

又 H_2NO_3 及び NaCl , NH_4Cl それぞれ單獨の場合の吸濕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體の吸濕量の倍近くの吸濕量を示す。即ち一般的に言つて吸濕性は構成イオンの吸濕性に對して加成性 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濕性を促進する添

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：硝酸アンモンの吸濕機構，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)

疋 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。

粉體の浮遊性は懸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つ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。

II 実験の装置と方法

実験装置の原理はアメリカ標準局が粉體の分粒に用いた風簸法 (Air elutriating method) に據る。元來同法は粉體の分粒を目的とするものであるが同法では正確な粒子分別は出来ないのでつて寧ろ浮遊性の測定に適していることは後述する通りである。

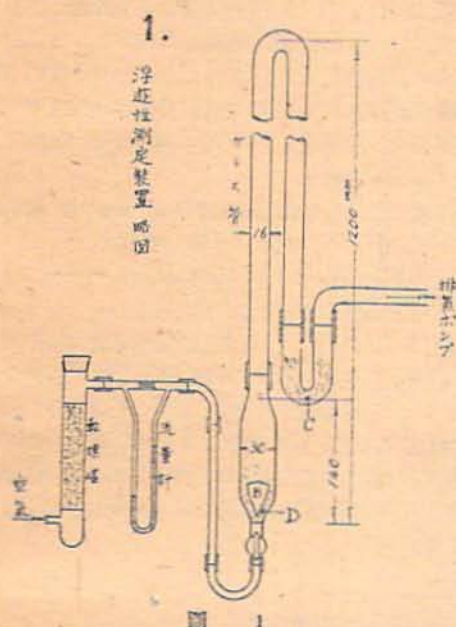


図 1

図1に装置の略図を示す。D部にある粉體は排気ポンプにより吸引された一定流速の空気により攪亂され、一部は浮昇して直立ガラス管中を上昇し、高さ 120 cm の頂上を超えた粒子は捕集管Cに集る。一定時間後の流出量を秤量して浮遊性を判定する。気流による粒子の散亂を成るべく均一にするため測定中D部に絶えず一定の打撃振動を與え又Dの内部にコルク圓錐Bを入れる。

流出量を元の粉體に對する重量%で表わす時の測定値の「ばらつき」は粉體の種類、量及び風量により異なるので一般的な事は云えぬが流出量 30%以上では±3%、流出量 10% 邊で ±1% 程度の實驗誤差は免れぬ。吾々の目的に對してはこの程度の再現性があれば充分である。

尙この測定により得られた浮遊性は其時の粉體試料に個有的のもので同一試料を數ヶ月貯藏しておくとその浮遊性は最早前のものと同じではなくなる。これは貯藏中粒子構成に變化が生じている證據である。

實驗に用いた風量の範圍は 0.5~6.0 l/min で直立管T中の平均風速に換算して 4.6~55.0 cm/sec である。本装置のT管中の最大風速 55 cm/sec に於ける Reynolds 数は 610 で亂流移行點より遙かに少く、又

層流成立迄の距離は $l=0.029 \times d \times Re=27$ cm (Schiller の式) であるから粉體の存在による亂れを考へてもT管の上部では層流が成立していると考えうる。粒子の落下速度が Stokes の式を改良した Ossen の式

$$V = \left(-\frac{3\eta}{r} \pm \sqrt{\frac{9\eta^2}{r^2} + 3D_2(D_1 - D_2)gr} \right) / \frac{9}{4} D_2$$

cm/sec

[r , D_2 は粉體粒子の半径と比重, η , D_1 は空氣の粘度と比重] に従うものとし $D_2=2.65$, $r=200 \mu$ とし計算すると $V=3.8$ cm/sec 又 $r=50 \mu$ とすると $V=0.8$ cm/sec となる。本實驗では最低平均風速は 4.8 cm/sec であり、粉體の比重は多くは 2.65 以下で又半径は 40μ 以下であるから、全粉體は最低風速の場合でも既に全部浮昇し得ることになるが、實際には上の理論値より遙かに大きい風速を必要とする。これは管壁附近では風速が殆ど零になるためと、上昇中に帯電した粒子が相互に凝集して大きくなり沈降するからである。

従つて粉體の粒度分布を恒常的なものと考え且つ各粉子が夫々獨立に運動するものとして、「一定の氣流には或る一定範圍の粒度の粉體が乗つて上昇し得る」ものとする假定は成立しない即ち風簸法によつては分粒は行い得ず單に粗粒の除去が可能のみであることが分る。

III 實驗結果

實驗 1 炭塵の流出速度

炭塵 Cv (附表1参照) 200# 全通 5g を取り風量 0.68 l/min にて 10 分間の流出量を秤る。此の操作を 23 回に互つて繰返し、時間と積算流出量の曲線を求め圖 2, A を得た。

この曲線は

$$W = A(1 - e^{-kt}) \dots \dots \dots (1)$$

なる實驗式にて良く表わされる。即ち流出量Wは最初大きく、時間tの経過と共に次第に飽和値に近づいて行く。

實驗 2 風量と流出量 (分粒)

低い風速で浮遊し得る粒子の大部分を除いた後漸次、風量を大きくして同様の操作を行い、各風量に對する積算流出量を測れば粗な意味に於ての粒度分布を知り得る管である。

炭塵 Cv についての測定結果を表1に示す。

	I	II	III	IV	V	VI
風量 l/min	0.68	1.09	1.46	1.79	2.05	3.07
流出量 %	28.60	36.38	45.79	55.03	62.43	81.68

(残りは壁に付着)

この結果は圖 2B に示した。かくして一塵粒子を六

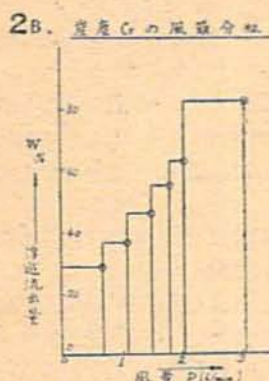
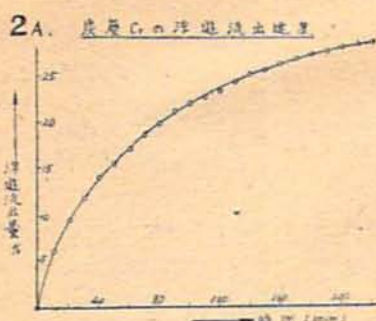


圖 2

群に分粒したが、これ等を顕微鏡で検査した所は概ね 30μ 以下 \square は 50μ 以下 ∇ は 70μ 以下と粗粒の分離は略行われているものと見ることが出来るが 10μ 以下の微粒子は各部分共に相當残つており、粒子の箇數から見ればその數は粗粒子より遙かに多い。即ちこの方法では正確な粒度分布の測定は望み得ない。

實驗 3 各種粉體の浮遊性

實驗 1, 2 及び其他の豫備實驗より「風竈法を用い或る風により浮遊し得る粉體量を比較することによつて粉體の浮遊性能を知りうる」ことが分つたので、約 30 種の粉體を 200 目以下に篩分し乾燥した試料各 5g を各風量で 5 分間流出させてその量を秤り、風量と流出量の曲線を求めた。

その結果これらの曲線は風量を P (l/min), 流出量を W (重量%) とすると、一般に實驗式

$$W = k \cdot P^n \quad (k, n \text{ はある定數}) \dots\dots (2)$$

で良く表わされることを知つた。〔註〕

定數 k は $P=1$ における流出量を表わすものであるが浮遊性は更に n によつても影響されるからこゝでは $n \times k$ を浮遊性を判定する爲の目安とする。その物理的意味は (2) 式を微分した $dW/dP = k \cdot n \cdot P^{n-1}$ より明かである。即ち $n \times k$ は $P=1$ における微分流出量即ち單位風量増加による流出量の増加を示すものである。

表 2 粉體試料の浮遊性

(室溫 $18 \sim 21^\circ\text{C}$, 乾燥氣流, 試料粒度 200 目 全通各 5g)

No.	粉 體	顯微鏡で見た 粒度及分布狀況	5 分間の浮遊流出量 W%				$W = k P^n$			肉眼で見た 凝 集 性
			風量 P l/min				k	n	$k \times n$	
			1.01	2.05	3.01	4.0				
1	錫	1~20 μ 均一	12.0	38.0	55.0	-	12.0	1.69	20.4	小(發煙性大)
2	澱粉	1~20 μ 均一	7.0	17.8	30.5	45.0	8.5	1.8	15.3	小()
3	黒色木炭	1~100 μ $30 \sim 60 \mu$ 多し不均一	6.2	18.5	35.0	45.0	6.2	1.57	9.8	小
4	醋酸アルミニウム	1~10 μ 極均一	6.0	16.8	30.5	47.0	6.0	1.54	9.3	小(發煙性大)
5	滑石	1~30 μ 均一	5.0	15.0	27.5	42.0	5.0	1.58	7.9	小()
6	酸化カルシウム	5~10 μ 極均一	5.0	14.1	26.1	33.0	5.0	1.53	7.7	中
7	炭塵 Cv	1~100 μ 不均一	4.6	14.2	24.3	40.5	4.6	1.57	7.2	中
8	アルミニウム	1~40 μ 均一	-	13.1	19.8	32.5	5.2	1.33	6.9	小
9	褐色木炭	5~50 μ $\sim 20 \mu$ 多し不均一	5.0	13.5	22.5	33.0	5.0	1.37	6.8	中
10	活性炭	—	5.0	12.8	21.0	29.7	5.0	1.33	6.7	中
11	白陶土	1~20 μ $\sim 5 \mu$ 多し均一	3.6	11.5	23.5	38.0	3.7	1.64	6.0	中
12	水酸化カルシウム	5~10 μ 極均一	3.3	11.0	22.5	36.5	3.3	1.73	5.7	中
13	酸性白土	1~10 μ 極均一	2.5	10.8	26.2	44.0	2.5	2.12	5.3	中
14	銅	1~30 μ 均一	2.8	9.5	17.0	28.0	2.9	1.73	5.0	小

〔註〕 風量小なる時 ($P < 1$) は塵えの付着量が相対的に多くなるので W は (2) 式に相對する値よりも少くなる、又風量大なる時 ($P > 4$) 或は W が 40% 以上になると試料の粒度分布による影響が大きく表れ、少量の試料では流出量は最早風量に比例して増加しなくなるから當然 (2) 式の要求する値より小となる。従つてより大型の装置で多量の粉體を用いて實驗すれば (2) 式への適合性は更に良好となるであらう。

15	デイトロナフタレン	10~50 μ	稍不均一	2.2	7.8	15.8	19.7	2.2	1.73	3.8	大(粗粒化)
16	木粉	10~70 μ	不均一	2.7	7.1	11.9	17.0	2.8	1.32	3.7	中
17	油類	—	—	—	6.0	9.6	14.0	2.5	1.24	3.1	大
18	アンストラセン	20~60 μ	稍不均一	—	3.5	7.1	12.5	1.0	1.80	1.8	大(粗粒化)
19	珪藻土	1~40 μ	稍不均一	—	3.0	5.5	7.8	1.1	1.34	1.5	大(粗粒化)
20	無水フタル酸	5~200 μ	不均一	—	2.5	4.5	7.5	0.84	1.60	1.4	中
21	酸化鐵	1~20 μ	均一	—	2.0	5.0	10.9	0.4	2.3	0.9	大
22	酸化亜鉛	2~10 μ	極均一	—	2.0	5.0	10.2	0.4	2.3	0.9	大
23	小麦粉	5~40 μ	稍不均一	—	1.6	4.0	7.0	0.4	2.06	0.8	大(粗粒化)
24	硫黄	10~30 μ	稍粗粒均一	—	1.5	4.3	9.0	0.3	2.54	0.7	大
25	ナフタレン	20~70 μ	粗粒	—	—	—	0.9	—	—	—	大(壁付着)
26	ピクリン酸	10~100 μ	不均一	—	—	—	0.6	—	—	—	大

測定結果の概要を表2に掲げその内の数例について log W-log P 曲線を圖3に示す。

表2に見る如く顕微鏡で粗に見積つた粒度と風箪法で測つた浮遊性との間には平行關係は存在しない。例えば石炭、木炭等は粗粒子を多く含むけれども、粗粒子の少い小麦粉、珪藻土等より遂に浮遊性が大きい。又ある種の粉體は風を受けると段々凝集して大粒となり遂には數 mm の粗粒に迄生長するのを見た(珪藻土、小麦粉、アンストラセン等)。又ナフタレンの如く壁に固着して遂に一塊になつてしまうものもある。この場合は昇華が凝集を助けているものと思われる。

3. 各種粉體の浮遊性

$$\log W - \log P = AK \quad (K=4P^2)$$

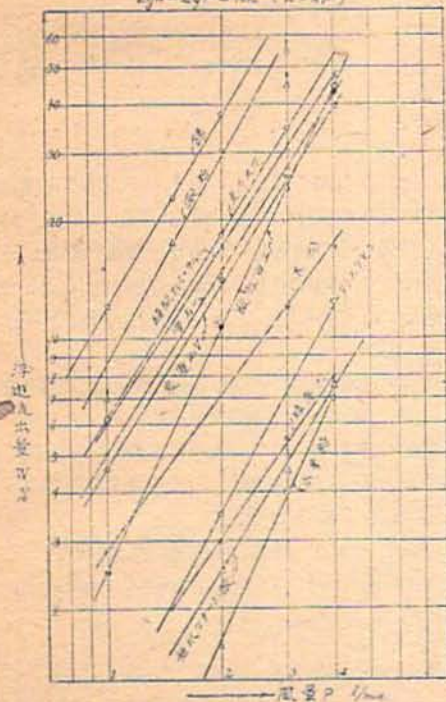


圖 3

以上の實驗により、粉體の浮遊性を決定する第一因子は静止状態における粒子の細かさではなくて浮遊状態における「細かさの持続性」即ち凝集の難易であることを知る。

實驗4 二成分系粉體の浮遊性

粉體は粒度を異にする粒子の混合物であるから粒度分布が變れば當然浮遊性も變化する。異種の粉體が混合された時には粒度分布が變るからその影響も受けるけれども表面の物理化學的性質の變化は更に大きい影響を與えるであろうと推定される。

異種粉體の撒布による粉塵發生の防止は實際にも重要な問題であるが、從來これを物理化學的に研究した例を知らぬ。

著者は實驗3と同一の方法を用い、豫め一定の割合に混合した粉體の浮遊量を測定した。

炭塵(Cv)と酸性白土の混合物に夫々風量 P=2, 3 及び 4 l/min の氣流を5分間通じた時の流出量を測定した結果、混合比-流出量曲線圖4を得た。

異種成分が浮遊性を著しく減少させておけることは明かである。此際浮遊流出して來た混合粉體を分析し始

4. 二成分系粉體の浮遊曲線(1)

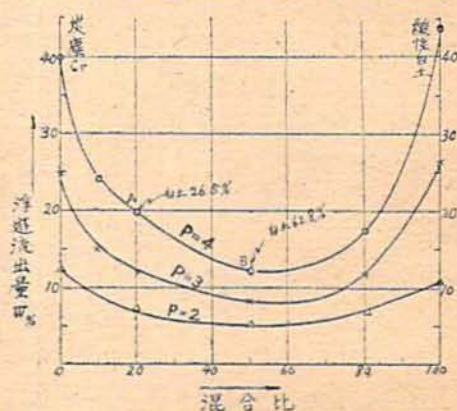


圖 4

めの混合比と比較した所圖4の二點A及びBに示した如く浮遊性の大きい成分(酸性白土)の方が若干多い割合で流出している。この場合炭塵中の比較的粒大粒子の表面に白土の微粒子が付着して凝集するため、浮遊性が減少するものと見ることが出来る。

次に炭塵に硫酸アルミニウム、澱粉を各種の割合に、錫、黒色木炭、滑石、白堊、及び無水フタル酸を夫々50%混合した時の流出量W%を風量P=4l/minに於て測定した所圖5に示す結果を得た。尙圖5に酸性白土と滑石の各種混合物及び酸性白土と白陶土の50%混合物に就ての値をも示した。炭塵の浮遊性に對する添加物の抑制効果を圖5について見ると、浮遊性を著しく抑制する一群の粉體と餘り抑制効果の無い一群とがあることが分る。

所か面白いことには後者のグループに屬する粉體同志の混合物の浮遊曲線を測定した結果圖6に示す如く

5. 二成分系粉體の浮遊曲線(II)

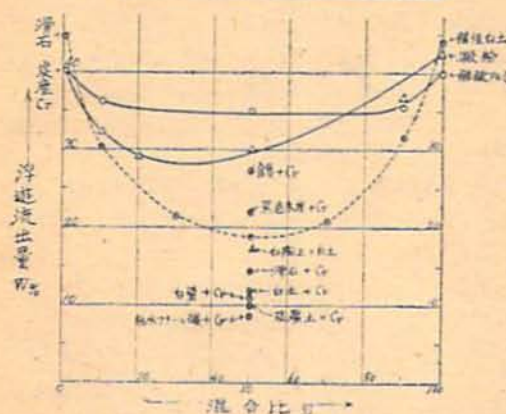


圖 5

6. 二成分系粉體の浮遊曲線(III)

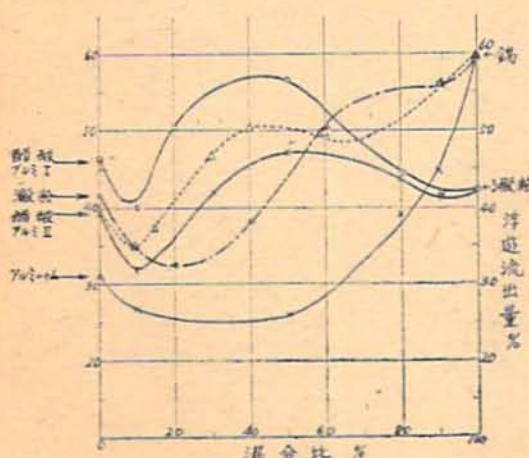


圖 6

中央部で極大を持ち、兩端附近で極小を持つ特異な形状を示すことを知つた。圖中硫酸アルミ(I)は200ミ篩を最初の内に通つた部分、同(II)は後に通つた部分で(I)の方が微粒子を多く含んでいる。尙アルミニウム-錫系では極大のない滑らかな曲線を得たが、これはアルミニウムが比較的粗な粒子を多く含む爲であろうと思われる。

かくの如く二成分系の浮遊曲線は滑らかな懸垂線状のもの中央で極大を持つものと二種類ある。この原因についての考察は次章で詳述するが、粉體粒子の帯電性が浮遊の安定度を支配している重要な因子であることが推定される。これらの現象は丁度液體コロイドの凝結と良く似ているからである。

實驗 5 粉體の浮遊性に對する空氣の湿度及び温度の影響

今迄の實驗は温度 18~21°C 乾燥氣流による測定値である。乾燥空氣の代りに 20°C の水を通りその湿度における飽和水蒸氣を含んだ空氣で實驗 3, 4 と同様の測定を行つた結果表 3 及び 4 を得た。

表 3 濕空氣による粉體の浮遊量(W%)

(風量, P=4l/min; 流出時間, 5min, 温度 20°C)

	炭塵 Cv	アルミ ニウム	黒色 木炭	滑石 アルミ	澱粉	酸性 白土
乾空氣	40.5	32.5	45.0	47.0	45.0	48.0
濕空氣	40.8	33.1	32.0	13.9	27.9	14.8

表 4 濕氣による混合粉體の浮遊量(W%)

條件上と同じ

粉體 (混合比)	炭塵+ 白土 (1:1)	炭塵+ 黒色木炭 (1:1)	炭塵+ 白堊 (1:1)	炭塵+ 澱粉 (1:1)
乾空氣	12.3	22.0	11.5	30.0
濕空氣	10.9	16.3	11.3	31.0

表 3 に明かな如く石炭、アルミニウム等水に濡れ難い粉體では空氣湿度の影響は殆んど無く、澱粉、白土等水を吸着し易い親水性の粉體では濕氣の存在により浮遊性は著しく減少する。炭塵に他成分を混合した表 4 の場合には混合の影響が強く表われ濕氣の影響は餘り著しくない。

次に空氣温度の影響を見る爲乾燥塔を通つた空氣を長さ 1m、徑 16mm の石英管(内部にガラスウールを充填し外部よりニクロム線にて加熱する)を通して加熱し吹込口に温度計を封入して一定温度の空氣を送る。測定結果を表 5 に示す。

表 5 加温空氣による粉體の浮遊(W%)

(風量 P=3.1l/min, 流出時間 5min)

吹込直前部の 空氣温度	21°C	35°	45°	56°	73°
炭塵 Cv	30.9%	27.0	22.8	21.6	20.3
澱粉	30.7	-	26.7	-	25.6
酸性白土	28.4	-	21.9	-	18.8

何れの粉體も氣流温度が上昇すると凝集性が増して浮遊しにくくなる。

IV 成 果

1) 粉體が風によつてある高さ迄浮遊して来る量Wと時間tの間には實驗的に

$$W = A(1 - e^{-kt}) \dots\dots\dots (1)$$

の關係が存在する。粉體の浮遊をコロイドの擴散と同様に考えた場合この關係式はどの様な形になるかをしらべて見よう。今ある強さの風で浮遊上昇しうる粒子の濃度が最初底部で c_0 でありこれが擴散法則に従つて擴散し、ある高さlにおいて粘い壁に付着して濃度が0になるものと考え、擴散式 $\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2$ を解く、初期條件を $x=0$ で $(\partial c / \partial x) = 0$ 、 $x=l$ で $c=0$ 、又 $t=0$ では $0 < x < l$ に於て $c=c_0$ 、 $l < x < \infty$ に於て $c=0$ とすると

$$c = \frac{c_0}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{m} e^{-D \left(\frac{m\pi}{l}\right)^2 t} \cos \frac{m\pi x}{l},$$

$$\sin \frac{m\pi x}{l}; \left(m = \frac{2n+1}{2}, n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots \right)$$

第二項以下を無視して

$$c = c_0 e^{-\frac{Dx^2}{4t}} \cos \frac{\pi x}{2l}; \left(k_0 = \frac{2}{\pi} \sin \frac{\pi k}{2l} \right)$$

dt 時間の流出量を dw とすると $-D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=l} dt$ が流出量であるから

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\pi D k_0 c_0}{2l} e^{-\frac{Dl^2}{4t^2}} = f \cdot e^{-kt}$$

この式を積分すると上記の實驗式(1)と同型になる。即ち上昇氣流中の粉體の浮昇はコロイドの擴散法則より導かれる式と同型の式で表わしうることを知る。

2) 風量 P (又は風速) と浮遊量Wとの間には一般に $W = kP^n$

なる關係式が成立つ。定數k及びnは一定の粒度分布を持つ粉體に固有の値で、kの大きい粉體は弱い風によつて容易に浮遊上昇する、nは通常1~2.6の値を持ちnの大きい粉體は強い風の時に良く浮遊する。従つて一般にnの大きい粉體は凝集性が大きい。

3) 氣流の温度が上昇すると粉體は凝集性を増して浮遊し難くなる。これは温度上昇により粉體粒子の帯電量が増す爲異種符號帶電粒子間の凝集性が増すこと

と、粗粒子の電荷が微粒子に逆の電荷を誘發する作用が強くなる爲であると考えられる。Smolkowski, Patterson (はブラウン粒子の凝集を擴散理論より論じ凝集速度が絕對温度に正比例することを述べている。粉塵の場合も温度が上げば熱運動のエネルギーを増し凝集衝突の機會を増すがこれは上述の帶電性と密接な關係がある。

4) 氣流中の温度は親水性の粉體の浮遊性を著しく減少させるが、疎水性粉體の浮遊性には餘り影響はない。親水性粉體では表面に水分を吸着することにより帶電性を減じ、同種荷電の反撥による粉塵の安定性を喪い、水分子を介して粒子凝集が増すためであろう。

5) 異種粉體を混合すると粉體の浮遊性は一般に減少する。これはコロイドの凝結と同様に電荷の中和が起る爲であろう。併しある種の粉體混合物では中間部で却つて浮遊性が增大することもある。これらに就ては次報で詳述する。

6) 炭塵に酸性白土、滑石、白堊(石灰岩粉)等を混合するとその浮遊性が著しく抑制されると云う實驗結果は炭坑に於て炭塵爆発を防止する爲一般に行われていた岩粉撒布法が炭塵の浮遊を抑制すると云う見地からも極めて有効であることを實證するものである。従來は岩粉の効果は熱吸収に基く火焰の阻止にあるものとし、浮遊の抑制と云う見地からは眺めていなかった。

尙又温氣は炭塵の浮遊を抑える効果が少ないから水撒布を行う時は充分の量を炭塵に滲透させなければならない。

7) 粉體の浮遊性を支配する因子としては静止状態の粉體の粒度が重要なのではなくて、浮遊状態になつた時の「細かさの持続性」即ち「凝集し難さ」が一義的なものであることを明かにした。Andersenは陶土粉の浮遊實驗に於て、微細な粒子が必ずしも浮遊し易いのではなくてある適當な粒度の粉が最も浮遊安定度が大きいことを述べている。これはその時に最も凝集し難い條件が充たされるものと考えられる。或る程度以下の微粉ではブラウン運動が盛んで凝集の機會が多いことからこれは當然豫想される現象である。

第二報 粉體の帶電現象に就て (浮遊性に關連して)

I 緒言—従來の研究結果

粉體が空氣中を浮遊する時その表面に靜電荷を帯びる現象は古くより知られている。

砂糖、澱粉工場等ではこの靜電荷が蓄積されて放電し粉體爆発を惹起した事例も數多く工業的にも重要な

問題であるが、測定するのが困難で現在甚だ漠然とした知見しか得られていない。

主な文獻としては1901, Knoblauch, 1913 Rudge, 1923, Jaecker & Beyersdorfer, 1926, Whitman, 1927, Böning, 1929, Walther, 1939, Nuckolls, 1948, Saito の諸氏に依る研究を擧げる事が出来る。

Rudge氏は負電網の圓筒中を粉體を通過させた時の網の電位を測定し、帯電の符號は粉體の化學的性質により定まる事を述べた。そして表面電荷の生成は異種物質(この場合は壁と粉體)間の接觸と摩擦に基づくものと考えた。併し Rudge氏の云う化學的性質と帯電符號に就ての一般則には例外が多く、Walther, Franke氏の測定と一致しない點もあり、更に帯電が異種物質の相互摩擦により生ずるとなす考は、後に Böning氏の實驗により否定せられた。

Böningは同種粒子(化學的に純粋な物質も含めて)の相互摩擦により帯電量が増加する事、そしてそれは主として粒子粒度従つて質量が異なる二粒子の衝突に原因するものと推定した。Böning氏の考えた機構は次の如くである。一般に微粒子表面は緩く結合した電子層で被はれており、従つて負電荷を帯びている。若し微粒子と粗粒子の衝突が起ると微粒子は激しく反撥され飛ばされる、その時自己の電子層を粗粒子に奪はれ自らは正電荷の性質を帯びる。同じ大きさの粒子が衝突した時は互に電荷を交換するのみで符號の逆轉は起らぬ。

(8) Whitman氏の測定によれば、粉塵中には常に正、負、及び中性粒子が混在しており、正負粒子の比は粒度分布が相當の影響を與える事が分つたが、微粒と粗粒は必ず符號を異にするか否かは決定されなかつた。

以上の如く粉體の帯電現象は尙甚しく資料不足で理論も未完成であり、粉體摩擦に帯電が持つ關係も極めて不明瞭である。著者は前報で得られた浮遊性に關する知見を補い、その帯電性との關係を探る目的から粉體帯電に關する二、三の基礎實驗を行つた。

7. 帯電量測定装置略図

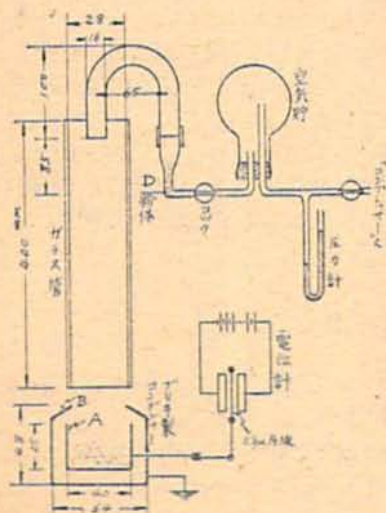


圖 7

II 實驗の裝置と方法

圖7に裝置の概要を示す、D部に粉體を入れ一定壓力(18 cmHg)の乾燥空気を送つて浮遊散亂させ、ガラス管中を約70 cm通過した後受器に落下させる、受器ABはブリキ箱でBは接地、Aは電位計に接続する。このAB蓄電器の容量は0.000046 μFである。

電位計は理研B型マイクロフォトメーター附屬のものを應用した。電壓感度1ボルト、感量50ボルトである。電位計の内部はP₂O₅にて乾燥し濕氣の影響を防いだが、他の測定部分は温度8~11°C、湿度75~80%の室内條件に保つた。電位計の振れと電壓の關係は豫め測定してあるから、A中の粉體量を秤りその時の電位計の振れを讀んで帯電の符號と荷電量を求める。

III 實驗結果

實驗6 各種粉體の帯電

測定結果の數例を表6に示す(炭塵を除く)

表6 各種粉體の帯電量と符號

(試料 特別のもの以外は200#全通の乾燥試料、室内温度8~11°C、湿度75~79%)

粉	體	粒度	重量 mg	電 壓 V
澱	粉	<200#	20	+30
			8	+8
小	麥	粉	32	+13
醋	酸	アルミニウム	18	+18
			8	+13
ア	ン	ス	25	+32
			20	+36
酸	化	カルシウム	18	+25
ナ	フ	タ	95	+21
活	性	炭	33	+11
黒	色	木	107	+48
			69	+21
			33	+10
褐	色	木	24	+45
			19	+24
木	粉	粉	38	+30
			26	+16
硫	黄	粉	147	+23
			60	+15
海	藻	粉	59	+16
マ	グ	ネ	35~65#	+16
			65~100#	+6
			35	+13
			16	+6
錫		<200#	28	+24
ア	ル	ミ	>65#	+5
			150~200#	+39
			<200#	+11
グ	ラ	ハ	9	+9
			7	+9
グ	ラ	ハ	100	±0
			50	±0

粉體	粒度	重量 (mg)	電壓 (V)
滑石	<20C#	8	-24
		4.8	-11
ヨードカリ	φ	68	-30
デニトロナフタレン	φ	33	-10
無水フタル酸	φ	276	-52
		89	-14
		26	-2
白陶土	φ	7.5	-40
酸性白土	φ	71	-43
		56	-39
酸化鐵	φ	31	-32
白堊	24~40#	150	-21
		126	-18
	46~100#	123	-24
		114	-26
	100~150#	53	-31
		31	-17
		23	-14
	150~200#	37	-21
		36	-24
		25	-20
	<200#	77	-34
		66	-25

測定値は毎回粒子の散亂状況により可成り變動するが符號は一定している。表6の結果を Rudge 氏の一般則と比較すると良く合はぬ。例えば彼は金屬及びその酸化物の粉末は常に負に帶電すると云うが著者の測定では正のものもある等。

このことは粉體の帶電は實驗の條件により正負何れの符號をも取りうることを示すものと推測される。Rudge 氏の云う如く「帶電の符號がその化學的性質によつてのみ定まる」ものでない事は更に實驗7により明かとなる。

實驗7 炭塵の帶電と粒度の影響

5種(附表1)の炭塵に就て粉體量と帶電電壓の曲線を求めた所圖8の結果を得た。

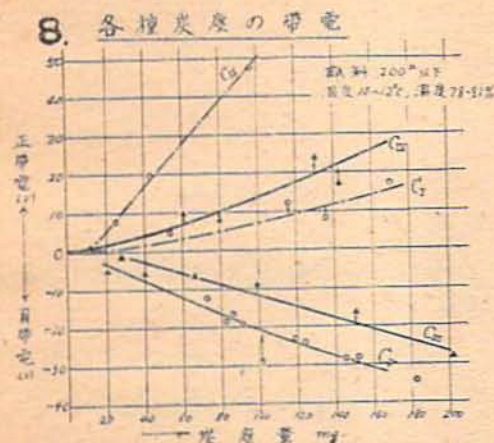


圖 8

von Walther, Franke⁽¹⁰⁾ 氏によれば「褐炭塵は常に負に帶電し Bitumen 含量の多い程帶電量は大きい」と述べてゐる。圖8の結果は略々揮發分含量の多い炭塵程負の荷電量が大きいことを示しているが CII, CIV, CI は常に正に、CIII, CV は常に負に帶電する、而も粉體量の少い時は正負の符號は時々逆轉することがある。この5種の炭塵の浮遊性を實驗3の方法により測定した所浮遊性の大なる順として

$$C_{II} > C_{IV} > C_V > C_{III} > C_I$$

を得た。圖8の帶電順位とは完全には一致しないけれども CII 及び CIV は浮遊し易い微粒子を多く含むことは確かである。これらのことより推察して、炭塵中の微粒子は正に、粗粒子は負に帶電していることが推定される。そこで CV 及び C3 を標準塵により丁寧に篩分した各粒度の炭塵に就て測定を行つた所圖9の結果を得た。圖中 CV-smoke とあるのは CV を落下させた時粉塵となつて速く逸散した超微粒子(約 1μ以下)のみを集めた試料である。

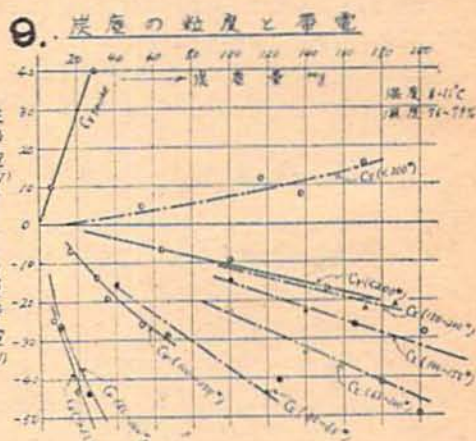


圖 9

圖9の結果は極めて明白に「粉體の帶電はその粒度により顯著な影響を受ける」ことを明白に示している即ち炭塵の中粗粒部分は負に微粒部分は正に帶電する。

尙表6白堊の場合は粒度の影響が炭塵程明白でなく測定誤差も大きいのは白堊の凝集性が大で浮遊状態が毎回變動する爲と思われる。

参考の爲食鹽粒子を粉碎した場合の帶電を測定し、表7の結果を得た。

表 7			
NaCl	徑(mm)	重量(mg)	電壓(V)
NaCl	0.7~1.5	30	-3
		110	-10
NaCl	0.1~0.5	146	+27

即ち食鹽に於ても微粒子は正方向に帶電が移行する

ことを示している。

従て、粉塵系の帯電を正しく把握する爲には正負粒子の分布状況を測定する必要があるが、この正確な測定法はまだ提案されておらぬ。

著者の方法では、受器内で中和が行われた後の残存電荷を測つておることになる。

尙微粒子が粗粒子表面に付着し易い現象もこの帯電性の差異により理解しうるであろう。

表9に示した各粉塵の帯電と表2に示した浮遊性との間には殆ど相関性が見られない。これは上述した如く、帯電測定法の不備に基くものであつて、浮遊状態の時の帯電が測定出来ればそれは浮遊性と密接に関連している筈である。

併し乍ら、著者の帯電測定法によつても帯電性の異なる粉塵の混合物ではこの關係はより明瞭に現れることが期待される。

實驗 8 二成分系粉塵の帯電

著しく正に帯電する炭塵 Cv smoke に、負に帯電する酸性白土を混合すると混合物の帯電は圖 10 曲線 (I) に示す如く明白な電荷の中和が生じている；50% 混合物では完全な中和が行はれ電荷は殆ど零となる。又 200# 以下の炭塵 Cv に酸性白土を混じた場合、

或ひは滑石と酸性白土を混じた場合は圖 10 (II) 及び (III) に示す如く實驗 4 圖 5 の浮遊曲線と全く相似的な帯電曲線を得た。何れも負に帯電する粉塵の混合物であるがその中には正帯電の粒子も多少含まれているであらうことは前述した通りであつて異種粉塵の混合により荷電の平衡状態が變化し中和がより完全に行われるものと思われる。尙又圖 6 に示した特異な浮遊曲線を持つ粉塵系の帯電は圖 10 (IV) 及び (V) の曲線に示す如く混合の最初は帯電量が減じ中央で上昇する曲線を示し浮遊性と帯電が完全に平行性を保つことが明かとなつた。

IV 混合粉塵の浮遊特性に就ての理論的考察

混合粉塵の浮遊帯電曲線の模型圖を圖 11 (A) 及び (B) に示す。(B) e-d の曲線は電荷の絶対値を採れば (A) の e-d と同形になる。この曲線の形は結晶の混合物の自由エネルギー曲線と甚だよく似てゐる。圖 11 (C) は Slater⁽¹⁴⁾ による自由エネルギー曲線である。

10. 混合粉塵の帯電

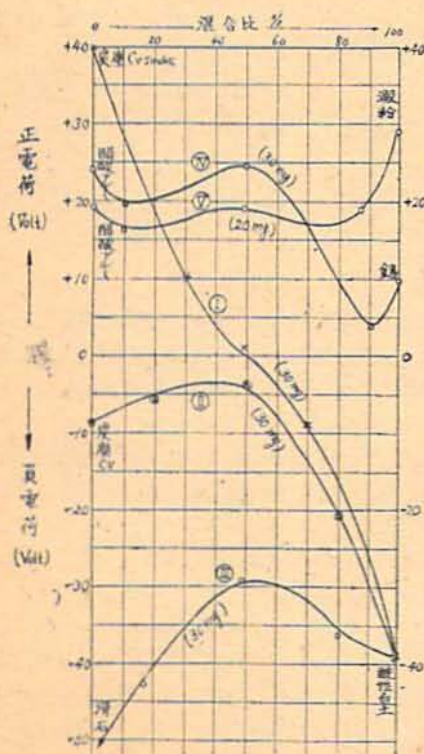


圖 10

11

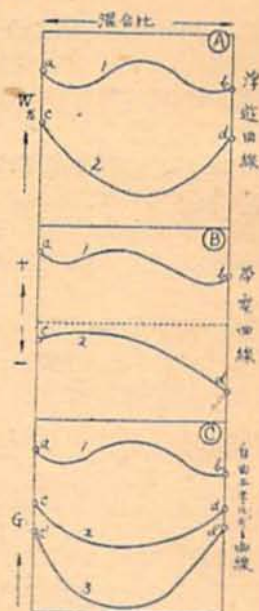


圖 11

この曲線は次の理論式に従ひ模型的に描かれたものである。

$$A = G = \frac{Ns}{2} \left[x E_{aa} + (1-x) E_{bb} + x(1-x) \left\{ E_{ab} - \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2} \right\} \right] +$$

$$NkT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + f(T) \dots (a)$$

A は Helmholtz の自由エネルギー、G は Gibbs

の自由エネルギーで固体に於ては $A \approx G$, a, b 二種粒子が x と $(1-x)$ の比に混合され全粒子の数が N で、1粒子に隣接する粒子の数を S とする。 a 粒子が隣接し合う数は $Ns x/2$ でクーロン力が隣接粒子間のみ作用するとその全エネルギーは $E_{aa} \times Ns x/2$; 同様にして $E_{bb} \times Ns(1-x)/2$ 及び $E_{ab} \times Ns x(1-x)$ の三者を加えると (a) 式右邊第一項の内部エネルギーに當る式となる。第二項は混合エントロピーに基く項であり第三項は比熱及びエントロピーに基く温度函数項である。圖 11 (II) の 1, 2, 3 何れの場合にも最初 G が減少するのは (a) 式の第二項エントロピーの對數項に基くものである。混合により粒子間の力關係に變化の生じない時は 2 の曲線の如く混合エントロピーの影響のみの曲線となるが、 $E_{ab} > \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2}$ の場合即ち

ab 粒子間の斥力 (E_{aa} , E_{bb} 等は引力を負値にとる) の方が a 又は b 粒子同志間の斥力の平均よりも大きいと (a) 式第一項中の第三項が大きくなり中央部で G の増大を來す。 $E_{ab} < \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2}$ の場合は ab 粒子間の引力が大きいため (a) 式第一項中の第三項は負となり圖 11 (II) 3 に示す如く中央部で G は更に低下する。

固体結晶に就て與へられたこの考えを粉塵系に適用して見よう。今粉塵が氣流に乗つて浮遊し粉塵系を作つて、ある瞬間を固定して考えると、その系は正負に帯電した粒子がある平衡を保つて存在しているものと考えうる。そして粒子間に作用する力がクーロン力のみであるとすれば、粉塵系を結晶中に於る原子配列に相似して考える事が可能であらう。勿論これは粉塵系を理想化して想定した場合であるからその内部エネルギーや自由エネルギーは固体の如く明確に數式化することは困難であらうが、異種粉塵の混合の影響のみを抽出して定性的に考える場合には固体結晶の場合と類似の考察が許されるであらう。

但し粉塵系は壓縮膨張が容易であるから Helmholtz の自由エネルギーは (a) 式で與えられるが Gibbs の自由エネルギーはこれに PV 項即ち静電壓力 P に抗して粒子間距離 r を増減するための仕事を加えねばならぬ。今粒子の電荷が全部 e であるとすると $E_{aa} = e^2/r$, a 粒子の全體に就ては $Ns e^2/2r = A$ がクーロン力による全エネルギー、これを微分して、

$$dA = -\frac{Ns}{2} \cdot \frac{e^2}{r^2} dr;$$

又一方膨張の仕事は次の形にも表しうる

$$dA = -PdV = -\frac{4}{3}\pi r^3 Pdr \quad (V = \frac{4}{3}\pi r^3);$$

$$\therefore P = \frac{Ns e^2}{8\pi} \cdot \frac{e^2}{r^4}$$

これは a 粒子が系に與える静電壓力を表す。その爲の

PV 項は

$$(PV)_{aa} = \frac{Ns e^2}{8\pi} \cdot \frac{e^2}{r^4} \times \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{Ns e^2}{6} \cdot \frac{e^2}{r};$$

bb, ab 間のエネルギーも全く同様に計算されるからこれを (a) 式に加えると

$$G = \frac{2Ns}{3} \left[xE_{aa} + (1-x)E_{bb} + x(1-x) \times \left\{ E_{ab} - \frac{E_{aa} + E_{bb}}{2} \right\} \right] +$$

$$NkT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)] + f(T) \dots (b)$$

となり (a) 式と同形の式を得る。従つて (b) 式は模型圖 11 (c) で表し得るから (a) 式と同様の推論が可能である。即ち異種粉塵を混合すると系のエントロピーが増し無秩序度が増すから自由エネルギーは減少する、この混合エントロピーの影響に加えて粒子間の静電引力項の變化により系の自由エネルギーは或る場合には中央部で極大を示し他の場合には懸垂線となることは圖の如くである。

混合物の尖々の成分が持つ自由エネルギーの和よりも混合物の自由エネルギーの方が少い時は混合系は「より安定」な系であつて異種粒子の親和性が高いことを示し、それは電荷の中和を伴つて凝縮するから、浮遊性も帯電性も減少する。

かくして混合粉塵の浮遊及び帯電曲線の形狀を自由エネルギー曲線から定性的に理解することが出来る。

V 帯電エネルギーと粉塵爆発

實驗 7 で得られた炭塵 Cv smoke の帯電 (27 mg にて +36V) に就てその帯電エネルギーを計算して見よう。先づ帯電が各粒子均一で全部正電荷を持つものとする。

帯電が重量に正比例するものと考えたと 1g で $1,300 \text{ V} = 1,300/300 \text{ e. s. u.} = 4.3 \text{ e. s. u.}$, 蓄電器容量は $46 \times 10^{-12} \text{ F} = 46 \times 10^{-12} \times 0.9 \times 10^{12} = 41.4 \text{ e. s. u.}$ であるから電氣量は $e \times V = 178 \text{ e. s. u.}$; 粒子の平均半径を 1μ とし比重を 1 とすると 1 箇粒子の重量は $4 \times 10^{-12} \text{ g}$ 即ち 1g は 0.25×10^{12} 箇の粒子を含む故 1 箇當りの電氣量は $7.12 \times 10^{-10} \text{ e. s. u.}$ 電子單位 e は $4.87 \times 10^{-10} \text{ e. s. u.}$ であるからこの場合炭塵の粒子 1 箇は約 $2e$ の電荷を持つことになる。この値は箕作氏が煙粒子に對して與えた $1e$ の値に近い。併しより強い風でより長い距離を飛翔すれば更に大きい電荷を持つに至ることは當然である。例えば

Jacker, Beyersdorfer 氏等は砂糖塵を徑 1mm の銅管を通し壓縮空氣で噴出して、1ヶ粒子當り 470e と計算された帯電電氣量を得ている。又通常の方法でも 100e 程度の帯電を與えることは容易である。

一粒子 $2e$ の電荷をもつ粉塵 1g の電氣エネルギーはこの場合

$$\frac{1}{2} CV^2 = \frac{4.3}{2} \times 176 = 391 \text{ e. s. u.}$$

$$= 3.9 \times 10^{-8} \text{ Joule} = 9.4 \times 10^{-6} \text{ Cal}$$

である。この電気エネルギーが爆発に際し全部熱エネルギーに変換されたとしても、爆発の傳播に有効な熱源となり得ないことは明白である。又若し Jaeger 氏の如く一粒子 470 e の電荷をもつとしても 1 g 當り 1 Joule に過ぎぬ。

従つて帯電は粉體の浮遊性を安定化する意味に於ては粉體爆発を助長する因子となるけれども、その電気エネルギーの開放によつて爆発傳播を容易にすると云う効果は一般には存在しないものと考えられる。従来帯電による爆発事故が屢々報告されるのは粒子一箇宛の放電に基くものではなく、粉塵の中に置かれた或る絶縁體が帯電粒子の通過により次第に電荷を蓄積して行き最後に大きな火花を生じてそれが一度に放電することは基くものであり、この意味で帯電は危険な點火源となり得るから粉體を扱う工場に於ては装置部分の電位及び地路に充分注意する必要がある。

扱て次に粉體の帯電による引力又は斥力が實際の粉體の運動にどの程度の力を與えるかを重力と比較して検討しよう。

20°C の空氣の粘度を $\eta = 1.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm. sec}$ とし粒子の落下速度が Stokes の法則 $f = 6\pi\eta rv$ に従うものとするとき重力による落下速度 v_1 は

$$\frac{4}{3} \pi r^3 g = 6\pi\eta rv_1$$

より求められる。但し粒子の比重を 1, 空氣の密度は無視する。粒子間に働く電氣的力はクーロン力のみであるとする (この際ファンデルワールス力は無視することが出来る)。荷電量を e とし粒子間距離を δ とするとクーロン力は e^2/δ^2 でこの力による粒子の運動速度 v_2 は

$$e^2/\delta^2 = 6\pi\eta rv_2$$

より求められる。今 v_1 と v_2 を $r = 1 \mu$ 及び 10μ の粉體につき、その濃度が 500 と 8,000 g/m³ の場合で荷電量が 2e 又は 100e なる場合につき計算すると表 8 を得る。

表 8

粒子半径 r	v_1 cm/sec	v_2 cm/sec			
		(濃度 500 g/m ³)		(濃度 8000 g/m ³)	
		荷電量 2e	100e	荷電量 2e	100e
10^{-3} cm (10 μ)	1.2	1.9×10^{-9} ($\delta = 1.25 \times 10^{-2}$)*	4.2×10^{-6}	7.5×10^{-9} ($\delta = 6 \times 10^{-3}$ cm)	1.9×10^{-5}
10^{-4} cm (1 μ)	1.2×10^{-2}	1.9×10^{-6} ($\delta = 1.25 \times 10^{-3}$ cm)	4.2×10^{-3}	7.5×10^{-6} ($\delta = 6 \times 10^{-4}$)	1.9×10^{-2}

* δ の算出には粒子が立方體の各點に配置するものと假定した。

表 8 の計算は確に餘りにも模型的でありすぎる。即ち粒子間隔を濃度より求めた點等は實際とは可成り隔るであろう。併し、この計算により、 10μ 以上の粒子では重力の影響の方が非常に大きいと云う事、クーロン力は微粒子が充分接近した時でなければ効果的ではないであろうことは容易に推定しうる。近接 2 粒子がクーロン力で更に接近してゆく際ファンデルワールス力が有効に作用し粒子凝集が完成されるものと思われる。以上の事よりも粉塵系が不安定な系であつて氣流のない所では直ちに沈降して了うことが分る。

VI 成 果

- 1) 粉體が浮遊する時帯電する現象が粉體爆発に於て果す役割を實驗に基き検討し評價した。
- 2) 粉塵系の帯電はその表面の化學物性質、粒度分布、及び散亂状況により支配される。微粒子は正方向に粗粒子は負方向に帯電量を増す傾向があるが一般に粉塵系は正、負及中性粒子の集合より成つている。
- 3) 帯電の電氣量は著者の測定では一粒子 2e 電子單位程度であり、たとえ條件が良くても數百の電荷を得たとしてもこのエネルギーは僅かであり全部熱エネルギーに

附表 1. 炭 塵 分 析

種 類	場 所	水 分 %	揮 發 分 %	固 定 炭 素 %	灰 分 %	燃 燒 質 Cal/g
炭 塵 CII	本 溪 湖 無 煙 炭	0.9	18.80	62.10	18.20	7,060
CIII	赤 柴, 第一斜坑三番層	3.08	33.49	49.07	14.36	7,810
CIV	赤 柴, 井 五 番 層	2.74	35.93	53.99	7.34	7,180
CI	大ノ浦三坑澤	2.21	39.10	42.20	16.50	6,380
CV	〃	2.50	40.10	51.30	8.70	7,940

ギーに變つても大した熱源とはなり得ないから爆発反應に直接影響するものではなく、粉塵系の浮遊性に關係すると云う意味で考えらるべきである。併しこの場合にも粒子の凝集又は反變は粒子が極く近接した場合のみ生ずるものであることを計算により明かにした。

- 4) 混合粉塵の浮遊性と帯電性は極めて密接に關連しており、異符號に帯電する粒子を混合した場合電荷の中和を生じ帯電量は減じ浮遊性も減少する。これは粉塵の發生を防止する爲の有力な指針となる。
- 5) 混合粉塵の浮遊及び帯電曲線が自由エネルギー曲線と相似的な形狀を持つ事を示した。この理論によると特異な浮遊曲線の形が一應説明される。

文 献

(1) U. S. Bureau of Standards. Tech. Paper. 48 (1915).
 (2) Kolloidchemisches Taschenbuch, Leipzig 1935, S 350.
 (3) M. V. Smolukowski. Z. Phys. Chem. 92, 129 (1918), Patterson; Phil. Mag. [7] 13, 523

(1932), "Smoke" P 62.
 (4) A. H. M. Andreasen: Koll. Z. 86, 70 (1939).
 (5) Knolblanch: Z. phys. Chem. 39, 225 (1901).
 (6) W. A. Rudge: Phil. Mag., London, 25, 481 (1913).
 (7) G. Jaecker, & P. Beyersdorfer: Z. deut. Zucker. Ind. 73, 143 (1923).
 (8) V. E. Whitman: Phys. Rev. 28, 1287 (1926)
 (9) P. Böning: Z. tech Phys. 8, 385 (1927).
 (10) R. von Walter & W. Franke: Braunkohle, 28, 789 (1929).
 (11) A. H. Nuckolls: Underwriters, Lab. Inc., Bull. of Research No. 8 (1939).
 (12) 齋藤謙二: 日本化學會講義, 昭23, 4.
 (13) * : 火兵學會誌, 35, 368 (昭17).
 (14) J. C. Slater: Introduction to Chemical Physics (1939) P 278.
 (15) 箕作秋吉: 技研化報, No. 71 (昭10). 駿島 "煙霧質" P 60.
 (16) W. Kunkel: J. appl. Phys. 19, 1053 (1948).

Studies on Dispersibility and Electrification of Dust Particles.

(Concerning to Dust Explosion)

By. Tsutomu Hikita

Measuring the floatability of many powdered materials in air by use of the air-elutriating method, we have approved that the main factor to determine the dispersibility of dusts would not be the fineness distribution in condensed state but the degree of mutual conglomeration of particles in air. Also through the measurements on electrification of dust clouds, we have indicated the important role of the fineness of particles as well as their surface properties for the sign of charges.

Many interesting phenomena, in particular in the case of two-component mixtures of dusts have been observed and discussed.

For instance:

- 1) The dispersibility of coal dust electrified with positive charges, are remarkably suppressed by mixing with rock or chalk dust negatively charged and at the same time the charges are neutralized.
- 2) The higher the temperature of air is, the lower the dispersibility becomes. And the moisture of air acts as suppressor for dispersion only in the case of wettable particles.
- 3) The finer the particles are, the more positively the dusts seem to be electrified. Relating to a kind of coal dusts, the finest portion is very positively charged and the middle moderately positive, but the coarse grain very negatively.
- 4) The energy of static charges on dusts is very small compared with that of combustion; almost about 1 Joule. per 1 g dusts. Consequently the static charge would never play an important role in dust explosion but its stabilizing effects on dispersibility of dust clouds should well be noticed.