

微粒子充填層の空隙分布

—水銀ポロシメータの基礎的研究—

Pore Distribution in a Packed-bed of Fine Spherical Particles
—Fundamental Studies on Mercury-Porosimeter—

福田 義民・河添邦太郎・池田 憲治・竹沢 進

1. 緒言

充填層の充填物として実際にとりあげられる粒体または粉体は、粒径および粒度分布の複雑なもので、空間率の理論的取扱いははなはだ困難である。したがって、従来の研究は、モデルとして等大粒体の配列状態について、二三の仮定を設けて理論的空間率を計算したり¹⁾、実験的に空間と等大球および充填層の大きさの関係を求めたりしている²⁾。しかし、これらの研究は比較的大粒子の充填層内の総括的な孔容積に関するものであって、充填層内の空隙径や空隙容積の分布についての研究は見あたらないようである。

筆者らは 0.1μ オーダーの粒径をもつカーボン微粒子充填層内の空隙径と空隙分布を、水銀ポロシメータによる水銀圧入量より測定し、水銀ポロシメータで考えている細孔径の意義を考察するとともに、粒径と空隙径の関係について若干の考察を行ない実験式を求めた。

第1表 サーマルブラックの電子顕微鏡径

	ピクノメータ法による真比重	算術平均径 $D_{av}[\mu]$
T-1	1.6878	0.1738
T-2	1.7216	0.2067
T-3	1.7348	0.2769
T-4	1.7262	0.1732

註 T-1~3: 三池合成KK製
T-4: 日本ガス化学KK製

2. 測定方法および結果

(1) 試料の粒径 試料としては、形が球形で団粒組織をもたない熱分解カーボン(サーマルブラック)4種を使用した。粒径の測定には電子顕微鏡を使用し、総合倍率8,000倍でキャビネ板に焼きつけ(写真1)、誤差を避けるため各試料とも600個をランダムに選び粒径を測定した。

粒径には相当径、有効径、統計径等の種々の定義の粒径があるが、本実験では、任意の一定方向の平行線が粒子に外接するときの距離をもって粒径とする Green の統計径を採用した。

試料の粒径分布を第1図に示す。縦軸は 0.025μ 当たりの粒子数の割合を表わす。正規分布に近い分布ではあ

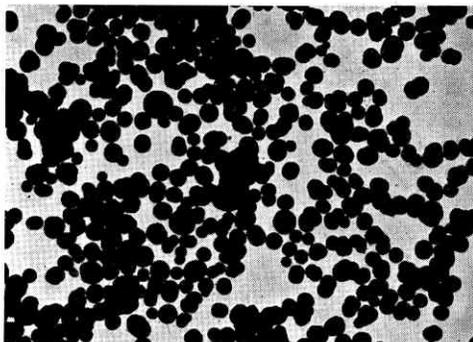
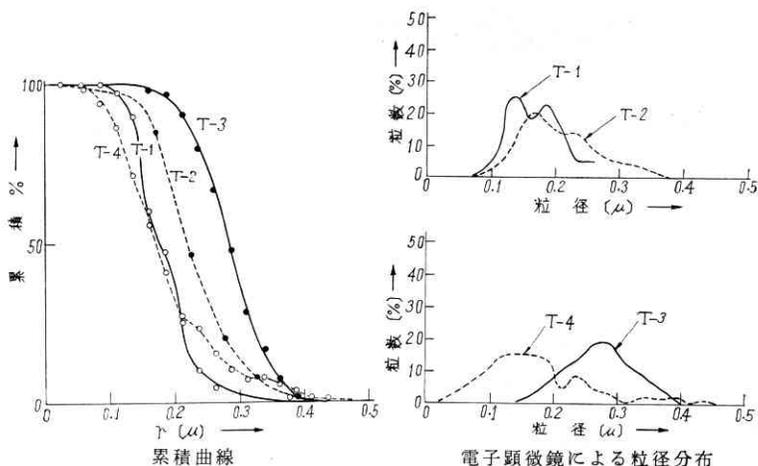


写真1 電子顕微鏡写真例, 総合倍率 8,000 倍) T-3)



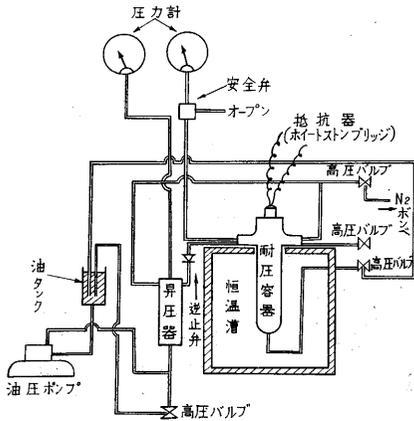
第1図

るが、等大粒径の粒子群とはみなしがたい。これらの粒子群の算術平均径およびピクノメータ法(ベンゼン使用)によって測定した真比重を第1表に示す。

(2) 空隙分布 水銀ポロシメータによる細孔分布の測定についてはさきに報告したが^{3),4)}、本実験に使用した装置は第2図の如くで耐圧容器内のディラトメータを第3図に示した。充填層を形成しているシリンダーの上下に鉄製の目皿をおき、その内側に沪紙を敷いて、試料が外部に漏れないようにし、ディラトメータセルに入れたシリンダ全体は、目皿の所でスプリングによって支えて動かないようにした。試料は、セル(10φ×15mm)に自然落下させて注入し、プランジャで高さ6.8~8.0mmまで手で圧縮して充填層を作った。その充填層は第2表のようであった。実験に当たっては、まずディラトメータ内の試料層を真空脱気して水銀を圧入せしめ、これを

研 究 報 究

耐圧容器内に挿入する。逐次窒素によって圧力を加え、毛管部分に引張った $Pt-Ir$ 線の抵抗値の変化を読み、圧力と抵抗値の変化より空隙の細孔



第 2 図 実験装置概略図

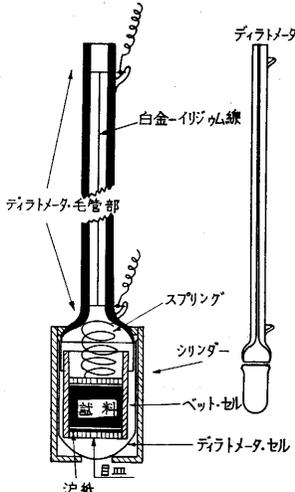
分布を求めた。横軸に空隙半径をとり、縦軸に累積空隙容積をとってプロットした結果を第 4 図に示す。この空隙半径 $r(\mu)$ は次式により求めている^{3), 4)}。

$$r = 7.5/P \quad (1)$$

$P = \text{圧力} \text{ [kg/cm}^2\text{]}$

なお、第 4 図は、ダイヤロメータの摺合せ部分および戸紙への水銀含浸量をあらかじめ検定して、水銀圧入量による空隙容積の測定値を補正したものである。また、一定の圧力下で、水銀が 0.1μ 以下の微孔に入り終わるまで約 20 分かかることがわかっているため、測定圧力で 20 分間保持した。

第 4 図より求められた細孔分布曲線を第 5 図に示す。 V_0 は細孔全容積で、 $D(r)$ は分布函数である。



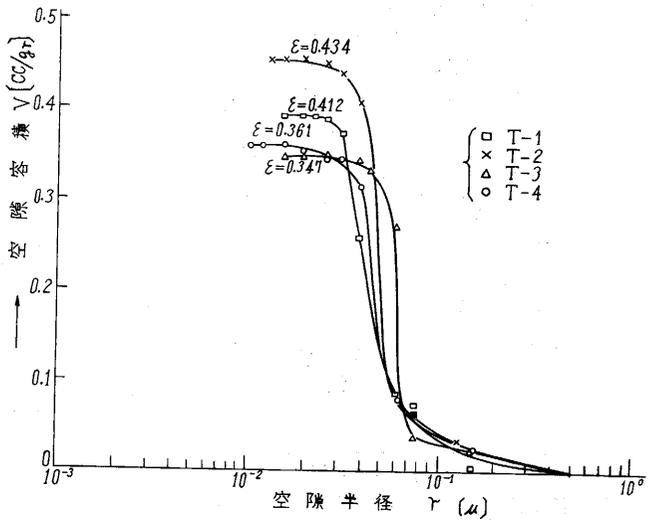
第 3 図 デイラトメータ

第 2 表 充填層の条件

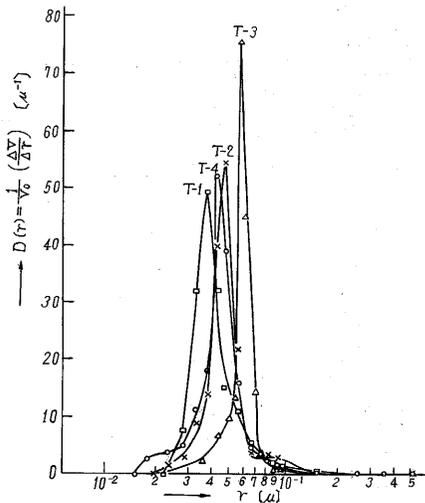
	W[gr]	V[cc]	ϵ_1
	試料重量	試料容積	空隙率
T-1	0.6242	0.6288	0.412
T-2	0.5548	0.5659	0.434
T-3	0.6134	0.5423	0.347
T-4	0.5882	0.5345	0.361

3. 考 察

(1) 空隙分布 第 4 図の空隙容積分布曲線の特徴はある圧力までは比較的なだらかに容積が増加するが、ある圧力で急激に容積が増加し、つぎにある圧力でほとんど容積の増加が見られなくなることである。この点を第 6 図を参考にして考察してみると、(第 1 段階) 水銀が充填層内の比較的大きい空隙に圧入する状態を示す。粒子と粒子が凝集して大きな空隙を作



第 4 図 空隙分布

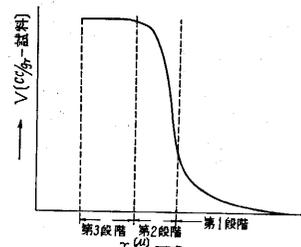


第 5 図 空隙分布 (微分曲線)

った所や、粒子表面のラフネス等の影響ではないかと推察される。

(第 2 段階) 圧力約 $100 \text{ [kg/cm}^2\text{]}$ (空隙半径 0.075μ) になると、水銀が充填層内の粒間隙に圧入される。このように急激な容積増加があるのは、充填層内の粒子が規則的な配列をしていることを示すと考えられる。

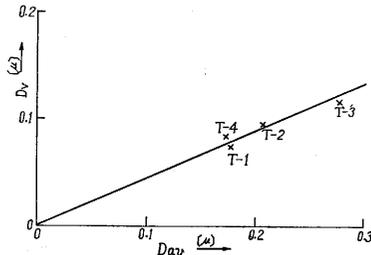
(第 3 段階) 充填粒子間隙に水銀がゆきわたり、圧力の増加によっても、ほとんど水銀の浸入はみられない。このように規則正しい空隙分布を持った空隙平均径を第 5 図の微分曲



第 6 図

第3表 ポロシメータによる測定結果と真比重、空隙率

	$r_p[\mu]$ 空隙半径	$D_p[\mu]$ 空隙径	ポロシメータによる真比重	ϵ_2 空隙率
T-1	0.0375	0.075	1.6251	0.390
T-2	0.0475	0.095	1.7618	0.444
T-3	0.0575	0.115	1.8644	0.393
T-4	0.0425	0.085	1.8205	0.396



第7図 粒径 D_{av} と空隙径 D_p の関係

線の頂点に相当する空隙半径と考へて求めた結果は第3表の通りである。第3表には D_p のほかに実験で求めた空隙容積より算出した空隙率および真比重も示した。第1表に示した真比重より求めた空隙率よりも、ポロシメータで求めた空隙率の方が若干大きい、測定方法より考へて、ポロシメータによる空隙率の方が正しい値を示していると考えられる。

第3表の空隙径 (D_p) と第1表の粒子の算術平均径 (D_{av}) の関係は第7図のように直線となり、(2)式のような実験式が得られる。

$$D_p \approx 0.45 D_{av} \quad (2)$$

これは、 0.1μ 程度の微粒子でも、球状粒子の充填層においては、空隙容積分布を測定することにより、粒径を推定することが可能であることを示している。

(2) 空隙径 等大球を規則的に充填した場合の代表的な配列における空隙率、空隙半径は第4表のとおり⁵⁾で、内接毛細管半径は配列図における内接円の半径を表わし、水銀が浸入するに当たり、最も圧力を要する部分と考えられる。また、内接球半径とは、球間空隙に内接する球の半径である。第3表、第4表の空隙率を比較すると、実験した充填層の球配列は等大球の斜方格子型充填に近い配列をしているが、(2)式より求まる空隙径 (D_p) も第4表の空隙径と比較すると、斜方格子型に近い値を示している。もちろん、本実験に使用した試料は第1図のように粒度分布を持った粒子群であるから、等大球充填のモデルと比較して論ずることは困難があるが、第4~5図に示すように、充填層の空隙分布が規則正しいことから考へて、 D_{av} の平均径を持つ均一粒子群と考へて論じてよいと考えられる。

このように、水銀ポロシメータにおいて考へている細

第4表 球充填

充填状態	配列図	空隙率	内接毛細管半径	内接球半径
立方格子		0.4764	$0.414r$	$0.732r$
斜方格子		0.3954	$0.414r$	$0.527r$
菱面格子		I	$0.153r$	$0.414r$
		II	$0.153r$	$0.225r$

註 I: 上下垂直に共通せる孔
II: IよりIIに抜ける屈曲孔

孔径は、粒間隙に内接する毛細管半径に相当するものであることが確認できた。また、水銀ポロシメータによって、微粒子充填層の空隙を測定し、充填粒子径を推定することが可能であることもわかった。

4. 結 言

水銀ポロシメータにおいて考へている細孔径の意義が、ある程度確認できたので、今後も各種孔モデルについて追究してゆきたい。

充填層の空隙分布は、粒子の充填方法(自然充填、振とう充填等)や粒度分布等によって変化するので、本報告に述べた空隙分布が、充填層一般の特性を示しているとは思えないが、分布を持った粒子群の形成する充填層の空隙分布が、水銀ポロシメータによって推定できることは確認できたと思う。自然充填、振とう充填された等大球の配列状態は一見不規則であるが、空隙率の測定値には再現性があることから、それぞれの充填方法に対応した空隙分布の規則性が想像され、さらに、本実験結果より考へると、不均一な粒子群の形成する充填層にも、空隙分布の規則性が存在するようにも推定される。今後の研究によって追究したい。

終わりに、試料を提供していただいた東海電極KKに深く謝意を表する。

(1962年11月5日受理)

文 献

- 1) 大石: 工化誌, **59**, 48 (1956)
- 2) 平井: 化学工学, **18**, 22 (1954)
- 3) 福田, 河添, 池田: 生産研究, **13**, 231 (1961)
- 4) 河添, 池田: 化学工学, **26**, 1101 (1962)
- 5) Manegold, E: Kolloid Z, **56**, 142 (1931)