

ろ材の界面動電位の測定とそのろ過に
及ぼす影響の評価DETERMINATION OF THE ELECTROKINETIC POTENTIAL OF FILTER
MEDIUM AND ITS EFFECTS ON FILTRATION

寺 島 泰*・尾 崎 博 明**

By Yutaka TERASHIMA and Hiroaki OZAKI

1. 緒 論

清澄ろ過装置の最適設計・制御を目指し、ろ過現象の究明や数学的モデルの提示などに関して従来から数多くの研究がなされている。しかしながら、現象に関する各研究者の主張は必ずしも一致せず、モデル式についても多くの実験定数を含むなど、ろ過理論はまだ十分に究明、体系化されているとはいいがたい。これは、清澄ろ過が多種の因子が複雑に関与する現象であることによるが、こうした現状を打開しようと、現在ではろ層を単に black box として扱うのではなく、ろ層内における懸濁粒子の挙動を重視してろ過機構を解明しようとする研究が数多くなされている。

懸濁粒子の挙動は、間隙流体中および流体からろ材表面への輸送・衝突の機構、付着、ふるいの機構、脱着機構などに依存すると考えられている。しかしまた、ろ過対象の多様性と現象の複雑さのため、卓越因子が特定できる限られた条件下のみを対象に研究が進められている現状であり、特に付着除去機構を支配する懸濁粒子とろ材間の表面力の影響は、いまだ体系的に考慮されるには程遠い問題の一つといえる。

一般的には、その電気的な表面力に関して Stanley¹⁾ も報告しているように、粒子の等電点を含む pH 領域においてろ過効率が最もよいといった現象（粒径は必ずしも関係するものではない）がよく観察される。また O'melia²⁾ は、液相の化学的性質がたとえば粒子表面の界面化学的性質に影響し、その結果、懸濁粒子のろ材による吸着が除去の支配因子となる、と主張している。こうした現象は、懸濁粒子とろ材間の電気二重層相互作用力がろ過効率に大きな影響を及ぼす例といえるが、Jordan³⁾ のように、懸濁粒子径が 1 μ m 以上の場

合にはこの力は他の因子と比較してあまり大きな役割を果たさない、とする報告もあり、定性的にもいまだ統一した見解が示されているわけではない。

Gregory⁴⁾ は電気的表面力に加えて、Mackre⁵⁾ の主張する Van der Waals 力の影響をも考慮し、懸濁粒子とろ材間の相互作用エネルギーとろ過効率とを関連づけることを試み、ポテンシャル障壁が低い場合にろ過はより効率的に進むことを解析的・実験的に示そうとした。しかし、上記の傾向に必ずしも当てはまらない実験結果もあり、また用いたろ材のく電位値の範囲が比較的狭いなど、十分な検証はなされていない。

ろ過現象自体に不明な点が多い現在、実験的な検討・検証は不可欠であるが、ろ材のような粒径の大きな粒子のく電位の測定法がいまだ確立されていないことも、現象解明の大きな障害となっている。

ろ材のく電位の測定法としては通常、電気泳動法と流動電位法が用いられている。前者については O'melia²⁾、篠原⁶⁾らの研究が、後者については Gregory⁴⁾ を始めとする少数の研究があるが、電気泳動法では、電場の影響を受けるうえに、粉碎したろ材を用いる必要があるなど、ろ材表面そのものの電気的性質を的確に測定し得ているとはいいがたい。一方、流動電位法ではこのような欠点がないうえに、系全体の電気的性質を知り、系の平均的なく電位を決定するのに適している。しかしながら、流動電位法による測定例は少なく、若干報告されているものについても、測定条件に統一性を欠いたり、測定条件の明示がない例も多く、研究者による測定値のばらつきも大きい。

以上のような実情にかんがみ、本研究ではまず流動電位法によるろ材のく電位の測定について、測定装置・安定性・再現性、影響因子などの点から実験的に検討を加えるとともに、各種ろ材のく電位を実測し、また化学的処理による電位の制御性を検討する。さらにろ材く電位がろ過効率に及ぼす影響について初期ろ過係数や比

* 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

** 正会員 工修 京都大学助手 工学部衛生工学科

捕集量，あるいはろ過中の ζ 電位の変化をもとにして検討を加えるとともに，ヘテロ凝集理論や統計理論を適用して，影響度のより定量的な評価を試みる．

2. 実験装置と方法

(1) 流動電位法によるろ材の界面動電位 (ζ 電位) の測定

流動電位法は，界面化学の分野では粉体試料の ζ 電位測定に通常よく用いられる方法であるが，測定装置については材質や形状等に関して標準化されたものがあるわけではなく，測定者がおのおの工夫した装置を用いている．

本研究では，測定試料が比較的粒径の粗いろ材であることを考慮し，また本装置をろ層としても用い得ることを条件として装置を製作した．用いた2種の流動電位測定装置の概略を，図-1 (装置A) と図-2 (装置B) に示す．両装置とも内径 30 mm，試料充填部長さ 200 mm の透明アクリル製円筒であり，試料は 200 メッシュのサラネットによって保持した．装置Aと装置Bとは電極部に相違があり，装置Aでは試料充填部の両端から約 10 mm の位置に，流体抵抗力が大きくなるように網状に加工した金電極を取り付け，pH メータと記録計に接続した．一方装置Bの電極部には Ag-AgCl (板状) を用い，これを装置本体から分離して設置し，装置本体とは塩橋 (塩化カリウム寒天ガラス管) によって接続した．流動電位測定装置への通水は定水位槽から重力式で下向流で行い，閉管式マンオメータにより測定した損失水頭のほぼ 100 mm 間隔ごとに流動電位を測定し，次の式 (1) より ζ 電位を算出した．

$$\zeta = 4\pi\eta KE / (DP) \quad \dots\dots\dots (1)$$

上式は実用単位では， $\zeta = 1.45 K \cdot E / P$ (20°C) となる．

ここに， ζ : ゼータ電位 [mV]， E : 流動電位 [mV]， P : 損失水頭 [cm \cdot H₂O]， K : 電気伝導度 [μ U/cm]， η : 粘性係数 [poise]， D : 誘電率 (=80) である．

測定は通常 2.4 NHCl によって洗浄したガラスビーズ (500~590 μ m) を用い，条件は特に明示しない限り，厚さ 150 mm，空隙率 37%，電解質 (KCl) 溶液濃度 5×10^{-4} N，温度 20°C，pH 5.3 とした．またこれらのうち一つの因子のみを変化させて ζ 電位を測定し，各因子の変化が ζ 電位に及ぼす影響を検討するとともに，最適条件下で各種ろ材の ζ 電位を測定した．測定装置は特に明示しない場合装置Aを用いた．

(2) 清澄ろ過実験

実験は，十分に攪拌・混合したカオリン懸濁液を定水位槽からろ過筒へ流下させる方式によった．ろ過筒には直径 30 mm，充填部長さ 50 mm の透明アクリル円筒を用いた．懸濁粒子にはおもに国内A社製のカオリン (カオリンA) を用いるとともに，のちに明示する二，三の例では米国B社製の酸洗したカオリン (カオリンB) を用いたが，ともに粒径の大きい部分を除去するため，その懸濁液を特製ふるい (ステンレス製 600 mesh) によって吸引ろ過した．この操作によりカオリンの粒径はほぼ 20 μ m 以下となった．なおカオリンの粒径はコールターカウンターによって測定した．実験に供した懸濁液は蒸留水に上記のカオリンを添加して約 20 mg/l とし，さらに KCl を，特に明記しない限り 5×10^{-4} N となるように加えて電気伝導度を調整したものとした．また温度は $19 \pm 1^\circ\text{C}$ に制御した．なお，カオリンの ζ 電位を電気泳動法 (KCl 濃度 5×10^{-4} N) で測定したところ，カオリンAは -23.7 mV，カオリンBは -31.1 mV であった．

ろ材には，自然砂やガラスビーズ等のほか，酸洗した砂を界面活性剤やポリマー水溶液 (通常は各 300 mg/

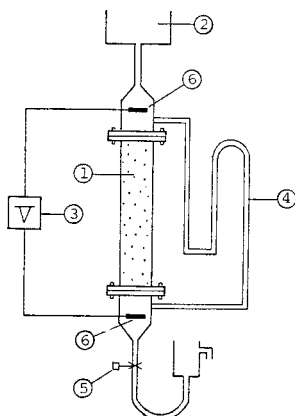


図-1 流動電位測定装置 (装置A)

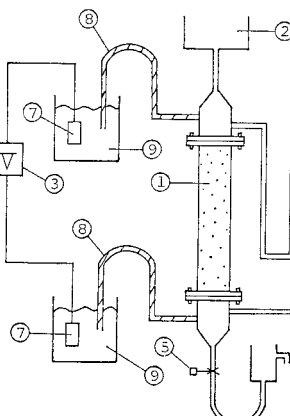


図-2 流動電位測定装置 (装置B)

- ① 試料充填筒
- ② 定水位タンク
- ③ 電位差計
- ④ マノメータ
- ⑤ バルブ
- ⑥ 金電極
- ⑦ Ag-AgCl 電極
- ⑧ 寒天橋
- ⑨ KCl 1 N 溶液

に浸漬し、蒸留水で軽く洗浄したものを用いた。ろ材径は比較的大きくし、ふるい作用等による懸濁粒子の捕捉をできるだけ抑制した。

実験中の測定項目は圧力損失、懸濁粒子の入口濃度 (c_i) と出口濃度 (c_o) であるが、前者は閉管式マンメータにより、後者は積分球式濁度計によって測定した。なお、ろ速は 180 m/day とし、粒径等の実験条件は結果とともに後述する。

(3) ろ過中におけるろ材 ζ 電位の経時変化の測定

ろ過継続中におけるろ材の ζ 電位の測定を行うため、図-2 に示した流動電位測定装置 B をろ過筒として用い、これにカオリン A を含む KCl 溶液 (電導度約 100 $\mu\text{U}/\text{cm}$) を通水した。装置 B では電極が外部電極であるため、装置 A と比較して濁質の影響を受けない利点があり、また AgCl の溶解による汚染も生じない。ろ材には 840~980 μm の砂を用いたが、 ζ 電位の変化幅を大きくして測定を容易にするため、エチレンイミン (カチオン性ポリマー) の 300 mg/l 溶液に浸漬したのち蒸留水で洗浄し、ろ過筒へ充填した。ろ層厚さは 130 mm、空隙率は 45% であった。ろ過実験を開始する直前に KCl 溶液 (電導度約 100 $\mu\text{U}/\text{cm}$) によりろ材の ζ 電位を測定し、この値を ζ 電位の初期値とした。ろ速は、 ζ 電位測定を容易にするため 700 m/d と速くしたが得られる結果の基本的な傾向には差はないと思われる。また測定時には、 ζ 電位の算出と電位差計の零点変動の影響を消去する必要から、ろ速を若干変動させたが、ろ過終了後に清浄水を通水して同様に流速を変動させたところ付着粒子に作用するせん断力の増加に伴うカオリンの流出はほとんどみられず、ろ速変動のカオリン除去率に及ぼす影響は無視できると考えられる。なお、ろ層間隙水は約 4~5 分で完全に置換されることを実験的に確認している。

3. 実験結果と考察

(1) ろ材と ζ 電位測定における影響因子⁷⁾

測定値に影響を及ぼすと思われるいくつかの因子について実験的に検討を加え、次のような結果を得た。なお以下に述べる b), c) については装置 A により検討した。

a) 電 極

式 (1) における η , K をある条件に設定し、A, B 2 種の装置を用いて同一ガラスビーズの流動電位 (E) を測定したところ、図-3 に示すように、いずれの装置においても測定した損失水頭 (P) の範囲では P - E 間に相関係数 0.999 以上のきわめて高い直線性が認められ、

表-1 電極の種類と ζ 電位

ろ 材	ζ 電位 (mV)	
	金電極	塩 橋
ガラスビーズ	-52.5	-54.1
砂 (酸洗い)	-30.5	-33.0

かつ誤差 0~10% 程度と再現性も高く、この直線の傾き (E/P) から式 (1) に基づいて ζ 電位を算出することは十分妥当であった。また表-1 に示すように、電

極の相違による ζ 電位の変化は大幅なものではない。

装置 B のような流動電位測定装置をろ材のような粒径の大きな対象について測定した例は、著者らの知る限り皆無であるが、Ag-AgCl 電極は可逆電極であるため、精度・安定性が優れているうえ流れの影響も受けず、流動電位の経時変化を追跡しやすいという利点を持ち、ろ材流動電位測定装置としては有望である。ただ電極部の製作と取扱いにやや注意を要する点がある。

塩橋は蒸留水 100 g 中に寒天 3 g と所定量の KCl を溶解、加熱後ガラス管に封入して水中で冷却して製作するが、KCl 量の 1~10 g の範囲では、得られた ζ 電位測定値に大きな変化はみられなかった。また塩橋は図-4 に示すように、製作後測定値が数日間是不安定かつ若干低下するため、今回の測定では KCl 量 10 g のものを 20 日間蒸留水中に浸漬したのち使用した。

b) 粒径と充填層厚さ

粒径と充填層厚さは測定中の電解質溶液の流れの状態と密接に関連する。粒径の流動電位に及ぼす影響については、表-2 のように 297 μm ~980 μm の間ではほとんど認められなかった。これは比較的大粒径の場合でも

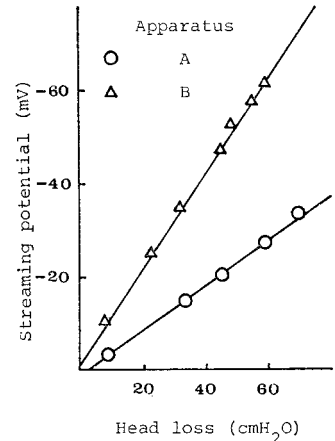


図-3 損失水頭と流動電位

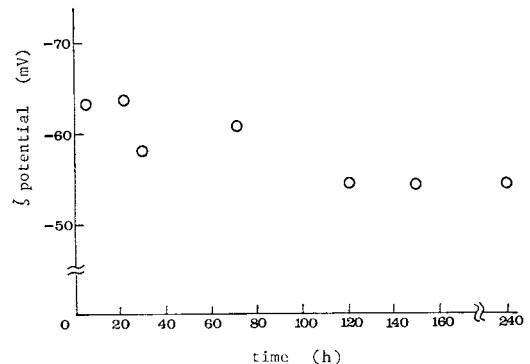


図-4 塩橋作成後の ζ 電位の経時変化

表-2 ろ材の粒径とζ電位

ろ材	粒径 (μm)	ζ電位 (mV)
砂 (酸洗い)	297~420	-30.0
	500~590	-30.5
	840~980	-30.2

R_0 数が 10 以下であり、十分流動電位の測定が可能であったことから、式 (1) の前提である層流という条件にも必ずしも反しないと思われる。

一方、充填層厚さの影響については、酸洗した砂 (500~590 μm) を用いた場合、50 mm 以下では ζ 電位の値が急減したが、50~200 mm では安定した測定値が得られた (図-5)。測定の安定性に変化を生じる厚さは粒径にも関連するが変化の理由としては、充填層厚さが薄くなるに従い、検出する流動電位値を大きくするために流速を速くして測定する必要があり、このため試料が十分に固定されなかったり、砂層間隙流が層流でなくなるなど、式 (1) の適用が困難な条件が生じたことが考えられる。流動電位法の適用限界条件については、用いる電位差計の精度にもよるので、以上の結果のみからは一概にはいえないが、試料が十分に固定されている状況であれば、通常のろ材程度では層流領域から著しくはずれなければ電位差の検出は可能であり、 $P-E$ 間に直線性があればそれほど適用に問題は生じないと考えられる。

e) pH

KCl を含む電解質溶液の伝導度が約 130 μU/cm, pH が 3.6~10 の範囲になるように HCl と KOH とで調整を行い、ζ 電位を測定したところ、図-6 に示す結果を得た。ζ 電位の絶対値は pH の低下とともに減少傾向を示しており、電気泳動法による結果^{9),10)}とも一致する。ろ材に限らず、一般的に粒子の ζ 電位は pH により大きく変化するので、ζ 電位測定においては pH 値にも十分注意する必要がある。

d) 電解質の種類と濃度

3 価までの各種電解質と界面活性剤とを用い、それぞれの濃度 C を変化させてガラスビーズ (500~590 μm)

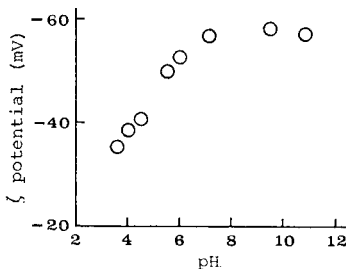


図-6 ζ電位の pH 依存性

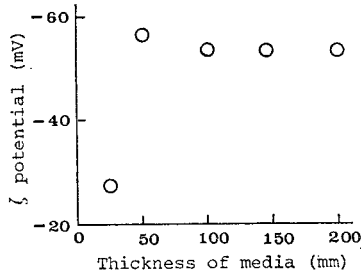


図-5 充填層厚さとζ電位

の ζ 電位を測定したところ、図-7 (装置 A)、図-8 (装置 B) に示すような濃度依存性が認められた。なおガラスビーズは、表面に吸着していると思われるイオン (特に多価イオン) の影響を除去するため、まず 6 NHCl に浸漬、振とうして十分に洗浄し、ついで蒸留水によって再洗浄し、測定に供する電解質溶液に浸漬したのち実験に供した。用いた電解質のうち $K_4P_2O_7$ 溶液の pH は若干高く、 $AlCl_3$ 溶液のそれは低い。前者は HCl によって pH 5.5 に調整したが、後者の場合は溶解度との関連で pH 調整は行わなかった。

図-7、図-8 には一方の装置のみによる測定結果も二、三あるが、装置による測定値の差はほとんど認められなかった。また顕著な傾向としては、電解質の陽イオ

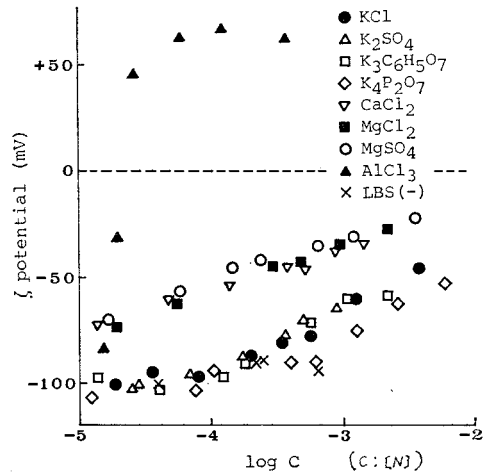


図-7 ガラスビーズの電解質溶液中における ζ電位 (装置 A)

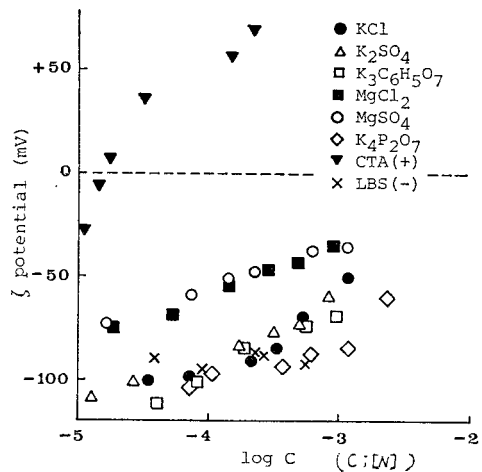


図-8 ガラスビーズの電解質溶液中における ζ電位 (装置 B)

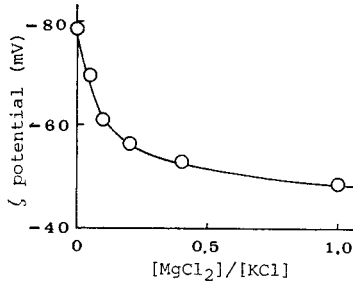


図-9 KCl-MgCl₂ 混合系における ζ 電位

ンの価数が増加するほど ζ 電位はプラス側へ移動しており、同価数（たとえば Mg²⁺, Ca²⁺）では同程度の依存性を示している。これらの結果は負に帯電したガラスビーズへの多価陽イオンの吸着によるものと説明できるが、沈降電位法によるケイ砂の ζ 電位測定においても同傾向を示すことが知られている⁶⁾。図-9 は KCl-MgCl₂ 系 ($K=60 \mu\text{U}/\text{cm}$ 一定) における測定結果である。横軸に MgCl₂ と KCl のモル濃度比をとっており、こうした混合系においては上記の傾向からも推察されるように 2 価イオンを生じる MgCl₂ の割合が大きくなるにつれて ζ 電位はプラス側に移動している。一方、陰イオンについては 図-7, 図-8 をみる限りあまり大きな影響はみられない。例外的に K₄P₂O₇ 溶液中でのガラスビーズの ζ 電位が低下しているが、リン酸イオンは pH 5.5 ではほとんど一価と思われ、価数では説明しがたい。不純物との結合等の可能性もあるが、詳細は不明である。陽イオン性界面活性剤については、Gaudin⁹⁾ らによる石英の流動電位法による詳細な検討があるが、図-8 中の結果もほぼ同様の傾向を示し、ζ 電位は非常に低濃度でプラスへと反転しており、図-7 の AlCl₃ の結果と類似している。それに対して陰イオン性界面活性剤では、高濃度領域において若干 ζ 電位を低下させるにとどまっている。

KCl 等では、ζ 電位は 10⁻⁴ N 以下の濃度領域ではあまり低下せず、10⁻⁴ N 以上ではプラス側へ上昇しているが前者は表面伝導が影響し、後者は電気二重層の拡散層部分の圧縮によると思われる。なお本研究では表面伝導補正は行っていない。

e) 温度

溶液の温度変化はただちに溶液粘度 (式 (1) 中の η) に影響を及ぼす。図-10 は 20°C において測定した ζ 電位値 ζ (20°C) を基準とし、各温度における ζ 電位値 ζ (θ°C) と ζ (20°C) との比を示したものであるが、A, B のいずれの装置においても温度上昇とともに若干減少傾向を示している。温度変化は粘度変化以外に系内における電気特性に対しても影響を及ぼすと思われる

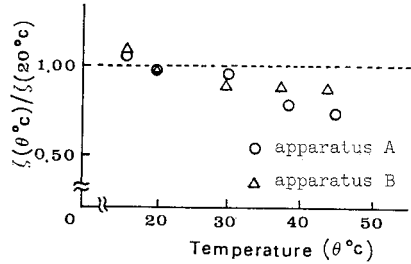


図-10 溶液温度の影響

表-3 各種ろ材の ζ 電位

ろ材	ζ 電位 (mV)		
	本研究	Gregory ¹⁾	Gaudin ⁹⁾
自然砂	-9.4	-17.0	—
酸洗いたした砂	-30.5	-35.5	—
ガラスビーズ	-52.5	-51.5	—
石英砂	-58.9	-70.4	-72
アンストラナイト	-36.6	-32.2	—
備考	KCl 濃度 5 × 10 ⁻⁴ N	値は KCl 濃度約 5 × 10 ⁻⁴ N に近いものを採用	石英砂は酸洗いたしたもの

が、この種の温度依存性については明確にされていない。

(2) 各種ろ材の ζ 電位

前節における測定条件の検討から、測定値の安定性と再現性が最良と思われる次の条件下で各種ろ材の ζ 電位を測定し、表-3 に示す結果を得た。測定条件は、KCl 濃度: 5 × 10⁻⁴ N, 充填層厚さ: 150 mm, ろ材粒径: 500~590 μm, とし、pH は使用した蒸留水の関係から 5.3 となった。また砂の酸洗いは 2.4 NHCl によって十分に行い、ガラスビーズも本溶液により軽く洗浄したが、他のろ材の洗浄は蒸留水のみにより行った。測定装置は ζ 電位が経時変化を示す自然砂の場合は装置 B, 他は装置 A とした。

表-3 において、自然砂の ζ 電位は酸洗いたした砂のそれより高い値を示している。酸洗い後の HCl 溶液中から数十 ppm の Fe, Mn, 等が検出されたことから判断すると、酸洗いににより、ζ 電位をプラス側へ近づける作用があると思われる砂表面の多価金属酸化物、あるいは水酸化物が反応によって洗い出され、その結果、酸洗いたした砂の ζ 電位が低下したものと考えられる。ガラスビーズや石英砂では、このような不純物による汚染は常識的には比較的少ないと思われる、したがって -50 mV 以下という値も妥当な結果といえる。なお前処理方法が異なるため、表-3 のガラスビーズの ζ 電位値は 図-7 の結果と必ずしも一致していない。

流動電位法によるろ材の ζ 電位の測定例は少ないが、表-3 に Gregory らの結果^{1), 9)} をあわせて示した。著者

表-4 酸洗いた砂の前処理による ζ 電位の変化

前処理に用いた物質	ζ 電位 (mV)
なし	-30.5
Cetyltrimethylammonium Chlorid (+) (CTA)	-15.2
Ethyleneimine (+)	+28.0
Polyoxyethylene Lauryl Alcohol Ether (×) (Brije)	-33.1
Laurylbenzen Sulfonic Acid Na Salt (-) (LBS)	-46.0
Lauryldimethyl Betaine (LDB) (±)	-29.2

(+) 陽イオン性 (-) 陰イオン性 (×) 非イオン性 (±) 両性

らの測定値は、Gregory その他の研究者による測定値と比較すると、すべてが一致しているわけではないが、同様試料であってもまったく同一試料でないために生じる差異もあり、定性的傾向には一致を認めるとともに、その大小関係も予想される傾向と合致している。さらに酸洗いた砂に関しては、粉碎したのち湯煎した試料（篠原⁹⁾の方法による)の ζ 電位を $5 \times 10^{-4} N$ の KCl 溶液中において顕微鏡電気泳動法により測定したところ、平均 -47.6 mV の値を得た。流動電位法による値より約 20 mV 低い値となったが、これは粉碎により砂の新しい面が露出し、前記のような砂表面上の不純物による影響が少なくなったためと推察される。

なおろ材の ζ 電位測定値は、装置の違いもさることながら、特にろ材の処理法や、3.(1) で検討した各種測定条件によって大きく左右されることが明らかとなった。したがって当然のことながら、こういった諸条件を無視したり明示しない場合は、測定値の示す意味がきわめてあいまいなものとなることに十分留意しなければならない。

また表-4に酸洗いた砂を各種界面活性剤によって前処理(処理濃度 300 mg/l)した場合の ζ 電位の測定値を示す。陰イオン性界面活性剤で前処理した砂は、前処理しない砂(酸洗いた砂)よりも ζ 電位の値は低下し、一方陽イオン性界面活性剤およびポリマーでは逆に上昇したが、特に後者では強く反転した。前者によって符号が反転するまでに至らなかったのは、砂との吸・脱着力の強弱の関連によるものと推察される。

(3) 各種ろ材のろ過効率

表-3, 4 に示すような種々の ζ 電位をもつろ材を用い、清澄ろ過実験を行った。定量的な比較のために、結果は初期ろ過係数 λ_0 (式 (2)) と比捕集量 σ (式 (3)) とで表わした。

$$\lambda_0 = -(1/L) \ln(c_o/c_i) \dots\dots\dots (2)$$

$$\sigma = (vc_i/L) \int_0^t (1 - c_o/c_i) dt \dots\dots\dots (3)$$

ここに、L:ろ層厚さ、v:ろ速、 c_i, c_o :流入、流出カオリン濃度、t:ろ過継続時間、などである。

なお実験条件や得られた初期ろ過係数 λ_0 の値を 表-

表-5 ろ過実験条件と初期ろ過係数 (λ_0) の値

Run	ろ材の種類	ろ材粒径 (μm)	濁質	λ_0 (1/cm)		
1	自然砂	840 (48%)	カオリン A	0.046		
2	酸洗いた砂			0.028		
3	酸洗いた砂を CTA(+) で前処理			0.089		
4	自然砂を LBS(-) で前処理			0.030		
5	自然砂を Brije(×) で前処理			0.049		
6	酸洗いた砂を Ethyleneimine (+) で前処理			0.108		
7	酸洗いた砂を LDB(±) で前処理			0.028		
8	酸洗いた砂を DSA(-) で前処理			0.026		
9	自然砂			カオリン B	0.089	
10	自然砂				0.008	
11	酸洗いた砂を CTA(+) で前処理				0.004	
12	ガラスビーズ			500 (39%)	カオリン A	0.045
13	石英砂					0.065
14	自然砂					0.027

注) Run 10, 11 の懸濁液にはピロリー酸 Na を添加, () 内記号は表-4 と同じ。ろ材粒径欄の () 内はろ層空隙率。
DSA : Di-Octyl Sulfosuccinic Acid Sodium Salt, CTA 等については 表-4 参照。

5 に一括して示す。また単位面積当たりの懸濁粒子流入量 vc_{it} と比捕集量 σ との関係を 図-11 (Run 1~8), 図-12 (Run 9~11), 図-13 (Run 12~14) に、ろ材の ζ 電位が初期ろ過係数に及ぼす影響を 図-14 に示す。

これらの図表と 表-3, 4 に示す結果をあわせて検討すると、まず全体的にみて、ろ材の ζ 電位がプラス側に大きくなるほど、 σ, λ_0 の値も大きくなっている。これはろ材の ζ 電位が高いほど負に帯電しているカオリンの付着に有利であるためと推定される。ろ材前処理の効果については、両性物質による前処理 (Run 7) では

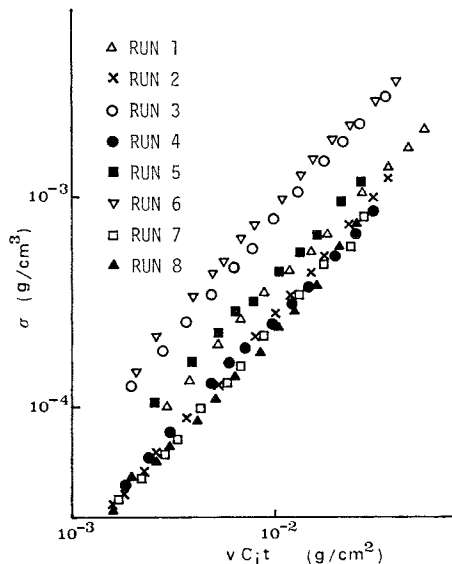


図-11 単位面積当たりの懸濁粒子流入量と比捕集量の関係 (Run 1~8)

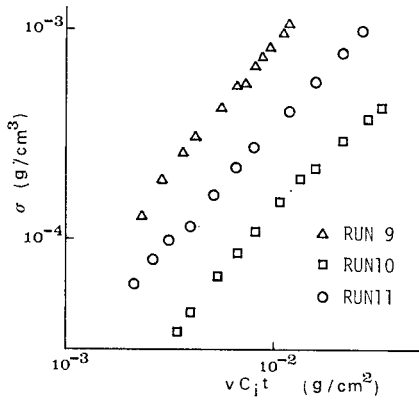


図-12 単位面積当たりの懸濁粒子流入量と比捕集量の関係 (Run 9~11)

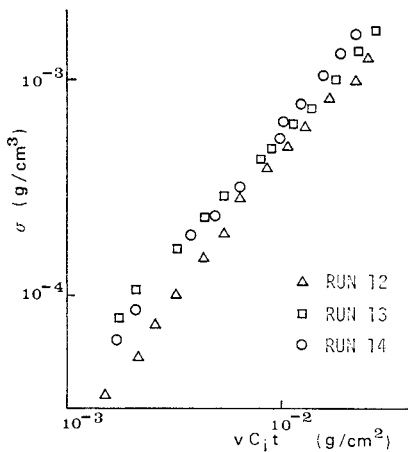


図-13 単位面積当たりの懸濁粒子流入量と比捕集量の関係 (Run 12~14)

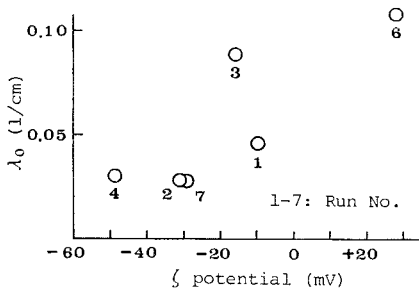


図-14 ろ材の zeta 電位が初期ろ過係数に及ぼす影響

当然のことながら効果が認められない。一方、陰イオン性界面活性剤による酸洗した砂の前処理 (Run 8) では、図-11 の Run 2 と比較してあまり変化が認められないが、自然砂を処理した場合の 図-11 の Run 4 は、未処理の自然砂を用いた Run 1 と比較して σ の値は若干小さくなっている。

またカオリンBの懸濁液に分散剤として作用し得るピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) を添加 (Run

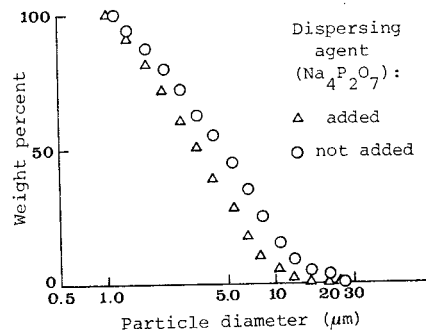


図-15 カオリンの累積分布曲線

10, 11) した場合は、表-5、図-12 のように無添加の場合 (Run 9) と比較して、 λ_0, σ の値はともに極端に低下している。図-15 に示す重量基準の粒度分布曲線をあわせ検討すると、懸濁粒子径がより小さくなったことの影響をかなり受けているものと推察される。

ガラスビーズや石英砂をろ材とした場合についての結果は 図-13 に示したが、zeta 電位のみでは完全には説明できず、未検討の諸因子、たとえば形状や粗度などの物理的な表面性質にも大きく依存することを示している。

(4) ろ過中におけるろ材 zeta 電位の経時変化

懸濁粒子がろ材に付着するのに伴って、ろ層内の状態も変化していく。懸濁粒子とろ材の zeta 電位が異なれば、ろ材の zeta 電位も変化することは当然と思われ、この変化を把握することは付着過程解明の一助になると考えられる。

図-16 に、ろ材の zeta 電位とカオリンの流出率 c_o/c_i の経時変化を示す。本実験におけるろ材は、その zeta 電位をプラスに転換するためにカチオン性ポリマー (エチレンイミン) で前処理したものであるが、図よりろ材の zeta 電位はかなり早い時期に正から負へ反転することが認められ、ろ過初期のカオリン付着性の強さを示している。しかし反転後の zeta 電位変化は緩慢であり、懸濁液中のカオリンとすでにろ材に付着したカオリンとの間に反発力が生じていると推察される。一方、カオリンの流出率の変化から、初期には有効な付着・ろ過が生じているが、時間とともに流出率は増大し、zeta 電位の変化とも

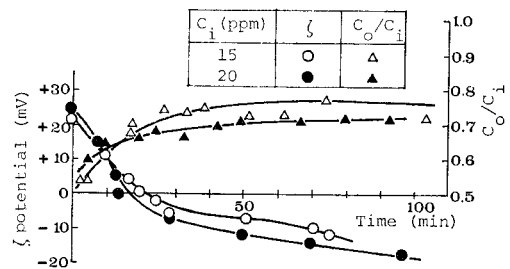


図-16 ろ材の zeta 電位と流出率の経時変化

対応したろ過効率の推移が認められる。以上の結果はろ材の ζ 電位がろ過効率に少なからず関与していることを示し、また 4.(3) の結果をも裏づけている。

(5) ポリマーによる ζ 電位の制御とろ過効率

ろ材を濃度の異なるカチオン性ポリマー（エチレンジミン）溶液に浸漬する方法により、ろ材（酸洗した砂）の ζ 電位を人為的に制御することを試みた。浸漬時間が短い場合、 ζ 電位値はその関数になると思われるため、ろ材は約 1 日間浸漬後、蒸留水によって洗浄した。なお、一度ろ材に付着したポリマーは、容易に脱着しないことが Loganathan ら¹⁰⁾によって報告されている。

浸漬濃度による ζ 電位の変化を 図-17 に示す。 ζ 電位 (ζ , mV) は片対数上で濃度 (C' , ppm) とともにほぼ直線的に増加しており、

$$\zeta = 48.1 \log C' - 37.2 \dots\dots\dots(4)$$

の関係（相関係数 0.993）を得た。このことから、浸漬濃度を変化させることにより、 ζ 電位をかなりの精度で制御できることが明らかとなった。

以上の手法で ζ 電位を制御したろ材とカオリン A ($\zeta = -23.7$ [mV]) とを用い、清澄ろ過実験を行ったところ、図-18 に示すように初期ろ過係数 λ_0 は ζ 電位の増加とともに増加した。同図には、懸濁液中の KCl 濃度を変化させてろ材の ζ 電位を制御した場合の結果もあわせて示しているが、 $\zeta = -45$ mV 前後において、両制御方法による λ_0 値がほぼ同じ値となっており、ろ材

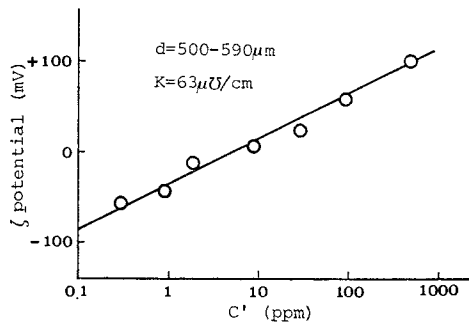


図-17 浸漬濃度と ζ 電位

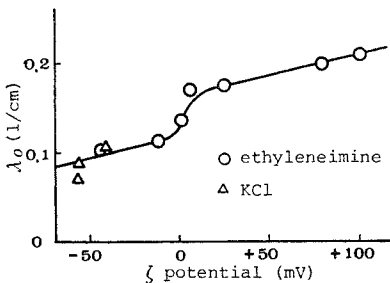


図-18 ろ材の ζ 電位と初期ろ過係数

の ζ 電位の制御が十分なされているとともに、 λ_0 値が上記の ζ 電位の制御方法に左右されていないことを示している。

また 図-18 において、 $\zeta=0$ の近傍（負側）で λ_0 の値が大きく増加していることが注目されるが、このあたりから懸濁粒子とろ材間の付着力が急激に増加するためと推定される。

(6) ヘテロ凝集理論の適用

上述した 3.(5) の結果は、ろ材と懸濁粒子間の凝集現象によるものと考えて、以下ではこの結果にヘテロ凝集理論を適用し、凝集を起こす臨界 ζ 電位を算出することを試みた。

懸濁粒子—ろ材間の電気二重層相互作用エネルギーを表わす式としては、球—球間のそれを用いる場合もあるが解析的に複雑である。したがって、Gregory¹¹⁾はろ材を懸濁粒子との比較で平面と考え、球—平面間の電気二重層相互作用エネルギー V_R を表わす式として次式を提示した。

$$V_R = \frac{128 \pi k T n}{\kappa^2} a r_1 r_2 \ln \{ 1 + \exp(-2 \kappa h) \} \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 k : ボルツマン定数 [erg]

T : 絶対温度 [°K]

a : 粒子半径 [cm]

n : バルク溶液でのイオン濃度（単位体積当たりのイオンの個数）[個/cm³]

h : 粒子—平面間の最近接距離 [cm]

κ : Debye-Hückel パラメーター（電気二重層の厚さの逆数）[1/cm]

$$\kappa = \sqrt{8 \pi n z^2 e^2 / (D k T)} \dots\dots\dots(6)$$

z : イオンの価数

e : 電子の電荷 [1.6×10^{-19} coul.]

D : 誘電率

また r_1, r_2 については

$$r_i = \frac{\exp(\phi_i/2) - 1}{\exp(\phi_i/2) + 1} \quad (i=1, 2) \dots\dots\dots(7)$$

ここで ϕ は界面動電ポテンシャル関数といわれ、

$$\phi_i = z e \psi_{\phi_i} / (k T) \quad (i=1, 2) \dots\dots\dots(8)$$

で与えられる (ψ_{ϕ} : Stern 面での電位。便宜上 $\psi_{\phi} = \zeta$ とする。 i は 1 あるいは 2 の値を与えることにより球と平面の区別を表わす)。

懸濁粒子と比較してろ材を平面に近似することは、ろ過のような系では十分妥当と考えられ、本研究においても V_R として式 (5) を用いることとする。

一方、Van der Waals 力によるエネルギー V_A は、ろ材を同様に平面近似し式 (9) で与えられる¹¹⁾。

$$V_A = -aA / (12 h) \dots\dots\dots(9)$$

A : Hamaker 定数 [erg]

一般に $A > 0$ であることから, $\phi_{s_1} \cdot \phi_{s_2} \leq 0$ のときろ材と懸濁粒子は必ず凝集を起こすので, $\phi_{s_1} \cdot \phi_{s_2} > 0$ の場合が問題となる. この場合のヘテロ凝集を起こす臨界条件は, 全ポテンシャルエネルギー曲線の障壁を考慮すると式 (10), (11) で示される.

$$V_R + V_A = 0 \dots\dots\dots (10)$$

$$d(V_R + V_A)/dh = 0 \dots\dots\dots (11)$$

式 (5), (6) において $k = 1.38 \times 10^{-18}$ erg, $T = 293^\circ\text{K}$, $D = 80$, $n = 6.02 \times 10^{20}$ C (C : イオン濃度, mol/l), $e = 1.60 \times 10^{-19}$ coulomb 等とおき単位換算を行うと, それぞれ

$$V_R = (\alpha/z^2) r_1 r_2 \ln\{1 + \exp(-2\kappa h)\} [\text{erg}] \dots\dots\dots (12)$$

$$(\alpha = 9.11 \times 10^{-6})$$

$$\kappa = z\sqrt{C}/(3.05 \times 10^{-8}) [1/\text{cm}] \dots\dots\dots (13)$$

が得られる. 凝集条件式 (10), (11) に式 (9), (12) および式 (13) を代入すると, 臨界条件は式 (14) で表わされる.

$$r_1 r_2 = 1.90 \times 10^{12} \cdot A z^2 / \overline{C} \dots\dots\dots (14)$$

ただし式 (7), (8) より

$$r_i = \frac{\exp(z\zeta_i/50.6) - 1}{\exp(z\zeta_i/50.6) + 1} \quad (i=1,2) \dots\dots\dots (15)$$

ここで実験条件にあわせて Visser の表¹²⁾より, A (カオリン対砂) $= 2.37 \times 10^{-13}$ [erg], 電解質溶液濃度 5×10^{-4} N とし, いま, ζ_{1c} を凝集を起こす懸濁粒子の臨界 ζ 電位, ζ_{2c} をろ材のそれとすると, 式 (14), (15) より凝集を起こす両臨界 ζ 電位間の関係 ($\zeta_{1c} - \zeta_{2c}$) は図-19 中の実線で示され, 図中の斜線部分が凝集域となる. 本研究では電解質として KCl を用い, $\zeta_{1c} = -23.7$ [mV] という測定値を得ているので, ろ材臨界電位 ζ_{2c} は, $\zeta_{2c} = -4.3$ [mV], 電気二重層の厚さ $1/\kappa$ は 136 \AA と計算される.

一方 図-18 の結果からは, ろ材の ζ 電位がマイナス数 mV の付近から λ_0 値の急激な増加がみられ, 凝集域に入っていると推定されるが, 計算値 ζ_{2c} ともおおよそ一致している. ただし, この結果は, 一定 ζ 電位をもつ特定粒子を対象とした場合の結果にすぎず, ヘテロ凝集理論適用の可否については判断できない.

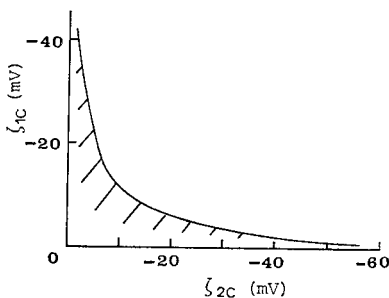


図-19 凝集を起こす臨界 ζ 電位間の関係

(7) ろ材の ζ 電位がろ過効率に及ぼす影響の評価

ろ層内における懸濁粒子の挙動はある種の確率論的性質を有すると推定される. Cleasby ら¹³⁾はこういった立場から, ろ過実験データ曲線と x^2 分布曲線の近似性に基づいて両者を関連づけ, 良好な対応をみた. 本節では Cleasby らの手法に基づき, 新たに影響因子としてろ材の ζ 電位を加えたいえ, ろ過効率に及ぼすろ材の ζ 電位の影響を他の影響因子 (ろ速, ろ材径) との関連においてより定量的に表示することを試みた. 以下にその手法とともに結果を示す. なお, 実験は上記の3つの影響因子のうち一因子のみを変化させ, 他は一定の条件でろ過を行った. ろ速 (v) は $80 \sim 330$ m/day まで6点, ろ材の ζ 電位 (ζ) は $-44.9 \sim +28.3$ mV まで4点選択し, ろ材径 (d) は $420 \sim 500 \mu\text{m}$, $500 \sim 590 \mu\text{m}$, $590 \sim 710 \mu\text{m}$, $710 \sim 840 \mu\text{m}$, $840 \sim 980 \mu\text{m}$, ろ層厚さ 50 mm としたが, 他の条件, 方法等は 2.(2) に記したとおりである. x^2 分布は次式で定義される.

$$f(U) = \frac{U^{\nu/2-1} \exp(-U/2)}{2^{\nu/2} \Gamma(\nu/2)} \dots\dots\dots (16)$$

上式で U は正の任意変数, ν は自由度であり, Γ はガンマ関数を示す. また累積確率は,

$$P_c = \int_0^U f(U) dU \dots\dots\dots (17)$$

で表わされる. ここで, 得られたデータと式 (16), (17) を関連づけるため, 以下のような仮定をする.

$$c_o/c_i = P_c \quad (c_i, c_o: \text{懸濁粒子の入口, 出口濃度})$$

$$t = \nu \quad (t: \text{ろ過継続時間 [h]})$$

次に式 (16), (17) より求めた U と P_c との関係を図-20 に示す. c_o/c_i が実測されると, この図より U の値が定められる. 一例として各 ζ 電位における実測値

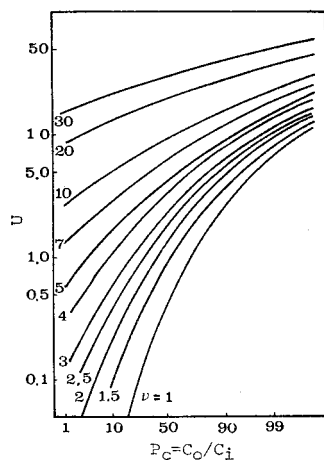


図-20 P_c と U の換算表¹⁴⁾

から $t-U$ の関係をプロットすると, 図-21 に示すような結果を得た. たとえば $U=1$, $U=2$ について 図-22 に示すような等 U 曲線をひくと, その傾きがほぼ等しいことから各 U の値について, $(\zeta + 100)^{-0.93} \cdot t = \text{一定}$ となる. ろ速, 粒径に関しても同様に, 各 U の値について $v^{1.0} \cdot t = \text{一定}$,

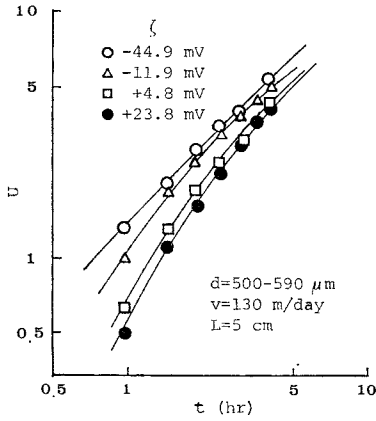


図-21 各ζ電位に対するt-U曲線

$d^{1.3} \cdot t = \text{一定}$, などの関係を得たので,

$$M = v^{1.0} d^{1.3} (\zeta + 100)^{-0.93} t \dots \dots \dots (18)$$

とまとめ、各実測値から両対数上に M と U の値をプロットすると 図-23 のようになる。図中の曲線は得られたデータの平均化ともいえ、この曲線から上記の手法を逆にたどることにより、一定条件下における濁質濃度 c_0 を予測することができるが、参考のためその例を 図-24 に示す。最も合致しない場合で約 10% の差となるが、おおむね良好な対応を示している。

さらに、 ζ と他の操作因子を関連づけるため、たとえば目標水質 c_0/c_i と d を設定すると、図-20 と 図-23

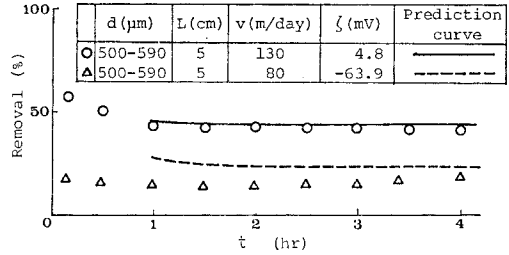


図-24 予想値と実測値の比較

よりそれぞれ U, M が読み取れ、式 (18) より ζ と v の関係が得られるが、その計算結果の例を 図-25 に示す。同様に ζ と d の結果を 図-26 に示す。図-25 を例にとると ζ をある一定値から 4ζ だけ増加させるなら、図中の c_0/c_i の曲線に応じた一定値だけ流速を増加しても、一定の水質 (c_0/c_i) が得られることを示しており、水質が悪くなるほど v の変化幅を大きくとれることがわかる。またその幅も図のとおり決して小さいものではない。

以上のように、 ζ と v など二操作因子間の関係としてこれらがろ過効率に与える影響を、一定条件下での結果ではあるが数式として定量化し得た。その結果、ろ材の ζ 電位も他の操作因子に劣らず重要な因子であることがより明確になった。

4. 結 論

本研究では、清澄ろ過においてろ材の ζ 電位が果たす役割に着目し、その測定法の確立を図り、かつ実測するとともに、ろ材の ζ 電位が主としてカオリン-砂系のろ過効率に及ぼす影響について種々の観点から実験的な検討を加えた結果、以下の知見が得られた。

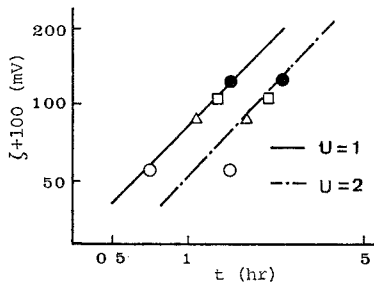


図-22 t-(ζ+100)の等U曲線

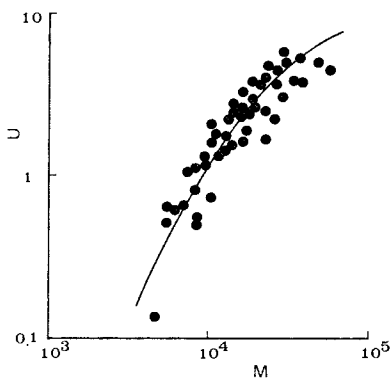


図-23 実測値から求めたM-U曲線

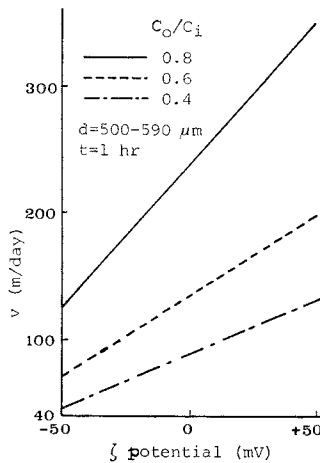


図-25 ζ電位とろ速の関係 (c_0/c_i :一定)

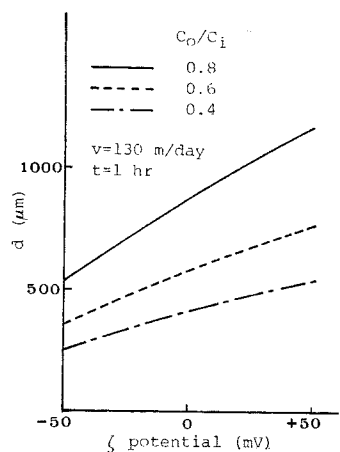


図-26 ζ電位と粒径の関係 (c_0/c_i :一定)

(1) ろ材の ζ 電位の測定には流動電位法が適当であり、本法により、各種ろ材および、砂を薬品処理したものの ζ 電位を実測した結果、安定性と再現性の高い値を得るとともに、それらの値は予想される傾向と一致した。

(2) ろ材の ζ 電位は電解質溶液の pH, 種類, 濃度に強く影響される。一般に ζ 電位値が負の場合, その絶対値は電解質濃度の増加とともに減少し, この傾向は電解質が多価になるほど大きい。特に 3 価では符号が逆転する。

(3) 界面活性剤やポリマーによる処理は砂の ζ 電位を変化させ, 変化の傾向はそれらのイオン性に対応する。特にカチオン性ポリマーの場合, 砂の ζ 電位は比較的高い精度で所定値に人為的に調整することが可能である。

(4) ろ過効率の値は, 用いたろ材の ζ 電位の値から予測される結果とほぼ一致し, ζ 電位が正の値に近づくか反転するほど大きな値となる。

(5) ろ過現象には, ヘテロ凝集理論を適用し得る可能性があるが, 適用の可否とその範囲についてはなお今後検討すべき点が多い。

(6) ろ材の ζ 電位が懸濁粒子の付着につれて経時的に変化することが Ag-AgCl 電極 (塩橋) を用いた実験により明らかになった。今後は通常のろ速におけるより連続的な測定が必要である。

(7) λ^2 分布を用いて, ろ材の ζ 電位, ろ速, 粒径等の操作因子間の関係を求めたところ, 一定条件下において式 (18) を得た。この式からろ材の ζ 電位も他の操作因子に劣らず重要な因子であることが判明した。

(8) ろ過効率はろ材の物理的性質にも依存すると考えられるが適当な指標がなく, 今のところこれに関しては言及し得ない。

上記のようにろ材の ζ 電位がろ過効率に及ぼす影響については, 部分的ではあるが定量的に表示し得た。しかし今後なお, ろ過の全体機構の中で定量的な関連づけを進める必要がある。

最後に, 本研究を進めるにあたり助言を賜った豊橋技術科学大学 北尾高嶺教授, ならびにろ材の ζ 電位測定に関して助言を賜った岡山大学 田里伊佐雄助教授に深謝致します。

記 号

- A : Hamaker 定数 [erg]
 a : 懸濁粒子半径 [cm]
 C : 溶液中のイオン濃度 [mol/l]
 C' : 浸漬濃度 [mg/l]

- c_f : 懸濁粒子流入濃度 [mg/l]
 c_o : 懸濁粒子流出濃度 [mg/l]
 D : 誘電率
 d : ろ材径 [cm]
 E : 流動電位 [mV]
 e : 電子の電荷 [coul.]
 h : 粒子-平面間の最近接距離の 1/2 [cm]
 K : 電気伝導度 [$\mu\Omega/cm$]
 k : ボルツマン定数 [erg]
 L : 充填層厚さ [mm]
 M : 式 (18) で表わされるパラメーター
 n : 溶液単位体積当たりのイオンの個数 [個/cm³]
 P : 損失水頭 [mmH₂O]
 P_c : λ^2 分布における累積確率
 T : 絶対温度 [°K]
 t : ろ過継続時間 [h]
 U : 式 (16) のパラメーター
 V_A : Van der Waals 力によるエネルギー [erg]
 V_R : 電気二重層力によるエネルギー [erg]
 v : ろ速 [m/d]
 z : イオンの価数
 Γ : ガンマ関数
 ζ : ζ 電位 [mV]
 ζ_c : 臨界 ζ 電位 [mV]
 η : 粘性係数 [poise]
 κ : Debye-Hückel パラメーター [1/cm]
 λ_0 : 初期ろ過係数 [1/cm]
 ν : 自由度
 σ : 比捕集量 [g/cm³]
 ϕ : 界面動電ポテンシャル
 ϕ_s : Stern 面での電位 ($\phi_s = \zeta$) [mV]

参 考 文 献

- 1) Stanley, D.R. : Sand Filtration studied with Radio-tracers, Proc. of A.S.C.E., Vol. 81, No. 592, pp. 1~23, January, 1955.
- 2) O'meria, C.R. and D.K. Crapps : Some Chemical Aspects of Rapid Sand Filtration, Jour, AWWA, Vol. 56, No. 10, pp. 1326~1344, October, 1964.
- 3) Jordan, T.A. et al. : Phisico-chemical aspects of deep-bed filtration, Jour. WPCF, Vol. 46, No. 12, pp. 2745~2754, December, 1974.
- 4) Gregory, J. : Molecular Forces and Electrokinetic Effects in Filtration, Ph. D. thesis, Univ. of London, 1964.
- 5) Mackrle, V. and S. Mackrle : Adhesion in Filters, Proc. of A.S.C.E., Vol. 87, No. SA 5, pp. 17~32, September, 1961.
- 6) 篠原 紀 : ろ層内固液分離現象の解明, 土木学会論文報告集, No. 202, pp. 49~57, 1972年6月.
- 7) 尾崎博明・北尾高嶺・寺島 泰 : 戸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年1月.

- 8) Dulin, C.I. and G.A.H. Elton : Determination of Electrokinetic Charge and Potential by the Sedimentation method. Part III. Silica in Some Aqueous Chloride Solutions, Jour. Chem. Soc. London, pp. 1168~1172, 1953.
- 9) Gaudin, A.M. and D.W. Fuerstenau : Quartz Flotation with Cationic Collectors, AIME Trans., Vol. 202, No. 10, pp. 958~962, October, 1955.
- 10) Loganathan,*P. and W.J. Maier : Some Surface Chemical Aspects in Turbidity Removal by Sand Filtration, Jour. AWWA, Vol. 67, No. 6, pp. 336~342, June, 1975.
- 11) Hamaker, H.C. : The London- Van Der Waals Attraction Between Spherioal Particles, Physica, Vol. IV, No. 10, pp. 1058~1072, 1937.
- 12) Visser, J. : On Hamaker Constants : A Comparison Between Hamaker Constants and Lifshitz-Van der Waals Constants, Advan. Colloid Interface Sci., Vol. 3, pp. 331~363, 1972.
- 13) Hsing, K. and J.L. Cleasby : Prediction of Filter Performance, Proc. of A.S.C.E., Vol. 94, No. SA 6, pp. 1043~1068, December, 1968.

(1980.8.7・受付)
