アルカリ脱脂液での脱脂過程の解析

須 山 聡*

Analysis of Process on Alkali Degreasing

Satoshi SUYAMA*

Surfactants greatly influence degreasing velocity. To explain the differences due to surfactant type, we analyzed the remaining oil film thickness (T) and the emulsion characteristics induced by the surfactants involved. It became clear that T had a strong relationship to the average oil globule diameter r_w in the oil emulsion, which had been formed at a low concentration. T and (dT/dt) are summarized as follows: $T = r_w/R$, $dT/dt_{(initial)} = -C_1 * r_s (T \cdot r_w) / \sqrt{r_w}$, $dT/dt_{(end)} = -C_2 * \sqrt{r_w}$.

R : Water wetting area ratio, r_s : Substantial oil globule diameter of highly concentrated emulsion in boundary film. The degreasing velocity (dT/dt) in all surfactants was decided by r_s and r_w size. These sizes characteristically depended on the surfactant type and oil concentration. The ideal surfactant for high-speed degreasing, should therefore form an oil globule distribution at the smallest size <0.1 and $r_w = 2$, $r_s > 30 \mu m$.

Little possibility existed; however, that (dT/dt) was controllable by using the specific globule size alone, which had the slowest movement velocity, only when degreasing by the surfactant ABS, etc., had nearly been completed.

Key Words: Degreasing Velocity, Oil Globule Diameter, Distribution

1. 緒 言

アルカリ浸せき脱脂における脱脂速度の向上や脱脂液の再生などを目指した研究^{1), 2)}において、脱脂が充分進行して試料表面の水ぬれが100%に近づいても、ごく一部には直径が数 μm に達する油滴 T_w の残留が明らかとなった³⁾。脱脂の進行は、ぬれの進行で説明されることが多いが、この残留油滴を説明することは難しい。これに対し、残留油滴径は、脱脂中の時々表面にある油滴径を反映していると考えられることができる。

この場合、この油滴は、表面に形成された油滴分布の中で、移動速度が最小のため試料から最も離脱し難い油滴径 r_w に依存する³⁾とも考えられる。

一方、この油滴は試料表面近傍で形成されるエマルジョンの平均油滴径 r_s の離脱や再汚染に依存すると考えることができる。界面活性剤の形成する油滴径が約 $2 \mu m$ 程度の場合には、比較的安定なエマルジョンを形成し、この程度の値を持つ界面活性剤が多い⁴⁾と言われている。また、界面活性剤の脱脂速度は、充分低い油分濃度において脱脂液中に形成する平均油滴径 r_w と関連が深く、 r_w の値が約 $2 \mu m$ の時に脱脂力は最大となる。更に、電解脱脂における種々の界面活性剤による脱脂曲線は、希薄な油分濃度におけるエマルジョンの油滴分布関数と強い相関を示していた⁵⁾。これらは、脱脂を支配するものが油滴径であることを示すとともに、これが最も離脱し

がたい油滴径ではなくて、脱脂液中に形成する油滴分布に依存することを示している。また、同一条件で脱脂を行っても界面活性剤の種類によって、脱脂速度や脱脂後の表面の状況は大きく異なる。

そこで、最後まで残留している油滴径 T_w が、何に依存しているか明確にして、これを基に脱脂の支配因子や各種の界面活性剤で得られる脱脂曲線と脱脂表面の差を説明づけることを試みた。

2. 実験方法

2.1 試料、脱脂液組成、界面活性剤

試料には、完全に脱脂、乾燥した冷間圧延鋼板 (JIS SPCC) を用い、これを比重0.83、一般加工用プレス油中に浸せきした後、垂直に30分放置して付着油量を一定として用いた。付着油の膜厚は、平均 $55 \mu m$ であった。脱脂に用いた液および界面活性剤と略号を表1に示す。脱脂は、1 Lガラスビーカーにて恒温水槽により $50 \sim 98^\circ C$ の範囲の一定温度とし、プロペラかく拌により $3 \sim 20$ cm/sの定めた液速度となるようにして行った。

2.2 機器および分析方法

付着油分量は、金属キレートトレーサを用いたフレイムレスアトマイザ原子吸光度法³⁾により測定した。水ぬれ面積率は、赤インクを用いて水ぬれ部分を現像固定した後、レスカ画像処理装置または目視測定法³⁾により算出した。当初付着油量の測定には、精密自動天秤による重量法を、エマルジョン粒子径の測定には、透過光濁度法を用いた。

実際の脱脂では、表面近傍の油分濃度は非常に高濃度

*長野県精密工業試験場 (〒394-0000 長野県岡谷市9959)
Precision Industry Research, Institute of Nagano Pref.
(9959, Okaya-shi, Nagano 394-0000)

Table 1 Surfactant's symbols and the degreasing solution's composition.

NaOH	5g/L	Na ₃ PO ₄	5g/L
Na ₂ CO ₃	40g/L	Surfactant	5g/L
NHAS:Natural higher alcohol sulfate Na			
LAS :Lauryl alcohol sulfate Na			
OS :Olefin alcohol sulfonate Na			
ABS :Alkylbenzene sulfonate Na			
DBS :Dodecylbenzene sulfonate Na			
ANS :Alkyl naphthalene sulfonate Na			
POAS:Polyoxyethylene alkyl ether sulfate Na			
POHA:Polyoxyethylene higher alcohol ether			
PONP:Polyoxyethylene nonylphenyl ether			

になると考えられる。高濃度に油分を含有する脱脂液中に形成されたエマルジョンでは、著しく短時間で油が浮上分離されている^{1), 2)}ので、この時の油滴径は、実質的には希薄時より大きな油滴分布を形成していると思われる。そこで、各界面活性剤ごとに希薄時の油滴分布関数および油分濃度と油滴分布との関係を求めた。希薄時の油滴粒子径の測定は、充分希薄で適切な濁度となるように、一定温度でかく拌した脱脂液中に定量の油を注入し、乳化液を作製した。この時の初期濁度を粒子径および比重量知の標準粒子で得た濁度との比較測定をして希薄時平均油滴径 r_{∞} を求めた。同様に各種油分濃度で作製した乳化液を一定温度に静置して、透過式定点濁度測定法により時間 t における濁度減少曲線を求め、ストークスの式から実質的な積分油滴分布関数および平均油滴径 r_a を得た。

3. 解析

3. 1 脱脂過程

界面活性剤によるぬれの進行で油膜は部分的に集められ、油膜の切れた表面が界面活性剤に置換されつつ、更に油は粒子化や乳化し、粒子は表面近傍に分散される。表面近傍の油分濃度は濃厚なため、衝突などや排液による集合⁶⁾、内圧差による吸収⁷⁾などにより、短時間で粒子は粗大化し、移動速度を速めて表面への再付着が困難な距離にまで移動して脱脂が完了すると考えられる。このため、脱脂速度の解析には表面近傍の油滴の挙動も考える必要がある。

ここで、油で充分にぬれた試料を時間 t だけ脱脂した時の水ぬれ面積率 (R_t) と油分除去率 (Y_t) および真の残留油膜の厚さ (残留油滴径) T_t には、次の関係があった³⁾。 T_0 は当初付着油膜厚さ、 T_{∞} は脱脂はば完了での真の残留油膜厚さである。

$$Y_t = ((T_0 + T_{\infty})/T_0) - (T_{\infty}/T_0 R_t) \cdots \cdots \cdots (1)$$

$$T_t = T_{\infty}/R_t \cdots \cdots \cdots (2)$$

① 残留油膜厚さ T_t は、表面近傍で形成される実質的な油滴分布中の平均油滴が確率的に最も残留し易いことによると考えた場合、脱脂は実質平均油滴径 r_a で支配されることになる。 T_{∞} の値は、希薄時の平均油滴径 r_{∞} に一致し、 $T_t \propto r_a$ 、 $T_t \approx r_{\infty}/R_t$ と考えられる。

② また、油滴の離脱、移動速度が油滴径の関数なので脱脂速度は表面近傍に形成される油滴径や分布の中で最も移動し難い油滴径 r_m により左右されると考えられる。

油滴粒子の移動距離は、(3) 式のストークスの法則に基づく層流条件での相分離浮上距離と (4) 式に示すアインシュタイン・スモルコフスキーの拡散移動距離の和で表わされる。この和は $\Delta X_s = \Delta X_i$ となる粒子径 r_m の時に最低となる。このため r_m は $\Delta X_s = \Delta X_i$ から得られた式 (5) で算出できる。

$$\Delta X_s = tr^2g(d_1 - d_2)/18\eta \cdots \cdots \cdots (3)$$

$$\Delta X_i = \sqrt{(2Dt)} = \sqrt{((2kT_t t)/(6\pi r\eta))} \cdots \cdots (4)$$

$$r_{mt} = C \times \sqrt{(T_t \eta)/t(d_1 - d_2)^2} \cdots \cdots \cdots (5)$$

ΔX は移動距離、 D は拡散定数、 k はボルツマン定数、 T_t は温度、 t は秒、 r は油滴の直径 (μm)、 $d_1 - d_2$ は脱脂液と油の密度差、 η は脱脂液の粘度である。

T_t が r_{mt} で左右される場合、次の二とおりの現象が考えられる。 r_{mt} が、界面活性剤の形成する油滴分布に常に含まれる場合は、 T_{∞} は脱脂時間を充分経過した時の $r_{m\infty}$ と一致し、 $T_t \approx r_{mt} \approx r_{m\infty}/R_t$ および (6) 式が成り立つと考えられる。

$$R_t = r_{m\infty} \times \sqrt{t(d_1 - d_2)^2/(CT_0 \eta)} \cdots \cdots \cdots (6)$$

③ r_{mt} 値が油滴分布より小さい場合、最も移動し難い粒子径は、分布の中の最小油滴径となる。この値は、平均油滴径 r_{at} と標準偏差 σ で決められ、片対数正規分布では $C'\sigma = \ln(r_{at}/r_m)$ と近似でき、 $T_t \approx r_{at}/e^{C'}$ などが成り立つと考えられる。

仮定から導いたこれらの式を基に、各種界面活性剤による脱脂曲線を比較解析し、仮定との整合性を検討した。

3. 2 解析方法

解析には、油滴の移動に対する境膜モデルを用いた。液速度が、油滴の浮上や拡散速度に対して1～2桁以上速くなる領域では、油滴の移動は液速度が主体となるので、これより液速度が遅くて油滴の移動が支配的となる範囲を脱脂境膜と仮りに定めた。主に検討した温度50℃以上、かく拌速度5 cm/sなどの条件では、レイノルズは約9000以上となり乱流であった。そこで、乱流での境膜内の速度式を用い油滴の移動速度に対して液速度が充分大きくなる脱脂境膜の厚さ δ を求めると約400 μm と計算された。この内側では液速度は充分小さいので無対流、無かく拌にモデル化し、油滴の移動だけに注目して解析した。

解析では、まず NHAS系脱脂液で実測して得た残留油滴径 T_i に対して ① の仮定による油滴径 r_a および ② の仮定による油滴径 r_{m1} との直接比較を行った。 r_a は、その時々、の境膜内の実質油分濃度を算出し、別途求めた油分濃度と油滴分布関数の関係から下記の方法により計算した。

ここで、境膜内の実質油分濃度は、本来油膜面から境膜界面に向かって傾斜していると考えられるが、この濃度曲線から境膜内での平均濃度を求めるのは容易ではない。しかし、 Δt の時間で、みかけ油膜厚さ減少量 ΔT_H が、新たに境膜 δ 内に分散したのだから、境膜内部に均一に分散しているとみなせば、新たに形成された油分濃度平均値は、 $\Delta T_H / \delta$ と表わされる。ここへ、境膜から脱出できずに残されている油分濃度を加えれば実質油分濃度が求められる。

(1) まず、0 から t_1 時間での Δt_1 における $\Delta T_{H1} / \delta$ を求め、 r_{a1} と分布を決定した。

(2) 次に、油滴の単位時間における移動距離を求めた。本来、油滴は分布を持つが、分布を考慮した移動距離の計算は非常に複雑で困難であるので、境膜内部には平均油滴 r_{a1} のみが均一に分散していると単純化して計算した。この場合は、油滴 r_{a1} が次の単位時間 Δt_2 で移動する距離 ΔX_{12} のみを考えれば良く、更に ΔX_{12} が δ より大きければ、境膜内部の油滴はほぼ単位時間内に脱出でき、 δ 以下なら $\Delta X_{12} / \delta$ が脱出できるとした。

(3) 次に t_2 で新たに形成された油分濃度 $\Delta T_{H2} / \delta$ を求め、先に求めた ΔX_{12} が δ 以下ならば残留した油分濃度 $(1 - \Delta X_{12}) / \delta$ を加えて実質油分濃度 C_{x12} とし、 r_{a13} を算出した。この操作を以後順次繰り返して r_{ai} を求めた。

更に、各種の界面活性剤による脱脂液で得られた R_i から、① $T_i \approx r_{\infty} / R_i$ 、② $T_i \approx r_{m\infty} / R_i$ の各仮定式を基に、実質油膜厚さ T_i および減少速度 dT/dt を算出した。この仮定から算出された dT/dt と、その時の実際の非水ぬれ面積／水ぬれ面積率比 $(1-R)/R$ などとを対応させ、① ② のどの仮定の場合に各種の界面活性剤を共通して説明できる現象が表われるかを検討した。

4. 結果および考察

4. 1 油滴分布関数

定点観測濁度法で得られた各種油分濃度での油滴の分布は、次式に示す片対数正規分布であった。

$$f(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(\ln X - \ln X_2)^2}{2\sigma^2}} \dots\dots\dots(7)$$

X_2 は積分分布関数 $F(X)$ が 0.50 となる油滴径、 X_2 は $F(x)$ が 0.841、 X_1 は 0.159 となる油滴径で、 σ は $0.5 \ln(X_2/X_1)$ である。

希薄時平均油滴径 r_{∞} および各油分濃度における実質的な平均径 r_a と σ を表 2 に示す。濃度により r_a や σ は

Table 2 The average oil globule diameter and globule distribution of the emulsions that were formed by various oil concentration and surfactants.

Surfactant	C(X) mL/L	r_{∞} μm	r_a μm	σ
A) PONP+NHAS	1	4		2.1
	10			
	100		13 25	
B) NHAS	1	2.0-1.6	1.7	—
	3		2.2	1.3
	5		5.2	1.0
	10		7.4	1.0
	100		12	0.5
C) PONP	0.1	0.02*	0.02*	—
	5		10	—
	10		13	0.8
	100		20	—
D) POAS	1	0.4-0.6	0.5	—
	10		0.6	0.7
	100		2.0	—

*recalculated value by reference 4),9)

大きく変化した。油膜厚さ 55 μm の試料を脱脂した時、脱脂境膜の厚さを約 400 μm とすれば実質油分濃度は約 0 ~ 140 mL/L と想定される。この油分濃度範囲においては r_a は近似式 (8) で表わされた。

$$r_a \approx r_{\infty} + C_1 \ln(X/C_2) \dots\dots\dots(8)$$

C_1 、 C_2 は界面活性剤に依存する定数で、NHAS + PONP では 5.6 および 2.5、NHAS は 3.5 および 2.5、PONP は 3.0 および 3.8、POAS は 0.6 および 8.0 であった。

4. 2 油滴分布関数と脱脂曲線

界面活性剤の種類によって脱脂特性は異なり、A) PONP+NHAS などの混用による高速脱脂型、B) 初期速度が速い PONP など、C) 脱脂完了が速い NHAS や OS、ABS など、D) 初期速度は著しく遅いが完了は平均的な速さの POAS など、E) 初期速度は中程度であるが完了が遅い DBS などがある。50℃、かく拌速度 5 cm/s の脱脂曲線の例を図 1 a) に示す。

ここで、希薄時油分濃度における乳化液の油滴分布図を基に、その横軸を粒子径の逆数でプロットし、脱脂曲線の横軸と縮尺を適切に合わせると、図 1 b) に示すように単独の界面活性剤を用いる系は非常に良く一致した。脱脂速度は、充分希薄な状態で得られた乳化液の油滴径などで支配される⁴⁾ 考え方に近い結果であった。定性的には試料表面に希薄な油分濃度時と相似な油滴分布が形成され、重力浮上によって試料から移動して脱脂が進むようにも説明できる。しかし DBS などは油滴分布から推定される速度よりも著しく遅かった。PONP や POAS などでは乳化した脱脂液中の油粒子による表面の再汚染が非常に少ないのに対し、DBS や ANS は極

Fig. 1 R - t degreasing curves by various surfactant's degreasing solutions, and the oil globule diameter distribution functions in low concentrated oil emulsion.

めて多い⁵⁾ため、この現象は再汚染の影響によるものと考えられる。再汚染が少なければ、脱脂速度は形成される油滴径と移動速度で支配されると考えることもできる。ここで、脱脂速度が希薄時油滴径とその移動速度に依存するとすれば、タイプB, C, Dの平均油滴径の移動速度比は約100 : 4 : 0.3と計算される。この比は初期脱脂速度比15 : 5 : 1と比較的に近いが一致はせず、また脱脂完了までの時間比の0.5 : 2 : 1とは大きく異なるので、このような定性的な考え方のみでは説明できない。また混合系の説明なども困難である。そこで脱脂曲線を更に詳細に解析し、これらを明確にしようとした。

4. 3 脱脂曲線の解析結果

4. 3. 1 実測残留油膜厚さと油滴径

脱脂時間100sから3600sの r_{mt} は、(5)式から約3 μm ~ 0.7 μm と試算できる。この値は図1に示すように検討した界面活性剤の油滴分布内に含まれている。このため③の仮定は検討するの必要がないと思われる。

そこで、仮定①と②のどちらが成り立つかを、NHASなどの脱脂において実測した T_t 値と境膜内に形成される実質油滴径 r_a や r_{mt} 計算値とを直接比較検討した。

Fig. 2 Comparison of the measured thickness T and r_{mt} , r_a calculation values.

r_a : Substantial oil globule diameter of high concentrated emulsion in boundary film.

r_{mt} : this globule size had a slowest movement velocity in every globule.

1) : T and calculated r_a by $\delta = 100\mu\text{m}$.

2) : r_a by $\delta = 400\mu\text{m}$.

3) : r_{mt} as $2.8 \times$ (calculation values by equation 5).

4) : calculated r_{mt} by equation 5).

r_a との比較は境膜の厚さを当初試算した400 μm および100 μm の2段階で、 r_{mt} は無かく拌・無対流モデルの計算値および脱脂終盤での T_t に一致させるため定数を2.8倍した2段階の計算値と比較した。図2に示すとおり T_t は r_a に近い結果となった。残留油膜厚さは境膜内部の実質平均油滴径で支配されている可能性が大きいことを示しているが、脱脂終盤はどちらとも言い難い結果となった。

4. 3. 2 油膜減少速度

T_t が何に依存するかをより明確にするため、 $T_t = r_{\infty}/R$, $T_t = r_{m\infty}/R$ の仮定から油膜減少速度(dT/dt)を求め、これを $(1-R)/R$ 比と対応させてみた。しかし、界面活性剤の種類により r_a が0.4~30 μm まで大きく変化するので、良好な結果が得られなかった。そこで、油膜減少速度を r_a で除して規格化した速度(dT/dt)/ r_a と対比した。その結果、 T_{∞} を r_{∞} と仮定した得た図3では、全く異なるタイプの界面活性剤による脱脂曲線が一つの傾向を持ってプロットされた。残留油膜厚さ T_t は、 r_{∞}/R で表わした方がすべての界面活性剤における脱脂の進行を良く説明できると思われる。この場合 $(1-R)/R$ は T_t/r_{∞} または $(T-r_{\infty})/r_{\infty}$ と同じこととなる。界面活性剤の種類によらず、 T_t/r_{∞} すなわち見かけの油膜厚さが界面活性剤の形成できる希薄時平均油滴径 r_{∞} に対してどの程度に厚いかを示す比に応じて、次の3段階で脱脂が進行していると考えられる。

Fig. 3 Analytical results of these oil thickness decreasing velocity by the next assumption equation on R - t curves, $T = r_{\infty}/R$.

Fig. 4 Relationships between $(1-R)/R$ ratios and the standardized velocity $(dT/dt)/r_a\sqrt{r_{\infty}}$ in the initial degreasing stage.

1) $(T_H/r_{\infty}) \geq 0.7$: 脱脂初期段階 ($R \leq 0.59$)

$$dT/dt = -0.002r_a\sqrt{r_{\infty}} \cdot (T_H/r_{\infty}) \cdots \cdots (9)$$

図4に示すように油膜減少速度は、境界膜内に形成される油滴径 r_a , $\sqrt{r_{\infty}}$ および油膜厚さ比 T_H/r_{∞} にほぼ比例し、(9)式で表わされる。 dR/dt は、 $r_a\sqrt{r_{\infty}} \cdot (T_H/T^2)$ に比例するので、初期脱脂速度は、 r_{∞} や r_a の大きな界面活性剤ほど大きくなった。

2) $0.7 > (T_H/r_{\infty}) > 0.07$: 脱脂の中間段階 ($R < 0.93$)

この段階を更に詳細に検討した結果を図5に示す。横軸は、中盤段階へ変化する (T_{HB}/r_{∞}) の時を1に、終盤段階となる (T_{Hmin}/r_{∞}) を0となるようにしたので結果として $(T_H - T_{Hmin})/0.63r_{\infty}$ でもあった。 T_{Hmin} は、残留油膜厚さの減少速度がほぼ定数となる境界の厚さであり、希薄時平均油膜径のほぼ0.07倍程度の値のため、これが脱脂を支配する分布中の最小油滴径ではないかと考え以降 r_{min} とおいた。

脱脂油膜減少速度は、充分希薄な油分濃度において界

Fig. 5 In the degreasing middle stage, relationships between oil film thickness ratios $(T_H - T_{Hmin})/(T_{HB} - T_{Hmin})$ and the standardized velocity ratio as $((dT/dt) - (dT/dt)_L)/(r_a C_1)$.

$$C_1 : 0.002e^{-0.9 \ln(r_{\infty}/1.7)}^2$$

T_{HB} : a boundary thickness to change to the middle stage.

T_{Hmin} : a minimum thickness beginning the end stage.

$(dT/dt)_L$: constant velocity depending on the surfactant type and the end stage.

面活性剤が実質的に形成できる最小の油滴径 r_{min} に対する T_H の大きさおよび r_a , また r_{∞} の $1.7 \mu\text{m}$ に対する比で主に決められ次式で近似された。ただし NHAS+PONP 系では、脱脂中盤へ変化する T_H/r_{∞} の値は、0.31と他の界面活性剤の1/2.3であり、更に中盤段階の油膜減少速度は次式の2.5倍であった。この値は、系の平均油滴径 $4.1 \mu\text{m}$ と NHAS の油滴径 $1.7 \mu\text{m}$ の比に等しかった。これは、 $r_{\infty} 10 \mu\text{m}$ である PONP の油滴形成が困難となるほど油膜が薄くなった段階では、小さな油滴を形成できる NHAS が主に働くために起こる現象とも考えられた。

また、 r_{min} の概略値は、 $0.07r_{\infty}$ でも求められるが、より良好な値が分布の標準偏差 σ を考慮した $0.08r_{\infty}e^{-0.22\sigma}$ により求めることができた。

$$\frac{dT}{dt} \approx -C_1 \cdot r_a \frac{(T_H - r_{min})}{r_{\infty}} - 0.0004 \sqrt{r_{\infty}}$$

$$C_1 = 0.002e^{-0.9 \ln(r_{\infty}/1.7)}^2$$

$$r_{min} \approx 0.07r_{\infty} \sim 0.08r_{\infty}e^{-0.22\sigma}$$

.....(10)

3) $(T_H/r_{\infty}) < 0.07$: 脱脂の終盤 ($R \geq 0.93$)

$$dT/dt = -C \cdot r_a = -0.0004 \sqrt{r_{\infty}} \cdots \cdots (11)$$

終盤の速度は定数となった。 r_a は r_{∞} とほぼ同じとなるので、単位時間に一定の平均油滴が除去されるように脱脂は進行した。定数項は $\sqrt{r_{\infty}}$ に反比例した。終盤は r_{∞} の値が大きいくほど油滴形成が律速になると思われ、式は、 $-0.0004 \sqrt{r_{\infty}}$ とも表わされた。これは、めっきなどで発現するピンホール径が事前に利用された界面活

性剤の r_{∞} 値に近い⁹⁾ 結果などを良く説明できる。

脱脂速度は、油分希薄時形成油滴径 r_{∞} 、境膜内で形成される油滴径 r_s と付着油膜厚比 T_H/r_{∞} などが左右しているものと考えられる。ここで r_s や r_{∞} は界面活性剤に依存するものであり、この値が大きいほど初期脱脂速度は速くなる。

B) PONP タイプのように r_s や r_{∞} が大きければ初期速度は速いが、短時間で T_H/r_{∞} 比が低下し油膜厚さが油滴の形成に不十分な厚さとなって油滴形成が律速となり、中盤以後の速度は急激に低下する。

中盤や終盤での速度低下を起こさないためには、 r_{∞} に中庸の大きさが、また最小油滴径 $r_{\min}$ はできるだけ小さいことが望ましい。C) タイプの ABS や NHAS などは、大きな r_s と中庸な r_{∞} を形成するので、比較的初期速度も脱脂終了速度も速い。D) タイプの POAS は、ともに小さすぎるため、初期速度は著しく遅い反面、脱脂終盤の速度は速くなる。このように形成油滴径の大きさなどにより、脱脂曲線および脱脂表面の特徴を説明することができる。

高速脱脂に理想的な界面活性剤は、例えば高濃度に油分を含有する不安定状態では $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きな r_s を形成でき、希薄時の平均油滴径 r_{∞} は $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度、分布中の最小油滴径 $r_{\min}$ が約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下となり、更に油滴粒子による再汚染性が少ないことが必要である。NHAS と PONP を 1 対 1 で混用した場合は比較的これに近く、結果的に高速な脱脂が行われたものと考えられる。

これらの式は現象を良く表わすが、油膜厚さと時間との関係を表わすものではない。概算であっても関係式が得られれば界面活性剤の油滴形成特性をもとに脱脂曲線を予測することも可能となる。

脱脂中盤の (10) 式や後半の (11) 式から $T=C'+C''e^{-C_1t}$ および $T=-0.0004t\sqrt{r_{\infty}}+C$ などとも考えられるが、境界が t に関して不明確のため定数を決め難く、概算値を求めるには複雑すぎる。そこで、脱脂中盤以降を少ない誤差で簡単に計算できる概算式を探した。その結果、脱脂初期 $t < 200\text{ s}$ の範囲を除いて、油膜厚さ T は、 t 、 t_{end} 、 T_0 および r_{∞} と σ による (12) 式により、誤差約 5% 以内で概算できた。

$$T \approx r_{\infty} + \frac{T_0}{\alpha C_1} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_{\text{end}}} \right)$$

$$t_{\text{end}} \approx T_0 / \alpha (0.0004 \sqrt{r_{\infty} - C_3})$$

$$C_3 \approx 0.00013 r_{\infty} e^{-0.22\sigma}, \quad \alpha = 100$$

.....(12)

さらに $T/r_{\infty} = 1/R$ から、脱脂の進行を次式で表わすこともできると考えられる。

$$\frac{1}{R} \approx 1 + \frac{T_0}{\alpha r_{\infty} C_1} \left(\frac{1}{t} - \frac{1}{t_{\text{end}}} \right) \text{(13)}$$

これらの式などは、実際の脱脂では付着油膜厚さより

も、粘度などの効果が大きいとされている¹⁰⁾ ように、脱脂における各物理条件の効果を直接示すものではないが、各種界面活性剤の脱脂曲線の特徴を形成油滴径および分布により充分説明でき、脱脂において重要なのは小滴形成であるとする¹⁰⁾ 考え方とは一致している。

5. 結 論

脱脂において表面に残留する油膜厚さ T は、油滴径 r_s 、 r_{∞} で支配されており $T=r_{\infty}/R$ で近似された。

油膜の減少速度は、式に示すように各段階ともに r_s に比例したが、初期の油膜減少速度は、界面活性剤の希薄時平均油滴径 r_{∞} の平方根およびみかけ油膜厚さ比にも比例する。中盤は、界面活性剤の形成可能な油滴分布に対する油膜厚さ比にも比例し、特に r_{∞} の値に大きく依存した。終盤は単位時間に $\sqrt{r_{\infty}}$ の油滴が定数だけ除去されるように油膜が減少した。

初期 $dT/dt = -0.002r_s T_H / \sqrt{r_{\infty}}$

中盤 $dT/dt = -C_1 \cdot r_s (T_H - r_{\min}) / (r_{\infty} - 0.0004 \sqrt{r_{\infty}})$

$$C_1 = 0.0020 e^{-0.9 (\ln(r_{\infty}/1.7))^2}$$

$$r_{\min} \approx 0.07 r_{\infty} \sim 0.08 r_{\infty} e^{-0.22\sigma}$$

終盤 $dT/dt = -0.0004 \sqrt{r_{\infty}}$

これらの式は、実際の脱脂での各物理条件の効果を直接的に示すものではない。しかし、各種界面活性剤による脱脂曲線の差を、形成される油滴径および分布により充分説明できる。高速脱脂に理想的な界面活性剤は、高濃度に油分を含有する場合は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上の非常に大きな r_s を形成し、希薄時平均油滴径 r_{∞} は $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度で、分布中の最小油滴径 $r_{\min}$ は約 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の値となるような油滴分布を持ち、分散された油滴粒子による再汚染性が少ないのが最良と考えられる。ただし、ABS や NHAS などの界面活性剤における脱脂終盤などの一部のケースでは、最も移動し難い油滴径 r_m が脱脂を左右している可能性も若干存在した。

(Received March 18, 1997; Accepted November 4, 1997)

文 献

- 1) 須山 聰, 鳥羽正司, 大久保敬吾; 金属表面技術協会第 61 回講演大会要旨集, p. 152 (1980)
- 2) 須山 聰; 実務表面技術, 28, 68 (1981)
- 3) 須山 聰; 金属表面技術, 33, 605 (1982)
- 4) 日本化学会編; 界面化学, 実験化学講座 (7), p. 22 (丸善, 1956)
- 5) 須山 聰, 大久保敬吾, 尾崎義方, 倉科 匡, 林 茂幸, 富沢喜久雄; 金属表面技術協会第 73 回講演大会要旨集, p. 62 (1986)
- 6) 北原文雄; 工業材料, 19, 2 (1971)
- 7) 宮本禮次; 日本接着協会誌, 18, 23 (1982)
- 8) 日本化学会編; 界面とコロイド, 実験化学講座 (18), p. 428 (丸善, 1980)
- 9) 須山 聰, 大久保敬吾, 倉科 匡, 篠田 誠; 金属表面技術協会第 88 回講演大会要旨集, p. 68 (1993)
- 10) 間宮富士雄; 金属表面清浄技術, p. 48 (積書店, 1993)