



粉体（ふんたい＝粒子状固体集合体） の科学

岡山大学大学院自然科学研究科機能分子化学専攻
（工学部・物質応用化学科）
粒子材料科学教育研究分野
後藤 邦彰



本日の予定

13 : 30~14 : 45

講義 : 粉体の科学

14 : 45~15 : 00

移動 : 工学部 1号館 1階

物質応用化学科学生実験室

15 : 00~16 : 00

実験 : 硫酸バリウムの生成とろ過

16 : 00~

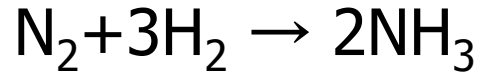
後片付け



工学部での「化学」・・・化学プロセス

化学工学, 化学プロセス工学の役割

例: アンモニアの合成



基礎実験手順をプロセスにすると...

条件:

圧力 = 150~300気圧

温度 = 400~450°C

触媒使用

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2$

圧縮機

過熱装置

反応装置
発熱反応

未反応ガス
($\text{N}_2 + 3\text{H}_2$)

冷却装置

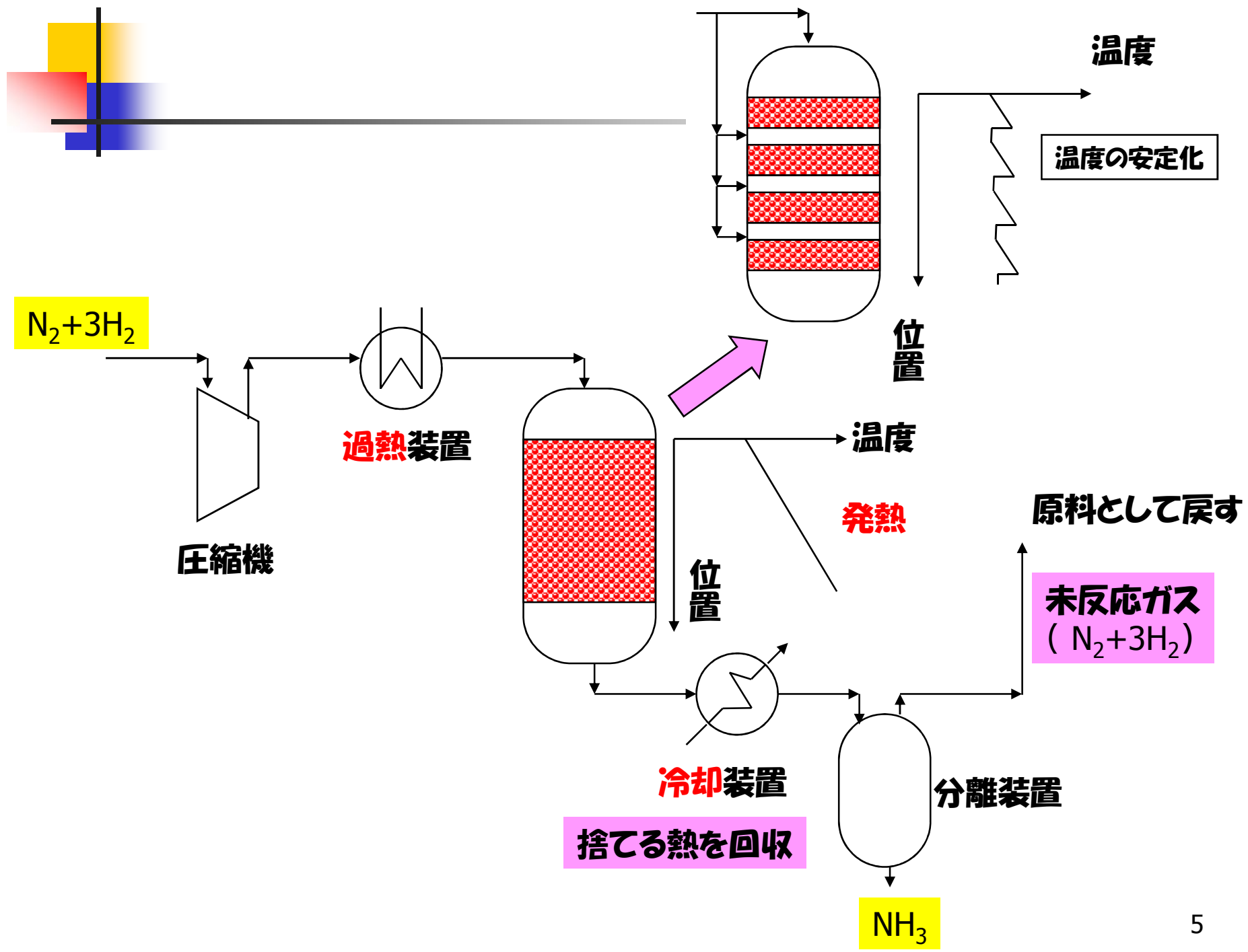
分離装置

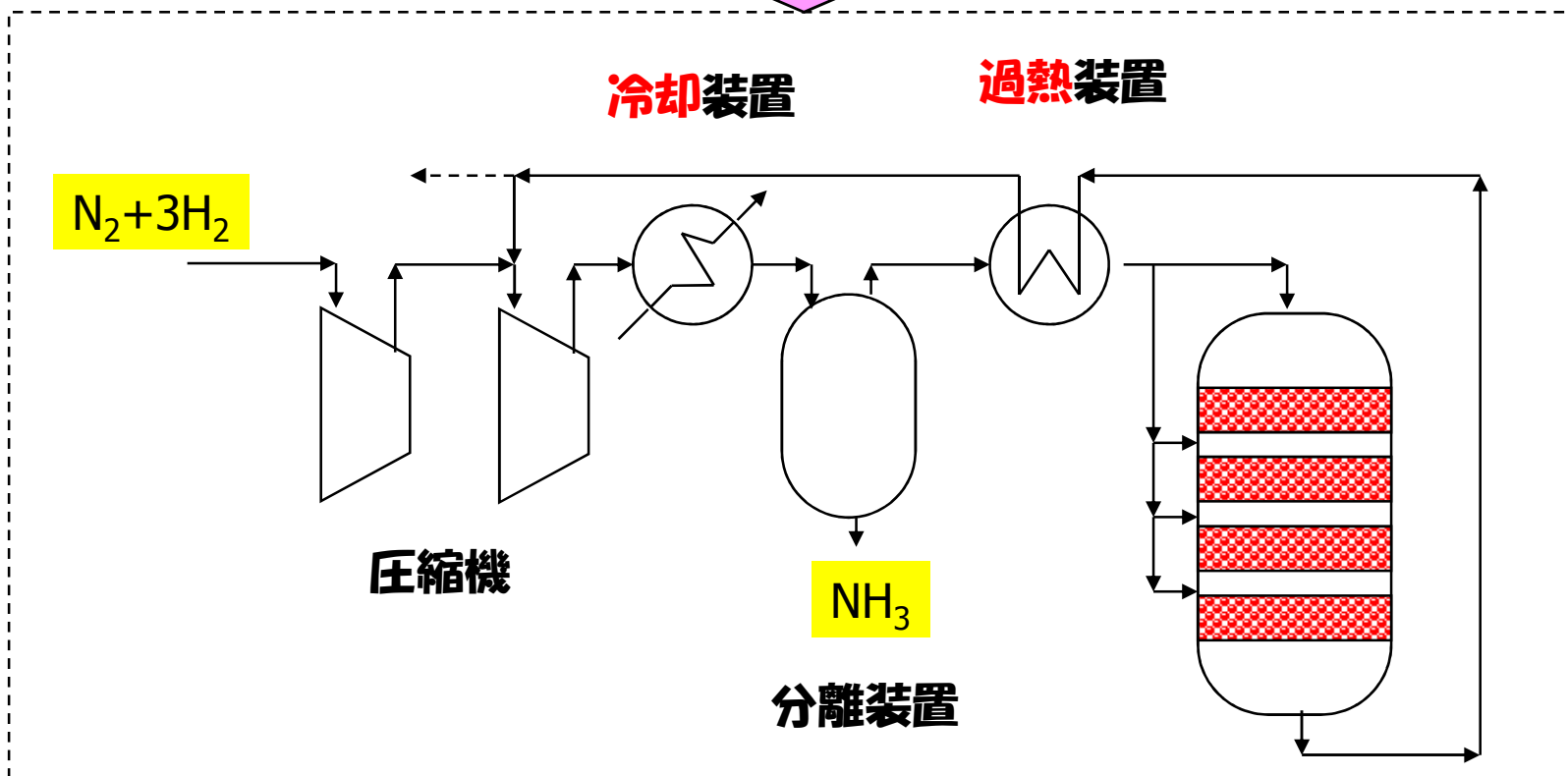
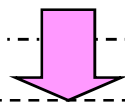
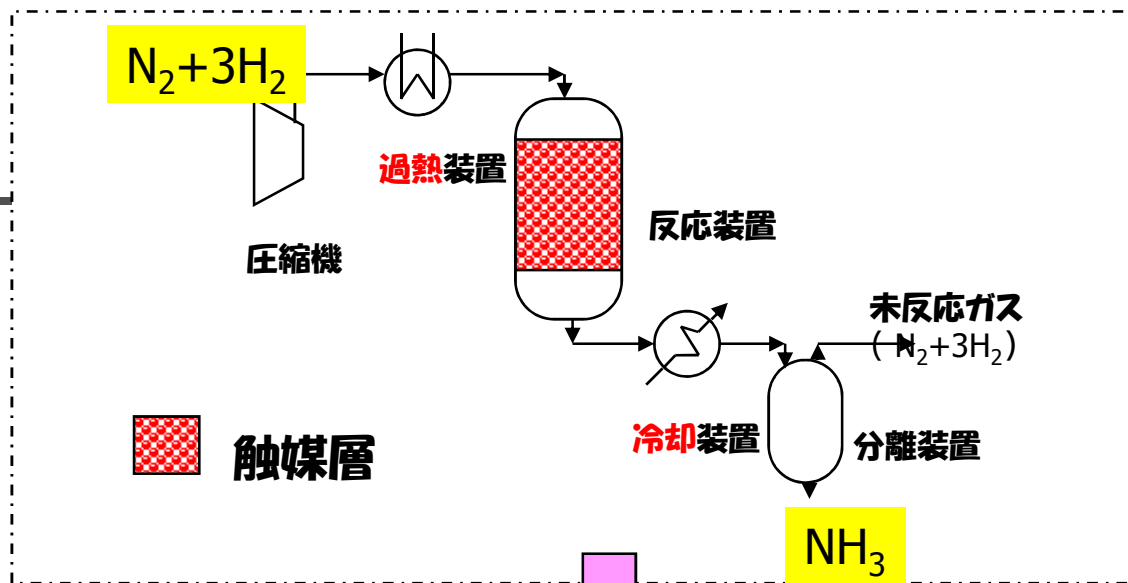
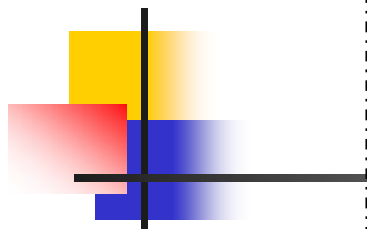


触媒層

加熱して, 発熱して, 冷却?
未反応ガス?

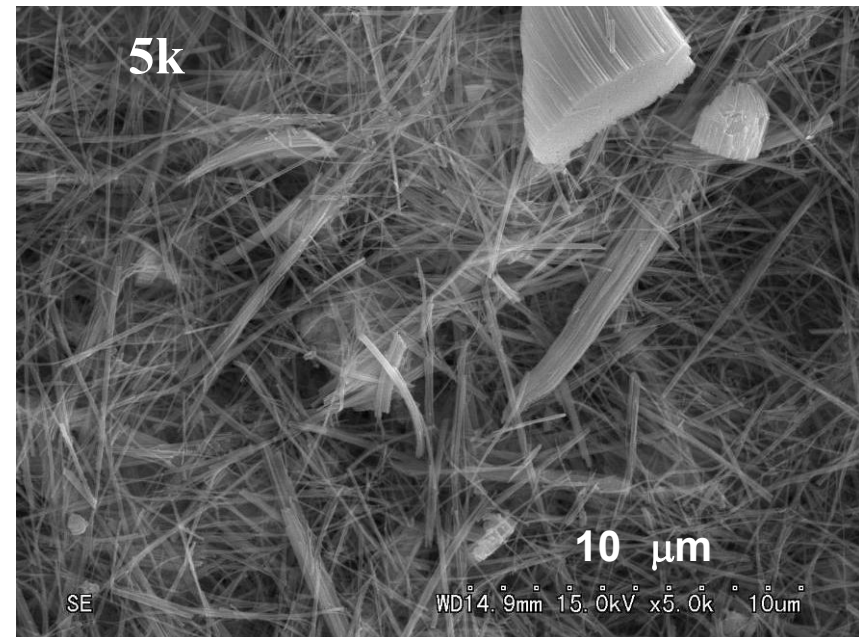
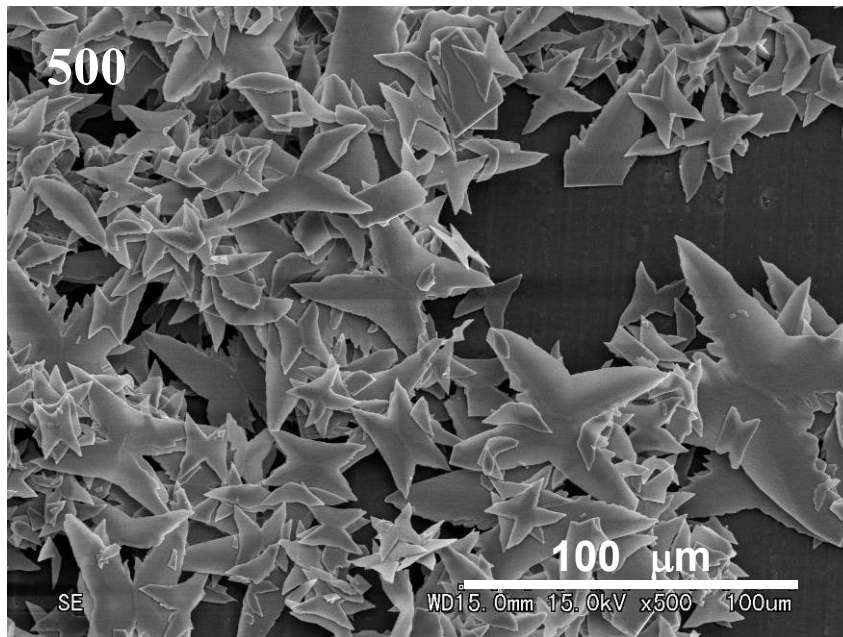
NH_3



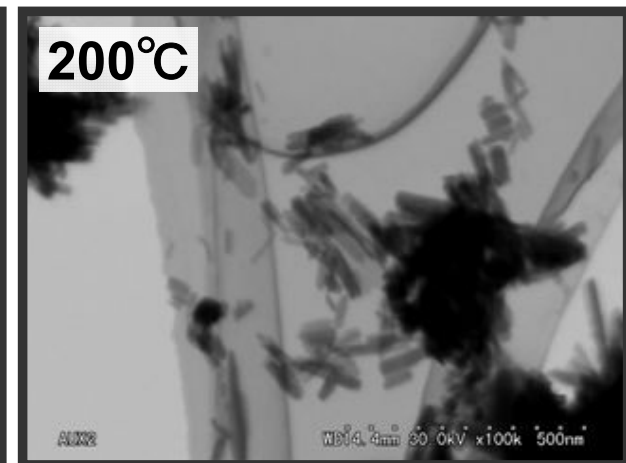
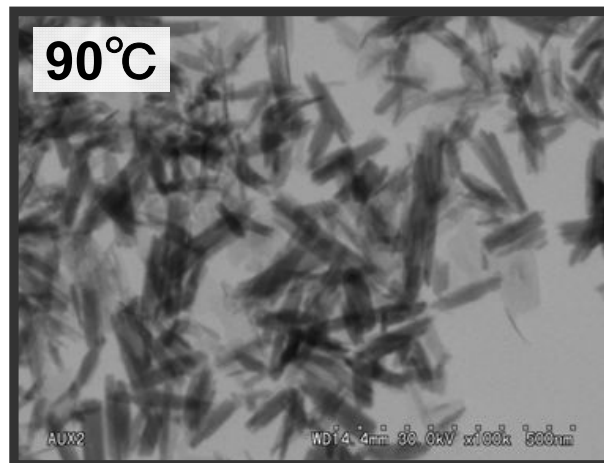
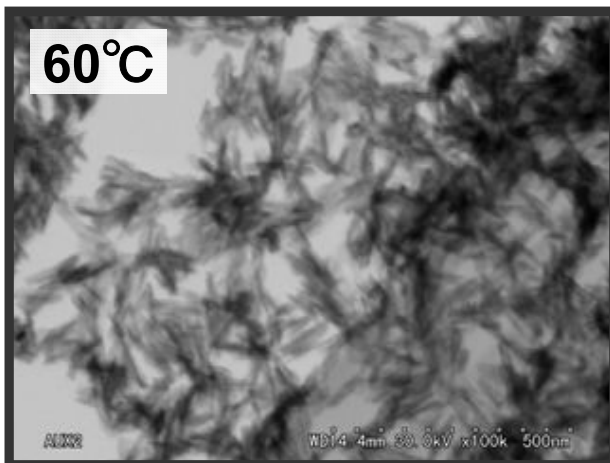
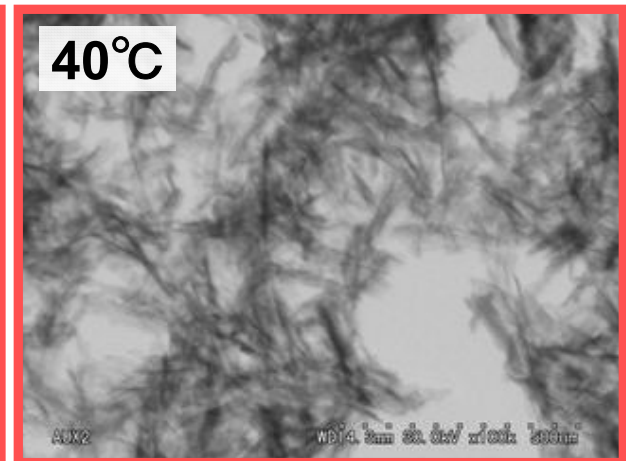
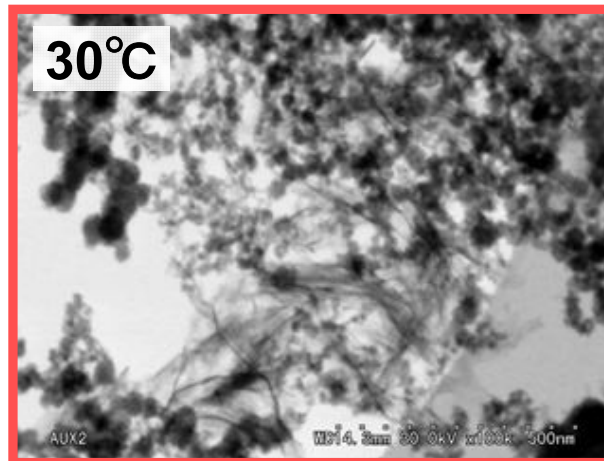
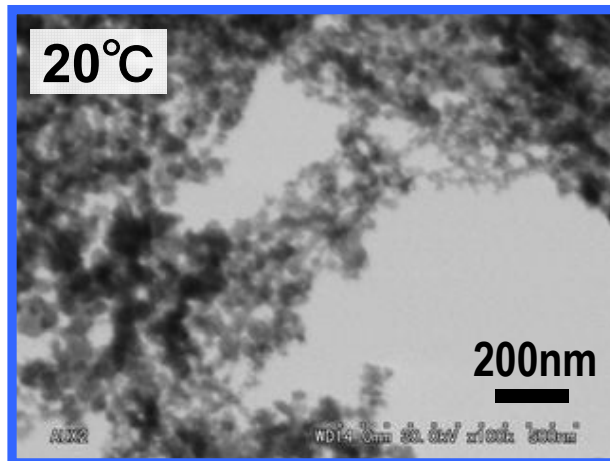
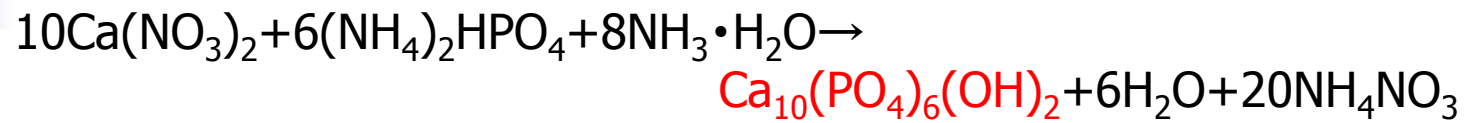


粒子が生成する反応例

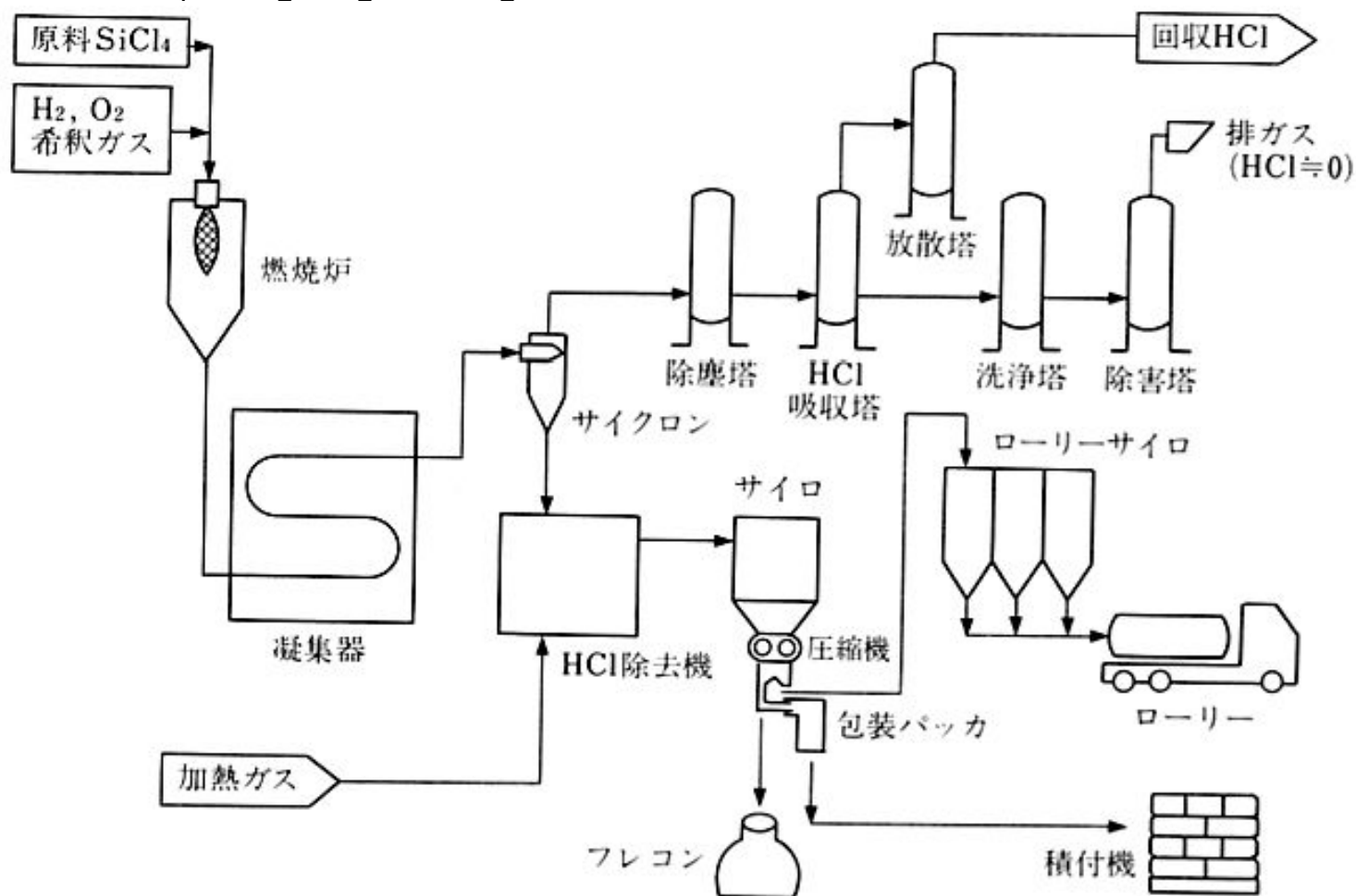
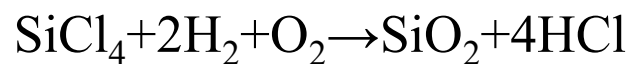
反応式

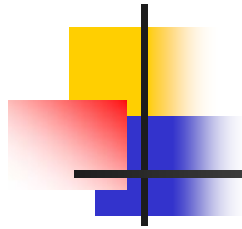


ハイドロキシアパタイトのナノ粒子



例 無機材料製造プロセス (気相合成法によるシリカ製造プロセス)

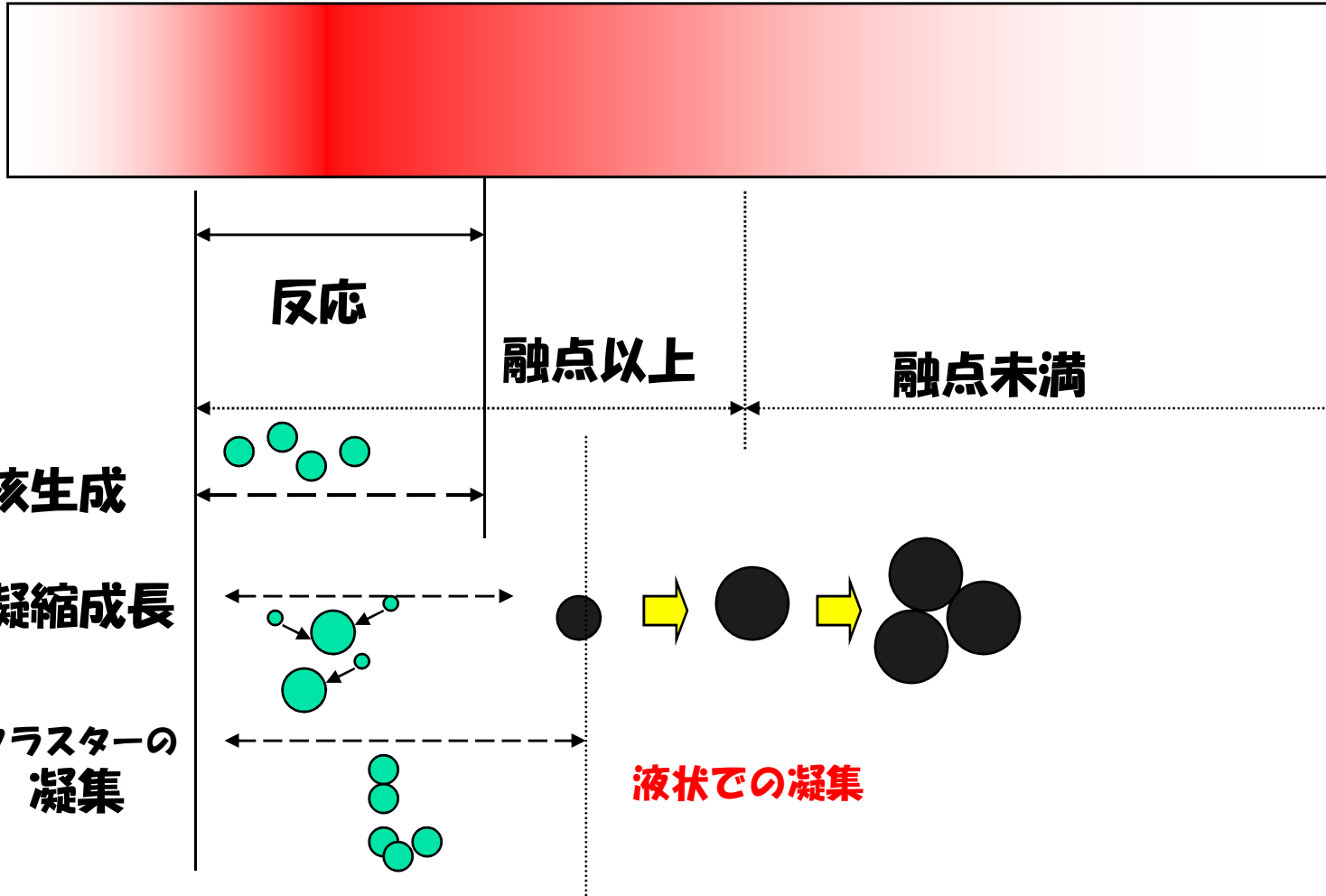




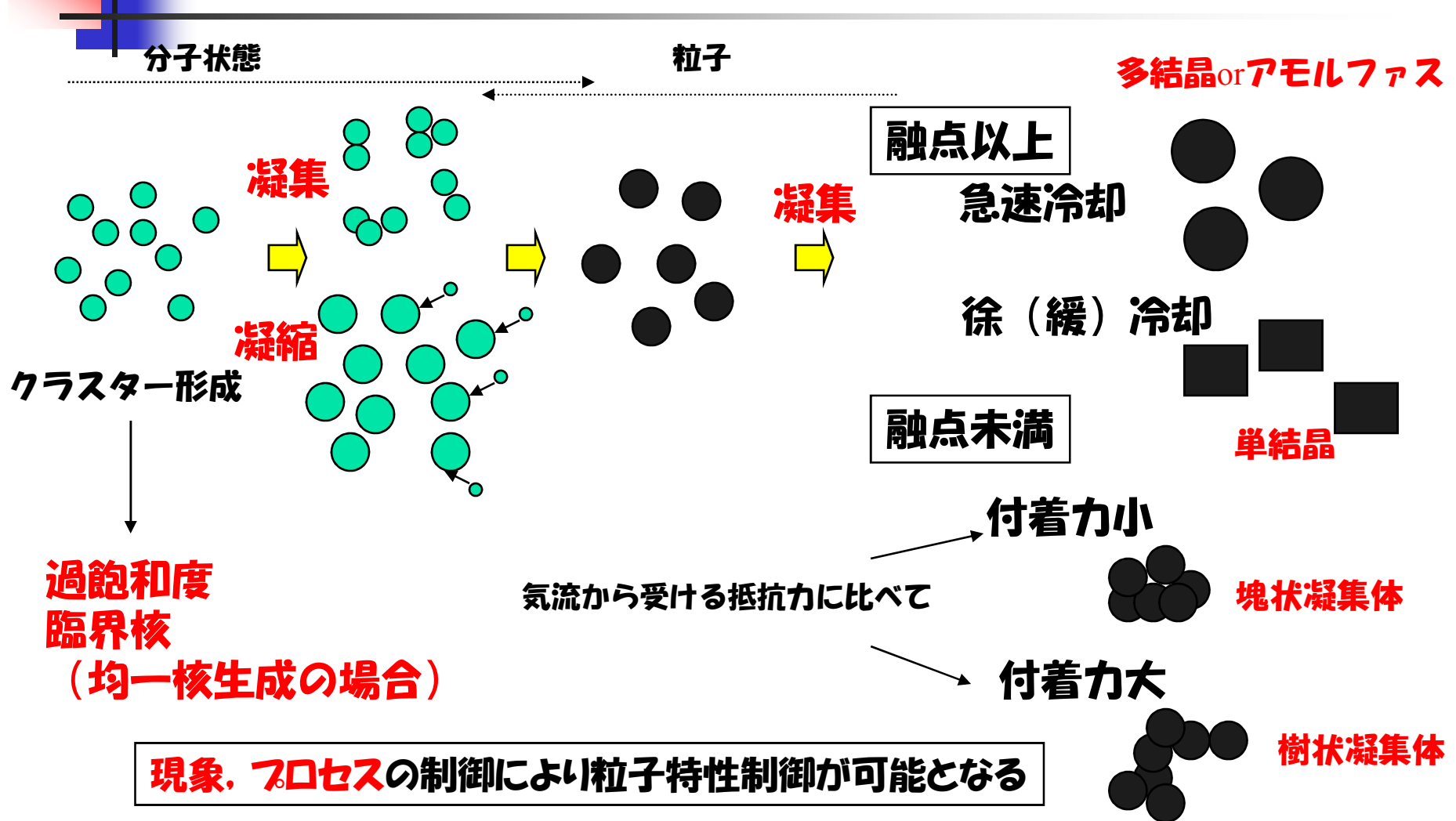
半径方向に温度・濃度分布無し

例 一次元管型反応器内での変化

原料
→



プロセス内での粒子反応生成時の基本的変化

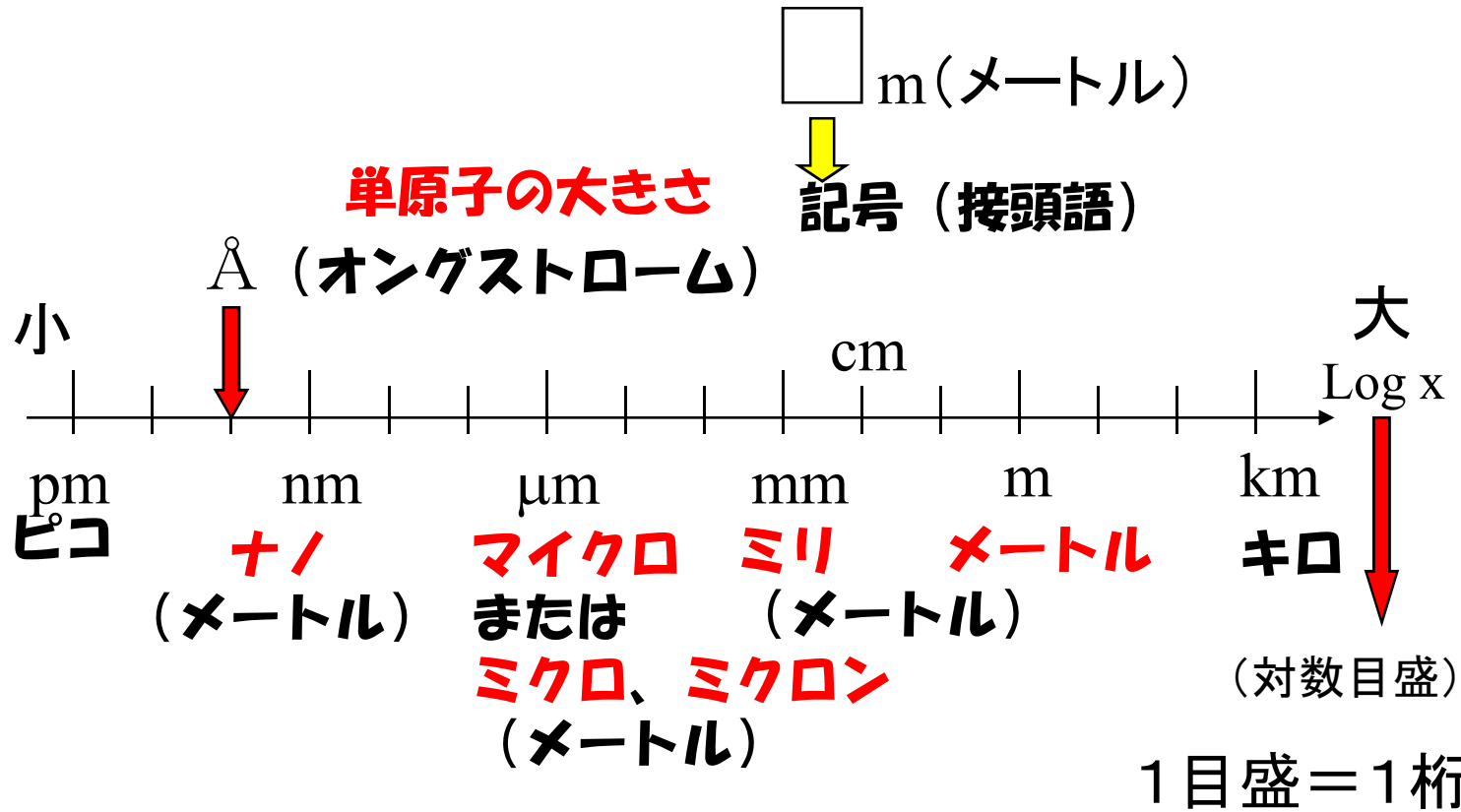


物質の生成の制御手法の開発, 制御装置, プロセスの開発とその評価
→ 化学工学, 化学プロセス工学



粒子の大きさ

大きさの表わし方



$10^{-15} \rightarrow f$ (フェムト)

$10^6 \rightarrow M$ (メガ)
 $10^9 \rightarrow T$ (テラ)



数字で書くと・・・

$$1000 \text{ m} = 1 \text{ km}$$

1m

$$0.001 \text{ m} = 1 \text{ mm} \quad (\text{ミリメートル} \cdot \text{千分の1メートル})$$

$$0.000001 \text{ m} = 1 \mu\text{m} \\ (\text{マイクロメートル} \cdot \text{百万分の1メートル})$$

$$0.000000001 \text{ m} = 1 \text{ nm} \\ (\text{ナノメートル} \cdot \text{10億分の1メートル})$$



ちなみに・・・ (余談 1)

数字の桁のわかりにくさの原因は？

欧米 (= **数字表記**)

1,000,000 (Million)

1,000,000,000 (Billion)

3桁ごと

日本 (= **読み方**)

100,000 (百万)

10,000,000 (10億)

4桁ごと

ちなみに・・・ (余談2)

接頭語のようでちがうもの

CC (シーシー) ⇒ 体積・容積を表す単位

小中学校では

$$1\text{cc} = 1\text{cm}^3$$



立方センチメートル

参考

$$1\text{cc} = 1\text{ml} \text{ (ミリリットル)}$$

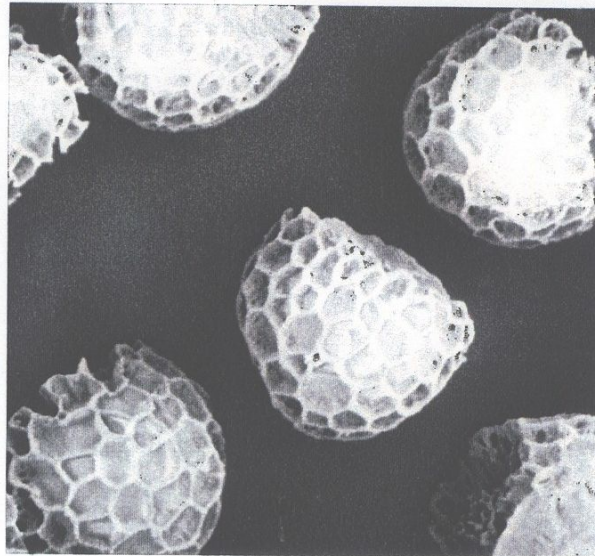
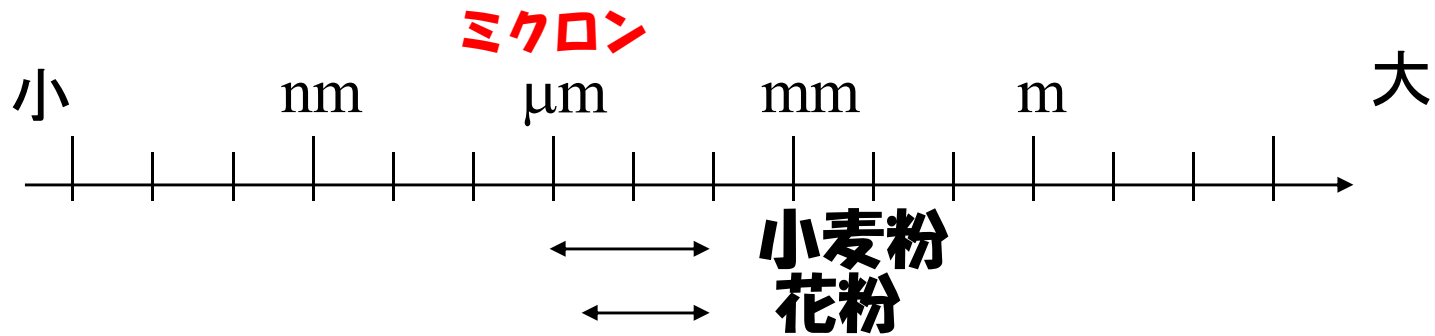
$$1\text{l} = 1000\text{ ml} = 1000\text{cc}$$

英語で書くと

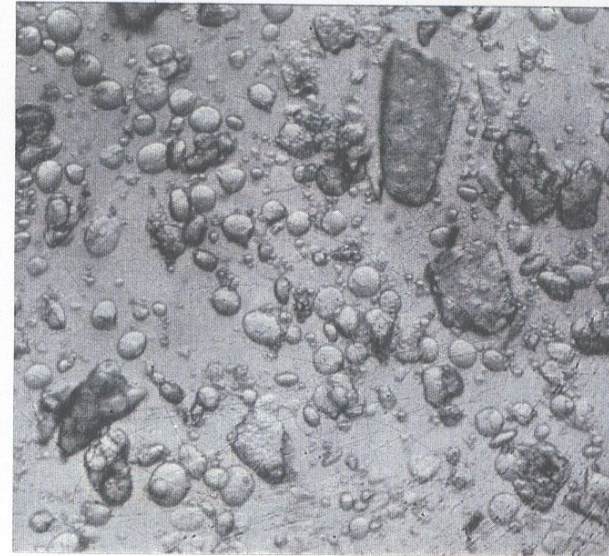
Cubic Centimeter

頭文字が CC

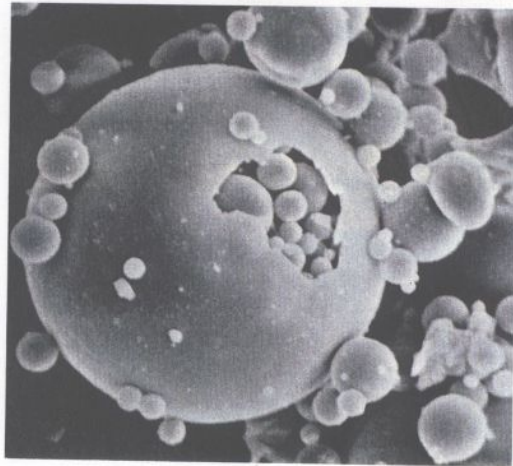
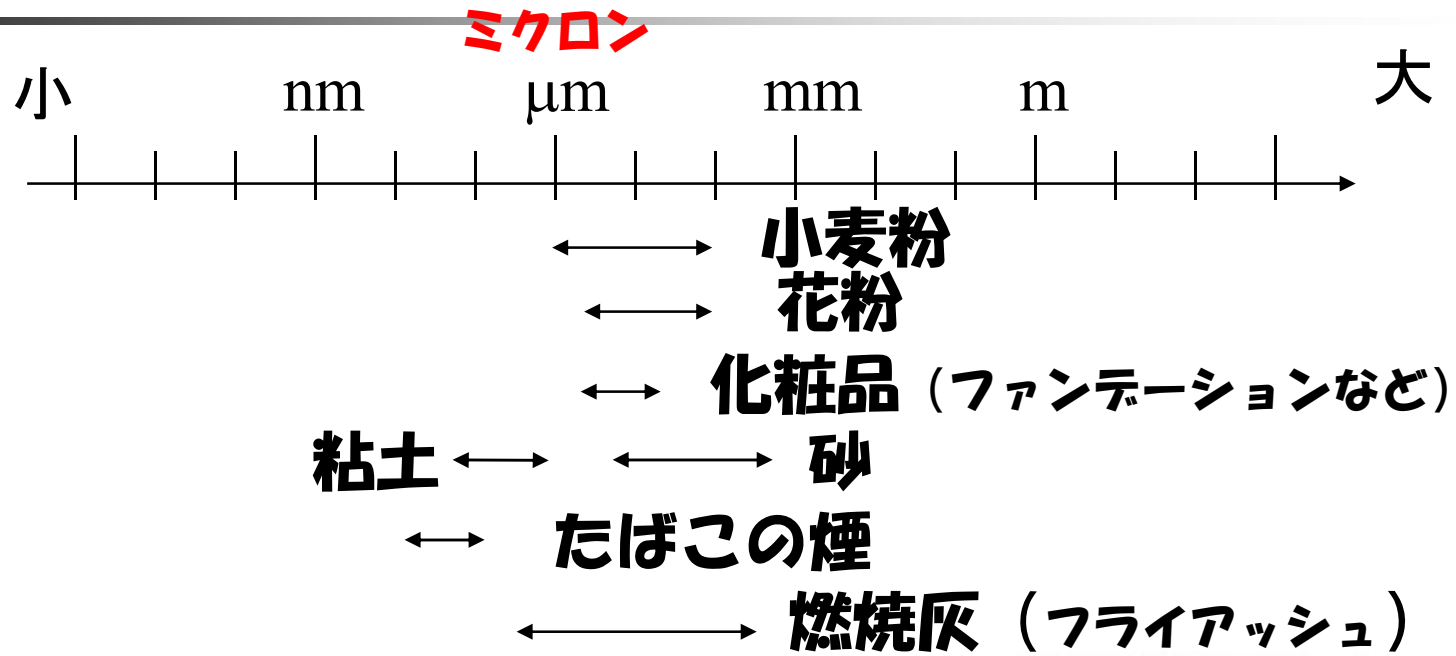
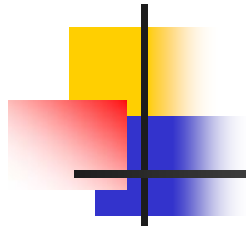
身の回りの粒子状固体(粉・こな)の大きさ



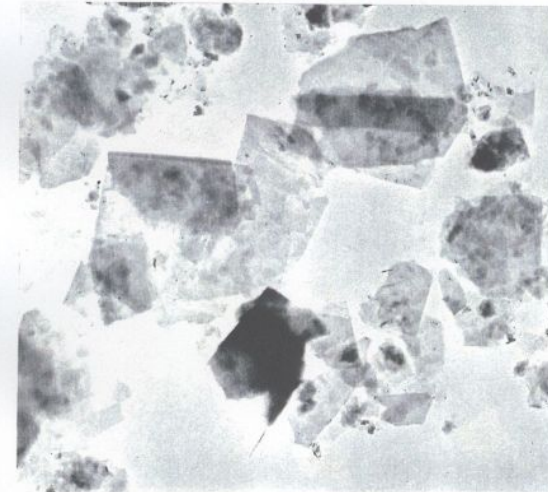
石松子(走査電顕) ×1300



小麦粉・強力粉(光顕) ×210



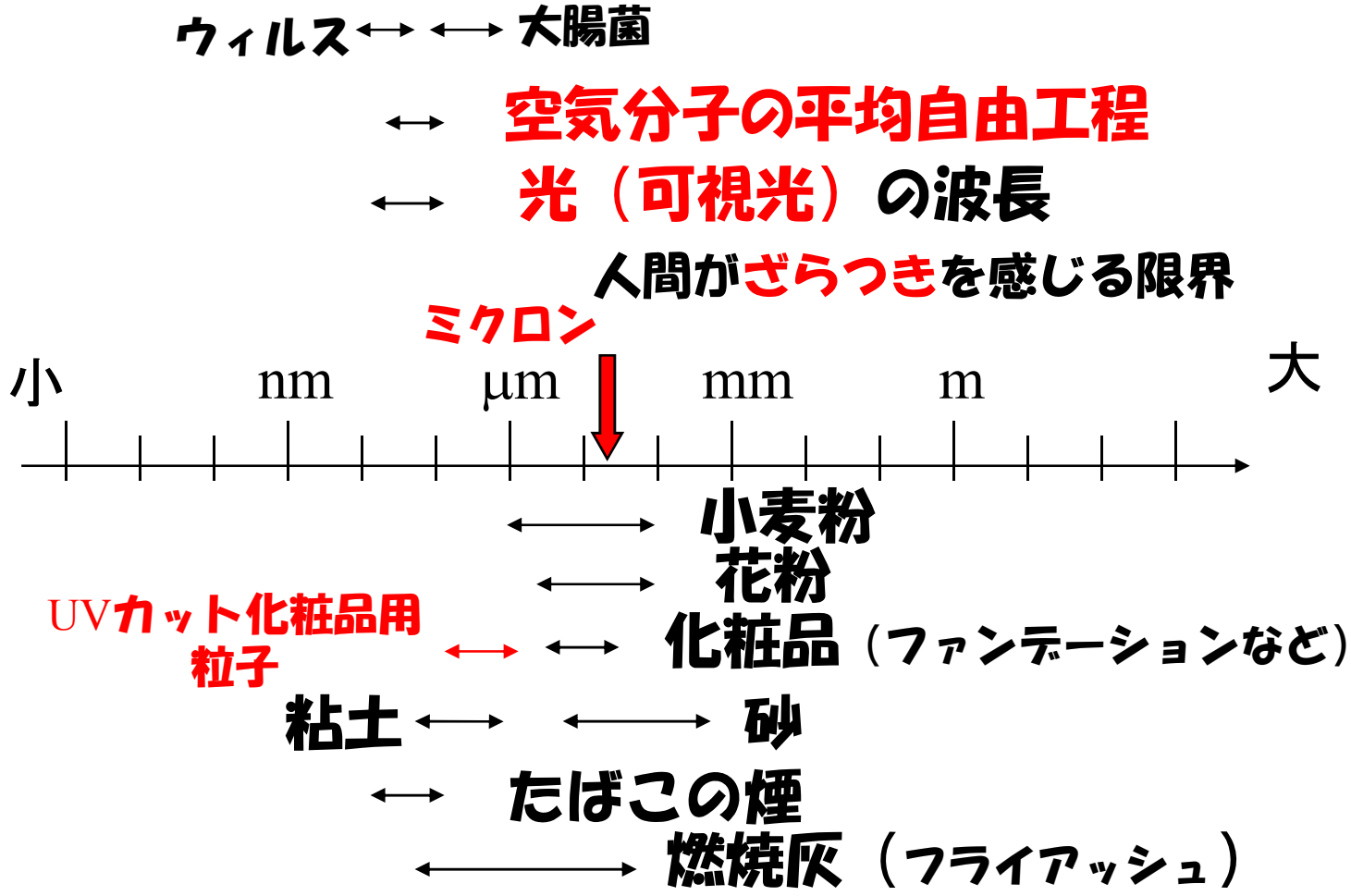
5種フライアッシュ(微粒), (走査電顕) ×3000



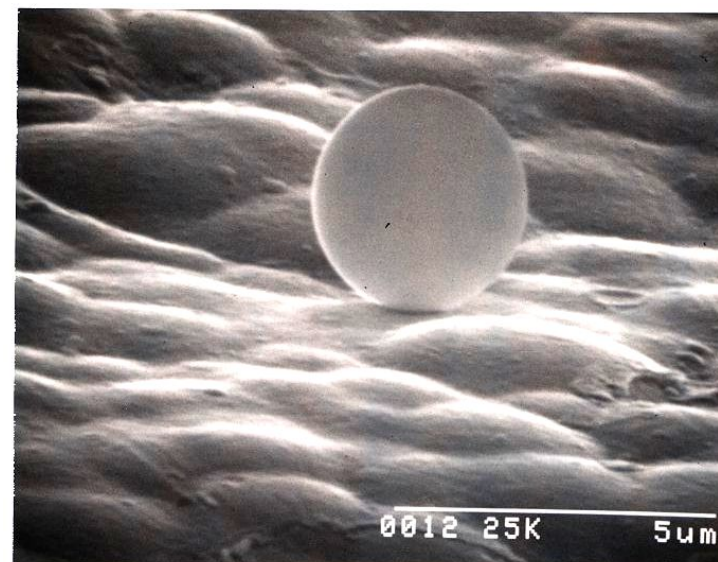
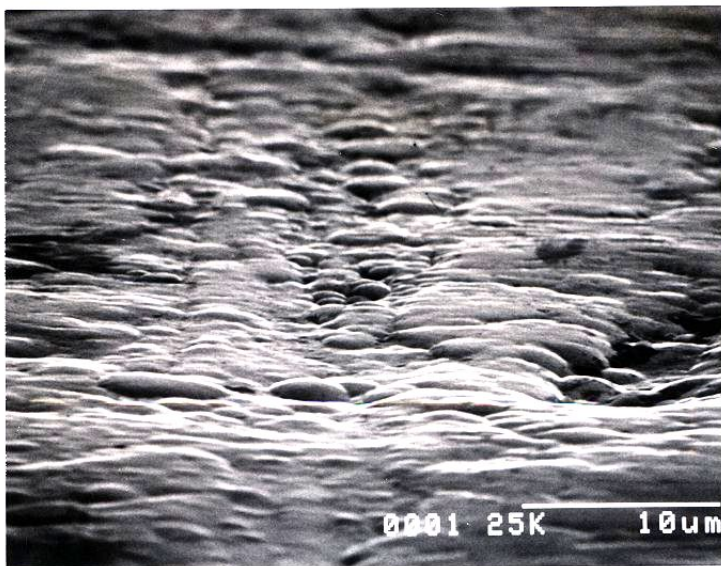
タルク(電顕) ×9000

タルク(おしろい)

大きさの比較

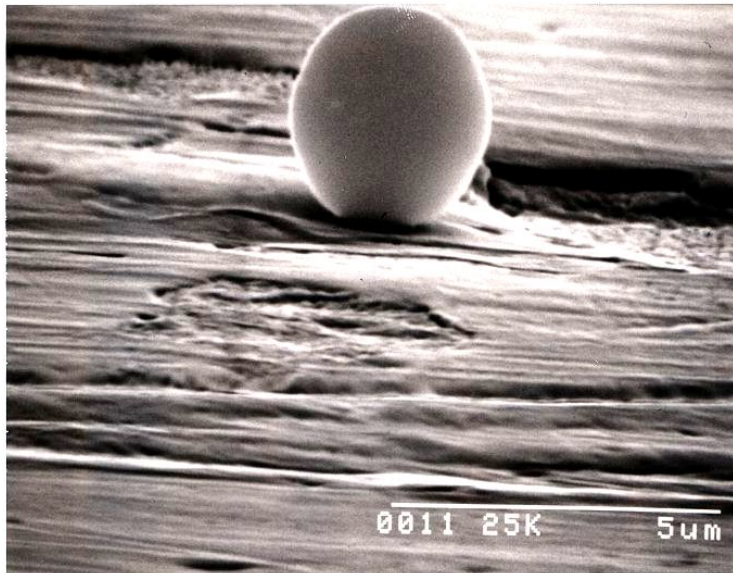


ミクロの目で見た固体表面 (その1)

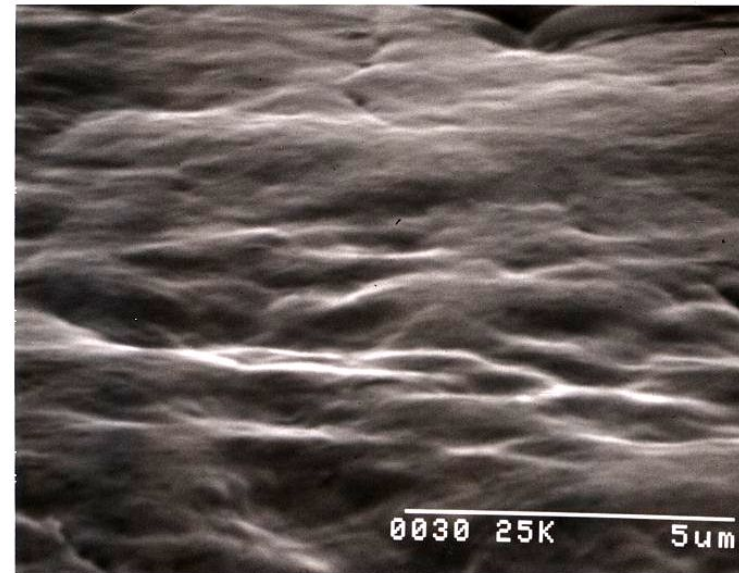


メッキした鉄

ミクロの目で見た固体表面 (その2)

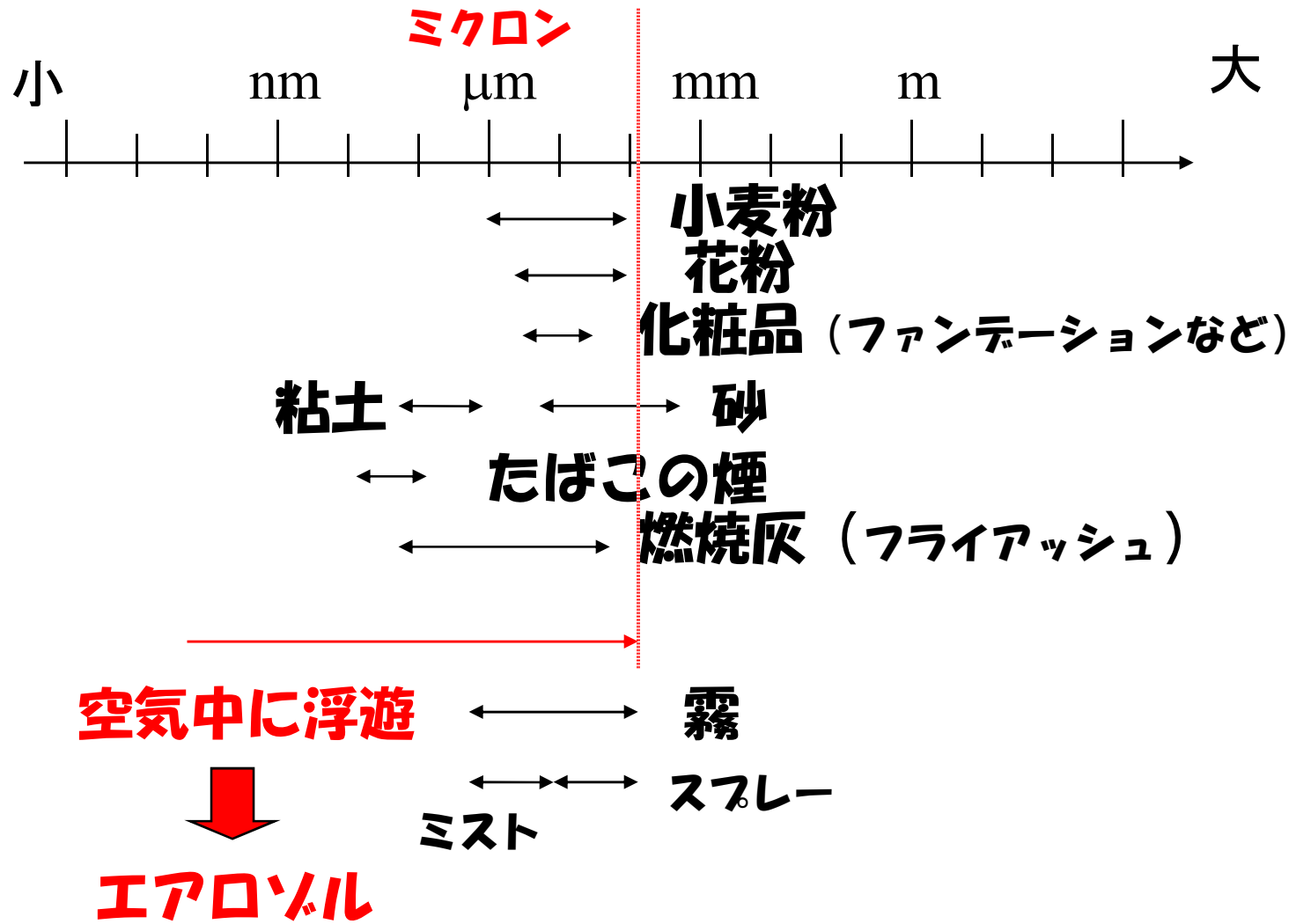
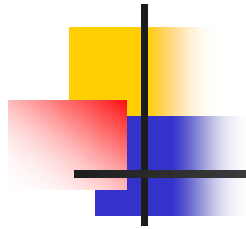


Polyphenylene sulfide



Thermotropic liquid crystal polyester

プラスチック





時々新聞で見かける専門用語

PM Particulate Material → 粒子状物質

SPM Suspended Particulate Material

⇒ (気中) 浮遊粒子状物質

エアロゾル粒子

記事の内容：

ディーゼルエンジンからの排気ガスによる汚染

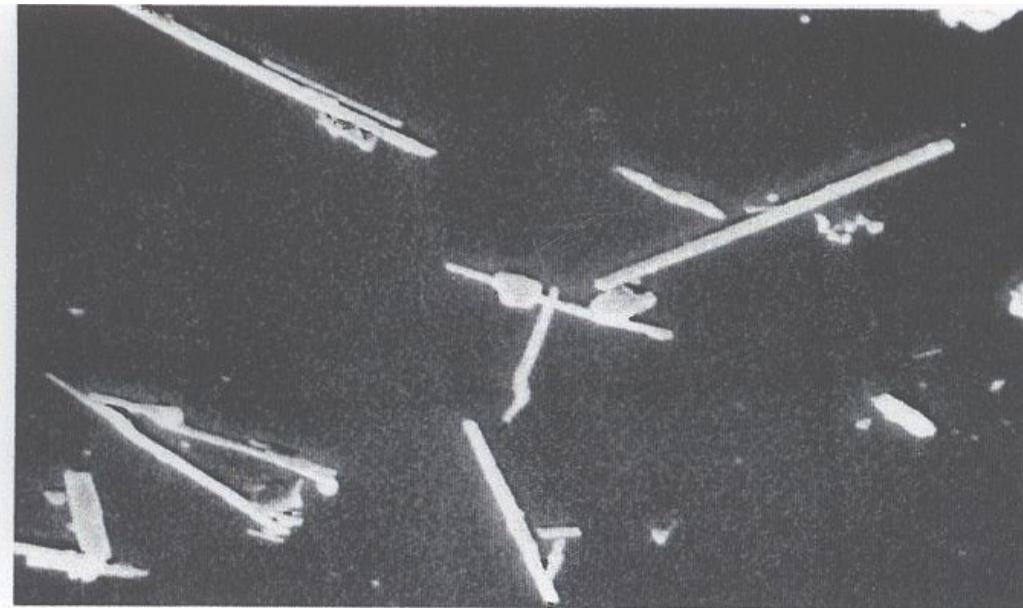
使われ方： 「SPM排出量」 「SPM濃度」

「PM10」 = 10 μ m以下の粒子量

「PM2.5」 = 2.5 μ m以下の粒子量



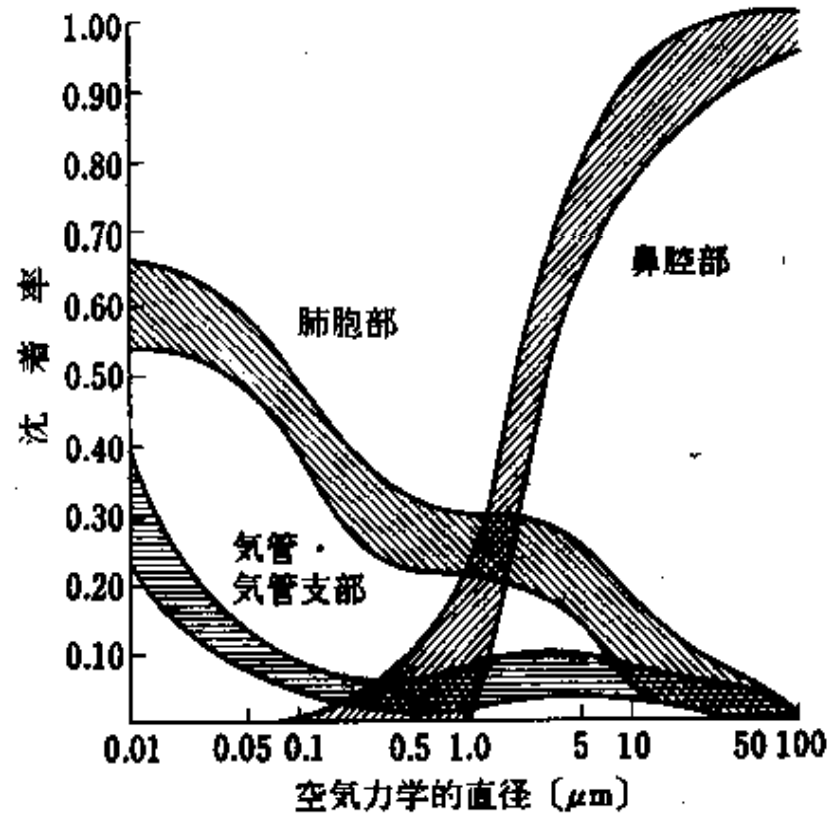
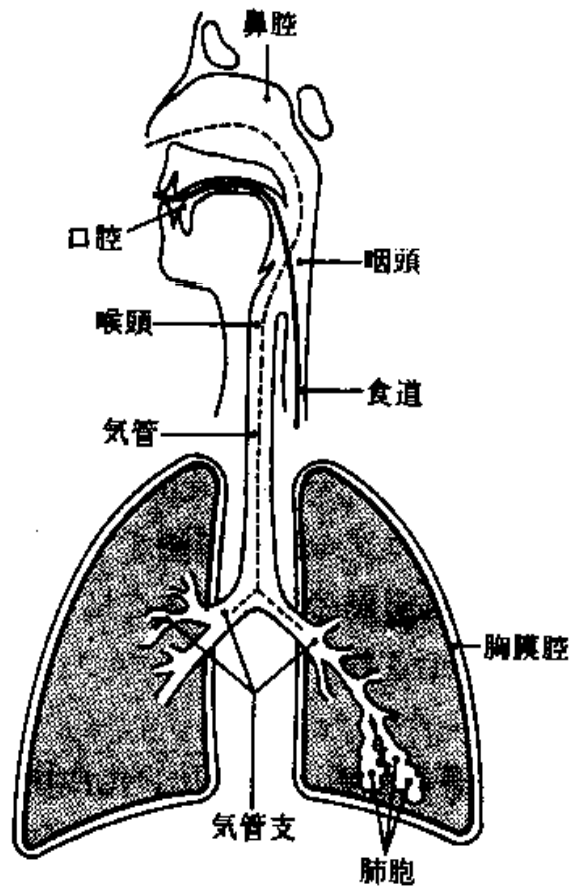
人体に悪影響を及ぼすエアロゾルの代表例



5 μm
アスベスト粒子 (走査電顕) $\times 3000$

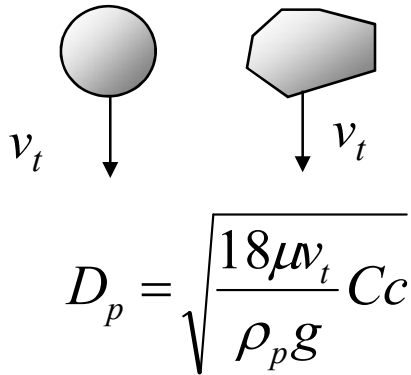
ちなみに・・・ (余談)

エアロゾルの人体影響

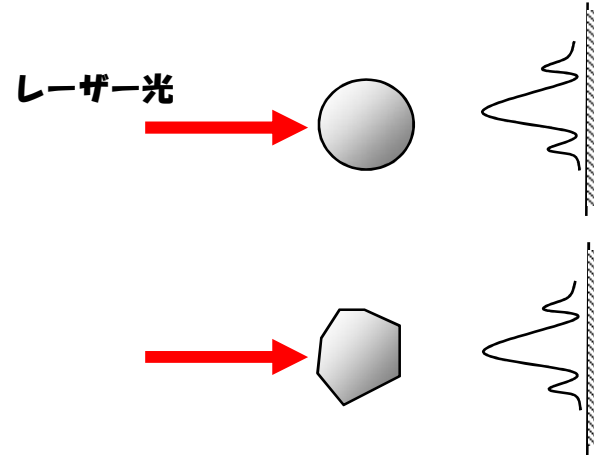


粒子の大きさの測り方

ストークス径



光散乱径



落下させた時の速度の違い

散乱光パターンの違い

いわゆる**有効径**は特性

定義により、値が**有効な操作**が異なる

幾何学的代表径は物性と考えたほうがよい

← 値が測り方に依存せず、基準（長さ）に基づき決定されているから

粒子挙動を決定する数値 1

粒子径

粒子径は代表値

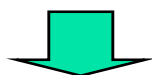


こんな形でも粒子径で表わす

粒子は**3次元物体**であり、これを**1次元**
(**1つの数値**)で表わしているので、基
本的に粒子径は**3次元形状の一部の特徴**
を表わす**代表値**

注意点: 測り方(=測る装置の測定原理)により測定される径の定義が異なる

レーザー回折・散乱式測定機	→ 光回折・散乱球相当径	有効径
遠心沈降式測定機	→ ストークス径	
カスケードインパクト	→ ストークス径	
フルイ	→ フルイ径	
画像処理	→ 定方向径、投影面積球相当径	



幾何学的代表径

計測機器で表示される粒子径 ≠ 実寸法
(光散乱など)

(幾何学的代表径)

定義が違うので、値も違う

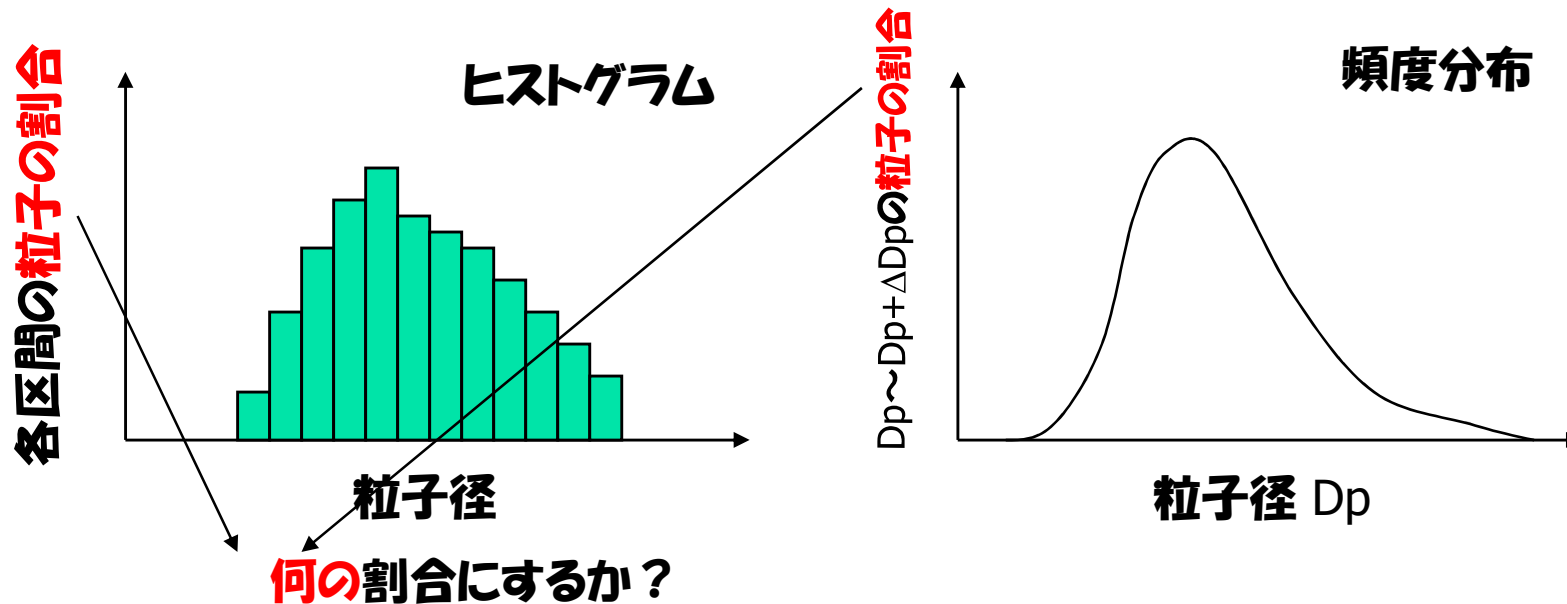
粒子挙動を決定する数値2

粒子径分布

粒子の**集合体** = 粉体 (=こな)

一般に、**いろいろな大きさ**の粒子が集まる

分布



$$\frac{\text{区間内の粒子数}}{\text{全粒子の個数}} : \text{個数基準}$$

$$\frac{\text{区間内の粒子質量}}{\text{全粒子の質量}} : \text{質量基準}$$

$$\frac{\text{区間内の粒子表面積}}{\text{全粒子の表面積}} : \text{表面積基準}$$



身の回りにある粒子

エアフィルターの話

注)液体中から粒子を取り出す~~ろ過~~と少し違う



エア・フィルター

- **用途（使われている製品）**

元々は工業用
（最近は**クリーンルーム**用）

空気清浄機
エアコン
掃除機

- **種類（最近よく使われているもの）**

へば High Efficiency Particulate Air (Filter)

⇒ **高効率粒子（捕集用）エアフィルター**

うるば Ultra Low Penetration Air (Filter)

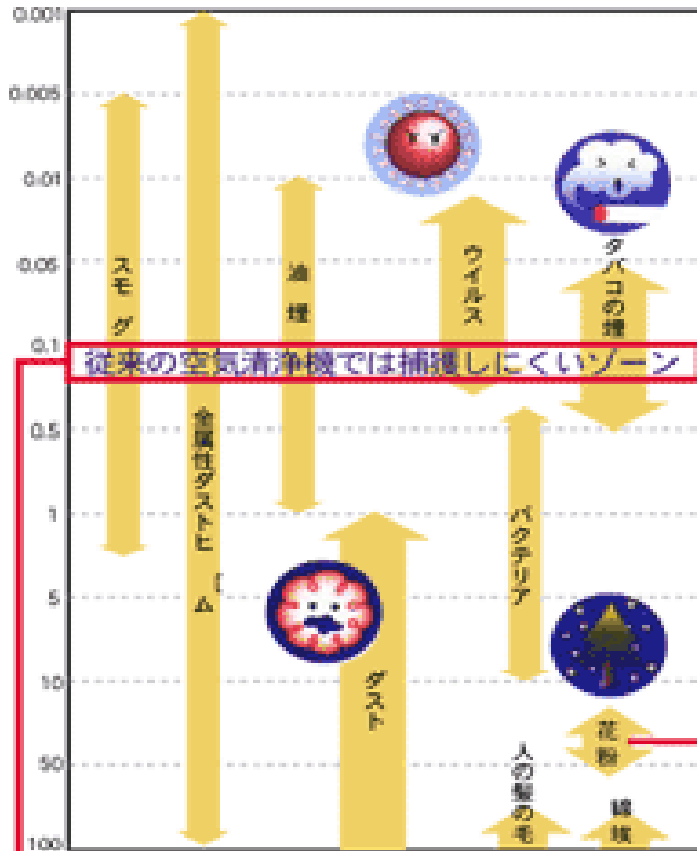
⇒ **超低透過（率）エアフィルター**

事例の紹介：空気清浄機

小

0.1

大



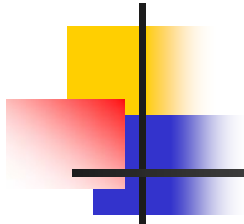
→ タバコの煙やウイルスにも多く含まれる0.1 0.15マイクロメートルの微粒子。従来空気清浄機では最も捕獲が難しいとされていましたがウルバは99.9995% (=1) 集じん。

← 花粉等の粒子。気になる花粉の粒子をウルバは、ほぼ100%集じんします。



某メーカーのカタログより

	捕集のしくみ	HEPA
0.01 マイクロメートル 未満	「ブラウン運動」で付着し捕集率アップ	99.9995% ^{※2} 100万個 → 5個
0.15 マイクロメートル	最もつかまえにくいゾーンもウルバがキャッチ	99.92% ^{※2} 1万個 → 8個
0.3 マイクロメートル 以上	「さえぎり」で捕集率アップ	99.97% ^{※2} 1万個 → 3個



	捕集のしくみ	ULPA	HEPA
0.01 マイクロメートル 未満	「ブラウン運動」で 付着し 捕集率アップ	99.999999%^{※1} 1億個 → 1個	99.9995%^{※2} 1億個 → 500個
0.15 マイクロメートル	最もつかまえにくい ゾーンもウルバが キャッチ	99.9995%^{※1} 100万個 → 5個	99.92%^{※2} 100万個 → 800個
0.3 マイクロメートル 以上	「さえぎり」で 捕集率アップ	99.9999%^{※1} 100万個 → 1個	99.97%^{※2} 100万個 → 300個



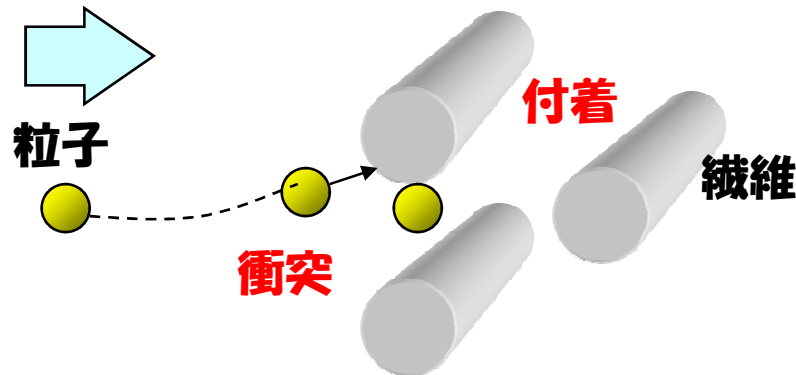
工学的な観点から



特徴

ガラス繊維からなるろ紙状フィルター
繊維の径は $0.5\mu\text{m}$ 前後
空間の大きさ > 捕集したい粒子の径

気体の流れ



繊維への衝突
+
繊維への付着
↓
捕集



粒子の基礎現象 1 一流体中での外力による運動

粒子の運動方程式 (1次元、粒子運動が比較的遅いとき)

$$m_p \frac{dv}{dt} = -C_D A \left(\frac{\rho_f v_r^2}{2} \right) + F_e$$

$$m_p = \frac{\pi}{6} \rho_p D_p^3 : \text{Sphere}$$

$$C_D = 24/\text{Re} : \text{Stokes}$$

$$\text{Re} = v_r D_p / \nu$$

$$A = \frac{\pi}{4} D_p^2 : \text{Cross sectional Area}$$

F_e : External force

定常運動 ($dv/dt=0$)

$$F_e = 3\pi\mu D_p v_r$$

重力場での運動

$$F_e = m_p g = 3\pi\mu D_p v_g$$

$$v_g = \frac{\rho_p D_p^2}{18\mu} g \quad : \text{終末沈降速度}$$

例えば、

終末沈降速度：静止流体中で重力による落下する速度


1μmの粒子
(密度1g/cm³)

約35μm/s

1cm落ちるのに

286秒 = 4.8分



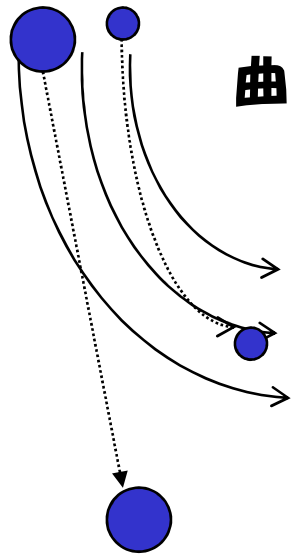
約0.9μm/s

0.1μmの粒子
(密度1g/cm³)

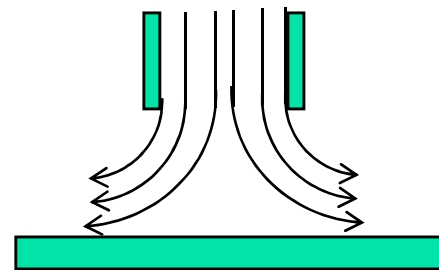
1cm落ちるのに

11111秒 = 3.1時間

慣性力による運動とその装置への応用



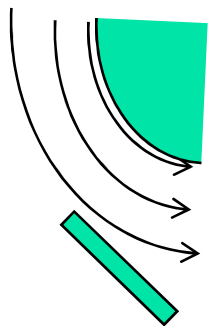
曲がった気流



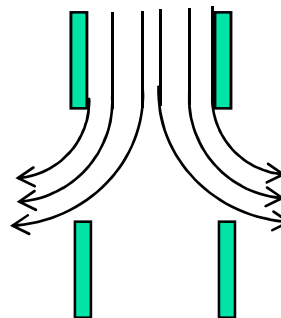
インパクター



多段式インパクター
=カスケードインパクター

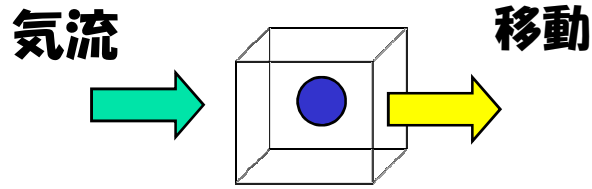


エルボージェット

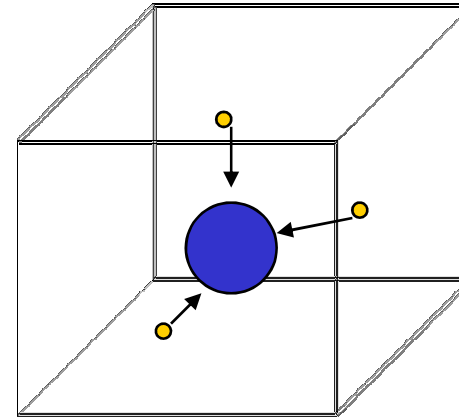


バーチャルインパクター

粒子の基礎現象2 一拡散現象一

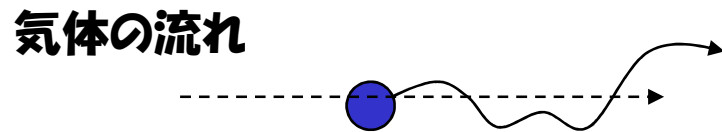


● 粒子
● 気体分子



気体分子による粒子のランダム運動

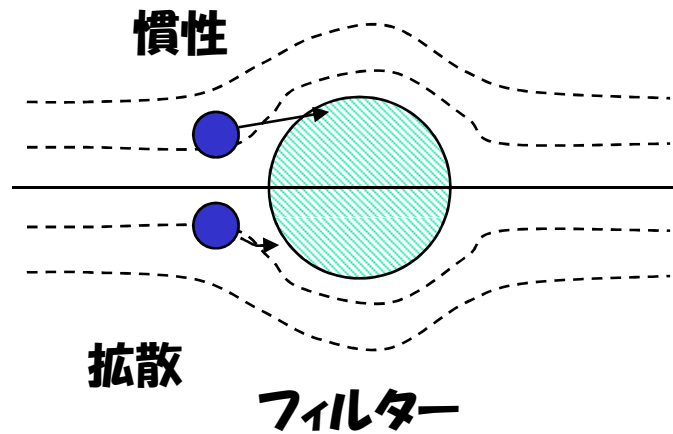
ブラウン拡散



拡散係数

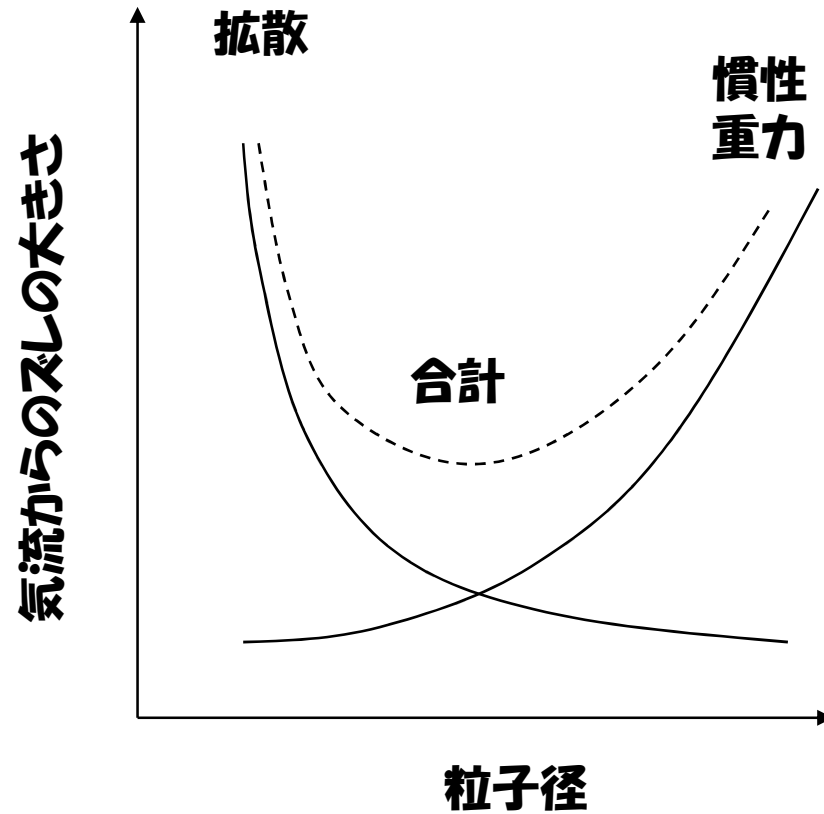
$$D = \frac{kT}{3\pi\mu D_p} Cc$$

フィルター繊維周りでの粒子の動き



繊維への衝突機構

慣性力
または
拡散 (分子運動)



■ 付着力の分類

(気体中)

液架橋力 →
(えきかきょう)

液の表面張力による力

高湿度 (だいたい60%以上) で働く

静電気力 →

静電氣的な力 (クーロン力)

低湿度ほど影響大

Van der Waals力 →
(ファン テル ワールス)

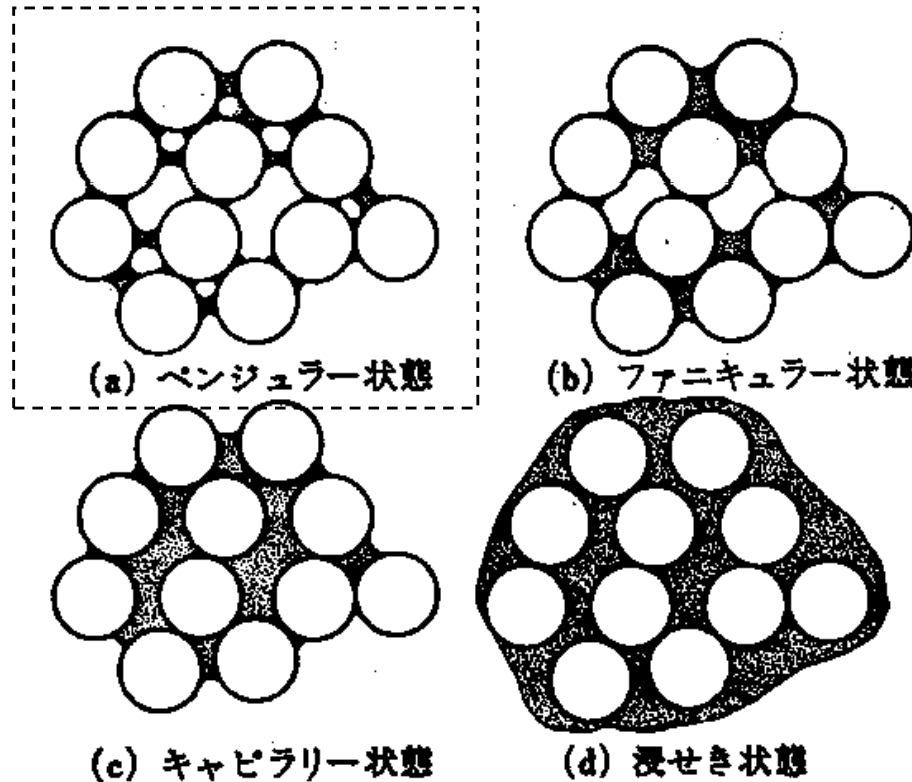
分子間の引力に基づく力

湿度によらず絶えず働く

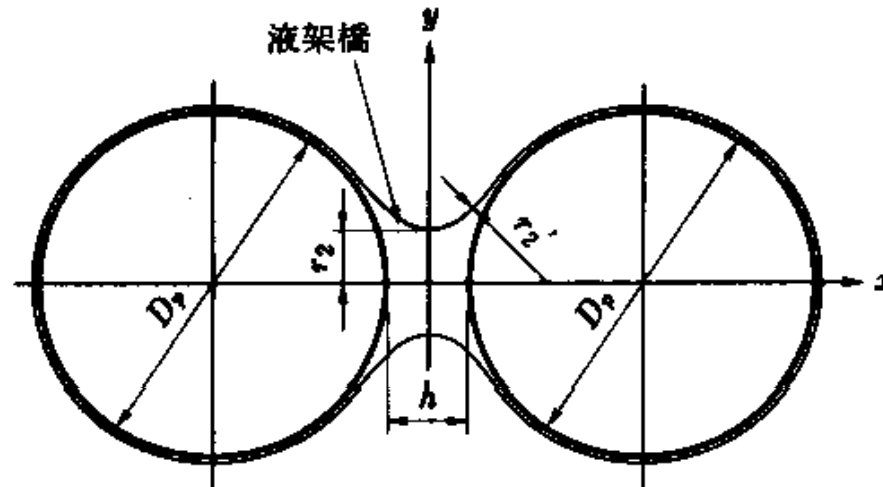
■ 液の存在状態

液量 $a < b < c < d$

液架橋の形成



液架橋力の原理

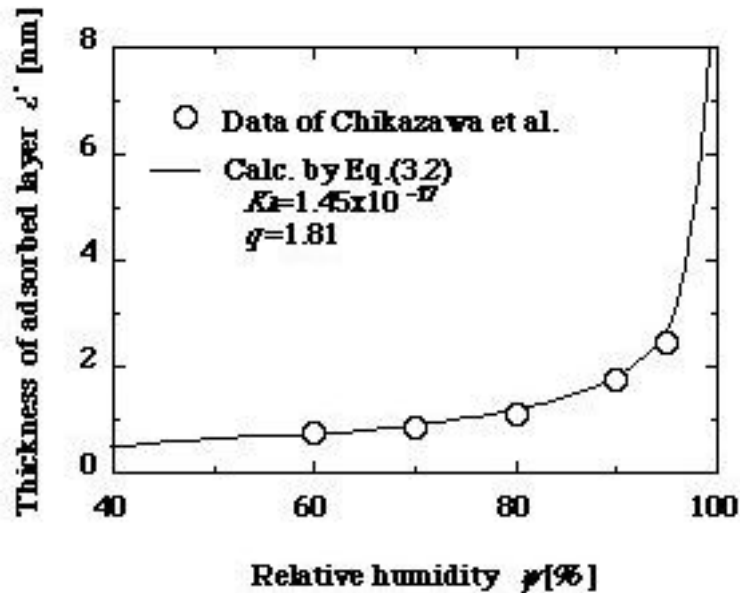


等径 2 球間に形成された液架橋

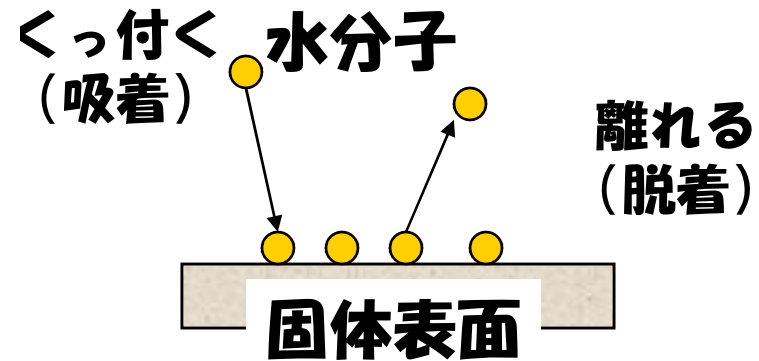
液架橋力 = 毛管負圧 + 表面張力

$$= \pi r_2^2 P_L + 2\pi\sigma r_2$$

湿度の影響



基礎現象 = 吸着



吸着と脱着の繰り返し

時間で平均するとある厚さの分子層が存在する



湿度の増加 → **分子層**の増加

分子層が**ある厚さ**を超えると・・・

↓
2.9~3.7nm

(ちなみに：水の分子直径は0.29nmぐらい)

層は液体としての性質を持つ

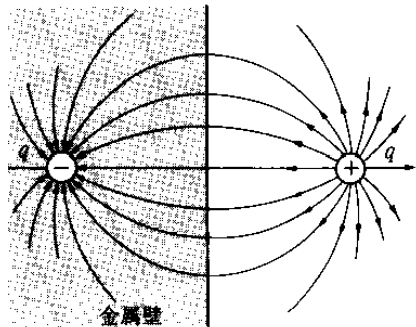
→ **表面張力**が働く

ある厚さを超える湿度 → **だいたい60%**ぐらい

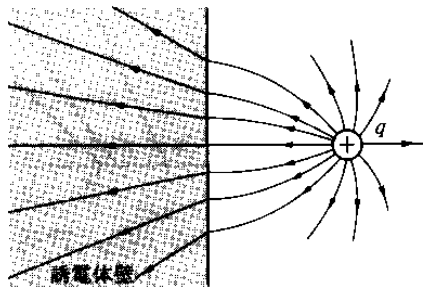
(ほんとうは材質に依存する)

静電気力

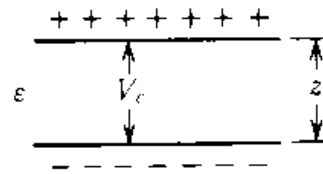
■ 原理



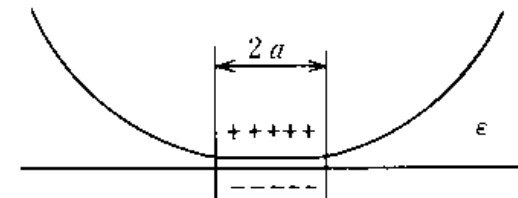
(a) 金属壁近くの帯電粒子による電界



(b) 誘電体壁近くの帯電粒子による電界



(a)

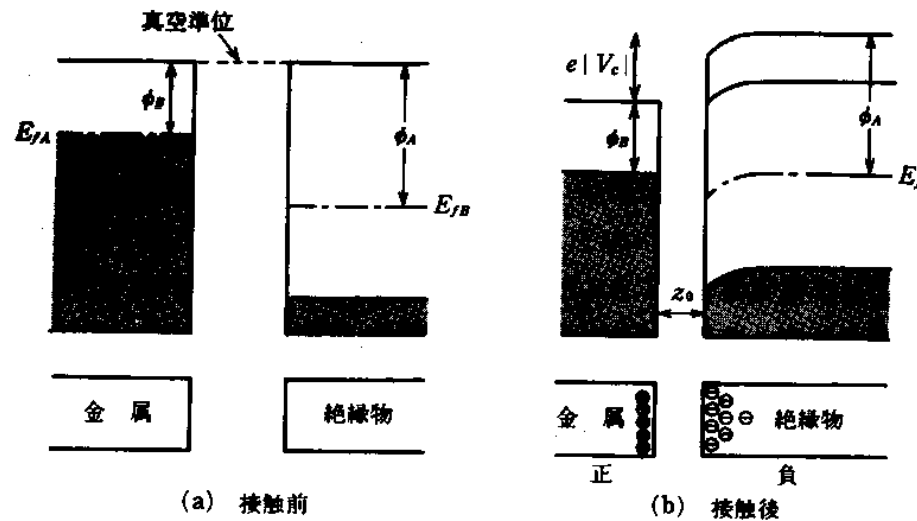


(b)

しかし、
Van der Waals **力より**
弱いとされている

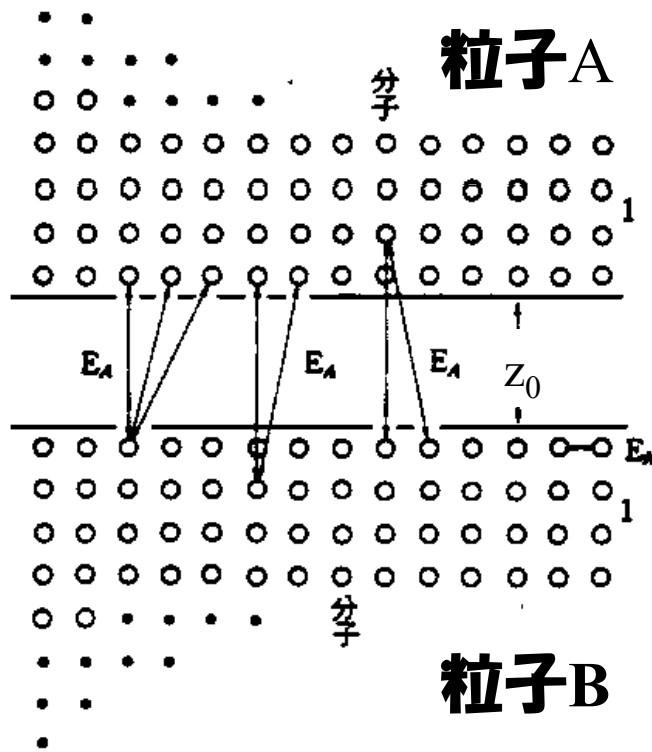
帯電の原因

- ・ 異物質との**接触** → 摩擦（こすり合わせ）
しなくとも、**接触するだけで帯電する**



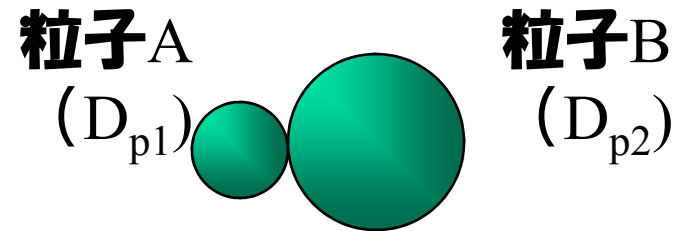
- ・ イオンの**吸着**

■ 力の発生原理



Van der Waals力
ファンデルワールス

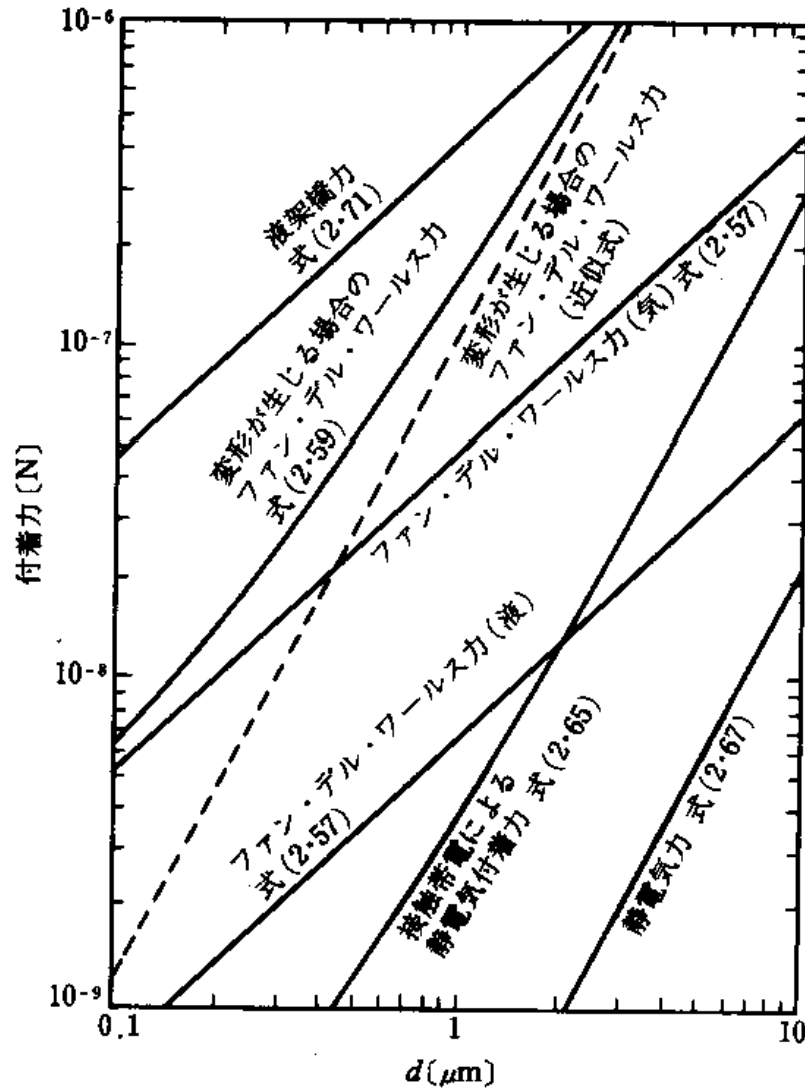
= 分子間力の総和



$$F_v = - \frac{A}{12z_0^2} \frac{D_{p1}D_{p2}}{D_{p1}+D_{p2}}$$

A : 物質に依存する定数

力の比較



$A=1.0 \times 10^{-19}$ [J](Air)
 $A=1.35 \times 10^{-20}$ [J](Liquid)
 $k=2 \times 10^{-10}$ [$\text{m}^2 \text{N}^{-1}$]
 $V_c=0.3$ [V]
 $Z_o=0.4$ [nm]
 $\gamma=0.072$ [Nm^{-1}]
 $\epsilon_o=8.85 \times 10^{-12}$ [Fm^{-1}]
 $\sigma=26.5$ [μCm^{-2}]

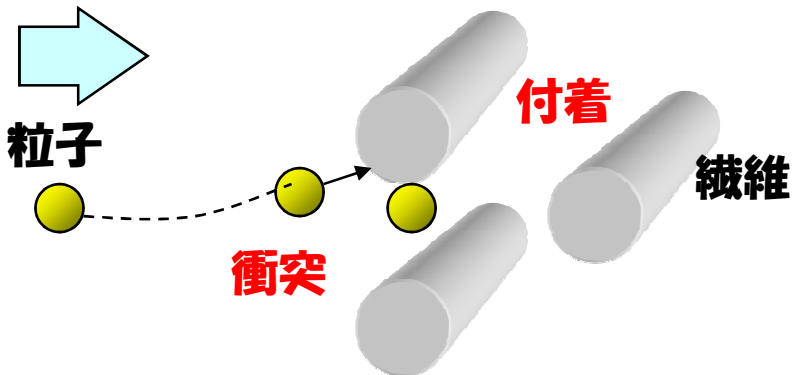
エアークリナーで空気がきれいになる理由は・・・



特徴

ガラス繊維からなるろ紙状フィルター
繊維の径は $0.5\mu\text{m}$ 前後
空間の大きさ > 捕集したい粒子の径

気体の流れ

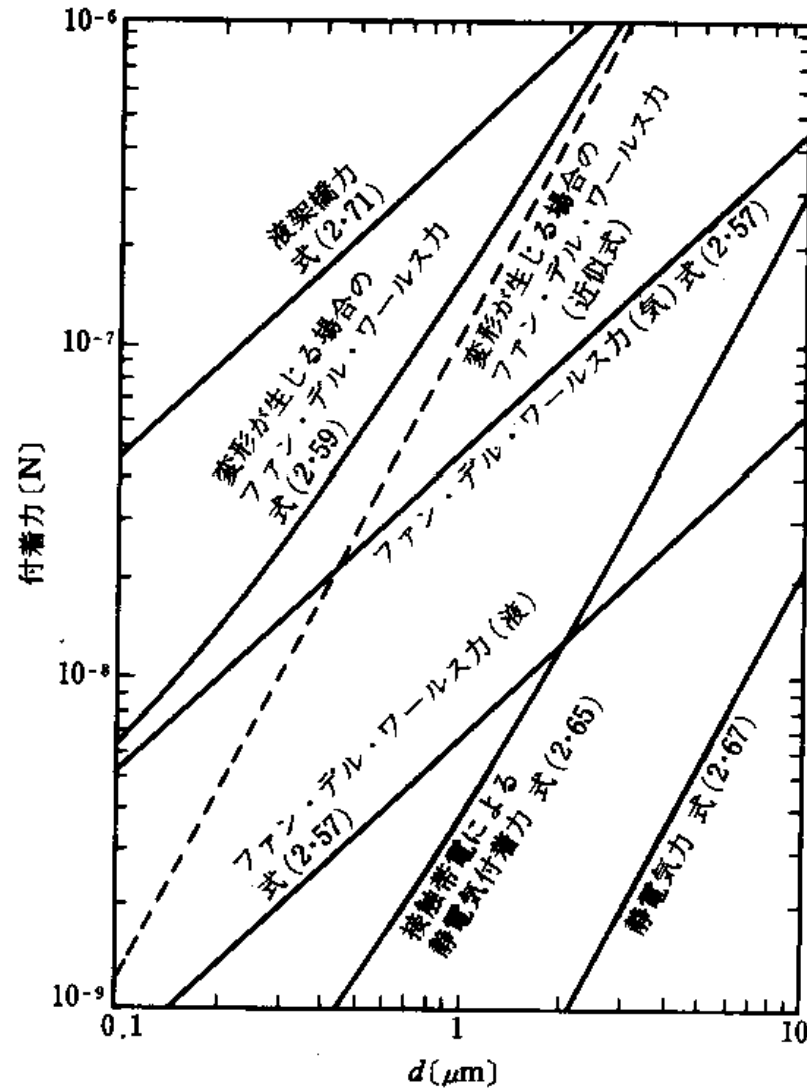


気体分子運動に起因する
粒子の拡散現象（比較的小さい粒子）
または
粒子の慣性運動
により、粒子が気流からはずれ繊維に
衝突する。

+
粒子と繊維に付着力が働く
↓
粒子が繊維に捕集される

ところで...

この図

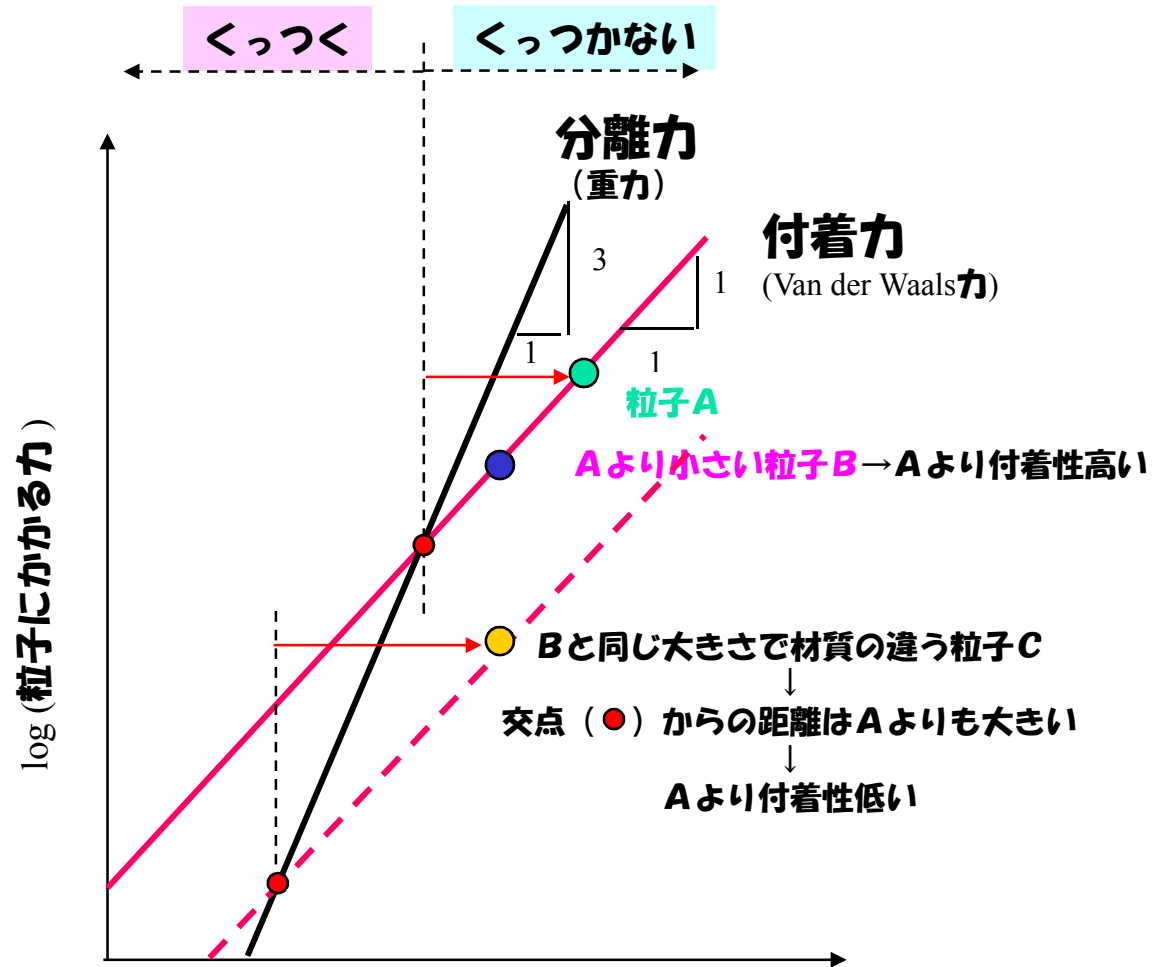
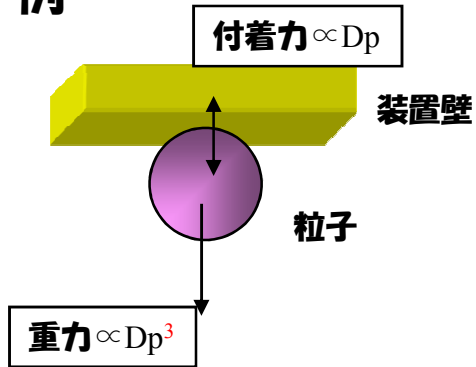


不思議だと思わない？

観測される現象と、その現象を決定する要因（付着の場合）

付着性 = 付着力 と 取る力 (=分離力) のバランス を図にすると

例



観測結果が、複合現象である場合もある

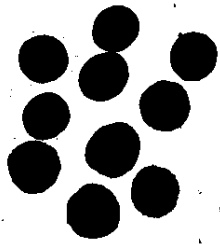
log(粒子径)



おわりに・・・

(**Chemical Engineering**では、なにを考えているか)

試料粒子および実験装置



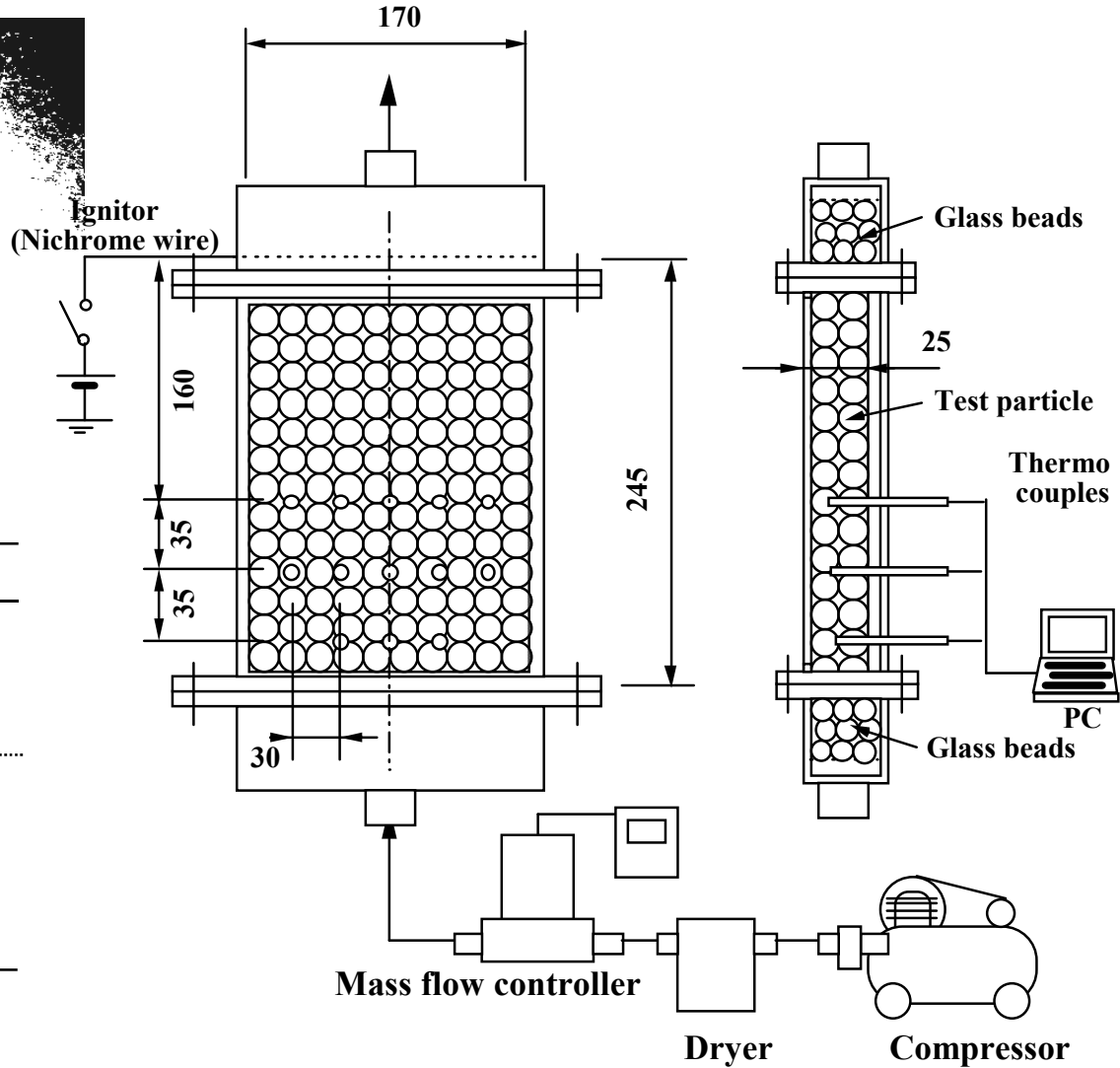
Sphere



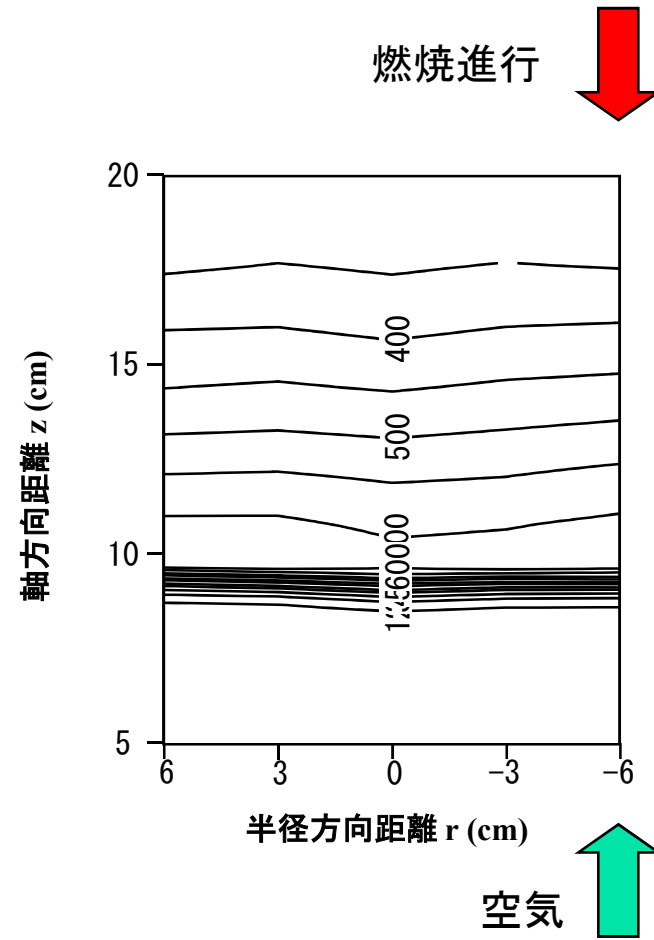
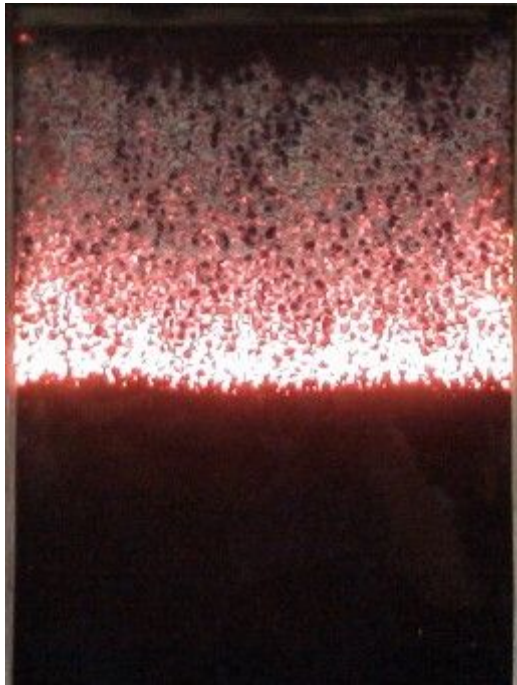
Crash

Table1 Size range of particles

Sample name	Size range (mm)
Non-spherical	
Crash -XS	1.0-2.0
Crash -S	2.8-4.0
Spherical	
Sphere-S	2.8-4.0
Sphere-M	4.0-5.6
Sphere-L	5.6-6.7



燃燒狀態と温度分布



Sphere-S, $U_g=0.024$ (m/s)

燃燒面進行速度

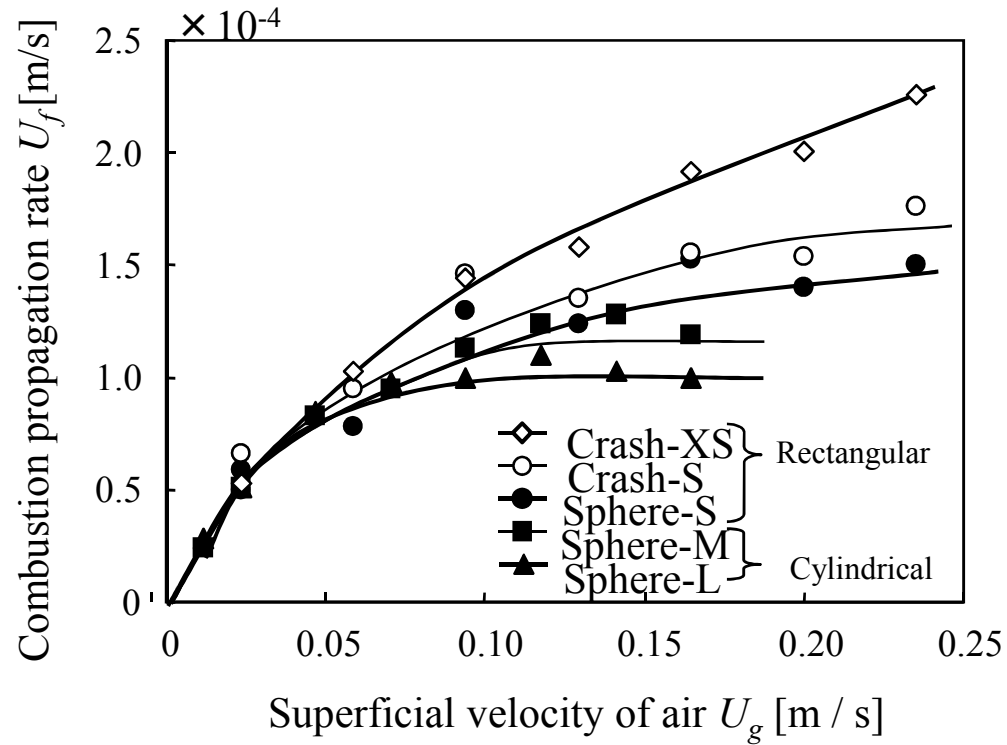
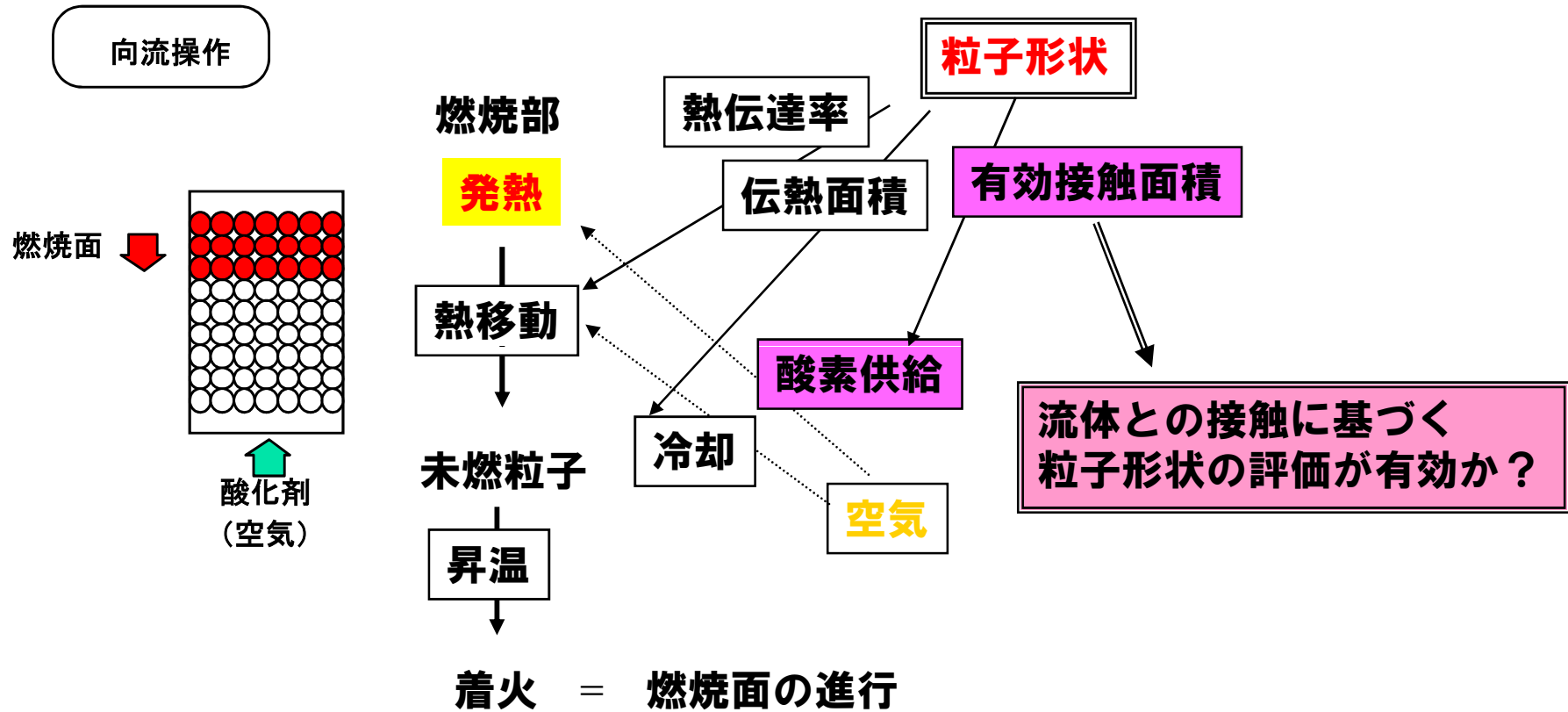


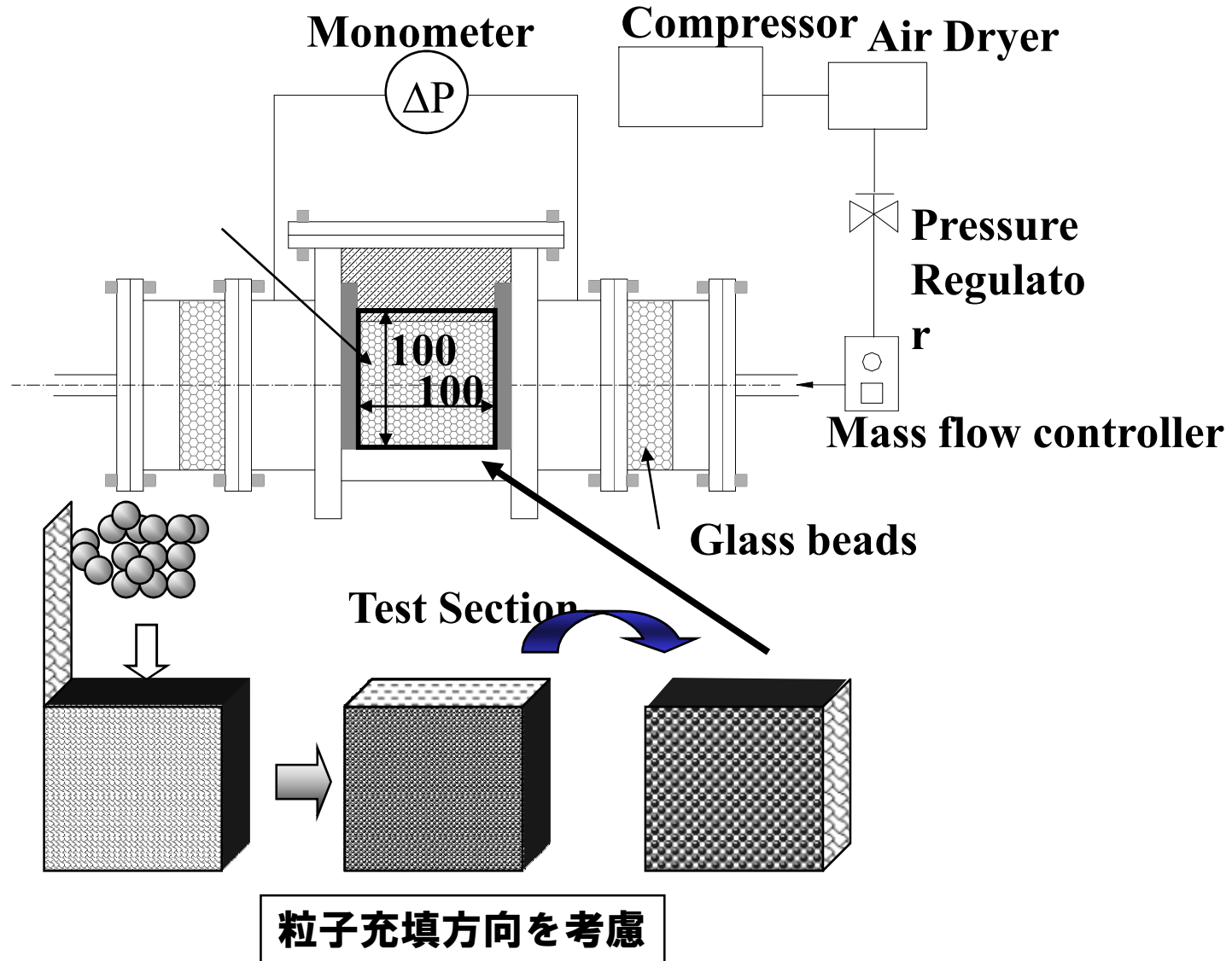
Fig. Relationship between combustion propagation rate and superficial velocity of air

同一形状	フルイ径	小	→	進行速度	大
同一フルイ径	破碎粒子	>		球形粒子	

粒子形状の燃焼進行過程に対する影響 (予測シナリオ)



流体透過法による球相当径の測定



球相当径からの物質移動係数の算出

J因子

Thodosらの式

$$J_d = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} \quad \downarrow \quad J_d = \frac{0.357 Re^{-0.359}}{\varepsilon}$$

$$k = \frac{D}{D_p} \frac{0.357 Re^{0.641} Sc^{1/3}}{\varepsilon}$$

$$Sh = \frac{kD_p}{D}$$

$$Re = \frac{\rho u D_p}{\mu}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$$

$$D = 1.81 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} (\text{O}_2\text{-N}_2 \text{ at } 295\text{K})$$

$$\rho = 1.19 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad \mu = 1.8 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s} (\text{Air at } 295\text{K})$$

$$\underline{\underline{D_p = D_{pe}, U = U_g}}$$

物質移動係数との相関

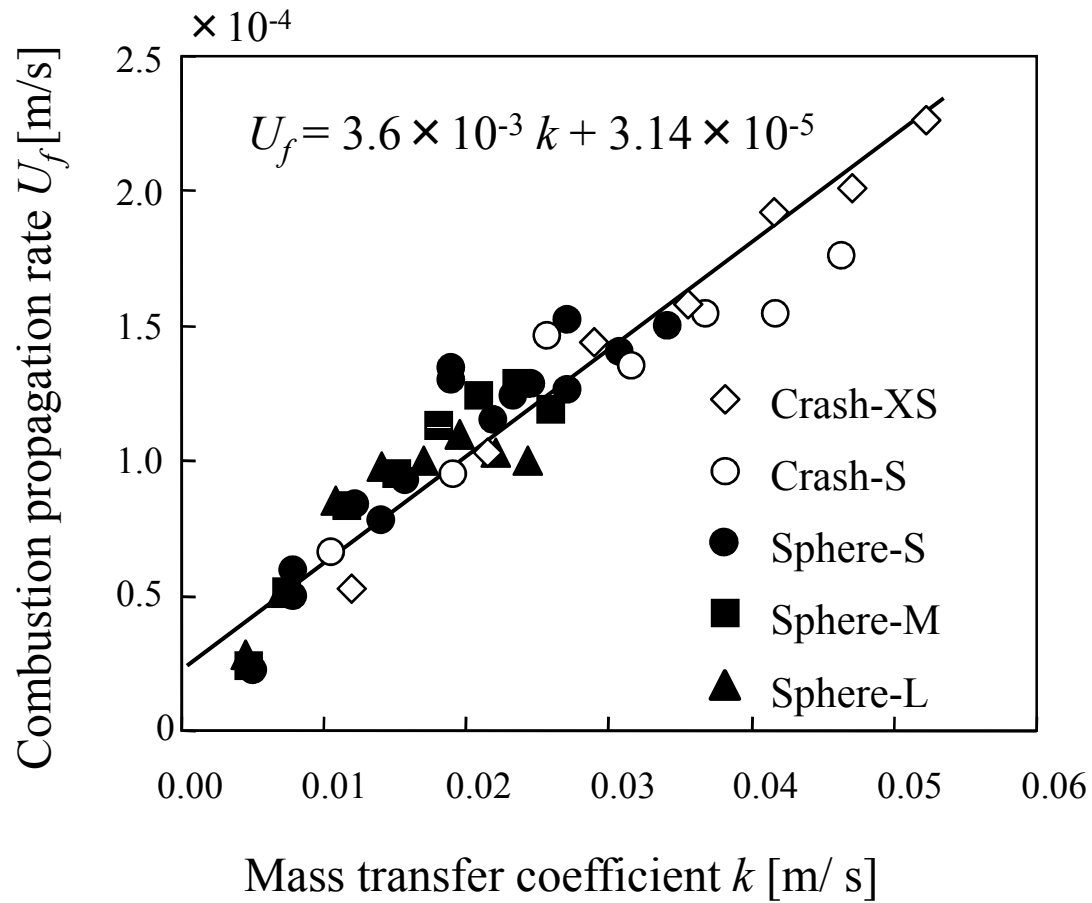


Fig. Dependence of combustion propagation rate on mass transfer coefficient

まとめ（このような研究をするためには）

化学系学科における化学工学としては

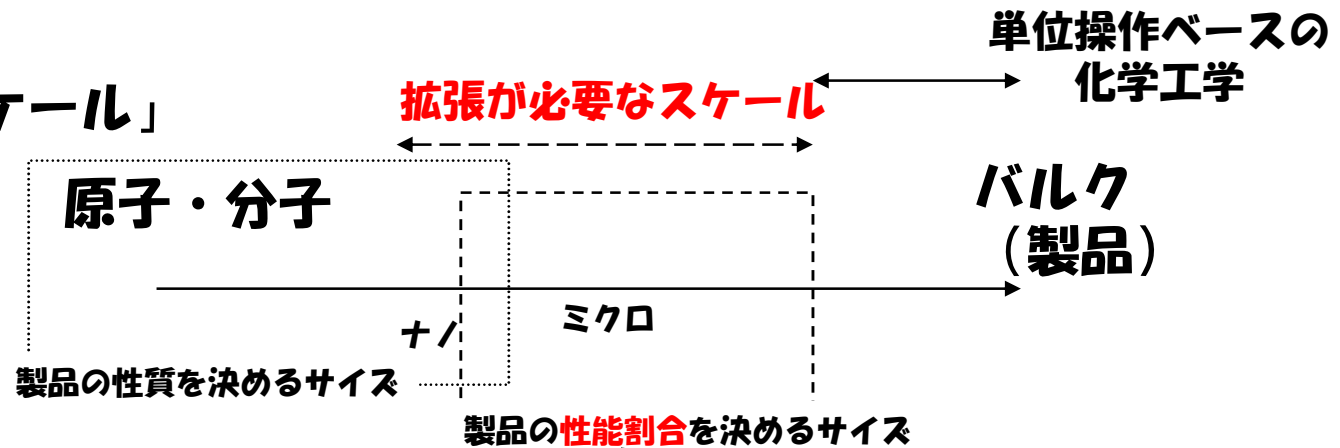
「化学反応させる」に加えて「化学反応する環境にする」という発想

+

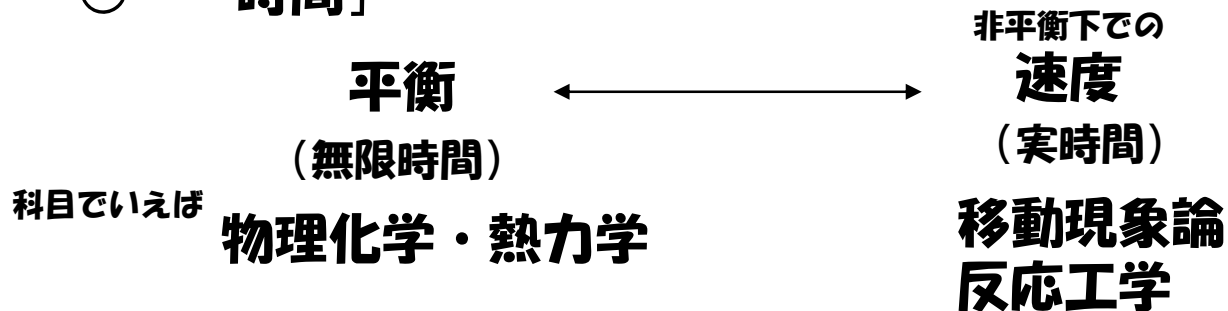
「（化学）製品を作り出すためのプロセス・システムの考え方」

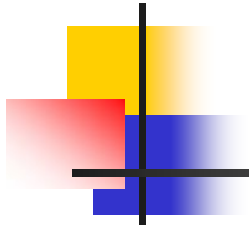
どんな考え方？

○ 「スケール」



○ 「時間」





以上