

# 帯電コロイド粒子のブラウン凝集速度

Brownian Aggregation Rate of Charged Colloidal Particles

杉本 卓也\*, 小林 幹佳\*\*, 足立 泰久\*\*

Takuya SUGIMOTO, Motoyoshi KOBAYASHI, Yasuhisa ADACHI

## 1 はじめに

濁水の濁りの主成分は粘土鉱物や有機物といったコロイド粒子である。懸濁質であるコロイド粒子は重金属や農薬などの汚染物質を吸着し、それらとともに輸送される。コロイド粒子の輸送特性は、凝集の進行に伴い、粒径が増加することにより大きく変化する。従って、懸濁態の輸送現象を理解するには、コロイド粒子の凝集過程を理解することが重要である。

最も単純な凝集過程は流れが無くブラウン運動によりコロイド粒子同士が衝突するブラウン凝集である。粒子同士は van der Waals (vdW) 引力や静電斥力により互いに相互作用し合っている。これらの物理化学的相互作用は DLVO 理論により vdW 引力と静電斥力の和として記述されてきた。ブラウン凝集速度の実験値と DLVO 理論に基づく理論値は、低電荷では定量的に一致することが確かめられている<sup>1</sup>。

しかし、Behrens *et al.* は測定した pH に基づく計算値の比較を行っているが、粒子間の静電斥力の大きさを制御している粒子表面の電荷、電位や粒子表面から流体のずり運動が開始する面であるすべり面での電位、 $\zeta$  電位、に基づいて計算値と実験値を整理するというはしていない。そこで本研究では、荷電モデルにより帯電挙動を良く記述できるモデル粒子のブラウン凝集速度定数の測定を行なうことにより、帯電状態と結びつけて凝集挙動を考察する。

## 2 試料と実験方法

粒子表面の帯電の影響を見るために、試料として、直径  $2r = 1.5 \mu\text{m}$  のカルボキシルラテックス (CL) 粒子を使用した。この CL 粒子は表面に-COOH 基を有しており、pH の増加とともにプロトンを放出し、表面の負電荷量を増加させる。電解質として KCl を用い、pH 調節剤として HCl と KOH を使用した。本研究で用いた CL 粒子は電気泳動実験と、1pK-Gouy-Chapman (GC) モデルと電気泳動の理論式である大島の式による解析から、1pK-GC モデルにより帯電挙動が良く記述されることが確かめられている<sup>2</sup>。

粒子の帯電の凝集分散挙動への影響を調べるために、ブラウン凝集速度定数の測定を行なった。ブラウン凝集速度定数は、静水条件下での凝集による吸光度の時間変化の測定と T-matrix 法により計算された光学因子<sup>3</sup>から決定された。実験は 2, 10, 100, 1000 mM KCl の塩濃度で、pH を系統的に変化させて行なった。

## 3 理論

拡散とポテンシャル勾配によるフラックスから、半径  $r$  の粒子同士がブラウン運動により衝突する場合、ブラウン凝集速度定数  $k_{11,B}$  は次式で表わせる。

$$k_{11,B} = k_{B,smol} \left[ 2r \int_0^\infty \frac{B(h)}{(h+2r)^2} \exp(\beta V_{tot}(h)) \right]^{-1} \quad (1)$$

ここで、 $k_{B,smol} = 8/(3\eta\beta)$  は相互作用を無視した場合の速度定数<sup>1</sup>、 $\eta$  は溶媒の粘度、 $\beta = 1/(k_B T)$  で、 $k_B$  は Boltzmann 定数、 $T$  は絶対温度である。また、 $h$  は粒子表面間距離、 $B(h)$  は流体力学的相互作用を表わす関数、 $V_{tot}(h)$  は粒子間の相互作用ポテンシャルである。DLVO 理論に基づけば、 $V_{tot}(h)$  は vdW 引力ポテンシャル  $V_{vdW}(h)$  と静電斥力ポテンシャル  $V_{edl}(h)$  の和で表わせる。本研究では、計算上の利便性から  $V_{vdW}$  は Hamaker により求められた厳密な球間のポテンシャルを、 $V_{edl}(h)$  は球間の相互作用を平板間の相互作用の足し合わせとして表わす Deryaguin 近似を用いて計算した。 $V_{edl}(h)$  は次式により計算した<sup>1</sup>。

\* 筑波大学大学院 生命環境科学研究科 (〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1)

\*\* 筑波大学 生命環境系 (〒305-8572 茨城県つくば市天王台 1-1-1): ブラウン凝集, ポアソン-ボルツマン方程式

$$V_{edl}(h) = \frac{2\pi r n_b}{\beta} \int_h^\infty dh' \int_{h'}^\infty dx \{ \cosh[\beta e \psi_m(x)] - 1 \} \quad (2)$$

ここで、 $n_b$  はバルク中のイオン濃度、 $e$  は電気素量である。また、 $\psi_m$  は平板間の電位勾配がゼロになる位置（原点）での電位である。 $\psi_m$  をヤコビの楕円関数で表わされる平板間の非線形ポアソン-ボルツマン方程式の厳密解により計算した。

## 4 結果と考察

Fig.1 に、ブラウン凝集速度定数の実験値と理論値を (a)pH, (b) $\zeta$  電位に対してプロットした。 $\zeta$  電位は測定した pH を基に 1pK-Gouy-Chapman モデルにより算出した。理論値は、静電斥力の影響の有無を分ける凝集速度の変曲点に合わせるように、ハマカー定数  $A_H = 3.0 \times 10^{-20}$  J として  $\zeta$  電位を用いて計算した。Fig.1 から、1 M KCl での実験値、理論値の凝集速度定数は pH、 $\zeta$  電位に依らず一定となった。これは高濃度の対イオンにより電荷が遮蔽され、静電斥力の影響のない急速凝集領域にあることを示している。2, 10, 100 mM では pH、 $\zeta$  電位の大きさの増加とともに凝集速度定数が減少していることが分かる。これは電荷の増加に伴い粒子間の静電斥力が増加し、凝集が阻害されたためである。また、実験値と理論値は定性的に一致しているが、定量的には異なっていることが分かる。Fig.1 (b) より、 $|\zeta| < 25$  mV ではイオン強度によらず凝集速度定数が一定であり、急速凝集領域となっている。これは  $\zeta$  電位がイオン強度に影響されるために、表面電位や電荷よりも溶液条件を反映しているためだと考えられる。

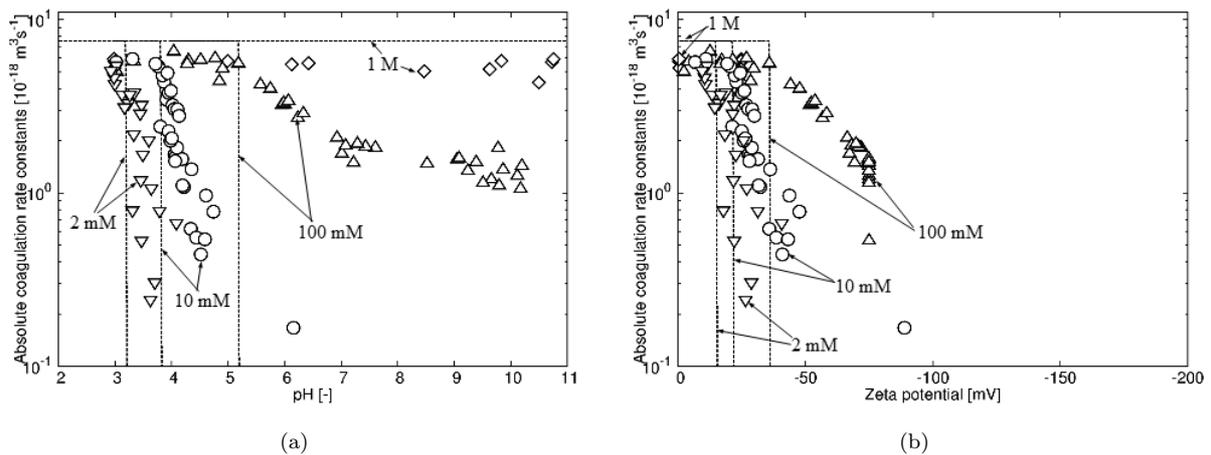


Fig.1 Absolute coagulation rate constant as a function of (a) pH, (b)  $\zeta$  potential calculated by 1pK-GC model for different ionic strength in Brownian coagulation. The symbols and lines denote experimental and theoretical Brownian coagulation rate constants, respectively.

## 5 結論

ブラウン凝集において  $\zeta$  電位が急速凝集領域と緩速凝集領域を判断する良い指標となることが示された。PB 方程式の解を用いた凝集速度の解析を行なったところ、理論値と実験値は定性的に一致したが、実験値を定量的に再現するまでには至らなかった。この原因として、粒子表面の荷電分布の不均一性や DLVO 理論に考慮されていない非 DLVO 力の影響が考えられる。

## 参考文献

- [1] S.H. Behrens *et al.*, Langmuir 16 (2000) 2566–2575.
- [2] T. Sugimoto *et al.*, Colloids and Surfaces A 443 (2014) 418–424.
- [3] Z. Su *et al.*, Langmuir 22 (2006) 4946–4951.
- [4] F. J. Montes Ruiz-Cabello *et al.*, J. Phys. Chem. B 117 (2013) 11853–11862.