

PDA出力に基づくフロック径解析法

北海道大学工学部 ○松井佳彦 丹保憲仁

1 はじめに

PDA(Photometric Dispersion Analyser)は、図-1に示すように、フローセルを通過する試料水の透過光強度の直流成分と交流変動成分を検出し、その結果から、試水中の懸濁粒子の集塊の程度を知ろうとするものである¹⁾。筆者らは、アルミニウムフロックの性質をPDAの出力に加えフロック粒径を表示する方法を確立したのでここに報告したい。このことにより、凝集剤の注入直後に生成したマイクロフロック径をオンラインで計測することによる時間遅れのない形の凝集の自動制御が可能と考える。

2 フロック径解析法

フローセルで懸濁水の透過光を測定し、凝集により粒子が集塊し個数濃度が減少した場合、平均透過光に対応する直流成分はあまり変化しないが、光路内の平均個数に対する瞬時の存在個数の揺らぎに対応する交流成分の変動は著しく大きくなる。PDAはこの変動の大きさを示す指標として変動成分の2乗平均値(V_{RNS})及びその時の直流成分(V)に対する変動成分の2乗平均値の比 V_{RNS}/V を出力する。

Gregoryは光路内の粒子個数変動をポアソン分布で表現しうるランダム過程と仮定し、巧みな理論解析を行い、粒子群懸濁液のPDA出力、 V 、 V_{RNS} と粒子径、粒子個数濃度の関係について、式(1)、(2)を得ている¹⁾。

$$\ln \frac{V_0}{V} = nL \frac{\pi}{4} \int_0^\infty d^2 f(d) Q(d) dd \quad (1)$$

$$\frac{V_{RNS}}{V} = (nL/A)^{1/2} \frac{\pi}{4} \left\{ \int_0^\infty d^4 f(d) Q(d)^2 dd \right\}^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 V_0 :入射光強度に対応する出力電圧(V)、 V :透過光強度に対応する出力電圧(V)、 V_{RNS} :透過光強度の変動成分に対応する出力電圧の2乗平均値(V)、 n :粒子個数濃度($1/\text{cm}^3$)、 L :セル光路長(cm)、 A :光路断面積(cm^2)、 $Q(d)$:粒子の光散乱係数(-)、 d :粒子径(cm)、 $f(d)$:個数基準正規化フロック径分布関数(-)

式(1)、(2)より、フロック個数濃度は式(3)で表される。

$$n = \frac{1}{LA} \left(\frac{\ln(V_0/V)}{V_{RNS}/V} \right)^2 \frac{\int_0^\infty d^4 f(d) Q(d)^2 dd}{\left\{ \int_0^\infty d^2 f(d) Q(d) dd \right\}^2} \quad (3)$$

したがって、PDAでは粒径分布型とその吸光特性が明らかな場合、粒子の個数濃度が算出可能であり、さらに粒子群全体の体積濃度が知られると式(4)より平均粒径を求め得る。

$$d_v = \left(\frac{6C_v}{\pi n} \right)^{1/3} \quad (4)$$

ここで、 d_v :フロック群の平均体積径(cm)、 C_v :フロック群の総体積濃度(-)

フロック形成過程での粒径変化の評価は、フロック径の分布などの条件に加えて、アルミニウム凝集剤の加水分解生成物とフロックの成長に伴って体積濃度の増加(フロック密度の減少)を考慮しなければならない。フロックの総体積濃度はフロック内の被凝集成分(カオリン)濃度を q_f とすると式(5)で表わされる。

$$C_v = C_a \left(\frac{d_v}{d_a} \right)^3 \frac{1}{q_f} \quad (5)$$

ここで、 C_a :試料水の被凝集成分(カオリン)濃度(g/cm^3)、 d_a :フロック群の平均水中有効重量径(cm)、 q_f :フロック内の被凝集成分(カオリン)濃度

一方、フロック内の物質収支より q_f は式(6)によりフロックの水中有効密度と関連する。

$$\frac{\rho_{o,f}}{q_f} = \frac{\rho_{o,k}}{\rho_k} + \frac{R_{A1T} \rho_{o,a}}{q_a} \quad (6)$$

ここで、 $\rho_f, \rho_{o.k}, \rho_{o.a}$:それぞれフロック、カオリン、水酸化アルミニウムの水中有効密度(g/cm^3)、 ρ_k :カオリンの密度(g/cm^3)、 q_a :水酸化アルミニウム内のアルミニウム濃度(g/cm^3)
フロックの水中有効密度はフロック密度関数(式(7))でフロック径と関係付けられるので²⁾、式(6)を式(5)に代入してフロックの総体積濃度を平均フロック径の関数として表現できる。

$$\rho_{o.f} = a_o d^{-K} \quad (7)$$

$$C_v = \frac{C_a \left(\frac{\rho_{o.k}}{\rho_k} + \frac{R_{aL} \rho_{o.a}}{q_a} \right) \left(\frac{d_v}{d_a} \right)^{3-K} d_v^K}{a_o} \quad (8)$$

ここで、 a_o, K :フロック密度関数の係数($\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-K}$)、(-)

したがって、式(3)、(4)、(8)より、

$$d_n = \left\{ \frac{6C_a LA}{\pi} \frac{\rho_{o.k}/\rho_k + R_{aL} \rho_{o.a}/q_a}{a_o} \left(\frac{V_{RHS}/V}{\ln(V_o/V)} \right)^2 \frac{\left\{ \int_0^\infty d^2 f(d) Q(d) dd \right\}^2}{\int_0^\infty d^4 f(d) Q(d)^2 dd} \right\}^{1/(3-K)} \quad (9)$$

ここで、無次元散乱係数 $Q(d)$ を式(10)のようなフロック径の冪関数で表現することとする。また、フロック粒径分布(体積濃度)を対数正規分布で近似することが可能なことから、分布平均 x 乗径 d_x について式(11)が成立する。

$$Q(d) = ad^{-b} \quad (10)$$

$$d_x = \left(\int_0^\infty d^x f(d) dd \right)^{1/x} = d_{50} \exp(0.5x \ln^2 \sigma_a) \quad (11)$$

ここで、 d_{50} :個数基準の50%粒子径(cm)、 σ_a :個数基準のフロック径分布の幾何標準偏差(体積基準の幾何標準偏差と同じ値)(-)

この時、式(9)を式(12)のように簡単化することが出来る。

$$d_v = K_v \left\{ \frac{6C_a LA}{\pi} \frac{\rho_{o.k}/\rho_k + R_{aL} \rho_{o.a}/q_a}{a_o} \left(\frac{V_{RHS}/V}{\ln(V_o/V)} \right)^2 \right\}^{1/(3-K)} \quad (12)$$

$$\text{ここで、} K_v = \exp \left[\{0.5K - (2-b)^2 / (3-K)\} \ln^2 \sigma_a \right] \quad (13)$$

以上のような手順によって、フロック密度、フロック中の被凝集成分質量濃度を考え、PDAより求められる個数濃度の値と重ね合わせを行うことにより、懸濁フロック群の平均フロック径を求めうる。

3 実験方法の概要

粘土懸濁液と有機着色水を対象とし、凝集剤として硫酸アルミニウムを用い、回分式で凝集・フロック形成試験を行った。粘土系懸濁質として試薬カオリンを、溶解性有機着色水として泥炭地水と、クラフトパルプ廃水を所定の濃度に調整したものを用いた。凝集条件は、ジャーテストとゼータ電位の測定結果を参考にし決定した。凝集pHは粘土系では7、色度系では5と7とし、水温は20℃に設定した。

PDAによる測定と並行して、フロック形成状態を実測評価するため、攪拌槽内とPDA通過直後のフロックを实体顕微鏡を介して写真撮影し、粒径解析を行った。PDAの電圧出力値はAD変換後、パーソナルコンピュータに記録し粒径解析を行った。

4 実験結果と解析

式(12)を運用するに際し、予め粘土及び水酸化アルミニウムの密度に関する項 $\rho_{o.k}/\rho_k, \rho_{o.a}/q_a$ 、フロックの粒径分布型と吸光係数に関する係数 σ_a, b 及びフロック密度関数を知るか定式化する必要がある。前者はビクノメーターやメスフラスコを使用して $\rho_{o.k}/\rho_k=0.63, \rho_{o.a}/q_a=4$ と求められた。フロック径の対数標準偏差、吸光係数に関する式(10)の係数は、ALT比、攪拌強度を変えた実験より1.7、0.5と決定した。

図-2はカオリン濃度50mg/lの原水に対しALT比を0.002~0.2で生成したフロックと、色度20度の原水に対しアルミニウム濃度0.9mg/lで生成したフロック、及びpH7で不溶化したアルミニウムのみのフロックの水中有効密度と、フロック径の関係を両対数紙上でプロットしたものである。フロック密度関数は低ALT比の場合を上限とし、凝集剤の注入率が高くなるに連れアルミニウムのみのフロックの密度に漸近するようである。そこで、式(12)中のフロック密度関数を含む項を次のように近似することとした。

$$d_v = K_v \left\{ \frac{6C_v LA}{\pi} \left(\frac{\rho_{s,K}/\rho_K + R_{ALT} \rho_{s,A}/q_A}{a_{oL}} \right) \left(\frac{V_{RHS}/V}{\rho_n(V_o/V)} \right)^2 \right\}^{1/(3-K)} \quad (14)$$

フロク密度関数の傾きはせいぜい-1~-1.2の範囲で変化することより-1.1に固定する。このとき、ALT比の低い例(ALT比0.005)の密度関数の係数より $a_{oL}=3.98 \times 10^{-4} \text{ (g/cm}^3\text{-}^K\text{)}$ となり、膨潤な色フロク、アルミニウムのみのフロクの係数は $a_{oH}=4.91 \times 10^{-5} \text{ (g/cm}^3\text{-}^K\text{)}$ と求められた(図-2)。

図-3にカオリン濃度50mg/gの懸濁液を、ALT比0.005、ALT比0.02で凝集した際のフロク群の平均径の経時変化を示す。図中の○印、△印はそれぞれ、攪拌槽内及びPDA通過直後のフロクを顕微鏡写真撮影し、その平均体積径を求めた結果であり、実線は式(14)によるPDAの出力からの解析値である。

5 まとめ

PDAを用いて微小フロク径の変化を定量することを可能にした。

与えられた条件で、凝集が進行するか否かについては、従来ジャーテストによる判定をゼータ電位による判断を加えて、結論を一般化するのが最も普通であった。PDA径の変化を用いることによって、凝集・フロク形成過程における粒径の変化を直接的に把握して、極めて容易に凝集の発現の有無を判断でき、現象の普遍的把握と制御への応用がより確実となってくる。ジャーテストなどにおける急速攪拌時の粒径変化が計測できるようになったことから、凝集の初期の計測データを用いて、フロク形成過程を制御するためのセンサーとして用いる可能性がでてきた。

6 参考文献

- 1) J. Gregory; J. Colloid Interface Sci., Vol.105, No. 2, pp.357-371 (1985)
- 2) 丹保憲仁、渡辺義公; , 水道協会雑誌, 第387号, pp.1-9 (昭和42.10)

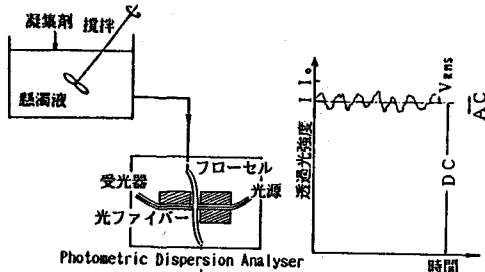


図-1 PDA概略図

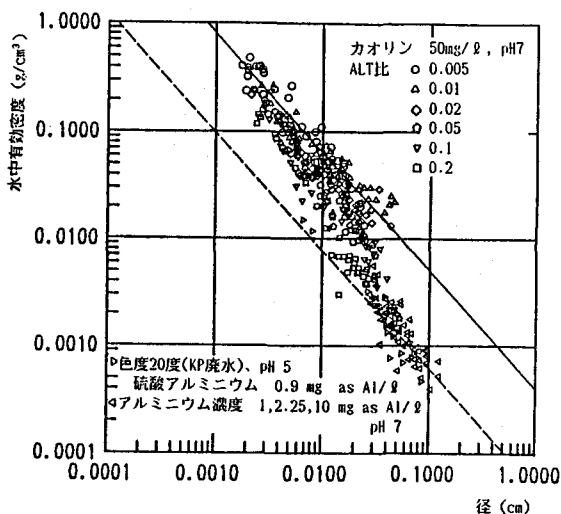


図-2 フロク密度関数

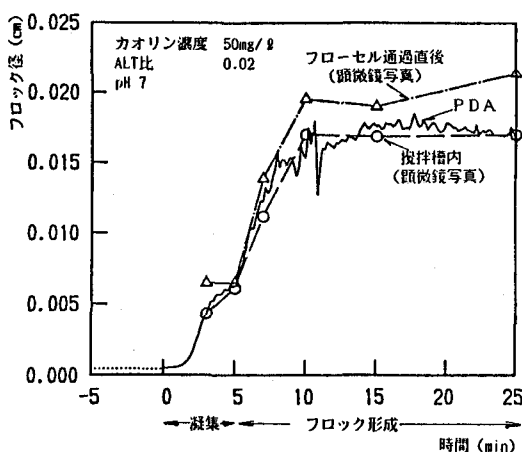
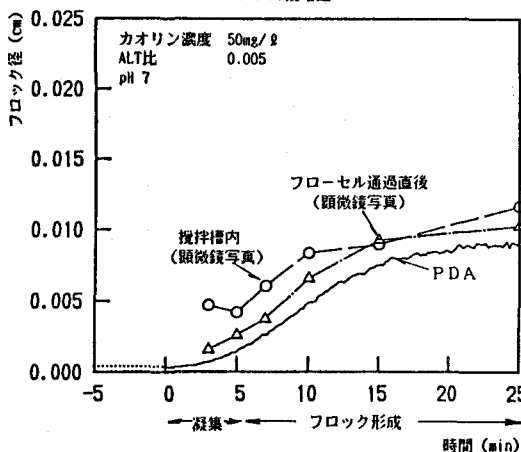


図-3 フロク径の時間変化