気体透過式粉体比表面積測定法における Kozeny定数の検討*

森 祐 行¹ 野 中 壮 泰² 岡 本 寿 夫³

A Study on the Constant of Kozeny-Carman's Equation for the Determination of the Specific Surface Area of Particles by the Permeability Method

by Sukeyuki MORI¹, Moriyasu NONAKA¹ and Hisao OKAMOTO²

1. Faculty of Engineering, Kyushu University, Higashi-ku, Fukuoka 812

2. Faculty of Science, Kyushu University

Kozeny-Carman's equation is used for the determination of the specific surface area of particles by gas permeametry. We found that using this equation the measured values of particle size under the same experimental conditions vary widely. After conducting many experiments, a scatter in measured values of specific surface area of particles was obtained. However, the obtained scatter of points is thought not to be due solely to experimental error, but they suggests that the value of K is not a constant but is infact variable. Using glass spheres of known density and specific surface area, we proceeded to calculate the value of K .

The sorted glass spheres were prepared by the following procedure. Toshiba glass beads (#GB741) were sieved using JIS standard screens ($-420+350\ \mu\text{m}$), decantated and nonspherical particles were removed using an inclined rotating circular plate. The mean particle diameter, specific surface area and density of the glass spheres are $362.5\ \mu\text{m}$, $165.5\ \text{cm}^2/\text{cm}^3$ and $2.50\ \text{g}/\text{cm}^3$, respectively. The experiments were repeated under the same conditions as follows:

Sectional area of the cylindrical cell A is $32.047\ \text{cm}^2$, the coefficient of viscosity of the nitrogen gas at 20°C η is $1.766 \times 10^{-5}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$, and the weights of the glass spheres are 200, 430, 860 and 1,290 g.

The experimental results obtained are as follows:

- (1) The values of Kozeny constant K obtained by the reverse calculation technique vary widely, and the distribution curves of the values of K are shown as normal distributions.
- (2) In the case where the weight of the glass spheres is 200, 430, 860 and 1,290 g, the mean values of the constant K are found to be 4.478 ± 0.3234 , 4.584 ± 0.1844 , 4.602 ± 0.1168 and 4.582 ± 0.0883 and the number of repetitions are 210, 90, 90 and 80 times, respectively.

KEY WORDS: Particle Diameter, Specific Surface Area, Permeability, Kozeny Constant

1. は じ め に

粉体の粒度は、粉体の性質を表わす基本的な数値の一つであり、粉体を取り扱う多くの操作において重要な役割を果たしている。特に、粉体粒子の表面の性質が影響するような諸操作においては、粉体の比表面積を測定することが必要である。比表面積の測定法としては、透過法、吸着法、浸漬熱法、拡散速度法、溶解および反応速度法などがあげられるが、透過法は、他の測定法にくらべて装置や操作が簡単で、短時間で測定できる利点をもっている。この方法は、粉体の充填層を通る流体の圧力降下と流量を測定し、Kozeny-Carmanの式を用いて比表面積を求めるものである¹⁾²⁾。

この気体透過法の理論式であるKozeny-Carmanの式は、一般によく利用されているが、実際にはかなりの問題を含んでいる³⁾。

式中のKozeny定数 K は、Carmanによって半実験的に5と定められている⁴⁾が、粒子の形状や充填度によって影響を受けるという報告もある³⁾。

そこで、今回は、粒子の形状や充填度の影響をなくするために、比表面積および密度を正確に求めた整粒球形ガラスビーズを作製し、透過試験を行うことで、これら2つの因子以外でどのような因子がKozeny定数に影響を与えるのかを調べた。その時、試料層の長さを変えることにより、4種の試料層長さで実験を行い、試料層の長さのKozeny定数に与える影響を調べることとした。さらに、同一条件下で数多くの実験を行い、Kozeny定数のばらつき性格についても検討した。

2. 試 料

2・1 試料の調製

粉体試料として、東芝ガラスビーズ(東芝パロディーニ(株)製)を用いた。このガラスビーズは研磨剤として市販されていて、各種の製品は各粒度毎にある程度サイジングされている。今回は、そのうちの製品名GB741のガラスビーズから次のような方法で

* 1990年11月17日受付 1992年4月3日受理 資源・素材学会平成2年度春季大会にて発表

1. 正会員 工博 九州大学教授 工学部資源工学科

2. 学生会員 九州大学大学院工学研究科資源工学専攻

3. 理博 九州大学助教授 理学部物理学科

キーワード: 粒子径, 比表面積, 透過率, コゼニー定数

図1 試料の顕微鏡写真

非球形粒子を取り除き、デカンテーションを行い、サイジングして、球形の整粒試料を調製した。

まず、GB 741 のガラスビーズを JIS の標準ふるいを用いてふるい分けし、内部に気泡の混入しているガラスビーズ、粒子表面の汚れ、ほこり等を除去するためピーカにガラスビーズを入れ、水を加えて攪拌の後上澄液を流し出す操作（デカンテーション）を行った。さらに、傾斜させた回転盤の上で粒子を転がし、ほぼ真下に転がっていく粒子のみを採取することで、非球形粒子を除去し、球形粒子を得ることができた。今回用いた試料は、上記のうち-420+350 μm (-36+42 mesh) の整粒球形ガラスビーズ（試料名：GB-C）である。実験に用いた試料の顕微鏡写真を図1に示す。

2.2 比表面積の測定

万能投影機を用いた顕微鏡法によって試料の平均粒径および比表面積を測定した。まず、1,000個以上のガラスビーズ粒子とマイクロメータをポラロイドフィルムに撮影し、ついで、マイクロメータの目盛りを基準にして、写真上の1個1個の粒子の粒子径をノギスで測定した。

試料の平均粒径 D_s (mm) は、次式で計算した。

$$D_s = \frac{\sum d_i^3 \cdot n_i}{\sum d_i^2 \cdot n_i} \quad (1)$$

ここで、 d_i は i 番目の粒子径区分の粒子の相乗平均径 (μm)、 n_i は i 番目の粒径区分の粒子の個数である。

また、比表面積 S_v (cm^2/cm^3) は、次式で計算した。

$$\begin{aligned} S_v &= \frac{\sum 4\pi (d_i/2)^2 \cdot n_i}{\sum 4\pi (d_i/2)^3 \cdot n_i / 3} \\ &= 6 \cdot \frac{\sum d_i^2 \cdot n_i}{\sum d_i^3 \cdot n_i} \\ &= \frac{6}{D_s} \quad (2) \end{aligned}$$

測定の結果、試料 (GB-C) の平均粒径 D_s は 362.5 μm 、比表面積 S_v は 165.5 cm^2/cm^3 であった。

2.3 密度測定

試料の密度 ρ は、比重天秤法によって測定した。その結果、 $\rho = 2.50 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。

3. 実験装置

実験装置は、試料充填層を含む試料セル、差圧計、および流量計との組合せからなっている。今回使用した装置は、Lea-Nurse

図2 実験装置模式図

法を参考にして製作した装置であり⁵⁾⁶⁾、実験装置の模式図を図2に示す。今回の実験では、圧力降下をデジタルマノメータ、流量をデジタルフローメータを用いて測定した。

試料セルは、アクリル製の円筒形セル（セル名称：E-3、直径約64 mm、高さ31.553 cm）を用いた。このセルの断面積 A は 32.047 cm^2 である。

粉体層を通す気体には窒素ガスを用いた。窒素ガスの20℃における粘性係数 η は $1.766 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である⁷⁾⁸⁾。

4. Kozeny 定数の逆算法

粉体の比表面積を求める Kozeny-Carman の式を (3) 式に示す¹⁾⁴⁾⁹⁾。

$$S_v = \sqrt{\frac{g \cdot A}{K \cdot \eta \cdot L} \cdot \frac{\Delta p}{Q/t} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}} \quad (3)$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{\rho \cdot A \cdot L} \quad (4)$$

ここで、 K はコゼニー定数、 η は窒素ガスの粘性係数 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 g は福岡市における重力加速度で 979.63 (cm/s^2)¹⁰⁾、 S_v は比表面積 (cm^2/cm^3)、 A は断面積 (cm^2)、 ρ は試料密度 (g/cm^3)、 W は試料重量 (g)、 L は試料層長さ (cm)、 Δp は圧力降下 (g/cm^2)、 Q/t は流量 (cm^3/s)、 ε は空隙率 (-) である。

Kozeny-Carman の式を変形して定数 K を逆算する式は次のようになる。

$$K = \frac{g \cdot A}{\eta \cdot L \cdot S_v^2} \cdot \frac{\Delta p}{Q/t} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (5)$$

実験に際しては、比表面積を正確に求めた試料を使用するので、(5)式において、 S_v の値は実験に使用する試料を決定した時点で決まる。また、試料層の断面積 A は、使用する試料セルを決定した時点で決まる。従って、(5)式において、 η 、 g 、 S_v 、 A 、 ρ はおのおの定数となるので、実験の度ごとに測定しなければならない値は W 、 L 、 Δp 、 Q/t となる。

5. 流量の補正

実験では、圧力降下をデジタルマノメータで、流量をデジタルフローメータでおのおの測定した。デジタルマノメータは、試料セルの入口の圧力と出口の圧力との差圧を測定する装置で、試料セルに対して並列に接続してある。

デジタルフローメータは、試料セルを通過する気体（今回は窒素ガス）の流量を測定する装置で、試料セルに対して直列に接続してある。ただし、この装置に表示される数値は、直接的には流量を示していないので、この数値を流量に換算し、さらに圧力補正を行った。

5.1 流量への換算

実験に先立ち、デジタルフローメータの読みが石鹼膜流量計で

6. 実験方法

実験によって求めた試料セル両端の差圧 Δp と流量 Q/t の関係を図5に示す。定数 K を求めるには、図5に示すように、流量 (Q/t) と差圧 Δp を測定すれば良いことになるが、ここで得られる Δp は試料セルや装置が持つ内部抵抗と粉体層自身の持つ抵抗を加えた値となる。そこで、この内部抵抗の影響を除くために、試料セルに試料を充填したときに得られる流量-差圧のグラフから、試料セルや装置自身が持つ抵抗を差し引かなければならない。

そこで、まず試料セルに試料を入れない状態で窒素ガスを流し、装置自身の流量と差圧の関係を求める。これを without sample と名付けた。この関係を最小自乗法で二次近似したグラフの一例が図5の1の曲線である。次に重量 W (g) の試料を試料セルに入れて、試料層長さ L (cm) を測定した後、同様に窒素ガスを流し、流量と差圧の関係を求める。これを with sample と名付けた。この関係を最小自乗法で二次近似したグラフの一例が図5の2の曲線である。そして、2の曲線の with sample から1の曲線の without sample を差し引くと、これが試料層のみの流量と差圧の関係であり、only sample と名付けた。この関係を最小自乗法で一次近似すると図5の3の直線になる。この時の直線の傾きが $\Delta p / (Q/t)$ であり、試料のみの抵抗を示している。この値を(5)式に代入すると、Kozeny 定数 K が求まる。おのおの実験においては、おのおの図5を描き、図の only sample が直線になることを確かめ、直線になる範囲内においてのみ実験を行った。

この一連の手順において、1回1回の実験の度に、試料の詰め替えを行い without sample から測定を始めるのだが、このとき詰め替えを行ってもできるだけ空隙率が一定になるようにするため、試料を試料セルに入れるとき、試料を秤り取るために使用したピーカの注ぎ口を、試料セル上端の中央部に持ってきて、試料の注入速度を一定にするように心掛けた。なお、現象を複雑にしないために、すべての測定においてタッピングは行わなかった。

以上の手順で1回の実験が完了し、Kozeny 定数 K が逆算される。この実験を試料重量が200g, 430g, 860g, 1,290gの4種類で繰り返した。なおおのおの実験回数は、210回, 90回, 90回, 80回である。本論文では、集まった実験データを統計処理することで結果を出した。

7. 結果および考察

図5 試料セル両端の差圧 Δp と流量 Q/t の関係

図3 デジタルフローメータの読みと石鹼膜流量計で求めた流量との関係

求めた流量 (cm^3/s) とどう対応するかを調べるためにグラフ上にプロットし、さらに、それを最小自乗法で一次近似し、その関係式を求めた。その結果を図3に示す。その時の関係式は、

$$Y = 16.72282 X + 0.59509 \quad \dots\dots\dots (6)$$

であった。

実験中のデジタルフローメータの読みを(6)式の X に代入して Y を求める。こうして得られた Y の値が流量値となる。

5・2 流量値の圧力補正

(6)式から得られた流量値は大気圧下で測定された値であり、加圧された試料セル中での値とは異なることになる。そこで、大気圧下で測定した流量を試料セル中を流れる加圧下の流量に補正する必要がある。流量の圧力補正の概念図を図4に示し、その補正法を以下に示す。

図4に示すように、大気圧を P_a 、試料セルの入口と出口の差圧を Δp とすると試料セルの入口の圧力は、 $P_a + \Delta p$ 、出口の圧力は P_a と表わされる。ここで、試料セル内部の圧力を、入口と出口の圧力の平均とすると、

$$\text{試料セル内部の圧力} = \frac{P_a + P_a + \Delta p}{2} \quad \dots\dots\dots (7)$$

と表わされる。また、大気圧下の流量を $(Q/t)_{obs}$ 、試料セル中の流量を (Q/t) とおくと、圧力と流量の関係から次式が成り立つ。

$$\frac{P_a + P_a + \Delta p}{2} \cdot (Q/t) = P_a \cdot (Q/t)_{obs} \quad \dots\dots\dots (8)$$

よって、試料セル中の流量 (Q/t) は、次式によって決定される。

$$(Q/t) = (Q/t)_{obs} \cdot \frac{2 P_a}{2 P_a + \Delta p} \quad \dots\dots\dots (9)$$

図4 流量の圧力補正の概念図

図6 ϵ と K の関係 ($W=200\text{ g}$, $n=210$) 図7 ϵ と K の関係 ($W=430\text{ g}$, $n=90$)

7・1 空隙率 ϵ と Kozeny 定数 K の関係

空隙率 ϵ と Kozeny 定数 K の関係を図6, 7, 8, 9に示す。空隙率については、実験方法で述べたように、1回1回の測定における試料の詰め替えでもできるだけ一定になるようにと配慮したので、図6, 7, 8, 9の空隙率 ϵ と定数 K の関係のグラフに見るようになら狭い範囲に集中している。にもかかわらず、定数 K はばらついており、空隙率 ϵ と定数 K との間に明確な関連性は見いだせない。このとき、 ϵ の分布範囲は、試料重量200gの時0.3440～0.3867, 430gの時0.3605～0.3953, 860gの時0.3707～0.4009, 1,290gの時0.3801～0.4021であった。

7・2 Kozeny 定数 K のばらつき

実験で得られた測定値を統計的に処理する場合、数個のデータから、その平均値をもって真の値のように扱うのは、普通行われている手法である。この時、平均値が真の値であるための条件とは、測定値のばらつきが正規分布になるということである。そして、まれではあるが正規分布にならない例もある。例えば、近年になって研究が盛んになった非線形系のカオス現象から得られる時系列データは、正規分布にならない。従って、カオスの現象では平均値や分散が決定できない例が多数知られている¹¹⁾¹²⁾。

今回、Kozeny 定数そのものを検討するために、同一条件で得られた多数のデータを統計処理するに際し、平均値や標準偏差を論ずる前に、まずその分布から調べた。

図8 ϵ と K の関係 ($W=860\text{ g}$, $n=90$) 図9 ϵ と K の関係 ($W=1,290\text{ g}$, $n=80$)

図10, 11, 12, 13に測定して得られたKozeny 定数 K の値を個数頻度のヒストグラムとして示す。図に示されるように、どの試料重量の時も K の値はかなりのばらつきを持っている。

図14に、測定して得られたKozeny 定数 K の値を正規確率紙上に個数頻度を積算した時の積算%グラフとして示す。図に示されるように、どの試料重量の場合もデータは直線上に並んでいる。正規確率紙上でプロットしたデータが直線に並ぶということは、そのデータが正規分布であることを意味する。よって、 K のばらつきは正規分布をしていると考えられる。また、図において、試料重量が大きいくほど直線の傾きは大きくなっている。正規確率紙上で、直線の傾きが大きいということは、分布の幅が小さいということを意味している。ここで、それぞれの試料重量における実験回数、平均試料層長さ L_m 、 K の平均値 K_m 、標準偏差 σ をまとめて表1に示す。また、平均試料層長さ L_m と定数 K の関係を図15に示す。図において、□印が平均値 K_m 、縦線の長さが標準偏差を表わしている。図14, 表1, 図15に示されるように、試料重量が大きいくほど、つまり、試料層長さが長くなるほど分布の幅は小さくなっているといえる。

なお、それぞれの試料重量での定数 K の平均値と標準偏差は、表1に示す値となっているが、各試料重量における K_m の単純平均値は4.562となっている。ここで、 $K=4.562$ の場合と $K=5$ の場合の比表面積を比較してみると、(3)式から、

図10 Kの頻度分布ヒストグラム ($W=200\text{g}$, $n=210$)

図13 Kの頻度分布ヒストグラム ($W=1,290\text{g}$, $n=80$)

図11 Kの頻度分布ヒストグラム ($W=430\text{g}$, $n=90$)

図12 Kの頻度分布ヒストグラム ($W=860\text{g}$, $n=90$)

図14 Kの積算%分布 (正規確率紙)

図15 L_m と K のばらつき

表1 各試料重量におけるKのばらつき

試料重量 $W(\text{g})$	実験回数 n	平均試料層長さ $L_m(\text{cm})$	Kの平均値 K_m	標準偏差 σ
200	210	3.968	4.478	0.3234
430	90	8.737	4.584	0.1844
860	90	17.611	4.602	0.1168
1,290	80	26.456	4.582	0.0883

その通路を毛細管と考え、粉体層を毛細管の集合体として扱う。このとき、毛細管の長さを L_e 、粉体層長さを L とすると、実際は通路はねじれているので、その通路を毛細管に置き換える場合、

$S_V(K=5)/S_V(K=4.562) = 0.955$ (10)
となり、 $K=5$ とした時は $K=4.562$ とした時の0.955倍となる。従って、もし $K=5$ の値を用いれば、本実験に用いた試料の比表面積 $165.5\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ は $158.1\text{ cm}^2/\text{cm}^3$ となり、実際の比表面積より小さな値となる。

7・3 Kozeny 定数Kの検討

試料セル中の粉体層を通る流体は、粉体粒子の隙間を通して流れる。気体透過法におけるKozeny-Carmanの式においては、

毛細管の長さは試料層の長さより長いことになる。よって、 $L < L_e$ であり、(3)式の Kozeny 定数 K は以下のように置き換えることができる⁴⁾。

$$K = k_0 (L_e/L)^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k_0 はその通路の断面の形に依存する定数、 L/L_e はねじれ率である。すなわち、Kozeny 定数 K は、充填層中の流路の“ねじれ”，すなわち、試料層長さ L と毛細管の長さ L_e の比と断面の形状に関係する。そして、Carman は「1 インチのガラス管に 1/4 インチのガラス球の充填層をつくり、水を垂直下方に流し、そこにカラーバンドを入れた。層流条件に保つと、大部分が管軸に対して 45° の角度になった。」ことから、半実験的に $k_0 = 2.5$ 、 $L_e/L = \sqrt{2}$ として $K = 5$ としている⁴⁾。

しかし、図15に示されるように、今回の実験結果を見る限りでは、 K は 5 という一定値をとる定数とは言い難く、かなりのばらつきを持った値で、そのばらつきは正規分布を示しているといえる。

試料セルや実験装置、使用した気体など実験条件を一定に保ったまま同じ試料を測定したにもかかわらず、 K の値は変化しているのだが、このことは、次のように考えることができる。

もし、Carman の言うように⁴⁾、流体が試料層に対して常に 45° の角度で流れるのであれば、常に $L_e/L = \sqrt{2}$ となり、 K は 5 の一定値を保つ。しかし、試料層中を流体が通る場合、その通る道筋が詰め替えを行うたびに変わるのであれば、すなわち、(1)式において L_e/L すなわちねじれ率の逆数が非常に不安定な数値であれば、 K は一定値をとらないことになり $K = 5$ にはならないと考えることができる。

8. ま と め

粉体の比表面積を求めるための Kozeny-Carman 式中の Kozeny 定数 K を検討するため、比表面積および密度を正確に求めた整粒球形ガラスビーズを用いて K を逆算する実験を繰り返した。その結果、以下のことがわかった。

(1) 試料重量を、200 g, 430 g, 860 g, 1,290 g とし、それぞれの実験回数を、210, 90, 90, 80 回繰り返した時に得られた定数 K

のそれぞれの平均値 K_m は、 4.478 ± 0.3234 , 4.584 ± 0.1844 , 4.602 ± 0.1168 , 4.582 ± 0.0883 であった。つまり、Kozeny 定数は、その値もばらつきの程度も試料層の長さに依存している。

(2) 同一条件下での数多くの実験の結果、Kozeny 定数は、ばらつきを持った値となり、そのばらつきの分布は正規分布に従う。

以上、現時点で分かったことであるが、今後はさらに、これ以外にどのような因子が Kozeny 定数に影響を与えるのかを検討する必要があると考える。

謝辞 本研究を開始した1971年から現在まで、九州大学工学部資源工学科資源処理工学講座の一員として本研究にご協力いただいた多くの学生、院生、教職員の方々に厚く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 粉体工学研究会：粒度測定技術，281～298，(1975)，日刊工業新聞社（東京）
- 2) 井伊谷綱一：粉体工学ハンドブック，65～80，(1965)，朝倉書店（東京）
- 3) 久保輝一郎他：粉体理論と応用，161～175，(1962)，丸善（株）（東京）
- 4) Carman, P.C. : Trans. Inst. Chem. Eng., 15, 150～166, (1937)
- 5) Lea, F.M. and Nurse, R.W. : J. Soc. Chem. Ind., 58, 277～279, (1939)
- 6) Allen, T. : Particle Size Measurement 3d ed., 441～442, (1981), Chapman and Hall (London)
- 7) 日本化学会：化学便覧 基礎編2 改訂2版，2・39，(1984)，丸善（株）（東京）
- 8) Perry, Robert H., Green, Don W. and Marony, James O. : Perry's Chemical Engineers's Handbok (Sixth Edition), 3・249, (1984), McGraw Hill Book Company
- 9) Allen, T. : Particle Size Measurement 3d ed., 432～435, (1981), Chapman and Hall (London)
- 10) 東京天文台：理科年表（昭和六十三年），797，(1987)，丸善（株）（東京）
- 11) 森 肇・岡本寿夫：計算物理学（日本物理学会編），87～97，(1991)，培風館（東京）
- 12) Mori, H., Hata, H., Horita, T. and Kobayashi, T. : Prog. Theor. Phys. Supplement, 99, 1～63, (1990)