Article

Break-up Strength of Flocs Analyzed Using
Orifice Converging Flow

Yasuhisa ADACHI*, Motoyoshi KOBAYASHI**, and Yasuyuki FUKUHARA*

*Graduate School of Life and Environmental Science, Tsukuba University
Tennoudai 1-1, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8572, Japan**Faculty of Agriculture, Iwate University
Ueda 3-18-8, Morioka, Iwate 020-8550, Japan

Break-up strength of flocs against hydrodynamic strain generated in a converging flow adjacent to orifice was analyzed using polystyrene latex flocs of different structures. A simple method to find the largest surviving floc after passing through the orifice as a function of flow rate allows us to evaluate the bond strength in flocs. It was confirmed that the strength of floc is constant irrespective of the diameter of floc as long as the number of contact between colliding clusters is constant. However, the strength increases with increasing number of contacts between clusters. This result is consistent with our previous result on the floc strength in a turbulent flow.

Key Words: Colloid / Floc / Break-up strength / Fractal structure / Converging flow

オリフィス収縮流れを用いたフロックの破壊強度に関する研究

足立 泰久*, 小林 幹佳**, 福原 康之*

(原稿受理: 2006年8月21日)

1. 緒 言

環境中に存在するコロイド粒子の表面には、さまざまな汚染物質が吸着濃縮されている。それらコロイド粒子の大半は凝集体（フロック）として存在しており、その挙動を知ることは汚染物質の拡散を評価する上で重要である。コロイド分散系のレオロジーにおいても、系が凝集状態にあるとき運動の単位はフロックであり、フロックの大きさ、密度、強度などの物理量が、系の流動や分離特性に関わる。¹⁻⁴⁾ この内フロックの大きさは、沈降速度などフロックの挙動を支配する代表的な因子であるが、凝集したフロックが構造を保とうとする方向に作用するフロック内のコロイド粒子間の付着力（フロック強度）とフロックの破壊を促すフロックが流れ場から受ける流体力とのバランスで決まる。小林ら^{5,6)}は、乱流中のフロック破壊現象をShinnarが提出した液滴破壊⁷⁾の考え方に基づいて考察し、フロックの大きさが乱れのマイクロスケールより小さいときは、周囲の流れを単純なせん断流れとして扱えること、せん断流れ場ではフロックの大きさの添加塩濃度依存性の大小関係がDLVO理論から算定されるコロイド粒子間力と一致すること、⁸⁾ マイクロピペットを用いた破壊実験ではフロック強度はフロックの大きさによらないこと、⁹⁾ の三つの実験事実を根拠に、フロック強度 F は、フロックが分裂するときに切断されるクラス

ター間の接点数 N_c とひとつの接点の付着力 f との積で決まるとして、

$$F_{floc} = f \times N_c \quad (1)$$

と表した。この考え方の妥当性は、攪拌槽の乱流中に存在するフロックの大きさを乱流強度の関数として解析することによって検証された。しかし、乱流中において得られた実験データの解析には統計的な操作を必要としており、フロックの破壊がどこでどのようにして生じているかを特定することは容易ではない。

流体運動における速度変動の成分は伸張と回転に分けられるが、回転は応力の生成に寄与しないので、フロックの破壊に寄与するのは流れの伸張成分である。伸張流によるフロック破壊はオリフィス吸い込み口付近の収縮流を用いて調べることができる。SonntagとRussel¹⁰⁾は、塩で凝集したフロックのオリフィス収縮流における破壊実験から、フロックの大きさを伸張速度の関数として求めた。また、彼らはオリフィス周囲の流れ場を差分法によって解き、オリフィス流心部の伸張速度は周辺部に対し10分の1程度であること、伸張速度はオリフィス流入直前で最大になること、などを示している。一方、Higashitaniら^{11,12)}は、オリフィスを通過するときのフロックの破壊はフロックが周辺部から削り取られるような侵食型の破壊ではなく、フロックの中央付近から大きな塊に分かれる分裂型の破壊であること、オリフィスを通過す

* 筑波大学・大学院生命環境科学研究科 茨城県つくば市天王台 1-1-1

** 岩手大学農学部 岩手県盛岡市上田町 3-18-8

る際のフロックの大きさはオリフィス流入部の最大伸張速度によって支配されていることを指摘した。さらにBlaserは、オリフィス収縮流の流れ場に存在するフロックを楕円体で近似し、楕円体表面の応力を積分することによって楕円体に作用する流体力を求めた。^{13,14)} Blaserは、この結果を破断面を想定して単位面積当たりの力として整理しているものの、¹⁵⁾ フロックを構成する粒子間の付着力に結び付けるところまで解析を進めていない。

以上の結果を踏まえ、小林は¹⁶⁾、まず、オリフィス通過後に残存するフロックのうち最も大きなフロックは、オリフィスを通過する際に流体から受ける破断力が最も小さくなるオリフィス流心部を通過したものであるとし、この仮定に基づいてオリフィス通過後のフロックの粒径分布から径が最大となるものを選んで、オリフィス流心部の伸張速度を適用して、フロックの強度を算定する方法を提案した。次に、その方法に基づいてフロック破壊の実験を行い、オリフィス収縮流において破壊に耐えうるフロック強度は、フロックの大きさによらずほぼ一定であることを示した。この結果は(1)式における N_c が一定であれば、 F が一定となることと等価であるが、(1)式の妥当性を示す観点からは、 N_c を変化させたフロックを用いて確認の実験を行う必要がある。そこで本研究では、希薄な分散系を用いて急速凝集条件下で静置した容器内でブラウン運動のみによって凝集させたフロック（広い粒径範囲にわたり N_c が1とみなせる¹⁷⁾）と、 N_c が2以上になるように濃厚な分散系を用いて転倒攪拌^{18,19)}によって作成したフロックの2種類のフロックを用いてオリフィス収縮流を用いたフロックの破壊実験を行い、小林の提案した方法および(1)式の有効性を検証する。

2. オリフィス収縮流を用いたフロック強度の測定原理

フロックの破壊はその表面に作用する流体力 F_{hyd} がフロック強度を上まわったとき、すなわち、

$$F_{hyd} \geq F_{floc} \quad (2)$$

となったときに生じる。オリフィスを通過するフロックはオリフィス直前の収縮流部で最大の応力を受ける。そのため、ここでの破壊がオリフィス下流に流出するフロックの大きさを決定する。収縮流部では、フロックはその表面に受ける応力により引き伸ばされ楕円体に近い形状になる。Blaserは引き伸ばされ楕円体に近い形状になったフロックを剛体の偏長楕円体として近似し、作用する流体力を、

$$F_{hyd} = \frac{C_{hyd}\mu\gamma S}{2} \quad (3)$$

と求めた。ここで C_{hyd} は流れ場によって変形したフロックを楕円体として近似した場合に長軸（ $=d_{maj}$ ）と短軸（ $=d_{min}$ ）の比により決定される形状係数であり、Blaserの計算結果¹⁴⁾から小林¹⁶⁾によりTable Iに示した値が得られている。また、 μ は粘性係数、 γ はフロックが存在する流れ場の伸張速度であり、オリフィス中心軸上では、最大値がオリフィスの入り口直前で生じ、

$$\gamma = \frac{3\sqrt{3}Q}{32\pi R^3} \quad (4)$$

と求められている。ここで、 Q は体積流量、 R はオリフィスの半径である。また、 S は楕円体の表面積であり、

$$S = \frac{\pi}{2} \left(\frac{d_{maj}^2 d_{min}}{\sqrt{d_{maj}^2 - d_{min}^2}} \arccos \frac{d_{min}}{d_{maj}} + d_{min}^2 \right) \quad (5)$$

で与えられる。したがって、オリフィス通過後に残存する最大のフロックが、オリフィスの中央部を通過してきたものと仮定することにより、各流量 Q に対し、最も大きなフロックを選んで画像解析によって、 d_{min} 、 d_{maj} を決定し、(3)-(5)を適用すれば、

$$F_{hyd} = F_{floc} \quad (6)$$

とにおいて、フロック強度 F_{floc} を求めることができる。

3. 実験

3.1 実験材料

本研究ではコロイド粒子として直径2.8 μm のポリスチレンラテックス（以下PSL）粒子（Interfacial Dynamics社より購入）を用いてフロックを形成し実験に供した。この粒子の密度は1.055 g/cm^3 であり、1.24 Mの塩化カリウム（KCl）水溶液中において、重力の影響を無視小として、急速凝集の条件でフロックを形成することができる。

オリフィス破壊の実験に際しては、フロック形成時のクラスター間接点数 N_c を制御する観点から、初期粒子数濃度 $4.9 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ にて5日間静置してブラウン凝集によって形成したフロック（以下B-フロック）（ $N_c=1$ を仮定）と、初期粒子数濃度を $3.2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ に設定して2時間転倒攪拌^{18,19)}によって乱流状態で形成したフロック（以下T-フロック）（ $N_c>1$ を仮定）の2種類のフロックを用意した。¹⁷⁾ B-フロック、T-フロックの顕微鏡画像をFig. 1に示す。図に示されているとおり、B-フロックは枝状に発達したよりかさばった構造をしており、またそれに比してT-フロックは角が丸くなり粒子同士が内部に密に充填された構造をとっている。

3.2 フロック破壊の実験装置と手順

フロック破壊の実験は(3)式を用いてフロック強度 F_{floc} を算出するためにそのパラメーターである γ 、 C_{hyd} 、 S を決定するために行った。 γ は(4)式により決定される。実験装置の構成をFig. 2に示す。実験手順は以下のとおりである。

Table. I Shape factor of ellipsoid (C_{hyd}) used in Eq. (3).

d_{maj} / d_{min}	C_{hyd}
1.0 – 1.6	5.00
1.6 – 2.8	5.25
2.8 – 3.6	5.50
3.6 – 4.2	5.75

1. 作成したフロックをPSL粒子と等しい密度に濃度を調整したKCl溶液を満たしたガラスカラムの中に入れる。ガラスカラムの下端にはシリコン栓がはめ込まれ、その中央部に内径（直径）0.90 mm、長さ5 cmのガラス製の毛細管をはめ込みオリフィス部を構成した。カラムへのフロックの移行作業は内径（直径）が10 mmのガラス管を用いてフロックに過剰なストレスがかからないよう慎重に行った。
2. この毛細管とシリンジをシリコンチューブにより接続し、モーターによりシリンジのピストンを引くことでオリフィス収縮流を発生させた。
3. シリンジをつなぐチューブ内に存在している破壊されたフロックを毛細管と毛細管に接続されている側のシリコンチューブをはずし、スライドガラスにO-リングを取り付けた容器にゆっくりと移す。この際、毛細管からはずした方のチューブの先端に存在する溶液はコンタミネーションを避けるために捨てる。これを顕微鏡のステージに移し観察を開始する。
4. O-リングに移した溶液中に存在するフロックを全て観察し、最も大きい物から10サンプルを顕微鏡に接続したCCDカメラにより撮影した。

Fig. 1. Snap shots of B-flocs(upper berth) and T-flocs(lower berth) used in break-up experiment through orifice.

Fig. 2. Schematic illustration of experimental setup. ①Orifice. ②Syringe pump. ③Slide glass + O-ring. ④Microscope + CCD camera. ⑤P.C.(Scion image).

5. 以上の工程を一つのサンプルにつき流量を6段階に変化させ、各流量につき3回ずつ計18回の測定を行った。
6. 5で撮影したフロックの画像をScion corporationより配布されているScion imageを用いて、楕円体として近似し、そこから長軸 (d_{maj}) と短軸 (d_{min}) を決定した。なお、画素の設定は4.47 ピクセル μm にした。得られた d_{maj} と d_{min} を用いて、Table Iに照らし合わせ C_{hyd} を、また、(4)式から S をそれぞれ決定した。(3)式の Q にはピストンの移動速度から求めた流量を用い、 R は0.45 mmとした。これにより γ を決定した。以上の値を(3)式に代入することで F_{floc} を得た。

4. 結果と考察

B-フロックをオリフィス収縮流を用いて破壊したときの流量 Q と通過後のフロックの長軸径 d_{maj} の関係をFig. 3に示す。この結果から Q が増加するにつれて、 d_{maj} が減少していることが確認される。同様の操作をT-フロックについて行った結果がFig. 4である。同様に、 Q が増加するにつれて、 d_{maj} が減少していることが確認される。次にFigs. 3-4に示されたデータを用い(3)-(6)式に基づいて、フロック強度 F_{floc} を求めた。Fig. 5は、得られた値を d_{maj} の関数として示したものである。図に示されたように、B-フロックでは F_{floc} は d_{maj} によらずほぼ一定の値 (1.0×10^{-9} N) をとっている。すなわち、 $N_c=1$ が仮定できるようなB-フロックについては、フロック強度は大きさによらずほぼ一定の値となることが確認された。Hodgesら²⁰⁾はAFMを用いた測定によって、水中での高分子ラテックス間の付着力の直接測定を試み、向かい合った面に対し鉛直方向に

Fig. 3. Maximum floc diameters (d_{maj}) against flow rate in the orifice for B-flocs.

Fig. 4. Maximum floc diameters (d_{maj}) against flow rate in the orifice for T-flocs.

引き剥がした場合、得られた付着力は1~数nNであること、またデータのバラツキはラテックス表面の粗さ (roughness) によるものとしている。今回我々が求めた数値はHodgesらの測定結果の下限值に近く、そのバラツキは小さい。流れ場においてブロックが破壊される場合には、ブロック内部の粒子間付着力の弱い部分が選択的に切断されているとすれば、我々の求めたブロック強度はHodgesらの測定値に対しても整合性のある解釈ができる。尚、B-ブロックに対し求められたブロック強度の数値 1.0×10^{-9} Nを、半径 r_0 の球状粒子間の付着力をファンデルワールス力のデリアギン近似から算出する公式²¹⁾

$$F = -\frac{Ar_0}{12h^2} \quad (7)$$

に照らし合わせ、ハマカー一定数として $A=1 \times 10^{-21}$ J²²⁾を代入すれば、ブロックを形成するコロイド粒子の表面間距離として $h=0.3$ nmが得られる。

一方、T-ブロックについて求めたブロック強度は、B-ブロック値に対し数倍程度の大きさを示し、また、わずかながらブロック径の増大に伴い増加する傾向を示しており、さらにその数値のばらつきが大きいことが示された。(1)に照らし合わせれば、転倒攪拌によって形成されるT-ブロックではクラスター間接点数が2以上に増加して成長したことを反映しており、ブロックが成長するとクラスター間接点数のばらつきが大きくなることを反映しているためと解釈することができる。

5. 結 論

オリフィス直前の収縮流によってブロックを破壊し、その破壊強度をひずみ速度の関数として解析した。実験には、球状ポリスチレンラテックス粒子の分散系に十分高い濃度のKCl溶液を加え、急速凝集条件下にて形成させたブロックを適用した。乱流中のブロックの破壊強度に対し、筆者らが提出した、ブロック強度はブロックを構成するクラスター間の接点数と接点一つあたりの付着力の積によって決定されるという考え方の有効性を検討するために、ブラウン運動および転倒攪拌によって生じる乱流を用いてコロイド粒子を凝集させることによって、異なる構造を有するブロックを意図

的に形成し、実験に供した。ブラウン凝集によるブロックに対しては、求められたブロック強度はブロックの大きさによらずほぼ一定の値となった。また、クラスター間接点数 $N_c=1$ を仮定して得たブロック強度の数値はファンデルワールス力から算出される粒子間の付着力の数値に対し妥当な値となった。一方、密に充填された乱流条件下で形成したブロックは、ブラウン運動によって形成したブロックに対し数倍程度の強度となり、その値のバラツキが大きくなった。一連の実験から、ブロック強度の解析にオリフィス収縮流の適用が有効であること、ブロック強度の評価にはクラスター間接点数の特定が重要であることが確認された。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金 (No.16208023, 18688013) により実施された。

REFERENCES

- 1) Tambo N, Watanabe Y, *Suido Kyokai Zasshi*, **397**, 2 (1964).
- 2) Chen D, Doi M, *J Chem Phys*, **91**, 2656 (1989).
- 3) Larson R G, “*The Structure and Rheology of Complex Fluids*”, (1999), Oxford University Press, New York.
- 4) Miyahara K, Ooi S, Nakaishi K, Kobayashi M, Adachi Y, *Nihon Reorji Gakkaishi*, **32**, 277 (2004).
- 5) Kobayashi M, Adachi Y, Ooi S, *Langmuir*, **15**, 4351 (1999).
- 6) Kobayashi M, Adachi Y, Ooi S, *J Hydrosience and Hydraulic Engineering*, **20**, 179 (2002).
- 7) Shinnar R, *J Fluid Mech*, **10**, 259 (1960).
- 8) Sonntag R C, Russel W B, *J Colloid Interface Sci*, **113**, 399 (1986).
- 9) Yeung A K C, Pelton R, *J Colloid Interface Sci*, **184**, 579 (1996).
- 10) Sonntag R C, Russel W B, *J Colloid Interface Sci*, **115**, 390 (1987).
- 11) Higashitani K, Inada N, Ochi T, *Colloids and Surfaces*, **56** (1991).
- 12) Higashitani K, Tnise N, Yoshiba A, Kondo A, Murata H, *J Chem Eng Jpn*, **25** (1992).
- 13) Blaser S, *Colloids and Surfaces A*, **166**, 215 (2000).
- 14) Blaser S, *Chem Eng Sci*, **57**, 515 (2002).
- 15) Blaser S, *J Colloid Interface Sci*, **225**, 273 (2000).
- 16) Kobayashi M, *Colloids and Surfaces A*, **235**, 73 (2004).
- 17) Adachi Y, Kobayashi, Yanagibashi T, *Trans JSIDRE*, **233**, 49 (2004).
- 18) Adachi Y, Cohen Stuart MA, Fokkink R, *J Colloid Interface Sci*, **165**, 310 (1994).
- 19) Aoki K, Adachi Y, *J Colloid Interface Sci*, **300**, 69 (2006).
- 20) Hodges C S, Cleaver J A S, Ghadiri M, Jones G, Pollock H, *Langmuir*, **18**, 5714 (2002).
- 21) Israelachvili J, “*Intermolecular and Surface Forces*”, 2nd ed., (1992), Academic Press, London.
- 22) Adachi Y, *Adv Colloid Interface Sci*, **56**, 1 (1995).

Fig. 5. Strength of floc against floc size.