

平成21年 5月30日現在

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560198

研究課題名 (和文) コロイドサスペンションの凝固と電場制御

研究課題名 (英文) The Freezing in Colloidal Suspension and the Control of Fine Particles by Alternating Electric Field

研究代表者

青木 和夫 (AOKI KAZUO)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：60115095

研究成果の概要：

食品の凍結濃縮や汚泥の凍結処理を対象として、固体分散質（固体粒子）が微細になりコロイドとしての特徴が生じる場合について、凝固にともなう固体分散質の捕捉・掃き出し現象を取り扱った。粒子表面に陽イオンを吸着する特性を有するベントナイト粒子を試料として、イオン交換を含む場合の凝固にともなう固体分散質の捕捉・掃き出し現象を明らかにするとともに、高周波電界の付与によるコロイドの凝集および分散現象の基礎的な取り扱いを検討した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学部

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：凝固, 微粒子, コロイド, 電気二重層, 電気泳動, 電解質水溶液, ベントナイト

1. 研究開始当初の背景

分散質が固体で分散媒が液体であるコロイドサスペンションにおいて、分散媒である液体が凝固するとき、凝固界面上で分散質の固体粒子が掃き出される場合と捕捉される場合がある。これらの現象は、濃縮・希薄化技術、粒子分散複合材料における均一分散、汚泥凍結処理などの多くの現象と関連する重要な問題であるにもかかわらず、これまで真正面から取り扱った研究はほとんど行われていない。

2. 研究の目的

本研究では、食品の凍結濃縮や汚泥の凍結

処理などを対象として、固体分散質が微細になりコロイドの特徴が生じる場合について、凝固にともなう固体分散質の捕捉・掃き出し現象を明らかにすることを目的とする。

研究内容は、(1) イオン交換が重要となるベントナイト粒子群を含む水溶液において、凝固にともなう粒子の掃き出し・捕捉現象をイオン交換と関連づけて明らかにすること、および、(2) コロイドサスペンションに高周波電界を付加することにより、粒子の凝集状態を制御できる可能性を検討することの2つに大きく分けられる。

3. 研究の方法

研究内容は大きく2つに分けられ、それぞれに対応する研究の方法を以下に示す。

(1) 凝固にともなう捕捉・掃き出し現象

図1に定常凝固における粒子の捕捉・掃き出し実験装置の概略を示す。実験装置は試料容器、凝固温度制御のための冷却系、凝固速度制御のための試料容器の駆動系より構成されている。試料容器は長さ300mm×幅30mm×奥行10mmのアクリル製で、5°Cに設定された恒温室に設置されている。

試料粒子としてベントナイト粒子、分散媒として蒸留水、NaCl水溶液、CaCl₂水溶液を用い、それぞれの電解質濃度の違いによる凝固実験を行う。凝固速度は上下に設置したサーモモジュールへの電流制御およびモーターの速度制御によって調整し、定常凝固速度の実験とした。

(2) 高周波電界による粒子群の凝集制御

図2に高周波電界に粒子の凝集実験装置の概要を示す。実験装置はコロイド液体を注入するための実験主要部、実験主要部の電極への電圧供給系および液体中の粒子挙動を観察する観察・測定系の3つの系から構成される。平板電極には、チタンに白金を被覆した不溶性電極を用いた。所定の電圧および周波数の印加にはファンクションジェネレーターと増幅器を用い、その測定にはオシロスコープおよびマルチメーターを用いた。印加する実効値電圧は30[V]を上限とし、周波数は100[Hz]~1[MHz]の範囲とした。

液体として、蒸留水、HCl-1[mM]、NaCl-1[mM]、NaCl-2[mM]、NaOH-2[mM]水溶液を用いた。また試料粒子として、平均直径1.65[μm]の球形シリカ粒子を用い、蒸留水中でのゼータ電位は約-44[mV]であった。

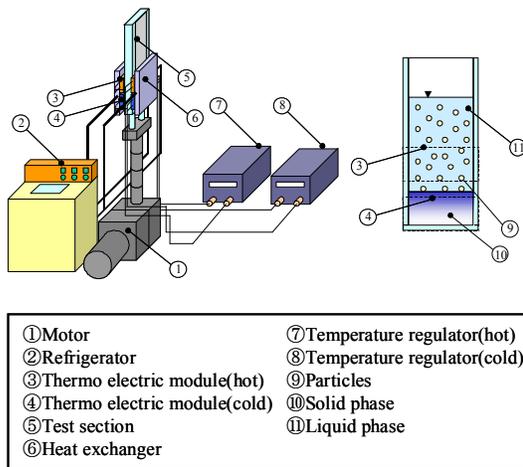


図1 凝固実験装置の概要

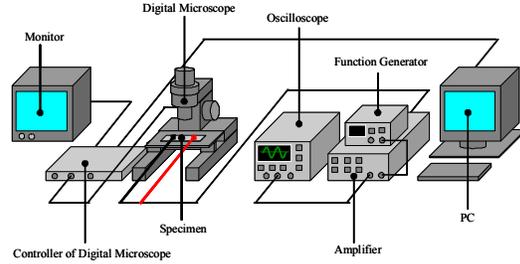


図2 高周波電界による粒子の凝集実験装置

4. 研究成果

(1) 凝固にともなう捕捉・掃き出し現象

粒子群を含む水溶液の凝固では、凝固層は粒子群が完全に掃き出される「完全掃き出し層」、一部が捕捉される「部分捕捉層」、および粒子群のすべてが捕捉される「完全捕捉層」の3つのパターンに分類される。「完全掃き出し層」と「部分捕捉層」の境界を示す凝固速度を第1臨界凝固速度、「部分捕捉層」と「完全捕捉層」の境界を示す凝固速度を第2臨界凝固速度と定義した。

図3にNaCl水溶液中のNa型ベントナイトにおける電解質濃度に対する掃き出し・捕捉の実験結果を示す。NaCl水溶液濃度の増加にともない第1および第2臨界凝固速度は低下する。凝固層を比較するため、図4にNaCl水溶液濃度10[mmol/L]の場合における完全掃き出し、部分捕捉および完全捕捉状態の写真を示す。部分捕捉の凝固層内では、凝固速度の上昇により凝固層に捕捉される粒子数が増加するが、粒子は比較的一様な状態で捕捉されている。これはNaCl水溶液中ではベントナイト粒子間の凝集が弱いため、個々の粒子が独立して補足されるためと考えられる。

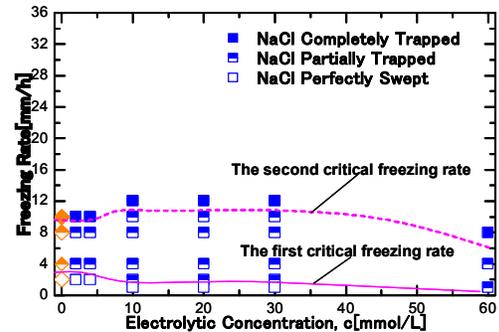


図3 NaCl水溶液濃度に対するNa型ベントナイトの臨界凝固速度の変化



図4 凝固層の状態

次に 図 5 に CaCl_2 水溶液中の Ca 型ベントナイトにおける電解質濃度に対する掃き出し・捕捉の実験結果を示す。 CaCl_2 水溶液濃度の増加にともない、 NaCl 水溶液の場合と同様に第 1 臨界凝固速度は低下する。しかし、第 2 臨界凝固速度は濃度の増加にともない大きく上昇する。図 6 に CaCl_2 水溶液濃度 $2[\text{mmol/L}]$ の場合における完全掃き出し・部分捕捉・完全捕捉の写真を示す。ベントナイトを含む CaCl_2 水溶液の凝固の大きな特徴は、部分凝固層で粒子は偏析した状態で捕捉されることである。すなわち、凝固層は粒子を含む層と含まない層が並列存在するような偏析状態となる。これは、 Ca^{2+} イオンによる凝集の強さと関連するものであり、捕捉された粒子に引き寄せられるように水溶液中の粒子が捕捉される部分と粒子層が分断されて液のみの部分に分けられる。この偏析により、第 2 臨界凝固速度が上昇することになる。

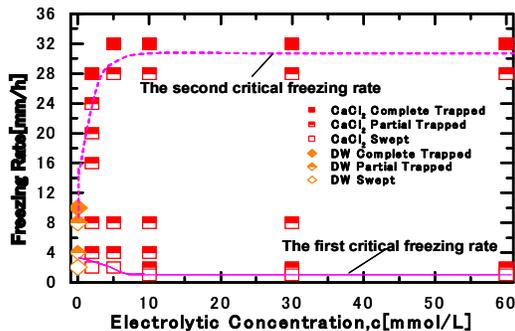


図 5 CaCl_2 水溶液濃度に対する Ca 型ベントナイトの臨界凝固速度の変化

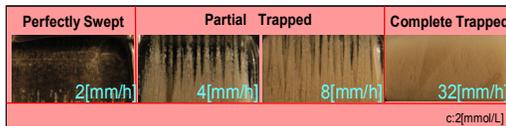


図 6 凝固層の状態

図 7 に CaCl_2 水溶液中の Na 型ベントナイトにおける電解質濃度に対する掃き出し・捕捉の実験結果を示す。図 8 に CaCl_2 水溶液の濃度 $2[\text{mmol/L}]$ の場合の完全掃き出し・部分捕捉・完全捕捉の写真を示す。臨界速度の変化は CaCl_2 水溶液中の Ca 型ベントナイトと同様に説明することができる。しかし、 CaCl_2 水溶液中の Ca 型ベントナイトと比較して、第 2 臨界凝固速度は小さくなる。これは Na 型ベントナイトには初期に Na^+ イオンが吸着しており、凝集が弱いと考えられる。水溶液中の電解質濃度の増加にともない、 Na^+ イオンが Ca^{2+} イオンに置換され、 Ca^{2+} イオンの吸着割合が増加することで凝集が強くなり、第 2 臨界凝固速度が上昇することと理解され

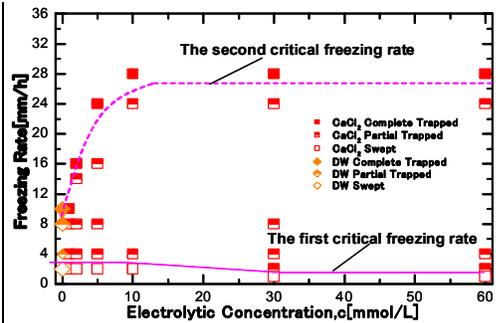


図 7 CaCl_2 水溶液濃度に対する Na 型ベントナイトの臨界凝固速度の変化

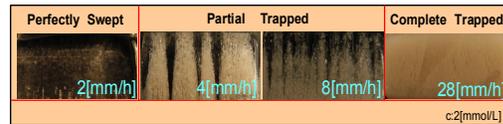


図 8 凝固層の状態

以上、粒子表面に陽イオンを吸着する特性を有するベントナイト粒子を用い、塩化カルシウムおよび塩化ナトリウム水溶液中における凝固にともなう粒子の捕捉・掃き出し挙動を検討した。Na 型ベントナイトと Ca 型ベントナイトに分けられることを示し、陽イオンとして Ca が吸着している Ca 型ベントナイトが Na 型ベントナイトに比べて凝集力が強いことを示した。また、ベントナイト粒子を含む捕捉・掃き出し実験より、完全捕捉層、部分捕捉層、完全掃き出し層の 3 つの層に分類できることを示し、2 つに臨界凝固速度の電解質濃度に対する変化挙動を明らかにした。

(2) 高周波電界による粒子の凝集制御

次に、コロイドサスペンションに高周波電界を付加することにより、粒子の凝集状態を制御できる可能性を検討する。

ここでは、簡単のため表面電位の測定が容易なシリカ粒子を対象とする。また、種々の水溶液により凝集状態は大きく異なるが、議論が複雑になるので、結果の表示は蒸留水の場合に限定する。

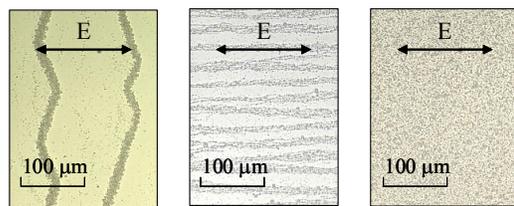
粒子の凝集状態は、主に印加電圧および周波数によって大きく変化し、以下の 3 種類に大別される。すなわち、図 9 (a) に示されるように、電場の作用方向 (x 方向) に対して粒子が垂直方向 (y 方向) に凝集することによって縦縞が形成される状態 A、同図 (b) に示すように粒子が x 方向に整列することによって横縞の連鎖形態が形成される状態 B、同図 (c) に見られるように無電場の場合と同様に一様な分散状態を示す状態 C である。ここで状態 A および状態 B は粒子が外部からの交流電場の影響を受けたことによって生じた特殊な粒子

状態であり、状態Cは電場の影響を受けず分散を維持した粒子状態といえる。さらに、状態Aおよび状態Bは電圧の印加を停止すると、時間とともに徐々にもとの分散状態に戻ることから、外部からの交流電場の影響を受けて変化する粒子状態は可逆的であるといえる。

また、状態Cは実験条件に依らず電極間の全域に渡って形成されるのに対し、状態Aは印加電圧および周波数により形成範囲が若干変化する。また状態Bは実験条件に依らず電極近傍を除いた中央領域でのみ形成される。

実験により得られる各粒子状態の発生条件を $V_{rms} - f$ 平面上で分類したものが図10である。ここで、 V_{rms} は印加電圧の実効値、 f は電場の周波数を意味する。図中では、各粒子状態の発生条件を明確化するために状態A、Bと状態Cの境界は第1境界線として実線で示し、状態Aと状態Bの境界は第2境界線として破線で示してある。これより、状態Aは印加電圧が約6[V]以上で、かつ、周波数が約10000[Hz]以下の低周波域にて発生し、状態Bは印加電圧が約11[V]以上で、かつ、周波数が約10000[Hz]以上の高周波域にて発生することが分かる。また、状態Cは約6[V]以下の低電圧の場合、全周波数域で見られるが、電圧が高くなるとともに境界は高周波側に移動することとなる。

また、同じ状態の領域でも縞の数（縞の間隔）は周波数および印加電圧により変化する。一例として、状態Aにおいて形成される縞の本数と周波数および印加電圧の関係を図11に示す。ここで、縞の本数は電極間全域に渡って生じた縞の本数を示している。縞の本数は周波数の上昇および印加電圧の低下にともない増加することが分かる。これより、状態Aに特徴的な縦縞は、低周波もしくは高電圧の条件で本数は少なくなるといえる。



(a) 状態A (b) 状態B (c) 状態C

図9 交流電場印加時の粒子状態の分類

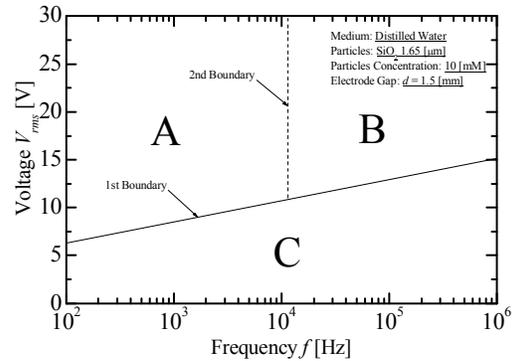


図10 電圧一周波数面上での粒子状態の分類

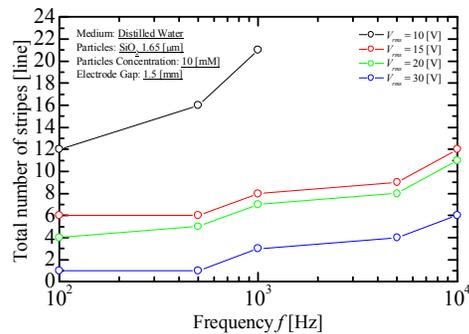


図11 縞の数と周波数および印加電圧の関係

以上の結果をまとめると、粒子群は印加電圧の低下とともに状態Aから状態Cへ変化し、その変化過程において状態Aに特徴される縦縞の本数は増加するといえる。このような状態Aから状態Bもしくは状態Cへの粒子状態の変化および縞の本数の増加は周波数の上昇および印加電圧の低下にともなう誘電分極およびEHD対流によるせん断力の低下が関係するものと予想されるが、詳細は今後の課題である。

最後に、このように外部電場の影響下にある粒子状態の制御に関する研究は電気泳動、誘電泳動、電気粘性効果などの点から解明が進められているものの、実際の粒子挙動は非常に複雑であることから、実験的にも理論的にも不透明な部分が多いのが現状である。特に、ここで対象とした外部電場が均一交流電場である場合は、その問題の複雑さがより顕著となって現れてくる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2件)

① 青木和夫、赤堀匡俊、山本征司、ベントナイト粒子を含む水溶液の凝固特性、第45回日本伝熱シンポジウム、2008年5月21日、つくば市。

② 赤堀匡俊、青木和夫、向井勇作、膨潤を伴う粒子充填層の透水と電気浸透、第46回日本伝熱シンポジウム、2009年6月3日、京都市。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 和夫 (AOKI KAZUO)

長岡技術科学大学・工学部・教授

研究者番号：60115095