

乱流中における凝集速度定数の吸光度法による評価 Turbulent Coagulation Rate Constant from Absorbance Measurements

○小林幹佳*, 石橋大悟*

Motoyoshi KOBAYASHI, Daigo ISHIBASHI

1. はじめに

水環境や工業プロセスにおけるコロイド粒子の凝集過程を予測し制御するためには、凝集過程を記述する凝集速度定数の理解が重要となる。これまで、コロイド粒子の凝集速度定数を得る方法として、コールター・カウンター法や光散乱法のように専用の装置を用いる方法や、顕微鏡を通して長時間を要し粒子を計数する方法などが採用されてきた。しかし近年、Sun ら (2006) により、凝集粒子の吸光断面積を T-matrix 法と呼ばれる方法で評価すれば、汎用的な分光光度計を用いて測定した凝集性懸濁液の吸光度変化から、任意の粒径・波長において、ブラウン拡散による凝集の速度定数が評価できることが報告された。本研究では、この報告を発展させ、これまでになされていない吸光度による乱流中での凝集速度定数を評価する方法について検討する。

2. 理論

2. 1 吸光度変化と凝集速度定数

凝集が進むと懸濁粒子の数濃度が変化し、数濃度の変化により懸濁液の吸光度も変化する。単分散の球粒子の凝集初期段階を考えると、吸光度の時間変化 dE/dt は

$$\frac{1}{E_0} \left(\frac{dE}{dt} \right) = N_1 F \beta_T, \quad F = \frac{C_2}{2C_1} - 1 \quad (1)$$

と表される。ここで、 E_0 は初期吸光度、 N_1 は 1 次粒子の数濃度、 β_T は凝集速度定数である。また、 F は光学因子と呼ばれ、1 次粒子の吸光断面積 C_1 と 2 つの 1 次粒子からなる 2 次粒子の吸光断面積 C_2 によって決まる。式 (1) より、 N_1 と F を知り、吸光度の時間変化を測定すれば β_T を求めることができる。これまで、2 次粒子の吸光断面積は、粒径が光の波長よりも小さい場合や 2 次粒子を球と仮定することで算出されてきた。T-matrix 法では、2 次粒子を球と仮定することなく任意の粒径・波長において吸光断面積を計算することができ、より正確な F の値を計算できる (Table 1)。

2. 2 乱流凝集速度定数

静電的斥力が無視できる急速凝集領域においては、流体力学的相互作用と van der Waals 引力を考慮して、乱流中における球粒子の凝集速度定数は次式のように書ける (小林・足立, 1997)。

$$\beta_T = \left(\frac{A}{36\pi\mu a^3 G} \right)^{0.18} (2a)^3 \sqrt{\frac{8\pi\varepsilon}{15\nu}}, \quad G = \sqrt{\frac{4\varepsilon}{15\pi\nu}} \quad (2)$$

ここで a は粒子半径、 ε はエネルギー消散率、 ν は動粘性係数、 μ は粘性係数、 A はハマカー定数、 G は乱流中における局所的な速度勾配である。式 (2) による理論値と実験により得られる速度定数とを比較することにより、乱流凝集速度の測定に対する吸光度法の妥当性を検討する。

* 岩手大学農学部

* Faculty of Agriculture, Iwate University

キーワード：コロイド，濁度，急速凝集，ラテックス，転倒攪拌

Key words : Colloid, Turbidity, Rapid coagulation, Latex, End-over-end rotation

3. 実験

コロイド粒子として大きさが均一で球形のラテックス粒子を使用した。使用したラテックス粒子の直径，実験時の数濃度，光学因子を Table 1 に示す。

次に実験手順を記す。2 M の KCl 溶液とラテックス懸濁液をそれぞれボトル（容量 50 mL，高さ 7.5 cm）に 5 mL ずつ取り，転倒攪拌により溶液を混合し乱流を発生させた。混合後の KCl 濃度は十分高く静電的斥力は無視できる。本実験では，手動による転倒攪拌を 2/3 Hz として行い，設定回数まで攪拌を繰り返した。攪拌後，懸濁液をガラスセルに取り，分光光度計（U-1000 または U-1800，Hitachi）で吸光度を測定した。同様の操作を攪拌の回数を変えて行った。なお，実験は室温（20℃）で行った。

Table 1 粒子の性質と条件
Properties of used particles

2a (μm)	N _i (m ⁻³)	F(-) [wave length (μm)]
0.51	3.7 × 10 ¹⁴	-0.04994 [0.35], 0.1106 [0.6]
0.86	5.7 × 10 ¹³	-0.1217 [0.4]
1.2	4.2 × 10 ¹³	-0.08387 [0.6]
1.96	2.6 × 10 ¹³	-0.1234 [0.6]
2.8	3.5 × 10 ¹²	-0.07624 [0.6]

4. 結果と考察

実験より得られた吸光度の経時変化の一例を Fig.1 に示す。吸光度の初期の傾きと切片から，T-matrix 法より求めた F と式 (1) を使い，凝集速度定数 β_T を算出できる。算出した β_T の値を，Fig.2 に○としてプロットしている。図中の実線は位置エネルギーからエネルギー消散率を求め，式 (2) を用いて計算した理論値である。Fig.2 の通り，実験により得られた凝集速度定数 β_T は粒径とともに増加しており，理論値と同様の粒径依存性を有している。さらに，理論値と実験値は定量的にも近い値を示している。これらのことから，吸光度変化と T-matrix 法を用いた凝集速度の推定法が乱流凝集においても妥当であることがわかった。

5. おわりに

吸光度と T-matrix 法を用いた凝集速度定数の推定法が，乱流凝集においても適用できることを確認した。この手法では，実験は簡易であり，使用する機器は汎用的な分光光度計であるため，今後，凝集過程の研究を進める上で有用と考えられる。

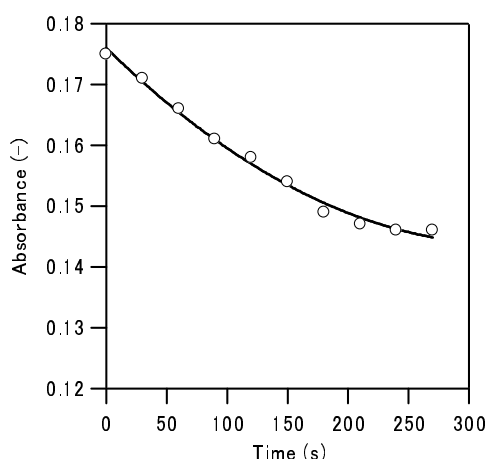


Fig. 1 吸光度の時間変化
Absorbance as a function of time

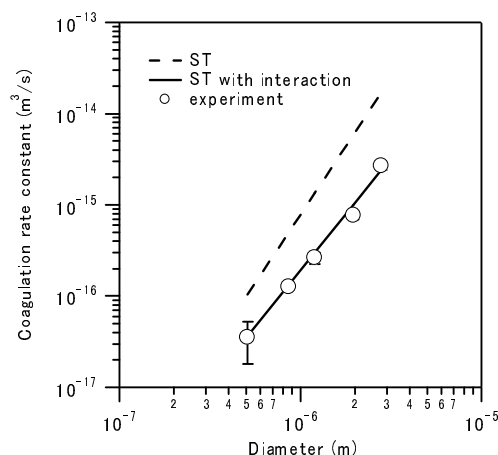


Fig. 2 凝集速度定数と粒径の関係
Coagulation rate constant vs. diameter

【謝辞】 本研究は文科省科研費（18688013）による支援を受けた。記して謝意を表す。

【文献】 Sun Z, Liu J, Xu S(2006) Langmuir 22, 4946. 小林・足立(1997)農土論 191, 111.