

九州大学 工学部 正 員 栗谷陽一
同 上 学 生 員 の 多田基公

1. はじめに

液膜係数に関しては、King¹⁾, Lamont²⁾ らは、最小渦が支配することを述べている。濃度境界層の厚さは最小渦径より充分小さい為、筆者らは層内の物質輸送を起こす乱れの周期はほぼ一定で、その鉛直成分は表面伸縮速度と水深との積で与えられることを指摘した。³⁾

水中に界面活性物質を溶解する場合には、気液界面に於ては、乱れによる表面伸縮の結果、界面での界面活性物質の界面吸着濃度の変化による表面張力の変化が気液界面に於るせん断力を生じ、表面張力及び粘性による乱れエネルギーの吸収が起こる。このエネルギーの吸収は最小渦の寿命時間と伸縮に伴う界面吸着の緩和時間が近いときに大きくなり、従って、このとき液膜係数は小さくなる。前報⁴⁾では界面吸着の緩和時間が渦の寿命時間に比べて充分短いとして取扱ったが、この仮定は界面活性物質濃度の低い場合には正しくない。そこで今回は、液滴法による表面張力の変化の実測から緩和時間を算定し、これを用いて液膜係数の算定を試みた。又、二方向ホットフィルムを用いて界面近傍でのエネルギー散逸率の様子と、最小渦径の変化の様子を調べてみた。

2. 理論

界面活性物質のある場合、周期的な表面伸縮速度、 $\alpha = (\partial u / \partial x + \partial v / \partial y) = \alpha_1 \cdot e^{i\omega t}$ に対する表面張力の变化 $\sigma = \sigma_1 e^{i\omega t}$ を与える式として、拡散方程式及び、Gibbsの吸着等温式を用いて

$$\sigma_1 = \frac{C \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)^2}{RT\sqrt{D} \cdot \sqrt{i\omega - i\omega_0} \frac{d}{dC} \left(C \frac{d\sigma}{dC} \right)} \cdot \alpha_1 = F(\omega) \cdot \alpha_1$$

但し、C: 界面活性物質の内部濃度、R: 気体定数
T: 絶対温度、D: 界面活性物質の分子拡散係数
ここで、表面濃度緩和速度を表わす量として、

$$\omega_0 = \left\{ \frac{RT\sqrt{D}}{d \left(C \frac{d\sigma}{dC} \right)} \right\}^2$$

を用いると、

$$F(\omega) = \frac{C \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)^2}{RT\sqrt{D}} \frac{\sqrt{\omega_0}}{\sqrt{i\omega\omega_0 - i\omega}}$$

前報では、前述の様に $\omega \ll \omega_0$ として、

$$F(\omega) = \frac{C \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)^2}{RT\sqrt{D}} \cdot \frac{1}{\sqrt{i\omega}}$$

としているが、界面活性物質の内部濃度が小さくなるにつれて ω_0 は減少し、必ずしも $\omega \ll \omega_0$ は満足されない。それで、次の方法で ω_0 を実験的に算定した。

界面活性物質を含む水溶液を、突然、気液界面に露出させると、界面近傍に於る液中濃度の変化は次式で近似される。

$$C(0, t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{C_\infty}{\left(\frac{ds}{dC} \right)_{C_\infty}} \sqrt{Dt}$$

S: 界面吸着量 (mol/m²)
C_∞: 界面活性物質の
溶液濃度 (mol/l)

$$\therefore \frac{d\sigma}{dt} = \frac{d\sigma}{dC} \frac{dC}{d\sqrt{t}} = - \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_\infty RT\sqrt{D}$$

従って、次に述べる実験により得られる $d\sigma/d\sqrt{t}$ を用いれば $RT\sqrt{D}$ は求まり、 ω_0 は算定できる。

3. 実験

以前の装置による表面張力の測定法では、界面吸着量が一瞬間に変化した場合、それ以後の活性物質の補給又は溶け込みによる表面張力の時間変化を追うことができない。そこで、液滴法の原理を用いて測定したが、この方法では液滴表面からの蒸発の影響を避けられないので、図-1の様な装置で、界面活性物質を含む水溶液中に気泡を作り、この形状を測定して表面張力を算定した。

実験は、気泡を溶液中に発生させ、直ちに測定を始め、表面張力を算定する。充分時間、表面張力の時間変化を追うと表面張力はある値に安定する。これを、その濃度での σ の最終平衡値とする。界面活性物質は Tween80

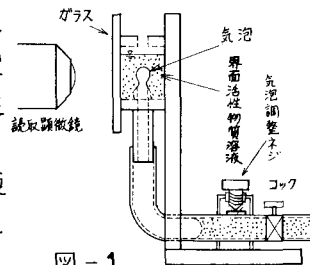


図-1

濃度 0.01, 0.1, 2.5, 5.0, 10, 100, 120, 240 ppm. について行った。乱れの測定はニオホットフィルムを用いて水の場合と、Tween80.2ppm.を含む水溶液について行った。

4 実験結果及び考察

表面張力-時間 γ のグラフを Tween80.1ppm.と 10 ppm.について図-2 に示す。界面活性物質濃度が高い程、早く平衡に達することが判る。図-3 に表面張力の最終平衡値-濃度のグラフを示す。約 100 ppm.付近では最終表面張力がほぼ一定になるが、これは、界面活性物質がミセルを形成しているものと思われる。これらのグラフより求めた ω の最終平衡値、 $F(\omega)$ の値を表-1 に示す。実測から ω を算定することは困難であるので、 ω が攪拌強度の $3/2$ 乗に比例することより推定した。

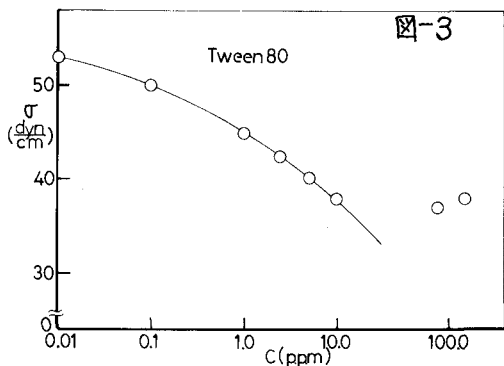
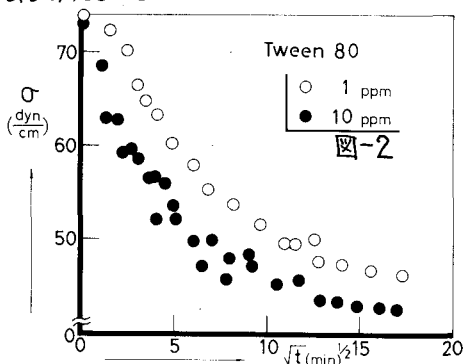
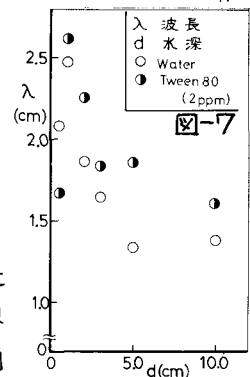
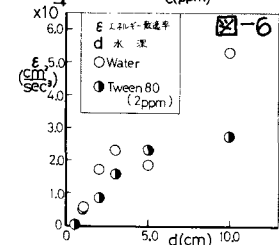
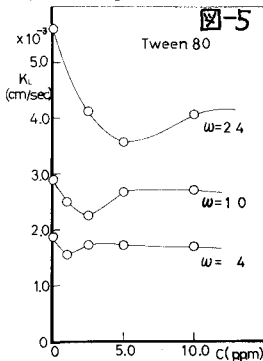
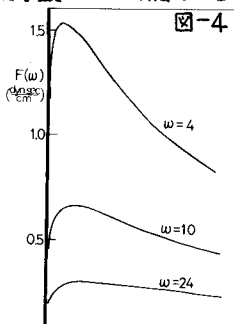


表-1 (Tween80)

濃度 (ppm)	ω (%)	$\omega=4$	$\omega=10$	$\omega=24$	ω_0			
		Γ Γ Γ Γ Γ						
0.1	50.3	1.13	89.3	0.457	88.6	0.191	89.7	0.001
1.0	44.8	1.53	83.8	0.640	85.9	0.274	87.3	0.1187
2.5	42.3	1.46	76.9	0.648	80.8	0.288	83.7	0.742
5.0	40.1	1.24	69.3	0.592	74.5	0.279	78.7	2.970
10.0	38.0	0.910	61.2	0.477	66.5	0.243	71.6	11.88

$F(\omega)$ -濃度のグラフを図-4 に示す。図-5 は実測

の液膜係数 K_L である。表面伸縮速度 ω に対する表面張力の変化 γ を与える $F(\omega)$ と、液膜係数の濃度による変化とは良く似た傾向を示し、 $F(\omega)$ に最大値を与える濃度が、 K_L の最小値とほぼ等しくなっている。表面伸縮による界面活性物質の濃度変化に対する緩和時間と最小渦の寿命時間とが $F(\omega)$ の値を支配し、さらに液膜係数に大きく関係すると思われる。



乱れの測定結果を水深方向について、図-6, 7 に示す。界面活性物質の混入による界面でのエネルギー吸収によって、最小渦径は増大し、エネルギー散逸率は減少していることが判る。

$F(\omega)$ が液膜係数に及ぼす影響については、乱れの構造について詳細は検討が必要である。前報では、Lamont のモデルを用いてこの関連を求めたが、界面近傍の乱れの測定の結果、界面活性の影響は乱れの最小渦の波数にも影響を与えるものと思われる。なお問題点を残しているものと思われる。

尚、本研究は文部省科学研究費の補助を受けた。また、乱れの計算には九州大学中央計数センターを使用した。

- 1) C. J. KING, I & E C FUNDAMNTALS, VOL. 5, No. 1, 1966 (PAGE 1)
- 2) J. C. LAMONT & D. S. SCOTT, AIChE JOURNAL, PAGE 513, VOL. 16, No. 4
- 3) 栗谷・安部, 土木学会西部支部論文集, 昭和45年度, PAGE 107
- 4) 栗谷・土谷, 土木学会年次論文集, 昭和52年, PAGE 648