16116

界面科学による濾過ケーキの構造と圧力損失の基礎研究

The Characterization of Structures of Cake Layer
Based on Electro-kinetic Phenomena

研究代表者 Research leader: 中村 一穂 Kazuho NAKAMURA

横浜国立大学大学院工学研究院 准教授

Yokohama National University, Graduate School of Engineering, Associate Professor

E-mail: nakamura-kazuho-yt@ynu.ac.jp

抄 録

粒子懸濁液のケーキ濾過における濾過特性は、粒子間間隙を液体が透過する際に生じる圧力損失を反映する。この粒子間間隙の大きさを評価するため、粒子の周囲に形成される電気二重層の厚さを利用した流動電位に基づく間隙サイズ D_{sp} の評価方法の開発を行い、従来の評価指標（動水直径 D_h 、キャピラリー相当径 D_p ）と比較した。粒子径の異なる PMMA 微粒子を用いて形成したケーキの D_{sp} を評価した結果、 D_{sp} は D_h 、 D_p と同様に粒子の平均粒子径 d_{50} が小さくなるのに従い小さくなる傾向があった。 D_{sp} は、ケーキ比抵抗 α_{AV} が大きいときに小さくなる傾向が得られ、ケーキ層中の粒子充填構造の評価に使用できることが分かった。種々の粒子（PMMA 粒子、JIS 粉体（関東ローム、重炭酸カルシウム）、 $PbSO_4$ 、 $Zn(OH)_2$ ）により D_{sp} を評価した結果、その絶対値は D_h 、 D_p に対して $1/4 \sim 1/10$ 程度の値であった。 D_{sp} と同時に評価される表面電荷密度 q_p は粒子の種類に依存し、その絶対値はおよそ 1×10^{-3} から $1 \times 10^{-2} \text{ C/m}^2$ の範囲の値を示した。

ABSTRACT

The performance of cake filtration depends on the pressure drop due to the permeation of liquid through cake layer. The size of gaps between particles in cake layer dominates the pressure drop. In this study a novel characterization method for the size of gaps based on the thickness of electric double layer around particles was developed and the results were compared with conventional methods based on hydraulic diameter D_h and capillary diameter D_p . The effects of size and morphology of particles were studied with PMMA latex particles, JIS powder (KANTO loam, sodium bicarbonate), $PbSO_4$, $Zn(OH)_2$. The specific cake resistance, α_{AV} , decreased with the decrease in the average particle size. D_h and D_p were decreased with the decrease in D_{50} . These results showed the smaller particles will make smaller gaps in cake layer. The D_{sp} could be determined by the analysis of the dependence of streaming potential of cake layer on electric conductivity. D_{sp} showed almost same trends for particles as D_h and D_p while the absolute value of D_{sp} showed $1/6 \sim 1/10$ smaller than D_h and D_p . This result shows the D_{sp} is useful for the characterization of the size of gaps in cake layer.

研究背景と目的

粒子懸濁液のケーキ濾過における濾過特性は、一般的にケーキ重量当たりの透過抵抗を意味するケーキ比抵抗 α_{AV} として評価され、濾過装置の設計などで用いられている^[1]。 α_{AV} はケーキ層の構造に関係なく現象論的に評価できる指標であるが、その本質は液体がケーキ層（粒子充填層）を液体が透過する際に発生する圧力損失である。圧力損失は液体がケーキ層の中の粒子間に形成される微細な間隙を透過する際に主に液体と固体表面間に働くせん断力を反映しており、その大きさは間隙のサイズに大きく依存する。濾過現象の本質的な理解のためには、従来のケーキ層の評価に加えてケーキ層内に形成される粒子間間隙構造の評価が必要となる。

ケーキ層内の粒子間間隙は、多数の微粒子によって形成され、その形成過程、粒子径分布、粒子形状などに依存する複雑な形状を示す。この形状の複雑性のため、粒子間間隙サイズの評価の一般化は難しく、評価結果の理解にも注意が必要となる。空隙率は、ケーキ層の構造の指標として一般的に用いられるが、巨視的な指標でありケーキ層内の空隙のサイズなど微細な構造の評価はできない。ケーキ層を円筒形状のキャピラリーの集合体である毛細管束モデルとした場合は、粒子間間隙のサイズは Hargen-Poiseuille 式に基づきキャピラリー相当径 D_p として表現できる。また、ケーキ層を微粒子の粒子充填層としてモデル化した場合には、粒子間間隙のサイズは Kozeny-Carman 式に基づき平均動水径 D_h として表現できる^[1]。しかしながら、いずれのモデルも理想的な構造を仮定していることや、算出にあたり圧力損失に加えて流路長さや空隙率などの情報も必要となり、その絶対値を議論する際にはモデルの仮定やパラメータの精度なども含めて検討する必要がある。

我々は、水と固体界面に形成される界面動電現象に着目した微細空隙構造の評価法に関する研究に取り組んできた。これまでに、精密濾過膜や限外ろ過膜の細孔径を膜間に観測される流

動電位から決定する方法や測定用の溶液の開発などを行った^{[2]-[4]}。本研究では、粒子の周囲に形成される電気二重層の厚さを利用した粒子間隙の大きさの評価を行い、従来の評価指標との比較を行った。対象微粒子として、球形の PMMA 微粒子、また、JIS 粉体（関東ローム、重炭酸カルシウム）、反応晶析により作成した PbSO_4 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を用いて、表面電荷密度の影響を検討した。

研究方法

1. 実験

図 1 に濾過ケーキの流動電位を測定するための装置の概略図を示す。メンブレンホルダーは別の濾過装置で予めフィルター上にケーキ層を形成させた後に装置に設置した。ケーキ層を測定液（KCl 水溶液）が透過する際に観察される圧力損失と電位差を測定し、流動電位（＝電位差／圧力差）を算出した。様々な KCl 濃度にて流動電位の測定を行い、流動電位の電気伝導度依存性を評価した。

ケーキ層を形成する粒子として、球形の PMMA（ポリメタクリル酸メチル）粒子（粒子径 $0.15\text{--}0.8\ \mu\text{m}$ ）、JIS 粉体（関東ローム、重炭酸カルシウム）、反応晶析により作成した無機結晶粒子（ PbSO_4 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ）を使用した。ケー

Fig. 1 Experimental set-up, 1. compressed air, 2. pressure controller, 3. KCl solution, 4. Pump, 5. Feed tank, 6. Pre-filter, 7. pressure sensor, 8. electric conductance cell, 9. digital multi-meter, 10. filter holder, 11. platina back electrodes, 12. electric balance.

ク層の空隙率 ε はケーキ層の高さとケーキの重量および密度から計算した。フィルターは、セルロース混合エステル製の精密ろ過膜（MF-Millipore）を使用した。対象とする粒子に応じて、細孔径 $0.1\ \mu\text{m}$, $0.22\ \mu\text{m}$, $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターを使用した。

2. 解析

流動電位は膜間差圧 ΔP_{TM} と膜間電位圧 ΔE_{TM} から次式で定義される。

$$SP = \frac{\Delta E_{\text{TM}}}{\Delta P_{\text{TM}}} \quad (1)$$

SP は、圧力損失場としてキャピラリー形状を仮定したときに固体表面の電荷密度 q_p とキャピラリーの半径 r_p の間に次の関係があることが知られている^[5]。

$$SP = \frac{q_p}{\lambda_{\text{eff}} \kappa \mu} \frac{I_2(\kappa r_p)}{I_1(\kappa r_p)} \quad (2)$$

ここで、 I_i : i 次の第一種修正ベッセル関数、 κ^{-1} : デバイ長、 λ_{eff} : 細孔内の有効な電気伝導度、 μ は粘度である。この式による解析では、1つの SP の値を説明する D_{sp} と表面電荷密度 q_p の組み合わせは一義的には決定できない。本研究では SP と電気伝導度の関係が特徴的なカーブを示すことに着目し、 SP の電気伝導度依存性を詳細に測定し、その結果を式 (2) に基づき解析することによりフィッティングパラメータとして粒子間間隙 D_{sp} ($=2r_p$) と q_p を同時に決定した。

研 究 成 果

1. D_{sp} によるケーキ層内の間隙の評価

図2にケーキ層の SP に及ぼす電気伝導度の影響の典型例として、PMMA 粒子（MP1600, MP1000, MP1451, MP2701）の測定結果を示す。 SP は、粒子の粒子径や電荷状態の違いを反映し、その絶対値は電気伝導度が大きくなるに従い小さくなる傾向を示した。この曲線を式 (2)

Fig. 2 Typical results of the relationship between streaming potential and conductivity.

でフィッティングした結果、電気伝導度が高い領域では実験結果とよく一致させることができ、フィッティングパラメータとして r_p と q_p を決定することが分かった。低電気伝導率の領域では、粒子間空隙内での電気二重層の重なりなどの影響で式 (2) の適応外となったと考えられ、解析の対象外とした。他の微粒子で形成したケーキ層でも高電気伝導度の領域では同様に測定と解析を行うことができ、得られたフィッティングパラメータより各ケーキ層の粒子間間隙 D_{sp} を決定した。

表1に流動電位法により決定した D_{sp} を、平均粒子径 d_{50} 、ケーキ比抵抗 α_{AV} 、空隙率 ε 、キャピラリー相当径 D_p 、平均動水径 D_h 、 q_p と合わせて示した。濾過性の指標である α_{AV} は粒子径が小さくなるほど大きくなる傾向を示し、粒子径が小さいほど圧力損失の大きな難濾過性のケーキとなることがわかった。 D_{sp} は粒子径が小さい粒子ほど小さく評価される傾向にあり、粒子径が小さいほどケーキ内の粒子間間隙は小さくなることを反映したものと考えられる。また、既存の評価方法である D_p および D_h でも同様の傾向が得られたことから、 D_{sp} が粒子間の間隙のサイズの指標として用いることが分かった。しかしながら D_{sp} の値は D_h , D_p に対して $1/6 \sim 1/10$ 程度の値を示し、その絶対値は大きく異なることが分かった。この差異は各モデルの仮定を反映しているものと

Table 1 Relationship between D_{sp}/q_p of each particle and particle properties and cake characteristics.

粒子名		素材	形状	d_{50} [μm]	α_{AV} [m/kg]	ε [-]	D_h [nm]	D_p [nm]	q_p [C/m ²]	D_{sp} [nm]
PMMA 粒子	MP1600	PMMA	球形	0.80	4.2×10^{12}	0.29	173	109	-1.9×10^{-2}	30.8
	MP1000	PMMA		0.40	1.1×10^{13}	0.36	130	82	-2.3×10^{-2}	18.4
	MP2701	表面改質 PMMA		0.40	6.2×10^{12}	0.41	185	117	$+1.8 \times 10^{-2}$	30.2
	MP1451	C ₅ H ₈ O ₂		0.15	2.0×10^{13}	0.47	104	65	-2.0×10^{-2}	16.4
関東ローム	JIS8 種	SiO ₂ や Al ₂ O ₃	不規則	8.2	5.4×10^{11}	0.57	329	208	-2.8×10^{-3}	42.6
	JIS11 種			4.3	7.9×10^{11}	0.49	313	198	-4.2×10^{-3}	29.6
重質炭酸 カルシウム	JIS16 種	CaCO ₃	不規則	6.1	1.5×10^{11}	0.44	915	579	$+5.0 \times 10^{-3}$	21.4
	JIS17 種			3.2	2.4×10^{11}	0.48	712	451	$+7.3 \times 10^{-3}$	14.2
PbSO ₄ （反応晶析）		PbSO ₄	針状	7.8	1.8×10^{11}	0.63	881	557	$+4.4 \times 10^{-3}$	28.8
				10.6	7.2×10^{10}	0.66	1516	960	$+5.8 \times 10^{-3}$	36.6
				11.7	6.7×10^{10}	0.69	1638	1037	$+5.4 \times 10^{-3}$	39.4
Zn(OH) ₂ （中和沈殿）		Zn(OH) ₂	ゲル状	10.3	8.4×10^{12}	—	—	—	$+4.8 \times 10^{-3}$	6.6

考えられるが、 D_{sp} は粒子間間隙の相対的な評価指標としては有用であることが示された。

2. 各粒子の表面電荷密度評価

本研究では、 SP の電気伝導度依存性を式 (2) により解析することにより、粒子間間隙 D_{sp} ($=2r_p$) と q_p を同時に決定した。 D_{sp} は粒子の充填状態に依存する値であるが、 q_p は、水溶液と接する固体表面は解離基やイオンの吸着などにより生じる電荷に依存し、基本的にはケーキ層の粒子充填構造には依存しない物性値と考えられる。 q_p を予め求めておけば、1つの SP の値から式 (2) を用いて1つの D_{sp} の値が決定できるため、より簡易に D_{sp} を求めることができる。そこで、様々な物質の微粒子について PMMA 粒子の場合と同様に測定および解析を行い、 q_p に及ぼす影響を検討した。

測定した各微粒子の q_p の値を表 1 に示した。各粒子の q_p の絶対値は、およそ 1×10^{-3} から 1×10^{-2} C/m² の範囲の値を示した。 q_p の符号は、粒子の電荷を反映し、プラスチャージの PMMA 粒子 (MP2701)、重炭酸カルシウム (JIS16 種, 17 種)、硫酸鉛、水酸化亜鉛が正の値、それ以外の粒子は負の値を示した。粒子径が q_p

に及ぼす影響は、負電荷の PMMA 粒子の場合では q_p は $-2.1 \pm 0.2 \times 10^{-2}$ C/m² の値で CV 約 10% の範囲であり、粒子径に対する傾向はなかった。

3. まとめ

- (1) 濾過ケーキ層に対して流動電位に基づく間隙サイズ D_{sp} の評価方法の開発を行った。 D_{sp} は、動水直径 D_h 、キャピラリー相当径 D_p と同様にケーキ比抵抗 α_{AV} が大きいときに小さくなる傾向を示し、ケーキ層中の粒子充填構造の評価に使用できることが分かった。
- (2) 種々の粒子 (PMMA 粒子, JIS 粉体 (関東ローム, 重炭酸カルシウム), PbSO₄, Zn(OH)₂) により D_{sp} を評価した結果その絶対値は D_h , D_p に対して 1/4 ~ 1/10 程度の値であった。
- (3) 粒子の表面電荷密度 q_p は粒子の種類に依存し、その絶対値はおよそ 1×10^{-3} から 1×10^{-2} C/m² の範囲の値であった。

参考文献

- [1] 杉本 泰治, 濾過—メカニズムと濾材・濾過助剤, 地人書館, ISBN4-8052-0421-4.
- [2] Nakamura K., Application of electrical phenomena in membranes and membrane separation processes, in: Hiroyuki Ohshima (Ed.), *Electrical Phenomena at Interfaces and Biointerfaces: Fundamentals and Applications in Nano-, Bio-, and Environmental Sciences*, Wiley, 2012, pp. 599–616.
- [3] 中村 一穂, 流動電位測定による多孔質膜評価の展開, 膜, 38 (2013) 25–30. DOI: 10.5360/membrane.38.25
- [4] 中村 一穂, 膜ファウリングと膜面における現象, 膜, 39 (2014) 28–34. DOI: 10.5360/membrane.39.28
- [5] Newman J.S., Thomas-Alyea K.E., *Electrochemical Systems*, John Wiley & Sons, Prentice-Hall, 1991.

外部発表成果

論文発表

1. Nakamura K., Nakamura J., Matsumoto K., Filtration and backwashing behaviors of the deep bed filtration using long length polypropylene fiber filter media, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 94 (2019) 31–36. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.01.011
2. 中村 一穂, 高岸 太一, 炭酸カルシウムの反応晶析における溶液のイオン組成とゼータ電位の変化, 化学工学論文集, 44 (2018) 29–34. DOI: 10.1252/kakoronbunshu.44.29
1. Nakamura K., “Application of electrokinetic phenomena in membrane separation processes”, ELKIN2017 (Dresden, Germany, Sept 11).
2. Nakamura K., “Challenges of water infrastructure against changes in circumstance and demand in Japan”, VACI2018 (Hanoi, Vietnam, March 4).

口頭ポスター発表