

静水圧測定法を用いた濃厚スラリーの粒子径分布測定 —初期濃度の影響

Particle Size Measurement by Hydrostatic Pressure Measurement Method —Effect of Initial Concentration

佐藤根 大士^a, 西馬 一樹^a, 飯村 健次^a, 鈴木 道隆^a, 森 隆昌^b, 椿 淳一郎^b

Hiroshi Satone, Kazuki Nishiuma, Kenji Iimura, Michitaka Suzuki, Takamasa Mori, JunIchiro Tsubaki

Received 11 April 2011; Accepted 27 April 2011

The hydrostatic pressure measurement method is one of the settling methods of a particle size distribution measurement. We measured the particle size distribution of the alumina slurries by this method and investigated the effects of the slurry concentration. However, the measured cumulative undersize is evaluated to be smaller than the true value at the high concentration because of the hindered settling. Therefore, in order to correct this phenomenon, we tried to use several equations of hindered settling suggested until now and the experimental equation. As a result, the particle size distribution of high concentration slurry can be measured without any dilution operations by using fitted experimental equation. Furthermore, the mean particle size measured by this method was closer to nominal value than the one measured by the laser diffraction method.

Keywords: Particle size distribution, Hydrostatic pressure measurement, Slurry, Hindered settling, Initial concentration

1. 緒 言

粒子径分布は、粉体を扱ううえで最も重要な情報であり、これまでに様々な測定方法が開発・利用されている。広く利用されている測定法としては、顕微鏡法、篩分け法、沈降法、コールターカウンター法、レーザー回折・散乱法などが挙げられる。これらの方法のうち顕微鏡法や篩分け法は、得られる1次情報が粒子径そのものであるため、測定結果の信頼性は非常

に高い反面、単純であるが煩雑な操作が必要であり、測定に長時間を必要とするという問題がある。このため、操作が簡便であることや測定時間が短いといった特徴をもつ、レーザー回折・散乱法やコールターカウンター法が現在一般に広く利用されている。しかし、これらの方法は装置が非常に高価な場合が多く、また、得られた1次情報から粒子径分布へと変換する際に複雑な演算処理が必要であり、一般的にはこの処理を装置に付属するソフトウェアが行うため、装置内部がブラックボックスと化している場合がほとんどである。また、これらの測定法は、測定時に測定領域には複数の粒子が存在しないことを前提としているため、測定可能な粒子濃度には上限があり、しかも、それがかなり希薄である。

一方で、沈降法は懸濁液内の粒子の沈降速度の違いからストークス径を測定する方法であり、1次情報から粒子径分布を算出する際に複雑な演算処理や仮定を必要としないため、得られる粒子径分布の信頼性が高

a 兵庫県立大学大学院 工学研究科 機械系工学専攻
(〒671-2280 兵庫県姫路市書写2167) TEL 079-267-4842
Department of Mechanical and System Engineering, Graduate School of Engineering, University of Hyogo
(2167 Shosha, Himeji, Hyogo 671-2280, Japan)

b 名古屋大学大学院 工学研究科 物質制御工学専攻
(〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町B2-3(611))
TEL 052-789-2571
Department of Molecular Design and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University
(B2-3(611) Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603, Japan)

く、また、装置の価格も比較的安価である。沈降法には、沈降天秤法やアンドレアーゼンピペット法などがあり、JISにも採用されている¹⁾。アンドレアーゼンピペット法は古くから広く普及している方法であるが、懸濁液のサンプリングおよび濃度測定が煩雑で熟練が必要であり、手軽な測定法とは言えない部分がある。また、沈降天秤法は測定中に、検出皿に堆積した粒子の一部が測定中に皿から落ち、秤量値が小さくなるといった問題があり、これを極力防止するためには、比較的希薄な粒子濃度でしか測定できない。さらに、検出皿の形状によっては流体との相互作用の影響で正しい結果が得られない場合もあり、検出皿の形状の最適化に関する研究も行われている²⁾。

このように、これまでに提案されている粒子径分布測定法は一長一短があり、それぞれの使用分野に適した方法が採用されている。しかし、これらの方に共通した問題として、粒子濃度が高くても数 vol%という希薄濃度しか測定できないことがある。例えば、セラミックスの製造プロセスにおいては、数十 vol%という高濃度スラリーを日常的に取り扱っているが、これを前述の方法で測定するにはスラリーを希釈する必要がある。このような分野で高濃度スラリーの粒子径分布を測定する目的は、1次粒子の粒子径分布よりも、スラリー中の粒子の凝集・分散状態および凝集体径の分布である場合が多い。しかしながら、スラリーを希釈すると粒子間の衝突頻度の変化や分散剤濃度の変化等により分散・凝集状態が変化する場合があり、測定したい状態とは異なる状態のスラリーを測定することになってしまう可能性がある。このため、高濃度スラリーを希釈なしに直接測定する方法が求められている。

そこで我々が着目したのが、スラリーの分散・凝集状態の評価に使用される静水圧測定法³⁾である。スラリーを満たした容器の底部の静水圧を測定すると、投入直後は媒液中に粒子が懸濁しており、懸濁している粒子は媒液が支えるため、測定される圧力は、媒液の静水圧と媒液中に懸濁している粒子の自重の総和となる。媒液中の粒子が徐々に沈降・堆積すると、堆積した粒子自重は圧力としては感知されなくなるため、徐々に測定される圧力は低下し、最終的に媒液の高さ分の静水圧のみとなる。例えば、同じ試料粉体で分散・凝集状態の異なるスラリーを評価した場合、より分散しているスラリーの方が、静水圧は緩やかに低下することから、この違いにより分散・凝集状態の評価が可能であり、これまでに高濃度スラリーの評価に成

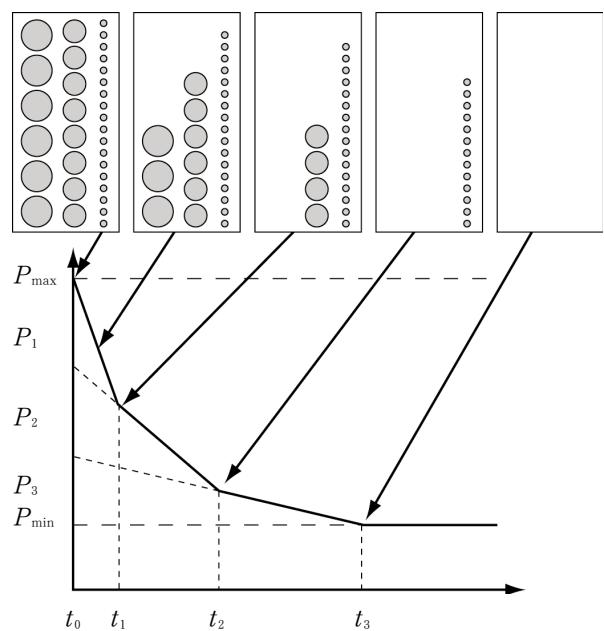


Fig. 1 Schematic illustration of time change of the hydrostatic pressure of ideal slurry

功している。この方法は、測定点よりも上方で懸濁している粒子の質量を測定していることになるため沈降法に他ならず、得られる静水圧の経時変化を解析することにより、これまでの定性的な評価だけではなく、より定量的な評価が可能だと考えられる。

そこで本研究では、静水圧測定法で得られる静水圧の経時変化を解析することにより、高濃度スラリーの粒子径分布を、希釈することなく測定することを目的とした。本報では、まず比較的粒子径のそろったアルミナの研磨材を試料粉体とし、10, 20, 30 vol%のスラリーの粒子径分布の直接測定を試みた。

2. 理 論

静水圧の経時変化から粒子径分布を算出する方法を以下に示す。まず、模擬的にスラリー中に3種類の大きさの粒子が存在している場合を考え、それぞれ大粒子、中粒子、小粒子と呼ぶものとする。また、沈降開始時間を t_0 、その時の静水圧を P_{\max} とする。**Fig. 1** に模式図を示す。沈降開始時にスラリー最上部の気液界面近傍に存在した大粒子が測定点を通過するまでは、静水圧は直線的に変化する。この時間を t_1 とする。このとき、静水圧の傾きが変化する。これ以後、測定点より上部には大粒子は存在せず、中粒子と小粒子が沈降し、静水圧はこれまでよりも緩やかな傾きで直線的に変化する。次に静水圧の傾きが変化するのは、測定点よりも上部に中粒子が存在しなくなるとき、つまり、沈降開始時にスラリー最上部の気液界面近傍に存

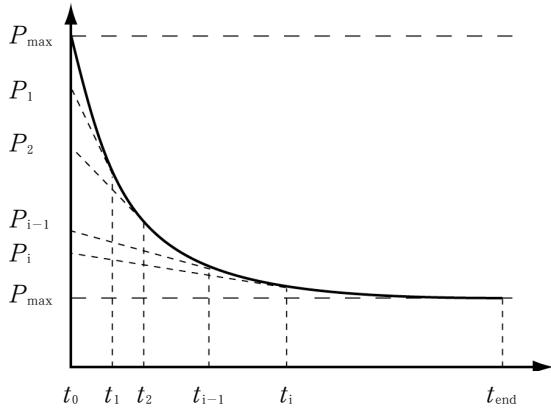


Fig. 2 Schematic illustration of time change of the hydrostatic pressure of real slurry

在した中粒子が測定点を通過したときである。この時間を t_2 とする。これ以降は、測定点より上部には小粒子のみが沈降しており、静水圧はこれまでよりもさらに緩やかな傾きで直線的に変化する。最終的に全ての小粒子が測定点を通過したとき、静水圧は一定となる。この時間を t_3 、一定となった静水圧を P_{\min} とする。スラリーの気液界面から静水圧測定点までの距離を h とすると、それぞれの粒子径 x_i は Stokes 式から次式として導ける。

$$x_i = \sqrt{\frac{18\mu}{(\rho_p - \rho_f)g} \cdot \frac{h}{t_i}} \quad (1)$$

ここで、 μ は媒液の粘度、 ρ_p と ρ_f はそれぞれ粒子と媒液の密度である。区間 $t_2 < t < t_3$ の静水圧の傾きは、小粒子のみが沈降しているときの傾きであり、この直線を外挿したときの縦軸との切片 P_2 は、静水圧の全変化量 $P_{\max} - P_{\min}$ のうちスラリー中の小粒子のみの沈降が寄与した圧力となる。同様に、区間 $t_1 < t < t_2$ の直線を外挿したときの縦軸との切片 P_1 は中粒子と小粒子の沈降の寄与となる。以上のことから、それぞれの粒子径の篩下累積分布 $Q_3(x_i)$ は次式で表せる。

$$Q_3(x_i) = \frac{P_i - P_{\min}}{P_{\max} - P_{\min}} \quad (2)$$

次に、実スラリーの場合を考える。実スラリーの場合、粒子径は連続的な分布となるために静水圧は連続的に変化する。**Fig. 2** に模式図を示す。粒子径分布を算出するには、**Fig. 2** のように静水圧曲線を一定時間ごとに分割し、それぞれの点での接線を外挿する。任意の点での時間を t_i 、その点での接線を外挿したときの縦軸との切片を P_i とするとき、 t_i で距離 h を沈降する粒子径 x_i および x_i の篩下累積分布 $Q_3(x_i)$ は、Eq.

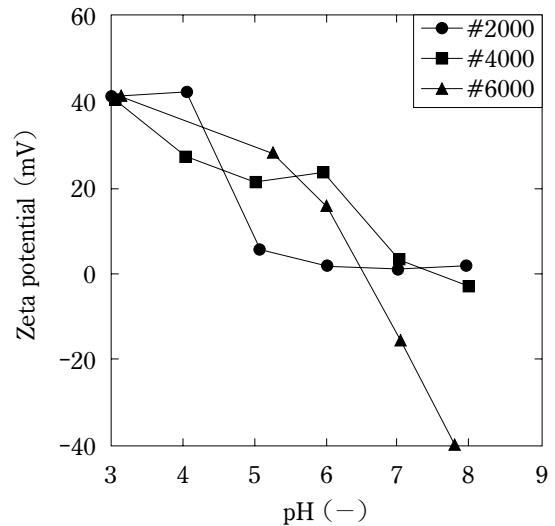


Fig. 3 Zeta potential of abrasive alumina powder as a function of pH

(1) および Eq. (2) でそれぞれ表せる。

今回は、実験により得られた静水圧曲線を数値微分することにより粒子径分布を算出した。

3. 実験方法

3. 1 スラリー調製

試料粉体には、粒子径の異なる 3 種類のアルミナ研磨材（フジミインコーポレーテッド、#2000：公称粒子径 $6.7 \mu\text{m}$ 、#4000：公称粒子径 $3.0 \mu\text{m}$ 、#6000：公称粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 、密度 $3.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）を、分散媒にはイオン交換水を用いた。スラリー濃度は $10, 20, 30 \text{ vol\%}$ とした。**Fig. 3** に、レーザードップラー式ゼータ電位測定装置（Malvern Instruments Zetasizer 3000）により測定した試料粉体のゼータ電位を示す。全てのスラリーにおいて 1 次粒子単位での良分散状態に調整するため、いずれの試料でも高いゼータ電位を示している pH 4.0 に調整するものとした。pH 調整剤には HCl を用いた。所定の濃度、pH となるように試料粉体、分散媒、pH 調整剤を混合した後、スターラーで攪拌しながら 2 h 室温で保持した。その後、超音波を 1 分間照射し、超音波照射の前後で pH に変化がないことを確認して、実験用のスラリーとした。

3. 2 静水圧測定実験

Fig. 4 に、実験装置の概略図を示す。静水圧の測定中は、粒子の堆積に伴い容器底部に堆積層が形成される。沈降中の粒子が堆積層に到達した時点で、その粒子の自重は媒液ではなく堆積層が支えることになるため、形成された堆積層の高さが静水圧の測定点よりも高くなり測定点が堆積層内部になると、粒子が測定点

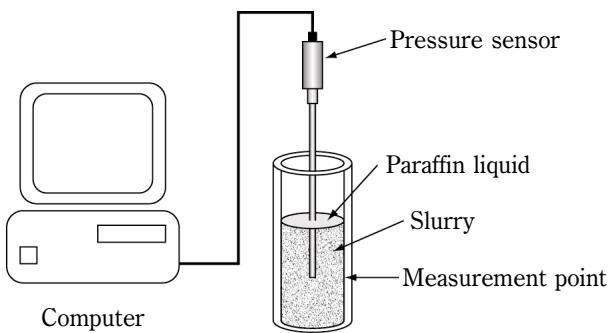


Fig. 4 Experimental apparatus for hydrostatic pressure measurement

Table 1 Distance from slurry surface to measurement point on hydrostatic pressure measurement

Initial concentration (vol%)	Distance from slurry surface to measurement point (cm)	P_{\max} (kPa)	P_{\min} (kPa)
10	15.0	1.91	1.47
20	11.0	1.72	1.08
30	8.0	1.48	0.78

を通過する前に、堆積層に到達した時点でその粒子がおよぼす静水圧は測定されなくなる。これは、沈降距離 h が時間によって変化することになるため、測定後の解析で Eq. (1) を用いる際に堆積層高さの経時変化を考慮しなければならず、処理が煩雑になる。そこで、あらかじめ得られる堆積層の高さを確認し、それよりも高い点で静水圧を測定するものとした。また、使用した静水圧測定装置 (JHGS HYSTAP-III) は測定に必要な最低差圧、 $P_{\max} - P_{\min}$ は 0.1 kPa であるが、今回は余裕を持って 0.4 kPa 以上となるようにした。

Table 1 に、実験条件をまとめたものを示す。内径 40 mm のアクリル製沈降管に、あらかじめ所定の高さとなるように静水圧測定装置を設置したのち、3.1で調製したスラリーを高さ 20 cm となるように投入し、静水圧の経時変化を測定した。静水圧が変化しなくなった時点で実験終了とした。また、測定中に媒液の蒸発を防ぐため、スラリー表面に厚さ 1 mm となるように流動パラフィンを流し込んだ。また、測定中の外乱の影響を排除するため、実験装置は防振台上に設置した。

4. 実験結果および考察

Fig. 5 に、静水圧の経時変化を、**Fig. 6** に静水圧の経時変化から算出した粒子径分布を示す。粒子濃度および沈降距離が異なるため、静水圧は $P_{\max} - P_{\min}$ で除すことにより無次元化している。図のように、良分散

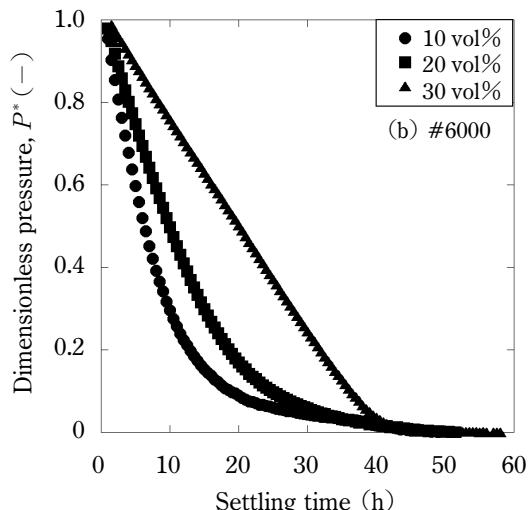
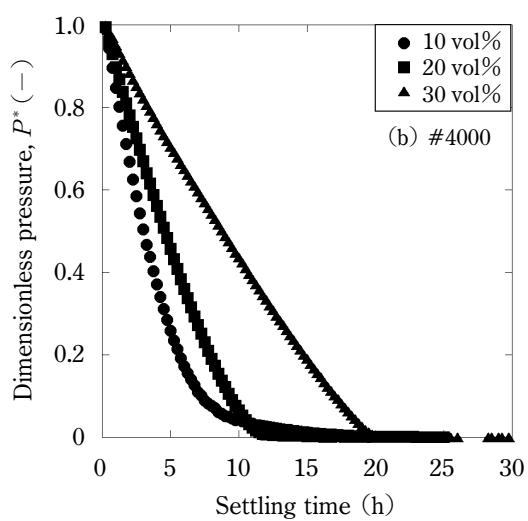
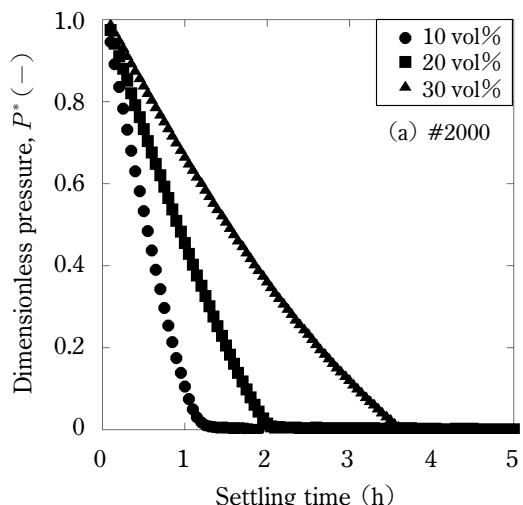


Fig. 5 Time change of the hydrostatic pressure for various abrasive alumina powders
(a) #2000, (b) #4000 and (c) #6000

状態に調整した同一の粒子を測定しているにもかかわらず、粒子径分布は粒子濃度により異なり、また、粒

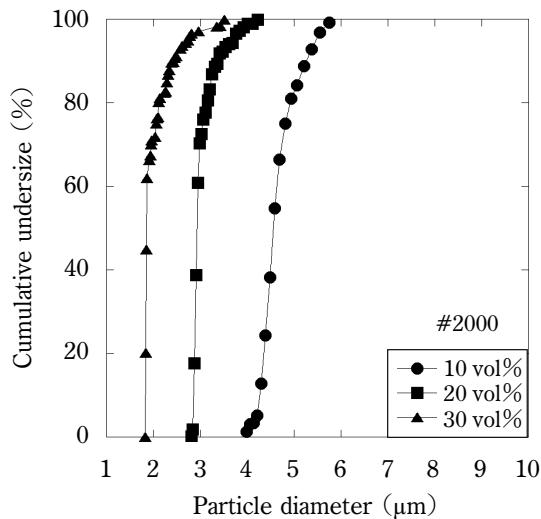


Fig. 6 Particle size distributions measured by the hydrostatic pressure measurement for abrasive alumina powder #2000

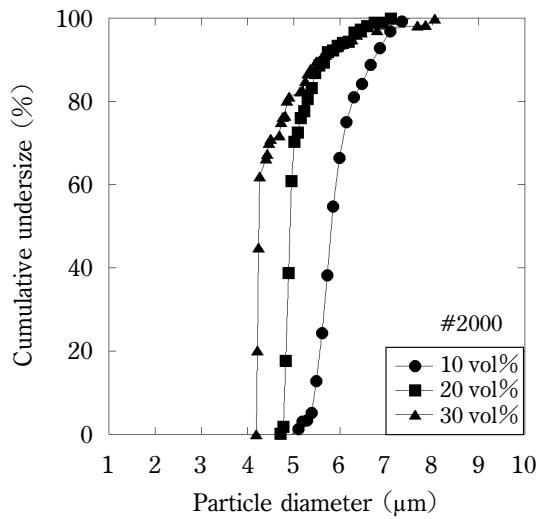


Fig. 8 Particle size distributions of abrasive alumina powder #2000 corrected by Richardson-Zaki's equation

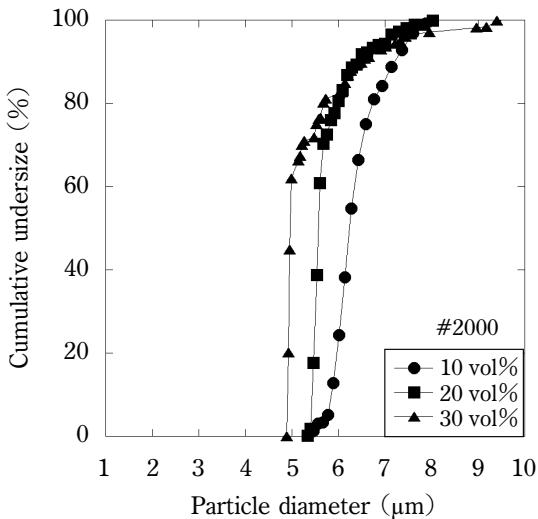


Fig. 7 Particle size distributions of abrasive alumina powder #2000 corrected by Steinour's equation

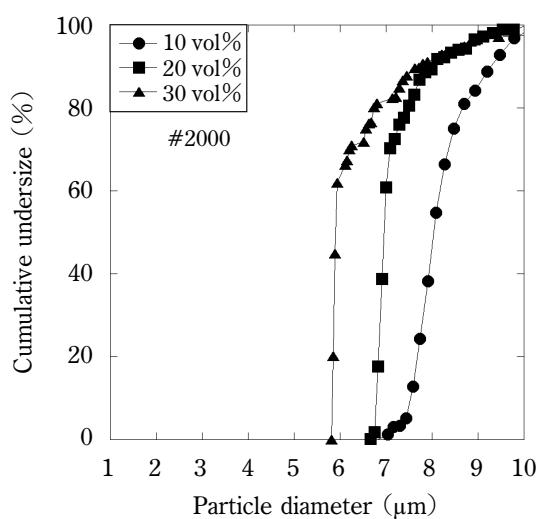


Fig. 9 Particle size distributions of abrasive alumina powder #2000 corrected by Happel's equation

子濃度が高くなればなるほど小さい値となった。Fig. 5において、静水圧が最小値で一定となるまでの時間が濃度により異なっていることから、粒子沈降に伴う上昇流の発生による干渉沈降が発生しているため、このような結果になったと考えられる。そこで、これまでに提案されている干渉沈降の補正式のうち代表的な Steinour⁴⁾, Richardson-Zaki⁵⁾, Happel⁶⁾ が提案した式で補正を行った。それぞれの補正式を以下に示す。

Steinour の補正式

$$u_c = u_\infty (1 - \phi)^2 10^{-1.82\phi} \quad (3)$$

Richardson-Zaki の補正式

$$u_c = u_\infty (1 - \phi)^{4.65} \quad (4)$$

Happel の補正式

$$u_c = u_\infty \frac{3 - 4.5\phi^{1/3} + 4.5\phi^{5/3} - 3\phi^2}{3 + 2\phi^{5/3}} \quad (5)$$

ここで、 u_c は干渉沈降速度、 u_∞ は単一粒子の自由沈降速度、 ϕ はスラリー中の粒子の体積濃度である。#2000の結果をそれぞれの式で補正したものを Figs. 7-9 に示す。図のように、いずれの式による補正でも粒子径分布は粒子径が大きい方向にシフトしたもの、濃度によらず同一の値をとるには到らなかった。そこで、干渉沈降速度を補正する実験式として古くか

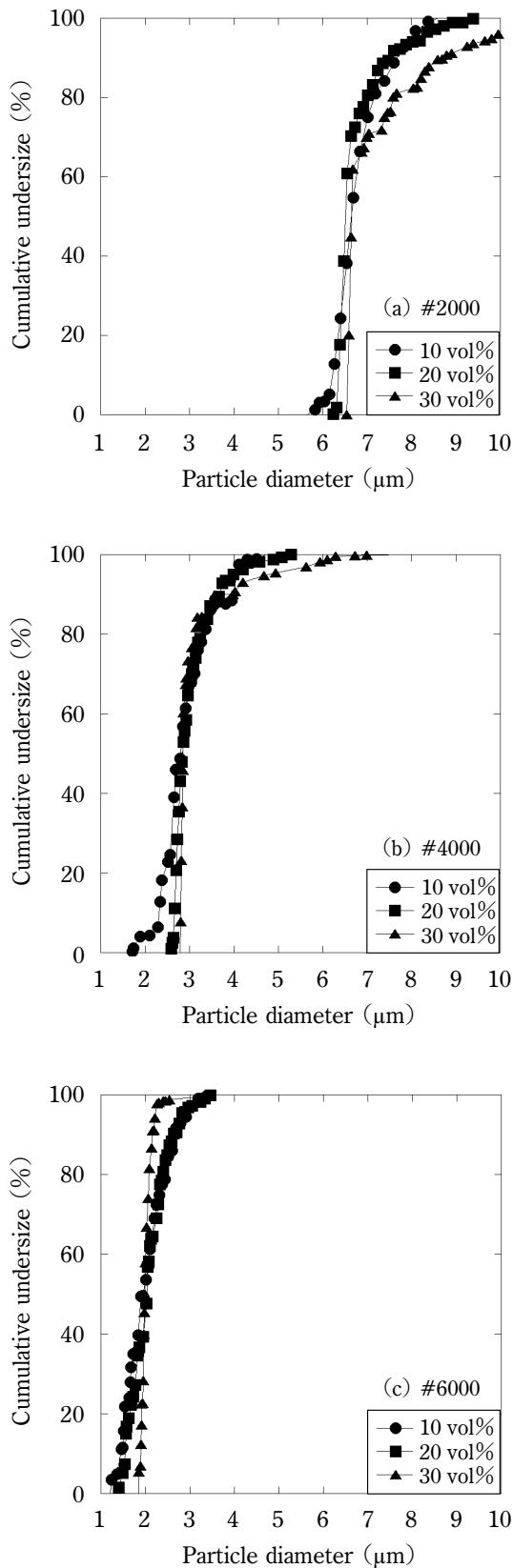


Fig. 10 Particle size distributions corrected by Eq. (6) for various abrasive alumina powders
(a) #2000, (b) #4000 and (c) #6000

ら提案されている次式に着目した。

$$u_c = u_\infty (1 - \phi)^n \quad (5)$$

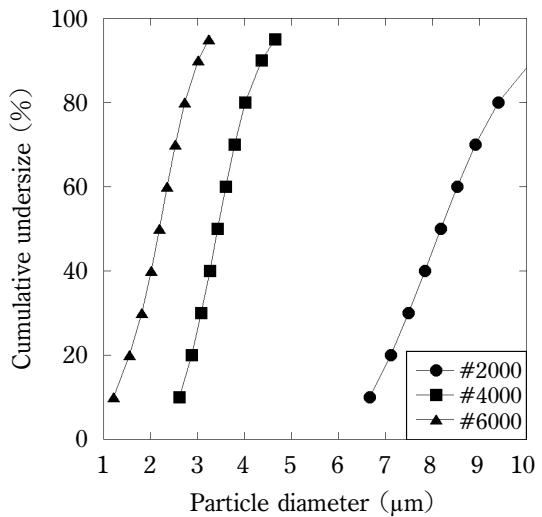


Fig. 11 Particle size distributions of abrasive alumina powders measured by the laser diffraction method

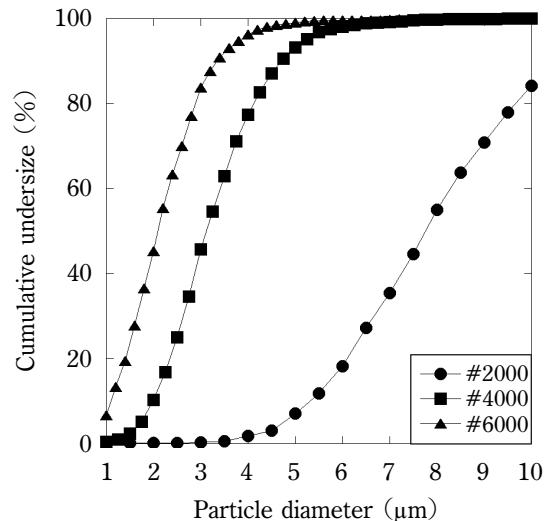


Fig. 12 Particle size distributions of abrasive alumina powders measured by image analysis method

Eq. (6) 中の n について、濃度によらず粒子径分布が同一となるようにフィッティングを行った。その結果、 $n=7.16$ のときに最も良い結果が得られた。その結果を **Fig. 10** に、また、比較としてレーザー回折式粒子径分布測定装置（日機装 Microtrac FRA）および画像解析法により測定した粒子径分布を **Figs. 11, 12** にそれぞれ示す。画像解析法は電子顕微鏡写真を用いて Feret 径を測定した。得られた平均粒子径は、#2000, #4000, #6000 それぞれで、静水圧測定法が 6.6 μm, 2.9 μm, 2.0 μm、レーザー回折・散乱法が 8.2 μm, 3.4 μm, 2.2 μm、画像観察法が 8.0 μm, 3.2 μm, 2.2 μm であった。いずれの結果でも、静水圧測定法の測定結果の方がより公称粒子径に近い平均粒子径を

得ることができた。今回試料粉体として用いたアルミナ研磨材の粒子径は、JISにより沈降法で測定することが規定されており⁷⁾、公称粒子径は沈降法により測定されたものである。このため、同じ沈降法の一種である静水圧測定法による測定結果が、公称粒子径に非常に近い値となったと考えられる。また、静水圧測定法、レーザー回折・散乱法および画像解析法で測定された平均粒子径が異なったのは、アルミナ研磨材の粒子形状が球状ではないため、それぞれの方法によって測定された代表粒子径（Stokes 径、光散乱相当径およびFeret 径）が異なったためであると考えられる。

粒子径の分布に関しては、10, 20 vol%について、#2000, #4000の50%以上の範囲および#6000の全領域ではほぼ同一の結果となった。しかし、いずれの試料においても50%以下の範囲では濃度の上昇とともに、また、#6000の30 vol%では50%以上でもより单分散な分布となっている。これは、粒子濃度が高くなることおよび粒子径が小さくなることで平均粒子間距離や衝突頻度が増加し、電気二重層による反発力を越えてしまい粒子が凝集したためだと考えられる。さらに、Fig. 5で示した静水圧の経時変化がいずれの試料においても30 vol%だけはより直線的に変化していることを考えると、粒子は径が均一な塊状凝集体を形成しているのではないかと考えられる。ただし、凝集体を形成した場合、沈降速度が増加し平均粒子径は大きくなるはずであるが、測定結果には変化がみられない。これは、形成された塊状凝集体が媒液を含むため見かけの密度が減少して沈降速度が低下し、結果としてこのような分布が得られたと考えられる。この塊状凝集体形成に関しては、高濃度スラリーを取り扱う分野において非常に重要な事象であるものの、モデル作成によ

る解析が不可欠であり、今後の課題である。

また、#2000, #4000では、粒子径の大きな粒子の割合が増加した結果となっているが、これは先述の凝集体形成の影響に加えて、本測定法では粒子径の大きな範囲が寄与するのは測定開始直後の初期の範囲であり、スラリーを測定容器に投入した直後は内部流体の乱れが発生することから、この影響によるものではないかと考えられる。この傾向は濃度の上昇に伴い大きくなり、特に30 vol%ではこの傾向が顕著に現れているが、これは初期の容器内部の乱れの影響に加え、高濃度では干渉沈降の影響で沈降速度が大幅に低下するため、低濃度では測定開始直後に測定点を通過してしまうような粗大粒子が検出されたためではないかと考えられる。これに対し、#6000は他の2種類と比較して粒子径が小さく、粗大粒子もほとんど含まれていないため、このような傾向が現れなかったのではないかと考えられる。

5. 結 言

静水圧測定法で高濃度スラリーの粒子径分布測定を試みたところ、粒子沈降にともなう干渉沈降の影響を大きく受けることが確認された。ただし、Eq. (6)の係数nを7.16に設定することによりその影響を補正することが可能である。これにより、静水圧測定法を用いて高濃度スラリーの粒子径分布を、スラリーの希釈なしに直接測定することが可能となった。また、より高濃度のスラリーにおいては、塊状凝集体が形成していると推測できる結果も得られた。今後は、塊状凝集体を含むスラリーのモデル化を行い、凝集体径分布の算出を目指す。

Nomenclature

g	: gravitational acceleration	(m · s ⁻²)
h	: distance from slurry surface to measurement point	(m)
P	: hydrostatic pressure	(kPa)
P_{\max}	: maximum hydrostatic pressure	(kPa)
P_{\min}	: minimum hydrostatic pressure	(kPa)
Q_3	: cumulative undersize	(-)

t	: settling time	(s)
u_c	: hindered settling velocity of single particle	(m · s ⁻¹)
u_∞	: settling velocity of single particle	(m · s ⁻¹)
x	: particle diameter	(m)
μ	: viscosity of liquid	(Pa · s)
ϕ	: particle concentration	(-)

References

- 1) Japanese Industrial Standard, Z8822, "Determination of particle size distribution by the mass of sediment-particles in liquid", Japanese Standards Association, Tokyo, Japan (2001)
- 2) Fukui, K., H. Yoshida and Y. Tokunaga : "Influence of the Behavior of Particle and Dispersion Medium on the Particle Size Measurement with the Sedimentation Balance Method", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 161-

167 (2002)

- 3) Tsubaki J., K. Kuno, I. Inamine and M. Miyazawa : "Analysis of Sedimentation and Settling Process of Dense Alumina Slurries by Hydrostatic Pressure Measurement", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 432-437 (2003)
- 4) Steinour, H. H. : "Rate of sedimentation. Nonflocculated Suspensions of Uniform Spheres", *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 618-624 (1944)
- 5) Richardson, J. F. and N. W. Zaki : "Sedimentation and Fluidisation : Part 1", *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **32**, 635-662 (1954)
- 6) Low Reynolds number hydrodynamics, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, p. 389 (1983)
- 7) Japanese Industrial Standard, R6002, "Testing method for bonded abrasive grain size", Japanese Standards Association, Tokyo, Japan (1998)