

流体中微小粒子の衝突・凝集機構

解説

谷口尚司*・菊池淳*²

Mechanisms of Collision and Coagulation between Fine Particles in Fluid

Shoji TANIGUCHI and Atsushi KIKUCHI

1. はじめに

溶鋼中には脱酸生成物や巻込みスラグなどを起源とする無数の微小介在物が懸濁している。この介在物は溶鋼の流れ場で凝集・肥大化し、それが製品に残留すると強加工時の割れ、薄板の疵、線材の断線などの重大な問題を引き起こす。この介在物問題の対策はこれまでプロセスの改善によって行われ、かなりの成果をあげてきたが、高浄化への更なる要求に応えることは困難になりつつある。介在物問題に関する基礎的、理論的研究の充実が急がねばならない。

溶鋼中介在物に関する研究は溶鋼の脱酸に端を発している。これまで脱酸に関する多くの速度論的研究が行われ¹⁾²⁾、脱酸反応の律速段階は脱酸生成物の凝集・分離過程にあるとみなされるに至っている。しかし、溶鉄系における介在物凝集については実験の困難さが障害となり、メカニズムまで立ち入った詳細な研究は少ないのが現状である。一方、他分野に目を転ずれば、流体中の微小粒子の凝集に関してはコロイド化学やエアロゾル工学の分野で多くの優れた研究が蓄積されている。また流体中の粒子挙動については流体力学の分野において盛んに研究が行われている。さらに近年では、粒子間の界面化学的相互作用および流体力学的相互作用の両者を考慮した、凝集に関する厳密な取扱いも見られるようになってきている。これらの研究成果の中には介在物凝集の解析に十分力を発揮し得るものが少なくない。

本稿ではこれらの流体中微小粒子の衝突・凝集機構に関する研究を紹介し、介在物問題に取り組んでおられる技術者、研究者の方々の参考に供したい。

2. 衝突・凝集理論

2.1 衝突頻度関数とポピュレーションバランス

粒子間の衝突のメカニズムについてはここでは触れず

に、衝突頻度と粒子数の変化とを記述する式について考える。粒子体積が v_i と v_j との二つの粒子間で起こる単位時間、単位体積当たりの衝突回数を N_{ij} (衝突頻度) とすると、次式が成立する。

$$N_{ij} = \beta(v_i, v_j) n_i n_j \dots \dots \dots (1)$$

ここに $\beta(v_i, v_j)$ は 2 粒子 i, j 間の衝突頻度関数であり、衝突する粒子の大きさや流れの様式によって決まる。また n_i, n_j は粒子 i と j の個数濃度である。

2 粒子が衝突後合体するとすれば粒子 k (k 個の単位粒子からなる粒子) の正味生成速度は次式で表される。

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} N_{ij} - \sum_{i=1}^{\infty} N_{ik} \dots \dots \dots (2)$$

上記の 2 式をまとめると次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} = & \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} \beta(v_i, v_j) n_i n_j \\ & - n_k \sum_{i=1}^{\infty} \beta(v_i, v_k) n_i \dots \dots \dots (3) \end{aligned}$$

(3) 式は SMOLUCHOWSKI³⁾ が初めて導出した離散形粒径スペクトルの速度式である。

一方、粒径分布に連続分布を仮定すると(4)式のような連続粒径スペクトルの速度式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(\bar{v}, v - \bar{v}) n(\bar{v}) n(v - \bar{v}) d\bar{v} \\ & - \int_0^{\infty} \beta(v, \bar{v}) n(v) n(\bar{v}) d\bar{v} \dots \dots \dots (4) \end{aligned}$$

FRIEDLANDER⁴⁾⁵⁾ は粒径分布に相似分布を仮定し、(4) 式を解析的に解く手法を示している。

2.2 ブラウン凝集

ブラウン運動による凝集の離散形粒径スペクトルに関する理論は、後述の層流剪断に関するそれも含めて SMOLUCHOWSKI³⁾ によって導かれた。図 1 に示すように、半径 a_i の粒子中心を原点とする座標系で半径 a_j の球のブラウン拡散を表現する。原点から半径 $r = a_i + a_j$ の

平成 3 年 8 月 20 日受付 (Received Aug. 20, 1991)

* 東北大学工学部助教授 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University)

*² 東北大学工学部教授 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Aoba-ku Sendai 980)

Key words : fine particles ; collision ; coagulation ; inclusion ; liquid iron ; population balance ; Brownian coagulation ; shear coagulation ; turbulent coagulation ; differential coagulation ; hydrodynamic interaction ; Hamaker constant ; dispersion force ; van der Waals-London force.

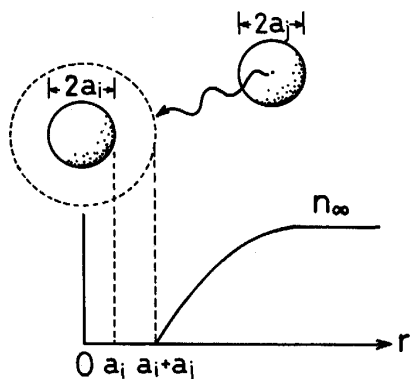


図 1 ブラウン凝集

位置で粒子濃度を 0 とすると、以下の式を得る。

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial n}{\partial r} \right) \dots \dots \dots (5)$$

$$r = a_i + a_j : n = 0 \dots \dots \dots (6)$$

$$r > a_i + a_j : t = 0 \text{ で } n = n_{\infty}$$

ブラウン拡散係数 D には Stokes-Einstein の式(7)式が適用できる。

$$D = \frac{kT}{3\pi\mu d_p}; d_p = \left(\frac{6}{\pi} v \right)^{1/3} \dots \dots \dots (7)$$

ここに k はボルツマン定数, T は絶対温度, μ は流体の粘度, d_p は粒子径, v は粒子体積である。

(5)式に(7)式を代入し、定常状態 ($\partial n / \partial t = 0$) における粒子フラックスを求めると、ブラウン凝集における衝突頻度関数として(8)式が得られる。

$$\beta(v_i, v_j) = \frac{2kT}{3\mu} \left(\frac{1}{v_i^{1/3}} + \frac{1}{v_j^{1/3}} \right) \times (v_i^{1/3} + v_j^{1/3}) \dots \dots \dots (8)$$

分散系をなす粒子径がほぼ一定であるような場合(単分散), β は一定 ($\beta_0 = 8kT/3\mu$) となり、速度式(3)式を用いて全粒子濃度 n_t に関する速度式(9)式を得る。

$$\frac{dn_t}{dt} = -\frac{\beta_0}{2} n_t^2 \dots \dots \dots (9)$$

2.3 層流剪断による凝集

図2に示すように、流線が直線で粒子が流線に乗って流れるとき、剪断場における高流速の流線に乗った粒子は低流速流線上の粒子に追いついて衝突する。この場合の衝突頻度関数は次式で与えられる。

$$\beta(v_i, v_j) = \frac{4}{3} (a_i + a_j)^3 \left| \frac{du}{dx} \right| \dots \dots \dots (10)$$

分散系が単分散の場合には全粒子濃度 n_t に関する速度式は次式となる。

$$\frac{dn_t}{dt} = -\frac{16}{3} \left| \frac{du}{dx} \right| a^3 n_t^2 = -\frac{4V}{\pi} \left| \frac{du}{dx} \right| n_t$$

$$V = \frac{4}{3} \pi a^3 n_t = \text{const} \dots \dots \dots (11)$$

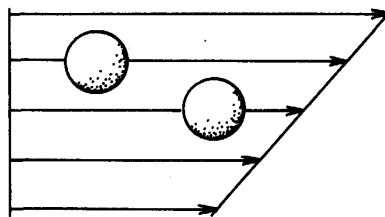


図 2 層流剪断による衝突・凝集

ブラウン凝集の場合の(9)式では速度式は n_t に対して 2 次式であったが、層流剪断の場合には 1 次式となる。

2.4 乱流凝集

乱流はさまざまな大きさの渦の集合体とみなされるが、最も小さい渦の大きさは Kolmogoroff のマイクロスケールと呼ばれ、次式で表される。

$$\eta = (\nu^3/\epsilon)^{1/4} \dots \dots \dots (12)$$

ここに ν は流体の動粘度, ϵ は乱流エネルギー消散速度である。

乱流場に距離 r だけ離れた 2 点を設定し、その 2 点間の速度差の 2 乗平均値を $v^2(r)$ とすると、その値は(13), (14)式で与えられる⁶⁾。

$$r < \eta : v^2(r) = (\epsilon/15\nu) r^2 \dots \dots \dots (13)$$

$$r > \eta : v^2(r) = 1.88 \epsilon^{2/3} r^{2/3} \dots \dots \dots (14)$$

乱流中の粒子間衝突の支配因子である粒子間の相対速度は上式で算出することができる。

2.4.1 Levich の理論

LEVICH⁷⁾は乱流中の粒子の衝突を粒子の乱流拡散による衝突と考え、ブラウン凝集の理論を援用して衝突頻度関数を導出した。慣性のない粒子が完全に流れに乗って動くとき、粒子の拡散係数は流れの乱流拡散係数に等しい。1 対の粒子間の距離 r (図1) が最小渦径 η より十分小さければ乱流拡散係数 D_t は次式で与えられる。

$$D_t \sim |v^2(r)|^{1/2} r = (\epsilon/15\nu)^{1/2} r^2 \dots \dots \dots (15)$$

(15)式を定常状態における(5)式に代入し、衝突頻度を求めると(16)式が得られる。

$$N_{ij} = 12\pi (\epsilon/15\nu)^{1/2} R^3 n_i n_j \dots \dots \dots (16)$$

ここに $R = a_i + a_j$ で、衝突半径と呼ばれる。

2.4.2 Saffman と Turner の理論

SAFFMAN と TURNER⁸⁾は雨雲の中の雨滴の成長速度を表すために独自の衝突理論を展開した。彼らの理論は以下の二つの場合について導かれている。

- (i) 滴が空気と同じ速度をもつ場合
- (ii) 滴が空気と異なる速度をもつ場合

まず(i)の場合について述べる。1 対の滴間の衝突半径 R が最小渦径 η よりも十分に小さければ、滴周囲の流れは層流とみなすことができ、微視的な衝突機構は前述の層流剪断のそれと同様に考えることができる。図3に示すように、衝突半径 R の球面に入るすべての滴が中心の滴と衝突するものとするれば、衝突頻度は次式で与え

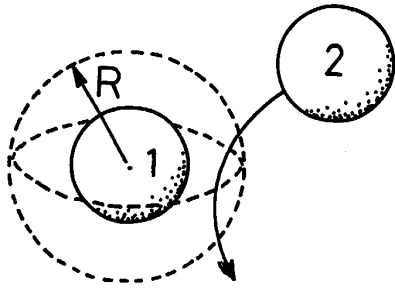


図3 衝突半径

られる[†].

$$N_{ij} = 1.3 R^3 (\epsilon/\nu)^{1/2} n_i n_j \dots\dots\dots (17)$$

つぎに(ii)の場合には、上記の衝突機構に加え、流体に対する粒子の相対運動を考慮する必要がある。この場合の衝突頻度は次式で与えられる。

$$N_{ij} = 2 (2\pi)^{1/2} R^2 n_i n_j \left[\left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right)^2 (\tau_i - \tau_j)^2 \left(\frac{Du}{Dt}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_p}\right)^2 (\tau_i - \tau_j)^2 g + \frac{1}{9} R^3 \frac{\epsilon}{\nu} \right]^{1/2} \dots\dots\dots (18)$$

ここに Du/Dt は流体の速度 u の実質時間微分である。また τ は次式で示される粒子緩和時間で、Stokes の抵抗則から求められる。

$$\tau_i = 2a_i^2 \rho_p / 9\mu \dots\dots\dots (19)$$

(18)式の右辺第1項は流れ場の加速度による衝突項、第2項は重力場の加速度による衝突項で、第3項は乱流剪断による衝突項である^{†2}。Batchelor⁹⁾の関係式(20)式を用いると、(18)式中の未知量はエネルギー散逸速度 ϵ のみになる。

$$(Du/Dt)^2 = 1.3\nu^{-1/2} \epsilon^{3/2} \dots\dots\dots (20)$$

SAFFMAN と TURNER は(17)、(18)式にポピュレーションバランスの式を組み合わせると雨滴の成長速度を求め、乱流衝突の重要性を議論している。

2.4.3 その他の理論および理論間の比較

CAMP と STEIN¹⁰⁾は層流剪断の式(10)式に乱流剪断の速度勾配を直接あてはめて衝突頻度を求めている。また、DELICHATSIOS と PROBSTEIN¹¹⁾¹²⁾は気体分子運動論からのアナロジーとして乱流場の粒子間衝突を考察している。この理論では粒子径 d_p が最小渦径 η より大きい場合の衝突頻度についても取り扱われている。 $d_p \geq \eta$ の場合、すなわち極めて激しい乱流状態にある気流中の粒子間衝突を扱った理論としては、ABRAHAMSON¹³⁾および WILLIAMS と CRANE¹⁴⁾の研究等がある。

表1 乱流凝集理論の比較 ($R \ll \eta$)

研究者	衝突頻度関数 β_{ij}
CAMP & STEIN ¹⁰⁾	$1.34 R^3 (\epsilon/\nu)^{1/2}$
SAFFMAN & TURNER ⁸⁾	$1.3 R^3 (\epsilon/\nu)^{1/2}$
LEVICH ⁷⁾	$9.73 R^3 (\epsilon/\nu)^{1/2}$
DELICHATSIOS & PROBSTEIN ¹¹⁾¹²⁾	$0.81 R^3 (\epsilon/\nu)^{1/2}$

$R \ll \eta$ の場合について、各乱流衝突理論を比較して表1に示した。表より、いずれの理論も衝突頻度関数 β の関数形は同一であるが、それぞれの係数がことなっている。特に Levich の理論における係数は他より著しく大きい。これは乱流の最小渦より小さい粒子間の衝突に乱流拡散を仮定したためと思われる。

2.5 差動衝突による凝集

粒子の密度が流体のそれと異なると、粒子は流体に対して浮上あるいは沈降の相対速度をもつ。その相対速度の大きさは一般に粒子径の差が大きいほど大となるので、大きな粒子は浮上(沈降)中に小さな粒子と衝突し、凝集が進むことになる。この場合の衝突頻度関数は粒子の終末速度に Stokes 則を適用すると次式で与えられる。

$$\beta_{ij} = \frac{2\pi \Delta \rho g}{9\mu} (a_i + a_j)^3 |a_i - a_j| \dots\dots\dots (21)$$

差動凝集は単分散系では起こり得ないが、他の機構で凝集が進み広い粒径分布をもつ多分散系になると重要な役割を果たすようになるものと考えられる。

3. 粒子間相互作用

3.1 流体力学的相互作用

流体中の二つの固体粒子が互いに衝突し付着するためには粒子間に速度差がなければならない。しかし、粒子間に速度差があっても粒子はその速度差を保ったまま衝突できるわけではない。粒子はその存在によって流体の流れ場を変化させており、粒子同士が接近するとそれぞれの粒子周囲の流れ場の効果で衝突が回避される傾向がある。本章では二つの接近した球が流れ場でどのように振る舞うかに関する流体力学的解析例について述べる。

密度が流体と等しい二つの固体球が剪断流の中で自由に回転し、その運動が粘性によって支配されている場合について、LIN ら¹⁵⁾は球の運動方程式を数値的に解き、その軌道を求めた。図4に2球が等しい径のときの球の軌道の計算例を示した。図において剪断流は x 軸の負の向きに流れており、速度勾配は y 方向に一定である。図より、遠方 ($x = \infty$) における球の位置 y_0/a_1 が0および1の場合に、2球は x/a_1 が0に近づくにつれて接近してくるが、2球の表面間には極めて小さな間隙 ($H/a_1 = 4.2 \times 10^{-5}$) が残され、2球は衝突することなく離れてしまう。

2球の大きさが異なる場合については BACHELOR と GREEN¹⁶⁾の解析がある。また、これらの軌道理論に後述

[†] (17)式の導出過程に誤りがある。正しくは係数1.3に $\sqrt{\pi}$ を乗じなければならない。係数は2.3になる。しかしながら(17)式は以後の多くの研究にそのまま用いられている。
^{†2} 乱流衝突項の係数は1.67で(17)式の係数1.3と異なるが、これは(18)式の導出に近似を用いたためである。

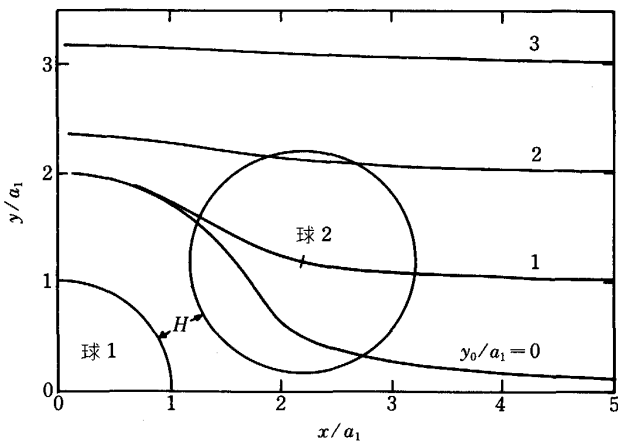


図 4 層流剪断における 2 球の軌道の計算例¹⁵⁾

の粒子間相互作用を加えた解析も行われている^{17)~19)}. さらに最近では, ストークス流れの中に多数の球が存在する場合の球間の流体力学的相互作用を直接シミュレートした研究も行われており^{20)~22)}, 凝集の厳密な解析のための理論環境が整いつつある.

3.2 粒子間の分散力による相互作用

粒子同士が接近したときに粒子間に働く相互作用は主に拡散電気二重層の重なり合いによる反発力と, van der Waals の分散力からなる. この相互作用力に関する理論はコロイド分散系の安定性に関する DLVO 理論²³⁾²⁴⁾として体系化されている. 溶鉄中の介在物においては拡散電気二重層を考慮する必要はなく, 相互作用力には分散力 (London-van der Waals 力) のみを考慮すればよいと考えられる.

3.2.1 分散力 (London-van der Waals 力) の理論

中性の化学的に飽和した分子の間の引力の本質は電気的相互作用から生ずるものである. その分子間引力の中で, 分散力は無極性分子間に働く引力でありヘリウムの液化等にその例を挙げることができる. この普遍的引力は LONDON により初めて説明されたが, ある分子内の電荷分布にゆらぎがあるため他の分子が分極を受けることにより発生する. この引力を分散力または London-van der Waals 力と呼ぶ.

LONDON によると分子間に生じる分散のエネルギーは分子間の中心距離を r とすれば次式で与えられる.

$$V_A = \beta_{11}/r^6 \dots \dots \dots (22)$$

ここに, β_{11} は分子の性質による定数である.

HAMAKER²⁵⁾はこの分散力に加成性が成り立つことを仮定し, 二つの粒子間の引力エネルギーは粒子間のすべての分子対の引力エネルギーを加え合わせて得られると考えた (図 5 参照). 真空中で距離 H だけ隔てられた平板間の引力エネルギーを例にとると, その結果は次式で与えられる.

$$V_A = -A/12\pi H^2 \dots \dots \dots (23)$$

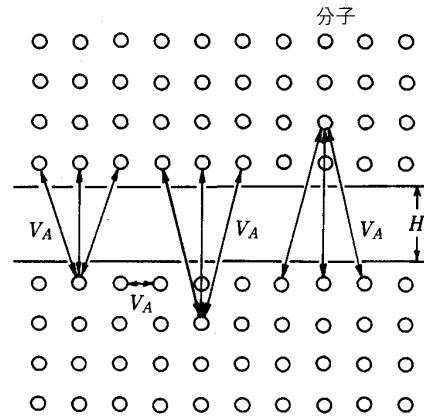


図 5 Hamaker の微視的モデル

$$A = \pi^2 q_1^2 \beta_{11} \dots \dots \dots (24)$$

ここに, q_1 は単位体積当たりの分子数である.

(24)式の A は物体の材質のみに依存する定数で, Hamaker 定数と呼ばれる. (22)式と(23)式とを比較すると, London 力自体は著しい近接力であるのに対し, London-van der Waals 力は比較的遠距離まで働く力であることがわかる. HAMAKER はいろいろな幾何学系に対して引力エネルギーの式を導出した. 1例として球-球間の式を(25)および(26)式に示す²⁶⁾.

$$V_{A12} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a_1 a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right) \dots \dots (25)$$

ここに r は 2 球の中心間距離である.

$H (= r - (a_1 + a_2)) \ll a_1, a_2$ の場合は上式は次式で近似できる.

$$V_{A12} = -\frac{A a_1 a_2}{6(a_1 + a_2) H} \dots \dots \dots (26)$$

ところで, London-van der Waals 力は本質的には電気的相互作用力であるため, その力は電磁波によって物体間に伝えられる. 従って物体間の表面間距離が大きいと電磁波が伝わるのに要する時間が無視できなくなり, (23)~(26)式による V_A は過大評価となる. この効果は遅延効果と呼ばれ, GREGORY²⁷⁾らによって理論的に導出されている.

以上の Hamaker の理論では分子間の引力エネルギーに加成性を仮定したが, この仮定により微視的な分子間引力から巨視的な物体間引力を導出することができた. この手法を微視的方法と呼ぶ. これに対するもう一つの方法は Lifshitz の巨視的方法である²⁸⁾. LIFSHITZ は物体の巨視的な性質である誘電率の角周波数による変化を考慮し, 物体間の相互作用を求めた. この Lifshitz の理論は Hamaker のそれよりも厳密で, また最近多く報告されている物質の光学的データから定数 A を求め得る等の点で優れており, 従来の微視的方法で求められた

表 2 Hamaker 定数の値²⁹⁾³⁰⁾

物質	A ₁₁ (微視的)	A ₁₁ (巨視的)
	10 ⁻²⁰ J	10 ⁻²⁰ J
水	3.3~6.4	3.0~6.1
イオン結晶類	15.8~41.8	5.8~11.8
金属	7.6~15.9	22.1
シリカ	50	8.6
石英	11.0~18.6	8.0~8.8
炭化水素類	4.6~10	6.3
ポリスチレン	6.2~16.8	5.6~6.4

表 3 鉄を媒質とした A₁₃₁ 値

物質	A ₁₁	A ₁₃₁
	10 ⁻²⁰ J	10 ⁻²⁰ J
Al ₂ O ₃	15.5	0.45
CaO	12.4	1.17
SiO ₂	8.55	2.82
MgO	10.6	1.82
TiO ₂ (rutile)	22.6	0.022
Fe ₂ O ₃	23.2	0.045
CaF ₂	6.55	4.18
Graphite	47	5.07
Fe	21.2	—

Hamaker 定数の妥当性の検証にも用いられている (VISSE²⁹⁾). 1例として二つの方法で得られた Hamaker 定数を比較して表 2 に示す²⁹⁾³⁰⁾.

3.2.2 実効 Hamaker 定数³⁰⁾

物体間が真空ではなく、液体分散媒があるときは van der Waals の相互作用エネルギーは著しく小さくなる。この場合には(23)~(26)式の定数 A は以下のような実効 Hamaker 定数に置きかえねばならない。

まず、粒子 1 と 2 との間隙が真空であるとき Hamaker 定数 A₁₂ は A₁₁ および A₂₂ の幾何平均で与えられる。

$$A_{12} = \sqrt{A_{11} \cdot A_{22}} \dots\dots\dots(27)$$

次に粒子 1 と 2 との間隙に媒質 3 がある場合について考える。粒子が十分離れているときは (図 6(a)), 相互作用は A₁₃, A₂₃ の Hamaker 定数をもつ粒子-媒質間で起こる。もし、粒子 2 が粒子 1 に接近すると (図 6(b)), 媒質は初め粒子 2 がいた位置に移らねばならないから、上記の相互作用は A₁₂, A₃₃ の Hamaker 定数をもつ粒子-粒子、媒質-媒質の相互作用でおきかえられる。従って実効 Hamaker 定数は次式で与えられる。

$$A_{132} = (A_{12} + A_{33}) - (A_{13} + A_{23}) \\ = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \dots\dots\dots(28)$$

もし粒子 1 と 2 とが同じ物質であれば(28)式は次式となる。

$$A_{132} = A_{131} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \dots\dots\dots(29)$$

すなわち同じ物質からなる粒子間の相互作用の A₁₃₁ は必ず正で van der Waals 力はいつも引力である。一方、異なる物質の場合には A₁₁, A₂₂ がともに A₃₃ より大きいかまたは小さいときは A₁₃₂ は正になるが、A₃₃ が A₁₁ と A₂₂ の中間の値をとるような特殊な場合は A₁₃₂ は負となり、van der Waals 力は斥力になる。また、粒子 2 が気泡の場合には A₂₂ は 0 となり、A₁₃₂ は次式で

表 4 鉄を媒質とした A₁₃₂ 値

物質 1	A ₁₁	物質 2	A ₂₂	A ₁₃₂
	10 ⁻²⁰ J		10 ⁻²⁰ J	10 ⁻²⁰ J
Al ₂ O ₃	15.5	気泡	0	3.07
		CaO	12.5	4.99
		SiO ₂	8.55	7.74
		MgO	10.6	6.21
		TiO ₂	22.6	-0.69
		Fe ₂ O ₃	23.2	-0.98
		Graphite	47	9.42
CaO	12.5	Graphite	47	-10.4
		CaO	12.5	0.71
		SiO ₂	8.55	1.21
		MgO	10.6	0.90
		TiO ₂	22.6	-0.10
		Fe ₂ O ₃	23.2	-0.14
		Graphite	47	-1.50
SiO ₂	8.55	CaO	12.5	1.80
		Fe ₂ O ₃	23.2	-0.23
		CaF ₂	6.55	2.20
		Graphite	47	-2.41

与えられる。

$$A_{132} = -\sqrt{A_{33}} (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \dots\dots\dots(30)$$

この場合には A₁₁ > A₃₃ では気泡-粒子間には斥力が働き、A₁₁ < A₃₃ では引力が働くことになる。

表 3, 4 に鉄を媒質としたさまざまな物質間の実効 Hamaker 定数²⁹⁾を例示した。表のデータは常温における値であり、高温の溶鉄に対して適用し得るか否かは不明である。しかし、van der Waals 力の本質が電子の運動にあることを考慮すれば、Hamaker 定数の温度依存性は小さいものと考えられる¹³⁾。表より、TiO₂, Fe₂O₃ の A₁₃₁ が極めて小さく、Graphite, CaF₂, SiO₂ 等の A₁₃₁ は非常に大きい。気泡に対する A₁₃₂ 値をみると Al₂O₃, CaO, SiO₂ 等の脱酸生成物はいずれも正の大きな値となっており、気泡への付着傾向があることが推定できる。これに対し、Graphite は大きな負の値となり、気泡には付着しにくい。その他、種々の物質間の A₁₃₂ 値をみると、特に Graphite に対する酸化物の A₁₃₂ が負の大きな値を示しているのが特徴的である。

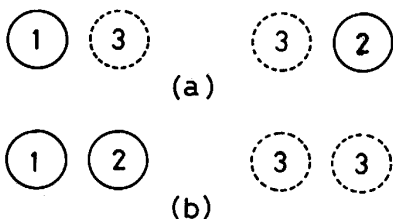


図 6 実効 Hamaker 定数の概念³⁰⁾

¹³⁾ OSBORNE-LEE³¹⁾は種々の金属の Hamaker 定数を巨視的方法により検討し、常温から 1000 K までの温度依存性が極めて小さいことを示している。

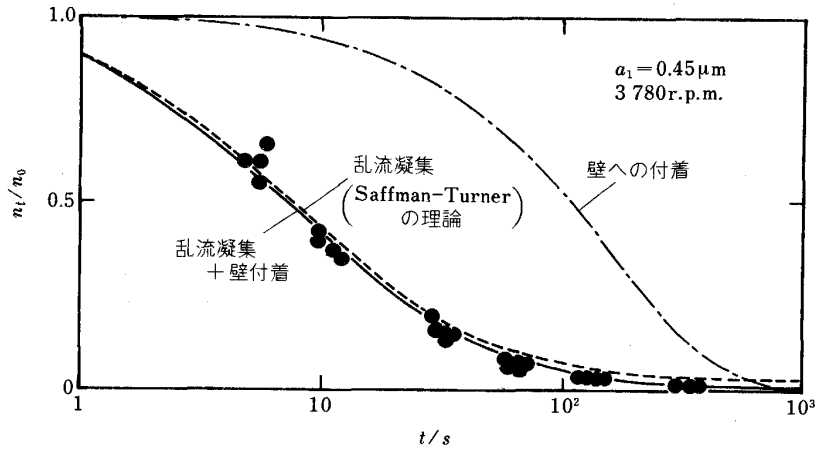


図7 エアロゾルの乱流凝集³²⁾

4. 凝集理論の適用例

4.1 エアロゾル, ヒドロゾルの乱流凝集

OKUYAMA ら³²⁾は攪拌槽内におけるエアロゾル(空気中のタバコの煙粒子)の乱流凝集の実験を行い, 粒子濃度の時間変化を測定した. その結果を図7に示す. 粒子濃度の時間変化は Saffman と Turner の式(17)式に基づく計算値によって非常に良く表されている.

HIGASHITANI ら³³⁾は攪拌槽を用いて KCl 水溶液中のラテックス粒子の急凝集¹⁴⁾の実験を行った. その解析に(17)式と離散形粒径スペクトルの速度式(3)式とを用いている. 計算はモノマー($a_1 = 0.425 \mu\text{m}$)の単分散の条件から始め, 200個のモノマーからなるポリマーまで考慮して(3)式を数値的に解いた.

図8に粒子濃度 n_t の時間変化に関する実測値と計算値とを比較して示した. 図の横軸は次式で与えられる無次元時間である.

$$t^* = 1.3(\epsilon_0/\nu)^{1/2} a_1^3 n_0 t \dots\dots\dots (31)$$

ここに ϵ_0 は攪拌槽内のエネルギー消散速度の平均値, n_0 は初期粒子濃度である.

図より実測値は計算値よりかなり長時間側に位置している. このように空気中の粒子の乱流凝集には良く適合する(17)式が, 液中の粒子のそれには適合しないのは, 後者の場合に粒子間の流体の粘性抗力が無視できないためである. そこで彼らは次式で定義される凝集効率 α を導入し, その値を粘性抗力および分散力を考慮して理論的に評価した¹⁹⁾.

$$N_{ij} = \alpha(1.3R^3 n_i n_j (\epsilon/\nu)^{1/2}) \dots\dots\dots (32)$$

すなわち, 前述の LIN らの軌道理論に粒子間相互作用力を加え¹⁷⁾¹⁸⁾, 剪断凝集における凝集効率を理論的に評価した. そしてその結果を利用して(32)式の α を算

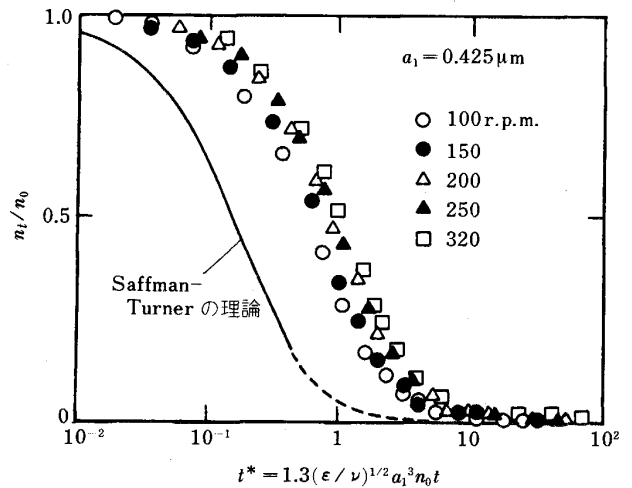


図8 ヒドロゾルの乱流凝集³³⁾

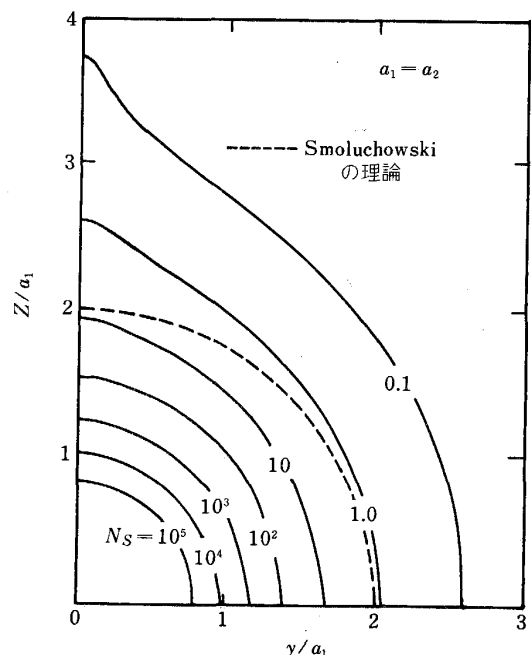


図9 限界軌道の計算例¹⁹⁾

¹⁴⁾ 粒子を分散した液に電解質を添加しその濃度を高めると, 粒子表面の拡散電気二重層が薄くなり凝集が進むようになる. この電気二重層の効果が無視できる条件における凝集を急凝集と呼ぶ.

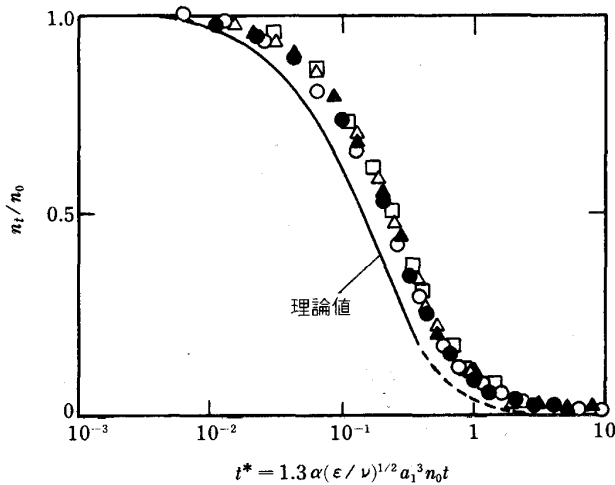


図 10 ヒドロゾルの乱流凝集³³⁾ (凝集効率を考慮した計算値と実測値の比較)

出した。

図 9 に一方の球の中心を原点とする座標系 (x, y, z) から見た他方の球の限界軌道の計算例を示した。剪断流は x 方向に流れ、 y 方向に一定の速度勾配をもつ。図中の破線は球が軌道を曲げずに直進したときの限界軌道で、SMOLUCHOWSKI の理論における衝突半径に相当する。実線は(33)式で示されるような Hamaker 定数 A と速度勾配とを含む無次元数 N_S をパラメーターとした限界軌道である。

$$N_S = 6\pi\mu a_i^3 |du_x/dy|/A \dots\dots\dots(33)$$

実線の内側の領域に位置する球はすべて相手球に衝突することになり、この領域の面積と破線の内側の領域の面積との比が凝集効率を与える。図より凝集効率は N_S が小さいほど大きくなっていることがわかる。

HIGASHITANI ら³³⁾は以上の結果を乱流凝集に拡張して凝集効率 α を求めた。この α を導入すると、図 8 は図 10 となり、粒子濃度の時間変化の計算値は実測値とほぼ一致するようになる。

他にもコロイド粒子の凝集に関する研究は円管内乱流を用いた DELICHATOSIOS と PROBSTEN の研究¹¹⁾、攪拌槽を用いた DEBOER らの研究³⁴⁾³⁵⁾等がある。

4.2 溶鉄系への適用例

4.2.1 溶鉄系における衝突頻度関数

図 11 に溶鉄中 Al_2O_3 粒子の衝突頻度関数の計算例を示した。図には衝突する 1 対の粒子のうち、一方の粒子径 (d_{p1}) を固定し、他方の粒子径 (d_{p2}) を種々変えて、ブラウン衝突 ((8)式)、乱流衝突 ((17)式) および差動衝突 ((21)式) の三つの $\beta(v_i, v_j)$ を求めた結果を示した。各衝突機構を比較すると、 ϵ が大きくて (強攪拌)、 $d_{p2} \doteq d_{p1}$ の条件では乱流衝突の $\beta(v_i, v_j)$ が最も大きい。しかし、 $d_{p2} \gg d_{p1}$ では差動衝突の寄与が高まり d_{p1} および d_{p2} が小さくなるとブラウン衝突の

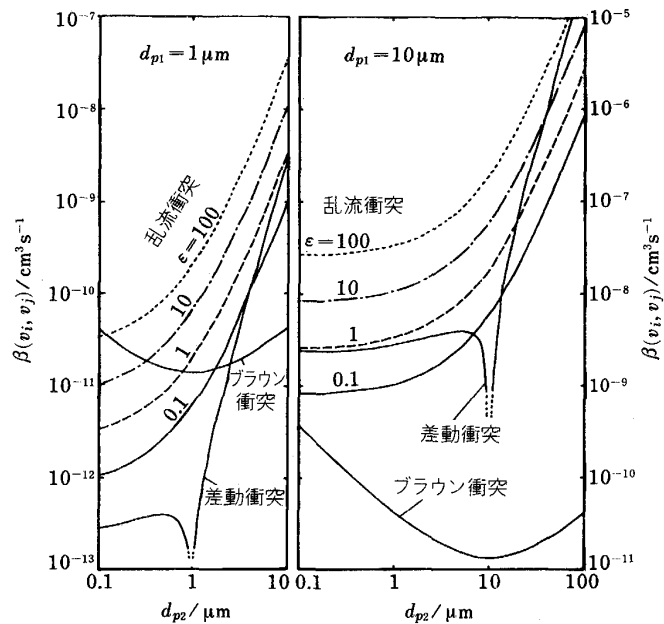


図 11 溶鉄中 Al_2O_3 粒子の衝突頻度関数

寄与が高まる。以上より溶鉄系の凝集メカニズムは必ずしも単一ではなく、分散系の粒度分布に応じて種々のメカニズムが重要な役割を果たすものと考えられる。

4.2.2 衝突・凝集理論の適用例

溶鉄中介在物の凝集に関する研究は乱流凝集に注目した研究が多く、その理論には Saffman と Turner の(17)式が適用されている。以下に代表的な研究例を紹介する。

LINDBORG と TORSSELL³⁶⁾は実験室規模の高周波誘導炉内の溶鉄の Si 脱酸速度を剪断衝突および差動衝突理論によって解析した。LINDER³⁷⁾は製鋼プロセスにおける脱酸生成物の乱流凝集、壁付着および浮上分離を考慮した一般的モデルを提案した。彼は脱酸生成物の粒径分布を指数関数³⁸⁾で表し、その分布を相似と仮定して連続形ポピュレーションバランス式に適用した。NAKANISHI と SZEKELY³⁹⁾は ASEA-SKF 炉内の溶鋼の Al 脱酸速度を乱流凝集理論と k - W モデルによる流れのシミュレーション結果に基づいて解析した。系内平均の ϵ を用いて乱流凝集と $d_p > 32 \mu m$ の粒子の浮上による消滅を考慮して求めた計算値は実測値より大きく、両者を一致させるためには 0.27~0.63 の凝集効率を導入する必要があった。SHIRABE と SZEKELY⁴⁰⁾は RH 脱ガス装置における取鍋内の乱流場を 2 次元の k - ϵ モデルによってシミュレートし、その流れ場の脱酸生成物の乱流凝集を解析した。粒子を $d_p = 2 \sim 20 \mu m$ 間で 10 のグループに分け、それぞれの粒子グループについて流れ場の乱流拡散の式と凝集による粒子生成、消滅の式を組み合わせることで、系内での粒子濃度分布、粒径分布を算出した。粒径 $20 \mu m$ を超える粒子は浮上により瞬間消失するとした。

4.2.3 粒子間の相互作用力

溶鉄系において介在物凝集の駆動力は介在物-溶鉄間の界面エネルギーや濡れ性によって評価される場合が多い⁴¹⁾⁴²⁾。しかし、このような界面数分子層のみに働く力や界面の性質は溶鉄をはさんだ二つの粒子が凝集するまでの動力的解析には適用しにくい。具体的な粒子間相互作用力として提案されているのは界面活性元素存在下での電気二重層効果⁴¹⁾と Marangoni 効果⁴³⁾であろう。また溶鋼との濡れ性が悪い固体介在物同士が接触したとき、粒子間にボイドが生じ、これによって粒子間引力が発生するというメカニズムも提案されている⁴⁴⁾。

前述した常温下の凝集現象に対する分散力は溶鉄系においても重要と考えられるが、これを考慮した研究はなく、その役割は不明のまま残されている。これは高温系で利用できるデータが無いことや、界面エネルギーや濡れ性の概念が先に導入されたこと等の理由によると考えられる。しかし、溶鉄中介在物の凝集プロセスの解明に既往の諸理論を反映させるためには粒子間相互作用力としての分散力を是非考慮する必要がある。

なお、溶融鉛の凝固界面と融液中粒子間の相互作用力を分散力の理論に基づいて検討した例はある⁴⁵⁾。

5. ま と め

本稿では近年の鉄鋼業に解決の迫られている介在物問題に関わりの深い凝集現象に注目し、いろいろな分野における凝集の研究例とその解析手法を紹介した。膨大な研究の中から紹介できた研究は一部にすぎないが、本稿が介在物問題の解決にわずかでも役立つことを切望する。

なお、固-液系混相流に関する都田と今野のレビュー⁴⁶⁾、気-固系混相流に関する松本のレビュー⁴⁷⁾、浮遊選鉱過程における気泡と液間の相互作用を扱った野中の総説⁴⁸⁾およびコロイド凝集に対する種々の粒子間相互作用に関する奥山²⁶⁾と白井⁴⁹⁾⁵⁰⁾の解説も是非参照されたい。

終わりに、本稿をまとめるに当たり多くの有益な御教示をいただいた東北大学名誉教授、白井進之助先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 坂尾 弘: 第 54・55 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1978), p. 1
- 2) 藤澤敏治: 第 126・127 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1988), p. 91
- 3) M. SMOLUCHOWSKI: *Z. Phys. Chem.*, **92** (1917), p. 129, 155
- 4) S. K. FRIEDLANDER 著, 早川一也, 芳住邦雄訳: エアロゾルの科学 (1983) [産業図書]
- 5) S. K. FRIEDLANDER and C. S. WANG: *J. Colloid Interface Sci.*, **22** (1966), p. 126
- 6) G. I. TAYLOR: *Proc. Roy. Soc. A*, **151** (1935), p. 429
- 7) V. G. LEVICH: *Physicochemical Hydrodynamics* (1962), p. 213 [Prentice-Hall]
- 8) P. G. SAFFMAN and J. S. TURNER: *J. Fluid Mech.*, **1** (1956), p. 16
- 9) G. K. BATCHELOR: *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **47** (1951), p. 359
- 10) T. R. CAMP and P. C. STEIN: *J. Boston Soc. Civ. Engrs*, **30** (1943), p. 219
- 11) M. A. DELICHATSIOS and R. F. PROBSTEIN: *J. Colloid Interface Sci.*, **51** (1975), p. 522
- 12) M. A. DELICHATSIOS: *J. Colloid Interface Sci.*, **78** (1980), p. 163
- 13) J. ABRAHAMSON: *Chem. Eng. Sci.*, **30** (1975), p. 1371
- 14) J. J. E. WILLIAMS and R. I. CRANE: *Int. J. Multiphase Flow*, **9** (1983), p. 421
- 15) C. J. LIN, K. J. LEE and N. F. SATHER: *J. Fluid Mech.*, **43** (1970), p. 35
- 16) G. K. BATCHELOR and J. T. GREEN: *J. Fluid Mech.*, **56** (1972), p. 375
- 17) T. G. M. van de VEN and S. G. MASON: *J. Colloid Interface Sci.*, **57** (1976), p. 505
- 18) G. R. ZEICHNENN and W. R. SCHOWALTER: *AIChE J.*, **23** (1977), p. 243
- 19) K. HIGASHITANI, R. OGAWA, G. HOSOKAWA and Y. MATSUNO: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **15** (1982), p. 299
- 20) M. J. GLUCKMAN, R. PFEFFER and S. WEINBAUM: *J. Fluid Mech.*, **50** (1971), p. 705
- 21) Q. HASSONJEE, P. GANATOS and R. PFEFFER: *J. Fluid Mech.*, **20** (1988), p. 1
- 22) J. F. BRADY and G. BASSIS: *Ann. Rev. Fluid Mech.*, **20** (1988), p. 111
- 23) B. V. DERJAGUIN and L. LANDAU: *Acta Physicochim., URSS*, **14** (1941), p. 633
- 24) E. J. W. VERWEY and J. Th. G. OVERBEEK: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (1948) [Elsevier, Amsterdam]
- 25) H. C. HAMAKER: *Physica*, **4** (1937), p. 1058
- 26) 奥山喜久夫, 増田弘昭, 東谷 公, 近沢正敏, 金澤孝文: 粉体工学会誌, **22** (1985), p. 27
- 27) J. GREGORY: *J. Colloid Interface Sci.*, **83** (1981), p. 138
- 28) E. M. LIFSHITZ: *Soviet Phys.-JETP*, **2** (1971), p. 73, I. E. DZYALOSHINSKII, E. M. LIFSHITZ and L. P. PITAVSKII: *Advan. Phys.*, **10** (1961), p. 165
- 29) J. VISSER: *Advan. Colloid Interface Sci.*, **3** (1972), p. 331
- 30) D. J. SHAW 著, 北原文雄, 青木幸一郎訳: コロイドと界面の化学 (1986) [廣川書店]
- 31) I. W. OSBORNE-LEE: *Particles on Surface 1*, ed. by K. L. MITTAL (1988), p. 77 [Plenum Press]
- 32) K. OKUYAMA, Y. KOUSAKA, Y. KIDA and T. YOSHIDA: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **10** (1977), p. 142
- 33) K. HIGASHITANI, K. YAMAUCHI, Y. MATSUNO and G. HOSOKAWA: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16** (1983), p. 299
- 34) G. B. J. DEBOER, G. F. M. HOEDEMAEKERS and D. THOENES: *Chem. Eng. Res. Des.*, **67** (1989), p. 301
- 35) G. B. J. DEBOER, C. DEWEERD and D. THOENES: *Chem. Eng. Res. Des.*, **67** (1989), p. 308
- 36) U. LINDBORG and K. TORSSELL: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **242** (1968), p. 94
- 37) S. LINDER: *Scand. J. Metall.*, **3** (1974), p. 137
- 38) Y. MIYASHITA and K. NISHIKAWA: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **8** (1968), p. 181
- 39) K. NAKANISHI and J. SZEKELY: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **15** (1975), p. 522
- 40) K. SHIRABE and J. SZEKELY: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), p. 465
- 41) P. V. RIBOUD and M. OLETEE: *Proc. 7th Int. Conf. on Vacuum Metallurgy, Tokyo* (1982), p. 879
- 42) A. NICHOLSON and T. GLADMAN: *Ironmaking Steelmaking*, **13** (1986), p. 53

-
- 43) 向井楠宏: 日本鉄鋼協会秋季講演大会討論会 (1987) コメント
- 44) K. KNUPPEL, K. BROTZMANN and N. W. FORSTER: *Stahl Eisen*, **85** (1965), p. 675
- 45) C. E. SCHVEZOV and F. WEINBERG: *Metall. Trans. B*, **16** (1985), p. 367
- 46) 都田昌之, 今野宏卓: *化学工学*, **50** (1986), p. 226
- 47) 松本 繁: *化学工学*, **50** (1986), p. 231
- 48) 野中道郎: *日本鉱業会誌*, **97** (1981), p. 211, p. 421
- 49) 臼井進之助: *粉体工学会誌*, **23** (1986), p. 54
- 50) 臼井進之助: *New Food Industry*, **29** (1987), p. 65
-