

Couette 流中における帯電コロイド粒子の凝集速度: 静電斥力と剪断速度の影響

Aggregation Rate of Charged Colloidal Particles in a Couette Flow:

Influence of Electrostatic Repulsion and Shear Rate

杉本 卓也, 小林 幹佳

Takuya SUGIMOTO, Motoyoshi KOBAYASHI

1 はじめに

代掻きなどで発生する濁水には、粘土鉱物や有機物といったコロイド粒子が浮遊している。これらのコロイド粒子は重金属や農薬といった汚染物質を吸着保持し、水流によって環境中を輸送され、湖沼底泥などへの沈降、堆積、巻き上げといった輸送過程を経験する。コロイド粒子が沈降し、堆積する時間スケールは、コロイド粒子の粒径に強く依存しており、その粒径は凝集の進行に伴い増加する。したがって、コロイド粒子の凝集挙動への理解は、浮遊・堆積物質の輸送動態を把握する上で重要である。

コロイド粒子の凝集挙動は、粒子の衝突過程と粒子間の相互作用によって決定する。衝突過程は、ブラウン運動と流体の速度勾配に起因するものに分けられる。一方、粒子間の相互作用は、流体力学的相互作用と物理化学的相互作用からなり、物理化学的相互作用は van der Waals (vdW) 引力と静電斥力の和として記述される。ブラウン運動により衝突が起こる場合については、系統的な研究により凝集理論の妥当性が検証されているが¹、流れの速度差により凝集が進行する場合については、実験と理論との定量的な比較・検討が不足している。特に、静電斥力の存在下での流れ場中の凝集理論の検証は未だ不十分である。

佐藤 (2005) は²、Couette 流中における凝集速度への塩濃度および剪断速度 G の影響を実験的に検討し、既存の理論の定性的な妥当性を示したが、既存の計算が表面電位が低いことを仮定しているために定量的な比較は行っていなかった。そこで本研究では、任意の電位に適用できる静電斥力の理論式を用いた軌道解析を行うことで、佐藤の実験値²と理論値の定量的な比較を行い、流れ場中の凝集速度へ静電斥力および剪断速度が与える影響を検討することを目的とした。

2 理論

本研究では、流れ場中の凝集速度への相互作用の影響を解析するために、流体力学的・物理化学的相互作用を考慮して粒子間の相対位置の時間発展を計算する軌道解析という手法を用いた。軌道解析により、次式で与えられる捕捉効率 α_s を計算することで、凝集速度への静電斥力および剪断速度 G の影響を議論できる。

$$\alpha_s = \frac{Z}{Z_{\text{smol}}} = \frac{3}{16R^3} \int_0^{z_{\text{max}}} [x_c(z)]^2 dz \quad (1)$$

ここでは、Couette 流 $u_y = Gx$ の方向を y 軸にとり、上流 ($y < 0$) の $x-z$ 平面上から粒子を出発させることを考えている。 Z は単位時間当りに凝集する粒子数、 $Z_{\text{smol}} = 32R^3GN_0/3$ は粒子間の相互作用を無視した場合の Z であり³、 R は粒子半径、 N_0 は初期の粒子数濃度である。すなわち、捕捉効率とは相互作用を無視した場合の凝集速度で基準化した凝集速度であり、凝集速度への流体力学的および物理化学的相互作用の影響を反映している。また、Eq.(1) 中の $x_c(z)$ は軌道解析における粒子の出発位置の凝集・非凝集を分ける境界であり、 z_{max} はその境界における z の最大値を表す。本研究では、静電斥力 $F_{\text{edl}}(h)$ の計算において、非線形拡散二重層理論で表現され、任意の電位に適用できる以下の表式を用いた¹。

$$F_{\text{edl}}(h) = 2\pi Rn_b k_B T \int_h^\infty dh' \left\{ \cosh \left[\frac{e\psi_m(h')}{k_B T} \right] - 1 \right\} \quad (2)$$

ここで、 n_b はバルク中の KCl 濃度、 e は電気素量、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。また、 ψ_m は平板間の電位勾配がゼロになる位置 (中点) での電位である。 ψ_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¹。

3 結果と考察

Fig. 1 に、3 つの剪断速度における捕捉効率の実験値²と理論値を KCl 濃度の関数として示す。ここで、Fig. 1(a) は $2R = 1.96 \mu\text{m}$ のモデル粒子であるサルフェイトラテックス粒子、Fig. 1(b) は同種の粒子で $2R = 2.8 \mu\text{m}$ のものについての結果である。 $1.96 \mu\text{m}$ の粒子は表面電荷密度 $\sigma = -60 \text{ mC/m}^2$ 、 $2.8 \mu\text{m}$ は $\sigma = -70 \text{ mC/m}^2$ であることが電気泳動測定から分かっている。図中の記号が $G = 23$ (), 46 (), 92 () s^{-1} における実験値、実線が任意の電位に適用できる静電斥力の表式を用いた軌道解析に基づく理論値を表わす。理論計算において、vdW 引力の大きさの尺度であるハマカー定数 A_H の値を $A_H = 2.0 \times 10^{-21} \text{ J}$ とした⁴。まず、実験値より、捕捉効率を KCl 濃度の関数として見た際に、最大値に達する最小の KCl 濃度 (臨界凝集濃度) を境界として KCl 濃度の減少に伴い捕捉効率が減少していることが分かる。これは電気二重層の発達に伴う静電斥力の増加により、凝集が阻害されたことを示している。また、剪断速度 G の増加とともに、臨界凝集濃度が増加していること、捕捉効率の塩濃度依存性が緩やかになっていることが分かる。これは流体力の影響が卓越してきたために、物理化学的相互作用力の影響が相対的に小さくなったためだと考えられる。次に、実験値と理論値との比較から、粒径が異なる粒子についても理論値が実験値を定性的に記述できることが分かる。しかしながら、任意の電位に適用できるより厳密な静電斥力の表式を用いたにもかかわらず、理論値と実験値の間には定量的な差異が見られた。この差異の原因として、今回の解析では考慮されていない粒子表面の粗さや流れ場による粒子周囲のイオン分布の乱れ、ブラウン運動の影響が考えられる。

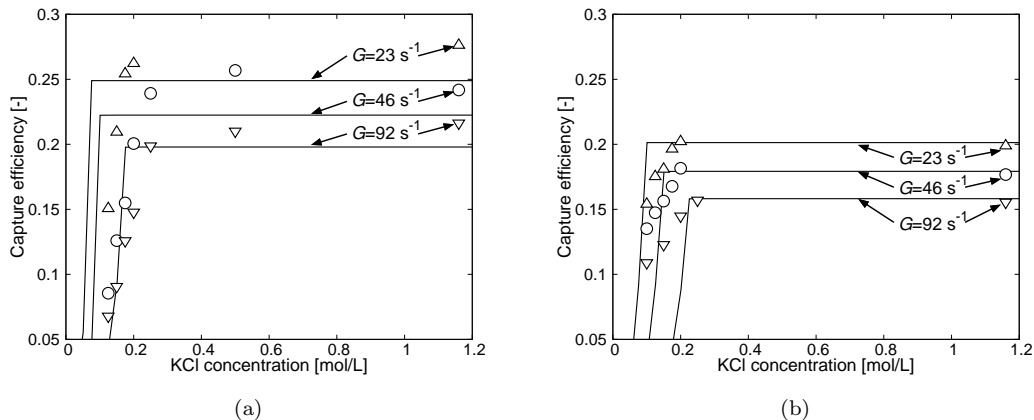


Fig. 1 Capture efficiency as a function of KCl concentration at different shear rates G for (a) $2R = 1.96 \mu\text{m}$ and (b) $2R = 2.8 \mu\text{m}$ particles. The symbols and lines express experimental and theoretical capture efficiencies in a Couette flow, respectively.

4 結論

Couette 流中における帯電コロイド粒子の凝集速度 (捕捉効率) への静電斥力および剪断速度の影響について、任意の電位に適用できる静電斥力の理論式を用いた軌道解析による理論解析を行った。その結果、剪断速度の増加とともに、臨界凝集濃度が増加すること、捕捉効率の塩濃度依存性が緩やかになることを実験と理論の両面から示すことができた。しかしながら、実験値と理論値は定量的には異なった。この差異は、今回考慮していない粒子表面の粗さや、流れ場によるイオン分布の乱れ、ブラウン運動の影響などが考えられる。

参考文献

- [1] S. H. Behrens *et al.*, Langmuir 16 (2000) 2566–2575.
- [2] D. Sato *et al.*, Colloids Surf. A 266 (2005) 150–154.
- [3] M. Vanni, J. B. Baldi, Adv. Colloid Interface Sci. 97 (2002) 151–177.
- [4] M. Elzbiaciak-Wodka *et al.*, J. Chem. Phys. 140 (2014) 104906.