

## Self-Similarity Law of Particle Size Distribution in Solid and Relation with Thermal Analysis

湘北短大・電子 落合 萌, 早大・地学 小棹理子  
九州工大・機械システム 山崎義武, 早大・資源工学 大塚良平  
ザールランド大・物理 Arno Holz

粉碎理論で碎成物のふるい下分布がベキ則にしたがうという経験則があり, これは Gaudin-Schuhmann 分布と呼ばれている。

粒子径をはかるスケールがなければ Gaudin-Schuhmann 則は出てこないはずである。そのものさしはなにか, 分布則はどのような粉粒体について成り立つのか, どのようにして導かれるのだろうか, という興味がこのメモの動機である。ここで, 分布則の関数形をスケージングの考え方にしたがって導いたことは新しい。

粉体の粒度分布則としていくつかの経験式が知られている。ベキ則は他の分布則に比べ広範囲に碎成物が分布している場合によく成り立つといわれる。粒体の物性を知るうえで DTA, DSC に代表される熱分析の手法が役立つと思われる。とくに DTA パターンによって粒度分布則の相異を知ることができるかどうか。もし観えるならどのように現われるのかを知るのも興味深い。

### 1. 粉碎理論の枠組

粉粒体の粒度分布と粒子サイズの平均値を所定の値に整える作業をサイズコントロールという。サイズコントロールは粉碎・分級といった手法によって行なわれ, その様子は粉体の粒度分布で知ることができる<sup>1),2)</sup>。

本稿では, サイズコントロールの手段の一つである粉碎プロセスのモデルをたて, 粉碎生成物の粒子サイズを問題にする微視的レベルから, 現象論で得られている粒度分布則を導く。

### 2. 粉碎の動力学および Rosin-Rammler 則

碎料は均質であり, 粉碎の前後において粒子の形が統計的に相似であるとする。粉碎のモデルは確率過程論にしたがって記述されマスター方程式で書くことができる。扱かう系は粉碎のために用意された粉料と粉碎されつつある粉粒体である。

粒径  $x$ , 時刻  $t$  で定められたふるい下粒度分布関数を  $P(x, t)$  として, 粒径が  $x$  と  $x+dx$

の間にある量の粉砕による単位時間あたりの変化分は

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} dx \right\} \quad (1)$$

と書ける。(1)式は、すでに粒径  $x$  にある粒子が単位時間に確率  $S(x)$  で  $x' < x$  なる  $x'$  へと移る量と  $x$  より大きい粒子が粉砕を受けてサイズ  $x$  に落ち込んでくる量との差で表わされる：

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} dx \right\} = & -S(x) \left\{ \frac{\partial P(x, t)}{\partial x} dx \right\} \\ & + \int_x^{x_f} \left\{ S(a) \frac{\partial P(a, t)}{\partial a} \cdot \frac{\partial B(a, x)}{\partial x} dx \right\} da \quad (2) \end{aligned}$$

ここで、粒径  $a$  の単粒子が選ばれてふるい下粒度分布関数  $B(a, x)$  を生じたとし、積分は  $x$  より大きい  $x_f$  まですべての粒径にわたっているとした。

関数  $S(x), B(a, x)$  は、考えている範囲でその関数形が不変であるとするのは自然で

$$S(x) = kx^\nu, \quad (3)$$

$$B(a, x) = \left( \frac{x}{a} \right)^\lambda. \quad (4)$$

$\nu = \lambda$  として理論の一般性がそこなわれないとすれば、(2)式は解析的に解けて、Rosin-Rammler 則<sup>2),3)</sup>

$$R(x, t) = \exp \{-kx^\nu t\} \quad (5)$$

を得る。

$R(x, t)$  は

$$R(x, u) = 1 - P(x, t) \quad (6)$$

で定義されたふるい上残留累積分布である。ここで、粉砕がすすんだ段階では粉料の粒子形  $x_f$  にくらべ碎成物の粒径  $x$  が十分小さいとして、 $R(x, 0) \sim 1$  を用いた。(5)式では、横軸に  $\log x$  をとり、縦軸に  $\log \{-\log(1/R)\}$  をとった Rosin-Rammler 線図上で直線となり、実測データ第1図<sup>1)</sup>の直線部分をよく説明する。

### 3. スケーリング操作とベキ則

粉碎生物の累積分布は

$$P(x, t) = 1 - \exp \{-kx^\nu t\} \quad (7)$$

で与えられる。 $kt$  は粒径をはかるさいのスケールとなる量で、ふるい下粒度分布  $P(x, t)$  は粉碎時間  $t = \tau$  で特性サイズ  $x_e$  を持つ：

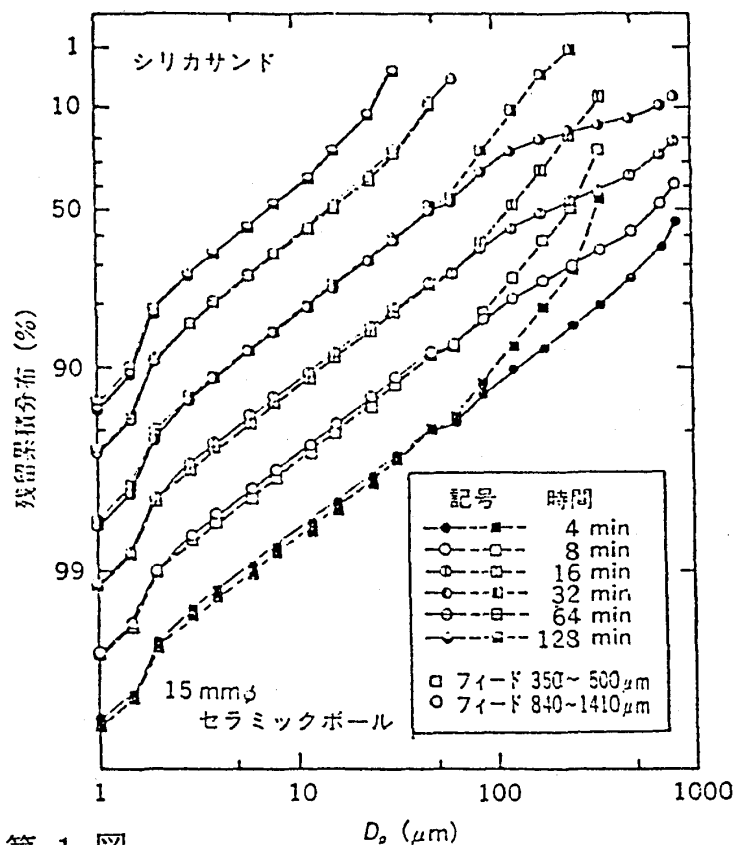
$$k\tau = x_e^{-\nu} \quad (8)$$

粉碎がすすみ  $x \gg x_e$  のとき (7) 式は新しい変数  $\xi \equiv x/x_e$  で書けて、良い近似で

$$P(x, \tau) \sim \left(\frac{x}{x_e}\right)^\nu = \xi^\nu \quad (9)$$

を得る。

(9) 式で  $P(x, \tau)$  が時間をパラメタとしてスケールされた量のベキだけで書かれていることは重要で、この意味で Generalized Gaudin-Schuhmann 則といえる。



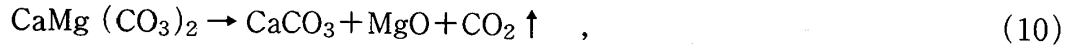
第 1 図

ボールミル粉碎生成物の粒度分布 (フィードサイズが異なる場合の比較)

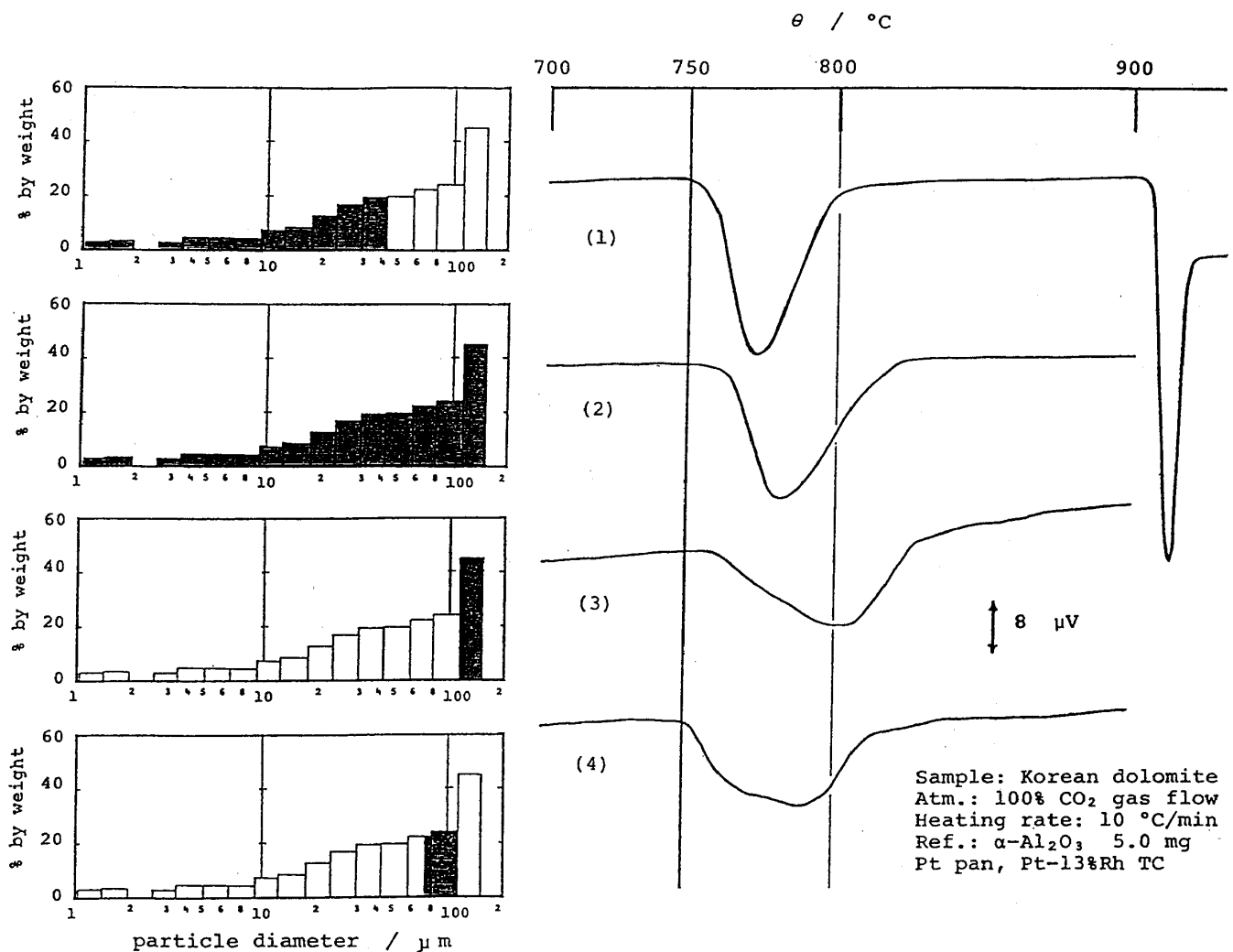
#### 4. 粉体の粒度分布と熱分析<sup>5)</sup>

DTA パターンが粒度分布の特徴とどのように対応するのかを調べてみよう。

試料は  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  で、 $\text{CO}_2$  100% の雰囲気下では温度変化とともにつぎの分解反応を起す：



分解反応 (10) の DTA パターンの様子が第 2 図<sup>5)</sup>である。ヒストグラムに黒くアミをかけた部分がサンプルのふるい下粒度分布で、ヒストグラムの対応する右側にその分解反応の DTA パターンを示した。



第 2 図 粉体の粉度分布と D T A パターン

第2-1, 2図は分布がベキ則に従うと思える例で, DTA パターンはなめらかで, ピークをはさんで対称性は高い。第2-2図でピークをすぎて尾の引き具合が長いのはベキ則からはずれる大きなサイズの粒子が混入しているためである。バルクの影響が顕著になり反応がゆっくりすすむのだらう。このことは第2-3図によく表われている。触媒作用をはたしていると思われる細かい粒子が除かれているため反応のスタートも遅れている。

第2-3, 4図はパターンの対称性もなめらかさも上2図より劣り, はっきりとした区別がつく。第2図の例ばかりではなく, 他のいくつかの実験例においても同様の結果を得ている。このように粒度分布と DTA パターンの間には密接な対応関係のつくことがわかった。このことは, DTA パターンを観ることによって試料の粒度分布の様子をチェックできることを教えてくれている。さらに多くのサンプルについてのデータはより定量的かつ普遍的な関係を導いてくれるであらう。

#### 参考文献

- 1) 神保元二, 化学工学 49 (1985) 124.
- 2) M. Ochiai, R. Ozao, Y. Yamazaki, R. Otsuka and A. Holz, Proc. Inst. Stat. Math., 38 (1990) 257.
- 3) たとえば八嶋三郎編, “粉碎と粉体物性” 培風館, 東京 (1986).
- 4) R. Ozao, M. Ochiai, A. Yamazaki and R. Otsuka, Thermochim. Acta, (1991) in press.
- 5) M. Ochiai, R. Ozao, Thermochim. Acta, (1991) in press.