

液体中に発生する流動電流を決定する要因について

伊藤 正一・渡辺 茂男・落合 鎮康

On the Factors Concern Themselves with the Streaming Current Generation in the Flowing liquid

Masakazu ITO, Shigeo WATANABE and Shizuyasu OCHIAI

In previous papers, it is reported that the magnitude of streaming current generation in flowing liquid through the pipe is given by the product of K , T and \bar{V} .

Where K is the factor which is determined from the combination of liquid's and pipe's materials. T is the relaxation time constant in liquid and \bar{V} is the average velocity of liquid in the pipe.

However the factor K is not clarified enough up to the present day.

Authors concluded, by experimental results, that K is mainly related to the construction of the electric double layer and the charging density σ at the solid surface is the most important quantity which determines K . In insulating liquid, σ is explained as follows, ie, $\sigma = \epsilon \kappa \zeta$

Where ϵ is the permittivity of liquid, κ is the reciprocal of the thickness λ of the electric double layer and ζ is the zeta potential at the solid-liquid interface.

1. まえがき

絶縁性に富む液体の流動帯電現象は、電力系統を構成する油浸機器の保全に関して看過することのできない重要な問題である。そして石油化学工業の面においても然りである。

流動帯電によって生ずる流動電流生成の要因は、例えば、Bustin¹⁾によれば、液体の放電時定数(誘電率と抵抗率との積)、固体壁に沿って流れる油流の流速そして液体と固体との境界の条件によって定まる定数ということになっている。

ところで、以上の3つの条件のうちの最終要件は非常に難しい問題で、未だに十分明らかにされてはいないと言っても過言ではない。

筆者らは、P.V.C., P.E., ステンレス・スチールおよび銅など4種類の材質のパイプ中を石油(灯油)を流して得たデータから、この問題の解明を試みてみたところ、この要件は固一液界面に形成される電気二重層の構造に依存していることが推論される具体的な結果を得たので、その詳細を報告する。

2. 固一液界面の電気二重層の構造

2.1 電気二重層のモデル

このことについては、1870年代に、電解質溶液について Helmholtz モデル²⁾が立てられている。このモデルは

良く知られているように、固一液界面に正負のイオンが分子の大きな程度の距離に相対してならぶ恰も薄い平行板コンデンサと相似なモデルである。

ところが、Gouy と Chapman³⁾は液体側の電荷は熱運動を行ない、これと静電力とが釣合った状態、すなわち、重力場における沈降平衡現象と同様な拡散分布を取るとの考えに基づき、拡散二重層説を提唱した。

このモデルは、或る一部の点を除けば⁴⁾、一応妥当なものと考えられている。

上記の二つのモデルを組合わせたものが、Stern⁴⁾のモデルである。

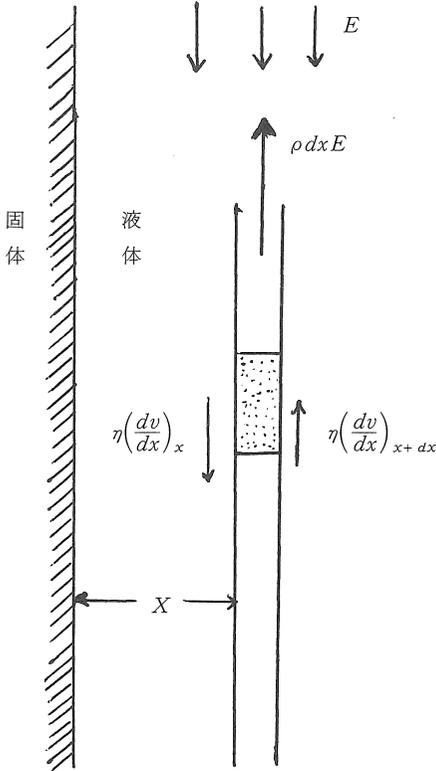
2.2 流動電流の生成

このことを Gouy と Chapman の二重層モデルによって、ひとまず説明しておく。

第1図に示すように、固一液界面に平行に外力を与えたとする⁵⁾。この力は液体の内部に対しては電気力すなわち電界を加えたのと同様に働く。電界は本来は液体中の各イオンに働くものであるが、液体の内部摩擦のため力は液体全体に伝えられるからである。したがって、液体が動けばこれに応じて粘性力が働く筈である。

いま、界面から x の距離にある厚さ dx の単位面積の層について、上記の考えを式で表わせば、

(注1.) Gouy と Chapman のモデルでは電荷(イオン)を点として扱っている。



第1図 固-液体界面に働く力
Fig. 1. Forces existed at solid-liquid interface

$$E \cdot \rho \cdot dx = \eta \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \eta \left(\frac{dv}{dx} \right)_x \quad (1)$$

ここで E は電界 (V/m)、 ρ は液中の電荷密度 (C/m^3)、 η は液体の粘性係数 ($Pa \cdot s$)、 v は液層 dx の動く速度 (m/s) である。要するに、液層 dx (m^3) に v (m/s) の速度で液体を動かす力を与えると、これに対して $E \cdot \rho \cdot (N)$ の力が反抗力として生じ、釣り合うということである。

(1)式の右辺は粘性力を表わし、次のようにかくことができる。

$$\eta \left(\frac{dv}{dx} \right)_{x+dx} - \eta \left(\frac{dv}{dx} \right)_x \doteq \eta \frac{d^2v}{dx^2} dx \quad (2)$$

(1)、と(2)式より Poisson の式を作れば

$$\epsilon E \frac{d^2V}{dx^2} = -\eta \frac{d^2v}{dx^2} \quad (3)$$

上式の V は電位であり、正しくは $V(x)$ と表すべきものである。

(3)式を液体が運動する全領域について積分すれば、

$$\epsilon E \frac{dV}{dx} + C_1 = -\eta \frac{dv}{dx} \quad (4)$$

$x \rightarrow \infty$ で $dV/dx=0$ 、そして $dv/dx=0$ として積分常数 C_1 を定めれば $C_1=0$ となる。更に(4)式を x について積分すれば、

$$\frac{\epsilon E}{V} + C_2 = -\eta v \quad (5)$$

界面への固着相と流動層との境 (これをずり面という。)の電位 V を ζ (V) とすれば、ここでは、 $v=0$ であるので、

$$\eta v = \epsilon E (\zeta - V) \quad (6)$$

となり、 $x \rightarrow \infty$ では

$$\eta v_\infty = \epsilon E \zeta \quad (7)$$

となる。

ここで、界面より x 方向への電位 $V(x)$ の分布を第2図に示しておく。

いま、液体の流れているパイプの断面積を $S(m^2)$ とすれば、(7)式は次のようになる。

$$S v_\infty = \frac{S \epsilon E \zeta}{\eta} \quad (8)$$

一方、液体の導電率を $K(S/m)$ とすれば

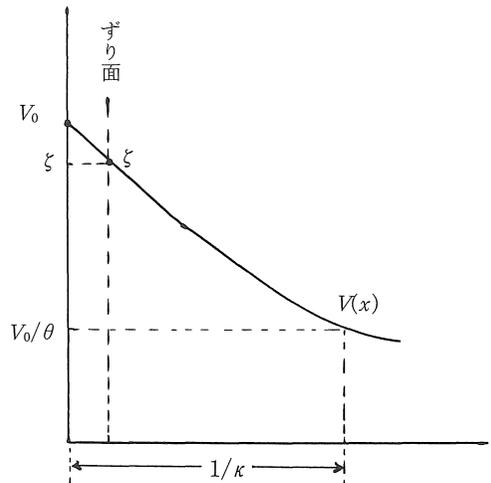
$$E = I_s / (S \cdot K) \quad (9)$$

である。ここで、 I_s は液体が固体壁に沿って流れるときに生ずる、流動電流である。

(8)および(9)式より、単位時間にパイプを通して流れる液体の流量 $S v_\infty$ は

$$S v_\infty = \frac{\epsilon \zeta I_s}{\eta K} \quad (10)$$

となる。



第2図 電位 V の分布
Fig. 2. Distribution of potential $V(x)$

(注2.) 界面より液体中に向い電位 V_0 の $1/e$ の値の点までの距離をいう。 e は自然対数の底である。

(10)式によれば、単位時間の液体流量 Sv_{∞} (m³/s)と流動電流 I_s (A) との比は、このパイプの単位長さに生じた反抗起電力 E (V/m) と加えた圧力差 P (Pa) との比に等しいことがわかる。

この関係は、Wiedemanにより実験的に見出されたものである⁹⁾。したがって、(9)式を用いて、

$$\frac{E}{P} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta K} = \frac{I_s}{P \cdot SK} \quad (11)$$

の関係が得られ、 ζ 電位は次式より求まる。

$$\zeta = I_s \eta / (P \cdot S \cdot \epsilon) \quad (12)$$

(11)式は、Helmholtz-Smoluchouski の式とよばれているものである。

この式の成立する条件としては、

- (1) 流れのモードは層流であること。
- (2) パイプの曲率半径は、電気二重層の厚さ¹⁰⁾よりはるかに大きいこと。
- (3) パイプ内の表面伝導を支配する導電率が、液体バルクのそれと等しいこと。

などがあげられている。

ちなみに、絶縁性に富む液体では、固液界面の電位と、ずり面の電位（ゼータ電位）との差は小さく、両者の値は近似的に同じとみて差支えないとされている。

3. 実験の装置と方法

3.1 パイプと試料液体

市販のP.V.C., P.E., ステンレス・スチールおよび銅製のパイプを用いた。パイプの内径はいずれも6 mmであるが、銅パイプだけは入手の関係で3 mmのものを用いた。いずれのパイプも、実験に際しては十分洗滌し乾燥させて用いた。

試料液体には灯油を用いた。灯油の常数を第1表に示しておく。

3.2 タンク

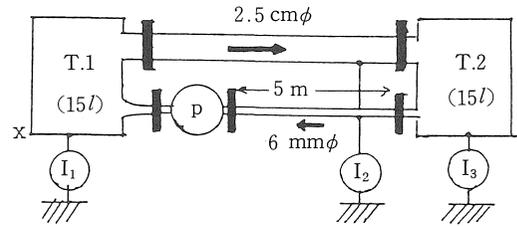
容量15ℓの円筒形のステンレススチール製タンク3個を用いた。これらのタンクはテフロン材によって10¹⁴Ω程度に絶縁された支持台上におかれている。

実験装置の概要を第3図に示す。

第1表 燈油の常数

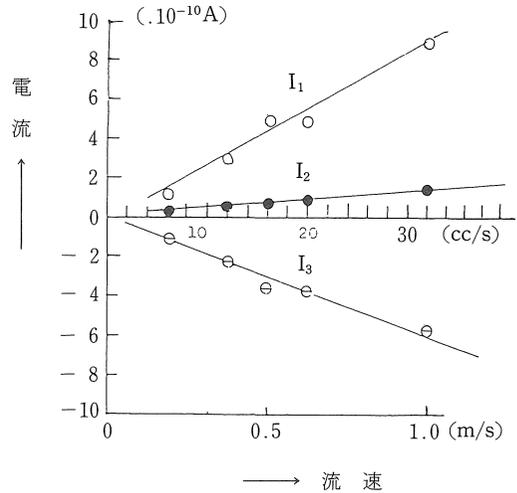
Table 1. Qualities of liquid oil

水分含有量	120 ppm
導電率	7.8 × 10 ⁻¹² S/m
比誘電率	2.3
(Qメーターによる)	
粘度 (15°C)	1.87 × 10 ⁻³ Pa·s
引火点	47°C
比重	0.78



第3図 実験装置の概要

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus



第4図 実験装置各部の発生電流

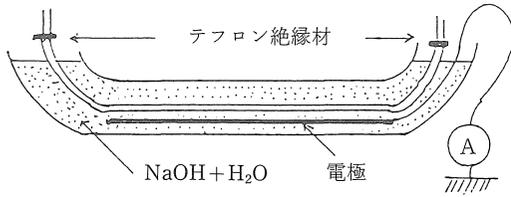
Fig. 4. Currents generated at respective parts of apparatus

3.3 実験方法

試料液体はポンプによって2個のタンクの間を第3図に示す矢印の方向に循環流動させられる。パイプと2個のタンクおよびポンプとはテフロン材によって絶縁されている。

流動電流は主として、第3図の下部に示したパイプ中で発生すると考えられるが、その他の場所での発生を皆無にすることは不可能であった。しかし、その量は比較的僅かであると考えられる。なお、この図の上部に示したパイプ（帰路）は、径の遙かに大きなP.V.C.パイプを用いたので、ここでの電荷発生量も比較的僅かであろうと考えられる。

この間の事情を第4図に示す。図にみられるように、テストパイプ中での発生電流 I_s は2個の電流計の読み I_1 と I_2 との差から求められ、この値は今1個の電流計の読み I_3 とほぼ同じ値(符号反対)となっていて、電流連続性はみたまされている。



第5図 絶縁パイプにおける電流測定

Fig. 5. Currents measurement in insulating pipes

なお、P.V.C.とP.E.パイプについては、パイプ中での発生電流を、第3図に示した接続そのままでは読み取ることができない。したがって、第5図に示すように、テストパイプと帰路のパイプをこれらより一層太いP.V.C.パイプにNaOHの水溶液を満したのものの中に取め、この溶液中に挿入した電極を通して漏れ電流を電流計に導いた。

4 実験結果

4.1 パイプ中で発生する流動電流

前章で述べた、4種類のパイプ中を灯油を流したとき発生した流動電流とパイプ中の液体流速との関係を第6図に示す。図にみられるように、流動電流と流速との関係は、いずれも直線関係にあり、Re数とも考えあわせて、流れのモードは、すべて層流であることがわかる。

4.2 液体中のζ電位

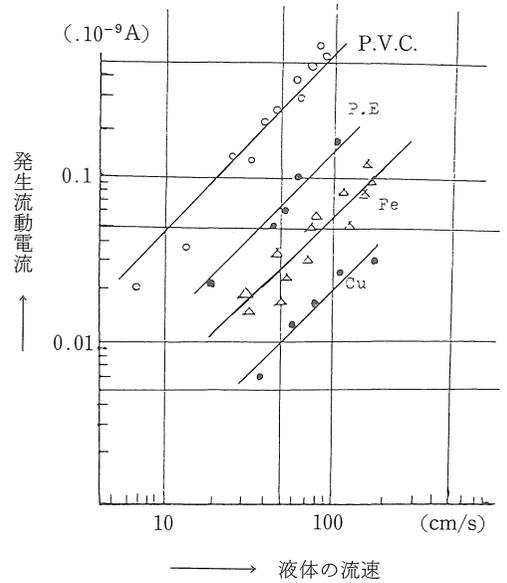
第6図に示した実験結果から、第2章の(12)式により、それぞれの液体中のζ電位を求めてみたところ、P.V.C.パイプ中での値が最も高く、ついで、P.E.ステンレス・スチールおよび銅パイプの順にζ電位は低くなっている。ただし銅パイプ中ではζ電位は負の値であった。これらの値を第2表に示しておく。

ところで、(12)式のなかで、パイプの単位長あたりに加わる圧力差 P は次のようにして求めた。すなわち、ポアズイユ流では、上記の圧力差 P は、

$$P = \frac{8\eta\bar{v}}{a^2} \quad (\text{Pa}) \quad (13)$$

で与えられる。この式中 η は液体の粘性係数(Pa·s)、 \bar{v} は液体の平均流速(m/s)そして a はパイプの半径(m)である。ちなみに、この式を用いて、パイプ内の液体平均流速が0.5(m/s)のとき P は 8.1×10^3 (Pa/m)となる。ただし、銅パイプはその内半径が他のパイプのその半分であるので、 P は 3.2×10^4 (Pa/m)となる。

第2表に示したのはζ電位であるが、既に述べたように、この値は固一液界面の電位 V_0 とほぼ等しいことを再度付記しておく。



第6図 生成流動電流と管内流速との関係

Fig. 6. Streaming current vs liquid velocity in pipes

第2表 液体中のζ電位

Table 2. zeta potentials in liquid

材質	$I_s (\times 10^{-10} \text{A})$	HelmholtzとSmoluchowskiの 計算式による値 (mV)
P.V.C.	2.6	104
P.E.	0.7	28
ステレレス	0.3	12
スチール		
銅	0.09	0.9

(注) 1. 溶液の粘度は 1.87×10^{-3} (Pa·s; 15°C)

2. $\bar{v}=0.5$ m/sのときの値で計算

5. 実験結果の整理と検討

5.1 液体中の電荷密度の分布

液体のバルク中には、含有不純物の解離により生じた正負等量のイオンが密度 n_0 で存在する。

しかしながら、固一液界面近くの液体中では、固体面の電荷と反対符号のイオン(対イオン)は界面に向かって引よせられ、同符号のイオンは界面より液体のバルクに向かって反撥される。そして界面近傍には両者の差によるNet chargeが存在することになる。

このNet chargeの分布密度は界面から液体のバルクに向かって、次式に示すような変化をしている。

$$\rho(x) = -2zn_0e \sinh(zeV(x)/kT) \quad \text{C/m}^3 \quad (14)$$

ここで、 Z はイオンの価数、 e は電荷の素量、 k はボル

ツマン常数, T は絶対温度, そして n_0 は液体バルク中のイオン密度で $n_0 = n_+ = n_-$ である。

5.2 固体面への吸着電荷の密度 σ

一方, 固体面の吸着電荷の密度 (C/m^2) は, 界面を含む系全体が中性でなければならないことから, 次式によって求めることができる。

$$\sigma = - \int_0^\infty \rho(x) dx \quad C/m^2 \quad (15)$$

上式の x はすでに記したように界面から液体中に向かい直角方向にとった座標である。

したがって, σ は具体的に次の式によって求めることができる (付録1)。

$$\sigma = (2n_0 \epsilon k T)^{\frac{1}{2}} \left[\exp \cdot \frac{zeV_0}{2kT} - \exp \cdot \frac{-zeV_0}{2kT} \right] C/m^2 \quad (16)$$

ここで, ϵ は液体の誘電率である。

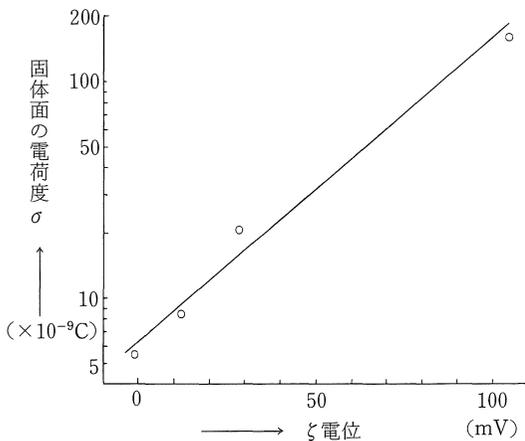
流動電流は界面近傍においての液体中の対イオンと同符号のイオンとの差に等しい量の Net charge が界面に平行な液体の流れに運ばれて生ずる一種の携帯電流である。

勿論, この Net charge は(16)式に示した $\rho(x)$ のパイプ内での総和である。しかし, その一部分はパイプ壁を通してアースに緩和するはずであろう。これを定めるのが, まえがきのところで述べた液体の緩和時定数である。

また, Net charge は(16)式にみられるように界面の電位 V_0 に密接に関係して定まっている。

ここで, 固体面の吸着電荷密度 $\sigma (C/m^2)$ と界面の電位 V_0 (≒ ζ) との関係を図7図に示しておく。

界面の電位 V_0 は, 一般に電気二重層の電位あるいはポルタ電位とよばれているものである。



第7図 固体面の電荷密度と ζ 電位との関係

Fig. 7. Relationship between surface charge of solid and zeta potential

(16)式は $eV_0 \ll kT$, すなわち界面電位 V_0 が小さいときは指数関数の項が展開され, V_0^2 以上の項が無視できるので, 次のような簡単な式となる。

$$\sigma = (\epsilon n_0 k T)^{\frac{1}{2}} \frac{zeV_0}{kT} = \left(\frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}} \epsilon V_0 = \epsilon \kappa V_0 \quad C/m^2 \quad (17)$$

この式で, κ の逆数 $1/\kappa$ をふつう電気二重層の厚さ⁽¹²⁾とよんでいる。

流動電流生成の機構は, 界面近傍の Net charge が界面に平行な液体の流れに運ばれて生ずるものであることは, すでに述べた。この Net charge の量は固体面の吸着電荷 σ と一体の関係にあり, しかも σ は電気二重層の電位 V_0 を定めるものであることを, (17)式は明確に示している。

ところで, (17)式導出の過程でイオンの価数 z は, 陰, 陽ともに同じ (1価) と仮定した。しかし, 界面動電現象では固体面の電荷と同符号の電荷の役割はそれほど大きくはないので, この仮定は許されるものと考えられる。

6. 結 言

液体がパイプ中など固体壁に沿って流れる際生ずる流動電流の発生源は, 界面近くの Net charge であることは明らかな事実である。

この Net charge の量は, 系全体が中性でなければならないとの条件で, 固体面の吸着電荷の量と等しくならなければならない。そして固体面の電荷は液体側の要因である電気二重層の厚さと液体の誘電率および固-液界面の電位とによってその値が定まる。

固-液界面の電位は電気二重層の電位とよばれるものであることは, 前節で述べておいた。この電位は, 絶縁性に富む液体では, その ζ 電位とほぼ等しい値であるとされているが, 物理的な意味という点から考えれば, 両者は判然と区別されなければならないものである。

要するに電気二重層の電位が定まった結果 ζ 電位なるものが考えられるとしなければならない。

ところで, 電気二重層の電位は固体および液体の仕事関数あるいは電子親和力によって定まるものであることは衆知の事実である。

この実験では, 灯油は高分子材質のパイプ中を流れたときの方が金属パイプの中を流れたときよりも, その流動電流発生量が多かった。このことは, パイプの材質の仕事関数のちがいというよりも, 発生した電流の緩和の程度の差によると考えるのが妥当のように考えられる。

いずれにしても, Bustin らのいう流動電流生成の要因であるパイプと液体との組み合わせによって定まる定数とは, 電気二重層の電位とその厚さと考えるべきであろう。液体の誘電率はその抵抗率と相俟って電荷の緩和に寄与

すると考えるのが妥当であろう。

$$\frac{d^2V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (3)$$

引用文献

- 1) W. M. Bustin: Proc. A.P.I. 43, 111, 307 (1963)
- 2) A. Klinkenberg & J. L. van der Minne: Electrostatics in the Petroleum Industry Elsevier (1958)
- 3) 北原, 渡辺: 界面電気現象 p.21, 共立出版(1972)
- 4) W. Adamson: Physical Chemistry of Surface. 3rd Ed., John Wiley & Sons (1976)
- 5) 北原, 渡辺: 界面電気現象 p.105, 共立出版(1972)
- 6) 野口, 駒形: 電気化学と電気浸透 p.125, オーム社(昭14)
- 7) 駒形: 界面電気化学概要 p.109, 昭晃堂(昭44)

付録1 (16)式の導出

電気二重層の液体中のイオンの分布はボルツマン分布則にしたがうとされているので、次のように記することができる。

$$n_+ = n_0 \exp\left(-\frac{zeV}{kT}\right) \quad m^{-3} \quad (1)$$

$$n_- = n_0 \exp\left(\frac{zeV}{kT}\right) \quad m^{-3}$$

n_+ および n_- は電位 V の場所での陽イオンおよび陰イオンの濃度(個数), そして n_0 は液体バルク中での陽イオン, または陰イオンの濃度である。

電荷密度 $\rho(x)$ は単位体積中のイオンの電荷の代数和であるので,

$$\rho(x) = ze(n_+ - n_-) = -2n_0e \sinh\left(\frac{zeV(x)}{kT}\right) \quad C/m^3 \quad (2)$$

で与えられ, これは本文の(14)式に示してある。

電荷密度 ρ と液体中の電位 V との間には, Poissonの式が成立するので,

が得られる。ここで, ϵ は液体の誘電率である。

(1)式と(2)式および(3)式を用いて次の式が得られる。

$$\frac{dV^2}{dx^2} = -\frac{2n_0e}{\epsilon} \left[\exp\left(-\frac{zeV}{kT}\right) - \exp\left(\frac{zeV}{kT}\right) \right] \quad (4)$$

上式を $x \rightarrow \infty$ のとき $V = 0$, そして $\frac{dV}{dx} = 0$ とし,

x について一回積分すれば, 次式が得られる。

$$\frac{dV}{dx} = \left(\frac{2n_0kT}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{zeV}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{zeV}{kT}\right) \right] \quad (5)$$

ところで, 固体面の電荷密度 σ (C/m^2) は, 電気二重層を形成する系全体が中性であるとの条件によって, 液体中の電荷密度を液体全体について加え合わせたものに等しくならなければならない。したがって,

$$\sigma = -\int_0^\infty \rho(x) dx \quad C/m^2 \quad (6)$$

なる関係式が得られる。

(6)式の右辺を(3)式と(5)式を用いて計算すれば, σ は次のような値になる。

$$\sigma = (\epsilon n_0 k T)^{\frac{1}{2}} \left[\exp\left(\frac{zeV_0}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{zeV_0}{2kT}\right) \right] \quad (7)$$

ここで, V_0 は界面の電位であり, 電気二重層の電位とよばれているものである。一般には Bolta 電位とよぶ。

(7)式において, 二重層の電位 V_0 が小さい ($eV_0 \ll kT$) ときは \exp の項が展開され, V_0^2 以上の高次の項が無視できる。したがって, (7)式は, 次のように表わされる。

$$\sigma = (\epsilon n_0 k T)^{\frac{1}{2}} \frac{zeV_0}{kT} = \left(\frac{2n_0 z^2 e^2}{\epsilon k T}\right)^{\frac{1}{2}} \epsilon V_0 = \epsilon \kappa V_0 \quad (8)$$

(8)式の最右辺の κ はその逆数が電気二重層の厚さ²⁾に相当する量である。

(受理 昭和59年1月17日)