河川湖沼の透視度改善技術に関する 2 成分帯電粒子分散系を 対象としたブラウン動力学シミュレーション*

田村 聡^{*1}, 種子 英児^{*2}, 佐藤 明^{*3}

Brownian Dynamics Simulations of a Dispersion Composed of Two Kinds of Charged Particles (For Development of a Sophisticated Technology to Improve the Visibility of Rivers and Lakes)

Satoshi TAMURA, Eiji TANEKO and Akira SATOH^{*3}

^{*3} Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University,
84-4, Ebinokuchi, Tsuchiya-aza, Yuri-honjo, 015-0055 Japan

In the present study, we treat the dirty (small) and the adsorbing (large) particles as charged and anti-charged spheres and investigate the behavior of these particles under the gravity field by means of Brownian dynamics simulations. As an interaction potential between these charged particles, we have employed the electrical interaction energy based on the electrical double layers formed around the particles. The large particles will adsorb small particles due to the electrical interaction during the translational Brownian motion and sediment under the gravity field toward the bottom surface of the simulation region. Hence, we have here discussed mainly the dependence of the adsorption rate on the particle diameter ratio, the volumetric fraction and the input amount of large particles. The main results obtained here are summarized as follows. Although putting a numerous number of large particles enhances the adsorption rate, the number of inefficient large particles that do not contribute to the adsorption performance increases. This implies that an adsorption performance becomes worse with the input amount of large particles from the viewpoint of the adsorption rate per unit input amount. If it is necessary to remove the dirty particles during a short period, adsorbing particles with larger diameter may be used, but in this case the number of dirty particles that remain without adsorption increases. If it is desirable to obtain a significant adsorption performance even if a long time period is necessitated, adsorbing particles with smaller diameter may be adopted. From these results, we understand that there is an optimal input amount of adsorption agents, for example, from a commercial point of view.

Key Words : Water Purification, Brownian Dynamics Simulation, Visibility of Rivers and Lakes, Dispersion, Charged Particle, Adsorption Rate

1. 緒 言

河川・湖沼の水質浄化はその水質汚染状況に応じて種々の方法が研究開発されている⁽¹⁾⁽⁹⁾。例えば、河川の自浄作用を促す曝気による方法⁽¹⁾⁽²⁾、活性炭やゼオライトなどに代表される吸着作用を有する材料を用いた吸着法⁽³⁾⁽⁴⁾、フィルター等を用いる汚染物質を除去するろ過法⁽⁵⁾、硫酸アルミニウムなどの凝集剤を用いて汚染物質を沈降させる凝集沈殿法⁽⁷⁾などが挙げられる。これらの方法を用いて水質の浄化を行う場合、化学的なアプローチが主であり、吸着剤や凝集剤、さらには浮遊物質の拡散現象や沈降現象といった物理的な観点からの検討があまりなされてこなかった。本研究においては、コロイド物理工学的な観点から、吸着法や凝集沈殿法といった、透視度悪化の原因の一つである浮遊物質を吸着・凝集させる物理的な方法について着目する。吸着・凝集沈殿法では、投入物質や浮遊物質の水中におけるランダム運動の挙動は吸着・凝集過程を支配している重要な要因の一つであり、詳細な物理的解明が必要となってくる。このような環境工学的な分野での現象解明はコロイド物理工学的な手法の新しい絶好の応用範囲であり、魅力的な研究展開が期待できる。水中に存在する粒子のブラウン運動と吸着・凝集との関係を解明することで、水質浄化を計る上での最適な吸着剤または凝集剤の特性、ならびに、効果

* 原稿受付 2012 年 10 月 9 日

^{*1} 秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科

^{*2} 元 秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科

^{*3} 正員, 秋田県立大学システム科学技術学部機械知能システム学科

(〒015-0055 秋田県由利本荘市土谷字海老ノ口 84-4)

E-mail: asatoh@akita-pu.ac.jp

的な投入量や投入方法などを提示することができ、より幅の広い見地の下で水質浄化のための技術開発に取り組むことができる。

本研究はコロイド物理学の環境工学への応用を念頭に置いているので、化学的な処理が必要な汚染状況や大型プラントでの汚染物質を除去するような著しい汚染状況を取り扱うのではなく、例えば、河川・湖沼の観光資源としての高価値化を阻害する要因を有する比較的軽微な悪化環境を対象とするものである。すなわち、本研究は河川・湖沼の透視度改善技術構築のためのコロイド物理学的な基礎研究を主眼としたものである。前報⁽¹⁰⁾では、透視度を阻害する汚濁粒子を捕獲沈降する吸着粒子の重力場中での挙動を、ブラウン動力学シミュレーションにより詳細に解明した。その研究においては、吸着粒子として、その表面や内部に無数の細孔および空孔を保持した多孔性材料を想定し、汚濁粒子を空孔に取り込むことで、汚濁粒子を取り除こうとする方法に着目する研究であった。しかしながら、汚濁粒子は通常帯電しているので、多孔質粒子の他に、反対電荷で帯電した粒子を用いて効果的に汚濁粒子を捕獲沈降させる方法を構築することは、より効果的な汚濁粒子除去方法を構築する上で非常に重要である。

そこで本研究では、両方とも帯電した汚濁物質粒子と捕獲粒子の2成分系のサスペンションを対象とし、重力場中での粒子の挙動を、ブラウン動力学法を適用したシミュレーションにより詳細に明らかにすることを目的とする。粒子間の相互作用としては、帯電粒子まわりに形成される電気2重層の影響を考慮した電氣的相互作用のエネルギーを考慮する。捕獲粒子はブラウン運動を行いながら、汚濁粒子を電氣的相互作用により吸着し、沈降していくことになるので、その吸着特性などを、捕獲粒子の特性や投入環境を種々に変えた条件下で解明することになる。

2. ブラウン動力学法

2・1 粒子モデル

図1に示すように、本研究においては、水中において帯電している汚濁物質を球状粒子でモデル化し、また、その汚濁物質と逆の電荷に帯電するような吸着剤物質も球状粒子でモデル化する。これらのモデルを帯電小粒子(charged small spherical particle)または小粒子、反対帯電大粒子(oppositely charged large spherical particle)または大粒子と呼ぶことにする。小粒子の直径を d_c 、質量を m_c とし、大粒子のそれらを d_o 、 m_o とする。以下特に断らない限り、小粒子に関しては下付き添字 c 、大粒子に関する量については下付き添字 o を付して表すことにする。2粒子間に働く相互作用のエネルギー V^R は、DLVO 理論およびヘテロ凝集理論による表式を用いる⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。さらに、コロイド粒子間には、粒子を構成する原子(分子)間に普遍的に作用する力から評価される van der Waals の相互作用のエネルギー V^A を考慮することになる⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。なお、この相互作用は粒子の電氣的な性質に由来するものではない。粒子間に作用する正味の相互作用のエネルギー V^{TOT} はこれらのエネルギーの和、すなわち、 $V^{TOT} = V^R + V^A$ となる。以下において DLVO 理論およびヘテロ凝集理論を概説する。

Fig.1 Particle model

2・2 DLVO 理論と電気 2 重層による相互作用のエネルギー

透視度を阻害する小粒子は通常負に帯電するが、小粒子の特性、例えば粒径分布や帯電状態さらには粒子形状などに関する詳細なデータは対象とする汚濁液に依存する。従って、ここではこれらの不確定要素に立ち入らず小粒子が単分散系で同一の帯電状態であるとする単純化したモデルを用いることで、コロイド界面化学の分野で十分確立した DLVO 理論およびテロ凝集理論を適用することにする。

帯電小粒子および反対帯電大粒子に作用する相互作用のエネルギーとして、DLVO 理論およびそれを拡張したヘテロ凝集理論を用いる⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。有名な DLVO 理論は同種(ホモ)粒子同士の相互作用に対する理論である。一方、ヘテロ凝集理論は DLVO 理論を異種(ヘテロ)粒子同士の相互作用の場合へと拡張したものであり、まず Derjaguin によって解析され、その後 Hogg ら⁽¹⁴⁾により実用的な式へと展開された。これらの理論により、電気 2 重層を有するコロイド粒子同士の重なりに基づくポテンシャル・エネルギーが得られることになる。

電気 2 重層の理論モデルはいくつか提唱されており、代表的なものを挙げると、Helmholtz によるヘルムホルツ 2 重層モデル、Gouy-Chapman による拡散 2 重層モデル、Stern によるシュテルン 2 重層モデルがある⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。DLVO 理論およびヘテロ凝集理論において用いられている電気 2 重層のモデルは、Gouy-Chapman により提唱された拡散 2 重層モデルである。このモデルでは、イオンは点電荷であり、表面近傍に存在するイオンは Boltzmann 分布に従っていると仮定し、溶媒は一定の誘電率の連続相として扱っている。このモデルを用いると平板近傍における電位分布は Poisson-Boltzmann 方程式により表すことができる。しかしながら、この方程式は非線形であるので、解析的に解くために Debye-Hückel 近似という近似を用いて線形近似を行っている。以下に、Derjaguin 近似により球状粒子同士の相互作用の場合の式を示す。

同種の球状粒子同士の場合、例えば帯電小粒子の場合の電気 2 重層による相互作用のエネルギー V_c^R の式は次のようになる⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。

$$V_c^R = 2\pi\epsilon a_c \psi_c^2 \ln[1 + \exp\{-\kappa(r - 2a_c)\}] \quad (1)$$

ただし、

$$\kappa = \sqrt{2000e^2 z^2 N_A C / (\epsilon k_B T)} \quad (2)$$

先に言及したように、下付き添字 c は帯電小粒子を表し、 c を o の添字に代えれば、反対帯電大粒子の式となる。これらの式において、 r は二つの粒子の中心間距離、 $\epsilon (= \epsilon_0 \epsilon_r)$ 、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は比誘電率) は溶媒の誘電率、 a_c は浮遊粒子の半径、 ψ_c は粒子の表面電位である。さらに、 κ は Debye パラメータ (または Debye-Hückel パラメータ) と呼ばれ、その逆数 $1/\kappa$ は電気 2 重層の厚さに相当し、 e は電気素量、 z はイオン価、 N_A はアボガドロ数、 C は電解質濃度、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。

さらに、異種の球状粒子同士の場合、すなわち帯電小粒子と反対帯電大粒子の場合の電気 2 重層による相互作用のエネルギー V_{c-o}^R (下付き添字 $c-o$ は帯電小粒子と反対帯電大粒子の相互作用を表すものとする) は、Hogg ら⁽¹⁴⁾により以下のように定式化されている。

$$V_{c-o}^R = \frac{\pi\epsilon a_c a_o (\psi_c^2 + \psi_o^2)}{a_c + a_o} \left\{ \frac{2\psi_c \psi_o}{\psi_c^2 + \psi_o^2} \ln \left[\frac{1 + \exp\{-\kappa(r - (a_c + a_o))\}}{1 - \exp\{-\kappa(r - (a_c + a_o))\}} \right] + \ln[1 - \exp\{-2\kappa(r - (a_c + a_o))\}] \right\} \quad (3)$$

2・3 van der Waals の相互作用のエネルギー

London は二つの原子(または分子)間に働く普遍的な引力について定式化した。この London-van der Waals 力 (または単に van der Waals 力とも呼ぶ) は短距離力であり、そのポテンシャル・エネルギーは原子間距離の 6 乗に反比例する。しかしながら、コロイド粒子は多数の原子から成り立っているので、異なる粒子に属する原子間に作用する力を加え合わせると、そのような力は遠方にまで作用することになる。Hamaker はこれを計算し、以下の式を提示した⁽¹¹⁾⁽¹³⁾。まず、同種粒子同士の相互作用の場合について、

$$V_c^A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a_c^2}{r^2 - 4a_c^2} + \frac{2a_c^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a_c^2}{r^2} \right) \right] \quad (4)$$

下付き添字 c を o の添字に代えれば、反対帯電大粒子の式となる。さらに、異種粒子同士の相互作用のエネルギー V_{c-o}^A は以下ようになる。

$$V_{c-o}^A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2a_c a_o}{r^2 - (a_c + a_o)^2} + \frac{2a_c a_o}{r^2 - (a_c - a_o)^2} + \ln \left(\frac{r^2 - (a_c + a_o)^2}{r^2 - (a_c - a_o)^2} \right) \right] \quad (5)$$

ここに A は Hamaker 定数であり、実際の計算においては実効 Hamaker 定数に置き換えられる。水中に存在する帯電浮遊粒子同士の相互作用に関する実効 Hamaker 定数を A_{13} とし、反対帯電粒子同士の実効 Hamaker 定数を A_{23} 、帯電小粒子と反対帯電大粒子の実効 Hamaker 定数を A_{123} とすれば、これらの実効 Hamaker 定数は以下の関係を有する。

$$A_{13} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2, \quad A_{23} = (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}})^2, \quad A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (6)$$

なお、下付き添字 3 は水に関する量、1 は帯電浮遊粒子に関する量、2 は反対帯電粒子に関する量であることを意味する。また、 A_{11} は帯電小粒子同士の相互作用のみを考慮した Hamaker 定数、 A_{22} は反対帯電大粒子同士のみを考慮した Hamaker 定数、 A_{33} は水の特性に関する Hamaker 定数である。これらの Hamaker 定数は各々の物質の特性ごとに固有のものであり、実験または理論的な計算により値が得られる。ほとんどのコロイド粒子の場合、Hamaker 定数は通常約 $10^{-20} \sim 10^{-19}$ [J] のオーダーの値となる。

2・4 粒子の運動方程式

帯電小粒子と反対帯電大粒子は、系内においてどちらもブラウン運動を行っている。従って、これらの粒子の運動をシミュレートするには、ブラウン動力学法⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾を適用する必要がある。なお、以下に示す諸量においては、先に言及したように、帯電小粒子 i に関する量を下付き添字 c 、反対帯電大粒子 j に関する量を下付き添字 o を付して表す。

ブラウン運動による粒子同士の接触が現象の重要な支配要因なので、本研究では粒子の回転運動は無視し、並進運動のみを扱うことにする。帯電小粒子 i と反対帯電大粒子 j の運動方程式は次に示すランジュバン方程式により記述できる⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。

$$m_c \frac{d\mathbf{v}_{ci}}{dt} = -\xi_c \mathbf{v}_{ci} + \mathbf{F}_{ci}^P + \mathbf{F}_{ci}^B, \quad m_o \frac{d\mathbf{v}_{oj}}{dt} = -\xi_o \mathbf{v}_{oj} + \mathbf{F}_{oj}^P + \mathbf{F}_{oj}^B \quad (7)$$

ここに、 m_c 、 m_o は粒子の質量、 t は時間、 ξ_c 、 ξ_o は摩擦係数であり、直径 d_c 、 d_o の球状粒子の場合、ストークスの抵抗法則により $\xi_c = 3\pi\eta d_c$ 、 $\xi_o = 3\pi\eta d_o$ となる。ここに η は母液の粘度である。さらに、 $\mathbf{v}_{ci}$ 、 $\mathbf{v}_{oj}$ は粒子の速度ベクトル、 $\mathbf{F}_{ci}^P$ 、 $\mathbf{F}_{oj}^P$ は他の粒子から作用する力と外力(本研究では重力および浮力)の和、 $\mathbf{F}_{ci}^B$ 、 $\mathbf{F}_{oj}^B$ は粒子のブラウン運動に起因するランダム力である。

コロイド分散系の場合、通常式(7)の左辺の慣性項は省略でき、次に示す方程式に帰着する。

$$\mathbf{v}_{ci} = \frac{1}{\xi_c} (\mathbf{F}_{ci}^P + \mathbf{F}_{ci}^B), \quad \mathbf{v}_{oj} = \frac{1}{\xi_o} (\mathbf{F}_{oj}^P + \mathbf{F}_{oj}^B) \quad (8)$$

式(8)より Δt 時間後の粒子位置を記述する差分方程式が次のように得られる⁽¹⁵⁾⁽¹⁷⁾。

$$\mathbf{r}_{ci}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{ci}(t) + \frac{1}{\xi_c} \Delta t \mathbf{F}_{ci}^P + \Delta \mathbf{r}_{ci}^B, \quad \mathbf{r}_{oj}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{oj}(t) + \frac{1}{\xi_o} \Delta t \mathbf{F}_{oj}^P + \Delta \mathbf{r}_{oj}^B \quad (9)$$

式(9)に現れた諸量は次のとおりである。 $\Delta \mathbf{r}_{ci}^B$ 、 $\Delta \mathbf{r}_{oj}^B$ はランダム変位で、次の確率特性を有する。

$$\langle \Delta \mathbf{r}_{ci}^B \rangle = 0, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_{oj}^B \rangle = 0, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_{ci}^B \Delta \mathbf{r}_{ci}^B \rangle = 2 \frac{k_B T}{\xi_c} \Delta t \mathbf{I}, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_{oj}^B \Delta \mathbf{r}_{oj}^B \rangle = 2 \frac{k_B T}{\xi_o} \Delta t \mathbf{I} \quad (10)$$

ここに、 $\mathbf{I}$ は単位テンソル、 $\langle \dots \rangle$ は統計平均を意味する。

$\mathbf{F}_{ci}^P$, $\mathbf{F}_{oj}^P$ は粒子に作用する力で、前述の力の和で表される。

$$\mathbf{F}_{ci}^P = \mathbf{F}_{ci}^G + \mathbf{F}_{ci}^{TOT} = \mathbf{F}_{ci}^G + \sum (\mathbf{F}_{ci}^R + \mathbf{F}_{ci}^A + \mathbf{F}_{ci-oj}^R + \mathbf{F}_{ci-oj}^A), \quad \mathbf{F}_{oj}^P = \mathbf{F}_{oj}^G + \mathbf{F}_{oj}^{TOT} = \mathbf{F}_{oj}^G + \sum (\mathbf{F}_{oj}^R + \mathbf{F}_{oj}^A + \mathbf{F}_{oj-ci}^R + \mathbf{F}_{oj-ci}^A) \quad (11)$$

これら2式の右辺第1項の $\mathbf{F}_{ci}^G$, $\mathbf{F}_{oj}^G$ は各々の粒子に作用する重力と浮力に基づく力であり、右辺第2項の $\mathbf{F}^{TOT}$ ($= -\partial V^{TOT} / \partial \mathbf{r}$)はDLVO理論およびヘテロ凝集理論に基づく各粒子に作用する力の和である。

まず、 $\mathbf{F}_{ci}^G$, $\mathbf{F}_{oj}^G$ の表式は次のようになる。

$$\mathbf{F}_{ci}^G = m_c \mathbf{g} - \rho_f V_c \mathbf{g}, \quad \mathbf{F}_{oj}^G = m_o \mathbf{g} - \rho_f V_o \mathbf{g} \quad (12)$$

ここに、 $\mathbf{g}$ ($= |\mathbf{g}|$)は重力加速度、 V_c , V_o は粒子の体積、 ρ_f は流体の密度である。

さらに、 $\mathbf{F}^R$, $\mathbf{F}^A$ については以下のように表せる。帯電小粒子間同士の粒子間力は次のようになる。

$$\mathbf{F}_{ci}^R = 2\pi\epsilon\alpha_c\psi_c^2\kappa t \frac{\exp[-\kappa(r-2a_c)]}{1+\exp[-\kappa(r-2a_c)]}, \quad \mathbf{F}_{ci}^A = \frac{A_{13}}{6} t \left[-\frac{4a_c^2 r}{(r^2-4a_c^2)^2} - \frac{4a_c^2}{r^3} + \frac{2r}{r^2-4a_c^2} - \frac{2}{r} \right] \quad (13)$$

反対帯電大粒子間の粒子間力は次のようになる。

$$\mathbf{F}_{oj}^R = 2\pi\epsilon\alpha_o\psi_o^2\kappa t \frac{\exp[-\kappa(r-2a_o)]}{1+\exp[-\kappa(r-2a_o)]}, \quad \mathbf{F}_{oj}^A = \frac{A_{23}}{6} t \left[-\frac{4a_o^2 r}{(r^2-4a_o^2)^2} - \frac{4a_o^2}{r^3} + \frac{2r}{r^2-4a_o^2} - \frac{2}{r} \right] \quad (14)$$

帯電小粒子と反対帯電大粒子間の相互作用は次のように書ける。

$$\mathbf{F}_{ci-oj}^R = 2\kappa t \frac{\pi\epsilon\alpha_c\alpha_o(\psi_c^2+\psi_o^2)}{a_c+a_o} \left\{ \frac{\psi_c\psi_o}{\psi_c^2+\psi_o^2} \cdot \frac{2\exp[-\kappa(r-(a_c+a_o))]}{1-\exp[-2\kappa(r-(a_c+a_o))]} - \frac{\exp[-2\kappa(r-(a_c+a_o))]}{1-\exp[-2\kappa(r-(a_c+a_o))]} \right\} \quad (15)$$

$$\mathbf{F}_{ci-oj}^A = \frac{A_{123}}{6} t \left[-\frac{4a_c\alpha_o r}{\{r^2-(a_c+a_o)^2\}^2} - \frac{4a_c\alpha_o r}{\{r^2-(a_c-a_o)^2\}^2} + \frac{2r}{r^2-(a_c+a_o)^2} - \frac{2r}{r^2-(a_c-a_o)^2} \right] \quad (16)$$

ここに、 $t = \mathbf{r}/r$ である。また、相互作用を行う粒子の相対位置ベクトルである $\mathbf{r}$ は、例えば帯電小粒子 i および反対帯電大粒子 j の相互作用を考える場合は $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ となる。

2・5 無次元化法

シミュレーションにおいては、有次元量の支配方程式を適切な代表値を用いて無次元量の支配方程式に変換するのが通常である。この諸量の無次元化に際しては、帯電小粒子に関する量を基準として、次のような代表値を用いて無次元化する。距離の代表値として $2a_c (=d_c)$ 、エネルギーの代表値として $k_B T$ 、力は $k_B T / 2a_c$ 、速度は $k_B T / 12\pi\eta a_c^2$ 、時間は $24\pi\eta a_c^3 / k_B T$ を代表値とする。これらの代表値を用いると、前項の有次元量で表された方程式は次のような無次元量の方程式に書き換えることができる。なお上付き添字*は無次元量を表すものとする。

粒子位置に関しては次のように書ける。

$$\mathbf{r}_{ci}^*(t^* + \Delta t^*) = \mathbf{r}_{ci}^*(t^*) + \Delta t^* \mathbf{F}_{ci}^{P*} + \Delta \mathbf{r}_{ci}^{B*}, \quad \mathbf{r}_{oj}^*(t^* + \Delta t^*) = \mathbf{r}_{oj}^*(t^*) + \frac{1}{R_d} \Delta t^* \mathbf{F}_{oj}^{P*} + \Delta \mathbf{r}_{oj}^{B*} \quad (17)$$

粒子に作用する力の無次元表示は次のようになる。なお、重力が作用する方向を示す単位ベクトルを $\hat{\mathbf{g}}$ とする。

$$\mathbf{F}_{ci}^{G*} = R_G \hat{\mathbf{g}} - \rho_f^* R_G \hat{\mathbf{g}}, \quad \mathbf{F}_{oj}^{G*} = m_o^* R_G \hat{\mathbf{g}} - \rho_f^* R_G R_d^3 \hat{\mathbf{g}} \quad (18)$$

$$\mathbf{F}_{ci}^{R*} = R_E \kappa^* t^* \frac{\exp[-\kappa^*(r^*-1)]}{1+\exp[-\kappa^*(r^*-1)]}, \quad \mathbf{F}_{oj}^{R*} = R_E R_d R_\psi^2 \kappa^* t^* \frac{\exp[-\kappa^*(r^*-R_d)]}{1+\exp[-\kappa^*(r^*-R_d)]} \quad (19)$$

$$\mathbf{F}_{cl}^{A*} = \frac{R_{w11}}{6} \mathbf{t}^* \left[-\frac{r^*}{(r^{*2}-1)^2} - \frac{1}{r^{*3}} + \frac{2r^*}{r^{*2}-1} - \frac{2}{r^*} \right], \quad \mathbf{F}_{oj}^{A*} = \frac{R_{w22}}{6} \mathbf{t}^* \left[-\frac{R_d^2 r^*}{(r^{*2}-R_d^2)^2} - \frac{R_d^2}{r^{*3}} + \frac{2r^*}{r^{*2}-R_d^2} - \frac{2}{r^*} \right] \quad (20)$$

$$\mathbf{F}_{ci-oj}^{R*} = \frac{R_d}{1+R_d} R_E \kappa^* \mathbf{t}^* \left\{ R_\psi \frac{2 \exp[-\kappa^*(r^*-(1+R_d)/2)]}{1-\exp[-2\kappa^*(r^*-(1+R_d)/2)]} - (1+R_\psi^2) \frac{\exp[-2\kappa^*(r^*-(1+R_d)/2)]}{1-\exp[-2\kappa^*(r^*-(1+R_d)/2)]} \right\} \quad (21)$$

$$\mathbf{F}_{ci-oj}^{A*} = \frac{R_{w12}}{6} \mathbf{t}^* \left[-\frac{R_d r^*}{\{r^{*2}-(\frac{1+R_d}{2})^2\}^2} - \frac{R_d r^*}{\{r^{*2}-(\frac{1-R_d}{2})^2\}^2} + \frac{2r^*}{r^{*2}-(\frac{1+R_d}{2})^2} - \frac{2r^*}{r^{*2}-(\frac{1-R_d}{2})^2} \right] \quad (22)$$

さらに、ランダム変位の確率特性については以下のように無次元化できる。

$$\langle \Delta \mathbf{r}_{cl}^{B*} \rangle = 0, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_{oj}^{B*} \rangle = 0, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_{cl}^{B*} \Delta \mathbf{r}_{cl}^{B*} \rangle = 2\Delta t^* \mathbf{I}, \quad \langle \Delta \mathbf{r}_{oj}^{B*} \Delta \mathbf{r}_{oj}^{B*} \rangle = 2\frac{1}{R_d} \Delta t^* \mathbf{I} \quad (23)$$

以上の式に現れた無次元パラメータは次のとおりである。粒径比は $R_d = d_o/d_c$ 、表面電位の比は $R_\psi = \psi_o/\psi_c$ 、熱エネルギーに対する帯電小粒子の電位(電氣的位置エネルギー)の大きさは $R_E = 2\pi\epsilon a_c \psi_c^2/k_B T$ 、熱エネルギーに対する重力の大きさは $R_G = 2a_c m_c g/k_B T$ の記号で表している。熱エネルギーに対する Hamaker 定数の大きさ R_w は、帯電小粒子間、反対帯電大粒子間、帯電小粒子と反対帯電大粒子間の相互作用の場合について、それぞれ、 $R_{w11} = A_{13}/k_B T$ 、 $R_{w22} = A_{23}/k_B T$ 、 $R_{w12} = A_{123}/k_B T$ で表される。また、質量比 $m_o^* = m_o/m_c$ は、粒径比 R_d と密度比 $R_{dens} = \rho_o/\rho_c$ (ρ_o は反対帯電大粒子の粒子密度、 ρ_c は帯電小粒子の粒子密度)との間に $m_o^* = R_{dens} \cdot R_d^3$ の関係がある。さらに、 ρ_f^* は帯電小粒子と流体の密度比であり、 $\rho_f^* = \rho_f/\rho_c$ である。

3. シミュレーションのための諸量の設定

粒子の初期配置は図2のように設定し、重力はy軸の負の方向に取り、シミュレーション領域は直方体とする。具体的には、鉛直方向の長さ L_y^* を他の辺より長くし、領域の大きさ (L_x^*, L_y^*, L_z^*) を $L_x^* = L_z^*$ 、 $L_y^* = 2L_x^*$ のように設定する。シミュレーション領域の大きさは常に一定とし、帯電小粒子と反対帯電大粒子の配置される領域を分け反対帯電大粒子をシミュレーション領域上部に、帯電小粒子をそれ以外の領域に、両粒子ともに乱数を用いてランダムに配置する。実際的水中においては、反対帯電大粒子の投下時、その配置領域が完全に汚濁粒子と隔てられているわけではないが、反対帯電大粒子が沈降とともにどのように帯電小粒子を吸着していくかを評価するこ

Fig.2 Example of the initial position of particles for $R_d=10$ and $b^{(th)}=20$

Table 1 Material quantities

	Charged suspended particles		Oppositely charged particles	
Particle diameter : d_c, d_o	0.6 [μm]	^{sources} (20)	$5d_c \sim 20d_c$	
Particle density : ρ_c, ρ_o	2.68×10^3 [kg/m^3]	(21)	2.70×10^3 [kg/m^3]	(21)
Surface potential ($\equiv$ Zeta potential) : ψ_c, ψ_o	-12 [mV]	(22)	30 [mV]	(22)
Ionic valency	1			
Hamaker constant : A_{12}, A_{23}	3.1×10^{-20} [J]	(23)	1.5×10^{-20} [J]	(23)
Hamaker constant : A_{123}	2.2×10^{-20} [J]			

とが本研究の目的であるので、このような理想化した領域分割を初期状態として仮定する。帯電小粒子を吸着し沈降させるために投入される大粒子の量は配置される幅(厚さ) $b^{(th)}$ とその体積分率 $\phi^{(th)}$ で規定される。小粒子を効率的に吸着する大粒子の体積分率 $\phi^{(th)}$ は種々の要因に左右されるが、現実的な河川・湖沼の透視度改善技術構築を念頭に置いた場合、 $\phi^{(th)}=0.01 \sim 0.3$ に設定するのは妥当なことと思われる。帯電小粒子に関しては、現実的な小粒子の体積分率 ϕ_{vss} を与えれば、採用したシミュレーション領域の体積と体積分率との積より、シミュレーションで必要な小粒子の数 N_{ss} を規定することができる。本シミュレーションを実行するには数多くの値を設定する必要があるため、ある程度現実的な値に限定して、議論すべき吸着現象に及ぼす要因を限定せざるを得ない。

小粒子および大粒子の粒子数と体積分率の設定手順は次のようになる。まず、帯電小粒子の個数 N_{ss} と体積分率 ϕ_{vss} を設定して、シミュレーション領域全体の大きさを決定する。本研究では特に断らない限り $N_{ss}=1000$ 、 $\phi_{vss}=0.001$ としている。投入する反対帯電大粒子の厚さを $b^{(th)}=20$ と固定し、 $\phi^{(th)}$ のみをパラメータとして与えることとする。つまり、種々のパラメータの変化に対しても、反対帯電大粒子の初期配置領域における配置厚さは一定となる。

次に、無次元パラメータ等の設定方法について述べる。無次元パラメータは実際に存在する物質の物性値を参考にして決定する。帯電小粒子は粘土鉱物であるカオリナイトの物性値を参考にする。このカオリナイトは水処理の分野⁽⁸⁾⁽⁹⁾において標準的に使用されている濁質成分である。反対帯電粒子は、鹿沼土などの火山灰などに含まれている、粘土鉱物の一種であるアロフェンの物性値を基にする⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾。カオリナイトは一般的に、水中において負に帯電し、アロフェンは水中において正に帯電することがわかっている。参考にする物性値⁽²⁰⁾⁽²³⁾を表1に示す。この表を参考にすると、無次元パラメータは以下のように設定することができる。 $R_d=10 \sim 20$ 、 $R_G=0.441$ 、 $R_E=47.7$ 、 $R_{w11}=7.7$ 、 $R_{w22}=3.7$ 、 $R_{w12}=5.3$ 、 $R_w=-2.5$ 、 $\kappa^*=13.9$ となる。ここに、 κ^* の計算において電解質濃度は $C=10^{-4}$ [mol/l]とし、カオリナイトおよびアロフェンの表面電位はゼータ電位の値を用いた。さらに、他のパラメータは $R_{dens}=1.01$ 、 $\rho_f^*=0.373$ と設定できる。時間きざみ Δt^* は予備計算より $\Delta t^*=0.00005$ と十分短い値を用いている。境界条件として、 x, z 軸方向については周期境界条件を設定し、 y 軸方向については鏡面(弾性)反射を用いる。

なお、次節以後で示す結果の有次元量への適用を容易にするために、前節で示した代表値の値を示すことにする。距離の代表値は $0.6 [\mu\text{m}]$ 、時間の代表値は $0.50 [\text{s}]$ ならびに速度の代表値は $1.20 [\mu\text{m/s}]$ となり、本研究ではこれらのオーダー付近の物理現象を対象としていることになる。

4. 結果と考察

4・1 吸着沈降過程

まず、反対帯電大粒子の直径 d_o と帯電小粒子の直径 d_c の比である $R_d=d_o/d_c$ の沈降現象への影響を検討す

る。大粒子の厚さを $b^{(th)}=20$ 、体積分率を $\phi^{(th)}=0.25$ とした場合のスナップショットの結果を図3に示す。図3(a)は粒子径比を $R_d=15$ とした場合、図3(b)は $R_d=10$ とした場合の結果である。スナップショットにおいては、大粒子(反対帯電粒子)に吸着した小粒子(帯電浮遊粒子)の色を変化させて表示することで、吸着状況をわかりやすくしている。なお、図3(a),(b)のどちらの場合も $\phi^{(th)}$ 、 $b^{(th)}$ の値は同一であるので、粒径比が小さくなる、つまり、大粒子の粒径が小さくなれば、大粒子の個数はそれに応じて増加することに注意されたい。

スナップショットより、図3(a),(b)のどちらの場合も、大粒子は時間の経過とともにその表面に小粒子をより多く吸着し沈降していくことがわかる。また、大粒子の粒径が小さい方がより多くの小粒子を吸着することが見て取れる。図3(b)の $R_d=10$ と粒径が小さい大粒子の場合でも、吸着されずに浮遊している小粒子がまだかなり残っている。図3(a),(b)に共通する粒子の吸着特性をより詳しく見てみる。その特徴として、大粒子が沈降する過程において、小粒子は大粒子との接触点でまず吸着され、大粒子が沈降するにつれて小粒子は大粒子の表面を滑るようにより上部へと移動するようになる。これは次のように説明できる。沈降の過程においては、まず、大粒子と吸着された小粒子は一緒に沈降しようとするが、大粒子は小粒子よりも重いのでより早く沈降しようとし、一方小粒

Fig.3 Sedimentation process with adsorption of charged small particles for $b^{(th)}=0.25$ and $\phi^{(th)}=0.25$:

(a) $R_d=15$ and $R_d=10$

子の沈降は大粒子よりも遅い。しかしながら、大粒子に捕獲された小粒子は大粒子からの引力により自由な運動が束縛されているので、大粒子の表面を滑るようにして上側に移動することで沈降を遅らせようとする。大粒子の上部表面付近まで到達した小粒子はさらなる粒子表面上の移動の余地はないので、大粒子からの引力により大粒子と一緒に沈降することになる。そのため、沈降の過程および沈降終了後間もないスナップショットを見ると、大粒子上部表面に小粒子が多く吸着されていることが観察できる。以上が大粒子の上部表面付近に小粒子が多く見られる理由である。また、沈降途中の $t^*=5$ と沈降後の $t^*=15$ でのスナップショットを比較すると、さらに興味深い特長を把握することができる。すなわち、大粒子がシミュレーション領域の底面へと沈降して十分に時間が経過したスナップショットである $t^*=15$ を見ると、小粒子の $t^*=5$ の場合と比較して大粒子の表面にかなり拡散した分布となっていることがわかる。これは大粒子の底面到達後は小粒子が大粒子の上部表面に限定される必要なくなるため、小粒子の浮力にもよるが、時間とともにある程度大粒子の表面上を拡散することによるものである。

4・2 吸着率の時間変化

本項では大粒子による小粒子の吸着特性を定量的に議論するために、吸着率の時間変化に着目する。 N_{ss} を小粒子の初期状態での個数、 $N^{(ads)}$ を大粒子の表面に吸着された小粒子の個数とすれば、吸着率として $N^{(ads)} / N_{ss}$ で定義する。図4は図3のスナップショットで示した $R_d=10, 15$ に加え、 $R_d=20$ の場合の吸着率(百分率)の時間変化を示したものである。ただし、大粒子の厚さを $b^{(th)}=20$ 、大粒子の体積分率を $\phi^{(th)}=0.25$ と設定した結果である。

図4から、どの大粒子の直径の場合も、時間とともに吸着率が上昇して行くことがわかる。ただし、粒径比が小さくなるほど、吸着率の上昇期間が長くなり、最終的に大きな吸着率の値が得られることがわかる。このような特徴が得られる理由は次のとおりである。小さな粒径の大粒子は、より活発にブラウン運動を行いながら、重力の影響下でも、より長時間液体中にとどまり、その分小粒子を吸着する割合が高くなることによるものである。すなわち、下面に沈降する前に、より長時間ブラウン運動を行うことにより、小粒子と接触する機会が増すからである。図4の吸着特性の共通の特長は次のように理解できる。まず、大粒子の沈降開始直後はまわりに十分な小粒子が存在するために吸着率が急激に上昇し、沈降が進むにつれまわりの小粒子の数が減少するために吸着率の上昇が緩やかになり、大粒子が下面に到達するとそれ以上小粒子を吸着しなくなる。 $R_d=10$ の場合の曲線が、大粒子が下面に到達後吸着率がなだらかに一定値に落ち着くのは、下面到達後もある程度ブラウン運動し、下面から離れたり接触したりを繰り返しているためである。

Fig.4 Time variation of the adsorption rate for $\phi^{(th)}=0.25$ and $b^{(th)}=20$

以上の結果から次のような結論が導ける。大粒子も浮遊している限り透視度を阻害することを考慮すると、もし短時間で小粒子の吸着がある程度必要な場合には、大きな粒径の大粒子を用いればよい。ただしこの場合、吸着されずに残ってしまう小粒子の数は多くなる。たとえ時間が掛かっても大きな吸着効果を得たいならば、粒径の小さな大粒子を用いればよい。この場合は、前者の場合よりも、多くの小粒子を吸着することができる。以上のように、河川・湖沼の透視度を改善するためには、その要求要因によって、捕獲粒子の粒径や投入量を決めることになる。次項において、その投入量を決めるために有用な結果の議論をする。

4・3 吸着率に及ぼす捕獲粒子の投入量の影響

最後に、浮遊粒子を吸着する捕獲粒子の投入量の最適値の知見を得るために、吸着率に及ぼす大粒子の投入量の影響を検討する。すなわち、粒径比 R_d 、大粒子の配置厚さ $b^{(th)}$ を一定にし、大粒子の体積分率を種々に変えて得た吸着率の時間変化の結果を検討する。このように体積分率の影響を見ることで、大粒子がどの程度小粒子を有効に吸着するかを論じることができる。以下に示す結果は、粒径比を $R_d=10$ 、大粒子の厚さを $b^{(th)}=20$ と取って得た結果である。

Fig.5 Time variation of the adsorption rate for $R_d=10$ and $b^{(th)}=20$

Fig.6 Distribution of the number of large particles adsorbing small particles with the number in the abscissa for $\phi^{(th)}=0.10$ and 0.15

Fig.7 Distribution of the number of large particles adsorbing small particles with the number in the abscissa for $\phi^{(th)}=0.20$ and 0.25

Fig.8 Distribution of the number of large particles adsorbing small particles with the number in the abscissa for $\phi^{(th)}=0.30$

大粒子の体積分率を $\phi^{(h)}=0.10\sim0.30$ と幅広く取って得た吸着率の時間変化を図5に示す。図5より、体積分率を変化させても吸着率が一定となる時間はほぼ変わらないが、体積分率が大きいほどより大きな吸着率を得ることがわかる。これは体積分率が大きいほど投入する大粒子の数が増すので、十分理解できる特性である。しかしながら、大粒子の体積分率を増加させるほど、吸着率は大きくなるとはいえ、その効果は鈍化することが見て取れる。すなわち、投入する大粒子の量の最適値があることを示唆している。ゆえに、以下において、大粒子の投入量の最適値を議論するために、小粒子の吸着個数について検討する。

図6は大粒子の体積分率を $\phi^{(h)}=0.10, 0.15$ の2通りに取った場合に対して、大粒子が何個小粒子を吸着したかを表す分布である。すなわち、吸着された小粒子の数を横軸に取り、横軸の数の小粒子を吸着した大粒子の数を縦軸に取っている。右上に分布があるほど良い吸着効率を示し、左下に分布があるほど吸着効率が悪いことを意味する。同様の分布図を、体積分率 $\phi^{(h)}=0.20, 0.25$ に対して図7に、体積分率 $\phi^{(h)}=0.30$ に対して図8に示す。図6の体積分率が小さい場合は、データが右側にずれて分布しているので、各大粒子が多くの小粒子を吸着していることがわかる。すなわち、小粒子を吸着せず無駄に沈降する大粒子がなく、大粒子が効率的に作用していることがわかる。図7の体積分率が増した場合、データが左側にも多く現れるようになり、特に左下の方にデータが現れるようになる。これは小粒子をほとんど吸着しない大粒子が存在するようになることを意味する。さらに体積分率が増した図8の場合になると、左側の領域に現れるデータが一層顕著になり、少なからずの大粒子が小粒子をほとんど吸着しないか数個の小粒子を吸着するのみで、小粒子の吸着に関して有効に働かないことがわかる。言い換えると、投入する大粒子の量を増やしても、小粒子を吸着しない大粒子が増すだけで、非効率になることになる。このように、投入粒子の量には経済的な面などを考慮した最適値が存在することがわかる。

5. 結 言

帯電した汚濁物質粒子(小粒子)と反対に帯電した捕獲粒子(大粒子)の2成分系のサスペンションを対象に、重力場中での粒子の挙動に関してブラウン動力学シミュレーションを行うことにより、大粒子の吸着特性の検討を行った。粒子間の相互作用としては、帯電粒子まわりに形成される電気2重層の影響を考慮した電氣的相互作用のエネルギーを考慮している。大粒子はブラウン運動を行いながら、小粒子を電氣的相互作用により吸着し、沈降していくことになるので、その吸着特性を、投入する大粒子と浮遊する小粒子の粒径比や大粒子の投入量などを種々に変えた条件下で検討した。なお、本研究は概ね粒子径がミクロン・オーダー前後のブラウン運動の影響が生じるような粒子サスペンションを対象としている。得られた主な結果を要約すると以下の通りとなる。大粒子が沈降する過程において、小粒子は大粒子との接触点でまず吸着され、大粒子が沈降するにつれて小粒子は大粒子の表面を滑るように上部へと移動するようになる。大粒子がシミュレーション領域の底面へと到達すると、小粒子は時間とともにある程度大粒子の表面上を拡散する。粒径比が小さくなるほど、小粒子の吸着は長時間持続し大きな吸着率が得られる。これは、小さな粒径の大粒子は、より活発にブラウン運動を行いながら、重力の影響下でも、より長時間液体中にとどまり、その分小粒子を吸着する割合が高くなることによるものである。粒径比に依存しない吸着特性の特長は次のようである。まず、大粒子の沈降開始直後はまわりに十分な小粒子が存在するために吸着率が急激に上昇し、沈降が進むにつれまわりの小粒子の数が減少するために吸着率の上昇が緩やかになり、大粒子が下面に到達するとそれ以上小粒子を吸着しなくなる。大粒子を多く投入すると吸着率は上昇するが、投入する量が増えるほど小粒子を吸着せず無駄に沈降する大粒子が生じ始め、投入量に対する吸着率という観点からすると効率が悪くなる。以上の結果から次のような結論が導ける。もし短時間で小粒子の吸着がある程度必要な場合には、大きな粒径の大粒子を用いればよい。ただしこの場合、吸着されずに残ってしまう小粒子の数は多くなる。たとえ時間が掛かっても大きな吸着効果を得たいならば、粒径の小さな大粒子を用いればよい。この場合は、前者の場合よりも多くの小粒子を吸着することができる。以上のように、河川・湖沼の透視度を改善するためには、経済的な要求要因などによって、捕獲粒子の粒径や投入量を決めることになる。

文 献

- (1) Okai, T., Sasada, Y., Komino, S., and Tanaka, S., "Improvement of Water Quality and Control of Blue-Green Algae Growth

- by Aeration”, *Annual Report of Kagawa Prefectural Research Institute for Environmental Sciences and Public Health*, Vol.6, (2007), pp.29-36.
- (2) 高崎みつる, “湖沼の曝気による直接浄化”, 用水と排水, Vol.32, (1990), pp.668-675.
- (3) Ismadji, S., and Bhatia, S. K., “Characterization of Activated Carbons Using Liquid Phase Adsorption”, *Carbon*, Vol. 39, No. 8 (2001), pp.1237-1257.
- (4) Gauden, P. A., Terzyk, A. P., and Kowalczyk, P., “Some Remarks on the Calculation of the Pore Size Distribution Function of Activated Carbons”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 300, (2006), pp.453-474.
- (5) Takami, Y., Murayama, N., Ogawa, K., Yamamoto, H., and Shibata, J., “Water Purification of Zeolite Synthesized from Coal Fly Ash”, *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, Vol. 116, (2000), pp.789-794.
- (6) 今村則子, 吉澤昭仁, 坂井正機, “低濁度原水の直接ろ過による浄水処理”, 用水と排水, Vol.47, No.9 (2005), pp.793-799.
- (7) Adachi, Y., Tanaka, Y., and Ooi, S., “The Structure of a Kaolinite Floc Coagulated with Aluminium Salt”, *Transaction of the Agriculture Engineering Society, Japan*, Vol. 67, (1999), pp.593-599.
- (8) 菅原正孝 監修, 水浄化技術の最新動向 (地球環境シリーズ) (2011), シーエムシー出版.
- (9) 本橋敬之助, 水質浄化マニュアル(技術と実例) (2001), 海文堂.
- (10) 佐藤明, 種子英児, “浮遊粒子と吸着剤粒子からなる2粒子分散系のブラウン動力学シミュレーション”, 日本機械学会論文集B編, Vol. 75, No.750 (2009), pp. 276-283.
- (11) 北原文雄, 渡辺昌 編修, 界面電気現象(基礎・測定・応用) (1972), 共立出版.
- (12) 北原文雄, 界面・コロイド化学の基礎 (1994), 講談社サイエンティック.
- (13) 立花太郎, 目黒謙次郎, 北原文雄, 森本哲雄, 渡辺昌, 吉澤邦夫, 妹尾学, コロイド化学(その新しい展開) (1981), 共立出版.
- (14) Hogg, R., Healy, T. W., and Fuerstenau, D. W., “Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions”, *Transactions of the Faraday Society*, Vol.62, (1996), pp.1638-1651.
- (15) Satoh, A., *Introduction to Molecular-Microsimulation of Colloidal Dispersions* (2003), Elsevier Science.
- (16) 佐藤明, HOW TO 分子シミュレーション (分子動力学法, モンテカルロ法, ブラウン動力学法, 散逸粒子動力学法) (2004), 共立出版.
- (17) Satoh, A., *Introduction to Practice of Molecular Simulation (Molecular Dynamics, Monte Carlo, Brownian Dynamics, Lattice Boltzmann and Dissipative Particle Dynamics)* (2010), Elsevier.
- (18) 柏井条介, 結城和宏, “天然凝集材(アロフェン)の濁質凝集効果”, ダム技術, No. 239 (2006), pp.20-28.
- (19) 海野仁, 箱石憲昭, “天然凝集材アロフェンを用いた貯水池濁水凝集実験”, ダム技術, No. 267 (2008), pp.16-23.
- (20) 足立泰久, 岩田進午 編修, 土のコロイド現象 (土・水環境の物理化学と工学的基礎) (2003), 学会出版.
- (21) 粘土学会編, 粘土ハンドブック (1987), 技報堂出版.
- (22) Kitagawa, Y., Yarozy, Y., and Itami, K., “Clay Mineralogy of Soils in Natural Levee and Back Slough of Takeda River”, *Clay Science*, Vol.11, (2001), pp.329-336.
- (23) Novich, B. E., and Ring, T. A., “Colloid Stability of Clays Using Photon Correlation Spectroscopy”, *Clay and Clay Minerals*, Vol.32, (1984), pp.400-406.