

空気透過法の応用例

(昭和32年8月20日 受理)

丸 山 修 二

(日本カーリット保土ヶ谷工場)

§ 1. 緒 言

粉体操業の各成分の粒度の分布状態は操業の性能左右することが大きいので、常に大きな関心もたれている。現在製造作業での粒度の試験は殆ど篩分法によっているが、篩分法は操作の上で若干のあいまいさもあり、ことに吸湿性の高い無機塩類の微粉については困難が多く、長時間を要することも多い。本研究ではこのために操作の便利な空気透過法を採用することの実用的な検討を行い、且つ NH_4ClO_4 及び NH_4NO_3 についての実験結果からこれらの微粉体の比表面積と篩分粒度との関係について若干の考察を行った。

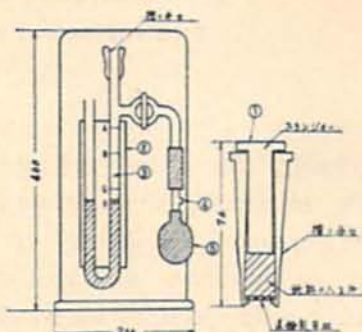
§ 2. 試 料

測定に用いた試料は工業用 NH_4ClO_4 及び NH_4NO_3 を乾燥し、富士産業製のアトマイザー（高速回転衝撃粉砕器）を色々な回転速度で用いて粉砕したものである。

§ 3. 粒度の測定法

空気透過法による粒度測定が常用されるのはセメント製品にその例があり、これにはいわゆる Blain の試験器が¹⁾、独、日本等で制式に用いられている。この装置はセメント用に設計されているため、我々の場合はもう少し粗い粒子を対象とすることが多いので若干の改良が望ましいが²⁾、このままでも一応の目的は達せられる。

ここで用いたのは鈴木製作所製、プレーン空気透過粉末度測定器で、その大略を図1に示す³⁾。これは粉体の比表面積を求めるもので、まずセルの中の目皿の上に所定の濾紙を置き、一定量秤つた試料を入れ、セル側面を軽くたたいて均一にし、その上に再び濾紙を置いてプランジャーにより一定の体積に圧縮する。静かにプランジャーを抜いてセルをマンメーター上部の摺り合せの部分に取り付け、指でセルの上部を塞ぐ。次にゴム球と活栓の操作によりマンメーター液をA線まで吸い上げて活栓を閉じ、指のふたを外して液を落



- ① セル (18-8ステンレス製)
 ② 鏡
 ③ マノメーター
 ④ 吸引弁
 ⑤ 測定ゴム球
 A, B, C, D. 標線

図1 プレーン空気透過粉末度測定器

下させる。この時液面がB線を通過してからC線を通るまでの時間をストップウォッチで測る。この値から試料粉体の比表面積及び比表面積径を求めるには Kozeny 及び Carman²⁾ の研究に基づく次の (3-1) (3-2) 両式による。

$$S_{sp} = \frac{K\sqrt{\epsilon^3} \sqrt{T}}{d(1-\epsilon)\sqrt{\eta}} \quad (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (\text{Eq. 3-1})$$

$$D_{sp} = \frac{6}{dS_{sp}} \times 10^4 \quad (\mu) \quad (\text{Eq. 3-2})$$

S_{sp} : 試料の比表面積 (cm^2/g)

D_{sp} : 試料の比表面積径 (μ)

K : 装置常数

ϵ : 圧縮体の多孔度

T : 測定秒時 (秒)

d : 試料の真比重

η : 測定温度に於ける空気粘性係数 (pois)

圧縮体の多孔度は採取試料の真比重、重量、容積から求められ、装置常数は比表面積既知の標準試料を用いて求める。この計算に用いた所要の数値を第1表に示した。

第1表 測定及び計算に用いた数値

空気の粘性係数 η (pois)(25°C)	0.0001832	
$\sqrt{\eta}$	0.01353	
セルの体積 V (cm ³)	1.994	
セルの常数 K	20.24	
	(NH ₄ ClO ₄)	(NH ₄ NO ₃)
試料の真比重 d (g/cm ³)	1.95	1.725
試料の重量 w (g)	2.20	1.90
多孔度 ϵ	0.4344	0.4480
$\sqrt{\epsilon^2}$	0.2663	0.300

測定は同一の圧縮体について2回秒時を測定し、更にもう一度別に圧縮体を作りなおして測定を繰り返えし、合せて4つの値の平均を採つた。

§ 4. 測定結果

測定値及びこれから上式によつて求めた比表面積及び比表面積径の値を第2表に示した。第2表には同じ試料について求めた通常の篩分試験の結果も示してある。また空気透過法と篩分の結果の関係を見るためにこれを図示すれば第2図のようになる。

§ 5. 測定結果の検討

[5-1] 測定値の再現性と信頼性

第2表の測定値に見られるように測定秒時の再現性はあまりよくない。この原因は

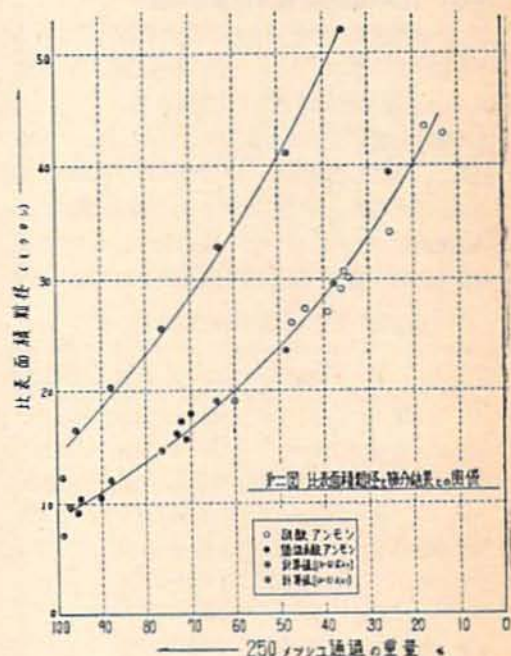
- (a) 試料の不均一性。

第2表 測定結果

プレーン空気透過法		篩分試験	
測定秒時 (秒)	平均秒時 (秒) (ミクロン)	比表面積	250メッシュ通過量 (%重量)
(NH ₄ ClO ₄)			
75.0)	75.0)	73.4	9.2
71.0)	72.4)		
59.0)	62.0)	59.7	10.3
57.4)	60.4)		
57.6)	55.6)	56.5	10.6
56.0)	55.0)		
25.3)	25.6)	25.3	15.8
25.0)	25.0)		
24.6)	25.4)	24.9	16.0
24.0)	25.4)		
22.2)	21.0)	21.6	17.2
22.2)	21.0)		
19.2)	20.8)	19.9	17.9
19.0)	20.6)		

(NH₄NO₃)

14.0)	15.0)	14.5	19.1	60
14.0)	15.0)			
8.8)	7.4)	8.1	26.1	47
8.4)	7.6)			
7.4)	7.6)	7.6	27.0	39
7.6)	7.6)			
7.6)	7.2)	7.4	27.3	44
7.6)	7.0)			
6.8)	6.2)	6.5	29.2	36
6.6)	6.2)			
6.2)	6.0)	6.0	30.2	35
6.0)	6.0)			
6.0)	5.8)	5.9	30.5	35
6.0)	5.8)			
4.8)	4.8)	4.8	33.9	25
4.6)	5.0)			
2.8)	3.0)	3.0	42.9	13
3.0)	3.0)			
2.8)	3.0)	2.9	43.5	17
2.8)	3.0)			



- (b) 秤量及びセルに試料を入れる時の調整、損失。
- (c) 圧縮体作成の際の圧縮体の不均一性。
- (d) 秒時測定の調整

等が考えられるが、(d)は殆ど問題にならず、始めの3者特に(c)が大ききようである。従つて(a)試料はよく試料ビン中で攪拌し、(b)秤量はよく管理した上皿天秤を注意して用い、セルに入れる時は出来るだけ損失のないように注意し、更に(c)セル中に入

つた試料をプランジャーで圧縮する前に側面をたたい一方に偏していることのないように注意すべきである。

このようにして得た各測定値の最大偏差は±3%程度である。従つてこれから求めた比表面積及び比表面積径はそれぞれ \sqrt{T} 及び $1/\sqrt{T}$ に比例するから±1.5%程度のばらつきですむことになる。

比表面積は一義的に正しい値があるというよりも粒子の表面の凹凸をどこまで考えに入れるかによつて変化する値である。BET法で求めた表面積と空気透過法で求めた表面積はその意味が異なることから考えても明かである。従つて絶対値を問題にするよりも、この方法で求めた多くの結果の相対的關係を問題にするべきであらう。

しかし、次に検討するように NH_4ClO_4 や NH_4NO_3 のような無機塩の結晶に対しては、この測定値はかなり真の値に近いように思う。

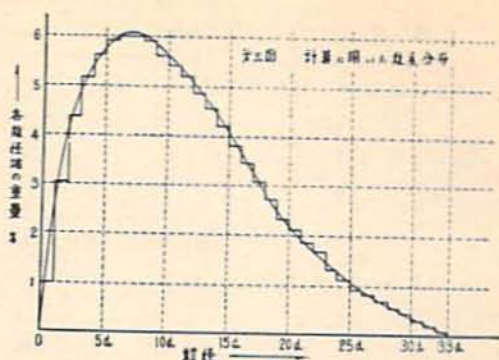
[5-2] 比表面積径と篩分結果との関係

二つの粒度表現法の間には第2図の曲線に示されるような関係があるが、これはまた NH_4ClO_4 と NH_4NO_3 とに共通した関係であると見られる。

この関係を更に数量的に検討するためには、これらの粉体の粒度の分布状態についての仮定を設ける必要がある。その資料として著者はさきに同様に粉砕された NH_4ClO_4 の粉体について、風篩法によつてその粒度分布を測定し第3表及び第3図に示すような結果を

第3表 計算の基礎になる粒度分布

粒 径 域	重量%	粒 径 域	重量%
0 ~ d	1.00	17d ~ 18d	3.05
d ~ 2d	3.00	18d ~ 19d	2.70
2d ~ 3d	4.35	19d ~ 20d	2.30
3d ~ 4d	5.15	20d ~ 21d	2.10
4d ~ 5d	5.60	21d ~ 22d	1.85
5d ~ 6d	5.90	22d ~ 23d	1.65
6d ~ 7d	6.00	23d ~ 24d	1.30
7d ~ 8d	6.00	24d ~ 25d	1.10
8d ~ 9d	5.90	25d ~ 26d	0.90
9d ~ 10d	5.60	26d ~ 27d	0.80
10d ~ 11d	5.40	27d ~ 28d	0.70
11d ~ 12d	5.20	28d ~ 29d	0.55
12d ~ 13d	4.85	29d ~ 30d	0.45
13d ~ 14d	4.55	30d ~ 31d	0.30
14d ~ 15d	4.20	31d ~ 32d	0.20
15d ~ 16d	3.80	32d ~ 33d	0.10
16d ~ 17d	3.45		



得ているので、これを利用して以下考察してみたい。

まず試料とした NH_4ClO_4 及び NH_4NO_3 の粒度分布はいずれも粒度範囲の如何を問わず、第3図の曲線と同形であるものと仮定する。

此の粒度分布を示す実験式を作り、これを解析すれば比表面積径と篩分結果との関連を求めることが出来る筈であるが、ここではその煩を避けて次のように処置することにした。

(a) 粒度分布と S_{sp} 及び D_{sp} との関係

今粉体を色々な大きさの球状粒子から成ると考え、その粒径によつて $0 \sim d, d \sim 2d, \dots, (x-1)d \sim xd, \dots, (n-1)d \sim nd$ (単位ミクソン) の n 箇の部分に区分し各区分の中央の粒径をそれぞれ $d'_1, d'_2, d'_3, \dots, d'_2, \dots, d'_n$ で表わす。 $(d'_1 = d/2, d'_2 = (d+2d)/2, \dots, d'_n = \{(x-1)d+xd\}/2)$ 等又それぞれの区分の粒子の全重量は全体の粒子の重量の $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n, \dots, w_n\%$ とする。この物質の真比重を σ とすれば直径 d'_n の粒子1箇の重量は $(\frac{1}{6} \pi \sigma (d'_n)^3)$ g, 従つて粉体 1g 中 $(x-1)d \sim xd$ の区間の粒子数は $(10^{-2} w_x) / \left\{ \frac{1}{6} \pi \sigma (d'_n)^3 \right\}$ 箇あり、その1箇の粒子の表面積は $(\pi d'_n^2)$ cm^2 であるから、この区間の粒子の全表面積は $\{(6 \times 10^{-2})/\sigma\} \{w_x/d'_n\}$ cm^2 となる。

従つて前記のような粒度分布を持つ粉体の比表面積は

$$S_{sp} = \frac{6 \times 10^{-2}}{\sigma} \sum_{x=1}^n \frac{w_x}{d'_x} \quad (\text{cm}^2) \quad (\text{Eq. 5-1})$$

d'_x をミクソンで表わすときは次式で表わされる。

$$S_{sp} = \frac{6 \times 10^2}{\sigma} \sum_{x=1}^n \frac{w_x}{d'_x} \quad (\text{cm}^2) \quad (\text{Eq. 5-2})$$

一方、この比表面積から求められる比表面積径は(3-2)式から次のようになる。

$$D_{sp} = \frac{10^2}{\sum_{x=1}^n \frac{w_x}{d_x}} \quad (\text{ミクロン}) \quad (\text{Eq. 5-3})$$

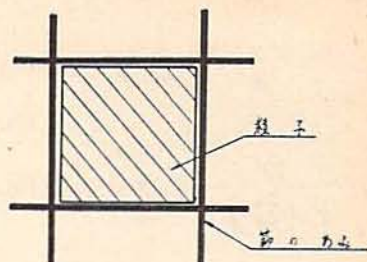
(b) 250メッシュ通過量と S_{sp} 及び D_{sp} との関係

前述のように各区間の重量%がわかっている場合は当然或る粒径より小さい粒子の重量%が各粒径毎に決っている。即ち xd より小さい径の粒子の重量%は $\sum_{x=1}^n w_x$ である。一方 250メッシュの篩の目の大きさは 62ミクロンであるから、ある定つた粒径 md を 62ミクロンとすれば、そのときの 250メッシュ通過の重量%は $\sum_{x=1}^m w_x$ %となる。又このとき $md=62$ ミクロンであるから、 d の値が実際の数値として決まり、 d_1' , d_2' 等もわかってくるから $\sum_{x=1}^n \frac{w_x}{d_x}$ の値が数値計算で求められる。

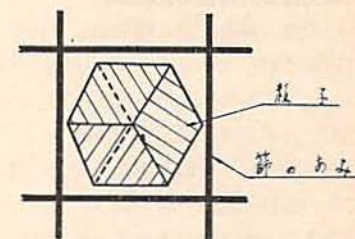
結局粒度分布の形が既知のとき、以上の方法で 250メッシュ通過量がいづらの時はその比表面積径がいづらであると直ちに計算出来る。試料とした NH_4ClO_4 及び NH_4NO_3 についての計算結果は第4表に示した。 D_{sp} の方は物質の真比重に関係しないが、 S_{sp} は関係するので S_{sp} の計算値は NH_4ClO_4 についての値である。

(c) 粒子を立方体と考えた場合

次に粒子を球でなく立方体と考え、その粒度分布はその一稜の長さで決められたものと考え、又篩の目を通過するのは第4図に見るように、立方体の一稜の長さが篩の目の辺の長さに等しくなるまでうまく通過するものと仮定する。この場合一箇の粒子の体積は $(d_x')^3$ (cm^3)、重量は $\sigma(d_x')^3$ (g) である。 $(x-1)d \sim xd$ 区間の粒子は $(10^{-2}w_x)/\sigma d_x'$ 箇、その区間の全表面積は $6 \times 10^{-2}w_x/\sigma d_x'$ (cm^2) となる。従つて全粒径



第四図 篩の通過法の仮定(1)



第五図 篩の通過法の仮定(2)

域については

$$S_{sp} = \frac{6 \times 10^{-2}}{\sigma} \sum_{x=1}^n \frac{w_x}{d_x'} \quad (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (\text{Eq. 5-4})$$

となり、これはさきにくのべた粒子の形を球状と考えた場合と同じになる。

次に篩の目を通過する方法が第5図のように、立方体の相対する頂点を結ぶ対角線の長さが篩目の開きよりも小さいとき通過出来ると考え、これが d_x' に相当するものになるからそのときの稜の長さ a は $a = d_x'/\sqrt{3}$ となる。体積、表面積は皆この a で表わ

第4表 計算の結果

250メッシュ通過の重量%	$\sum_{x=1}^{33} \frac{w_x}{d_x'}$	球又は立方体の I		立方体の II	
		比表面積 ($\sigma=1.95$ の場合) (5-2)式より	比表面積径 (5-3)式より	比表面積 ($\sigma=1.95$ の場合) (5-5)式より	比表面積径 (5-6)式より
%		cm^2/g	μ	cm^2/g	μ
100.00	8.12933	2,051	12.3	4,330	7.1
96.00	6.12137	1,883	16.3	3,270	9.4
88.00	4.90466	1,509	20.4	2,620	11.8
76.50	3.89475	1,198	25.7	2,080	14.8
63.95	3.04818	938	32.8	1,620	19.0
48.50	2.43969	751	41.0	1,300	23.7
37.00	1.94315	598	51.5	1,035	29.8
25.00	1.46838	452	68.1	785	39.4

されるから前と同様にして

$$S_{sp} = \frac{6 \times \sqrt{3} \times 10^2}{\sigma} \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{d_i'} \quad (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (\text{Eq. 5-5})$$

$$D_{sp} = \frac{10^2}{\sqrt{3} \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{d_i'}} \quad (\text{ミクロン}) \quad (\text{Eq. 5-6})$$

のように表わされる。これによる計算値をも第4表に示した。

(d) 実測値と計算値の比較検討

第4表中の第4欄及び第6欄の値をそれぞれ250メッシュ通過量に対してプロットすれば第2図の計算値として示したものが得られる。図から明らかなように第6欄の値の方がさきに示した実測値とよく一致する。すなわち粉体粒子を球と考える場合、又は立方体であつてその篩目通過が一稜の長さに支配されると考える場合よりも、立方体であつてその対角線によつて篩目通過が支配されると考えた方が実測値とよく適合

することがわかる。

一方 NH_4ClO_4 や NH_4NO_3 は無機塩の結晶で、各粒子の外観から見て球よりは立方体と考える方が妥当であり、又、篩の通過方法も第4図のようにうまく通るとは考えられないから第5図の仮定の方が妥当であると考えられる。

更にこのような仮定に基づく計算結果と実測値の一致していることは、測定された比表面積及び比表面積径の絶対値もかなり信頼出来るものであり、粒度分布の仮定も不当でないことを示している。

§ 6. 文 献

- 1) 日本セメント技術協会：ブレーション空気透過粉末度測定器説明使用書（昭和28年10月）
- 2) P. C. Carman: J. Soc. Chem. Ind. 57 225 (1938), 58, 1 (1939)
- 3) R. L. Blain: ASTM. Bull. 108 17 (1941), 123 51 (1943)
- 4) 水渡, 荒川, 高橋: 工化 59 307 (1956)

Air Permeability Method for Determining Particle Size of Ammonium-Nitrate or Perchlorate.

by Shuji Maruyama

Some experiments were made on the application of air permeability method for the determination of particle size of ammonium perchlorate or nitrate.

The apparatus used is Blain's one which was designed for the surface area determination of Portland cement and is shown in Fig. 1.

Specific surface and mean surface diameter are expressed by the following equations respectively.

$$S_{sp} = \frac{K \sqrt{\varepsilon^3} \sqrt{T}}{d(1-\varepsilon)\sqrt{\eta}} \quad (\text{cm}^2/\text{g}) \quad (\text{Eq. 3-1})$$

$$D_{sp} = \frac{6}{S_{sp} d} \times 10^4 \quad (\mu) \quad (\text{Eq. 3-2})$$

S_{sp} : specific surface of the sample.
(cm^2/g)

K : cell constant.

ε : porosity of the packing bed.

T : observed duration, (sec)

d : specific gravity of the sample.

η : viscosity coefficient of air at room temperature. (pois.)

D_{sp} : mean surface diameter. (μ)

Samples used are dry technical-grade materials ground by "Atomizer" with a controlled speed.

Reproducibility of the observed duration time of permeation was fair, maximum deviation from mean values being $\pm 3\%$. Then the maximum deviations of specific surface and mean surface diameter from the respective mean values are $\pm 1.5\%$, because they are proportional to square root of the duration time and its recipr-

ocal respectively.

It was found that there exists a definite correlation between the mean surface diameters and the results of sieving; this appears common to both NH_4ClO_4 and NH_4NO_3 .

It is capable, therefore, to apply the air permeability method for the determination of mean particle size of powder components of explosives.

For simplicity's sake, the author made the following assumptions; (i) shape of particle size distribution curve is always of the same type which had been determined from elutriation method,

regardless of the absolute size range, (ii) all crystal particles are of cubic shape and they pass through a definite sieve opening only when their longest diagonal are not longer than the sieve opening.

Under these assumptions, calculation was made on the relation between the mean surface diameter and sieving result.

Satisfactory agreement of this relation with the above mentioned experimental results show that above assumptions are reasonable both to NH_4ClO_4 and NH_4NO_3 .