攪拌型電解浮上装置の油分粒子捕集性能

福井 義博*, 湯 晋 一*,
宇 敷 建 一*

Oil Droplets Collection Characteristics of an Electro-floatation Machine with a Rotating Electrodes-cum-impeller

by

Yoshihiro FUKUI†, Shinichi YUU† and Kenichi USHIKI†

Oil droplets collection characteristics of an electro-floatation machine with a rotating electrodes-cum-impeller has been studied in the hope that the machine might be used for waste water treatment. Bubble size does not depend on the concentration of Na_2SO_4 (electrolyte). Bubbles become smaller with the increase in the rotational speed of the impeller. When bubbles are not generated, the emulsion remains stable without the rotation of impeller. The collection rate increases gradually as the rotational speed increases. When bubbles are generated by electrolysis, the collection rate rises considerably. The collection rate increases with a rise in current intensity, though the proportion of the collected droplets decreases under the same amount of electricity. The collection rate increases with increasing rotational speed, asymptotically approaching a fixed rate. The concentration of the coagulant exerts a great influence on the collection rate. When the concentration becomes larger than $5 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3$, the collection rate is independent of the concentration.

Key Words: Floatation, Collection, Bubble, Electrodes-cum-impeller, Oil Droplets

1. 緒 言

電解浮上とは、電気分解によって従来法よりも微細な気泡を発生させ、水相中のイオンや、分離困難な微粒子を効果的に捕集する方法であり、装置が小型でかつ気泡発生量を電流の大きさによって制御できるなど優れた特徴を有するので廃水処理や資源の有効利用の分野で現在注目されている。

前報¹⁾では、攪拌翼を電極として用いる方式を考案し攪拌による気泡の微細化および個数の増大ならびに螺旋運動による気泡の廃水中での滞留時間の増大および乱流による凝集の促進と気液接触の向上を図った場合の青インク分離性能におよぼす電極形状および回転

速度の影響について報告した。本報では廃水処理への応用を目的とし、ひき続き攪拌型電解浮上装置を用いてA重油微粒子の水中からの分離実験を行ない、凝集剤の量、電流の大きさおよび回転速度の捕集性能に与える影響について検討し、有用な知見を得たので以下に報告する。

2. 実験装置と方法

在来型の電解浮上装置は2槽からなり、第1槽で汚濁物質を浮上しやすい大きなフロックに凝集させ、第2槽で固定電極から発生する気泡を付着させ浮上除去する方式である。したがって、電極が固定しているため、スケールが堆積して気泡の発生が妨げられる場合が見られ、さらに気泡も単純な下から上への直線運動で気泡と廃水の接触は十分でない。それゆえ所定の捕集効率を得るために装置全体を大型としなければならない。

これに対して、本報の攪拌型電解浮上装置はFig. 1

昭和61年8月4日受付

〔粉体工学会昭和61年度春季研究発表会にて発表(1986年5月, 大阪)〕

* 九州工業大学(〒804 北九州市戸畑区仙水町1)

TEL 093-871-1931 内線 555

† Kyushu Institute of Technology, Tobata-ku, Kitakyushu 804

Fig. 1 Schema of experimental apparatus

に示すような構造であって、2槽に分離せずに搅拌翼自体を電極にして汚濁物質の凝集と浮上分離を同時かつ迅速に行なえるコンパクトな装置となっている。

廃水は注入口から分離槽へ流入し、槽中で搅拌によって凝集が促進され浮上しやすいフロックとなる。搅拌翼は電解電極を兼ね電極から水の電気分解によって発生する水素気泡および酸素気泡の付着のためフロックは浮上する。フロックを除去した処理水はフィルターを通して排出口から流出する。以上の操作を連続的に行なうが、本報ではそのための基礎実験として回分式の捕集実験を行なった。

2.1 油分粒子径分布測定実験

試料油分粒子の径は捕集実験の重要な因子であるとともに、油分粒子が搅拌によってどの程度凝集するかを確かめるため粒子径分布の測定を行なうが、その測定法を以下に説明する。

試料としてA重油を用い、超音波トランスデューサー(超音波工業K.K.製、25 KHz)によって所定濃度の電解質(Na_2SO_4)および凝集剤($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)の水溶液 $3 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ 中に分散する。超音波照射時間は5分である。

あらかじめ凝集剤と電解質の水溶液 $3.2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ を槽に入れておき、そこへエマルジョンを静かに加え、搅拌後直ちに吸引管から注射器を用いて後述の方法で

その一部を採取して顕微鏡ビデオ装置で撮影録画しておく。続けて10分間隔で液を採取し同様に録画しておく。

実験終了後これらのビデオを再生し、粒子径と個数を測定する。以上のようにして搅拌による粒子の凝集過程を調べる。

2.2 サンプルング方法と油分濃度の測定

油分濃度は600nmの波長を用い、分光光度計(日本分光メディカルK.K.製、Jasco UV-50)によって測定した。捕集率の測定に先立ち油分濃度と吸光度の関係を求めたが、油分体積濃度が $5 \times 10^{-2} \%$ 以下であれば吸光度の変化が大きくて精度よく測定できることがわかった。したがって実験での油分濃度がそれ以下となるように、仕込み濃度を $5 \times 10^{-2} \text{ vol} \%$ と定めた。

ここで液の採取は槽内壁に固定したステンレス製吸引管(Fig. 1参照)を通して注射器で吸引することによって行なう。まず、採取を行う30秒前に一度吸引管内にある液を取り除き、注射器を蒸留水で洗浄した後再び接続してサンプルングを行なう。1回の採取液量は $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ である。

2.3 気泡径分布の測定法

気泡径も捕集性能に影響を与える因子の一つであり、搅拌翼回転速度および電解質濃度との関係を以下の手順で測定した。

まず、所定濃度の電解質溶液 $3.5 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ を静かに泡立てぬよう電解浮上槽に注入し、5分間静置する。次に電流および回転速度を所定どおり設定し、1分間待って定常状態にする。さらに液面の泡を除去し、A重油をすばやく液面に敷き、直ちに電流を遮断後翼の回転を止める。その後液中の全気泡が上昇し、油層中へ移るのを待ち、スプーンで気泡を含むA重油を採取する。それを顕微鏡ビデオ装置で速やかに撮影録画する。再生し、気泡径と個数を測定する。

2.4 油分粒子捕集実験法

電解浮上槽中に電解質と凝集剤の水溶液を入れ、A重油のエマルジョンを加えて油分粒子濃度を $5 \times 10^{-2} \text{ vol} \%$ とする。次に定電流電源装置を用いて所定の電流を流し、1分間放置して定常となるのを待つ。最初のサンプルングを行ない同時に翼の回転を開始する。回転数はストロボスコープによって測定しボルトスライダによって調節する。適当な時間間隔(2~10分)で、サンプルングを行なう。前述の方法によって油分粒子濃度を求め、槽中で油分粒子濃度分布は均一であると仮定して次式で捕集率を求める。

$$\eta = 1 - C_i / C_o \quad (1)$$

3. 実験結果と考察

3.1 油分粒子径分布

試料中の油分粒子径分布測定結果の一例を Fig. 2 に示すが、0.5 μm から4.5 μm の範囲に分布しており、個数基準平均径は0.97 μm 、体積基準平均径は1.54 μm である。

3.2 気泡径分布

気泡径分布測定結果を Table 1 に示すが、気泡径は対数正規分布に従っており、表中には個数基準、面積基準および体積基準平均径および幾何標準偏差を示している。実験した範囲では電解質濃度の気泡径におよぼす影響は僅かであり、かつ回転速度の大きいほど泡切れが良くなるため気泡径が小さい。電流が同じ場合はガス発生速度は等しいと考えられるが、気泡径の小さい程気泡の浮上速度が小さくなって気泡の液中での滞留時間が長くなる。その結果回転速度の大きい程液中における気泡の体積割合が増す。しかも径が小さい程体積当りの気泡数は多いので個数濃度は高くかつ総

Fig. 2 Droplet size distribution at the commencement

界面積は大きい。

3.3 気泡を発生させない場合の油分粒子捕集率

通電せず気泡を発生させない場合の油分粒子濃度の経時変化を Fig. 3 に示すが、たとえ凝集剤を加えていても攪拌しなければ60分経過しても凝集は進行せず濃度は一定である。攪拌した時には油分粒子の凝集が進行し分散媒との比重差によって油分粒子が浮上するため捕集が起り、かつその捕集率の時間変化は回転速度が大きく、攪拌による乱れの大きい程著しい。なお、Figs. 3～10中の実線は実測値の変化を示したものである。

3.4 電流を一定に保った場合の捕集率の変化

電流を1 Aおよび3 A一定に保った場合の捕集率の経時変化におよぼす回転速度の影響をそれぞれ Figs. 4, 5 に示す。まず通電によって気泡を発生させれば、油分粒子捕集速度(捕集率の時間変化)が顕著に増大していることが分かる。回転速度が大きくなれば油分粒子の凝集が促進されるとともに気泡が小さくなって液中での滞留時間が長くなり、さらに気液界面積も増大するので、油分粒子の捕集速度は増加している。しかし回転速度を1.67回/秒以上にしても捕集速度の増大は僅かである。

一方 Fig. 4 と Fig. 5 を比較すると、電流の大きい3

Fig. 3 Proportion of collected droplets($I=0\text{A}$)

Table 1 Bubble size distributions ($I=2\text{A}$)

Na ₂ SO ₄ (mol/m ³)	Rotational speed (s ⁻¹)	Mean bubble size (μm) based on			Geometrical standard deviation (-)
		Length	Surface area	Volume	
1 × 10 ⁻⁵	0	20.0	25.5	34.7	2.00
	0.83	18.3	24.1	34.0	1.97
	1.67	17.8	22.9	28.2	2.07
	3.33	15.6	19.3	25.2	2.02
5 × 10 ⁻⁶	0	22.3	26.5	34.3	1.75
	0.83	18.8	22.5	29.9	1.75
	1.67	16.9	20.7	28.9	2.00

Fig. 4 Proportion of collected droplets ($I=1\text{ A}$)

Fig. 5 Proportion of collected droplets ($I=3\text{ A}$)

Fig. 6 Proportion of collected droplets (Rotational speed $=0\text{ s}^{-1}$)

Fig. 7 Proportion of collected droplets (Rotational speed $=0.83\text{ s}^{-1}$)

Fig. 8 Proportion of collected droplets (Rotational speed $=3.33\text{ s}^{-1}$)

Fig. 9 The effect of the coagulant concentration on the collection rate

Aの方が油分粒子の捕集速度が大きい。これは当然ながら電流の大きい程気泡発生量が多いからである。次に気泡発生量を同一にして比較するため横軸を電気量(クーロン量)とした場合の結果をFigs. 6~8に示す。これらの図からどの回転速度においても電流が小さい程僅かな電気量で高い捕集率を達成できることがわかる。

3.5 凝集剤濃度の捕集率におよぼす影響

凝集剤濃度を広範囲に変化させた場合の油分粒子捕集率をFigs. 9, 10に示すが、凝集剤濃度の効果は劇的である。しかし $5 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^3$ 以上濃度を高くしてもさほど効果は変わらず実的にはこの濃度が最適であろう。

Fig. 10 The effect of the coagulant concentration on the collection rate

4. 表面ポテンシャルによる捕集機構の定性的考察

一般に水溶液中の粒子はそれぞれ電気二重層に囲まれているので、これを含めると粒子全体は電氣的に中性である。したがって十分遠方にある他の粒子に対して静電的な反発力をおよぼさない。ところが両者が近付くと二重層が重なりあって反発力が働くようになり、また一方で van der Waals 引力が作用する。この電気二重層と van der Waals のポテンシャルエネルギーの代数和が全ポテンシャルエネルギーとなる。

電気二重層のポテンシャルエネルギーは次式にしたがう。

$$E_R = \frac{4\pi\epsilon a_1 a_2 (\zeta_1^2 + \zeta_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\zeta_1 \zeta_2}{\zeta_1^2 + \zeta_2^2} \times \ln \frac{1 + \exp(-Kh)}{1 - \exp(-Kh)} + \ln \{1 - \exp(-2Kh)\} \right] \quad (3)$$

van der Waals ポテンシャルエネルギーは次式となる。

$$E_V = -\frac{A}{12} \left\{ \frac{a}{x^2 + ax + x} + \frac{a}{x^2 + ax + x + a} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + ax + x}{x^2 + ax + x + a} \right) \right\} \quad (4)$$

よって全ポテンシャルエネルギーは次式となる。

$$E = E_R + E_V$$

福井ら²⁾によれば濃度 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/m}^3$ の Na_2SO_4 を電解質として用いた場合の直径 $28.2 \mu\text{m}$ の気泡ゼータ電位は 54 mV である。本報の実験条件とは微量の界面活性剤を使用する点および凝集剤を含まない点が

異なっている。また油分粒子のゼータ電位に関しては本報の条件下測定を行っていない。したがって以下の議論は定量的には厳密なものではなく、油分粒子捕集実験結果の定性的な説明を与えるものである。なお定数 A の値は仮に 10^{-21} J とした。ここで油滴および気泡の半径としては体積基準半径を採用しそれぞれ $0.77 \mu\text{m}$ および $14.1 \mu\text{m}$ とした。水溶液の誘電率は $6.95 \times 10^{-10} \text{ F/m}$ とした。Figs. 11~13 は気泡のゼータ電位を 54 mV とし、油分粒子のゼータ電位を $0, 20$ および 70 mV と変化した時の気泡油分粒子間距離と全ポテンシャルエネルギーの計算結果である。 $F = -dE/dh$ の関係があるから、Fig. 11 では常に $F < 0$ となり気泡と油分粒子間に引力が働き急速な凝集が起る。これは凝集剤濃度が十分で油分粒子のゼータ電位の絶対値が小さい場合に相当する。Fig. 9 における凝集剤濃度が $2 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ 以上の場合であろう。Fig. 12 では $h = 5 \text{ nm}$ では $F < 0$ で引力となるため、 $h = 5 \text{ nm}$ 付近で粒子は安定し、可逆的なゆるい凝集をすることになる。これは凝集剤濃度が十分でなく (Figs. 9, 10 で凝集剤濃度が $1 \times 10^{-23} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ の場合であろう) 徐々に捕集率の上昇が見られる場合に

Fig. 11 The dependence of the potential energy on the distance between a bubble and a droplet ($\zeta_2 = 0 \text{ mV}$)

Fig. 12 The dependence of the potential energy on the distance between a bubble and a droplet ($\zeta_2 = 20 \text{ mV}$)

Fig. 13 The dependence of the potential energy on the distance between a bubble and a droplet ($\zeta_2 = 70 \text{ mV}$)

対応している。**Fig. 13**では全域で $F < 0$ の状態となり、気泡と油分粒子間には常に反発力が働き、凝集が起らない。これは凝集剤濃度が非常に低い場合で(**Fig. 10**で凝集剤濃度が0の場合に相当)、捕集率が0に近い実験値に対応している。

5. 結 言

廃水処理への応用を目的とし、攪拌型電解浮上装置の油分粒子捕集性能を検討し次の知見を得た。

1) 気泡径におよぼす電解質濃度の影響は僅かであり、回転速度が大きい程気泡径は小さい。

2) 気泡を発生させず攪拌もしないばあい、凝集剤を加えても捕集は進行しない。しかし、攪拌時には捕集は進行し、回転速度が大きい程捕集は速やかとなる。

3) 気泡を発生させると油分粒子捕集速度が顕著に増大する。電流が一定の場合回転速度とともに捕集速度は増大するが 1.67 s^{-1} 以上では回転速度の影響は小さい。

4) 電流を大きくすることによって気泡発生量を多くすると捕集速度は増大するが、通電した電気量が同一の場合は電流の小さい程捕集率が高い。

5) 凝集剤濃度の捕集率増大効果は顕著である。しかし $5 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ 以上では捕集速度は一定となる。

謝 辞 当研究室卒論生(当時)の内田健君、安藤博文君、徳永慎吾君および福永英二君の実験上の協力に感謝する。

Nomenclature

A : Hamaker constant	[J]	h : distance between bubble and droplet	[nm]
a : ratio of droplet size to bubble size	[-]	I : current intensity	[A]
a_1 : radius of bubble	[nm]	K : reciprocal of Debye length	$[\mu\text{m}^{-1}]$
a_2 : radius of droplet	[nm]	x : $h/(2a_1)$	[-]
C_o : volume proportion of oil at the beginning	[-]	ϵ : dielectric constant of water solution	[F/m]
C_i : volume proportion of oil at every moment	[-]	η : proportion of collected droplets	[-]
E_R : double layer potential energy	[J]	ζ_1 : zeta potential of bubble	[mV]
E_V : van der Waals potential energy	[J]	ζ_2 : zeta potential of droplet	[mV]
F : force applied between bubble and droplet	[N]		

References

- 1) Fukui, Y. and S. Yuu : *Chem. Eng. Sci.*, **39**, 939 (1984)
- 2) Fukui, Y. and S. Yuu : *AIChE J.*, **28**, 866 (1982)