沈降法による粒度分布測定に生ずる誤差* —懸濁液の乱れの影響—

神 保 元 二** 浅 川 貞 雄*** 中 井 邦 夫**

The Cause of the Error in Size Distribution Measurement by Sedimentation Method

—The Effect of Instability in Liquid Suspension—

by

Genji JIMBO, Sadao ASAKAWA and Kunio NAKAI

(Faculty of Engineering, Nagoya University, Nagoya)

Though photo-extinction sedimentometry is a very sensitive measuring method of size distribution, it has been recognized that this method brings some measuring error which is attributed to the instability of suspension. Kaye *et al.* has pointed out already that this instability is caused by the dropping of temperature at the liquid surface by evaporation.

In this report, this instability phenomenon is analyzed quantitatively by using two types of photo-extinction sedimentometers. Four kinds of liquids were selected as dispersing media, each of which had different thermal properties.

The starting time of instability was obtained experimentally, and the corresponding Rayleigh number ($\lambda = Pr \cdot Gr$) was calculated with the aid of surface temperatures, which were obtained theoretically from the evaporation rate determined with the same cell.

It can be concluded that the critical Rayleigh number is in the range of 3 000~5 000, beyond which most probably instability in liquid suspension will occur.

(Received Mar. 3, 1973)

1 緒 言

粉体の粒度を測定する方法は種々あり、おのおのの原理に対応する装置も各種市販されているが、それぞれに一長一短があり、また測定以前の試料のサンプリングや結果の表示ともからみあって、どの装置の結果が真の値であるとはいえない状態である。これらの方法のうちで光透過粒度測定法は測定感度を鋭敏にすることができるため微小の試料量で測定ができ、また液中に検出端を入れないため測定中でも懸濁液を乱すことなく、有効深さを自由にとることができるという特長を有する。しかし測定感度の鋭敏さは懸濁液に生ずるわずかな濃度変化をも測定し、測定値に乱れを示すことになる。この乱れについては、すでに Kaye³⁾らや牟田⁴⁾が報告しているが、その原因については分散媒の蒸発で液表面の温度降下に伴う対流によるものとか、懸濁液中の試料固体の沈降により生ずる液の乱れによ

るものとか、定性的に推測されているのみである。

われわれはこの乱れを起こす原因を分散媒の蒸発により生ずる対流の影響であろうと考え、乱れの生ずるまでの時間を自然対流の状態を示す Rayleigh 数で予測するため、Rayleigh 数に影響する物性値が異なる各種の分散媒を用いて実験を行ない、その結果と考察を報告する。

2 実験方法

粉体試料は粒度幅の狭いアルミナ粉 (W. A. 4000) と粒度幅の広い珪石粉を、そして分散媒は水、メチルアルコール、エチルアルコール、およびイソブチルアルコール (20℃の Pr 数は 7, 7, 16, および 40) を用いた。試料懸濁液は測定前少なくとも一昼夜以上測定室に放置し、測定室温度とほぼ同一にした。測定室の温度変化は 1 日で最大 1.2℃程度であり、粒度測定中の懸濁液セル (以後、セル) のふん囲気の温度変化をサーミスター温度計 (感度 0.2℃) で測定したが開始時と終了時 (最長測定時間 100 min) では変化はほとんどみられなかった。測定装置は市販されている 2

* 原稿受理 昭和48年3月3日

** 正 会 員 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

*** 名古屋大学工学部 名古屋市千種区不老町

種類（セルの大きさは装置Aでは $15 \times 19 \times 98$ mm, 装置Bでは $16 \times 46 \times 82$ mm）のものをを用いたが、われわれの目的には装置Bが便利であるため、主として装置B（以下、特にことわらないかぎり、この装置での値を示す。）を用いた。測定部および測定値の記録部分の概念図をFig. 1, 2に示す。Fig. 2は t_1 , t_2 , t_3 時間経過後に深さ方向に光源を走査して深さ方向と透過光量を測定した状態である。分散媒の蒸発量はおおのこのセルに分散媒を粒度測定を行なう場合とほぼ同じ量入れて、自動でんびんで1分間隔で30分間の液体重量を測定して求めた。なおてんびんの秤量部は開始時から終了時まで密閉して測定した。

Fig. 1. Schematic diagram of measuring part.

Fig. 2. Example of data recording.

3 実験結果

3・1 粒度測定

水を分散媒としてアルミナ粉と珪石粉の粒度を測定し、おおのこの面積基準の積算粒度分布をFig. 3, 4に示す。アンドレアセンピペット法の結果は重量積算粒度分布より1および $2 \mu\text{m}$ の粒径幅で頻度を読み取り、面積基準に換算した結果である。一定の有効深さの結果は装置Aで求めたものである。この有効深さが

Fig. 3. Size distributions by various measuring methods.

Fig. 4. Size distributions by various measuring methods.

Fig. 5. Relations between intensity of transmitted light and depth. (Parameter is time.)

Fig. 6. Relations between intensity of transmitted light and depth. (Parameter is time)

最適かどうかは検討していない。⁶⁾記録計に示された測定値の分散媒の差異による状態の一例をFig. 5, 6に示す。図中の数字は深さ方向の濃度測定を行なう場合の走査を開始するまでの経過時間を示す。走査時間は

有効深さにより異なるが本実験では約6 sec である。これらの図より水の場合は 17 min で、エチルアルコールの場合は 1 min で曲線は異常な状態を示し、時間の経過とともにこの異常な状態がますます大きくなっていくことがわかる。なお Fig. 6 はセルに真空グリースを塗付したガラス板でふたをした場合（以後、ふた付セル）であり、ふたのない場合は 1 min ですでに I_0 に平行に上方に移動する曲線になる。他のメチルアルコールおよびイソブチルアルコールの場合もエチルアルコールと同様な状態を示す。この異常な現象が生ずる時間を光透過法で対流による乱れが生じた時間として今までにも示されている。われわれも乱れの生ずる時間としてこの値を用いた。測定曲線より求めたこの乱れの生ずるまでの時間を Table I に示す。

Table I. Time until instability of the liquid starts in a cell.

Materials		Time until instability starts (min)	
Liquid	Powder	Measuring cell without cover	Measuring cell with cover*
Water	Alumina	16, 16, 16, 19, 24	60<
	Silica sand	11, 15, 15, 16, 17, 21, 21	
Methylalcohol	Silica sand	<0.2	0 2, 0 3, 0 5 1, 1
Ethylalcohol	Silica sand	<0 2	0 3, 0.3, 1, 1
Isobutylalcohol	Silica sand	<0 2	0 7, 1, 1, 1.5, 2

(* Slide glass with vacuum grease cealing)

水以外の場合はセルにふたをしないと、短時間で乱れが生じ、測定ができないためふた付セルの結果を示す。これらの結果も初期かく拌の影響が残っているほど短い。初期かく拌の乱れと蒸発による液面近くの変化状態とは水の短時間の場合の測定値と比較し、区別することができる。

3・2 蒸発量

Table II に 0~30 min の蒸発量の平均値を示す。0~2 min までは平均値より10%程度多いが、5~30 min ではほぼ一定の値になっている。ふた付セルの

Table II. Rate of evaporation from the liquid surface in a cell.

Materials	Rate of evaporation (g/cm ² ・min)	
	Measuring cell without cover	Measuring cell with cover
Water	1.0×10^{-4}	—
Methylalcohol	2.1×10^{-3}	2×10^{-4}
Ethylalcohol	6.5×10^{-4}	4.3×10^{-5}
Isobutylalcohol	1.0×10^{-4}	5×10^{-6}

場合ふたの密閉方法のわずかな差異が大きく影響してくるためか、測定値が非常にばらついたので蒸発量の少ない方の結果を用いた。

4 考 察

4・1 粒度分布の測定時間による影響について

Fig. 3, 4 で経過時間の増加とともに大粒子の多い結果になるが、10 min 以上の結果はほぼ一定の粒度を示し、装置Aの結果とほぼ等しくなる。しかしアンドレアゼンピペット法よりは光透過法の結果は大粒子側にずれている。この原因としては種々考えられる。10 min 以下の測定には初期かく拌による影響が残っているであろうことは佐藤らの報告からも推定される。山下はアンドレアゼンピペット法で一定ストークス径で吸出した懸濁液を光透過法と顕微鏡法で粒度を求めると計算で求めたストークス径より大粒子が存在することを報告している¹⁰⁾。また、森らは粒子が沈降中に衝突凝集をして有効深さの増加とともに見掛け粒子径が増大することを報告している⁵⁾。さらにアンドレアゼンピペット法では微小粒子の測定に長時間を要するため乱れが生じ、この影響を受けたとも、また粒度幅の狭い場合に顕著にあらわれることより装置の応答性とも考えられる。しかしここでは粒度分布の一致しない原因の検討についてはこの程度の定性的な考察にとどめる。

4・2 懸濁液の乱れについて

Fig. 5, 6 で示される乱れの現象の原因は蒸発により生ずる懸濁液の対流、粒子の沈降により生ずる乱れ、および分散媒と室温との温度差により生ずる対流が考えられる。しかし水以外の場合は非常に乱れ、実験条件より蒸発による影響が主因であろうと考えられる。

4・2・1 対流開始の理論 液の上下方向の密度差の逆転が一定量以上になると液の安定な平衡状態がくずれて自然対流が生ずる。この限界は Rayleigh が提案したように鉛直方向 z に一定の負の温度こう配 $\partial\theta/\partial z < 0$ で静止している流体に摂動を加えて、これの解より安定か、不安定かの状態を求める方法によって推定しうる。

重力場の運動方程式、熱伝導と連続の式および熱膨張の式より、一般に静止液体の微小温度変化の方程式が得られる。

$$\nabla^6 \theta' = \frac{-g\alpha\beta}{K\nu} \left(\frac{\partial^2 \theta'}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta'}{\partial y^2} \right) \quad (1)$$

θ' は微小な温度変動分で $(\sin lx) \times (\sin mx)$ に比例し、 $a^2 = (l^2 + m^2)n^2$, $z = n\xi$ とすると(1)式は(2)式になる。

$$\left[\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} - a^2 \right)^3 + \lambda a^2 \right] \theta' = 0 \quad (2)$$

$$\lambda = -g \cdot \alpha \cdot \beta \cdot n^4 / K\nu \quad (3)$$

(2)式が満足される場合、 λ の最小値を与える a は大きくなるであろう乱れの最初の形を、そして最小の λ は乱れの開始に対応する値となる。深さが平面 x 、 y に比較して大きい場合(3)式は(4)式になる。

$$\lambda = -\frac{g \cdot \alpha \cdot \beta L^4}{K\nu} = \frac{g \cdot \Delta\theta \cdot \beta \cdot L^3}{K\nu} = P_r \cdot G_r \quad (4)$$

λ : Rayleigh 数, (4)式中の $\Delta\theta$ は本実験の場合, 蒸発量は測定中一定とみなせるため, 液本体より液表面へ一方方向の一定量の熱移動が生ずることになる。これは次のように表わせる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (5)$$

(5)式は次の境界条件で解き、 $z=0$ の $\Delta\theta$ は(6)式に

(i) $z=0, t=0$ で $\Delta\theta=0$

(ii) $z=0, t>0$ 熱流束一定, $f=K(\partial(\Delta\theta)/\partial z)$

$$\Delta\theta = \frac{2F_0}{K} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \quad (6)$$

なる。

4・2・2 Rayleigh 数による乱れの評価 (4), (6)式より求めた一例を Table III に示す。Table I の各分散媒の乱れの生ずる時間を(6)式に代入して $\Delta\theta$ を、さらにこの $\Delta\theta$ より Rayleigh 数を求めた。おのこの乱れの生ずる Rayleigh 数との関係を Fig. 7 に示す。水のふたのない場合は 5 000~7 000 で、エチルアルコール、イソブチルアルコールはふた付で 2 500~3 000 および 2 800~3 600 で乱れが生じはじめることがわかる。ふたつきの有機液体の場合は小さな Rayleigh 数で乱れが生ずるようである。これは液面とふ

Table III. Calculated Rayleigh number (20°).

Materials	t (min)	θ (°C)	λ	λ^*
Water	1	2.8×10^{-2}	1.7×10^3	
	3	4.8	2.7	
	5	6.2	3.5	
	10	8.8	5.0	
	15	10.8	6.1	
	20	12.5	7.1	
Methylalcohol	1	0.87	3.8×10^3	4×10^{-4}
	2	1.22	5.3	5.6
	3	1.50	6.5	6.8
Ethylealcohol	1	0.15	4.7×10^4	3.1×10^3
	2	0.22	6.9	4.1
	3	0.27	8.1	5.4
Isobutyl-alcohol	1	1.4×10^{-2}	5.5×10^4	2.7×10^3
	2	1.9	7.5	3.7
	3	2.4	9.4	4.6

λ^* , Calculated value with a glass cover

Fig. 7. Relations between Rayleigh number and the state liquid. (Blank part shows stable region, and hatched instable region)

たとの空間の評価, 吸湿性などの不安定にまだ問題がある。

5 結 論

光透過粒度測定法について次のことがわかった。

- (1) 蒸発による乱れが沈降粒子に影響を与える。
- (2) 蒸発により生ずる乱れはふたのない場合 Rayleigh 数の 5 000~7 000 以上で、ふたのある場合は 2 500~3 600 以上で生ずる。
- (3) 試料粒度幅, 装置の性能により最適の測定時間が存在する。

本研究にあたり実験にご援助くださった名古屋市工業研究所根本嘉郎繊維部副部長 およびセイシン企業 K. K. に感謝いたします。

Nomenclature

- D : Diffusivity (cm²/sec)
 F_0, f : Heat flux (cal./cm²sec)
 g : Acceleration due to gravity (cm/sec²)
 K : Thermal conductivity (cal./cm·sec·°C)
 L : Cell length of shorter horizontal side (cm)
 R : Cumulative projected area percentage of over size particle
 t : Time (sec. and min)
 x, y : Horizontal coordinates
 z : Vertical coordinate
 α : Gradient of temperature to depth (°C/cm)
 β : Coefficient of volume expansion
 θ' : Departure of temperature from steady state (°C)
 $\Delta\theta$: Difference of temperature between surface and average (°C)
 ν : Kinematic viscosity (cm²/sec)
 l, m, n, a, ξ : Arbitrary value
 G_r : Grashof number (—)
 P_r : Prandtl number (—)
 λ : Rayleigh number (—)
 I, I_0 : Intensity of transmitted light
 h : Depth (cm)

(昭和47年10月31日 第10回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 粉体工学研究会編, “粉体粒度測定法”(1965) 養賢堂
- 2) Carslaw, H. S., and J. C. Jaeger, “Conduction of Heat in Solids”, p.75 (1959) Oxford Univ. Press
- 3) Kaye, B.H., and C.R.G. Treasure, Materials Res. & Standards, **5**, 568 (1965).
- 4) 牟田明德, 材料, **17**, 467 (1968).
- 5) 森 芳郎, 吉沢昭宣, 化学工学, **32**, 1233 (1968).
- 6) 森 芳郎, 吉沢昭宣, 化学工学, **31**, 1132 (1967).
- 7) Pellew, A., and R.V. Southwell, Proc. Roy. Soc., **A 176**, 312 (1940).
- 8) ランダウ・リフシッツ, 竹内 均訳, “流体力学1”, p. 231 (1972) 東京図書
- 9) 佐藤和男, 小寺嘉秀, 宮山昭洋, 第3回粉体に関する討論会予稿集, p.46 (1965).
- 10) 山下憲一, 粉体工学研究会誌, **8**, 332 (1971).