

晶出二水石膏の粒大分布と媒晶剤の効果：分布関数とそのパラメタによる表現法について

その他（別言語等）のタイトル	Numerical Expression of the Particle Size Distribution and the Effect of an Additive in Crystalizing of Di-hydrated Calcium Sulphate
著者	向井田 健一, 竹内 隆男, 木村 一, 白崎 高保
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	5
号	1
ページ	155-162
発行年	1965-07-08
URL	http://hdl.handle.net/10258/3235

晶出二水石膏の粒大分布と媒晶剤の効果

— 分布関数とそのパラメタによる表現法について —

向井田健一・竹内隆男
木村 一・白崎高保

Numerical Expression of the Particle Size Distribution and the Effect of an Additive in Crystalizing of Di-hydrated Calcium Sulphate

Ken-ichi Mukaida, Takao Takeuchi, Hajime Kimura
and Takayasu Shirasaki

Abstract

The particle size distribution (length and width) of the crystals of di-hydrated calcium sulphate which were deposited at 50°C from the super saturated solution containing certain amounts of additive $[(\text{NaPO}_3)_n]$ was measured by the microscopic observation.

These distributions were expressed by the log-normal distribution function or Griffith's distribution function. The obtained results were as follows:

- (1) The particle size distribution was well expressed by the above two mathematical functions.
- (2) The effect of the additive was numerically indicated by only two parameters involved in these function equations.
- (3) Judging from the statistical method (χ^2 -test and Колмогоров test), it was made clear that the log-normal distribution function was more conformed than Griffith's.

1. 緒 言

粉粒体の粒径などの表現には、通常、その中心的数値（平均、モード、中央値）、または篩下分率など1つの代表値を用いるか、もしくは、これらの代表値と分布のバラツキ（標準偏差、平均偏差、範囲）との2つの代表値を用いることが多い。しかし、これらの代表値による表現では、粒径分希の模様を詳細に知ることができない。一定条件でえられた粉粒体の粒径のように一定の分布を有する変量は1つの関数形として表現するのが望ましいであろう。

一般に、晶出結晶の粒大分布は、単純な mono modal 分布であり、微小結晶の場合には、とくに対数正規分布に近似できることが極めて多い。このような場合には、少数の測定によって対数平均径（幾何平均径）、もしくは対数中央径と対数標準偏差を求めれば、容易に結晶粒の大きさと粒大分布を数値化して表現することができよう。

過飽和水溶液からの無種晶出においては、晶出結晶の粒大をそろえたり、粗大化したりするために、いろいろな手段を講じ、ときには媒晶剤を添加することがある。この場合、関数表現を行わないならば晶折要因（晶出条件、媒晶剤の種類、添加量など）の効果を数値的に表現することは、とくに困難である。

本報では、二水石膏の晶析を例として、i) 実測粒大分布の理論分布（対数正規分布、Griffith分布）への適合性を検討し、ii) それを関数形におきかえ、iii) 媒晶剤添加による粒大分布の変化を関数式のパラメタで表現して、結晶の粒大分布に対する媒晶剤の効果などを数値的に表現してみようとした。

2. 実 験

半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 50 g を、 15°C の水 1 ℓ 中に投入し、約 10 分間強い攪拌を与えたのち、溶解残分の沈降をまって上澄みを取り、遠心沈殿機 (2,500 r.p.m.) に 10 分間かけて不安定系石膏過飽和溶液をえた。この過飽和溶液にいろいろな量の媒晶剤を添加し、その 200 ml を結晶皿 (内径 8 cm, 深さ 5 cm) にとり、 50°C の恒温水槽に 10 時間浸漬して晶析を行なわせた。晶析に当って添加するガラス状ポリメタリン酸ナトリウム* ($(\text{NaPO}_3)_n$, $n = 10 \sim 12$) を用い、その添加量は Table 1 のようにした。上記の条件で晶出した結晶粒は、ろ紙上で母液をきり、プロジェクタ拡大倍率倍により結晶粒の粒大を計測した。

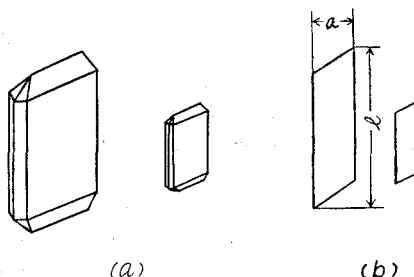


Fig. 1. Crystal shape of deposited dihydrated calcium sulphate (a) and its projection (b)

結晶粒の形は、Fig. 1 (a) に示すように、ほぼかどのとれた角柱状ないし板状の菱形をしているが、投影像は Fig. 1 (b) のように単に菱形になるので、その長径 l と短径 a を測定した。なお細形の針状結晶では、一定方向の短径のみを計測することが困難であった。

Table 1. Sample number and the amounts of the additive ($(\text{NaPO}_3)_n$)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
amounts of additive added (g/ℓ)	0	0.0625	0.125	0.25	0.5	1	2	4	8

* ガラス状ポリメタリン酸ナトリウムは炭酸ナトリウムとリン酸からえられた第1リン酸ナトリウムを再結晶し、 300°C で脱水し、 700°C , 30 min 加熱溶融したのち急冷粉碎して製造した。

3. 結果と考察

3.1 粒大分布状態

同一条件で晶出した結晶中より無作為に 100 個の結晶粒をとり出し、各結晶粒について、 l と a を計測した。その粒径分布のヒストグラムを Fig. 2 に示した。①- l 、⑨- a などは、媒晶剤添加量 (Table 1 の試料番号による) と測定した長径、短径の区別を表わす。Fig. 2 からわかるように l および a は、mono model 分布であり、径の大きい方へすそを引いたゆがんだ分布をしている。また媒晶剤添加の効果は a のみに現われ、 l にはほとんど現われない。

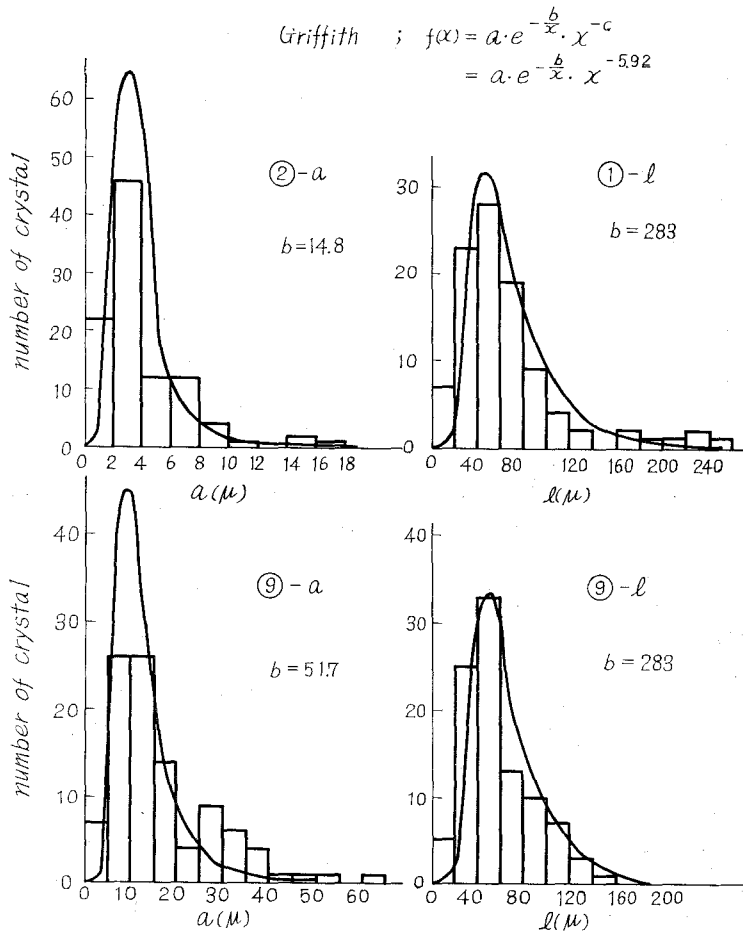


Fig. 2. Particle size distribution histograms and Griffith's equation curves.

3.2 対数正規分布関数による表現

横軸に粒径の対数、縦軸に個数 $N(x)$ をとり、測定結果をヒストグラムとして整理すると

Fig. 3 のようになる。Fig. 3 からわかるように、ほとんどすべての粒径分布は対数正規分布

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \log d}} \exp \left[-\frac{1}{2(\log d)^2} \left(\log \frac{x}{m} \right)^2 \right] \quad (1)$$

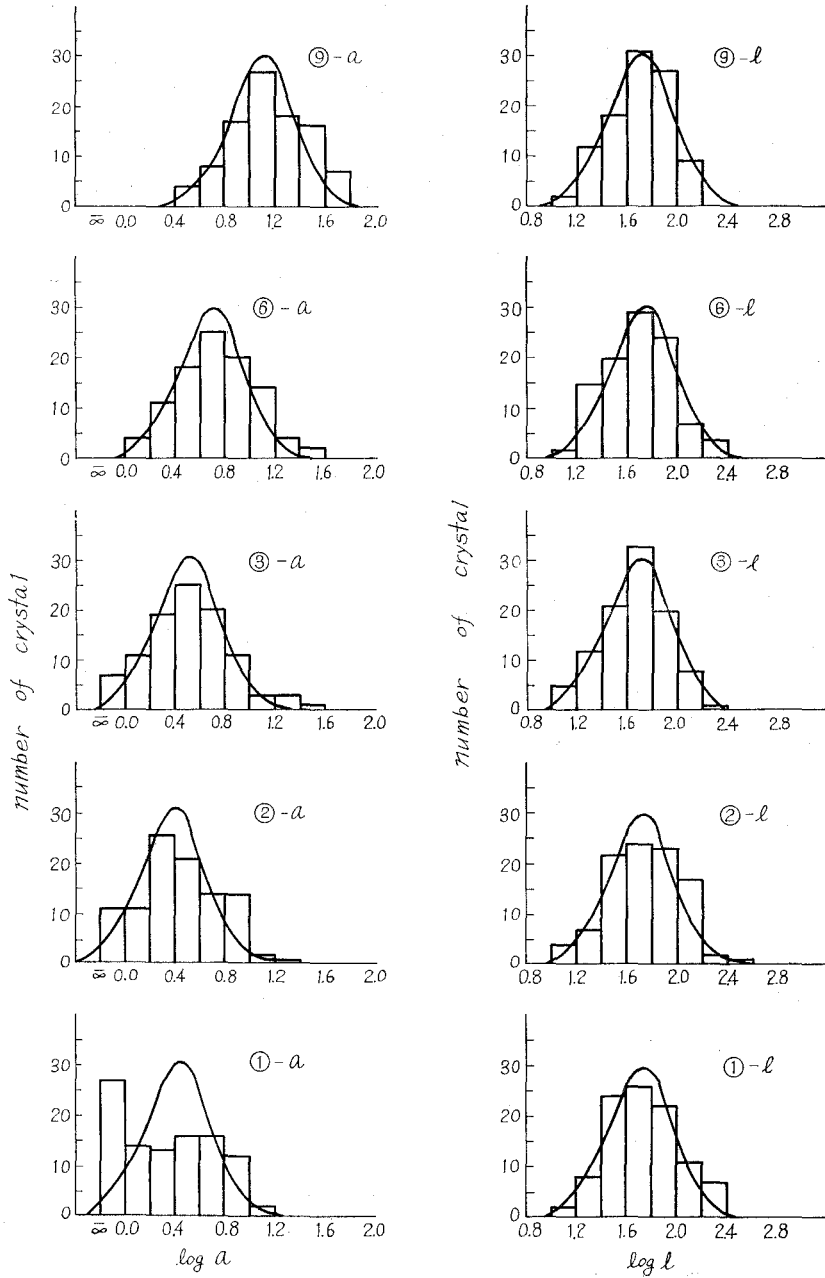


Fig. 3. Particle size distribution histograms on a semi-log scale and normal distribution curves.

$$\left. \begin{aligned} \log m &= E(\log x) \\ \log d &= D(\log x) \end{aligned} \right\} \text{ただし, } x \text{ は } a \text{ または } l$$

$E(y)$; y の期待値

$D(y)$; y の標準偏差

にあてはまるとみてよい (Fig. 3 の曲線は計算した正規分布)。また短径のみに媒晶作用が現われている。ころみに、一般によく用いられている方法で対数正規確率紙上に上記の累積値をプロットしてみると、Fig. 4 のように、ほぼ平行な直線群がえられる。したがって、Fig. 3 の分布は、いずれも対数標準偏差 $\log d$ が一定の対数正規分布であるとみられよう。

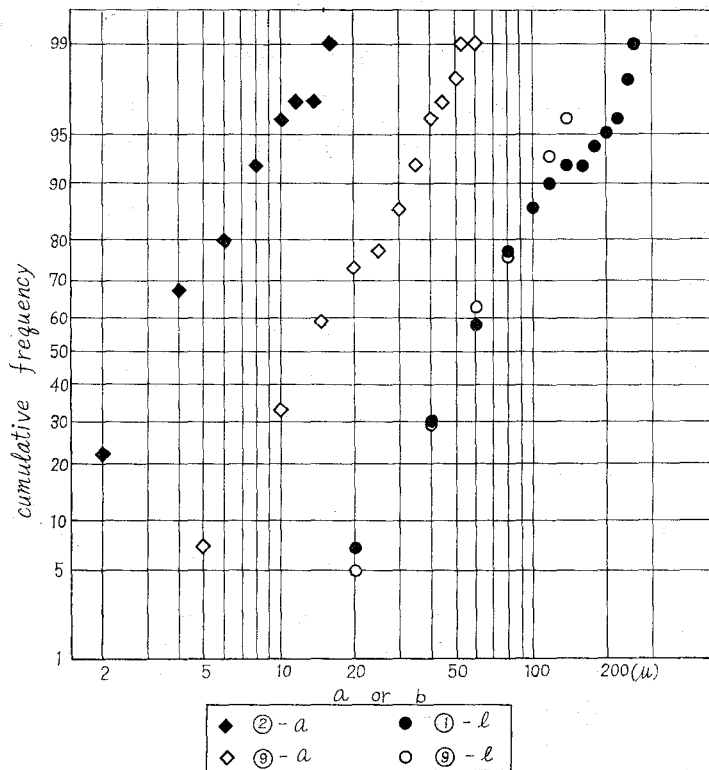


Fig. 4. Log-normal distribution plots of some measured values to Log-probability paper.

3.3 Griffith 分布関数による表現

つぎに、Griffith 分布関数に当てはめてみる。Griffith 分布の一般式は次のようである。

$$f(x) = \frac{A}{x^c} \cdot \exp\left(-\frac{B}{x}\right) \quad (2)$$

両辺の対数をとって、 x で微分すると (3) になる。

$$\frac{\partial \ln f(x)}{\partial x} = \frac{B}{x^2} - \frac{C}{x} \tag{3}$$

対数変換した分布のモード \hat{x} は

$$\hat{x} = \frac{B}{C} \tag{4}$$

実測ヒストグラムの上端を滑らかに結んで、 \hat{x} および $2\hat{x}$ における個数 $N(\hat{x}), N(2\hat{x})$ を求める。

$$\frac{N(\hat{x})}{N(2\hat{x})} = \frac{f(\hat{x})}{f(2\hat{x})} = 2^C \exp\left(-\frac{2}{C}\right) \tag{5}$$

Table 2. Parameters B and C involved in Griffith's equation

run No.	Parameters	
	B	C
⑨-l	283	5.92
①-l	283	5.92
⑨-a	51.7	5.92
②-a	14.8	5.92
①-a	11.8	5.92

(5) より C 、この C と (4) より B を求める。このようにして、Griffith の式におけるパラメタ B, C を決定した結果を Table 2 に示す。決定された B, C を用いて計算した理論的 Griffith 分布関数を実測ヒストグラムと比較して Fig. 2 に示す。Fig. 2 からわかるように実測分布は、Griffith 分布ともよく一致していることがわかる。

3.4 適合性の検討

図の上から実測分布はいずれも対数正規分布および Griffith 分布の両方に適合しているように見られる。これらに対して、 χ^2 法、コルモゴロフ法 (K_0 法) の2つの検定法を用いて、実測分布 (ヒストグラム) と理論分布 (計算曲線) との適合性を検討してみる。

χ^2 法では、実測値から求めた $\sum \{(F_i - f_i)^2 / F_i\}$ を χ^2 表から読みとった自由度 $N-3$ の χ^2 値と比較して、適合性を検討した。ここに、 F_i は理論個数 f_i は実測個数である。なお上の計算はヒストグラム柱内に結晶粒5個以上を含むグループ (N 群) のみについて行なった。検討の結果を Table 3 に示す。

Table 3. Judgment by the conformity tests of histograms for calculation curves (from Log-normal distribution function and Griffith's distribution function). ○; conform ×; unconform

	Log-normal distribution function		Griffith's distribution function	
	χ^2	K_0	χ^2	K_0
②-a	×	×	×	×
⑨-a	○	○	×	×
①-l	○	○	○	×
⑨-l	○	○	×	○

K 法では、理論分布の累積分布関数 $F(x)$ と N 個のデータからえられる実測分布の累積分布関数 $F_N(x)$ とのくい違いの最大値 $\max_x |F_N(x) - F(x)|$ を $\epsilon_{N,0.95} = 1.358/\sqrt{N}$ と比較して適合性を検討した。

計算例 ⑨-l について (対数正規分布関数 (i) および G 分布関数 (ii) の適合性の判定) ○は適合 ×は不適合

(i)

log l のグループ	F_i	f_i	$\frac{(F_i - f_i)^2}{F_i}$	$\frac{F_N(x) - F(x)}{(\times 10^{-2})}$
① 0.8~1.0	0	0	0	0
② 1.0~1.2	3.5	2	0.66	1.5
③ 1.2~1.4	10.0	12	0.40	-0.5
④ 1.4~1.6	21.0	18	0.43	2.5
⑤ 1.6~1.8	30.0	31	0.03	1.5
⑥ 1.8~2.0	23.0	27	0.69	-2.5
⑦ 2.0~2.2	9.0	9	0	-2.5
⑧ 2.2~2.4	2.5	0	1.00	0
⑨ 2.4~2.6	0	0	0	0
				$\chi^2_2(0.05) 5.99$
				max 0.025
				$\varepsilon 0.453$
				○

(ii)

log l のグループ	F_i	f_i	$\frac{(F_i - f_i)^2}{F_i}$	$\frac{F_N(x) - F(x)}{(\times 10^{-2})}$
① 0~20	—	5	—	-5
② 20~40	16.6	25	4.3	-13.4
③ 40~60	33.1	33	0.0	-13.3
④ 60~80	21.4	13	3.3	-4.9
⑤ 80~100	12.6	10	0.5	-2.3
⑥ 100~120	6.8	7	0.0	-2.5
⑦ 120~140	3.8	3		
⑧ 140~160	2.0	1		
				$\chi^2_2(0.05) 5.99$
				max 0.134
				$\varepsilon 0.482$
				×
				○

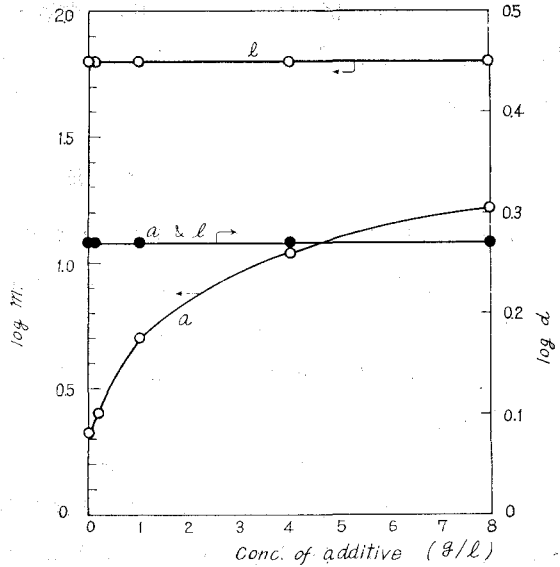


Fig. 5. Parameters log m and log d v.s. conc. of additive

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \log d}} \exp \left[-\frac{1}{2(\log d)^2} \left(\log \frac{x}{m} \right)^2 \right]$$

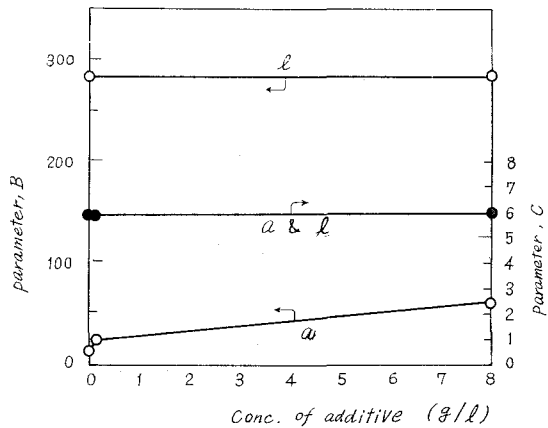


Fig. 6. Parameters B and C v.s. conc. of additive

$$f(x) = \frac{A}{x^c} \cdot \exp \left(-\frac{B}{x} \right)$$

この判定結果も、Table 3 に併記し、 χ^2 法による検討の結果と比較した。Table 3 をみると、 χ^2 法による場合と (K₀ 法) による場合とでは適合性判定の結果が若干こととなってることがわかる。

3.5 媒晶剤の効果の数値化表現

上述の2つの分布関数式表現において、それぞれの式中におけるパラメタの媒晶剤添加に

よる変化を図示すれば Fig. 5 (対数正規分布関数表示の場合), Fig. 6 (Griffith 分布関数表示の場合) のようになる。Fig. 5, Fig. 6 の結果から, 媒晶剤の効果を数値化して表現することができる。

4. 結 論

媒晶剤としてポリメタリン酸ナトリウムを用い, 過飽和水溶液から二水石膏を析出させ, その結晶片の粒大分布を測定し, 粒大分布の関数式表現法と媒晶剤効果の数値化表現法について検討した。次の知見がえられた。

i) 粒大分布は, 対数正規分布関数および Griffith 分布関数の両者によって非常によく表現できる。

ii) 媒晶剤の効果は, 上記2つの関数式中の2個のパラメタにより数値的に表わされる。

iii) χ^2 法, コルモゴロフ法によって, 実測分布の理論分布関数への適合性を検討した。両法の判定結果は多少くいちがうが, 一般に対数正規分布関数の方が, Griffith 分布関数よりも実測分布へ一層よく適合する。

媒晶剤原料のリン酸を提供された磷化学工業 K.K. に謝意を表す。

(昭和40年4月30日受理)