

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 13 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21580292

研究課題名（和文） 粘土フロック懸濁液の界面沈降特性

研究課題名（英文） Interface settling property of clay floc suspension

研究代表者

中石 克也（NAKAISHI Katsuya）

茨城大学・農学部・教授

研究者番号：40180236

研究成果の概要（和文）：凝集フロック懸濁液の沈降速度は、固体体積濃度に比例したフロック（個々の粘土粒子が無数に結合した凝集体）の有効体積濃度によって決定されると考えられてきた。しかしながら、フロックは非常に脆弱で、その有効体積は容易に変化し、懸濁液中で広がりを持った構造を示す。そこで、新たに沈降体積から有効体積を決定する手法を提案し、固体体積濃度に比例して有効体積が増加していかないことを見出した。さらに、測定された有効体積を用いることで、有効体積濃度が 0.25～0.30 の範囲で個々のフロックが結びついてネットワークが形成されることを明らかにした。さらに、沈降速度の解析においてフロック構造の自己相似特性が導入され、有効体積濃度と沈降速度の関係からフラクタル次元が決定され、その値は 2.35 であった。一方、高い体積濃度で数多くの鉛直流路が形成され、それによって沈降速度が急激に増加した。流路内の流速は計算された粘性流速の最大値と比較された。

研究成果の概要（英文）：The settling velocity of flocculated suspensions is determined as a function of effective floc volume fraction that is believed to be proportional to the solid volume fraction. However, flocs are very fragile and have an extended structure in suspensions so the effective volume changes easily. Therefore, a new method to determine effective volume from sediment volume was proposed and the effective volume was found to not be proportional to the solid volume. By using the measured effective volume, network formation was clarified to occur at an effective volume fraction over 0.25-0.30. Self-similar properties of floc structure were introduced for the analysis of settling velocity, and with the help of the relationship between settling velocity and effective volume fraction, fractal dimension was determined to be 2.35. On the other hand, at high volume fractions, many vertical channels were formed through the sediment and settling velocity tremendously increased. The flow rate in the channel was comparative to the computed maximum viscous-flow rate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：土壌コロイド工学

科研費の分科・細目：農業工学・農業土木学・農村計画学

キーワード：土壌物理、コロイド工学、沈降特性

1. 研究開始当初の背景

懸濁液の沈降特性に関するこれまでの多くの研究では、懸濁溶液のイオン強度・イオン種の違いが最終沈降体積（一般に 24 時間静置後）に及ぼす影響を調べ、その結果に基づいて凝集構造を類推したり、沈降体積の時間的変化から沈降様式をパターン化している。しかしながら、これら一連の研究において、沈降過程のメカニズムは曖昧なため、沈降現象の定量的評価がなされていない。そのような中で、Richardson & Zaki は水理学的相似則に基づいて剛体球同士が互いに干渉し合う条件下での沈降速度を測定し、体積濃度と沈降速度との関係を解析し、界面沈降速度式を提案した。さらに、Michaels & Bolger は、Richardson らの提案した沈降速度式を凝集フロック懸濁液に適用できるように改良した。この中で、Michaels らは粘土フロックを剛体球とみなして、フロックの有効濃度が固体体積濃度に依存せず一定であると仮定している。しかしながら、我々のこれまでの研究では、フロックの有効体積は固体濃度に依存し、沈降過程でのフロック有効体積は最終沈降体積から得られたフロックの有効体積と一致せず、数倍ほど大きな値になった。これらの事実は、粘土懸濁液の沈降現象を解析する上で、Michaels & Bolger の考え方を見直す必要があることを示している。

2. 研究の目的

本研究では、凝集フロック構造を支配している粘土粒子に焦点を当て、我々によって提唱されたフロックモデルに基づいて界面沈降現象を解析し、希薄な濃度から高濃度までの広範囲の領域において界面沈降に影響を与える要因を明らかにする。さらに、実用的な視点に立って、濃厚な凝集懸濁液の沈降促進のための技術的研究にも取り組む。

3. 研究の方法

(1) 供試試料

自然界の水環境中の主成分である粘土鉱物の中で、最も代表的なカオリナイトを用いる。凝集沈降は、一次粒子の表面電荷特性や塩濃度・pH 等に鋭敏に左右されるので、これらの物理化学的因子をコントロールして試料を調製する。

(2) 界面沈降現象の解析

読取顕微鏡をモニターに接続して拡大した画像上で沈降過程を観察する。これによって、高い精度で界面沈降速度と沈降体積が測定でき、これらのデータに基づいてフロックの有効体積と試料濃度の関係を定量的に求める。さらに、フロックの自己相似構造を考

慮した新たな界面沈降速度式を導き、その式にフロックの有効体積・沈降速度と試料濃度の関係を組み込んで解析し、フロックの構造次元を算定する。

(3) 高濃度領域における界面沈降現象

高濃度での異常に速い沈降現象を明らかにするため、空気の混入条件を変えて界面沈降速度に及ぼす試料濃度効果を調べる。第一に、気泡の混入量をコントロールして、気泡のない場合の界面沈降速度と気泡の混入した場合の沈降速度を比較する。次に、気泡の混入した凝集懸濁液の沈降過程において発生した鉛直流路の流路数・流路数と固体濃度の関係を詳細に調べる。そのために、写真 1 に示すように、0.01mm の精度で計測できる読取顕微鏡にカメラを取り付けて高解像度のモニターに接続して写し出された画像を解析して、懸濁層内に形成された鉛直流路の発生状況と流路数、流路数を高精度で測定できるようにする。



写真 1 界面沈降測定装置

(4) 鉛直流路の流れの解析

凝集懸濁層内に形成された鉛直流路が界面沈降速度に及ぼす効果を定量的に示すため、流路内を上昇する流れの解析を行う。

4. 研究成果

フロック（ソフト粒子）は弱い構造体で圧縮（破壊）されやすいため、物性計算の基礎となる有効体積を定めにくい。そのため、最初にフロック体積の求め方を示し、それに基づき、試料濃度に依存するネットワーク形成・沈降速度変化・水の流れやすい構造形成について理論と実験結果とを以下に示す。

(1) 凝集フロックの有効体積

フロックのモデルとして剛体球モデルを用いた（図 1）。即ち、フロックを同じ有効体積を持つ等価球で置き換え、内部の水を不動水とした。

① 凝集フロックの構造

カオリナイトフロックが自己相似構造を

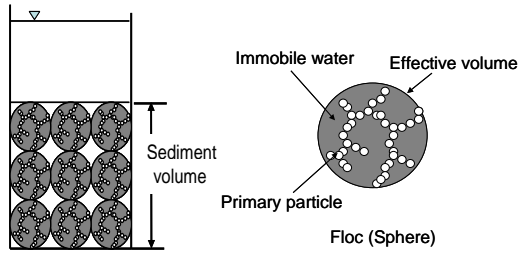


図1 フロックモデルと有効体積

とすることは単一フロックの沈降等から示されてきた。即ち、フロック内の1次粒子数 (i) はフラクタル次元を D としてフロック径 (d_f) と1次粒子径 (d_0) から(1)式で表される。又、膨潤比 (α) は(2)式で定義される。

$$i = (d_f / d_0)^D \quad (1)$$

$$\begin{aligned} (\text{膨潤比 } \alpha) &= (\text{フロック体積}) / (\text{全1次粒子体積}) \\ &= d_f^3 / (i \cdot d_0^3) = \Phi_f / \Phi \quad (2) \end{aligned}$$

ただし、 Φ_f はフロック体積濃度、 Φ は1次粒子体積濃度とする。

② 沈降体積と有効体積

フロックの有効体積は球の最疎充填を仮定することにより沈降体積から $\pi/6$ ($=0.52$) 倍して求めた。沈降体積測定は、沈降速度曲線で急速沈降から圧密沈降に急降下する逆S字曲線の変曲点で行った。この点は圧密の効果と透水の効果がバランスしている。

③ 試料濃度と有効体積

膨潤比は濃度増加によって減少しており、濃度増加でフロックが小さくなることがわかった。

(2) フロック懸濁液でのネットワーク形成

フロック懸濁液でのネットワーク形成について定量的解析が必要とされている。ここでは、フロック体積濃度とネットワーク形成との関係、そしてネットワーク形成による壁面摩擦応力の発生について示す。

① 緩速沈降現象

試料濃度を増加すると沈降初期に緩速沈降現象が生じた(図2)。又、緩速沈降速度はフロック濃度とともに減少し、体積濃度0.34でゼロ近くなった。

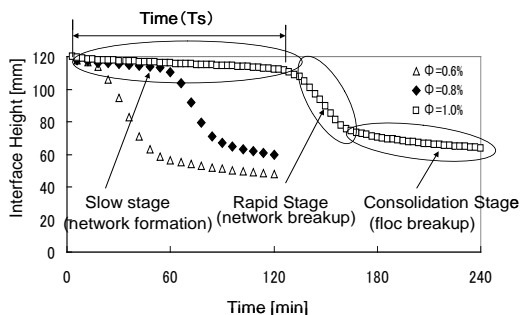


図2 沈降初期の緩速沈降現象

② 緩速沈降の継続時間

緩速沈降では一定速度の遅い沈降が継続する。その継続時間(急速沈降へ移行するまでの時間)は試料濃度の増加とともに長くなった。図3に継続時間とフロックの体積濃度との関係を示す。これより、濃度0.25-0.3(最疎充填のおよそ1/2)で緩速沈降が発生していることがわかる。すなわち、ネットワーク形成は最疎充填のおよそ1/2で生じた。

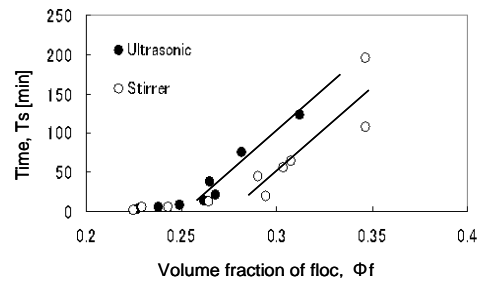


図3 フロック体積濃度 Φ_f と緩速沈降継続時間 T_s

③ 容器径と緩速沈降速度

さらに、ネットワーク形成を立証するために、壁面摩擦力の存在を示す実験を行った。即ち、緩速沈降速度 U_s が容器径 d に依存することを示した(図4)。

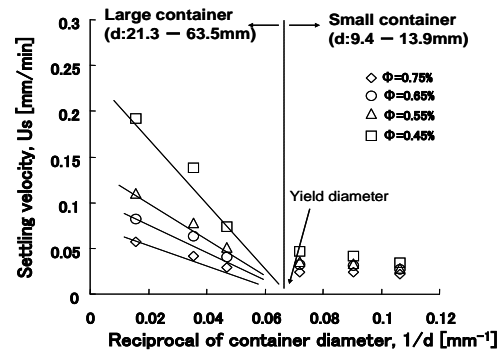


図4 容器径(d)と緩速沈降速度(U_s)

(3) ネットワーク破壊と急速沈降

界面沈降過程は緩速沈降・急速沈降・圧密沈降の三つの素過程から構成される。緩速沈降を引き起こしたネットワーク構造は沈降が進むと壊れ、乱れを生じた後に急速沈降へと移行する。最後に圧密沈降へと移行するが、移行点での沈降体積を用いて急速沈降速度とフロック構造とを決める方法を示す。さらに、沈降体積を用いなくて1次粒子体積濃度と急速沈降速度との関係のみからフロック構造を決める方法も示す。

① フロック構造と界面(急速)沈降速度式

フロック懸濁液の界面沈降速度と濃度との関係式は Michaels & Bolger によってすでに提出されている。

$$U_f = U_0(1 - \Phi_f)^{4.65} = U_0(1 - \alpha\Phi)^{4.65} \quad (3)$$

ここで、 U_f は急速沈降速度、 U_0 は単一フロックの沈降速度、この式が使える範囲は膨潤比 α が変化しない範囲に限定されている。従って、 $U_0(\alpha)$ も変化しない。しかし、本実験では膨潤比 α が濃度 Φ によって変化するものとして扱い、 α を沈降体積測定から決めた。一方、単一フロックの沈降速度 $U_0(\alpha)$ はフロックの自己相似構造（フラクタル次元 D ）と球のストークス沈降速度式から算定した。

$$U_0(\alpha) = (1/18\mu)(\rho_s - \rho_w)g d_0^2 \alpha^{(D-1)/(3-D)} \quad (4)$$

ただし、 $\rho_s - \rho_w$ は1次粒子と水の密度差、 μ は水の粘性係数、 g は重力加速度である。

② 試料濃度と界面沈降速度

自己相似フロックの界面沈降速度式((3)(4)式)と沈降体積測定から得られた膨潤比 α とを用いて、1次粒子濃度 Φ とフロック沈降速度 U_f との関係を示す(図5中の曲線)。算定された曲線は次元 D に極めて敏感であり、 $D=2.35$ で実測沈降速度と良い一致を示した。

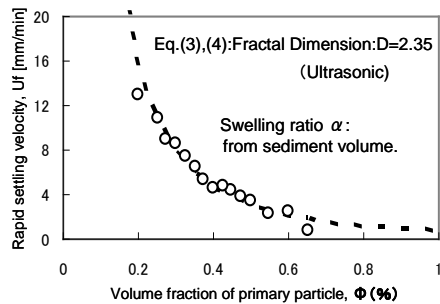


図5 濃度(Φ)とフロック沈降速度(U_f)(α :測定値)

③ 一定濃度における最大沈降速度

自己相似フロックの界面沈降では、1次粒子濃度が一定の時、フロックが成長しすぎても成長しなくても沈降速度が遅くなる(図6)。この現象は、沈降速度式 $U_f(\alpha, \Phi)$ で変数 α ($=\Phi_f/\Phi$)をフロック体積濃度 Φ_f に変えて $U_f(\Phi_f, \Phi)$ とし、 Φ_f で微分することで定量化できた。又、ピークの位置 Φ_{f0} も D のみで決まることが明らかとなった

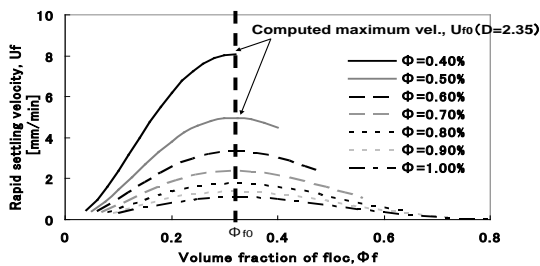


図6 フロック体積濃度(Φ_f)と沈降速度(U_f)

$$\Phi_{f0}(D) = B/(B+4.65), B=(D-1)/(3-D) \quad (5)$$

(4) 高い試料濃度における透水路路形成

フロックは非常に柔らかいため、小さな圧力で水を排出する。高濃度における圧密過程では大きな自重により多量の水が排出される。従って、この水がどのように界面上へ排出されるかの透水構造が界面沈降速度を決める。

① 濃度増加による沈降促進

低い試料濃度では体積濃度増加によって透水路路が狭まるため沈降が遅れた。しかし、濃度1%を越えると濃度増加が沈降を促進した(図7)。これは自重効果が効いたためと、新たな透水路路が形成され水を排出し易くしたためと考えられる。

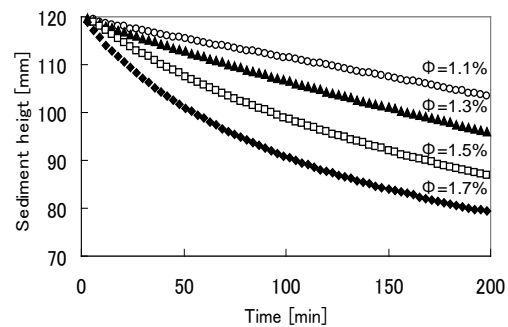


図7 濃度増加による沈降促進

② 気泡混入と沈降促進効果

沈降測定直前の転倒攪拌において、気泡を混入させた場合とさせない場合の沈降速度(=透水速度)を図8に示す。ただし、沈降初期の5分間は安定しなかったため、5~15分間の平均沈降速度を用いた。気泡混入により透水流量が劇的に増大している。気泡を混入させない場合は試料濃度増加が透水を悪くしたが、気泡混入はその逆の現象を引き起こす。

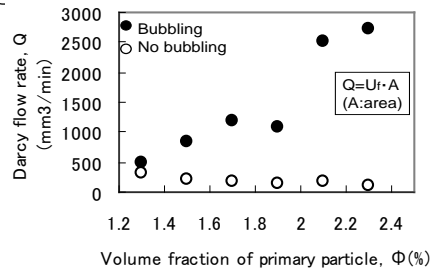


図8 気泡混入による沈降速度増加

③ 凝集フロック層に発生する鉛直流路

気泡混入にともなう異常に速い沈降には常に鉛直流路の発生が確認された(写真2)。沈降界面上面から見ると流路の出口は黒点のようであり流路数が計測可能であった。ガラス容器壁面から見ると鉛直に伸びる流路があり、流路が3次元読み取り顕微鏡で計

測された。又、流路は試料濃度とともに増大した。

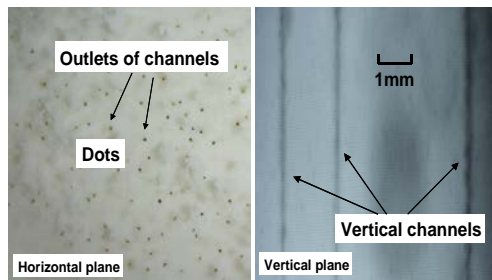


写真2 気泡混入による鉛直流路形成

④ 鉛直流路を上昇する粘性流

圧力勾配は自重が間隙水圧のみで支えられる時であり、 $(\rho_s - \rho_w) g \Phi$ となる。従って、流路1本当たりの最大流量 q_m は流路径 d_c を用いて、

$$q_m = (\pi/128\mu) (\rho_s - \rho_w) g \Phi d_c \quad (6)$$

で求まる。測定から得られた $\{q, d_c\}$ プロット

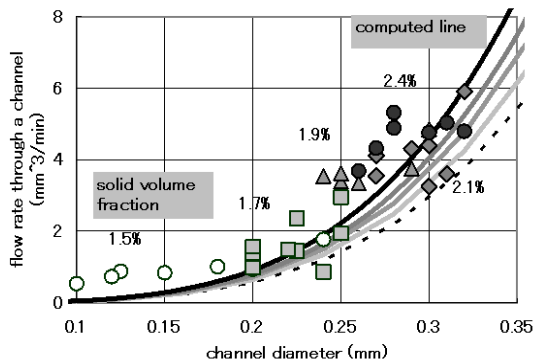


図9 鉛直流路の測定流量と計算最大流量

ットと(6)式の計算曲線との比較を図9に示す。ただし、流路を流れる流量は気泡混入の時の流量と気泡なしの時の流量の差とした。測定された流量は計算された最大流量より少し大きかった。これは流路壁での透水性がスリップ速度を生じさせ、流量増加を引き起こしたものと考えられる。

(5) まとめ

① 急速沈降から圧密沈降への移行点を適切に定めた結果、そこでの沈降体積から妥当な沈降速度を予測できた。

② 界面沈降速度式にブロックの自己相似構造を導入した。その結果、沈降体積を用いなくてフラクタル次元の決定が可能となった。

③ 緩速沈降過程の発生をネットワーク構造で説明し、ブロック体積濃度と壁面摩擦から定量化した。

④ 高濃度における濃度増加による劇的な沈

降促進は気泡混入による鉛直流路形成であることを定量的に明らかにした。

(6) 国内外における位置づけとインパクト

懸濁液の沈降特性に関する研究は、国内外の様々な分野でなされているが、その殆どでデータの解析が定性的であり、物理的にも曖昧であるため、個々の研究によって得られた結果に普遍性がなく、信頼度も高くない。そのため、界面沈降実験そのものは、データの精度が高く、かつ簡便で安価な測定法であるにも拘わらず、その利点が十分に活かされていないのが現状である。その中で、我々は、これまで粘土懸濁液の凝集分散に関する研究において、沈降現象をブロック沈降として捉えられることを明らかにしてきた。本研究では、この成果を踏まえて単一ブロックを自己相似構造と見なして、凝集ブロック懸濁液の沈降速度と試料濃度の関係を記述できる沈降速度式を提案した。これによって、沈降開始時から終了までの一連の過程において、沈降現象を定量的に評価することができる。さらに、濃厚な濃度領域における特異な沈降現象も気泡による流路形成が要因であることが明らかになったことで、薄いところから濃厚なところまでの広い濃度領域における界面沈降速度の予測が可能となった。また、沈降実験という簡便な方法で、ブロックの大きさや構造など沈降に関する重要な物性値を高い精度で求めることができるようになった。

(7) 今後の展望

今後は、凝集懸濁液の初期沈降高さを考慮した界面沈降速度とブロック膨潤比を用いて、ネットワーク破壊と沈降現象の関係をブロックの強度と結びつけて理論化する。さらに、ブロック強度の理論式と粘度式を組合わせてブロック体積と有効体積濃度の関係を解析することで、ネットワーク形成過程における界面沈降現象を力学的に明らかにすることができる。これによって、土質工学分野での超軟弱地盤の沈下現象やレオロジー分野における希薄な凝集懸濁液の降伏応力・粘度を高い精度で求められる。さらに、実用的側面においては水処理技術における固液分離操作の効率化に関して、非常に有益な知見を得ることができるようになる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① Katsuya Nakaiishi, Setsuo Ooi, Motoyoshi Kobayashi, Effects of container diameter and volume fraction on the sedimentation process of flocculated suspensions, Nihon Reoroji Gakkai-shi, 2012, in press, 査読有

② 中石克也、大井節男、『粒子間反発力が希薄なモンモリロナイト分散系の粘弾性特性に及ぼす効果』、農業農村工学会論文集、261、297-304、2009、査読有

〔学会発表〕（計 7 件）

① 大井節男、中石克也、齋藤拓也、水野孝太郎、西村奈津希、『粘土フロック懸濁液における界面沈降速度式の導出と適用』、化学工学会第 77 回年会、2012.3.16、東京

② 齋藤拓也、大井節男、中石克也、水野孝太郎、小林幹佳、『沈降過程におけるネットワーク転位』、平成 23 年度農業農村工学会講演会、2011.9.7、福岡

③ 大井節男、中石克也、小林幹佳、樽屋啓之、齋藤拓也、水野孝太郎、『フロックのネットワーク形成が界面沈降速度に及ぼす効果』化学工学会第 76 回年会、2011.3.23、東京

④ 大井節男、中石克也、小林幹佳、樽屋啓之、高杉徹也、山本晃世、『沈降変化からみたカオリナイトの凝集特性』、第 24 回日本吸着学会研究発表会、2010.11.5、石巻

⑤ S. Ooi, K. Nakaishi, M.Kobayashi, Y. Taruya, K. Yamamoto, T. Takasugi, Effects of flocc structure on hindered settling velocity in clay suspensions, International Conference on Nanoscopic Colloid And Surface Science, 2010.9.21, 淡路

⑥ S. Ooi, K. Nakaishi, M.Kobayashi, Y. Taruya, K. Yamamoto, T. Takasugi, Effect of flocc on zone-settling rate of clay suspension, The 6th International Conference on Interfaces Against Pollution, 2010.6.18, 北京

⑦ 大井節男、中石克也、小林幹佳、樽屋啓之、佐久田 茜、『沖縄赤土粘土のヘテロ凝集と界面沈降特性』、第23回日本吸着学会研究発表会、2009.11.27、豊橋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中石 克也 (NAKAISHI KATSUYA)

茨城大学・農学部・教授

研究者番号：40180236

(4) 研究協力者

大井 節男 (OOI SETSUO)

(前) 農林水産省農村工学研究所・資源循環工学研究領域・研究員