論文

スラグウールによる超微粒シリカの分離*

— 界面特性を利用した超微粒子希薄懸濁液の迅速固液分離 (第1報) —

林 浩 志¹ 佐々木 弘²

Separation of Ultrafine Silica Particles by Slag Wool

— Rapid solid/liquid separation of ultrafine particles from diluted suspension using surface characteristics (1st Report) —

by Hiroshi HAYASHI¹ and Hiroshi SASAKI²

1. Graduate School of Science and Engineering, Waseda University, Shinjuku-ku, Tokyo 169-8555

2. School of Science and Engineering, Waseda University

Rapid solid/liquid separation from dilute colloidal dispersions is one of the most difficult techniques and effective method has yet to be established so far. But by using the electro-interfacial properties of colloidal particles, effective fine particle removal from dilute suspensions was made possible in a simple way. In this experiment, rapid separation of ultra fine silica particles (mean diameter of 200 nm) crystallized from geothermal water were investigated by using a column bed method packed with ferro-nickel fibrous slag wool, which was made as waste material from Fe-Ni electrosmelting process. Collection efficiency of silica particles was highly dependent on chemical characteristics of suspension, that is, pH and ionic strength: better separation was attained in more acidic condition and higher KNO₃ electrolyte concentration. These experimental results were generally in agreement with the heterocoagulation theory. It could be concluded that surface interactions between particle and collector virtually determined the total removal capacity of collector bed.

KEY WORDS: Solid/Liquid Separation, Silica, Suspension, Slag Wool, Heterocoagulation

1. 緒 言

コロイド次元の微粒子を含有するサスペンションの固液分離法は凝集沈降法、高速遠心分離法または懸濁粒子の大きさに対応した膜分離などがある¹⁾。しかし、従来の方法では粒子サイズが小さくなるにつれ分離に長時間かかり、さらに、粒子濃度が希薄ともなると処理に要するエネルギーや薬剤添加量も甚大になるため効率の良い分離は望めない。

通常のろ過操作の場合、媒体の流れに乗って移動する粒子は、捕捉材が充填された層内の空隙を通過する際に、慣性衝突、さえぎりおよび沈降などによって捕捉拘留される。ところが、コロイド次元の粒子は物理的な捕集効果は少なくなり、その一方で、界面電気的特性が顕著になり、ブラウン運動による拡散移動が支配的になる²⁾。そのため比較的粗大な粒子に有効であった分離法をそのまま微粒子に対して適用するには限界がある。我々はかねてより微粒子が有するこのような性質に着目し、積極的に上手く利用することで、今までの困難を解決できると考えた³⁾⁴⁾。この方法は物質の界面特性を利用して微粒子を捕捉材表面に付着させて

分離するもので、両者の界面間に作用するコロイド化学的な相互作用が粒子捕捉の直接的な原動力となる。したがって、この相互作用に影響する要因、例えばサスペンションの化学的組成や粒子のゼータ電位などが、微粒子の分離成績に大きな影響を及ぼす。

本研究では処理困難な希薄サスペンションとして、地熱水中の溶存シリカから晶出したコロイドシリカの分離を試みた。地熱水は過飽和のシリカを溶解しており、温度降下や pH 変化の過程を経ると重合してコロイド状シリカとなって析出する⁵⁾。溶解性およびコロイドシリカはスケール生成の原因であるが、析出したコロイドシリカは極微細であるため既存の技術では分離が困難である⁶⁾。本論文ではこのコロイドシリカサスペンションを、繊維状の捕捉材を用いて迅速かつ効率的に固液分離することを試みた。ここでは微粒子の捕捉材として、ニッケル製錬で大量に産出する廃物であるフェロニッケルスラグを繊維状に加工したウール（以降スラグウールと呼ぶ）を用いた。これは安価かつ化学的に安定であるためエコマテリアルとしての再利用が試みられており、懸濁物質の除去材や油吸着材など水質浄化の目的にも使用されている^{7)~9)}。このように、簡便に固液分離が行えるだけでなく、環境負荷が非常に少ない本法は、これからの水処理技術に必要な条件を満足しているといえる。

本研究ではシリカサスペンションの固液分離を達成する目的でサスペンションの化学的性質 (pH やイオン強度)、シリカ懸濁液濃度および通過速度が分離効率に与える影響を調べるとともに、微粒子の捕捉速度に関する考察も試みた。

* 1998年8月5日受付 11月7日受理 資源・素材学会平成10年度春季大会にて一部発表

1. 学生会員 早稲田大学大学院生 理工学研究科博士前期課程資源および材料工学専攻

2. 正会員 工博 早稲田大学教授 理工学部環境資源工学科

〔著者連絡先〕 FAX 03-5286-3491 (早大・環境資源)

E-mail: 697g0184@mn.waseda.ac.jp

キーワード: 固液分離, シリカ, サスペンション, スラグウール, ヘテロ凝集

2. 実験試料および実験方法

2・1 実験試料

2・1・1 コロイドシリカ PNO Energy Development Corporation (Philippine) より取り寄せた地熱水サンプルを用いた。SiO₂ 以外に Cl, K, Ca, Fe 等を溶解して含んでいるため、塩酸で試料の精製を行った。シリカ懸濁液 500 ml に対し 12 N 塩酸を 200 ml 加え室温で 3 日間ほど静置し、上澄み液を除去する操作を 3 回繰り返して行った。このときシリカの変質（溶解や冷却に伴う粒子の成長）を避けるためにシリカ懸濁液の加熱は行わなかった。その後上澄み液の電気伝導率が 1 [μ S/cm] 以下になるまで水洗と遠心分離を繰り返して行った。このシリカ濃縮液はストック液として保存して適宜希釈して実験に使用した。洗浄後のシリカは XRF 分析から 98.7 wt % (as SiO₂) の純度を有しており、XRD 分析により非晶質であることが確認された。またシリカの平均粒径は電気泳動光散乱光度計（大塚電子 ELS-800）の粒径解析から 200 [nm] であった。

2・1・2 繊維状捕捉材 微粒子捕捉材としてフェロニッケルスラグを繊維状にしたスラグウール（太平洋金属(株)、パムコファイバー）を使用した。繊維は長さ 2~3 [mm] 程度、直径は 8~10 [μ m]、形状は平滑な円筒型であることが SEM 観察により確認された。Kr ガス吸着の BET 法により測定したウールの比表面積は 0.17 [m^2/g] であった。スラグウールの XRF 分析による化学組成を Table 1 に示す。スラグはアルカリ金属ケイ酸塩であり、化学的に安定のため常温の水中においては pH 3 から 10 の範囲で溶出は極めて少ない¹⁰⁾。

2・2 実験方法

2・2・1 ゼータ電位測定 シリカおよびスラグウールのゼータ電位測定は電気泳動光散乱光度計（大塚電子 ELS-800）で行った。シリカはストック液を希釈しイオン強度を一定にして

Table 1 Chemical composition of fibrous ferro-nickel slag (XRF analysis).

Chemical component	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO
Weight percentage	52.9	22.2	18.6	1.13	1.66

Fig. 1 Schematic representation of the column bed system used in the experimental work.

測定した。スラグウールはウールを粉碎して水溶液に分散させた懸濁液をイオン強度を一定にして測定した。共存電解質は KNO₃ であり、pH の調整は KNO₃ 水溶液と同イオン強度の HNO₃ および KOH を滴下して行った。試料液は超音波分散した後、速やかに測定を行った。

2・2・2 シリカ分離実験 シリカサスペンションの分離試験は、円筒カラムにスラグウールを充填したカラムベッド方式で行った。その模式図を Fig. 1 に示す。内径 50 [mm]、高さ 300 [mm] の上部開放型ガラス製円筒カラムの下部には流量調整コックがあり、充填部には支持台となるステンレスメッシュがはめられている。スラグウールは 20.0 [g] をステンレスメッシュの上に均等になるよう充填したのち、電解質溶液に浸しておく。充填ベッドは 0.91 の空隙率であるため、液の移動抵抗は小さく速い流速を保持できる。シリカサスペンションは pH を調整して超音波分散した後、カラムへ一定流速で流入させた。所定時間経過したときの流下液を採取し、その相対光散乱強度の測定からシリカ固体濃度を求めた。

すべての実験において試薬は市販特級品をそのまま使用し、水は 2 回蒸留水を使用した。液温は測定していないが、実験室内温度は 25 ± 2 [°C] である。

3. 実験結果

3・1 サスペンションの化学的条件の影響

3・1・1 pH 変化の影響 KNO₃ 濃度 10 mM におけるシリカおよびスラグのゼータ電位測定結果を Fig. 2 に示す。シリカは pH 2.7、スラグは pH 2.9 付近に等電点を見積もることができる。スラグの測定値がシリカに比べてばらつきが大きかった理由は、その組成が複合酸化物であるためと考えられる。分離試験はサスペンションの pH 3, 4, 5 および 7 について行った。分離条件はスラグウール重量 20.0 [g]、空隙率 0.91、ベッド高さ 40 [mm]、シリカ濃度 50 [mg/dm³]、通過流速 2.0 [mm/sec] とした。分離試験結果を Fig. 3 に示す。図中、捕捉効率 η は、サスペンションの入口と出口のシリカ濃度をそれぞれ C_0 および C_t [mg/dm³] とした場合に $\eta = (C_0 - C_t)/C_0$ で算出した値であり、実線は指数関数 $\eta = \exp(-kt)$ をフィッティングさせた場合の近似曲線である（後述 4・2 参照）。また経過時刻は、測定時刻をサスペンションのベッド通過時間で除した Dimensionless Time で表示してあるが、このときの Dimensionless Time 1 は約 10 sec に対応している。サスペンションがより酸性になって、シリカとスラグの等電点に近づくにつれ捕捉成績も上昇する結果

Fig. 2 Zeta potential curves of silica and slag particles as a function of pH. Concentration of KNO₃ electrolyte was 10 mM.

Fig. 3 Collection efficiency of silica particles at several pH values as a function of dimensionless time. Concentration of KNO_3 electrolyte was 10 mM.

Fig. 4 Zeta potential curves of silica and slag particles as a function of KNO_3 concentration. pH of the suspension was kept at 5.0.

Fig. 5 Collection efficiency of silica particles at various values of KNO_3 concentration as a function of dimensionless time. pH of the suspension was kept at 5.0.

となった。

3・1・2 共存電解質 (KNO_3) 濃度変化の影響 サスペンションを pH 5 で一定にし、共存電解質 KNO_3 濃度を变化させたときのシリカとスラグのゼータ電位測定結果を Fig. 4 に示す。ゼータ電位の絶対値は KNO_3 濃度の上昇に伴い低下する傾向にあった。共存電解質 KNO_3 濃度を、それぞれ 1 mM、5 mM、10 mM、25 mM および 50 mM にしたときのシリカ分離試験結果を Fig. 5 に示す。空隙率や流速などは先の分離試験条件と同様である。 KNO_3 濃度の増加に伴い、シリカの捕捉効率も徐々に向上

Fig. 6 Collection efficiency of silica particles at various silica concentration as a function of dimensionless time. Chemical condition of the suspension was 10 mM KNO_3 electrolyte, pH 4.

Fig. 7 Collection efficiency of silica particles at various fluid velocity (0.5~8.2 mm/sec) as a function of time (a) and dimensionless time (b). Chemical condition of suspension was KNO_3 electrolyte 10 mM, pH 5.

することがわかる。25 mM 以上の KNO_3 濃度ではこれ以上の捕捉率の上昇はなかった。

3・2 捕捉効率に及ぼすシリカ濃度変化の影響

サスペンション KNO_3 濃度 10 mM、pH 4 においてシリカ濃度が 25、50、75、100 および 200 $[\text{mg}/\text{dm}^3]$ の場合における分離試験結果を Fig. 6 に示す。シリカ濃度の増加するに伴い、捕捉効率の時間経過による減衰は大きくなった。

3・3 捕捉効率に及ぼす流速変化の影響

サスペンションを KNO_3 濃度 10 mM、pH 5、ウール重量 20.0

[g], ベッド高さ 40 [mm], ベッド空隙率 0.91, シリカ濃度 50 [mg/dm³] の条件下で, サスペンションの流速を 0.5, 1.6, 2.0, 4.2, 5.1 および 8.2 [mm/sec] と変えたときの分離実験結果を Fig. 7 に示す。まず Fig. 7(a) では経過時刻は測定時刻をそのまま表示してあり, 流速の小さいときは捕捉率の減少は緩やかであるが, 流速が大きくなるにつれ捕捉率の減衰は急激に大きくなった。しかし, 一方で Fig. 7(b) のように時間経過を無次元時刻 (Dimensionless Time) で表して, 時刻に対する流速の影響をなくした場合, ほぼ同じ減衰傾向を示すことになる。したがって実験条件の 0.5~8.2 [mm/sec] の速度範囲では, 流速変化に伴う実質的なシリカ捕捉量への影響はほとんどないことがわかる。

4. 考 察

4・1 シリカ粒子とスラグウール界面間の相互作用

サスペンション中に分散したコロイド粒子は, 対流や拡散によりウール充填ベッド内を移動しながら, 繊維の近傍まで輸送される¹¹⁾¹²⁾。100 nm 前後の距離まで近づくと, 両者の界面間にはコロイド化学的な相互作用が効いてくるため, 最終的な微粒子の付着の可能性もこの作用力のかね合いで決まると考えられる。このような繊維による微粒子の捕捉を, コロイド粒子がマクロ物体へ凝集する (ヘテロ凝集) 過程とみなすと, 界面間の主な作用力は, 電気二重層による相互作用と London-van der Waals 力の和で表される¹³⁾。

シリカ粒子とスラグウールの相互作用に関して, 粒子に比べて繊維は十分大きいと近似的には球状粒子と平板間の及ぼす相互作用を考えればよい。このときの電気二重層の相互作用エネルギー $V_{e(h)}$ は, Hogg ら¹⁴⁾ の線形近似式により式(1)で与えられる。

$$V_{e(h)} = \frac{\epsilon a (\psi_1^2 + \psi_2^2)}{4} \left[\frac{2\psi_1\psi_2}{(\psi_1^2 + \psi_2^2)} \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right\} + \ln \{ 1 - \exp(-2\kappa h) \} \right] \quad (1)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi c e^2 z^2}{\epsilon k T}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで, ϵ は誘電率, a は粒子半径, ϕ_1 と ϕ_2 はそれぞれ粒子および平板の表面電位, κ は Debye パラメータ, h は粒子間の最接近距離, c はイオン濃度, e は電気素量, z はイオン価数, k_B は Boltzmann 定数, T は絶対温度である。London-van der Waals エネルギー $V_{A(h)}$ は遅延効果を考慮しないとき式(2)で与えられる¹⁵⁾。

$$V_{A(h)} = -\frac{A}{6} \left[\frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln \left(\frac{h}{h+2a} \right) \right] \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで A は Hamaker 定数である。また, 粒子がさらに近距離まで接近すると Born repulsion と呼ばれる強い反発力が生じる¹⁶⁾。

$$V_{B(h)} = \frac{A\sigma_c^6}{7560} \left[\frac{8a+h}{(2a+h)^7} + \frac{6a-h}{h^7} \right] \quad \dots\dots\dots (3)$$

σ_c は衝突半径であり, ここでは 0.5 [nm] とする。式(1), 式(2)および式(3)から全相互作用エネルギー $V_{T(h)}$ は

$$V_{T(h)} = V_{e(h)} + V_{A(h)} + V_{B(h)} \quad \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる。シリカとスラグウール間の $V_{T(h)}$ を算出するに当たり, 表面電位は測定したゼータ電位に置換し, シリカの Hamaker 定数は文献値¹⁷⁾ 0.69×10^{-20} [J] を採用し, またスラグの Hamaker 定数については, 化学組成がケイ酸を主成分とする複合酸化物であること, そしてゼータ電位値もシリカと同様の傾向を示すことから, 近似的にシリカと似た表面状態であるとみなして, シリカと同じ Hamaker 定数値 0.69×10^{-20} [J] を

(a) At several pH conditions in 10 mM KNO₃ solution. The curves from top to bottom are for pH 7, pH 5, pH 4 and pH 3, respectively

(b) At various KNO₃ electrolyte concentrations at pH 5. The curves from top to bottom are for 1 mM, 5 mM, 10 mM, 25 mM and 50 mM [mol/dm³] KNO₃ electrolyte, respectively

Fig. 8 Total potential energy curves between silica particle and fibrous slag as a function of separation.

採用した。

Fig. 8 に, pH 変化および KNO₃ 濃度変化それぞれのシリカ分離実験系におけるシリカスラグウール間の全相互作用エネルギーを示す。捕捉の行われにくかった系 (pH 変化における pH 7 の場合, KNO₃ 濃度変化における 1 mM や 5 mM の場合等) ではある接近距離でエネルギー障壁が存在し, この障壁を乗り越えない限り粒子は繊維に付着できないと考えられる。一方, 分離成績が向上している系では, エネルギー障壁が低下するか消失するため粒子と繊維には引力が作用すると考えられる。したがって, 両者が近づく過程で及ぼしあう作用力が強い反発の場合は, 粒子はウールに接近したとしても付着するにはいならずそのまま通過してしまうが, 引力の作用の強い系ではウールに接触できる機会さえあれば容易に付着捕捉されることになる。

4・2 微粒子捕捉の速度論

4・2・1 界面化学的固液分離法の微粒子捕捉モデル スラグウールによってシリカ粒子が捕捉されるメカニズムに関して, 実験結果に基づき次の 2 つの項を仮定した。

1. 粒子は繊維の表面に付着することによってのみサスペンションから分離される。その他の要因 (沈降やさえぎりなど) による粒子の除去は起こらないものとする。

2. 粒子は単粒子層で付着し, 多層の付着は起こらないとする。

仮定 1 については, コロイド化学的な表面間力の大きさの程度

によって捕捉成績が向上すること、また表面間力が強い反発の場合に捕捉は全く行われないことから、繊維表面へ付着（ヘテロ凝集）することによってのみ粒子は分離されるという仮定である。仮定2は、本実験系ではシリカ粒子同士のホモ凝集は起こりにくい条件であることが光散乱強度測定から確認されたため、ここでは多層付着が起こらないとする仮定である。以上から、微粒子捕捉のプロセスは、まず水中の分散した粒子が繊維表面に移動し、次に単粒子層を形成しながら付着し、最終的に繊維表面で粒子の付着できるサイトが限界に達すると捕捉は終了する、という単純なモデルを考える。以後、このモデルに基づいて捕捉の速度論的な考察を行う。

4・2・2 微粒子捕捉の速度式 サスペンション流速 ν [m/sec]、水溶液と接している捕捉材の総面積を S_0 [m²]、充填ベッドの半径を R_0 [m]、開始時から時刻 t [sec] までに捕捉材に付着分離した単位表面積当たりの粒子の積算重量を Γ_t [g/m²] とした場合、時刻 t においてベッド内の粒子の物質収支は、(サスペンションから減少した粒子重量) = (繊維表面に付着した粒子重量) であるので、式(5)

$$(C_0 - C_t)\pi R_0^2 \nu = S_0 \frac{d\Gamma_t}{dt} \quad (5)$$

が成立する。 Γ_t はベッド内の位置により異なり、ベッド高さ方向へ指数関数的に変化するが、ここではベッド内の付着粒子の分布は考慮せず、粒子の全付着量を平均化した値をとることにする。

粒子の付着は単粒子層付着して繊維表面を覆う。その付着速度は残っている捕捉可能な容量（付着サイト数）に比例するので、Langmuir の単分子吸着式と同様の形で表すことができ、式(6)

$$\frac{d\Gamma_t}{dt} = k(\Gamma_{\max} - \Gamma_t) \quad (6)$$

で与えられる。ここで $\Gamma_{\max}$ [g/m²] は繊維の単位表面積当たりの限界付着量であり、比例係数 k [sec⁻¹] は分離速度係数と呼ぶことにする。式(6)を積分すると、

$$\Gamma_t = \Gamma_{\max} \{1 - \exp(-kt)\} \quad (7)$$

を得る。式(5)と式(7)から、式(8)

$$(C_0 - C_t)\pi R_0^2 \nu = S_0 k \Gamma_{\max} \exp(-kt) \quad (8)$$

が得られる。初期条件は $t = 0$ のとき $C_t = 0$ であるので、分離速度係数 k について、式(9)

$$k = \frac{C_0 \pi R_0^2 \nu}{S_0 \Gamma_{\max}} \quad (9)$$

の関係が得られる。式(8)と式(9)から捕捉効率 η は

$$\eta = (C_0 - C_t)/C_0 = \exp(-kt) \quad (10)$$

で与えられる。また、 S_0 について、捕捉材を半径 a_c [m] の完全円筒とみなし、ベッド高さおよびベッド空隙率をそれぞれ H_0 [m]、 ε_B とすると S_0 は、式(11)

$$S_0 = \frac{2(1 - \varepsilon_B)\pi R_0^2 H_0}{a_c} \quad (11)$$

で表せることになり、式(10)は

$$\eta = \exp(-kt), k = \frac{a_c C_0 \nu}{2(1 - \varepsilon_B)H_0 \Gamma_{\max}} \quad (12)$$

また、式(12)を無次元時刻 t_{dm} で表すと、

$$\eta = \exp(-k_{dm} t_{dm}), k_{dm} = \frac{a_c C_0}{2(1 - \varepsilon_B)\Gamma_{\max}} \quad (13)$$

となる。

以上式(12)および式(13)から、捕捉効率 η は t (または t_{dm}) に対して指数関数の関係が成立し、一次反応式の形で表されることになる。このときの分離速度係数 k (または k_{dm}) はシリカ濃度、流速およびベッド充填率などの関数であり、捕捉効率曲線の

Fig. 9 Relationship between (a) dimensionless collection coefficient k_{dm} and silica concentration C_0 [mg/dm³], and (b) collection coefficient k [sec⁻¹] and fluid velocity ν [mm/sec].

減衰を決めることから k 値によりサスペンションの分離成績の評価を行うことができる。

ここで、シリカ濃度変化と流速変化（測定時刻表示）の分離試験結果 Fig. 6 および Fig. 7(a) について、捕捉効率 η を $\eta = \exp(-kt)$ でフィッティングした近似曲線式から導出した分離速度係数 k (または k_{dm}) とシリカ濃度および流速との関係を Fig. 9 (a) および (b) に示す。分離速度係数はシリカ濃度 C_0 および流速 ν に対して直線的に増加する関係がみられ、これは (12) および式(13)に対応する結果である。

4・2・3 相互作用エネルギー $V_{T(h)}$ の分離速度への影響

限界捕捉容量 $\Gamma_{\max}$ と相互作用エネルギー $V_{T(h)}$ の関連性を検討するため、捕捉材近傍での粒子の分布状態について考える。単純化のため捕捉材は平板状とし、平板と粒子には $V_{T(h)}$ のポテンシャルで表される力が作用しているとする。流体の流れは無視できる捕捉材近傍の拡散境界層内部において、粒子はブラウン運動による拡散とポテンシャル $V_{T(h)}$ の外力場により輸送される¹⁶⁾¹⁸⁾。したがって平板に向かう粒子のフラックス J [m⁻²sec⁻¹] は

$$J = -D \frac{dN_{(h)}}{dh} - \frac{D}{k_B T} \frac{dV_{T(h)}}{dh} N_{(h)} \quad (14)$$

で表される。ここで D [m²/sec] は拡散係数、 $N_{(h)}$ [m⁻³] は単位体積中の粒子個数である。いま定常状態にあってフラックス J がほぼゼロに等しいとすると、式(14)を $J = 0$ とおいて積分して、式(15)を得る。

$$N_{(h)} = N_0 \exp\left(-\frac{V_{T(h)}}{k_B T}\right) \quad (15)$$

Fig. 10 Schematic illustration of particle distribution around the collector (flat plate) interface.

ここで N_0 [m^{-3}] はバルクにおける粒子個数である。これより平面からの距離 h における粒子個数 $N(h)$ は Boltzmann 分布に従うことが示された。粒子の分布状態を Fig. 10 に示す。粒子の分布割合はその位置でのポテンシャル $V_{T(h)}$ によって決まることになり、これは $V_{T(h)}$ が反発のときでも引力のときでも統一して表すことができる。

平板表面に付着できる粒子の個数 N_{surf} は、粒子の最接近距離、すなわち $V_{T(h)}$ の第1極小点の距離 (Fig. 10 において $h = \delta_0$ の距離) における個数に等しく、式(16)で表される。

$$N_{\text{surf}} = N_0 \exp\left(-\frac{V_{\min}}{k_B T}\right) \quad (16)$$

ここで $V_{\min}$ は $V_{T(h)}$ の極小値である。式(16)は平板表面において粒子が付着できるサイトの数が粒子と平板間の相互作用により変化することを意味しており、このときエネルギー極小値 $V_{\min}$ は付着の活性化エネルギーに相当するものとみなせる。したがって平板表面 (または繊維でも同様) に接近して捕捉することのできる粒子の最大量 $\Gamma_{\max}$ も $V_{\min}$ の指数関数で記述できると考えられる。

$$\Gamma_{\max} = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{V_{\min}}{k_B T}\right) \quad (17)$$

ここで Γ_0 は相互作用のないときの限界付着量 [g/m^2] である。したがって式(13)から、

$$k_{dm} = \frac{q_c C_0}{2(1-\varepsilon_B) \Gamma_0} \exp\left(\frac{V_{\min}}{k_B T}\right) \quad (18)$$

の関係が導かれる。以上の議論から、pH 変化および KNO_3 濃度変化のシリカ分離試験結果より得た k_{dm} と $V_{\min}$ の関係を Fig. 11(a), (b) に示す。この結果は式(18)が成立することを意味している。

以上のように、微粒子の分離速度はシリカ濃度や流速などにより影響される。これらの物理的な要因はベッドの捕捉容量自体には影響しないが、相互作用 $V_{T(h)}$ の変化は捕捉容量に直接的に影響する。言い換えれば、粒子を捕捉するベッドにはある決まった粒子の付着サイト数があり、それを粒子が占有する速度は粒子濃度や流速で決まるが、付着サイト数の増減を決定するのは $V_{T(h)}$ に影響を及ぼすサスペンションの化学的組成であると解釈することができる。

5. 結 言

スラグウールを捕捉材とするカラムベッドにより地熱水から析出したコロイドシリカを含むサスペンションの分離を試み、適当

(a) pH change

(b) KNO_3 concentration change

Fig. 11 Relationship between dimensionless collection coefficient k_{dm} and potential energy minimum $V_{\min}$ [$k_B T$].

なサスペンションの化学組成の条件下では効率よく分離が可能であることがわかった。既存の微粒子分離技術においては、粒子のサイズや密度が決まれば種類を問わずすべての粒子を除去することができるが、分離速度は低く、処理水量が大きくなると経済的に不利となる場合が多かった。しかし、本法のような微粒子と捕捉材間の界面特性を利用した分離法では、粒径や密度ではなく界面相互作用力が捕捉を決定することになるため、これに影響を与えるゼータ電位やイオン濃度などが分離成績に影響する。分離速度を他の分離法と比較すると、限外ろ過法 $0.01 \sim 2.0$ [m/D] ($1 \times 10^{-4} \sim 0.02$ mm/sec)、急速ろ過法 $120 \sim 180$ [m/D] ($1.4 \sim 2.1$ mm/sec)、沈降槽 $100 \sim 200$ [m/D] ($1.2 \sim 2.3$ mm/sec) が典型的な分離速度であるのに対し、本法では 2.0 [mm/sec] (173 m/D) であり、さらに最も流速の速い分離試験結果によると 8.2 [mm/sec] (700 m/D) の条件でも分離可能であったことから、従来の膜分離の $100 \sim 1$ 万倍、急速ろ過と同程度またはそれ以上の分離速度を有していることが示された。

また、本実験結果に関して、微粒子分離の速度は一次反応式の形で表すことができ、捕捉の原動力となる相互作用の大きさがこの速度に大きな影響を与えることになった。

謝辞 本研究を遂行するに当たり、地熱水サンプルの提供に協力いただいた Philippine National Oil Company および Dr. H. D. Mendoza (Assoc. Professor, Univ. of the Philippines) に謝意を表す。

引用文献

- 1) 五訂公害防止の技術と法規・水質編 (1995): 通商産業省環境局地局, 丸善 (東京), p. 133-186
- 2) Rajagopalan, R. and Tien, C. (1979): "The theory of deep bed filtration" in "Progress in filtration and separation" Vol. 1, (Wakeman, R. J. Eds.), Elsevier (Amsterdam), p. 179-269
- 3) 伊藤 啓・田中宏和・佐々木 弘 (1995): 資源・素材学会春季大会講演要旨集, p. 125
- 4) 佐々木 弘 (1996): PPM, Vol. 27, p. 67-77
- 5) 吉永鐵太郎・松本龍彦・柳ヶ瀬健次郎 (1987): 地熱, Vol. 24, No. 4, p. 371-382
- 6) 広渡和緒 (1988): 地熱, Vol. 25, No. 4, p. 314-339
- 7) 佐々木 弘・早稲田嘉夫 (1997): 製鋼スラグの発生量低減と資源化, 日本鉄鋼協会 鉄鋼スラグの基礎と応用研究会編 (東京), p. 281-290
- 8) Ibanez, J. P., Murakami, M. and Sasaki, H. (1997): Int. J. of The Soc. Mat. Eng. for Resources., Vol. 5, No. 1, p. 41-57
- 9) Ibanez, J. P., Umetsu, Y. and Sasaki, H. (1998): Hydrometallurgy, Vol. 47, p. 353-369
- 10) Ibanez, J. P. and Sasaki, H. (1995): Int. J. of The Soc. Mat. Eng. for Resources., Vol. 3, No. 1, p. 167-177
- 11) Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X. and Williams, R. A. (1995): Particle Deposition and Aggregation, Butterworth-Heinemann (Oxford), p. 96-103
- 12) Adamczyk, Z. (1989): Colloids and Surfaces, Vol. 35, p. 283-308
- 13) Usui, S. (1972): "Heterocoagulation" in "Progress in Surface and Membrane Science", Vol. 5, Academic Press (New York), p. 223-263
- 14) Hogg, R. I., Healy, T. W. and Fuerstenau, D. W. (1966): Trans. Faraday Soc., Vol. 62, p. 1638-1651
- 15) Hunter, R. J. (1985): Foundations of Colloid Science, Volume. 1. Clarendon Press (Oxford), p. 180-184
- 16) Ruckenstein, E. and Prieve, D. C. (1976): AIChE J., Vol. 22, No. 2, p. 276-283
- 17) Visser, J. (1972): Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 3, p. 331-361
- 18) Ruckenstein, E. and Prieve, D. C. (1976): AIChE J., Vol. 22, No. 6, p. 276-283