

II-92 凝集臨界面動電位の存在について

北海道大学工学部 任生工学教室 丹保 寛仁

電気二重層の存在を考へ、凝集現象を反撓吸引の両エネルギーの肉係から論じて行く方法が、コロイド科学の分野で細部に至るまで発展させられ、更に最近に至つて A・P・Black とその一派によつて水処理の分野にとり入れられ種々の報文が報告されている。しかしながらいづれの報文もただ単に界面動電位 (Z.P) と凝集現象のあいだにある関係があると思ふことに止つて、その機構に対する詳察は行なはれておらず、定量的な研究は全くなり。この様に水処理に適用する際の Z.P の基本的機構における解明を欠いた状態ではいはずらに界面動電位の測定を行い種々論じたとしても其の所は少い。

凝集を生じさせるためには Z.P を必ずしも 0 にする必要はなく、或る値まで低下すればより事が知られてゐるが、この臨界の Z.P はコロイド化学の分野では種々の外的条件によつて変化し一定の値をとるものでないといはれてゐる。水処理においては、Riddick が水道原水の凝集処理において、微小粒子については 5 mV、粗懸濁液については 20 mV 位であることを経験的にのべてゐる。筆者は種々の実験的、理論的研究からこの臨界電位は水処理原水中に存在する粒度分布範囲内では他の条件がほぼ同じであれば同値をとるべきことを明らかにし、進んで諸外的条件下での臨界値の大きさを理論的に本論で論ずる。

凝集に作用する静的エネルギーとして、等しい至を有する二つの粒子間において、反撓方向に作用する表面電荷によるエネルギーと吸引方向に働くファン・デル・ワールスのエネルギーの合成のエネルギーは次の式であらはされる。

$$E_i = \frac{aD\psi_d^2}{2} \ln \{1 + \exp(KH)\} - \frac{A}{6} \left[\frac{za^2}{H^2 + 4aH} + \frac{za^2}{(H+2a)^2} + \ln \frac{H^2 + 4aH}{(H+2a)^2} \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 a は粒子の半径、 D は透電恒数、 ψ_d は粒子の Stern-Gouy 境界面の電位、 K は Debye-Hückel のイオン雰囲気の厚さの逆数、 A は Van der Waals 恒数、 H は粒子相互間の距離 (内表面間の最短距離)

$$K = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \sum n_i Z_i^2}{DKT}} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 e は単位電荷、 n_i は i -種イオンの単位体積液中の数、 Z_i は i -種イオンのイオン荷、 K は Boltzman の定数、 T は絶対温度。

この式によつて表はされるエネルギー曲線は一般に最大値を有し、ブラウン運動、もしくは乱流変動による外力によつて与えられる粒子の運動のエネルギーがこの値よりも大きな時にはじめて凝集が可能となる。ブラウン運動によつて与えられる運動のエネルギーは粒径に関係なく一定であり次式であらはされる。

$$E_{k.b.r} = 3/2 \cdot KT \dots\dots\dots (3)$$

乱流変動による運動のエネルギーは、コルモゴロフの局所等方性乱流理論の粘性領域における速度の関係式から次のように求められる。

$$E_{k.tub} = \frac{8}{3} \pi \frac{\epsilon_0}{\eta} a^5 \quad \dots\dots\dots (4)$$

ここで ϵ_0 は単位体積の流体における単位時間のエネルギー消費、 η は動粘性係数
 常温下において通常の急速攪拌槽における $\epsilon_0 = 10^3 \text{ erg/cm}^3 \cdot \text{sec}$ の値を代入すると、(3)式
 と(4)式の値が等しくなる至として $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ が得られる。粒至がこの値よりも小さく
 ければ凝集の原動力となるのはブラウン運動であり、この至を越えれば乱流変動である。

粒至の増大と共に(1)式であらわされる相互作用の静的エネルギーはほとんど一次関係で増
 大して行くが、ブラウン運動の卓越する領域では運動エネルギーは一定であるため至の増
 大と共に凝集臨界の表面電位 ψ_d は小さくならなければならない。エネルギー平衡より凝集
 し難くなる。これに反し、乱流変動による運動エネルギーの卓越する領域では運動エネル
 ギーの増大は至の5乗に比例するため至の小さいほど凝集し難い。この二つの条件から凝
 集に最も不利な条件は運動エネルギーを乏せる原因がブラウン運動から乱流変動に移す
 至、つまり式(4)と(3)の値の等しくなる至におけるエネルギー平衡である。このと
 とから粒至が数ミクロン以下の粒子(原水中のほとんどの粒子はこの範囲である)につい
 ては凝集を論ずる場合粒至条件を固定して近似的に差支ない事を知りうる。

式(1)に $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ の粒至を代入しこの曲線の最大値が式(3)で得られる運動エネルギ
 ーと等する至 ψ_d と $\bar{K}$ を知ることに於て種々のイオン強度の時の臨界の至 ψ_d を知ることが出
 来る。これから実験によって求めることが出来るのはZ.Pであり至 ψ_d ではないので Deby-
 Hückel の式を用いてこれをZ.Pと $\bar{K}$ の關係に換算する。

$$Z.P = \psi_d a \frac{e^{-\bar{K}b}}{a+b} \div \psi_d e^{-\bar{K}b} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$a \gg b$

ここで b は Stern-Gouy 境界層とZ.Pの定義される剪断面間の距離

この計算を行ふことによつて或るイオン強度の際の臨界ゼータ電位を求めること
 が出来る。

筆者はこれらの關係式を用いて $a = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 、 $\bar{K} = 10^{5.0} \sim 10^{7.0} \frac{1}{\text{cm}}$ 、 $\psi = 0 \text{ mV} \sim 70 \text{ mV}$
 $H = 2 \sim 150 \times 10^{-6} \text{ cm}$ の範囲における臨界至 ψ_d を求め、Kaelimite, Peaty Water によりて
 行つた凝集実験の値から(5)式中の b を推定し、一般の水道原水で考えられるイオン強度乾
 固内における臨界界面動電位の値が15mVを若干下廻る附近に分布して居ることを明らかに
 した。

講演に際して、電算計算機による計算結果を示し、具体的に述べた。