光透過法による微粉体の粒度分布測定*

(懸濁液の吸光度と粒子径の関係)

高坂彬夫** 篠崎平馬** 遠田保彦*** 井上達也**** 遠藤二男*****

Determination of Particle Size by Photo-Extinction Method

by

Ayao TAKASAKA, Heima SHINOZAKI

(Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering Yamagata)

Yasuhiko ENTA

(Dainihon Ink Co. Ltd., Amagasaki)

Tatuya INOUE and Futao ENDO

(Daiki Engineering Co. Ltd., Tokyo) (Ziekulite Chemical Mining Co. Ltd., Yamagata)

In chemical industries, the determination of particle size of fine powders play an important part in crushing fine particles its classifying and mixing, its transportation by air and other unit operations.

The photo-extinction method is based upon the determination of the opacity of a suitable dispersing liquid caused by the suspension of the powder in it.

However, the lack of knowledge of the basic laws of transmission of light through the suspension leaves the method still open to question.

For this reason first we studied the interrelations of optical density, the concentration of the powder, the length of light path through the suspension, the diameter of the particles and the density of the solid particles.

The optical density of the suspension, which is the logarithm of the ratio of intensities of the incident and the transmitted light (I_0/I) is proportional to the concentration of the powder (c) and the length of the light path (l) through the suspension, and inverse to the particle size (d_x) and the density of the particles. (ρ_s).

The relationship is expressed by the equation

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = 0.46 \frac{C \cdot l}{\rho_s \cdot d_x}$$

Secondly, we studied by this photo-extinction method the effects of the dispersion agent, the concentration of powder, the optical filter, the depth of the centre of the beam below the liquid surface, and viscosity, on the particle size distribution of kaolinite. We have found the photoextinction method to be adequate for the determination of particle size with considerable accuracy.

(Received May 13, 1964)

1 緒 言

化学工業においては、篩分域 (40 μ , ミクロン) 以下の微粉体を取り扱うことが多く、また、それらの粉碎、分級、混合および輸送などの効果や性能などを判定するために、粒度分布を測定する必要がある。

筆者らは、沈降法による粒度分布測定の一つである光透過法について、その基礎となる懸濁液の吸光度と粒子径の関係について研究したので、その結果を報告する。

- * 原稿受理 昭和39年5月13日
- ** 山形大学 山形県米沢市元中馬口旁町
- *** 大日本インク (株) 尼崎市金楽寺
- **** 大機キム (株) 東京都墨田区吾郷町
- ***** ジークライト化学鉱業 (株) 山形県米沢市板谷

2 光透過法による粒度分布測定の理論^{1) 2)}

光透過法による粒度分布測定の理論は、Rose, 森谷³⁾氏などによって紹介されているように、(I) Lambert-Beer と (II) Stokes の法則に基づいている。

すなわち、(I) Lambert-Beer の法則については、いま、Fig. 1 に示すように、光の通路に長さ dl の要素片を考えれば次式が成立する。

$$\text{要素片にはいる光のエネルギー} = IA \cdots \cdots (1)$$

要素片を出る光のエネルギー

$$= I \{ A - (\text{光束中の粒子の投影面積の総和}) \}$$

$$= I \left(A - k \sum_0^d k_x N d_x^2 \right) \cdots \cdots (2)$$

ここに

$$I = \text{入射光の強度 (mA)}$$

A = 入射光束の断面積 $[\text{cm}^2]$

k = 粒子の形状による係数

K_x = 粒径 d_x の粒子の光を遮る能力に関する光学的係数

N = 粒径が d_x である粒子の個数

d_x = 粒径 $[\text{cm}]$

である。

つぎに、粉体 1 g 中の粒径 d_x $[\text{cm}]$ の粒子の個数を n , 懸濁液の濃度を c $[\text{g}/\text{cm}^3]$ とすれば,

$$N = A \cdot \delta l \cdot c \cdot n \quad (3)$$

なる関係式が得られる。

また、要素片を出るエネルギー $= A(I + \delta I) \dots (4)$

となるから(3)式を(2)式に代入して(4)式と等置とすれば

$$A(I + \delta I) = I(A - k \cdot c \cdot A \cdot \delta l \sum_0^d K_x \cdot n \cdot d_x^2) \quad (5)$$

あるいは

$$\frac{\delta I}{I} = -k \cdot c \cdot \delta l \sum_0^d K_x \cdot n \cdot d_x^2 \quad (6)$$

これを積分すれば

$$\log e \frac{I_0}{I} = k \cdot c \cdot l \sum_0^d K_x \cdot n \cdot d_x^2 \quad (7)$$

粒径が d_1 から d_2 までの粒子については

$$\log e \frac{I_0}{I_2} - \log e \frac{I_0}{I_1} = k \cdot c \cdot l \sum_{d_1}^{d_2} K_x \cdot n \cdot d_x^2 \quad (8)$$

ここに

I_0 = 粒子濃度の 0 ときの透過光の強さ (mA)

I_1 = 光束中に $0 \sim d_1$ までのすべての粒子を含むときの透過光の強さ (mA)

I_2 = 光束中に $0 \sim d_2$ までのすべての粒子を含むときの透過光の強さ (mA)

である。

また、粉体が球形粒子のときは、 $k = \pi/4$, さらに $n = 6/\pi \cdot d_x^3 \cdot \rho_s$ (ρ_s = 微粉体の密度 (g/cm^3)) であるから、もしも、微粉体が粒度分布をもたず、また K_x が粒径によって変化しないと仮定して(7)式へ代入すると

$$\log e \frac{I_1}{I_2} = \frac{1.5 \cdot c \cdot l}{\rho_s \cdot d_x} \cdot K_x \quad (9)$$

または

$$\log_{10} \frac{I_1}{I_2} = 0.65 \frac{c \cdot l}{\rho_s \cdot d_x} \cdot K_x \quad (10)$$

すなわち、吸光度 $\log_{10} I_1/I_2$ は、懸濁粒子の濃度 c (g/cm^3) , 粒径 d_x (cm) , 粒子密度 ρ_s (g/cm^3) などの関数として表わされる。

また、(II) stokes の法則については、

$$d_x = \sqrt{\frac{18\mu}{(\rho_s - \rho_l)g}} \sqrt{\frac{h}{t}} \quad (11)$$

で表わされる。

(9) 式において

μ = 懸濁液の粘度 $(\text{g}/\text{cm} \cdot \text{sec})$

ρ_s = 粉体の密度 (g/cm^3)

ρ_l = 液体の密度 (g/cm^3)

Fig. 1. Principle of photo-extinction method.

g = 重力の加速度 (cm/sec^2)

h = 液面から光束の中心までの高さ (cm)

t = 自然沈降を始めてからの時間 (sec)

しかし、 $50 \sim 1 \mu$ の粒径をもつ微粉体の懸濁液について、これらの法則が適用できるか否かを実験的に明らかにした研究は少ない。筆者らは、光透過法による微粉体の粒度分布測定的基础研究として、まず、懸濁液の吸光度に及ぼす粒径、粒子濃度および密度などの関係を実験的に明らかにした。つぎに、光透過法によって白土の粒度分布を測定する際の(1)分散剤の影響、(2)試料初濃度の影響、(3)光学フィルターの影響、(4)光路高さおよび粘度の影響などについて研究した。

3 試料および測定装置

3.1 試料

Fig. 2. Glass powder.

Fig. 3. Fly ash.

Fig. 4. Particle size distribution of glass powder.

Fig. 5. Particle size distribution of fly ash.

実験に使用した試料は、杉藤精密硝子製作所製ガラス粉末と新技術社提供のフライアッシュである。その粒子の形状は、Fig. 2, Fig. 3 に示すようにほとんど球形に近い。ガラス粉末の密度は $2.28 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、フライアッシュの密度は $2.15 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。Fig. 4 にガラス粉末、Fig. 5 にフライアッシュの個数粒度分布を示す。これらの試料を分級するために、Andreasen pipette 類似の装置を試作し、これにより、回分湿式分級を行なった。ガラス粉末は、顕微鏡法による平均面積径で 45.8 、 28.4 、 20.6 および 17.6μ の4種に、また、フライアッシュは、 16.7 、 8.1 および 4.5μ の3種類に分級した。Fig. 6 は、ガラス粉末を分級したものの顕微鏡写真の一例である。

Fig. 6. Example of classifying glass powder.

このほか、密度 $2.65 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、平均面積径 1.3μ の

アート用ジークライト (商品名)、 1.2μ の晒用ジークライト、 1.0μ の MC 用ジークライト白土も使用した。

3.2 懸濁液の調製

これら分級したガラス粉末およびフライアッシュ懸濁液を調製するために、分散媒としては、日本薬局方のグリセリンを使用した。ジークライトの分散媒としては、脱イオン水を、分散剤としては、ヘキサメタ磷酸ソーダを使用した。

3.3 測定装置

懸濁液の吸光度の測定および粒度分布の測定には、応用理化学工業株式会社製、光電式粒度分布測定器 (OK II) を使用した。本測定装置は、点光源に近い特殊電球で光の平行性を確実にし、光源変動監視装置により誤差補正ができ、電子管自動平衡記録式である。

4 実験結果

4.1 懸濁液の吸光度と粒子濃度および粒径との関係

Fig. 7 にガラス粉末、フライアッシュ およびジーク

Fig. 7. Relation between absorbancy $\log_{10} \frac{I_0}{I}$ and concentration of powder C .

ライト白土を使用した場合の吸光度 $\log_{10} I_0/I$ と懸濁液の固体濃度 $C \text{ (g/cm}^3\text{)}$ の関係を顕微鏡による平均面積径をパラメーターとして示す。

($\log_{10} I_0/I$ において、 I_0 は粒子濃度 0 のときの透過光の強さ、 I は粒子濃度 c のときの透過光の強さである。)

図から明らかなように、同一粒度の場合、吸光度と濃度の間には直線関係が成立している。また、同一濃度で比較すると、粒径が小さくなるほど吸光度が大きくなる。

Fig. 8 および Table I は、吸光度 $\log_{10} I_0/I$ 、固体粒子濃度 $c \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、懸濁液をとる光路長さ $l \text{ (cm)}$ 、粒径 $d_x \text{ (cm)}$ の関係を示したもので、これらの間には、次の関係式が得られた。

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} \cdot \frac{\rho_s}{c \cdot l} = 0.46 d_x^{-1} \dots \dots \dots (10)$$

Fig. 8. Relation between $\log_{10} \frac{I_0}{I} \cdot \frac{\rho_s}{c \cdot l}$ and particle size d_x .

Table I. Relation between $\log_{10} \frac{I_0}{I} \cdot \frac{\rho_s}{C \cdot l}$ and particles size d_x .

Particle size d_x [cm]	Optical density $\log_{10} \frac{I_0}{I}$	Concentration of particles C [g/cm ³]	Density of particles ρ_s [g/cm ³]	The length of light path through the suspension l [cm]	Measured value $\log_{10} \frac{I_0}{I} \cdot \rho_s$ $C \cdot l$	Calculated value from Eq.(10) $\log_{10} \frac{I_0}{I} \cdot \rho_s$ $C \cdot l$	Error(%)
45.8×10^{-4}	0.18	0.005	2.28	1.0	82.1	100.4	+22.3
28.4 "	0.37	"	"	"	168.7	162.0	- 4.0
20.6 "	0.43	"	"	"	196.1	223.3	+13.9
17.6 "	0.55	"	"	"	250.8	261.3	+ 4.2
16.7 "	0.64	"	2.15	"	275.2	275.4	+ 0.1
8.1 "	1.33	"	"	"	571.9	567.9	- 0.7
4.5 "	1.90	"	"	"	817.0	1022	+25.1
1.3 "	0.85	0.0005	2.65	"	4505	3538	-21.4
1.2 "	0.92	"	"	"	4876	3833	-21.4
1.0 "	0.99	"	"	"	5247	4600	-12.3

よい。

(2) 粒子を含む分散系の吸収は、粒子の断面積の総和によって決まる。

(3) 粒子による光の散乱係数は、粒子の大きさに無関係でかつ小さい。(ただし $> 1 \mu$)

4.2 光透過法による粒度分布測定の一例

以上の基礎的研究結果に基づき、白土の粒度分布を測定する際の(1)分散剤の影響、(2)試料初濃度の影響、(3)光学フィルターの影響 (4)光路高さおよび粘度の影響などを研究した。

4.2.1 粒度分布に及ぼす分散剤の影響 光透過法により、白土の粒度分布を測定する際、白土の粒子を均一に分散させておく必要がある。このため、白土の濃度を 0.033 (wt %) とし、白土に対して 4 % および 20 % のヘキサメタリン酸ソーダを添加した場合および無添加の場合の粒度分布を測定した。その結果を

(10) 式を書き換えると

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = 0.46 \frac{c \cdot l}{\rho_s \cdot d_x} \quad (10')$$

すなわち、吸光度は、懸濁液中の固体濃度 c に比例し、粒径 d_x に反比例する。

(10') 式は、粒度 1×10^{-4} [cm] より 50×10^{-4} [cm] の広い範囲に適用できる式であるが、実験値と比較すると最大 25 % の誤差を有する。このような大きな誤差を生ずる原因の一つは、分級した試料がある粒度分布をもつためである。

以上の結果より、光透過法によって微粉体の粒度分布を測定する場合には、実際には次の仮定を設けても差し支えないことがわかった。

すなわち、

(1) 使用する懸濁液については、Lambert—Beer の法則が成立するが、 K_x は粒子径に無関係とみて

Fig. 9 に示す。

Fig. 9. Effect of concentration of sodium hexa metaphosphate on particle size distribution.

Fig. 9 から明らかなように、光透過法による粒度分布測定の際は、懸濁液中の固体濃度が他の沈降法による測定の場合に比べて非常に希薄なため、無添加でも白土が良く分散しているが、分散剤の添加の効果は明らかに認められる。すなわち、ヘキサメタ磷酸ソーダの添加量は、白土に対して4%のとき、最適分散が行なわれると思われる。

4・2・2 粒度分布に及ぼす試料初濃度の影響 白土の粒度分布に及ぼす試料初濃度の影響を明らかにするために、懸濁液中の白土の初濃度を0.010, 0.033 (wt%) にして粒度分布を測定した。その結果をFig. 10に示す。本実験の範囲内では、粒度分布に及ぼす白

Fig. 10. Effect of concentration of powder on particle size distribution.

土の初濃度の影響は認められなかった。しかし、同一試料を Andreasen pipette 法および水渡氏天びん法で測定した結果（白土の初濃度はそれぞれ4.0%）と比較すると、光透過法による測定結果は、粒度分布が微小粒径のほうへ移行していることがわかる。これは、Rose¹⁾の研究結果と同様な傾向を示すが、次の理由によるものと考えられる。

すなわち、光透過法による粒度分布測定の場合は、白土の濃度が希薄なため、Andreasen pipette 法および水渡式天びん法で測定する場合よりも、白土の分散が良好であるためと考えられる。また、光透過法、Andreasen pipette 法および水渡式天びん法はいずれも液相沈降法ではあるが、装置の構造、測定方法、結果の解析法などによって、粒度分布が異なって算出されるように思われる。したがって、どの測定法が正しいかを判定することは困難である。

4・2・3 粒度分布に及ぼす光学フィルターの影響

光透過法によって粒度分布を測定する際に使用する光学フィルターの影響を検討した。すなわち、使用し

た白土は白色度が高いため（白色度90）写真用 UV, YI, Y2 などのモノクロム写真用光学フィルターは、使用しても未使用でも粒度分布にはほとんど影響を及ぼさなかった。（Fig. 11）

Fig. 11. Effect of filter on particle size distribution.

4・2・4 粒度分布に及ぼす光路高さおよび粘度の影響

分散媒中の白土の沈降速度が Stokes の式にしたがうか否かを明らかにするために、まず、光路高さを1.5(cm), 2.0(cm) および 2.5 (cm) と種々変化させ実験した。（Fig. 12）つぎに、分散媒の粘度を0.8 (C.P) 1.02 (C.P) 1.33 (C.P) に変化させ粒度分布を測定した。（Fig. 13）

その結果、光路高さおよび分散媒の粘度を変化させても、本実験の範囲内では、±2.0%の誤差範囲内で一致することが判明した。このような測定誤差を生ずるおもな原因は、微粒子が測定セル内を沈降する際、対流を起すためと考えられる。

Fig. 12. Effect of h on particle size distribution.

Fig. 13. Effect of viscosity on particle size distribution.

5 結 論

光透過法による粒度分布測定の基礎研究として、従来あまり明らかにされておらなかった、懸濁液の吸光度 $\log_{10} I_0/I$ と懸濁物の粒径 d_x (cm), 懸濁物の濃度 $[g/cm^3]$, 懸濁物の密度 $[g/cm^3]$ の関係を研究し、球形微粉体の懸濁液について次式を得た。

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = 0.46 \frac{c \cdot l}{\rho_s \cdot d_x} \dots \dots \dots (10)'$$

すなわち、球形微粉体の吸光度懸濁液の $\log_{10} I_0/I$ は、懸濁物の濃度 c $[g/cm^3]$ に比例し、懸濁物の密度 ρ_s $[g/cm^3]$ および懸濁物の粒径 d_x (cm) に逆比例する。

また、本実験の範囲内 (懸濁物の粒径 $d_x = 50 \sim 1 \times 10^{-4}$ cm (cm)) では、Rose の提出した K_x (粒径 d_x の粒子の光を遮る能力に関する光学係数) を考慮に入れなくとも差し支えないと思われる。

つぎに、この基礎研究結果を白土の粒度分布測定に応用し、(1)分散剤の添加量の影響、(2)試料初濃度の影響、(3)光学フィルターの影響、(4)光路高さおよび粘度の影響について研究し、 $\pm 2.0\%$ の誤差範囲内で実用に供せることを明らかにした。

(昭和38年10月8日、第1回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Rose, H.E., "The Measurement of Particle Size in very Fine Powders", P. 66 (1953) Constable, London.
- 2) 森 芳郎, "粉体工学", P. 26 (1958) 日刊工業新聞社
- 3) 森谷太郎, "粒子系の性質とその適用", P. 93 (1960) 窯業協会.