固体混合に関する文献にみられたサンプル 採取法と分析法

On the Sampling Technics in Mixing of Solids

沢 島 恭*
Yasushi Sawahata

は し が き

A. I. Ch. E. の「固体混合に関する標準試験法」²⁶⁾にはサンプラーとして棒状サンプラーを用いることが定められ、かつサンプルの分析方法についても一般的な考え方が記されている。これに対し、現在までに発表された報告の中に、どのようなサンプルの採取器が用いられ、またどんなサンプルの分析法が採用されたか、それらに関する記述のある20編あまりの研究報告から書きぬいて分類してみた。

表1 混合状態の測定、サンプルのとり方の分類

分 類	方 法 と 器 具	文 献
(A) 混合体からのサンプルの採取		
{ (a) サンプラー挿入による	1) 棒状シーフサンプラー	1)~6)
	2) パイプサンプラー	3), 7)*
	3) ストローサンプラー	9)
	4) ミゼットスプーン	10)
{ (b) サンプリングボックス		13), 14)
(B) 混合体内の状態調査		
{ (a) フォトセルプローブの挿入		16), 17)
{ (b) 混合体の凍結固化		5), 23)
(C) 排出混合体の検査		
{ (a) 混合機流出物からの試料採取		19), 24)
{ (b) 排出物の格子分割法		20)
(D) 混合体露出面の検査		
{ (a) 露出面の検査		15)
{ (b) 混合体内の検査面の露出	{ 1) 断層露出	10)
	{ 2) 吸引露出	21)

* 文献 8) にも使用された

1. 混合状態の測定法とサンプル採取法

1. 1 分類

従来の報告にある混合状態の測定法ならびにサンプルの採取法を表1に示すごとく分類してみた。

(A) 混合体からのサンプルの採取 これには適当なサンプラーでサンプルを採取する(a)の方法と、混合容器内にサンプルボックスを設けた(b)の方法とがある。

(a)のサンプラーとして用いられたものをさらに表2のごとく分類してみた。1)の棒状サンプラーは、その構造

例を図1に示すごとく、直径数ミリの棒上に定ピッチで適当な寸法のピットが1個ないし数個、もしくは、スリットが設けられており、その外側に外接して薄肉円管のスリーブが設けられている。スリーブには棒のピットあるいはスリットと対応して、孔またはスリットが設けられている。(i)の回転式とは、棒の軸線を中心としてスリーブあるいは棒を回転させてピットの開閉を行なうものであり、(ii)のピストン式ではスリーブが軸線方向に往復動してピットの開閉を行なうものである。主として計粒分析用の流動性のよい粗粒子系のサンプル採取に用いられているが、ピストン式の直径の大きい、サンプルポケットの大きいものを用い、化学分析用の細かい粒子群を採取した例もある。2)のパイプ

サンプラーは(i)の吸引式と(ii)の圧縮式との2通りがみら

* 理化学研究所(東京都文京区本駒込2-28)
TEL. 03-941-1141

表2 各種挿入形サンプラーの諸元

分 類 と 形 式	スリーブ径 [mm]	ロッド径 [mm]	サ ン プ ル ビ ッ ト				コーン角 [°]	文献
			個 数	d [mm]	l [mm]	p [mm]		
1) 棒状サンプラー (イ)回 転 式	7.5 ID	7.0	10	4.0	4.5	35	45	1)
〃	4.1	3.2	—	1.85	—	9.5	30	2)
〃	4.0	3.2	9	1.6	2.7	24	平 坦	3)
〃	4.7	3.2	—	1.7×2.5mm スリット				2)
(ロ)ピストン式	7.5 ID	7.0	—	3.0×13mm スリット			45	1)
〃	9.0	—	1	v=1.6cm ³			—	4)
〃	15.0	—	1	—			45	5)
〃	—	—	1	—			30	6)
2) パイプ (イ)吸 引 式 サンプラー (ロ)圧 縮 式	4.8	先端より 56mm に150メッシュスクリーンw=0.83g 挿入後ピストン圧縮により圧縮コアとして採取, 8) も利用					先端吸引孔 先端開孔	3) 7)
3) ストローサンプラー	外径4mm のプラスチックストローに外接するガイドスリーブを設けた もの						先端捕集孔	9)
4) ミゼットスプーン	適当な大きさの半球状カップに柄を付けた, すくい取り用スプーン							10)

図1 棒状挿入式（回転式）サンプラーの構造

れた。(イ)の吸引式は粗粒子に用いられたもので、表2にも記したようにパイプの中央部にスクリーンを設け、真空吸引によって一点のサンプリングを行なうものであり、比較的粗い粒子系用である。これに対し(ロ)の圧縮式は微粉専用で、図2の(1)に示すごとき構造を有しており、粉体層中にこれを挿入してパイプ中に入った粉体をピストンで圧縮し、圧密コアとして採取したのち押出して切片に切り、粉体層厚とコアの長さからサンプルの位置を測って混合体内の混合状態を求める方式である。3)のストローサンプラーは2次元様式の混合機のサンプリングに著者が用いたもので、その構造を図2の(2)に示した。これも計粒分析サンプルの採取用として用いられたものである。4)のミゼットスプーンは、その構造例を図2の(3)に示すごときのもので、露出表層あるいは人為的に露出させた任意の検査面からのサンプルのすくい取りに用いられ、主として計粒分析用サンプルの採取に用いられるが、場合によっては微粉の採取にも用いることができる。

(A)の(b)は、1例は遠心混合機の容器内に $35.5 \times 9.5 (\text{cm}^2)$ の面積をもつ5ケのボックスを¹³⁾、他の例は諸元不明であるが12ケのカップを水平円筒形で用いている¹⁴⁾。

(B)の2通りの方法は、混合体が容器内にあるままの状態で調査するという共通性以外は全く異質な方法である。(a)は簡便な方法とし

ての利点がある。(b)はパラフィンや合成樹脂で混合体を固化凍結する方法で、切断して任意の面を調べるとい、手のこんだ精密診断法である。

(C)に記した方法のうち、(a)は連続混合機に多く用いられ、定時間隔でサンプルの採取を行なうが、これを回分式に適用した例もある。(b)は格子板上に混合体を順次一様に排出したのち、格子内全量あるいはさらにこれを縮分してサンプルとする方法で、主として回分式用に用いられる。

(D)の2種類のうち、(a)は水平円筒形混合機のごとく平面運動する端面のある場合や、2次元様式のものに適用され、直接測定あるいは写真撮影などを行なう。これに対し、構造が複雑な装置、3次元的な濃度分布の追求には(b)の方法により、人為的に検査面を露出する方法がとられ、1)ではフランジ接合をはずして、スクレーパーあるいは真空吸引でフランジ面上の粒子群を排除する方法であり、2)は容器内の粒子群を直接真空吸引して任意の検査面を露出する方法である。真空吸引には、真空ポン

図2 2・3のサンプラーの構造

表3-1 表2の文献1)のサンプラーの採取粒子量

試料	採取粒子量とその変動範囲
豊浦砂80/100+茅ヶ崎砂35/42	0.477 g $\pm$ 0.037 1) (a)による
相馬砂 16/24	108 粒 $\pm$ 12.6 1) (i)による
" 20/24	117.5 粒 $\pm$ 6.4 "

プ、電気掃除器などを用い、露出面からはミゼットスプーンなどでサンプルの採取を行なうほか、写真撮影などを行なう。

1.2 サンプラーの採取粒子量

サンプラーを用いて粒子を採取する場合、採取した粒子量の分布の幅がいかに狭いか、すなわち、いかに均一粒子数のサンプルを採取するかということが重要である。しかし、この点について、多くは平均値の提示はあっても、そのバラツキ具合まで正直に記した報告は少ない。表2に示した各種サンプラーについての粒子の採取量を調べた結果を表3-1、3-2および表4に示した。

表3-1は大山・綾木らの棒状サンプラーの、表3-2は著者の作ったサンプラーについて1000ケのサンプルを採取した場合のものである。この種サンプラーは、流動性のよい200 μ 以上の粒子群に対してはかなり分布の鋭いサンプルの採取が可能であるが、粒子径が100 μ 以下になると適用できなくなってくる。表4はミゼットスプーンとストローサンプラーを熟練した4名の使い手が用

いて採取した1000~1500個のサンプルについて、その分布範囲を調べた結果であるが、相馬砂の粒度分布を考えれば、採取範囲や採取量の標準偏差は妥当な値とみてよく、この種サンプラーの信頼性がうかがわれる。表2の2)の(ロ)の圧縮式パイプサンプラーは、成分の比重の差が定重量採取の面で問題であるが、ピストンの押圧に習熟すれば、等体積のサンプルの採取は左程困難ではない。

1.3 サンプラー使用上の注意

いずれの混合度測定においても、測定のための器具の挿入やサンプリングによって、混合体の内部が2次的に乱されないという点に細心の注意が必要である、この

点からすれば、表1(D)の(a)の方法が理想的ではあるが、これは2次元的な筆法による混合状態の観測であって、水平円筒形混合機の半径方向の混合や、2次元化された装置についてのみ適用できるものであり、また(B)の(b)の凍結法はいくくして行ないがたい。いきおい、適当なサンプラーの使用ということになるが、一般的な注意としては、つぎのような点に考慮を払う必要がある。すなわち、棒状サンプラー、パイプサンプラーの構造は表面が平滑であって、不必要な凹凸をさけ、直径も、対象とする粒子系の大きさにもよるが、10mm以下、できうれば5mm前後のものとしたい。かつ、ノーズコーンの角度は45°を最大とし、30°程度にとることが望ましい。これが60°を超えると粒子系の構造を乱し、2次的混合を生ずる。パイプサンプラー、ストローサンプラーでは管内部における粒子の閉塞が問題である。粒子の閉塞は先端部による粒子系の構造攪乱の原因となる。その限界は、粒子の特性にもよるが、大ざっぱな目安として、10mmのパイプで微粉をボーリングする場合の粉体層厚は10cm程度、4mmのストローで1mmの粒子系に対し25mm程度である。それ以上深い厚みのサンプリングには、サンプラーの直径を大きくする必要が生じる。

表2に示したすべてのサンプラーについていえることは、サンプラーの直径の周辺におけるサンプリング時の粒子の動き、換言すればサンプラーの作用範囲である。直径1mm程度の粒子群からサンプリングする場合、サンプラーの挿入によって3粒子層程度が動くことが観察され、この点から、5mm程度の太さのサンプラーで

表 3-2 図 1 の形式のサンプラーによる採取粒子量 (注)

粒 子	粒度範囲 [mm]	計画採取量 [個]又は [mg]	平均採取量 [個]又は [mg]	同 左 採取範囲 標準偏差 [個]又は [mg]
個数基準 [個]	相馬砂 0.84~1.14	85	87.5	6.90 70~101
	ガラス球 1.00~1.19	50	47.8	3.46 41~ 55
重量基準 [mg]	ガラス球 0.71~0.84	115	116.1	5.35 104~125
	ガラス球 0.35~0.42	85	86.5	2.78 84~ 96

(注) ノーズコーン角 30°, スリーブ外径 8 mm, ロッド径 7.2 mm, ピット径 5 mm を使用

表 4 各種サンプラーの採取量 (注)

サンプラー	寸 法 [mm]	計画採取量 [個]	平均採取量 [個]	同 左 採取範囲 標準偏差 [個]	文 献
ミゼットスプーン(A)	5φ×2 l	100	99.9	11.3 81~115	
" (B)	6φ×4 l	"	99.8	9.96 85~115	10)
ストローサンプラー(A)	4φ	"	103.5	10.7 86~122	
" (B)	4φ	"	99.9	10.7 85~120	9)

(注) 相馬砂 0.84~1.14 mm 平均粒子径 1.034 mm による

現場的な試験として、(B)の(a)の方法は混合の過程を追求するに簡便な方法である。しかし、この場合、混合すべき成分間の光学的特性が問題となることに注意する必要がある。最終製品の状況調査としては(C)の(a)(b)両方法が用いられよう。しかし、いずれの方法、手段が用いられるにせよ、事前に綿密な予備的検討と、その測定法に関する習熟が必要であり、固体混合における混合度の測定は、簡単安直な操作ではあるまい。

3. サンプルの分析法

は、10 mm 程度の直径内が作用範囲となり、これを限度としてサンプリングを考えねばなるまい。

2. 測定法の適用

表 1 の分類とこれまでの説明から、測定法の適用に関する方向が大体つかめるものと考えられるが、さらに一筆ふれるならば、固体混合操作における状態測定は、現場における製品管理の立場から実施するのか、あるいはまた最適操作条件の発見のため実験的方法として採用するのかという違いをもっている訳である。もちろん、いずれの方法でもその双方に利用できることは当然ではあるが、一応、実験的方法としての適用を考えれば、1 回の成分の仕込みによってけい統的に混合過程を追求してゆく場合には、表 1 の(A)の(a)の 1) および 2)、(b)、(B)の(a)ならびに(D)の(a)が用いられる。この場合、(A)の(b)の方法は、ボックスによる粒子の捕集排出という操作が毎回回転に行なわれるのであるから、サンプリングボックスの設定がリフターあるいは攪拌板と同様な作用をもつことを念頭におくべきであろう。綿密詳細な測定のためには、2 次元様式には(A)の(a)の 3)、3 次元様式では(B)の(b)および(D)の(b)に(A)の(a)の 4) を付加した方式が採用される。ただ、(B)の(b)の方法は手間のかかる方法で、試料の消耗も大であり、これは(D)の(b)の方式で代行できるとみてよい。連続混合機では(C)の(a)の方法が最も適している。これに定時間隔定量採取のための付加的装置を用いればなおよいであろう。

サンプルの分析法は、分析誤差がサンプルの組成をはじめとし、成分の特性の変動に比較して十分に小さな値をとる様な方法を選ばなければならないし、分析誤差の値も同時に測定しておく必要があり、その方法の決定は混合する成分の特性と混合の目的によって十分な検討をへた上でなされなければならない。

従来用いられていた分析法を表 5 に分類してみた。計数法が圧倒的に多いのは、むしろ、計粒分析のできるような粒子系を用いることによって、実験のし易さ、再現性のよさを期待したためとみてよいであろうし、3 成分系以上のものが 2 例しかないのは、分析の面倒さと、2 成分系の試験が混合操作研究の基礎と考えられているためである。

光電的方法として、最近フォトセルプローブの利用がみられるようになったのは、混合状態の直接測定ができ操作が容易であるためで、色調の異なった粒子系に用いて便利である。パレットやビーズの混合の場合は現場的方法としても計数法が採用されるが、微粉を対象とし、同一組成で同一比重の成分の混合においては、3) の粒度分析法が、また、比重の異なる成分間の混合には 4) の比重測定法が、現場における手法として今後活用される意味がある。また、フルイ分け範囲の粒体に対しては、フルイ分け法が、単に 2 成分系ならず多成分系にも適用されてよいであろう。ただ、フルイ分けは若干サンプル量が大きい必要がある。

化学分析としては、スペクトロフォトメータ、滴定、

表5 サンプルの分析方法

分 類 ・ 方 法	文 献
(A) 物理的測定	
1) 計 数 法 2 成分系	1~3, 6, 9, 10, 12)
3 成分系(x^2)	11)
2) 光電的方法 ミクロフォトメトリー	15)
フォトセルプローブ	16, 17)
3) 粒度分析法 沈降法 (3 成分)	8) or 25)
フルイ分け	19)
4) 比重測定法	22) or 25)
5) 最短距離法 (凍結, 写真撮影)	5)
(B) 化学的測定	
1) 定量化学分析	4, 7, 20)
2) 溶出残分重量測定	18)
3) 水洗液比色測定	13)

重量分析などが用いられているが、今後、種々な機器分析法の活用が期待される。成分の一方が水溶性あるいは適当な溶媒で溶出できる場合には、溶出残分重量測定が、微細な顔料を1成分として用いる場合の水洗液の比

色測定など、混合成分の特性を利用した方法が用いられている。

む す び

固体混合に関する研究報告の中にみられる混合度の測定法、サンプルのとり方ならびにその分析法などについて分類して紹介すると共に、若干の解説を試みた。

ここに記した方法は、いずれも原報告者によって慎重な検討と予備の実験をへて提案使用された方法であるから、注意深い操作と熟練によって、適用を誤まらなければいずれの方法を用いようとも妥当な結果がえられるものと考えられる。

しかし、どの方法をとってみても簡便安直な方法がなく、かつ対象とする物質が微粗広範囲にわたる粉体であるから、実際操作においてはかなりの労力と時間が消費される。こうした点で、今後新しい手法の開発が期待される訳であるが、その意味で本稿が参考の一資料となれば幸である。

引 用 文 献

- 1) 大山, 綾木: 化学工学, **20**, 148 (1956)
- 2) Carley-Macaulay, K.W. and Donald, M.B.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 493 (1962)
- 3) Weidenbaum, S. S. and Bonilla, C. F.: *Chem. Eng. Prog.*, **51**, 27 J (1955)
- 4) Ashton, M. D. and Valentin, F. H. H.: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **44**, T166 (1966)
- 5) Shinner, R., Kattan, A. and Steg, I.: *Chem. Eng. Sci.*, **18**, 677 (1963)
- 6) Rose, H. E. and Robinson, D. J.: Textbook, A. I. Ch. E.—I. Ch. E. Joint-meeting, 106, London (1965)
- 7) Poole, K. R., Tayler, R. F. and Wall, G. P.: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **42**, T 305 (1964)
- 8) 沢島 恭: *Sci. Paper I. P. C. R.*, **59**, 34 (1965)
- 9) 沢島 恭: 化学工学, **30**, 1140 (1966)
- 10) 沢島 恭: 化学工学協会第32年会講演要旨集, 第2分冊 No. 355, 東京 (1967)
- 11) Gayle, J. B., Lacey, O. L. and Gary, J. H.: *Ind. & Eng. Chem.*, **50**, 1279 (1958)
- 12) Roseman, B. and Donald, M. B.: *Brit. Chem. Eng.*, **7**, 823 (1962)
- 13) Rumpf, H. and Mueller, W.: Proc. Symposium, Handling of Solids, p. 38, London (1962)
- 14) Campbell, H. and Bauer, W. C.: *Chem. Eng.*, **179**, Sept. (1966)
- 15) 大山義年: 理研彙報, **14**, 570 (1935)
- 16) Gray, J. B.: *Chem. Eng. Prog.*, **53**, 25 J (1957)
- 17) Ashton, M. D., Schofield, C. and Valentin, F. H. H.: *Chem. Eng. Sci.*, **21**, 843 (1966)
- 18) 矢野, 蟹瀬, 田中: 化学工学, **20**, 156 (1956)
- 19) 杉本, 田中, 遠藤: 化学工学, **30**, 427 (1966)
- 20) 岡田万寿太郎: 第4回粉体に関する討論会, 特別講演 No. 1, 名古屋 (1966)
- 21)* Rowe P. N. et al.: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **43**, T 271 (1965)
- 22) 沢島 恭: 化学工学協会第31年会講演要旨集, No. 258 東京 (1966)
- 23)**Jinescu, G., Teoreana, I. and Ruckenstein, E.: *Canad. J. Chem. Eng.*, **44**, 73 (1966)
- 24) Hill, E. P.: *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **43**, T 10 (1965)
- 25) 沢島 恭: 最近の化学工学, 1966, p. 167, 丸善 (1966)
- 26) 佐納良樹: 粉体工学研究会参考資料, No. 25 (1964)

* は流動層に吸引法を, ** は同じく凍結法を適用したもの。