

# 微粒子の気相分散・分級メカニズムの解明と高性能化

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード: 作成者: 小澤, 和三 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2297/34903">http://hdl.handle.net/2297/34903</a>

微粒子の気相分散・分級メカニズムの  
解明と高性能化

小 澤 和 三

2012年1月

博 士 論 文

微粒子の気相分散・分級メカニズムの  
解明と高性能化

金沢大学大学院自然科学研究科

物質科学専攻

生産プロセス講座

学籍番号 0923132301

氏名 小 澤 和 三

主任指導教員名 大 谷 吉 生

## 目次

<b>第 1 章 序論</b>	1
1-1 はじめに	1
1-2 本論文の目的と構成	2
Literature Cited	3
<b>第 2 章 既往の研究</b>	4
2-1 分級技術	4
2-2 粉砕技術	8
2-2-1 粉砕原理	8
2-2-2 微粉化に関する最近の研究	10
2-3 分散技術	14
2-3-1 気流の加速による分散	15
2-3-2 気流の剪断力による分散	18
2-3-3 障害物への衝突による分散	19
2-3-4 各種分散機	20
2-4 粒子間付着力	25
2-4-1 van der Waals 力	25
2-4-2 静電気力	27
2-4-3 液架橋力	28
Nomenclature	30

Literature Cited	31
<b>第3章 高性能分級機構付き旋回型ジェットミルの開発</b>	<b>35</b>
3-1 緒論	35
3-2 ジェットミル開発機の概要	36
3-3 実験方法及び結果	38
3-3-1 実験装置および方法	38
3-3-2 実験結果	40
3-4 数値シミュレーションによる解析	44
3-4-1 計算方法	44
3-4-2 計算結果および考察	46
3-5 結言	54
Nomenclature	54
Literature Cited	55
<b>第4章 サブミクロン粒子の乾式分散に及ぼす添加剤の影響</b>	<b>57</b>
4-1 緒論	57
4-2 実験装置および方法	58
4-2-1 分散評価装置および方法	58
4-2-2 試料および分散助剤の種類と添加方法	60
4-3 実験結果および考察	61
4-3-1 分散評価結果	61

4-3-2 凝集粒子の観察	68
4-4 結言	74
Nomenclature	74
Literature Cited	75
<b>第5章 分散粒子のキャラクタリゼーション</b>	<b>77</b>
5-1 緒論	77
5-2 分散過程における見かけ密度の変化	77
5-2-1 実験装置および方法	77
5-2-2 実験結果および考察	80
5-3 分散性と帯電量の関係	88
5-3-1 実験装置および方法	88
5-3-2 実験結果および考察	89
5-4 結言	91
Nomenclature	91
Literature Cited	92
<b>第6章 総括</b>	<b>93</b>
謝辞	95



# 第1章 序論

## 1-1 はじめに

粉体材料は、食品、医薬品、セラミックス、電子材料、トナー、リサイクルなど様々な分野で利用され、粉碎や解砕などによるブレイクダウン法と気相反応法（Chemical vapor deposition, CVD）や蒸発凝縮法（Physical vapor deposition, PVD）に代表されるビルドアップ法を用いて作製される。近年はサブミクロン粒子やナノ粒子に代表されるように、粉体の小粒径化のニーズが高まっており、薬物の徐放性制御、印刷画質の向上、成型強度の向上、比表面積の増加による反応速度向上、燃焼効率の向上、成分分離や特定成分の濃縮、品質の安定化など様々な効果が期待されている。例えばカラートナーは、印刷画質の向上やプリンターの省動力化を目的に小粒径化が進んでいる<sup>1)</sup>。またトナーの転写効率や流動性の向上には、小粒径化だけではなく均一な大きさの粒子に揃える単分散化が極めて重要になってきており、粉碎機と分級機を組み合わせた閉回路粉碎や過粉碎で生じた微小粒子を取り除くための分級を行っている<sup>2)</sup>。

このように近年では、ブレイクダウン法による粒子の微細化と粒子径分布制御の必要性が益々高まっており、分級機構を内蔵した粉碎機や分級機の開発が積極的に行われている<sup>3)</sup>。しかし、乾式操作における粒子の微細化は数 $\mu\text{m}$ までが限界といわれ、実製造プロセスにおいては $10\ \mu\text{m}$ 以下の粉体を効率よく作製することは難しい。そのため、粉碎機内の気流や粉碎媒体の運動解析、粒子間付着力の解析<sup>4)</sup>、粉碎助剤の添加の研究<sup>5)</sup>が盛んに行われている。

また $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の作製には、湿式による粉碎や分級が主に用いられている。湿式法は、適正な分散剤を溶媒に添加し凝集力や付着力を低減できるといわれているが、大量の溶媒を使用するので環境への負荷が大きい。また一般的に、粉体は乾粉として市場に流通させることが多く、そのため湿式処理後に微粒子を乾燥しなければならず、この乾燥時に強固な凝集粉が発生する問題がある。

## 1-2 本論文の目的と構成

電子機器などの発展により、微小かつ単分散の粉体材料の作製が求められている。ブレイクダウン法はビルドアップ法と比較して、大量生産性および経済性において優位であり、特に乾式プロセスでさらなる微細化、微粒子の単分散化が可能になれば、環境への負荷や乾燥操作による再凝集の問題を解消できると考えられる。

本研究では、均一な大きさのシングルミクロンからサブミクロン領域の粒子を効率良く作製するための基盤技術として、気相分散および分級メカニズムの解明と高性能化を目的としている。そこで、乾式で最も微細に粉砕できる装置の1つである分級機構内蔵型ジェットミルにおいて、装置内の空気流れと粒子軌跡を解析するとともに、均一な大きさの微小粒子を得るための装置形状を提案する。さらに付着力の大きなサブミクロン粉体のハンドリング向上を目指し、助剤の添加による粒子間付着力の低減と分散性向上メカニズムの解明を試みる。以下に各章の内容を簡単に紹介する。

- 第1章 粒子径分布調整技術に関する概要と問題点を簡単に説明し、本論文の目的と構成について述べる。
- 第2章 本論文に関する既往の研究をまとめる。乾式分級、粉砕、分散、粒子付着力に関する技術および装置について説明する。
- 第3章 均一な大きさの微粒子を得るためのジェットミル粉砕部の最適な形状を提案する。今回、旋回流を利用した分級機構内蔵のジェットミルにおいて、ジェットミル内の空気流れを可視化するとともに、3次元のCFDシミュレーションを用いて得られた計算結果と粉砕、分級試験結果を比較し、粉砕物の粒子径分布に大きく影響する分級メカニズムの解明を試みる。
- 第4章 微粒子になるほど粒子間付着力は大きくなり、強固な凝集体を形成する。様々な粉体操作において、凝集体を1次粒子まで分散することは極めて重要である。本章では、1次粒子径がサブミクロンのニッケル微粒子で構成される凝集体の分散特性について、分散助剤の添加による分散性向上効果と助剤が粒子間付着力や凝集構造にどのような影響を及ぼしているかを検討し、分散メカニズムの解明を試

みる。

第5章 ニッケル凝集粒子のキャラクタリゼーションを種々の観点から実施した結果について述べる。分散後のニッケル凝集粒子の大きさと形状分布、凝集粒子を構成している粒子の見かけ充填率、帯電量を測定する。なお本論文では、分散する前の大きな塊の状態で集合している状態を凝集体、分散後に1次粒子まで分散しきれずに複数の粒子で構成されている比較的小さな塊を凝集粒子と定義している。

第6章 本論文の結論を各章ごとにまとめる。また本研究で得られた知見より、粉体材料の製造技術における今後の展望を述べる。

### Literature Cited

- 1) 末松浩之, “電子写真におけるトナーの役割と技術的方向性”, 日本画像学会, **43**, 54-57 (2004)
- 2) 蓑口隆志, “トナー粉砕機TFGおよび分級機TTS Pの紹介”, 粉砕, **51**, 73-77 (2008)
- 3) 秋山聡, “粉体技術・機器の開発、製品の開発動向”, 化学装置, **53**, 10, p43- 47 (2011)
- 4) 奥山喜久夫, 増田弘昭, 東谷公, 近沢正敏, 金澤孝文, “粒子間相互作用”, 粉体工学会誌, **22**, 451-475 (1985)
- 5) 伊ヶ崎文和, “粉砕操作における物理化学的側面について”, 粉体工学会誌, **29**, 772-781 (1992)

## 第2章 既往の研究

本研究は乾式による粉砕、分級、分散操作を用いた微粒子作製技術の検討を行っている。そこで次の項目に分類して既往の研究を述べる。

- (1) 分級技術
- (2) 粉砕技術
- (3) 分散技術
- (4) 粒子付着力に関する研究

### 2-1 分級技術

分級操作はふるい分けと流体分級に大別することができ、さらに流体分級は乾式分級と湿式分級に分類することができる。本研究では、乾式操作での微粒子作製を検討しているため、乾式分級に関する既往の研究を述べる。

一般的に乾式分級は特殊な場合を除き、空気流を用いて行うので風力分級と呼び、風力分級を利用した装置を空気分級機と呼んでいる。空気分級機は、重力分級機、慣性分級機、遠心分級機などがある<sup>1)</sup>。重力分級機は粒子の落下速度または落下位置の違いによって分級する方法で、気流の方向により水平流型、垂直流型、傾斜流型がある。通常は200 $\mu\text{m}$ 以上の粗い粒子径の領域を対象とし、たとえば廃棄物や都市ゴミからの資源回収プロセスに使用されている<sup>2)</sup>。

慣性分級機では、コアンダ効果を利用した分級機、バーチャルインパクトや主に測定器として利用されるカスケードインパクトがある。コアンダ効果とは、流れ場に物体をおいた際、物体の壁面に沿って流体が流れる現象であり、Leshonskiらが工業レベルの分級装置を考案している<sup>3)-5)</sup>。コアンダ効果を利用した装置は、トナーの粗粉除去など10 $\mu\text{m}$ 程度の分級に適しているが、シングルミクロンやサブミクロン領域での分級は難しい。バーチャルインパクトは、粒子に作用する慣性力の差を利用した簡単な並流型気流分級機であり、急激な流れの変化に追従できない大粒子と、気流に乗った微粒子とに分ける装置である。これまで分級場に衝突小物体を設置しインパクト効果を付加したり、清浄空気の流入方法や気流加速方法、分級部形状を改良したりすることで分級性能を向上させている<sup>6)-10)</sup>。バーチャルインパクトは2次元による設計思想

のため、装置のスケールアップが困難であること、また分級可変範囲が狭いことが課題といえる。

遠心分級機は、渦流場に粒子を供給し、粒子の大きさによって働く遠心力の違いを利用して分級する装置である<sup>11)</sup>。装置内に発生させる渦の種類によって大別することができ、自由渦（あるいは半自由渦）と強制渦に分けられる。自由渦を用いた最も代表的な分級機としてサイクロンがある。サイクロンは集塵機として用いられることが多いが、簡易的な分級機として1~20 $\mu\text{m}$ の範囲での利用が可能である。たとえば吉田ら<sup>12) -14)</sup>は、分級粗粉の捕集箱に円錐を設置し、ブローダウンを行うことでサブミクロン領域の分級が可能であることを示している。サイクロンは、構造が非常にシンプルな分級機として魅力的な装置ではあるが、高粉体濃度時の分級精度向上と高付着性粒子の対応、分級可変域の増大が課題といえる。自由渦を利用した分級機の基本設計は、井伊谷や木村らによって研究されているが、主に2次元解析によって気流や粒子の挙動を設計している<sup>15) 16)</sup>。近年では、分級装置の形状がより複雑となり、2次元での流体解析だけではなく3次元による解析も必要となっている<sup>17)</sup>。また自由渦は粉体濃度に大きく左右されること、渦強度は入口の速度によって成り行きとなってしまうため、分級径を厳密にコントロールすることは非常に困難である。小澤<sup>18)</sup>は、微小領域の高精度な分級、かつ分級点を容易に制御することのできる装置を開発し（**Fig. 2-1**）、高精度分級を達成するための考慮すべき操作因子と分級径の制御および管理手法について検討している。シングルミクロンの領域では、高い精度を維持しながら容易に分級径を調整することができているが、カットサイズのさらなる微小化と高付着性粉体への対応が課題といえる。

強制渦式分級機は、分級ロータを高速で回転させることで渦を形成する装置である（**Fig. 2-2**）。構造が多少複雑になるものの、ロータの回転数を変化させることで分級径を容易に調節することができること、幅広い分級領域においても高い分級精度を維持できることより、工業プロセスにおいて広く用いられている。佐藤と山田<sup>19) 20)</sup>は、高速回転する分級ロータ内の気流と粒子の軌跡を解析して分級メカニズムの解明を図るとともに、分散と再回収機構を設けることで分級精度の向上を達成している。さらに接粉部の材質の選定や滑面化、除湿空気の導入、原料供給機の排出精度向上も提案されている。カットサイズをさらに小さくする試みもなされているが、回転ロータを支持する軸受け寿命の低下やロータ円盤の反りなど機械強度の観点から、ロータをさらに高速で回転させ

ることは非常に困難であるといえる。また近年では、粒子が装置壁面に衝突して壁面が摩耗することによって生じるコンタミネーションを防止するため、接粉部を耐摩耗材質であるセラミックスにする試みもなされているが、振動や強い衝撃によるセラミックスの割れ・欠けの恐れがあり、高速で回転する強制渦式分級機に利用することは大変難しい。

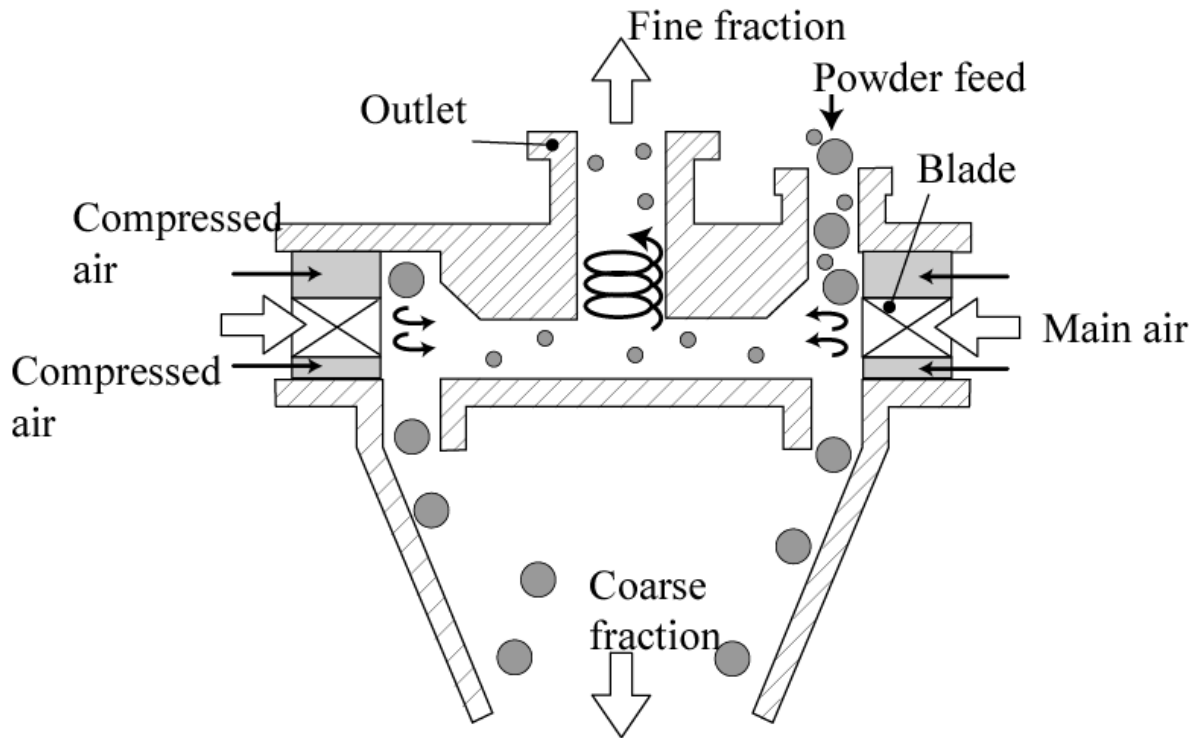


Fig. 2-1 Cross sectional view of Aero Fine Classifier.

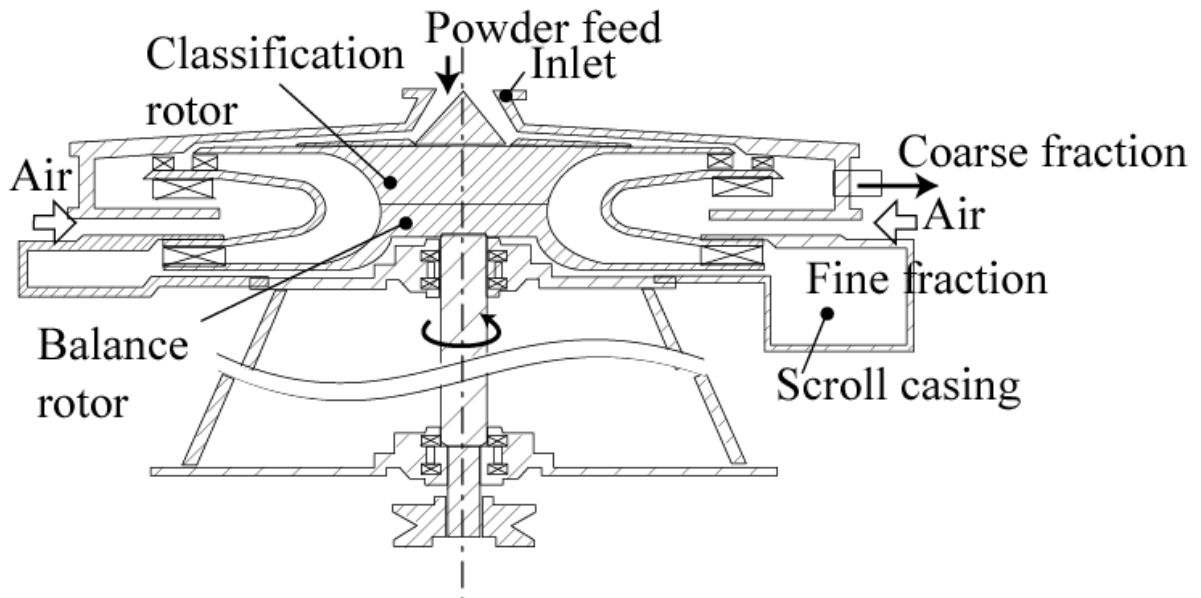
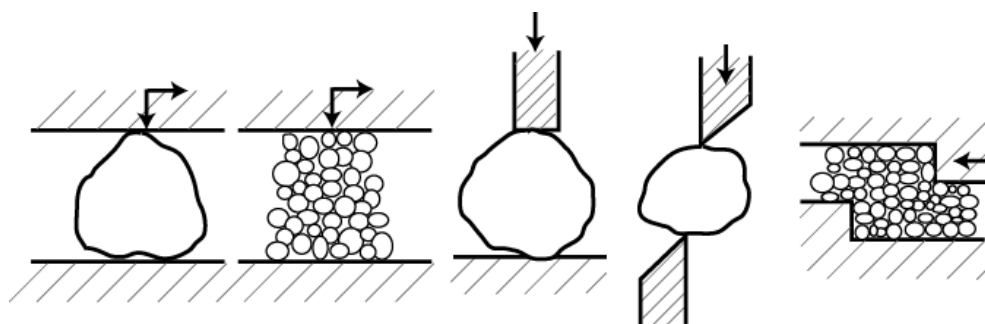


Fig. 2-2 Cross sectional view of Turbo-Classifier.

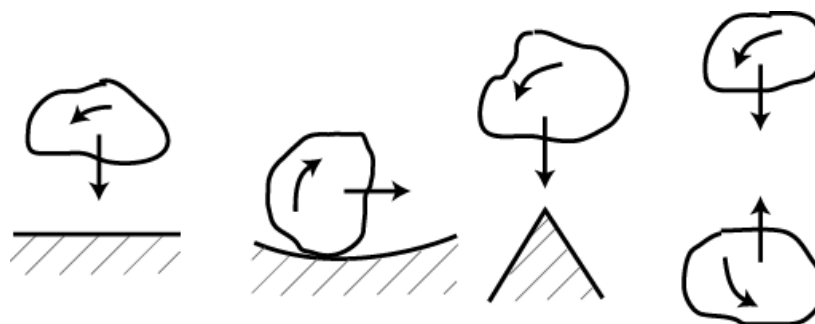
## 2-2 粉砕技術

### 2-2-1 粉砕原理

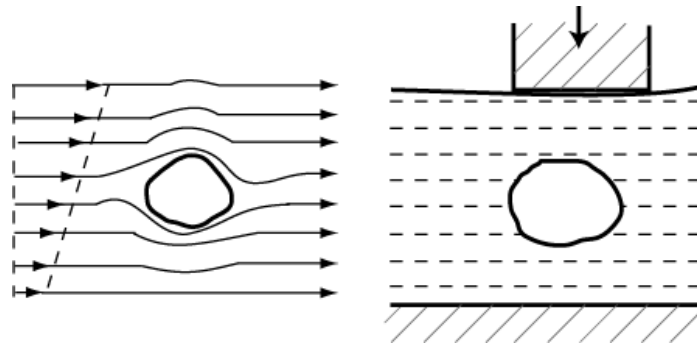
Fig. 2-3 に Rumpf が示した固体に作用する力のモデルを示す<sup>21)</sup>。粉砕力は主に、圧縮力、衝撃力、せん断力、摩擦力で表すことができるが、粉砕機内の粒子には、それらの力が単独に作用するのではなく複合的に働いているといわれている。そのため粉砕メカニズムのモデル化することは非常に複雑であり、粉砕の高効率化は実験的に行われることが多い。



(a) Compression, impact and shear by external pressures.



(b) Impact and friction by a particle's own inertial force



(b) Shear and impact through fluid or medium.

(c)

Fig. 2-3 Pulverizing mechanism.

粉砕機は、まず粉砕物の到達粒子径で大分類され、次に粉砕機の粉砕原理の小分類に分けられる<sup>22)</sup>。粗砕機で1 cm～、中砕機で100 μm～1 cm、微粉砕機で100 μm～1 μmといわれている。乾式粉砕では、数μm以下の粒子を作製することは大変困難であるとされ、さらに微粉砕したい場合には湿式粉砕を用いる。湿式粉砕の粉砕能力が促進される理由として、溶媒が粒子表面を濡らすことによって粒子の表面エネルギーを低下させて粒子強度を低下させる要因（Rehbinder 効果）と、粒子相互の凝集作用を抑制して系内で粉砕物が均一な分散状態を保ち、粉砕の効率が向上する要因などがある<sup>23)</sup>。

## 2-2-2 微粉化に関する最近の研究

秋山ら<sup>23) -25)</sup>は、**Fig. 2-4**に示す複数のブレードを持ったロータを高速で回転させて粉砕する機械式粉砕機を開発し、粉砕実験とシミュレーションから粉砕度を向上させる最適ブレード角度を導いている。傾斜角  $15\text{--}30^\circ$ において、粒子の羽根壁面への平均衝突速度の垂直成分の大きさおよび衝突エネルギーが極値を持ち、微粉砕が最も進むことを見出している。

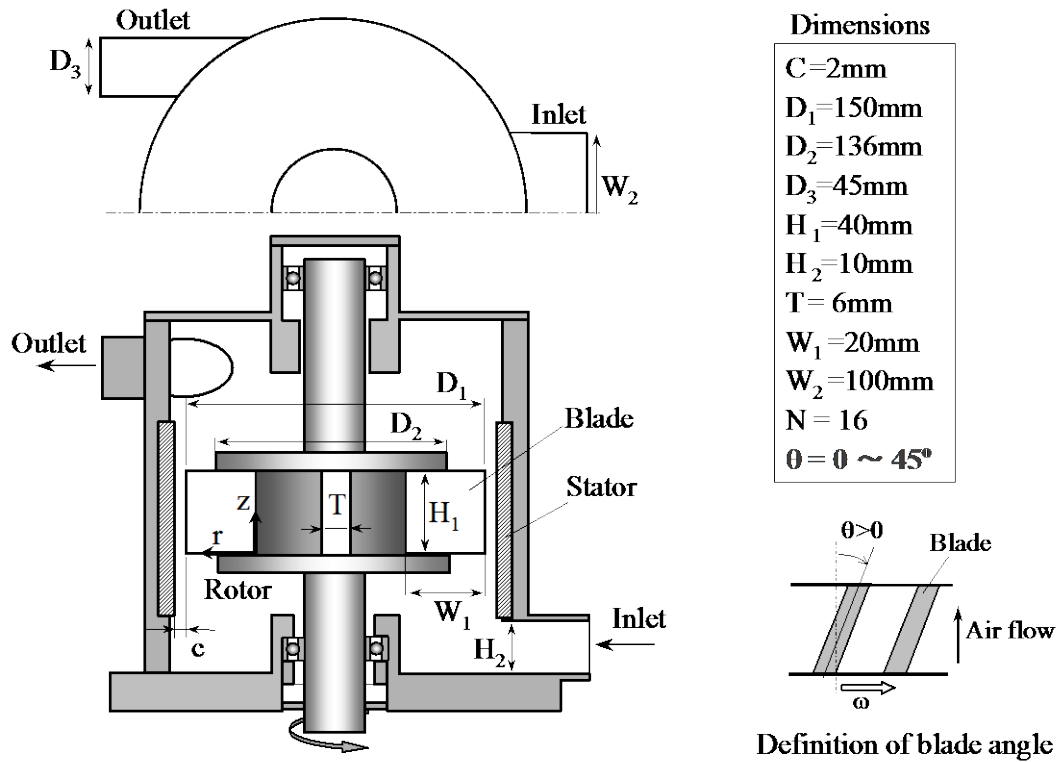


Fig. 2-4 Cross-sectional diagram of a mechanical impact mill.

また篠田ら<sup>25)</sup>は、粉砕機と分級機を組み合わせた **Fig. 2-5** に示す閉回路粉砕分級プロセスにおいて、粉砕機と分級機の簡易な性能試験を行うことで、閉回路システムの非定常特性をシミュレーションで精度良く予測できることを見出している。

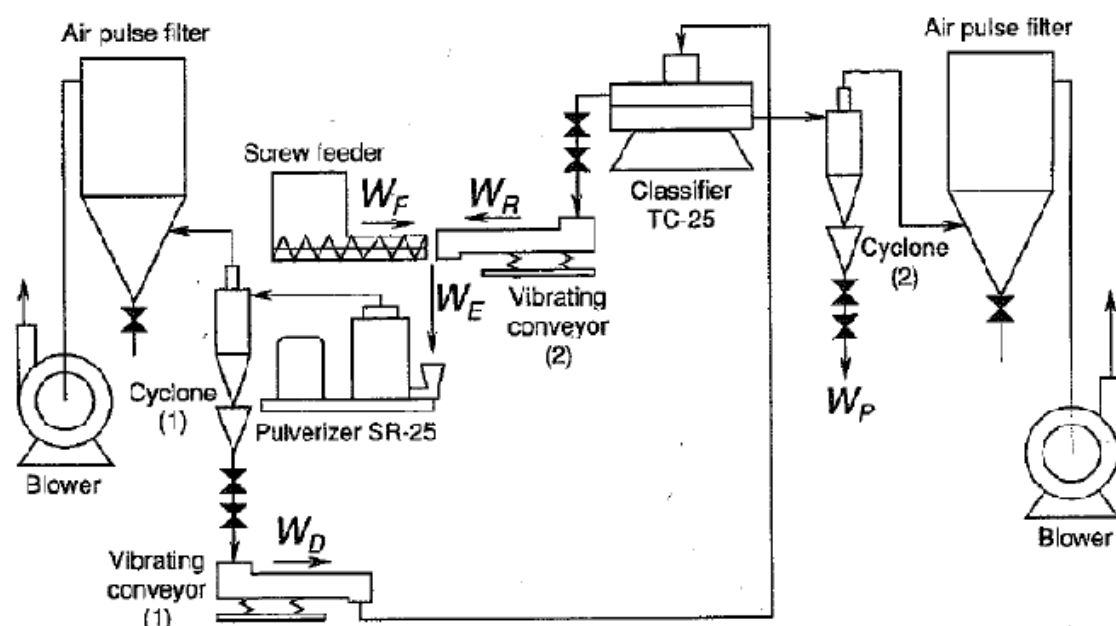


Fig. 2-5 Schematic diagram of closed circuit pulverization system

乾式粉砕機の中で最も微粉砕できる装置の1つにジェットミルがある。ジェットミルは、旋回流タイプ、衝突板タイプ、粉砕ノズル対抗タイプ、流動層タイプに大別され (**Fig. 2-6**)、目的に応じて使用する機種を選定する<sup>27) 28)</sup>。旋回流タイプは装置内に分級機構を持っており、大きさの揃った粉砕物、いわゆるシャープな粒子径分布を持った粉砕物を作製することができる<sup>29)</sup>。上野<sup>30)</sup>は旋回流タイプの分級部に着目し、流れの可視化や圧力を測定して分級メカニズムの解明を図っている。しかし簡単な形状のジェットミルを使った2次元での検討であり、近年の複雑な分級場形状を持ったジェットミルには、3次元解析などさらに高い精度での解析が必要である。

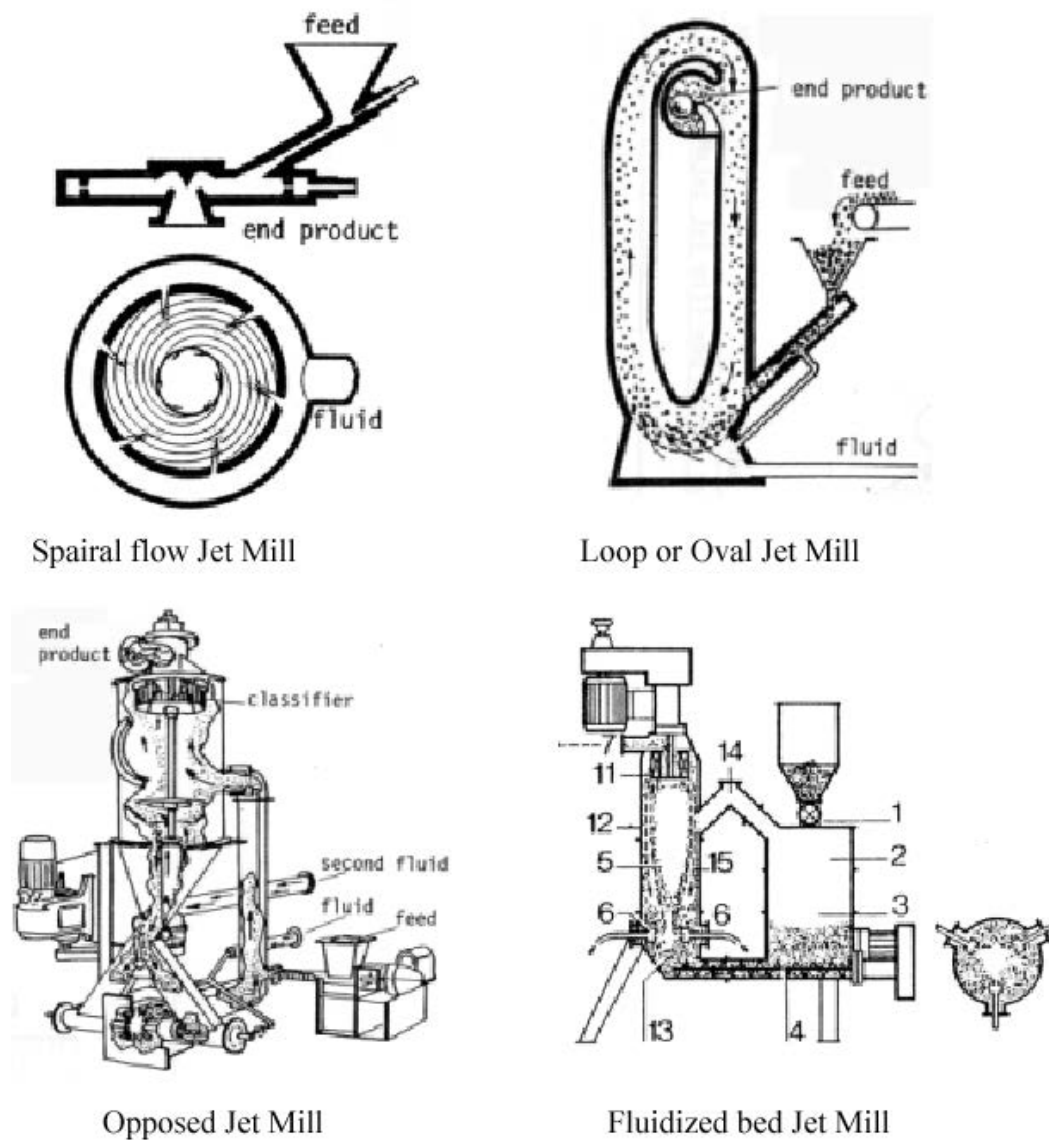


Fig. 2-6 Jet Mill designs

ジェットミルでは一般的に圧縮空気を使用するが、圧縮空気の代わりに過熱蒸気やヘリウムなどを用いて、より高速の気流を発生させて粉砕性向上を試みた検討もなされている<sup>31) 32)</sup>。しかしイニシャルコストやランニングコストの大幅な増加や流体制御・管理が複雑なため、実製造プロセスではあまり利用されていない。

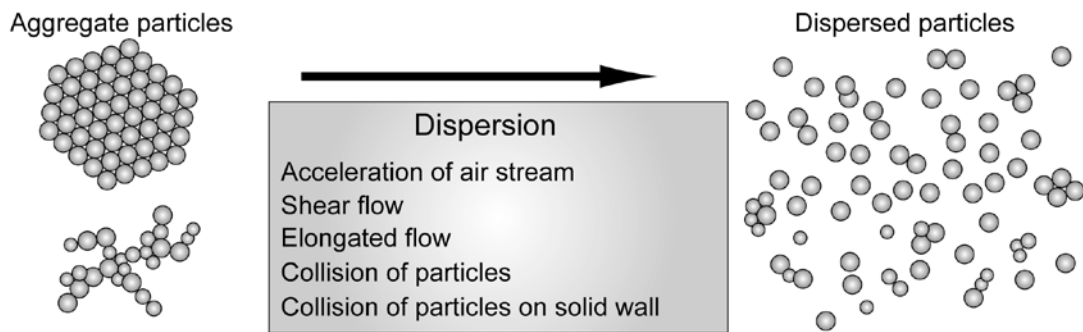
乾式粉砕では、粉砕性向上のために粉砕助剤を利用する場合がある。たとえば八嶋ら<sup>33)</sup>は、ボールミルを用いて石油ピッチの乾式微粉砕における粉砕助剤効果を実験的に検討し、ミル内に微粉が蓄積して粉砕速度が減少する際に著し

く効果を発揮することや、粉碎性向上は粉碎助剤が石油ピッチ間に介在することで凝集物の生成を低減するためとしている。

## 2-3 分散技術

**Fig. 2-7** に示すように、凝集体の気相分散は様々な力が作用する非常に複雑な現象であり、全ての分散過程を理論的に解明することは非常に困難である。しかし、**Fig. 2-7** の下図 **a), b), c)** に示すように2粒子で構成される凝集粒子の分散機構はいくつか報告されている。ここでは、本研究で取り扱う気流の加速による分散理論について説明し、次に分散機構として報告されている気流の剪断力、障害物への衝突による分散について説明する。

### Dispersion mechanisms



### Dispersion mechanisms studied in the previous works

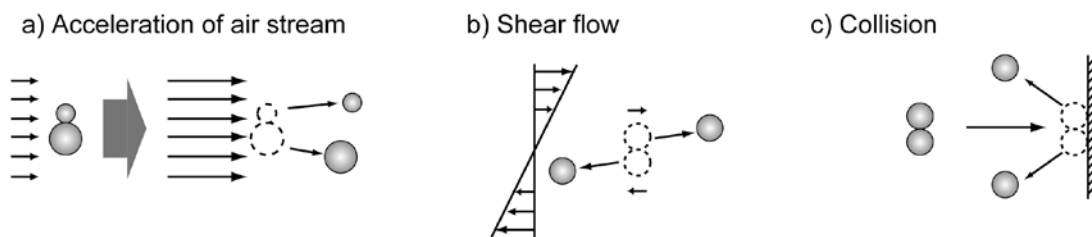


Fig. 2-7 Dispersion mechanisms.

### 2-3-1 気流の加速による分散

**Fig. 2-8** に一様流れ場に置かれた大小 2 個の粒子から成る凝集粒子のモデルを示す。向阪ら<sup>34),35)</sup>はこのモデルを用いて、凝集粒子が一様流れ場に瞬時に投入された時、気流の急加速によって凝集粒子に働く分散力  $F_d$  は粒径の関数である流体抵抗力の差によって生じるとし、それぞれの粒子について以下に示す運動方程式を考えている。

$$\frac{\pi}{6} D_1^3 \rho_{p1} \frac{du_p}{dt} = R_{f1} - F_d \quad (2-1)$$

$$\frac{\pi}{6} D_2^3 \rho_{p2} \frac{du_p}{dt} = R_{f2} + F_d \quad (2-2)$$

ここで、 $D_1$  および  $D_2$  はそれぞれの 1 次粒子の粒子径、 $u_p$  は凝集粒子の速度、 $\rho_p$  は粒子密度、 $R_f$  は流体抵抗力を表している。なお、湯ら<sup>36)</sup>はこのモデルにおいて隣接球の影響を考慮した流体の抵抗力を用いて検討しているが、ここではより簡易に整理された、向阪らのモデルを用いている。 $\rho_{p1} = \rho_{p2}$  として、これらの式を整理すると  $F_d$  は **Eq.(2-3)** で表される。

$$F_d = \frac{R_{f1} - D_v^3 R_{f2}}{D_v^3 + 1} (D_v = D_1/D_2 \leq 1) \quad (2-3)$$

この式より、等球で構成される凝集粒子は  $R_f$  が等しいため、分散力は 0 となる。Stokes 域では流体抵抗は以下の式で与えられる。

$$R_f = 3\pi\mu D u_r \quad (2-4)$$

ここで、 $\mu$  は流体粘性係数、 $u_r$  は粒子と流体の相対速度である。**Eq.(2-4)** を **Eq.(2-3)** に代入することで分散力を求めることができる。

$$F_d = 3\pi\mu u_r D_1 D_2 \frac{(D_2 - D_1)}{(D_1^2 - D_1 D_2 + D_2^2)} \quad (2-5)$$

次に Reynolds 数 ( $= r_f u_r D / \mu$ ) の大きい範囲、つまり、高圧下まで適用するために、抵抗係数として次式<sup>37)</sup>を用いる。

$$R_f = \frac{\pi}{8} D^2 \rho_f u_r^2 \left(0.55 + \frac{4.8}{\sqrt{\text{Re}}}\right)^2 \kappa \quad (2-6)$$

$\rho_f$ は流体密度、 $\kappa$ は動力的形状係数である。**Eq.(2-6)**を**Eq.(2-3)**に代入すると、分散力  $F_d$ は**Eq.(2-7)**のように求められる。

$$F_d = \left\{ \begin{array}{l} 0.119 \rho_f u_r^2 D_2^2 D_v (\kappa_1 - D_v \kappa_2) \\ +2.07 \left( \mu \rho_f u_r^3 D_2^3 D_v^3 \right)^{0.5} (\kappa_1 - D_v^{1.5} \kappa_2) \\ +9.05 \mu u_r D_2 D_v (\kappa_1 - D_v^2 \kappa_2) \end{array} \right\} / (D_v^3 + 1) \quad (2-7)$$

ここで、**Fig. 2-9**に  $D_v = 0.6$  の凝集粒子に対して  $\rho_f$ ,  $u_r$  を変化させた時の  $F_d$  を**Eq. (2-8)**で示される換算粒径  $d$  に対してプロットした。この図からわかるように、気流の加速による分散力を大きくするためには気流の速度を速くすること、または流体の密度  $r_f$ 、すなわち流体の圧力を高くすることが必要である。

$$d = \frac{D_1 D_2}{D_1 + D_2} \quad (2-8)$$

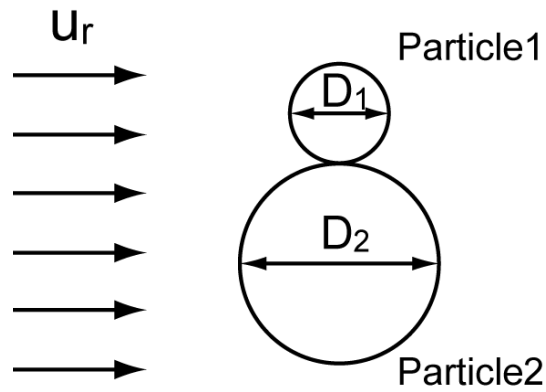


Fig. 2-8 Dispersion model of doublet particle by acceleration in air stream.

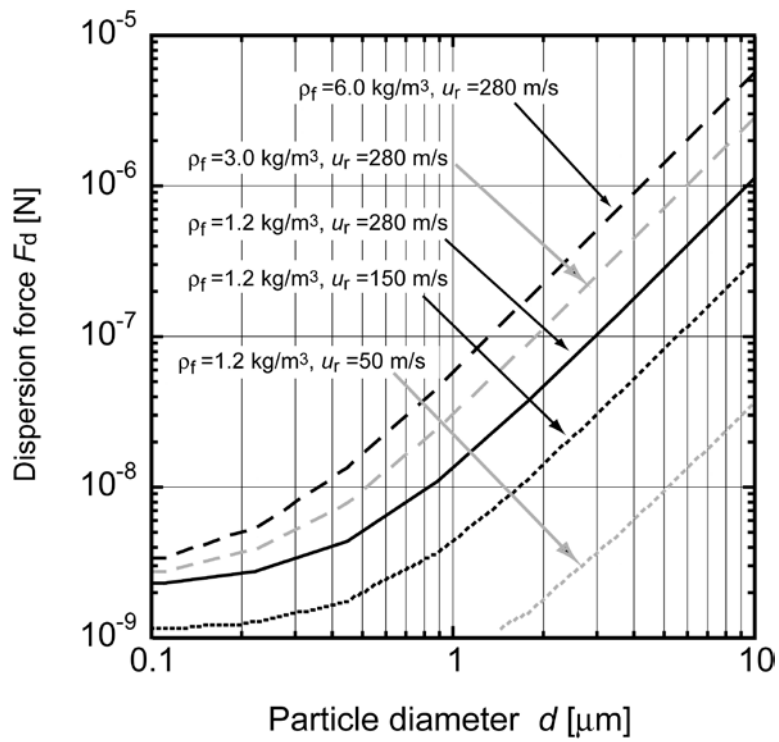


Fig. 2-9 Dispersion force between two spheres.

遠藤ら<sup>38)</sup>は2粒子の分散モデルを、3つ以上の一次粒子で構成された凝集粒子に対しても動力学的形状係数を用いることで適用させている。また高圧下において、2~5個の粒状粒子で構成される凝集粒子が気流の加速によって受ける分散力を **Eq.(2-7)**を用いて理論的に算出し、ファンデルワールス力と比較している。結果の妥当性を確かめるため、単分散である2, 5.2  $\mu\text{m}$ のPSL粒子を高圧の圧縮空気(1.1 MPa)によって分散させ、スライドガラスにて捕集後、その分散状態を観察し、全粒子に対する1次粒子割合を求めた。その結果、2  $\mu\text{m}$ の粒子では40%程度、5.2  $\mu\text{m}$ の粒子に対しては90%以上の一次粒子が得られ、比較結果と実験結果を説明付けている。また、遠藤らは超高压圧縮空気(7.5MPa)によって **Eq.(2-7)**中の流体密度を増加させて分散力を大きくし、0.493, 1.096, 2  $\mu\text{m}$ サイズのPSL粒子を分散させ、同様の手法で、分散性を確かめている。その結果、一次粒子にまで分散した割合はそれぞれ65%, 70%, 90%と高圧圧縮空気(1.1 MPa)の実験結果よりも良い分散性を得たことから、向阪らによる分散モデルの妥当性を説明付けている。

### 2-3-2 気流の剪断力による分散

凝集粒子が剪断流れ場に投入されたとき、凝集粒子には回転による遠心力等の外力が加わる<sup>39)</sup>。この分散機構は気流の加速による分散とは異なり、凝集粒子を構成する2球の粒径が等しい場合でも分散力が働く。**Fig. 2-10**に剪断流れ場に投入された凝集粒子の模式図を示す。剪断流れの影響で回転する凝集粒子の回転各速度 $\omega$  [ $\text{s}^{-1}$ ]は以下の式で与えられる。

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{du}{dy} \quad (2-9)$$

ここで、 $du/dy$ は剪断流れの速度勾配である。ここで $D_1 \ll D_2$ であれば小粒子 $D_1$ に作用する遠心力 $F_c$ は以下の式で与えられる。

$$F_c = \frac{\pi}{12} \rho_p D_1^3 D_2 \omega^2 \quad (2-10)$$

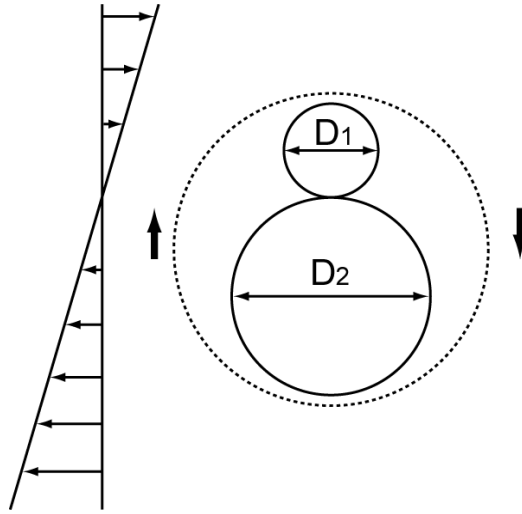


Fig. 2-10 Dispersion model of doublet particle by shear field in air stream.

### 2-3-3 障害物への衝突による分散

障害物への衝突によって凝集粒子がうける力  $F_i$  は凝集粒子の質量を  $m_p$ , 速度を  $u_p$  とすると以下の式で与えられる。

$$F_i = \frac{m_p u_p}{\Delta t} \quad (2-11)$$

ここで、 $\Delta t$  は衝突の持続時間である。また、凝集粒子を直径  $D_p$  の球形粒子と仮定すると、衝突により凝集粒子中心面に働く圧縮応力は **Eq.(2-11)**の両辺を粒子投影面積で除すことで求めることができる。

$$\sigma_i = \frac{2}{3} \rho_p D_p \left( \frac{u_p}{\Delta t} \right) \quad (2-12)$$

ここで、 $u_p$ が十分に大きいと仮定すると、 $\sigma_1$ は凝集粒子の強度を上回ることが多い。このとき、凝集粒子と障害物の衝突効率のみで分散の効果を予測することができる。

### 2-3-4 各種分散機

現在までに様々な分散機が開発されてきており、分散機構には前述した気流の加速、剪断力、粒子同士および壁面への衝突等による力が用いられている。ここでは種々の分散機の特徴を簡単に説明する。

主に気流の加速による分散力を分散機構とする分散機として、エジェクター、ベンチュリ、オリフィス等がある。これらは一般的に圧力損失が大きいため、コンプレッサー等とともに利用される。その他にも流路中に障害物を設置し、衝突による分散を促す装置や管路を曲げることで慣性による壁面衝突を促す装置がある。主な分散機の特徴を **Table 2-1** にまとめた。

Table 2-1 Characteristic of dispersion device.

Disperser type	Dispersion mechanism	Advantage	fault
Ejector Venturi tube Round nozzle Capillary tube Orifice	Air stream <ul style="list-style-type: none"> <li>• Acceleration</li> <li>• Shear flow</li> <li>• Collision of particles</li> <li>• Collision of particles on solid wall</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple structure</li> <li>• Ease to care</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficult to disperse fine cohesive particles</li> <li>• High pressure drop</li> </ul>
Mixer	Various mechanism <ul style="list-style-type: none"> <li>• Acceleration</li> <li>• Shear flow</li> <li>• Collision of particles on impeller</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Good concentration control</li> <li>• Strong dispersion force</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Troublesom cleaning</li> </ul>
Fluidized bed	break <ul style="list-style-type: none"> <li>• Acceleration</li> <li>• Collision with dispersion aids</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Good concentration control</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Troublesom cleaning</li> </ul>

エジェクター型分散機には円形ジェット式と環状ジェット式があるが (**Fig. 2-11, Fig. 2-12**)、どちらの装置も空気等の気体をノズルからディフューザーに噴出させ、気流によって生じる負圧を利用して粉体を吸引し、気体と混合して分散する。気体と吸引された粉体が混合される際に生じる加速及び剪断力によって粉体を分散する。ノズル型分散機は、空気と粉体をノズルに通し、空気による加速や膨張時の剪断によって粉体を分散するタイプの装置である (**Fig. 2-13**)。ベンチュリ型分散機の模式図を **Fig. 2-14** に示す。図に示すベンチュリ管の中央部にはスロート部と呼ばれる絞り部があり、粉体供給口が設置されている。スロート部の高速気流によって負圧が生じ、粉体が供給される。供給された粉体は気流の加速及び剪断により分散される。オリフィス型分散機は **Fig. 2-15** に示すように、管内径よりも小さな開口部を持つ板を流路内に設置した装置である。粉体を気流とともにオリフィスに通すと、オリフィス前後での流れの急縮小、急拡大によって、気流の加速及び剪断が生じ、気流中の凝集粒子に分散力が働く。山本ら<sup>40)</sup>はタルク、関東ローム (JIS11 種粉体) 等、粒径 1.1~ 2.6  $\mu\text{m}$  までの粉体に対し、内径 5.0~ 20 mm のオリフィスを分散機として用い、オリフィス流速 8~ 255 m/s, 圧力損失 20~ 4430 Pa の範囲で分散試験を行った。その結果、どの種類の粉体に対しても分散後の質量中位径と気流がオリフィス入り口付近で失うエネルギーの間に定量的な関係があることを報告している。

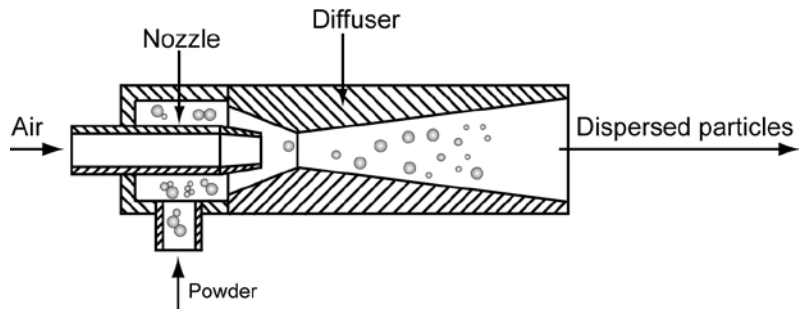


Fig. 2-11 Schematic diagram of ejector.

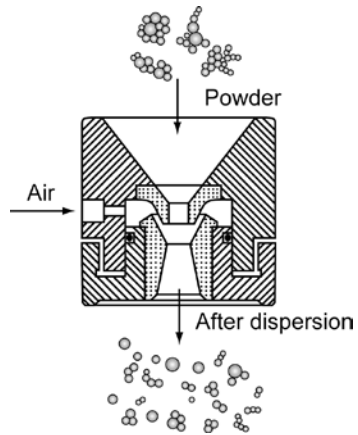


Fig. 2-12 Schematic diagram of ring nozzle jet ejector.

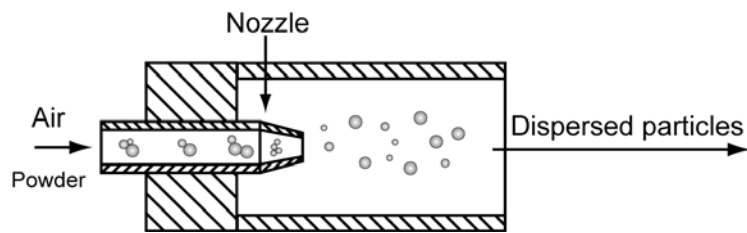


Fig. 2-13 Schematic diagram of round nozzle.

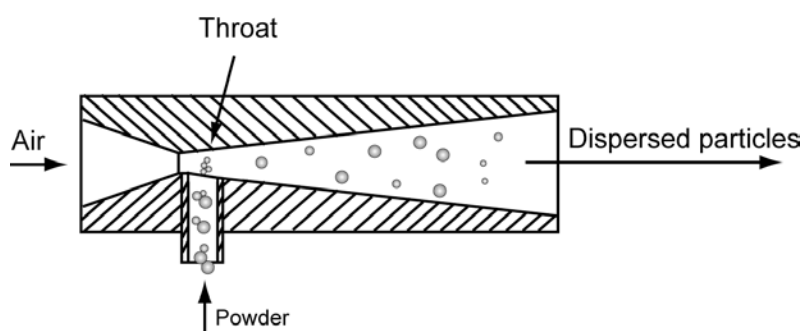


Fig. 2-14 Schematic diagram of venturi tube.

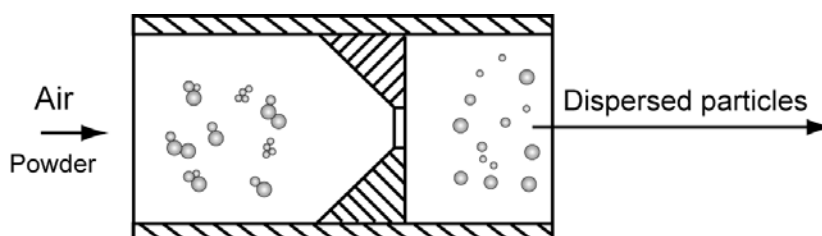


Fig. 2-15 Schematic diagram of orifice.

種々の外力の複合作用を利用した分散機としてミキサー型分散機がある。ミキサー型分散機の模式図を **Fig. 2-16** に示す。この分散機は高速回転するインペラーによってインペラー上部に負圧が生じたために、気流及び粉体を機内に供給することができる。そして高速旋回気流によって生じる加速、剪断力、インペラー等との衝突によって粉体を分散する。後藤ら<sup>41)</sup> はミキサー型分散機（高速回転翼型分散機）の分散機構について検討しており、フライアッシュ（JIS5, 10種;  $D_{p50} = 10.3, 3.8 \mu\text{m}$ ）、関東ローム（JIS8, 11種;  $D_{p50} = 1.9, 4.8 \mu\text{m}$ ）を試験粉体として分散実験を行った。分散後の凝集粒子のうち、ある粒径における一次粒子重量に対し、一次粒子まで分散されている粒子重量を部分分散度と定義して、分散結果からその値を求めた。

流動層型分散機の模式図を **Fig. 2-17** に示す。流動層型分散機は、流動化させた大粒子の運動によって粉体を分散する。大粒子には、ガラスビーズや金属粒子などが用いられる。分散した粒子は気流によって運ばれ、エアロゾルとして機外に流出する仕組みである。

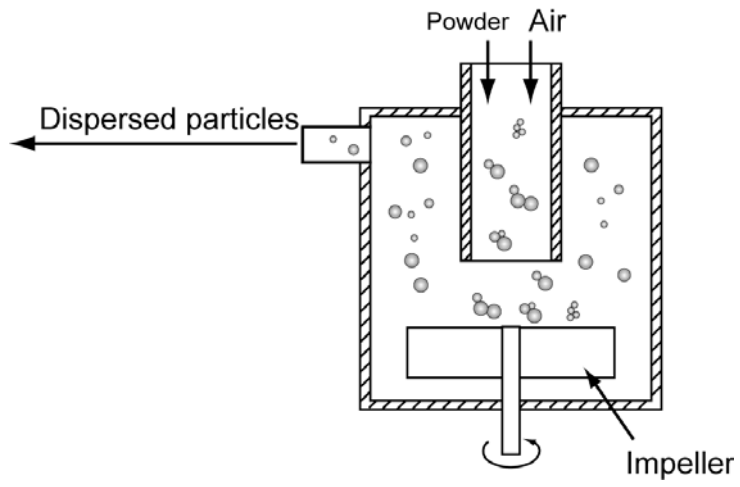


Fig. 2-16 Schematic diagram of mixer.

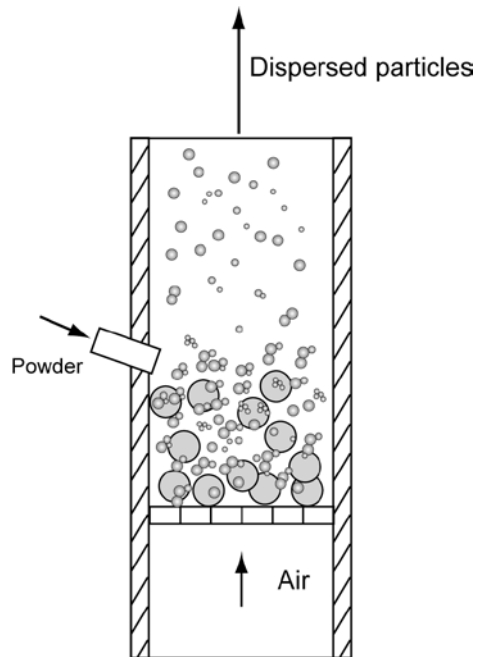


Fig. 2-17 Schematic diagram of fluidized bed.

## 2-4 粒子間付着力

粒子が他の粒子と接触したとき、粒子-粒子間に付着力が働き、粒子の凝集及び分散現象において、非常に重要な要因となる。本節では、粒子間付着力として一般的に知られている van der Waals 力、静電気力、液架橋力について説明する。

### 2-4-1 van der Waals 力

van der Waals 力は粒子間に働く引力であり、粒子間距離が離れていても作用する。この力は任意の物質の不規則に運動している電子が、瞬間的に双極子と呼ばれる集中電荷域を形成することによって起こる。この van der Waals 力は、London- van der Waals 理論（微視的理論）と Lifshitz- van der Waals 理論（巨視的理論）から得ることができる。London- van der Waals 理論によると、対称で電気的に中性な 2 つの分子または原子間に働く力のポテンシャルエネルギー  $E_A$  は次式によって近似できる。

$$E_A = -\frac{\beta_{11}}{r^6} \quad (2-13)$$

ここで、 $r$  は分子（または原子）間の中心間距離、 $b_{11}$  は分子（または原子）の特性に依存した定数である。Hamaker<sup>42)</sup> は分子間の相互作用が London- van der Waals 理論のポテンシャルエネルギーで表されると仮定し、2 つの物体間に働く相互作用を、**Fig. 2-18** に示すように物体内に存在するすべての分子間の相互作用を積算することで計算した。得られたポテンシャルエネルギーを微分することで、**Fig. 2-19** に示すような 2 球の粒子働くにファンデルワールス力は以下の式で表される。

$$F_v = -Ad / (12z^2) \quad (2-14)$$

ここで  $A$  は物質に依存する比例定数で、ハマーカ一定数と呼ばれる。 $z$  は分離距離と呼ばれ、一般的に 0.4~1 nm の値をとる。

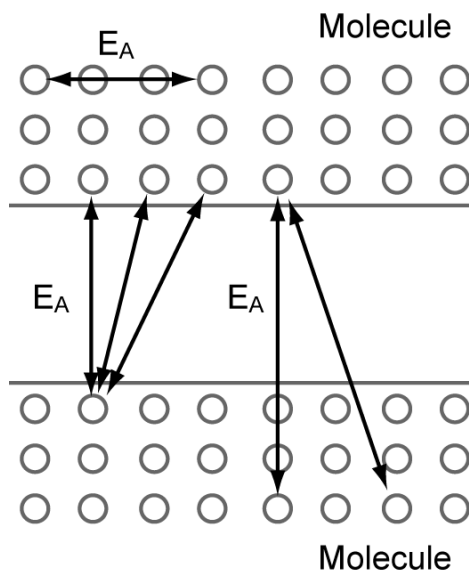


Fig. 2-18 Model of London- van der Waals theory.

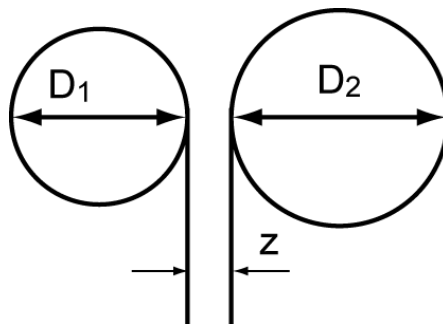


Fig. 2-19 Schematic diagram of van der Waals force between spherical particles.

## 2-4-2 静電気力

**Fig. 2-20** に示すように気相中で粒子が帯電している場合、粒子間には以下の式で表される静電気力が働く。

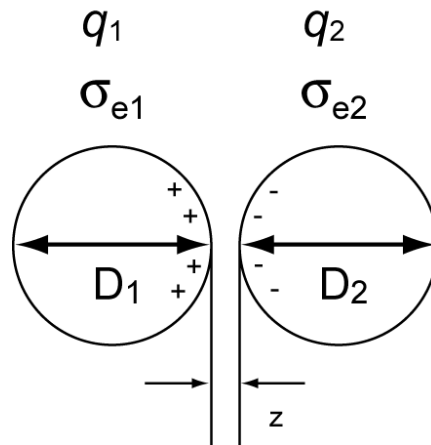
$$F_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad (2-15)$$

ここで、 $q_1, q_2$  は粒子の帯電量、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $r$  は粒子中心間距離を表している。ここで粒子中心間距離を  $r = z + (D_1 + D_2)/2$  とし、分離距離  $z$  が 2 球の半径和に比べて十分に小さいとき、**Eq. (2-15), (2-16)**を用いると静電気力は **Eq. (2-17)**で表すことができる。

$$q = \pi D^2 \sigma_e \quad (2-16)$$

$$F_e = \pi \sigma_{e1} \sigma_{e2} d^2 / \epsilon_0 \quad (2-17)$$

ここで $\sigma_e$ は表面電荷密度である。



**Fig. 2-20** Schematic diagram of electrostatic force between spherical particles.

### 2-4-3 液架橋力

湿度が高い条件では粒子間接触部に **Fig. 2-21** に示すような液架橋が生じ、付着の大きな原因となる。液架橋力は次式で表される<sup>43)</sup>。

$$F_w = -\pi R_2^2 \gamma \left( \frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) - 2\pi R_2 \gamma \quad (2-18)$$

ここで、 $\gamma$ は液体の表面張力である。右辺第一項は毛管負圧による力、第2項は液の表面張力による力である。ここで、液体と粒子の接触角を $0^\circ$ として幾何学的計算をおこない、さらに $R_2$ は $D_1, D_2$ に比べて十分に小さいとすると、以下の式が得られる<sup>44)</sup>。

$$F_w = -2\pi\gamma d \quad (2-19)$$

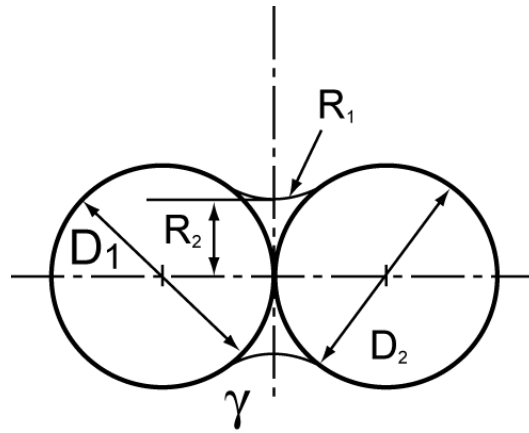


Fig. 2-21 Schematic diagram of electrostatic force between spherical particles.

**Eqs.(2-7), (2-14), (2-17), (2-19)**で表される気流の加速による分散力、van der Waals力、静電気力、液架橋力にそれぞれ物性値として $\rho_f = 6 \text{ kg/m}^3$ ,  $u_r = 280 \text{ m/s}$ ,  $D_v = 0.6$ ,  $\kappa_1 = \kappa_2 = 1$ ,  $\mu = 1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $A = 1 \times 10^{-19} \text{ J}$ ,  $\sigma_{e1} = \sigma_{e2} = 26.5 \text{ mC/m}^2$ ,  $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ ,  $\gamma = 0.072 \text{ J/m}^2$ を代入し、換算粒径 $d$ に対して算出したそれぞれ

れの付着力を粒子体積で除した結果を **Fig. 2-22** に表す。粒子径が小さくなると粒子単位体積あたりの分散力が小さくなるため、例えば粒子間付着力としてファンデルワールス力のみが働いているとしても、1  $\mu\text{m}$  以下の凝集粒子の分散は困難であることがわかる。

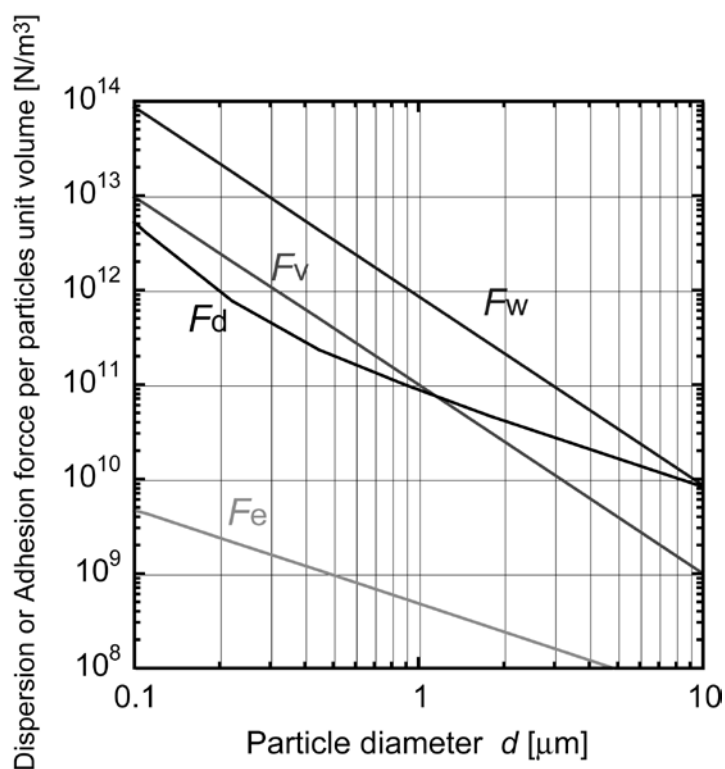


Fig. 2-22 Adhesion force and dispersion force per particle unit volume between two spheres.

## Nomenclature

$A$	= Hamaker constant	[J]
$D$	= Particle diameter	[m]
$D_v$	= Diameter ratio	[-]
$D_1, D_2$	= Particle diameter	[m]
$d$	= Conversion diameter	[m]
$E_A$	= Potential energy	[J]
$F_d$	= Dispersion force	[N]
$F_e$	= Electrostatic force	[N]
$F_i$	= Impaction force	[N]
$F_v$	= Van der Waals force	[N]
$F_w$	= Liquid bridge force	[N]
$m_p$	= Mass of particle	[kg]
$q, q_1, q_2$	= Number of charge of primary particle	[-]
$r$	= Particle- particle distance	[m]
$R_1, R_2$	= Principal radius of curvature of liquid surface	[m]
$R_{f1}, R_{f2}$	= Drag force	[N]
$t$	= Time	[s]
$u_p$	= Particle velocity	[m/s]
$u_r$	= Relative velocity	[m/s]
$y$	= Distance from a wall	[m]
$z$	= Separate distance	[m]
$\beta_{11}$	= Constant of Eq.(2-13)	[N·m <sup>7</sup> ]
$\epsilon_0$	= Vacuous electric constant	[-]
$\gamma$	= Surface tension	[J/m <sup>2</sup> ]
$\kappa, \kappa_1, \kappa_2$	= Dynamic shape factor	[-]
$\mu$	= Viscosity of fluid	[Pa·s]
$\rho_f$	= Density of fluid	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_p, \rho_{p1}, \rho_{p2}$	= Density of particle	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma_e, \sigma_{e1}, \sigma_{e2}$	= Surface charge density	[C/m <sup>2</sup> ]
$\sigma_i$	= Compressed stress	[Pa]
$\omega$	= Angular velocity	[rad/s]

## Literature Cited

- 1) 粉体工学会編, 粉体工学便覧第2版, 日刊工業新聞社, p317 (1998)
- 2) 平島剛, 西田卓史, 片岡憲治, 恒川昌美, 朝倉國臣, “ジグザグ風力選別機の選別性に及ぼす空気流速の影響”, 資源と素材, **116**, 913-917 (2000)
- 3) K. Leshonski, Classification of Particle in Gases, IFPRI Report, p417 (1990)
- 4) 奥田聰, “Classification of Fine Solid Particle by Coanda Jet Flow”, 粉体工学会昭和60年度春期研究発表会講演要旨集, p85 (1985)
- 5) 社河内敏彦, 安藤俊剛, 長谷浩司, 寺嶋智史, “コアンダ効果による微粒子の気流分級”, 日本機械学会東海支部第49期総会講演集, p77-78 (2000)
- 6) 社河内敏彦, 陳江波, 東村英史, “バーチャルインパクト形気流分級に関する研究 (微粉粒子の挙動と分級性能)”, 日本機械学会論文集, **66**, 2868-2875 (2000)
- 7) 陳江波, 社河内敏彦, “並流形気流分級に関する研究—粒子と壁面との衝突の応用”, 化学工学論文集, **28**, 417-423 (2002)
- 8) K. Gotoh and H. Masuda, “Improvement of the Classification Performance of Rectangular Jet Virtual Impactor”, Aerosol Science and Technology”, **32**, 221-232 (2000)
- 9) 後藤邦彰, 宮脇祥子, 増田弘昭, “矩形ジェット・バーチャル・インパクトの分級性能に対する加速距離の影響”, エアロゾル研究, **3**, 212-220 (1988)
- 10) 増田弘昭, 中下成二, “矩形バーチャル・インパクトの分級性能に対する捕集ノズル・加速ノズル幅比の影響”, エアロゾル研究, **1**, 252-258 (1986)

- 11) 井伊谷鋼一, “遠心力による粒子の分級について”, 日本機械学会誌, **67**, 211-219 (1964)
- 12) 山本哲也ら, “サイクロン内の 3 次元シミュレーション(直接法による検討)”, 化学工学論文集, **23**, 885-891 (1997)
- 13) 吉田英人, 藤岡敏之, 橋本敬介, 永橋啓一, “サイクロンのブローダウンによる流動および微粒子運動への影響”, 化学工学論文集, **21**, 594-602 (1995)
- 14) 吉田英人ら, “ベンチスケール規模でのフライアッシュ微粒子の高精度分級”, 化学工学論文集, **23**, 363-370 (1997)
- 15) 木村典夫, 井伊谷鋼一, “乾式遠心型微粉分級器の設計法”, 化学工学, **22**, 530-532 (1958)
- 16) 井伊谷鋼一, 木村典夫, 八木進, “乾式遠心型粉末粒度分級器の研究”, 日本機械学会誌, **59**, 215-220 (1956)
- 17) 森本洋史, 社河内敏彦, “気流式超微粉分級機内の流動と分級性能に関する研究”, 日本機械学会論文集, **68**, 1104-1110 (2002)
- 18) 小澤和三, “旋回気流式分級機—エアロファインクラシファイアーの開発”, 粉体技術, **3**, 60-64 (2011)
- 19) 佐藤勇一, 山田幸良, “遠心力利用強制渦方式分級機の方級メカニズムに関する基礎的研究 (第 1 報) —粒子軌跡の計算—”, 粉体工学会誌, **24**, 693-699 (1987)
- 20) 山田幸良, 安口正之, “分級技術 Q&A”, 化学装置, **27**, p50- 59 (1985)
- 21) H. Rumpf, Chem. Ing. Tech., **31**, p323 (1959)
- 22) 粉体工学会編, 粉碎・分級と表面改質, NGT, p.99-100 (2001)

- 23) 伊ヶ崎文和, “粉砕操作における物理化学的側面について”, 粉体工学会誌, **29**, 772-781(1992)
- 24) 秋山聡, 小澤和三, 吉田英人, “回転場を利用した粉砕機の性能に及ぼす羽根形状の影響”, 化学工学論文集, **29**, 607-613 (2003)
- 25) 秋山聡, 小澤和三, 吉田英人, “回転場を利用した粉砕機の羽根傾斜が粉砕粒子へ及ぼす影響—長時間のシミュレーションによる装置内粒子挙動の解析—”, 化学工学論文集, **30**, 108-111 (2004)
- 26) S. Akiyama, K. Kozawa and H. Yoshida, “Effect of the Blade Angle on Crystallinity Change in a Mechanical Impact Mill”, J. Chem. Eng. Japan, **37**, 1207-1214 (2004)
- 27) H. Prem and M. H. Prior, “Recent Advances in Fluid Energy Grinding”, Institution of Chemical Engineers Symposium Series, **69**, 21-47 (1983)
- 28) 神田良照, 本間寅二郎, “ジェットミルにおける粉砕効率の砕料物性からの検討”, 粉体と工業, **19**, 39-52 (1987)
- 29) 小澤和三, “ジェットミルにおける微粉砕—粒子径制御と粉砕効率の向上に向けた取り組み” 粉体と工業, **40**, 666-673 (2008).
- 30) 上野博之, “円筒形ジェットミル内の流れ—分級部—”, 粉体工学会誌, **31**, 86-91 (1994)
- 31) 特願 2002-149907
- 32) 特願平 6-200047
- 33) 八嶋三郎, 山本泰二, 堀田浩充, 荒井豊, “粉砕助剤を用いた石油ピッチの微粉剤,” 化学工学論文集, **10**, 273-279 (1984)
- 34) 向阪保雄, 遠藤禎行, 堀内貴洋, 新居田亨, “気流の加速による凝集粒子の分

- 散”, 化学工学論文集, **18**, 2, 233-239 (1992)
- 35) Y. Kousaka, K. Okuyama and A. Shimizu, “Dispersion Mechanism of Aggregate Particles in Air”, J. Chem. Eng., Japan, **12**, 152-159 (1979)
- 36) S. Yuu and T. Oda, “Disruption Mechanism of Aggregate Aerosol Particles through Orifice”, AIChEJ, **29**, 191 (1983)
- 37) T. Yoshida, Y. Kousaka and K. Okuyama, “Aerosol Science for Engineers”, Power Co., Tokyo, **24** (1979)
- 38) 遠藤禎行, 向阪保雄, “高压気流の加速による凝集粒子の分散”, 化学工学論文集, **18**, 5, 760-763 (1992)
- 39) 増田弘昭, “気相中における微粉体の乾式分散”, 粉体工学会誌, **45**, 702-710 (2008)
- 40) 山本英夫, 菅沼彰, 国井大蔵, “高速気流による凝集微粉体の分散現象”, 化学工学論文集, **3**, 12-18 (1977)
- 41) 後藤邦彰, 高橋通泰, 増田弘昭, “高速回転翼型分散機の分散機構に関する検討”, 粉体工学会誌, **29**, 11-17 (1992)
- 42) H. C. Hamaker, “The London-van der Waals Attraction between Spherical Particles”, Physica, **4**, 1058 (1937)
- 43) R.A. Fisher, J. Agric. Sci, **16**, 492 (1926)
- 44) 奥山喜久夫, 増田弘昭, 諸岡成治, “微粒子工学”, オーム社, p 40- 41 (1992)

## 第3章 高性能分級機構付き旋回型ジェットミルの開発

### 3-1 緒論

均一な大きさの粒子を得るために、閉回路粉碎を用いて粗大粒子を粉碎したり解砕したりするプロセスがますます重要になっている<sup>1)-6)</sup>。旋回型ジェットミルは、ノズルから噴射する高速気流によって発生させた旋回流を利用した粉碎効率の高い装置である。本装置は、粒子同士の衝突や粒子と壁との衝突、高速気流の剪断力によって大粒子を粉碎して微細化する。また内部に発生した旋回流によって粒子に遠心力を与えることができる、よって、粒子に働く遠心力と流体抵抗のバランスを利用した分級機能を持った粉碎機で、比較的大きさの揃った粉碎物を得ることができる。そのため食品や医薬品、電子材料、セラミックスなど幅広い分野で利用されている。この旋回型ジェットミルの粉碎メカニズムや分級メカニズムは、これまで数多くの実験的、理論的な研究が行われている<sup>7)-9)</sup>。既往の研究のほとんどが2次元での数値解析であり、旋回流の接線方向速度と半径方向速度から粒子に働く力を算出し、粒子軌跡を解析している。たとえば田中ら<sup>10)</sup>は、空気の半径方向速度成分と接線方向速度成分から粒子に働く力を求め、カットオフサイズの算出方法およびスケールアップ方法を提案している。しかし2次元のモデルでは、ジェットミル内の複雑な3次元空気流れを忠実に表すことは大変困難といえる。またLevyとKalman<sup>11)</sup>は3次元の数値シミュレーションでジェットミル内の空気流れの解析を試みているものの、装置内の空気流れはとても複雑であり、気流の速度分布など粉碎機内で起きている現象の詳細な部分までは明らかできていない。

そこで本章では、粉碎部の最適な形状を検討してジェットミルの分級性能を向上させること、そしてこの粉碎部の分級メカニズムを明らかにすることを目的としている。これまでの検討から、装置の出口にリングを設置し、粉碎部壁面近傍に存在する旋回の弱い空気流れに乗って運動する大粒子の排出を防ぐことで、より微細な粉碎物を作製できるジェットミルを提案している<sup>12)</sup>。今回、この装置を用いてジェットミル内の空気流れの可視化を行い、流体数値解析(Fluent ver.6.3, アンシスジャパン)を使って得られたCFDシミュレーション結果との比較を行った。さらに、出口に設けたリング高さを変化させて分級試験を行い、分級結果から数値シミュレーションとの比較を行った。

### 3-2 ジェットミル開発機の概要

**Fig. 3-1** にこれまでの検討によって我々が開発したジェットミルの概略図を示す。装置内を流れる空気は、装置側面に設けた複数のエアノズルから接線方向に向かって流入する。原料である大粒子はホッパーから投入され、エジェクターフィーダーで発生させた吸引流れによって、装置内の粉砕部に供給される。大粒子は粒子同士の衝突や空気の剪断力によって粉砕されながら、装置中心にある出口部に向かって移動する。粒子が飛行している間、中心に向かって働く空気抗力よりも大きな遠心力が粒子に働くことで、大粒子が出口管まで進んで装置外に出て行くことを防いでいる。その結果、従来よりも微細な粉砕物を製品として得ることができる。

旋回型ジェットミルの粉砕部の壁近傍には、十分に旋回しないまま出口管に到達する空気流れ（短絡流れ）が発生し、その流れが分級性能を悪化させている恐れがある。**Fig. 3-2** に、赤色に着色した水溶液を中心からの距離  $r = 40 \text{ mm}$ 、そして分級場の中心高さ(A) と上壁近傍(B)から注入した場合の可視化結果を示す。なお可視化しやすいように、流体には水を使用し、ノズル近傍の Reynolds 数を空気の場合に合わせて流入している ( $Re = 4.1 \times 10^5$ )。写真に示すように、上壁近傍から水溶液を注入した場合、水溶液はあまり旋回することなく中心に向かって流れていることがわかる。このことより、上壁近傍で運動する粒子は、空気の旋回速度が遅いことで小さな遠心力しか受けられず、それゆえに大粒子でも容易に出口管まで到達して排出してしまうと考えられる。新しく開発したジェットミルでは、この現象を防止するまたは和らげるために上壁面に沿って運動する大粒子を反転させる出口リングを設けている。そこで本研究では、出口リングの効果を検討するため、リング高さを  $0 - 13 \text{ mm}$  に段階的に変化させたときの分級性能を測定した。

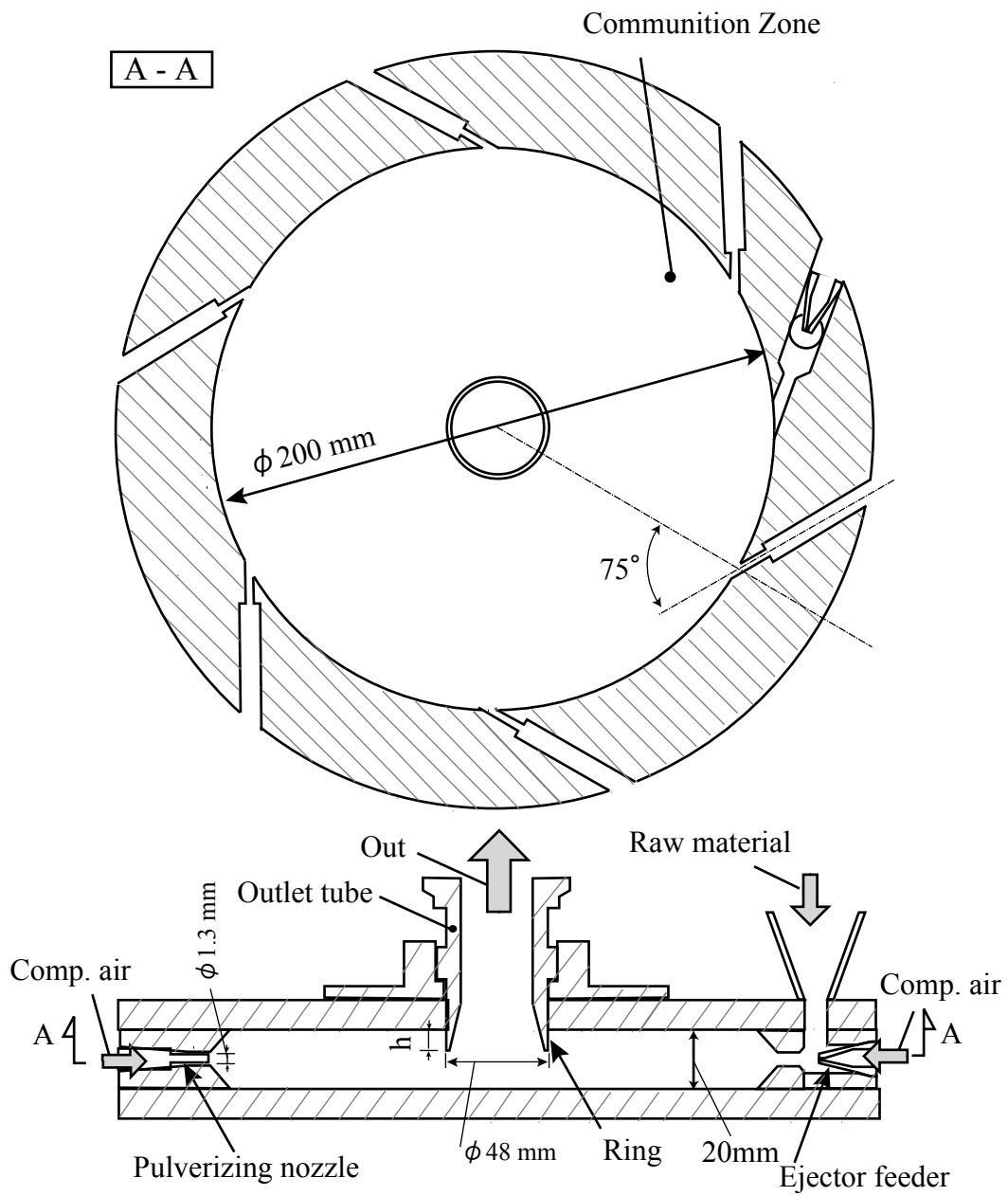
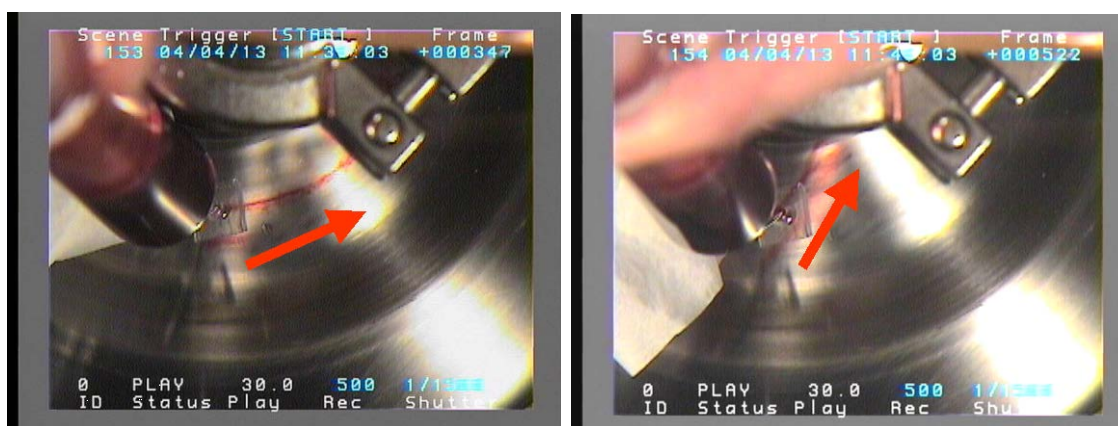


Fig. 3-1 Cross-sectional view of the jet mill used in this study.



(A) Injected at the center

(B) Injected near the upper wall

Fig. 3-2 Flow visualization of the circular flow in jet mill.

### 3-3 実験方法および結果

#### 3-3-1 実験装置および方法

Fig. 3-3 にジェットミルの粉砕性能と分級性能を測定するための実験フローを示す。ジェットミルに供給する粉体にはポリエステル樹脂（ダイヤクロン、三菱レイヨン）を用いた。なお粉砕試験には原料樹脂（体積基準の中位径 およそ  $500 \mu\text{m}$ ）、分級試験には事前に粉砕した樹脂粉（体積基準の中位径  $10.8 \mu\text{m}$ ）を用い、スクリーフィーダーを介して  $500 \text{ g h}^{-1}$  でジェットミルに定量供給した。またジェットミルにある 6 本の粉砕ノズルに、空気圧力  $0.6 \text{ MPa}$  の圧縮空気を供給し、各ノズルから  $100 \text{ m/s}$  の速度で空気を噴射している。樹脂粉を供給してから 15 分間運転した後、ジェットミルから排出された粉体を分級微粉として回収した。そして回収した樹脂粉の粉体重量を電子天秤で測定し、また粒子径分布を電気検知法（Coulter counter, Multisizer 2, Beckmann Coulter）にて測定した。同様に、運転後にジェットミル内の残存している粉体を分級粗粉として回収し、重量と粒子径分布を測定した。そして部分分級効率  $\eta$  を次式にて算出した。

$$\eta(D_p) = \frac{m_c q_{rc}(D_p) d \log X}{m_c q_{rc}(D_p) d \log D_p + m_f q_{rf}(D_p) d \log D_p} \quad (3-1)$$

ここで  $m_c$  と  $m_f$  は分級粗粉および分級微粉の重量であり、 $q_{rc}$  および  $q_{rf}$  は、体積基準の粒子径頻度分布である。ジェットミル内の粒子は分級されながら多少は粉砕されて小さくなっているため、部分分級効率  $\eta$  はジェットミル運転後に回収した粗粉と微粉を基準に算出している。つまり **Eq.(3-1)** で求めた部分分級効率は、ジェットミルの粉砕性能を表しているともいえる。

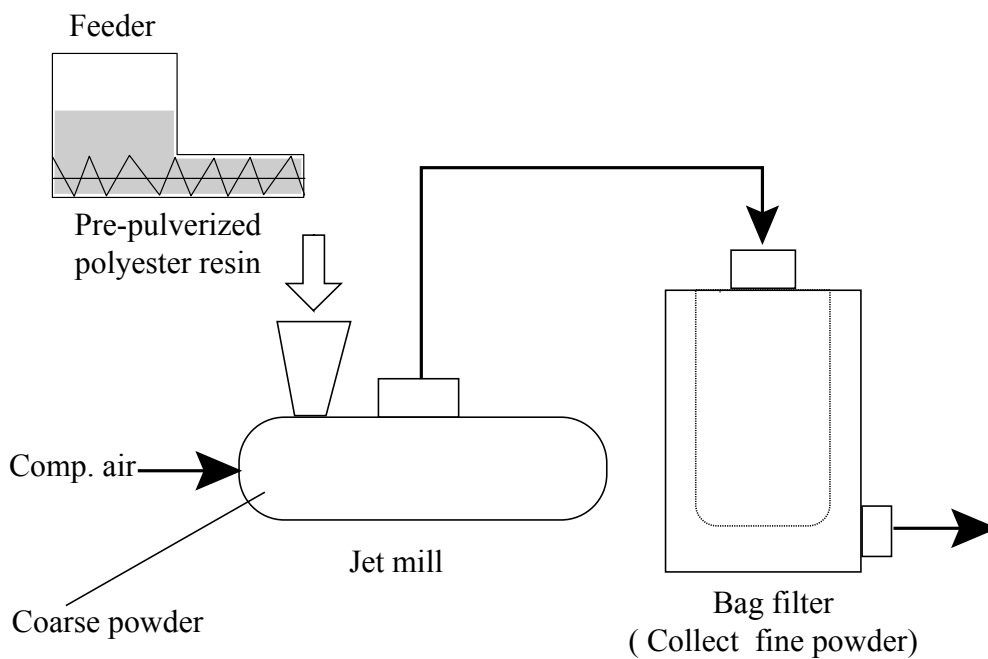


Fig. 3-3 Experimental setup.

### 3-3-2 実験結果

**Fig. 3-4** は、原料粉体の粒子径分布とジェットミルの出口リングを設置していない場合の分級微粉と分級粗粉の粒子径分布を示す。縦軸は、分級微粗粉の回収量とジェットミルに投入した原料の重量比を考慮した粒子径分布関数で表している。なお **Fig. 3-4** の粒子径分布は JISZ8819 に則って記載している。また図中には、ジェットミル処理後の粗粉と微粉から算出した粒子径分布も記載するが、このグラフが示すように、ジェットミルに投入する前の粒子径分布と、ジェットミル処理後に回収した微粗粉から算出する原料の粒子径分布は異なり、最頻値は  $11\ \mu\text{m}$  から  $9\ \mu\text{m}$  に小さくなっている。今回、分級原料として微粉碎した原料を用いているものの、ジェットミルに通すことで  $10\ \mu\text{m}$  以上のかんりの粒子が粉碎され、 $2\sim 8\ \mu\text{m}$  まで小さくなっていると考えられる。

出口リング高さを変化させて、ポリエステル樹脂を分級したときの部分分級効率を **Fig. 3-5** に示す。出口リング高さ  $h = 0\ \text{mm}$  時、つまり粉碎部に出口リングを設けていない時の 50%カットオフサイズは、約  $14\ \mu\text{m}$  である。一方出口リングを設けると、リング高さを大きくするにつれて減少し  $h = 4\ \text{mm}$  で約  $6\ \mu\text{m}$  と最小値をとる。さらにリングの高さを  $4\ \text{mm}$  から  $13\ \text{mm}$  まで大きくするとカットオフサイズは大きくなる。リング高さを大きくすれば大粒子の短絡を防止できる一方で、リング近傍の空気速度は増加する。この 2 つの影響のバランスで粒子軌跡は変化し、リング高さ  $4\ \text{mm}$  でカットサイズが最小値になったと考えられる。粉碎部での粒子軌跡の詳細については、次項の数値シミュレーションによる解析で述べる。

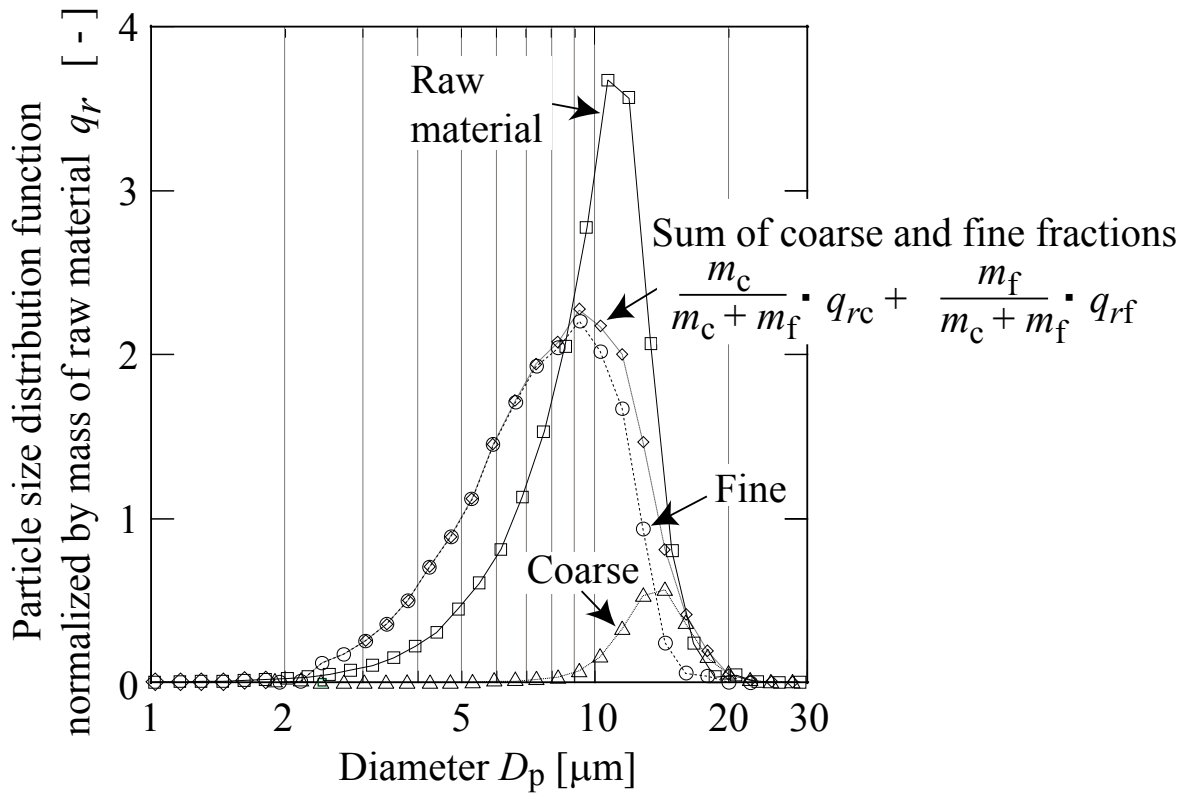


Fig. 3-4 Size distributions of fine fraction, coarse fraction, raw material, and sum of coarse and fine fractions.

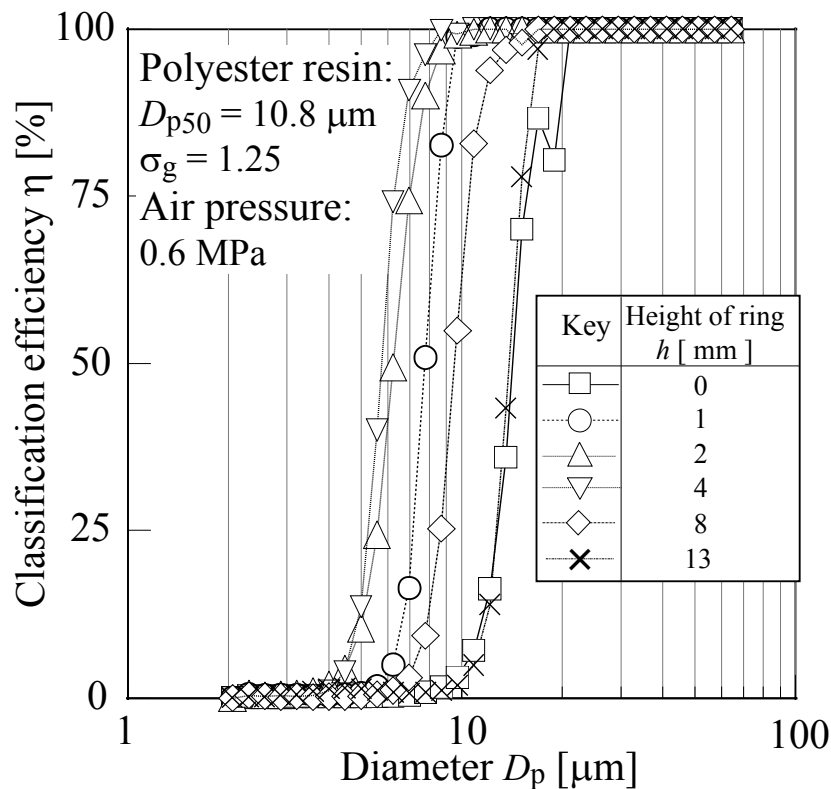


Fig. 3-5 Relationship between ring height and fractional classification efficiency.

次に中位径  $500 \mu\text{m}$  のポリエステル樹脂をジェットミルに供給し、分級と粉砕が同時に起きる場合でのリング高さの効果を調べた。Fig. 3-6 に、大きさの異なる2つの原料 ( $550 \mu\text{m}$ 、 $10.8 \mu\text{m}$ ) について、粉砕して得られた微粉の体積基準の中位径  $D_{p50}$  と幾何学標準偏差  $\sigma_g$  を比較した。粉砕物の中位径は Fig. 3-5 に示した分級効率結果と同様、リング高さが  $2 \text{ mm}$  または  $4 \text{ mm}$  のとき、中位径  $4 \mu\text{m}$  以下の最も微細な微粉を得ることができる。ジェットミル内の粒子には、粉砕作用と同時に分級作用も働いている。粉砕物の粒子径は分級作用に大きく依存するため、原料粒子径がほとんど影響していないと考えられる。さらに幾何学標準偏差  $\sigma_g$  も原料の粒子径では変化せずに  $\sigma_g = 1.3$  とほぼ一定の値をとっている。ジェットミルから排出する製品の粒子径分布は、原料の大きさとリング高さによらず一定であるといえる。

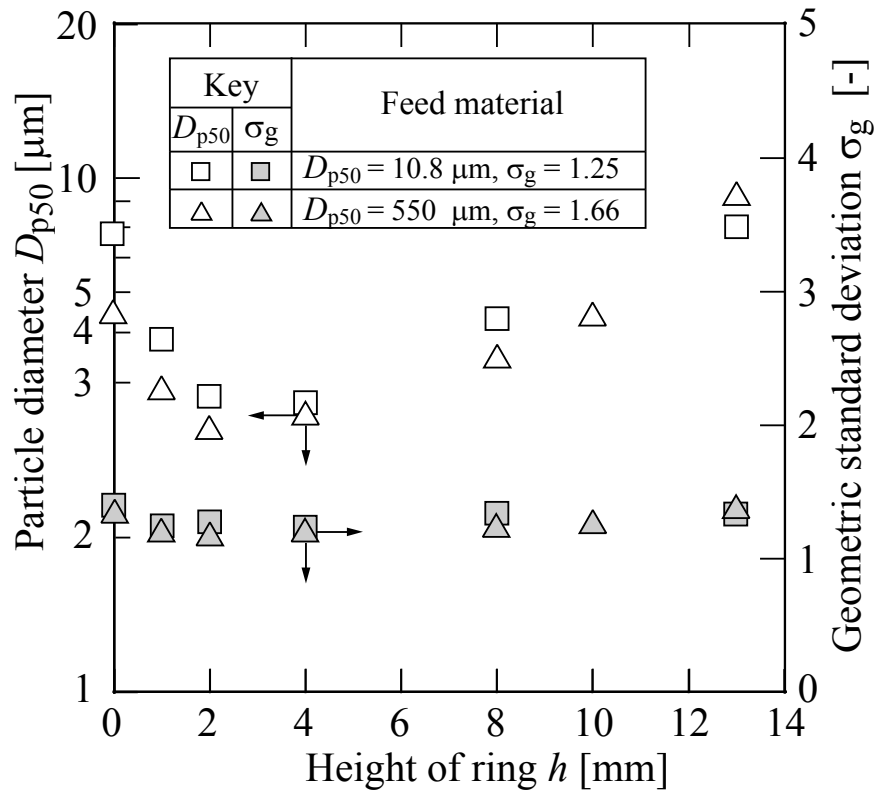
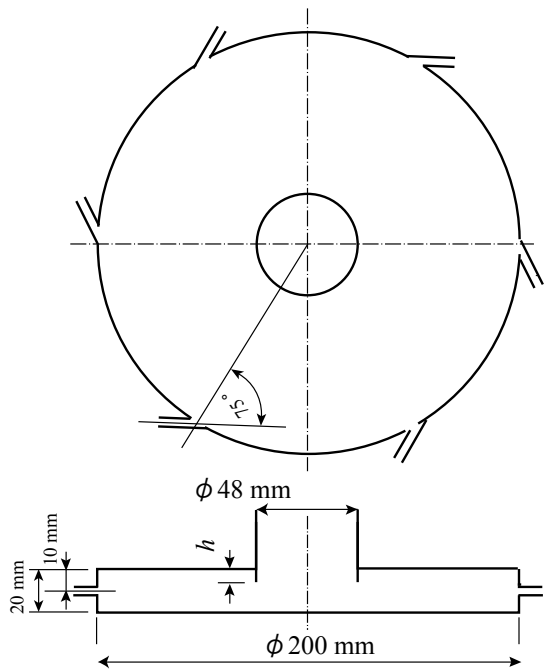


Fig. 3-6 Effect of the ring height on the particle size distribution of products (fine fraction) for two different feed materials.

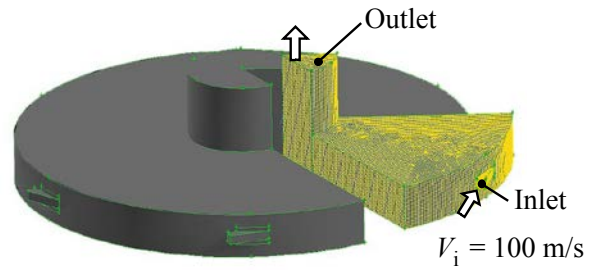
## 3-4 数値シミュレーションによる解析

### 3-4-1 計算方法

数値シミュレーションソフト（Fluent, ver 6.3 アンシスジャパン）を用いて、ジェットミル内の空気流れおよび粒子挙動を解析した。Fig. 3-7 に計算領域を示すが、実験機と同様、ジェットミルの直径 200mm、出口直径 48mm、高さ 20mm とした。また粉砕ノズルは、計算コスト削減のため 1 辺 4mm の矩形の形状とした。さらに周期境界条件を用い、実際に計算する領域を全周の 1 / 6 である黄色で示した部分とし、計算負荷を低減した。そのためシミュレーションでは、原料を供給するエジェクター部は省略している。また周期境界面では、ある計算回数  $n$  時に流出した質量、運動量、エネルギーを  $n+1$  時に対となる流入面から流入させ、計算の残さが限りなく小さくなるまで繰り返し計算を行った。なお質量、運動量、エネルギー保存方程式を旋回流れに対応した改良型  $k-\epsilon$  乱流モデルを利用して計算している<sup>13)</sup>。ノズルから流入する空気は、実験装置とほぼ同じ 100 m/s の速度で粉砕部に接線方向から噴射し、大気圧 101.3 kPa とした出口から流出させた。また壁近傍の粘性底層および遷移層領域では、メッシュを分割せずに壁関数と呼ばれる半経験的方程式を用いた<sup>14)</sup>。ジェットミル内の空気流れを計算した後、ラグランジェの分散相モデルを用いて粒子軌跡を計算した。なお本計算では、粒子同士の衝突はしない、粒子は粉砕されず飛行中の体積は常に一定である、粒子は空気流れに影響を与えない、粒子と壁では完全弾性衝突すると仮定している。また粒子密度を  $1000 \text{ kg/m}^3$  と仮定した。



Number of meshes : 276,000 ~ 293,000

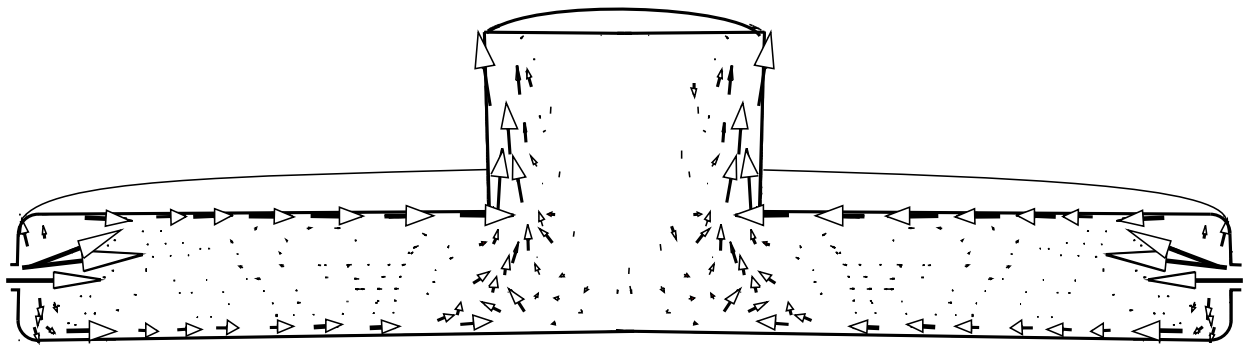


**Boundary conditions**  
**Velocity inlet boundary condition:**  
 vertical velocity 100 m/s is inputted to a boundary  
**Pressure outlet boundary condition:**  
 101.3 kPa is inputted as static pressure

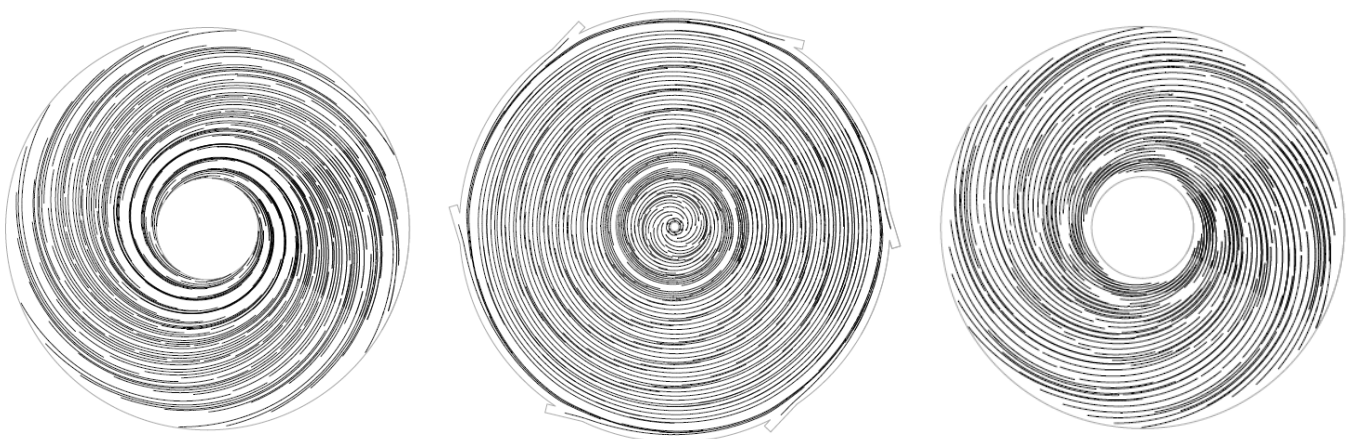
Fig. 3-7 Calculation domain and boundary condition.

### 3-4-2 計算結果および考察

**Fig. 3-8** に CFD で計算したジェットミル内の空気流れを示す。ジェットミル高さの中心部に設置したノズルから高速の空気を流入するが、旋回空気に働く大きな遠心力によって流入した空気は上下に分かれ、上下の壁面近傍に沿って中心に進む (**Fig. 3-8 (a)**)。また **Fig. 3-8(b)**に上壁面近傍の流線、**Fig. 3-8(c)**に粉砕部の中心高さでの流線、**Fig. 3-8(d)**に下壁面近傍の流線をそれぞれ示す。粉砕部中心高さの空気は何度も旋回しているものの、上下の壁近傍を流れる空気は、出口に到達するまでおよそ 1 回転半程度とあまり旋回していない。これらの計算結果は、**Fig. 3-2** に示した可視化実験と同じ結果といえる。



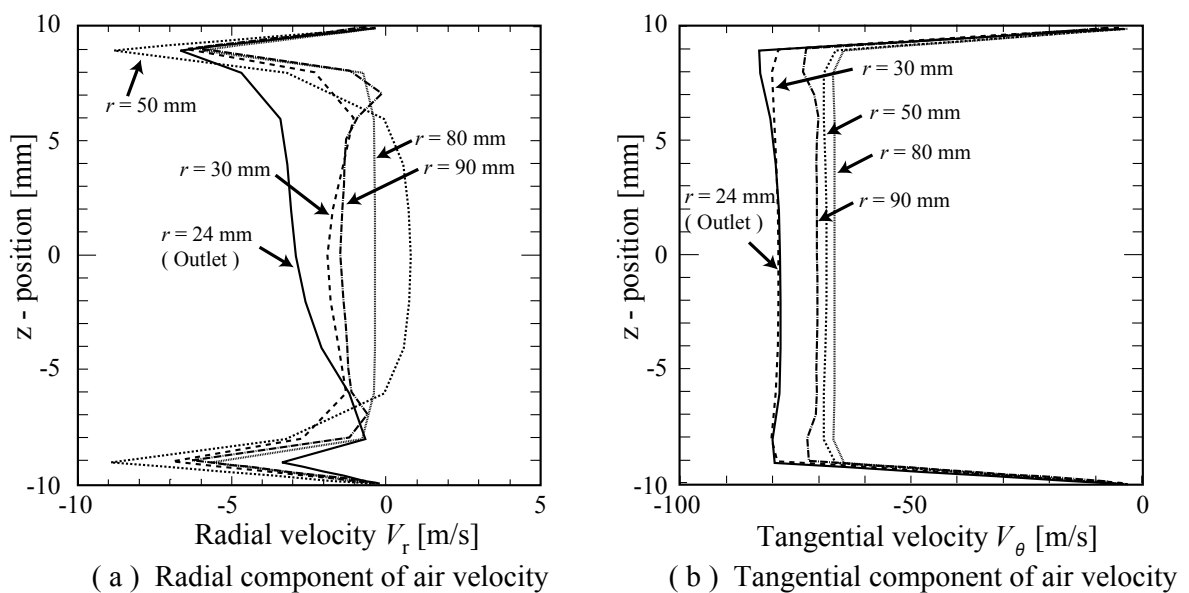
(a) Radial components of air flow in jet mill.



(b) Streamline near upper wall (c) Streamline at center of height (d) Streamline near bottom wall

Fig. 3-8 Calculated streamlines in the jet mill with no ring installed.

出口リングを設けない場合、ジェットミル内の半径方向の空気速度  $V_r$  と接線方向の空気速度  $V_\theta$  を **Fig. 3-9** に示す。 $V_r$  と  $V_\theta$  が負の値を示すのは、空気は中心に向かって内側にかつ半時計回りの流れになっていることを示している。空気流入部に近い  $r = 80 \text{ mm}$  では、壁近傍のみ内側に向かう流れが現れており、大半の空気は半径方向に向かって流れていないことがわかる。 $r = 50 \text{ mm}$  の場合、粉碎部中心部分の空気には大きな遠心力が働くため、外側に向かって流れている。そして出口部に近づくにつれて、上壁面近傍からその下方の領域で半径方向の空気速度  $V_r$  が大きくなっている。一方、**Fig. 3-9(b)** に示すように、旋回速度成分はどの半径位置でもほとんど同じ分布となっている。壁近傍（特に壁から  $1 \text{ mm}$  以内）の旋回速度は急激に小さくなっており、この渦強度の小さな気流が大粒子までも中心に向かって運動する流れと思われる。



**Fig. 3-9** Radial and tangential air velocities at various radial distances without ring.

**Fig. 3-10** に  $4 \text{ mm}$  のリングを設けたときの半径方向速度  $V_r$  と接線方向速度  $V_\theta$  を示す。**Fig. 3-10 (a)** に着目すると、半径方向距離  $r = 30, 50, 80 \text{ mm}$  の半径方向速度分布はリング無し時の速度分布とほぼ同じである。しかし  $r = 24 \text{ mm}$  において、半径方向速度の最も大きい位置が下方の旋回速度の大きな領域に移動する。その結果、粒子が粉碎部から出口管に向かって運動する際、その粒子には大きな

遠心力が与えられることになる。

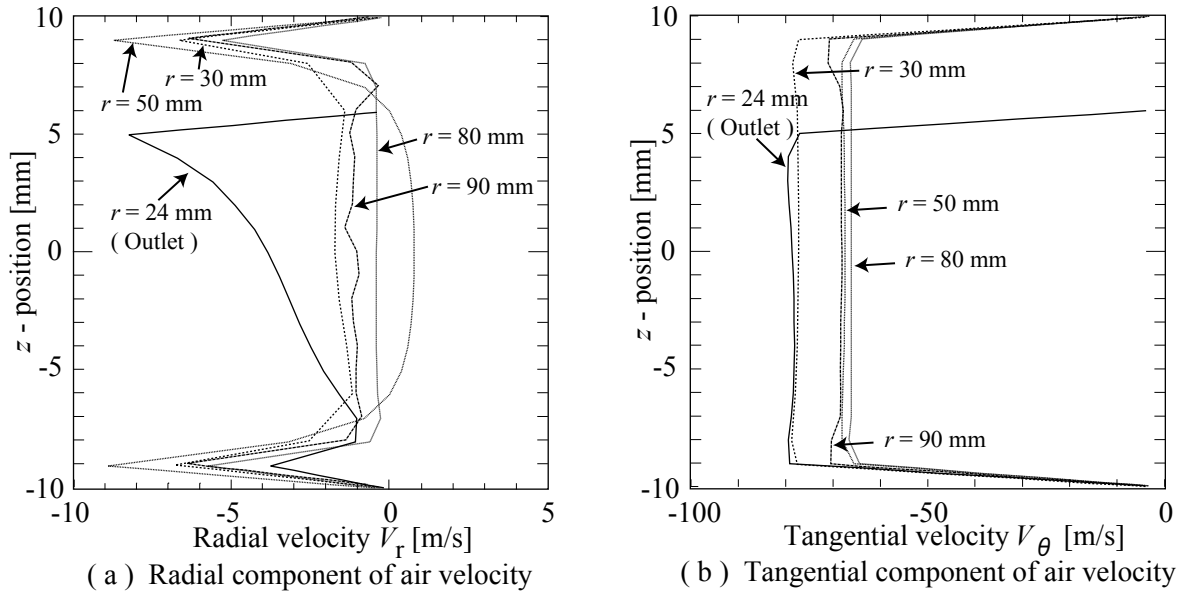


Fig. 3-10 Radial and tangential air velocities at various radial distances with ring (  $h = 4$  mm).

**Fig. 3-11** に、ジェットミル内での  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  粒子の代表的な粒子軌跡を示す。粒子は上下の壁近傍の 2 箇所 (Point A,  $r = 80$  mm,  $z = 9.9$  mm; Point B,  $r = 80$  mm,  $z = -9.9$  mm) から投入した。出口リング無しの **Fig. 3-11 (a)** に着目すると、 $2 \mu\text{m}$  粒子は上壁面に沿って出口に向かって流出する。また下壁面に沿って運動する  $2 \mu\text{m}$  粒子は、中央部の旋回流の強い領域を通過しなければならず、その領域を通過する粒子には、必ず大きな遠心力が与えられる。このことより、下壁面近傍の短絡流れに伴って大粒子が出口に向かって流出することはない。次に  $4$  mm の出口リングを設けた場合の **Fig. 3-11(b)** に着目する。 $2 \mu\text{m}$  粒子は上壁面から離れて旋回流の強い領域を通過しなければならないため、外側に向かって反転する。以上のことから、出口部のリングは大粒子の排出を防止する働きがあるといえる。

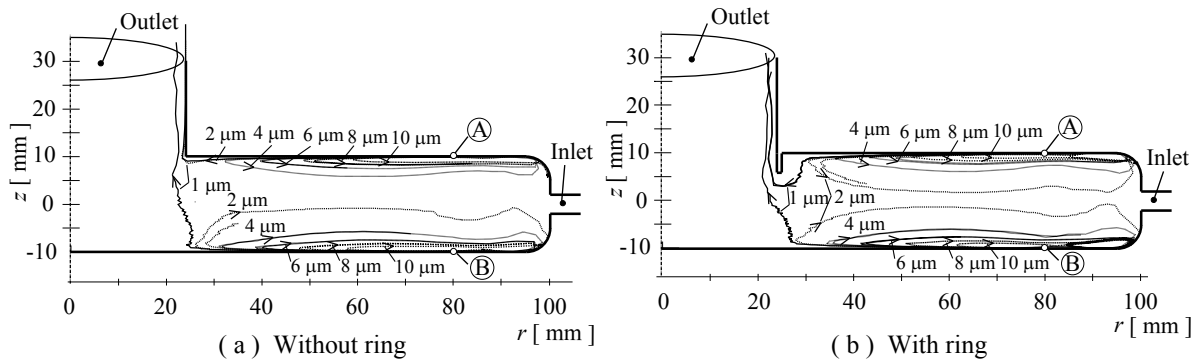


Fig. 3-11 Typical particle trajectories in the jet mill with/without ring.

Fig. 3-12 にリング高さを 0 から 13 mm に変化させたときの分級効率  $\eta$  を示す。複数の粒子を、出口から十分に離れてかつ空気流入部であるノズルからも離れている地点 ( $r = 90$  mm) から投入し、各大きさの粒子の限界粒子軌跡を算出している。粒子投入位置を空気流入部のノズルではなく、入口から少し離れた地点としたのは、入口近傍の流れが非常に複雑で限界粒子軌跡を計算することができなかつたためである。そこでほぼ一樣な流れになっている  $r = 90$  mm,  $9.6 \leq z < 10$  mm から粒子を投入した。粒子を投入した 0.4 mm の幅は、Fig. 3-9 (a) からわかるように、上壁近傍の装置中心に向かう流れが壁から約 0.4 mm 内に存在していることから決定している。

分級効率は次式で与えられる。

$$\eta = \frac{\int_l^L V_r(z) dz}{\int_0^L V_r(z) dz} \quad (3-2)$$

ここで  $V_r$  は半径方向速度、 $L$  は粒子投入幅 ( $L = 0.4$  mm)、 $l$  は限界軌跡を示す粒子の投入位置から上壁壁面までの距離である。限界粒子軌跡の投入位置と上壁面との間の速度分布は、Fig. 3-9 および Fig. 3-10 の結果からほぼ直線として近似することができるため、Eq.(3-2) は次式となる。

$$\eta = (L^2 - l^2) / L^2 \times 100 \quad (3-3)$$

**Fig. 3-12** からわかるように、リング高さを 0 mm から 1 mm に変化させると、50%カットオフサイズは 1.5  $\mu\text{m}$  から 1.1  $\mu\text{m}$  に小さくなり、さらにリング高さを大きくすると 50%カットオフサイズは大きくなる。つまり、最小カットオフサイズにするためのリング最適高さがあるといえる。またシミュレーション算出したカットオフサイズと実験で得られた値には大きな差が生じているものの、リング高さによるカットサイズ変化の傾向は **Fig. 3-5** に示す実験結果と一致する。

**Fig. 3-13** に、出口リング高さにおける出口部近傍 ( $r = 24 \text{ mm}$ ) の半径方向速度  $V_r$  分布の計算結果を示す。リング高さを 0 mm から 4 mm に大きくするにつれて、出口近傍の最大半径方向速度はわずかながら増加しているが、リング高さを 4 mm よりも大きくすると、最大半径方向速度は大幅に増加している。リング高さ  $h$  を 4 mm から 13 mm に大きくすると、 $V_r$  は 8 m/s から 13 m/s に増加する。出口部に進む粒子の最大粒子径は、運動中の粒子に働く遠心力と空気抗力とのバランスの方程式で表すことができる。

$$3\pi\mu D_p V_r = (\pi/6)\rho_p D_p^3 (V_\theta^2 / r) \quad (3-4)$$

本式に  $h = 4 \text{ mm}$  と 13 mm それぞれのリング高さにおける  $r = 24 \text{ mm}$  での  $V_r$  と  $\rho_p = 1000 \text{ kg/m}^3$ ,  $V_\theta = 80 \text{ m/s}$  を代入し、その空気流れに伴伴される最大粒子径を計算すると、 $h = 4 \text{ mm}$  では 1.0  $\mu\text{m}$ 、 $h = 13 \text{ mm}$  では 1.4  $\mu\text{m}$  となる。このことは、リング高さを 4 mm よりも大きくすると製品の最大粒子径が大きくなることを裏付けている。

しかしシミュレーションで得られたカットオフサイズと実験で得られたカットオフサイズの数値は大きく異なっている。例えば **Fig. 3-5** において、実験で得られたリング無しのカットオフサイズは 14  $\mu\text{m}$  であり、リングを設けた場合のカットオフサイズは 6  $\mu\text{m}$  となる。計算結果と実験結果が異なる理由には 3 つの要因が挙げられる。1 つめに、ジェットミル内に粒子が存在しないときの空気流れと粒子が高濃度で存在しているときの空気流れは異なっていることが考えられる。今回の数値シミュレーションでは、高濃度の粒子と空気の相互作用を考慮していない。この相互作用の影響は、実験装置の圧力損失と数値シミュ

レーションで計算した圧力損失の値を比較すると説明することができる。計算による圧力損失は 15 kPa とジェットミルに粒子を投入していない無負荷時の実験結果とほぼ一致する。しかし装置に粒子を供給すると、圧力損失は無負荷時の 1/3 まで小さくなる。壁に衝突する粒子が壁近傍の境界層をかき乱すことで、壁面の摩擦が小さくなることなどが考えられる。

計算値と実験値の相違として考えられる 2 つ目の要因には、本シミュレーションでは粒子は粉砕されないという仮定を用いているためと思われる。粒子はジェットミル内で運動する際、凝集や粉砕によって粒子径は変化する。粒子径が変化しながら飛行する粒子軌跡は、粒子径が常に一定と仮定した計算結果の軌跡とは異なっていると考えられる。そのため、分級性能に及ぼす粒子粉砕の影響を把握するためには、ほぼ単分散の原料粒子を用いた実験を行う必要があると考える。

3 つめの要因として、今回のシミュレーションでは周期境界条件を用いたために、原料を供給するためのエジェクターフィーダーを省略している。実際の装置では、エジェクターフィーダーから噴射される空気と原料によって旋回流の乱れや粉体濃度の不均一化を起し、カットサイズを大きくしていることが考えられる。そのためエジェクターの影響を把握するためには、実装置により忠実な形状を用いたシミュレーションの解析が必要であるといえる。

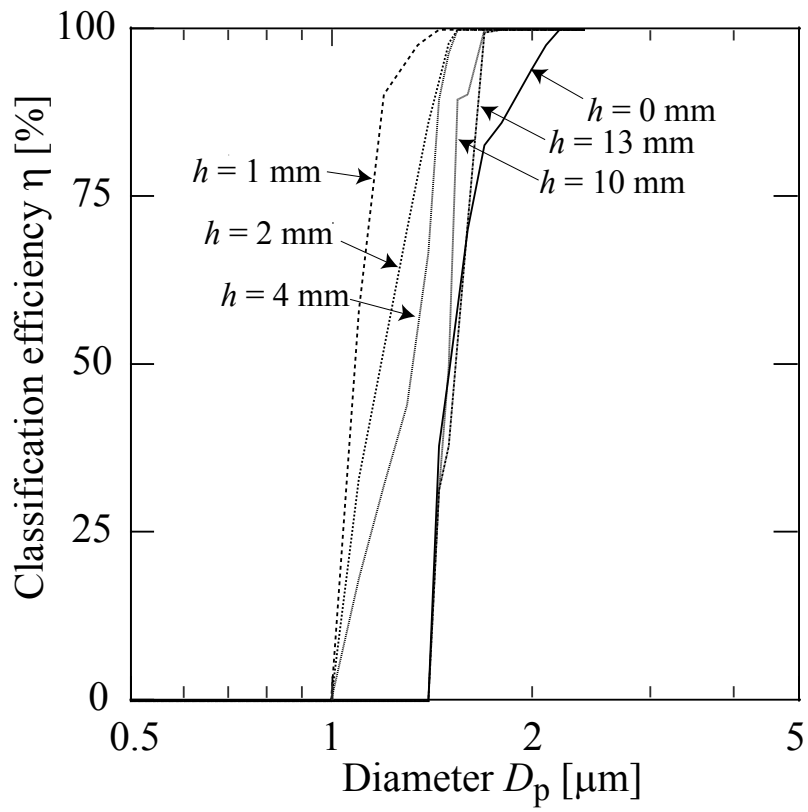


Fig. 3-12 Relationship between ring height and the calculated fractional classification efficiency.

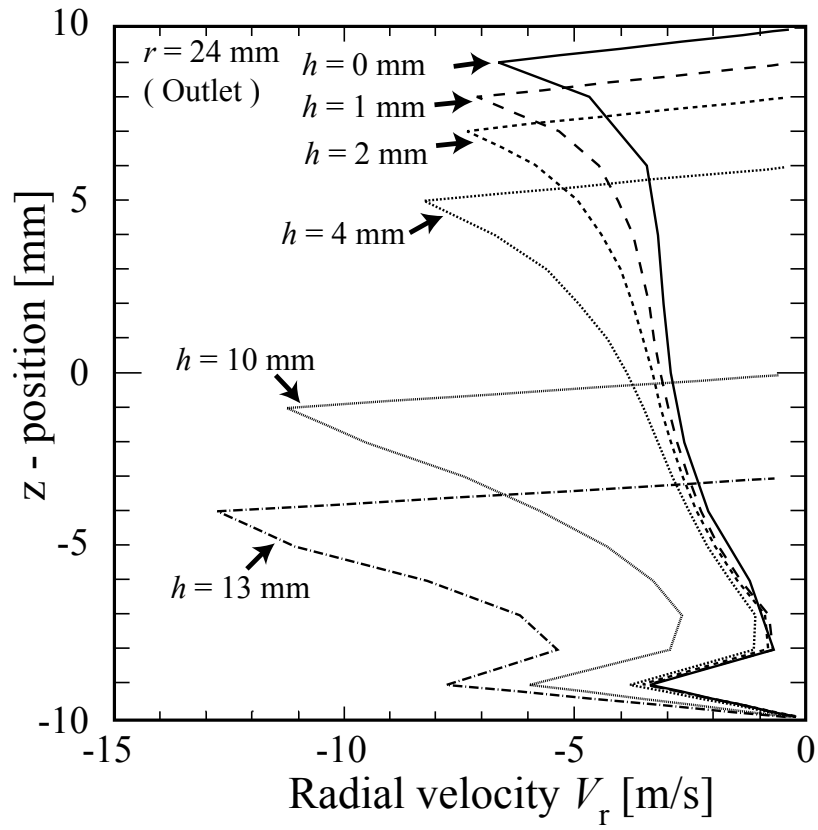


Fig. 3-13 Influence of ring height on radial velocity distribution of air at outlet ( $r = 24$  mm).

### 3-5 結言

本章では、ジェットミル粉砕部の出口に粒子を反転させるリングの設置を提案し、上壁近傍の空気短絡流れに伴う大粒子の排出を防ぐことができた。CFD シミュレーションを用いてジェットミル内の空気流れを解析し、計算結果と可視化実験による結果を比較した。また分級試験を実施し、CFD シミュレーションで得られた計算結果と比較した。その結果、以下の結論を得ることができた。

粉砕部の上下壁面近傍を短絡する空気流れを、CFD シミュレーションによって比較的精度よく再現することができる。このため CFD シミュレーションは、ジェットミル内の複雑な空気流れを把握する有効な手段といえる。

高精度の分級性能を達成するためには、リングの高さを 4 mm にすることが最も効果的である。

実験で得られたカットオフサイズは、CFD シミュレーションで得られたカットオフサイズよりも大きくなる。この数値の違いは、実際のジェットミル内では、粒子飛行時の粒子と気流の相互作用があることと、粒子は粉砕や凝集によって粒子径が変化しながら飛行していること、エジェクターフィーダーによることが要因として考えられる。

#### Nomenclature

$D_p$	= Particle diameter	[m]
$D_{p50}$	= Mass median diameters	[m]
$D_{p99}$	= 99% diameters	[m]
$h$	= Trap ring height	[m]
$L$	= Width of particle generation ( $L = 0.4$ mm)	[m]
$l$	= Distance between the starting point of limiting trajectory and the upper wall	[m]
$m_c$	= Mass of classified coarse particles	[kg]
$m_f$	= Mass of classified fine particles	[kg]
$q_{rc}$	= Size distribution function of coarse fractions based on mass	[-]
$q_{rf}$	= Size distribution function of fine fractions based on mass	[-]
$r$	= Radial distance	[m]

$Re$	= Reynolds number	[-]
$V_i$	= Air velocity through nozzles in jet mill	[m/s]
$V_r$	= Radial component of air velocity	[m/s]
$V_\theta$	= Tangential component of air velocity	[m/s]
$\eta$	= fractional classification efficiency	[-]
$\rho_p$	= Density of particle	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma_g$	= Geometry standard deviation	[-]

### Literature Cited

- 1) 伊藤光弘, “セメント粉砕用チューブミルにおける粉砕速度式”, 化学工学論文  
文集, **21**, 657-665 (1995)
- 2) 伊藤光弘, “セメント用大型閉回路粉砕系における粉砕速度パラメーターと  
分級効率が粉砕能力に及ぼす影響”, 化学工学論文集, **21**, 666-673 (1995)
- 3) 篠田栄司ら, “閉回路粉砕・分級プロセスの動特性の解析”, 化学工学論文集,  
**25**, 59-65 (1999)
- 4) S. Palaniandy, K.A.M. Azizli, H. Hussin and S. F. S. Hashin, “Effect of operational  
parameters on the breakage mechanism of silica in a jet mill”, Minerals Engineering,  
**21**, 380-388 (2008)
- 5) K. Ishito, S. Akiyama and Z. Tanaka, “Improvement of grinding and classifying  
performance using a closed-circuit system”, Adv Powder Technol., **13**, 363-375  
(2002)
- 6) P. B. R. Nair, S.S.I Narayanan, “Microfines disk centrifuge pneumatic classifier for  
fluid energy-based comminution systems”, Adv Powder Technol., **10**, 145-157  
(1999)

- 7) G. Alfano, P. Saba and M. Surracco, "Development of a new jet mill for very fine mineral grinding, International Journal of Mineral Processing", **44-45**, 327-336 (1996)
- 8) H.J.C. Gommeren, D.A. Heitzmann, H.J.M Kramer, K. Heiskamen and B. Scarlett, "Dynamic modeling of a closed loop jet mill", International Journal of Mineral Processing, **44-45**, 497-506 (1996)
- 9) A.V. Potapov and C.S. Campbell, "The two mechanisms of particle breakage and the velocity effect", Powder Technol., **93**, 13-21 (1997)
- 10) T. Tanaka, "Scale-up-Theory of Jet Mills on Basis of Comminution Kinetics", Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **11**, 238-241 (1972)
- 11) A. Levy and H. Kalman, "Numerical Study of Particle Motion in Jet Milling", Particulate Science and Technol., **25**, 197-207 (2007)
- 12) 小澤和三, "ジェットミルにおける微粉碎", 粉体と工業, **40**, 60-66 (2008)
- 13) T.H. Shih, W.W. Liou, A. Shabbir, and J. Zhu, "A New  $k-\epsilon$  Eddy-Viscosity Model for High Reynolds Number Turbulent Flows-Model Development and Validation", Computers Fluids, **24**, 227-238 (1995)
- 14) B. E. Launder and D. B. Spalding, "The Numerical Computation of Turbulent Flows", Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, **4**, 221-271 (1978)

## 第4章 サブミクロン粒子の乾式分散に及ぼす添加剤の影響

### 4-1 緒論

粉体を構成する粒子の多くは、ファンデルワールス力や静電気力などの粒子間付着力によって、1次粒子が多数集合した凝集体で存在している。この凝集体を気流の加速やせん断力の外力を用いて1次粒子まで気相分散することは、分級だけでなく、粒子径分布測定や集塵装置の性能評価において極めて重要な操作である。たとえば、電子部品の高機能化と小型化に伴い、原料粉体にも微小化と単分散性への要求が高まっている。微小粒子からなる粉体を1次粒子まで完全に分散して分級機に供給することで、単分散の高い粒子を得ることが可能になる<sup>1)</sup>。このように、微小粒子からなる粉体の気相分散操作は今後ますます重要になると考えられるが、原料粉体の粒子径が1 $\mu\text{m}$ 以下(サブミクロン領域)になると粒子単位質量あたりの粒子-粒子間の付着力が大きくなり、粉体の気相分散が困難となる<sup>2)</sup>。

これまで粉体の付着凝集性と乾式分散に関して様々な研究がなされている。例えば増田ら<sup>3)</sup>は、実験的に攪拌型分散機の分散性能に及ぼすインペラーの回転数および粉体供給量の影響を実験的に検討している。山田ら<sup>4)</sup>は、高速の気流を利用し粒子に剪断力を与えて分散するリングノズル式分散機を開発し、微粒子が凝集粗粉として回収されることを防ぎ、分級精度と微粉収率の向上を達成している。さらに物理的な力だけでは分散が困難な場合、アルコールやグリコール、水等の液体を分散助剤として粉体に数%添加し、分散性を向上する手法が提案されている<sup>5)-7)</sup>。この方法は比較的簡便に分散性能を向上できることから、工業的にもミクロンオーダーの粒子からなる粉体の気相分散に用いられている。佐藤らは、ガラス質高炉スラグ粉にジエチレングリコールやトリエタノールアミンを助剤として0.05から0.1%を添加することで分散性および分級性を向上できること、添加量や助剤を添加するタイミングによって分散性や分級特性が異なることを見出している。ボールミルでスラグを粉砕したのち粉砕品を分級するプロセスにおいて、スラグの粉砕中にジエチレングリコールを添加するよりも粉砕前のスラグ原料に助剤を添加した方が、粉砕物の分級性が向上することを報告している。山本と塩路は、水蒸気やエタノール蒸気、アセトン蒸気など各種の蒸気雰囲気中に重質炭酸カルシウムを静置して、粉体層の付着

力の測定と凝集粒子の分散性を調べている。粉体層の付着力は、粒子に吸着した蒸気の表面張力によって大きく変化し、粉体層の付着力が小さいほど粉体の分散性が良くなることを見出している。しかしいずれの研究においても、分散助剤が粉体にどのような影響を及ぼしているかなど、詳細な分散助剤の分散性向上メカニズムは明らかにされていない。

そこで本章では、1次粒子径がサブミクロンのニッケル微粒子からなる粉体を用い、分散助剤の添加効果を実験的に確認するとともに、助剤の分散向上メカニズムを明らかにするため、分散助剤が粒子間付着力や粒子凝集構造に及ぼす影響を検討した。

## 4-2 実験装置および方法

### 4-2-1 分散評価装置および方法

**Fig. 4-1** に分散評価装置とフローを示す。ニッケル粉をリングノズル式分散機 (DN-153, 日清エンジニアリング) に手動で 0.1 g/min、10 分間微量供給して分散した。実験条件としては、気流の分散力を変化させると考えられるパラメータである分散用圧縮空気圧力 (0.05~0.4 MPa) と 圧縮空気温度 (25~120 °C) を変化させて、分散した粒子の粒子径分布と濃度をカスケードインパクター (ELPI, DEKATI) により測定した。カスケードインパクターは 13 段の衝突板で構成されており、空気力学径で 0.03~10  $\mu\text{m}$  の範囲を測定することができ、各衝突板に捕集された粒子の質量を測定して分散後の粒子径分布を算出している。カスケードインパクターを用いた理由として、分散されなかった凝集粒子を大粒子として衝突板に捕集し、凝集粒子の空気力学径を測定できる、さらには捕集した粒子を取り出して粒子の大きさや形状を調べることができると考えたためである。そして気流の分散力を変化させ、分散機を通過したニッケル粉の分散性変化を見ることで、分散性の向上や分散メカニズムの解明を試みた。

本研究では増田と後藤<sup>8)</sup>によって導入された分散度  $\beta$  を採用した。分散度  $\beta$  とは、1次粒子の粒子径頻度分布と分散後の粒子径分布が重なった部分の面積割合であり、次式で表すことができる。分散度  $\beta$  は 0 から 1 の間の値をとり、1 に近いほど分散されているといえる。

$$\beta = \int_0^{D_p^*} f_d dD_p + \int_{D_p^*}^{\infty} f_0 dD_p$$

$$= 1 + F_d(D_p^*) - F_0(D_p^*) \quad (4-1)$$

また分散後の粒子の形態を測定するため、分散させたニッケル粉の一部をメンブレンフィルタ（公称径 0.2 μm, アドバンテック東洋）で捕集し、走査型電子顕微鏡（JSM-6700F, 日本電子）にて観察した。

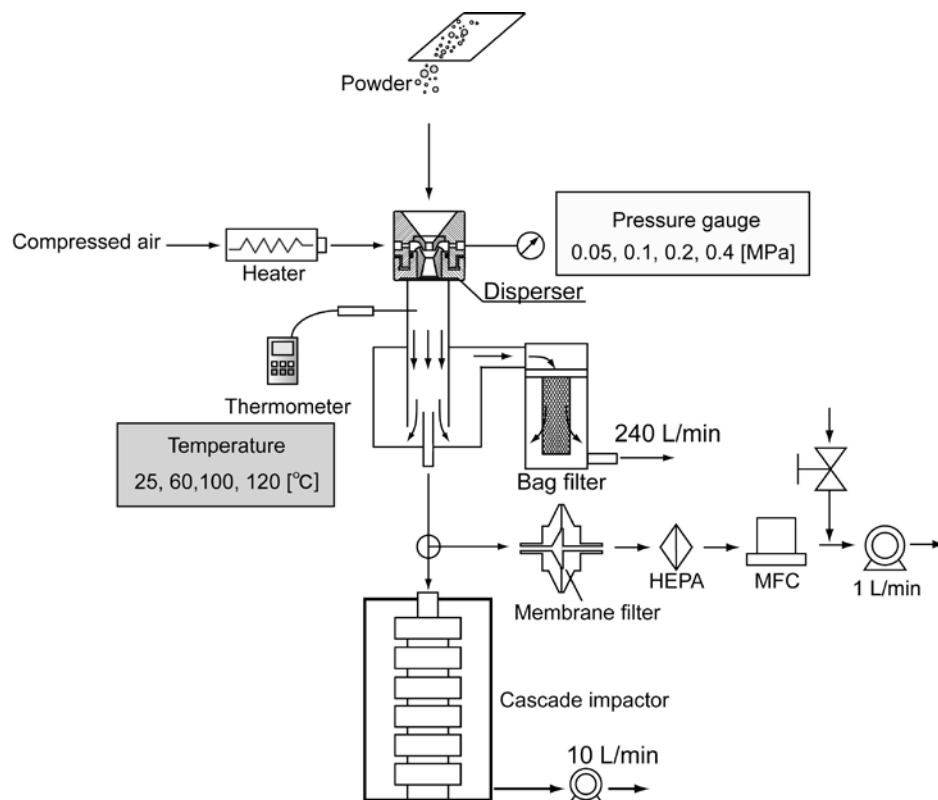
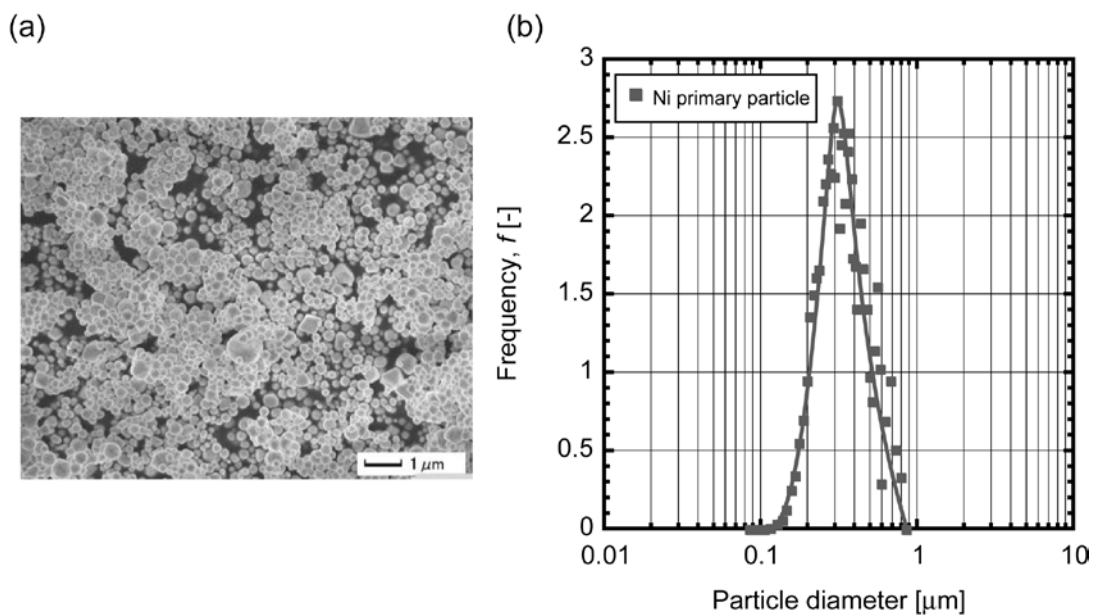


Fig. 4-1 Experimental setup for measuring particle size distribution and of agglomerate particles.

#### 4-2-2 試料および分散助剤の種類と添加方法

試験粉体として用いたニッケル粉の粒子径分布を **Fig. 4-2** に示す。遠心沈降法による粒子径分布の算出を試みたが、安定した測定結果を得ることができなかった。そこで走査型電子顕微鏡を用いてニッケル粒子を写真撮影し、約 2000 個の 1 次粒子を画像解析粒度分布解析ソフトウェア (Mac-View, マウンテック) で解析してニッケル 1 次粒子の粒子径分布を求めた。その結果、Heywood 幾何平均径  $D_p=0.32\ \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差  $\sigma_g=1.33$ であった。

サブミクロン粉体の分級助剤として利用されている Diethylene glycol monomethyl ether (DEG) と蒸留水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) を分散助剤として使用した<sup>8) 9)</sup>。助剤の物性値を **Table 4-1** に示す。粉体への助剤の添加と混合はミキサータイプの精密粉体混合機 (Hi-X 200, 日清エンジニアリング) を用い、まず混合機にニッケル粉を投入し、次に分散助剤を 5 % 添加したのち攪拌羽根速度  $3000\ \text{min}^{-1}$  で 5 分間混合した。



**Fig. 4-2** (a) SEM photograph and (b) frequency of Ni primary particles.

**Table 4-1** Physical properties of diethylene glycol monomethyl ether and distilled water.

Formula	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
Molecular weight [g/mol]	120.15	18.015
Boiling Point [K]	467.2	373.15
Density [kg/m <sup>3</sup> ]	1017	1000
Surface tension at 25°C [mN/m]	34.8	71.8
Viscosity at 25°C [mPa s]	3.48	0.89

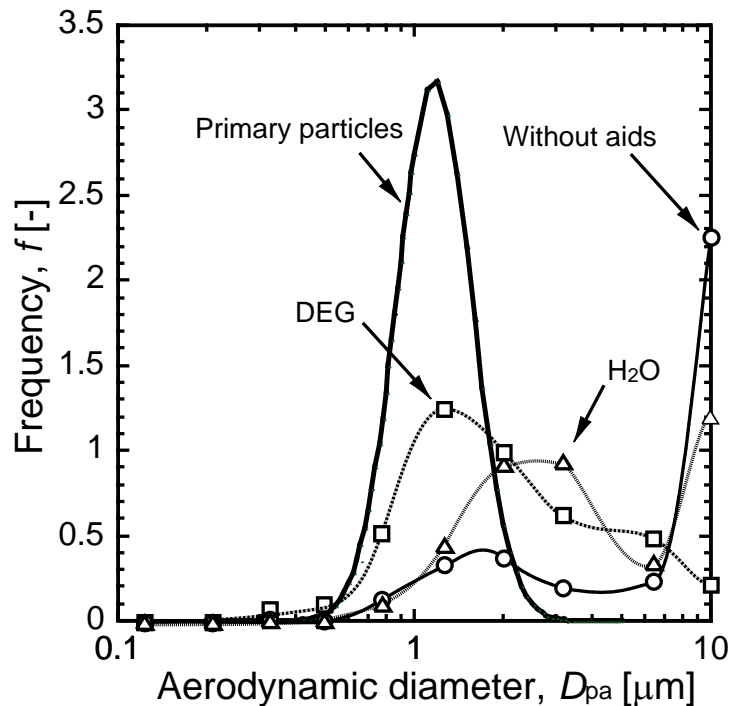
### 4-3 実験結果および考察

#### 4-3-1 分散評価結果

**Fig. 4-3** に圧力 0.4 MPa、温度 25 °C の圧縮空気により分散したニッケル粉の粒子径分布を示す。なお同図において、**Fig. 4-1** に示したニッケル粒子の 1 次粒子径頻度分布は幾何学径に対する分布であるため、次式により空気力学径に換算して比較している。

$$D_{pa} = D_{ps} \sqrt{\frac{\rho_{ps} C_{cs}}{\rho_{pa} C_{ca}}} \quad (4-2)$$

ここで  $D_{pa}$  は空気力学径、 $D_{ps}$  は Stokes 径、 $\rho_{pa}$  は 1000 kg/m<sup>3</sup>、 $\rho_{ps}$  はニッケル粒子密度、 $C_{ca}$  は空気力学径に対する Cunningham 補正係数、 $C_{cs}$  は Stokes 径に対する Cunningham 補正係数である。分散機を通した粉体の頻度分布が 1 次粒子の頻度分布に近づくほど、凝集体は分散されていることになる。**Fig. 4-3** より、助剤を添加していないニッケル粉では、空気力学径 10 μm 以上の粗大粒子が多く存在しており、1 次粒子の分布とほとんど重なっていない。一方 H<sub>2</sub>O や DEG を添加したニッケル粉では、粗粒子の割合が減少し、1 次粒子径の粒子径分布に近づいている。添加した助剤の H<sub>2</sub>O と DEG を比較すると、H<sub>2</sub>O を添加した粉体の粒子径分布のピークが約 2~3 μm であるのに対し、DEG では約 1 μm であることから、DEG は H<sub>2</sub>O よりもニッケル粉の分散助剤に適していることがわかる。



**Fig. 4-3** Frequency of Ni particles from those prepared with various dispersion aids  
( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $p=0.4\text{ MPa}$ ).

**Fig. 4-4** に圧縮空気圧力を  $0.4\text{ MPa}$  一定とし、圧縮空気温度を  $25\sim 120^{\circ}\text{C}$  まで変化させてニッケル粒子を分散した場合について、**Eq. (4-1)** より求めた分散度を圧縮空気温度に対してプロットしたものを示す。助剤無しおよび  $\text{H}_2\text{O}$  を添加したニッケル粉では、圧縮空気温度を高くしても分散度  $\beta$  はほぼ一定になっている。一方、DEG を添加したニッケル粉の分散度は、空気温度を高くするにつれて大きくなり、 $100^{\circ}\text{C}$  以上ではほぼ一定の値をとっていることがわかる。DEG の場合、温度を高くすると表面張力が小さくなるため、粒子間に形成された液架橋による付着力は減少し、粒子の分散が促進されたと考える。また  $\text{H}_2\text{O}$  を助剤とした場合、温度を高くしても分散度がほとんど変化していない要因として、ニッケル粉の凝集構造が DEG とは異なっているためと考えられる。詳しい考察は 4-3-2 で述べる。

**Fig. 4-5** に、圧縮空気温度  $25^{\circ}\text{C}$  一定とし、圧力を変化させてニッケル粉を分散したときの圧縮空気圧力と分散度の関係を示す。圧縮空気の圧力を大きくすると、いずれのニッケル粉でも分散度は大きくなっているが、DEG を添加したニッケル粉では特に圧力依存性が大きくなっている。このことから助剤としての

DEG の添加は、圧縮空気圧力が大きくて分散力が大きい場合に極めて有効であるといえる。

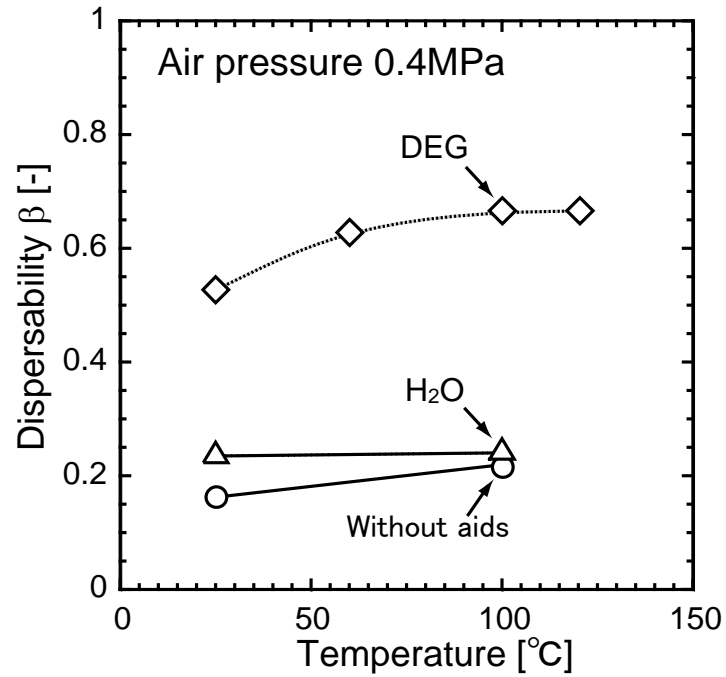


Fig. 4-4 Dispersability of Ni particles dispersed by compressed air of 0.4 MPa with various temperatures.

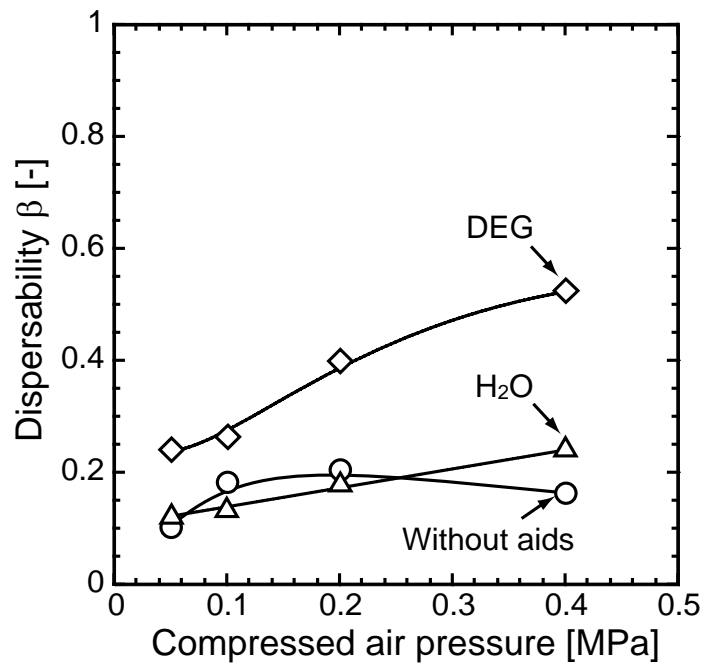


Fig. 4-5 Dispersability of Ni particles measured by compressed air of 25°C with various air pressures.

**Fig. 4-6** に、ELPI の 13、 9、 8、 5 段目（空気力学径は 9.98、 3.11、 0.768、 0.204  $\mu\text{m}$ ）に捕集された粒子の SEM 像を示す。左列の写真は助剤無しの場合、右列の写真は DEG を 5 wt% 添加した場合で、各写真の左上に記載した括弧内の数値は、その段に捕集された粒子の全粒子に対する質量割合を示している。SEM 写真および質量割合から、助剤添加有無によって各段で捕集された粒子の大きさが異なっていると考えられる。**Fig. 4-7** に、ELPI 各段に捕集されたニッケル粉の SEM 像から求めた 1 次粒子の個数基準頻度分布を示す。助剤無しの場合、13、 9、 8 段では粒子径分布はほぼ一定であるが、5 段目で小粒径側へ大きく移動する。これに対し DEG を添加した場合、1 次粒子の分布は 13 段目から 5 段目まではそれほど大きく変化しない。13 段目および 5 段目の CMD (Count median diameter) を求めたところ、助剤無しでは  $\text{CMD}_{13} = 0.27 \mu\text{m}$ 、  $\text{CMD}_5 = 0.16 \mu\text{m}$ 、DEG を添加した場合は  $\text{CMD}_{13} = 0.24 \mu\text{m}$ 、  $\text{CMD}_5 = 0.19 \mu\text{m}$  となり、助剤を添加したニッケル粉のインパクタの段数による CMD の変化は小さい。この結果より、DEG を添加したニッケル粉は、主として凝集体としてインパクタ各段で分級され、凝集体を構成している 1 次粒子の分布はほぼ等しいために、インパクタ各段での CMD 変化が小さいと考えられる。これに対し、助剤無しのニッケル粉の場合、凝集粒子に加え、1 次粒子にまで分散された粒子が分級されるため、インパクタ各段で CMD の変化が大きいと思われる。

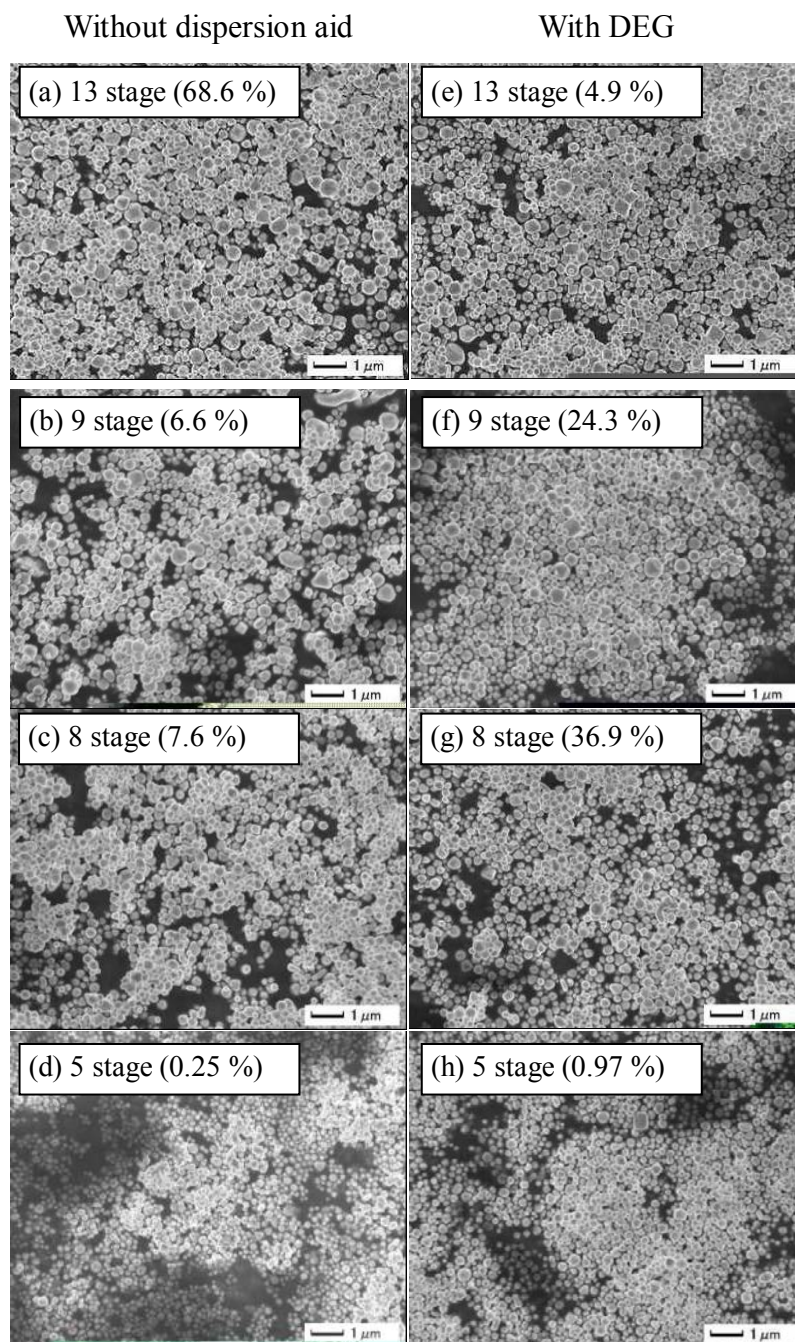


Fig. 4-6 SEM photographs of Ni particles on various stages of ELPI :  
 (a),(b),(c),(d) without dispersion aids; (e),(f),(g),(h) with DEG.

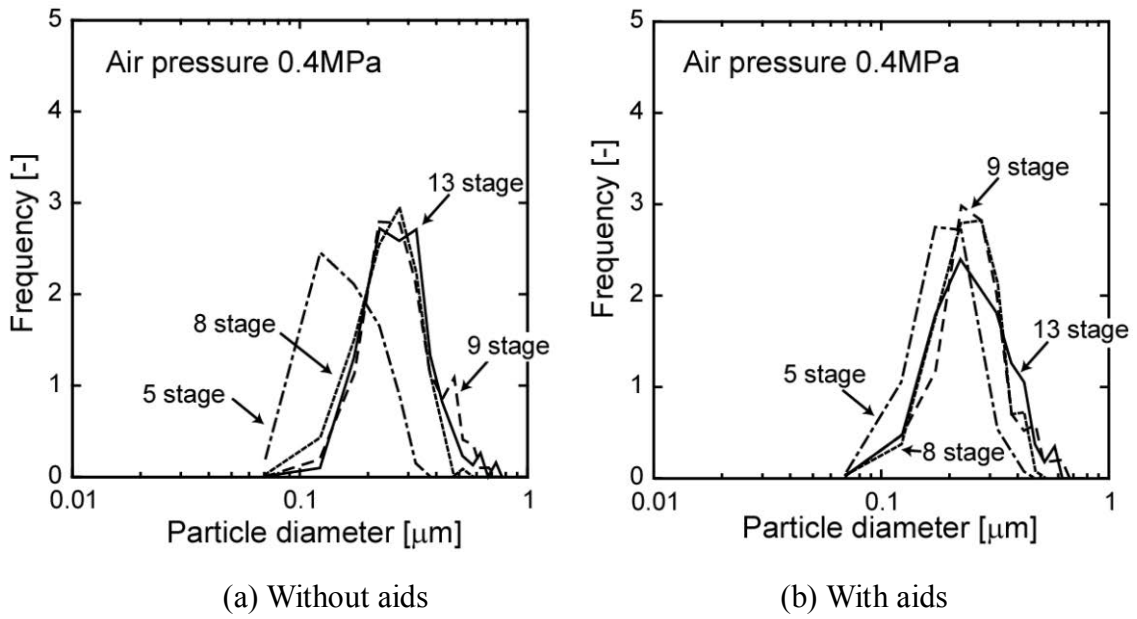
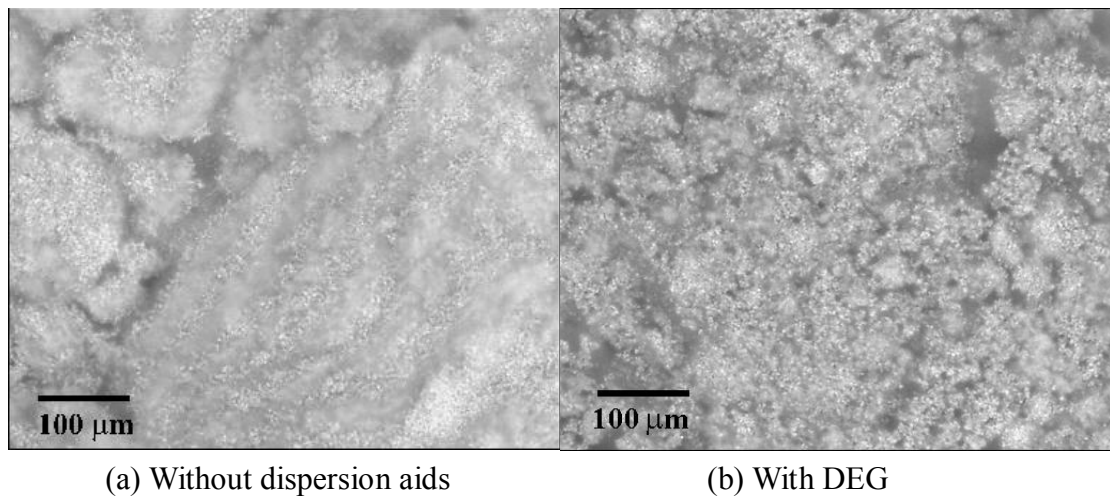


Fig. 4-7 Particle size distributions of Ni particles on various stages on ELPI.

### 4-3-2 凝集粒子の観察

**Fig. 4-8** に、分散する前のニッケル粉の粉体層を光学顕微鏡で撮影した写真を示す。DEG を添加しない場合のニッケル粉は大きな塊状の凝集体であるのに対し、DEG を添加したニッケル粉は比較的小さな凝集体の集合であり、大きな空隙を有する構造であることがわかる。



**Fig. 4-8** Photographs of Ni powder before the dispersion.

助剤を添加した場合と添加しない場合で、ELPI 各段に捕集される 1 次粒子の CMD が異なっていること (**Fig. 4-7**)、また分散前の粉体層の構造が変化していること (**Fig. 4-8**) から、分散助剤の添加によって凝集体の構造が変化し、ニッケル粉の分散に影響しているものと考えられる。そこで圧縮空気圧力を 0.05 MPa、0.2 MPa、0.4 MPa で変化させて、各圧力で分散させた粒子をメンブレンフィルタで捕集し、粒子形状を観察した。**Fig. 4-9** にフィルタで捕集したニッケル粉の SEM 像を示す。なお各写真の上部には、ニッケル凝集体の中位径  $D_{50}$ 、円形度  $\phi$ 、アスペクト比  $\alpha$  を示している。圧力 0.05 MPa の時、助剤有無での SEM 像を比較すると、助剤無しの場合では粒子が密に集合した大きな塊状の凝集体となっている。これに対し DEG を添加した場合の凝集体は、非球形の凝集塊が多く見られ、粒子間に隙間のある凝集構造となっている。円形度とアスペクト比の測定結果からも、凝集体の大きさと形状が変化していることがわかる。なお圧縮空気圧力 0.05 MPa は、分散するための圧力としては非常に小さい。その

ため圧力 0.05 MPa 時の SEM 像は、分散する前の凝集体に近い状態を表していると思われる。次に空気圧力を変えたときの凝集体の変化に着目すると、助剤無しのニッケル粉では空気圧力を大きくするにつれて 1 次粒子に近い小粒子が増加するものの、大きな塊状の凝集体はあまり減少していない。一方 DEG を添加したニッケル粉の場合では、空気圧力を大きくするにつれて大きな凝集体の割合が大幅に減少している。細長い鎖状粒子が増え、アスペクト比 $\alpha$ も助剤無しの場合に比べて大きくなっている。

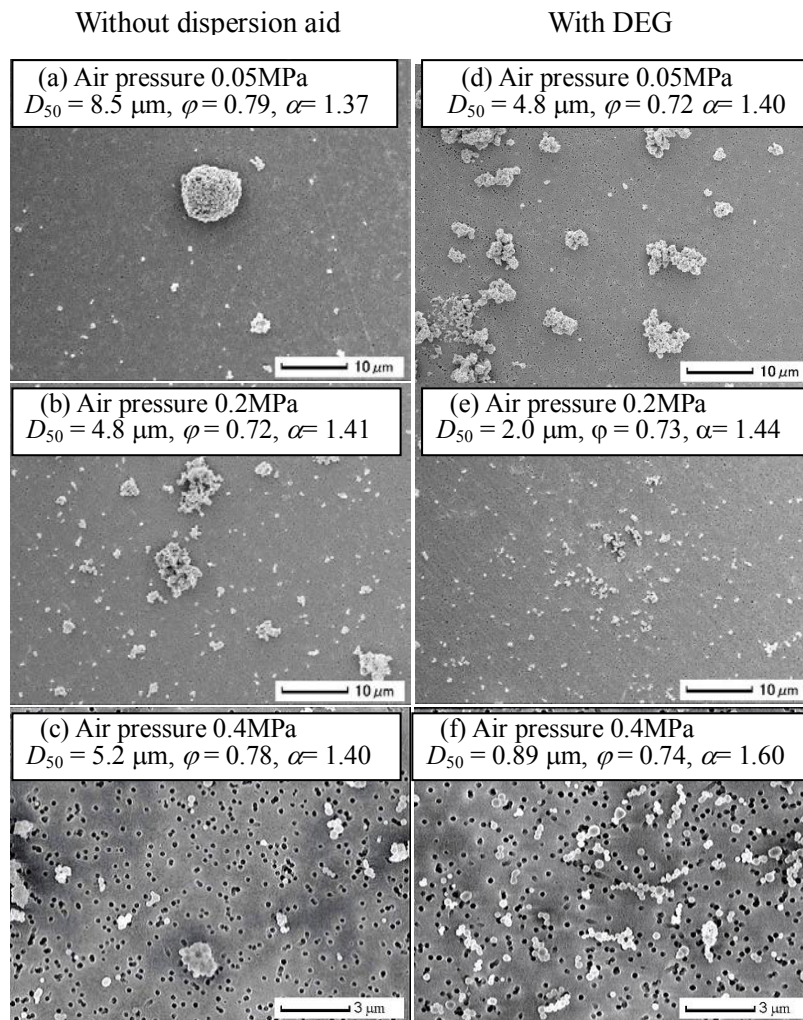
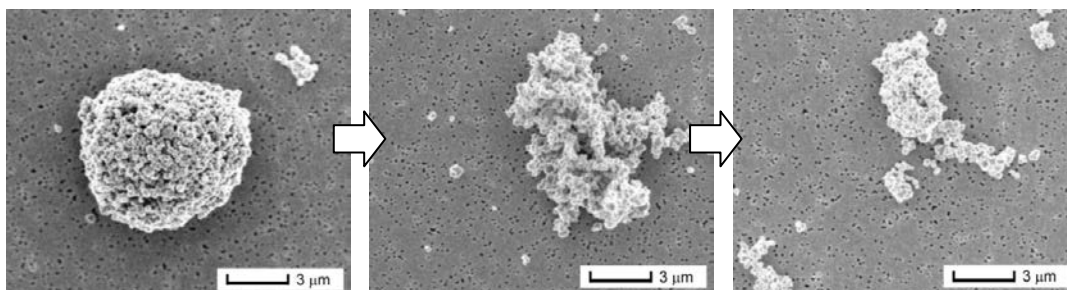


Fig. 4-9 SEM photographs of Ni aggregate particles collected by the filters:  
 (a),(b),(c) without dispersion aids; (d),(e),(f) with DEG.

以上の結果より、助剤添加の有無によってニッケル粉の凝集体と分散する過程が **Fig. 4-10** のように異なっていると考える。助剤を添加しない場合のニッケル凝集体は1次粒子が密に集合した大きな塊であり、凝集体内部に存在する粒子の粒子配位数が大きい。そのため凝集体内部からは分裂しにくく、凝集体表面にある粒子から少しずつはがれるようにして分散が進む。DEG を添加した場合、ミキサーの混合によって DEG が粒子間に入り込み、粒子表面に吸着したりバインダーとなることで凝集構造は変化し、粒子配位数の小さな疎な凝集体を形成する。そのため凝集体内部にある粒子であっても、周辺粒子との接触点数が多くはないために、凝集体内部の分裂が進むと考えられる。

(a) Without dispersion aids



(b) With dispersion aid of DEG

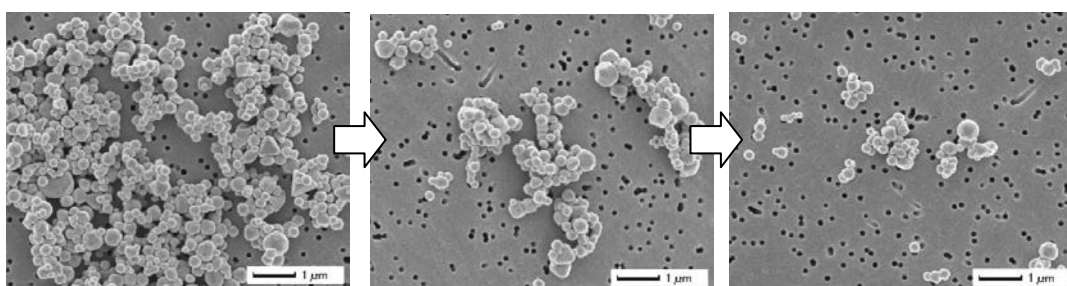


Fig. 10 Proposed dispersion mechanisms of Ni agglomerate particles with and without dispersion aids.

粉体層の破壊強度 $\sigma$ は、空隙率 $\varepsilon$ 、配位数 $k_n$ 、付着力 $F_A$ に比例し、粒子の表面積に反比例するEq. (4-3)で表すことができる<sup>10)</sup>。

$$\sigma = \frac{(1 - \varepsilon)k_n}{\pi D_p^2} F_A \quad (4-3)$$

助剤の添加によって粒子配位数と粒子間付着力のどちらかまたは両方の値が変われば、凝集体を破壊するのに必要な力も変化する。

そこで、DEG を添加した後に高温下でニッケル粉を加熱して DEG を蒸発させ、分散性を測定した。なお、DEG を蒸発させたニッケル粉の X 線回折パターンは DEG を添加したニッケル粉と等しいこと、そして、DEG を蒸発させたニッケル粉の熱重量と示差熱分析結果も助剤を添加しないニッケル粉と等しいことを確認した。DEG を添加したのち DEG を蒸発させたニッケル粉の SEM 写真を Fig. 4-11 に、分散性の測定結果を Fig. 4-12 に示す。Fig. 4-11 より、DEG 蒸発後もニ

ッケル粉の凝集構造は、助剤を添加したときの凝集体とほとんど変化していないことがわかる。さらに **Fig. 4-12** の分散試験では、DEG 蒸発前後でほぼ同じ分散度を示している。これらの結果より、本実験で用いたニッケル粉の分散性向上は、DEG 添加による粒子表面性状の変化、あるいは粒子間に形成される液架橋力の減少によるのではなく、分散前の予備造粒によってニッケルの凝集体構造が変化し、粒子配位数の減少によって生じたと考えることができる。**Fig. 4-5** において、 $H_2O$  を添加したニッケル粉は空気温度を高くしたにもかかわらず分散性が向上しなかった理由として、 $H_2O$  添加の場合ではニッケル粉の凝集構造がほとんど変化せず、粒子配位数が減少しなかったためであると推察される。

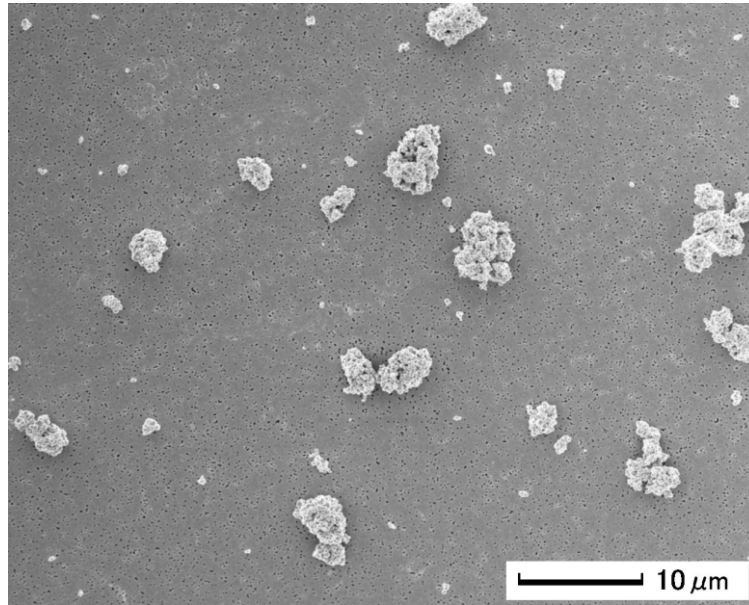


Fig. 4-11 SEM photograph of Ni aggregate particles after evaporating DEG.

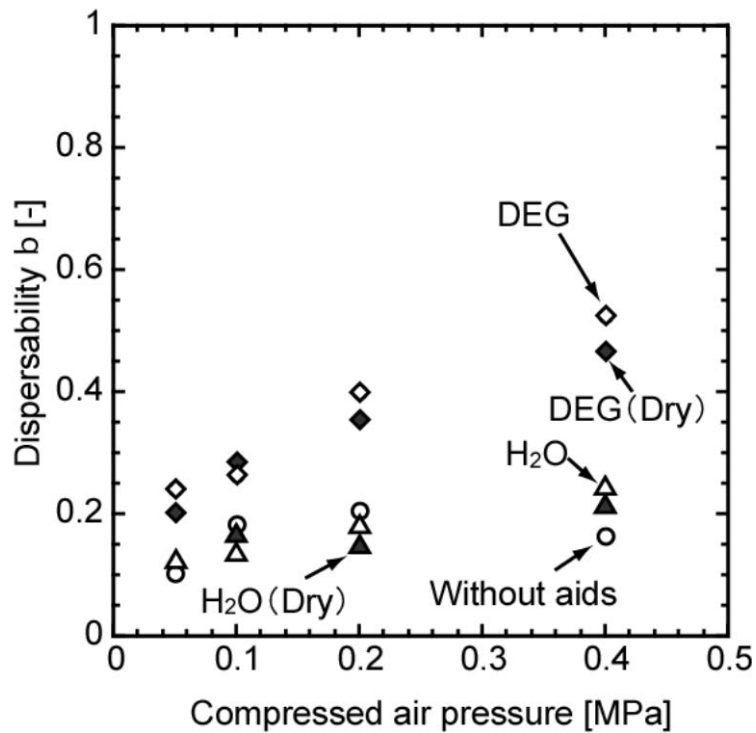


Fig. 4-12 Dispersability of Ni particles after evaporating dispersion aids at various compressed air pressures.

## 4-4 結 言

本章では粒子間付着力および粒子凝集構造に着目し、液体助剤がサブミクロン粉体の乾式分散に及ぼす影響について検討し、以下の知見を得ることができた。

DEG の添加はニッケル粉の気相分散に効果的であり、分散度が 0.17 から 0.52 と約 3 倍向上する。また雰囲気温度を 60°C 以上にすることで分散性はさらに向上する。

助剤を添加することによる分散性向上効果として、ニッケル粉に助剤を添加し混合することで、粒子配位数の小さな疎の凝集構造が形成される。そして粒子の付着力を低減することで、分散を促進させていると考えられる。

### Nomenclature

$C_{pa}$	= Cunningham correction factor of aerodynamic particle diameter	[m]
$C_{ps}$	= Cunningham correction factor of stokes particle diameter	[m]
$D_p$	= Particle diameter	[m]
$D_{pa}$	= Aerodynamic diameter	[m]
$D_{ps}$	= Stokes diameter	[m]
$F$	= Cumulative percentage of undersize	[-]
$F_0$	= Cumulative size distribution of primary particles (fully dispersed)	[-]
$F_A$	= Adhesion force	[N]
$F_d$	= Cumulative size distribution of dispersed powder	[-]
$f_0$	= Frequency of size distribution of primary particles (fully dispersed)	[-]
$f_d$	= Frequency of size distribution of dispersed powder	[-]
$k_n$	= Coordination number of particle	[-]
$\alpha$	= Aspect ratio	[-]
$\beta$	= Dispersability	[-]
$\varepsilon$	= Porosity	[-]
$\rho_{pa}$	= Aerodynamic particle density (= 1000)	[kg / min <sup>3</sup> ]
$\rho_{pc}$	= Particle density	[kg / min <sup>3</sup> ]
$\sigma$	= Dispersion force	[Pa]

$\sigma_g$  = Geometric standard deviation [-]

### Literature Cited

- 1) 吉田英人ら, “乾式サイクロンによる高精度分離径制御”, 化学工学論文集, **27**, 574-580 (2001)
- 2) 増田弘昭, 伏代周司, 井伊谷鋼一, “微粉体の気中分散実験”, 粉体工学会誌, **14**, 3-10 (1977)
- 3) 増田弘昭, 川口哲司, 後藤邦彰, “気中攪拌型微粒子分散機の分散性能に対する粉体供給流量およびインペラー回転数の影響”, 粉体工学会誌, **27**, 515-519 (1990)
- 4) Y. Yamada, M. Yasuguchi and K. Iinoya, “Effects of Particle Dispersion and Circulation Systems on Classification Performance”, Powder Technol., **50**, 275-280 (1987)
- 5) 佐藤和義, 原幹和, 山田良幸, 加納理, “スラグの分級における分級助剤の添加効果”, 材料, **39**, 446, 1490-1495 (1990)
- 6) 山本英夫, 塩路修平, “サブミクロン粒子の付着力と分散性の関係”, 粉体工学会誌, **27**, 159-163 (1990)
- 7) 増田弘昭, 後藤邦彰, “乾式分散機の性能評価”, 粉体工学会誌, **30**, 703-708 (1993)
- 8) 特願 2011- 41952 (2011)
- 9) 特願 2010- 504716 (2010)

10) H. Rumpf, *Chemie Ing Tech.*, **42**, 538 (1970)

## 第5章 分散粒子のキャラクタリゼーション

### 5-1 緒論

4章では、助剤の粒子分散向上効果は、分散前の粒子の凝集構造が変化することによって生じていること、そして助剤添加有無によって分散機を通過させた凝集粒子の構成している1次粒子の大きさが変化することがわかった。またDEGを添加して予備造粒することでニッケル粉の分散性は大幅に向上するものの、分散度 $\beta$ は高々0.6程度であった。つまりサブミクロン粒子で構成された凝集体を完全に分散することは困難であり、多くの粒子は依然として凝集粒子として運動している。以上のことから、分散機を通過させた凝集粒子の特性を把握することは、粉体をハンドリングする上で極めて重要であるといえる。

そこで本章では、分散されたニッケル凝集粒子のキャラクタリゼーションを種々の観点から検討した。まず、分散後の凝集粒子の大きさと形状分布を測定し、空気力学相当径と凝集粒子のアスペクト比から凝集粒子を構成している粒子の充填率を決定した。さらに粒子間付着力の1つである静電気力に着目し、分散性と粒子帯電量の関係を実験的に検討した。助剤有無によって分散過程が変化すれば、分散後の粒子の帯電量も変化することが考えられる。

### 5-2 分散過程における見かけ密度の変化

#### 5-2-1 実験装置および方法

実験装置を **Fig. 5-1** に示す。ニッケル粉に添加する液体助剤には4章と同様にDEGを用いた。助剤を5 wt%を添加したニッケル粉を手動でリングノズル式分散機に微量供給し、空気圧力0.4MPa、空気温度25°Cの条件で分散した。そして分散機に通したニッケル粉をメンブレンフィルタ（公称径0.2  $\mu\text{m}$ 、アドバンテック）で捕集し、走査型電子顕微鏡にて観察した。同時に、分散機を通過させたニッケル粉をT字管で分岐させてインパクトにも供給し、任意のカットオフ径の衝突板1段を通過させた小粒子のみをメンブレンフィルタで捕集した。走査型電子顕微鏡で撮影した300~600個の凝集粒子の最小フェレー径 $D_f$ 、最大フェレー径 $L_f$ を測定し、アスペクト比 $\alpha_p$  ( $=L_f/D_f$ ) を算出した (**Fig. 5-2**)。な

お本章では、衝突段数を任意に変更できるインパクター（Model AN-200、東京ダイレック）を用いている。本装置は最大 8 段の衝突板を設置することができ、各段のカットオフ径は  $11\ \mu\text{m}$ （0 段目）、 $7\ \mu\text{m}$ （1 段目）、 $4.7\ \mu\text{m}$ （2 段目）、 $3.3\ \mu\text{m}$ （3 段目）、 $2.1\ \mu\text{m}$ （4 段目）、 $1.1\ \mu\text{m}$ （5 段目）、 $0.65\ \mu\text{m}$ （6 段目）である。今回は前述の通り、衝突板を任意の 1 段のみを装着して、ニッケル凝集粒子を通過させている。そしてインパクターで捕集した凝集粒子とインパクターでは捕集できなかった凝集粒子双方の評価を試みた。しかし Fig. 4-6 に示すように、衝突板で捕集した Ni 凝集粒子は多層になって堆積しているために、衝突板で捕集された凝集粒子のフェレー径やアスペクト比を測定することができなかった。そこで今回は、メンブレンフィルタで捕集したニッケル粉のみで評価することとした。

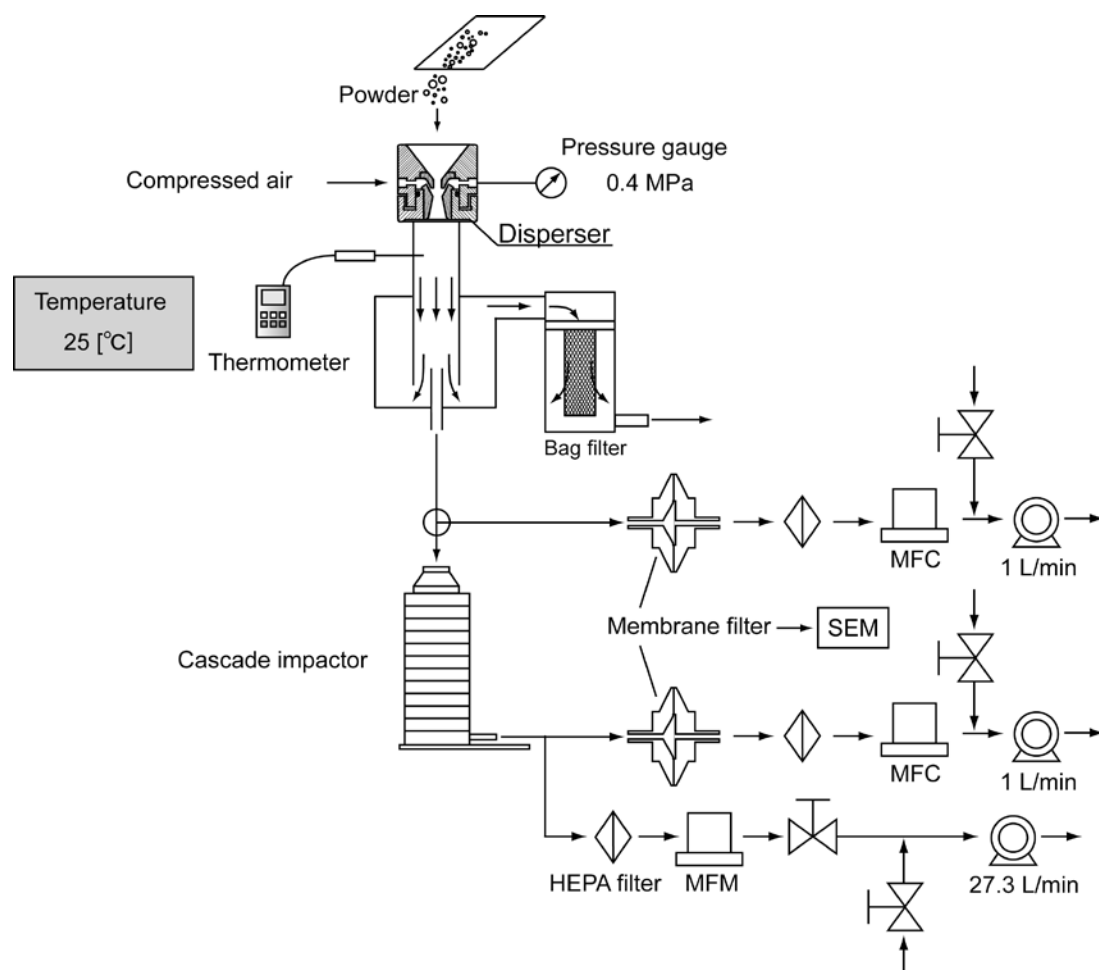


Fig. 5-1 Flow-sheet of experimental setup.

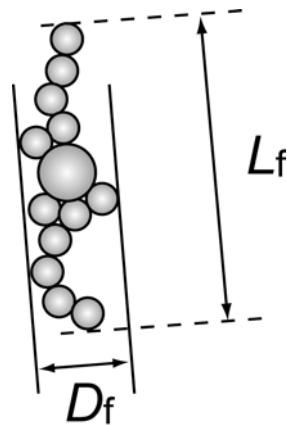


Fig. 5-2 Definition of aspect ratio.

繊維状粒子が気相でランダムに配向している場合、空気力学相当径  $D_{pa}$  は **Eq.(5-1)** で表すことができる<sup>1)</sup>。

$$D_{pa} = 1.5 D_f \sqrt{\frac{\rho_p}{\left( \frac{385}{(\ln(2\alpha_p) - 0.5)} + \frac{1230}{(\ln(2\alpha_p) + 0.5)} \right)}} \quad (5-1)$$

$D_{pa}$  は空気力学相当径、 $D_f$  は繊維径、 $\alpha_p$  はアスペクト比、 $\rho_p$  は粒子密度である。**Eq.(5-1)** を、**Fig. 5-2** に示す Ni 粒子の凝集粒子に適用する場合、繊維径を最小フェレー径にとると、粒子密度  $\rho_p$  に充填率  $\phi$  を考慮することにより適用できると考えられる。

$$D_{pa} = 1.5 D_f \sqrt{\frac{\rho_p \times \phi}{\left( \frac{385}{(\ln(2\alpha_p) - 0.5)} + \frac{1230}{(\ln(2\alpha_p) + 0.5)} \right)}} \quad (5-2)$$

分散後の凝集粒子をカスケードインパクターに通すことで空気力学径  $D_{pa}$  による粒子の分級が可能であり、またインパクターを通過した粒子をメンブレンフィルタで捕集して画像解析を行うことにより  $D_f$  と  $\alpha_p$  を決定することができ

る。これらのデータを **Eq.(5-2)** に代入することによって凝集粒子の見かけの充填率  $\phi$  を求めることができる。

### 5-2-2 実験結果および考察

DEG を添加したニッケル粉を空気圧力 0.4 MPa、空気温度 25°C の条件で分散し、分散機後にメンブレンフィルタで捕集した Ni 粒子の SEM 像を **Fig. 5-3** に示す。DEG を添加したニッケル粉は、細長い鎖状粒子となって分散していることがわかる。また **Fig. 5-4** には最小フェレー径に対するアスペクト比の分布を示すが、最小フェレー径は 0.08  $\mu\text{m}$  から 2  $\mu\text{m}$ 、アスペクト比は 1 から 5 程度に分布していることがわかる。

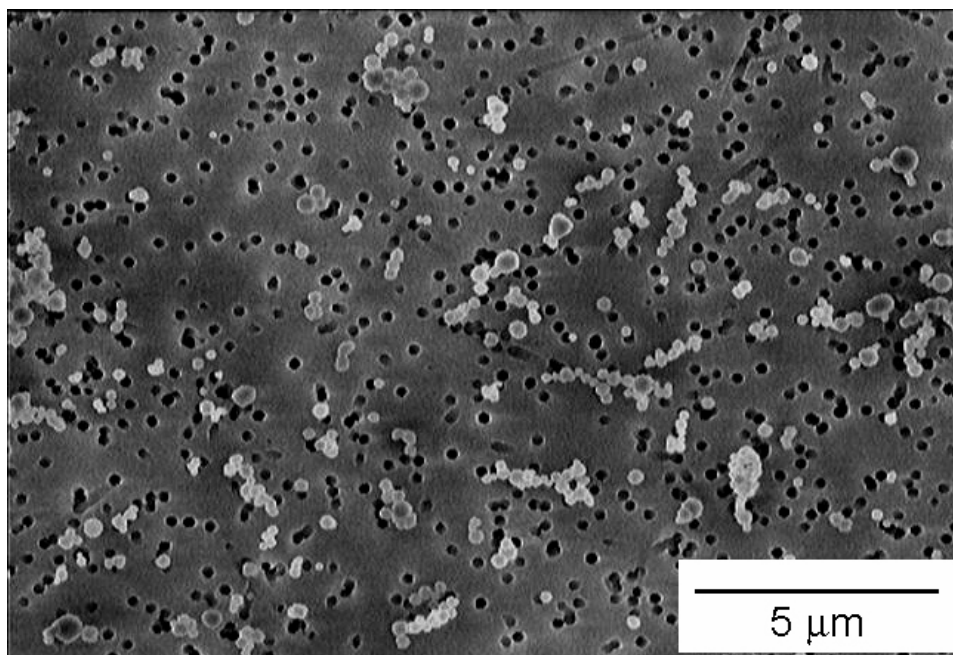


Fig. 5-3 SEM Photograph of Ni aggregate particles without classification.

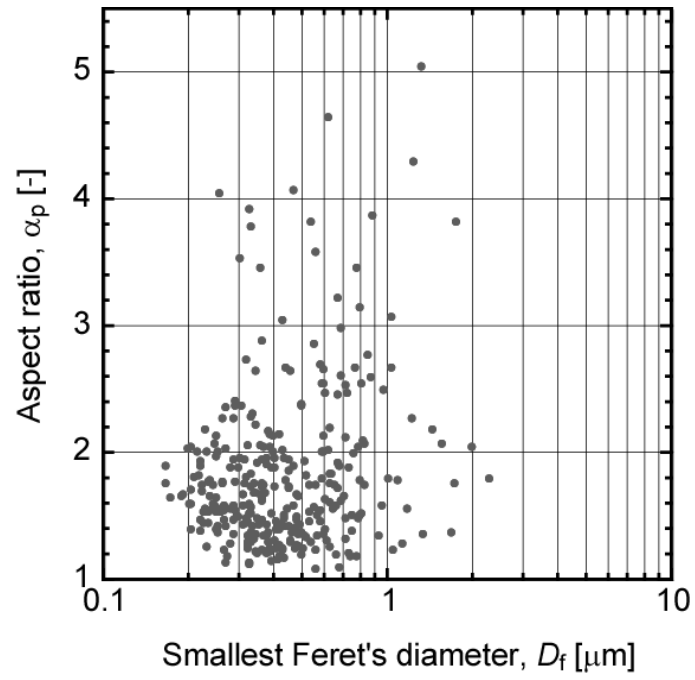


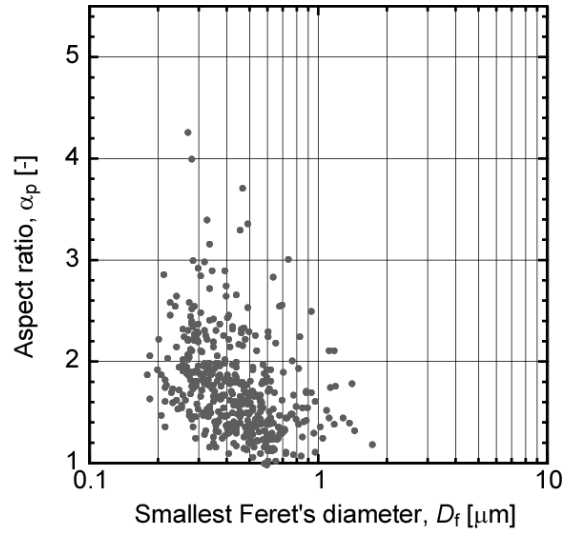
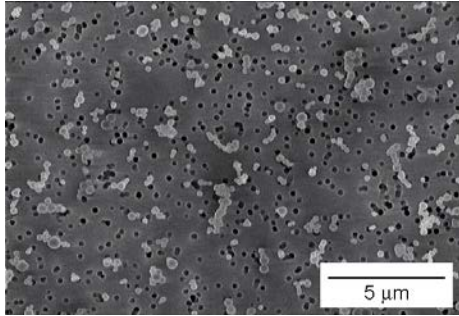
Fig. 5-4 Aspect ratio of Ni aggregate particles without classification.

次にインパクト各段（0～6段、カットオフ径 11  $\mu\text{m}$ ～ 0.65  $\mu\text{m}$ ）を通過したニッケル粉の SEM 像と、最小フェレー径とアスペクト比の関係を **Fig. 5-5** に示す。0 段目（11  $\mu\text{m}$ ）から 3 段目（3.3  $\mu\text{m}$ ）を通過したニッケル粉では、最小フェレー径に対するアスペクト比の分布はほとんど変化しておらず、ニッケル粉のほとんどが空気力学径 3.3  $\mu\text{m}$  以下であることいえる。4 段目（2.1  $\mu\text{m}$ ）を通過したニッケル粉では、最小フェレー径が 1  $\mu\text{m}$  程度の大きさの粒子数が減少しており、5 段目、6 段目を通過したニッケル粉は、さらに微細でアスペクト比の小さな粒子が多くなっている。また SEM 写真で観察されるニッケル粉の粒子数も少なくなっていることより、4 段目（2.1  $\mu\text{m}$ ）以降のステージでは、大きくかつ鎖状の凝集粒子がインパクトに衝突し捕集されているといえる。

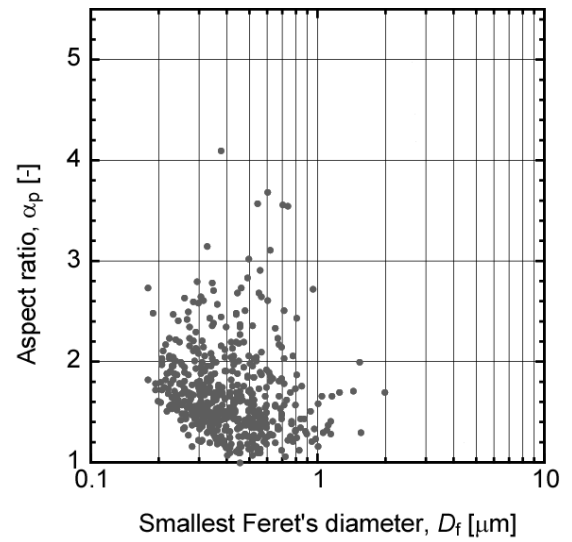
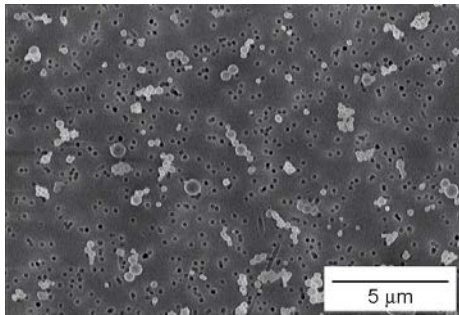
インパクト各段を通過した凝集粒子の形状を比較するため、**Fig. 5-6** に 3 段目を通過したニッケル粉と 4 段目を通過したニッケル粉の分布を、**Fig. 5-7** に 4 段目と 5 段目、**Fig. 5-8** に 5 段目と 6 段目を通過したニッケル粉の分布を比較して示す。なおこれらの図中には、**Eq.(5-2)** にインパクト各段のカットオフ径と凝集粒子の充填率  $\phi = 0.3$  を代入して得られた最小フェレー径  $D_f$  とアスペクト比  $\alpha_p$  の関係を示している。**Figs. 5-6, 5-7, 5-8** において、各段のインパクトを通過した粒子のプロット点は、充填率  $\phi = 0.3$  として求めた曲線の左側にあることがわかる。このことから、空気力学径 3.3  $\mu\text{m}$  以下のニッケル凝集粒子の空気力学相当径は、最小フェレー径  $D_f$ 、アスペクト比  $\alpha_p$ 、見かけ密度  $\rho_p$  を用いた **Eq.(5-1)** で予測することができ、そして本実験で用いたニッケル凝集粒子の見かけ充填率  $\phi$  はおよそ 0.3 であるといえる。

**Figs. 5-9, 5-10** に、DEG を添加した場合と添加しない場合の 4 段目を通過したニッケル粉および 5 段目を通過したニッケル粉のフェレー径  $D_f$  とアスペクト比  $\alpha_p$  の関係を示す。助剤を添加しないニッケル粉の場合、DEG を添加した粉に比べてアスペクト比  $\alpha_p < 2$  の粒子が多く、ニッケル 1 次粒子径に近い 0.2  $\mu\text{m}$  の微小な球形粒子の割合が多くなっている。これは前章で考察した、助剤を添加しないニッケル凝集体では、分散機を通過させることで凝集体表面にある粒子から 1 個ずつはがれるように分散が進むという、分散機構を裏付けているものといえる。また助剤添加有無にかかわらず、**Fig. 5-9** では最小フェレー径が約 1  $\mu\text{m}$  以下、また **Fig. 5-10** では約 0.7  $\mu\text{m}$  以下の領域にプロットが集中している。助剤添加有無にかかわらず、空気力学相当径 3.3  $\mu\text{m}$  以下の凝集粒子の充填率はほぼ同じであると考えられる。

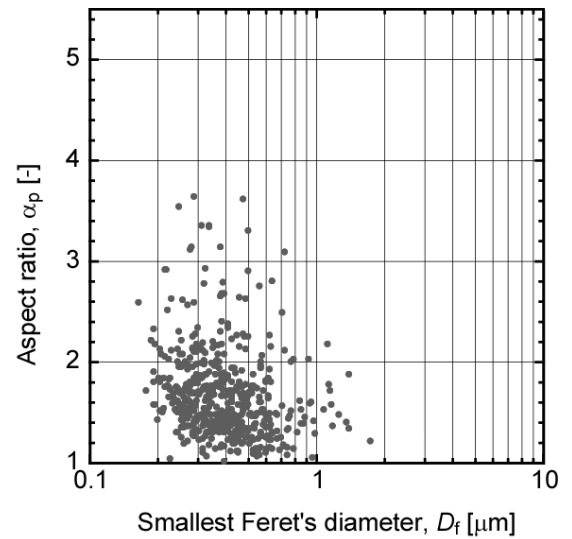
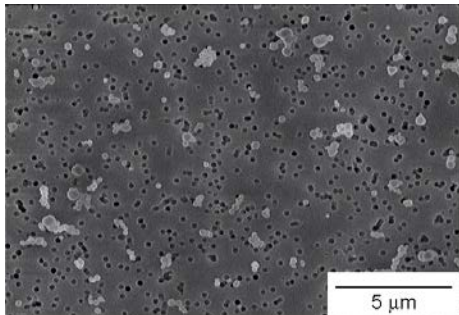
(a) 0 Stage ( $D_{pa} = 11 \mu\text{m}$ )



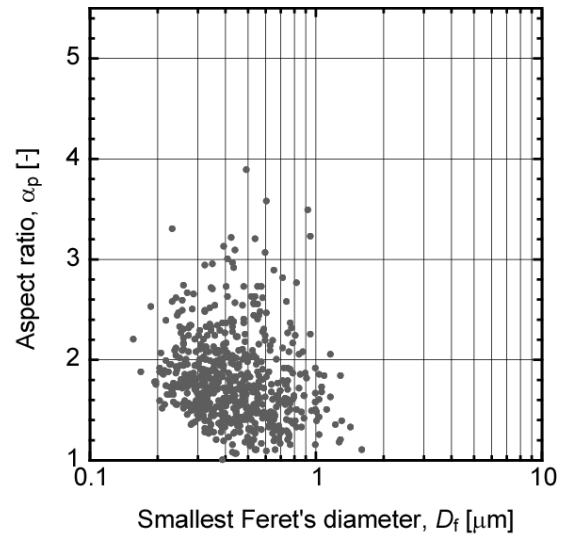
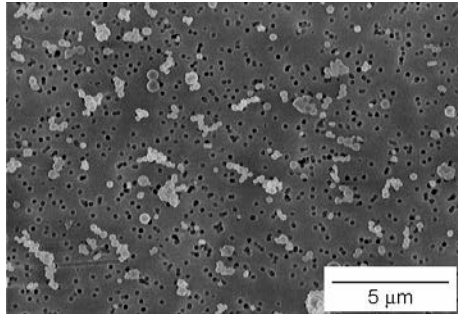
(b) 1 Stage ( $D_{pa} = 7 \mu\text{m}$ )



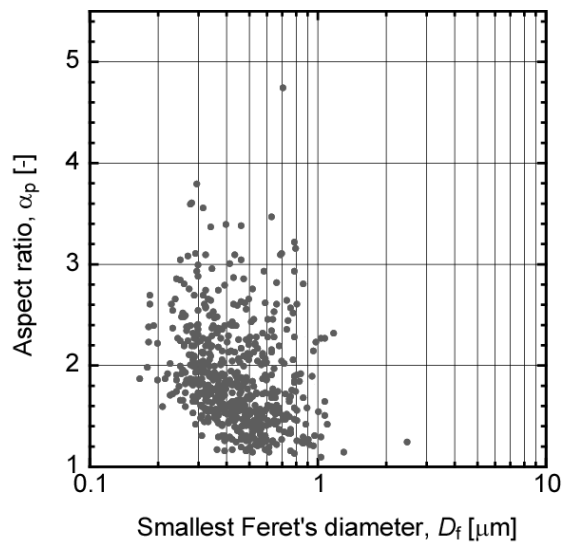
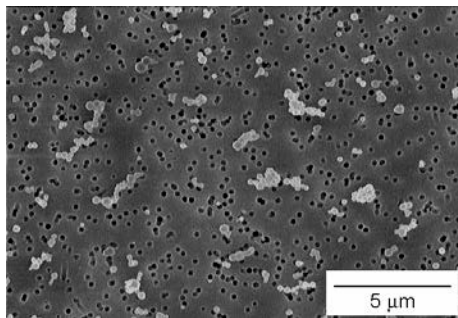
(c) 2 Stage ( $D_{pa} = 4.7 \mu\text{m}$ )



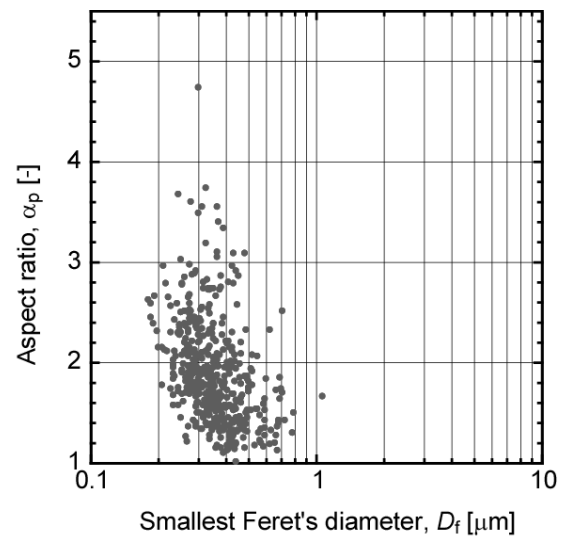
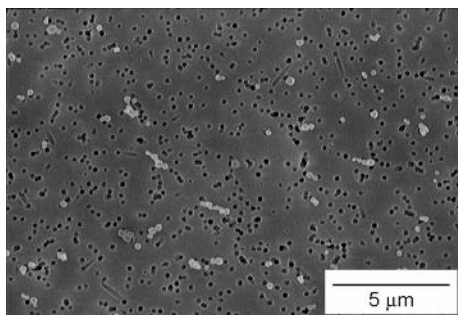
(d) 3 Stage ( $D_{pa} = 3.3 \mu\text{m}$ )



(e) 4 Stage ( $D_{pa} = 2.1 \mu\text{m}$ )



(f) 5 Stage ( $D_{pa} = 1.1 \mu\text{m}$ )



(g) 6 Stage ( $D_{pa} = 0.65 \mu\text{m}$ )

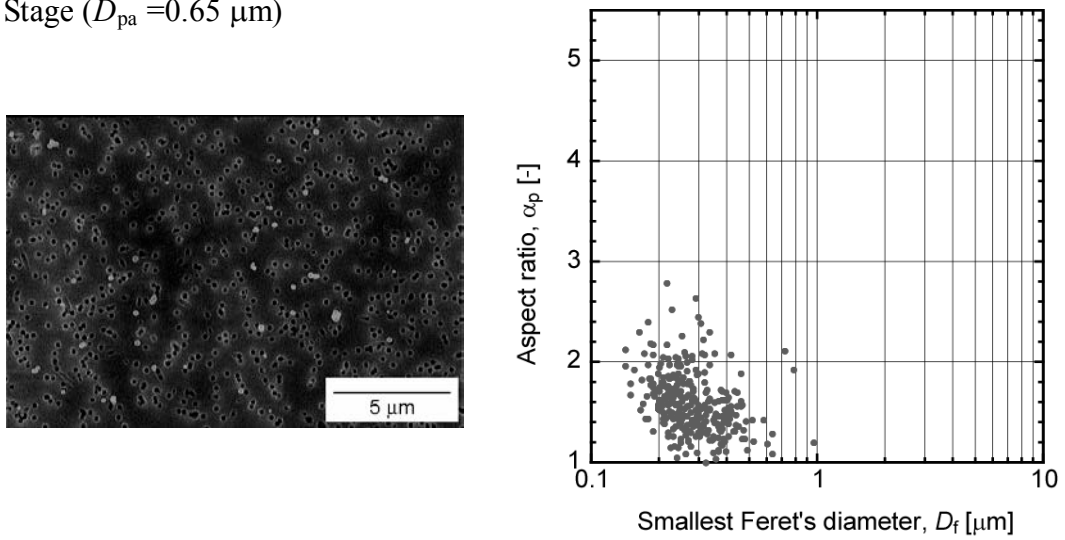


Fig. 5-5 Photographs and aspect ratio of Ni aggregate particles passing through various stages of cascade impactor.

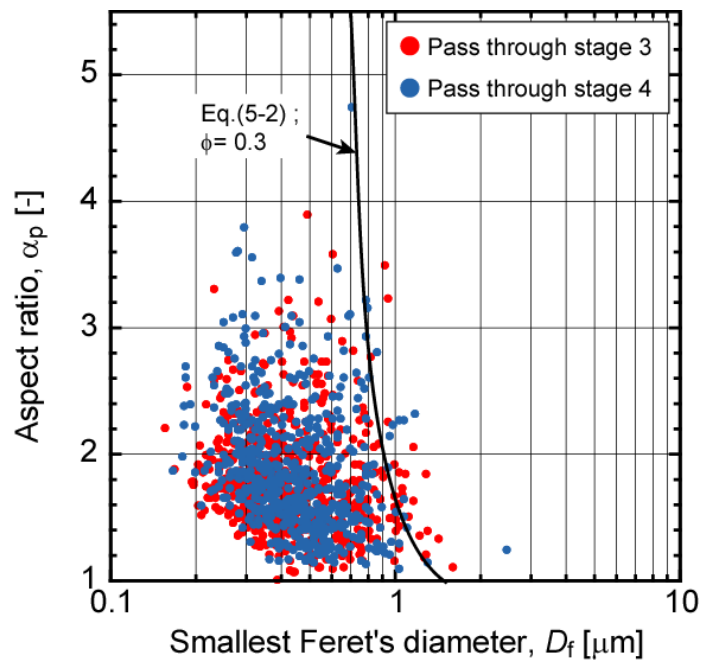


Fig. 5-6 Comparison of Ni aggregate particles passing through Stage 3, and those passing through Stage 4.

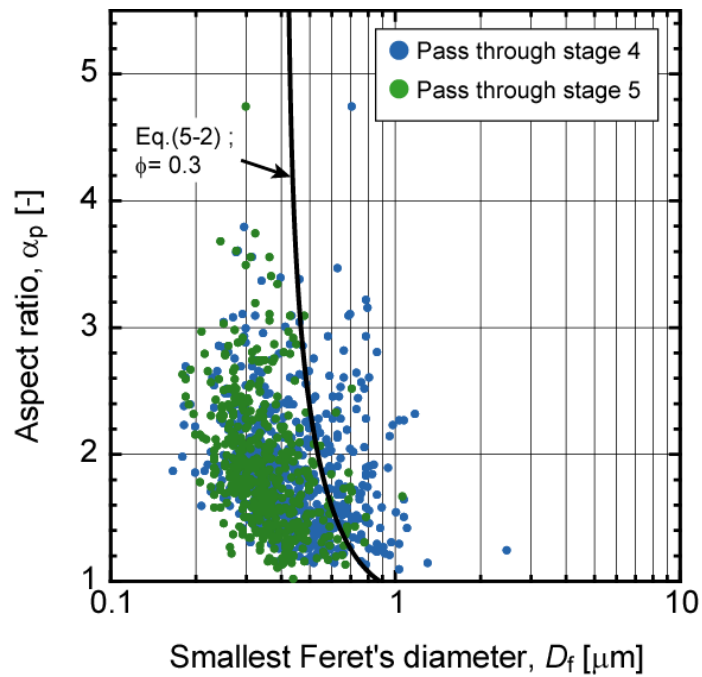


Fig. 5-7 Comparison of Ni aggregate particles passing through Stage 4, and those passing through Stage 5.

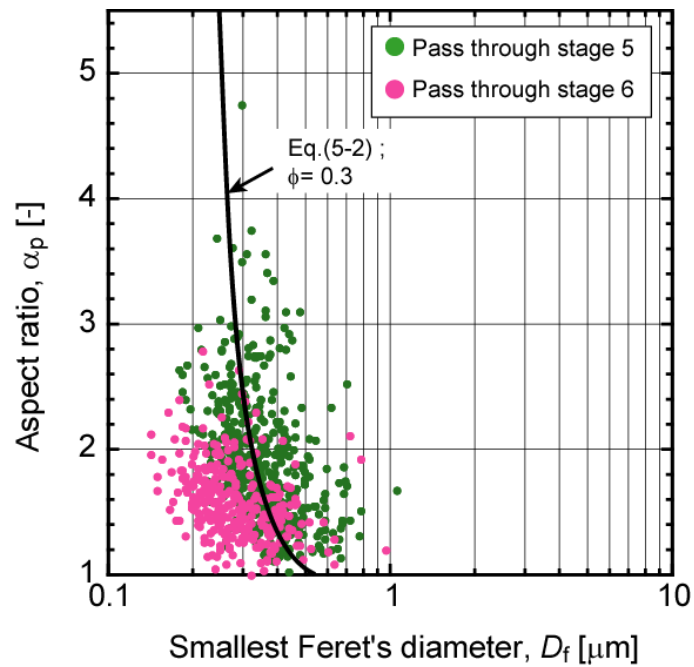
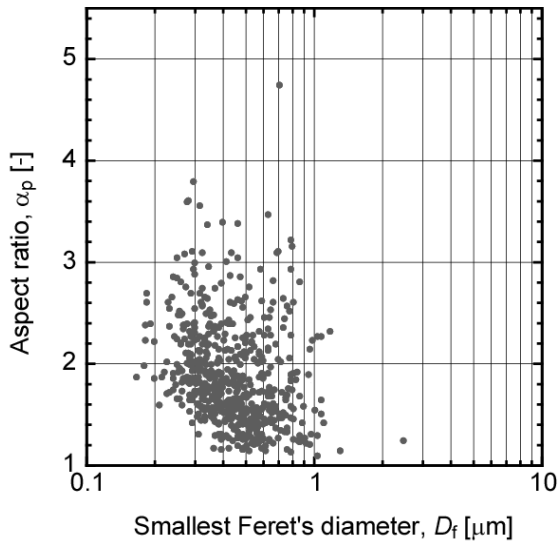
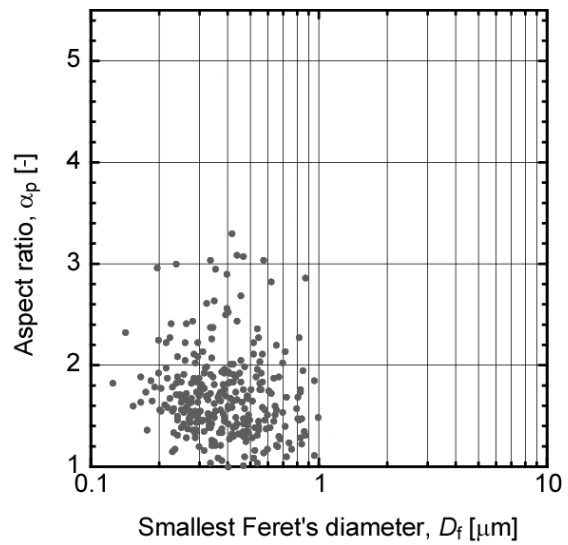


Fig. 5-8 Comparison of Ni aggregate particles passing through Stage 5, and those passing through Stage 6.

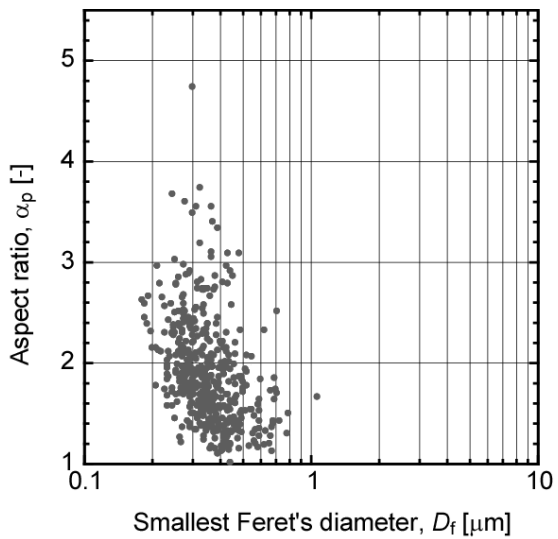


(a) DEG

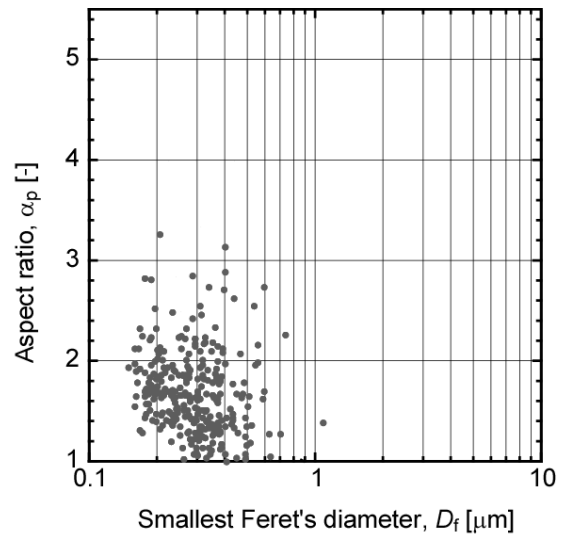


(b) Without aids

Fig. 5-9 Effect of dispersion aid on distributions of aspect ratio over minimum Ferret's diameter for Ni aggregate particles passing through Stage 4.



(a) DEG



(b) Without aids

Fig. 5-10 Effect of dispersion aid on distributions of aspect ratio over minimum Ferret's diameter for Ni aggregate particles passing through Stage 5.

## 5-3 分散性と帯電量の関係

### 5-3-1 実験装置および方法

Fig. 5-11 にニッケル粉体の分散性および帯電量評価装置と実験フローを示す。本実験では、分散性と帯電量を同時に評価することができる Electrical Low Pressure Impactor (ELPI, Dekati Co.) を使用した。ELPI は、サンプリングしたエアロゾル粒子を単極荷電し、カスケードインパクトの各ステージに捕集された粒子の電荷をエレクトロメーターによって測定することにより粒子径分布を測定する装置である。本実験では ELPI の荷電装置を OFF にして、分散粒子の粒子径分布はこれまでと同様に各ステージで捕集された粉体質量から求め、カスケードインパクトの各ステージに捕集された粒子の電荷により発生する電流  $I_i$  から、次式を用いて測定した。

$$n = \frac{I_i}{C_i e Q} \quad (5-4)$$

$$C_i = \frac{6 M_i}{\pi \rho_p D_p^3 Q t} \quad (5-5)$$

ここで、 $n$  は単位粒子あたりの平均帯電数、 $I_i$  はインパクト  $i$  段目の電流値、 $C_i$  はインパクト  $i$  段目の個数濃度、 $e$  は電気素量 ( $= 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ )、 $Q$  は ELPI 吸引流量、 $M_i$  はインパクト  $i$  段目の捕集粒子質量、 $\rho_p$  は粒子密度、 $D_p$  は粒子径、 $t$  は測定時間である。

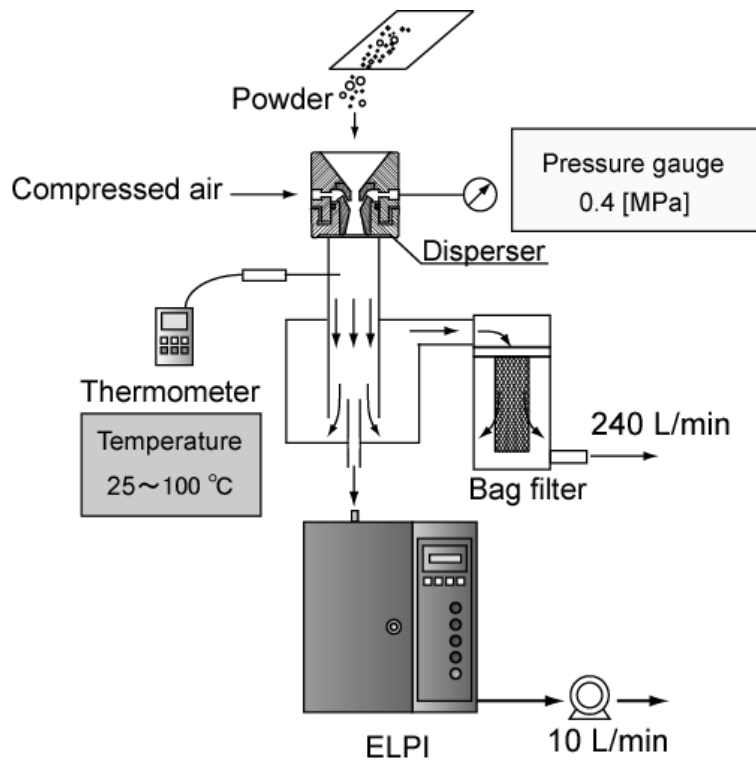


Fig. 5-11 Experimental setup for measuring size distribution and number of charges of agglomerate particles.

### 5-3-2 実験結果および考察

Fig. 5-12 に空気圧力 0.4 MPa、空気温度 25 °C および 100°C 条件で分散したニッケル粉の平均帯電数分布を示す。空気温度 25°C、100°C どちらの場合でも、ほぼすべての粒子径において、DEG を添加すると粒子帯電数が大きくなっている。そして助剤添加の有無にかかわらず、凝集粒子の帯電数  $n$  は空気力学相当径  $D_{pa}$  の 2 乗にほぼ比例している。すなわちニッケル凝集粒子の帯電量は、凝集粒子の表面積に比例していることになる。凝集粒子同士の衝突によって粒子が帯電しているのであれば、衝突確率は粒子濃度に比例し、帯電量は凝集粒子の表面積に比例するはずである。一方、ニッケル凝集粒子の帯電が分散機の壁面への衝突・接触によって生じているのであれば、帯電量は凝集粒子の粒子径に依存しないことになる。凝集粒子が分裂する過程で帯電していると仮定すると、帯電数は粒子径に無関係になると考えられる。今回、帯電量が粒子径の 2 乗に比

例している、すなわち粒子の表面積に比例していることより、分散機を通過したニッケル粉の帯電は凝集粒子同士の衝突によって生じていると推察される。

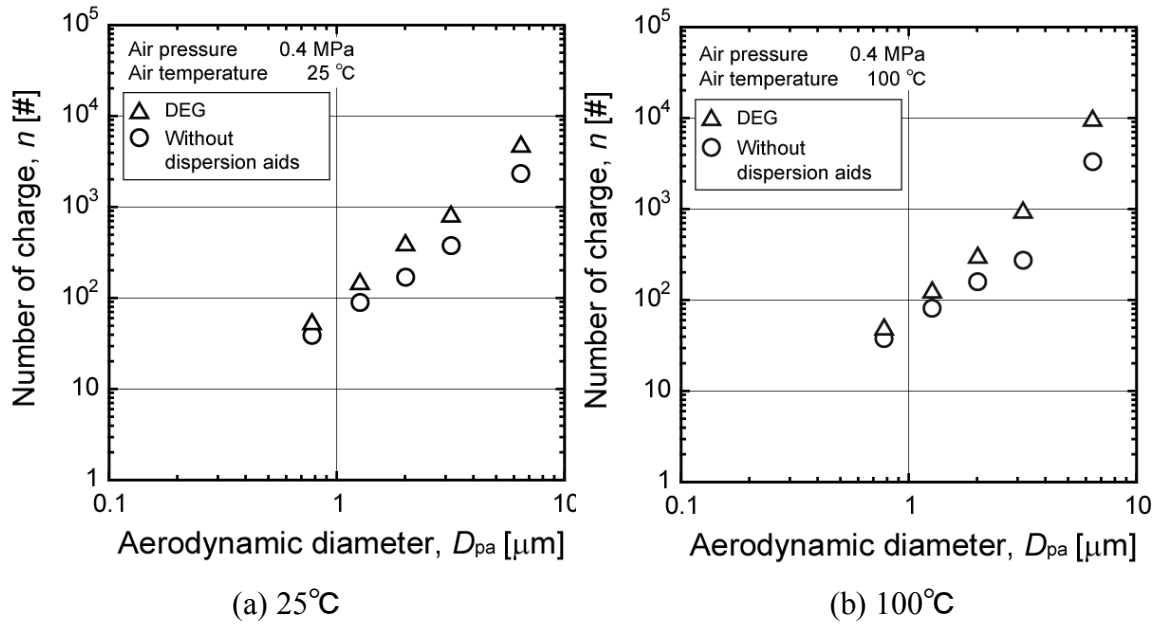


Fig. 5-12 Number of charges on Ni particles.

## 5-4 結言

本研究では、分散しきれなかった凝集粒子の特性を評価したり把握したりすることが、粉体を制御する上で重要であると考え、ニッケル凝集粒子のキャラクタライゼーションを実験的に検討し、以下の知見を得ることができた。

分散機を通過させた凝集粒子の大きさのアスペクト比、凝集粒子の充填率を測定した結果、助剤添加有無にかかわらず、空気力学相当径の比較的小さな凝集粒子の充填率はほぼ同じであり、 $\phi = 0.3$  程度である。また助剤なしのニッケル粉では、ニッケル 1 次粒子径に近い  $0.2 \mu\text{m}$  の粒子が多く観察される。このことは、助剤を添加しないニッケル粉では凝集体表面にある粒子から少しずつはがれるようにして分散が進むとした前章の考察と一致する。

DEG を添加すると分散機を通過したニッケル粉の帯電数が大きくなること、帯電数が空気力学相当径の 2 乗におよそ比例することより、ニッケル粉の帯電は粒子同士の衝突によって生じていることが示唆された。

### Nomenclature

$C_i$	= on impactor stage No. $i$	$[\text{min}^{-3}]$
$D_f$	= Minimum Feret's diameter	$[\text{m}]$
$D_p$	= Particle diameter	$[\text{m}]$
$D_{pa}$	= Aerodynamic diameter	$[\text{m}]$
$e$	= Elementary charge	$[\text{C}]$
$I_i$	= Current on impactor stage No. $i$	$[\text{A}]$
$L_f$	= Maxim Feret's diameter	$[\text{m}]$
$M_i$	= Collected mass of particles on impactor stage No. $i$	$[\text{kg}]$
$n$	= Number of charge	$[-]$
$Q$	= Calibration flow rate	$[\text{min}^3/\text{s}]$
$t$	= Sampling time	$[\text{s}]$
$\alpha_p$	= Aspect ratio of aggregate particle	$[-]$
$\phi$	= packing fraction	$[-]$
$\rho_p$	= Particle density	$[\text{kg} / \text{min}^3]$

### **Literature Cited**

- 1) R. L. Harris and D. A. Fraser, "A model for deposition of fibers in the human respiratory system", Ph. D. thesis, University of North Carolina (1972)

## 第6章 総括

近年、均一な大きさの微粒子を効率良く作製するために、シングルミクロンからサブミクロン粒子の粒子径分布制御や単分散化技術が求められている。たとえば電子機器に利用される粉体材料では、1  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子を含まないサブミクロン粉体の作製が望まれている。しかし現在の乾式粉体処理装置では、さらなる微細化が極めて困難であったり、粒子間付着力が増大してハンドリングが難しくなったりして、実製造プロセスでのサブミクロン粉体の粒子径制御や単分散化はほとんどできていない。

そこで本研究では、均一な大きさのシングルミクロンからサブミクロン領域の粒子を乾式操作で効率良く作製するために、乾式ジェットミル内での粒子挙動を解析するとともに、高付着性サブミクロン粉体への助剤添加による分散性向上効果と分散メカニズムの解明を目的とした。

第3章では、ジェットミル粉砕部の気流と粒子軌跡を解析し、均一な大きさの微小粒子を得るための最適な粉砕部形状を検討した。CFDシミュレーションは、可視化試験で見られた上下壁面近傍を短絡する空気流れを比較的精度よく再現し、ジェットミル内の複雑な空気流れを把握する有効な手段であることを見出した。またジェットミル粉砕部の出口に粒子を反転させるリングを設けることで、上壁近傍の空気短絡流れに同伴して運動する大粒子の排出を防ぐことができた。3次元のCFDシミュレーション結果と分級および粉砕試験結果から、粉砕物の粒子径分布は出口リング高さに大きく依存し、最適リング高さがあることを明らかにした。

第4章では、1次粒子径がサブミクロンのニッケル微粒子で形成される凝集体の分散特性について、分散助剤の添加による分散向上効果と助剤が粒子間付着力や粒子凝集体の構造にどのような影響を及ぼしているかを検討した。ジエチレングリコールモノメチルエーテル (DEG) の添加は、ニッケル粉の分散性向上に効果的であることを明らかにした。助剤を添加することによる分散性向上効果として、予備造粒によって粗の凝集構造が形成され、凝集体の粒子配位数が小さくなることで粒子の付着力は低減し、分散を促進していると考えられた。

第5章では、分散後のニッケル凝集粒子の大きさと形状分布、凝集粒子を構成している粒子の見かけ充填率、帯電量について検討した。空気力学相当径の比較的小さな凝集粒子の充填率は、分散助剤の添加有無に関わらず同じである

ことがわかった。また助剤を添加しないニッケル粉では、アスペクト比が小さく、ニッケル1次粒子径に近い $0.2\ \mu\text{m}$ の微小球形粒子の割合が多くなっている。このことより第4章において考察したように、助剤を添加しないニッケル粉では、凝集体表面にある粒子から1個ずつ剥がれるように分散が進むという分散機構を裏付けることができた。また、DEGを添加すると分散機を通過したNi粉の帯電数が大きくなること、帯電数が空気力学相当径の2乗におよそ比例することより、ニッケル粉の帯電は粒子同士の衝突によって生じていることが示唆された。

以上、本研究で得られた成果について述べた。凝集構造を変化させて粒子の付着力を低減する技術は、供給・粉砕・分級・輸送・貯層など様々な粉体操作において、大変有用であると考えられる。また装置内の気流や粒子の軌跡を3次元で解析することで、微小粒子のみを高精度に取り出す技術は、乾式サブミクロン粒子作製のための粉砕機や分級機の開発に繋がるものと考えられる。これらは、以下のような技術や分野に利用・応用できると期待している。

1つは、湿式粉砕・分級プロセスによる微粒子製造を乾式プロセスに置き換えることが可能になり、環境負荷の低減と再凝集粒子発生量の低減が期待できる。

2つ目に、将来的には乾式による粒子コーティング技術や、基板のプリント技術にも応用できると考えられる。環境負荷低減効果のほか、溶剤を蒸発する必要が無いので、省力化に繋がることを期待できる。

3つ目に、近年のナノ粒子材料では、BET径だけではなく粒子径分布も注目されており、ナノ粒子の単分散化が求められている。そこでナノ粒子中に含まれる数百nmの粗大粒子を本技術で除去することが可能になれば、付加価値の高い単分散ナノ粒子を作製できる。また、ナノ粒子の製造能力を大きくすると製品の粒子径分布がブロードになることが多い。そのため、粗大粒子を発生させないように、製造能力を極力落として運転することは珍しくない。ナノ粒子製造の後工程で粒子径分布を制御することが可能になれば、ナノ粒子製造段階であまり粒子径分布を考慮する必要がなくなり、生産能力増大に繋がることを期待できる。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、懇切丁寧なご指導、ご教示を賜りました金沢大学理工学域自然システム学類の大谷吉生教授に心から感謝の意を表します。より深く考察する大切さを教えていただきました。

また、論文の執筆や実験を行うにあたり、貴重なご助言を賜りました金沢大学理工学域自然システム学類の瀬戸章文准教授に厚くお礼を申し上げます。

さらに乾式分級に関する貴重なご指摘やアドバイスをいただきました広島大学工学部の吉田英人教授に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、数多くの実験を行っていただきました、当時は金沢大学大学院生で現在は同僚でもある山本峻輔氏には厚くお礼申し上げます。

さらに金沢大学大学院生の伴さんをはじめ、金沢大学微粒子プロセス研究室の皆様方には、研究のご協力とご支援をいただき、心より感謝いたします。

金沢大学大学院修士後期過程への入学許可と研究支援をしていただきました、(株)日清製粉グループ本社の丸尾俊雄技術本部長、冬木正生産技術研究所所長、七蔵司和哉生産技術研究所所次長、高橋清生産技術研究所粉体研究室室長と粉体研究室の皆様、ならびに入学当時の上司であります秋山聡日清エンジニアリング(株)上福岡事業所長には、心より感謝の意を表します。

最後に陰で支えてくれた家族に感謝します。