

粒子の凝集条件に関する理論的検討

東北大学工学部 学生員 〇印南 洋之
 東北大学工学部 正員 佐藤 敦久
 東北大学工学部 正員 今野 弘

1. はじめに 急速ろ過へのヘテロ凝集理論の導入において、非対称電気二重層の相互作用エネルギーは、粒子の接近過程において表面電位を一定とするモデルに並脚し求められてきた¹⁾。しかしながら、近年粒子の接近過程で表面電荷を一定とするモデルの方が妥当であるという見解が述べられている²⁾。ここでは、表面電荷一定モデルによる凝集条件を求め、その特徴についてまとめ、更に表面電位一定モデルの凝集条件と比較検討をおこなった。

2. 凝集条件の計算 通常のろ過においては、ろ材粒子は懸濁粒子に比べはるかに大きく平板としても良いと考えられる。したがって、表面電荷一定モデルによる球形粒子と平板の非対称電気二重層に対する相互作用エネルギー $V_E^{\hat{}}$ は(1)式で与えられる。また、表面電位一定モデルによる相互作用エネルギー V_E^{Ψ} は同様の条件下で(2)式で与えられる²⁾³⁾。

$$V_E^{\hat{}} = \frac{\epsilon a}{4} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left\{ \frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \frac{1 + e^{-\kappa H_0}}{1 - e^{-\kappa H_0}} - \ln(1 - e^{-2\kappa H_0}) \right\} \quad \text{----- (1)}$$

$$V_E^{\Psi} = \frac{\epsilon a}{4} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left\{ \frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \frac{1 + e^{-\kappa H_0}}{1 - e^{-\kappa H_0}} + \ln(1 - e^{-2\kappa H_0}) \right\} \quad \text{----- (2)}$$

ϵ ; 誘電率, a ; 球形粒子半径, ψ_1, ψ_2 ; 球形粒子もしくは平板の表面電位, κ ; イオン露圍気厚さの逆数 H_0 ; 球形粒子、平板の表面間距離

図-1は、水温20°C、粒子半径 a を $1.0 \mu m$ とし、(1)、(2)式より $V_E^{\hat{}}$ 、 V_E^{Ψ} と κH_0 の関係をも、 $\psi_1 = \pm 2 mV$ 、 $\psi_2 = 20 mV$ の場合について示したものである。表面電位一定モデルにおいては、表面電位が異符号ならば、相互作用はつねに引力となり(破線d)、同符号であれば、初めは反発力が作用するが、ある距離のところで引力にかわってしまう(破線c)。ところが表面電荷一定モデルによると、表面電位が同符号のときはつねに反発力が作用し(実線a)、異符号の場合でも、初め引力が作用し、ある距離のところで反発力にかわってしまう(実線b)。

一方、球形粒子と平板における Van der Waals 力 V_A は次式で与えられる。

$$V_A = -A a / 6 H_0 \quad \text{----- (3)} \quad A ; \text{Hofler-定数}$$

V_E ($V_E^{\hat{}}$ または V_E^{Ψ}) と V_A の合力エネルギーは、一般にポテンシャル障壁なる極大値を有し、このポテンシャル障壁の大きさが粒子の持っている運動エネルギーよりも小さければ、粒子は凝集すると考えられる。いま、粒子の運動エネルギーは極めて小さいとして無視すれば、凝集するための条件は次のように設定することができる。

$$V_E + V_A \leq 0, \quad d(V_E + V_A) / dH_0 = 0 \quad \text{----- (4)}$$

条件(4)より、表面電荷一定モデルについての凝集条件は次のようになる。

$$\frac{\epsilon a}{4} \left\{ 2\psi_1\psi_2 \ln \frac{1 + e^{-\kappa H_0}}{1 - e^{-\kappa H_0}} - (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln(1 - e^{-2\kappa H_0}) \right\} - \frac{A \kappa a}{6(\kappa H_0)} \leq 0 \quad \text{----- (5)}$$

$$\psi_2 = (-e^{\kappa H_0} \pm \sqrt{e^{2\kappa H_0} - \alpha}) \cdot \psi_1 \quad \text{----- (6)} \quad \text{ただし } \alpha = 1 - \left\{ A \kappa (e^{2\kappa H_0} - 1) / 3 \epsilon (\kappa H_0)^2 \psi_1^2 \right\}$$

ここで(6)式は(4)の条件のうち、 $d(V_E + V_A) / dH_0 = 0$ より求められたもので、ある κH_0 に対して ψ_2 が決定されたとき、 $(V_E + V_A)$ が極値を持つときの ψ_2 と κH_0 の関係を示している。したがって、 $(V_E + V_A)$ が極大値を有するところ κ 、 ψ_1 、 ψ_2 、 κH_0 を(6)式より求め、それらが(5)式を満足するようになる ψ_1 、 ψ_2 を逐次計算した。また、表面電位一定モデルについても、凝集条件は次式で与えられる。同様に逐次計算した。

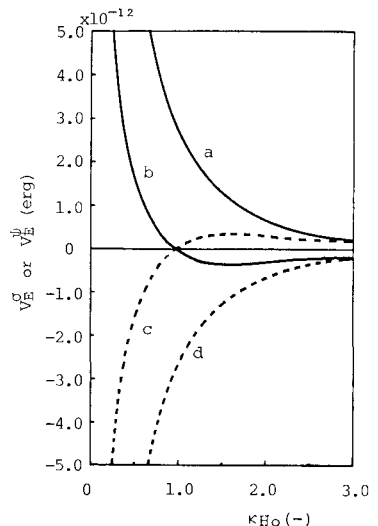


図-1 $V_E^{\hat{}}$ 、 V_E^{Ψ} と κH_0 の関係 ($a = 1.0 \mu m$, $\epsilon = 80.37$)

— $V_E^{\hat{}}$ (a. $\psi_1 = 2 mV, \psi_2 = 20 mV$
 b. $\psi_1 = -2 mV, \psi_2 = 20 mV$
 ---- V_E^{Ψ} (c. $\psi_1 = 2 mV, \psi_2 = 20 mV$
 d. $\psi_1 = -2 mV, \psi_2 = 20 mV$)

$$\frac{E_0 A}{4} \left\{ 2\psi_1 \psi_2 \ln \frac{1+e^{-\kappa H_0}}{1-e^{-\kappa H_0}} + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln(1-e^{-2\kappa H_0}) \right\} - \frac{A \kappa Q}{6(\kappa H_0)} \leq 0$$

$$\psi_2 = (e^{\kappa H_0} \pm \sqrt{e^{2\kappa H_0} - \beta}) \cdot \psi_1 \quad \text{--- (7)}$$

$$\text{ただし } \beta = 1 + \left\{ A \kappa (e^{2\kappa H_0} - 1) / 3 E (\kappa H_0)^2 \psi_1^2 \right\} \quad \text{--- (8)}$$

3. 表面電荷一定モデルによる凝集領域 (5) (6)式を計算して、 ψ_1 , ψ_2 の関係を κ をパラメータとして描いたものが図-2である。図は同じ κ について描かれた二本の曲線で囲まれた領域において凝集を満足することを示している。この図よりわかることは、①粒子、もしくは表面電位が同符号ばかりでなく、異符号であっても凝集しない領域が存在してくる。これは図-1に示したごとく、表面電荷一定条件下では表面電位が異符号であっても、ある距離のところから反発力の働くことを顕著に示している。②表面電位が異符号のとき、凝集しない領域は、 $|\psi_2/\psi_1|$ が大きいたとこに存在する。③ κ の増大に伴い凝集領域は拡張されてゆくが、その拡張の度合いも κ の増大に伴い、べき乗的に増大してゆく、などである。

4. 表面電荷一定モデルと表面電位一定モデルによる凝集領域の相違

(5), (6)式により表面電荷一定モデルの凝集領域を、また、(7), (8)式より表面電位一定モデルの凝集領域を、 κ をパラメータとして示したものが図-3である。また、表面電位が同符号のとき、電位比 $|\psi_2/\psi_1|$ をパラメータとして、凝集を満足する臨界の電位 $|\psi_{2c}|$ と $\log \kappa$ の関係を図-4に示した。これらの図よりわかることは、①表面電荷一定モデルの方が、より狭い凝集領域を与える。②表面電位が同符号の場合、両モデルの凝集条件を満足する表面電位の差は、電位比の大きい程、増大してゆき、③また、 $\log \kappa$ の大きい程、その差が大きい。④表面電荷一定モデルにおいては、片方の表面電位が0となっても、凝集条件を満足するもう一方の電位は限界値を有しており、異符号の場合に凝集領域が存在する。これに対して、表面電位一定モデルにおいては、異符号のときは必ず凝集してしまうことを示し、同符号のときでも片方の表面電位が0に近づくにつれて、凝集条件を満足するもう一方の表面電位は無限大に増大してゆく、などである。

5. おわりに 以上のように、二つのモデルの凝集領域に何ガワりの相違が認められたが、実際のう過においてどちらのモデルが適当であるかを決定するには、今後の詳細な実験による考察にゆだね、検討してゆきたい。

参考文献

- 1) 佐藤敦久、今野弘 急速通過における付着過程の機構に関する研究、第15回衛生工学研究討論会講演論文集、PP. 158~163, 1979.
- 2) 臼井進之助 凝集理論における二、三の問題点、表面 Vol. 12, No. 4, PP. 223 ~ 232, 1974.
- 3) 北原文雄、渡辺昌 界面電気現象—基礎、測定、応用—、共立出版、1972.

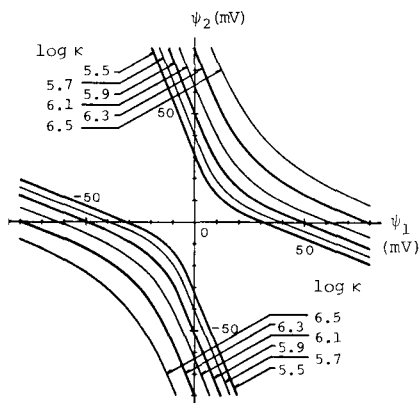


図-2 表面電荷一定モデルによる凝集条件を満足する表面電位の関係 (E=80.37, A=1.0×10⁻¹² ergの場合)

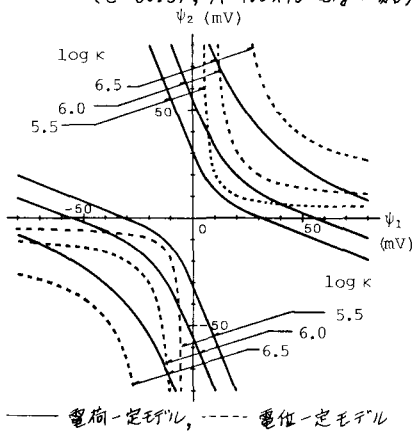


図-3 両モデルによる凝集条件を満足する表面電位の関係 (E=80.37, A=1.0×10⁻¹² ergの場合)

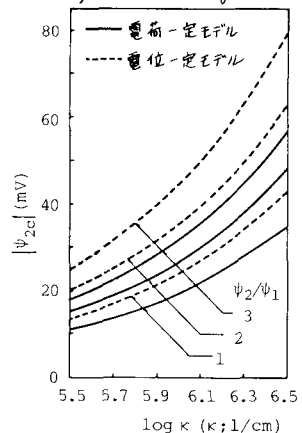


図-4 臨界表面電位とlog κの関係 (E=80.37, A=1.0×10⁻¹² erg)