

上昇気泡の界面における吸着速度

高橋 信行・横山 義男

工学部 化学工学科
(昭和53年9月26日受理)

緒 言

気液界面における吸着現象については、これまで数多くの報告がなされているが、その多くは吸着平衡に関するもの¹⁾²⁾であり、吸着速度に関するもの³⁾は少ない。吸着量(界面過剰量)測定に関しては、従来表面張力法、その他⁴⁾、間接的な測定によるものが多かったが、近年、起泡分離法が注目されるに至り、気泡塔により界面過剰量を直接測定する試みが行なわれるようになった。しかしながら、まだ平衡関係に関する報告が多く⁵⁾⁴⁾⁶⁾⁷⁾¹²⁾、吸着速度については、わずかに城塚ら⁸⁾および加藤ら⁹⁾の報告があるにすぎない。彼らは Langmuir 型平衡および速度式が成立することを認め、それぞれの定数を決定しているが、いずれの場合も気泡発生部に多孔質板を用いており、気泡径の測定は写真撮影法によっている。多孔質板による生成気泡群は気泡径分布を有し、さらには気泡上昇速度の推定にも困難を伴うためか、両者の測定値および定数にはかなりの相違が認められる。

著者らは気泡塔の気泡生成部に単一孔を用い、さらに気泡発生頻度がほぼ等しくなるように装置をくふうした結果、気泡の気液界面積および上昇速度の測定を容易にすることに成功した。

本報告では上記気泡塔による界面過剰量の測定値に、Langmuir 型吸着速度式を適用して平衡定数および速度定数を決定した。さらに、共存塩効果については、平衡定数のみでなく吸着および脱着両定数にも影響することを認めた。

1. 吸着速度式

気液界面における Langmuir 型吸着速度式は次のように表わされている。

$$d\Gamma/d\theta = k_1 C(\Gamma^* - \Gamma) - k_2 \Gamma = k_1 C \Gamma^* - \Gamma(k_1 C + k_2) \quad (1)$$

平衡時における界面過剰量を Γ_e で表わせば次式となる。

$$d\Gamma/d\theta = 0 = k_1 C \Gamma^* - \Gamma_e(k_1 C + k_2) \quad (2)$$

ゆえに

$$\Gamma_e = C \Gamma^* / (C + K) \quad (3)$$

あるいは

$$\frac{1}{\Gamma_e} = \frac{K}{\Gamma^*} \frac{1}{C} + \frac{1}{\Gamma^*} \quad (3)'$$

$$\text{ここに } K = k_2/k_1 \quad (4)$$

しかるに

$$\phi = k_1 C + k_2 \quad (5)$$

とにおいて, Eqs. (3), (4) および (5) を用いて Eq. (1) を書き換え次式を得る。

$$d\Gamma/d\theta = \phi(\Gamma_e - \Gamma) \quad (6)$$

気泡離脱時を $\theta = 0$ とすれば, 気泡がオリフィス上に生成し始め, 離脱するまでの間 (気泡付着時間 θ_0) に, 既にある界面過剰量が吸着しているものと推察されるので $\Gamma = \Gamma_0$ となる。塔内濃度が一定の場合は Eq. (6) を積分して次式を得る。

$$\Gamma = \Gamma_e \{ 1 - (1 - \Gamma_0/\Gamma_e) \exp(-\phi\theta) \} \quad (7)$$

あるいは $\theta = \theta_0$ で $\Gamma = 0$ とした場合は次式となる。

$$\Gamma = \Gamma_e [1 - \exp\{-\phi(\theta - \theta_0)\}] \quad (8)$$

2. 実験

2.1 実験装置および方法

本実験に使用した装置の概略を Fig. 1 に示す。塔は内径 68mm のパイレックスガラス管 (一部の試験では内径 48mm のアクリル樹脂製管) であり, 塔の回りに 100×100mm のアクリル樹脂製ジャケットを設け, 恒温水を通した。実験温度は $25 \pm 1^\circ\text{C}$ である。塔高さを 50mm から 850mm まで変えて気泡滞留時間を任意に設定した。

気泡生成用オリフィスは, 0.5mm の孔を穿った厚さ 2mm, 大きさ 10×10mm のテフロン板である。その下に内径 8mm のパイレックスガラス管を取り付け蓄気室とし, 蓄気室容積が 5 cm^3 となるまで蒸留水を注入した。

試料溶液は塔内初期濃度と同濃度の溶液を塔底よりマイクロフィーダで注入 (液流量約 $0.6\text{ cm}^3/\text{min}$) し, 塔頂より気泡と共に流出させた。

気泡生成に用いたガスは, あらかじめ水蒸気で飽和させた窒素ガス (ガス流量約 $3.5\text{ cm}^3/\text{min}$) である。気泡発生頻度は蓄気室内下部に取り付けた小型圧力変換器 (固有振動

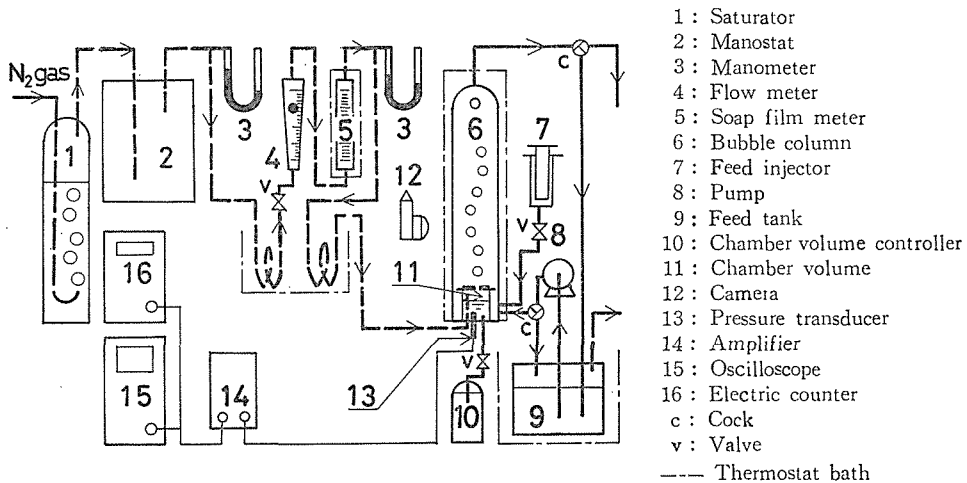


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

数 10kHz 以上) により, 蓄気室内圧力変化をピックアップし増巾した後, オッシロスコープおよびカウンタにより求めた。気泡上昇速度は, 気泡発生頻度と, 写真撮影法により求めた気泡間隔より計算した。

本実験では気泡発生頻度は約 250 個/min, 気泡径は約 3 mm, 上昇速度は約 22cm/sec であった。

塔頂部には気液分離器を設けて, 塔頂液流出部で気泡が合一することなく塔外に導き出せるよう工夫した。

2.2 試料溶液および分析法

被吸着物質として次の試薬 (いずれも試薬 1 級に準ずる) を用いた。

Solar blue AFX (C.I. Acid Blue 7 以後 S.B.A. と略記)

……日本化薬 K.K. 製

ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以後 NaDBS と略記)

……東京化成工業 K.K. 製

NaDBS については試薬の構造が吸着に影響を及ぼすと推察されるので, その NMR スペクトルを測定し Fig. 2 に示した。これより本実験に用いた NaDBS は *カ* 体のハード型であると推察される。

試料溶液は, 蒸留水, 10^{-3} あるいは 10^{-2} M NaCl 水溶液に適当量の試薬を溶かして調整し, S.B.A. については 636nm, また NaDBS については 223nm における吸光度を測定して濃度を決定した。前者は約 5×10^{-6} g/cm³ まで, 後者は約 10×10^{-6} g/cm³ まで Beer 則が成立した。

溶液濃度は, これまでの報告に比べかなり低い範囲 (最大でも約 100×10^{-6} g/cm³) で実験を行った。

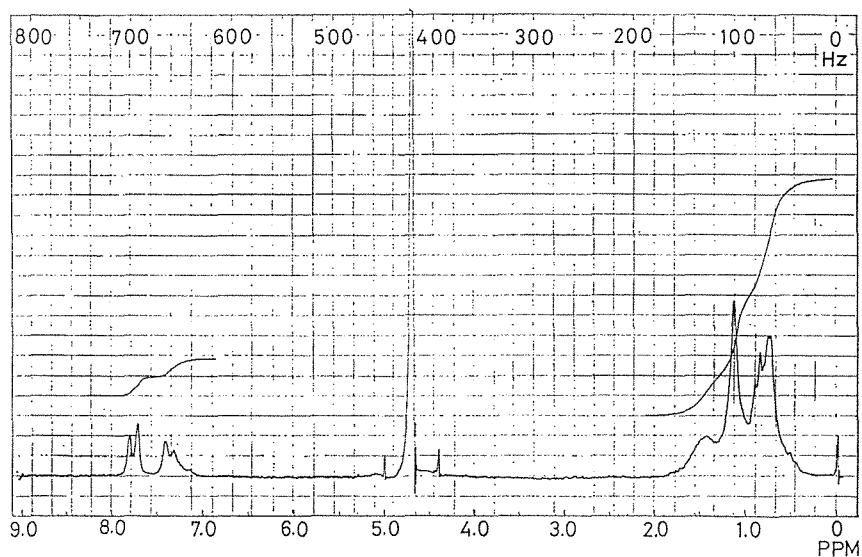


Fig. 2 NMR spectrum of the NaDBS

2.3 界面過剰量の決定法

一般に気泡径が3 mm程度までは、生成気泡は球とみなすことができる^{10) 11)}とされている。気泡が球の場合には、次式により気泡1個の表面積が求まる。

$$s = \pi (6 v_g / \pi f)^{2/3} \quad (9)$$

また界面過剰量は、塔内濃度が一定であれば物質収支より次式で求まる。

$$\Gamma = Q_L (C_{T_{ex}} - C) / s f \equiv Q_L (C_{T_{ex}} - C) / \{ \pi f (6 v_g)^2 \}^{1/3} \quad (10)$$

3. 実験結果および考察

3.1 気泡滞留時間

Fig. 3 に蓄気室内圧力波形の1例を示す。(I: 気泡生成圧, F: 気泡離脱圧)¹³⁾。これより気泡発生頻度はほぼ一定であることを認めたが、Eq. (10)中の気泡発生頻度 f には、カウンタで求めた100~300個の気泡の平均値を用いた。Fig. 4に、Fig. 3と同一実験条件における塔内気泡分布を撮影した写真を示す。これより気泡滞留時間は一定でかつ気泡径は球とみなし得ることを認めた。Fig. 5に塔高さと気泡滞留時間の関係の1例を示す。各試料溶液について同様の関係を調べ、それぞれの気泡滞留時間を求めて実測値とした。得られた結果より気泡上昇速度を算出してみると23~19cm/secとなり、いずれの場合も溶液濃度の増大につれて減少する傾向を示した。

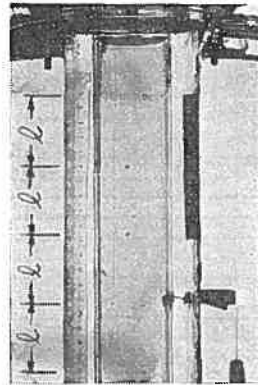
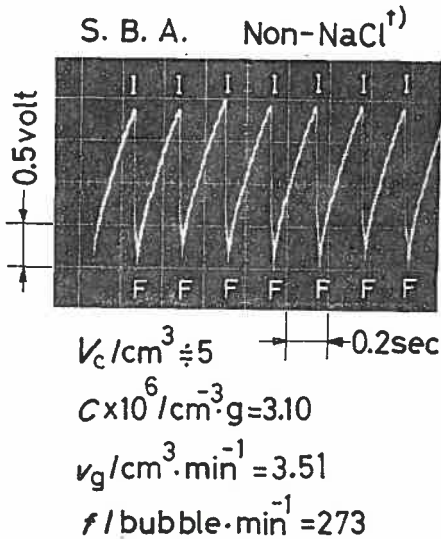


Fig. 3 An example of oscillogram (I: initial pressure at a bubble forming; F: liberating pressure)

Fig. 4 An example of bubble distribution in the column (l : distance between bubbles. Experimental conditions are the same as those in Fig. 3)

3.2 Γ_e , Γ^* および K の決定

Table 1 に各実験系におけるそれぞれの溶液濃度に対応する key を示す。

各溶液濃度について、塔内および流出破泡液濃度を分析して Eq. (10) により界面過剰量を算出し、対応する気泡滞留時間との関係を求めた。得られた実測値に Eq. (7) を適用し、最小 2 乗法によりそれぞれの Γ_e , ϕ および Γ^* を求めた。ここで得られた Γ_e と、それに対応する C に Eq. (3)' を適用し、それぞれの実験系における Γ^* および K を求め

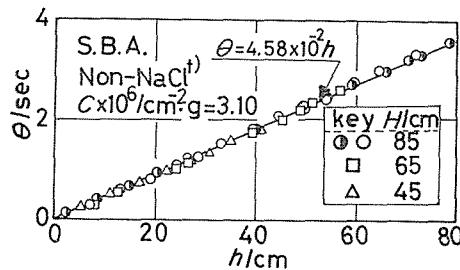


Fig. 5 Relation between the bubble residence time and the level along column

Table 1 Concentrations of surfactants and NaCl in liquid, and corresponding keys

Surfactant key	S. B. A.			NaDBS			
	NaCl conc. 0 ¹⁾	0	10 ⁻³	10 ⁻²	0	10 ⁻³	10 ⁻²
×	0.616	1.17	1.58	0.640	10.4	5.25	2.08
○	1.17	4.71	2.92	1.03	30.6	8.54	4.86
□	2.03	9.05	3.90	2.86	59.6	15.3	12.0
△	3.10	23.2	5.11	7.23	97.3	33.7	19.5
▽	4.40	—	9.53	—	—	54.0	—
●	5.84	—	—	—	—	—	—
◇	11.5	—	—	—	—	—	—

た。その結果を Fig. 6 a~b に示す。各実測値とも最小濃度における結果が他の傾向と多少異なっているが、その主な原因は溶液濃度の分析誤差によるものと考え除外した。Fig. 6 においてそれぞれの被吸着物質ごとに切片はほぼ一定値となることより、 Γ^* は被吸着物質によってのみ決まる定数とみなした。また、いずれの物質においても、平衡定数は共

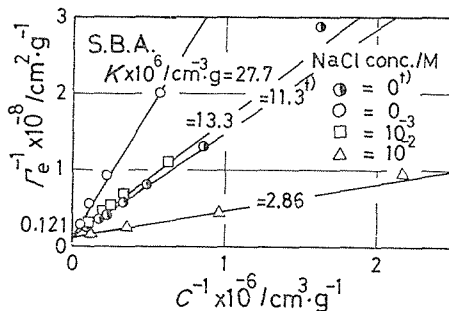


Fig. 6-a Relations between $1/\Gamma_e$ and $1/C$ of the surfactant S.B.A. in NaCl solutions of various concentrations

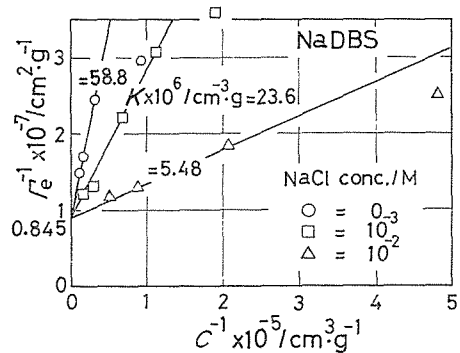


Fig. 6-b Relations between $1/\Gamma_e$ and $1/C$ of the surfactant NaDBS in NaCl solutions of various concentrations

存塩濃度の増大につれて減少し、さらに溶液濃度と平衡界面過剰量の間には Langmuir 型吸着等温式が成立することを認めた。

3.3 k_1 および k_2 の決定

上で求めた ϕ および C の関係に Eq. (5) を適用し、最小2乗法により k_1 および k_2 を求め、Eq. (4) により平衡定数を算出した。その定数は上記 3.2 で得られた平衡定数とは一致しなかった。ここで両者が一致しない理由が問題となるが、平衡定数としては上記 3.2 で得られた値を用いることとし、 ϕ および C の関係に Eq. (11) を適用して最小2乗法により新たに k_1 を決定した。さらに Eq. (4) により k_2 を決定した。

$$C = \frac{\phi}{k_1} - K \quad (11)$$

ここに Eq. (11) は Eq. (5) に Eq. (4) を代入して得られる。

Fig. 7 に結果の1例を示す。破線は Eq. (5) を適用した場合であり、実線は Eq. (11) を適用した場合の結果である。

3.4 θ_0 の決定

Eqs. (3), (4) および (5) を用いて、Eq. (8) を書き換え次式を得る。

$$\Gamma = \Gamma_e \left[1 - \exp \left\{ - \frac{k_2 \Gamma^*}{\Gamma^* - \Gamma_e} (\theta - \theta_0) \right\} \right] \quad (12)$$

更に変形し、次式を得る。

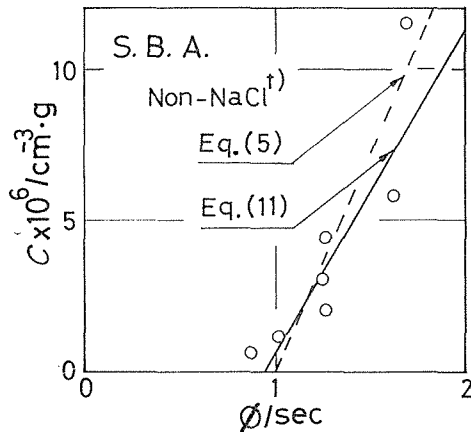


Fig. 7 An example of relation between C and ϕ

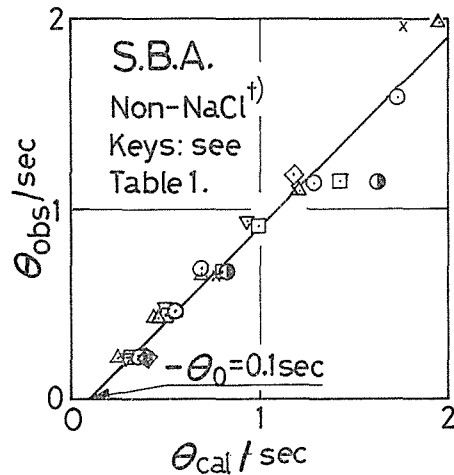


Fig. 8 An example of the comparison of the calculated values of the bubble residence time by Eq. (13) with experimental results.

$$\theta_{\text{cal}} \equiv \theta - \theta_0 = -\frac{\Gamma^* - \Gamma_e}{k_2 \Gamma^*} \ln(1 - \Gamma_R) \quad (13)$$

$$\text{ここに } \Gamma_R = \Gamma / \Gamma_e \quad (14)$$

Eq. (13) によりそれ Γ の実測値に対して θ_{cal} を計算し、対応する実測値 θ_{obs} と比較した。それぞれの実験系において、 $\theta_{\text{cal}} \leq 2 \text{ sec}$ における $(\theta_{\text{cal}} - \theta_{\text{obs}})$ はほぼ一定値となることより、 θ_0 を一定値とみなして算出した。結果の1例を Fig. 8 に示す。比較のため加藤ら⁵⁾ の実測値を用いて同様の計算を行なった結果、本実験値より遙かに大きな値となった。これは実験条件の違いによるものと推察される。

本実験により得られた諸定数を、S.B.A. については Table 2 に、NaDBS については文献値も合わせ Table 3 に示した。なお S.B.A. 水溶液 (NaCl 無添加) についてのアクリル樹脂製管による実験結果において、 K , k_1 および k_2 の値がガラス管による 10^{-3} M NaCl 水溶液中における実験結果のそれらとほぼ等しくなったが、これはアクリル樹脂中に含まれる可溶性物質がわずかに溶出したことによるものと推察される。

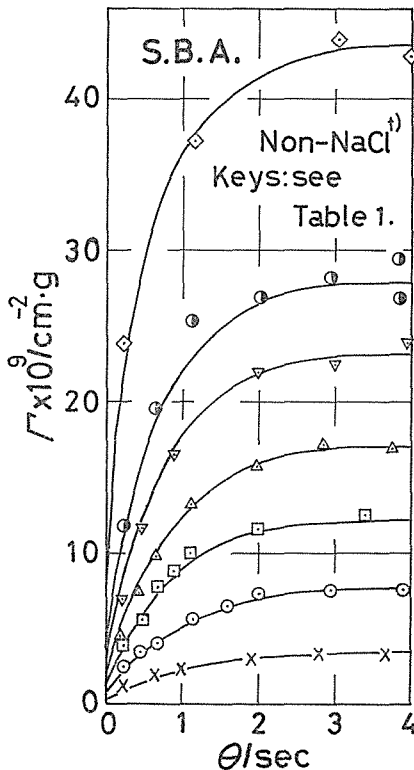


Fig. 9 An example of the relation of surface excess between calculated values (full line) and experimental results for the bubble residence time

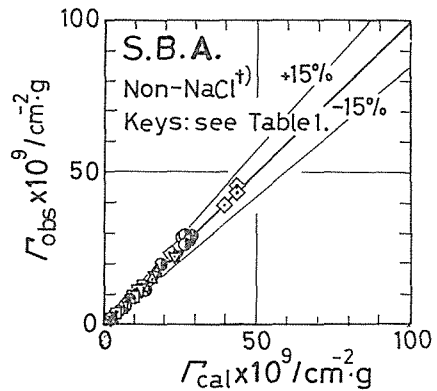


Fig. 10-a

Fig. 10 Comparison of the calculated values of surface excess with experimental results

Table 2 Values of parameters of the S.B.A. in Eq. (8) or Eq. (12)

NaCl conc.	$I^* \times 10^9$	$K \times 10^6$	$k_1 \times 10^4$	k_2	θ_0
[M]	[$\text{cm}^{-2} \cdot \text{g}$]	[$\text{cm}^{-3} \cdot \text{g}$]	[$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	[sec^{-1}]	[sec]
0†)	82.9	11.3	8.33	0.941	-0.10
0	82.9	27.7	4.65	1.29	-0.06
10^{-3}	82.9	13.3	8.28	1.10	-0.10
10^{-2}	82.9	2.86	15.9	0.455	-0.10

Table 3 Values of parameters of the NaDBS in Eq. (8) or Eq. (12), and comparison with those in the literatures^{5) 9)}

Literature	Method	NaCl conc.	$I^* \times 10^9$	$K \times 10^6$	$k_1 \times 10^4$	k_2	θ_0
		[M]	[$\text{cm}^{-2} \cdot \text{g}$]	[$\text{cm}^{-3} \cdot \text{g}$]	[$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	[sec^{-1}]	[sec]
This work	R.B.M.	0	118.3	58.8	1.21	0.711	-0.03
		10^{-3}	118.3	23.6	2.36	0.555	-0.07
		10^{-2}	118.3	5.48	5.06	0.277	-0.08
Katō, K. <i>et al</i>	R.B.M.	0	160.8	251	0.061	0.154	—
		0.1	129.1	4.52	—	—	—
Shiotsuka, T. <i>et al</i>	R.B.M.	tap water	131.5	10.8	5.73	0.618	—
Banfield, D.L. <i>et al</i>	S.T.M.						
Du Noüy ring		0	59.3	—	—	—	—
		0.1	129	—	—	—	—
Sugden		0	80.2	—	—	—	—
		0.1	273	—	—	—	—
Dorop weight		0	108	—	—	—	—
		0.1	223	—	—	—	—
Pendant drop		0	90.7	—	—	—	—
		0.1	240	—	—	—	—
	R.B.M.	0	129	—	—	—	—
Onda, K. <i>et al</i>	S.T.M.	0	94.2	—	—	—	—
Hayashi, S. <i>et al</i>	S.T.M.	0	125	—	—	—	—

Note : R.B.M.=Rising bubble method : S.T.M.=Surface tension method.

3.5 実測値と計算値の比較

Table 2 および 3 に示した諸定数を用い、それぞれの実験系について Eq. (12) により任意の気泡滞留時間における界面過剰量を計算し、実測値と比較した。気泡滞留時間対界面過剰量の関係の実測値と計算値（実線）の 1 例を Fig. 9 に示す。Fig. 10 a ~ g では界面過剰量についての計算値 (Γ_{cal}) と実測値 (Γ_{obs}) の比較を行なった。これより、界面過剰量の実測値は計算値とほぼ 15% 以内で一致することを認めた。

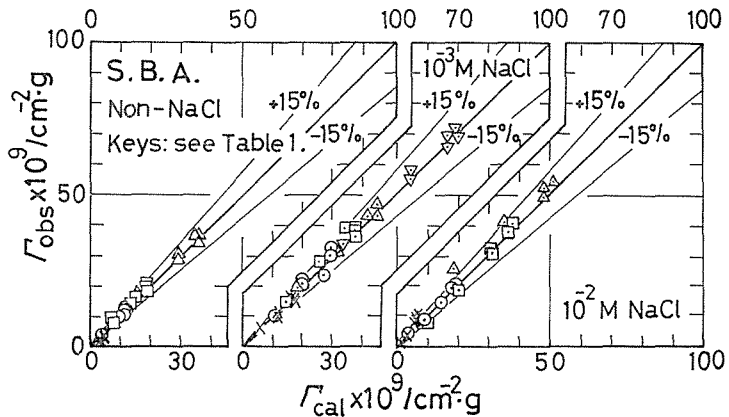


Fig. 10-b Fig. 10-c Fig. 10-d

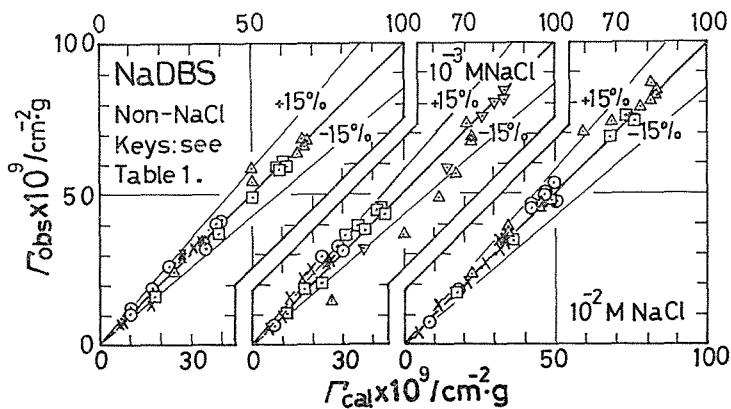


Fig. 10-e Fig. 10-f Fig. 10-g

Fig. 10 Comparison of the calculated values of surface excess with experimental results (continue)

結 言

単一孔から気泡発生頻度がほぼ等しく、次々と生成される上昇気泡を用いて、被吸着物質 S.B.A. および NaDBS につき、比較的低濃度における界面過剰量を実測し、次の結果を得た。

1. 実測値に Langmuir 型吸着速度式を適用し、その吸着および脱着速度定数を決定した。それらを用いた界面過剰量の計算値と実測値はほぼ 15% 以内で一致した。

2. 共存塩効果について調べるために、 10^{-3} および 10^{-2} M NaCl 水溶液中においても実験した結果、平衡定数ならびに脱着速度定数は共存塩濃度の増大につれて減少し、脱着速度定数は増大した。

[謝辞] 試薬の NMR 測定に際しご援助いただきました山形大学工学部応用化学科笠原晃教授ならびに同泉多恵子助教授に深謝致します。

また、本実験にご協力いただきました竹一広、小泉博、橋内洋一ならびに同学部文部技官菅野二美子の各氏に謝意を表します。

Nomenclature

C	= concentration of surfactant in liquid	$[\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}]$
C_{Tex}	= concentration of collapsed foam liquid	$[\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}]$
f	= average forming bubble frequency	$[\text{min}^{-1}]$
H	= total height of column	$[\text{cm}]$
h	= level(height) along column	$[\text{cm}]$
K	= equilibrium constant defined by Eq.(4)	$[\text{cm}^{-3}\cdot\text{g}]$
k_1	= adsorption rate constant of Eq.(1)	$[\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}]$
k_2	= desorption rate constant of Eq.(1)	$[\text{sec}^{-1}]$
l	= distance between bubbles	$[\text{cm}]$
Q_L	= volumetric feed rate of liquid	$[\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}]$
s	= gas-liquid interfacial area of a bubble	$[\text{cm}^2]$
V_c	= chamber volume	$[\text{cm}^3]$
v_g	= volumetric flow rate of gas	$[\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}]$
Γ	= surface excess at any time	$[\text{cm}^{-2}\cdot\text{g}]$
Γ_e	= estimated equilibrium surface excess by Eq.(7) using the least squares method	$[\text{cm}^{-2}\cdot\text{g}]$
Γ_0	= boundary constant in Eq.(1) at $\theta=0$	$[\text{cm}^{-2}\cdot\text{g}]$
Γ_R	= reduced surface excess defined by Eq.(14)	$[-]$
Γ^*	= constant of Eq.(1)	$[\text{cm}^{-2}\cdot\text{g}]$
ϕ	= defined by Eq.(5)	$[\text{sec}^{-1}]$
θ	= average retention time of bubbles	$[\text{sec}]$
θ_0	= boundary constant in Eq.(1) at $\Gamma=0$	$[\text{sec}]$

<subscripts>

cal = calculated

obs = observed

<superscript>

†) = acrylic resin

Literature cited

- 1) Davies, J. T. : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A245**, 417 (1958)
- 2) Davies, J. T. and E. K. Rideal : "Interfacial Phenomena" Academic Press, New York and London (1961)
- 3) Katō, K., S. Kuroki and I. Nakamori : *Kagaku Kōgaku Ronbunshū*, **2**, 272 (1976)
- 4) Katō, K. and I. Nakamori : *ibid*, **2**, 541 (1976)
- 5) Katō, K., K. Kusunoki and I. Nakamori : *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, 20 (1977)
- 6) Kubota, K., S. Hayashi and T. Kondo : *Kagaku kōgaku Ronbunshū*, **3**, 142 (1977)
- 7) Onda, K., H. Takeuchi and M. Takahashi : *Kōgyō Kagaku Zasshi*, **74**, 1721 (1971)
- 8) Salley, D. J., A. J. Weith, Jr., A. A. Argyle and J. K. Dixon : *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A203**, 42 (1950)
- 9) Shiotsuka, T. and M. Ishiwata : *Kagaku Kōgaku*, **37**, 397 (1973)
- 10) Tadaki, T. : *ibid*, **23**, 181 (1959)
- 11) Tadaki, T. and S. Maeda : *ibid*, **25**, 254 (1961)
- 12) Takahashi, M., F. Kato and H. Takeuchi : *Kagaku Kōgaku Ronbunshū*, **4**, 6 (1978)
- 13) Yokoyama, Y. and N. Takahashi : *Kemikaru Enginieringu (Chemical Engineering)*, Kagaku Kōgyō-sha, Japan, **17**, 34 (1972)

Adsorption Rate at the Gas-Liquid Interface of Rising Bubbles

Nobuyuki TAKAHASHI and Yoshio YOKOYAMA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

By using the bubble column which was designed and constructed to form bubbles in succession as constant frequency as possible from a single submerged orifice, surface excesses of surfactants S.B.A.(Solar blue AFX, C. I. Acid Blue 7) and NaDBS(sodium dodecylbenzene sulphonate) in aqueous solutions of NaCl (0 , 10^{-3} and 10^{-2} M) were measured.

Consequently, the following results were obtained;

- 1) The adsorption and desorption rate constants of Langmuir's type rate equation were determined by application it to experimental results, with which the calculated values by use of those constants agreed within 15%.
- 2) The equilibrium and desorption constants decreased with increasing co-existing salt concentration, while the adsorption constant increased with that.