

洗淨理論[4]：洗淨の速度論

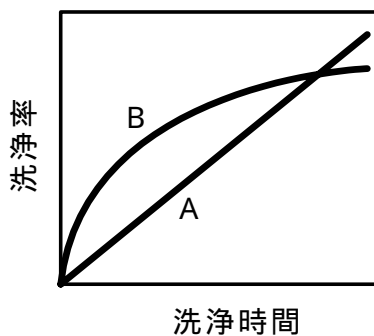
(Ver.1.00, 2005.1.4)

横浜国立大学教育人間科学部 大矢 勝

今回は洗淨の速度論について説明します。洗淨速度は、実際の洗淨における洗淨時間の影響を考える上で役立つだけでなく、洗淨力を求める際に役立つ情報を与えます。

れてきました。その手法は大きく2グループに分けられます。一つは、洗淨時間の対数に対して洗淨率をプロットする手法であり、もう一つは化学反応速度式を利用する手法です。

洗淨率 - 洗淨時間曲線



洗淨率は洗淨時間とともに高まりますが、その洗淨率の変化には特色があります。洗淨時間とともに洗淨率が一定の割合で高まる場合、すなわち洗淨時間とともに単位時間当たりの汚れの除去量に変化がないとき、洗淨率の変化は図中のAのよう直線になります。この場合は直線の傾きが洗淨力を表す指標になります。傾きが2倍、すなわち、ある時間での洗淨率が2倍になるなら、そのまま洗淨力が2倍であると判断することができるでしょう。時間が倍になれば洗淨率も倍になるので、2倍の洗淨力が作用したと考えることができます。

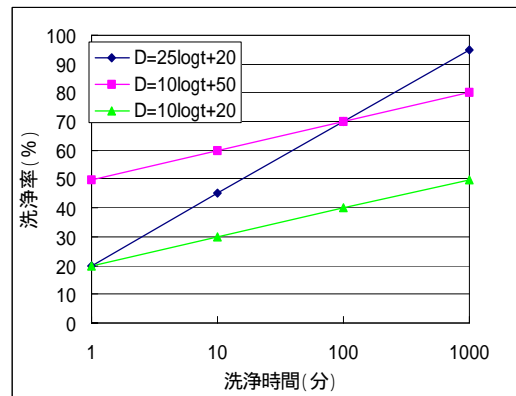
しかし実際の洗淨では図中のBのように、洗淨の初期段階では洗淨率の増加が著しいのですが、洗淨時間が増すと洗淨率の増加する割合が少なくなってきました。このような洗淨率の変化を、何らかの数式を用いて表現し、特に数式中の何らかの変数を洗淨力として用いることができれば有益です。このような洗淨率の変化をどのように捉えるかについて、過去から種々の取り組みが行わ

【洗淨時間の対数にプロット】

時間の対数プロットとは、1、10、100、1000が等間隔で並ぶグラフで、時間を t (分)、洗淨率を D (%) で表すと次式で表されます。

$$D = a \log t + b$$

洗淨時間の対数に対する洗淨率のプロット



上図は、横軸に洗淨時間、縦軸に洗淨率をプロットしたもので、それぞれ次式で表される直線です。

青： $D = 25 \log t + 20$

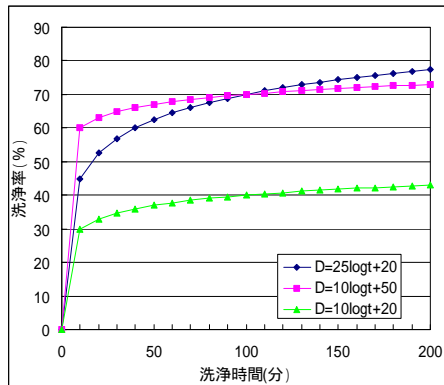
赤： $D = 10 \log t + 50$

緑： $D = 10 \log t + 20$

赤と緑は同じ傾きで、青がそれらよりも傾きが大きくなっています。青と緑を比べたならば、青の傾きが大きいので、青の方が洗淨力が大きいと判断できます。また赤と緑を比べると傾きは同じですが、赤が常に緑よりも洗淨率が30%高くなっているため、赤が緑よりも洗淨力が大きいと判断できます。しかし、赤と青を比べた場合、当初は赤の洗淨率が青を上回りますが、途中から逆転します。

この洗浄結果を、等間隔の時間軸でプロットしなおすと下図を得ます。

洗浄率の変化



いずれも洗浄率の変化の割合が、当初は比較的大きく変化しますが、その変化の割合が時間を経るに従って小さくなっていきます。こうして、実際の洗浄結果に近い曲線を数式として表せるようになるのです。

但し、この洗浄時間の対数に対して直線状で洗浄率変化を表す方法にはいくつかの欠点があります。

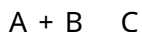
$\log X$ の X に 0 を当てはめることができません。よって洗浄時間 0 で洗浄率が 0 % であるとする洗浄率解析のための基本的な状態が表せません。

時間の対数をとるとというのは、理論的な意味づけが困難であり、経験式としての意味合いしかありません。

実際の洗浄系にあてはまる際には、上記の手法をそのまま当てはめることが困難な場合が多く、時間の対数軸に対していくつかの直線の連結したラインで表すといった工夫が必要になります。すると、算出された式が複雑で洗浄力との関連付けも困難となり、経験式としての意味合いも薄れてしまいます。

【化学反応速度式の考え方】

化学反応を理解するために、平衡論と速度論が 2 大柱になります。

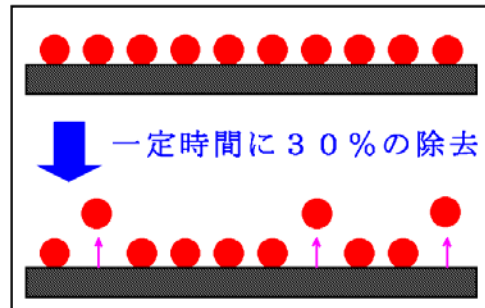


上記のような反応を考える場合、 $A + B$ と C のどちらの状態がより安定なのか、また最終的にはその割合はどの程度に落ち着くのかといったこと

を考えるのが平衡論で、ある状態からより安定な状態に移り変わる化学反応の速度を扱うのが速度論です。この化学反応速度式の基本を洗浄を例として考えてみましょう。

洗浄の速度論

10 個の粒子の除去モデル



上図のように、ある固体基質上に汚れ粒子が 10 個付着している状態を想定します。それをある一定の条件で 1 分間洗浄すると 3 個の粒子が除去されたとします。3 / 10 が除去されたのですから、洗浄率は 30% になります。100 個の粒子が付着していたなら 30 個、1000 個の粒子なら 300 個が除去されるでしょう。

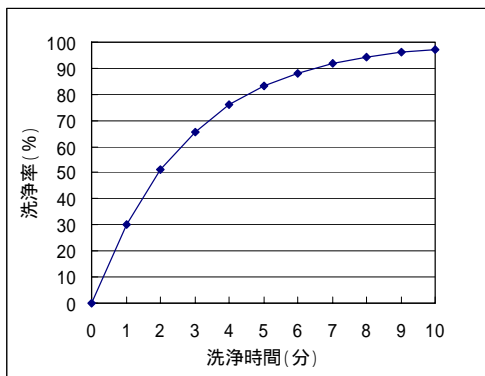
一次反応型洗浄曲線の例 (30% / 分)

時間(分)	残存汚れ	除去量	洗浄率 (%)
0	10000.00	3000.00	0.00
1	7000.00	2100.00	30.00
2	4900.00	1470.00	51.00
3	3430.00	1029.00	65.70
4	2401.00	720.30	75.99
5	1680.70	504.21	83.19
6	1176.49	352.95	88.24
7	823.54	247.06	91.76
8	576.48	172.94	94.24
9	403.54	121.06	95.96
10	282.48	84.74	97.18

では 10000 個の汚れが付着していて 1 分間で 3000 個が除去された後、そのまま更に 1 分間洗浄するとどうなるでしょうか。更に 3000 個の粒子が除去されるでしょうか。残りは 7000 個ですから、7000 個の 30%、すなわち 2100 個が除去されると考えるべきでしょう。すなわち、上表のように、単位時間内に、その時点での反応可能な物

質量 (= 残存汚れ量) の、ある一定割合が反応する (= 除去される) と考えるのです。算出された洗浄率の曲線を下図に示します。

一次反応型洗浄曲線の例(30%/分)



初期には洗浄率が大きく増大し、洗浄時間が経過すると洗浄率の増加する割合が少なくなる曲線が得られます。

このような形の速度式を扱うのが化学反応速度論です。反応式の最も基本的なものは次の一次反応式です。

$$-dC/dt = k \cdot C$$

ここに、Cは濃度、tは時間、kは速度定数を示します。またdは微分の記号でdCで濃度変化、dtで時間変化を表します。つまり、微小な単位時間における濃度の変化が、そのときの濃度に比例するという考え方です。dCとCは濃度の単位、tは時間の単位ですから、kは(時間)⁻¹の単位になります。そして、この数式は計算しやすい積分型の次式に変形できます。

$$- \int_{C_0}^C \frac{dC}{C} = k \int_0^t dt$$

よって、

$$\ln(C_0/C) = kt$$

C₀は初濃度であり、lnは自然対数の記号です。C₀もCも濃度の単位ですから左辺は無単位で、ktも時間×(時間)⁻¹となり無単位となりますから矛盾しません。確認のため積分形の式を微分して、もとの式になるか確認してみましょう。

$$\ln(C_0/C) = kt \text{ より}$$

$$\ln(C_0) - \ln(C) = kt$$

両辺をtで微分するとln(C₀)が定数なので

$$0 - (dC/dt) / C = k$$

よって、 $-(dC/dt) / C = k$
そして次式が得られます。

$$-dC/dt = k \cdot C$$

続いて先のデータを当てはめて計算してみましょう。0~1分の時間では $-dC/dt = 3000$ 、 $C = 10000$ となり、 $k=0.3$ になります。1~2分の時間では $-dC/dt = 2100$ 、 $C = 7000$ とおくと、やはり $k=0.3$ になります。8~9分では、 $-dC/dt = 172.94$ 、 $C = 576.48$ とおくと、やはり $k=0.3$ となります。

また、積分形の式でみてみると、1分後が7000、初濃度が10000で、 $\ln(10000/7000) = 0.357$ になります。2分後~10分後を同様に計算してkを求めると、やはり0.357との一定の値が得られます。

なお、微分型の式における速度定数0.1、0.2、0.3に対して、積分形の式では0.105、0.223、0.357との値が得られ、微分型の式と積分型の式との間に差が生じます。これは、微分型として求めた今回の方法に問題があるためです。本来のdC/dtは1分間という大きな単位での変化を求めるのではなく、もっと微細な単位で求めなければなりません。特に速度定数が大きくなると誤差が大きくなってしまいます。今回も、速度定数が大きくなると誤差が大きくなっていることが分かります。しかし、ほぼ近い値になっていることは確認できます。dC/dtのイメージを理解するうえで、上記の考え方が役立つことでしょう。

【洗浄研究への反応速度式の利用】

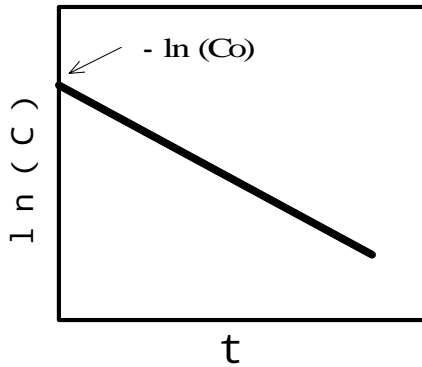
洗浄が化学反応の一種として扱えるのではないかとする考え方から、かなり古くから洗浄結果を反応速度式に当てはめて理解しようとする試みがなされてきました。基本的には一次反応式を適応します。 $\ln(C_0/C) = kt$ より次式が得られます。

$$\ln(C) = -kt - \ln(C_0)$$

これは、縦軸を対数軸として次のようなグラフとして描くことができます。

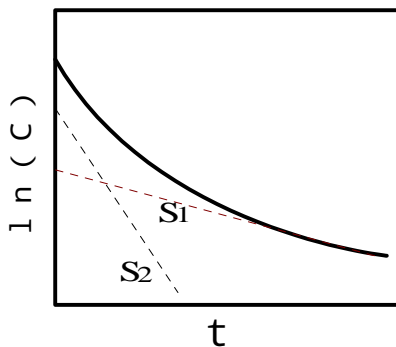
して応用の障害となります。

一次反応式による洗浄解析



この場合、直線の傾きが速度定数 k になります。しかし、実際の洗浄結果に適合した場合には、単純な一次反応式では表せない場合が多くなります。具体的には、下図に示すように一次式よりも初期勾配が大きくなる傾向があります。そのため、汚れを性質の異なる2種の汚れからなると仮定し、2つの一次式の和として解析する手法が提案されています。下図のように2種の汚れ S_1 と S_2 の直線の和として解析するのです。

2つの一次式の和としての解析



但し、化学反応速度式を適合する場合にも、以下のような注意すべき点があります。

化学反応式は反応対象物質が全てが均一な状態であることが前提になります。一方、洗浄では汚れの全てが洗浄作用を受ける上で同様の状態にあるとは考えられません。特に凝集した汚れについては、内部の汚れは洗浄の機会が与えられませんから不均一な状態になります。

実際の洗浄系に適合するためには2つの一次反応の和とする等の工夫が必要になりますが、それらの手法は得られたパラメータの理解を複雑に