表面張力支配域での水面上の油膜の拡がり

海 野 肇**・井 上 一 郎***

理化学研究所 化学工学研究室*

緒 言

水面上での油の拡がりに関する諸問題は、この現象がわれわれの身近に観察されるため、古くから研究の対象とされてきた。しかし、その興味の中心は、主として油膜の物理化学的な特徴に限られていた。

最近、工場排水やタンカー排水、あるいは不慮の事故などによる海洋、湖沼、河川における油汚染が環境問題の一つとして注目されるようになってきた。汚染防止ならびに事故対策のために、油性物質が排出源から拡散する速度の予測、あるいは拡がり状態から排出源および排出量を予測すること、といった動特性を含めた立場から水面上での油膜の挙動を解明する必要に迫られてきている。

風があり、水に流れがあり、かつ水面に波がある、より一般的な場合への最初のアプローチとして、静止水面上での油の拡がりを考察する必要がある。Fay²⁾は油膜に作用する力の大きさを次元解析的に考察し、油膜の拡がりの動特性は三つの領域(重力-慣性力支配域、重力-粘性力支配域、表面張力-粘性力支配域)に分けて考える必要があると主張している。Hoult³⁾、Lee⁴⁾はこれらを実験的に検討している。さらに、渡辺⁵⁾はFayの考察した三つの領域をエネルギー収支の立場から考察し、実験的に検討している。最近になってFannelop¹⁾は、幾つかの仮定の下に、これらの領域での油膜の拡がり速度、すなわち、油膜先端の進行速度を理論的に考察している。

これらの研究の中、Fannelop¹⁾らのものが三つの領域での油膜の挙動を最も統一的に説明する考え方を示している。Fannelop¹⁾らの理論では、いずれの領域でも油膜内の速度分布が幾何学的に相似であると仮定している。しかしながら、この仮定は実験的に証明されているわけではない。特に、表面張力が支配的になる場合の油膜の拡がりの最終段階では、油膜の厚さが極端に薄くなるために油膜は特異な行動をすることが予想される。

本論文では、この点に着目し、油膜の拡がりが表面張

力支配となる場合の油膜内の速度分布を実測し、これに基づいて、この領域における油膜の特徴と拡がり速度に関する検討を行った。

1. 実験装置および方法

装置 上辺 730×595 mm, 下辺 670×530 mm, 深さ 10 cm の梯形の琺瑯引き水槽を使用した。

方法 水槽を洗剤とジェット水流を用いて十分に洗浄した後、これに地下水 (17°C) を一杯に張り、水面上に活性炭粉末を混合したタルク粉末を少量散布する。

Fig. 1 に示すように、水槽の一つの角または中央に油滴 (17°C または 28°C) を適当量静かに滴下させると、あらかじめ水面に散布しておいたタルク粉末は、油膜の先端に吸着されて先端の拡がりと共に移動する。さらに、ある程度油膜が広がった段階で、タルク粉末を適当な間隔で油膜上に散布する。このトレーサの動きから油膜の各部分の速度を知ることができる。トレーサの挙動はモータドライブ方式のカメラによる写真撮影で追跡した。

実験に用いた油は、*n*-オクタン、ゴマ油、標準粘度液****、スピンドル油、オリーブ油、コンプレッサ用油、ヒマシ油の 7 種類である。

なお、油、水の表面張力および油-水の界面張力はウイヘルミー式表面張力計で測定した。また、油の粘度は円筒回転式粘度計を用いて測定した。

2. 実験 結 果

Figs. 2, 3 は油膜上に置いたトレーサ (Fig. 2 では 10 個, Fig. 3 では 9 個) と油膜先端の拡がりを半径位置 r と時間 t の関係で示した例である。なお、後に示すように、油膜の厚さは非常に薄いため、厚さ方向の速度分布はないとみなして考察する。Figs. 2, 3 の結果から、油膜の各部分の移動速度、すなわち、 dr/dt は油膜の拡がりの中ほどで最も大きく、油膜先端と油滴注入点近傍で小さくなっていることがわかる。

Fannelop¹⁾は油膜の速度分布を Eq. (1) のように油膜先端が最も速いと仮定して油膜の挙動を理論的に考察している。

$$u(r, t) = \frac{r}{R} U(t) \quad (1)$$

* 351 和光市広沢 2-1

** 東京工業大学 総合理工学研究科

*** 東京工業大学工学部 化学工学科

**** 昭和石油化学 (株) 製

Fig. 1 Experimental apparatus

Fig. 2 Time variation of tracer position in case of castor oil-water system (number of tracers=10)

$u(r, t)$ は位置 r における油膜の拡がり速度, $U(t)$ は油膜先端の速度, R は油膜の半径をそれぞれ表す.

Figs. 2, 3 の結果から, 油膜内の速度分布は Eq. (1) のような簡単な相似形では表しえないことがわかる.

油膜厚さの分布の特徴を定性的に検討するために, 白色平行光線の油膜による干渉縞の様子を観察した. オリーブ油, n -オクタン, スピンドル油, ゴマ油, ヒマシ油を用いた場合, 干渉縞が, ある半径位置に集中して現れ, 他の部分では現れない. この干渉縞が現れる位置はいずれの場合も油膜内の速度が最大になる位置に対応している. このことは, 干渉縞の観察される位置を境にして, 中心部で油膜はかなり厚く, 先端部で非常に薄いことを意味している.

一方, 標準粘度液 (S-5 と表す) およびコンプレッサ用油では, 観察された干渉縞は各色調の縞の幅が広く, しかも油膜の全域で観られる. このことは, 油膜厚さがオリーブ油やヒマシ油の先端部分に比べてかなり厚いことを示している.

3. 考 察

3・1 油膜の速度分布

Figs. 4, 5 はトレーサ位置の経時変化から求めた速度

Fig. 3 Time variation of tracer position in case of standard liquid for calibration of viscometer (S-5)-water system (number of tracers=9)

Fig. 4 Velocity distribution of oil film

Fig. 5 Velocity distribution of oil film

$u(r, t)$ を油膜先端の速度 $U(t)$ で規格化した相対速度の分布を示したものである. 図中の点線は Eq. (1) を示す.

Figs. 4, 5 の結果から,

- 1) Fannelop ら¹⁾ の仮定, Eq. (1) は成立しない
- 2) 油膜の速度分布は油膜内で最大値を示す
- 3) 油膜の速度分布は, 時間と共に相対速度分布が変

Table 1 Physical properties of oil film

	μ_0 [cP]	ρ_0 [g/cm ³]	σ_0 [dynes/cm]	$\langle\sigma\rangle$ [dynes/cm]	δ_∞ [cm]	α [—]	β [—]	$\mu_0\delta_\infty/\langle\sigma\rangle$ [sec]
n-octane	0.62	0.70	21.7	23.1	8.33×10^{-6}	0.28	7.4	2.24×10^{-7}
S-5*	3.30	0.83	28.5	2.1	7.62×10^{-6}	—**	—**	1.20×10^{-5}
Spindle oil	26.2	0.90	31.4	8.1	4.23×10^{-6}	0.58	1.8	1.37×10^{-6}
Sesame oil	68.1	0.92	28.8	11.3	8.26×10^{-8}	0.82	1.2	4.96×10^{-7}
Olive oil	84.9	0.92	26.5	16.8	9.26×10^{-8}	0.75	1.3	4.67×10^{-7}
Oil for compressor	139.0	0.90	30.9	21.8	1.02×10^{-5}	—**	—**	6.49×10^{-5}
Castor oil	1060	0.97	34.0	16.6	1.31×10^{-7}	0.28	8.9	1.31×10^{-7}

σ_w (surface tension of water)=72.0 dynes/cm, water temperature=oil temperature=17.0°C

* Standard liquid for calibration of viscometer (manufactured by Showa Oil Co.)

** Geometrical similarity of velocity profile was not observed

化しない場合と時間と共にこれが変化する場合の二つのパターンがあることが結論される。

Figs. 4, 5 から、速度が最大になる位置を $\alpha(t)R$ と表すと、油膜の速度分布は次式で近似できる。

$$\frac{u(r, t)}{U(t)} = \begin{cases} R/r & r/R \geq \alpha(t) \\ \frac{1}{\alpha(t)} \left\{ \frac{r}{R} / \alpha(t) \right\}^\beta & r/R < \alpha(t) \end{cases} \quad (2)$$

時間的に相対速度分布が変化しない場合、 $\alpha(t)$ は時間に関係しない一定値となる。

3・2 $r/R \geq \alpha(t)$ での油膜の厚さ

表面張力支配域での油膜の特徴をさらに明らかにするため、油膜の厚さ δ について考察する。

油膜の $r \sim r+dr$ の間での物質収支を考えると次式が成り立つ。

$$\frac{\partial(r\delta)}{\partial t} + \frac{\partial(r\delta u)}{\partial r} = 0 \quad (3)$$

Eq. (2) の速度分布を考慮すると $r/R > \alpha$ の部分では、Eq. (3) は次式に変形される。

$$\frac{\partial\delta}{\partial R^2} + \frac{\partial\delta}{\partial r^2} = 0 \quad (4)$$

$r=r_c(t) \equiv \alpha R(t)$ での油膜厚さを δ_c とすると、Eq. (4) の解は Eq. (5) となる。

$$\delta(R^2, r^2) = \delta_c(R^2 - (r^2 - r_c^2), r_c^2) \quad (5)$$

Eq. (5) は、油膜の拡がり R になった時の位置 r における油膜厚さ $\delta(R^2, r^2)$ は、拡がり $\{R^2 - (r^2 - r_c^2)\}^{1/2}$ であった時の $r=r_c(t)$ での油膜厚さ $\delta_c(R^2 - (r^2 - r_c^2), r_c^2)$ に等しいことを示している。すなわち、 $r/R > \alpha$ の油膜の厚さは $r=\alpha R$ での油膜厚さの経時変化で決まることを意味している。

一方、 α が一定の場合、 $r=\alpha R$ で観測される干涉縞の拡がり幅は狭く、幅は時間的にほとんど変化しない。このことから、 $r=\alpha R$ での油膜厚さは一定であると仮定できる。このように考えると、 $r > \alpha R$ では、油膜は厚さ δ を一定に保ちながら拡がっているとみなせる。

α が経時的に変化する場合、2. で述べた事実から、 $r > \alpha R$ で、油膜厚さは経時的に変化していると同時に、

半径方向にも変化しているとみなされる。

3・3 速度分布を表すパラメータ α , β

時間的に相対速度分布が変化しない場合の α と β の値を Table 1 にまとめて示した。Table 1 の α , β の値は、水温、油温共 17°C の場合の値である。水温 17°C、油温 28°C の場合の α , β は実験誤差の範囲内で Table 1 の値に一致する。これは、油膜が非常に薄いため、油膜の温度が直ちに水温と等しくなって温度による相違が現れなかったためとみられる。

得られた α , β の値を両対数紙にプロットすると、Fig. 6 に示すように α , β の値は独立ではなく、実験誤差の範囲内で次式で精度よく相関される。

$$\beta = 0.65\alpha^{-2.0} \quad (6)$$

すなわち、相対速度分布が経時変化しない場合、速度分布は単一のパラメータ α だけで表せる。

α の値は、粘度および表面張力による拡散圧 (spreading coefficient) などの物性によって決まると考えられる。しかし、Table 1 からわかるように、粘度 μ_0 、拡散圧 $\langle\sigma\rangle$ と α あるいは β の値の間には単純な関係は認められない。

α , β は油膜自身の流動し易さを表すパラメータである。したがって、油膜を広げようとする拡散圧が油膜に印加され、油膜の各部分が油の粘性力に抗して運動を開始するまでの時間、すなわち、油膜の緩和時間が α , β を決める因子となっていると考えられる。

拡散圧による力: $2\pi R\langle\sigma\rangle = 2\pi R(\sigma_w - \sigma_o - \sigma_{w/o})$

油膜の粘性による抗力: $3\mu_0 u(r_c, t)/r_c \cdot 2\pi r_c \delta_c$

ただし、 σ_w , σ_o , $\sigma_{w/o}$ は水と油の表面張力および油-水の界面張力である。 μ_0 , δ_c は油の粘度、 $r=r_c$ における油膜厚さである。

この二つの力の釣り合いから、油膜の緩和時間 θ は Eq. (7) のオーダーと考えられる。

$$\theta \sim \frac{r_c}{u(r_c, t)} \sim \alpha \frac{\mu_0 \delta_c}{\langle\sigma\rangle} \quad (7)$$

この結果を用いて α の値を $\mu_0 \delta_c / \langle\sigma\rangle$ の関数として検討してみる。 $\mu_0 \delta_c / \langle\sigma\rangle$ の値を知るためには油膜の厚さ δ_c を知る必要がある。 $r > \alpha R$ の領域の油膜厚さ δ は、すでに

Fig. 6 Relationship between α and β

述べたように、 α が時間と共に変化しない場合一定とみなせる。いま、この油膜厚さ δ_e を油膜が完全に水面上に拡がり終わった時の厚さ δ_∞ に等しいと仮定する。Table 1 に示した δ_∞ の値は、一定量 (0.1~6 μ l) の油をマイクロシリンジを用いて水面上に置き、その最終拡がり面積から求めたものである。 δ_∞ の値は数 $\text{\AA}$ ~1,000 $\text{\AA}$ の値を示し、油によって著しく異なっている。これは、 δ_∞ の値は、油の組成および油と水との相互作用によって決まるためと考えられる。

Table 1 の δ_∞ の値を用い、 $\mu_o \delta_\infty / \langle \sigma \rangle$ の値を求めた結果を Table 1 および Fig. 7 に示した。なお、Table 1 中には、 α が時間的に変化する場合には、極限の値として δ_e に δ_∞ の値を用いて計算した $\mu_o \delta_\infty / \langle \sigma \rangle$ の値を示した。

Table 1 からわかるように、 $\mu_o \delta_\infty / \langle \sigma \rangle$ の値が 10^{-5} sec より小さい時、油膜の相対速度分布が時間的に変化しないことがわかる。また、Fig. 7 は相対速度分布が時間と共に変化しない場合、 α の値が $\mu_o \delta_\infty / \langle \sigma \rangle$ の値を用いて相関できることを示している。

3・4 油膜の拡がり速度

油層が十分薄い場合、油膜の挙動は表面張力の作用効果が重力のそれに比べて大きくなる。今簡単のため、油-水界面での抵抗力と拡散圧によって拡がる力が平衡状態を保ちながら油膜が拡がると仮定する。油-水の界面に作用するずり応力を τ と表し、油膜全体に働くずり応力と拡散圧による力との釣り合いを考えると次式が成立する。

$$2\pi R \langle \sigma \rangle = \int_0^R 2\pi r \tau dr \quad (8)$$

表面ずり応力 τ は、油膜の拡がり方が十分大きければ、平板に及ぼす水面のずり応力で近似できる。この場合、水相中の流れを Fannellop¹⁾ に従って Rayleigh flow と考えると、ずり応力は次式で表せる。

$$\tau = \left(\frac{\rho_w \mu_w}{\pi} \right)^{1/2} u \left(\frac{U}{R-r} \right)^{1/2} \quad (9)$$

Eq. (2) の速度分布式を考慮し、Eq. (9) を Eq. (8) に代入すると、油膜の拡がり R は次式で与えられる。

Fig. 7 Relationship between α and $\mu_o \delta_\infty / \langle \sigma \rangle$

Fig. 8 Calculation diagram of parameter $A(\alpha, \beta)$

$$R = \left\{ R_i^{4/3} + \frac{4}{3} \langle \sigma \rangle^{2/3} \left(\frac{\pi}{\rho_w \mu_w} \right)^{1/3} \int_0^t (A(\alpha, \beta))^{-2/3} dt \right\}^{3/4} \quad (10)$$

$$A(\alpha, \beta) = \int_0^1 \xi \frac{u/U}{(1-\xi)^{1/2}} d\xi \quad (11)$$

計算の便利のために、種々の α, β について計算した $A(\alpha, \beta)$ の値を Fig. 8 に示した。速度分布 u/U が時間と共に変化しない時は Fig. 6 の関係が成立するから、これを考慮すると $A(\alpha, \beta)$ の値は図中の破線で示す値をとる。この時、Eq. (10) は Eq. (12) となる。

$$R = \left\{ R_i^{4/3} + \frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{\rho_w \mu_w} \right)^{1/3} \left(\frac{\langle \sigma \rangle}{A} \right)^{2/3} t \right\}^{3/4} \quad (12)$$

$$\cong 1.65 \left(\frac{\langle \sigma \rangle}{A} \right)^{1/2} \frac{1}{(\rho_w \mu_w)^{1/4}} t^{3/4} \quad (R \gg R_i) \quad (13)$$

Fig. 9 は油膜先端の位置と時間の関係の例である。実線は Eq. (13) を示している。この結果、実測値は Eq. (13) で十分よく説明しうることがわかる。さらに、図中には滴下油量の影響をみるため、油量を変化させて行ったデータも同時にプロットしてある。当然のことながら、表面張力が支配的である限り油量の影響は認められない。

Fig. 10 は α が時間的に変化する場合の油膜の拡がりの実測値を Eqs. (10), (11) と比較した一例である。Fig. 9 と同様に、Eq. (10) と実測値の一致は良好である。油

Fig. 9 Spread of oil film

Fig. 10 Spread of oil film

膜内の相対速度分布が時間と共に大きく変化すると、油膜の拡がりの経時変化を示す時間の指数は、他の研究者¹⁻⁴⁾が示した値 $3/4$ より小さくなる。Fig. 10 の結果の中、標準粘度液 (S-5) の結果にこの点が顕著に現れている。表面張力支配域の油膜の拡がりの時間への依存性を表す指数が $3/4$ より異なる場合のあることは、従来の速度分布式 Eq. (1) を仮定している限り説明できない。

以上の結果から、表面張力支配域での油膜の拡がりの大きさは油膜の速度分布式 Eq. (2) を考慮することにより Eqs. (10)~(13) で表せるといえる。

結 言

静止水面上での拡がり速度が表面張力支配域にある場合の油膜の挙動を実験的に検討した。

油膜の速度は油膜の中心から周辺に向かって直線的に変化するという従来の仮定は成立せず、油膜の中心部と周辺部の間で最大値を持つ特異な分布を示すことを明らかにした。

油膜の速度分布は油の種類によって異なる二つの場合

に分けられる。一つは、周辺部の拡がり速度で規格化した相対速度分布が時間的に変化しない場合であり、もう一つは、これが時間的に変化する場合である。この二つの相対速度分布のパターンは、最終油膜厚さと油の粘度の積を表面張力による拡散圧で割った一種の緩和時間で決まる。

油膜の速度分布を考慮することによって油膜の拡がり速度が説明できる。さらに、油膜の速度分布を考慮することにより、油膜の拡がり速度が時間の $3/4$ に比例しない場合もあることを明らかにした。

Nomenclature

$A(\alpha, \beta)$	= parameter defined by Eq. (11)	[—]
L	= cube root of oil volume	[cm]
$R, R(t)$	= radius of oil film	[cm]
r	= radial co-ordinate	[cm]
t	= time	[sec]
$U, U(t)$	= spreading velocity of oil film	[cm/sec]
$u, u(t)$	= velocity of oil film at radial co-ordinate r	[cm/sec]
$\alpha, \alpha(t)$	= parameter defined by Eq. (2)	[—]
β	= parameter defined by Eq. (2)	[—]
δ	= thickness of oil film	[cm]
θ	= parameter defined by Eq. (7)	[sec]
μ	= viscosity	[cP]
ρ	= density	[g/cm ³]
σ	= surface tension	[dynes/cm]
$\langle \sigma \rangle$	= spreading coefficient	[dynes/cm]
τ	= shear stress at water-oil interface	[dynes/cm ²]

<Subscripts>

c	= value at $r=R$
o	= oil
w	= water
w/o	= water-oil interface
∞	= final value

Literature cited

- 1) Fannelop, T. K. and Waldman, G. D.: *AIAA Journal*, **10**, 506 (1972)
- 2) Fay, J. A.: "Oil on the Sea," (edited by D. P. Hoult), p. 53, Plenum Press New York (1969)
- 3) Hoult, D. P., Fay, J. A., Milgram, J. H. and Cross, R. H.: *AIAA Paper*, 70-754 (1970)
- 4) Lee, R. A. S.: M. S. Thesis, Dept. of Mech. Eng., MIT (1971)
- 5) Watanabe, K.: Report of the Studies of Urgent Countermeasure for Oil Pollution Due to Tanker Accidents (in Japanese), p. 5 (1972)

(1975 年 10 月 28 日受理)

Behavior of Oil Film on Water Surface in Surface Tension Controlled Time Period

Hajime Unno* and Ichiro Inoue**

The Inst. of Phys. and Chem. Research, Wako, 351

The behavior of an oil film on calm water surface in the surface tension-controlled time period was studied experimentally.

Velocity distributions of oil film were measured by tracing the positions of talcum powder laid on the film surface. The maximum velocity was found in the intermediate region between the center and the periphery of oil film.

The velocity distributions of oil film can be classified into two cases. One is the case where the relative velocity distribution is independent of time and the other is the case where it varies with time, where the relative velocity is defined by the velocity relative to the value at periphery of oil film. These two velocity distributions can be discriminated by a parameter which is the product of the oil viscosity and the final thickness of oil film divided by the spreading coefficient of oil film. The time dependency of the spreading velocity of oil film is concluded to vary with the type of velocity distribution.

* Faculty of Sci. and Eng., Tokyo Inst. of Tech., Tokyo

** Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Tokyo