電解フローテーションにおけるコロイド粒子の 捕集機構について*

福 井 義 博**・湯 晋 一**

On the Collection Mechanism of Colloid Particle in Electro-flotation

Yoshihiro FUKUI and Shinichi YUU

1. 緒 言

電解フローテーションは、最近、廃水処理ひいては有効資源の回収などの分野で注目されるようになってきている。しかし、電解フローテーションに関する基礎研究はまだ少なく、明確にされていない点も数多く残されている。それだけに今後の発展に大きな可能性があるといえる。

電解フローテーションの廃水処理への適用は1911年、アメリカにおいて生活廃水を対象にして用いられたものをもって嚆矢とされている¹⁾。しかし、電極表面へのスケールの付着など、実用化に際しての問題点が多くそれほど普及するには至らなかった。その後、ソ連の Moldavian 科学アカデミーの応用物理研究所では電解浮選に関する特別研究室が1967年に設置され、浮選機的设计原理を確立するための系統的な研究がなされてきている²⁾。我国でも最近になって前述の欠陥を克服する技術開発がおこなわれ、電解浮上法は二、三の会社の製品として実用化されている。

電解フローテーションの利点としては次のようなものがあげられる²⁻⁶⁾。

1. 従来の浮選における気泡の通常平均径は、機械攪拌型の浮選機では 0.8~0.9 mm のオーダー、空気吹き込み型の浮選機で約 2 mm、加圧法で約 100~150 μm である。これに比べて電解法によるものは pH、電極材料などに依存するものの、平均径が約 20 μm とかなり小さい。
2. フロックの量などに応じて発生気泡濃度を電氣的に制御することができる。また電流密度や pH などを適切に選択することで気泡径を調整することが

でき、浮選の最適な条件を得ることができる。

3. 廃水断面積 1 m² あたりの廃水処理量は、加圧浮上法で 4~5 t/hr、電解法で約 10 t/hr と、同じ処理量に対しては装置が小型である。
4. 廃水温度が 80°C ちかくの高温になっている場合でも気泡の発生に影響を与えない。
5. 電解の副次的効果として BOD や COD などに対する低減効果もともなう。
6. 加圧法のようにコンプレッサーを必要としないので騒音が避けられる。

電解フローテーションは実験的には多くの検討がなされてきているが、その理論的研究は数少ない。そこで、電解フローテーションによるコロイド粒子の捕集機構の概略を以下に報告する。

2. 理 論

本研究では、気泡濃度が低い場合を取り扱っているので、気泡と等径の固定球まわりを気泡の上昇速度と等しい一様流速度で流れているモデルを考え、流体の各速度成分は creeping flow の Stokes 式で次のように表現した⁷⁾。

$$\begin{aligned} V_r &= V_0 \left(1 - \frac{3}{2r} + \frac{1}{2r^3} \right) \cos \theta \\ V_\theta &= -V_0 \left(1 - \frac{3}{4r} - \frac{1}{4r^3} \right) \sin \theta \end{aligned} \quad (1)$$

また、拡散方程式は次のように表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla C = \nabla \cdot \left[\frac{D}{\beta} \nabla C + \frac{m}{\beta} C \nabla \Phi \right] \quad (2)$$

ただし、相互作用ポテンシャル Φ は次式で与えられるものとする^{8,9)}。

$$\Phi = \Phi_A + \Phi_R \quad (3)$$

ここで、

* 昭和59年6月13日本会第72回例会において発表

** 九州工業大学

昭和59年4月20日受理

$$\Phi_A = A \left[\frac{1}{6} \ln \left(\frac{h+2a_p}{h} \right) - \frac{1}{3} \frac{a}{h} \cdot \frac{h+a_p}{h+2a_p} \right] \quad (4)$$

$$\Phi_R = \varepsilon a_p \psi_1 \psi_2 \ln(1 + e^{-\varepsilon h}) \quad (5)$$

である。

(2)式に対する境界条件は次式で表わされる。

$$\begin{aligned} r = \infty \text{ のとき} & \quad C = C_0 \\ r = a + a_p \text{ のとき} & \quad C = 0.0 \end{aligned} \quad (6)$$

軸上濃度分布を Runge-Kutta 法から算出するのは、この場合、難しいので次のような方法でもとめた¹⁰⁾。軸上でのフラックスは、

$$N = -\frac{1}{\beta} (D \nabla C + m C \nabla \Phi) \quad (7)$$

と表わされるが、軸上フラックスはマス・バランスより次のような位置の関数として表わされる。

$$N = N_0 g(r) \quad (8)$$

ただし

$$g(r) = \begin{cases} r_0 \leq r \leq r_1 \text{ のとき} & \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \\ r_1 \leq r \leq r_\infty \text{ のとき} & \left(\frac{r_0}{r} \right)^2 \left(\frac{r_\infty - r}{r_\infty - r_1} \right) \end{cases} \quad (9)$$

(7), (8)および(9)式から(6)式の境界条件のもとで軸上濃度分布を決定することができる。この軸上濃度分布をあらたに境界条件のひとつとして用い、定常、軸対称および $\partial^2 C / \partial r^2 \gg \partial^2 C / r^2 \partial \theta^2$ を考慮して (2)式を陰解法で解くと気泡まわりの全域粒子濃度分布がわかり、気泡の単一捕集効率をもとめる。単位時間の気泡発生量が電流から計算できるので、気泡径の分布がわかればマス・バランスより全捕集効率 E が計算できる。

$$\begin{aligned} E &= 1.0 - \frac{C}{C_0} \\ &= 1.0 - \exp \left(-\frac{3R_0 T I}{8 P F a_s} \cdot \frac{K_3}{K_1 K_2 t} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

ここで

$$\begin{aligned} K_1 &= \sum_i a_i^3 P(a_i) \\ K_2 &= \sum_i V_{oi} P(a_i) \\ K_3 &= \sum_i \eta_{ei} a_i^2 V_{oi} P(a_i) \end{aligned} \quad (11)$$

である。

3. 実 験

3.1 抗力増大¹¹⁾

Stokes 領域において、球が流体から受ける力は Stokes 式によって表わされるが、これは流体がすべての方向に無限に広がっている場合のみ適用される。固体壁または自由表面近傍を球が運動する際、Stokes 式は補正されなければならない。この補正に関して Brenner ら^{12,13)}の理論的解析はあるが、詳細な実験による検証はあまりなされていない。そこで、水飴中でモデル球を落

Fig. 1 β vs. h/r_p (solid surface)

Fig. 2 β vs. h/r_p (free surface)

下もしくは浮上させ、各点の球速度を T.V. カメラ、ビデオなどを用いて測定し、その速度の減少から各点における抗力増大を算出し、Brenner の理論式と比較したのが Fig.1 および Fig.2 である。Brenner の解析は、 $Re=0$ の仮定のもとでおこなわれていること、側壁あるいは下壁および自由表面の存在などが、実験値の理論値からのズレの原因と考えられる。図に示されるように、抗力増大は、Stokes 式で表わされるものより固体壁近傍では数十倍にまで達しており、気泡への粒子の拡散付着速度の計算に際しても、この効果を考慮に入れる必要のあることを確認した。が、Brenner の式は繁雑であるので、それに対して良い近似を与える Honig ら¹⁴⁾の次のような近似式を用いた。

$$\beta = \frac{6h^2 + 13h + 2}{6h^2 + 4h} \quad (12)$$

3.2 気泡のゼータ電位の測定¹⁵⁾

電気二重層の相互作用力を評価するには気泡および粒子のゼータ電位を測定する必要がある。気泡のゼータ電位を測定する方法のひとつに Collins らの方法がある。しかし、彼らの用いたセルのアスペクト比は10と小さく、そのうえセルの側壁に穴をあけ白金線を埋めこんでアラライトで固定しているわけだから、側壁の影響がかなり含まれているものと考えられる。これは矩形セル内の

Fig. 3 Schematic diagram of various boundary conditions for the models of preceding workers and our model

電気浸透流を詳細に解析している森一岡本¹⁶⁾によっても明らかにされていることであり、また森一岡本モデルをさらに敷衍した我々のモデル¹⁷⁾ (Fig. 3 参照) によっても側壁の影響が Collins らのデータに含まれていることは明らかである。そこで Collins らの方法を次のように修正して実験をおこなった。まず三田村理研のマイクロセルを縦型に改造し、アスペクト比を20以上にして側壁の影響を無視できるようにした。また彼らはひとつのステーションリーレベルでの測定でゼータ電位を算出しているが、我々は我々のモデルにしたがって、ふたつのステーションリーレベルの測定結果をさらに平均することで誤差を少なくしている。さらに彼らは肉眼で気泡を追跡しているが VTR とモニター T.V. などを用いることによって、測定可能な気泡径範囲を大巾に広げることができた。その結果を Fig. 4 に Collins らの結果とあわせて示している。電解質濃度が高くなるにつれ、ゼータ電位の値が減少する傾向が Collins らの結果よりもよく表わされているのがわかる。

Fig. 4 The zeta-potentials of bubble in the solution of Na_2SO_4 and CTAB along with the results of Collins et al.¹⁹⁾

3.3 気泡径分布

電解気泡の発生が定常に達した後、溶液表面に油膜をより電源を切る。溶液中の電解気泡は油膜の中に入り捕獲される。この気泡を油ごとサンプリングし顕微鏡などを用いて気泡径分布を測定した結果が Fig. 5 である。電流密度などによって気泡径はいくぶん左右されるが、平均径は約 $20\ \mu\text{m}$ 前後で、気泡径の分布は Fig. 5 に実線カーブで示している対数正規によってよく表現されることがわかった。

3.4 捕集実験

陽極にフェライト棒、陰極に白金メッキしたチタン棒を用い、 $0.6\ \mu\text{m}$ のラテックス粒子の浮上分離の実験をおこなった。電解浮上実験装置図を Fig. 6 に示す。陽極から発生する酸素気泡は別室に入るようにしてあり、実験には水素気泡だけを用いておこなった。コロイド粒子として $0.6\ \mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス粒子、電解質には Na_2SO_4 、界面活性剤としてカチオン性の CTAB (セチルトリメチルアンモニウムブロマイド) を用い、可変抵抗器によって電流を調整した。定常状態に達した後、所定時間にサンプリング孔より注射器を用いてサンプリングし、あらかじめ粒子個数濃度に対して検定して

Fig. 5 The distribution of bubble sizes for different electric currents and concentrations of Na_2SO_4 . The solid line is log-normal distribution curve

Fig. 6 Schematic diagram of experimental set-up

おいた分光光度計を用いて粒子濃度の経時変化を調べた。気泡は粒子のみならず界面活性剤をも付着して浮上させるため、懸濁溶液内の界面活性剤の量も時間と共に減少していく。それにともなう粒子および気泡の表面状態が時間とともに変化するものと考えられる。これを避けるために、溶液内の界面活性剤が初期濃度の90%以上残留している時間を適当な仮定のもとに推算し、その時間内で捕集実験をおこなった。言うまでもなく、この限界時間は気泡濃度すなわち電流によって異なる。次に、初期粒子濃度を様々に変化させて限界時間内での実験を繰り返し、それらの粒子濃度の経時変化の結果を重ね合わせてプロットしたのが Fig. 7 である。当然のことではあるが、電流が大きくなるにつれて粒子濃度の減少する割合は大きくなっていることがわかる。

Fig. 7 The change of particle concentration with time. The data within limiting time are re-plotted so that the concentration of CTAB is considered to be constant

4. 結果および考察

我々のモデルにしたがって、Hamaker 定数および粒子・気泡のゼータ電位の積をパラメータに拡散方程式から気泡の単一捕集効率を算出した結果が Fig. 8 である。図から明らかなように、Hamaker 定数の値が大きくなるほど捕集効率が增大し、ゼータ電位の積が大きくなる

Fig. 8 The collection efficiencies of bubbles of diameter $20\mu\text{m}$ for $0.6\mu\text{m}$ particle. The Debye length was fixed as 1.27nm for simplicity in calculation which is identical with the Debye length when the 1-1 ion concentration is 1.5mol/m^3 . The symbols are the calculated results.

Fig. 9 The relation of collection efficiency and bubble size. White circles are the calculated results and the solid line is expressed by the equation in the figure.

ほど捕集効率が減少することがわかる。このゼータ電位の積の範囲では、Hamaker 定数が大きくなるにつれて減少の割合は少なくなり、 $8 \times 10^{-21} \text{ J}$ ほどになるとゼータ電位の積が増大しても効率はほとんど変わらない。気泡径に対する捕集効率の変化の一例を Fig. 9 に示す。気泡径が大きいほど効率は減少し、効率は気泡径の約 2 乗に逆比例することがわかった。他の実験条件の場合も、ほとんどこの図と同じ結果となった。それは前述したように、この場合 Hamaker 定数を $1 \times 10^{-20} \text{ J}$ として計算しているため、ゼータ電位の積の違いによる効率の変化がほとんどみられなかったものと考えられる。ともかくこの結果は、コロイド粒子の捕集に対して微小気泡を用いることが有効であると経験的に言われていることを裏付けるものと思われる。この結果を用い、気泡径分布を考慮してマス・バランスをとり、全捕集効率を計算した。また Fig. 7 に示してある粒子濃度の経時変化を全捕集効率に換算して先ほどの計算結果と比較したのが Fig. 10 である。計算値は実線で表現しているが、実験値とよく一致していることがわかる。電流が 0.3 A のとき、実験値が計算値より小さくなるのは対流によるものと考えられる。また図中の破線で示しているものは、気泡径の分布を考慮しないで気泡の個数平均径を用いて計算した結果であり、 0.1 A のときの実験結果に対応するものである。このように気泡径分布を考慮せず個数平均径を計算に用いると実験値を過大評価してしまうことになってしまう。面積平均径を用いれば分布を考慮した場合の結果とほとんど同じになり、平均径を用いるときは面積平均径を用いなければならない。これは粒子の気泡への付着は気泡の表面現象であり、気泡の表面積によって効率が規定されるためと考えられる。計算値および実験値が良く一致していることから、対流拡散方程式を London 引力および電気二重層による斥力の粒子・気泡

間の相互作用力の影響下で解くことにより気泡の単一捕集効率をもとめるという我々のモデルが妥当であることがわかった。

我々はまた攪拌翼に電極を取り付け、攪拌しながら電解浮上を行なう新型電解装置を考案した¹⁸⁾。この装置は、

1. 回転により泡切れが良くなるため、発生する電解気泡の径が小さくなり、単一気泡の捕集効率が増加するとともに、単位時間あたりに発生する気泡個数も増加し、全捕集効率の増加につながる。
2. 気泡がらせん状に上昇するため気液の接触効果を増し、全捕集効率を増加させる。
3. 攪拌による乱流のため粒子同士の凝集が促進され、効率の増加につながる。

など多くの利点を有している。現在、この装置を用いて捕集実験をおこない、その捕集性能を検討している。

最後に、電解浮上法は従来の凝沈法、加圧浮上などと競合するものとしてではなく、この方法にとっての最適分野を発掘すべきであり、利用技術の開拓も重要な課題となっている⁴⁾。

使用記号

- A (effective) Hamaker constant
- A_s cross sectional area of vessel
- a radius of bubble
- a_p radius of particle
- C_0 concentration of particles far from bubbles
- C local concentration of particles
- D diffusion coefficient
- d_i diameter of bubble i
- d_p diameter of particle
- E total collection efficiency
- F_a Faraday constant
- h minimum separation between bubble and particle surfaces
- I electric current
- k Boltzmann constant
- m mobility
- N local flux along the axis
- N_0 flux at $r=r_0$
- P atmospheric pressure
- $P(a_i)$ probability density of bubble of radius a_i
- r component in spherical coordinate
- $r_0 = a + a_p$
- r_1 denotes the value of r where the effect of double layer repulsion potential energy disappears
- r^∞ denotes the value of r where $C=C_0$

Fig. 10 Comparison of theoretical and experimental total collection efficiencies. The dotted line is the theoretical curve calculated by using the average diameter in number basis when the concentration of Na_2SO_4 is 0.5 mol/m^3

R_g	gas constant
t	time
T	absolute temperature
V_{oi}	superficial fluid velocity for bubble of diameter d_i
V_r	component of local velocity field V_0 in r direction
V_θ	component of local velocity field V_0 in θ direction
β	correction factor
η_e	single collection efficiency
θ	component in spherical coordinate
κ	reciprocal Debye length
Φ	total interaction potential
Φ_A	London-Van der Waals potential
Φ_R	double layer potential
ψ_i	electrostatic potential of surface i
suffix	
i	denotes the bubble of diameter d_i

文 献

- 1) H. Siegeman: Chem. Tech., Nov. (1971) pp. 672~679
- 2) V. A. Glembotsky, A. A. Mamakov, A. M. Romanov and V. E. Nenno: 11th Inter. Mineral Processing Congress Apr. (1975) Cagliari, pp. 561~582
- 3) 石井正人: 石油と石油化学, No. 5, 16 (1972) pp. 87~91
- 4) 久慈陽一, 前田満雄, 加藤 強: 三菱電機技報, No. 4, 48 (1974) pp. 418~423
- 5) 前田満雄: 電気学会雑誌, No. 10, 97 (1977) pp. 21~24
- 6) Y. Fukui and S. Yuu: Chem. Engng. Sci., 35 (1980) pp. 1097~1105
- 7) H. Lamb: Hydrodynamics, Dover, New York (1945)
- 8) E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, New York (1948)
- 9) L. A. Spielman and P. M. Cukor: J. Colloid Sci. 43 (1973) pp. 51~65
- 10) Y. Fukui and S. Yuu: A. I. Ch. E. Journal to be published
- 11) S. Yuu and Y. Fukui: ibid, 27 (1981) pp. 168~170
- 12) H. Brenner: Chem. Engng. Sci., 16 (1961) pp. 242~251
- 13) S. Wakiya: Coll. Eng. Res. Rep. 6 (1957) pp. 155~160
- 14) E. P. Honig, G. J. Roeberson and P. H. Wiersema: J. Colloid Interface Sci., 36 (1971) pp. 97~109
- 15) Y. Fukui and S. Yuu: A. I. Ch. E. Journal, 28 (1982) pp. 866~868
- 16) 森 祐行, 岡本壽夫: 浮選, 27 (1980) pp. 117~126
- 17) 福井義博, 湯 晋一, 井上 篤, 築山浩二: 化学工学協会第48年会研究発表講演要旨集 (1983) pp. 399~400
- 18) Y. Fukui and S. Yuu: Chem. Engng. Sci. to be published
- 19) G. L. Collins, M. Motarjemi and G. J. Jameson: J. Colloid Interface Sci. 63 (1978) pp. 69~75