

塩水中における長江河口微細浮遊砂の凝集過程と凝集機構に関する研究

小田 一紀*・大石 大輔**・影地 良昭***・汪 思明****

これまで、河口域における微細土粒子の凝集過程を、ベントナイトと塩化ナトリウム水溶液を用いた系統的な室内実験によって分析し、凝集過程の支配因子が攪拌強度、濁質濃度、塩濃度であることを明らかにするとともに、フロックの終局粒径を予測する実験式を提案した。この実験式の現地河口への適用性を検証するため、中国長江河口より採取した微細浮遊砂を用いて室内実験を行い、その凝集過程を調べた。その結果、長江河口微細浮遊砂のフロック終局粒径は塩濃度の増大とともに減少する傾向を示し、ベントナイトの場合とは全く異なった特性を有し、その原因が粒子表面の有機物吸着にあることを見出し、その凝集機構モデルを構築した。

1. はじめに

河川上流から流れてくる微細浮遊砂 (washload) は、河口域で海水に出会い、互いに凝集し沈降速度を早めて活発に堆積する。このような現象は大陸河川、特にアジアの大河川で顕著であり、河口デルタ、河口砂堆の形成、河口域における航路埋没・シルテーション、さらに、河川沿岸の都市から排出される汚濁物質の輸送沈殿過程にも深く関わっている。しかし、このような微細浮遊砂の河口域における凝集沈降・堆積過程の解明は、それらの現象に様々な因子が関係すること、また、一般に微細浮遊砂濃度が非常に高く、現地観測が極めて困難であることなどの理由で、国内、国外を問わず、まだ十分にはなされていないのが実状である。筆者らは、これまで微細浮遊砂のモデルとしてベントナイトを用いた系統的な室内実験を行い、塩水中で形成されるフロックの終局粒径が、主として攪拌強度、濁質濃度、塩濃度に支配されることを示し、それらを関数として終局粒径を予測する実験式を提案した (小田ら, 2001) が、長江河口など現地への実験結果の適用性は未確認であった。

本研究では、実河川の一例として中国長江河口より採取した塩水影響を受けていない微細浮遊砂を用いて前回と同様な室内実験を行い、その凝集過程と終局粒径を定量的に調べ、ベントナイトを用いて得られた実験結果と比較することによってその相違を調べ、実河口域における微細浮遊砂の凝集過程と凝集機構の解明を試みた。

2. 実験概要

2.1 供試土粒子

供試土粒子として用いた微細浮遊砂は、2001 年 8 月に中国長江河口南支南港高橋付近におい干潮時に水面上からバケツで上層の泥水をくみ取り、ポリエチレン容器に入れ、2 日後に底に沈殿した微細土粒子群を採取し、自

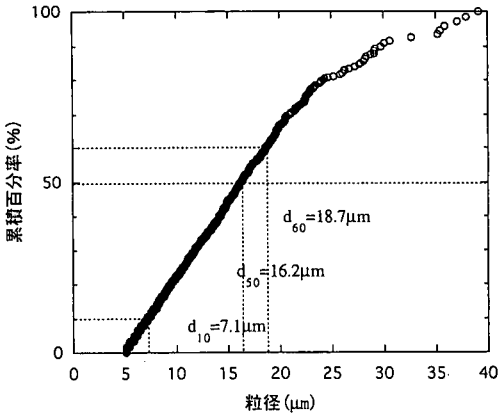


図-1 長江河口微細浮遊砂の粒径加積曲線

然乾燥させたものである。採取地点における塩分は水面から水底までゼロであることを塩分計で確認した。また、採取した泥水の総容積と自然乾燥させた土粒子の総重量を測定し、泥水の平均濁質濃度が約 700 mg/l とかなり大きな値であることが確認された。

図-1 は、この泥水をサンプリングして暗視野照明の顕微鏡下でデジタル撮影して得られた供試土粒子の粒径加積曲線を示す。この図から、長江河口域の微細浮遊砂の粒径は、全体にかなり小さく、最大でも 40 μm 程度、中位径は $d_{50}=16.2 \mu\text{m}$ であることが見出された。また、均等係数 $U_c=d_{60}/d_{10}$ も約 2.5 と小さく、粒径がかなり揃っていることが分る。

2.2 実験装置と実験方法

実験装置と実験方法は、ベントナイトを供試土粒子として行った前回の実験 (小田ら, 2001) で採用したものと基本的に同じであるので、ここでは説明を省略する。

前回の実験方法との唯一の相違点は、攪拌翼を水底近くではなく、水面近くに設置した点にある。攪拌翼を水底近くに設置すると、ピーカの周壁に沿って上昇し、中央部で下降するような弱い鉛直循環流が発生する。今回の実験では、フロックの終局粒径がベントナイトを用いたときよりかなり大きくなるため、攪拌翼を水底近くに

* 正 会 員 工 博 大阪市立大学教授 大学院工学研究科都市系専攻
** 工 修 京都市建設局
*** 学生会員 大阪市立大学大学院工学研究科都市系専攻
**** 華東師範大学助教授 河口海岸研究所

設置すると中央下降流に乗って下降してきたブロックのうち大きなものは水底中央部に沈澱・集積した状態を続け、再び上昇せず、そこでブロックの成長が止まってしまうという問題が生じた。攪拌翼を水面近くに設置すると、水底近くに設置した場合とは逆に、鉛直循環流が周壁に沿って下降し、中央部で上昇する流れとなる。このときの上昇流は比較的強く、これに乗ってブロックが再び上方に舞い上がり、他の粒子と接触し、さらに成長することができる。

今回の実験では、濁質濃度 C は、100, 300, および 700 mg/l に、塩濃度 S は、基本的に 5, 15, 25, および 35 g/l に変化させた。しかし、攪拌強度 G については、長江河口流程度の流れでは大きくても $10 \sim 20 \text{ s}^{-1}$ と推定されたので、 $G=16.3 \text{ s}^{-1}$ ($f=0.5 \text{ rps}$ に相当) と一定値に設定した。

なお、攪拌強度 G は Camp (1943) によって式 (1) のように定義されている。

$$G = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu}} \dots\dots\dots (1)$$

ここに、 ϵ_0 : 流体の単位時間、単位体積当たりのエネルギー消費量 ($\text{N}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)、 μ : 流体の分子粘性係数 ($\text{N} \cdot \text{s}/\text{cm}^2$)。

ピーカ実験での ϵ_0 は、流体の攪拌に要したトルクを計測することにより空間平均値として次式で求められる。

$$\epsilon_0 = \frac{2\pi f T_r}{V} \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 T_r : 流体の攪拌に要したトルク ($\text{N} \cdot \text{cm}$)、 f : 攪拌翼の回転速度 (rps)、 V : 流体の体積 (cm^3)。

3. フロック成長過程の定式化

攪拌を始めると粒子同士が互いに接触・凝集を始め、時間の経過とともに、図-2 に示すようにフロックが成長していく。このようなフロックのデジタル映像からフロックの粒径加積曲線を作成し、 d_{50} を求め、これを経過時間毎にグラフ上にプロットするとフロックの成長過程が求められる。これまでの多くの実験結果から、フロックの成長過程は、式 (3) の形で表すことができる。

$$d = d_0 \{3(1 - e^{-\alpha t}) + 1\} \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 d_0 : 初期粒径 (μm)、 β : 粒径係数、 α : フロック成長速度係数 (min^{-1})、 t : 攪拌時間 (min)。

4. 長江河口微細浮遊砂の凝集過程

4.1 フロック成長過程に及す濁質濃度の影響

図-3 は、今回、長江河口微細浮遊砂を対象として行ったフロック成長過程の実験結果を示し、攪拌強度 $G=16.3 \text{ s}^{-1}$ および塩濃度 $S=5 \text{ g/l}$ を一定とし、濁質濃度 C

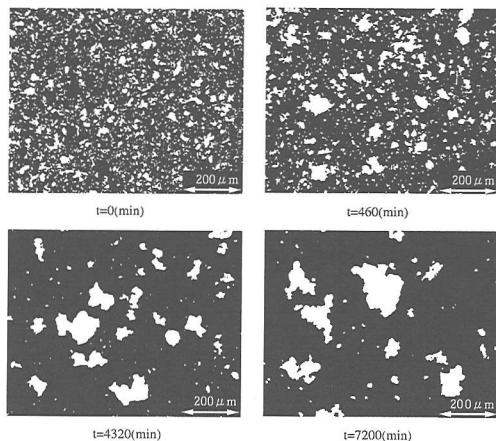


図-2 フロックのデジタル画像と成長過程の一例 ($G=16.3 \text{ s}^{-1}$, $C=300 \text{ mg/l}$, $S=15 \text{ g/l}$)

による成長過程の違いを表している。この図より、フロックの終局粒径は、濁質濃度が低いほど大きくなるという傾向が見られ、これまでのベントナイトによる実験結果 (小田ら, 2001) と同じ傾向を有することが分る。この傾向は、塩濃度を $S=35 \text{ g/l}$ に変えても同じであることが確認された。

ここで、フロック終局粒径の大きさが長江微細浮遊砂の方がベントナイトの場合より一様に大きく、 $S=5 \text{ g/l}$ においてはベントナイトフロックの約 5 倍にまで成長していることは注目すべきことである。

4.2 フロック成長過程に及す塩濃度の影響

一方、図-4 は、攪拌強度 $G=16.3 \text{ s}^{-1}$ および濁質濃度 $C=300 \text{ mg/l}$ を一定とし、塩濃度 S による成長過程の違いを表した実験結果である。これによると、フロックは塩濃度が高いほど成長速度は大きい、終局粒径は逆に小さくなるが見出せる。ここには図を示していないが、濁質濃度を $C=700 \text{ mg/l}$ に変えても塩濃度に対するこの傾向は変わらないことは確認されている。

ここで、注目すべきことは、この塩濃度と終局粒径との関係はこれまでのベントナイトを用いて行った実験結果とは全く正反対であることである。すなわち、ベントナイトの場合は、一般に、塩濃度が高いほど終局粒径は大きくなる傾向が認められ、その理由として、塩濃度が高いほど粒子一個当たりへの塩類 (Na イオンなど) の平均寄与量が大きくなり、より凝集しやすくなるためであると推論した。しかし、長江河口微細浮遊砂では塩濃度が高いほど終局粒径が小さくなり、この推論は適用できない。長江河口微細浮遊砂の凝集過程では何故このような反対の現象が生じるのか、その原因と凝集機構を以下に推論する。

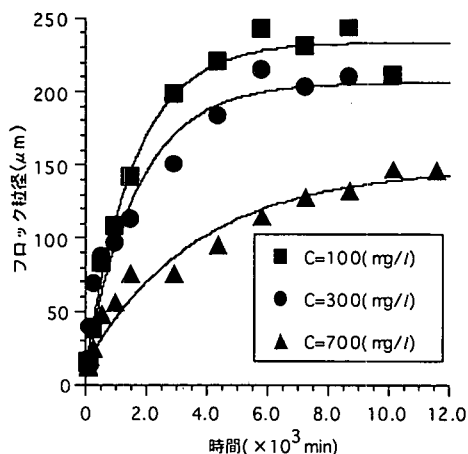


図-3 長江河口微細浮遊砂のフロック成長過程に及ぶ濁質濃度の影響 ($G=16.3\text{ s}^{-1}$, $S=5\text{ g/l}$)

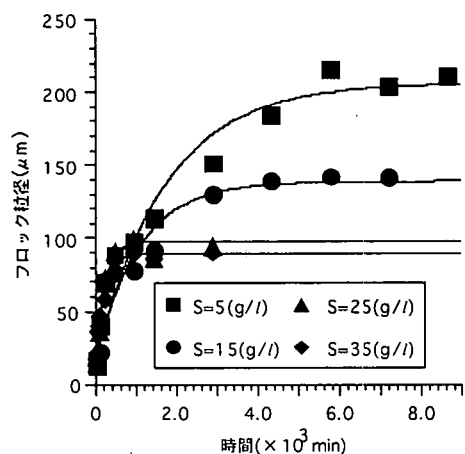


図-4 長江河口微細浮遊砂のフロック成長過程に及ぶ塩濃度の影響 ($G=16.3\text{ s}^{-1}$, $C=300\text{ mg/l}$)

因として有機物の存在が考えられる。長江河口より採取した微細浮遊砂粒子の表面に何らかの有機物が吸着し、それが土粒子の凝集に影響を及ぼしている可能性が高い。

そこで、ベントナイトの粒子表面に有機物を吸着させて凝集実験を行い、あるいは、長江河口微細浮遊砂の粒子表面に付着している有機物を除去して同様の凝集実験を行い、凝集過程にどのような相違が表れるかを知れば有機物による影響を推論することができる。

河水中には植物が細菌やバクテリア等によって分解された結果生成される腐植質（フミン質）を多く含んでいるので、フミン酸を河川中の有機物の代表としてベントナイト粒子表面に吸着させて凝集実験を行った。すなわち、NaOH 溶液と HCl 溶液を適宜用いて 100 mg/l 濃度のフミン酸溶液 50 ml をつくり、これを 1 l のベントナイト懸濁液に投入、攪拌してベントナイト粒子表面にフミン酸が吸着したベントナイト懸濁原液を作製し、凝集実験に供した。実験では、 $G=16.3\text{ s}^{-1}$, $C=100\text{ mg/l}$ と一定に保ち、塩濃度は $C=5\text{ g/l}$ と 35 g/l に変化させた。その結果、図-6 に示すように、フミン酸を吸着させたベントナイトのフロックは、これまでの表面が清浄なベントナイトのフロックよりもかなり大きくなること、また、塩濃度の高い方が早く成長するが、終局粒径は塩濃度が低い方が大きくなるという、長江河口微細浮遊砂の実験結果と同じ傾向を示すことが分った。

(b) 強熱処理による有機物除去

一方、長江河口微細浮遊砂の強熱処理によって有機物を除去すれば塩濃度との関係がどのように変化するかを調べた。自然乾燥状態の長江微細浮遊砂を約 700°C で 2 時間炉内で加熱し、これを用いて凝集実験を行った。

図-7 にその実験結果を示す。この図から、強熱処理に

5. 長江河口微細浮遊砂の凝集機構の推論

5.1 終局粒径と塩分の関係のまとめ

今回の実験で得られた長江河口微細浮遊砂のフロック終局粒径と塩濃度との関係を、 $G=16.3\text{ s}^{-1}$, $C=100\text{ mg/l}$ の場合についてベントナイトと比較して示すと図-5 のごとくである。

図-5 から、終局粒径に対する塩濃度の関係は両者全く逆の傾向を有することがあらためて明瞭に見出せる。また、フロック終局粒径の大きさも一様に長江河口微細浮遊砂の方が大きいことが分る。

5.2 有機物付着影響の検討

(a) ベントナイトへのフミン酸吸着

長江河口微細浮遊砂とベントナイトのフロック形成過程における上のような相違が生じる最も可能性の高い原

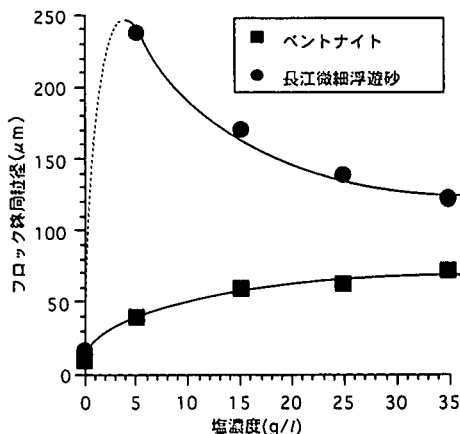


図-5 フロック終局粒径と塩濃度の関係 ($G=16.3\text{ s}^{-1}$, $C=100\text{ mg/l}$)

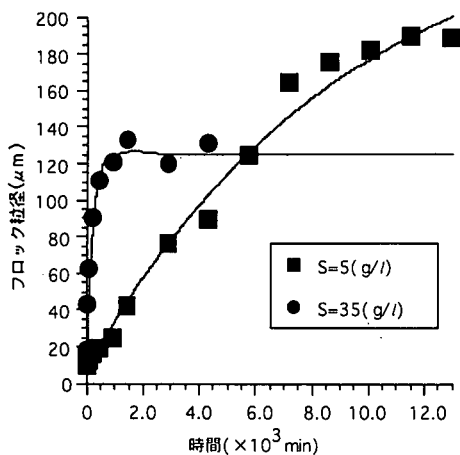


図-6 フミン酸吸着ベントナイトのフロック成長過程 ($G=16.3 \text{ s}^{-1}$, $C=100 \text{ mg/l}$)

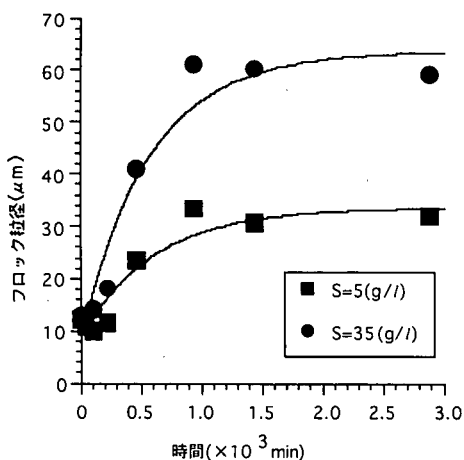


図-7 強熱処理を施した長江河口微細浮遊砂のフロック成長過程 ($G=16.3 \text{ s}^{-1}$, $C=100 \text{ mg/l}$)

より粒子表面の有機物が除去された長江河口微細浮遊砂のフロックは、塩濃度が高い方が終局粒径が大きくなるというベントナイトと同様の傾向を示すことが見出せる。しかし、高温加熱により微細土粒子を構成する粘土鉱物中の結晶水が蒸発してしまっている可能性があり、有機物除去のみによる結果と断言することはできない。

(c) 過酸化水素酸水処理による有機物除去

最後に、長江河口微細浮遊砂の過酸化水素酸水処理によって有機物を除去した場合を検討した。その結果、詳細な記述は省略するが、過酸化水素水により有機物を除去した長江河口微細浮遊砂も、塩濃度が高くなるとフロック粒径は大きくなるというベントナイトの場合と同様の傾向を示した。

以上、(a), (b), (c) の実験結果を総合すると、長江河口微細浮遊砂の粒子表面には有機物が吸着しており、

それが塩水中の粒子の凝集作用に何らかの影響及ぼしていることが示唆される。

6. 長江河口微細浮遊砂の凝集モデルの構築

6.1 長江河口微細浮遊砂のゼータ電位

塩濃度は土粒子間に作用する反発力、すなわちゼータ電位に代表される土粒子表面近傍の電位分布と密接な関係を有する。このことから、吸着有機物の存在は、塩水が粒子表面の電位分布に及ぼす作用に影響すると推測される。そこでゼータ電位計 (model MARK II, 英国 RANK BROTHER 社製) を用いて、長江河口微細浮遊砂のゼータ電位と塩濃度との関係を調べた。ゼータ電位は溶液中に存在する荷電粒子の電気泳動現象を用いて測定できるが、溶液が塩化ナトリウム水溶液 (塩水) の場合、溶液自体が電解質のために溶液中に電流場が形成され、粒子それ自体のゼータ電位を正確に測定するのが困難になる。ここでは、塩濃度が比較的小さい範囲において計測を行った。その結果、塩濃度が増加するとゼータ電位も上昇するという傾向が見られた。このことから、長江河口微細浮遊砂の粒子表面に吸着する有機物が、塩濃度の働きに影響を及ぼす因子であることが示唆される。

6.2 有機物の形状モデル

フミン酸など河水中に含まれる有機物は、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$) やアミノ基 ($-\text{NH}_2$) など様々な官能基を有する。有機物の官能基の電荷状態は pH に強く依存し、荷電状態に応じて有機物は形状を変化させる。図-8 は、カルボキシル基を主な官能基にもつ有機物をモデル化したものである (中原, 1998)。A ではアルカリ性で酸性官能基の水素イオンはほとんど解離し、負の電荷をもつ官能基間に反発力が作用し有機物は広がった形状を示す。

一方、酸性では C のように水素イオンの解離は見られず官能基同士に作用する van der Waals 力により官能基同士が絡み合い有機物は全体として縮まった形状を示す。カルボキシル基においては弱酸性 (pH 4 位まで) では一部の水素イオンの解離が見られる。

また、フミン酸では、こうしたカルボキシル基の解離により発現する負電荷が陽イオン交換基となって陽イオンを吸着する。

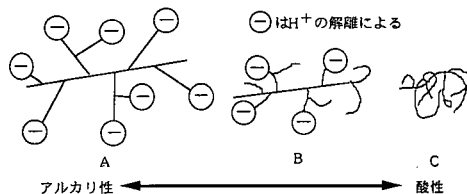


図-8 カルボキシル基を有する有機物形状のモデル

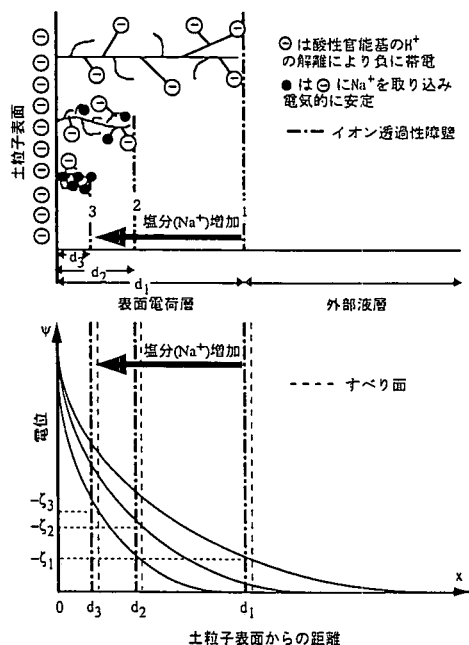


図-9 塩濃度と有機物の相互作用モデル

6.3 塩濃度と有機物の相互作用モデル

Stern モデルに上述のような荷電状態における有機物の形状変化および酸性官能基の陽イオン交換機能を取り入れることで、図-9 に示すような塩分と有機物の相互作用を考慮した凝集モデルを構築した。

図-9 の上段は有機物の吸着を考慮した土粒子表面の構造を表したものである。一方、下段は上段に対応する電位分布を示している。ここでは、上段で示すように粒子表面に吸着した有機物がイオン透過性の障壁となり表面電荷層を形成することで、表面電荷層と外部液層との界面が有機物吸着土粒子の表面となる。すなわち、上記に示した荷電状態における形状変化および酸性官能基の陽イオン交換機能という有機物の性質を考慮すれば、塩濃度の増加に伴い表面電荷層に Na⁺ イオンが供給されると、解離した酸性官能基の一部への Na⁺ イオンの吸着、および電気的中立の立場となった官能基間に作用する反発力の低下による形状の収縮が生じ、界面位置は $x = d_1$ から $x = d_2$ を経て $x = d_3$ へと移項する。一方、下段に示すように塩濃度が増加すれば、界面電気二重層の電位分布は土粒子表面に寄与する Na⁺ イオンのために Stern モデルで示されるような表面電位を低下させる方

向に変化する。この両者の相互作用により塩濃度が増加しても界面の少し外側に位置するすべり面での電位(ゼータ電位)は $-\zeta_1$ から $-\zeta_2$ 、 $-\zeta_3$ へと負の方向に電位を高める。すなわち、塩濃度の増加に伴う粒子間反発力の増加が起こり、本実験結果で示されたような塩濃度の増加に伴うフロック終局粒径の減少が説明できる。

7. 結 論

本研究によって以下の知見が得られた。

(1) 塩水中における長江河口微細浮遊砂のフロック粒径は、攪拌時間の経過とともに成長し、やがて終局粒径に達すること、また、その大きさは、濁質濃度 C の増大とともに減少するという傾向はこれまでのベントナイトの場合と同じであるが、塩濃度 S に関しては、4~5 g/l 以下の極低塩濃度領域を除いて、一般に塩濃度の増大とともに減少する傾向を示し、ベントナイトの場合とは全く異なった特性を有する。

(2) その原因は、有機物(フミン酸)を人工的に付着させたベントナイトのフロック終局粒径と塩濃度との関係が長江河口微細浮遊砂のそれと同じ傾向を示すこと、また、逆に、過酸化水素水によって有機物を除去した長江河口微細浮遊砂のフロック終局粒径と塩濃度との関係がベントナイトのそれと同じ傾向を示すことから、粒子表面の有機物付着にあるといえる。

(3) 長江河口微細浮遊砂のゼータ電位は塩濃度の増大とともに増加する。このことから、一般的な凝集機構を説明する Stern モデルを援用すると、長江河口微細浮遊砂の塩濃度に対する特異な凝集特性は、塩濃度の増加に伴って付着有機物の形状が変化すること、および土粒子表面付近の電位分布の変化によってゼータ電位が増大(すなわち土粒子間反発力の増大)することがフロックの成長を阻害し、終局粒径の減少をもたらすということで説明できる。

参 考 文 献

- 小田一紀・宋 元平・芝村 圭・農本 充 (1999): 塩水中における微細土粒子の凝集・沈降過程に関する研究—ベントナイトをモデルとして—, 海岸工学論文集, 第 46 巻, pp. 981-985.
- 中原 治 (1998): 土のコロイド現象と応用 (その 2)—土のコロイド粒子の化学構造・荷電特性—, 農業土木学会誌, 第 66 巻, pp. 191-198.
- Camp T. R. (1943): Velocity gradients and internal works in fluid motion, J. Boston Society of Civil Engineers, Vol. 30, No. 4, pp. 219-237.