

水表面近傍の界面活性剤の挙動について

九州工大 (正) 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、活性剤の場所的な相違が表面張力差となり流動現象に影響を及ぼす。この現象は、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、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が特に重要だという結論に至った。本報では、これまでの研究の延長として、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。温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。

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

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

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

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

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

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

$$\frac{d}{dx} (u_s \Gamma) = D \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z=0} \quad \dots (7)$$

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

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。

3. 界面活性剤の吸着反応過程について

上記の基礎式の数値計算では、 $x=0$ (この場合流出口から80cm上流の点)における $D(\partial c/\partial z)$ の値を実験値に適合するよう試行法で定めている。この値をまとめたのが図5である。この図には一応の傾向が認められるが、この値を用いることに対する物理的根拠は今のところ不明である。また、(1)～(8)までの基礎式の中で

表.1 計算に用いた諸パラメータ

	SDBS	SDS	STDS
K (mN/m)	9.6	12.18	11.21
a (mol/m ²)	0.0022	0.047	0.0045
Γ^∞ (mol/m ²)	1.97×10^{-4}	2.5×10^{-4}	2.3×10^{-4}

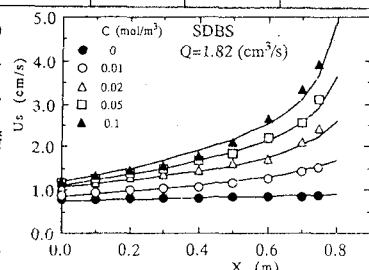


図.1 表面流速分布 (SDBS)

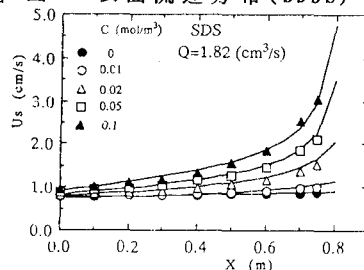


図.2 表面流速分布 (SDS)

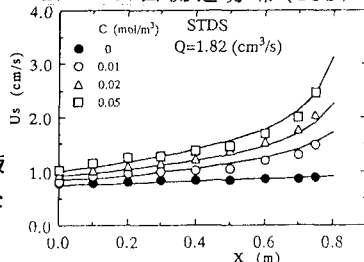


図.3 表面流速分布 (STDS)

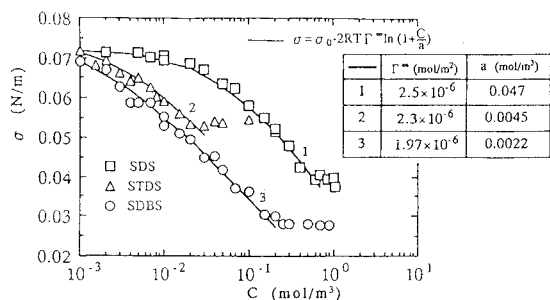


図.4 表面張力－濃度分布

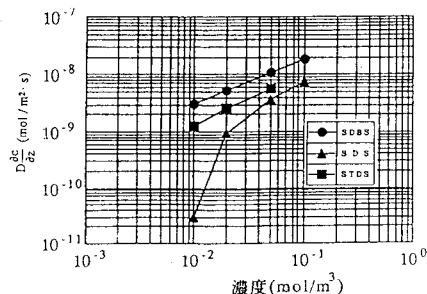
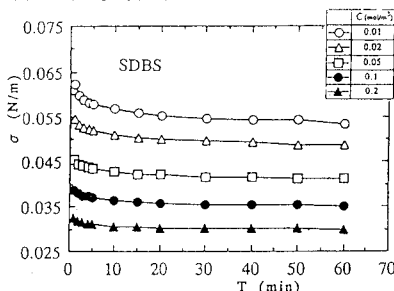


図.5 濃度勾配分布

(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_a をはじめ、また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6～8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高いほど吸着速度は速く、初期の表面張力の低下の様子が著しい。また、図9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、最初引きのぼされるため、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。図10は、図9の実験で引きのぼされた仕切り板をさらにもとの位置まで戻したものである。この場合は、表面の引張り→引き戻し(移動距離及び移動速度は、図9と同じ)に応じて、表面張力の増加、減少過程が現れている。

最後に、本実験に協力された九州工業大学学生、石村英之君に感謝する。

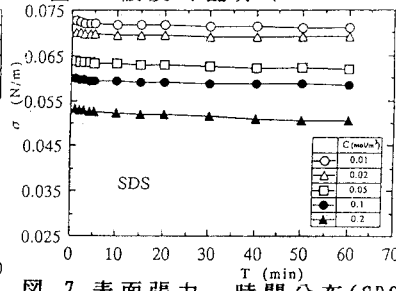


図.7 表面張力－時間分布 (SDS)

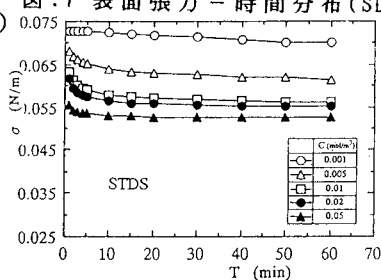


図.8 表面張力－時間分布 (STDS)

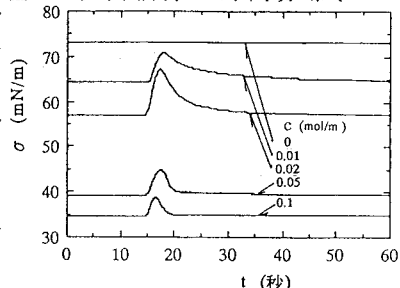


図.9 表面張力分布 (引張り)

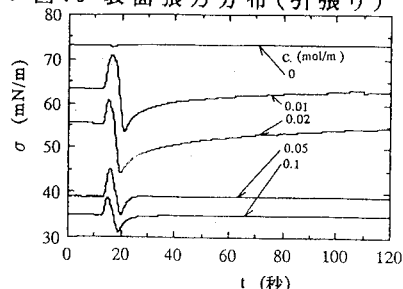


図.10 表面張力分布 (引張り→圧縮)

参考文献

- 1) 藤崎・上田：界面活性剤溶液の表面加速現象、資源・素材学会 平成5年度 春期大会講演要旨集 pp.155～156
- 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