

攪拌操作または貫入操作による湿潤粉粒体の流動性評価

中村 紗菜¹, 三野 泰志^{1*}, 中曾 浩一¹, 後藤 邦彰¹, 佐藤根 大士²

Flowability Evaluation of Wet Granules with Stirring and Penetration Operations

Sana Nakamura¹, Yasushi Mino^{1*}, Koichi Nakaso¹, Kuniaki Gotoh¹ and Hiroshi Satone²

Received 30 September 2024; Accepted 6 November 2024

Flowability of wet granules is an important indicator for design and control of manufacturing processes. In this study, we aimed to develop a method to evaluate the flowability with simple equipment and operation. We measured the stirring torque under constant normal stress and the resistance force acting on the plate penetrating into the granules layer. The stirring operation did not properly measure the flowability of strongly cohesive wet granules because voids around the stirring impeller were generated. The penetration operation was able to evaluate the flowability over a wide range of water content conditions by two different indices. Furthermore, the theory of bearing capacity was applied to the penetration tests.

Keywords: Wet granules, Flowability, Capillary force, Bearing capacity.

1. 緒 言

粉体に少量の液体を添加・混練することで作製された湿潤粉粒体は、高い充填性や形状の維持のしやすさから、医薬品や食品、セラミックスなどさまざまな分野で利用されている[1–3]。また、近年ではリチウムイオン電池などの電極の製造で用いられるスラリーやペーストを湿潤粉粒体に置き換えることで、乾燥工程で除去する液量を減らし、運転コストおよびエネルギー消費を低減することが期待されている[4]。しかし、湿潤粉粒体の取り扱いには一般に難しく、輸送や混合のプロセスにおいて、配管の詰まりや不均一な混合などさまざまな問題が頻繁に発生する。高品質な製品を安定的に供給できる製造プロセスを適切に設計するためには湿潤粉粒体の流動性を把握することが重要である。

湿潤粉粒体の流動性は粉粒体の種類や含水率によって複雑に変化する。一般に、系に含まれる液体が粒子に対して親和的である場合、湿潤状態は含水率に応じて4つの状態に分けられる[5,6]。液体量が少ない最初の状態は

pendular 状態と呼ばれ、粒子の接触点で独立した液架橋が形成される。液体量の増加に伴って一部の液架橋が合一した状態が funicular 状態である。さらに液体量が増加し、局所的に粒子間の空隙が液体によって満たされた状態が capillary 状態である。最終的に粒子間の空隙が液体のみで満たされ、気液界面と粒子が接触していない状態を slurry 状態と呼ぶ。

粉粒体の流動性を評価する手法としては、せん断試験や安息角の測定がよく用いられる。しかし、上記のように取り扱いの難しい湿潤状態で測定を行う場合には、評価結果が装置や測定条件に大きく依存するばかりでなく、測定自体が困難なことも多く、試行錯誤によって測定条件をうまく設定しなければならない。したがって、湿潤粉粒体の流動状態を把握してプロセスを柔軟に設計・制御するためには、流動性をより簡単に、素早く把握する技術の開発が必要である。

われわれはこれまでに、実際の攪拌プロセスから着想を得て、攪拌トルクによる湿潤粉粒体の流動性評価を試みた[7]。この研究では、粒子間に存在する液量と液架橋の形状から予想されるように[2,8,9]、少量の液体添加によって急激に流動性が低下した後、含水率の増加に伴って流動性がさらに低下し、含水率が0.7付近 (funicular 状態) でもっとも低い流動性を示した後に流動性が回復するという結果を得た。しかし、用いた粒子のサイズが大きかった (粒子径 1.0 mm) ため、より毛管力の影響が顕著に現れる小さい粒子でも検討する必要がある。

本論文では、装置や操作がシンプルな湿潤粉粒体の流動性評価技術を提案する。以前の研究よりも小さい粒子

1 岡山大学大学院 環境生命自然科学研究科 環境生命自然科学専攻
(〒 700-8530 岡山市北区津島中 3-1-1)
Division of Applied Chemistry, Graduate School of Environmental,
Life, Natural Science and Technology, Okayama University
(3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku, Okayama 700-8530, Japan)

2 兵庫県立大学大学院 工学研究科 化学工学専攻
(〒 671-2201 兵庫県姫路市書写 2167)
Department of Chemical Engineering, Graduate School of
Engineering, University of Hyogo
(2167 Shosha, Himeji, Hyogo 617-2201, Japan)

* Corresponding Author ymino@okayama-u.ac.jp

(粒子径 0.4 mm) を用いて (1) 一定垂直応力下における粒子層の攪拌トルクの測定を行った。その際、流動性を正しく評価することを困難にする問題が見つかった。そこで、新たな方法として (2) 粒子層へ貫入する円板に働く抵抗力の測定を行い、この抵抗力から流動性を評価できる可能性について検討を行った。

2. 実験方法

実験には粒子径 0.35~0.50 mm のガラスビーズ (アズワン, BZ-04) を用い、添加液には蒸留水を用いた。蒸留水には少量の食紅を加えて着色し、実験ごとに液体が粒子層全体に広がっていることを確認した。本研究で用いた粒子は粒子径が小さく、粒子間隙で水が保持されるため、層の上下で水が不均一に分布することはなかった。本研究では、含水率 Φ を粒子層の空隙に対する液体の体積分率として次式のように定義した。

$$\Phi = \frac{V_w}{\pi(d/2)^2 H - M_p/\rho_p} \quad (1)$$

ここで、 V_w は添加液体の体積 [m³]、 d は測定セルの内径 [m]、 H は粒子層の高さ [m]、 M_p は容器に入れたガラスビーズの総質量 [kg]、 ρ_p はガラスビーズの密度 [kg/m³] である。攪拌トルクの測定における含水率の計算では攪拌翼とシャフトの体積も考慮に入れた。この定義では、 $\Phi=0$ は乾燥状態の粒子層を、 $\Phi=1$ は粒子層の空隙がすべて液体で満たされた状態を表す。

2.1 一定垂直応力下における粒子層の攪拌トルクの測定

実験に用いた装置の概略図を Fig. 1 (a) に示す。測定用セルは内径 73.2 mm、深さ 56 mm のアクリル製垂直円筒を用いて作製した。測定用セルをトルクスタンド (イマダ, MTS-10N) の下部に装着されたトルクゲージ (イマダ, DTXS-2N-Z) に固定し、攪拌翼をトルクスタンド上部のモーターに装着した。攪拌翼には以前の検討[7]と同じ、ピッチ角度 45° のピッチドパドル (Fig. 1 (b)) を用いた。粒子層に一定垂直応力をかけるため、粒子層の上面に直径 73.0 mm、厚さ 38 mm の塩化ビニル製の円板を設置した。円板の中心に攪拌翼の軸を通すための直径 14 mm の穴を、その横に液体を注入するための直径 4 mm の穴を設けた。さらに、この円板が粒子層と共回りするのを防ぎ、鉛直方向にのみ可動するように設計した。

測定セル内に攪拌翼を挿入した後、ガラスビーズ 174.5 g を入れ、攪拌翼が粒子層の中央に来るように高さを調整した。粒子層の上に円板 (235 g) を設置し、180~761 g の錘を用いて 571~2421 Pa の範囲で垂直応力を加えた。攪拌翼を下方に粒子が押し出される方向に回転速度 15 rpm で回転させたときの攪拌トルクを測定した。最初はガラスビーズのみで攪拌を開始し、攪拌トルクが定常に達した後に攪拌を止めた。その後、円板に設けた穴から長さ 14 mm の注射針を装着したシリンジを用いて粒子層の内部に所定量の蒸留水を添加し、再び攪拌トル

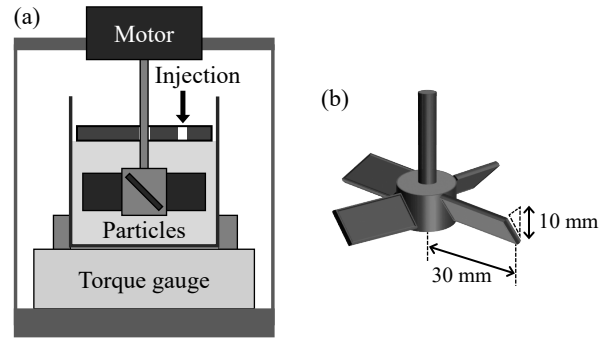


Fig. 1 (a) Apparatus and (b) impeller for measuring torque to stir wet granules

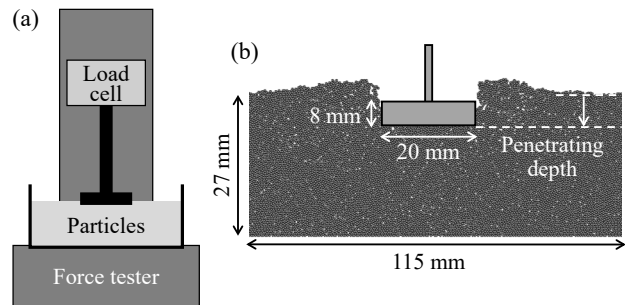


Fig. 2 (a) Apparatus for measuring the resistance force against a penetrating plate. (b) Schematic image of penetration process

クが定常値を示すまで攪拌を行った。その後も同様の操作を繰り返し、粒子間の空隙がすべて液体で満たされるまで測定を行った。この間、粒子層の空隙体積を算出するために、粒子層の上に置いた円板の位置を同時に測定した。

2.2 粒子層へ貫入する円板に働く抵抗力の測定

実験に用いた装置の概略図を Fig. 2 (a) に示す。測定用セルには内径 115 mm、高さ 35 mm のガラス製円筒容器を用いた。粒子層へ貫入させる物体として直径 20 mm、厚さ 8 mm のポリアセタール製の円板を用いた。卓上型引張圧縮試験機 (エー・アンド・デイ, MCT-2150W) にロードセル (エー・アンド・デイ, USM-50N) を取り付け、ロードセルに貫入円板を取り付けた。

測定用セルに所望の含水率になるように粒子と蒸留水を入れ、蒸留水が粒子層に均一に広がるまでよく混合した。そこに垂直応力 17 kPa を加えて予備圧密を行い、粒子層を作製した。貫入円板が測定用セルの中心にくるように、測定セルを卓上型引張圧縮試験機に設置した。貫入円板を粒子層表面から約 2 mm 上の位置から 1 mm/s の速さで粒子層へ貫入させ、貫入深さと貫入円板に働く抵抗力を測定した (Fig. 2 (b))。この時、貫入抵抗力が 0.01 N に達した位置を粒子層への貫入開始位置 (貫入深さ $h=0$) とした。

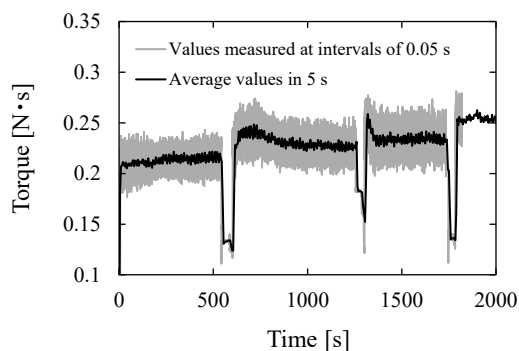


Fig. 3 Time variation of stirring torque. 4 mL of liquid was added at Time = 600 s, 1300 s, and 1780 s

3. 結果と考察

3.1 一定垂直応力下における粒子層の攪拌トルクの測定

液体を添加した際の攪拌トルクの経時変化の一例として、蒸留水を4 mLずつ添加したときの結果を Fig. 3 に示す。ここでは0.05秒間隔で測定した結果に加えて、全体的な変化を把握しやすくするために5秒ごとの平均値も示す。液体を添加した直後はトルクが上昇し、その後しばらく緩やかに低下が続いた後、攪拌トルクは定常値を示した。

グラフより、液体の添加とともに徐々に攪拌トルクが増加したことがわかる。ここで示した結果は含水率0~0.19の範囲（pendular状態）にあり、攪拌トルクが粒子層の流動性と対応していることが確認できた。以上のように、本実験で用いた装置では、サンプルを変えることなく、連続して含水率を変化させながら流動性を測定できる。

以降の検討では、所定の液体を添加した後に十分な時間が経過し、定常に達した状態のみを対象とする。粒子層の上に置いた円板のみ（571 Pa）で測定を行ったときの含水率に対する定常攪拌トルクの変化を Fig. 4 に示す。少量の液体の添加に対して攪拌トルクは急激に増加し (a)、含水率0.24付近で最大値を示した。含水率0.24から含水率0.86までは含水率の増加に伴って攪拌トルクは減少した (b)。その後、少し攪拌トルクが増加し (c)、再度低下した (d)。含水率0の攪拌トルクより含水率1以上の攪拌トルクの方が小さいのは粒子層内の空隙がすべて液体で満たされ、浮力によって粒子間摩擦が低減したからだと考えられる。粒子間に存在する液量と液架橋の形状からは液体添加に伴って流動性が低下し、含水率0.7付近でもっとも流動性が低下した後に回復すると予想されるが[2,8,9]、本実験で得られた変化傾向はそれとは異なる結果であった。

測定結果が理論的に予想される変化の傾向と一致しなかった原因を検討するために、攪拌途中の粒子層を直接観察した。攪拌トルクの変化から定常状態に達したことを確認して攪拌を止め、粒子層の上に置いた円板を慎重に取り除いて粒子層の様子を撮影した。Fig. 4 に示した

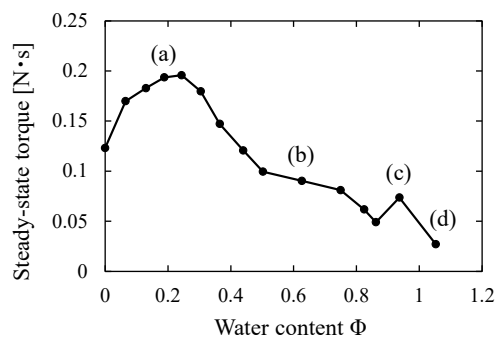


Fig. 4 Variation of steady-state stirring torque with water content

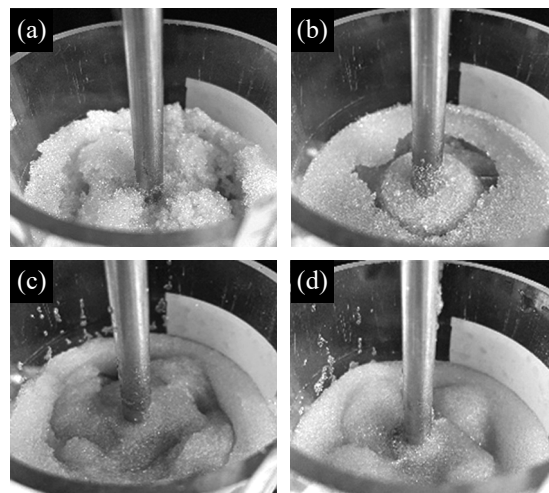


Fig. 5 Particle layer during stirring at $\Phi =$ (a) 0.18, (b) 0.63, (c) 0.94, and (d) 1.05

(a)~(d)の含水率における粒子層の様子を Fig. 5 に示す。(a)は粒子の塊が崩れながら流動している状態で、含水率の増加に伴って増大するトルクを測定できている。(b)では粒子同士が強く凝集し、攪拌翼の周りに空隙が生じて空回りしているため、流動性が低下しているにもかかわらず攪拌トルクが低下した。(c)および(d)では液体量が増加したことで流動性が回復し、攪拌翼の動きに応じて粒子層が変形しながら流動している状態を測定できており、本来のトルクを測定できていることがわかった。

攪拌翼の周りに空隙を生じさせずに測定するため、粒子層を押さえる垂直応力をさらに大きくして同様の測定を行った。各垂直応力条件での含水率に対する定常トルクの変化を Fig. 6 (a) に示す。571 Paの結果は Fig. 4 に示したのと同じであり、粒子層の上に円板だけを置いた状態での測定結果である。垂直応力の増加とともに攪拌時のトルクも増大することがわかる。垂直応力を変化させた影響を明確にするために、含水率0のときのトルクで規格化した結果を Fig. 6 (b) に示す。すべての垂直応力条件で含水率0.3付近のときに最大値を示し、その後、含水率の増加に伴って減少した。垂直応力が大きいほど、減少し始める含水率は大きくなり、トルクの高い状態が維持されていたことから、垂直応力を増加させることによって空隙の発生がある程度抑制されたと考えられる。

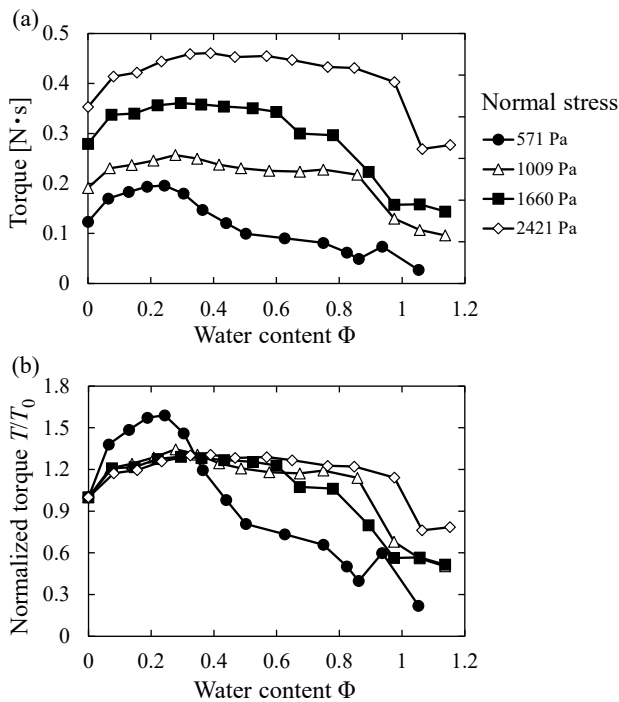


Fig. 6 (a) Torque variations with water content at different normal stress. (b) Normalized torques based on the value at $\Phi = 0$

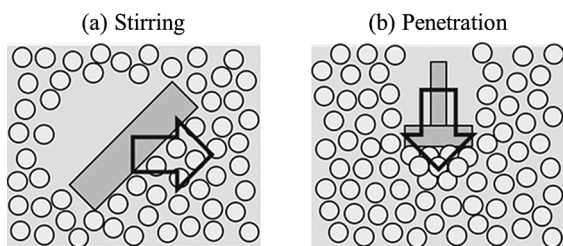


Fig. 7 Motions of particles around the moving parts of (a) stirring and (b) penetration operations

しかし、ここで加えた垂直応力では毛管力によって流動性が低下した粒子層を崩すには不十分であり、今回設計した装置では流動性を正確に測定することができなかった。以上のように、攪拌操作によって湿潤粉粒体の流動性を評価するためには、可動部の周りに生じる空隙 (Fig. 7(a)) をなくすような装置や操作を設計する必要がある。

3.2 粒子層へ貫入する円板に働く抵抗力の測定

攪拌操作は攪拌翼の後ろで空隙を生じさせやすく (Fig. 7(a)), 流動性が悪い状態ほどその評価が難しかった。そこで、空隙の発生が可動部に働く力におよぼす影響が少ない操作として (Fig. 7(b)), 土質力学の分野で用いられる貫入試験[10]を参考に、貫入抵抗力の測定を試みた。

3.2.1 抵抗力の含水率依存性

含水率条件 0~1.05 において、粒子層に貫入させた円板が受ける抵抗力の貫入深さに対する変化を Fig. 8 に示す。毛管力が働いている場合 (含水率 0.21~0.61) の抵抗力は、粒子の周りが単一相の場合 (含水率 0 または 1.05) に比べて著しく大きく、また、含水率の上昇とと

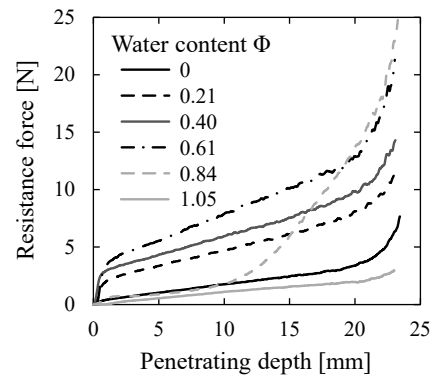


Fig. 8 Variations of penetration resistance force with penetration depth for different water contents

もに増大した。含水率が 0.84 の条件では変化の傾向がほかの条件とは大きく異なり、途中まで乾燥状態と同様の变化を示した後、貫入に伴って抵抗力が大きく増加した。これは、貫入初期の粒子層の変形が小さく液体表面の変形が少ないときは毛管圧力が小さく、変形が大きくなると毛管圧力が大きくなったためだと考えられる。このことから含水率 0.84 の粒子層は Capillary 状態にあったと予想される。

含水率が 0.84 の場合を除いたすべての含水率で、貫入開始から約 1.5 mm の範囲で力が急激に増加した後、貫入深さに対して線形的かつ緩やかに増加し (線形変化領域)、円板が底に近づくとき再び大きく増加した。貫入初期では、円板周りの粒子層がほとんど動いていなかったことから、まず円板直下の粒子層の圧縮が進んだものと予想される。その後、粒子層の流動が始まり、線形変化領域では粒子層が流動する範囲が円板の周りへ広がっていった。やがて、円板が底に近づくとき貫入初期で形成された密な粒子層が底に到達し崩壊したと考えられる。

流動性を評価するために、貫入初期から線形変化領域へ移る際の傾きが急激に変化する点での抵抗力と、線形変化領域 ($4 \text{ mm} \leq h \leq 17 \text{ mm}$) における直線の傾きに注目した。傾きが急激に変化する点は貫入初期と線形変化領域それぞれで得られた近似直線の交点として定義した。この 2 種類の指標を含水率に対してプロットした結果を Fig. 9 に示す。変化の傾向がほかの条件とは大きく異なる含水率 0.84 の結果については、線形変化領域を $4 \text{ mm} \leq h \leq 10 \text{ mm}$ として傾きを算出した。

貫入初期から線形変化領域へ移る時の抵抗力は含水率 0.74 まで含水率の増加に伴って単調に増加した後に減少した。一方、線形変化領域の傾きは液体を加えることで一度大きく増加し、含水率 0.21 から 0.40 でほとんど変化せず、その後は含水率の増加に伴って増加し、含水率 0.74 で最大値を示した後大きく減少した。どちらの指標も粒子間に存在する液量と液架橋の形状から予想される流動性変化の傾向[2,8,9]とよく対応している。以上の結果より、粒子層へ貫入する円板に働く抵抗力を測定することにより、攪拌トルクの測定では困難であった含水率 0.3~0.8 の範囲も含めた広い含水率条件での測定が可

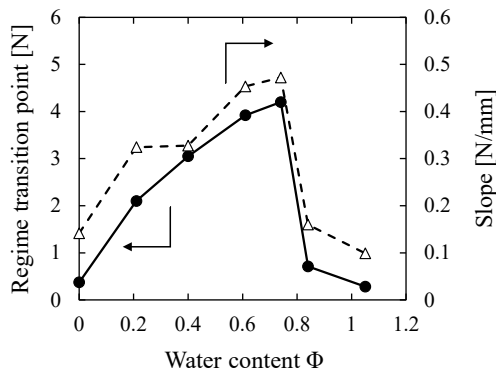


Fig. 9 Variations of resistance force at regime transition point (left axis) and slope of a line in the linear regime ($4 \text{ mm} \leq h \leq 17 \text{ mm}$) (right axis) with water content

能であり、含水率によって変化する流動性を一度の測定で2種類の指標により評価できることが示された。

3.2.2 支持力理論の適用可能性

本研究で行ったような粉粒体層への円板貫入実験は過去に日高らによっても報告されている[11]。この論文では、ケイ砂の乾燥粉体に対して金属製円板を貫入させた時の抵抗力を測定し、その結果が土質力学分野で用いられる支持力理論によって説明できる可能性が報告されている。湿潤状態と乾燥状態という大きな違いはあるものの、本研究で得られた抵抗力の貫入深さ依存性 (Fig. 8) は日高らの結果とよく似た傾向を示していたことから、本研究においても支持力理論を適用できる可能性を検討した。

土質力学の分野でよく用いられる極限支持力の式として Terzaghi の式がある[12]。円板基礎 (建物と地盤を固定するもの) に対する支持力 q_u [Pa] は Terzaghi の式により次式のように計算できる。

$$q_u = 1.3CN_c + \rho_B h N_q + 0.6\rho_B \times \left(\frac{B}{2}\right) N_\gamma \quad (2)$$

ここで、 C は付着力 [Pa]、 ρ_B はかさ密度 [N/m^3]、 B は貫入板直径 [m]、 h は貫入変位 [m]、 N_c 、 N_q 、 N_γ は支持力係数 [-] であり、それぞれ次式のように内部摩擦角 ϕ を用いて表される。

$$N_q = \left[\frac{1}{(1 - \sin \phi)} \right] \exp \left\{ \left(\frac{3\pi}{2} - \phi \right) \tan \phi \right\} \quad (3)$$

$$N_c = (N_q - 1) \cot \phi \quad (4)$$

$$N_\gamma \cong (N_q - 1) \tan 1.4\phi \quad (5)$$

したがって、試料のかさ密度 ρ_B が定まると、 h に対する q_u の測定結果と Eq. (2) から内部摩擦角 ϕ と付着力 C を求めることができる。

含水率が 0 と 0.40 の結果について Terzaghi の式を内部摩擦角 ϕ と付着力 C ($C \geq 0$) によってフィッティングした結果を Fig. 10 に点線で示す。含水率 0 の結果は $\phi =$

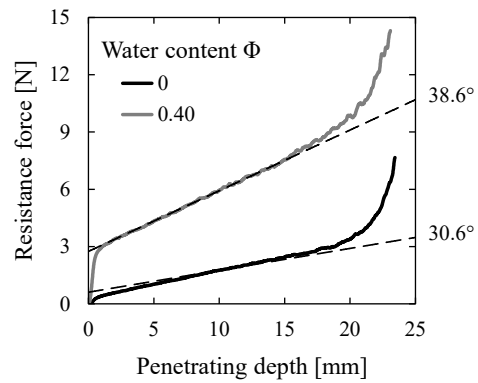


Fig. 10 Comparisons between experimental and theoretical (Eq. (2)) results for water contents of 0 and 0.40

30.6° 、 $C = 0.0$ の理論式と、含水率 0.40 の結果は $\phi = 38.6^\circ$ 、 $C = 4.6 \text{ Pa}$ の理論式とよく一致した。Terzaghi の式のフィッティングで得られた内部摩擦角をせん断試験によって測定した内部摩擦角と比較した。なお、せん断試験は JIS[13]に従って行った。せん断試験から得られた内部摩擦角は、含水率 0 で 21.2° 、含水率 0.40 で 22.4° であった。貫入試験とせん断試験で得られた内部摩擦角の間には、乾燥状態 (含水率 0) で 10° 程度の差が見られ、湿潤状態での差はさらに大きかった。このような内部摩擦角の不一致は見られたものの、貫入抵抗力の変化は極限支持力の式により表現することができた。この点に関しては日高らの報告[11]と一致している。

以上の検討から、支持力理論を貫入試験に適用できる可能性が示された。支持力の式についてはさまざまな修正式が提案されているため、それらの式の適用可能性について今後詳細に検討していく。

4. 結 言

本研究では、湿潤粉粒体の流動性をシンプルな装置と操作で評価できる技術の開発を目指し、粒子径 0.4 mm 程度の球形ガラスビーズを用いて攪拌トルクの測定と貫入抵抗力の測定を行った。

攪拌トルクの測定では、濡れた粒子同士が強く凝集し、攪拌翼の周りで大きな空隙が生じることによって攪拌トルクが低下した。粒子層に垂直応力を加えることで空隙の発生が抑制されることを確認したが、本研究で加えた垂直応力の大きさでは空隙の発生を完全に抑制することはできず、流動性が悪い状態を正しく測定できなかった。

貫入抵抗力の測定では、貫入深さに応じた特徴的な抵抗力の変化を基に、貫入初期から線形変化領域へ移る点での抵抗力と線形変化領域の傾きの2種類の指標によって流動性を評価できることを見出した。さらに、攪拌トルクでは測定が困難であった含水率の範囲も含めた広い含水率条件に対して適用できることを示した。日高らの論文を参考にして、支持力理論が乾燥状態に適用できることを確認し、貫入抵抗力の測定結果より内部摩擦角および付着力を求めた。しかし、湿潤状態については Terzaghi の支持力式では表現されていない因子がある可

能性が示された。これについて今後検討を進め、湿潤状態にも適用可能な粉粒体の流動性評価技術を確立したい。

〔謝辞〕本研究で用いたトルクゲージおよびトルクスタンドは株式会社イマダ様から提供いただいた。本研究の一部は粉体工学情報センターの助成を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。

References

- [1] W. B. Pietsch, *Agglomeration in Industry: Occurrence and Applications*, Wiley-VCH (2004).
- [2] N. Mitarai, F. Nori, *Wet granular materials*, *Adv. Phys.* 55 (2006) 1–45.
- [3] K. Umeya, The role of rheology on the shaping technology of ceramic materials, *Nihon Reorogi Gakkaishi* 13 (1985) 145–166.
- [4] T. Yokoyama, Role of powder processing to improve the performance and quality of batteries, *Funsai* 54 (2011) 19–27.
- [5] S. Miwa, *Funtai Kogaku Tsuron*, *Nikkan Kogyo Shinbun* (1981) 42–43.
- [6] M. E. D. Urso, C. J. Lawrence, M. J. Adams, Pendular, funicular, and capillary bridges: Results for two dimensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 220 (1999) 42–56.
- [7] Y. Mino, M. Niikura, K. Nakaso, K. Gotoh, Evaluation of flowability of wet granular materials by stirring torque: Effects of additive liquid viscosity on flowability, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 58 (2021) 234–237.
- [8] A. Goldszal, J. Bousquet, Wet agglomeration of powders: From physics toward process optimization, *Powder Technol.* 117 (2001) 221–231.
- [9] M. Satoh, J. Yoshida, K. Miyanami, Mixing of wet powders by vertical cylindrical-type mixer, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 20 (1983) 604–610.
- [10] S. Hiramatsu, K. Bitoh, Study on easy set up method of input data to slope failure predicting model from a handy dynamic cone penetrometer, *Sabo Gakkaishi* 54 (2001) 12–21.
- [11] J. Hidaka, Y. Kirimoto, S. Miwa, K. Makino, Discontinuous flow and the frictional property of granular materials, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan 22 (1985) 427–435.
- [12] K. Ishihara, T. Kimura, *Doshitsu Rikigaku*, Shokokusha (1980).
- [13] JIS Z 8835: 2016, Direct shear testing method for critical state line (CSL) and wall yield locus (WYL) of powder bed.