

# ヘテロ凝集理論による急速ろ過の 機構に関する基礎的研究

## FUNDAMENTAL STUDY ON MECHANISM OF RAPID FILTRATION BASED ON HETEROCOAGULATION THEORY

佐藤 敦久\*・今野 弘\*\*

By Atsuhisa SATO and Hiroshi KONNO

### 1. 序 論

急速ろ過におけるろ過機構は一般に懸濁粒子がろ材表面まで輸送される輸送過程とその粒子がろ材に付着して流入水中から除去される付着過程とに分けて考えられている。輸送過程についての研究例は多く、その因子の整理や卓越因子が実験あるいは近似的な計算によって示されている<sup>1)~3)</sup>。特に、海老江<sup>2)</sup>は現象のミクロな観察により卓越因子として“さえぎり”の効果を上げ、ついで重力沈殿が支配的であると指摘した。また、付着過程の因子については機械的抑止、凝集作用および化学的作用などが考えられている。これらの作用は輸送過程の場合のような単純な計算では比較できないのでおもに実験的に検討されている。従来の研究によれば付着過程の主要な機構は凝集作用、第2は機械的抑止現象であると考えられており<sup>4),5)</sup>、化学的作用は高分子電解質などが添加された場合に架橋作用を示すことによって働くといわれている。しかし、実際にろ過現象を支配する変数として、pH 値、イオン強度およびろ材や懸濁粒子のζ-電位<sup>6)~8)</sup>を個々に提示しているだけでそれらの相互関係にまでは言及していない。

一方、ろ層内の懸濁粒子の除去機構を電気二重層の相互作用や他の因子との関係で理論的に取り扱い、因子の相互関係を把握しようとする試みがある。Ives と Gregory<sup>9)</sup>は、ろ材を平板とみなして球形の懸濁粒子との付着機構をヘテロ凝集で論じて表面力の及ぶ距離やろ過効率の支配因子を検討した。彼らによると表面力の及ぶ距離は天然水中では 200~300 Å 以下であり、エネルギー障壁が小さいほどろ過係数が大きくなると結論づけている。また、表面力で説明できない現象の機構や要素とし

てふるい作用と粒子の表面の粗度を上げている。しかし各因子の相互関係を明確にはしておらず定性的な域を脱していないように思われる。Spielman らは一連の理論的、実験的研究<sup>10)~12)</sup>の結果、それぞれの因子を無次元表示し、無次元ろ過効率にとっては電気二重層による反発力が支配的であるが反発力が小さいときは付着項と重力項に関係すると述べている。彼らの研究は多くのパラメーターを各作用ごとに無次元で理論的に整理し、しかも各因子の膨大で広範囲な実験をふまえている点で高く評価できるもののろ過効率の量的な評価の点でただちに水処理に適用するには難が残る。

このような従来の研究をみてもわかるようにろ過作用の卓越因子がある程度明らかにされつつあるもののろ過効率の量的評価が比較的整理されていないように思われる。そこで筆者らは、ヘテロ凝集理論の援用によってろ過機構を解明すべく検討を重ね、一応の成果を得たが実験値との適合性の点で問題を残していた<sup>13)</sup>。本文は、その理論を再検討し、界面電気的指標とろ過効率との関係の新たな知見とろ層内の懸濁物濃度変化などについてまとめたものである。

### 2. ヘテロ凝集理論の導入

#### (1) 非対称電気二重層の相互作用と Van der Waals 力

非対称電気二重層の相互作用のエネルギーについては、Derjaguin<sup>14)</sup>、Devereux and de Bruyn<sup>15)</sup> および Hogg, Healy and Fuerstenau<sup>16)</sup> などの理論がある。Derjaguin は2つの平行な平板間の電解質相での静電ポテンシャル分布とそれらの間に生じる最大反発力を計算したが相互作用エネルギーの一般的表現は得ていない。Devereux らは電気二重層の重畳による自由エネルギーの変化を計算して相互作用のエネルギーを示す式を誘

\* 正会員 工博 東北大学教授 工学部土木工学科

\*\* 正会員 工修 東北大学助手 工学部土木工学科  
(現在 東北工業大学講師 工学部土木工学科)

導したが非常に複雑である．それに対して Hogg らは Debye-Hückel 近似により簡潔化し，次式を得た．

$$V_I = \frac{\epsilon\kappa}{8\pi} \{ (\psi_{1p}^2 + \psi_{2p}^2) (1 - \coth \kappa H_{0p}) + 2\psi_{1p}\psi_{2p} \operatorname{cosech} \kappa H_{0p} \} \dots\dots\dots(1)$$

$V_I$  : 非対称電気二重層による相互作用のエネルギー

$\epsilon$  : 誘電率

$\kappa$  : イオン雰囲気の高さの逆数

$\psi_{1p}, \psi_{2p}$  : 平板 1, 2 の Stern-Gouy 層境界面での電位

$H_{0p}$  : 平板間の距離

これらの理論は 2 つの平行な平板の場合を想定して展開されたものであるが，球形粒子の場合について Derjaguin<sup>17)</sup> は平行と考えることができるようなおのおの無限小の平行環列の寄せ集めであると仮定する方法を見出した．この方法によって前出の Hogg らは球形粒子の非対称電気二重層の相互作用のエネルギー  $V_R$  を式 (1) の  $V_I$  を用いて式 (2) のように求めた．

$$V_R = \frac{\epsilon a_1 a_2 (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[ \frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} + \ln \{ 1 - \exp(-2\kappa H_0) \} \right] \dots\dots\dots(2)$$

$a_1, a_2$  : 球形粒子 1, 2 の半径

$\psi_1, \psi_2$  : 球形粒子 1, 2 の Stern-Gouy 層境界面での電位

$H_0$  : 粒子間の距離

この式 (2) は，①  $\psi_1, \psi_2$  が 25 mV より小さい，② 二重層の厚さが粒子径に比べてきわめて小さい，という仮定のもとに導かれたものであるが Hogg らによると  $\psi_1, \psi_2$  が 50~60 mV まで，また Verwey と Overbeek<sup>18)</sup> によれば  $\kappa a > 10$  ( $a$  : 粒子半径) では厳密解に対してよい近似を示すといわれている．一方，凝集の原動力と考えられる Van der Waals 力は 2 つの球形粒子において粒子間距離がそれぞれの粒子半径に比較して十分小さい場合には式 (3) のように与えられている<sup>19)</sup>．

$$V_A = -\frac{Aa_1a_2}{6H_0(a_1+a_2)} \dots\dots\dots(3)$$

(負号は引力エネルギーを示す)

$V_A$  : Van der Waals 力によるエネルギー

$A$  : Hamaker 定数

したがって，球形粒子 1, 2 には電気二重層によるエネルギー  $V_R$  と Van der Waals 力のエネルギー  $V_A$  の合力エネルギー  $V_T$  が作用することになり，その大きさは粒子 1, 2 の電位，粒子径および粒子間距離などの関数になっていることがわかる．一般的な取り扱いとして  $\psi_1\psi_2 > 0$  の場合を考えることにし，エネルギーを粒子間距離に対して模式的に示したのが図-1 である．

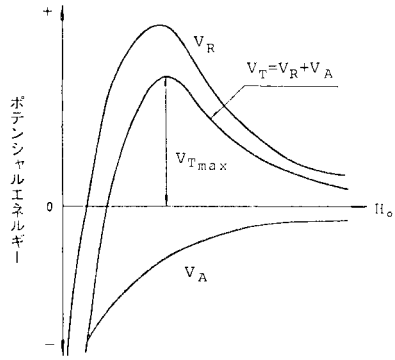


図-1 各ポテンシャルエネルギーの  $H_0$  による変化の様式

図に示すように合力エネルギー  $V_T$  は一般に反発エネルギー側に最大値  $V_{Tmax}$  を有し，その値は  $dV_T/dH_0 = 0$  より求めた  $A$  を  $V_T$  に代入して整理すると次式のように求められる．

$$V_{Tmax} = \frac{\epsilon a_1 a_2}{4(a_1 + a_2)} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left[ \frac{2\psi_1\psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \cdot \left\{ \ln \frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} - \frac{2\kappa H_0 \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-2\kappa H_0)} \right\} + \ln \{ 1 - \exp(-2\kappa H_0) \} + \frac{2\kappa H_0 \exp(-2\kappa H_0)}{1 - \exp(-2\kappa H_0)} \right] \dots\dots\dots(4)$$

この  $V_{Tmax}$  は粒子が凝集する際のポテンシャル障壁に相当するもので，小さければ凝集にとっては効果的である．式 (4) から粒子径と電位の絶対値が小さくなることによって  $V_{Tmax}$  が減少するということがわかる．この知見を過現象に適用すると，

① ろ材径が小さいほど濁質の捕集効率がよいという経験的事実は，ろ材によるストレーニング効果のほかに界面電気的な効果も働いたことによる．

② 表面をコーティングすることによってろ材の界面動電位を変化させるという手法の効果の 1 つは，実は一方の粒子の電位を等電点に近づけるということによってポテンシャル障壁を小さくし，ろ過効率を向上させている．

などという定性的な判断が可能であると思われる．

### (2) ろ材と懸濁粒子の凝集の条件

図-1 に示したように一般にろ材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も大きな運動エネルギーを系に加えたり，障壁となるポテンシャルエネルギーを小さくするなどの方策を講じなければならない．水処理プロセス中で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るが，ろ過においては系に与えられる運動エネルギーを支配するものはろ速，ろ材のまわりの水流の集合や分散

などである。そこでこれらによる運動エネルギーを  $E$  とすると粒子が凝集する条件は  $V_{Tmax} \leq E$  となる。ろ過の場合の  $E$  の評価は困難であるが、ろ層内の流速がきわめて遅いことを考慮して  $E=0$  と仮定すれば  $V_{Tmax} \leq 0$  で粒子は凝集することになるが、懸濁粒子が分散状態から不安定化して凝集するための臨界の条件（以後、凝集条件と称する）は次のように設定できる。

$$\left. \begin{aligned} V_T &= 0 \\ dV_T/dH_0 &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (5)$$

式 (5) を式 (2), (3) に代入し、この条件での  $\kappa H_0$  と  $\psi_1, \psi_2$  の関係を整理すると式 (6) のようになる。

$$\beta = \frac{\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \ln \alpha - \frac{1}{2} \ln(1-\alpha^2)}{\frac{1}{2} \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha} + \frac{\alpha}{1-\alpha^2} \ln \alpha} \dots\dots\dots (6)$$

ただし、

$$\begin{aligned} \alpha &= \exp(-\kappa H_0) \\ \beta &= 2 \psi_1 \psi_2 / (\psi_1^2 + \psi_2^2) \end{aligned}$$

式 (6) によって電位の比  $\psi_2/\psi_1$  と  $\kappa H_0$  の関係を示したのが 図-2 である。図からもし  $\kappa$  が一定であれば電位比が大きくなるほど凝集条件を満足する粒子間距離が長くなるのがわかる。丹保は水処理において使用する水質の  $\kappa$  の値は  $\kappa=10^{3.5} \sim 10^{6.5} (1/cm)$  であろうと報告している<sup>20)</sup>のでこの値を用い、電位比が 1~3 の領域での凝集作用の働く粒子間距離を推算して示したのが 図-3 である。この結果から凝集作用の働く粒子間距離は電位比よりも  $\kappa$  ひいてはイオン強度に大きく依存し<sup>\*</sup>、水処理で扱う水質ではこの粒子間距離は 40~400 Å 程度であると思われる。したがってこの長さ以上の“腕”をもった高分子電解質などが存在した場合、大きな反発エネルギーの存在下でも接着現象が認められるであろう。

(3) 凝集の臨界  $\zeta$ -電位

次に、式 (5) をもとに界面動電位と凝集の条件につい

$$* \quad \kappa = \left( \frac{4 \pi e^2 \sum_i n_i Z_i^2}{\epsilon K T} \right)^{1/2}$$

$e$ : 電子電荷  $4.803 \times 10^{-10} (e.s.u.)$ ,  $n_i$ :  $i$  種イオンの水中における単位体積中の個数 (個/cm<sup>3</sup>),  $Z_i$ :  $i$  種イオンのイオン価,  $\epsilon$ : 水の誘電率 (20°C で 80.37),  $K$ : ボルツマン定数  $1.3805 \times 10^{-16} (erg/^\circ K)$ ,  $T$ : 絶対温度 (°K)

イオン強度  $I$  は、

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i Z_i^2$$

$m_i$ :  $i$  種イオンの重量モル濃度と定義される。希薄溶液中では近似的に、

$$I = \frac{1}{2 \rho_0} \sum_i M_i Z_i^2$$

$\rho_0$ : 溶媒の密度,  $M_i$ :  $i$  種イオンの容量モル濃度と表される。したがって、溶媒が水で希薄溶液の場合、水温 20°C では、

$$\kappa = 3.2775 \times 10^7 \sqrt{I}$$

となる。

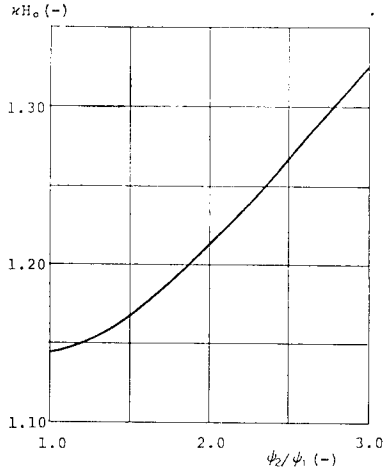


図-2 凝集条件を満足する  $\kappa H_0$  と  $\psi_2/\psi_1$  の関係

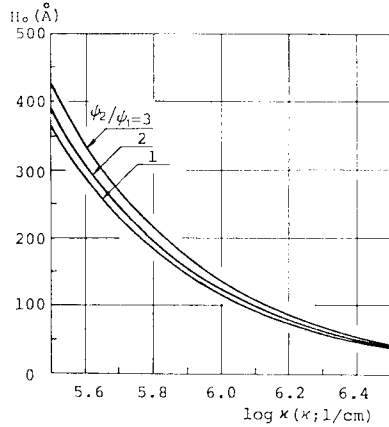


図-3 凝集作用の働く粒子間距離

て考えてみる。Debye と Hückel によれば球形粒子のまわりのポテンシャルの分布は近似的に次のように表される<sup>21)</sup>。

$$\psi_r = \psi_0 a \frac{\exp\{-\kappa(r-a)\}}{r} \dots\dots\dots (7)$$

$\psi_r$ : 粒子の中心から  $r$  だけ離れた面での電位  
 $\psi_0$ : 表面電位  
 $a$ : 粒子半径

いま、Stern-Gouy 層境界面での電位を  $\psi$ 、その面から  $b$  だけ離れた面での電位を  $\zeta$ 、Stern 層の厚さを  $\delta$  とし、 $(a+\delta) \gg b$  とすると、

$$\zeta = \psi \exp(-\kappa b) \dots\dots\dots (8)$$

となる。一方、 $dV_T/dH_0=0$  より、

$$\psi_1 \psi_2 = \frac{\psi_1^2 + \psi_2^2}{2 \exp(\kappa H_0)} + \frac{\kappa A \{\exp(2\kappa H_0) - 1\}}{6 \epsilon (\kappa H_0)^2 \exp(\kappa H_0)} \dots\dots\dots (9)$$

となる。この式 (9) において、 $\psi_2/\psi_1$  と  $\kappa H_0$  の関係が式 (6) を満足する場合には式 (9) は凝集条件ということ

ができる。そこで、式(9)の  $\psi_1, \psi_2$  を式(8)を用いて  $\zeta$ -電位に換算して書き直すと次のようになる。ただし、粒子 1, 2 の  $b$  の値は等しいと仮定する。

$$\zeta_1 \zeta_2 = -\frac{\zeta_1^2 + \zeta_2^2}{2 \exp(\kappa H_0)} + \frac{\exp(2\kappa H_0) - 1}{6 \epsilon (\kappa H_0)^2 \exp(\kappa H_0) \exp(2\kappa b)} \cdot \kappa A \dots\dots\dots (10)$$

$\zeta_1, \zeta_2$  : 粒子 1, 2 の  $\zeta$ -電位

式(10)により凝集条件を満足するときの粒子の  $\zeta$ -電位と  $\kappa H_0, b$  との関係が一般的に表されることになる。 $b$  の値については現在のところ決定的なものはないが後述の実験的検討の結果、約  $10 \text{ \AA}$  と得られた。そこで、 $b=10 \text{ \AA}$  の場合の各  $\kappa$  に対する  $\zeta_1, \zeta_2$  の関係を示したのが図-4 であるが図には粒子 1, 2 の  $\zeta$ -電位比が 3 以下のものについて示した。図-5 は電位比をパラメーターとして臨界  $\zeta$ -電位の  $\kappa$  による変化を示したものである。また、図-6 は  $\zeta_2/\zeta_1=1$  の場合の臨界  $\zeta$ -電位と  $\kappa$  の関係の  $b$  による変化を示したものである。 $\zeta_2/\zeta_1=1$  はいわゆる 対称電気二重層に相当するもので  $b=65 \text{ \AA}$

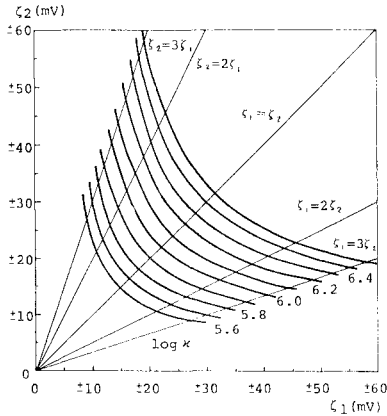


図-4 凝集条件を満足する  $\zeta_1, \zeta_2$  の関係 ( $b=10 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon=80.37, A=1 \times 10^{-12} \text{ erg}$  の場合)

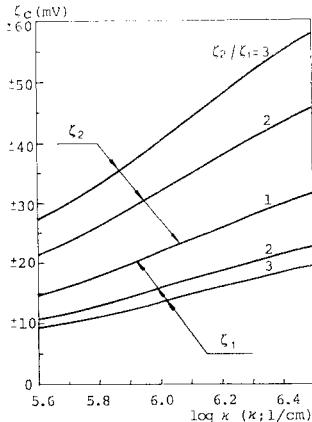


図-5 臨界  $\zeta$ -電位 ( $b=10 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon=80.37, A=1 \times 10^{-12} \text{ erg}$  の場合)

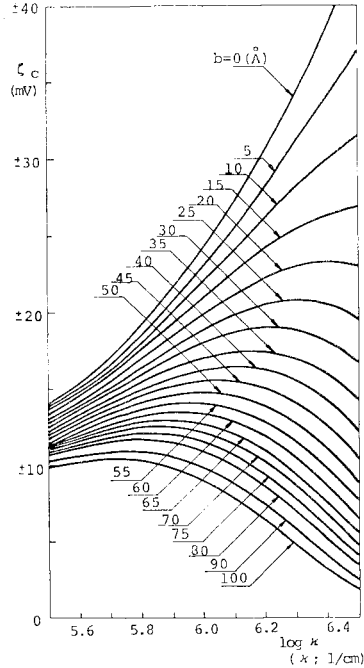


図-6  $\zeta_1=\zeta_2$  のときの臨界  $\zeta$ -電位と  $\log \kappa$  の関係の  $b$  による変化 ( $\epsilon=80.37, A=1 \times 10^{-12} \text{ erg}$  の場合)

では丹保が導いた臨界凝集  $\zeta$ -電位の  $\kappa$  による変化<sup>20)</sup> とほぼ同一である。これらの図からわかるように臨界  $\zeta$ -電位は  $\zeta_2/\zeta_1, b, \kappa$  によって異なり一律には決めがたい。特に  $b$  の値はその系への外的条件によってあまり左右されないといわれているが 水処理系における 臨界  $\zeta$ -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. 界面電氣的指標 $\theta$ とろ過効率

#### (1) 界面電氣的指標 $\theta$

式(10)の右辺を左辺で割ったものを  $\theta$  とおくと、

$$\theta = \frac{1}{2 \exp(\kappa H_0)} \frac{1 + (\zeta_2/\zeta_1)^2}{\zeta_2/\zeta_1} + \frac{\exp(2\kappa H_0) - 1}{6 \epsilon (\kappa H_0)^2 \exp(\kappa H_0) \exp(2\kappa b)} \frac{\kappa A}{\zeta_1 \zeta_2} \dots\dots\dots (11)$$

となる。この  $\theta$  によって凝集現象の支配因子を無次元化して表現することができる。この無次元指標  $\theta$  の中には、従来ろ過現象を支配する変数として提示されている粒子の  $\zeta$ -電位やイオン強度を含んでいる。また、pH 値は直接導入されていないが pH の変動によって各溶解イオンの変化が生じ、その結果として  $\zeta$ -電位やイオン強度に関与してくる。前述までの凝集条件は、 $\zeta_2/\zeta_1 (= \psi_2/\psi_1)$  と  $\kappa H_0$  の関係が式(6)を満足し、かつ  $\theta =$

1.0の場合と帰着できる。したがって、この $\theta$ を知ることによって、その系の凝集条件の満足度を知ることができる。

(2) ろ過効率と $\theta$ の関係

ろ過現象への適用のために次の2つの仮定をおく。その第1は各粒子ごとの $\zeta$ -電位分布の存在である。すなわち、懸濁している各粒子の $\zeta$ -電位は、

$$f(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left\{-\frac{(\zeta - \bar{\zeta})^2}{2\sigma^2}\right\} \dots\dots\dots(12)$$

$\sigma$ :  $\zeta$ -電位分布の標準偏差

$\bar{\zeta}$ : 平均  $\zeta$ -電位

で表される正規分布を有しているとする。また、ろ材はろ層の各粒子についてすべて同一の $\zeta$ -電位を有すると考える。懸濁粒子の $\zeta$ -電位分布を図-7に模式的に示したが1つの所定の臨界 $\zeta$ -電位 $\zeta_c$ 以下の $\zeta$ -電位を有している粒子の存在確率 $x$ はその分布の平均値、標準偏差によって異なり一般に、

$$x(\%) = \frac{100}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\zeta_c} \exp\left\{-\frac{(\zeta - \bar{\zeta})^2}{2\sigma^2}\right\} d\zeta \dots\dots(13)$$

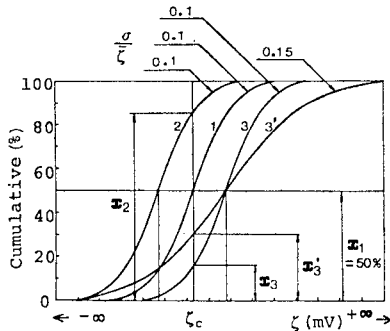


図-7 懸濁粒子の $\zeta$ -電位分布と $x$ の評価

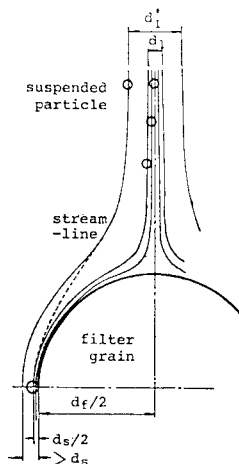


図-8 さえぎりと重力沈殿効果によるろ材と懸濁粒子の接触の模式図 ( $d_1, d_1'$  は流線の限界幅で、 $d_1$  はさえぎり、 $d_1'$  はさえぎりと重力沈殿の効果)

と表される。また、その際 $\theta$ は $\bar{\zeta}$ を使って次のように表す。

$$\theta = \frac{1}{2\exp(\kappa H_0)} \frac{1 + (\bar{\zeta}_2/\bar{\zeta}_1)^2}{\bar{\zeta}_2/\bar{\zeta}_1} + \frac{\exp(2\kappa H_0) - 1}{6\epsilon(\kappa H_0)^2 \exp(\kappa H_0) \exp(2\kappa b)} \frac{\kappa A}{\bar{\zeta}_1 \bar{\zeta}_2} \dots\dots\dots(14)$$

仮定の第2として、懸濁粒子とろ材は接触効率 $\eta$ で接近し、接近した粒子のうち凝集条件を満足している粒子は付着効率 $\tau$ で付着すると考える。懸濁粒子をろ材に接近させるのはろ過現象のうちの輸送過程の因子にほかならず、従来の研究によればその卓越因子は“さえぎり”と重力沈殿である。図-8は“さえぎり”と重力沈殿の効果を模式的に表したものである。懸濁粒子径がきわめて小さい場合は重力沈殿による効果は無視できるほど小さく考えられるが、球形モデルの場合一般に“さえぎり”と重力沈殿による接触効率 $\eta$ は、ろ材径を $d_f$ 、懸濁粒子径を $d_s$ 、ろ材と懸濁粒子が接触する流線の限界幅を $d_1'$ とすると、 $\eta = \{d_1' / (d_f + d_s)\}^2$ と表される。一方、ろ材径に相当する厚さのろ層(以後単粒子ろ層と称する)当りのろ過効率 $A$ を次のように与えることにする。

$$A = \ln \frac{100}{100 - \tau \eta x} \dots\dots\dots(15)$$

そこで、式(14)の $\theta$ と式(15)の $A$ の関係を $\sigma/\bar{\zeta}$ 、 $\bar{\zeta}_2/\bar{\zeta}_1$ 、 $\tau\eta$ をパラメーターとして示したのが図-9である。ただし、計算条件、方法は次に示すとおりである。 $\epsilon = 80.37$ 、 $A = 1 \times 10^{-12}$  erg、水温 $20^\circ\text{C}$ の場合を考え、計算の設定値として $\bar{\zeta}_2/\bar{\zeta}_1$ 、 $\tau\eta$ 、 $\sigma/\bar{\zeta}$ を決定し、任意の $\kappa, b$ を仮定する。まず、 $\kappa H_0$ と $\bar{\zeta}_2/\bar{\zeta}_1$ ( $=\psi_2/\psi_1$ とする)は式(6)を満足する関係にあるとすると $\theta = 1.0$

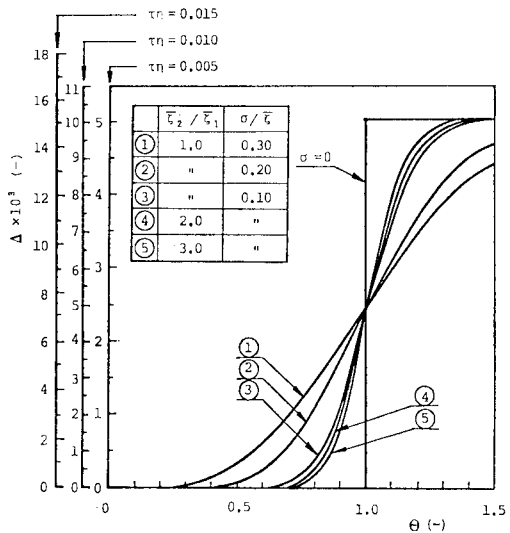


図-9  $A$  と  $\theta$  の関係

に対応する  $\zeta_c$  と同時に各  $\theta$  に対する  $\bar{\zeta}_1, \bar{\zeta}_2$  が式 (14) により計算できる。次に、これら各  $\bar{\zeta}_1$  (あるいは  $\bar{\zeta}_2$ ) を有する粒子群のうち  $|\zeta_c|$  より小さな電位を有している粒子の存在割合  $x$  を式 (13) によりそれぞれ求める (一般には数表を用いる)。よって、式 (15) を用いるとこれらの条件での各  $\theta$  に対するろ過効率  $A$  がそれぞれ算出できる。なお、図-9 に示す  $A$  と  $\theta$  の関係は  $\kappa, b$  が異なっても同一である。図から  $A$  の変化は  $\theta=1.0$  で変曲点を有し、 $\sigma/\bar{\zeta}$  が小さいほど、また  $\bar{\zeta}_2/\bar{\zeta}_1$  が大きいほど  $\theta=1.0$  付近での  $A$  の立ち上がりが急になることがわかる。また、 $\tau\eta$  は  $A$  の大きさを変化させる効果をもつ。実際のろ過との適合性の検討のためにはある厚さのろ層でのろ過効率を導く必要があるが、それは単粒子ろ層が  $n$  層の場合を想定し、前述の考え方を踏襲して次式のように求められる。

$$A_n = \ln \frac{100}{x_0(1-\tau\eta)^n + (100-x_0)} \dots\dots\dots (16)$$

$A_n$  : 単粒子ろ層が  $n$  層の場合の全ろ過効率

$x_0$  : ろ層流入前の  $x$

(3) 実験的検討

前節までの理論的考察の結果、ろ過効率に影響を及ぼすものとしてはろ材と懸濁粒子の  $\zeta$ -電位 ( $\zeta_f, \zeta_s$ )、懸濁粒子の  $\zeta$ -電位分布の標準偏差 ( $\sigma$ )、イオン雰囲気の高さの逆数 ( $\kappa$ )、粒子表面の Stern-Gouy 層境界面からせん断面までの距離 ( $b$ ) および接触効率 ( $\eta$ ) と付着効率 ( $\tau$ ) などであることがわかった。そこで、 $\zeta_f, \zeta_s, \sigma, b$  などについて実験的に把握し、理論の妥当性について検討を加えることにする。

a) ろ材の  $\zeta$ -電位と懸濁粒子の  $\zeta$ -電位分布

図-10 はろ材の流動電位測定装置の概要を示したものである。充填塔は内径 50 mm、長さ 1300 mm の透

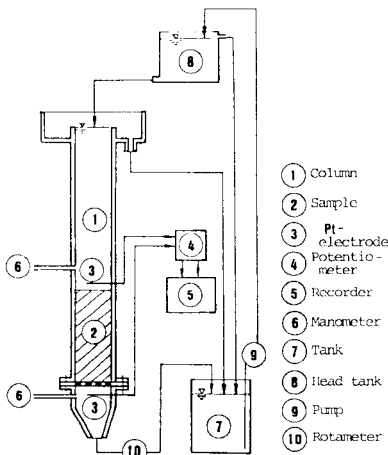


図-10 流動電位測定装置の概要

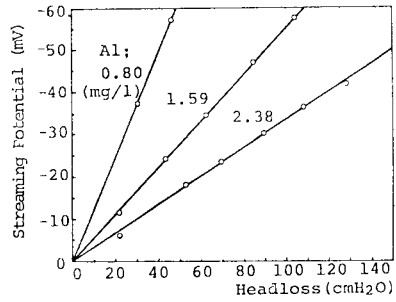


図-11 流動電位と損失水頭の関係

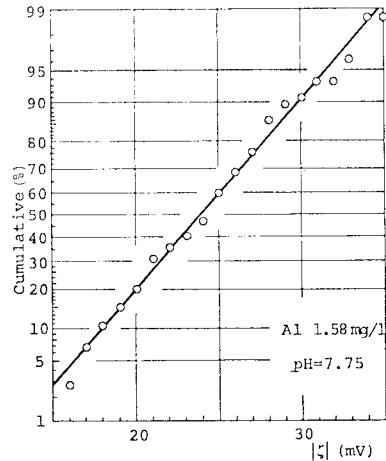


図-12 懸濁粒子の  $\zeta$ -電位分布

明塩化ビニル製でその中にろ材を厚さ約 15 cm に充填した。発生した流動電位と損失水頭の関係の一例をアルミニウム濃度 ( $Al$ ) をパラメーターにして示したのが図-11 である。各直線は原点を通りこの勾配を Helmholtz-Smoluchowski の式に代入して  $\zeta$ -電位を算出した。一方、懸濁粒子の  $\zeta$ -電位はブリッグスセルを用いて電気泳動法で測定した。図-12 は懸濁粒子の  $\zeta$ -電位分布の一例を示したものである。図からわかるように  $\zeta$ -電位分布はほぼ正規分布を有している。図-13 は  $\sigma/|\zeta_s|$  と  $|\zeta_s|$  の関係を表したものである。図から  $|\zeta_s|$  が 18~35 mV の範囲内では  $\sigma/|\zeta_s|$  は 15~10% 程度で比較的安定しているが  $|\zeta_s|$  が大きくなるに伴って

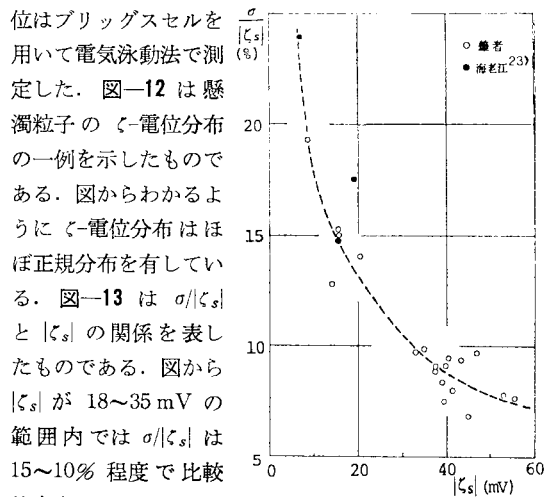


図-13  $\frac{\sigma}{|\zeta_s|}$  と  $|\zeta_s|$  の関係

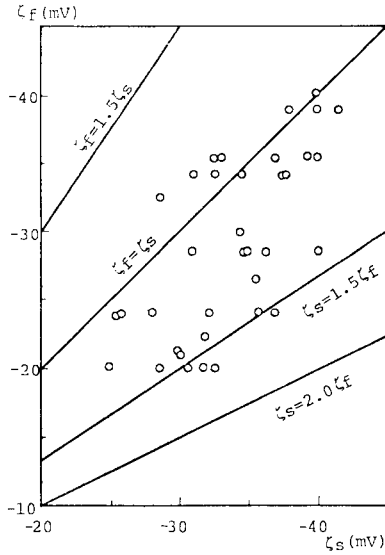
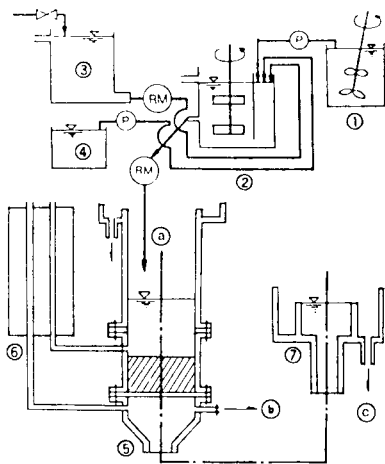


図-14 ろ材と懸濁粒子の ζ-電位の関係



- ① 原液タンク
- ② 急速攪拌槽
- ③ 高水槽
- ④ 薬品タンク
- ⑤ ろ過筒 (10cm×10cm)
- ⑥ マノメーター
- ⑦ 流出口
- (a) 採水点
- (b) 採水点
- (c) 採水点
- (p) 定量ポンプ
- (RM) ロータメーター

図-15 ろ過実験装置の概要

$\sigma/\zeta_s$  は小さくなるようである。なお、 $\sigma$  の値は 1.6~5.0 mV ぐらいである。また、図-14 はろ材と懸濁粒子の ζ-電位  $\zeta_f$ ,  $\zeta_s$  のそれぞれの測定値の関係を示したものであるが本実験系においては  $\zeta_s/\zeta_f=1.0\sim 1.5$  程度であることがわかる。

b) 界面電気的指標  $\theta$  とろ過効率

ろ過実験の装置の概略を図-15、実験条件を表-1 にそれぞれ示した。従来の研究は模型懸濁粒子としてほ

表-1 実験条件

原水	東北大学水道水にガラス微粉(メディアン径 6.0 μm)を懸濁、濃度は 160~230 mg/l, pH=7.2~8.3, 水温 13.7~24.5°C
注入薬品	硫酸アルミニウム・ピロリン酸ソーダ
攪拌	槽体積 11 l (20×17×32 cm) で滞留時間 8 分, 100/min
ろ材	ガラスビーズ (0.40, 0.55 mm), 砂 (0.54 mm)
ろ速	64, 100, 150, 200 m/d
ろ層厚	平均 51.4 mm
空隙率	平均 37.2%

表-2 ガラス微粉の組成

Ig. loss	0.06%
SiO <sub>2</sub>	74.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.71
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12
K <sub>2</sub> O	0.64
Na <sub>2</sub> O	12.38
CaO	7.21
MgO	3.69

(K 社による)

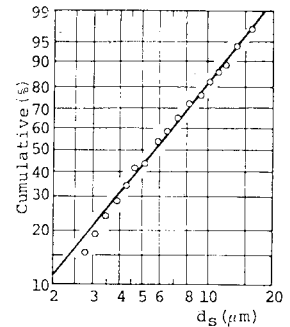


図-16 懸濁粒子の粒子径分布

とんどカオリン粘土が用いられていたが、その大きさ、形状および組成が不明でしかも産地によって性質が著しく異なるので好ましくないとの観点からガラス球の微粉を用いた。これは球形度が良好で不純物が少なく化学的に安定であるなどの利点をもち、その組成は表-2 に示すとおりである。実験に供した試料はガラス微粉を水平流型分級装置で分級したものであって重量基準の粒子径分布を Rosin-Rammler 分布図に示したのが図-16 である。ろ過効率  $A_n$  の実験値は式 (17) で評価した。

$$A_n = \ln \frac{C_i}{C_{on}} \dots \dots \dots (17)$$

$C_i$ : ろ層流入水の懸濁物濃度 (mg/l)

$C_{on}$ : 単粒子ろ層数  $n$  のろ層流出水の懸濁物濃度 (mg/l)

原水のイオン強度は測定の結果  $2.465 \times 10^{-3}$  であり、 $\kappa = 10^{6.21} (1/cm)$  となる。図-17 は  $\kappa = 10^{6.21} (1/cm)$  のときのろ材と懸濁粒子の ζ-電位の小さい方の電位の臨界 ζ-電位  $\zeta_c$  と  $\zeta_f/\zeta_s$  (あるいは  $\zeta_s/\zeta_f$ ) の  $b$  による変化を示したものである。図中の実線は理論値で、点が実験値を示す。図中の  $A_n=0.69, 0.31$  は  $x_0=50\%$ ,  $n=100$  とし、さらにそれぞれ  $\tau\eta=0.050, 0.008$  としたときの式 (16) から計算される  $A_n$  の値である。なお、 $x_0=50\%$  は  $\theta=1.0$  の場合の値であり、 $n=100$  は実験値との比較のための値である。また、この条件の場合  $\tau\eta > 0.05$  では  $A_n=0.69$  と一定値をとり、一方、薬品を添加しない素ろ過でも実験的に  $A_n=0.22\sim 0.36$  程度の

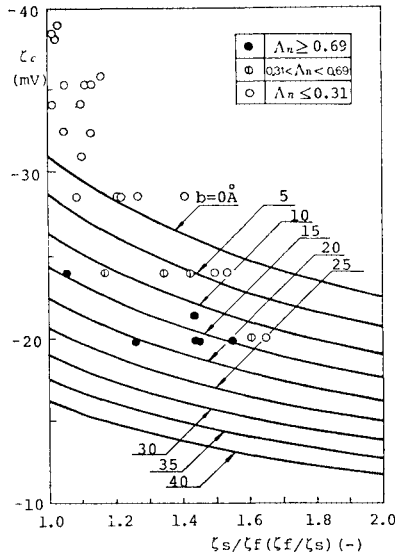


図-17  $\zeta_c$  と  $\zeta_s/\zeta_f$  の関係 ( $\kappa=10^{8.21}(1/\text{cm})$ ,  $\epsilon=80.37$ ,  $A=1 \times 10^{-12}$  erg, ただし,  $\zeta_c$  は  $|\zeta_f|$  と  $|\zeta_s|$  の小さい方の臨界電位)

ろ過効率が得られるのでこれらの  $\Lambda_n$  に対応するものとして式 (16) よりそれぞれ  $\tau\eta=0.05$  と  $0.008$  を選定した。素ろ過の実験結果および理論的検討から  $\Lambda_n$  は  $0.31$  から  $0.69$  の間に存在すべきである。図-17 より,  $b$  が  $5 \text{ \AA}$  より長く,  $15 \text{ \AA}$  より短くないとこのことを満足しない。したがって, ここでは  $b$  を約  $10 \text{ \AA}$  と推定する。そこで,  $b=10 \text{ \AA}$  として, ろ過効率  $\Lambda_n$  と  $\theta$  の関係の理論曲線と実験値をまとめて示したのが図-18 である。横軸は式 (14) で表される  $\theta$  であり, 縦軸は理論値が式 (16), 実験値が式 (17) から計算された  $\Lambda_n$  である。理論値の計算に用いた  $n$  は実験値に基づいて次式から推算した。

$$n \doteq \frac{L}{d_f \cdot \sin \theta} \dots \dots \dots (18)$$

$L$ : ろ層厚 (cm)

ただし,  $\theta$  は次式を満足するろ材層の面角である。

$$p_0 = 1 - \frac{\pi}{6(1 - \cos \theta) \sqrt{1 + 2 \cos \theta}} \dots \dots \dots (19)$$

$p_0$ : ろ過初期のろ層空隙率 (一)

式 (19) は Slichter の模型に基づくもので粒子層の各粒子の中心を結んで作られる平行六面体の3つの面角がすべて等しい場合にのみ適用できる。このような球の理想的充填に近い状態を示すのは摩擦などの作用を無視し得るような大きな球形粒子の場合と考えられている。したがって砂層を考えた場合, ① 形が球ではない, ② 大小の粒子が混合している, ③ 3つの面角が等しいとは限らない, などの問題点はあるが一般的表示が確立されていないためやむを得ず式 (18) および式 (19) により

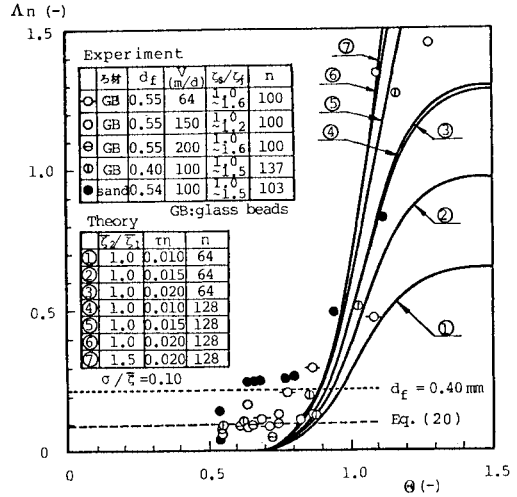


図-18  $\Lambda_n$  と  $\theta$  の関係 ( $d_f$ : mm)

単粒子ろ層数を推算することにした。図-18 を概観すると理論値は,  $\theta=1.0$  付近から急激に大きくなる  $\Lambda_n$  の実験値を大略追従することがわかる。それに対して  $\theta < 0.9$  ではろ過効率が量的にまったく異なっている。ここで,  $\theta \geq 1.0$  を凝集域,  $\theta < 1.0$  を分散域と定義する。分散域では, 凝集条件を満足している粒子の存在割合が 50% 以下であって理論的にはろ過効率はきわめて低いにもかかわらず実験的には  $0.05 \sim 0.25$  のろ過効率を示している。このことは懸濁粒子とろ材の凝集現象以外の付着過程の因子によるものであると考えられる。筆者らは先に凝集剤を添加しない場合の懸濁粒子の粒子径に対するろ過効率の評価式を得た<sup>22)</sup>がそれを変形すると次式のようになる。

$$\Lambda_n = 1.84 \times 10^{-3} L \cdot d_s^{1.30} \dots \dots \dots (20)$$

(ろ速  $V=100 \text{ m/d}$ ,  $d_f=0.55 \text{ mm}$  のとき)

ただし,  $L$ : (cm),  $d_s$ : ( $\mu\text{m}$ )

また, 機械的抑止現象によるろ過効率は  $\Lambda_n \propto d_f^{-5/2} d_s^{3/2}$  といわれているので式 (20) をもとに  $d_f=0.40 \text{ mm}$  の場合を推算して式 (20) とともに 図-18 中に示した。したがって, 凝集条件を満足している粒子の存在割合が比較的低い分散域においては機械的抑止やろ材の形状, 粗度が支配的に作用しているものと考えられる。また, 凝集域のろ過効率は分散域に比してきわめて高く, その意味では  $\theta$  はろ過効率を支配する重要な指標であると考えられる。

#### 4. ろ層内の懸濁物濃度分布

##### (1) ろ層深さ方向の懸濁粒子の濃度変化

ろ層への流入原水濃度を 100 とし, そのうち  $x_0$ (%)



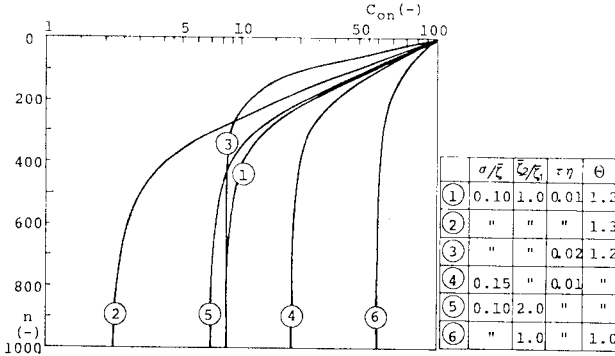


図-19  $C_{on}$  と  $n$  の関係

が凝集条件を満足している場合、単粒子ろ層数  $n$  を通過後の粒子濃度  $C_{on}$  は、

$$C_{on} = x_0(1 - \tau\eta)^n + (100 - x_0) \dots \dots \dots (21)$$

となる。この  $C_{on}$  と  $n$  の関係を  $\sigma/\bar{c}$ ,  $\bar{c}_s/\bar{c}_f$ ,  $\tau\eta$  および  $\theta$  に対して計算した一例が図-19 である。これから得られる知見をまとめると次のようになる。

- ① いずれの条件においてもある単粒子ろ層数  $n$  で一定値に収束する。このことからあるろ層深さにおいて収束値に達していれば、ろ水はその収束値に支配されることになる。
- ② この収束値を支配するものは原水の懸濁粒子の  $\zeta$ -電位分布の標準偏差 ( $\sigma$ )、ろ材と懸濁粒子の平均  $\zeta$ -電位比 ( $\bar{c}_s/\bar{c}_f$ ) および界面電気的指標 ( $\theta$ ) であり、 $\sigma/\bar{c}$  が小さく、 $\bar{c}_s/\bar{c}_f$  (あるいは  $\bar{c}_f/\bar{c}_s$ )、 $\theta$  が大きいほどあるろ層を通過後の濃度は低くなる。なかでも卓越因子は  $\theta$  と  $\sigma/\bar{c}$  である。
- ③ 収束値に至るまでのろ層方向の濃度の変化率を支配するものはろ材と懸濁粒子の接触効率 ( $\eta$ ) と付着効率 ( $\tau$ ) であり、 $\tau\eta$  が大きいほど少ない単粒子ろ層数で収束値に達する。

以上のようにろ層内の懸濁粒子濃度の変化を評価でき

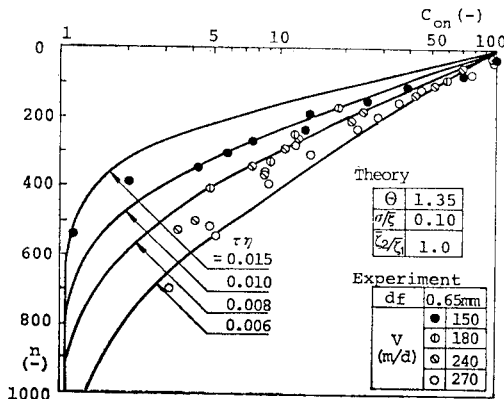
るが、ろ層の有効利用、ろ水水質およびろ過時間の観点から考えると、 $\theta$ ,  $\tau\eta$ ,  $\bar{c}_s/\bar{c}_f$ ,  $\sigma/\bar{c}$  の適当な数値領域が存在し、それらの制御が重要であると思われる。しかし、普通の急速ろ過プロセスで制御できる因子は  $\tau\eta$  のみであると思われ、その意味では前段階である凝集処理後の水質および懸濁粒子の性質がろ過に大きく影響を及ぼすことがわかる。したがって、急速ろ過池を合理的に制御するためには凝集処理もあわせて制御する必要があると考えられる。

(2) 実験的検討

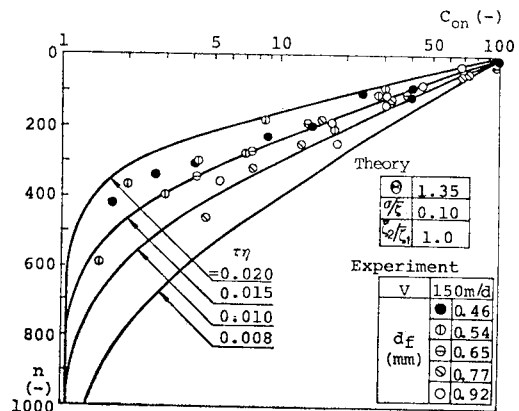
ろ過筒は内径 20.5 cm の透明塩化ビニル製の円筒であり、実験条件は表-3 に示すとおりである。実験結果と式 (13), (14), (18), (19), (21) を用いて計算した値をまとめて示したのが図-20 (a), (b) である。図中、 $\tau\eta$  は今回の実験では直接は求まらないので任意の値を

表-3 実験条件

原水	東北大学水道水にカオリン 100 mg/l を懸濁させたもの
凝集剤	硫酸アルミニウム
凝集剤注入量	Al: 1.58 mg/l
攪拌	100/min, マイクロブロック形式
pH	平均 7.6
アルカリ度	CaCO <sub>3</sub> として 46 mg/l
水温	平均 14°C
ろ材	砂
ろ材径	幾何平均径 0.46, 0.54, 0.65, 0.77, 0.92 mm (均等係数 1.0)
ろ過速度	150, 180, 240, 270 m/d
ろ層空隙率	40~47%
ろ層厚	39~60 cm
制御	流入: 一定水位, 流出: バルブ



(a)



(b)

図-20  $C_{on}$  と  $n$  の関係

示している。実験値に多少のばらつきはあるが、計算値は  $\tau\eta$  を 0.006~0.015 程度の値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、 $\tau\eta$  はろ材径とろ速によって異なり、ろ材径が小さく、ろ速が遅いほど大きな値をとるようである。この結果は、現象的にはろ材径が小さくなると特に  $\eta$  が増大するという考え方とろ速が遅くなると  $\tau$  と  $\eta$  が大きくなるという予想と一致する。また、 $\eta$  に影響を及ぼすと思われるろ層の初期空隙率については 40~47% の範囲内においては顕著には認められなかった。しかし、 $\tau$  と  $\eta$  の支配因子についてはさらに懸濁粒子径およびフロックの強度などが考えられ、一般的な  $\tau$ ,  $\eta$  の定量化は今後に残された課題である。

## 5. 結 論

本研究で得られた結論をまとめると次のようになる。

(1) ろ材と懸濁粒子間に凝集作用が働く粒子間距離は原水のイオン強度に大きく依存し、水処理で扱う水質においては 40~400 Å 程度である。

(2) 凝集の臨界  $\zeta$ -電位を支配するものはイオン強度と Stern-Gouy 層境界面からせん断面までの距離であり、おのおのをパラメーターとして臨界  $\zeta$ -電位を理論的に求めた。

(3) 凝集条件を支配する因子を無次元化して整理することによって界面電氣的指標  $\theta$  を提示し、これとろ過効率を関連づけた。

(4) Stern-Gouy 層境界面からせん断面までの距離は 10 Å 程度と推定され、それをもとにろ過効率と  $\theta$  の関係を検討した結果、凝集域 ( $\theta \geq 1.0$ ) においては理論値は実験的現象を説明した。

(5) 分散領域 ( $\theta < 1.0$ ) におけるろ過機構は凝集現象以外の機械的抑止であり、ろ材の形状や粗度にも関係すると推定した。

(6) 界面電氣的指標  $\theta$  はろ過効率を予想するうえで重要なパラメーターとなることが明らかになった。

(7) ろ層内の懸濁物濃度分布を凝集理論的に求め、濃度の収束値を支配するものは原水の懸濁粒子の  $\zeta$ -電位分布の標準偏差、ろ材と懸濁粒子の平均  $\zeta$ -電位比および界面電氣的指標であり、収束値に至るまでの濃度の変化率を支配するものはろ材と懸濁粒子の接触効率と付着効率であることを示した。

(8) 懸濁粒子のろ層深さ方向の濃度変化の計算値は接触効率  $\eta$  と付着効率  $\tau$  の積  $\tau\eta$  を 0.006~0.015 程度の値と仮定すれば実験的現象を表し得る。ただし、この  $\tau\eta$  はろ材径、ろ速などによって異なる。

以上のことより、総体的に急速ろ過におけるろ過初期

の機構を考えた場合、ろ材と懸濁粒子の凝集現象が卓越機構であり、しかも、その除去特性は比較的ろ過効率の低い分散域を除いてはヘテロ凝集理論で説明ができるものと思われる。今後、分散域のろ過効率も含めた普遍的なる過効率の把握のために検討を重ねるとともに、ろ層内部に懸濁粒子が抑留された後の機構にまで言及していきたいと考えている。

## 【記 号】

- $A$ : Hamaker 定数 (erg)
- $Al$ : アルミニウム濃度 (mg/l)
- $a$ : 粒子半径 (cm)
- $a_1, a_2$ : それぞれ球形粒子 1, 2 の半径 (cm)
- $b$ : Stern-Gouy 層境界面からせん断面までの距離 (Å)
- $C_i$ : ろ層流入水の懸濁粒子濃度 (mg/l)
- $C_{0n}$ : 単粒子ろ層数  $n$  のろ層流出水の懸濁粒子濃度 (mg/l, —)
- $d_1$ : さえぎりの効果によってろ材と懸濁粒子が接触する流線の限界幅 (cm)
- $d_1'$ : さえぎりと重力沈殿の効果によってろ材と懸濁粒子が接触する流線の限界幅 (cm)
- $d_f$ : ろ材径 (cm, mm)
- $d_s$ : 懸濁粒子径 (cm,  $\mu$ m)
- $E$ : ろ過において系に与えられる運動エネルギー (erg)
- $H_0$ : 球形粒子 1, 2 間の距離 (cm)
- $H_{0p}$ : 平板 1, 2 間の距離 (cm)
- $L$ : ろ層厚 (cm)
- $n$ : 単粒子ろ層数 (—)
- $p_0$ : ろ過初期のろ層空隙率 (—)
- $r$ : 粒子の中心から  $\psi_r$  の電位を示す面までの距離 (cm)
- $V$ : ろ速 (m/d)
- $V_A$ : Van der Waals 力によるエネルギー (erg)
- $V_I$ : 電気二重層による相互作用のエネルギー (erg/cm)
- $V_R$ : 球形粒子の非対称電気二重層の相互作用のエネルギー (erg)
- $V_T$ : 合力エネルギー ( $V_T = V_R + V_A$ ) (erg)
- $V_{Tmax}$ : 合力エネルギー  $V_T$  の最大値 (erg)
- $x$ : 臨界  $\zeta$ -電位以下の  $\zeta$ -電位を有している粒子の存在確率 (%)
- $x_0$ : ろ層に流入する原水の  $x$  (%)
- $\alpha$ :  $\alpha = \exp(-\kappa H_0)$  (—)

- $\beta: \beta = 2\psi_1\psi_2 / (\psi_1^2 + \psi_2^2)$  (—)  
 $d$ : 単粒子ろ層のろ過効率 (—)  
 $\delta$ : Stern 層の厚さ (Å)  
 $\epsilon$ : 水の誘電率 (—)  
 $\zeta$ :  $\zeta$ -電位 (mV)  
 $\bar{\zeta}$ : 平均  $\zeta$ -電位 (mV)  
 $\zeta_1, \zeta_2$ : それぞれ粒子 1, 2 の  $\zeta$ -電位 (mV)  
 $\bar{\zeta}_1, \bar{\zeta}_2$ : それぞれ粒子 1, 2 の平均  $\zeta$ -電位 (mV)  
 $\zeta_c$ : 凝集の臨界  $\zeta$ -電位 (mV)  
 $\zeta_f$ : ろ材の平均  $\zeta$ -電位 (mV)  
 $\zeta_s$ : 懸濁粒子の平均  $\zeta$ -電位 (mV)  
 $\eta$ : ろ材と懸濁粒子の接触効率 (—)  
 $\theta$ : 界面電気的指標 (—)  
 $\theta$ : ろ材層の面角 (度)  
 $\kappa$ : イオン雰囲気厚さの逆数 (1/cm)  
 $A_n$ : 単粒子ろ層数  $n$  の場合の全ろ過効率 (—)  
 $\sigma$ : 懸濁粒子の  $\zeta$ -電位分布の標準偏差 (mV)  
 $\tau$ : ろ材に接近した粒子のうち凝集条件を満足している粒子の付着する割合 (—)  
 $\psi$ : Stern-Gouy 層境界面での電位 (mV)  
 $\psi_0$ : 粒子の表面電位 (mV)  
 $\psi_1, \psi_2$ : それぞれ球形粒子 1, 2 の  $\psi$  (mV)  
 $\psi_{1p}, \psi_{2p}$ : それぞれ平板 1, 2 の  $\psi$  (mV)  
 $\psi_r$ : 粒子の中心から  $r$  だけ離れた面の電位 (mV)

## 参 考 文 献

- Ives, K.J.: The Scientific Basis of Filtration, Noordhoff International Pub., Leyden, pp. 183~201, 1975.
- 海老江邦雄: 急速ろ過層における抑留物質の挙動 (I) —懸濁粒子輸送の卓越因子の検討—, 水道協会雑誌, 第 493 号, pp. 25~46, 1975.10.
- 藤田賢二: 急速ろ過工程の数学的表現 (I) —ろ過方程式—, 水道協会雑誌, 第 510 号, pp. 12~29, 1977.3.
- O'Melia, C.R. and W. Stumm: Theory of water filtration, Jour. of AWWA, Vol. 59, pp. 1393~1412, Nov., 1967.
- 海老江邦雄: 急速ろ過層における抑留物質の挙動 (II) —懸濁粒子の抑留型とその推移の検討—, 水道協会雑誌, 第 498 号, pp. 15~37, 1976.3.
- O'Melia, C.R. and D.K. Crapps: Some chemical aspects of rapid sand filtration, Jour. of AWWA, Vol. 56, pp. 1326~1344, Oct., 1964.
- 篠原 紀: ろ層内固液分離現象の解明, 土木学会論文報告集, 第 202 号, pp. 49~57, 1972.6.
- 尾崎博明・北尾高嶺・寺島 泰: ろ材の界面動電位の測定とろ過におよぼす影響, 第 14 回衛生工学研究討論会講演論文集, pp. 52~57, 1978.1.
- Ives, K.J. and J. Gregory: Surface forces in filtration, Proc. Soc. of Water Treatment and Examination, Vol. 15, pp. 93~116, 1966.
- Spielman, L.A. and J.A. Fitzpatrick: Theory for particle collection under London and gravity forces, Jour. of Colloid and Interface Science, Vol. 42, No. 3, pp. 607~623, Mar., 1973.
- Spielman, L.A. and P.M. Kukor: Deposition of non-Brownian particles under colloidal forces, Jour. of Colloid and Interface Science, Vol. 43, No. 1, pp. 51~65, Apr., 1973.
- Fitzpatrick, J.A. and L.A. Spielman: Filtration of aqueous latex suspensions through beds of glass spheres, Jour. of Colloid and Interface Science, Vol. 43, No. 2, pp. 350~369, May, 1973.
- 佐藤敦久・今野 弘: 急速ろ過における付着過程の機構に関する研究, 第 15 回衛生工学研究討論会講演論文集, pp. 158~163, 1979.1.
- Derjaguin, B.V.: A theory of the heterocoagulation, interaction and adhesion of dissimilar particles in solutions of electrolytes, Disc. Faraday Soc., Vol. 18, p. 85, 1954.
- Devereux, O.F. and P.L. de Bruyn: Interaction of Plane Parallel Double Layers, The M.I.T. Press, 1963.
- Hogg, R., T.W. Healy and D.W. Fuerstenau: Mutual coagulation of colloidal dispersions, Trans. Faraday Soc., Vol. 62, pp. 1638~1651, 1966.
- Derjaguin, V.B.: Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV, Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen, Kolloid Zeitschrift, Band 69, Heft 2, s. 155~164, 1934.
- Verwey, E.J.W. and J.Th.G. Overbeek: Theory of Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier Pub. Co., p. 139, 1948.
- Ives, K.J.: The Scientific Basis of Filtration, Noordhoff International Pub., Leyden, p. 78, 1975.
- 丹保憲仁: 水処理における凝集機構の基礎的研究 (I) —理論的考察—, 水道協会雑誌, 第 361 号, pp. 2~10, 1964.10.
- Kruyt, H.R.: Colloid Science (I), Elsevier Pub. Co., Amsterdam, p. 144, 1952.
- 佐藤敦久・今野 弘・佐藤善彦: 初期ろ過係数に影響を与える因子の一考察, 第 33 回土木学会年次学術講演会講演概要集, 第 II 部, pp. 363~364, 1978.9.
- 海老江邦雄: 急速ろ過層における抑留物質の挙動 (III) —一定常ろ過時の剝離とその作用機構の検討—, 水道協会雑誌, 第 507 号, pp. 20~34, 1976.12.
- 久保輝一郎ほか: 粉体—その理論と応用—, 丸善, p. 210, 1962.

(1979.3.28・受付)