

## (第9回) 2013年度・研究助成報告

研究題名	動的な液架橋を介した粒子間付着現象の直接数値シミュレーション
研究期間	2013年4月1日～2014(2015)年3月31日
研究機関・所属 研究者名	大阪府立大学・大学院工学研究科 化学工学分野 仲村 英也

## 1. 2013(2014)年度研究成果の概要

多くの粉体プロセスでは、一般に少量の液体を含む粉体を取り扱うことが多い。ここで、粉体プロセスでは粒子は運動していることから、粒子間の液架橋は圧縮・伸長・破断を繰り返している。すなわち、「動的な液架橋」に起因する粒子間付着が問題となる。従って、従来の理論・モデルでは取り扱うことができない動的な液架橋による粒子間付着現象の解明が強く望まれている。そこで本研究では、直接数値シミュレーションを用いて、動的な液架橋による粒子間付着現象を解析した。はじめに、球形粒子表面における液滴の濡れ挙動、静的液架橋力、液架橋の伸長・破断挙動とそれに伴う粒子落下運動について、それぞれシミュレーション結果と実験値もしくは理論値を比較した結果、両者は良好に一致しており、構築したシミュレーションモデルの妥当性を確認した。次に、構築したシミュレーションモデルを用いて、動的な液架橋による2粒子間付着現象の解析を行った。具体的には、流動層造粒の素過程を単純化した系として、粒子表面に付着した液滴を介して2粒子が衝突・付着する現象を解析した。得られた結果から、粒子同士の付着が生じる最大の衝突速度を明らかにした。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

1.はじめに

湿式造粒・コーティング・乾燥などの多くの粉体プロセスでは、一般に少量の液体を含む粉体を取り扱うことが多い。この場合、粒子間に形成される液架橋が粉体の運動挙動を大きく変え、処理後の粉体の品質に強く影響を及ぼす。従って、液架橋による粒子間付着現象の理解は重要である。液架橋に起因する粒子間相互作用力に関する研究は古くから行われているが、これまでに提案されてきた理論・モデルは液架橋の形状が変形しない静的な液架橋を対象としたものがほとんどである。しかしながら、実際の粉体プロセスでは粒子は運動しており、粒子間液架橋は圧縮・伸長・破断を繰り返している。すなわち、動的な液架橋に起因する粒子間付着が問題となる。しかしながら、動的な液架橋による粒子間付着現象は非常に複雑であり、実験的に解析することは極めて難しい。そこで本研究では、数値シミュレーションを用いた動的な液架橋による粒子間付着現象のモデリングと解析を行った。はじめに、シミュレーションモデルを構築し、その妥当性を検証した。次に、構築し

たシミュレーションモデルを用いて、流動層造粒における粒子付着現象の素過程を単純化した2粒子間付着現象を解析した。

## 2. 計算手法

動的な液架橋による粒子間付着現象を計算するためには、固体・液体・気体を含む3相流れを解く必要がある。本研究では、数値流体力学(CFD)を用いて気液2相流れを解き、運動方程式を用いて粒子運動を求めた。気液2相流れにおける基礎方程式として、以下に示す連続の式、Navier-Stokes 式および液相カラー関数の移流方程式を用いた：

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

$$\partial \mathbf{u} / \partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -(1/\rho_f) \nabla p + (\mu_f / \rho_f) \nabla^2 \mathbf{u} + \mathbf{f}_{sf} + \mathbf{f}_p + \mathbf{g} \quad (2)$$

$$\partial \phi / \partial t + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi = 0 \quad (3)$$

ここで、 $u$ 、 $t$ 、 $\rho_f$ 、 $p$ 、 $\mu_f$ 、 $f_{sf}$ 、 $f_p$ 、 $g$ は流体速度、時間、流体密度、圧力、流体粘度、表面張力、粒子-流体間相互作用力および重力加速度をそれぞれ表す。また、液相カラー関数 $\phi$ は流体相の種類を区別するための変数であり、 $\phi = 0$ では気相、 $\phi = 1$ では液相が計算格子を占めていることを示す。気液界面の変形挙動はEq. (3)を解くことにより求められる。Eq. (3)の数値計算手法として、CIP (Constrained Interpolation Profile) 法<sup>1)</sup>を用いた。表面張力 $f_{sf}$ はCSF (Continuous Surface Force) モデル<sup>2)</sup>、粒子-流体間相互作用力は埋め込み境界法<sup>3)</sup>を用いて算出した。次に、粒子の運動挙動は以下の運動方程式を数値積分することにより求めた：

$$M_p (\partial \mathbf{u}_p / \partial t) = \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_c + \mathbf{F}_p + M_p \mathbf{g} \quad (4)$$

ここで、 $M_p$ 、 $u_p$ 、 $F_d$ 、 $F_c$ 、 $F_p$ は粒子質量、粒子速度、流体抗力、液架橋に起因する毛管力および毛管負圧を示す。流体抗力 $F_d$ は粒子-流体間相互作用力 $f_p$ を粒子体積で積分することにより求め、毛管力 $F_c$ はCCF (Continuous Capillary Force) モデル<sup>4)</sup>を用いて算出した。また、毛管負圧 $F_p$ は固液気3相境界の周長および液相と気相の圧力差から求めた。

## 3. シミュレーションモデルの妥当性の検証

### 3.1 粒子表面での液滴の濡れ挙動

粒子表面における液体の濡れ性は、粒子間液架橋の形状を決定する重要な因子である。そこで、シミュレーションにおいて液体が濡れ性に応じた挙動を示すのかを確認するため、異なる接触角における粒子表面での液滴の濡れ挙動を計算した。具体的には、直径が15.6  $\mu\text{m}$ の液滴を直径50  $\mu\text{m}$ の球形粒子に接触した状態となるように配置し (Fig. 1 (a))、粒子と液滴間の接触角 $\theta_{\text{set}}$ を30°から120°の範囲で変化させて液滴の濡れ挙動を計算した。Fig. 1に、設定値 $\theta_{\text{set}}$ が30°および120°における、液滴静止後のスナップショットを示す。 $\theta_{\text{set}} = 30^\circ$ では液滴は初期状態から大きく濡

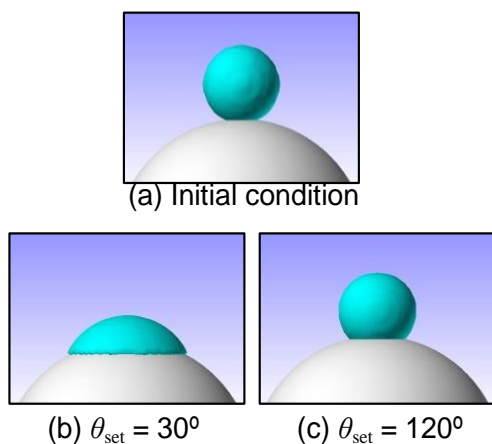


Fig. 1. Droplet behavior on curved surface.

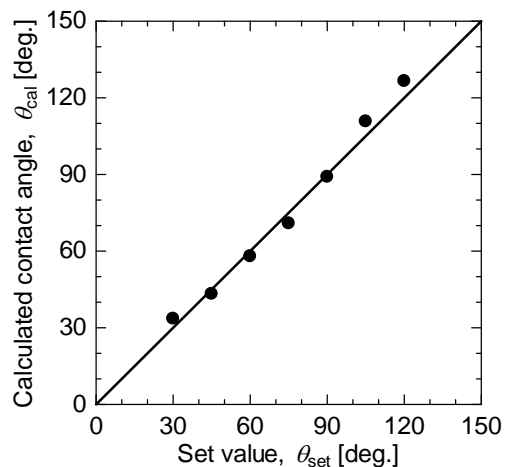


Fig. 2. Relationship between  $\theta_{set}$  and  $\theta_{cal}$ .

れ広がる挙動を示したが、 $\theta_{set} = 120^\circ$ では液滴は濡れ広がらなかった。Fig. 2に、シミュレーションより得られた液滴形状から求めた接触角 $\theta_{cal}$ と設定値 $\theta_{set}$ の比較結果を示す。いずれの条件においても $\theta_{cal}$ は $\theta_{set}$ と良好に一致した。従って、本シミュレーションモデルで任意の濡れ性を持つ粒子表面における液滴の挙動を正確に計算できることを確認した。

### 3.2 静的液架橋力の妥当性検証

粒子間の静的液架橋力が本シミュレーションにおいて適切に計算できるのかを検証した。具体的には、Fig. 3に示すように、固定された2つの粒子間の静的液架橋力を計算し、既往の推算式との比較を行った。粒子径 4 mm、液架橋体積 0.16 mm<sup>3</sup>、接触角 30°とし、粒子間距離のみを変化させた。既往の推算式として Rabinovich の式<sup>5)</sup>および Mikami の式<sup>6)</sup>を用いた。Fig. 4に、本シミュレーションおよび既往の推算式から求めた無次元液架橋力と無次元粒子間距離の関係を示す。図より、本シミュレーションから求めた液架橋力は推算値と比較的良く一致した。以上より、本シミュレーションモデルで粒子間の静的液架橋力を正確に計算できることを確認した。

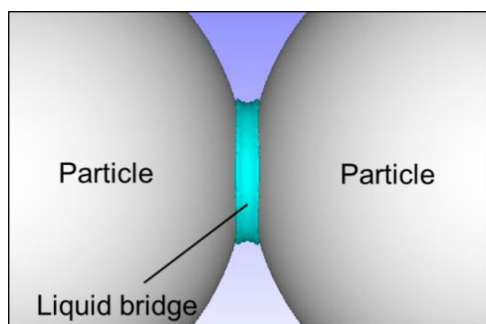


Fig. 3. Static liquid bridge between particles.

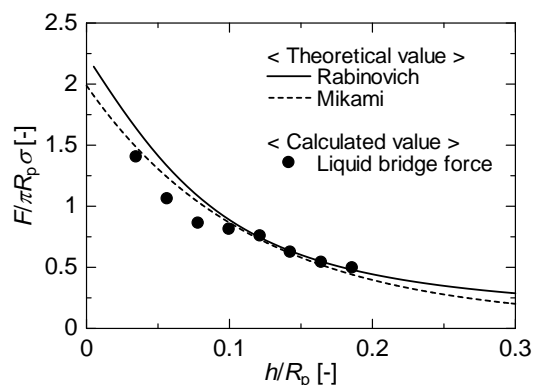


Fig. 4. Static liquid bridge force.

### 3.3 動的液架橋挙動の妥当性検証

動的な液架橋力を介した粒子運動が本シミュレーションにおいて適切に計算できるのかを検証した。具体的には、Fig. 5 (a) に示すように、垂直方向に配置した2つの球形粒子間に液架橋を形成し、上部粒子を固定した状態で下部粒子を重力落下させ、液架橋の伸長・破断とそれに伴う粒子の落下挙動を計算した。これを、高速ビデオカメラを用いて観察した粒子および液架橋の運動挙動と比較した。粒子には直径 6.35 mm のステンレスボール、液には粘度 0.818 mPa·s のシリコンオイルを用いた。Fig. 5 に、実験およびシミュレーションにおける液架橋および粒子の落下挙動を示す。実験では、下部粒子の落下に伴って液架橋が伸長し、最終的に破断したが、本シミュレーション結果においても同様の液架橋挙動および粒子落下挙動を示した。Fig. 6 に、実験および本シミュレーションより求めた粒子間距離の経時変化を示す。また、液架橋の破断点も併せて示す。図より、実験結果とシミュレーション結果は良好に一致した。以上より、構築したシミュレーションモデルの妥当性が確認された。

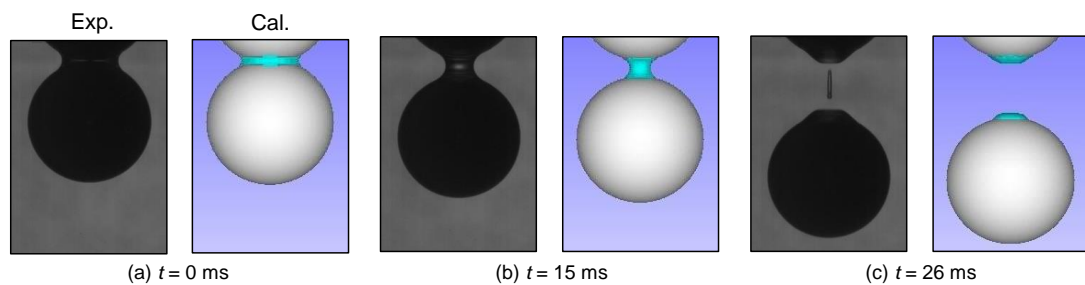


Fig. 5. Rupture behavior of liquid bridge.

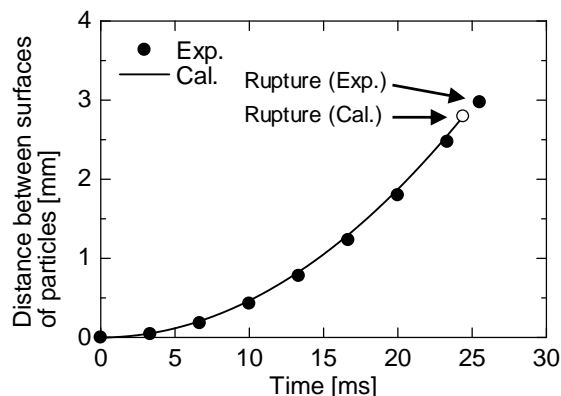


Fig. 6. Temporal change in distance between surfaces of particles.

### 4. 二粒子間付着現象の解析

動的な液架橋による2粒子間付着現象の解析を行った。具体的には、流動層造粒における粒子成長素過程を単純化した系として、粒子表面上に付着した液滴を介して2粒子が衝突・付着する現象を解析した。Fig. 7 (a) に示すように、左右の粒子に液滴を付着させ、法線方向に衝突させた。粒子物性には直径 50  $\mu\text{m}$  のラクトース、

液体物性には水を用いた。本検討では、粒子の衝突速度  $v$  の影響を解析した。

Fig. 7 に、衝突速度  $v$  が 1.0 m/s および 5.0 m/s におけるシミュレーション結果を示す。衝突速度 1.0 m/s の場合、最終的に粒子同士は付着したが、衝突速度 5.0 m/s の場合、粒子同士の反発後、液架橋が破断して 2 粒子は分離した。

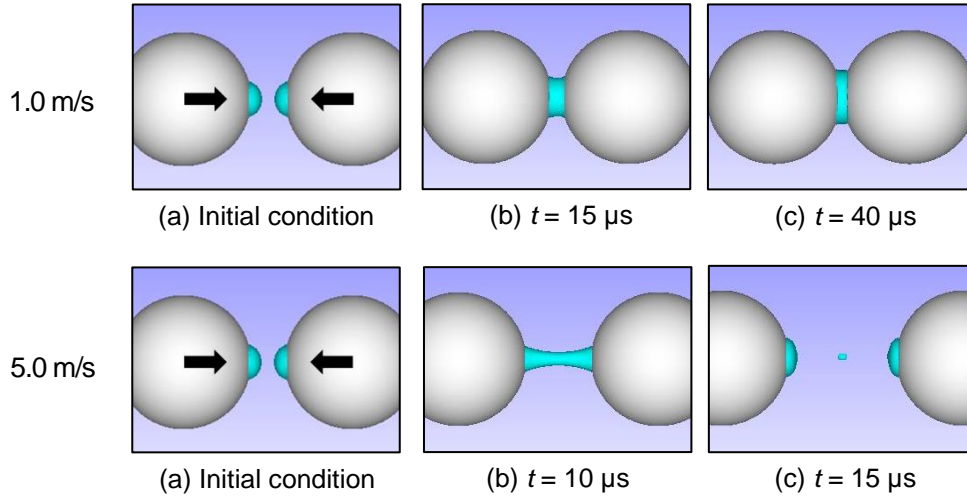


Fig. 5. Rupture behavior of liquid bridge.

ここで、以下の式で定義した反発係数  $e_{wet}$  を求めた：

$$e_{wet} = -(\mathbf{v}_{1,rup} - \mathbf{v}_{2,rup}) / (\mathbf{v}_{1,init} - \mathbf{v}_{2,init}) \quad (5)$$

ここで、 $\mathbf{v}_{1,init}$ 、 $\mathbf{v}_{2,init}$  は各粒子の初速度、 $\mathbf{v}_{1,rup}$ 、 $\mathbf{v}_{2,rup}$  は液架橋破断時の速度を示す。Fig. 8 に、反発係数  $e_{wet}$  と衝突速度  $v$  の関係を示す。図より、衝突速度が低い領域では  $e_{wet} = 0$  であり 2 粒子は付着したが、ある衝突速度を超えると  $e_{wet} > 0$  となり 2 粒子は分離した。さらに、衝突速度の増加に伴って反発係数  $e_{wet}$  は増加した。このシミュレーション結果より、粒子同士の付着が生じる最大の衝突速度  $v_c$  を求めたところ 2.9 m/s となった。この結果を、Ennis ら<sup>7)</sup>が提案した既往のモデル式から求められる  $v_c$  と比較した。Ennis らのモデルより、 $v_c$  は以下の式から求められる：

$$v_c = (3\pi\mu a^2 / 2M_p)(1 + 1/e)\ln(h/h_a) \quad (6)$$

ここで、 $\mu$ 、 $a$ 、 $e$ 、 $h$ 、 $h_a$  はそれぞれ液粘度、粒子半径、反発係数、液膜厚さおよび粒子表面粗さを示す。Ennis らのモデルでは、粒子が液膜で完全に覆われており、粒子間距離が液膜の厚さ以上になると液架橋が破断するという実際の現象とは大きく異なる仮定の元、Eq. (6)を導出している。すなわち、液架橋の変形は全く考慮されていない。この Eq. (6) から求めた  $v_c$  は 0.16 m/s であり、本シミュレーションより求めた値 (2.9 m/s) を大きく下回った。本検討でシミュレートした現象と同一の現象を実験的に再現することは極めて困難であり、真値との比較が行えないためどちらの結果が妥当であるかについては言及できない。しかしながら、液架橋の

変形を考慮していない Ennis らのモデルから求めた  $v_c$  と液架橋の変形を考慮した本シミュレーション結果から求めた  $v_c$  との間には大きな差が生じることを明らかにした。

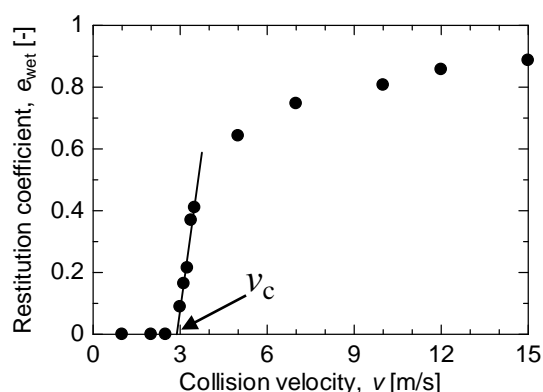


Fig. 8. Relationship between  $e_{wet}$  and  $v$ .

## 5. まとめと今後の展望

本研究では、数値シミュレーションを用いた動的な液架橋による粒子間付着現象のモデリングおよび解析を行った。構築したシミュレーションモデルを用いて、2粒子間に形成された液架橋の破断挙動およびそれに伴う粒子の運動挙動を計算した結果、実験結果と良好に一致したことから、本シミュレーションモデルの妥当性が確認された。次に、流動層造粒を単純化した粒子間付着現象をシミュレーションにより解析し、粒子同士の付着が生じる最大の衝突速度を求めることができた。この結果を既存のモデルから求められる値と比較した結果、本シミュレーションにより求めた値とは大きく異なった。このことから、液架橋の変形を考慮していない既往のモデルと液架橋の変形を考慮した本シミュレーションモデルとでは結果が大きく異なることを明らかにした。

今後は、構築したシミュレーションモデルを用いて、種々の粒子・液滴の物性および造粒工程の操作因子と粒子付着が生じる最大衝突速度の関係を解析し、動的液架橋を介した粒子間付着現象の一般化に向けて取り組んでいきたい。

最後に、本研究助成に対しまして、粉体工学情報センターの関係各位に心より感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Yabe et al., *J. Comput. Phys.*, 169, 556-593 (2001)
- 2) Brackbill et al., *J. Comput. Phys.*, 100, 335-354 (1992)
- 3) Kajishima et al., *Int. J. Heat Fluid Flow*, 23, 639-649 (2002)
- 4) Washino et al., *Chem. Eng. Sci.*, 93, 197-205 (2013)
- 5) Ravinovich et al., *Langmuir*, 21, 10992-10997 (2005)
- 6) Mikami et al., *Chem. Eng. Sci.*, 53, 1927-1940 (1998)
- 7) Ennis et al., *Powder Technol.*, 65, 257-272 (1991)

### 3. 研究発表

- 1) H. Kan, H. Nakamura, S. Watano, “Numerical Simulation of Particle-Particle Adhesion by Dynamic Liquid Bridge” *Chem. Eng. Sci.*, accepted for publication
- 2) 仲村英也, 山本裕基, 綿野 哲, “動的な粒子間液架橋挙動の数値シミュレーション”, 粉体工学会 2013 年度春期研究発表会講演要旨集 pp.43-44 (2013 年 5 月, 東京)
- 3) H. Nakamura, Y. Yamamoto, H. Kan, and S. Watano, “Numerical Modeling of Dynamic Liquid Bridge between Moving Particles”, Proc. of the 10th International Symposium on Agglomeration, #O-14 (Sep. 2013, Kobe).
- 4) H. Nakamura, H. Kan, Y. Yamamoto, and S. Watano, “Numerical Modeling of Particle Agglomeration by Dynamic Liquid Bridge”, Proc. of the 2013 AIChE Annual Meeting, # 425a (Nov. 2013, San Francisco)
- 5) H. Nakamura, H. Kan, Y. Yamamoto, and S. Watano, “Numerical Simulation of Dynamic-Liquid-Bridge Mediated Particle Agglomeration”, Proc. of the 5th Asia Pacific Congress on Computational Mechanics & 4th International Symposium on Computational Mechanics (APCOM & ICSM 2013), paper #1196 (Dec. 2013, Singapore)
- 6) H. Kan, H. Nakamura, S. Watano, “Particle-to-Particle Adhesion by Dynamic Liquid Bridge”, Proc. of the 7th World Congress on Particle Technology (WCPT7) #776 (May 2014, Beijing)
- 7) H. Nakamura, H. Kan, S. Watano, “Computational Modeling of Particle-to-Particle Adhesion by Dynamic Liquid Bridge”, Proc. of the International Fine Particles Research Institute Annual Meeting 2014 #8 (June 2014, Edinburgh)
- 8) 仲村英也, “乾式粉碎プロセスの数値解析と動的液体架橋の数値モデリング”, 2014 年度第 1 回粉体工学会計算粉体力学研究会 (2014 年 7 月, 京都) ※依頼講演
- 9) H. Kan, H. Nakamura, S. Watano, “Numerical Analysis of Particle-Particle Adhesion via Dynamic Liquid Bridge”, Proc. of the Particulate Processes in the Pharmaceutical Industry IV (PPPI-IV) #P-1 (Sep. 2014)  
※ Best Presentation Award 受賞