研究報告

分散性懸濁液のろ過機構*

A Filtration Mechanism of Electrostatically
Stabilized Calcite Suspension

瀬戸 順悦**

Jun'etsu Seto

1. 緒 言

主として水系懸濁液においては、粒子界面に界面活性剤などの溶質分子あるいは溶媒分子の吸着、あるいはまたそれぞれの解離イオンの吸着によって相互作用層が形成されており、この層がろ過特性と密接な関連のある粒子群の分散-凝集性を支配しているものである。

筆者は先に、ヘキサメタリン酸ソーダ ($\text{NaPO}_3)_6$ を添加して分散性にした Calcite CaCO_3 -水系懸濁液のろ過特性と界面電気二重層の電位 (ジータ電位) との関係を検討し、一定の関係のあることを明らかにした¹⁾。

本報ではさらに、同じ分散性懸濁液のろ過比抵抗について圧力依存性、ならびにろ過層の空隙率を実測して、Kozeny-Carman 式による比抵抗との関係を検討することによって物理的意味を与えたものである。

すなわち、Derjaguin ら²⁾ が明らかにした、いわゆる電気二重層を有する細隙中の液体の粘度はバルクのそれよりもはるかに高くなっているという現象ならびに、これらの相互作用層がろ過層中の粒子間距離を増大させる現象が本系のろ過々程で大きな影響因子となっている。

2. ろ 過 式³⁾

一般に、ろ過速度式は、Hagen-Poiseuille の層流法則から、次のように与えられる。

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dt} &= \frac{\Delta P g_c A^2}{(R_m A + \alpha \omega V) \eta} \\ &= \frac{K}{2(V+C)}\end{aligned}\quad \dots\dots(1)$$

ただし、

昭和49年11月13日受理

* 第5回粉体に関する討論会 (1967.10 大阪) にて一部分発表

** ソニー(株)中央研究所 (〒240 横浜市保土ヶ谷区藤塚町174)
TEL 045-331-1271

$$K = \frac{2\Delta P g_c A^2}{\alpha \omega \eta} \quad \dots\dots(2)$$

$$C = \frac{R_m A}{\alpha \omega} \quad \dots\dots(3)$$

(1)式を積分して

$$(V+C)^2 = K(t+t_0) \quad \dots\dots(4)$$

また、さらに(1)式を変形することによって次式のそれぞれ重要な関係式が得られる。

$$\frac{\Delta t}{\Delta V} = \frac{2}{K} V + \frac{2C}{K} \quad \dots\dots(5)$$

ここで、 V ; ろ液体積、 t ; ろ過時間、 ΔP ; ろ過圧力、 A ; ろ過面積、 R_m ; ろ材の抵抗、 α ; ろ過層の平均比抵抗、 ω ; 単位ろ液体積当りのろ過層の重量、 η ; ろ液の粘度、 t_0 ; 仮想ろ液量 c に対応するろ過時間、 g_c ; 重力換算係数。

結局、ろ過におけるろ液量 V とろ過時間 t の関係は(4)式で表わされる放物線となり、またこの結果を微少ろ液量当りのろ過時間 $\Delta t/\Delta V$ と V との関係で点ていすれば直線関係が得られるのでその傾斜から K が求まる。したがって、(2)式からろ過層の特性を代表する総括係数である平均比抵抗 α を実験的に求めることができる。

一方、Kozeny-Carman は体積基準の比表面積 S_v なる粒子よりなる空隙率 v の充てん層中の流体の透過速度式を導き、この場合の層の平均比抵抗 α' として次式を与えている。

$$\alpha' = \frac{5S_v^2(1-v)}{v^3\rho_s} \quad \dots\dots(6)$$

ρ_s ; 固体粒子の密度

ろ過平均比抵抗 α と透過平均比抵抗 α' とはその基礎

機構が同じであり、多くの場合実験的にもおよそ一致をみているものである。

3. 実験試料および方法

粉体試料としては Calcite, すなわち沈降性炭酸カルシウム (粒子径約 5μ) を用い, これを純水中に 300 g/l の濃度に分散し, さらにこの中に種々の量のヘキサメタリン酸ソーダ ($\text{NaPO}_3)_6$ を添加し, よく混合してろ過実験用懸濁液とした。

ろ過実験は定圧真空方式で, ろ過面積 94 cm^2 のナイロン織布をろ材にした円盤状ろ枠を懸濁液中に浸漬してろ過時間とろ液量を測定する方法によった¹⁰⁾。

ろ過層の空隙率 v としてはその空隙がろ液で充填している状態の値でなければならないので, 算出に当たってはろ枠を懸濁液から引上げる時点, すなわちろ過終了時点からろ過層が脱水され, さらに加熱乾燥される間に得られるろ液体積 v_d およびろ過層の乾燥重量 W の測定から求められる次式を用いた。

$$v = \frac{v_d}{v_d + W/\rho_s} \quad \dots\dots(7)$$

ただし, ρ_s は固体の密度で, Calcite の ρ_s としては実測値の $2.71\text{ (g/cm}^3\text{)}$ を用いた。

4. 実験結果および考察

4.1 ろ過式の適用性

3章で述べた方法によってろ過実験を行ない, ろ液量とろ過時間の関係を点でいした結果の1例を Fig. 1 に示す。図は 300 g/l の Calcite 懸濁液に $(\text{NaPO}_3)_6$ を 0.33 mg/g , Calcite 添加した場合についてろ過圧力 Δp をパラメータとして示しているが, Δp の増加とともにろ液量が増加し, またろ過時間とともにろ液量の増加割合の減少する挙動が明らかに現われていて, (1)式および(4)式の傾向を定性的に表わしている。

さらに, 図から dt/dV を求め, V との関係, すなわち(5)式を点でいした結果が Fig. 2 であるが, ろ過圧力によらずほぼ直線関係を満足している。したがって, (1)式で表わされるろ過速度式がここで取り扱った系に対して定量的に適用できる。

4.2 ろ過層の平均比抵抗

Fig. 2 の各直線の勾配から(5)式の K を求め, さらにこの K 値を(2)式に代入することによってろ過層の平均比抵抗 α を算出した結果を Fig. 3 に, $(\text{NaPO}_3)_6$ の添加量をパラメータとして, ろ過圧力 ΔP との関係で示した。なお, (2)式の粘度 η の値として, ろ過実験温度 25°C

での水の粘度 $\eta=0.894\text{ (kg/m}\cdot\text{sec)}$ を用いた。

Calcite 懸濁液に対する $(\text{NaPO}_3)_6$ の添加は分散効果に寄与し, 後で簡単に触れるが, その添加量が増すと粒子の分散性が向上する。したがって, Fig. 3 の α が $(\text{NaPO}_3)_6$ の添加量とともに増大する傾向は, 粒子が分散性になるほど比抵抗が大きくなるという, 一般の傾向と合致している。また, ろ過圧力の増加によって α が増大することも分散性懸濁液の特徴をよく表わしている。

4.3 Kozeny-Carman 式によるろ過層の平均比抵抗 ろ過実験で得られるろ過層について, (7)式によって空

Fig. 1 Filtration Behavior of 300 g/l Calcite-Water Suspension with $(\text{NaPO}_3)_6$ 0.33 mg/g , Calcite, at 25°C . ΔP ; Filtering Pressure.

Fig. 2 Plots of Equation (5) for the Filtration Data.

Table 1 Porosity Values of Filter Cakes.

Filtering Press. $\Delta P(\text{kg/m}^2) \times 10^3$	0.395	0.527	0.658	0.790	0.920
(NaPO_3) ₆ added (mg/g. Powder)					
0	0.541	0.527	0.520	—	0.510
0.33	0.542	0.531	0.522	0.512	0.509
1.00	0.554	0.543	0.533	0.528	0.521
1.67	0.580	0.560	0.553	0.543	0.536
2.33	0.599	0.580	0.563	0.550	0.541
3.33	0.629	0.611	0.588	0.575	0.565
33.3	—	0.601	0.588	0.572	0.558

隙率 ν を求めた結果を Table 1 に記した。ろ過圧力が高いほど ν が減少し、ろ過比抵抗の増加する傾向を裏付けているが、(NaPO_3)₆ の添加量が多くなるとすなわち粒子がより分散性になると ν が増加する特徴的結果がでている。

なお、 ν の測定値はばらつきが少なく、平均誤差は 0.5% 以下であった*。

Table 1 の ν の測定値を (6) 式の Kozeny-Carman の式に代入して平均比抵抗 α' を計算した結果が Fig. 4 である。 α' は (NaPO_3)₆ の添加量とともに大幅に減少していて、Fig. 3 の α に対する添加効果とは全く逆の方向をとっているばかりでなく、圧力依存性もその挙動を異にしている。

したがって、これらの比抵抗間に大きな差異を生ずる原因として、ろ過層細隙中を通る流体の粘性因子の存在が示唆される。

なお、 α' の計算に当っては、粒子の比表面積 S_v の値が必要となるが、これについては ν が最小値を示す系**、すなわち (NaPO_3)₆ を 0.33 mg/g・Calcite を含む系の α' がろ過比抵抗 α と一致するものとして (6) 式にこの系の α の値を入れて $S_v = 1.35 \times 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ を決定した。

4.4 ろ過層中の水の粘性挙動と電気二重層電位

粒子層の細隙中を通る水の粘度がバルクの水の粘度よりも高くなる場合のあることは Derjaguin³⁾, Henni-ker^{4,9)} の多くの報告にみることができ。これらの粘度増加の機構は、粒子表面に形成される電気二重層あるいは水分子の配向構造と密接な関連を有するもので、その膜厚が 1000 Å にも及ぶことから説明がなされている。また、粘度増加に寄与するこれらの膜構造は電解質の添加によって次第に消失し、粘度値もバルクのそれに一致

* ろ過実験に関するデータはすべて 2~3 回の測定値の平均を示している。

** ジータ電位は 0 となり、等電位点を与える系である。Walas¹¹⁾, Hoffing¹²⁾ らの結果からみると、本系のこの条件では $\alpha \approx \alpha'$ と考えて大過がない。

するといわれている。

以下ではこのような観点からこれまで述べたろ過挙動を考察してみることにする。

まず、ろ過層中を通る水の粘度が粒子表面の影響を受けて変化すると考えると、ろ過平均比抵抗 α と Kozeny-Carman 式から求める平均比抵抗 α' との間には粘度因子が入った次の関係、

$$\alpha' \eta = \alpha \eta'$$

が成立する。ただし、 η, η' はそれぞれバルクおよびろ

Fig. 3 Average specific Filter Cake Resistance α vs. Filtering Pressure ΔP , Amount of (NaPO_3)₆ as a Parameter.

Fig. 4 Average specific Filter Cake Resistance α' calculated by Kozeny-Carman's equation vs. Filtering Pressure ΔP , Amount of (NaPO_3)₆ as a Parameter.

過層中の水の粘度である。結局、両比抵抗の比 α'/α をとれば相対粘度、すなわちバルクの水の粘度に対するろ過層中の水の粘度 η'/η を与えることになる。

Fig. 3 の α と Fig. 4 の α' の結果から η'/η を計算した結果を、 $(\text{NaPO}_3)_6$ の添加量をパラメータにして、ろ過層を通る水の平均流速 $\bar{u}$ との関係で Fig. 5 に示した。

なお、ここでろ過圧力の代りに平均流速をもって表わしたのは一般に粘性挙動は流速と相関するせん断速度に対して物理的意味をもつからである。また、ろ過の過程では、流速は時間とともに変化するので、ここでは便宜上およそその中間に相当する 50 gr の粒子をろ過する間の平均流速 $\bar{u}_{50\text{gr}}$ で表わしている。この場合のろ過層の厚さは 4.5 mm、レイノルズ数 $N_{Re} \approx 10^{-4}$ で完全に層流である。

Fig. 5 の結果によると、 $(\text{NaPO}_3)_6$ の添加量が少ない系では相対粘度 η'/η が 1 に近く、また、流速依存性も示さないが、多くなると次第に η'/η は増大し最大 8 倍にも達する粘度増加を来している。しかも流速が小さい領域で高い粘度をもち、それが大きくなると急激に減少するいわゆるチキソトロピーの挙動を呈している。

これらの粘性挙動は系の支配的分散機構である電気二重層電位と関連させて解釈できることを次に示す。

なお、本懸濁液に $(\text{NaPO}_3)_6$ を添加した系の分散機構については、粒子表面への PO_3^{-6} イオンの特異吸着によってジータ電位が正の値から添加量とともに等電位点を経過した後、負の高い電位まで変化し、分散性もまたこの挙動と全く同様にやや分散した状態から凝集域を経て分散状態に変化することから、電気二重層の反発力であることをすでに報告した¹⁾。

したがって、ここで得られているジータ電位と粘性挙

Fig. 5 Relative Viscosity η'/η vs. average Flow Rate through the Cake, as Amount of $(\text{NaPO}_3)_6$ as a Parameter.

動の関係をみる。

電気二重層を有する毛管中を水が流れる際には、次式で示される粘性増加のことが知られている⁶⁾。

$$\eta' = \eta + \frac{\varepsilon^2 \zeta^2}{2\pi^2 d^2 (\sigma + 2\sigma_s/d)} \quad \dots\dots(8)$$

ここで、 d :毛管径、 σ, σ_s :それぞれバルクおよび表面の電気伝導度、 ε :誘電率、 π :円周率

Fig. 6 に(8)式の関係、すなわちろ過層内の水の粘度とバルクの水の粘度の差 $\eta' - \eta$ と粒子の電気二重層電位に相当するジータ電位 ζ との関係を示した。図の関係は直線からのずれは大きいが $|\zeta|$ が増加すると $\eta' - \eta$ も大きくなっている。また、直線で近似した場合の勾配がおよ

Fig. 6 Relation Between Viscosity Increment and Zeta-Potential.

Fig. 7 Schematic Representation of Surface Structure and Laminar Flow Velocity Distribution Curve at the Solid-Liquid Interface. A; lower and B; higher Velocity.

そ2と推算されることから、粘度増加の機構として(8)式で表わされる電気二重層電位が関与していることは確かである。

しかしまた、Henniker⁵⁾ らによると(8)式による η' は実測値よりもはるかに小さい値しか与えないとしていること、また、実際のデータの直線性からのずれの大きいこと、粘性がせん断速度依存性を有することあるいはろ過層の空隙率への影響を考慮すると、粘度増加の機構として二重層電位などによって誘発された水分子の配向構造などによって(8)式の実効毛管径 d が減少する機構が大幅に寄与しているものと考えなければならない。

Fig. 7 でこれらの挙動を表わす粒子表面状態のモデルを考えると、二重層電位が高く水分子の配向構造のある場合、あるいは流速が小さい場合はその速度分布線は粒子表面から遠いところに現われ、逆に二重層電位が低く水分子の配向性の悪い場合、あるいは流速が大きい場合はより表面近傍から速度分布線が現われることになる。

4.5 ろ過層の空隙率と電気二重層電位

Fig. 8 にジータ電位とろ過層の空隙率から Kozeny-Carman 式を用いて算出した平均比抵抗 α' との関係を

Fig. 8 Relations between Zeta-Potential ζ and Average specific Filter Cake Resistance α' calculated by Kozeny-Carman's equation.

示した。

これによればジータ電位が高くなり、懸濁液が分散性となるに従って、ろ過圧力のいかにかわらず、 α' の高い値から急激に減少し-30~-40 mV 付近で一定値に近づく挙動をとっている。

LaMer ら^{7,8)} は高分子凝集剤を用いたリン酸カルシウム懸濁液のろ過において、その凝集性と α' との間に逆比例の関係を認めているが、この結果とここで得られた Calcite の分散性懸濁液に対する結果とは全く逆の傾向であることが明らかである。

本系の α' の挙動は前項で考察した粒子表面の厚い膜構造を導入すれば首肯できることである。すなわち、二重層電位による粒子間反発力に加えて水分子の配向構造が粒子-粒子の近接を阻止して、ろ過々程中の粒子の堆積を“loose”なものとし空隙率を増加させるためであると考えられる。

5. 結 言

Calcite-水系懸濁液に分散剤としてヘキサメタリン酸ソーダ(NaPO_3)₆を添加した比較的分散性な懸濁液についてろ過実験を行ない、これから得られるろ過平均比抵抗 α の機構を検討した。

この結果、 α と Kozeny-Carman の式から算出される平均比抵抗 α' とは、通常凝集性懸濁液でみられる対応関係はなく、(NaPO_3)₆を増量してジータ電位が高くなり懸濁液がより分散性となるほど α は増大するのに対して α' は減少する方向を示し、また、 α'/α は最大8にも達した。

これらについて、 α が大きな値をとる原因は懸濁液中粒子表面に形成される電気二重層あるいは配向水分子膜によりろ過層細隙中を流れる水に異常な粘度増加があるためであり、また α' が小さい値をとるのは二重層電位の反発力あるいは水膜構造によって粒子-粒子の近接が阻止されて、空隙率が大きくなるためであると解釈された。

文 献

- 1) 瀬戸: 材料, 17, 550(1968)
- 2) Derjaguin, B. V.: N. N. Zakhavaeva, and Lopatina, "Research in Surface Force", p. 175 (1963), Consult. Bureau Pub.
- 3) 大山: "化学工学" II, p.109(1963), 岩波
- 4) Henniker, J. C.: *Revs. Modern Phys.*, 21, 322 (1949)
- 5) Henniker, J. C.: *J. Colloid Sci.*, 7, 443(1952)
- 6) Davies, J. T. and E. K. Rideal: "Interfacial Phenomena", 118(1961), Acad. Press.
- 7) LaMer, V. K., R. H. Smellie, Jr., and P. Lee: *J. Colloid Sci.*, 22, 566(1957)
- 8) Smellie, R. H., Jr., and V. K. LaMer: *ibid*, 23, 589 (1958)
- 9) Weyl, W. A., and W. C. Ormsby: *Rheology Theory Appl.* 3, 278(1960)
- 10) 瀬戸, 他共著: "化学工場のろ過装置" p. 94 (1963), 日刊工業

Author's Abstract

A Filtration Mechanism of Electrostatically Stabilized Calcite Suspension

by

Junetsu SETO

(SONY Corporation Research Center)

The filtration behavior of calcite/water suspension containing various amount of Sodium hexameta-phosphate ($\text{NaPO}_3)_6$, were observed and the specific filter cake resistance was analyzed in a view point of interfacial electrochemical phenomenon.

In the filtration experiment, the relation between filtrate volume and filtration time, and also the porosity of filter cake were measured, using a vacuum type filtration apparatus.

Two kinds of average specific filter cake resistances, denoted as α and α' were determined from the filtration data. Here, the α is a resistance calculated by the filtration equation derived from Hagen-Poiseuille's law and α' is one calculated by Kozeny-Carman's equation.

The resistance α takes larger value than α' , and a dependence on zeta-potential of the electrical double layer which is elevated to be dispersive by increasing the addition amount of $(\text{NaPO}_3)_6$ is quite different between them, as like increasing α , against decreasing α' .

The value of relative viscosity η'/η equivalent to α'/α increases gradually accompanied with zeta-potential until maximum value of about 8, where η and η' are viscosity of water in bulk and in filter cake respectively. The η'/η is also changed "thixotropically" by the flowing velocity of the fluid through the micro porous filter cake.

For these results, it is discussed that the electrical double layer and oriented water molecules surrounding the suspended particle will originate the large porosity due to keep far the particle-particle distance, and high viscous water film at the interface.

List of figures and tables

Fig. 1 Filtration Behaviors of 300 g/l Calcite-Water Suspension with $(\text{NaPO}_3)_6$ 0.33 mg./g. Calcite, at 25° C. ΔP ; Filtering Pressure.

Fig. 2 Plots of Equation (5) for the Filtration Data.

Fig. 3 Average specific Filter Cake Resistance α vs. Filtering Pressure ΔP , Amount of $(\text{NaPO}_3)_6$ as a Parameter.

Fig. 4 Average specific Filter Cake Resistance α' calculated by Kozeny-Carman's equation vs. Filtering Pressure ΔP , Amount of $(\text{NaPO}_3)_6$ as a Parameter.

Fig. 5 Relative Viscosity η'/η vs. average Flow

Rate through the Cake, Amount of $(\text{NaPO}_3)_6$ as a Parameter.

Fig. 6 Relation between Viscosity Increment and Zeta-Potential.

Fig. 7 Schematic Representation of Surface Structure and Laminar Flow Velocity Distribution Curve at the Solid-Liquid Interface. A; lower and B; higher Velocity.

Fig. 8 Relations between Zeta-Potential ζ and Average specific Filter Cake Resistance α' calculated by Kozeny-Carman's equation.

Table 1 Porosity Values of Filter Cakes.