ガラス粒子充填層によるA重油－水エマルジョンの分離実験に関する一考察[†]

三分一政男・中倉英雄・大佐々邦久・藤田克明*

山口大学工学部 化学工学科^{††}

工場や船舶から排出される含油廃水のうち、油滴径が数ミクロン以下の安定なエマルジョン系の場合には、比重差を利用した従来の処理方法ではその高度分離が困難とされている。これらの系に対しては、充填層の適用が有効とされ、繊維状マット^{1,7,8)}や粒子充填層^{5,6,9)}など種々の充填物によるエマルジョンの分離が既に報告されている。しかし、油滴の分離過程における充填層内部の捕集・分離機構についての検討はほとんど見られないようである。本報では、A重油－水エマルジョンを粒子充填層に通過させた場合の油滴の捕捉・合一機構に及ぼす流速、充填粒子径等の影響について実験を行った。さらに、清澄汙過理論^{3,4,10)}に基づいた分離・合一の数式モデルを提案し、油滴の分離機構について検討した。

1. 実験装置および方法

装置の概要をFig. 1に示した。所定量のA重油と水（素焼円筒汙過器で汙過した水道水）をミキサーおよび超音波破碎器にかけて微粒化し、均質なエマルジョン原液を作成し、これを上部タンク内の約60 lの水にポンプ循環法により分散させて試料とした。ステンレス製円筒汙過器にガラス粒子（体面積平均径 $D=136, 175, 335 \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差 $\sigma_g=1.1$ ）を充填し、これにエマルジョン（体面積平均油滴径 $d=2.2 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_g=1.3$ ）を一定速度で透過した。汙液中の油分濃度は一定時間毎に汙液をサンプリングし、四塩化炭素で油分を抽出した後、分光光度計で吸光度を測定して算出した。合一した油滴が流出し始めて以降は、全油分（合一油滴＋未合一エマルジョン）濃度 C_T の測定のほかに分液ロートに汙液を採取し、4分間静置後、自然浮上させた合一油滴（ストークス径で $100 \mu\text{m}$ 以上の油滴に相当）と未合一エマルジョン（約 $2.2 \mu\text{m}$ の油滴が主体）濃度 C_E とに分離してそれぞれの油分濃度を測定した。

2. 実験結果および考察

2.1 油滴の捕捉・合一過程

Fig. 2に、粒子径 $D=136 \mu\text{m}$ の充填層に初濃度 $C_0=$

0.210 kg/m^3 のエマルジョンを流速 $u=6.6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ で透過した時の汙液中の油分濃度 C と汙液量 V との関係を表す。汙過開始と同時にエマルジョン中の油分は、一部が充填層内の粒子表面に捕捉され、残りはそのまま流出する。油滴の付着がある程度進行した時点で、未合一エマルジョンの流出に加えて汙液中に合一した油滴の流出（図中矢印）が始まり、その量は汙過の経過とともに増大する。最終的には、合一した油分と未合一エマルジョン油分とを合わせた全油分濃度が、流入エマルジョン濃度と一致する動的平衡状態になる。

Fig. 3は、 D, u, C_0 が一定で充填層高さ L が異なる場合の結果である。 L が大きな程充填層の絶対捕捉量が増加するため、合一油滴の流出時間は遅くなり、全油分濃度 C_T および未合一エマルジョン濃度 C_E も低下する。油滴の捕捉量は、流速 u および充填粒子径 D が小な程、増加する結果となった。これは u が小な程充填層間隙のせん断速度が小となり、また、 D が小な程粒子比表面積が増大するためと考えられる。

以上より、分離過程は大略、「① 充填粒子表面に油滴が付着し捕捉される。② 粒子表面が油滴で濡れ、この濡れ表面においても油滴の捕捉が起る。③ 付着油分量の増大とともに捕捉・離脱が同時に起る。」という経過をたどるものと考えられる^{2,9)}。

2.2 捕捉・合一機構の解析

流体中に懸濁する粒子が充填粒子に接近し、付着・抑留される機構には、沈澱、さえぎり、対流的移動など種々の機構が挙げられる。本研究では、油滴の輸送現象も通常の固体粒子と類似と考え、懸濁固体粒子の清澄汙過理論を応用して、以下のような数式モデルを提案した。

岩崎⁴⁾は懸濁固体の汙層内捕捉に関する基礎式として次式を与え、清澄汙過係数 λ を定義した。

$$-\frac{\partial C}{\partial L} = \lambda C \quad (1)$$

ここで、 C は懸濁物濃度、 L は汙層深さである。懸濁物の物質収支より次式が成立する。

$$-\frac{\partial C}{\partial L} = \frac{\rho}{u} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial t} \quad (2)$$

ここで、 σ は捕捉粒子の比堆積率、 t は汙過時間である。

[†] 1988年10月5日受理；化学工学協会鹿児島大会（鹿児島、1987年11月）にて発表

^{††} 〒755 宇部市常盤台2557

* セントラル硝子(株)

Fig. 1 Experimental apparatus

岩崎は、捕捉粒子量による λ の変化を、 $\lambda = \lambda_0(1 + a\sigma)$ と表したが、Ives³⁾はより一般的な表現として次式を与えている。

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \left(1 + \frac{\beta\sigma}{\varepsilon_0}\right)^y \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\varepsilon_0}\right)^z \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_{max}}\right)^x \quad (3)$$

ここで、 λ_0 は汙過開始時における汙過係数、 ε_0 は清浄汙材の空隙率、 β は間隙比($= \varepsilon_0/(1 - \varepsilon_0)$)、 σ_{max} は最大比堆積率、 x, y, z は実験定数である。

O/W エマルジョンの充填層透過においては、輸送機構は通常の固体懸濁物の場合と類似としたが、油滴と粒子表面に付着している油分との付着や、付着油分の離脱機構も総括分離効率を左右する重要な因子となる。この付着機構は、界面電気化学的相互作用、化学的架橋、吸着作用などが複雑に影響し合うと考えられ、理論的取り扱いはかなり困難であるが、本研究では、充填粒子表面の付着油分層の増加による付着効率増大効果を表すために Eq. (3) を修正した以下のモデル式を提案した。

i) 全油分について

$$\lambda_T = \lambda_{\sigma T} \cdot \left(1 + \frac{\sigma}{1 - \varepsilon_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\varepsilon_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_{max}}\right) \quad (4)$$

ただし、 $\sigma \leq \sigma_{c.T}$ の時

$$\lambda_{\sigma T} = (\lambda_0 - \lambda_{max.T}) \cdot (\sigma / \sigma_{c.T} - 1)^2 + \lambda_{max.T} \quad (5)$$

$$\sigma > \sigma_{c.T} \text{ の時} \quad \lambda_{\sigma T} = \lambda_{max.T} \quad (6)$$

Fig. 2 Experimental and predicted values of oil concentration C

Fig. 3 Experimental and predicted values of dimensionless oil concentration C/C_0

ii) エマルジョン油分について

$$\lambda_E = \lambda_{\sigma E} \cdot (1 - \sigma / \varepsilon_0)^{0.75} \quad (7)$$

ただし、 $\sigma \leq \sigma_{c.E}$ の時

$$\lambda_{\sigma E} = (\lambda_0 - \lambda_{max.E}) \cdot (\sigma / \sigma_{c.E} - 1)^2 + \lambda_{max.E} \quad (8)$$

$$\sigma > \sigma_{c.E} \text{ の時} \quad \lambda_{\sigma E} = \lambda_{max.E} \quad (9)$$

モデルの概略を Fig. 4 に示した。 λ_0 の値は、Fig. 2 中の $V=0$ における油分濃度の補外値より、 $\lambda_0 = (\ln(C_0/C)) / L$ として実験的に定め^{3,4,10)}、Fig. 5 中の実験式 Eq. (10) で相関した。また、最大比堆積率 σ_{max} の値は、Fig. 2 中斜線部分の面積 $S = \int_0^V (C_0 - C) dV$ より $\sigma_{max} = S / A_0 L \rho$ のように算出した。実験結果に最も合致するように試行法によって求めた実験定数 $\lambda_{max.T}$ 、 $\lambda_{max.E}$ 、 $\sigma_{c.T}$ 、 $\sigma_{c.E}$ の値を、 D および u をパラメータとして Figs. 5, 6 に示し、それぞれ図中に示した相関式を得た。Eqs. (1)~(14) を用いて本プロセスをシミュレートした結果を Figs. 2, 3 中に実線(全油分)および点線(エマルジョン)で示し

Fig. 4 Schematic representation of filter coefficient λ vs. specific deposit σ , and collection mode

Fig. 5 Correlation between experimental constants (λ_0 and λ_{max}) and operating parameters (D and u)

た。以上本研究では、安定なO/Wエマルジョンを粒子充填層に通過させた場合の油滴の分離・合一過程について実験・考察を行い、清澄濾過理論に基づいた数式モデルを提案した。実験結果に基づいてモデル式中の実験定数を求め、操作条件との関係を実験式の形に整理することができた。

Nomenclature

A_0 = cross sectional area of packed bed	[m ²]
a = empirical constant	[-]
C = oil concentration	[kg/m ³]
C_0 = inflowing oil concentration	[kg/m ³]
C_E = non-coalesced oil concentration in filtrate	[kg/m ³]

Fig. 6 Correlation between experimental constants (σ_c) and operating parameters (D and u)

C_T = total oil concentration in filtrate	[kg/m ³]
D = volume-surface mean diameter of glass beads	[m]
d = volume-surface mean diameter of droplet	[m]
L = height of beds	[m]
t = time	[s]
u = superficial velocity	[m/s]
V = volume of filtrate	[m ³]
x, y, z = empirical constants	[-]

β = packing constant	[-]
ϵ = average porosity of particulate bed	[-]
ϵ_0 = average porosity of clean particulate bed	[-]
λ = filter coefficient	[m ⁻¹]
λ_0 = filter coefficient for clean particulate bed	[m ⁻¹]
λ_E = filter coefficient for non-coalesced oil	[m ⁻¹]
λ_T = filter coefficient for total oil	[m ⁻¹]
ρ = density of oil	[kg/m ³]
σ = specific deposit	[-]
σ_{max} = specific deposit at equilibrium in particulate bed	[-]

Literature cited

- 1) Hazlett, R.N.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 8, 625 (1969)
- 2) Hoshino, T., M. Kasahara and H. Yukawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 10, 454 (1984)

- 3) Ives, K.J.: *Filtration & Separation*, 4, 125 (1967)
- 4) Iwasaki, T.: *Doboku Gakkaishi*, 24, 827, 947 (1938)
- 5) Okada, K. and Y. Akagi: *J. Chem. Eng. Japan*, 18, 509 (1985)
- 6) Sambuichi, M.: *Technical Report of Mitsubishi Juko, Hiroshima* (1968)
- 7) Sareen, S.S., P.M. Rose, R.C. Gudesen and R.C. Kintner: *AIChE J*, 12, 1045 (1966)
- 8) Spielman, L.A. and S.L. Goren: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 73 (1972)
- 9) Spielman, L.A. and Y.P. Su: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, 272 (1977)
- 10) Tambo, N.: *Yosui to Haisui*, 11, 359 (1969)

Separation Process of Heavy Oil/Water Emulsion by Flow through Glass Beads Bed

Masao Sambuichi, Hideo Nakakura, Kuniyoshi Osasa
and Katuaki Fujita*

Dept. of Chem. Eng., Yamaguchi Univ., Ube 755

Key Words : Liquid Liquid Separation, Deep-Bed Filtration, Emulsion, Glass Beads
Bed, O/W Emulsion, Oil Water Separation

The droplet separation and coalescence process of heavy oil/water emulsion was experimentally investigated with a glass beads bed under constant-rate filtration. A mathematical model for the separation process was proposed on the basis of deep-bed filtration theory. The relationships between the experimental constants and the operating parameters were correlated by empirical formulae. The results could be readily used to predict the practical separation of hydrophobic droplets.

* Central Glass Co., Ltd.

キャピラリーハイドロダイナミッククロマトグラフィー による微小粒子の分離†

白神直弘・梶内俊夫*・細 幸彦

東京工業大学工学部 生物工学科††

緒 言

微小粒子の粒径および粒径分布の測定を目的として開発されたハイドロダイナミッククロマトグラフィー⁴⁾ (HDC) は方法的にはゲルクロマトグラフィー (GPC) と同じであるが、GPC が多孔質の充填剤を使用しているのに対し、HDC ではガラスビーズなどの非多孔質の充填剤を用いている点が異なる。最近、微小粒子をその粒径にしたがって分離する操作に対しても HDC を適用することが試み

られているが¹⁾、大粒径のコロイド粒子などではカラム内での沈着による量的不完全回収がしばしば見られ³⁾、定量化に対して障害となっている。

一方、カラムとしてキャピラリー管を用いたキャピラリーハイドロダイナミッククロマトグラフィー²⁾ (c-HDC) は、充填剤を一切必要としないことを大きな特徴とするため、c-HDC を粒子分離に応用すれば HDC の量的不完全回収の問題は解消できる。また、本法は電子顕微鏡観察法や光散乱法などに比べて粒子の状態を変化させずに粒径の測定を行うことが可能であり、さらに中空カラムへのフローインジェクション法であるため迅速な分析が

† 1988年9月12日受理

†† 〒152 日黒区人岡山2-12-1

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科 化学環境工学専攻