

粒径分布解析法の検討

鶴志田智之, 長谷川正巳

要旨

粒径分布表示法の内、正規確率分布法、対数正規確率分布法およびRosin-Rammler分布法について、表計算ソフトを用いた解析法および確率分布グラフの作成法を提案した。

また、製品結晶の製造法による粒径分布解析結果の差異によりせんごう塩については正規確率分布法が好適であり、粉碎塩についてはRosin-Rammler分布法が好適であることを見出した。

1. 緒 言

粉体の粒径分布を表すには一般に正規確率、対数正規確率およびRosin-Rammler法が用いられている¹⁾。これらの方法では、確率分布と粒径の関係を直線で表し、得られた近似直線より平均粒径、標準偏差などの粒子特性値を算出するが、実際に測定された実測値では直線にはならず曲線的に変化する例が多く見られる。

そこで本報では、測定された粒径分布データから粒子特性値の算出を適切に行える解析法を検討し、汎用表計算ソフトであるExcel（マイクロソフト社製Excel 2000）を用いて粒径分布計算および確率グラフ表示機能を有するソフトウェアを作成した。さらに、種々の塩製品の粒径分布を測定することによって、製造法に伴う粒径分布の差異も検討したので報告する。

2. 粒径分布表示法の特徴

2.1 正規確率分布法

粒径 x を確率変数とすると、正規確率分布の確率密度関数 $f(x)$ は(1)式で表される。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_a} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-x_{0.5}}{\sigma_a}\right)^2\right] \quad (1)$$

$x_{0.5}$ = 平均粒径 σ_a = 標準偏差

(1)式から得られる正規確率分布の分布形態は図1に示すように、正規分布の中心から両側に上限（下限）が ∞ のバランスのとれた分布を持つのが特徴である。

この場合、図1のように粗大粒子が多数存在すれば、理論上0よりも小さい粒子が存在することになるが、実際の製品において0以下に粒子が存在することは当然ありえない。そのため粉体の粒径分布の表示法として用いられることは少ない。

ここで、(1)式を(2)式で変数変換し標準化すると、変数 u は平均0、分散 1^2 の標準正規分布となり、(3)式に示すように $x_{0.5}$ や σ_a に依存しなくなる。

$$u = \frac{x - x_{0.5}}{\sigma_a} \quad (2)$$

$$\psi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{u^2}{2}\right] \quad (3)$$

これより、 $\psi(u)$ を区間 $(-\infty, u)$ の範囲で積分した値、すなわち下側確率 $\Phi(u)$ は(4)式、 $\psi(u)$ を区間 (u, ∞) の範囲で積分した値、すなわち上側確率 $Q(u)$ は(5)式で表すことができる。

$$\Phi(u) = \int_{-\infty}^u \psi(u) du \quad (4)$$

$$Q(u) = \int_u^{\infty} \psi(u) du = 1 - \psi(u) \quad (5)$$

正規分布確率法で粒子特性値を算出する場合には、縦軸に $Q(u)$ 、横軸に粒径 x を点綴し、点綴されたプロットを直線で回帰することによって得ることができる。

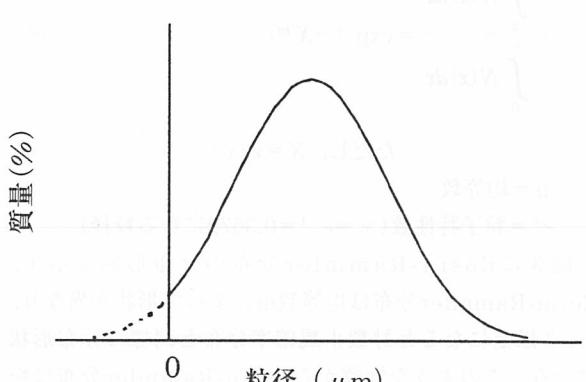


図1 正規確率分布の分布形態

2.2 対数正規確率分布法

対数正規確率分布の確率密度関数 $f(\ln x)$ は(6)式で表される。

$$f(\ln x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x - \ln x_{0.5}}{\ln\sigma_g}\right)^2\right] \quad (6)$$

σ_g = 幾何標準偏差

(6)式から得られる対数正規確率分布の分布形態を図2に示す。

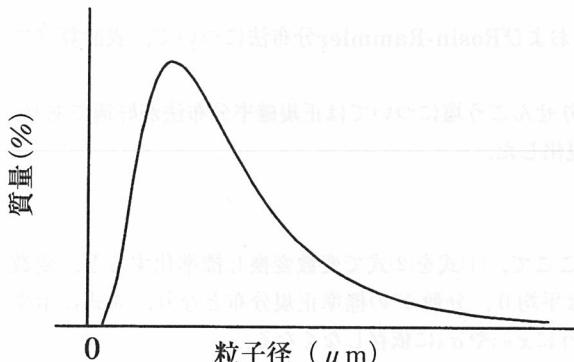


図2 対数正規確率分布の分布形態

対数正規確率分布は図2に示すように、粗大粒子が多数存在しても粒径軸が対数で計算されるため粒径を0~∞で表すことができる。

ここで、(6)式を(7)式で変数変換し標準化すると、変数 u は平均0、分散 1^2 の標準正規分布に従うため、粒子特性値の算出は正規確率分布法と同様となる。

$$u = \frac{\ln x - \ln x_{0.5}}{\ln\sigma_g} \quad (7)$$

2.3 Rosin-Rammler分布法

Rosin-Rammler分布の分布関数は、粒径 $x \sim \infty$ の重量あるいは個数積算値と全結晶量の比 γ として(8)式で表される。

$$\gamma = \frac{\int_0^\infty N(x) dx}{\int_0^\infty N(x) dx} = \exp(-X^m) \quad (8)$$

ただし、 $X = x/x^*$

m = 均等数

x^* = 粒子特性数 ($\gamma = e^{-1} = 0.3679$ になる粒径)

図3にRosin-Rammler分布の分布形態を示す。Rosin-Rammler分布は均等数 m によって形状が異なり、 $m > 3$ 以上になると対数正規確率分布と同様の分布形態になる。このような性質からRosin-Rammler分布は粉砕物から結晶までの比較的幅広い粉体に適用されてい

る。

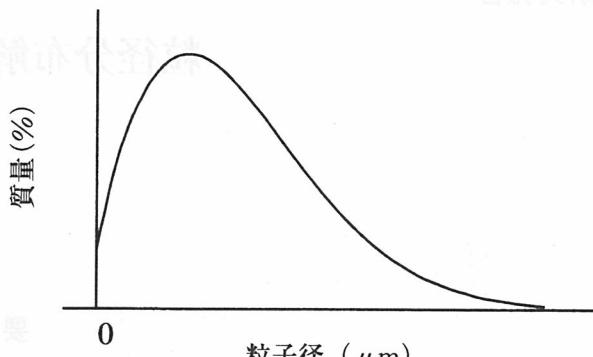


図3 Rosin-Rammler分布の分布形態

ここで、(8)式を2回対数でとると(9)式となり、 m を傾きとした直線で表すことができる。

$$\ln(-\ln\gamma) = m\ln X = m\ln x - m\ln x^* \quad (9)$$

Rosin-Rammler分布法による粒子特性値の算出には、粒径 ($\ln x$) と $\ln(-\ln\gamma)$ との関係を点綴し、プロットを直線で回帰することによって得られる。

3. 粒径分布解析法の検討

3.1 粒子特性値の算出法

測定される粒径分布は中央が凸の曲線であったり、粒径に対して右下がりの曲線で表されるなど、粒径によって存在する粒子数が異なっている。そのため、測定された粒径ごとの重量あるいは個数分率データを単純に寄与が等しいとして扱うことができない。

そこで、線形回帰において、1つ1つのプロットの寄与は、粒径ごとの重量あるいは個数分率 a_i に比例すると考えて、これを最小自乗法に組入れ、(10)~(14)式を作成した。

$$Y = A + BX \quad (10)$$

$$A = Y - BX \quad (11)$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n a_i [(X_i - X_{av})(Y_i - Y_{av})]}{\sum_{i=1}^n a_i [(X_i - X_{av})]^2} \quad (12)$$

ただし、

$$X_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i X_i}{\sum_{i=1}^n a_i} \quad (13) \quad Y_{av} = \frac{\sum_{i=1}^n a_i Y_i}{\sum_{i=1}^n a_i} \quad (14)$$

以上より、いずれの粒径分布表示法においても(12)式で得られた回帰直線を用いれば、粒径によって変化する重量あるいは個数分率の重み付けが考慮され、粒子特性値

表1 粒径分布測定データの例

粒径 (μm)	積算重量百分率 (%)	粒径 (μm)	積算重量百分率 (%)
300	99.84	1700	19.21
400	99.50	1800	12.57
500	98.77	1900	7.62
600	97.47	2000	4.24
700	95.37	2100	2.15
800	92.23	2200	0.98
900	87.84	2300	0.40
1000	82.08	2400	0.14
1100	74.89	2500	0.10
1200	66.39	2600	0.10
1300	56.88	2700	0.10
1400	46.82	2800	0.10
1500	36.79	2900	0.10
1600	27.40	3000	0.10

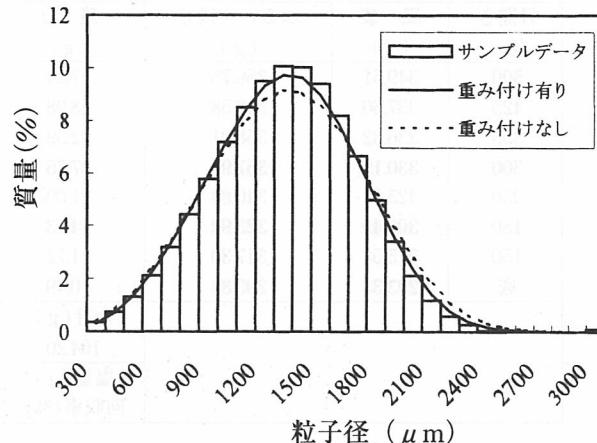


図4 近似式から求めた粒径分布の比較

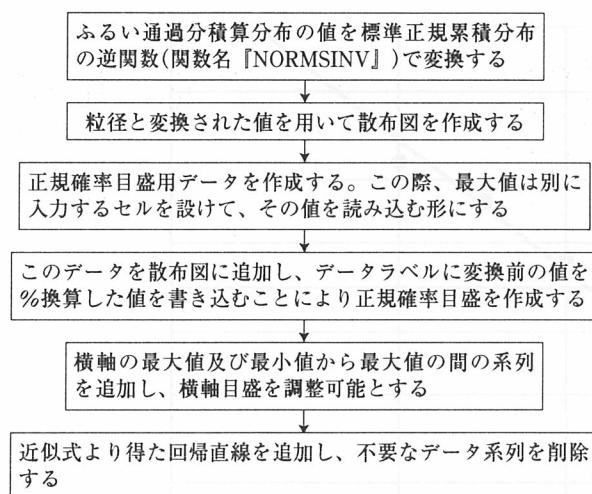


図5 正規確率分布法におけるグラフ作成フロー

を適切に算出できると考える。

そこで、通常の最小自乗法で求めた回帰式（重み付けなし）と、上記方法で得た回帰式（重み付けあり）から粒径分布を算出し以下に例示する。

表1は平均粒径1400 μm 程度の製品結晶を測定して得られた粒径分布データである。本データをRosin-Rammler分布法で解析し、得られた回帰直線より逆算した粒径分布を図4に示す。

図4から、重み付けを行ななかった場合の粒径分布は、重み付けを行なった場合の粒径分布に比べ、本来のヒストグラムに比べて粗大粒径側で裾野を広げ、中央部では重量分率が小さくなるなど近似性が劣っていることがわかる。これに比べ、重み付けを行なった場合の粒径分布はヒストグラムとほとんど一致し、良好に近似できている。この原因は測定された粒径分布データが厳密には各粒径分布表示法に従っていないためである。現実の塩製品結晶の測定データを確率紙にプロットした場合、直線的ではなく曲線的な変化があるが、これは上記の

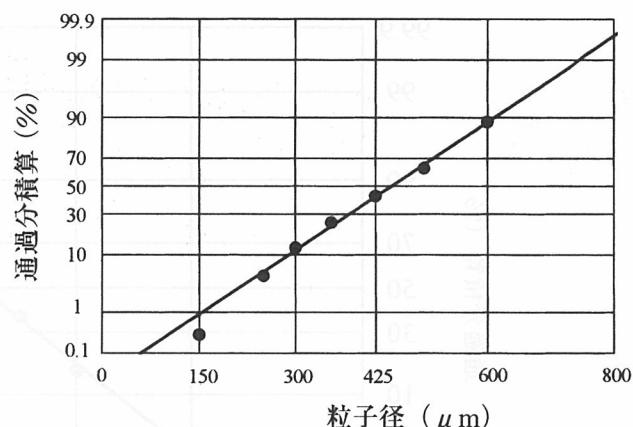


図6 正規確率分布法における作図例

例である。このような場合、粒径分布を忠実に表現するためには重み付けを行う本法が有効であると考える。

3.2 粒径分布の図示法

汎用表計算ソフトEXCELの散布図では、縦軸及び横軸ともに算術目盛か対数目盛を選択できるが、それ以外の目盛は用意されていない。正規確率分布法、対数正規確率分布法では縦軸に $Q(u)$ に対するパーセント点 u を取る必要があり、Rosin-Rammler分布法では(9)式で示すように γ を2回対数にとって $\ln(-\ln \gamma)$ で表す必要がある。

そこで、正規確率分布法、対数正規確率分布法では、積算百分率を標準正規累積分布関数の逆関数で変換しパーセント点を求め、得られた u を縦軸に点綴することによって正規確率目盛を作成した。また、Rosin-Rammler分布法では、縦軸を $\ln(-\ln \gamma)$ でとり、これを目盛上 γ で表すことにした。

正規確率分布法におけるグラフ作成手順のフローを図5に例示する。また、図5の手順で作成した正規確率グラフを図6に示す。

対数正規確率分布法、Rosin-Rammler分布法について

目開き (μm)	風袋 (g)	ふるい+残分 (g)	残分 (g)	残分 (g)	積算質量 (%)	質量分布		
						粒径範囲	(%)	
500	349.51	356.75	7.24	7.0	100.0	500残分	7.0	
425	337.60	346.58	8.98	8.6	93.1	500通過分	8.6	
355	336.32	358.91	22.59	21.7	84.4	425通過分	21.7	
300	330.19	357.94	27.75	26.6	62.8	355通過分	26.6	
250	325.84	346.84	21.00	20.2	36.1	300通過分	20.2	
180	309.49	323.92	14.43	13.9	16.0	250通過分	13.9	
150	315.58	317.30	1.72	1.7	2.1	180通過分	1.7	
底	293.35	293.84	0.49	0.5	0.5	150通過分	0.5	
				合計(g) 104.20	残分計(%) 100.0	150残分～ 500通過分(%)	92.7	
				塩量(g) 回収率(%)	104.21 100.0			
				平均粒径 (μm)	335	標準偏差 (μm)		
				回収率(%)	94			

横軸の最大値を入力 (μm)

700

$r = 0.988$

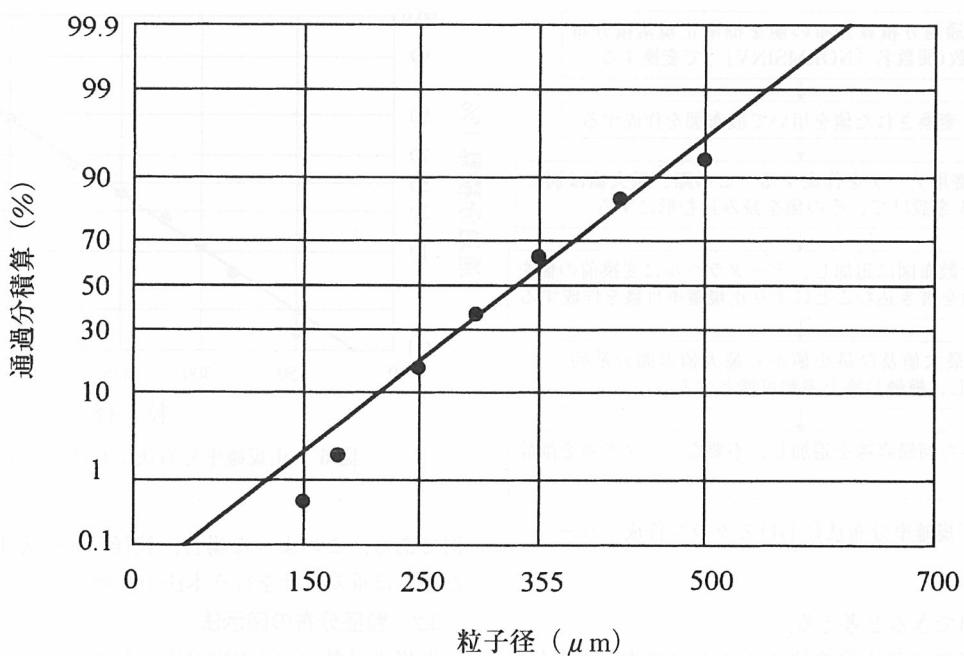


図7 正規確率分布法における解析例

ても、図5のフローシートに準すれば正規確率分布法と同様容易に作成可能である。

3.3 ソフトウェアの作成

これまでの検討結果よりEXCEL上で粒径分布解析および作図機能を持たせたソフトウェアを作成した。図7は正規確率分布法における解析の一例であるが、ふるいの目開き、測定前後のふるいの重量を入力することにより、粒子特性値である平均粒径、標準偏差を容易に算出でき、同時にこれらのデータを作図することも可能とした。

4. 塩製品における最適粒径分布表示法の検討

表2は、国内で生産されている塩種を、晶析装置において晶析された製品（せんごう塩）と粉碎などの操作に

よって加工された製品（粉碎塩）に大別し、さらにそれを結晶形状で細別し、これまでに蓄積した粒径分布測定データ数も付記した。これらは主に過去の品質調査、販売特例塩調査、特殊用塩調査で得られたデータである。

本報では製品を製造法の違い、すなわちせんごう塩、粉碎塩に分類し、これらのデータから3.3項で作成したソフトウェアを用いて粒子特性値を算出し、製造法に伴う差異を検討した。

4.1 せんごう塩

せんごう塩の粒径分布測定データを基に、各粒径分布表示法で直線回帰式を作成し、その直線の相関係数を表3に示す。なお表中の平均値 r_{av} は対象とした製品ごとに得られた直線回帰式の相関係数の平均、標準偏差 σ_r は同様に相関係数の標準偏差を表す。

表2 粒径分布計算で用いた塩種とデータ数

せんごう塩	立方体	並塩、食塩、精製塩	29
	立方体及び球状	中粒ワイド ^{*1} 、中粒 ^{*2} 、大粒ワイド ^{*3}	52
粉碎塩	立方体	粉碎塩	24
	不定形	原塩	18
		微粒塩	16

*1: 500μm以上が50%以上 *2: 600μm以上が80%以上 *3: 1000μm以上が10%以上

表3 各表示法における相関係数（せんごう塩）

計算法	rの平均値 $r_{av} (-)$	rの標準偏差 $\sigma_r (-)$
正規確率分布法	0.995	0.005
対数正規確率分布法	0.965	0.019
Rosin-Rammler分布法	0.988	0.017

表4 各表示法における相関係数（粉碎物）

計算法	rの平均値 $r_{av} (-)$	rの標準偏差 $\sigma_r (-)$
正規確率分布法	0.959	0.031
対数正規確率分布法	0.983	0.017
Rosin-Rammler分布法	0.997	0.005

表3より、正規確率分布法が他より r_{av} が高く、 σ_r が小さい値を示した。

晶析装置内の懸濁結晶がRosin-Rammler分布に従うことは一般的に良く知られている⁴⁾。そこで本来Rosin-Rammler分布則に従っている懸濁結晶の粒径分布が小粒側で凝集あるいは溶解などによって個数が減少すると考え、それを(15)式で定義した。

$$\beta = \exp[1n(x_{0.5}) - 1n(x)] \quad (15)$$

β : 存在確率

(15)式を適用した場合の粒径分布を図8に示すが、Rosin-Rammler分布より正規確率分布に比較的近くなる。実際には微結晶の凝集、溶解などの晶析装置内現象は複雑であり、また装置内分級の程度なども考慮しなくてはならないため詳細な検討はできないが、このような考え方を適用すればせんごう塩では正規確率分布法が比較的良好に粒径分布を近似することが理解できる。

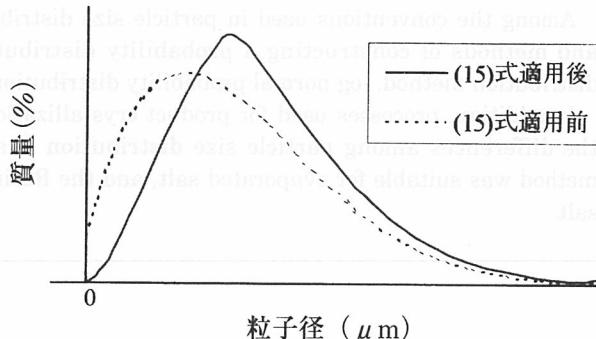


図8 確率項を適用した場合の経分布形状の変化

4.2 粉碎塩

同様に粉碎塩について測定した結果を表4に示すが、Rosin-Rammler分布法が最も r_{av} が高く、 σ_r が小さい値を示した。これは4.1項で述べたような現象が起こり難いためと考えている。

以上の結果より、製品結晶の粒径分布解析にあたっては製造法ごとに適切な表示法があることが示唆され、本法では扱わなかった塩種を含めて詳細な今後の検討が必要と考える。

引 用 文 献

- 1) (財) 塩事業センター, 塩試験方法, pp.138(1997)
- 2) 篠原富男, 讓原孝, 益子公男, 田山正幸, 佐藤卓見, 有田正俊, 海研速報, pp. 3-34(1991)
- 3) 篠原富男, 让原孝, 益子公男, 田山正幸, 佐藤卓見, 有田正俊, 海研速報, pp. 4-8 (1992)
- 4) 豊倉賢, 日本海水学会誌, 54(1), pp.13-20(2000)

Abstract

Examination of Particle Size Distribution Analysis Methods

Tomoyuki KAMOSHIDA, and Masami HASEGAWA

Among the conventions used in particle size distribution notation, an analysis method using a spreadsheet and methods of constructing a probability distribution graph were suggested for the normal probability distribution method, log normal probability distribution method, and Rosin-Rammler distribution method.

In addition, processes used for product crystallization in manufacturing were considered. It was found from the differences among particle size distribution analysis results that the normal probability distribution method was suitable for evaporated salt, and the Rosin-Rammler distribution method was suitable for crushed salt.



試験結果によれば、正規確率分布は製品の結晶化過程において最も適切な方法である。一方で、ロジノム確率分布は溶解度測定において最も適切な方法である。また、ロシンラムラー分布は粗塩の結晶化過程において最も適切な方法である。これらの結果から、正規確率分布は粗塩の結晶化過程において最も適切な方法である。一方で、ロジノム確率分布は溶解度測定において最も適切な方法である。また、ロシンラムラー分布は粗塩の結晶化過程において最も適切な方法である。

結論と意見

以上の結果から、粒子径分布の分析方法として、正規確率分布が最も適切である。一方で、ロジノム確率分布は溶解度測定において最も適切な方法である。また、ロシンラムラー分布は粗塩の結晶化過程において最も適切な方法である。

本研究では、粒子径分布の分析方法として、正規確率分布が最も適切である。一方で、ロジノム確率分布は溶解度測定において最も適切な方法である。また、ロシンラムラー分布は粗塩の結晶化過程において最も適切な方法である。

本研究では、粒子径分布の分析方法として、正規確率分布が最も適切である。一方で、ロジノム確率分布は溶解度測定において最も適切な方法である。また、ロシンラムラー分布は粗塩の結晶化過程において最も適切な方法である。