各種スラッジの静置から定常流動に至る間のレオロジー的性質

岡田 賢治・長瀬 洋一

広島大学工学部 化学工学教室*

静置から定常流動に至る間の固-液分散系のレオロジー性質が円錐・平板型レオメータを用い、試料側面の変形や流動状態を可視化する方法で調べられた。平板の角加速度ならびに定常回転速度が精度よく制御された。試料は γ -ゲータイト、炭酸カルシウム、関東ローム、活性汚泥などである。それらはその固体的性質については塑性体あるいは弾塑性体のどちらか一方に分類することができた。両者に共通する性質は試料層の一部分が降伏し、降伏後もさらに応力がある値まで増加しその後チキソトロピー的に応力が減少することであった。応力の最大値は回転角加速度の増加と共に増加した。

緒 言

輸送管路における閉塞、ホッパーやシクナー、沈殿池などの堆積層あるいは汙過圧搾におけるケーキ圧密など固体微粒子のスラリーやスラッジなど*の処理・操作のうちには静置に近い状態にあるものを対象とすることが多い。これらの操作や現象を解明するためには静置からせん断流動に至る間（あるいはその逆）のスラリー、スラッジのレオロジー的性質が明らかにされねばならない。しかし固-液系に関する既存の研究は流動特性やチキソトロピーに関するものが多く^{2,5,8,11)}、静的ないし静止から流動に至る過程を包括的に研究したものは少ない^{3,12)}。その一つの理由は、固-液系のレオロジー性質が多様であるためと思われる。多様な性質を逐一解明してゆくには、変形や流動状態の直接観察が有効である。これまでに著者らはこれの容易な円錐・平板型レオメータを用いて、ベントナイトやカオリンスラリーなどのレオロジー的性質を測定し、局所的な流動が起こることがあるなど多くの知見を得てきている^{9,10)}。

本報では関東ローム、炭酸カルシウム、ゲータイト、活性汚泥を対象とする。

1. 試料および測定装置

試料は関東ローム（標準粉体 11 種）、炭酸カルシウム（試薬一級）、 γ -ゲータイト（製造工程中より抜き取ったもの）3 種類の水分散系および下水処理の曝気槽出口で採取した活性汚泥の液を濃縮したものと、これに高分子凝集剤を添加したもの計 5 種類を主として用いた。これらはいずれも大なり小なり凝集していたが、低濃度では

静置したときに固液分離することがある。固液分離しない程度に高濃度のスラッジを測定対象とした。

測定装置は Fig. 1 に示すような円錐・平板型レオメータで、試料を仕込んでから、平板に回転を与え、これの回転角 θ_p と円錐のそれ θ_a との時間的変化をそれぞれ測定する。平板を静止状態から所定の定速回転 $\dot{\theta}_p$ まで一定の角加速度 $\ddot{\theta}_p$ で増大させる。これにより、 $\theta_p=0$ から定速回転に至る間の試料の過渡特性と定常特性を広範囲にわたって測定することができる。この測定と同時に試料側面に油性インキの細線を引き、細線の平板回転角に伴う変形状態を写真またはビデオによって観察する。測定されるひずみ γ およびひずみ速度 $\dot{\gamma}$ は近似的に次式で与えられる⁹⁾

$$\gamma \doteq \frac{(\theta_p - \theta_a)}{\beta_0}, \quad \dot{\gamma} \doteq \frac{(\dot{\theta}_p - \dot{\theta}_a)}{\beta_0} \quad (1)$$

実験は $8.545 \times 10^{-4} < \ddot{\theta}_p < 4 \text{ deg/s}^2$, $0.0845 < \dot{\theta}_p < 850 \text{ deg/s}$ の範囲で行った。装置の詳細は既報に記した⁹⁾。

2. 試料層の破断過程

静置した各種試料にせん断を与えたときに弾性が検出できにくいものとそうでないものがあった。以後前者をグループ 1、後者をグループ 2 とする。前報^{9,10)}に報告した結果も加えると、グループ 1 には関東ローム、炭酸カルシウム、 γ -ゲータイトおよびカオリンが、グループ 2 には活性汚泥、これに凝集剤を添加したものおよびベントナイトが属する。以後説明の便宜上両グループに分けて述べる。

グループ 1 の例として γ -ゲータイトの可視化結果を Fig. 2 に応力測定結果を Fig. 3 に示す。Fig. 2 の横軸は任意高さにおける試料の相対移動角 $(\theta_p - \theta)$ である。縦軸は試料層の幅を示し、 $z=0$ は平板面、 z_0 は円錐面である。静置状態ではマーク線は縦軸に一致し、ねじりを与えて後のマーク線の変化が曲線 1, 2, ……で示され

* 〒724 広島市西条町大字下見

* ここに対象とするような微粒子の分散系を工業的にはスラリーやスラッジと呼びならされている。直観的には“分散した系”とは認識しがたいほどに粘質なものが多いためであろう。ここでも工業的な呼称を主として用いる。

Fig. 1 Schematic diagram of measuring system

Fig. 2 Visually observed profiles of sample deformation (a) and velocity distribution in steady flow (b): γ -Goethite 6.6 vol%. Yielding suddenly happened to be curve 2 from curve 1, curve 2 to 3 also discontinuous, and continuous flow was observed after curve 3

Fig. 3 Stress responses corresponding to Fig. 2 on yielding (a) and in thixotropic period (b): γ -Goethite 6.6 vol%. Numbers in the figure refer to those curves in Fig. 2

ている。また図上の $t=107.6\text{ s}$ などは測定開始後の経過時間である。Fig. 3 の横軸は説明の便宜上 $(\theta_p - \theta_a)$ の小さい間はひずみ率 $\dot{\gamma}$ を、 θ_p が大きい範囲はチキソトロピー性を示すために時間をとっている。図上の基準時間 t_p は応力 τ が最大になったときの時間とした。また対応する Figs. 2, 3 上の番号 1~9 は同一時間における状態である。

グループ1が示す挙動の特徴は次のようである。これらは連続的にせん断を与えているにもかかわらず、応力がある値に達するまでマーク線はほとんど変形を起こさない。したがって Fig. 3 では τ は 150 Pa 程度まで縦軸に沿って増加することになる。 $\tau=150$ Pa において突然に γ が増加する。これは Fig. 2 では静止状態(曲線1)が曲線2に突然に変化したことに対応する。また曲線2では A, B, C の3個所で試料層は局所的に塑性的

Fig. 4 Visually observed profiles of sample deformation (a) and velocity distribution in steady flow (b): Calcium Carbonate 36.8 vol%. Phenomena of discontinuous yielding and continuous flow are similar with Fig. 2

Fig. 5 Stress responses corresponding to Fig. 4 on yielding (a) and in thixotropic period (b): Calcium Carbonate 36.8 vol%. Numbers in the figure refer to those curves in Fig. 4

な破壊を起こしているが、このように変形は試料層全体に起こるのではなく数箇所でのみ破壊することが多い。さらにせん断を与えても試料層は曲線2のままで変化せず、ある応力 (Fig. 3 では $\tau \doteq 240$ Pa) で再び突然に破壊し曲線3になる。曲線3では2に比べて特にB部分の塑性的なすべり流動が進行している。またA部が下方にずれ、変形する範囲は広がり、応力は増加している。このような現象は曲線3 (Fig. 3 点3) 付近までで、以後は時間的に連続して変形してゆく。

同じグループに属する他の例として炭酸カルシウムの場合は **Figs. 4, 5** に示す。この場合には破壊後流動域がより急速に上方にずれる。いずれにしてもグループ1の特徴は静止状態から弾性的な挙動をほとんど示さず、直ちに塑性的に破壊すること、初期の破壊は時間的に不連続であること、また試料層の全体にわたって起こるのでなく局所的であること、応力の増加を伴っていることである。ただし応力増加のパターンおよびこれに対応する不連続な破壊と、その間の破壊される幅の広がり程度は試料の種類および $\dot{\theta}_p$ と θ_p の大小関係によって変わるので、一般的な挙動を示すことは困難である。定性的には θ_p が小さいときは破壊点は数個所にとどまり ($\dot{\theta}_p$ によって変る)、そのうちの1個所が発達して局所流動する。 $\dot{\theta}_p$ が小さいほど応力増加は少ない。 $\dot{\theta}_p$ は小さくても θ_p が大きいときは定常回転に達して後も破壊点は増し、試料層全体が流動するに至る。このように応力増加は $\dot{\theta}_p$ と θ_p の関数であるので **Figs. 3, 5** の (a) の横

Fig. 6 Visually observed profiles of sample deformation: Activated sludge 6.51 wt%

軸は前述のように便宜的にとったものである。いずれにしても通常は応力は最大点（これを $\tau_{\max}$ とする。降伏値 τ_y は最初の破壊応力と定義する。Figs. 3, 5 参照）に達して後にチキソトロピー的に減少した。その減少程度はまた $\dot{\theta}_p$ と θ_p に、しかし $\dot{\theta}_p$ により強く影響された。チキソトロピー挙動はこれに至るまでの履歴（過去）とそのときの条件（現在）によってきまるとされている¹⁾。本実験においてはチキソトロピー変化を起こすまでに定常回転に達していることが多かったので、応力変化が主として $\dot{\theta}_p$ によってきまってきたと考えられる。チキソトロピー変化は $\dot{\theta}_p$ が小さいほど顕著であった。現象的には Figs. 2, 4 にみられるように $\dot{\theta}_p$ が小さいときは試料層内で破壊される幅がいったん広がった後に（ τ の増加に対応する）、局所流動域が上方に移行しながらその幅が減少することに対応していた。 $\dot{\theta}_p$ が十分大きいときは応力増加の間に試料層の全体が流動してしまい、 $\tau_{\max}$ に達して後は $\tau \approx \tau_{\max}$ 一定の定常流動に直ちに移行するようであった。したがってチキソトロピーは余り観察されない。局所流動域が上方に移行することもここに示したグループに共通する特徴であった。また Fig. 5 のようにチキソトロピー変化において応力変動を示すこともある。

定常流動に達したときの流動域は $\dot{\theta}_p$ によってきまる。Figs. 2, 4 の実験条件では (b) 図の速度分布にみられるように円錐面の直下のみか流動しているにすぎない。この状態は長時間高速回転を与えて後に設定した $\dot{\theta}_p$ にまで減速しても再現した。

次にグループ 2 の例を Figs. 6, 7 に示す。これらは前記のように突然に塑性的な破壊を起こすということはない。せん断を与えると同時に試料層全体が一様にひずみ弾性的な挙動を示す (Fig. 6 曲線 2 および Fig. 7 (a) 点 2)。Fig. 7 (a) 点 3 付近に達すると、このグループも塑性的な降伏を起こし始めるが、グループ 1 のように破壊位置が明瞭ではなく、Fig. 6 曲線 3, 4 に見られるように、層の中間部である幅 (図の場合点線で囲んだ範囲) をもって起こる (このときの応力を降伏値と定義する。なお Fig. 7 (a) 参照)。以後はグループ 2 でも、ベントナイトの場合には、点線内で連続的にすべり流動し、その間

Fig. 7 Stress responses corresponding to Fig. 6 on yielding (a) and in thixotropic period (b): Activated sludge 6.51 wt%. Numbers in the figure refer to those curves in Fig. 6

に流動幅が減少するが ($\dot{\theta}_p$ が小的时候)、Fig. 6 の場合には曲線 5 のように A ~ E の各点にも破壊が同時に進行するようになり、やがては E の部分のすべり流動が点線で囲んだ中間部および A ~ D 点のそれよりも優越するようになる。定常状態ではグループ 1 と類似の速度分布になる。この点で Fig. 6 はグループ 1 とベントナイトとの中間的性質であるといえる。活性汚泥に高分子凝集剤を添加したものは、ベントナイトにより類似した挙動を示す。グループ 2 の場合にも定常流動に達するまでにチキソトロピーを示す点、 $\dot{\theta}_p$ が小さいと流動は部分的にしか起こらない点はグループ 1 の場合と同様であった。

3. 応力変化のパターン

上述した結果を整理すると、グループ 1 は塑性体、グループ 2 は弾塑性体に属するとみられる。これを図式化して、 $\dot{\theta}_p$ および θ_p が大きいときと小さいときの応力と変形-流動模様の時間的な変化をまとめると Fig. 8 になる。 τ に対する横軸は破壊の前後で $\dot{\gamma}$ から $\dot{\gamma}$ に、またチキソトロピー域では時間に変える必要があるが、図が煩雑になるので、便宜的に時間とした。図では $\dot{\theta}_p$ が大きく θ_p が相対的に小さいときに、局所的破壊の後も応力増加があること、このときはチキソトロピー変化が続いて起こること、チキソトロピー変化は局所的な流動を起こしているときに特に顕著に現れること、したがって $\dot{\theta}_p$ が相対的に大きいときはチキソトロピーが余り検出されないことなどを強調して示した。なお Fig. 8 には前報^{9,10)}で報告したヒステリシスループの概要も併記している。

スラリーの静置状態における降伏値を求める試みは二、三ある^{8,12,13)}。これらの測定方法は本報における $\dot{\theta}_p$ の小さい場合に相当するものが多いとみられる。このときは精度のよい測定でないと、Fig. 8 に示す τ_y と τ の最大値 $\tau_{\max}$ の区別がつきにくい。ところで $\tau_{\max}$ は $\dot{\theta}_p$ によって変わる (本実験範囲では $\tau_{\max}/\tau_y = 1.1 \sim 4$) のであるが、既往の研究はこのことに留意していない。

同軸回転二重円筒による測定において本報と同様に局

Fig. 8 Summary of the present investigation—effect of $\dot{\theta}_p$ and of $\ddot{\theta}_p$ for deformation—flow profiles and for stress response, in an arbitrary unit

Fig. 9 Thixotropic behavior of Kaolin

所流動が起こることが報告されている^{4,7)}。しかしいずれの報告でも、試料からの制約上、または意識的に内筒と外筒の間隙を広くした場合に観察されたもので、固-液分散系に固有の現象とは認められていないようである。著者らの測定は試料側面における可視化にとどまっているが、応力変化と対比することによってある条件の下では局所的流動が起こることが固-液分散系の一つの主要な特質であろうと推察した*。

4. チキソトロピーについて

以上では静置から定常流動に至る間の応力変化を対象にした。チキソトロピーの通常の測定は、流動状態で回転数を変えて測定される。カオリンおよびベントナイトの例を Figs. 9, 10 に示した。図示した $\dot{\theta}_p$ および $\ddot{\theta}_p$ の値は、最初のステップを除くと、Fig. 8 では $\dot{\theta}_p$ と $\ddot{\theta}_p$ が共に大きいときに相当し、試料層全体が流動している状態である。この条件下では Fig. 8 はグループ 1 につ

* Fig. 2 で曲線 1→2, 2→3 に変わるときに応力にも急激な変化が起こることは可視化と対応している一例である。

Fig. 10 Thixotropic behavior of Bentonite

いて逆チキソトロピー的に応力が変化する。グループ 2 は正チキソトロピーを示すことになる。Figs. 9, 10 はこれと同様の变化を示し、設定回転数を増加させるときカオリンとベントナイトはそれぞれ逆および正のチキソトロピーになっている。このように、静置から定常流動に至る間の応力測定は通常のチキソトロピー測定方法とほぼ同一の傾向を示し、場合によっては前者が後者の傾向をより強調するとみることができる。

5. τ_y の静置時間および濃度の依存性

ベントナイトについては静置しておくで降伏値が増加することが知られている。そこで前報^{9,10)}および本報で用いたすべての試料について静置にともなう τ_y の経時変化を測定した。方法はあらかじめ規定濃度に調整した試料を円錐-平板の間隙に仕込んでから一定の予備せん断を与えた後、一定時間 t_s だけ静置する。 $\ddot{\theta}_p$ と $\dot{\theta}_p$ を Fig. 2 に示す程度の値として回転を与え、 τ_y を測定する。 τ_y の定義は前述と同様である。試料のうちでベントナイトのみが t_s と共に τ_y の増加を示した。凝集剤を添加した活性汚泥は、予備せん断のためにむしろ τ_y の減少を示した。他は τ_y の回復が十分速いために t_s に

Fig. 11 Yield stress recovery of Bentonite during rest: 7.5 vol%

よる τ_y の変化を示さなかった。ベントナイトの t_s による τ_y の変化の一例を Fig. 11 の (a) に示す。(b) 図は予備せん断(その条件は図上に付記している)を与えて、回転を停止した直後の降伏値 τ_{y0} と予備せん断時間の関係である。(a) 図については当然のことながら予備せん断を十分に与えるほど τ_y の回復は遅れるが、十分長時間静置すると、いずれの予備せん断条件においても一定値 τ_{yF} に収束している。図上の実線は実験的に定めた次式を表している。

$$\frac{\tau_y - \tau_{y0}}{\tau_{yF} - \tau_{y0}} = 1 - \exp\left(-\frac{t_s + t_{s0}}{t_{se}}\right) \quad (2)$$

ここに t_{s0} は仮定の放置時間、 t_{se} は時定数で実験的に求めた。 τ_y は静置直後の急速な回復と上式でほぼ表現される緩慢な回復の2段階を経るものとみられる。

全試料について τ_y は濃度と共に急激に変化した。多数試料にまたがる τ_y の報告例は少ないので、Fig. 12 に測定結果を示す。

結 言

円錐・平板レオメータによって試料層の変形-流動過程の可視化観察と応力測定を対比した。また従来余り注目されていなかった角加速度 $\dot{\theta}_p$ を制御することによって、静置から定常流動に至る間のスラッジのレオロジー性質をより明確にした。結果は塑性体的なスラッジと弾塑性体的なものに分類して Fig. 8 に要約した。 $\dot{\theta}_p$ に比べて $\dot{\theta}_p$ が相対的に小さいときは τ_y を越えても応力増加があり、チキソトロピー変化も著しいこと、これは試料層が局所的に流動するためであること、 $\dot{\theta}_p$ がかなり大きいときは塑性体的および弾塑性体的スラッジはそれぞれ逆および正チキソトロピー的に応力変化することなどを明らかにした。ただし以上の結論は本実験装置で $\dot{\theta}_p < 850 \text{ deg/s}$ 、 $\dot{\theta}_p < 4 \text{ deg/s}^2$ に対するものである。また定常流動特性に対するものではない。最後に実用上有用な τ_y の濃度および静置時間依存性を示した。

Fig. 12 Yield stress vs. concentration

Nomenclature

c	= concentration	[vol%]
G	= shear modulus	[Pa]
t	= time	[min]
t_p	= time at $\tau = \tau_{\max}$	[s]
t_r	= pre-shearing time	[min]
t_s	= recovery time	[hr]
t_{s0}	= recovery time assumed	[hr]
t_{se}	= time constant	[hr ⁻¹]
z	= vertical distance on sample surface from plate	[mm]
z_0	= vertical distance between cone and plate	[mm]
γ	= $(\theta_p - \theta_\alpha)/\beta_0$, strain (β_0 : cone angle)	[—]
$\dot{\gamma}$	= $(\dot{\theta}_p - \dot{\theta}_\alpha)/\beta_0$, shear rate	[s ⁻¹]
θ	= angle observed on sample surface	[deg]
θ_p	= rotation angle of plate	[deg]
θ_α	= rotation angle of cone	[deg]
$\dot{\theta}_p$	= rotation speed of plate	[deg/s]
$\ddot{\theta}_p$	= acceleration rate of rotation	[deg/s ²]
τ	= shearing stress	[Pa]
τ_y	= yield stress	[Pa]
τ_{y0}	= τ_y at $t_s = 0$	[Pa]
τ_{yF}	= τ_y at sufficiently large t_s	[Pa]

Literature cited

- Bauer, W. H. and E. A. Collins: "Rheology", IV, F. R. Eirich (ed.), p. 423, Academic Press, New York (1967)
- Chavan, V. V., A. K. Deysarkar and J. Ulbrecht: *Chem. Eng. J.*, 10, 205 (1974)
- Gotoh, R. and K. Shimizu: *Zairyo*, 15, 283 (1966)
- Horie, M. and K. L. Pinder: *Can. J. Chem. Eng.* 57, 125 (1979)
- Mewis, J.: *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 6, 1 (1979)
- Nagase, Y. and K. Okada: *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 17, 392 (1980)
- Nagataki, S. and A. Yonekura: *Cement Gijutsu Nenpo*, XXIX, 207 (1975)
- Okada, K., Y. Nagase and Y. Saga: *J. Soc. Powder*

- Technol., Japan*, **18**, 23 (1981)
- 9) Okada, K. and Y. Nagase: *J. Soc. Rheol., Japan*, **10**(4), 160 (1982)
- 10) Okada, K. and Y. Nagase: *J. Soc. Rheol., Japan*, **10**(4), 165 (1982)
- 11) Umeyama, K.: *J. Soc. Rheol., Japan*, **4**, 91 (1976)
- 12) Vocadlo, J. J. and M. E. Charles: *Can. J. Chem. Eng.*, **49**, 576 (1971)
- 13) Watanabe, T. and Y. Takasaki: *Naturwissenschaften*, **45**(14), 334 (1958)
- (1982 年 10 月 2 日受理; 化学工学協会第 46 年会 (名古屋, 1981 年 4 月) にて発表)

Rheological Behavior of Some Sludges from Rest to Steady Flow

Kenji Okada and Yoichi Nagase

Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ., Higashi-Hiroshima 724

Rheological behavior of some dispersed systems of solid particles from rest to steady flow state was examined by the side-view visualization of deformation and flow profile in a cone-and-plate type rheometer. Not only steady rotational speed but also acceleration rate of rotation of the plate were controlled precisely. Samples used were γ -goethite, calcium carbonate, and Kanto-loam, dispersed in water and waste sludge. They could be classified into either plastic or elasto-plastic body according to their solid-like behavior. Common behavior for both the bodies is that only a part of the sample layer yields and that the stress increases further after yielding and then is reduced in a thixotropic manner, passing through a maximum. The maximum value of the stress increases with increasing acceleration rate of rotation.