

不均一分散系の沈降曲線についての解析的研究

沢 路 雅 夫

Masao SAWAZI: An Analytical Study on The Sedimentation-Curve of Polydisperse-Systems.

(1953年9月15日受理)

緒 言

一般に微小粉末の物理化学的性質はその粒子の大きさ、形状及び粒度分布等による影響が非常に大きく、従つてこれらのものを測定することは農工其の他、實際上極めて重要な問題であるので、直接又は間接の種々の測定方法が研究されている。(1)

粒子分析については現在では多く沈降分析法が用いられているようであるが、これは試料を分散させ、その沈降曲線を求めて分析を行うもので、この際沈降曲線の解析は極めて重要な意義をもつものである。

いま、大小不均一な球形粒子の混入している分散系を(巨視的にみて)一様に混ぜ合せた後、静置する場合、各粒子は夫々の大きさに従つて異つた速さで沈降をはじめ、間もなく(近似的に)一定の終速度 v_i に達し、その後はその粒子固有の終速度 v_i で沈降をつづけるものとみられる。そして沈降速度 v_i の大きさは REYNOLDS 数の充分に小さい範囲では STOKES の法則を用いて次の式で表わすことが出来る。(2)

$$v_i = \frac{2}{9} \frac{r^2(\sigma - \rho)}{\eta} g \dots \dots \dots (1)$$

- 但し η : 分散媒の粘性係数 (poise)
- ρ : 分散媒の密度 (gr/cm³)
- r : 分散粒子の半径 (cm)
- σ : 分散粒子の密度 (gr/cm³)
- g : 粒子の単位質量に働く力の大きさ (dyne)

式からもわかるように、粒子は大きさ(半径 r)の大きいものほど沈降速度が大きいので、不均一な分散系では、その中の大きい粒子から順に沈降し、小さい粒子ほど沈降を止終るのに時間がかかることになる。従つてこのことを利用して大小不均一の分散系の中から或る特定の大きさの粒子を分別することも出来る(3)訳である。

しかしながら此の際、最初に容器の底部に近いところにあつた粒子は、たとえ其の粒子が小さいものであつたとしても比較的短い時間内に沈降し終ることになるので、一般に短時間内の沈降中には、比較的大きい粒子の

沈降が多くはなるが、然し小さい粒子の混入も免がれないことになる。

そこでこの様な場合の沈降量と時間との関係を求めてみると、一般に第4図(1)のような沈降曲線が得られる。

本研究では、特に「基準配列」なる仮定を導入することにより、沈降曲線の具体的な解析を試み、併せて簡単な実験結果についての検討を行った。

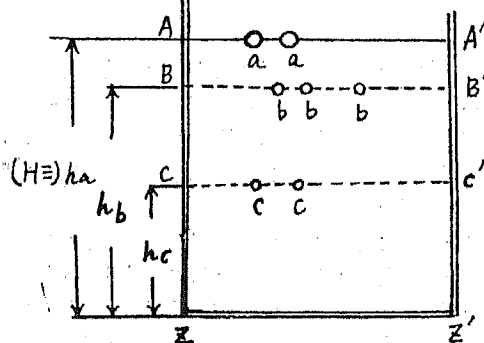
基 準 配 列

既に述べた様に不均一分散系を放置して暫くするとその中の或る特定の大きさをもつた粒子でも、容器の底部に近かつた粒子は直ちに沈降し終え、底部から遠いところにあつた粒子は容易に沈降しないで浮游していることになる。

今この様な分散系内の各粒子を夫々の粒子が単位時間 τ_0 内に沈降し得る距離に等しく、容器の底から順に配列したものと考え、これを夫々の粒子の「基準配列」と名づけることにする。

即ち、第1図において「基準配列」が容器内の $A-A'$ 上にくる粒子 a は凡て τ_0 時間内に、ちょうど $AZ = h_a$ の距離だけ沈降し、同様に $B-B'$ 上に配列された粒子 b は τ_0 時間の間に h_b の距離だけ沈降する様に配列されたものとする。

第 1 図
(容器の縦断面)



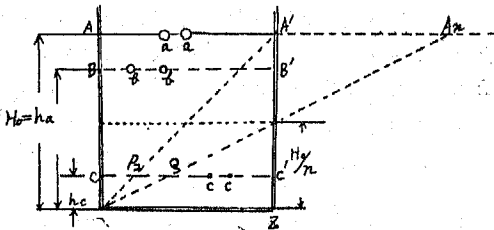
従つて、このように容器内で凡ての粒子を「基準配列」の位置に並べて後、 τ_0 時間放置すれば、夫々の粒子が凡て沈降し終る筈である。

次にこれら大小粒子を含む不均一分散系を攪拌して一様に混合し、放置した場合の沈澱について考える。簡単のために、容器は側壁が凡て底面に垂直であり、従つて容器の底面に平行な平面での切口は皆等しい断面積をもち、又底面に垂直な面での切口は一般に矩形であるものとする。

大小粒子が均一に分布された容器について、底面に垂直な断面をとつてみるに、第1図において分散系の深さを H_0 ($=h_n$) とすると、「基準配列」が $A-A'$ 上にあつた a 粒子は、攪拌によつて容器内の如何なる深さのところにあつたとしても、 τ_0 時間内には全部沈澱し終る。

又「基準配列」が $B-B'$ 上にある b 粒子についてみれば、攪拌により $B-B'$ より下方になつた粒子は τ_0 時間内に沈澱し終るが、 $B-B'$ より上方になつた粒子は τ_0 時間内には底部にまで達しないため、沈澱の中には入つてこない。

第2図



この場合「沈澱した b 粒子」と「沈澱しない b 粒子との割合を考えると、これは $B-B'$ の上下の分散系の体積の比に等しく、更にそれは $B-B'$ の上下の液層の厚さに比例することがわかる。即ち

$$\frac{(\tau_0 \text{ 内に沈澱しない } b \text{ 粒子})}{(\tau_0 \text{ 内に沈澱する } b \text{ 粒子})} = \frac{\square AA'B'B}{\square BB'Z'Z} = \frac{H_0 - h_b}{h_b} \dots \dots \dots (2)$$

次に、第2図について ZA' が BB' 、 CC' と交わる点を夫々 P_1 、 P_2 とすると、上の式の右辺は、

$$\frac{H_0 - h_b}{h_b} = \frac{AB}{BZ} = \frac{A'B'}{B'Z} = \frac{P_1B'}{P_1B}$$

従つて

$$\frac{(\tau_0 \text{ 内に沈澱しない } b \text{ 粒子})}{(\tau_0 \text{ 内に沈澱する } b \text{ 粒子})} = \frac{P_1B'}{P_1B}$$

となり、この関係は任意の「基準配列」にある c 粒子についても同様に、時間 τ_0 内に、

$$\frac{\text{沈澱しない } c \text{ 粒子}}{\text{沈澱する } c \text{ 粒子}} = \frac{P_2C'}{P_2C}$$

が成立つ。

以上では、単位時間 τ_0 だけ放置したときの沈澱について考えたのであるが、同様な条件の下に $n\tau_0$ 時間 (n は任意の正の数) 放置するときは「基準配列」の高さが H_0/n よりも上方にある粒子は全部沈澱し終るが、 H_0/n よりも下方の「基準配列」をもつ粒子 c についてみると、今までと同様に考えて、

$k \cdot AA' = \tau_0$ となるような k を用いて、 $A-A'$ 上に A からの距離が $k \cdot AA' = n\tau_0$ となる点 A_n をとり、 ZA_n と CC' との交点を Q とすれば、次の関係が成立つ。

$$\frac{n\tau_0 \text{ 内に沈澱しない } c \text{ 粒子}}{n\tau_0 \text{ 内に沈澱する } c \text{ 粒子}} = \frac{QC'}{QC}$$

この様にして任意の「基準配列」にある粒子の任意時間後の沈澱の割合を知ることが出来る。

一般の沈降曲線

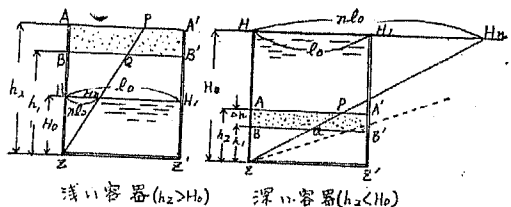
今、第3図のように容器に基準配列が h_1 から $h_1 + \Delta h \equiv h_2$ までの間の粒子を含む分散系を入れ、その深さを H_0 とすると、これを一様に攪拌した後 $t = n\tau_0$ 時間だけ放置したときの沈澱量 M について考える。

h_1 から h_2 までの夫々の粒子は一様に単位量だけ含まれている (各粒子の濃度が均一である) ものとする、上と同様の考え方により、 $HH_1 = l_0$ として $H-H_1$ 上に $HH_n = nl_0$ なる点 H_n をとり ZH_n が AA' 、 BB' と交わる点を夫々 P 、 Q とすると、この分散系の $t = n\tau_0$ 時間後の沈澱について次の関係が成立つ。

$$\text{即ち } \frac{t \text{ 内に沈澱する粒子}}{t \text{ 内に沈澱しない粒子}} = \frac{\text{梯形 } ABQP}{\text{梯形 } A'B'QP}$$

従つて $\square ABB'A' = AA' \times \Delta h$ の代りに Δh を以つて「基準配列」が h_1 から h_2 の間にある粒子の全量を表わすことにすれば、 t 時間後の沈澱量 M_t は、 $(\overline{AP} + \overline{BQ})/2$ で表わされる。

第3図



以上のようにして t 時間後の沈澱量を求めることは直線 ZH_n ……これは t の増すと共に Z を中心にして右に倒れる。……が $\square ABB'A'$ を t 時間内に掃過した面積 $ABQP$ を求めることに帰結する。そしてこのことは H_0, h_1, h_2 等の如何に拘らず成立するから、直線 ZH_n の方程式が (ZH を h -軸, ZZ' を x -軸として)

$$x = \frac{t}{H_0} h \dots\dots\dots(3)$$

であることを考慮して、次の様に沈澱量 M を求めることが出来る。

I) $t \leq \frac{H_0}{h_2}$ のとき、沈澱量: M_1

$$M_1 = \int_{h_1}^{h_2} \frac{t}{H_0} h dh = \frac{t}{2H_0} (2h \cdot \Delta h + \Delta h^2) \dots\dots(4)$$

II) $\frac{H_0}{h_2} \leq t \leq \frac{H_0}{h_1}$ のとき、

ZH_n が $A'B'$ と交わる点を R とし

(基準配列が $Z'R$ より大きい粒子の全量: M_2'
基準配列が $Z'R$ より小さい粒子の全量: M_2'')

$$M_2' = h_1 + \Delta h - \frac{H_0}{t}$$

$$M_2'' = \int_{h_1}^{\frac{H_0}{t}} \frac{t}{H_0} h dh = \frac{H_0}{2t} - \frac{t h_1^2}{2H_0}$$

$$M_2 = M_2' + M_2'' = h_1 + \Delta h - \left(\frac{H_0}{2t} + \frac{t h_1^2}{2H_0} \right) \dots\dots(5)$$

III) $t \geq \frac{H_0}{h_1}$ のとき、

$$M_3 = \Delta h = h_1 - h_2 \dots\dots\dots(6)$$

となつて沈降は完結することになる。

この場合の M (沈澱量) と t (時間) との関係は一般に、第4図の (I) のようになる。即ち、上述の

- I) の場合では $M \propto t$ で \overline{OP} に相当する直線、
- II) の場合では \overline{PQ} に相当する曲線部分、
- III) の場合では \overline{QR} の様な $M = \text{const}$ の直線となる。

尚ほ、沈澱量の変化の時間に対する割合をみると、

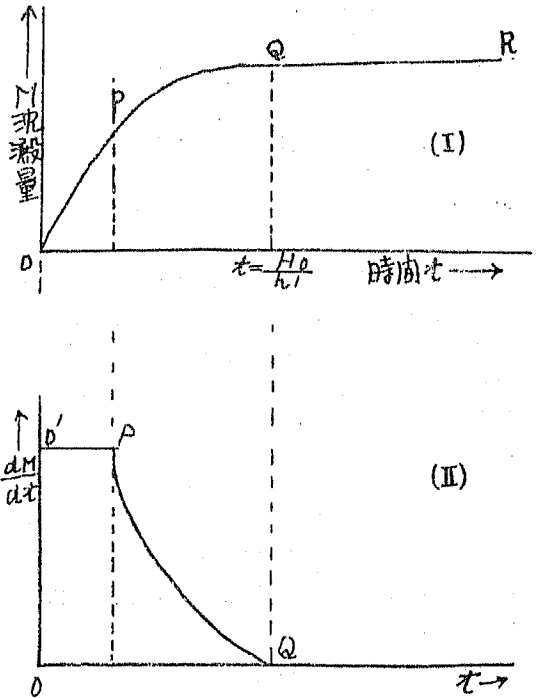
$$\frac{dM_1}{dt} = \frac{\Delta h}{H_0} \left(h_1 + \frac{\Delta h}{2} \right) = \text{const}$$

$$\frac{dM_2}{dt} = \frac{1}{2H_0} \left\{ \left(\frac{H_0}{t} \right)^2 - h_1^2 \right\}$$

$$\frac{dM_3}{dt} = 0$$

となり、第4図の (II) の様になり、この $O'PQ$ の下の面積が全沈澱量を表わすことになる。

第4図



以上においては、粒度分布が均一であるものとして考えたのであるが、一般に粒度分布が「基準配列」の高さ h の函数として $\phi(h)$ の形で表わされるときには(4)(5)(6)の式に相当する沈澱量として夫々次の様に M_I, M_{II}, M_{III} が得られる。即ち、

$$I) M_I = \frac{t}{H_0} \int_{h_1}^{h_2} h \cdot \phi(h) dh \dots\dots\dots(7)$$

$$II) M_{II} = M_{II}' + M_{II}'' \dots\dots\dots(8)$$

$$M_{II}' = M_2' \int_{\frac{H_0}{t}}^{h_2} \phi(h) dh$$

$$M_{II}'' = \frac{t}{H_0} \int_{h_1}^{\frac{H_0}{t}} h \cdot \phi(h) dh$$

$$III) M_{III} = \int_{h_1}^{h_2} \phi(h) dh \dots\dots\dots(9)$$

尚お、粒子の基準配列の高さ h は、夫々の粒子の単位時間 τ_0 内に沈降する距離に等しいので式(1)から、

$$r^2 = \frac{g}{2} \frac{\eta}{(\sigma - \rho) g \tau_0} h = Kh \quad (K: \text{const})$$

となり h を r と関係づけることが出来る。

実 験

以上の結果と比較検討する目的で、次の実験を行った。

○試料：分散させる粒子は稀い酸の液面とアルミニウム線との間にD. C. 800V. を与えて火花放電させて作ったアルミナ粒子を充分水洗して酸を除いたものを使用した。粒子の密度 σ は 3.547g/cm³ でこの値は粒子の大小(r)に拘らず誤差の範囲内で一致した値が得られた。又粒子の形状は電子顕微鏡による視野の中の凡そ殆ど完全な球形をしていることが認められた。

○方法：アルミナ粒子を水中に分散させた液槽内に沈澱受けの皿を吊してこれを天秤の片腕にかけて、天秤の傾きを光学テコによって測定、間接に沈澱量を求めた。

○結果：第1表及び第6図に示す。I, IIとも全く同一試料を用いIは液の深さ6cm, IIは12cmの場合、液の温度は13.5°C~14.5°C

第 1 表

I			II		
時間 t	沈澱量 M_1	沈澱量 M_2	時間 t	沈澱量 M_3	沈澱量 M_4
分	mgr	mgr	分	mgr	mgr
2	8.0	8.0	2	8.1	8.1
4	19.0	18.0	4	17.2	16.9
6	29.0	28.2	6	27.4	27.4
8	39.3	39.8	8	38.3	37.9
10	49.9	50.7	10	51.9	50.9
12.5	62.5	63.2	12.5	67.9	65.1
15	71.5	73.5	15	83.2	80.9
20	84.0	87.4	20	111.7	110.2
25	92.2	97.2	25	134.9	134.9
30	99.8	104.3	30	150.8	155.9
35	104.9	109.5	35	164.4	170.9
40	109.5	113.7	40	174.8	182.2
45	113.6	117.5	45	182.9	191.7
50	117.3	120.8	50	189.4	199.4
55	119.5	123.4	55	195.7	205.6
60	122.3	125.5	60	200.7	211.0
70	127.7	129.0	70	208.5	219.4
80	130.3	131.7	80	214.6	225.3
90	132.6	133.7	90	219.5	229.6

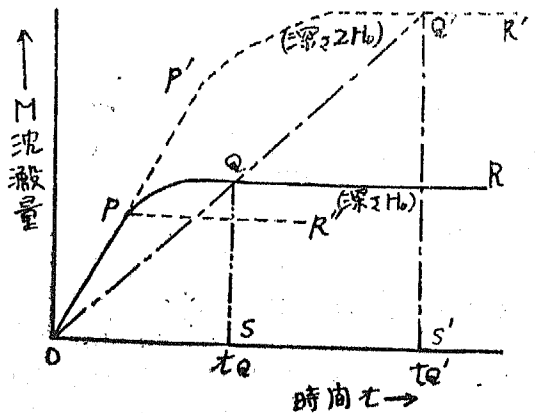
考 察

○ 実験結果(第6図)にみられるように $t-M$ の曲線は上述の第4図の OP , PQ , QR の3つの部分から成っていることがみられる。(但し実験では粒度分布の範囲

が広い場合 QR の部分はまだ出ていない) この場合の点 P, Q に対応する t の値を夫々 t_P, t_Q とすると、これらは夫々最初に液面にあつた粒子中の最大粒子, 最小粒子の沈降し終るに要する時間を表わし $t_P = H_0/h_2, t_Q = H_0/h_1$ である。

○ 同一試料を用いた一定濃度の分散系の沈澱は、液槽の深さ H_0 により異り、深さ H_0 , 及び nH_0 についてみると、夫々第5図の $OPQR$ 及び $OPP'Q'R'$ の様になり $OP' = nOP, t_Q' = nt_Q, Q'S' = nQS$ 即ち $OQ' = nOQ$ が成立つ。

第 5 図



○ 異つた試料について、平均濃度及び深さ H_0 を等しくした場合の $t-M$ 曲線では OP の部分の長いほど試料中の最大粒子の大きさが小さいことを意味し、又 PQ の部分の長いことは、試料中に含まれる最大粒子と最小粒子との大きさの違いが著しいことを表わすものである。

○ 又粒子の大きさが揃つていて全く均一であるときは PQ の部分はなくなり OPR' の様な折線になる。要するに曲線 PQ の少いことは沈澱内の粒子の大きさがあまり広い範囲に亘つていないということが出来る。

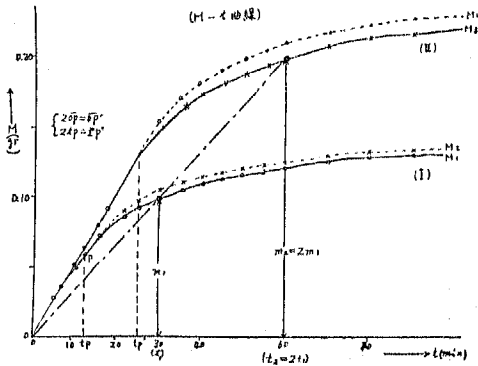
以上を総合すると $t-M$ 曲線の様子から、沈澱内の粒子の粒度分布を推定することが出来る。(粒子分析の細部については、次の機会にゆずりたい)

○ この様にして実験結果と比較したとき、この実験に用いた粒子の大きさ ($r=0.05\mu \sim 5\mu$) 程度の範囲内では以上の理論が略々適用出来るものとみることが出来る。なお、上の理論においては、

- 1) 各粒子は攪拌の直后、液槽内で均一に分布している。

- 2) 粒子は球形で、かつ共沈澱をしない。
 - 3) 分散媒並びに粒子の電気的性質や、ブラウン運動などが沈降に影響を及ぼさない。
- としているので、これらの影響の大きい場合には適当な補正を施す必要がある。

第6図



文 献

(1) ODÉN S : Kolloid-Z, 18, 38, 1916.;
 26, 100, 1920.
 n Alexander's "Colloid Chemistry" 1,
 chapter 58, 1926.

WIEGNER G : Landw. Vers. Sta, 91, 41,
 1918.

W. J. KELLEY : Determination of Distri-
 bution of Particle Size, Ind. Eng. Chem,
 16, No9, 1924.

PURI, A. N : Soil Science, 34, 115, 1932.
 原島, 美濃部, 長尾 : 応用物理, 11, 77, 1942.

(2) 桂井 : "コロイドの理論" 36, 1947.

谷 : "流れ学" 104, 1953.

(3) 林, 守分 : 化学の領域, 2, 313, 1948.

Summary

Though S. ODÉN and many others have done much study on the Sedimentation-Curve of the Polydispers-System already. Writer have analysed the Sedimentation-Curve according to the concrete construction, introducing the hypothesis of the datum "Fundamental Arrangement" specifically in this study and in addition, scrutinized the result of the experiments, comparing with the theory through simple experimentations.

(Laboratory of Electron Microscopy, the Faculty of Textile and Sericulture, Shinshu University).