螺旋状毛細管型粘度計を用いたモンモリロナイト懸濁液の流動特性(II) Flow Properties of Dilute Suspension of Montmorillonite Analyzed Using a Spiral-Capillary-Viscometer (II)

○小林俊也*1 足立泰久*2 Kobayashi Shunya Adachi Yasuhisa

1. はじめに 前報では、水中に懸濁する粘土粒子間の弱い表面化学的な力と流動特性との関係を明らかにする目的から、低圧力勾配下での測定が可能となる螺旋状毛細管型粘度計を開発したこと、またその適用によって市販されている毛細管型粘度計の 1/1000 の圧力勾配で純水と同じオーダーの粘度を有する希薄な懸濁液の粘度測定や、非ニュートン性の検出が可能となることを述べた.

Keren(1988)は粘土の透水係数を物理化学的条件に基づいて解析する観点からモンモリロナイト懸濁液のレオロジー特性を吸着イオン種である Na と Ca の比率及び pH の関数として測定し,体積分率 $\Phi=1.4\times10^{-2}$ かつ塩濃度 1.0 mol/L のとき Ca 型モンモリロナイト懸濁液は pH によらずニュートン流動をすること,一方 Na 型は pH7 では非ニュートン性を示すが,pH10 になるとニュートン流体として扱えることなどを述べている.しかし,その結果に対する粒子間相互作用に基づく内部機構の説明は十分とは言えない.

そこで本研究では、Na と Ca によるモンモリロナイト粒子の凝集機構の違いを流動特性に基づいて解析する目的から、螺旋状毛細管型粘度計による測定を行い、Na 型と Ca 型における凝集機構の違いを考察する.

2. 螺旋状毛細管型粘度計 2つのメスリンダー内の流体を **Fig.1** のように螺旋状の毛細管でつなぐと、メスシリンダーの水位差 h(t) は時間の経過と共に減少する.毛細管内の流動がポアズイユ流れであることを仮定し、毛細管とメスシリンダーとの流量の保存則を用いると

$$\ln\left[\frac{h(t)}{h_0}\right] = -\frac{\pi g a^4}{4AL} \left[\frac{\rho}{\mu}\right] \cdot t \tag{1}$$

を得る.ここで ρ は流体の密度,L は毛細管の長さ,a は毛細管の内径,A はメスシリンダーの断面積である. 従って,実験によって $h(t)\sim t$ の関係を測定し片対数グラフにプロットを行えばその傾きの逆数から流体の粘度 μ を得ることができる.

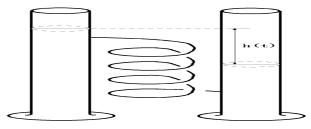


Fig.1: 螺旋状毛細管型粘度計

3. モンモリロナイト懸濁液の流動特性

3.1 試料 懸濁液はクニミネ工業株式会社から購入したクニピア F を蒸留水に分散させ、沈殿により粗粒成分を取り除いたものを、 $1.0 \mathrm{M}$ の NaCl に浸漬し、透析によって脱塩処理することによって作成した。 モンモリロナイトは $\mathrm{Ca^{2+}}$ が Na⁺ に対して選択的に吸着する(取出ら、1988)ので、 Ca 型モンモリロナイト懸濁液はイオン強度が十分に低い Na 型モンモリロナイト懸濁液を $\mathrm{CaCl_2}$ で置換することにより作成した。

<u>3.2 流動特性の測定</u> 螺旋状毛細管型粘度計に調整したモンモリロナイト懸濁液を入れ、初期水位差を $h_0 = 1.28$ cm として流動を開始し、その後の水位差を **2.** の方法で経過時間の関数として測定した.

4. 結果 Na 型, および Ca 型モンモリロナイト懸濁液の水位差 h(t) の変化を各条件ごとに塩濃度の関数として **Fig.2** a)-d) に示す.

 $^{^{*1}}$ 筑波大学大学院環境科学研究科 Graduate School of Environmental Science, University of Tsukuba

^{*2} 筑波大学大学院生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Science, University of Tsukuba キーワード: 螺旋状毛細管型粘度計, 低圧力勾配, 粘土懸濁液, モンモリロナイト, 表面端面結合, 臨界凝集濃度, 電気粘性効果

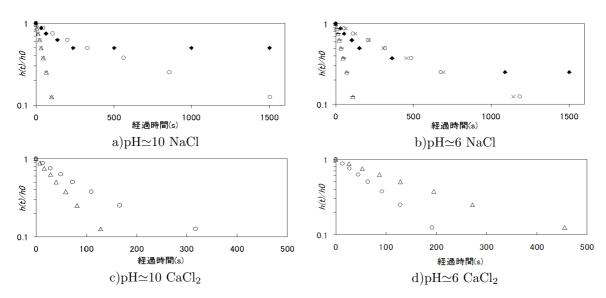


Fig.2: h_0 =1.28cm のときの $h(t)/h_0$ の経時変化, Φ =5.0×10⁻⁴, Φ :1.0M, \bigcirc :1.0×10⁻¹M,×: 1.0×10⁻²M, \triangle :1.0×10⁻³M,-:1.0×10⁻⁴M

5. 考察 (1) 式に述べたとおり、プロットの傾きは粘度の逆数に比例する. 各試料ともに化学的な条件の違いによってプロットの傾きやパターンが変化する.

5.1 Na 型モンモリロナイト

(1) 塩濃度が極端に高い場合 a),b) ともに塩濃度が極端に高い 1.0 M の場合,経過時間の初期の部分では $1.0 \times 10^{-1} \text{M}$ より流れやすく、徐々に流れにくくなり、最後には流れなくなってしまった。一方、サンプル瓶の 沈降体積の結果は 1.0 M の方が有効体積分率が大きいことを示しており、目視によって隙間の多い構造をしていることが観察された。これらは塩濃度が極端に高い場合には、それ以下の塩濃度のときと比べて、形成されるフロックが異なる構造をしている可能性を示しており、今後さらなる解析が必要である。

5.2 Ca 型モンモリロナイト

- (1) 非ニュートン性の検出 Fig.2 c) の 1.0×10^{-1} M, d) の 1.0×10^{-3} M では圧力勾配が小さくなると非ニュートン性が確認された.
- (2) 塩濃度の増加に対する違い $pH\simeq10$ では塩濃度が増加したとき粘度も増加しているが、 $pH\simeq6$ では塩濃度が増加したとき粘度は減少している.
- (3) Na 型と Ca 型の流動特性の比較 凝集状態にある Na 型モンモリロナイト懸濁液と比較すると、Ca 型モンモリロナイト懸濁液の方が明らかに流れやすいことが判明した。この結果は Keren の結果とは定性的に一致するものである。しかし、Keren は懸濁液内に発生する応力を十分に小さくできていないため、本研究で明らかになったモンモリロナイト懸濁液の非ニュートン性の検出はできていない。また、塩濃度も 1.0M に固定して実験を行っているので、Ca 型モンモリロナイト懸濁液の粘度の塩濃度依存性が pH によって異なることは明らかにされていない。

凝集状態にあるとき、Na 型より Ca 型の方が流れやすい事実は、Ca 型の方が Na で凝集したものよりもフロックが小さいか、何らかの理由で密に詰った構造をとることが推測される.

謝辞 実験に使用したモンモリロナイト懸濁液の作成にあたっては、茨城大学の中石克也博士に助言を頂いた. 参考文献

Keren, R. (1988): Rheology of aqueous suspension of sodium/calcium montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52(4)**, 924-928

取出伸夫, 塩沢昌, 中野政詩 (1988): CaCl₂ 溶液の浸潤下における Na ベントナイト中の溶質移動の解析, 農土論集, ${\bf 136}$, 47-52