

General Equation for the Velocity of Moisture Absorption by Soluble Salts.

By Kumao Hino

Absorption of moisture by soluble salts is a non-stationary phenomenon. Its velocity is determined by the velocity of condensation of water vapour in atmosphere on one hand and by the velocity of dissolution of solid crystals into the absorption layer on the other, both velocities being influenced by the water vapour tension of the outermost absorption layer which can vary with time. The general equation which was derived on this assumption shows the possibility of non-linear and linear relations between the amount of the absorbed moisture and time which are generally observed in the hygroscopicity of soluble salts.

The methods of experimental determination of the coefficients which appear in the equation were discussed. (1949, 4, 7)

硝酸アンモン食鹽混合物の吸濕速度

(昭和24年4月24日受理)

日野 熊 雄・御手洗 武

(日本化薬株式会社厚狭作業所)

摘 要

食鹽を50%から0.25%迄含む硝酸アンモンの吸濕性は硝酸アンモン単体の吸濕性より数10%大なることを實驗により明にし先に著者の一人の提出した吸濕速度式を用ひて實驗結果を解析し吸濕の機構を考察したが食鹽添加に依り吸濕層最外面への結晶溶解が促進されこの表面の有効濃度が増加し従て又外氣中の水蒸気壓との落差が大となることが有力な原因であることを論じ、吸濕速度を支配するこの最外面溶液の組成は飽和水溶液とは異り、外氣の湿度に對し直線的に變化するものであることを論じた。

I 序 言

産業用火薬類に於ては硝酸アンモンは最も重要な成分であるが、その有する幾多の利點にも拘らず吸濕性が大であるのは最大の缺點である。更に硝酸アンモンは他の鹽類(特に食鹽)との共存に於て使用せられることが多いが、之は本來の吸濕性を益々悪化させるその對策の一資料として、此等混合物の吸濕性を實驗的及理論的に研究せんとした。

II 吸濕試驗の方法

一定量の鹽類を加筒型の秤量ビン内に入れ温度一定の地下室内に於て一定温度のデシケーター中にて吸濕

させ、その増量を化學天秤で求めた。主として硝酸アンモンを用ひて著者等及び堀三和江氏等が多數の實驗を行つた結果は、次の事が認められた。實測値は極めて多い數にのぼるから記載は省略する。

- (1) 吸濕量の絕對値即ち吸濕のための増量は藥量に殆んど關係しない。従つて比較のためには吸濕量のパーセントより吸濕量の絕對値で表す方がよい。
- (2) 藥量が同じでも容器的斷面積が異り外氣への見かけの曝露面積が異なる時は吸濕絕對量は略この見かけの曝露面積に比例する。
- (3) 粉藥層の厚さを變化しても吸濕絕對量は殆んど變らない。
- (4) 固體の大きな塊でも之を粉碎した藥であつても

即ち単位重量當りの表面積(比表面積)を著しく變化させても絶対吸濕量は殆んど變らない。

- (5) 吸濕量-時間曲線は最初急激に上昇し次にその傾斜がゆるやかになり時間が十分たつと殆んど直線になるが、この直線を延長すると横軸を原點より上の點で切る。この曲線型態は明かな規則性と再現性を有してゐるが、曲線の細部に於ては上下の偏移が現れる。

- (6) 最初から飽和溶液にしたものゝ吸濕絶対量は固體鹽類の値より稍低目に出る。この差は時間と共に緩慢に大となる。

以下述べる實驗に於ては直徑 32 mm のガラス秤量ビンを用ひ乾燥藥量は 1 グラムとしてその吸濕増量を約 15°C に於て測定した。

III 硝酸アンモンと食鹽混合物の吸濕速度

相對濕度 100, 90, 80, 70, 60 パーセントのデシケーター中で約 15°C に於て硝酸食鹽及び兩者の混合物の吸濕試驗を行つたが食鹽を 10, 20, 30, 40, 50% にした場合吸濕-時間曲線はこの成分に依らず殆んど一致した。從てその代表的例として NaCl 40%, NH_4NO_3 60% の試料に対する實驗結果を圖 1 に示した。數時間後には吸濕量と時間は殆んど直線的關係を示すがその直線を原點迄延長した狀況は圖 1、圖 2、圖 3 から明な如くであつて、吸濕速度大なる場合圖 1 程この直線的關係が早く成立し之に反し吸濕性比較的小の場合(圖 2、圖 3)では原點附近に於てこの直線から相當偏位してくる。先に「可溶性鹽類の吸濕速度式」に於て提案した解析方法に依り上記の直線を基にして吸濕式の特數を求めると、圖 4、表 1 の如くである。但し本實驗に於ては水蒸氣壓力 p の代りに便宜上比濕度

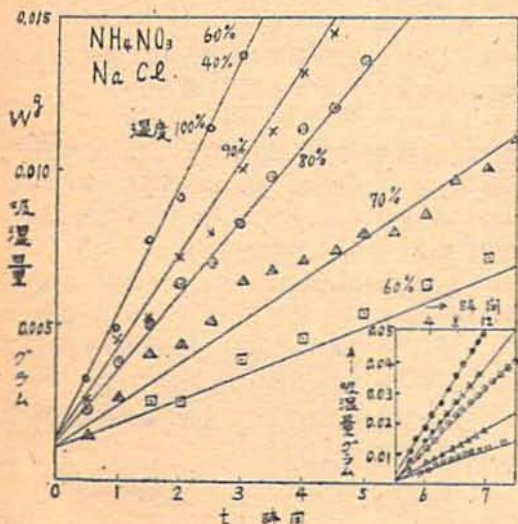


圖 1

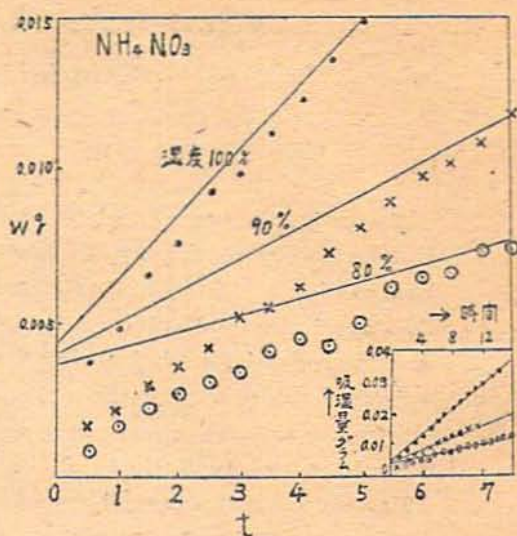


圖 2

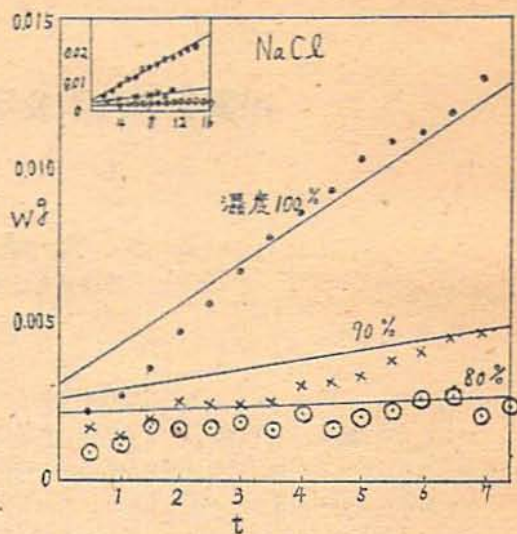


圖 3

H を用ひた。即ち $H = \frac{p}{p_{100}} \times 100$ 但し p_{100} = 純水の蒸氣壓、從て諸係数は先に述べたものゝ $\frac{p_{100}}{100}$ となつてゐるが之は一定である。表 1 の結果を用ひて計算した諸係数を表 2 に示す。又吸濕層内最外面に於ける水蒸氣張力 p が水蒸氣の凝縮を支配するが之を有効水蒸氣張力とすると之に相當する比濕度 H は

$$H = \frac{\alpha H_1 + \beta H_2}{\alpha + \beta} \{1 - e^{-(\alpha + \beta)t}\} \dots \dots \dots (1)$$

t に關係する項は時間大の場合 1 に比し省略してよから有効比濕度 H_e は

$$H_e = \frac{\alpha H_1 + \beta H_2}{\alpha + \beta} \dots \dots \dots (2)$$

| 番 號 | 比 溫 度 | | 表 1 | | | | | | B_4 | B_5 | B_6 | B_7 |
|-----|--|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------|---------|---------|----------|-------|
| | 試 | 料 | 100% | 90 | 80 | 70 | 60 | | | | | |
| (1) | NH_4NO_3 | $\left\{ \begin{array}{l} B_2 \text{ g/hour} \\ B_3 \text{ g} \end{array} \right.$ | 0.002 0.0044 | 0.0010 0.0040 | 0.0005 0.0037 | - | - | 0.000065 | 0.00462 | 0.00092 | 0.000034 | |
| (2) | NaCl | $\left\{ \begin{array}{l} B_2 \\ B_3 \end{array} \right.$ | 0.0013 0.0030 | 0.0004 0.0027 | 0.0001 0.0022 | - | - | 0.000050 | 0.00368 | 0.00004 | 0.000026 | |
| (3) | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaCl}$ | $\left\{ \begin{array}{l} B_2 \\ B_3 \end{array} \right.$ | 0.004 0.0016 | 0.0030 0.0014 | 0.0024 0.0013 | 0.0014 0.0011 | 0.0008 0.0010 | 0.000085 | 0.00436 | 0.00014 | 0.000014 | |

表 2

| 番 號 | 試 料 | H_s % | C | A | β | α | $\frac{A}{\alpha}$ |
|-----|--|------------|------|----------|---------|----------|--------------------|
| (1) | NH_4NO_3 | 70 | 2.59 | 0.000233 | 1.385 | 3.59 | 0.000065 |
| (2) | NaCl | 77 | 50.0 | 0.00255 | 1.884 | 94.0 | 0.000027 |
| (3) | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaCl}$ | 53 | 5.3 | 0.000535 | 5.12 | 27.15 | 0.000020 |

表 3

| 番 號 | 試 料 | 比 温 度 He | 100% | 90 | 80 | 70 | 60 |
|-----|--|-------------|------|------|------|------|----|
| (1) | NH_4NO_3 | 91.6 | 85.0 | 77.5 | - | - | - |
| (2) | NaCl | 99.5 | 89.6 | 79.9 | - | - | - |
| (3) | $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaCl}$ | 92.8 | 84.4 | 75.8 | 67.3 | 59.0 | - |

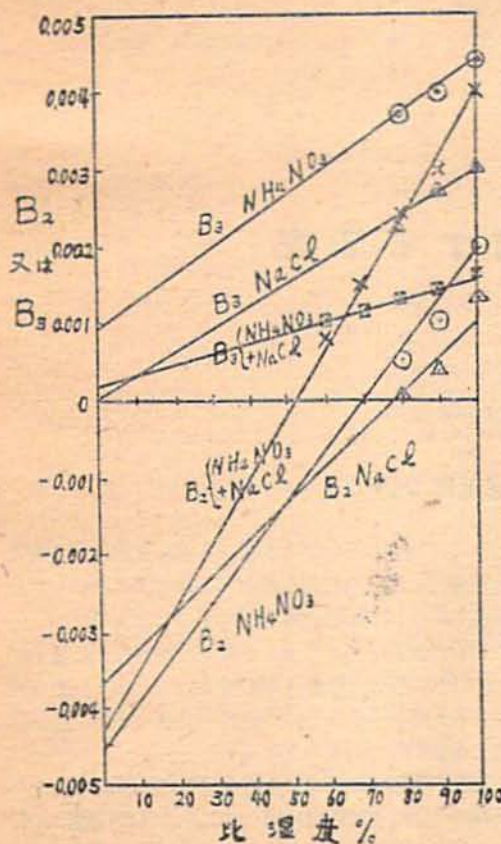


図 4

即ち吸湿層の最外面は飽和水溶液層 (H_s に相当す) ではなくて比湿度 H_e に相当する水溶液層でありその水蒸気張力は外気の水蒸気張力 H_1 と共に直線的に増減し又飽和水溶液水蒸気張力 (H_s に比例) とともに直線的に増減するが H_s そのものではないことは重要な點である。 H_e の値を表3に示す。即ち吸湿層最外面は従来の吸湿理論の述べるが如くに飽和水溶液層ではないのであつて外気中の水蒸気張力の時は飽和水溶液より稀薄されてゐるのであつてその稀薄される程度は外気中の水蒸気の振幅速度と結晶の溶解速度との二者により決るのであつて其の内、後者が溶解度 (H_s に相当) に關係するのである。後者の小なるものは吸湿層最外面の水溶液が稀薄となり外気中の水蒸気張力と釣合ふに到るから吸湿速度が少となつてくるわけである。硝酸アンモンに食塩を混合した場合吸湿速度が著しく大となる原因は主として β が硝酸アンモン又は食塩単體の場合の数倍になる事にあることは表2の数値から明である。 β が大となる原因は異種イオンの相互擴散に依り相互の結晶缺陷の起るのを促進しこの爲大結晶の微結晶への崩壊も促進され溶解速度が迅速になるものと思はれる。食塩の含有量を 10, 8, 6, 4, 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25% にした場合も吸湿特性は實驗誤差の範囲内で殆ど變化なく 0.5, 0.25% の場合数%の吸湿量低下を示すのみであつた。食塩含有量が如くの如く 1% 以下の微量になつても硝酸アンモンの吸湿性増大に對し含有%大の場合と殆ど同じ効果を有する事實はこの場合硝酸アンモン結晶の格子缺陷の生成促進に依り吸湿が促進されると云う考方の一つの根據となり得るものと思はれる。

硝酸アンモンの結晶及び添加鹽類の先づ表面に近い處から異種イオンの侵入が起るが一旦侵入したイオンはイオン半径の差異等に依り本來の鹽類の格子に歪みを与えるから往々格子缺陷の生成を助成する。單一鹽の場合に格子缺陷を生ずるに要するエネルギー w_d に比し他種イオンとの交換に要するエネルギー w_e は遙かに小ですむ。之は解離反應は甚大のエネルギーを要するが交換反應は遙に少いエネルギーで起り得ることに相當する。結晶缺陷の数は $\frac{n}{N} = \gamma \frac{w}{w_d - w_e}$ に依り支配されるから w_e の減少に依り n は著しく増加する。

又 HNO_3 及び NaCl , NH_4Cl それぞれ單獨の場合の吸湿性は互に近いものであるが、 $(\text{NaNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl})$ 及び $(\text{NaNO}_3 + \text{NaCl})$ の混合物にすると單獨の吸湿量の倍近くの吸湿量を示す。即ち一般的に言つて吸湿性は構成イオンの吸湿性に對して加成性 Additivity が成立しないで加速性が表れる。

本研究に於ては硝酸アンモンの吸湿性を促進する添

加鹽の効果を検討したが之と同一の解析方法を利用して硝酸アンモン防濕濟の機能を論ずることが出来るがそれに付ては別に報告する。

文 献

- (1) 日野熊雄：工火協誌，本號 142 頁
- (2) 日野熊雄：硝酸アンモンの吸湿機構，工火協誌 昭 22，12 月，8 卷 1，2 號 P. 25.

The Hygroscopicity of the Mixtures ($\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaCl}$)

By Kumao Hino and Takeshi Mitarai

The hygroscopicity of the mixtures which are composed of NH_4NO_3 and NaCl (from 50 to 0.25%) is greater than that of NH_4NO_3 alone by nearly 100%. The data of moisture absorption experiments with these mixtures were analysed by the general equation proposed by one of the authors.

The results show that the accelerating effect on hygroscopicity by added NaCl is mainly due to the promotion of dissolution velocity and to the reduction of effective water vapour tension in the outermost absorption layer. This rate-determining layer is not the saturated solution as has been generally assumed in older theories of hygroscopicity.

The effective water vapour tension in this layer is in linear relation with that in the outer atmosphere. (1949, 4, 13)

粉體爆發に関する研究

(昭和 24 年 4 月 3 日受理)

足 田 強

(東京大學第一工學部火薬學教室)

第一報 粉體の浮遊性について

I 緒 言

粉體爆發が起る爲の基礎條件の一つは粉體が空氣中に散亂して粉塵雲を形成することであり、もう一つの條件は點火源の存在である。粉塵は煙霧質のなかでも特に不安定なものでそのため粉塵の物理化學的性狀の研究は甚だ立遅れており、現在我々は粉塵の浮遊性、帯電性及び爆發性の相互關係を知るに必要な資料は殆どない。

粉體の浮遊性は篩等で測つた粒度の他に運動状態に於て粒子間の凝集、反撥の原因となる粒子の帯電性に

よつて支配されるものであるから静止状態にある粉體の粒度は運動状態にある場合とは異なるものであり前者の値のみを以て浮遊性を論ずることは出来ない。尙この他に微粒子のブラウン運動があるがこれは粒子が 1μ 以上の場合には餘り活潑でないことから粉塵を構成する主要部分の粒子についてブラウン運動は餘り重要な意味を持たぬものと考えらる。

以上の見地より著者は粉體爆發反應の研究に先立ち試料の浮遊性と帯電性に關して二三の基礎的實驗を行い、若干の重要な知見を得た。