二液微差圧計の理による微細鉍粒の 粒度分布測定について*

正 会 員 宮 脇 猪 之 介**

Determination of Particle Size Distributions Using the Principles of Two-Liquid Differential Manometers.

Inosuke MIYAWAKI

Among the sedimentation methods for the determination of size distributions, measurements of the variation of hydrostatic pressure are very convenient. In those, a large increase in sensitivity was gained by Goodhue and Smith using a two-liquid differential manometer. Smith and Gardenier modified the apparatus of Goodhue and Smith.

The author discussed their methods, and described similar apparatuses which are free from influences of the variation of level in the settling tube, and of the irregularity in a capillary tube, and are simple in application.

1. 緒 言

一様に分散させた懸濁液を静置し、一定の深さにおける圧力ある時間毎に調べて、懸濁質の粒度分布を測定する方法は、沈降法の中、有力な方法として古くから用いられている。

Wiegnerは沈降管の底部近くに連通する側管に清澄な懸濁媒を入れ、沈降管と側管のレベルの差の時間による変化を測定した。懸濁液中を粒子が自由沈降と見做し得る状態で沈降する為には、懸濁液の初期濃度は1%以内である事が必要である。その為 Wiegnerの方法ではレベルの差は非常に僅少となり、カセットメータを用いて読み取る¹⁾としても、十分に精密な読みは期待出来ない。

Kellyは側管を傾斜させ、傾斜差圧計の理によつて読みを拡大したが、傾斜管中のレベルを満足に読み取る為には傾斜をあまり水平近く出来ない等の為に、この方法によつても、測定の精度は充分には向上しないのである。^{2) 3)} Kelly tubeにはその後種々の改良が施され、精密な測定が行われる様になつて^{4) 5)}いるが、次第に装置が複雑となり、簡便に使用する事が困難になつて⁶⁾いる。

GoodhueとSmith, C. M.はCrotherの方法を⁷⁾発展し、二液微差圧計の理を用いて、懸濁液の濃度変化を充分精密に測定する装置をつくつた。これはSmith, J. S.とGardenierによつて多少の改良がなされている。何れも、微細鉍粒の粒度分布を簡単に求め得る便利な装置

であるが、各々一長一短があり、更に選鉍の分野で利用する為には、多少の不便を伴うことがある。筆者はこれ等の装置に検討を加え、類似の原理に基づく装置をつくつた。

2. Smith, J. S. と Gardenier の装置、及び GoodhueとSmith, C. M.の装置に対する考察

2.1 Smith, J. S. と Gardenier の装置

第1図にこの装置を示す。毛細管中に清澄な懸濁媒を満し、Rに懸濁媒より僅か比重が小さく、懸濁媒と混らない補助液を入れる。試料を別の容器中で懸濁媒に充分分散させ、攪拌した後Sに入れる。次にコックを用いて側管中の懸濁媒と補助液の界面を適当な時間毎に読み取るのである。

この装置の原理については、次の式が導かれて⁸⁾いる。

ρ_p, ρ_a, ρ_n をそれぞれ粒子、懸濁媒、補助液の比重、 c, r, s をそれぞれ毛細管、R管、S管の比重、

$w(t)$ を、時間 t において、毛細管とS管の連通箇所より上部にある懸濁液中に含まれる粒子の重量、

$j(t)$ を、時間 t において、懸濁媒と補助液の界面の高さ（高さの基準はど

第 1 図

* 昭和29年12月14日受理

** 秋田大学鉱山学部講師 鉱山学教室

こに取つてもよい。）

$$f(t) = 1 - w(t)/w(0) \dots \dots \dots (1)$$

とすれば、

$$f(t) = K[j(0) - j(t)] \dots \dots \dots (2)$$

ただし

$$K = \frac{\rho_p s}{w(0)(\rho_p - \rho_a)} \left[(\rho_a - \rho_n) + \left(\frac{\rho_a}{s} + \frac{\rho_n}{r} \right) c \right] \dots \dots (3)$$

$f(\infty) = 1$ であるから、

$$K = 1/[j(0) - j(\infty)] \dots \dots \dots (4)$$

懸濁液中の粒子が全部沈積した時の j の値をもつて、 $j(\infty)$ とすれば、 K の値は実験的に定められる。したがって、 $j(0) - j(t)$ の値を求める事によつて $f(t)$ を算出することが出来る。

以上が Smith, J. S. と Gardenier の装置による測定の原理であるが、充分長時間静置しても沈降しないコロイド粒子を含む時には、 t を十分に大きくとつても $f(t) \neq 1$ であるから、 K の値を上の方法で実験的に定める事は出来ないし、また c の値を精密に測定する事は困難であるから、計算によつて求めることも困難である。

更にこの装置では毛細管の断面積 c の値が、任意の個所において一定である事を特に必要とする。

$$K' = (\rho_a - \rho_n) + \left(\frac{\rho_a}{s} + \frac{\rho_n}{r} \right) c \dots \dots (5)$$

とおくと、 K' の逆数の大きさにしたがつて読みが拡大されている訳であるが、この式中、 ρ_a , ρ_n は一定であり、また S 管・R 管中では液のレベルの変化は非常に僅少であるから、 s , r は一定と見做して差支えないであろう。一定でないとしても、 s , r は比較的大きな値であるからその僅かな変動はほとんど問題にならない。しかし c の値については検討する必要がある。

j の読みを拡大する必要上、 $\rho_a - \rho_n$ の値が 0.03 程度となる様に補助液が選ばれる。C 管は内径 2mm と指定されており、 s , r については指定されていないが、S 管の外径 19mm と云う事から推定すると、 $s = (1.5)^2 \times (\pi/4)$, $r = (2.0)^2 \times (\pi/4)$ 程度の値であろう。 c の変動による K' の変動が無視し得る程度である為には、C 管の内径は (2 ± 0.02) mm 程度である事が望まれるのである。この様な毛細管を得る事は困難でないとしても、出来上った装置について簡単な較正の行い難い事は、この装置の重大な欠点であろう。毛細管の一樣性がさして問題とならない装置の方が望ましいのである。

その他、この装置の不便な点は、補助液の蒸発による影響がある事、試験開始の際の攪拌を別の容器で行わねばならない事等がある。

2.2 Goodhue と Smith, C. M. の装置

第 2 図にこの装置を示す。側管 B 中に清澄な懸濁媒を満し、試料を懸濁媒と共に A 管中にコック F のレベルまで入れる。充分に攪拌した後、C 管中に上の分岐管の位

第 2 図

懸濁液のレベルの変化を考慮しない結果を提出しているが、それは (6) 式において、 $1 + (c/s) \approx 1$ とおいた場合に相当する。 $1 + (c/s) \approx 1.008$ であるから、この結果は約 0.8% の誤差を持つ事となる。実際上はこの程度の誤差はあまり問題とならないであろう。特に毛細管の不同性がほとんど問題とならない事は、この装置の大きな長所であろう。

以上の如く、Smith, J. S. と Gardenier の装置に比して原理的にも秀れており、更に補助液の蒸発による影響がなく、攪拌にも便利である事等、多くの長所を持っている。一方、この装置の不便な点は、補助液を入れる時懸濁液の沈降状態がみだされるおそれのある事、補助液を満す為に相当の時間を要し、毛細管の読みが開始されるまでに、少なくとも 2 分位を要する事等がある。更に懸濁液の上部に直接補助液を入れるために、同じ試料について繰り返し試験が行われ難い点がある。

選鉍の分野で鉍粒の粒度分布を問題とする場合、最も分散した真の粒度分布よりもあるパルプ条件においては、粒度分布を知りたい事が多い。この様な目的の場合には、同じ試料について繰り返し試験の行い難い装置は不便である。

筆者は微細鉍粒の凝析及び分散状態を調べる為の、簡単な粒度分布測定装置をつくつた。もちろん通常の粒度分布測定にも使用されるものである。上記の装置を改良したものであるが、原理的にも各種の欠点が除かれている。

3. 粒度分布測定装置

3.1 装置の説明

第 3 図

4cm, 3mm. S管中におけるC管の先端は器底から7cmの高さにある。S管中におけるC管の先端とS管のコックとの距離は30cm。マンメータに当る部分の長さは20cmである。

3.2 測定方法

(i) A型の時：毛細管の右方にコックのレベルまで懸濁媒を満し、その上に補助液を入れる。毛細管の左方には懸濁媒を満す。試料を懸濁液と共にS管に入れ、R管には懸濁媒をコックの少し上まで入れる。コックを開いてS管とR管のレベルを揃え、次にコックを閉じて、S管を充分に攪拌する。静置後直ちに、毛細管を挿入し各コックを開いて測定状態とし、R管とS管も連通させる。以下適当な時間毎に毛細管中の界面を読みとるのである。R管とS管との連通コックは、レベルを揃えた後は閉じたままで測定を行うことも出来る。

(ii) B型の時：毛細管の準備はA型と全く同じにし、C管の上端を閉じる。S管を攪拌し静置後直ちに上のコックを通じて懸濁媒を入れる。右方の毛細管の下端より上になるまで懸濁媒が入れば、S管のコックを閉じ測定を開始する。

この装置では、毛細管の右方に補助液を満し、S管の上方に入れる懸濁媒の代りに補助液を用いる事も出来る。

補助液については文献(4)(6)に詳述されているが、測定時間中懸濁媒と混らないものを用いればよい。筆者はmonochlorobenzeneとdekalin又はtoluneとを適宜混合し、sudan IIIで着色したものをを用いて、充分な結果が得られた。

補助液の比重は(7)式を用いて決めると便利である。

第3図において、Sが沈降管であり、これは毛細管Cに付けられた栓とPにおいて摺合せになっている。Eは三方コック、Fはコックである。A型においてRはレベルを揃える為の管で、RについているコックとSについているコックとはゴム管で連結する。S管の内部と大気とが通ずる様に栓Pには小穴が空いている。

各部の寸法は任意である。筆者の用いたものでは、S, R, C管の内径はそれぞれ4.5cm,

すなわち、 ρ_a , H , $\rho(0)$ は既知であるから、 $h(0)$ を適当に選べば、 ρ_n が決められる。

測定中、温度の変化が1時間当り0.5°C以内であれば差支えないが、必要な場合には、装置全体を恒温槽に入れて測定する事が望まれるであろう。毛細管部分にjacketを附して温度変化の影響を少なくすれば一層良好であろう。

3.3 原 理

ρ_a , ρ_n , ρ_p をそれぞれ懸濁媒、補助液及び懸濁粒子の比重とし、 $h(t)$ を時間 t において左右の毛細管中の懸濁媒と補助液の界面の高さの差とする。以下は沈降管中にある毛細管の先端より上部にある懸濁液の時間 t における値として、平均比重を $\rho(t)$ 、含まれている粒子の重量を $w(t)$ とする。なお $f(t)$ を(1)で定義し、沈降管の断面積からガラスも含めた毛細管の断面積を引いた値を s 、試験開始の際における懸濁液の水面から毛細管の先端までの距離を H とする。然るときは

$$h(t) = H \{ \rho(t) - \rho_a \} / (\rho_a - \rho_n) \quad \dots\dots (7)$$

したがって

$$w(t)(\rho_p - \rho_a) / s \rho_p = (\rho_a - \rho_n) h(t) \quad \dots\dots (8)$$

$$\therefore f(t) = K \{ h(0) - h(t) \} \quad \dots\dots (9)$$

ただし

$$K = \rho_p s (\rho_a - \rho_n) / w(0) (\rho_p - \rho_a)$$

係数 K は容易に算出する事が出来る。また懸濁粒子が沈積してしまった時を考えると、当然 $f(t)=1$ であり、その時には $h(t)=0$ である。

$$\text{したがって} \quad K = 1/h(0) \quad \dots\dots (10)$$

によつて、 K の値を照合する事が出来る。

$h(0)$ は次の様にして求められる。

試料中に含まれる最大粒子の大きさを d 、その沈降速度を v_a 、懸濁媒の粘度を μ 、重力による加速度を g とすれば、Stokesの法則によつて

$$v_a = (\rho_p - \rho_a) d^2 g / 18 \mu$$

であるから

$$t < 18 \mu H / (\rho_p - \rho_a) d^2 g$$

なる範囲の時間では $h(t)$ は直線的に減少する。この範囲内で $h(t)$ の値が測定されていれば、外挿法は正確に行われ、 $h(0)$ を充分精密に求める事が出来る。この様にして $h(0)$ を求める為には、 H がなるべく大きく、 d がなるべく小さい事が望ましい。

式(2),(3),(6)及び(9)を比較すれば明らかな如く、この装置では毛細管の断面の不同性は問題とならない。粒子が沈降するにつれてS管からR管へ懸濁液が移行するがその量は $t=\infty$ までを考えてもたかだか $20 \times (0.3)^2 \times (\pi/4) \approx 1.42 \text{cc}$ であり、その中に含まれる粒子の量はほとんど問題とならない。この事は2.1及び2.2の装置において、懸濁液のレベルが時間と共に上昇する為

の影響とは根本的に異つたものである。2.1 及び 2.2 の場合にはレベルの上昇が直接微差圧計の部分に影響するが、この場合には、移行した部分の比重と懸濁媒の比重の差にレベルの増加を乗じた値が影響するのであつて、それは實際上全く問題とならない程度である。

A 装置で S と R との連通コックを閉じて測定する時には S 管及び R 管のレベルの変化を考慮する必要がある。

$A(t)$, $B(t)$ をそれぞれ時間 t における R 管, S 管のレベル, $j(t)$, $i(t)$ をそれぞれ R 管側及び S 管側における懸濁媒と補助液の界面のレベル, L を S 管中における毛細管の尖端のレベルとし、これ等のレベルは総て毛細管の上端を基準とする。なお、 r を R 管の断面積からガラスも含めた毛細管の断面積を引いた値とする。然るときは

$$\rho(t)\{L-B(t)\}-\rho_a\{L-i(t)\}=-\rho_a\{A(t)-j(t)\}-\rho_n\{j(t)-i(t)\}$$

及び

$$\rho(t)\{L-B(t)\}s=w(t)\left\{\frac{\rho_p-\rho_a}{\rho_p}\right\}+\{L-B(t)\}s\rho_a$$

上式から $w(t)$ を求め変数の微分の間に

$$rdA(t)=-cdj(t)=cdi(t)=-sdB(t)$$

なる関係のある事を利用すれば

$$dw(t)=\frac{spn}{\rho_p-\rho_a}\left\{2(\rho_a-\rho_n)+\rho_a c\left(\frac{1}{s}+\frac{1}{r}\right)\right\}dj(t)$$

が得られる。したがつて

$$f(t)=2K\{j(0)-j(t)\}$$

同様にして

$$f(t)=2K\{i(t)-i(0)\}$$

最後の 2 式を加えると次式が得られる。

$$f(t)=K\{h(0)-h(t)\} \dots\dots\dots (11)$$

ただし

$$K=\frac{spn}{w(0)(\rho_p-\rho_a)}\left\{(\rho_a-\rho_n)+\frac{\rho_a c}{2}\left(\frac{1}{s}+\frac{1}{r}\right)\right\} \dots\dots\dots (12)$$

この場合の難点は 2.1 の場合とほぼ同様であるが、補助液の蒸発はなく、 c の誤差による影響も少なくなつてゐる。

B 型を用いる時は、懸濁媒を S 管の上部に入れる際、僅か乍ら沈降状態の乱されるおそれはあるが、2.2 よりはその影響が少なく、補助液を懸濁液の上に入れない為、繰返し同じ試料について試験を行うことが出来る。また懸濁液のレベル上昇による影響が除かれるが、コロイドに近い微細粒子を多く含む試料では、上部に入れた清澄な懸濁媒中にこれ等のコロイド粒子が拡散して来るために測定が行い難い事もある。

B 装置で懸濁液の上部に直接補助液を入れて測定する時には、2.2 と同じ原理になり、(6) 式が適用される。

$f(t)$ から粒度分布を求める方法は沈降天秤の場合と同様であり、次の原理が用いられる。

大きさが x より大きい粒群の重量百分率を p とすれば

$$p=100\left\{f(t)-t\frac{df(t)}{dt}\right\} \dots\dots\dots (13)$$

x はいわゆる Stokes 径として求められるもので、沈降速度が H/t である粒子の大きさである。

3.4 測定例

粉碎した石英から 200mesh 以下の部分を取り、その粒度分布を測定した。第 4 図にマノメータの読みと時間との関係を示し、これから得られた積算粒度分布曲線を第 5 図に示す。測定に際して用いた液の比重は $\rho_a=0.998$, 及び $\rho_n=0.948$ である。

第 4 図

第 5 図

なお同じ試料について、Andreassen のビベット法で測定した結果を第 1 表に示す。両者の不一致の程度は、通常の目的の為に差支えないであろう。また一般に微細鉍粒の粒度分布測定の精度はこの程度のものであろう。

第 1 表

粒子の大きさ, μ	52.8 以下	33.0 以下	23.1 以下	16.1 以下	11.4 以下	7.8 以下	5.5 以下	3.8 以下
重量%	99.0	87.5	67.3	54.7	43.5	28.5	20.9	13.6

4. 結 語

微細粒子の粒度分布を測定する Goodhue と Smith, C. M. 及び Gardenier と Smith, J. S. の装置に検討を加え、これ等と同じ様な二液微差圧計の理による粒度分布測定装置について述べた。この装置によれば、沈降管のレベルが変化することによる影響が除かれ、毛細管の一樣性はほとんど問題とならない。また同じ試料について繰返し試験する事が出来る。その他補助液の蒸発に

による影響もなく、初期の攪拌にも便利である。

二液微差圧計の理による粒度分布測定は非常に簡易であり、特別な器具の用意がなくとも適当にこの理を応用すれば至つて手軽に測定を行うことが出来るから、他の沈降法、例えばピベット法や濁度法と共に広い応用が期待出来る様に思われる。

筆者はこの装置を用いて微細鉱粒の凝析或いは分散状態を測定しているが、それについては後日発表する予定である。

本研究に當つて指導を賜つた横山教授、有益な助言を賜つた義助教授に深く感謝する。

なお本研究は文部省科学研究助成金の一部によつて行

つたものである事を附記し、ここに感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) Kelly, W. J., Ind. Eng. Chem., 16, 928 (1924).
- 2) Deshpande, V. V., & Telang, M.S., Anal. Chem., 24, 885 (1952).
- 3) Sane, S. C., et al., Anal. Chem., 22, 617 (1950).
- 4) Goodhue, L. D. & Smith, C. M., Ind. Eng. Chem., 8, 469 (1936).
- 5) Crother, E. M., J. Soc. Chem. Ind., 46, 105T (1927).
- 6) Smith, J. S. & Gardenier, R., Anal. Chem., 24, 577 (1953).
- 7) Taggart: Handbook of Mineral Dressing (1945), p. 19-120
- 8) 同上: p. 19-122.

特 許 出 願 公 告 (鉱 業 関 係)

公告番号	分 類	願書番号	発 明 の 名 称	出 願 人	
				都府県国籍	氏 名 (名 称)
51	9 B 4	29- 304	坑枠の降縮装置	東 京	佐々木六郎
52	9 C 411 (72 C 132)	28-16811	電磁分離機	愛 媛	住友機械工業(株)
53	10 A 231 (10 M 23)	28-16469	電解製錬方法	東 京	日本曹達(株)
68	13 E 12	28- 3612	セルサイト(絹雲母)の沈澱方法	岡 山	小田松吉
201	10 A 231 (12 A 230)	28-10324	超音波を利用する電解析出法	東 京	海上電機(株)
203	12 B 262.1	28-10725	鑢付用工具に関する改良	英 国	ハアバート・ビィアス外1名
209	13 D 131	28- 8942	粘結炭より直接炭素電極を製造する方法		工業技術院長
210	15 B 112 (13 A 5)	28- 6876	亜鉛化合物による二酸化硫黄回收装置	東 京	三井金属鉱業(株)
301	10 A 21 (10 J 13) (10 J 221)	27- 8986	金属酸化物還元法の改良	加 奈 陀 国	クエベック・メタラヂカル・インダストリース・リミテッド
302	10 A 522 (67 N 12)	28-17320	著 熱 炉	米 国	ルドルフ・レオナード・ハシツエ
303	10 A 602 (12 C 24)	28-19069	成型性のよい金属粉末の製造法	東 京	日本電気(株)
308	10 M 3	28- 1021	水銀の精製法	大 阪	住友金属工業(株)
314	13 A 2	28-15830	連続式微粉碎流動抽出法	東 京	白井千尋
402	9 B 2 (108 E 0)	28-12874	坑井干渉の検定装置		工業技術院長
404	10 J 113 (10 A 12)	28- 5120	鉱石の団鉱法	兵 庫	川崎製鉄(株)
419	15 B 111 (10 A 13)	28-13522	鉱石の流体化焙焼法	米 国	ゼ・ドール・カンパニー
(抗)420	15 C 3	27- 8192	蛇紋岩又は橄欖岩を原料とする硫酸マグネシウム製造法	東 京	鮎川武一郎外1名
422	15 F 212.11	26-12299	臨界状態におけるアルカリ含有鉱物の水熱処理方法	高 知	山崎重明