザ ACM-10型

ホソカワ/マイクロ バンタムミル AP-B型

ホソカワ/マイクロ サンプルミル AP-S型

中 砕 機 ホソカワ/フィッツ フィッツミル DKASO 12型

乳 化 機 ホソカワミクロン デイスパミル D-1型

分 級 機 ホソカワミクロン スーパーセパレータ MSS-1型

ホソカワミクロン ミクロンセパレータ MS-1型

混 合 機 ☆ホソカワ/ナウタ ナウタミキサ(リアクタ) D2SX型(サテライトミキサ) 1500ℓ 用主要メカニズムおよび20ℓ 用実験機

乾 燥 機 ホソカワミクロン ミクロンドライヤ MDH-1型

☆ホソカワミクロン ミクロンサーモプロセッサ

☆ホソカワ/ナウタ フルイドベッドプロセッサ

集 塵 機 ホソカワ/マイクロ パルスエアー P-1F2型(模型)

ホソカワ/トリット キャビネットコレクタ DC-80型

ホソカワ/トリット スイングアーク SAC-106型

供給・排出機 ホソカワミクロン フロートロン AV-2型

ホソカワ/マイクロ ロータリバルブ RV-20D型

☆ホソカワミクロン ロータリバルブ

☆ホソカワ/イゼム ボールバルブ

測 定 機 粉体特性測定機 ホソカワミクロン パウダテスタ

吊下式粉体層付着力測定機 ホソカワミクロン コヒテスタ

連続カサ密度測定機 ホソカワミクロン ミクロンチェッカ

沈降式自動粒度分布測定装置 ホソカワミクロン セジメンピュータ SPT-G型

☆遠心沈降式自動粒度分布測定装置 ホソ
カワミクロン セジメンピユータ SP
T-C型

☆ポータブル塵埃計 パーティクルカウン
ター

☆微差圧計 スーパーマノメータ

そ の 他☆ホソカワミクロン 金属微粒子発生装置
微粉末用真空圧縮充填システム

☆粉体静電塗装システム

○'84クリーンエンジニアリング・ショー開催

昭和59年11月6日から9日までの4日間、(社)日本
率協会主催の'84クリーンエンジニアリング・ショーが
東京・平和島の東京国際流通センターで開催されまし
た。同展示会にホソカワ環境エンジニアリング㈱からク
リーンルーム環境管理制御システム、層流吹出ユニット
「ラミベント」、除電装置付クリーナなどを出品し、多
数の引合が寄せられ盛況でありました。

“粉砕”誌編集委員会

編集委員会査読委員

査読委員長 大阪府立大学名誉教授 矢野 武夫氏
査読委員 中部大学 教授 吉田 哲夫氏
“ ” 愛知工業大学教授 井伊谷鋼一氏
“ ” 京都大学名誉教授 吉岡 直哉氏
“ ” 京都工芸繊維大学教授 荒川 正文氏
“ ” 名古屋大学 教授 神保 元二氏
“ ” 大阪府立大学 教授 宮南 啓氏
“ ” 大阪府立大学 教授 向阪 保雄氏
(御年令順)

“粉砕”誌投稿規定抜萃

1. 原稿の種類

1. 1 研究報告
1. 2 技術報告
1. 3 総説(解説および講義も含む)
1. 4 参考資料
1. 5 文献紹介
1. 6 随筆
1. 7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員
の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御
協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。
実費にてお願いいたします。

4) 掲載済の原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせ
ていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原
則として抜刷100部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573 枚方市招提田近1丁目9番地

㈱細川粉体工学研究所

“粉砕”編集事務局宛 (Tel 0720-57-3721)

原稿募集

“粉砕”誌の原稿を募集いたします。粉体工学に関
係する研究報告、技術報告、総説、参考資料、文献
紹介、随筆など特徴ある記事をふるって御投稿され
るようお願いいたします。ご一報いただきましたら、原
稿用紙をお送りいたします。

次号発行予定 昭和61年1月末日

原稿締切 昭和60年8月末日

編集後記

* “粉砕”誌編集委員会査読委員に新しく荒川正文先
生、宮南啓先生および向阪保雄先生を迎えました。とも
すればマンネリに落ち入り易い我々に、フレッシュな感
覚で活を入れ、特徴ある技術誌としての質的レベルアッ
プを図っていただけるものと確信いたします。

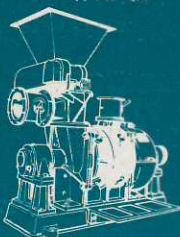
* 第18回粉体工学に関する講演討論会(3頁参照)の講
演内容の特集として掲載いたしました。予定を大幅に超
えた出席申込があり、超微粉に対する関心の深さを見る
思いがしました。(F. N)

“粉砕” No. 29 1985年 (非売品)

昭和60年2月6日 印刷
昭和60年2月12日 発行
編集発行責任者 横山 藤平
発行所 細川粉体工学研究所
大阪府枚方市招提田近1丁目9
印刷所 ナニワ印刷株式会社
大阪市北区天満1丁目9-19

システムで拓く粉体技術

ホソカワミクロン
スーパーミクロンミル



超微粉碎機

ホソカワミクロン
ミクロンセパレータ



分級機

ホソカワ、ナウタ
ナウタミキサ(リアクタ)



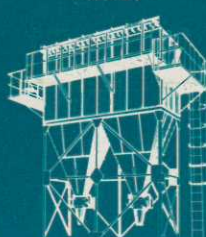
混合機

ホソカワミクロン
ミクロンドライヤ



乾燥機

ホソカワ、マイクロ
パルスエアー



集塵機



ホソカワミクロン株式会社は、大正5年に創業以来今日まで、粉体技術一筋に歩み、豊かな経験と確かな技術で、粉体化学機械の『専門化』を目指してきました。この経験を生かして、80年代の多様化するニーズに対応するため、粉碎、分級、混合、乾燥、集塵、供給排出、輸送など各粉体処理単一操作技術の『総合化』によるシステムエンジニアリングを更に推進しております。

粉体技術の**ホソカワ**

ホソカワミクロン株式会社

本社 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地 〒573 ☎(0720) 55-2221(代)

支店 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号(サンシャイン60) 〒170 ☎(03) 986-8661(代)