化学工学 II

大山義年著

化学工学 II

大山義年著

岩波全書 254

序

藤田重文氏の化学工学Iが出版されたのは1956年である．その当時続いて本著すなわち化学工学IIを執筆刊行する予定であった．しかしながら著者の多忙のためというよりも寧ろ無精のため遂然今日まで延び延びになってしまった．藤田博士にも，読者諸君にも，また岩波書店に対しても誠に申し訳ないことであった．序文の冒頭に謹んでお詫び申し上げる．

この間，化学工学の分野においても多くの発展があった．それら新しいものをも取り入れて本に仕上げようと当初考えたが，この本の持つ教科書的性格を考えて出来るだけ定説として固まったものを主にして慣習的な順序に従って執筆することとした．

ただこの著書の担当である機械的分離および混合両操作の基礎である粉粒体の物性および運動等に関する分野の重要性にかんがみて，これを別に取りだして，マイクロメリティックス(micromeritics)の題名で別に編をつくって論ずることとした．micromeriticsとはJ. M. Dallavalle氏により提案され，ギリシア語のμικρός(small)とμέρος(part)に由来している術語で微粒子に関する科学のことである．これに適当な訳語がないがまま，この言葉を拝借した．この著書の校正に金川昭，三神尚両氏のお骨折を戴いたことをここに厚く御礼申し上げる．

この著書が読者ことに化学工学を学ぶ学生諸君に少しでもお役に立てば幸いである．

1963年8月

大山義年

35793

第10刷に際して

本書が発刊されてから約10年の歳月を経た．その間，本書を教科書としてご使用下さった教官方や，仕事の上からご利用戴いた技術者，研究者の方々から，誤植や訂正を要する点について多数の貴重なご指摘を受けた．ここに厚くお礼申上げる．

これらのご好意に報いるためにも，出来るだけ早い時期に，その後の新しい事項をも追加して，改訂版に踏切るべきであるとの自責の念を感じながら今日までに至ってしまった．

今回の第10刷の機会に，姑息の手段ではあるが，可能な限り大幅な訂正を行う努力を払った．

同門の諸君特に佐藤敬夫博士のご助力を得たことを記し厚く感謝の意を表する．

昭和49年4月

目　　次

第Ⅰ編　マイクロメリティックス

第1章　粒子の径および形状

1・1　粒子の大きさ

普通にわれわれが取扱う粉粒体個々の粒子は一般に球形ではなく，不規則な形をしているから，その大きさ——すなわち粒子の径——を表わすには相当径，あるいは代表径を用いなければならない．すなわち粒子のもつある性質——たとえばその体積とか，沈降速度など——が等しい球の径をその粒子の径としたり，粒子の代表長さすなわち粒子の最大寸法を，または任意の直交三方向の寸法の組合せ等をもって粒子の径と定義する．これらは対象となる粒子の種類，大きさ，測定方法の難易または目的に応じてそのつど適当な定義を採用すべきである．

表1・1　粒子径

	名　　称	粒子径の表示式	備　　　考
相当径	Stokes径	$\left(\dfrac{18\mu v_g}{(\rho_p-\rho)g}\right)^{\frac{1}{2}}$	粒子と層流の終末沈降速度が等しい球の径(16頁参照) v_g は粒子の層流終末沈降速度
	等体積球径	$\left(\dfrac{6v}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$	v は粒子の体積
	比表面積径	$6/S_v'$	(11，24頁参照)
代表径	幾何平均径	$(lbt)^{1/3}$	l, b, t は任意の互に直角な方向の粒子の寸法
	篩　別　径		(14頁参照)
	二軸平均径	$\dfrac{l+b}{2}$	
	一定方向径	l	任意の方向の2平行線で挟んだときの距離

表1·1に主なものを一括して表示する.

1·2 粒子の形状係数および比表面積

粒子層に流体を流した時の流動抵抗や粒子の溶解などを論ずる場合には粒子の表面積が，また粒子群を容器に充填する場合には体積が問題となる．しかし前項で述べたごとく，粒子は一般に不規則な形状をしているから，その表面積や体積を求めるためには以下に述べる定義で与えられる形状係数(shape factor)なる係数を用いることが便宜である.

いま粒子径 d_p なる粒子の体積を v, 表面積を s とすれば

$$s=\phi_s d_p^2, \tag{1·1}$$

$$v=\phi_v d_p^3 \tag{1·2}$$

と表わすことができる．ここで ϕ_s, ϕ_v をそれぞれ表面積，容積形状係数と名付ける.

粒子群を考えて，簡単のために，粒子径，形状とも均一であるものとし，単位質量当りの粒子の数を N, 粒子の密度を ρ_p とすれば

$$N=\frac{1}{\phi_v d_p^3 \rho_p}. \tag{1·3}$$

粒子単位質量当りの表面積すなわち**質量比表面積**(specific surface)は

$$S_m=N\cdot s=\frac{\phi_s}{\phi_v}\frac{1}{\rho_p d_p}=\phi\frac{1}{\rho_p d_p}. \tag{1·4}$$

もし比表面積を粒子単位体積当りで表わす場合は

$$S_v'=\phi\frac{1}{d_p}. \tag{1·5}$$

上式の $\dfrac{\phi_s}{\phi_v}=\phi$ を一般に比表面積形状係数または単に形状係数と呼んでいる.

もし粒子が球形であれば，$\phi=6$ であるから

$$S_m=\frac{6}{\rho_p d_p}. \tag{1·6}$$

なお比表面積としては粒体層すなわち充塡層の単位体積当りで S_v を表わすことも少なくない．この場合には

$$S_v=\frac{\phi(1-\varepsilon)}{d_p}, \tag{1·7}$$

ε は充塡層の空間率である．

ある粒子の径と等しい径をもつ球の質量比表面積 $\left(\dfrac{6}{\rho_p d_p}\right)$ とその粒子の比表面積の比を，表面係数(surface factor)あるいは Carman の形状係数 ϕ_c と名付ける．これは形状係数と同様な目的に用いられるもので，形状係数との間には

$$\phi_c=\frac{6}{\phi} \tag{1·8}$$

の関係が成立つ．

ここで注意しなければならないことは，形状係数 ϕ あるいは表面係数 ϕ_c の値はその粒子径が如何なる測定法によって求められているかによって異なることである．これは形状係数の問題に限らず，以下に述べる粒径分布その他の数値の比較検討において常に十分気を付けなければならぬ点である．

粒子の形が立方体の場合に，その稜の長さを粒径 d_p とすれば，ϕ と ϕ_c の値は球のそれぞれと等しいことになる．また，直径と長さの等しい円柱の場合にも，その長さを d_p とすると，やはり球と ϕ および ϕ_c の値がそれぞれ等しいことになる．

これに対して，Waddel の球形度(sphericity)

$$\psi=\frac{\text{当該粒子と等体積の球の表面積}}{\text{当該粒子の表面積}}$$

は粒径の定義と無関係に使用しうる．粒子の沈降を扱う場合，粒径

として等体積球径が妥当と考えられる.

表1・2に球形度 ψ の数値例を示す.

表1・2　球形度 ψ の値

粒　子	球	$d=h$ の円柱	八面体	立方体	$1\times2\times3$ の角柱	$d=h/5$ の円柱	$d=5h$ の円板
ψ	1.000	0.874	0.847	0.806	0.725	0.691	0.323

粒子の充塡層における流動の場合は，粒子配列も関係するので，その疎密の程度と空間率 ϵ とから実用的な ψ の値を決める[1].

1・3　粒子群の粒径分布

自然界に存在するものであれ，粉砕その他によって生成した粉粒

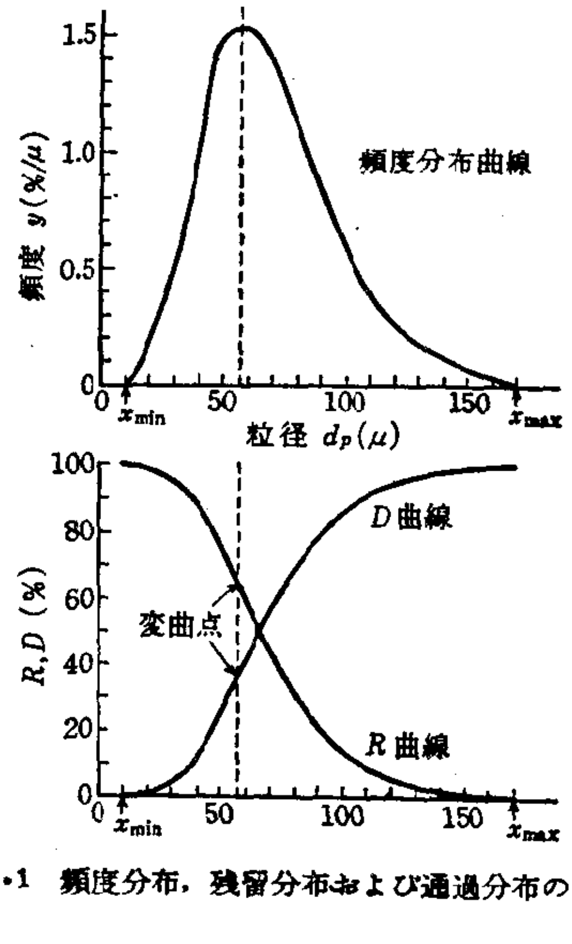

図1・1　頻度分布，残留分布および通過分布の関係

体であれ，われわれが取扱う粉粒体は，粒子径が揃って同じ大きさである場合はなく，程度の差はあれ幅のある各種の大きさの混合物である.

粒子径分布の表示法としては，ある粒子径 d_p と $d_p+\Delta d_p$ の微小間隔内にある粒子の全粒子に対する質量百分率 $y\%$ すなわち頻度分布を用いることもあり，またある粒子径 d_p より大きな粒子の全粒子に対する質量百分率 $R\%$ いわゆる残留百分率を用いることもある．また d_p より小さいすべての粒子の全粒子に対する質量百分率 $D\%$ すなわち通過百分率で表示される場合もある*.（図 1・1 参照）

いま粉粒体の粒子径を連続量と考えて x で表わすとすれば

$$y=f(x),\qquad R=\int_x^{x_{\max}} f(x)\,dx,\qquad D=\int_{x_{\min}}^{x} f(x)\,dx,$$

あるいは

$$y=f(x)=\frac{dD}{dx}=-\frac{dR}{dx}, \tag{1・9}$$

$$R=100-D. \tag{1・10}$$

粒子径分布の状態は粉粒体の種類または成因によって著しく異常な場合もあるが，多くの場合には各種の分布関数の何れかに近似されて内外插の便などが得られる．粒子群の比表面積には小粒側の影響が大きいので，測定も外插も小粒側に特に注意を要する.

粒子径分布の表示式については，多くの研究が発表されているが，実用的に使用されている表示式の主なものを挙げればつぎのごとくである.

1・3・1 対数正規分布 頻度分布曲線が最大値に対して左右対象であって Gauss の正規分布の法則がそのまま当てはまる場合特に

* 顕微鏡測定による場合は頻度が個数で求められるから，個数百分率が用いられ，粒径分布曲線の形が質量百分率の時とは変わる.

穀物とか晶析，昇華などによるもの以外は，図1·1でもわかるように一般に粒子径の小さい側に片よっている場合が多い．

Hatch および Choate は，粒子径のかわりに粒径の対数をとって頻度分布曲線を描けば多くの粉粒体はほぼ正規分布になることを見出している．この関係を対数正規分布と名付ける．すなわち

$$y=-\frac{dR}{d(\ln x)}=\frac{100}{\sqrt{2\pi}\sigma_\zeta}\exp\left[-\frac{(\ln x-\ln x_g)^2}{2\sigma_\zeta^2}\right], \quad (1\cdot11)$$

ここで x_g は頻度曲線 $y=f(x)$ の最高頻度値の粒子径，σ_ζ は対数標準偏差である．

残留百分率は

$$R=100\int_x^\infty\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\zeta}\exp\left[-\frac{(\ln x-\ln x_g)^2}{2\sigma_\zeta^2}\right]d(\ln x). \quad (1\cdot12)$$

もしも粒子径分布が対数正規分布をしているような粉粒体であれば，縦軸に $y=\dfrac{dR}{d(\ln x)}$ をとって粒径 x との関係を図示すれば，図1·2aのごとき正規分布曲線が得られる．対数標準偏差は

$$\sigma_\zeta=\frac{1}{2}\ln\frac{x_2}{x_1}, \quad (1\cdot13)$$

ここで x_2, x_1 は頻度分布曲線の変曲点の粒径で，x_1 は $R_1=84.1\%$，x_2 は $R_2=15.9\%$ に相当する．

なお対数標準偏差 σ_ζ が小さいほど粉粒体は均一であることを意味する．

実際に，ある粉粒体がこの関係にあてはまるかどうかは，対数確率紙(図1·2b)に実測値を点綴すればよろしい．すなわち確率軸に実測残留率 $R\%$ を，対数軸に粒子径をとって直線関係になるか否かによって判定ができる．

図1·2bで a および b 直線はa図の対数正規分布曲線 a および b を移したものである．

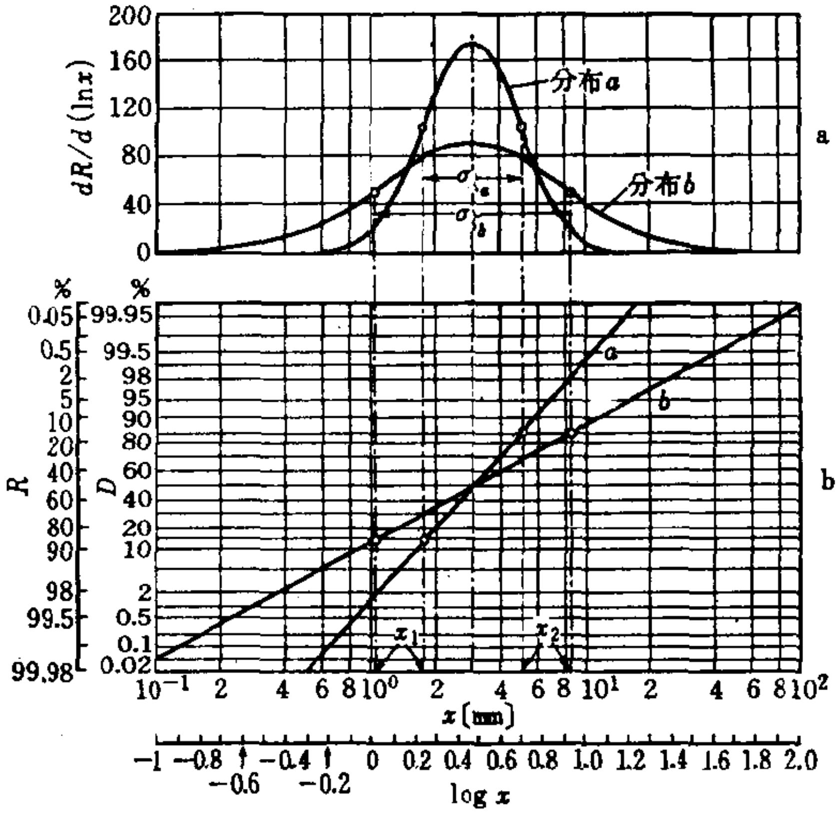

図1・2　対数正規分布

a：対数正規分布曲線，　b：対数確率紙

1・3・2　Rosin-Rammler 分布　Rosin-Rammler によって提案された実験式であって，石炭，セメントのような粉砕機によって生成された粉粒体の粒子径分布によく適合する．

$$R=100\exp(-bx^n)=100\times10^{-b'x^n}, \qquad (1\cdot14)$$

ここで b, b', n は何れも実験的に決められる定数である．上式(1・14)の対数を2度とって

$$\log(2-\log R)=n\log x+\log b', \qquad (1\cdot15)$$

したがって，粒子径分布がこの式にのる粉粒体ならば，$(2-\log R)$ と x との関係を対数方眼紙に点綴すれば直線となって，定数 n, b' が求められる．

表1・3に n, b' の実測例を示す(2)．

一般にnは1に近い値を示しているが，nが大きいほど粉粒体が揃っていることを意味し，またb'が大きいほど粉粒体はこまかいといえる．

表1・3 各種粉粒体の粒子径分布実測例

種類	密度 ρ_p(g/cm^3)	Rosin-Rammler定数 n	b'	測定法
タルク	2.75	1.21	0.125	沈降法
沈降性炭酸カルシウム	2.62	1.90	0.0017	風篩法
はみがき粉	2.70	1.53	0.057	〃
煙灰	4.88	1.63	0.0055	〃
煙灰	5.11	1.38	0.022	沈降法
ドロマイト	2.82	0.70	0.055	風篩法
蛙目粘土	2.47	1.0	0.015	沈降法
〃	〃	0.45	0.50	〃
フライアッシュ	2.10	1.5	0.0044	風篩法
セメント	3.14	1.0	0.013	〃

1・4 平均粒子径

前項のような粒子径分布をもっている粒子群を代表する粒子の大きさを数値的に表示する必要がある場合が多い．それには頻度分布曲線の最高値に相当する粒子径をもってしたり，また$R=50\%$に相当する粒子径などが用いられる．また現場的には，ある大きさの粒子径の残留百分率Rの数値をもってその大小を比較している．

これらの表示は簡単で便宜の点もあるが，粒子群の粒度特性を必ずしも理論的に表示しているわけではないから，その数値を用いて，例えば粒子群の沈降速度とか表面積の計算をすることは余り意味がない．したがって，粒子群の粒子の大きさを代表するものとしては平均粒子径を考えなければならない．

1・4・1 算術平均粒子径 算術平均粒子径d_aは，粒子径d_iの粒子の数をN_i，質量分率をy_iとすれば