

PS-10 流動性向上のための重質油－水エマルションの粘性特性に関する実験と物理モデル

環境・動力系 *馬 駿、城田 英之、港空研 藤田 勇、海洋開発系 小野 正夫

1. 研究背景

船舶の燃料などに使用されている重質油は単相でも粘性が高く、海水などの混ざり合わない流体と混合してエマルション化することで、その粘性はさらに上昇する。沈船や船外に流出した重質油を回収する際には、重質油と海水が混合してエマルション化し、回収作業の妨げとなる。一方で界面活性剤を使用することでエマルションとなっても粘性の上昇を抑制することがわかっているが、その詳細な特性については明らかになっていない⁽¹⁾。

そこで本稿では、水-重質油 (C 重油) -界面活性剤で構成されるエマルションを作成し、粘性特性を詳細に計測・観測した。その結果に基づき、エマルションの粘性変化について物理モデルを構築する。

2. 実験

2.1 実験手順および実験条件

図-1 に本研究に使用したエマルションの作成手順と測定項目の概要を示す。エマルションを作成するにあたり、界面活性剤を加えた重質油 (混合油) を用意し、これに水を添加して攪拌することでエマルション化させた。

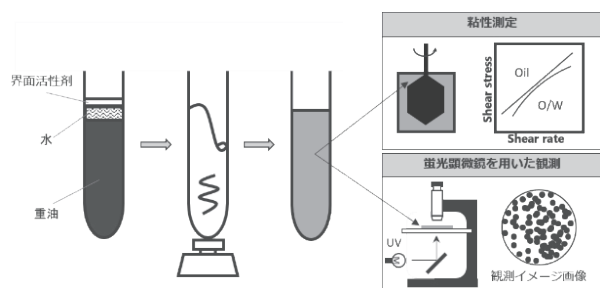


図-1 エマルション作成と計測項目の概略図

その後エマルションの粘性特性を粘性計 (BROOKFIELD: DV-III Ultra プログラブルレオメータ) で計測した。一般的にエマルションを形成した混合物は擬塑性流体になるため、せん断速度とせん断応力の関係が線形とならず、一概に粘性を定義することは難しい。そこで本研究では、せん断速度が 100.44 1/s の時のせん断応力を粘性の算出に採用した。粘性計測時の温度は 25°C に統一した。また、エマルションの状態観察には蛍光顕微鏡 (OLYMPUS: BX50 System Microscope) を使用した。UV 光を照射することで、重質油のみを発光させた状態で画像を撮影した。本稿では、水-重質油のみで作成したエマルションと、水-重質油-界面活性剤 (MYL-10, NIKKOL) で作成したエマルションの 2 条件を比較する。界面活性剤は先行研究^(1,2)を参考に選定した。

2.2 実験計測結果

エマルションにおける水の割合を式(1)で定義する。

$$\phi = \frac{W_{water}}{W_{water} + W_{oil}} \quad (1)$$

ここで W_{water} は水の質量, W_{oil} は混合油の質量である。レオメータで測定した ϕ と粘性比の関係と、蛍光顕微鏡で撮影した画像を図-2 に示す。

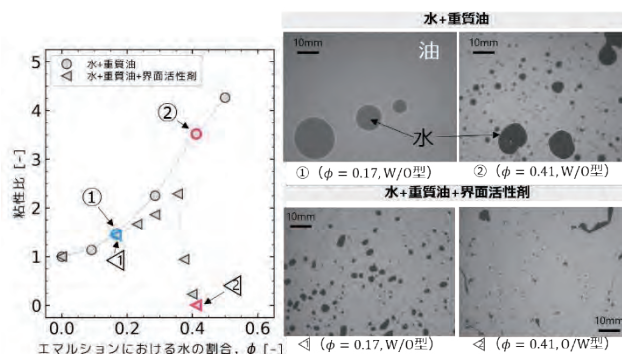


図-2 粘性特性の計測結果と蛍光顕微鏡撮影画像

図-2 左図は横軸に ϕ , 縦軸には各 ϕ の条件で計測した粘性を $\phi = 0$ で計測した粘性で除した比とした。この結果、水-重質油のみで作成したエマルションは、 ϕ の増加に伴って粘性も増加する傾向を確認し、最大で 4 倍以上まで粘性が上昇した。一方で、界面活性剤を加えた条件では、 ϕ の増加に伴ってエマルションの粘性が増加していく傾向を示すものの、ある ϕ を境に粘性が急激に低下する結果を得た。エマルション内の構造を確認するため、それぞれの条件において $\phi = 0.17$, $\phi = 0.41$ で撮影した蛍光顕微鏡画像を図-2 の右に示す。この結果、水-重質油のみで作成したエマルションは、いずれの ϕ においても、重質油の中に水が分散して存在する W/O 型エマルション (連続相=重質油, 分散相=水) であることが見て取れる。水-重質油-界面活性剤で作成したエマルションは、粘性が上昇した $\phi = 0.17$ においては水-重質油の条件と同様に W/O 型エマルションであった。粘性が急激に低下した $\phi = 0.41$ における顕微鏡画像を見ると、水の中に重質油が分散して存在することが見て取れる。すなわち、W/O 型エマルションとは異なる、O/W 型エマルション (連続相=水, 分散相=重質油) を形成していた。このことから、エマルションが W/O 型から O/W 型へ転移することで、粘性の低下を引き起こしていたと考えられる。

3. 粘性モデル

先行研究^(3,4,5)で粘性変化について検討しているものの、いずれも固体粒子を含む液体の固液系を対象としており、液液系を扱う本研究で観測されたような相の転移を考慮するためには新たな物理モデルを検討する必要がある。

エマルションの粘性計測と撮影した蛍光顕微鏡画像から、本研究グループは、系全体の粘性特性は主に連続相によって支配されると考え、図-3 に示す粒子充填相積層モデル (Layer-stacking model)⁽⁶⁾ を考案した。このモデルでは、系全体に粒子が分散した状態 (図左) を、粒子が稠密に集まった充填相と連続相が層状に重なったもの (図真ん中) と等価なものとする。充填相は粒子が詰まっているため変形しない、あるいはし難く、そのため剪断変形は、主として連続相において生じるものと仮定する (図右)。このモデルに従うと、エマルションが W/O 型/O/W 型かによって異なる 2 つの粘性式が次式のように得られる。

$$\text{W/O 型} \quad \frac{\mu_e}{\mu_o} = \frac{1 - \epsilon_o}{1 - \epsilon_o - \phi} \quad (2-A)$$

$$\text{O/W 型} \quad \frac{\mu_e}{\mu_w} = \frac{1 - \epsilon_w}{\phi - \epsilon_w} \quad (2-B)$$

ここで μ_e はエマルション全体の粘性、 μ_o は重質油の粘性、 μ_w は水の粘性、 ϵ_o は W/O 型における充填層内の間隙率、 ϵ_w は O/W 型の充填層内の間隙率である。

4. 考察

本研究で構築した物理モデルと、相転移が起こった水-重質油-界面活性剤の 3 成分で構成されるエマルションの粘性計測結果との比較を図-4 に示す。その結果、本研究で構築した物理モデルでは、相転移前では間隙率 ϵ_o が約 0.38 の時に計測結果と最も近く結果を得た。また相転移後は間隙率 ϵ_w が約 0.37 の時に計測結果を最も良く表現した。蛍光顕微鏡で撮影した画像を処理した結果、これらの間隙の値を示す画像も確認できており、物理モデル構築時に立てた仮定と矛盾しなかった。次に、本研究グループがこれまでに撮影した顕微鏡画像から算出した間隙率を用いて、式(2)で引いた曲線を図-5 に示す。この結果、相転移する領域が示された。ここで、分散相が単純な球形であるとする、その最密充填率は 0.74 である。W/O 型から O/W 型に相転移することを考えると、分散相となった重質油が球形を保つためには $\phi = 0.26$ が少なくとも必要であり、物理モデルの妥当性が示された。

5. 結言

重質油、水、界面活性剤の 3 成分によるエマルションを用いて実験ならびに粘性モデル式の構築を行い、以下の知見が得られた。

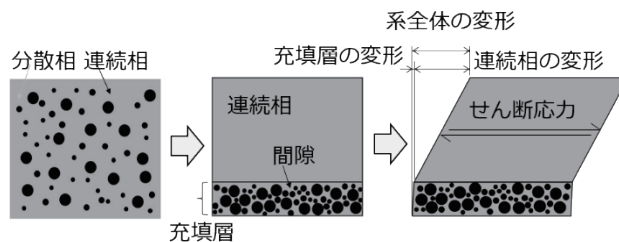


図-3 エマルションの粘性変化の物理モデル概要図

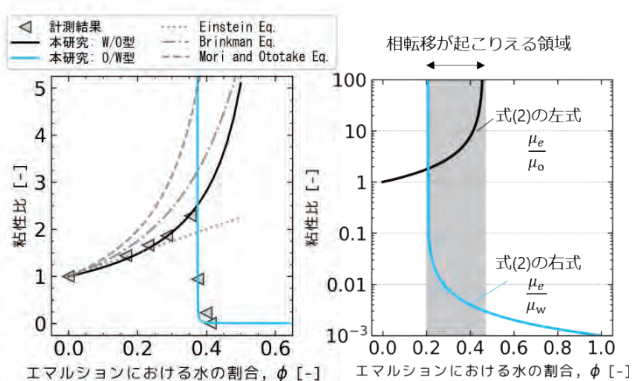


図-4 エマルションの粘性比計測結果と物理モデル

図-5 エマルションの相転移の理論線

- 1) 界面活性剤を含まない水-重質油の条件では W/O 型エマルションを形成し、 $\phi = 0$ の条件と比べて粘性が上昇した。
- 2) 界面活性剤を含む水-重質油-界面活性剤の条件では、 ϕ の増加とともに粘性が上昇する一方で、ある一定の ϕ で粘性が急激に低下した。この時エマルションは W/O 型から O/W 型に相転移した。
- 3) 充填層を仮定した物理モデルを構築し計測結果と比較した結果、W/O 型と O/W 型いずれの状態の粘性変化も構築した物理モデルで再現することができた。
- 4) 蛍光顕微鏡で撮影した画像から、相転移が生じる ϕ の領域を示し、理論的な充填率と矛盾しないことが示された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP19K04870 の助成を受けたものです。加えて、実験で用いた蛍光顕微鏡は、港湾空港技術研究所の沿岸環境研究グループからお借りした。ご厚意に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 小野正夫ら、第 27 回海洋工学シンポジウム、講演論文集 CD 版、2018 年 8 月。
- 2) 藤田勇ら、港湾空港技術研究所報告、Vol.052 (4)、pp.75-103、(2013)。
- 3) A. Einstein, *Annalen der Physik*, 324, 2 (1906)。
- 4) H. C. Brinkmann, *Appl. Sci. Res.*, A1 (1949)。
- 5) Y. Mori et al., *Jpn. J. Chem. Eng.*, 20, 9, (1955)。
- 6) I. Fujita et al., *engrXiv*, DOI: <https://doi.org/10.31224/osf.io/yvskc>, (2021)。