

(23) 急速ろ過における付着過程の機構に関する研究

東北大学工学部

佐藤 敦久

"

○今野 弘

1 はじめに

急速ろ過におけるろ過機構としては、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おり、輸送過程については簡単な理論的計算と実験の結果から各因子の量的な比較が行なわれている。しかし、付着過程の現象として機械的な抑止、接着、凝集、フロック形成などが考えられてはいるもののそれぞれの因子のオーダー的な把握や比較はなされていない。一昨年来、懸濁粒子やろ材などのろ過条件を吟味した上でろ過実験を行なってきたが、その中で機械的抑止によって懸濁粒子が除去されると思われる現象を観察できたもののそれ以上に粒子の界面動電位によって除去効率が著しく支配されるという知見を合わせ得た。¹⁾ このことはろ層内においてろ材と懸濁粒子の間にいわゆる凝集現象が生じているのではないかという推論を抱かせるに十分であった。

そこで、本研究はろ材と懸濁粒子との付着現象を従来のヘテロ凝集理論の援用によって説明しようとする一つの試みであって、その理論的解析と実験的検討の結果、若干の知見を得たので報告する。

II 理論的解析

1. ヘテロ凝集理論の導入

コロイドの安定性に関する問題の基礎として $DLVO$ 理論があるが、これは同種粒子どおしの凝集や分散に関するものであってろ材粒子と懸濁粒子間の凝集を論じるにはヘテロ凝集理論を導入しなければならない。²⁾ *Hogg, Healy & Fuerstenau* は二つの平行な無限の平板を想定し、非対称電気二重層の相互作用のエネルギー V_I を次の式(1)のように求めた。

$$V_I = \frac{\epsilon \kappa}{8\pi} \{ (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) (1 - \coth \kappa H_0) + 2\varphi_1 \varphi_2 \operatorname{cosech} \kappa H_0 \} \quad (1)$$

ϵ ; 水の誘電率 [-] κ ; イオン雰囲気厚さの逆数 [$\frac{1}{cm}$]

φ_1, φ_2 ; 粒子 1、2 の *Stern - Gouy* 境界層での電位 [mV]

H_0 ; 凝集を考えている粒子間の最短距離 [cm]

また、³⁾ *Derjaguin* は二重層の厚さが粒子径に比較して小さい場合、球形粒子の二重層間の相互作用は、平板と考えることができるような各々の無限小の平行環列の寄せ集めであると仮定し、球形粒子の二重層間の相互作用のエネルギー V_R を式(2)のように表わした。

$$V_R = \int_0^\infty 2\pi h V_I dh \quad (h ; \text{平行環のそれぞれの半径 [cm]}) \quad (2)$$

したがって式(1)を式(2)に代入して積分すると

$$V_R = \frac{\epsilon a_1 a_2 (\varphi_1^2 + \varphi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \frac{1 + \exp(-\kappa H_0)}{1 - \exp(-\kappa H_0)} + \ln \{ 1 - \exp(-2\kappa H_0) \} \right] \quad (3)$$

a_1, a_2 ; 凝集を考えている粒子 1、2 の半径 [cm]

一方、凝集の原動力は *Van der Waals* 力と考えられている。これによるエネルギー V_A は同一材質の二つの球の場合、近似値として次式が与えられている。

$$V_A = - \frac{A a_1 a_2}{6H_0(a_1 + a_2)} \quad (A ; \text{Hamaker 定数 [erg]}) \quad (4)$$

同一材質の場合、*Hamaker* 定数 A は常に $A > 0$ になるといわれており、その結果粒子間には必ず引力が作用することになる。

2. 凝集の条件

$A > 0$ の場合、式(3)から $\varphi_1 \varphi_2 \leq 0$ の時には必ず凝集する。したがって $\varphi_1 \varphi_2 > 0$ でその値が異なる場合のみを考える。相互作用のエネルギー V_R と *Van der Waals* 力のエネルギー V_A の粒子間距離 H_o による変化を模式図として示したのが図-1である。合成エネルギー V は図のように斥力を生じる V_{max} が存在するため、このエネルギー障壁を越えないと粒子は凝集しない。そこで、凝集の条件として次のように設定する。

$$\begin{cases} V_R + V_A = 0 \\ \frac{d(V_R + V_A)}{dH_o} = 0 \end{cases} \quad (5a) \quad (5b)$$

よって式(5a)、(5b)から次のようになる。

$$\begin{cases} \left\{ \frac{\varepsilon a_1 a_2}{4(a_1 + a_2)} (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) \left\{ \frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \ln \frac{1 + \exp(-\kappa H_o)}{1 - \exp(-\kappa H_o)} + \ln \{ 1 - \exp(-2\kappa H_o) \} \right\} - \frac{A a_1 a_2}{6 H_o (a_1 + a_2)} \right\} = 0 \\ \frac{\varepsilon \kappa a_1 a_2}{2(a_1 + a_2)} \frac{\exp(-\kappa H_o)}{1 - \exp(-2\kappa H_o)} (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) \left\{ \exp(-\kappa H_o) - \frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \right\} + \frac{A a_1 a_2}{6 H_o^2 (a_1 + a_2)} = 0 \end{cases} \quad (6) \quad (7)$$

このままの形で φ_1 、 φ_2 と κH_o の関係を解析的に解くことは困難なので $0 < \exp(-\kappa H_o) \leq 1$ から式(6)中の自然対数値を *Taylor* 展開して近似し ($\exp(-5\kappa H_o)$ 以下の高次項を無視)、式(6)、(7)をたし合わせて整理すると、

$$\beta = \frac{\frac{\alpha^2}{2} \left(1 + \frac{\alpha^2}{2}\right) + \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \ln \alpha}{\alpha \left(1 + \frac{\alpha^2}{3}\right) + \frac{\alpha}{1 - \alpha^2} \ln \alpha} \quad \begin{cases} \alpha = \exp(-\kappa H_o) \\ \beta = \frac{2\varphi_1 \varphi_2}{\varphi_1^2 + \varphi_2^2} \end{cases} \quad (8)$$

となる。式(8)から得た φ_2/φ_1 と κH_o の関係を示したのが図-2である。図からもし κ が一定であれば φ_2/φ_1 の値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ことがわかる。しかし、一般的には過現象においては φ_2/φ_1 は小さいものと考えられるのでその部分での φ_2/φ_1 と κH_o の関係を図-2の下側に拡大して示した。 $\varphi_2/\varphi_1 = 1.0$ のとき、 $\kappa H_o \cong 1.14$ であり、また、 $\varphi_2/\varphi_1 = 1.0 \sim 3.0$ において $\kappa H_o = 1.14 \sim 1.33$ 程度である。丹保⁴⁾によると水処理において使用する κ の値は大略 $\kappa = 10^{5.5} \sim 10^{6.5} \left[\frac{1}{cm} \right]$ としているので、これを用いて凝集作用の働く粒子間距離を推算して示したのが表-1である。これより $36\text{\AA} \sim 420\text{\AA}$ 程度の粒子間距離であろうと思われる。ろ過現象においてこれらの範囲内に粒子を接近せしめる動力は、いわゆる輸送過程としてのさえぎり (*interception*) や重力沈降などの因子に他ならない。

次に、粒子や電解質の性質と凝集の条件について考えてみたい。前述の式(6)の近似式の中でさらに $\exp(-2\kappa H_o)$ 以下の項も無視する近似をすると式(6)は次のように簡単な形となる。

$$\varepsilon \exp(-\kappa H_o) \varphi_1 \varphi_2 - \frac{A}{6 H_o} = 0 \quad (9)$$

よって、

$$\varphi_1 \varphi_2 = \frac{1}{6\varepsilon} \cdot \frac{\exp(\kappa H_o)}{\kappa H_o} \kappa A \quad (10)$$

$\varphi_2/\varphi_1 < 3$ で式(5a)、(5b)を同時に満足する κH_o は $\kappa H_o = 1.14 \sim 1.33$ であるのでそのときの $\exp(\kappa H_o)/\kappa H_o$ は $2.74 \sim 2.84$ となる。そこで、平均として $\exp(\kappa H_o)/\kappa H_o \cong 2.79$ とおき、定数や単

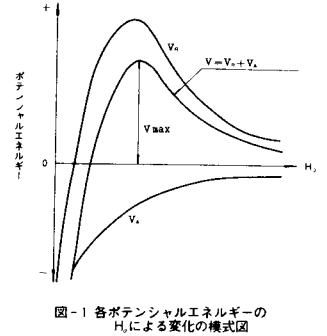


図-1 各ポテンシャルエネルギーの H_o による変化の模式図

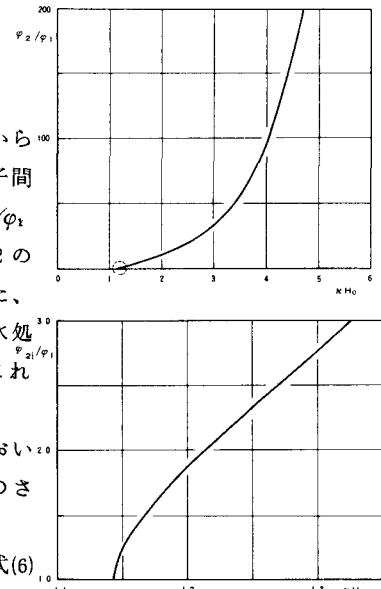


図-2 φ_2/φ_1 と κH_o の関係 (下の図は上の図の 部の拡大図)

表-1 凝集作用の働く粒子間距離の推算

$\kappa \left(\frac{1}{cm} \right)$	$\kappa H_o = 1.14$ のときの H_o	$\kappa H_o = 1.33$ のときの H_o
$10^{5.5}$	$3.6 \times 10^5 \text{ cm}$ 360 $\text{\AA}$	$4.2 \times 10^5 \text{ cm}$ 420 $\text{\AA}$
$10^{6.5}$	36 $\text{\AA}$	42 $\text{\AA}$

位換算値を整理すると、

$$\varphi_1 \varphi_2 = 5.5 \times 10^{14} A Z \sqrt{C} \quad (11)$$

ただし、 Z はイオンの価数〔－〕、 C は電解質のモル濃度〔 $m \text{ mol/l}$ 〕で φ の単位は〔 mV 〕である。
すなわち、電解質条件（ C 、 Z ）が規定されると凝集をおこすための電位は式(11)で与えられることになる。
式(11)に基づき φ_2 、 φ_1 の関係を C をパラメーターにして示したのが図-3である（ $A = 1 \times 10^{-12} \text{ erg}$ 、水温 293 K の場合）。なお、図中に模式的に表示してあるが曲線より左側が凝集域である。また、*Debye-Hückel* の関数を適用して ζ -電位に換算した結果も合わせて図示した（ $\kappa = 10^{6.0} \left[\frac{1}{\text{cm}} \right]$ 、*Stern-Gouy* 境界層からすべり面までの距離を $65 \text{ \AA}^4$ ）とした場合）。

3. ろ過現象の界面電気的指標； θ

前述までの理論によると凝集現象を支配するものは φ_1 、 φ_2 、 A 、 Z 、 C などであることがわかったがこれらを無次元化しそれを θ とおくと、

$$\frac{K R A Z \sqrt{C}}{\varphi_1 \varphi_2} = \theta \quad (\text{ただし、} \varphi_1 \varphi_2 > 0) \quad (12)$$

R ；式(10)中の定数や単位換算値をまとめた値
ここでは、 $5.5 \times 10^{14} \left[(l/m \text{ mol})^{1/2} \right]$

K ；任意の定数〔－〕

となる。この θ を使うと、 $\theta \geq 1.0$ で凝集することになる。
しかし、この考え方は一つの特別な場合であって実際には、次の二点、(1)各粒子毎の電位分布の存在(2)接触および付着効率などを考慮する必要がある。そこで、各々について、(1)懸濁している各粒子毎の電位分布は

$$f(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp \left\{ -\frac{(\varphi - \varphi_m)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (13)$$

（ σ ；標準偏差、 φ_m ；平均の φ ）

で表わされる正規分布を有しており、また、ろ材の ζ -電位はろ層の各粒子について全て同一である。(2)接触効率は、輸送過程のうちのさざぎりと重力沈殿の効果を考え、接触した粒子のうち凝集条件を満足している粒子は必ず凝集付着する。と仮定したときの θ と単粒子ろ層のろ過効率 A との関係は次のようになる。まず、 φ はそれぞれの平均値 φ_m を用いて

$$\theta = K \frac{R A Z \sqrt{C}}{\varphi_{m1} \varphi_{m2}} \quad (14)$$

であり、一方ろ過効率 A はある単粒子ろ層（ろ材径に相当する厚さのろ層）に流入してくる粒子のうち凝集条件を満足している粒子量の割合を x 、接触効率を η とすると、このろ層で除去されるのは ηx となり、結局次式のようになる。

$$A = \ell n \frac{1}{1 - \eta x} \quad (15)$$

この θ と A の関係を $K = 1$ および標準偏差 σ と接触効率 η をパラメーターとして示したのが図-4である。
図をみるとわかるように、 σ が小さい程、 θ に対する A の変化は急激で、それぞれの変化曲線は $\theta = 1.0$ で変曲点を有している。また、接触効率が高くなると A と θ の変化特性は同一であるが A は量的に増加するこ

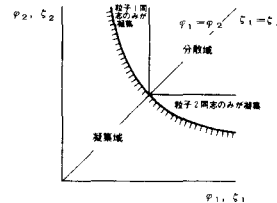
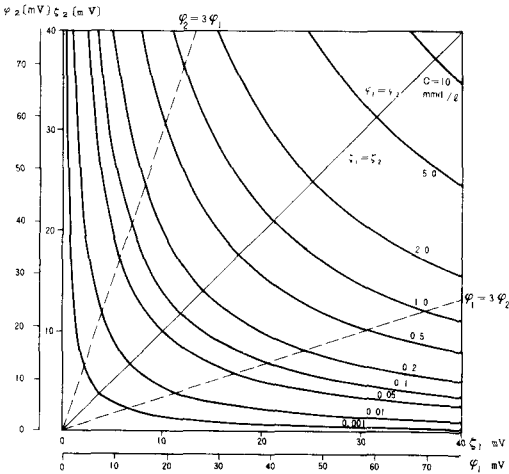


図-3 $\varphi_2(\varphi_1)$ と $\varphi_1(\varphi_2)$ の C による変化
($A=10^{-12} \text{ erg}$ 、 $Z=3$ 、水温 20°C の場合)
(また、 ζ については $\kappa=10^6 \left[\frac{1}{\text{cm}} \right]$ のとき)

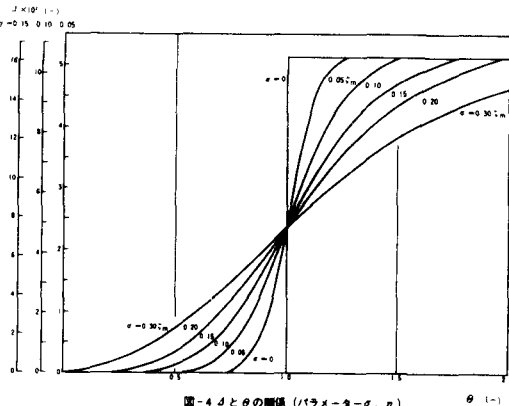


図-4 A と θ の関係 (パラメーター σ 、 η)

とがわかる。

流入懸濁粒子全部が凝集条件を満足している ($x = 1$) とときは、式(15)から

$$\Delta = \ell n \frac{1}{1-\eta} = const \tag{16}$$

となり、 η が一定であればろ過効率は全ての層にわたって一定となる。

一方、第 1 層から第 n 層までの全ろ過効率 An は、ろ層流入前の x を $x = x_0$ とすると

$$An = \ell n \frac{1}{x_0 (1-\eta)^n + (1-x_0)} \tag{17}$$

と表わすことができる。

Ⅲ 実験的検討

1. ろ材の ζ -電位の測定

充填塔は、内径 50 mm、長さ 1,300 mm の透明塩化ビニール製でその中にろ材を厚さ約 1.5 cm に充填した。ろ材の ζ -電位測定のための装置はろ材の上下両端から若干離して設置した網状の白金電極と電位差計として使用した pH メーターおよび記録器から成る。また、圧力損失はマンメーター、電導度は流動電位測定後直ちに電導度計でそれぞれ測定し、 ζ -電位は *Helmholtz-Smoluchowski* の式から算出した。図-5 はろ材の ζ -電位の測定結果の一例を示したものである。予想されたように一般に水中においてはガラスビーズや砂は負に帯電しており、懸濁粒子の ζ -電位とはほぼ同様の变化状況を呈する。

すなわち、硫酸アルミニウムの濃度の増加によって ζ -電位が減少し、ピロリン酸ナトリウムの濃度の増加によって ζ -電位が増大していることがわかる。

2. 懸濁粒子の ζ -電位分布

本実験で使用した懸濁粒子（球形ガラス微粉）の ζ -電位はブリッグスセルを用いて電気泳動法で測定し、その試料は次項で述べるような攪拌槽から急速ろ過実験装置への流入原水である。攪拌条件としては、①攪拌槽体積 約 11 l (20×17×32cm) ②攪拌時間（滞留時間）約 8 分 ③混合割合 濁質原液：薬品原液：希釈水道水 = 1.3：1：6.9 でサンプル数は 108 個である。図-6 は測定結果の一例を示すものであってほぼ正規分布を有していることがわかる。他の条件での測定結果を示したのが表-2 であり、表から今回の条件では平均値に対する標準偏差値の比は小さく、しかもほぼ一定していると考えることができるが一般にこの比は濁質のイオン交換性や攪拌の条件によって異なるものと考えられる。

3. 急速ろ過実験

図-7 に実験装置、表-3 に実験条件をまとめて示した。操作は自然平衡型ろ過で制御し、懸濁物の濃度は孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターでろ過して求め、また懸濁粒子径はアンドレアセンビペット型の大容量のものを試作して測定した。なお、図-8 は懸濁粒子径分布測定結果の一例を *Rosin-Rammler* 分布図に表わしたものである。実験によるろ過効率 A は次式のように

$$A = \ell n \frac{C_i}{C_o} \quad (C_i, C_o, \text{それぞれろ層流入前と流出後の懸濁粒子濃度 } [mg/l]) \tag{18}$$

で評価し、また、理論的ろ過効率 An と比較するため、実験時の単粒子層数 n は、ろ材粒子層の三つの面角

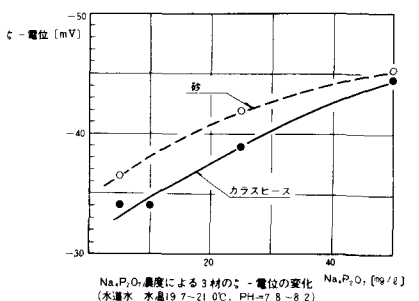
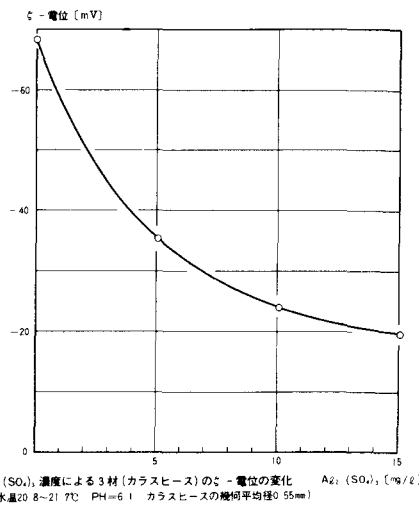


図-5 3材の ζ -電位の測定結果の一例

が等しいと仮定し、次の二式から推算した。

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

$$n = \frac{L}{d_{f_{50}} \cdot \sin \theta} \tag{20}$$

p_o ; ろ層空ゲキ率 [-] , θ ; 面角 [度]

n ; 単粒子層数 [-] , L ; ろ層厚 [cm]

$d_{f_{50}}$; ろ材粒子のメディアン径 [cm]

実験値と理論値をまとめて表わしたのが図-9である。図中、理論値 I の曲線群 ($n=64$) は $\theta=1.0$ で交点 P を有する。この点 P の位置は接触効率 η によって異なる (当然曲線群もそれに伴って変化する) が $\eta>0.07$ ではほぼ一定値に収束するので図は $\eta>0.07$ の場合の I と θ の関係を示し、交点 P の位置のみを η をパラメーターにして示した。一方、実験値は $n=64$ と得られ、また理論曲線との定性的比較のため、 $K=2$ と仮定した θ の値を用いている。

表-2 懸濁粒子の ζ - 電位分布

$Al_2(SO_4)_3$ 注入量	ζ m	σ/ζ m
0 mg/l	39.6 mV	0.0745
5.14	-39.2	0.0834
10.19	-37.4	0.0882
15.45	-35.2	0.0980

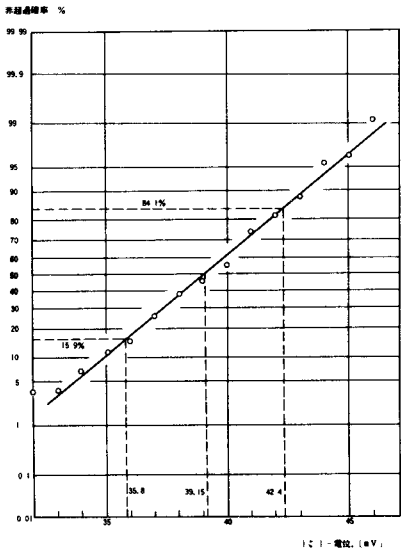


図-6 懸濁粒子の ζ - 電位分布測定結果の一例
($Al_2(SO_4)_3$ 5.14mg/l の場合)

表-3 実験条件

原 水	東北大学水道水にガラス微粉 (メティアン径 $6.0 \mu m$) を懸濁、濃度は $160 \sim 230 mg/l$ PH=7.2~8.3、水温 $13.7 \sim 24.5^\circ C$
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 $112 (20 \times 17 \times 32 cm)$ で 滞留時間 8 分、混合割合は前述と同
3 材	ガラスビーズ ($\phi 40, \phi 55, \phi 88 mm$) 砂 ($\phi 54 mm$)
3 速	63.5, 100, 150, 200 m/d
3 層厚	平均 51.4 mm
空ゲキ率	平均 37.2 %

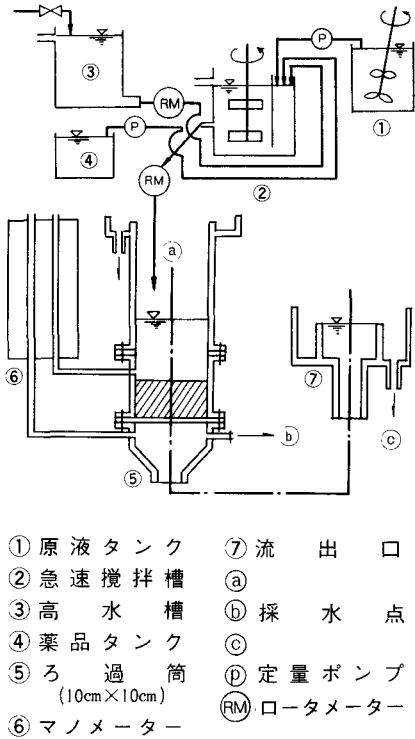


図-7 実験装置の概要

超過確率 [%]

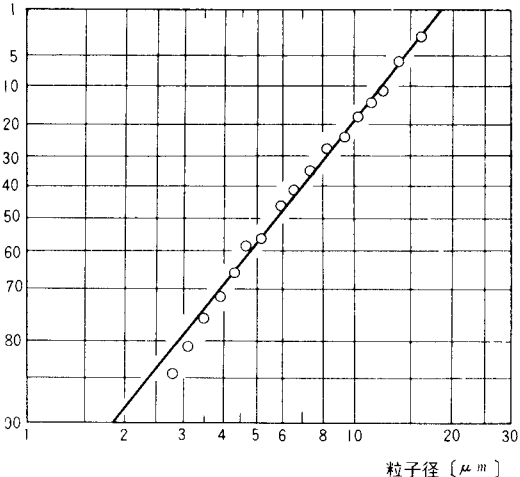


図-8 懸濁粒子の粒子径分布

この任意の定数K（式(12) に表われる）については、

- 1) ϕ を ζ - 電位に換算するときの補正
- 2) 電解質を溶解させた水中でのイオンの状態は溶液の pH などによって著しく異なるが濃度 C としては、投入電解質量を用いていること

- 3) 理論的凝集条件と実際現象での相違などの要素を含んでいるものである。

図-9 を概観すると、比較的 θ の小さい領域においては各条件毎にはほぼ安定したろ過効率を示しており、 θ の変化に対応した挙動はほとんど見うけられない。また、理論的には $A \equiv 0$ 程度であるにもかかわらず実験的には $A = 0.05 \sim 0.25$ 程度のろ過効率を有している。これらのことよりヘテロ凝集による凝集条件を満足していない領域においては凝集条件以外の条件、いわゆるろ速、ろ材径およびろ材の種類など物理的な因子が加味された効果が働いた上に機械的抑止現象によって懸濁粒子が除去されたものと考えられる。一方、 $\theta = 1.0$ 近傍においてはデータのバラツキが目立つが前者の領域と比較してろ過効率は急激に増加しているのが明白である。したがってこの付近の θ の値では凝集条件のわずかな相違によってろ過効率が急変することになり、その意味ではデータのバラツキも首肯しうる。また、この領域における物理的な因子によるろ過効率の差違は顕著には認め難い。

以上、実験値のバラツキを許容すれば結論として次のことが挙げられる。

- 1) ろ層内における懸濁粒子の除去現象は定性的にはヘテロ凝集理論で説明できる。
- 2) 理論的には粒子は分散域にあるにもかかわらず、実験的にはあるろ過効率を有しているが、それらは機械的抑止や他のろ過条件によってある程度説明ができる。ただし、その変化量は凝集域のそれに比べて極めて小さい。
- 3) ろ過効率に影響を与える粒子の界面状態を表わす無次元パラメーターとして θ を提示した。これによりろ過係数 λ_0 は、他の物理的因子と合わせて

$$\lambda_0 = f(\text{物理的因子}) + g(\theta)$$

などと表わせることが類推できる。

IV おわりに

ろ過という多岐にわたる現象をこの程度の話で結論付けられないことは承知の上で展開してきた。今後の問題としては、この種の実験データの集積に因るところが多いが、接触効率や本研究では 100% と考えた付着効率の評価、さらに 1 ケの粒子表面の電位分布や抑留が生じた後の付着などがあげられる。また、粒子間の相互作用が及ぶ距離以上の長さの腕をもった高分子凝集剤などの使用によるろ過効率の評価も今後の課題である。本研究を進めるにあたり難問の一つであったろ材の ζ - 電位測定手法について、京都大学大学院尾崎博明氏から詳細な資料を頂戴した。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 今野・佐藤・佐藤；初期ろ過係数に影響を与える因子の考察、第33回土木学会年講、昭53. 9
- 2) Hogg, Healy & Fuerstenau; *Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions*,
Trans. Faraday Soc., vol.62, p.1638, 1966
- 3) Kruyt; *Colloid Science* (I), Elsevier Pub. Co., 1952, p.257 から引用
- 4) 丹保；水処理における凝集機構の基礎的研究 (I), 水道協会雑誌 46 361, 昭39. 10

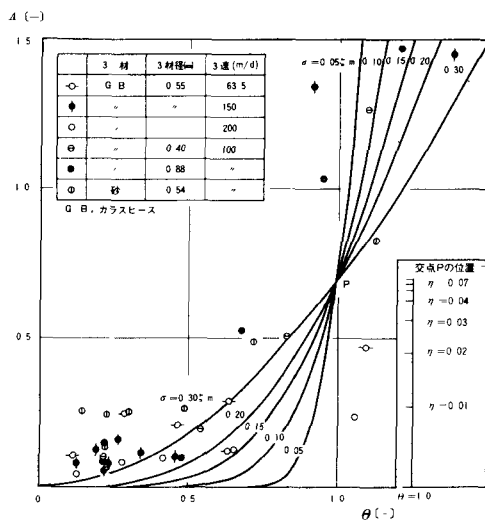


図-9 θ と A の関係 ($n=64$ の場合)