

沈降法による微小粒子の粒径測定について*

長谷川 富市*¹, 塩原 春樹*², 鳴海 敬倫*¹

On the Measurement of Small Particle Size by Sedimentation

Tomiichi HASEGAWA, Haruki SHIOBARA, and Takatsune NARUMI

Sedimentation of small particles through liquid has been widely utilized to measure easily the size of the particles. Concerning this, experiments were carried out both for the case of a single particle falling through liquids and for the case where particles constitute a dispersion system and fall through liquids, and the following are clarified: (1) Drag coefficients measured on a single particle are approximately expressed with Stokes' law for creeping flow motion. (2) With sedimentation of dispersed particles, the falling velocity is in some cases abnormally low, though the concentration of the dispersion system used is hitherto thought to be too low to induce interaction among the suspended particles. (3) The abnormally low sedimentation speed is possibly due to the interaction among the suspended particles which are surrounded with electric double layers. (4) To suppress the occurrence of the abnormally low sedimentation speed and to measure the nearly correct size of particles, it is effective to add NaCl of the order of 1 mol/l to the water of dispersion medium.

Key Words: Sedimentation, Small Particles, Dispersion, Low Reynolds Number, Electric Double Layer

1. 緒 言

現在, 最も簡単に微小粒子の粒径を測定する方法として, 微小粒子の液体中の沈降速度を利用する, いわゆる沈降法がある。沈降法には, ピペット法, 比重法, 光透過法など測定手段によって種々の測定が考案されている。ここに, これらの測定法はすべて, 粒子群を液体中に一様な懸濁液として分散させ, 時間経過に対する垂直方向の粒度分布の変化を調べることによって粒子群の粒度分布を測定するものであり, 分散沈降法と呼ばれている⁽¹⁾。このとき, 沈降速度から粒径を算定するために Stokes の抵抗則を用いるが, 懸濁液であるので粒子間に干渉が存在するかどうか問題となる。

本研究では, 単一粒子の沈降と粒子群の分散沈降について2とおりの実験を行い, そのときの沈降速度から求められる抵抗力係数を比較することによって干渉の有無を調べる。

2. 実験方法

2-1 単一粒子の沈降 単一粒子の沈降速度は, 液体中を沈降している粒子の沈降距離と沈降時間を測定し求めた。このとき, 肉眼で粒子を確認できる場合は肉眼によって容器の側面に付けた目盛で沈降距離を測定した。また, 肉眼で粒子を確認できない場合は, 図1に示すように上部から平行光線をあて, 読取り顕微鏡によって粒子の反射光を追跡し測定を行った。この

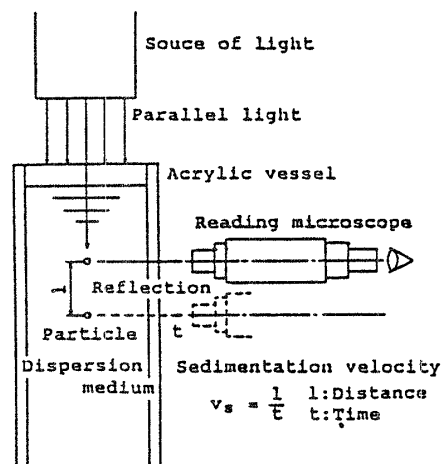


図1 単一粒子の測定方法

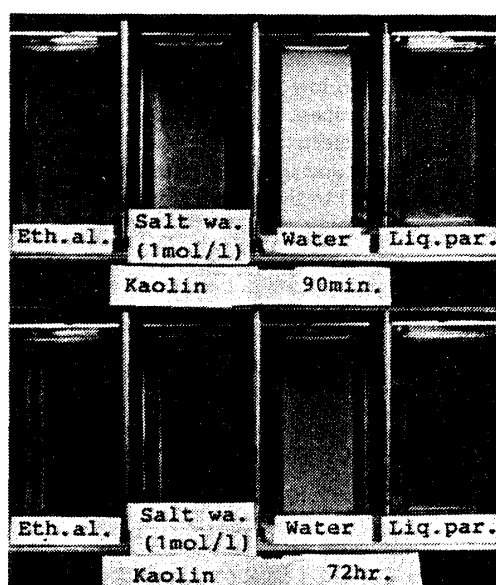
* 昭和62年11月3日 北陸信越支部北陸地方学術講演会において講演, 原稿受付 昭和62年3月25日。

*¹ 正員, 新潟大学工学部 (〒950-21 新潟市五十嵐2の町8050)。

*² 准員, 石川島播磨重工業(株) (〒188 田無市向台町3-5-1)。

表 1 使用した粒子の粒径および密度

Particle	Abrasive							
	#60	#120	#320	#800	#1200	#2500	#3000	#4000
Particle size d_s [μm]	365	205	65.8	18.6	9.71	4.09	5.48	1.71
Density ρ_s [kg/m^3]	3.2×10^3			3.9×10^3				
Particle	Glass beads				Glass powder		Kaolin	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)		
Particle size d_s [μm]	1302	771	310	100	6.76	22.6	3.72	
Density ρ_s [kg/m^3]	2.4×10^3				4.53×10^3		2.6×10^3	



Eth. al. : エチルアルコール Salt wa. : NaCl 水溶液
Liq. par. : 流動パラフィン

図 2 分散沈降の写真

際、微小粒子 1 個を単独に取り出すことが困難な場合、粒子懸濁液の 1 滴を容器中の液体表面に静かに落とし、しばらくして粒子が沈降しつつ十分に分散した状態になったとき、一つの粒子に着目しその粒子の標点間通過時間を測った。実験は 10 回繰返して行い、実験値としてその平均値をとっている。容器は正方形断面を有する透明アクリル製である。

2.2 分散沈降 分散沈降の場合、体積濃度 0.05~0.4% の範囲で実験を行った。この濃度は、従来、粒子間の相互干渉が生じ始めるとされている濃度 1~5%⁽²⁾ より低い値である。粒子群は、40×40×300 mm の透明アクリル製容器を用いて分散媒と混合し、その容器中の懸濁液が均一の状態から測定を開始し

た。図 2 に、粒子としてカオリンを用い、分散媒としての液体の種類を変えた場合の分散沈降の実験例を示す。この写真は粒子群の一定時間経過後の沈降状態を示すが、これからわかるように水については、懸濁層と分散媒（水）の界面が比較的明りょうであったので、界面が 60 mm 沈降するに要する時間を測定し、沈降速度を求めた。また、この写真から水は、エチルアルコール、流動パラフィン、NaCl 水溶液に比べ沈降時間が非常に長いことがわかる。

2.3 使用粒子および分散媒 表 1 に使用した粒子の粒径と密度を示す。単一粒子の沈降に使用した粒子は、#2500 以外の研磨剤とガラス球およびカオリンで、分散沈降に使用した粒子は、#2500 と #1200 の研磨剤とガラス粉およびカオリンである。粒径として #800 の研磨剤以上の大きさの粒子については、工具顕微鏡により定方向径⁽¹⁾を、それより小さい粒子については、電子顕微鏡により円相当径⁽¹⁾をそれぞれ測定し、その平均値を用いた。平均値算出のためのサンプル数は、10~20 程度である。ただし、ガラス粉(2)については、Coulter Counter より求めた平均値を用いた。

表 2 に、使用した分散媒の 20°C における密度と動粘度を示す。単一粒子の沈降には、これらのすべての分散媒を使用した。また、分散沈降には、主に水と NaCl 1 mol/L 水溶液を使用した。これは、水と NaCl 水溶液以外の分散媒では界面が不明りょう過ぎて測定が困難であるという理由によっている。

3. 理論および関連事項

3.1 抗力係数 粒子の沈降速度から求められる抗力係数の計算式を以下に示す。

粒径 d_s 、密度 ρ_s の粒子が、密度 ρ_f 、動粘度 ν の液体中を速度 V_s で沈降している場合の抗力係数 C_{De}

は、

$$C_{DE} = \frac{4}{3} \cdot \frac{g \cdot d_s}{V_s^2} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} - 1 \right)$$

で計算される。ここで、 g は重力の加速度である。

また、このときの Stokes の抵抗則による球の抗力係数 C_{DR} は、

$$C_{DR} = \frac{24 \cdot \nu}{V_s \cdot d_s} = \frac{24}{Re} \quad Re : \text{Reynolds 数}$$

で計算される。

次に、上の二つの抗力係数の比較を容易にするために、上式から抗力係数の比 C_{DE}/C_{DR} を計算すると、

$$\frac{C_{DE}}{C_{DR}} = \frac{1}{18} \cdot \frac{g \cdot d_s^2}{V_s \cdot \nu} \cdot \left(\frac{\rho_s}{\rho_f} - 1 \right) \dots\dots\dots (1)$$

となる。

本報告では、単一粒子の沈降の実験値を抗力係数と Reynolds 数のグラフで表し、分散沈降の実験値を抗力係数の比と体積分率のグラフで表した。

3.2 体積分率 分散沈降における粒子間の距離の目安として、懸濁液単位体積当たりの粒子群の体積を示す体積分率を使用する。図3に示すように、粒子群の体積を V_s 、密度を ρ_s 、質量を m_s とし、懸濁液の体積を V_f 、底面積を S_f 、高さを h とすると、体積分率 c は次式で表される。

$$c = \frac{V_s}{V_f} = \frac{m_s}{\rho_s \cdot S_f \cdot h}$$

ここで、体積分率と粒子間距離の関係について考察してみる。まず、粒子の個数を n とすると、 n は次式で表せる。

$$n = \frac{6 \cdot V_s}{\pi \cdot d_s^3} = \frac{6 \cdot c \cdot V_f}{\pi \cdot d_s^3}$$

このとき、粒子が1個だけ存在する空間の体積を V とすると、 V は次式のようになる。

$$V = \frac{V_f}{n} = \frac{\pi}{6} \cdot d_s^3 \cdot \frac{1}{c}$$

ここで、図4に示すようにこの空間を球形と仮定し

て、粒子表面間距離 Δs を求めると、 $V = \frac{\pi}{6} (d_s + \Delta s)^3$ であるので、

$$\Delta s = d_s \cdot (c^{-1/3} - 1)$$

となる。したがって、粒子表面間距離と粒径の比は次式のように体積分率の関数となる。

$$\frac{\Delta s}{d_s} = c^{-1/3} - 1 \dots\dots\dots (2)$$

ここで、本実験範囲は $c = 0.05 \sim 0.4\%$ であるので、 $\Delta s/d_s = 11.6 \sim 5.3$ となり各粒子は直径の5倍以上離れていることになる。

4. 実験結果

4.1 単一粒子の沈降 単一粒子の沈降の測定結果を、縦軸に抗力係数 C_D 、横軸に Reynolds 数 Re をとって図5に示す。このグラフから、粒子径が小さい場合 C_{DE} は C_{DR} に比べて低い値になる傾向が見られるが、これを除くと C_{DE} は Stokes の抵抗則と概略一致していることがわかる。

4.2 分散沈降 分散沈降の測定結果を、縦軸に抗力係数の比 C_{DE}/C_{DR} 、横軸に体積分率 c をとり図6に示す。このグラフから、ガラス粉以外の粒子は C_{DE} と C_{DR} が大きくずれていることがわかる。特にカオリンと #2500 は、体積分率の増加に伴って抗力係数の比も増加している。また、ガラス粉(1)も同様な傾向を示しているが、この場合は抗力係数の比が0.6程度から1までの増加となっている。

5. 考 察

5.1 測定値の傾向 2種類の実験による抗力係数の測定値は、Stokes 流の理論値からある傾向を持

表2 使用した分散媒の密度および動粘度

Dispersion medium	Density ρ_f [kg/m ³]	Kinematic viscosity ν [m ² /s]
Water	1.00 × 10 ³	1.00 × 10 ⁻⁶
Sodium chlorid solution (1mol/l)	1.00	1.00
Ethyl alcohol	0.789	1.52
Liquid paraffin	0.83	33.5
Glycerine	1.264	1180

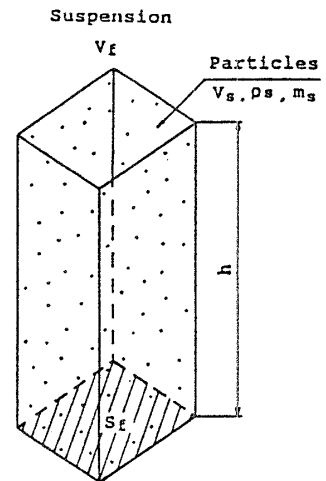


図3 懸濁液の状態

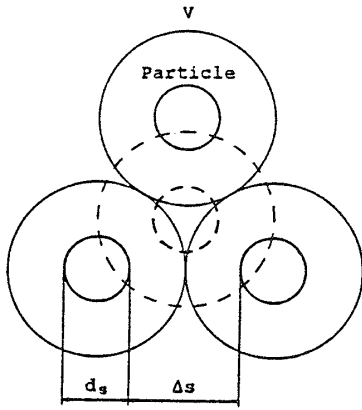


図4 粒子表面間距離

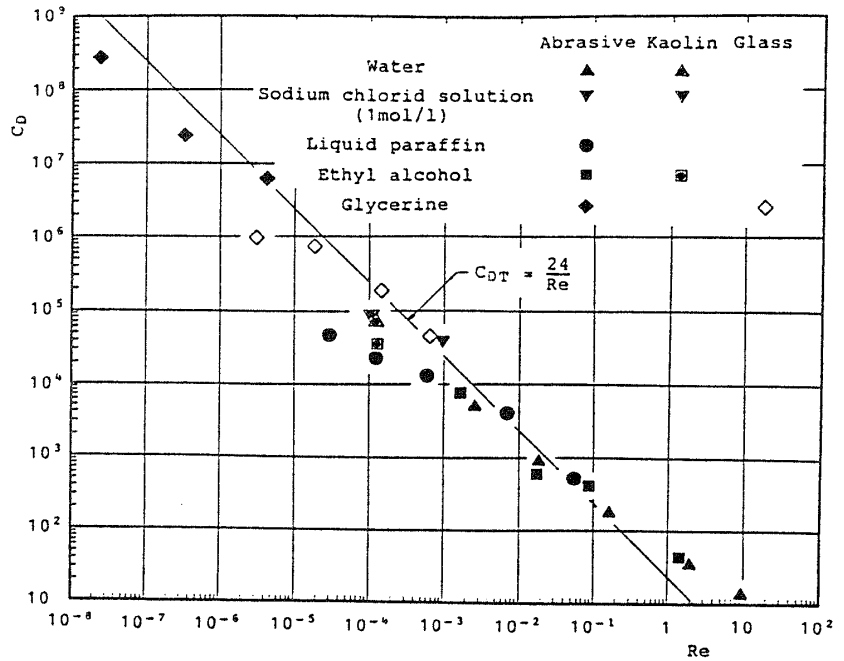


図5 単一粒子の沈降の測定結果

ってずれていることがわかる。すなわち、単一粒子の場合、特に粒子径が相対的に小さいと C_{DE} は C_{DT} より小さくなる傾向があり、著しい場合は $C_{DE}/C_{DT}=0.1$ 程度にもなっている。この原因として、粒子の標点間通過時間を測定する際複数の沈降粒子のうちで反射光の強い粒子、つまり平均粒径以上の粒子に着目する傾向があること、また、不定形粒子の径として円相当径を用いたことによる誤差などが考えられる。しかしながら、グリセリン中を沈降する $d_s=0.1$ mm のガラス球については球形粒子1個を単独で取り出して実験を行っており、その場合でも $Re=2.9 \times 10^{-6}$, $C_{DE}/C_{DT}=0.12$ となっていて、必ずしも上述のことがらが原因であるとはいえない。今後これについて実験的な検討を続けたいと考えている。また、分散沈降の場合は逆に、 C_{DE} が C_{DT} よりも大きくなる傾向がある。これは、懸濁層の界面を測定しているため平均粒径よりも多少小さい粒子を測定しているためと考えられる。しかし、ガラス粉(2)程度の増加であれば妥当であると考えられるが、研磨剤とカオリンでの C_{DE}/C_{DT} の増加の度合は3.5倍から100倍であり、他の原因が存在しなければ説明できないものである。特に#2500とカオリンでは、 C_{DE}/C_{DT} が c とともに増加しており、干渉沈降を行っていると考えられる傾向を示している⁽³⁾。また、ガラス粉(1)は粒度分布がガラス粉(2)より広いため、 c が小さくなる程界面が不明りようになり、そのため、図のような傾向を示したものと思われる。

5・2 気泡の付着 D_{DE}/C_{DT} が増加した原因として、気泡の付着について検討してみる。まず、最も単純

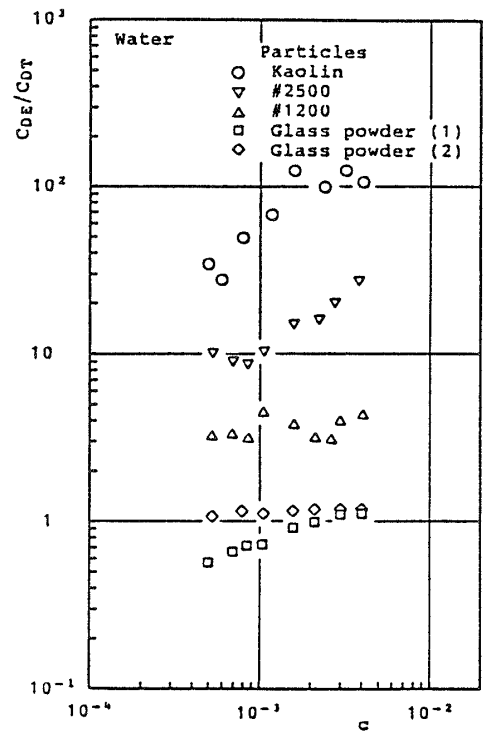


図6 分散沈降の測定結果

な状態として図7に示すようなモデルを考えてみる。粒子の周りを空気を取り巻いている状態が、粒径の変化に比べて全体の密度の変化の最も大きい状態である。このときの密度を ρ'_s とすると次式で表せる。

$$\rho'_s = (\rho_s - \rho_a) \cdot (d_s/d'_s)^3 + \rho_a \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 ρ_a は空気の密度、 d'_s は全体の直径である。次

に、 C_{DE}/C_{DT} の増加が気泡の付着によるものであると仮定する。つまり、密度 ρ_s 、直径 d_s' で計算すると $C_{DE}/C_{DT}=1$ となるとする。このことを使って式(1)を変形すると、

$$\rho_s' = \frac{18 \cdot V_s \cdot \mu}{g \cdot d_s'^2} + \rho_f \dots\dots\dots(4)$$

となる。ここで、 μ は液体の粘度を示す。ただし、簡単のために球壁面上では流体は滑らないものとしている。したがって、式(3)と式(4)から次式が導かれる。

$$(\rho_f - \rho_a) \cdot d_s'^3 + \frac{18 \cdot V_s \cdot \mu}{g} \cdot d_s' - (\rho_s - \rho_a) \cdot d_s^3 = 0$$

この式から d_s' を求めると、 C_{DE}/C_{DT} の増加が最も大きいカオリンでも $d_s'/d_s=1.37$ 程度である。本実験では、式(2)からわかるように、粒子は互いに d_s の5倍以上離れているので、仮に気泡が付着したとしてもこの程度の d_s' で粒子相互に干渉が起こるとは考えにくい。さらに、気泡の付着が抗力係数増加の原因であるなら、単一粒子の場合でもそのようになるはずである。しかし、図5からわかるように、単一粒子については抗力係数は Stokes 流の理論値と大差なく、したがって、気泡の付着はそれ自体可能性が小さいと思われる。

5.3 電気二重層 図8のように、例えば、粒子が負に帯電していると、その周りに正イオンが集まり全体としては正負が打ち消し合っているようなイオン分布を作り、粒子表面に表面電位が発生する。このような表面近傍の構造を一般に電気二重層と呼ぶ⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

コロイド分散系では、電気二重層とそれに基づく静電的反発作用が系の安定化に大きい効果をもたらしていると考えられる⁽⁴⁾⁽⁵⁾。したがって、帯電した粒子の電荷が十分に大きければ、低濃度の懸濁液においても、粒子間に電氣的な干渉が発生し得るのではないかと思

れる。そこで、粒子の帯電状態を調べるために分散媒の上下方向に 12v の電圧を加えて、電界の向きによる C_{DE}/C_{DT} の変化を測定した。図9にその結果を示す。このグラフから、ガラス粉では電圧の影響が全く見られないが、他の粒子では上が正極の場合、上が負極の場合よりも C_{DE}/C_{DT} が増加していることがわかる。したがって、カオリン、#2500、#1200 の粒子は負に帯電していることが予想される。

このことから、 C_{DE}/C_{DT} が大幅に増加している3種類の粒子では、電気二重層が形成されている可能性が大きいことがわかる。

5.4 NaCl 水溶液による測定 電気二重層は、分散媒中の電解質の存在によって形成されるので、電解質濃度を変化させるとその形成状態が変わる。この際、電解質濃度が高いほど電気二重層が薄くなると言われている⁽⁶⁾。そこで、分散媒として NaCl 1 mol/L 水溶液を使用した場合の測定を行った。図10にその結果を示す。このグラフでは、カオリンと#2500の粒子の測定値が、水の場合と比べて、カオリンでは約 1/20~1/90 に、#2500では約 1/4~1/10 に減少している。また、 c の増加に伴う C_{DE}/C_{DT} の変化も見られない。#1200の測定値も多少減少しており、しかも、#2500と#1200の測定値がほぼ一致している。

このことから、従来干渉が生じないとされていた濃度でも、水を分散媒に使用し、カオリンか研磨剤を懸

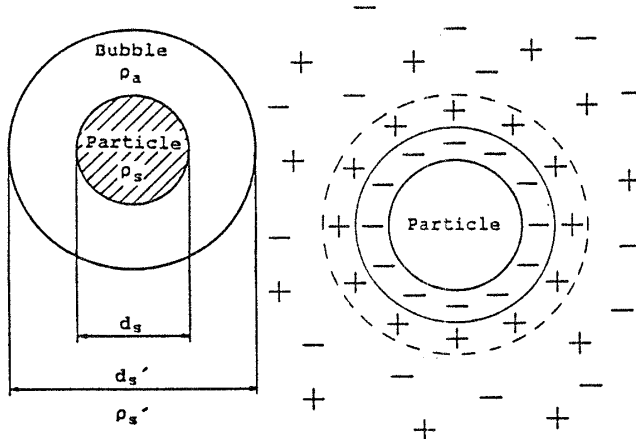


図7 気泡の付着

図8 電気二重層

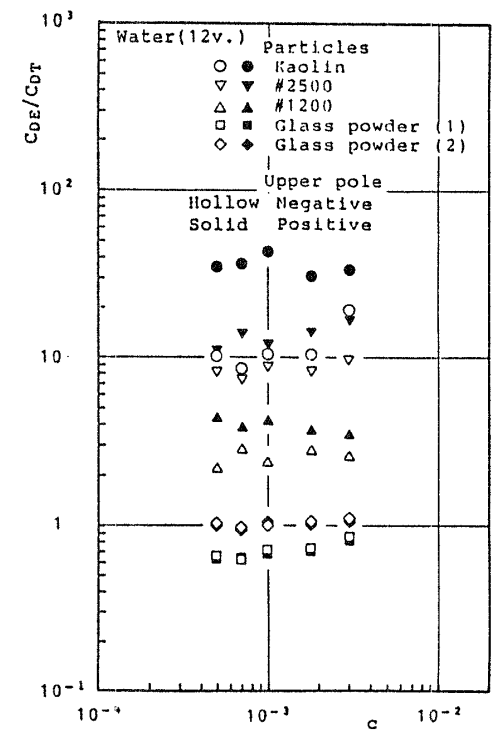


図9 電圧をかけた場合の分散沈降

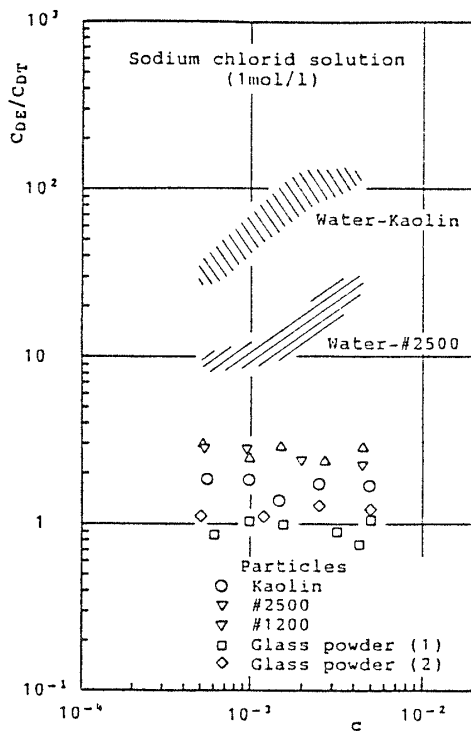


図 10 NaCl 水溶液での分散沈降

濁させた場合には電気二重層が形成され、粒子間に電氣的な干渉が発生すると考えられる。また、電解質濃度を変化させることによって、電気二重層の影響をかなりの程度防ぐことができるので、各粒子における適切な電解質濃度がわかれば、 C_{DE} と C_{DR} の差はより縮まるのではないかとと思われる。

6. 結 論

従来、微小粒子の径を簡便に測定する方法として、微小粒子の液体中の沈降を利用する方法が用いられて

いる。これに関して、液体中を微小粒子が単独で沈降する場合と、懸濁液として分散した状態で沈降する場合について実験を行い以下の結論を得た。

(1) 単独で沈降する微小粒子については、粒子径が極端に小さい場合を除いて抗力係数の実験値は Stokes の法則によってほぼ表すことができる。

(2) 分散沈降では、従来粒子相互に干渉がないと考えられていた濃度範囲であっても、粒子と分散媒の組合せによって沈降が非常に遅くなる場合がある。これは、特に水を分散媒とし、カオリンを粒子とした場合に著しい。

(3) この沈降速度が遅くなる現象は、粒子周りの電気二重層による粒子相互の干渉のためである可能性が大きい。

(4) 上記の現象をある程度防ぎ、分散沈降によってある程度正確な粒径を求めるためには、分散媒である水に NaCl を 1 mol/L 程度加えれば良い。

本研究に関し、実験装置の製作において適切な助言を下された今野正昭技官ならびに流体力学研究室の方々に厚く感謝いたします。特に、実験の遂行および計算にあたり助力を惜しまれなかった斎藤秀俊氏、鈴木博志氏に深く感謝致します。

文 献

- (1) 久保・ほか 4 名編, 粉体-理論と応用 (改訂二版), (昭 54), 443, 丸善.
- (2) 井伊谷・三輪, 化学工学通論, (昭 44), 63, 朝倉書店.
- (3) Davis, R. H., Andreas Acrivos, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 17 (1985), 91-118.
- (4) 北原・古澤, 分散・乳化系の化学, (昭 54), 77, 工学図書株式会社.
- (5) 蓮, 日本家政学会被服整理学研究会第 18 回被服整理学夏季セミナー講演要旨集, (昭 60), 31.