

Reprinted from  
JOURNAL OF  
the Society of Powder Technology  
Japan  
Vol. 24 No. 1 PP 24 ~ 35

粉体工学会誌 括刷  
第 24 卷 第 1 号  
(24)~(35)ページ  
1987 年

基礎粉体工学講座 ⑯

## 第 4 章 粒子の測定

### 4.1 粒 度

神保 元二\*, 椿 淳一郎\*  
Genji, JIMBO, Jun-ichiro TSUBAKI

## 第4章 粒子の測定

### 4.1 粒 度

神保元二\*, 椿淳一郎\*  
Genji, JIMBO, Jun-ichiro TSUBAKI

#### 4.1.2 粒度分布測定－液相法

##### (1) 液相粒度測定法

粉粒体の粒度分布測定法はきわめて多岐にわたっており、それを適切に分類することは容易でない。ここに筆者の1人がかつて本誌上で示した分類－試案（本誌、17巻、6号、307頁）をさらにその後の測定法の進歩に応じて修正した表のうち、今回の液相における測定法と関係あるもののみを抽出して表4.1.5に示した。しかし、これとてあくまで1試案に過ぎない。

ところでこの表4.1.5の中で、液相測定法に分類されるものはどれであろうか。といっても実際には液相測定法と気相測定法を区別することは非常に難しく、かつ余り意味のないことが多い。例えば表4.1.5中で、A-Iに分類される画像・図形処理法（いわゆる顕微鏡法）は普通乾式状態で用いられるが、本質的に乾式法とはいえない。A-IIのレーザーなどを用いる方法は、多くの粒子を液中にサスペンドさせて測定をするが、これも気中でも原理的には何の問題もない。B-Iの篩分け法も同様で、まず乾式法といっていいが、湿式でも原理的にはかまわない。

Cに分類される流体中の粒子の挙動（沈降、慣性運動、拡散運動）も原理的には気体中でも用いられる。勿論この中には実際上乾式（例えばC-I-2やC-I-5）、或いは湿式（C-I-4③、C-II）にしか用いえられないものもあることはあるが。

もっとも、大きい分類の中でも、B-IIのいわゆる電気的検知帶法（商品名としてコールター・カウンタ

ーがある）は原理的に液中測定であって、この場合気中測定は考えられない。

しかしこれはむしろ例外であって、多くは乾・湿両用であるが、その中で乾式、湿式が選択されるのは実は次の要因に主に負っていると考えられる。すなわち、はじめから均一にかつ比較的安定に気体中に分散した粒子。すなわちエアロゾル。同様に比較的気相中に分散されやすい粉体も乾式がえらばれることが多い。一方、いったん気相中分散状態から分離され堆積状態になった粉体、はじめから集合状態として産出された粉体は、乾式で粒度測定をすることは一般に難しい。これはまず第一に分散状態にすることが容易でないためである。そこで液中で分散させる、つまり液相測定になる、というのが普通である。

従って一部固体の溶解性や測定原理の物理性なども考慮の対象となるが、一般的にはこの分散で液相、気相のいずれかが選択されているといつていいであろう。そういう分類になると、液相測定法は、粒度分布測定のほとんどすべての原理にわたることになる。しかし多種の原理をこの限られた紙面で解説することは、この入門講座としての性格上あまり望しくないので、ここではもっとも広く用いられている粒度測定法であって、しかも液相法としてももっとも古い歴史をもち、かつ多種多様な測定方法を内包し、かつ現在多くの問題点をかかえ、従ってまたその解決によって将来への大きいポテンシャルを有していると考えられる液相沈降法のみをとり上げることにしたい。

##### (2) 沈降法の特徴－他の方法との比較

沈降法以外の一般的な液相粒度測定法として現在広く用いられ、今後もその重要性が高まると思われるも

昭和61年8月1日受付

\*名古屋大学工学部(〒464 名古屋市千種区不老町)  
TEL 052-781-5111(内3377)

表 4.1.5 粒度分布測定法の分類

原理	測定が対象とする特性	測定する値	測定原理と手段	その他の
A. 光像化など・信号による化粒・子情の報影化	I. 粒子の图形の解析	いわゆる顕微鏡法。現在では自動画像解析法によって利用の範囲が広がった。二次元測定に限定される点など、問題点も多い。		
	II. 粒子による光の回折吸収散乱の粒径による変化	①【遮光法】 粒子による光量変化を測定	光束を遮って通過する粒子による光量変化を、一個ないし数個の光素子で測定	
		②【散乱法】 粒子による散乱光の強度分布	レーザ光その他光ビームの粒子による散乱光強度分布の測定	
		③【回折法】 粒子による回折光強度パターンの分布	Fraunhofer 現象利用	
	I. 粒子固体容積の嵩特性	固体粒子が節目、孔などを通過するときの抵抗差(目開き→代表径)		
	II. 一個粒子の流体中嵩特性	サスペンション液の電気抵抗の変化(小孔中の固体粒子の割合)		いわゆるコールター法
	C. 流体中の固体粒子の運動(移動速度)の測定	①流体中粒子の沈降速度・加速度の直接測定	最近はレーザー・ドップラーを用いる方法	
		②沈降管内の沈積粒子重量	天秤などによる粒子沈降量の自動測定	沈降天秤法 遠心(沈降天秤法、アンバランス法; 荒川ら)
		③沈降管中の粒子の個数変化	均一分散サスペンションの沈降によるある深さでの粒子の量的変化、あるいは一定時間後の高さ方向の分布を種々の方法で測定	(向陥の方法)
		④沈降管中の濁度(断面積濃度)変化		ミクロンフォトサイザー
		光透過 X線 etc.		セディグラフ
		⑤粒子の重量基準		差圧法(ウイグナー、ケリー) 比重計法、比重天秤法 遠心差圧法(神保ら)
		a.比重測定		アンドレアゼンピベット 遠心ピベット法
		濃度の変化測定		アンバランス法
		b.直接測定		
		c.重心移動		
		⑥粒子の溢流、とび出し速度		風篭器(セメント etc.)
I. 質量の変化に対応する特性	I-1 重力場(+遠心力)	①衝突分離粒径	気流の急激な方向転換で粒子を慣性分離 多段で用いる	カスケードインパクタ、アンダーセン、エア・サンプラー(真空にして微粒子へ)
		②気流分流型分級径	気流を円孔、スリットにより直角方向に曲げて分離	バーチュアル・インパクター
		③十字流分級の分離	下降気流に粒子流をクロスさせて分級 コアンダ効果利用も	
		④加速レーザー・ドップラー法	ジェット噴流で粒子を加速 LDVで速度測定	主として気流中のエアロゾル
	I-3 遠心場	①遠心分級の分離径	サイクロン 向流分級	サイクロソサイザー etc. (多段) etc.
		ヘリカル管内沈降分離		Stöber 法
	I-3 拡散特性	①液流中の濃度分布	円管内流動で、乱流渦による壁近傍の濃度変化を測定	(オンライン用のアイディア)
		②拡散沈着粒子数	円管内層流気流よりの拡散沈降	ディフュージョン・バッテリー、 ディフュージョン・チューブ
		③光子相関法(動的散乱現象による)	ブラウン運動をしている粒子の速度変動を、動的散乱法によって測定(レーザー使用) 光子相関法によって平均粒径とその分散を推算	数 $\mu\text{m}$ ~ 1 nm オーダーまで
	I-5 静電分離	集塵分離捕集量	拡散電荷法で荷電されたエアロゾル粒子の集塵量	Whitby 法 その他の
II. 各大	II. クロマトグラフ法	カラム中で粒子を分離、その量を計る	$(10^{-2} \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m})$ のオーダー	
	III. FFF 法			Field Flow Fractionation 法

のは次の方法であろう。

- (1) 粒子による光の回折・散乱  
(2) 粒子による動的散乱の光子  
相関法による処理

- (3) 電気的検知法

- (4) 水力学的クロマトグラフ法(HDC法)<sup>1~4)</sup>

- (5) Field Flow Fractionation法(FFF法)<sup>5)</sup>

この中で最後の2つ((4), (5))はわれわれが対象とする粒度測定法として注目されはじめたのはごく最近のことであって、高分子ラテックスのようなある程度限られたものについての実測例は増えている<sup>4)</sup>が、一般的な測定法としての可能性は今後の検討に待つしかない。

(2)はナノメーター・オーダーの超微粒子には非常に期待される測定方法ではあるが、原理的にその粒度がわれわれが現在用いている測定方法による粒度とどういう対応関係にあるかも明確でなく、そこから検討していく必要がある。この方法は原理的にいえば平均径と径の分布しか求められないもので、現在すでに開発されている多成分分布を求めるものも、複数の平均径と分布をディスクリートに示していくものである。その意味でこの方法による測定結果をそのまま他の方法と比較するのは不適当であろう。

これに反して(3)の方法はすでに充分ゆきわたったルーティンな測定法で、ヨーロッパでは工業規格になっている位で、沈降法について広く用いられている、といつてもいいかも知れない。ただこの方法は液中法とはいっても基本的には計数法(1つ1つの粒子を測って個数分布をまず求める)であって、その意味ではA-Iのいわゆる顕微鏡法と共通性が多い。

このようにみてくると、現在沈降法との比較が絶えず問題になり、かつ問題にすべきものは、(1)の光の回折、散乱を用いる方法、ということになろう。レーザー光による粒子分散系の光回折を測定する方法は1~2μmまでが測定範囲で、現在すでにon-line測定を含めて広く用いられ、データの蓄積も多い。さらに白色光ないしレーザー光の粒子分散系による散乱現象を利用した方法は0.1μmまで測定可能で、これからサブミクロン粒子測定の1つの標準的方法になりうるものと考えられる。この光回折・散乱法の現在までに明らかになってきた特徴を、主として沈降法との比較で示すと次のようになろう。

#### 主として長所と考えられる点

- 1) 原理的に粒子の空間的な大きさを直接測定する方法であるから、沈降法などのように他の因子、例え

ば比重などの影響が全く入ってきていない。ただし光の回折、散乱と関係する因子、例えば屈折率などは入ってきており、また沈降法と違って分散媒、液体の方の条件もほとんど関係ないので、いろいろ簡単である。気体中でも測定可能である。

2) 沈降法は、きわめて特殊な場合にのみ、考えられる沈降速度の直接測定という方法を除き、粒子の位置の時間的变化を求めるもので、従ってある程度の測定時間が必要であることが前提である。しかし、光回折・散乱法はほとんど瞬間的な測定で充分で、測定時間がきわめて短かい。

3) サスペンション中の粒子の状態は測定原理とは関係ないので、搅拌操作や超音波分散など分散作用を測定と同時に、あるいは直前に行なうことができる。沈降法では分散の効果が時間とともに低減しているものと思われる。

4) 上記2つの要因によって、この方法による測定結果の再現性はきわめて良好である。また要求される熟練度もきわめて小さい。

これに対して主として短所と考えられる点

1) 光を用いるという測定原理上、測定可能範囲が限定されており、この範囲外の粒度の粒子は完全にオミットするか、かなり無理な仮定をおいてその割合を推定するほかない。

2) 沈降法にくらべるかに複雑な式を用い、しかもそれを多項式を用いて解かなければならない。計算は現在はコンピュータでやるから問題ないが、そのため測定器内での計算プロセスは測定者にとって全くブラック・ボックスになってしまっている。なおこの点、沈降法でも遠心法の場合は方法によって厳密な粒度分布を求めるためには複雑な数値計算を必要とする場合もある(後出(5)参照)が、近似的な計算では必ずしも必要でない。しかし光の回折・散乱法では本質的にこの計算を簡略化することはできない。

3) 上記2つの要因の結果として、測定結果に装置固有の特異点があらわれる傾向がある。一般に測定限界粒子径よりわずかに大きい粒径でその傾向が顕著のようである。しかしこの特異点の位置やその程度は粒子(恐らく粒度および光学的特性)によって異なる。

4) これは必ずしも短所とはいえないが、粒度測定結果に粒子形状の影響が大きく入ってくる。一般に扁平な粒子の場合、沈降法にくらべて平均粒径が大きく、分布が広くあらわれる傾向が認められている。

これは勿論、沈降法の方も形状の影響を受けているわけで、どちらを基準にとるのが適当かは議論のあるところであろう。しかし沈降法の方が古くから広く用いられている方法であり、かつストークス径という定義のはっきりした普遍的な代表径を用いているという点で現在はやはり標準的な方法といつていいであろう。その意味で光回折・散乱を利用する方法における形状の影響はやはり問題として指摘される。

以上を要約すると、光の回折・散乱法は、きわめて再現性のいい迅速測定法といえるが、測定限界が原理的に存在していることと、測定に利用する物理学的原理が他の方法或いは実際の粉体プロセス中で出合う原理と大きく違うことと、その測定結果からの粒度分布の算出プロセスがブラック・ボックス化していることなどから、他の方法との適合性に問題があり、かつ非適合性の原因を明確にすることが測定者にとって難しい、という問題点があり、なおある限定された範囲内で用いられる方法ということができよう。

この意味で液中粒度分布測定法の主流はなお沈降法にあるというべきであろうが、しかしこの沈降法は表4.1.5中に示したようにきわめて多くの副次的原理を用いており、原理的にも実際の測定テクニック上もきわめて多くの問題点を有している。従ってここでは以下にこの沈降法の原理と問題点を概観しておこう。

### (3) 静止液体中の単一粒子の沈降挙動

沈降式粒度分布測定法のもっとも基本的な原理である流体中の単一粒子の運動については、本講座<sup>6)</sup>において既に講義されているが、ここでもう一度重力沈降と遠心沈降についてだけおさらいをしておく。

重力沈降の場合、沈降開始  $t$  秒後の粒子の位置  $y_p$  ( $y_{p0}$ ,  $t$ ) は、次の運動方程式を解いて得られる。

$$\frac{\pi}{6} D_p^3 (\rho_p - \rho_l) \ddot{y}_p = \frac{\pi}{6} D_p^3 (\rho_p - \rho_l) g - C_D \frac{\pi}{4} D_p^2 \frac{\rho_l}{2} \dot{y}_p^2 \quad (4.1.3)$$

一方、遠心沈降の場合の粒子の位置  $r_p$  ( $r_{p0}$ ,  $t$ ) は、次の運動方程式を解くことによって得られる。

$$\frac{\pi}{6} D_p^3 (\rho_p - \rho_l) \ddot{r}_p = \frac{\pi}{6} D_p^3 (\rho_p - \rho_l) r_p \omega^2 - C_D \frac{\pi}{4} D_p^2 \frac{\rho_l}{2} \dot{r}_p^2 \quad (4.1.4)$$

式(4.1.3), (4.1.4)において、 $D_p$  は粒径、 $\rho_p$ ,  $\rho_l$  はそれぞれ粒子および液の密度、 $\omega$  は角加速度、 $C_D$  は抵抗係数である。また、座標軸は加速度方向を正としてとっている。

抵抗係数  $C_D$  はレイノルズ数  $Re$  のみの関数となり、

一般に粒径が小さい場合は次のストークス則によって関係づけられる。

$$C_D = \frac{24}{Re} \quad (4.1.5)$$

式(4.1.5)が適用されるのは、

$$Re = \frac{D_p u \rho_l}{\mu} < 2 \quad (4.1.6)$$

あるいは、

$$C_D Re^2 = \frac{4 \alpha \rho_l (\rho_p - \rho_l) D_p^3}{3 \mu^2} < 58 \quad (4.1.7)$$

を満足する場合である。式(4.1.6), (4.1.7)で  $\mu$  は液の粘度、 $u$  は粒子沈降速度、 $\alpha$  は加速度で、重力場では重力加速度  $g$ 、遠心場では  $r\omega^2$  となる。水中を沈降させる場合、式(4.1.5)が適用しうる最大粒径を、式(4.1.7)を用いて密度差との関係で求めると図4.1.22となる。図から明らかなように、液相沈降法の測定対象となる粒径範囲においては、ストークス則が完全に成立しているとしてよい。

式(4.1.5)のストークス則を用いて、式(4.1.3), (4.1.4)を解くと、

$$y_p(y_{p0}, t) = g\tau t - g\tau^2 (1 - e^{-\tau t}) + y_{p0} \quad (4.1.8)$$

$$\dot{y}_p(t) = g\tau (1 - e^{-\tau t}) \quad (4.1.9)$$

$$r_p(r_{p0}, t) = \frac{r_{p0}}{\lambda_2 - \lambda_1} (\lambda_2 e^{\lambda_1 t} - \lambda_1 e^{\lambda_2 t}) \quad (4.1.10)$$

$$\dot{r}_p(r_{p0}, t) = r_{p0} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \quad (4.1.11)$$

但し、

$$\tau = \frac{(\rho_p - \rho_l) D_p^2}{18 \mu} \quad (4.1.12)$$

$$\lambda_1 = 0.5 (\sqrt{1 + 4 \omega^2 \tau^2} - 1) / \tau \quad (4.1.13)$$

$$\lambda_2 = -0.5 (\sqrt{1 + 4 \omega^2 \tau^2} + 1) / \tau \quad (4.1.14)$$

定常状態において、粒子の位置、沈降速度は、

$$y_p(y_{p0}, t) = g\tau t + y_{p0} \quad (4.1.15)$$

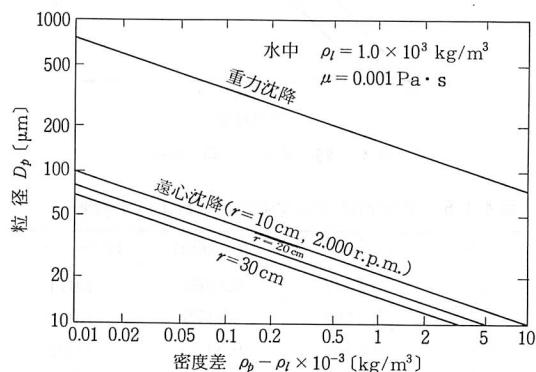


図4.1.22 粒子が水中を沈降する場合のストークス則適用範囲

$$\dot{y}_p = \tau g \quad (4.1.16)$$

$$r_p(r_{p0}, t) = r_{p0} e^{\omega^2 \tau t} \quad (4.1.17)$$

$$\dot{r}_p(r_{p0}, t) = r_{p0} \omega^2 \tau e^{\omega^2 \tau t} \quad (4.1.18)$$

で与えられる。

[例題 4.1.1]  $D_p = 100 \mu\text{m}$ ,  $\rho_p = 3.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  の球形粒子を水中で沈降させた場合、粒子の沈降距離におよぼす非定常(加速)区間の影響を考察せよ。但し、水の粘度  $\mu = 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 密度  $\rho_l = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  とする。

(解) 図 4.1.22 よりこの粒子はストークス則に従って水中を沈降し、その沈降距離は式(4.1.8), (4.1.15)によって計算されるが、図 4.1.23 に概念的に示したように、非定常区間を無視した式(4.1.15)は沈降距離を過大評価する。式(4.1.8), (4.1.15)で  $y_{p0} = 0$  として、具体的な数値を代入し、非定常区間を考慮した沈降距離  $y_p$  と無視した場合の  $y_{p'}$  を求めてみる。

$$y_p = 1.089 t - 1.210 \times 10^{-3} (1 - e^{-900t})$$

$$y_{p'} = 1.089 t$$

表 4.1.6 に示した計算結果から明らかなるとおり、沈降開始 0.2 秒後で誤差は 1 % 以下となっており、実際の粒度測定においては、非定常区間は無視できることがわかる。

[例題 4.1.2]  $D_p = 10 \mu\text{m}$ ,  $\rho_p = 3.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  の球形粒子を水中で遠心沈降させた場合、粒子の遠心

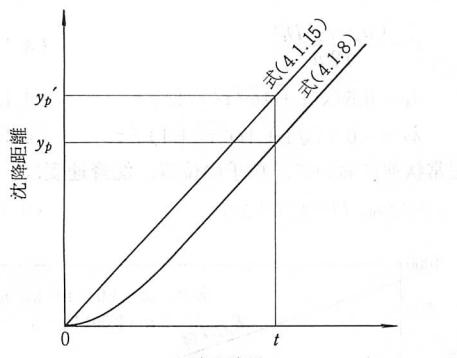


図 4.1.23 非定常区間の影響

表 4.1.6 非定常区間の沈降距離におよぼす影響

$t [\text{s}]$	$y_p [\text{cm}]$	$y_{p'} [\text{cm}]$	$y_{p'}/y_p [-]$
0.1	0.1077	0.1089	1.011
0.2	0.2166	0.2178	1.006
0.5	0.5432	0.5445	1.002
1.0	1.088	1.089	1.001

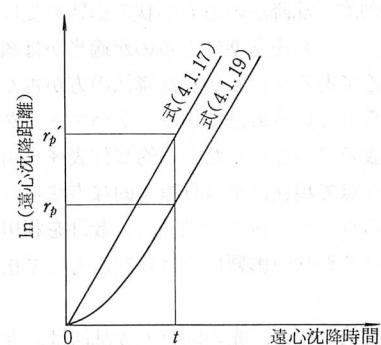


図 4.1.24 非定常区間の影響(遠心沈降)

沈降距離におよぼす非定常(加速)区間の影響を調べよ。但し、回転速度は 2,000 r.p.m 回転半径は 30 cm 以下、水の物性値は例題 4.1.1 と同じとする。

(解) 図 4.1.22 より、この粒子はストークス則に従って水中を遠心沈降するので、非定常区間を考慮した場合の遠心沈降距離  $r_p$  は式(4.1.10)で、考慮しない場合の遠心沈降距離  $r_{p'}$  は式(4.1.17)で与えられる。式(4.1.12)より  $\tau$  を求めると、 $\tau = 1.111 \times 10^{-5} \text{ s}$ 、また角速度  $\omega = 2.094 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  となるので、 $4\omega^2\tau^2$  は 1 よりはるかに小さい。従って、式(4.1.13), (4.1.14) 中で、

$$\sqrt{1 + 4\omega^2\tau^2} \approx 1 + 2\omega^2\tau^2$$

の近似式が成立するため、

$$\lambda_1 = \omega^2\tau, \quad \lambda_2 = -\frac{1 + \omega^2\tau^2}{\tau}$$

となり、最終的に式(4.1.10)は、次式のように書き改められる。

$$\frac{r_p}{r_{p0}} = \frac{\tau}{1 + 2\omega^2\tau^2} \left( \frac{1 + \omega^2\tau^2}{\tau} e^{\omega^2\tau t} - \omega^2\tau e^{-(1+\omega^2\tau^2)t/\tau} \right) \quad (4.1.19)$$

式(4.1.19)で求められる  $r_p$  と、式(4.1.17)で求められる  $r_{p'}$  を定性的に比較すれば、図 4.1.24 となるが、式(4.1.17), (4.1.19)に具体的な数値を代入し、 $r_p$  と  $r_{p'}$  の比をとると、

$$\frac{r_p}{r_{p'}} = 1 - 5.42 \times 10^{-6} e^{-9 \times 10^4 t}$$

となり、非定常区間の影響はまったく考慮しなくてもよいことがわかる。

例題 4.1.1, 4.1.2 では、現実に液相沈降法で対象とする粒度よりもかなり大きい粒子を例にとったが、それでも非定常区間の影響を無視することができた。従って、液相沈降法において粒子の沈降運動は、式(4.1.15)～(4.1.18)で記述することができる。このこ

とは、粒子の慣性を無視できることを意味しており、式(4.1.15)～(4.1.18)は、基礎式(4.1.3), (4.1.4)で慣性項(左辺)をゼロと置いて解いた式に一致する。

#### (4) 沈降法粒度分布測定の原理

液中における粒子の沈降速度は、その大きさによって異なるため、懸濁液中の粒子濃度は時間的にも空間的にも変化する。したがってこの粒子の濃度変化を何らかの方法で測定すれば、粒度分布を求められることになる。試料を分散媒中に分散させる方法として、分散媒の上方から試料全量を同時に沈降させる一斉沈降法と、あらかじめ分散媒に試料全量を均一に分散させてから沈降させる分散沈降法がある。

図4.1.25に一斉沈降法の測定原理を示した。粒径の等しい粒子だけを $w_1g$ 一斉に沈降させた場合を考える。今ある深さで沈降してくる粒子重量を測定すると、沈降開始後 $t_1$ 秒まではゼロで、それ以降は $w_1g$ を秤量する。一方ある深さで、その位置における粒子濃度を測定すると時刻 $t_1$ にパルス的に濃度を感知するだけで他は0となる。次に、粒径が $D_{p1}$ ,  $D_{p2}$ ,  $D_{p3}$ の粒子をそれぞれ $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_3g$ 一斉に沈降した場合は、図4.1.25(b)に示すように $t_1$ 秒後に $w_1g$ を秤量し、 $t_2$ ,  $t_3$ 秒後には $w_1+w_2g$ ,  $w_1+w_2+w_3g$ を秤量し、測定面の粒子濃度は、 $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ である値をとる。さらに粒度成分を増していくと、重量と濃度の経時変化は図4.1.25(c)のように曲線となる。ここで、積算形というは測定面以上または以下の全濃度変化を測定する方法であり、増分形は測定面における濃度変化を測定する方

法である。

〔例題 4.1.3〕 液面より深さ $H$ の位置で沈降していく全粒子重量 $w$ と、その位置での粒子濃度 $C$ の測定を行い、図4.1.25(c)のような結果を得た。この結果より粒度分布を求めよ。

(解) i) 積算形 時刻 $t_i$ には、沈降速度が $H/t_i$ に等しい粒子が深さ $H$ まで沈降するので、その粒径は式(4.1.12), (4.1.15)より

$$D_{pi} = \sqrt{\frac{18\mu}{g(\rho_p - \rho_l)} \frac{H}{t_i}} \quad (4.1.20)$$

で求められる。また、時刻 $t_i$ で秤量した $w_i$ は $D_{pi}$ より大きな粒子の全量だから、次式によってふるい上積算頻度 $R(D_{pi})$ と求めることができる。

$$R(D_{pi}) = \frac{w_i}{w_T} \quad (4.1.21)$$

ii) 増分形 濃度の経時変化と $R(D_{pi})$ は次式で関係づけられる。

$$1 - R(D_{pi}) = \frac{\int_0^{t_i} C dt}{\int_0^{\infty} C dt} \quad (4.1.22)$$

次に、図4.1.26を用いて分散沈降法の測定原理を説明する。單一分散系の場合、測定面以上の濃度、即ち測定面以上の全粒子量は、沈降速度が一定であるため時間に比例して減少し、 $t = 0$ で液面にあった粒子が測定面を通過する $t_1$ で0となる。一方測定面にお

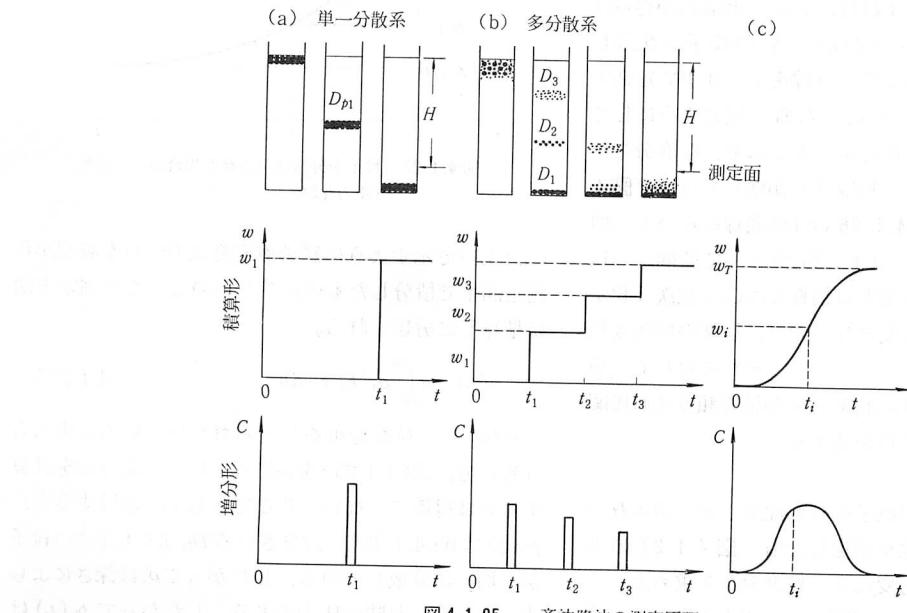


図4.1.25 一斉沈降法の測定原理

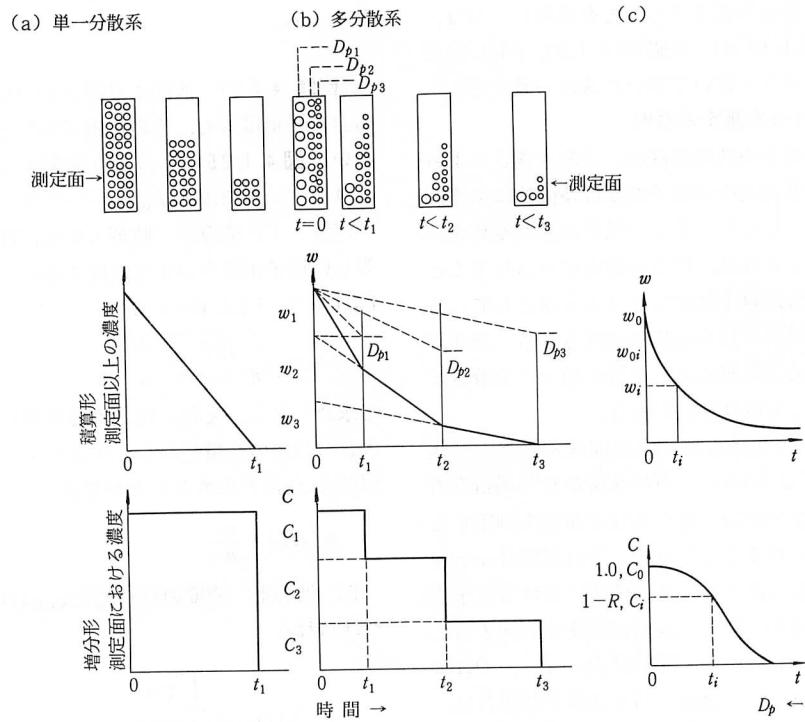


図 4.1.26 分散沈降法の測定原理

ける濃度は  $t = 0$  から  $t_1$  まで一定の値をとる。次に粒径  $D_{p1}, D_{p2}, D_{p3}$  からなる多分散系を考える。それぞれの粒子が測定面を通過する時刻を  $t_1, t_2, t_3$  とする。図 4.1.26 (b) に示すように積算形の場合、 $t_2 < t < t_3$  では  $D_{p3}$  の粒子のみ沈降しているので、 $t_2$  から  $t_3$  までの直線を  $t = 0$  まで延長すれば、 $D_{p3}$  の重量  $w_3$  が得られる。同様に、 $t_1 < t \leq t_2$  では  $D_{p2}, D_{p3}$  の粒子が沈降しているので、 $t_1$  から  $t_2$  までの直線を  $t = 0$  まで延長すれば、 $y$  切片の値は  $w_2 + w_3$  となる。同じようにして  $w_1 + w_2 + w_3$  も求めることができるので、粒度分布が求められることになる。粒度成分が増して行けば図 4.1.26 (b) の折線は図 4.1.26 (c) の曲線に近づく。増分形の場合は、横軸は式(4.1.20)によって時間から粒径に換算され、縦軸の濃度は初期濃度  $C_0$  で無次元化すれば、ふるい下積算頻度となるので、濃度の経時変化がそのまま積算分布となっている。それに対して、積算形では時刻  $t_i$  における測定値  $w_i$  が積算頻度に直接関係づけられないので注意を要する。

〔例題 4.1.4〕 試料粒子を分散沈降させ、深さ  $H$  の位置で圧力の経時変化を測定した所、図 4.1.27 のような結果を得た。圧力変化より粒度分布を求めよ。

(解) 沈降開始  $t_0$  後に測定される圧力  $p(t_i)$  は、式

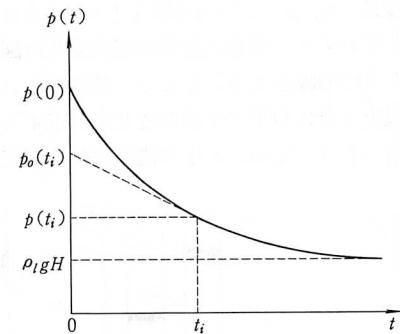


図 4.1.27 粒子を分散沈降させた場合の圧力変化  
(重力沈降)

(4.1.23) で示すように懸濁液密度  $\rho_s(h, t)$  を液面から測定面まで積分したものに等しいので、この測定方法は積算形に分類される。

$$p(t_i) = g \int_0^H \rho_s(h, t_i) dh \quad (4.1.23)$$

$\rho_s(h, t)$  は粒度分布を与えられた時に始めて求められるので、式(4.1.23)を基礎式として粒度分布を計算するのは得策ではない。そこで  $p_0(t_i)$  に着目すると、 $p_0(t_i)$  は式(4.1.20)で計算される  $D_{pi}$  よりも小さい粒子が、均一に分散している、したがって  $\rho_s$  は深さによらず一定、とした時の圧力である。したがって  $p_0(t_i)$  は

次式で与えられる。

$$p_0(t_i) = \rho_s g H \quad (4.1.24)$$

ここで、粒子濃度  $C$  (粒子重量 / 単位体積) と懸濁液密度  $\rho_s$  は、次式で関係づけられる。

$$\rho_s = \rho_l + \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_p}\right) C \quad (4.1.25)$$

また、粒子濃度  $C$  は重量基準ふるい上積算頻度  $R(D_{pi})$  と次式で関係づけられる。

$$C = C_0 \{1 - R(D_{pi})\} \quad (4.1.26)$$

式(4.1.24)に式(4.1.25)、(4.1.26)を代入すれば、

$$p_0(t_i) - \rho_l g H = C_0 g H \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_p}\right) \left\{1 - R(D_{pi})\right\} \quad (4.1.27)$$

となり、これを  $p(0) - \rho_l g H$  で無次元化すると最終的に、

$$p_0^*(t_i) = \frac{p_0(t_i) - \rho_l g H}{p(0) - \rho_l g H} = 1 - R(D_{pi}) \quad (4.1.28)$$

となり、ふるい上積算頻度が圧力の測定結果より得られたことになる。

**[例題 4.1.5]** 試料粒子を分散沈降させ、深さ  $H$  の位置で X 線の透過度を測定した。透過 X 線強度の経時変化より粒度分布を求めよ。但し、入射 X 線強度  $I_0$  と透過 X 線強度  $I$  の間には、次の Lambert-Beer の法則が成立する。

$$I = I_0 e^{-kc} \quad (4.1.29)$$

ここで  $k$  は定数

(解) 式(4.1.29)より明らかなように、透過強度は X 線ビーム中の重量濃度  $C$  の関数になっているので、この測定法は増分形に分類される。式(4.1.26)を式(4.1.29)に代入して整理すれば、次式によって粒度分布が求められる。

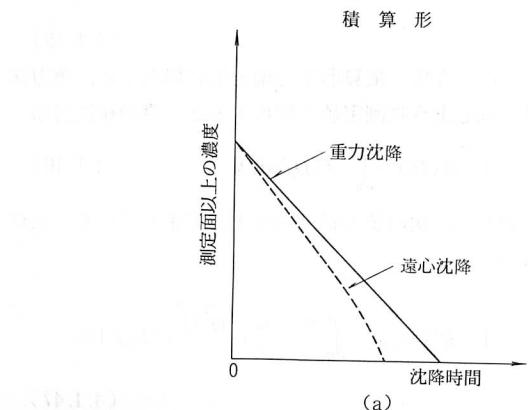


図 4.1.28 重力沈降と遠心沈降の違い

$$1 - R(D_{pi}) = \frac{1}{k C_0} \ln \frac{I_0}{I(t_i)} \quad (4.1.30)$$

$t_i$  と  $D_{pi}$  は、ここでも式(4.1.20)によって関係づけられている。

以上、理解を助ける意味で、積算形、増分形一つづつ具体例をあげて説明したが、他の測定装置に関しては成書<sup>7,8)</sup>を参照されたい。

### (5) 遠心沈降に伴う粒子群挙動の問題

粒子が重力沈降している場合、例題 4.1.4, 4.1.5 に示したように、圧力や透過強度等の測定量から簡単に粒度分布が求められたのは、図 4.1.26(a) に示したように单一分散系の場合、その測定量が積算形では時間に対して直線で減少し、増分形では矩形となるためであった。それに対して遠心沈降の場合、式(4.1.18)から明らかなように沈降速度が時間と共に増大するので、図 4.1.28 に示すように測定量の経時変化が、直線からずれてくる。遠心沈降に重力沈降の解析法をそのまま適用すると、この直線からのずれと、粒子が放射状に沈降することによって生ずる濃度の低下が誤差の原因となる。

図 4.1.29 に示すように、 $t = 0$  で領域  $O$  に粒径  $D_p$  の单一分散粒子が濃度  $C_0$  で懸濁していると考える。 $t = 0$  で  $r_{p0}$  および  $r_{p0} + \Delta r_{p0}$  にあった粒子は、式(4.1.17)より  $t$  秒後にそれぞれ  $r_{p1}$  および  $r_{p1} + \Delta r_{p1}$  まで沈降する。

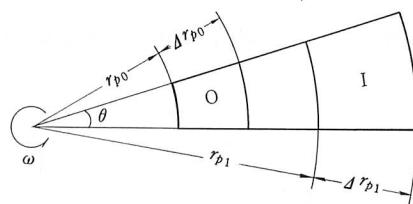
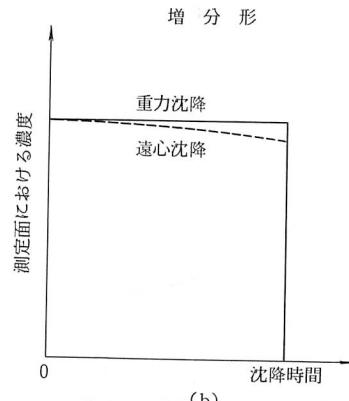


図 4.1.29 遠心沈降に伴う濃度変化



$$r_{p1} = r_{p0} e^{w^2 t} \quad (4.1.31)$$

$$r_{p1} + \Delta r_{p1} = (r_{p0} + \Delta r_{p0}) e^{w^2 t} \quad (4.1.32)$$

式(4.1.32)は式(4.1.31)より,

$$\Delta r_{p1} = \Delta r_{p0} e^{w^2 t} \quad (4.1.33)$$

ここで液の深さを単位長さとし、領域Iにおける濃度を $C_t$ とすると、濃度比 $C_t/C_o$ は次式で与えられる。

$$\frac{C_t}{C_o} = \frac{r_{p0} \theta \Delta r_{p0}}{r_{p1} \theta \Delta r_{p1}} \quad (4.1.34)$$

式(4.1.31), (4.1.33)より

$$C_t / C_o = e^{-2w^2 t} \quad (4.1.35)$$

さらに、粒径 $D_p$ の関数に書き改めると、次式を得る。

$$C_t / C_o = e^{-2KD_p^2 t} \quad (4.1.36)$$

但し、

$$K = \frac{\rho_p - \rho_l}{18\mu} \omega^2 \quad (4.1.37)$$

この遠心沈降による濃度低下が、実際の測定にどれほど影響するかを、例題4.1.4, 4.1.5に示した圧力測定法と、X線透過法を例にとって調べてみる。図4.1.30に示すように、回転軸から液面までの距離を $r_0$ 、測定位置までの距離を $R$ とする。式(4.1.17)を粒径 $D_p$ の関数として書き改めると、

$$\ln(r_p/r_{p0}) = KD_p^2 t \quad (4.1.38)$$

となるので、 $r_p = R$ ,  $r_{p0} = r_0$ とすれば、時刻 $t$ に半径 $R$ に存在する最大粒径 $D_{p,R}$ を求めることができる。

$$D_{p,R} = \sqrt{\frac{\ln(R/r_0)}{Kt}} \quad (4.1.39)$$

式(4.1.39)を用いて、式(4.1.36)の $t$ を消去すれば、

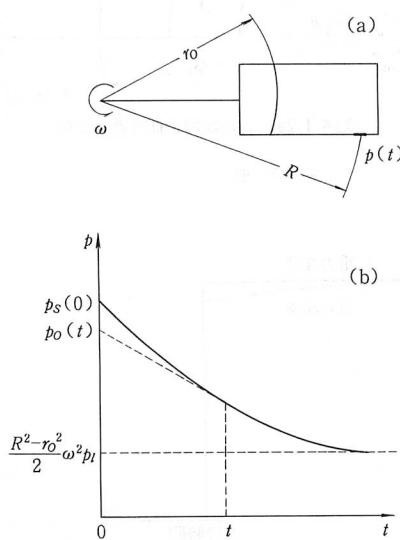


図4.1.30 粒子を分散沈降させた場合の圧力変化(遠心沈降)

$$\frac{C_t}{C_o} = \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \left(\frac{D_p}{D_{p,R}}\right)^2 \quad (4.1.40)$$

を得る。したがって、図4.1.30の $y$ 軸切片 $p_0(t)$ は、 $t=0$ で $D_{p,R}$ より小さい粒子が、それぞれの粒径毎に式(4.1.40)で与えられる濃度で、均一に分散している時の圧力に等しい。 $\rho_s$ は深さによらず一定だから、

$$p_0(t) = \rho_s \int_{r_0}^R r \omega^2 dr \quad (4.1.41)$$

$$\rho_s = \rho_l + \left(1 - \frac{\rho_l}{\rho_p}\right) C \quad (4.1.25)$$

$$C = C_0 \int_0^{D_{p,R}} \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \left(\frac{D_p}{D_{p,R}}\right)^2 f(D_p) dD_p \quad (4.1.42)$$

ここで $f(D_p)$ は粒度分布。式(4.1.25), (4.1.42)を式(4.1.41)に代入し、更に次式によって無次元化すると、

$$p_0^*(t) = \frac{2p_0(t) - (R^2 - r_0^2) \omega^2 \rho_l}{2p_0(0) - (R^2 - r_0^2) \omega^2 \rho_l} \quad (4.1.43)$$

$$p_0^*(t) = \int_0^{D_{p,R}} \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \left(\frac{D_p}{D_{p,R}}\right)^2 f(D_p) dD_p \quad (4.1.44)$$

となり、遠心沈降の場合は、式(4.1.22)に示した重力沈降の場合と異なり、圧力の測定結果から直接粒度分布を求ることはできない。

次に、例題4.1.5で述べたX線透過法について調べてみる。いま、X線は図4.1.30(a)に示すように半径 $R$ の位置で透過されているとする、位置 $R$ における濃度は式(4.1.26)ではなく式(4.1.42)で与えられるから、式(4.1.42)をLambert-Beerの式(4.1.29)に代入して整理をすると、

$$\frac{1}{kC_0} \ln \frac{I_0}{I(t)} = \int_0^{D_{p,R}} \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \left(\frac{D_p}{D_{p,R}}\right)^2 f(D_p) dD_p \quad (4.1.45)$$

このように、積算形でも増分形の場合でも、重力沈降と同じように測定値を解析すると、眞の粒度分布

$$1 - R(D_p) = \int_0^{D_p} f(D_p) dD_p \quad (4.1.46)$$

に対して、次の値を粒度分布として求めていることになる。

$$1 - R'(D_{p,R}) = \int_0^{D_{p,R}} \left(\frac{r_0}{R}\right)^2 \left(\frac{D_p}{D_{p,R}}\right)^2 f(D_p) dD_p \quad (4.1.47)$$

そこで、次のRosin-Rammuler分布を例にとって、

式(4.1.46), (4.1.47)を具体的に計算してみる。

$$R(D_p) = 100 \exp \left\{ - \left( \frac{D_p}{3.8} \right)^{1.9} \right\} \quad (4.1.48)$$

計算は  $r_0/R = 0.9, 0.8, 0.7$  について行い、結果を図 4.1.31 に示した。式(4.1.47)からも推察されることであるが、粗粒側で誤差が大きく出る。この濃度変化による誤差を補正するためには、少々複雑な数値計算<sup>9,10)</sup>を必要とする。

これまで、回転数一定、角加速度ゼロの条件下で話を進めてきたが、実際の測定に際しては図 4.1.32 に示したように、加減速区間が存在する。そこで、この加減速時の角加速度  $\dot{\omega}$  を一定として、角加速度の影響を調べてみる。この場合も粒子の慣性は無視してよいので、基礎式(4.1.4)は次式に書き改められる。

$$\frac{1}{\tau} \dot{r}_p - \dot{\omega}^2 t^2 r_p = 0 \quad (4.1.49)$$

これを  $t = 0$  で  $r_p = r_{p0}$  の初期条件で解けば次式を得る。

$$\frac{r_p}{r_{p0}} = e^{w^2 t^3 / 3} \quad (4.1.50)$$

いま図 4.1.32 に示したように回転数をコントロール

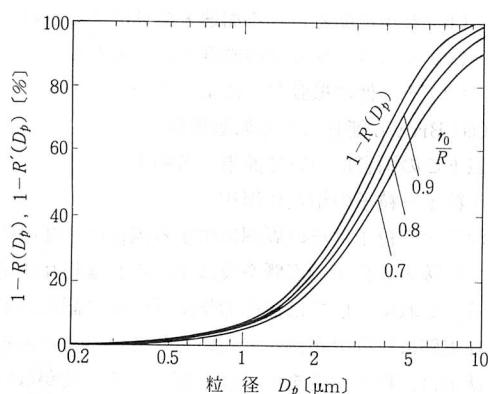


図 4.1.31 遠心沈降による濃度変化が測定値に及ぼす影響

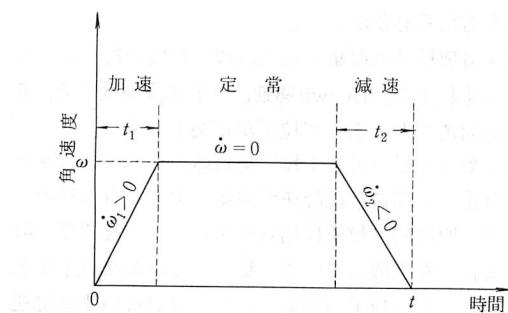


図 4.1.32 回転数の変化

した場合の沈降距離  $r_p$  を式(4.1.17), (4.1.50)より求めよう。

$$\dot{\omega}_1 t_1 = -\dot{\omega}_2 t_2 = \omega \quad (4.1.51)$$

であるから、 $r_p$  は次式で与えられる。

$$\frac{r_p}{r_{p0}} = e^{w^2 \tau (t - 2t_a/3)} \quad (4.1.52)$$

但し、 $t_a = t_1 + t_2$

〔例題 4.1.6〕 加減速区間(角加速度は一定)が、粒度測定結果におよぼす影響を定量的に考察せよ。

(解) 加減速区間は、時刻  $t$  に測定面  $R$  に存在する最大粒径  $D_{p,R}$  (粒度分布横軸) と、半径方向濃度分布(縦軸)の両方に影響すると考えられる。

先ず、 $D_{p,R}$  について考察する。 $D_{p,R}$  は式(4.1.39)ではなく、式(4.1.52)より得られる次式で与えられる。

$$D_{p,R} = \left\{ \frac{\ln(R/r_0)}{K(t - 2t_a/3)} \right\} \quad (4.1.53)$$

一方、加減速区間を無視した時に得られ最大粒子径  $D'_{p,R}$  は、式(4.1.39)で与えられるのでその比をとると、

$$\frac{D'_{p,R}}{D_{p,R}} = \sqrt{\frac{t}{t - 2t_a/3}} \quad (4.1.54)$$

が得られ、この比によって誤差を評価することができる。図 4.1.33 には式(4.1.54)の計算結果を示した。図から明らかなことおり、回転数、回転半径、測定粒度によらず、定常区間は加減速区間の数十倍必要であることがわかる。

次に濃度勾配に及ぼす影響についてみてみる。式(4.1.34)で定義される遠心沈降による濃度低下は、粒子沈降距離が式(4.1.52)で与えられることから、次式で計算される。

$$\frac{C_f}{C_o} = e^{-2KD_p^2(t - 2t_a/3)} \quad (4.1.55)$$

上式は、加減速区間を無視した場合の式(4.1.35)とは異なるが、式(4.1.53)を用いて  $t$  を消去すると式(4.1.40)

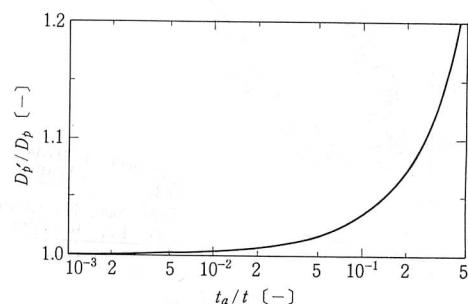


図 4.1.33 加減速区間が測定粒度に及ぼす影響

を得ることから、加減速区間は半径方向濃度勾配には影響しないことがわかる。

測定用セルが角加速度を持って回転しているときは、これまで見てきた半径方向のみならず、周方向に対しても影響を及ぼしていると考えられる。加速区間では周方向にも  $r\dot{\omega}$  の加速度が作用するため、図 4.1.34 に示すように、回転前方壁近傍で濃度がゼロになり、後方壁に粒子が沈積することが考えられる。そこで、加速区間に粒子がどれだけ周方向に変位するか求めてみる。

前述したように、ここで考えている条件下では慣性項を無視できたので、粒子の半径方向、周方向運動はそれぞれ独立に記述することができる。また図 4.1.34 (b) に示すように、セルと共に回転する極座標と直交座標をとり、加速区間で粒子はわずかしか変位しないと仮定すると、次の近似が成り立ち、

$$r\theta = y \quad (4.1.56)$$

加速度が  $r\dot{\omega}$  の直線運動として扱うことができる。従って、加速区間での周方向変位量  $y_1$  は式(4.1.15)を参考にすれば、次式で与えられる。

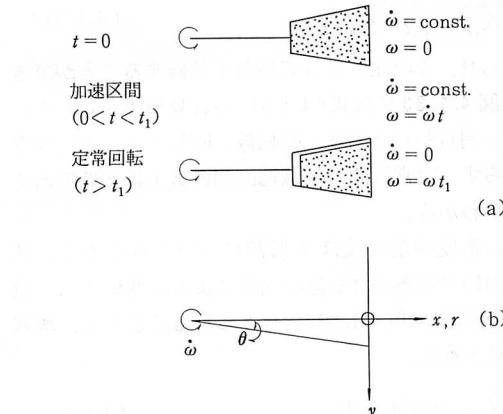


図 4.1.34 角加速度が周方向運動に及ぼす影響

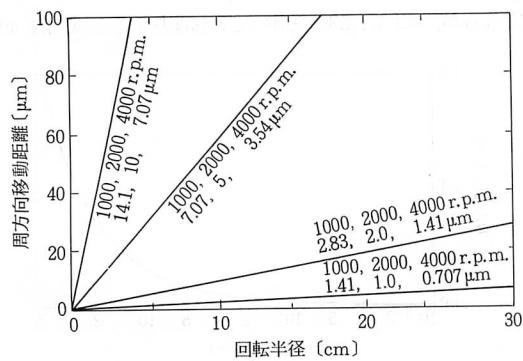


図 4.1.35 角加速度による粒子の周方向移動距離

$$y_1 = r_p \dot{\omega} \tau t_1 \quad (4.1.57)$$

$$\therefore y_1 = \frac{(\rho_p - \rho_l) \omega D_p^2}{18 \mu} r_p (\because \omega = \dot{\omega} t_1) \quad (4.1.58)$$

式(4.1.58)より、周方向変位量は角加速度に依存しないことがわかる。図 4.1.35 に水中を  $\rho_p = 3.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  の粒子を遠心沈降させた場合の、加速区間の周方向移動距離を示した。

#### (6) その他測定結果に影響する諸要因

以上が沈降法による粒度分布測定法の基本原理であって、これらの原理と関連諸法則を利用し、考慮し、ときに排除して粉体粒子の粒度分布測定が行われる。しかし測定結果に影響するのはこれらの主要因子だけではなく、その他のさまざまの副次的な因子が加わる。副次的とはいっても、時に測定結果の誤差の原因として、実際上は上記の主要因子以上に重要性をもつものもある。その因子のうち、各種方法間に共通のもののみを示すと、次のようになろう。

##### (i) 粒子-粒子の相互作用

- (a) 流体力学的相互作用
- (b) 粒子の凝集・分散

##### (ii) 液体側の乱れ

- (a) 温度差によるもの
- (b) セルに加えられる加速・減速によるもの
- (c) サスペンションの密度差によるもの
- (d) その他の振動などによるもの

##### (iii) Brown 運動による拡散現象

以下この両者について簡単に考察する。

##### (1) 粒子-粒子の相互作用<sup>11)</sup>

沈降する粒子はその周囲に生ずる流体の速度場によって近接する粒子に影響を及ぼす。これは相互作用である。これについては流体力学関係の本に記述が多い。現在実際に粒度分布測定に用いられているほとんどの方法では、粒子濃度をそれほど高くする必要がないので、この流体力学的相互作用はまず無視していい。

次に粒子の凝集分散であるが、これには次の 2 つの側面を考える必要がある。

- (i) 分散粒子の凝集：沈降過程で時間の進行とともに生起する。Brown運動、粒子沈降速度の差、液の対流などによって粒子が衝突して進行。
- (ii) 凝集粒子の分散：粒子集合体からサンプルを取り出した場合、沈降法が対象とするような粒子では、原則的に粒子は相互の付着力が支配的で、凝集粒子を形成している。従ってこの凝集粒子を破壊し、単一粒子の分散系としなければ今まで述べた法則はすべてそのままでは用いえないことに

なる。

このため液相沈降法では粉体粒子を分散させかつ凝集の進行を防ぐため分散剤を加えることが必要である。しかしこの分散剤は、まず粉体を液中に分散させるため固体と液体の濡れを良くする作用と、分散後の粉体粒子をコロイド化学的に安定させる作用の2つの機能をもっている必要がある。なおこのためには分散媒液そのものに水以外のものを選択することも行なわれ、また濡れをよくして分散させるためには機械的攪拌を加えたり、超音波を加えたりすることも行なわれる。

このように分散剤の機能は単純ではなく、また粉体物質によっても1つ1つ異なるので、現在までのところ明確な選択の基準はない。現在のところ種々発表されているデータから判断するほかはないであろう<sup>12)</sup>。

## (2) 液体側の乱れ

種々の原因によって液体中に乱れを生じ、それが測

定結果に大きい影響を及ぼしていることは広く認められており、現在とくにいくつかの遠心法装置では沈降セル中に仕切り板などを入れて対流防止をはかっているが、その発生機構についてはほとんど全くといっていいほど解明されていない。わずかにセル中に温度差を生じた場合の対流発生条件が、Layleigh数で推定しうる可能性があることが示されている<sup>13)</sup>。

## (3) Brown運動による拡散現象

粒子がサブミクロンのオーダーになるとBrown運動の影響が無視できなくなる。しかし実際にはサブミクロン粒子を重力場沈降測定することはまずありえない、遠心場で粒子を加速する状態ではこの影響は無視していいであろう。この点については、Hoggらの計算がある<sup>14)</sup>。なおBrown運動は粒子凝集、セル壁面への沈着という他の現象にも影響している。

## 引用文献

- 1) Small, H.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **48**, 147~161 (1974)
- 2) Small, H., F.L. Saunders and J. Solc.: *Advances in Colloid and Interface Sci.*, **6**, 237~266 (1976)
- 3) Small, H.: *Chemtech*, 196 (1977)
- 4) 椎橋透, 伊藤健一, 本回輝武: 高分子論文集, **41**, [6], 345~352 (1984)
- 5) Giddings, J.C.: *Separation Science and Technology*, **19**, [11・12], 831~847 (1984~1985), その他はこの論文の文献欄参照
- 6) 大谷吉生, 江見準: 粉体工学会誌, **23**, [1], 31 (1986)
- 7) 粉体工学研究会編: “粒度測定技術”, 日刊工業新聞社 (1975)
- 8) Allen, T.: “Particle Size Measurement”, 3rd Ed., Chapman and Hall (1981)
- 9) 竹内和: 粉体工学会誌, **23**, [6], 415 (1986)
- 10) 神保元二, 樋淳一郎, 趙千秋, 桜井幸夫, 田中宏明: 粉体工学会誌, **23**, [6], 430 (1986)
- 11) 奥山喜久夫, 増田弘昭, 東谷公, 近澤正敏, 金澤教: 粉体工学会誌, **22**, [7], 451 (1985)
- 12) “粉体—理論と応用”旧版, 表3.1, 新版, 表6.11, 丸善(1979); Irani, R. R. and C. F. Callis: “Particle Size, Measurement, Interpretation and Application” John Wiley, p. 64 (1963); Batel, W.: “Einführung in die Korngrößentechnik” Springer, p. 130 (1971); 文献8), p. 257. もっとも詳細な表としては, Bernhardt, C.: Herstellung von Suspensionen für die Sedimentationsanalyse Methodische Hinweise Flüssigkeiten und Dispergierungsmittel, Mitteilung Nr. 923, FIA, Freiberg (1984)
- 13) 神保元二, 浅川貞雄, 中井邦夫: 材料, **22**, [238], 668~672 (1973)
- 14) Chung, H. S. and R. Hogg: *Powder Technology*, **41**, 211~216 (1985)