

1. はじめに

著者らは最近、ヘナロ凝集理論を急速凝固現象に適用することによる過冷却界面動電的に定量化しようとした結果、定性的にはある程度説明できるという知見を得た¹⁾。しかし、基本式の解析が近似的であり、また対称電解質のみを扱っていることと不確定要素の多い項目を1つの定数とみ替えたこと、さらに凝固方向の濃度変化にまで言及していないことが問題として残された。本報告はこれらの点を検討して得られた知見とまとめたものである。

2. 三次粒子と懸濁粒子の凝集の臨界電位とその変化

一般に三次粒子と懸濁粒子の間にはポテンシャル障壁が存在するので、粒子を凝集させるためにはその障壁より大きな運動エネルギーを系に加えたり、障壁と同等のポテンシャルエネルギーを小さくするなどの手段を用いる。水処理プロセス中の凝集沈殿では運動エネルギーを攪拌によって与えていながら、ろ過においては系に与えられる運動エネルギーと支配するのはろ速、三次粒子のまわりの水流の傳合と分散性²⁾である。ここで、これらによる運動エネルギーを E とし、ポテンシャル障壁を V_T とすると、粒子が凝集する条件は $V_T < E$ となる。ろ過の場合 E の評価は困難であるがろ過液の流れが極めて遅いことを考慮して $E=0$ とすれば凝集条件は $V_T=0$ と設定できる。一方、Debye-Hückel によれば球形粒子のまわりのポテンシャル分布は近似的に次のように表わされる²⁾

$$\varphi_r = \varphi_0 a \frac{\exp\{-\kappa(r-a)\}}{r} \quad (1)$$

φ_0 : 粒子の中心から r だけ離れた面での電位, a : 粒子半径
 φ_s : 表面電位, κ : イオン雲の厚さの逆数

今、Stearn-Gouy 層境界面の電位を ζ_1 、その面から b だけ離れた面(せん断面)での電位を ζ_2 とし、 $a > b$ とし

$$\zeta_2 = \zeta_1 \cdot \exp(-\kappa b) \quad (2)$$

とする。ポテンシャル障壁は非対称電気二重層の相互作用によるエネルギーと Van der Waals 力の合力の最大値であると考えれば凝集条件を満足するときの関係式は次のようになる。

$$\zeta_1 \zeta_2 = \frac{\zeta_1^2 + \zeta_2^2}{2 \exp(\kappa H_0)} + \frac{\exp(2\kappa H_0) - 1}{6 \epsilon (\kappa H_0)^2 \cdot \exp(\kappa H_0) \cdot \exp(2\kappa b)} \kappa A \quad (3)$$

ζ_1, ζ_2 : 粒子 1, 2 の ζ -電位, H_0 : 粒子 1, 2 間の距離, A : Hamaker 定数

この式により、凝集条件を満足するときの粒子の ζ -電位と κH_0 , b との関係が一般的に表わされることになる。 b の値については現在のヒック決定的はあはれはが後述の実験的検査の結果、約 10 \AA と得られた。ここで $b = 10 \text{ \AA}$ の場合の $\log \kappa$ に対する ζ_1, ζ_2 の関係を示したのが図-1 であるが図-1 には、粒子 1, 2 の ζ -電位比が 0.5 以下のものについて示した。図-2 は、電位比をパラメータとして臨界 ζ -電位の $\log \kappa$ に対する変化を示したものである。これらの図より、 $b = 10 \text{ \AA}$ の場合、 $\log \kappa = 5.6 \sim 6.5$ の範囲内には $\log \kappa$ が大きくばれずより臨界 ζ -電位の絶対値 $|\zeta_c|$ は大きくばり、 ζ -電位が比較的高い(負の場合に多い)ときでも粒子が凝集し得るようになる。

図-3 は、 $\zeta_2/\zeta_1 = 3.0$ の場合の臨界 ζ -電位と $\log \kappa$ の関係の b による変化を示したものである。 $\zeta_2/\zeta_1 = 1.0$ はいわゆる対称電気二重層の場合に相当するもので $b = 65 \text{ \AA}$ については丹保が導いた臨界凝集 ζ -電位の κ による変化³⁾ とほぼ同一である。また、 b の値が比較的大きい場合には、臨界 ζ -電位の $\log \kappa$ による変化が b の小さい場合と逆の様相

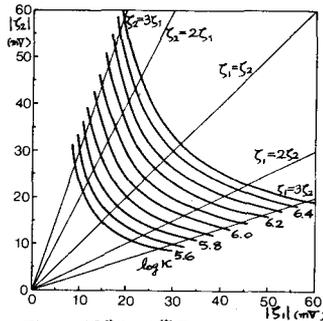


図-1 凝集条件を満足する ζ_1, ζ_2 の関係 ($\epsilon = 80.37, A = 1 \times 10^{-12} \text{ erg}$ の場合)

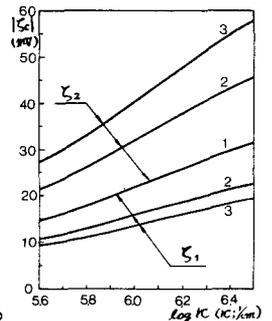


図-2 臨界 ζ -電位 ($b = 10 \text{ \AA}, \epsilon = 80.37, A = 1 \times 10^{-12} \text{ erg}$)

を呈している。すなわち、 $\log K = 5.8 \sim 6.0$ と比較して $\log K$ の増大に伴って
 境界-電位の絶対値 $|S_c|$ が小さくなることわかれる。すなわち、 $\log K$ が比較的
 小さい溶液においては境界-電位は b の値にほぼ等しく影響されず、 $\log K$ が大
 きくなるほど境界-電位は b の値に近づく傾向があることがわかる。イオン層厚
 の逆数である K はイオン強度 I と

$$K = 3.2775 \times 10^8 \sqrt{I} \quad (\text{水温 } 20^\circ\text{C の場合}) \quad (4)$$

の関係にあるので、境界-電位は結局イオン強度による変化に依り、溶液
 中のイオン種やその濃度が S_c に影響を及ぼすことになる。

すなわち、境界-電位は、 S_2/S_1 , b および K による結果に依り、
 決める。特に b はその系への外的な条件によってあまり左右されず、といわ
 れているが本処理系における境界-電位の定量的な把握のためには粒子の
 b の決定が重要なことになると考えられる。

3. 界面電位の指標とろ過深さ方向の懸濁物濃度分布

式(2)の右辺を左辺で割ったものを Θ とおくと、

$$\Theta = \frac{1}{2 \exp(KH_0)} \frac{1 + (S_2/S_1)^2}{S_2/S_1} + \frac{\exp(2KH_0) - 1}{6 \epsilon (KH_0)^2 \exp(KH_0) \exp(2Kb)} \frac{K A}{S_1 S_2} \quad (5)$$

となる。また、前報と同様の仮定¹⁾をおくと単粒子ろ過数 n の全ろ過率 Δn

$$\Delta n = \ln \frac{100}{x_0 (1 - \tau \eta)^n + (100 - x_0)} \quad (6)$$

$$x_0 = \frac{100}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int_{-\infty}^{S_c} \exp\left\{-\frac{(S - S_m)^2}{2\sigma^2}\right\} dS$$

$\left. \begin{array}{l} x_0: \text{ろ過条件に満足する粒} \\ \text{子の存在割合} \\ \tau: \text{付着効率} \\ \eta: \text{接觸知率} \\ \sigma: S \text{ 電位分布の標準偏差} \\ S_m: S \text{ の平均値} \end{array} \right\}$

となる。図-4は、 $\log K = 6.21$ (実験値)のときのろ材と懸濁粒子の S -電
 位 $|S|$ の方向の電位の境界-電位 S_c とろ材の S -電位 (S_f) と懸濁粒子の S -
 電位 (S_s) の比 b による変化を示したものである。図中の実線は理論値、点、
 が実験値を示す。また、図中の $\Delta n = 0.69, 0.31$ は $x_0 = 50\%$, $n = 100$ のときの
 それぞれ $\tau \eta = 0.050, 0.008$ の場合の計算値である。実験値の $\tau \eta$ は
 0.010 程度と思われるので b の値は約 10 \AA と推定される。すなわち、今ろ過
 への流入ろ水濃度を 100 とし、単粒子ろ過数 n を通過後の粒子濃度 Con とし、

$$Con = x_0 (1 - \tau \eta)^n + (100 - x_0) \quad (7)$$

となる。図-5(a), (b) は Con の n による変化の理論値と実験値を
 比較して示したものである。 $\tau \eta$ は今回の実験では直接求められず、任意
 の値を示しているが、 $\tau \eta = 0.006 \sim 0.015$ 程度と仮定すれば、大略現象を
 追跡していると考えられる。また、 $\tau \eta$ はろ材径とろ過速度により、ろ材
 径が小さく、ろ過速度ほど大きいほど値とよくなる。この結果は現象的
 にはろ材径が小さくなるほど $\tau \eta$ が増大するといふ考え方で、ろ過速度が速くなる
 ほど $\tau \eta$ が大きくなるという予想と一致する。

4. おわりに

ろ過を制御される因子として τ と η の定量化を目的として、

参考文献 1) 佐藤敏夫、今野亨、ろ過ろ過における付着過程の機構に関する研究、15回編講
 1979-1.

2) Kruyt, H.R.; Colloid Science (F), Elsevier Pub. Co., Ams., p. 144, 1952.

3) 丹野泰二; 本処理場のろ過機構の基礎的研究 (F), 水誌誌 No. 361, 1964-10.

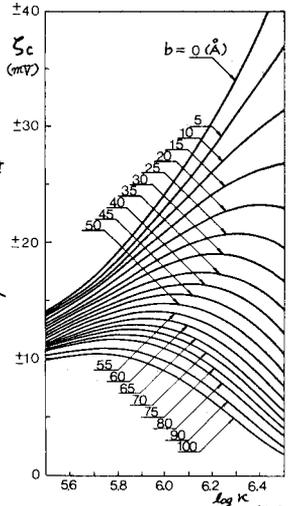


図-3 $S_1 = S_2$ 時の S_c と $\log K$ の b による変化 ($\epsilon = 80.37$, $A = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$)

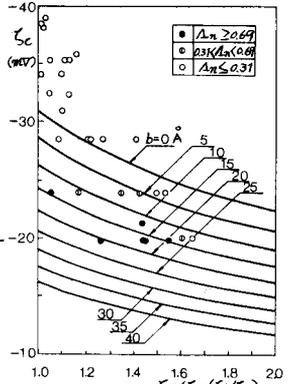


図-4 S_c と S_f/S_f ($K = 10^6 \text{ cm}^{-1}$, $A = 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$)

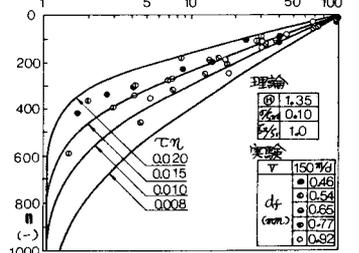


図-5(a) Con と n の関係

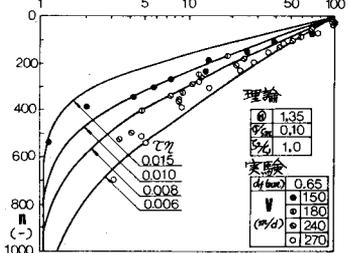


図-5(b) Con と n の関係