

II-599 水表面近傍における界面活性剤の挙動

九州工大 (正) 〇藤崎一裕
九州工大 (学) 徳永健二
九州共立大 (正) 粟谷陽一

1. はじめに

界面活性剤溶液の表面流動現象は、表面再曝気や水表面における乱れの減衰など、水環境問題とも関連の深い現象であるが、現象が複雑なため今日まであまり調べられていない。筆者らは、水路からの活性剤水溶液の流出現象を対象にして、活性剤溶液の表面流動現象を表わす数式モデルを検討してきた。そして水面近傍における界面活性剤の吸着過程を調べることに特に重要だという結論に至った。本報では、水表面における活性剤の吸・脱着過程を調べた基礎的な実験の結果について考察するを報告する。

2. 表面流動現象の解析例

開水路から活性剤を含む水が流出するとき、下流端部で表面加速が生じる。図1～3は幅10cm、長さ2mの水路での実験結果で、流下方向距離 x の増加にともなう表面流速 U_s の増加の様子を示す。濃度が増すごとに表面加速効果が著しくなる様子が示されている。また、図4には、これらの実験に用いた活性剤の濃度と表面張力の関係を示す。

これらの実験結果は、以下の式を用いてモデル化される^{1), 2)}。

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + w \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \nu \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad \dots (1)$$

$$0 = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + g \quad \dots (2)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad \dots (3)$$

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + w \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \dots (4)$$

$$-\frac{d\sigma}{dx} = \mu \left| \frac{\partial u}{\partial z} \right|_{z=0} \quad \dots (5)$$

$$\sigma = \sigma_0 - k \ln \frac{\Gamma^\infty}{\Gamma^\infty - \Gamma} \quad \dots (6)$$

$$\frac{d}{dx} (u_s \Gamma) = D \left| \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} \quad \dots (7) \quad D \left| \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} = K_a \left\{ c_s (\Gamma^\infty - \Gamma) - a \Gamma \right\} \quad \dots (8)$$

ここに、 u 、 w は x 、 z 方向の流速、 p は圧力、 c は界面活性剤濃度、 D は分子拡散係数、 τ_s は表面剪断力、 σ_0 および σ は清水及び活性剤溶液の表面張力、 Γ は表面過剰吸着量、 k 、 a 、 Γ^∞ 、 K_a は活性剤により異なる物性定数である。また、添字 s は水表面における値であることを示す。(1)式は流体の運動方程式、(3)(4)式は流体および活性剤の保存則でバルク流体内の式である。一方(5)～(8)式は水表面での式で、(5)式は流下方向表面張力勾配と鉛直流速勾配の関連を、(6)式は表面張力と活性剤の濃度との関連を、(7)式は水表面における活性剤の収支を表わす。また、(8)式には活性剤の吸着速度過程が考慮されている。これらの式の数値解が図1～3の中の実線で示されている。なお、計算に用いられている諸定数の値は表1に示される。

表.1 計算に用いた諸値

	SDBS	SDS	STDS
Γ^∞ (mol/m ²)	1.97×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.3×10^{-6}
a (mol/m ³)	0.0022	0.047	0.0045
K_a (m ² /mol·s)	0.29	0.069	0.088
D (m ² /s)	4.2×10^{-10}	4.9×10^{-10}	4.3×10^{-10}

(STDSは推定)

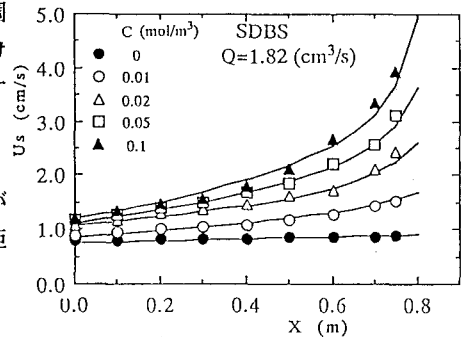


図.1 表面流速分布 (SDBS)

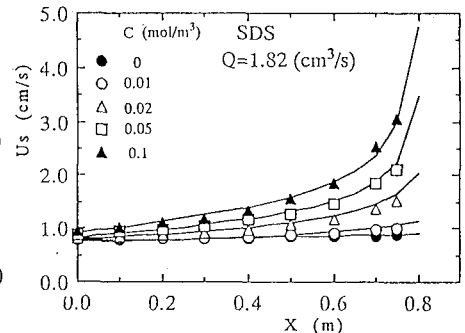


図.2 表面流速分布 (SDS)

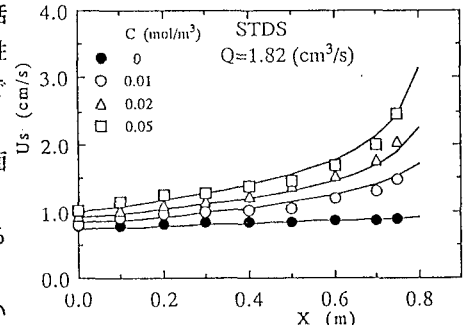


図.3 表面流速分布 (STDS)

3. 界面活性剤の吸着反応過程について

(1)～(8)までの基礎式の中で(8)式のみが未だ十分に検討されているとはいえない。(8)式は、Langumir型の吸着反応速度式を補正したもので、この種の現象の解析に利用されているが²⁾、定数 K_s の値をはじめ、まだ検討すべきことは多い。以上のことから、水表面への活性剤の吸脱着現象を単純に調べる実験を行なった。図5～7は、Wilhelmy型の表面張力計の容器内に界面活性剤水溶液を完全に満たした後、水表面を板により掻きとり、新しい表面を作り、表面張力が低下していく様子を調べたものである。これは、時間の経過とともに、水表面に活性剤が吸着していく様子に対応している。これらの図によると活性剤濃度が大きいほど吸着速度は速く、とくに初期の表面張力の低下の様子が著しい。また、図8は、容器表面に接するしきり板を一定距離移動(移動速度10mm/s、移動距離39mm)させて、静止させたときの表面張力の変化を示す。このとき、水表面が、最初引きのばされるため、表面張力が増し、しだいに下方から活性剤が吸着するにつれて、もとの表面張力の値に戻る。図に示されているように、この効果は、特定の濃度のときにとくに大きく現れる。また、いづれの濃度においても新しい表面がつけられた直後に表面張力が急速に低下しており、新しい表面に対しては一定濃度になるまで表面吸着が非常に早く行われることが予想される。図9は、共存イオンの影響を調べた一例で、NaCl 0.1mol/m³の溶液中で図5と同様の実験を行ったものである。図中の破線は、純水中の実験値(図5と同じ)である。界面活性剤が存在しないときは、NaCl溶液中の方が表面張力が純粋の場合に比べて増大するが、活性剤が存在すれば逆に表面張力の低下が著しくなっている。このことは、NaClが水表面に負吸着をすることからも予想される結果である。

図5～7は、Wilhelmy型の表面張力計の容器内に界面活性剤水溶液を完全に満たした後、水表面を板により掻きとり、新しい表面を作り、表面張力が低下していく様子を調べたものである。これは、時間の経過とともに、水表面に活性剤が吸着していく様子に対応している。これらの図によると活性剤濃度が大きいほど吸着速度は速く、とくに初期の表面張力の低下の様子が著しい。また、図8は、容器表面に接するしきり板を一定距離移動(移動速度10mm/s、移動距離39mm)させて、静止させたときの表面張力の変化を示す。このとき、水表面が、最初引きのばされるため、表面張力が増し、しだいに下方から活性剤が吸着するにつれて、もとの表面張力の値に戻る。図に示されているように、この効果は、特定の濃度のときにとくに大きく現れる。また、いづれの濃度においても新しい表面がつけられた直後に表面張力が急速に低下しており、新しい表面に対しては一定濃度になるまで表面吸着が非常に早く行われることが予想される。図9は、共存イオンの影響を調べた一例で、NaCl 0.1mol/m³の溶液中で図5と同様の実験を行ったものである。図中の破線は、純水中の実験値(図5と同じ)である。界面活性剤が存在しないときは、NaCl溶液中の方が表面張力が純粋の場合に比べて増大するが、活性剤が存在すれば逆に表面張力の低下が著しくなっている。このことは、NaClが水表面に負吸着をすることからも予想される結果である。

図5～7は、Wilhelmy型の表面張力計の容器内に界面活性剤水溶液を完全に満たした後、水表面を板により掻きとり、新しい表面を作り、表面張力が低下していく様子を調べたものである。これは、時間の経過とともに、水表面に活性剤が吸着していく様子に対応している。これらの図によると活性剤濃度が大きいほど吸着速度は速く、とくに初期の表面張力の低下の様子が著しい。また、図8は、容器表面に接するしきり板を一定距離移動(移動速度10mm/s、移動距離39mm)させて、静止させたときの表面張力の変化を示す。このとき、水表面が、最初引きのばされるため、表面張力が増し、しだいに下方から活性剤が吸着するにつれて、もとの表面張力の値に戻る。図に示されているように、この効果は、特定の濃度のときにとくに大きく現れる。また、いづれの濃度においても新しい表面がつけられた直後に表面張力が急速に低下しており、新しい表面に対しては一定濃度になるまで表面吸着が非常に早く行われることが予想される。図9は、共存イオンの影響を調べた一例で、NaCl 0.1mol/m³の溶液中で図5と同様の実験を行ったものである。図中の破線は、純水中の実験値(図5と同じ)である。界面活性剤が存在しないときは、NaCl溶液中の方が表面張力が純粋の場合に比べて増大するが、活性剤が存在すれば逆に表面張力の低下が著しくなっている。このことは、NaClが水表面に負吸着をすることからも予想される結果である。

図5～7は、Wilhelmy型の表面張力計の容器内に界面活性剤水溶液を完全に満たした後、水表面を板により掻きとり、新しい表面を作り、表面張力が低下していく様子を調べたものである。これは、時間の経過とともに、水表面に活性剤が吸着していく様子に対応している。これらの図によると活性剤濃度が大きいほど吸着速度は速く、とくに初期の表面張力の低下の様子が著しい。また、図8は、容器表面に接するしきり板を一定距離移動(移動速度10mm/s、移動距離39mm)させて、静止させたときの表面張力の変化を示す。このとき、水表面が、最初引きのばされるため、表面張力が増し、しだいに下方から活性剤が吸着するにつれて、もとの表面張力の値に戻る。図に示されているように、この効果は、特定の濃度のときにとくに大きく現れる。また、いづれの濃度においても新しい表面がつけられた直後に表面張力が急速に低下しており、新しい表面に対しては一定濃度になるまで表面吸着が非常に早く行われることが予想される。図9は、共存イオンの影響を調べた一例で、NaCl 0.1mol/m³の溶液中で図5と同様の実験を行ったものである。図中の破線は、純水中の実験値(図5と同じ)である。界面活性剤が存在しないときは、NaCl溶液中の方が表面張力が純粋の場合に比べて増大するが、活性剤が存在すれば逆に表面張力の低下が著しくなっている。このことは、NaClが水表面に負吸着をすることからも予想される結果である。

参考文献

- 1) 藤崎・徳永・粟谷：水表面近傍の界面活性剤の挙動について、土木学会西部支部研究発表会講演要旨集 1994、pp.362～363
- 2) 今石・中村・庄野・井野・実沢・藤縄：界面活性剤の表面流動特性、化学工学第8巻第2号(1982)、pp.136～143

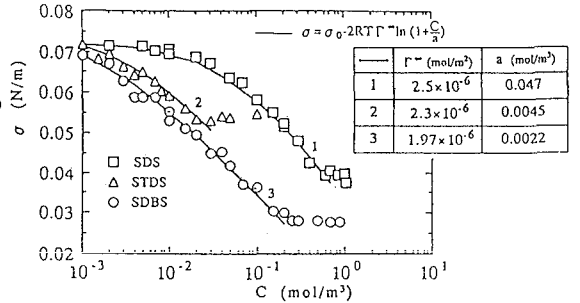


図.4 表面張力－濃度分布

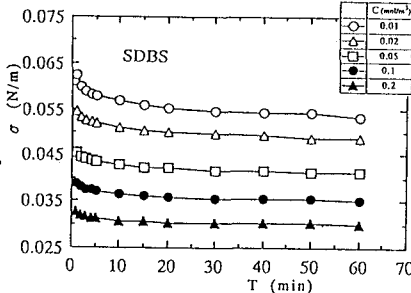


図.5 表面張力－時間分布(SDBS)

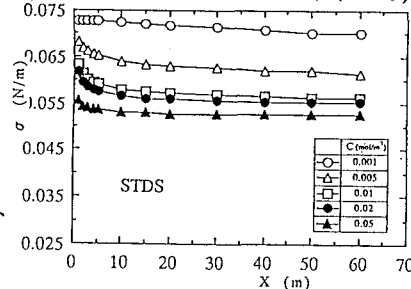


図.6 表面張力－時間分布(SDS)

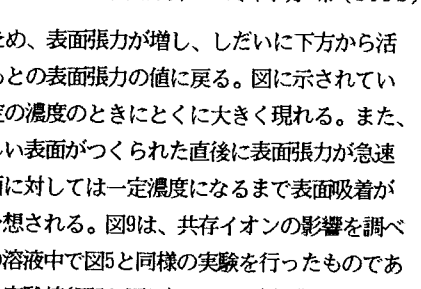


図.7 表面張力－時間分布(STDS)

図.6 表面張力－時間分布(SDS)

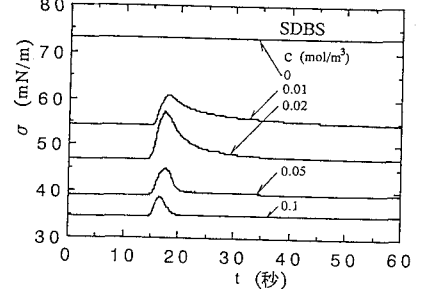


図.8 表面張力分布(引張り)

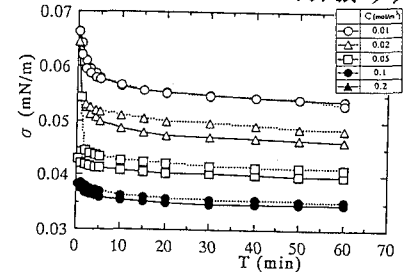


図.9 表面張力－時間分布 (NaCl 溶液)