粉体沈積層の構造*

The Structure of the Sedimentation Bed

砂田 久一*

Hisakazu Sunada

粉体沈積層の構造

サスペンションの安定性や物性などに重要な関係をもつものとして、粒子の沈降現象があるが、特に沈降容積すなわち沈積層の空きき率や沈降速度、口過速度の測定が広く行なわれている。これに関与する因子として、分散媒の密度、粘度、極性、界面張力など、および分散粒子の密度、大きさ、形状および表面の状態、粒子間引力、粒度分布、沈積層の高次構造などが考えられるが、その中で粒子相互間の引力の問題は最も基本的で重要である。粒子相互間に引力が存在するときは、引力が存在しないときに比べて沈降容積が大きくなることが経験的に知られているが、この問題の数量的取扱いはまだ十分に行なわれていない。

これらの点を明らかにするために、粒子間の引力をいろいろ仮定し、沈降容積を理論的に算出し、引力の大きさと沈降容積の関係を求め、かつ沈積層の構造をも明らかにした。さらにこの結果を用いて沈積層に与える粒度分布の影響などについて検討し、また沈積層の二次構造を研究する方法についても検討を行ない、これらの理論的研究の結果を実験値の解析に応用した。

1. 沈降容積の理論的計算

理論的に沈降容積を考えるにあたり、まず粒子はすべて同じ大きさの球と仮定し、これを一定の底面積を有する容器内へ無作為的に順次落下させて、その静止位置より沈降容積を算出したのであるが、その際、粒子間引力の性質に三つの場合を考える。第一は粒子が接触するとただちに互いに接着し凝集する場合であって、これを接触凝集性粒子と名付ける。第二は粒子が接触する以前に粒子間引力のために互いにけん引し合って凝集する場合であってこれをけん引凝集性粒子と呼ぶ。第三は粒子間

にけん引力の存在しない場合であって、互いに接触した粒子は必ずしもその位置には固定せず、滑り落ちてより密な沈積層を形成する場合であって、これを非けん引性粒子と呼ぶことにする。また沈積層に与える器壁や器底および計算に用いた模型粒子の個数の影響について検討しこれらの影響を消去するように計算方法を改良し従来 Vold¹⁻³⁾ により報告されたものとは異なる結果を得た。

1.1 接触凝集性球形粒子の沈降容積

直交座標系において、 $x=0, 100, y=0, 100$ でかこまれた正方形を底面とし、 z 軸に平行な壁で仕切られた容器を考え、球形粒子 N 個をこの中に次々と落下させる。球の中心の x, y 座標にはそれぞれ 1 から 100 までの値を乱数表により与えた。

第 n 番目に落下した球 (x_n, y_n) の静止位置 (x_n, y_n, z_n) は次のようにして求めた。この粒子と第 i 番目 $(1 \leq i < n)$ 落下した粒子との間の距離を R_{ni} 、水平距離 (R_{ni} の xy 平面への投影の長さ) を D_{ni} とすれば

$$D_{ni}^2 = (x_n - x_i)^2 + (y_n - y_i)^2 \quad \dots\dots (1)$$

第 n 番目の粒子が第 i 番目の粒子と接触する可能性のある場合には次式が成立。

$$D_{ni}^2 \leq (r_n + r_i)^2 = R_{ni}^2 \quad \dots\dots (2)$$

ただし r_n, r_i はそれぞれの粒子半径。

粒子 n が実際に接触するのは、(2) 式を満足するいくつかの i 粒子の中で次式で与えられる z_n を最大にする粒子とである (図 1)。

$$Z_n = Z_i + (R_{ni}^2 - D_{ni}^2)^{1/2} \quad \dots\dots (3)$$

図 1 i 番目の粒子に n 番目の粒子が接触するときの位置関係

* 昭和44年5月14日受理

** 名城大学薬学部 (名古屋市昭和区天白町八事)
TEL 052-781-6338

図2 粒子数(N)と容積分率の関係

すなわち(3)式は第 n 番目の粒子の静止位置を決定する式である。この方法により $r=20, 10, 7$ の3種の粒子についてそれぞれ計算を行ない、沈積層の一部、すなわち底面から高さ h までの部分を考え次式により、容積分率(VF)を求めた。

$$VF = V_o / V = v \cdot n_o / S \cdot h \quad \dots\dots(4)$$

ただし V : 沈積層の容積 n_o : 体積 $S \cdot h$ の容積内
 V_o : 全粒子の実容積 中心のある粒子数
 v : 粒子1個の容積 S : 容器断面積
 空隙率 $\varepsilon = 1 - VF$ h : 沈積層の高さ

沈積層の下部(器底付近)や上部における粒子の充てん状態は他の部分とは異なると思われるので、この影響を除くために種々の h についてVFを求め、VFの値が h に無関係に一定値を示す値を正しいVFと定めた。これより沈積層の高さをある程度以上高くする必要があること、すなわち計算に用いる粒子の数 N が少なくとも400以上でなければならない(図2)。

また器壁付近の充てん状態も他の部分とは異なっているので、この影響を除くためには容器の底面積を大きくすればよいのであるが、そうすれば考慮すべき球の数が

表1 容積分率の計算値およびVoldの値との比較

	計 算 法		
	$-2r \sim 100 + 2r$ 法	Vold法	Vold ¹⁾ の値
7	(N=600)	(N=400)	(N=155)
	0.184	0.128	0.126
10	0.178	0.130	0.128
20	0.210		

表2 接触数の分布

	r	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n>3$	平均
$-2r \sim 100 + 2r$ 法	7	25	56	18	3	1.97
	10	26	52	20	2	1.98
Vold 法	7	28	51	18	3	1.96
	10	25	57	16	2	1.96
Vold の値	7	32	45	18	5	1.99
	10	20	56	16	8	2.06

著しく多くなり計算が不可能となる。この困難をさけるために計算の対象とした底面積(100×100)は容器そのものの底面積ではなく、その一部であり、したがって球の中心の xy 座標は $0 \sim 100$ の範囲をとり得るとした。

しかし考察領域の底面積を 100×100 に限定したための影響は上返の考察だけでは消去されない。沈積層内で粒子は一種の足場構造(Scaffold structure)をつくるので、考察領域のすぐ外に組まれた足場は考察領域内の粒

子の一部を支えることになり、この効果を考慮に入ればVFの値は上記の値よりやや小さくなるはずである。しかし考察領域を広げることは計算を複雑にするのみで好ましくないで、つぎのような仮定を設けて計算を行った。

広い底面積をもった容器内の一部分として 100×100 の底面積を考える場合に、沈積層の状態はこの領域内でも領域外でも同一であるから、領域内の一点 (x, y) 付近の状態は、 $(x \pm 100, y \pm 100)$ 付近の状態と同じはずである。この考えにもとづいて $0 \leq (x \text{ または } y) \leq 2r$, または $(100 - 2r) \leq (x \text{ または } y) \leq 100$ の範囲に粒子が存在する時には、 $x \pm 100, y \pm 100$ の位置にも同じ高さに粒子を仮定し、計算を行ないVFを求めた。この結果は表1にVoldの結果およびVold法(上記のような仮定を行なわない計算法)の結果とともに示されている。この結果からVoldのように器底および器壁の影響を無視すれば、正しい結果が得られないことが明らかである。また考察領域に比して $r=20$ というのは大きすぎ、やはり正しい結果は得られない。表2にはいろいろの接触数 n の値をもつ粒子の全粒子数に対する百分比が示されている。

1.2 けん引凝集性球形粒子の沈降容積

計算法は接触凝集性粒子の場合とほぼ同様であるが、ただし落下中の粒子が先に落ちた粒子に接近して両粒子の球面間の距離が 2δ (中心間の距離は $2r + 2\delta$)に達したときけん引されて接触凝集する。その際計算領域外に存在する粒子の仮定も行なった。

第 n 番目に落下した粒子 (x_n', y_n') の静止位置 (x_n, y_n, z_n) は次のようにして求める。この粒子と第 i 番目($1 \leq i < n$)に落下した粒子との中心間の水平距離は

$$D_{ni}^2 = (x_n' - x_i)^2 + (y_n' - y_i)^2 \quad \dots\dots(5)$$

であるが、第 n 番目の粒子が第 i 番目の粒子にけん引されるためには、両粒子の作用球(半径 $=r + \delta$)が相接触

図3 n 番目の粒子が i 番目の粒子にけん引されて接触する

図4 引力の範囲 (δ/r) と沈降容積の関係 ($\rho \cdot V_s$)
●: 計算値, ○: Vold 値

する必要がある。そのときの中心間の距離 H_{ni}' は

$$H_{ni}' = 2r + 2\delta \quad \cdots \cdots (6)$$

また両作用球が接触するためには

$$D_{ni}'^2 \leq (2r + 2\delta)^2 = H_{ni}'^2 \quad \cdots \cdots (7)$$

であることを要するが、実際に粒子 n をけん引する i 粒子は (7) 式を満足するいくつかの i 粒子のうち次式で示す z_n' を最大ならしめる i 粒子である (図 3)。

$$z_n' = z_i + (H_{ni}'^2 - D_{ni}'^2)^{1/2} \quad \cdots \cdots (8)$$

このようにして第 n 番目の粒子は第 i 番目の粒子にけん引され接触凝集するのであるが、その位置 (x_n, y_n, z_n) はそれぞれ

$$\begin{aligned} x_n &= x_i + K(x_n' - x_i), \quad y_n = y_i + K(y_n' - y_i), \\ z_n &= z_i + K(z_n' - z_i) \end{aligned} \quad \cdots \cdots (9)$$

ただし $K = r/(r + \delta)$

表3 容積分率の計算値

r	δ	δ/r	VF	$p \cdot V_s$
7	0	0	0.180	5.56
10	0	0	0.178	5.62
9	1	0.11	0.144	6.67
7	1	0.14	0.130	7.69
8	2	0.25	0.112	8.93
7	3	0.43	0.090	11.11
6	4	0.67	0.068	14.71
7	5	0.71	0.065	15.38
5	5	1.00	0.051	19.61
5	7	1.40	0.039	25.64

表4 接触数の分布

δ/r	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n>3$	Mean
0	25	53	19	3	1.97
0	26	52	20	2	1.98
0.11	25	54	19	2	1.98
0.14	26	53	20	1	1.97
0.25	23	58	18	1	1.98
0.43	20	63	16	1	1.97
0.67	21	62	16	1	1.98
0.71	20	63	16	1	1.98
1.00	20	65	14	1	1.98
1.40	19	64	16	1	1.98

上記の方法により δ/r の値の異なった 8 種の粒子について計算を行ない、前回と同様にして VF を算出した。

表 1, 3 に結果が示されているが、ただし $\rho \cdot V_s$ は VF の逆数で、沈降容積 V_s に粒子の密度 ρ を乗じたのである。これを縦軸にとり図示すれば図 4 のような直線が得られた。なおこの直線は

$$\rho \cdot V_s = 5.6 + 14(\delta/r) \quad \cdots \cdots (10)$$

表 4 は接触数の分布を示したものである。

1.3 非けん引性球形粒子の沈降容積

この場合の粒子間引力は接触凝集性粒子の場合よりもさらに弱く、落下中にそれ以前に落下した粒子と接触した場合には、そのたびごとに乱数表を読みとり、その値が粘着確率 p よりも大きければ、接触後粒子表面に沿ってさらに下方に落下し、 p よりも小さければ、粘着力によりその位置に留まる。またそれ以前に落下した 2 つの粒子の上をすべり落ちているときに第三の粒子に接触すれば当然 p の値とは無関係に 3 つの粒子にささえられて静止する。

図 5 は O_1, O_2, O_3 の 3 個の i 粒子の xy 平面への投影図を示している。いま A 点において O_1 に接触した第 n 番目の粒子は 3 個の粒子の相対的な位置により太線で示されたような径路をとり落下してゆく。その際接触する粒子を選び出すのは接触凝集性粒子と同様な方法であり

図5 xy 平面に投影された粒子の落下経路

図6 粘着確率 p と沈降容積 $\rho \cdot V_s$ の関係

図7 二種の粒子の混合割合と容積分率

図8 二種粒子の混合割合と平均接触数

表5 容積分率の計算値

p	N	VF	$\rho \cdot V_s$
1	400	0.18	5.6
0.75	400	0.20	5.0
0.5	400	0.29	3.4
0.25	300	0.45	2.2
0	250	0.60	1.7
Closest Packing		0.74	1.35

表6 接触数の分布

P	n									Average
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
1	26	52	20	2						1.98
0.75	22	26	24	7	1					2.14
0.5	13	36	28	17	5	1				2.66
0.25	6	14	23	28	17	9	3			3.75
0			4	8	26	37	3	2	1	5.72
Closest packing										12

それぞれの粒子と接触するたびに乱数表を読みとり、その位置に留まるかどうかを決定する。ただし E 点は3つの粒子にささえられて静止する位置を示す。また計算を簡単にするために、 O_1, O_2 については η, ξ 系に O_2, O_3 については η', ξ' 系に座標変換を行なった。

表5および図6には5種類の p の値との計算結果と最密充填の値が示されている。この関係は次式

$$\rho \cdot V_s = 3.9p^2(3-2p) + 1.7 \quad \dots\dots(11)$$

で表わされる。

表5は接触数の分布を示したものである。

1.4 粒度分布のある場合の沈降容積

計算方法は前述の場合と同様で、いろいろな大きさの粒子を二種類または三種類それぞれ所定の割合に混合して計算を行ない、接触数も同時に求めた。粒子の混合の方法は、計算に用いた粒子にそれぞれ乱数表より選出された1から100までの数値を与えておき、二種類混合の時には一定数 S を、三種類の時には一定数を S_1, S_2 定め、各粒子に与えた乱数 RN が $RN \leq S$ のものは小粒子、 $RN > S$ のものは大粒子とし、また $RN \leq S_1$ は小粒子、 $S_1 < RN \leq S_2$ は中粒子、 $RN \leq S_2$ は大粒子とした。ただし、 $1 \leq S \leq 100$, $1 \leq S_1 \leq S_2 \leq 100$ 。

図7は大きさの異なった2種の接触凝集性粒子を混合して VF を求めた結果で、 x_2 は小粒子の割合(数の分率)である。これによると粒子の大きさがあまり変わらない場合 ($r_2/r_1=0.75$) には、等大粒子の場合よりもやや小さい VF の値を示す

図9 沈積層の側面図

- (a) 等大粒子の場合。
(c) やや小さい粒子が混合した場合。
(b) 非常に小さい粒子が混合した場合

図10 平均接触数の分布

表7 三種類の粒子の混合したときの平均接触数

r	10	7.5	5
混合割合 (%)	25	50	25
平均接触数	2.42	2.00	1.58

が、粒子の大きさが著しく異なる場合 ($r_2/r_1=0.25$) は、 VF 増加し $x_2=0.75$ 付近で最大値を示す。いずれにしても接触凝集性粒子の場合には粒子の大きさに分布のある場合でも VF にはあまり大きな変化はみられない。

おのおのの場合の平均接触数の変化を図示したのが図8である。これによると全体の接触数の平均 (半黒丸) は、混合する粒子の大きさや割合が変化してもほぼ一定で2であるにもかかわらず、大粒子の接触数 (黒丸) は2よりも大きく、小粒子のそれ (白丸) は2よりも小さくなっている。この傾向は径径比 r_2/r_1 の値が1よりも小さくなるにつれて顕著になってくる。また粒子の大きさが非常に異なる場合には、小粒子の接触数は大粒子の割合が増すと1に近づき、大粒子の接触数は小粒子の接触数が増すと急激に増大することがわかる。

表7は三種類の大きさの粒子を1:2:1の割合に混合して各粒子の平均の接触数を求めた結果である。なおこの場合の VF は0.160であり単分散の場合より小さい。

大きさの等しい接触凝集性粒子は、その大部分が接触数2であることから、沈積層中において図9(a)のように長く鎖状に連なった構造をとることが推定される。粒子の大きさに分布があってその大きさがあまり異なるない場合には、等大粒子の場合と同様に大小いずれの粒子の接触数も2に近いことから、図9(b)に示されるように、やはり鎖状に連なり、大粒子の間に小粒子が割込み空隙を広げるので、 VF は等大粒子の場合よりやや小さくなるものと考えられる。

一方小粒子の大きさが大粒子に比べて非常に小さい場合には、小粒子の接触数が1に近く、大粒子のそれが2

よりも大きいことから図9(c)のように、小粒子は大粒子の回りを取り囲むようにして存在し、空隙を埋めるため VF が増大するものと考えられる。

三種の大きさの粒子を混合した場合には、表7に例示した条件下では、大、中、小の各粒子とも鎖状構造を構成するため VF はさらに小さくなるものと思われる。

図10は大きさの異なった2種類のけん引凝集性粒子の接触数の混合割合に対する変化を示したもので、接触凝集性粒子の場合 (図8) とほぼ同様な傾向がみられる。

図11(a), 12(a) は、 $\delta=2$, $\delta=4$ とした場合の大粒子と小粒子の混合割合に対する VF の変化を示したもので、 r_2/r_1 の比が4種類示されている。縦軸上に示されている値は大粒子または小粒子のみの場合 (単分散) の値であり、半径比 r_2/r_1 が1に近い場合にはほぼ単分散の場合を結んだ直線に近い値を示すが、その比が1より小さくなるほどその直線からはずれ、ついには一つのピークを示すようになる。図13は $\delta/r=0.4$ とした場合を示し、 δ を一定にした場合に比べて VF の変化は比較的小さい。したがって VF の値を主として左右するのは δ/r の値であると考えられる。

いま引力のおよぶ範囲の粒子半径に対する比 δ/r の重量平均 $\langle \delta/r \rangle_w$ を

$$\langle \delta/r \rangle_w = \frac{(\delta_1/r_1)r_1^3(1-x_2) + (\delta_2/r_2)r_2^3x_2}{r_1^3(1-x_2) + r_2^3x_2} \quad \dots\dots(12)$$

により求め、その値がこの沈積層の容積分率を支配するものと考えて、 $\langle \delta/r \rangle_w$ なる値に対する単分散系の容積分率 $\langle VF \rangle_w$ を求める式

$$\langle VF \rangle_w = \frac{1}{5.6 + 14 \langle \delta/r \rangle_w} \quad \dots\dots(13)$$

図11 二種の粒子の混合割合と容積分率
 VF : 理論計算値。 $\langle VF \rangle_w = \langle \delta_1/r_1 \rangle \langle \delta_2/r_2 \rangle$
 の重量平均値より算出した値

図12 二種の粒子の混合割合と容積分率
 VF : 理論計算値。 $\langle VF \rangle_w = \langle \delta_1/r_1 \rangle \langle \delta_2/r_2 \rangle$
 の重量平均値より算出した値

図13 δ/r を一定にして二種の粒子の混合割合と容積分率

図14 δ と δ/r を一定にしたときの二種の粒子の割合と容積分率

を (10) 式より導き、これを用いて $\langle VF \rangle_w$ を求めると、粒子の混合割合に対して 図11, 12 (b) になる。

図11, 12 の (a) と (b) を比較してみると、その変化は非常によく似た傾向を示し、かつ近い値を示しているので VF に対する $\langle VF \rangle_w$ の比 $VF/\langle VF \rangle_w$ を求めて小粒子の割合に対して示すと 図14 のようになる。

これらの結果によれば $VF/\langle VF \rangle_w$ の値は小粒子の数の割合が少なく、かつ粒径比 r_2/r_1 が 1 に近くなるほど 1 に近い値を示している。粒径比が小さくて小粒子の数が多き部分において $VF/\langle VF \rangle_w$ の値が 1 よりも大きくなる。これは 図 9 (b) に示したように、小粒子の接触数がほぼ 1 であることからわかるように、小粒子は大粒子の回りにけん引され凝集し、その結果空隙を埋めるためである。したがってこの傾向は引力のおよぶ範囲が大きいほど顕著である。また δ/r を一定にした場合は δ を

一定としたとき (とくに δ の大きい場合) に比べて 1 に近い値を示す。これは δ を一定にしたときよりも δ/r を一定にしたものの方が小粒子の引力の効果が小さく、したがって小粒子が大粒子を取り囲むことがあまり顕著でないためと考えられる。

2. 沈積層の構造とその性質

前述のように沈降容積は粒子間引力の状態により変化するのであるが、沈降容積の変化は沈積層の構造の変化を伴い、これに基づいてその性質も変化すると考えられる。この点につき前述の計算結果より空隙率と接触数の関係、粒子が沈積する際の充てん状態および沈降容積、沈降速度、ろ過速度を測定して沈積層中の一次粒子、二次粒子の凝集状態について検討を行なった。

2.1 沈積層の構造に関する理論的計算

図15 沈積層の側面図
○接触数2以下の粒子の中心位置 ●接触数3以上の粒子の中心位置
直接は粒子間の接触を示す

引力の範囲
粘着確率
平均接触数
空隙率

(a) $(\delta/r)=1.40$
 $p=1$
 $\langle q \rangle = 2.003$
 $\varepsilon = 0.961$

(b) $(\delta/r)=0$
 $p=0.5$
 $\langle q \rangle = 2.036$
 $\varepsilon = 0.820$

(c) $(\delta/r)=0$
 $p=0.5$
 $\langle q \rangle = 2.772$
 $\varepsilon = 0.710$

図16 接触数の分布(%)
矢印は平均接触数。(a), (b), (c)は図15に同じ

図15は沈積層を横から見たもので、白丸は接触数が2以下の粒子の中心、黒丸は接触数が3以上の粒子の中心の位置を示しており、それらを結ぶ直線は粒子の接触を示している。粒子の中心の位置のみを示したのは、図を簡略に見やすくするためである。図15 a はけん引凝集性粒子の場合、b は接触凝集性粒子の場合、c は非けん引性粒子の場合である。これよりそれぞれの場合について構造の違いがみられる。沈積層内で粒子が順次積み重なってゆく状態は、粒子間引力の大きいもの(a)では枝分れした状態は少なく、粒子は長く鎖状に連なり接触数が2以下のもの(白丸)が大部分を占めるが、粒子間の引力が小さくなると(b)鎖は次第に短くなり、接触数3以上の粒子(黒丸)が多くなり、さらに粒子がお互いにすべり合う場合(c)では鎖は一層短くなり、細かく

枝分れし、その結果(a)とは逆に接触数3以上の粒子が多くなり複雑な網状構造をとることがわかる。さらに大きな確率で粒子がすべり合う場合には、一層複雑な構造をとることが容易に推測できる。

また接触数の分布の状態は図16のようになり、粒子間引力の大きい場合(a)には接触数2の粒子が圧倒的に多く、粒子間引力が弱い接触凝集性粒子の場合(b)では接触数の平均は(a)の場合とほとんど変わらないが、接触数2以外の粒子の増加がみられる。粒子がお互いにすべり合う場合(c)では接触数2以上の粒子が増加し、したがって接触数の平均も増加していることがわかる。矢印はおおのこの場合の平均接触数を示している。

以上のように沈積層中の粒子の接触数と沈積層の構造とは密接な関係にある。図17は空隙率と平均接触数の対数を図示したもので、接触凝集性粒子(図17の×印、 $\varepsilon=0.82$)を境として二つの部分に分かれる。

$$\langle q \rangle = 1.61 \times \varepsilon^{-1.48} \quad (\varepsilon \leq 0.82) \cdots (14)$$

$$\langle q \rangle = 4.28 \times 10^{-3} \times \varepsilon^{-17.3} + 2.00 \quad (\varepsilon > 0.82) \cdots (15)$$

このように接触凝集性粒子を境として空隙率と接触数の関係が変わるのは、この部分で沈積層の構造に大きな変化が生ずるためと考えられる。なお図16 a, b の半黒丸は Smith ら⁴⁾の鉛散弾による実験値および Vold による計

図17 空けきε率と平均接触数<q>

● Smith の値 ○ Vold の値

図18 1個の粒子のまわりの粒子の分布

算値であり、また Rumpf⁵⁾ は Smith の実験値より

$$\langle q \rangle = 3.1 \times 1/\varepsilon \quad \text{.....(16)}$$

なる実験値を導いた。これは図17 a の破線で示されている。

図18は沈積層内の一個の粒子のまわりの他の粒子の分布を示したもので、粒子の中心からの距離 L と粒子の半径 r の比 L/r を横軸にとり、縦軸に中心粒子からの距離が L なる部分における局所的な容積分率を示したもので、中心粒子の近くでは粒子間引力の大きさ、粘着確率、容積分率などにあまり関係せず、粒子半径の2倍および4倍のところに極大がみられるが、中心粒子から遠くはなれるにつれて破線で示されている一定値、すなわちそれぞれの場合の系全体としての容積分率の値に近づいてゆく。

沈積層中の流体の通路の大きさを考えるひとつの目安として、沈積層中に水平な層を考え、これを垂直方向から見たときに粒子によりおおわれていないすき間の面積

分率を ϕ とする。この層内に中心が存在する粒子の数を N として、その上にさらに一個の粒子を加えることによりすき間のおおわれてゆく割合は

$$-d\phi/dN = f\phi\pi r^2/S \quad \text{.....(17)}$$

r : 粒子の半径 S : 容器の底面積 f : すき間のおおわれる確率の $\phi(\pi r^2/S)$ からのずれを示すパラメーター、粒子間引力 (δ/r) および粘着確率 (p) に関係 (17) 式を積分すると a を積分定数として

$$-\ln \phi = f\pi r^2 N/S + a \quad \text{.....(18)}$$

$\langle n \rangle$ を単位厚さ当りの平均粒子数、 h を沈積層の厚さとして

$$N = \langle n \rangle h \quad \text{.....(19)}$$

これを(18)式に代入すると

$$-\ln \phi = f\pi r^2 \langle n \rangle h/S + a \quad \text{.....(20)}$$

層の厚さが非常に薄い沈積層における ϕ は、沈積層の空隙率 ε_s に相当すると考えられる。

$$\lim_{h \rightarrow 0} \phi = \varepsilon \quad \text{.....(21)}$$

したがって

$$a = -\ln \varepsilon \quad \text{.....(22)}$$

また単位厚さ当りの粒子数 $\langle n \rangle$ は

$$\langle n \rangle = \frac{(1-\varepsilon)}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad \text{.....(23)}$$

したがって

$$-\ln \phi = f \frac{3}{4} (1-\varepsilon) h/r - \ln \varepsilon \quad \text{.....(24)}$$

すき間の面積分率 ϕ と沈積層の厚さ h との間には(20)式の関係にあるが、実際に層の厚さを変化させて、粒子間引力の大きさや粘着確率のいろいろな場合について ϕ の計算を行ない、 $-\ln \phi$ と $r^2 \langle n \rangle h/S$ との関係を示すと

図19 平均粒子数と面積分率

図20 空けき率による a と f の変化
破線は $p=1, (\delta/r)=0$ の場合を示す

図19のような直線関係が得られ、(20)式により傾斜から f 、切片から a が求められる。

以上のようにして求めた a と空隙率 ε との関係を示したのが図20の右図で、 a の値は空隙率の増加とともに急激に減少し、それぞれの値は(21)式の関係(実線)とよく一致する。

また(20)式のパラメーター f との関係は図20の左図のようになり、 f の値は(16)式で示されているようにすき間のおおわれていく確率の $\phi(\pi r^2/S)$ からのずれを示すパラメーターで、破線で示されている位置は粒子がお互いにすべりも引き合いもしない場合、すなわち random に充てんされる場合 ($\varepsilon=0.82$) で、そのときの値は1となり、それよりも空隙率の小さい部分、すなわち粒子がある確率ですべる場合には粒子が次々にすき間を埋めるようにして充てんされてゆくために f の値は急激に増加する。反対に空隙率の大きな部分、すなわち粒子がお互いに引き合う場合には、粒子は順次に重なり合い連なる傾向が強くなるためにすき間の減少は顕著でなく、したがって f の値も1よりも小さくなっていく。

2.2 球形粒子の凝集状態の測定法

粒子の凝集状態の研究には沈降容積、沈降速度、口過

図21 二次粒子の構造

速度などが利用されるが、サスペンション中の粒子は一次粒子が集合してできた二次粒子よりなっていると考えられ、この二次粒子がこれらの諸現象を支配している。従来よりこれらの諸現象を論ずる際に二次粒子や二次粒子の凝集状態のみに着目し、一次粒子の凝集状態を無視しがちであった。口過速度と粒子の凝集状態との関係は、二次粒子間の引力が大きいかほど口過速度は大きく、二次粒子が互いにすべり合う場合には逆に小さくなる。沈降速度と粒子の凝集状態との関係は、一次粒子間の引力が大きければ二次粒子の見かけの密度が小さくなり、沈降速度は同じ粒子径で真の密度をもったものよりも遅くなる。したがってこれらの関係を用いれば沈降容積、沈降速度、口過速度などの測定値に基づいて沈積層の高次構造を論ずることができるものと期待できる。

図21に示されているように、1個の二次粒子は半径 r 密度 ρ_2 なる一次粒子が空隙率 ε なる状態に凝集して生じた半径 R なる球状の集合体であると考えられる。このような二次粒子が沈積したときに二次粒子間の空隙率を ε' とすれば、 ε' の大小は二次粒子間の凝集力の大小により定まる。ただし ε' は二次粒子を半径 R の球と考えて、それらの球の間の空隙の割合を示すものである。

二次粒子内部の一次粒子間の空隙率 ε および二次粒子間の空隙率 ε' は、それぞれの粒子間の引力のおよぶ範囲または粘着確率により定まると考えられ、前述の(1, 10, 11)式より導かれた次式のような関係があると考えられる。

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{5.6 + 14(\delta/r)} \quad \varepsilon' = 1 - \frac{1}{3.9p^2(3-2p) + 1.7} \quad \dots\dots(25)$$

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon' &= 1 - \frac{1}{5.6 + 14(\delta'/R)} \\ \varepsilon' &= 1 - \frac{1}{3.9p'^2(3-2p') + 1.7} \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(25)'$$

δ : 一次粒子間の引力のおよぶ範囲

δ' : 二次粒子間の引力のおよぶ範囲

p : 一次粒子の粘着確率 p' : 二次粒子の粘着確率
したがって ε と ε' を別個に求めれば、上式により一次粒子間の強さおよび二次粒子間の凝集力の強さをそれぞれ知ることができる。

このように二次粒子は均一粒子ではなく一次粒子の集合体であり、一次粒子間の空隙は媒質によって満たされていると考えて、沈降容積、沈降速度、口過速度を求めると次のようになる。まず沈降容積は二次粒子内の（一次粒子間の）空隙率 ε と、二次粒子間の空隙率 ε' によって定まる、すなわち沈積層全体についての空隙率 ε_s は

$$\varepsilon_s = \varepsilon' + (1 - \varepsilon')\varepsilon \quad \text{.....(26)}$$

となり、したがって沈降容積 V_s は一次粒子の密度を ρ_2 として

$$V_s = \frac{1}{\rho_2(1 - \varepsilon)(1 - \varepsilon')} \quad \text{.....(27)}$$

次に沈降速度を測定して粒子の大きさを求める場合に、沈降してくるのは一次粒子ではなくて一次粒子が凝集した二次粒子である。したがって球形粒子の沈降速度 v をあらわす Stokes の式において、粒子の密度としては一次粒子の密度 ρ_2 を用いるのではなく、媒質を含んだ二次粒子全体としての見かけの密度 $\langle \rho \rangle$ を用いなければならない。すなわち沈降速度は、媒質の密度を ρ_1 、粘度を η として

$$v = \frac{2(\langle \rho \rangle - \rho_1) \cdot g \cdot R^2}{9\eta} \quad \text{.....(28)}$$

であらわさなければならない。ただし $\langle \rho \rangle$ は

$$\langle \rho \rangle = \rho_1\varepsilon + \rho_2(1 - \varepsilon) \quad \text{.....(29)}$$

したがって式 (28) は

$$u = \frac{2(\rho_2 - \rho_1) \cdot g \cdot R^2 \cdot (1 - \varepsilon)}{9\eta} \quad \text{.....(30)}$$

つまり ε なる空隙を有する二次粒子の沈降速度は、同一半径で空隙のない物質な粒子の沈降速度よりも小さく、前者の $(1 - \varepsilon)$ 倍である。

沈積層中に流体を通過させて粒子の表面積を測定する場合に、二次粒子の内部を流体が通過しないものとする

と、測定される表面積は二次粒子の表面積である。Koz-eny-Carman⁶⁾ の式によると、計算には沈積層の空隙率 ε_s の代りに正しくは二次粒子間の空隙率 ε' を用いなければならない。すなわち

$$S_w = \frac{14}{\rho_2} \sqrt{\frac{\Delta P \cdot A \cdot g}{5.0 \cdot \eta \cdot L \cdot Q} \cdot \frac{\varepsilon'^3}{(1 - \varepsilon')^2}} \quad \text{.....(31)}$$

S_w : 比表積, ΔP : 圧力差, Q : 器位時間に流出した流体量, L : 沈積層の厚さ, A : 沈積層の断面積 (図21参照) 二次粒子の半径 R は粒子を球形とすると

$$R = 3/\rho_2 \cdot S_w \quad \text{.....(32)}$$

で与えられる。

いま簡単のために

$$T = 9v\eta/2g(\rho_2 - \rho_1) \quad \text{.....(33)}$$

$$q = 5.0 \cdot \eta \cdot L \cdot Q / \Delta P \cdot A \cdot g \quad \text{.....(34)}$$

とにおいて上記の3つの方法をまとめると

$$1. \text{ 沈降容積 } \rho_2 V_s = \frac{1}{(1 - \varepsilon)(1 - \varepsilon')} \quad \text{.....(35)}$$

$$2. \text{ 沈降速度 } T = R^2(1 - \varepsilon) \quad \text{.....(36)}$$

$$3. \text{ 口過速度 } q = \frac{\varepsilon^3 \cdot R^2}{(1 - \varepsilon')^2} \quad \text{.....(37)}$$

となる。これらの式の左辺はいずれも実験的に測定し得る量であって、それらの測定値を用いれば、1. 沈降容積を測定することにより ε と ε' の関係を、2. 沈降速度を測定することにより R と ε の関係を、3. 口過速度を測定することにより R と ε' の関係を知ることができるので、この3つの方法を用いれば、 R , ε , ε' を算出することができる。まず(35), (36), (37)式を用いて

$$\rho_2 V_s \cdot \rho'^3 + \frac{q}{T} \varepsilon' - \frac{q}{T} = 0 \quad \text{.....(38)}$$

が得られるので、これから ε' が求まる。さらに(35)式より ε を求め、(36)式または(37)式より R を求めることができる。

以上に述べた理論に基づいて Na-CMC (Sodium Carboxymethyl Cellulose) 溶液中における酸化アルミ

図22

ニウムの一次粒子および二次粒子の凝集状態について検討を行なうために以下のような実験を行なった。

試料に用いた Na-CMC は日燐化学工業所のもの（商品名キッコレット）で、平均分子量および平均置換度はそれぞれ $1.50 \cdot 10^5$ および 0.559 のものであり、酸化アルミニウムは密度が 2.90 で水ひにより粒径の大きいものから Fraction I, Fraction II の二つの区分に分別したものをを用いた。

Na-CMC の分散作用と比較するために無機分散剤として知られているヘキサメタリン酸ナトリウムの最適分散濃度⁷⁾、0.3% 水溶液に懸濁させて Na-CMC 溶液と同様な方法（後述）で沈降容積、沈降速度、口過速度を測定し、酸化アルミニウム 4g 当りの沈降容積 V_s 、空隙率 ϵ_s 、粒子半径 r 、比表面積 S_w などを求めた。この結果は BET 法の結果とともに表 8 に示されている。これによると粒子半径は沈降法を口過速度法では一致せず、かつ BET 法の値よりも大きい。これは酸化アルミニウム粒子はヘキサメタリン酸ナトリウム溶液中でも凝集して二次粒子を作っているものと考えられる。

沈降容積測定：酸化アルミニウム 6g を沈降管に入れ、Na-CMC の各濃度の水溶液を 22ml 加え、12時間後に沈積層の容積を測定し、酸化アルミニウム 1g 当りの沈降容積 V_s および ϵ_s を求めた。図23に V_s の結果を示す。

沈降速度測定：酸化アルミニウム 7-9g を Na-CMC の各濃度の水溶液 400ml に加えて30分かしくはんしたのち1時間放置し、自動粒度測定器（島津製作所）により沈降曲線を描かせ、これを解析して Stokes の式

表 8 0.3%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に懸濁させた Al_2O_3 の測定値

測定法	沈降容積		沈降速度		口過速度		BET
	V_s (ml/g)	ε_s	$r(\mu)$	S^W ($\times 10^4 \text{cm}^2/\text{g}$)	$r(\mu)$	S^W ($\times 10^4 \text{cm}^2/\text{g}$)	$r(\mu)$
Fraction I	0.975	0.735	14.4	0.190	4.04	2.1	0.360
Fraction II	0.976	0.744	11.9	0.243	3.14	3.6	0.214

図23 Na-CMC 水溶液の濃度と沈降容積

図24 Na-CMC 水溶液の濃度と Al_2O_3 粒子半径

$$r_0 = \sqrt{\frac{9v\eta}{2(\rho_2 - \rho_1)g}}$$

で与えられる粒子半径 r_0 の重量分布を求め、最頻粒子半径 r を求めた。結果は図24に示す。

口過速度測定：図25は液体透過法に用いた装置の概略を示したもので、Cの目皿の部分にグラスウール製の布を敷き、酸化アルミニウム 5.0g を Na-CMC 溶液 80ml に入れ、30分かしくはんして懸濁させてCのカラムの部分に全量を移し、40分間放置したのち沈降容積を測定し、上澄液を吸引口過し、2ml から 7ml の口液の流出時間、すなわち 5ml が口過される時間を測定し次式により粒子半径を求めた。結果は図24に示す。

$$S_w = \frac{14}{\rho_2} \sqrt{\frac{\Delta P \cdot A}{\eta \cdot L \cdot Q} \cdot \frac{\epsilon_s^3}{(1 - \epsilon_s)^2}}$$

$$r = 3/\rho_2 \cdot S_w$$

以上の実験結果より Na-CMC は酸化アルミニウムに対して、その溶液濃度に応じて分散作用を示したり凝集作用を示したりすることが明らかである。しかしこれらはいずれも二次粒子を無構造

図25 ロ過速度測定装置

A: ビーカー
B: コック
C: 目皿付ロート
D: コック
E: メスシリンダー
F: 空気留
G: 水銀マンメーター
H: コック
I: アスピレーター

の球形粒子として計算したので沈降速度からとロ過速度から求めた粒子半径とが一致しない結果を得た。しかし実際は前述のように二次粒子は一次粒子がある空隙率をもって凝集した集合体と考えなければならない。本実験の沈降容積、ロ過速度、沈降速度の測定値より (35), (36), (37) 式を用いて沈積層中の二次粒子内部の空隙率 ϵ 、二次粒子間の空隙率 ϵ' 、二次粒子の半径 R を求めた。この結果は図26, 27に示す。

これによると Na-CMC の濃度に対する粒子半径 R の変化の傾向は、沈降速度法およびロ過速度法により求めたものとはほぼ同様であるが、その値は同一ではない。すなわち R は沈降速度法により求めたものの 2 倍弱であり、ロ過速度法より求めたものの 6~7 倍程度の値を示している。これは沈降速度法においては二次粒子の内部の空隙率 ϵ を無視したために粒子半径を小さく評価したためであり、ロ過速度法においては流体が通過する二次

図26 Fraction I の ϵ, ϵ', R の計算値

図27 Fraction II の ϵ, ϵ', R の計算値

粒子間の空隙率 ϵ' を用いて粒子半径を算出しなければならないのに、沈積層全体の空隙率 ϵ_s を用いて計算を行ったためである。

つぎに空隙率についてみると、一次粒子内の空隙率 ϵ の方が二次粒子間の空隙率 ϵ' よりも大きい。このことは一次粒子間の凝集力が二次粒子間の凝集力よりも大きいことを意味する。しかし空隙率の値は Na-CMC の濃度によってほとんど変化しない。すなわち Na-CMC の分散、凝集作用は酸化アルミニウム粒子間の凝集力を変化させるのではなく、主として二次粒子の大きさを変化させることが見出された。

引用文献

- 1) M. J. Vold : *J. Colloid Sci.*, 14, 168 (1959)
- 2) Idem : *J. Phys. Chem.*, 63, 1608 (1959)
- 3) Idem : *Ibid*, 64, 1616 (1960)
- 4) W. O. Smith et al : *Phrp. Rev.*, 34, 1271 (1929)
- 5) H. Rumpf : *Chemie. Ing. Tach.*, 30, 144 (1958)
- 6) P. C. Carman : *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 57, 225 (1938)
- 7) 水渡, 荒川, 馬場 : *工化*, 59, 303 (1956)