



コロイドの固液分離操作の新展開

Developments on Solid-Liquid Separation of Colloids

入谷 英司

Eiji IRITANI

名古屋大学工学研究科 教授

Professor, Graduate School of Engineering, Nagoya University, JAPAN

抄 録

濾過, 圧搾, 遠心分離などの固液分離操作では, その高性能化への要求がますます厳しくなり, 分離膜の利用など, 新たな展開も見られる。本稿では, 固液分離技術に関する最近の話題をいくつか紹介する。一回だけのデッドエンド濾過試験からナノコロイドの濾過ケーキの特性を推測する手法や分析用遠心機を用いて行った遠心沈降試験から濾過特性を推算する手法を述べた。次に, 膜構造の違いによる膜ファウリング挙動を説明できる並列および直列モデルに言及するとともに, 僅かなデータから膜ファウリングの機構と量を同時に, かつ, 個別に推算する手法についても概説した。さらに, 可逆凝集を利用した超高压圧搾により難脱水性汚泥の高速低含水率化が可能なこと, また汚泥の破碎と塩添加の相乗効果によって沈降速度が飛躍的に増大することも明らかにした。これらの結果は, 今後, 固液分離技術の発展に大きく寄与するものと考えられる。

ABSTRACT

Solid-liquid separation includes a variety of operations such as filtration, expression, centrifugation, etc., and it plays an increasingly important role in widely diversified fields ranging from industry to environmental protection. In recent years, membranes have been successfully applied also to solid-liquid separation to attain a higher level of separation. This paper describes several new topics on the developments of solid-liquid separation technologies. A method was introduced for obtaining the pressure dependences of properties of filter cake of nanocolloids from a single dead-end filtration experiment. Filtration behaviors were evaluated based on the compression-permeability data obtained from analytical centrifugation. Parallel and series resistance models were proposed for describing the membrane fouling occurring for membranes with different structures. A method has been developed for individually evaluating the mechanism and degree of membrane fouling based on a limited amount of filtration data. It was shown that ultrahigh-pressure expression combined with reversible flocculation achieved the high rate and high-degree deliquoring of excess activated sludge. Moreover, it was found that the excess activated sludge treated by ultrasonication exhibited a significantly high settling rate with the aid of inorganic salts. I believe that these results provide new insight into the developments of solid-liquid separation technologies.

1 はじめに

固液分離は、その歴史は古いが、現在も化成品の生産から用・廃水の処理に至るまで、広範な分野で利用され、基盤となる重要な単位操作の一つに位置づけられている。ともすれば理論体系が整っているかのように誤解されがちであるが、固液分離の手法は、濾過、沈降、遠心分離、圧搾脱水、凝集などと多岐に亘り、また微粒子から高分子に至る様々なコロイド粒子を対象とし、その分離特性は手法と対象液ごとに異なるため、分離機構は複雑となり、既往の理論では説明不可能な点も多い。本稿では、コロイドの固液分離における比較的最近の主な成果を採り上げることにより、現在の固液分離研究の動向を展望したい。

2 ナノからミクロンに及ぶソフトコロイド粒子の濾過特性の評価

濾過や膜濾過による固液分離では、濾過の進行に伴う濾過ケーキの成長が濾過抵抗の増大を引き起こし、次第に濾過性能が低下する¹⁾。特に、変形能の大きなソフト粒子を対象とする固液分離では、濾過の駆動力となる濾過圧力を増加させても、濾過ケーキの構造が緻密になるため、思うような濾過性能が得られないことも多い。したがって、まず濾過速度の指標となる平均ケーキ比抵抗 α_{av} やケーキの脱水度の指標となる平均ケーキ空隙率 ϵ_{av} とケーキ圧損 Δp_c (通常は濾過圧力 p に等しい) との関係を知ることが、必須となる。たとえば、濾過比抵抗の圧力依存性は一般に圧力を種々に変化させて数回の定圧濾過実験を行って求められるが、これは大変面倒な作業になり、空隙率に至っては正確な値を得ること自体が極めて難しい。

ケーキ抵抗に対して無視できないような大きな抵抗をもつ濾材を用いて、同様の定圧濾過実験を行うと、一回の試験でケーキ比抵抗の圧力依存性が一度に求まることが最近明らかにされた²⁾。この場合には、濾材抵抗が無視できないので、定圧濾過を行っても、濾過期間中にケーキ圧損は徐々に変化するため、ケーキ比抵抗の圧力依存性が測定できる。ケーキ圧損の変化が濾過速度の測定データのみから求められる点にも、この手法の妙味がある。図1はケー

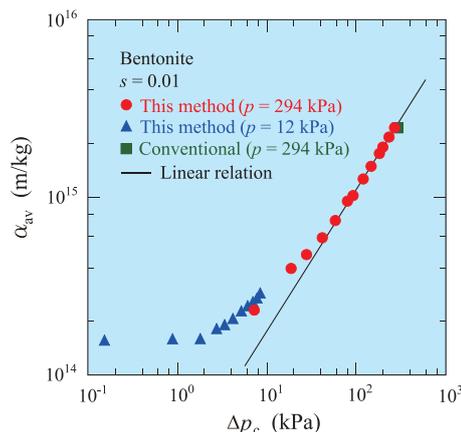


図1 平均ケーキ比抵抗の圧力依存性

Fig. 1 Pressure dependence of average specific cake resistance.

ク比抵抗 α_{av} とケーキ圧損 Δp_c との関係を、両対数紙上にプロットしたものである。○印のプロットは濾過圧力 p が 294 kPa で分画分子量が 1,000 の限外濾過膜を用いてベントナイトのスラリーの定圧濾過を行った結果で、図に示すように一回の濾過実験でケーキ比抵抗の圧力依存性が求められる。一方、通常行われているように、流動抵抗の小さな濾材を用いて 294 kPa の濾過圧力で定圧濾過を行うと、図中の■印で示した一点のプロットしか得られない。また、12 kPa の低い圧力で定圧濾過を行うと、△印のプロットのように、従来得られていた両対数紙上での直線関係から外れ、ケーキ圧損が変化してもケーキ比抵抗はあまり変化せず、低い圧縮圧力下ではケーキがそれほど圧縮されないことが初めて明らかとなった。この手法を応用し、圧力をステップ状に増加させると、一回の濾過実験でさらに広範な圧力でのケーキ比抵抗が求められる³⁾。

ケーキを取り出して空隙率を実測することなく、濾過速度の変化のみから空隙率を求めることが、図2に示す濾室内にオリフィス構造をもつ濾過器を用いて可能なことを既に明らかにしている⁴⁾。ケーキ表面がオリフィス面に達すると、それ以降のケーキ表面積(有効濾過面積)が 24.63 cm² から 4.65 cm² に急に減少するため、(見かけの)濾過速度が急減することを利用することにより空隙率が測定でき、さらに圧力をステップ状に増加させると、ケーキが圧縮されて、オリフィス面での濾過面積急縮小効果が繰り返し利用できる⁵⁾。このようにして、順次圧力をステップ状に増加させると、一回の濾過試験で、

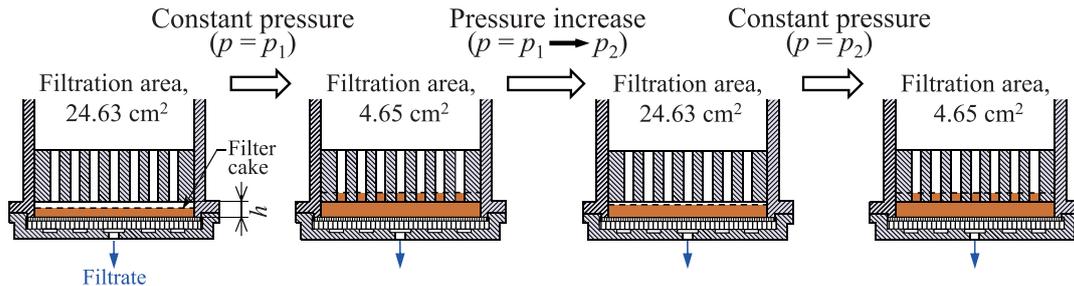


図2 ケーク空隙率の圧力依存性測定機構
 Fig. 2 Mechanism for measuring pressure dependence of cake porosity.

空隙率の圧力依存性がいとも簡単に求められる。タンパク質溶液やナノコロイドのデッドエンド限外濾過における生成ケーキの空隙率は、この手法の適用によって初めて求めることができた。また、求めた特性値は、濾過や膜濾過のみならず、沈降、遠心分離、圧搾等の固液分離操作全般の評価にも利用できることを付記したい。

3 沈降データによる濾過特性の推算

ケーキ濾過における濾過ケーキの特性値である平均ケーキ比抵抗 α_{av} や平均ケーキ空隙率 ϵ_{av} は、いわゆる圧縮透過実験を行うことにより理論推定できる。圧縮透過実験では、シリンダ内のスラリーをピストンによって荷重圧力を作用させて圧搾脱水し、均質な圧縮平衡ケーキを得た後、その空隙率とケーキ比抵抗を測定するものであり、測定結果は濾過ケーキ内の局所的な特性を記述できる。したがって、圧力を種々に変化させて圧縮透過実験を行って得た測定データから、濾過モデルに基づき濾過ケーキの平均的な特性値が計算できることになる。この手法は、微粒子懸濁液に対しては有力であるが、高分子やナノ粒子のコロイドについては、圧縮透過実験の実施そのものが困難であり、生成ケーキの特性値を理論的に推算することはこれまで行われていなかった。逆に、理論計算により、濾過で得たケーキ特性値から圧縮透過実験データを求める手法を開発しており、こうして求めた圧縮透過データが広範な濾過条件での濾過データを精度よく推定できることを明らかにしている⁹⁾。

濃厚コロイドの沈降現象と濾過ケーキ中の濾液流動現象との間にアナロジーが成立することに着目

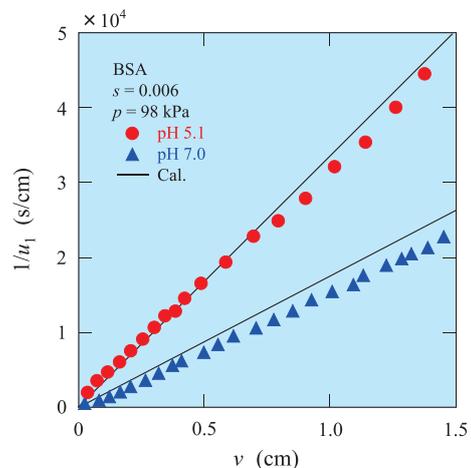


図3 デッドエンド限外濾過挙動の推算
 Fig. 3 Evaluation of dead-end ultrafiltration behaviors.

し、沈降セル内の濃度分布を測定できる分析用超遠心機を用いて、沈降速度に加え沈積層厚さの経時変化を測定することにより、圧縮圧力とケーキ比抵抗、空隙率との関係が算出できるため、濾過推定が初めて可能となった^{7,8)}。図3は、ウシ血清アルブミン (Bovine Serum Albumin, BSA) 溶液を 98 kPa でデッドエンド限外濾過した結果を、濾過抵抗の指標となる濾過速度 u_1 の逆数 ($1/u_1$) 対単位膜面積あたりの濾液量 v としてプロットしたものである。実線は、分析用超遠心機で得たデータに基づく理論計算値で、プロットと概ね良好な一致を示し、プロットが直線関係を示すこと、等電点 (pH 5.1) で濾過速度が pH 7.0 の場合より小さくなることも明らかにしている。なお、微粒子懸濁液についても、近赤外光透過方式の分析用遠心機を利用して、同様の手法が用いられている⁹⁾。

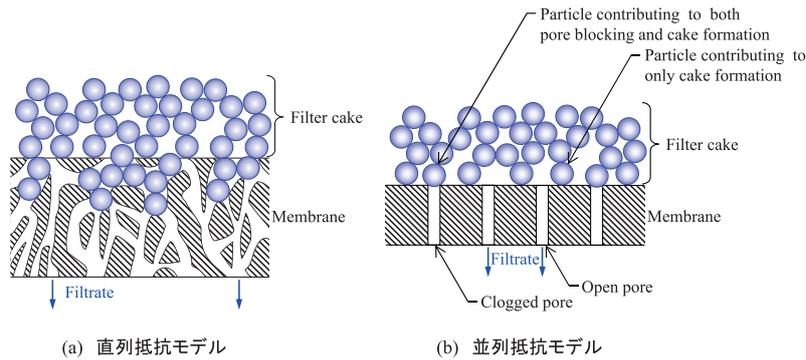


図4 膜ファウリングのモデル
Fig. 4 Modeling of membrane fouling.

4 膜ファウリングにおける直列および並列抵抗モデル

コロイドの膜濾過においては、濾過ケーキの形成による濾過抵抗の増大のほか、用いた分離膜の目詰まり（膜閉塞）による濾過抵抗の増大も濾過性能低下の主要因の一つとなる¹⁰⁾。一般に濾過初期には膜目詰まりが進行するが、やがてケーキが形成されるとその抵抗が支配的になる直列抵抗モデルで表されることが多い（図4(a)）¹¹⁾。この場合、膜目詰まりの記述には、濾過の分野で提案されてきた閉塞濾過モデルが用いられるのが一般的である。このモデルは、膜細孔の閉塞を三つのパターンに分類すると、そのいずれもがすべて同じ特性式で記述できるというものであり、簡便ではあるが、実際の複雑な濾液流路での膜閉塞現象を記述するには適切ではない。最近、コロイド粒子による濾液流路の閉塞のモデル化に基づき、特性式の提案に成功している¹²⁾。一方では、膜の目詰まりが進行しつつ、同時にケーキが成長するという現象も多く見られる。特に膜表面での目詰まりが生じる場合にはこの機構に支配されることが多く、図4(b)のように両者の抵抗が同時に増加していく並列抵抗モデルを提案した¹³⁾。両者のモデルを使い分けることにより、膜構造の違いによる濾過特性の違いを良く説明できた。図5はその一例で、濾過速度の逆数値 ($1/u_1$) を単位膜面積あたりの濾液量 v に対してプロットしたものである。複雑な屈曲流路をもつMCE膜やCA膜では下に凸、直孔をもつPC膜では上に凸の互いに異なる曲線状を呈し、それぞれ直列、並列抵抗モデルでその傾向をよく記述することができた¹²⁾。

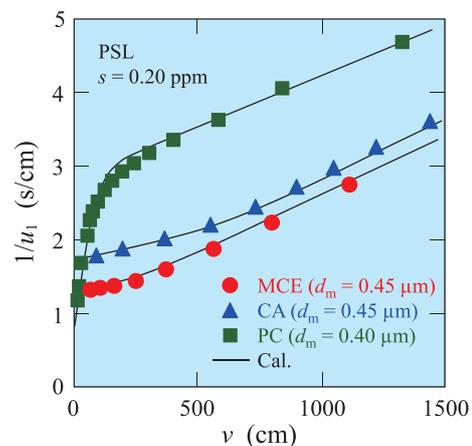


図5 抵抗モデルによる濾過挙動の推算
Fig. 5 Evaluation of filtration behaviors based on resistance model.

5 スポットデータによるファウリング機構と程度の個別評価

スポット的なごく僅かの濾過データから被濾過液の濾過性（ファウリング・ポテンシャル）を評価する手法として、Silt Density Index (SDI) や Modified Fouling Index (MFI) がよく用いられている。しかしながら、SDIは理論的裏付けがなく、一方、MFIはケーキ濾過にのみ適用でき、濾過の全期間におけるデータが必要になるという、致命的な欠点がある。そこで、ファウリングの機構を評価する指標として Fouling Pattern Index (FPI) とファウリング・ポテンシャルを評価する指標として Fouling Degree Index (FDI) を定義し、同一のスポットデータから、それらの指標を同時に求める手法を開発した¹⁴⁾。異なる二点の濾過時間 T , $T+t_1$ から、一定経過時間 t_0 に得

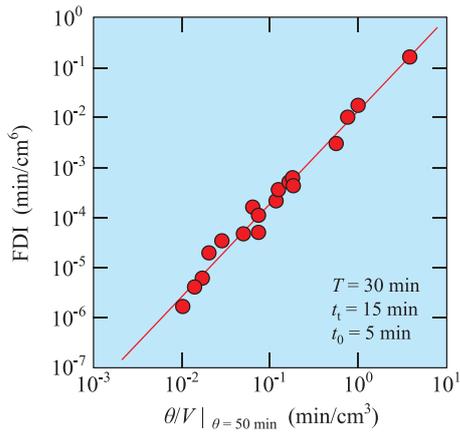


図6 FDIによるファウリング・ポテンシャルの評価
Fig. 6 Evaluation of fouling potential based on FDI.

られる二つの濾液量のみが必要なデータであり、このスポットデータからファウリング・ポテンシャルだけでなく膜閉塞からケーキ濾過に至る様々な濾過機構が評価できる。従来のSDIが、二点の濾過時間から、一定濾液量を得るのに要する二つの濾過経過時間が必要なデータとなるのに対して、FPIでは、一定経過時間に得られる濾液量を測定することにより、閉塞濾過の一般化特性式に立脚して膜ファウリングの機構を判別できる。また、FDIにおいても、FPI算出に用いた同じデータを使用して、ケーキ濾過から膜閉塞までを包括したファウリング・ポテンシャルを評価できる。たとえば、図6は、FDIと濾過時間が50 minでの平均濾過流量 (V/θ) の逆

数値 (θ/V) の関係をプロットしたものである。種々の被濾過液についての実験データがプロットされているが、ほぼ一本の直線関係が得られ、両者には強い相関があることがわかる。したがって、FDIの測定により、任意時間での濾液量の推算が可能になり、FDIはファウリング・ポテンシャルの有力な指標となり得ることがわかる。

6 可逆凝集を利用した超高压圧搾による汚泥の高速低含水率化

その大部分が水分で占められる活性汚泥の機械的脱水の性能改善は、水処理における重要な課題の一つである。高分子凝集剤の利用は、脱水速度を著しく高めるが、その一方でケーキ含水率の低減には不利となる。そこで、図7のように、無機凝集剤を添加して得た凝集スラリーを高速で濾過した後、生成ケーキ層に純水を透過して無機凝集剤を洗い流し、可逆凝集の機構によりフロックを崩壊させ、しかる後に超高压を作用させてケーキの低含水率化を行う手法を開発した¹⁵⁾。濾過圧98 kPaで無機凝集剤のポリ塩化アルミニウム (PACl) で凝集させた余剰汚泥の定圧濾過を行い、次いで同一圧力でケーキに純水を透過させた後に、種々の圧搾圧 p_c で超高压圧搾を行った。結果を、ケーキ含水率 R 対圧密時間 θ_c として、図8に示した。ケーキ含水率は、圧搾開始時には90 wt%以上であるが、圧密の進行に伴い

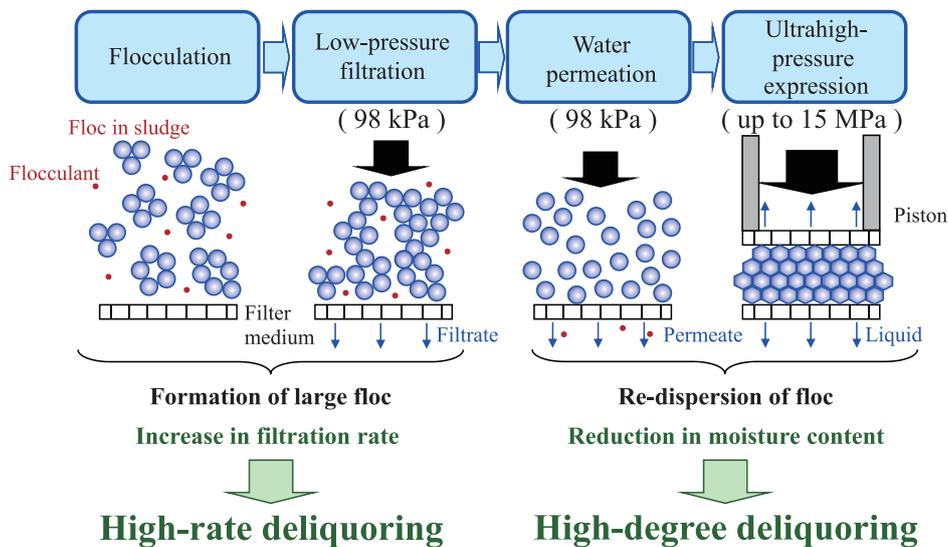


図7 汚泥脱水プロセスの概要
Fig. 7 Schematic view of dewatering process of sludge.

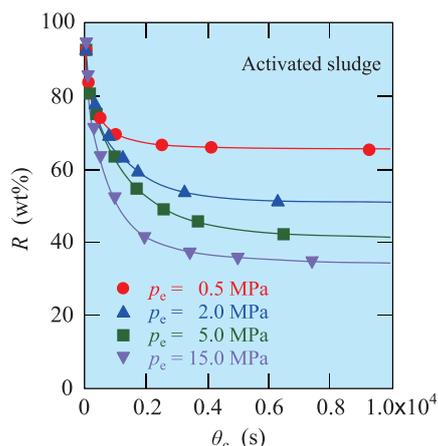


図8 圧搾によるケーキ含水率の経時変化
Fig. 8 Temporal variation of water content of compressed cake during expression.

著しく減少した。圧搾圧 p_c の増加とともに含水率の低下は顕著となり、15 MPa の圧搾圧では、最終的に含水率は 31 wt% まで低下した。この結果は、現在の脱水技術の最高水準である 60~70 wt% を遙かに凌駕している。微生物細胞内の水分量が 70~80 wt% 程度であることを考え合わせると、得られた脱水ケーキでは、単にフロックの崩壊による汚泥粒子間の自由水や粒子表面の付着水だけでなく、細胞内に含まれる束縛水も超高压による細胞破碎により自由水となって除去されていることを示唆している。

7 沈降性能に及ぼす破碎凝集と塩添加の協奏効果

汚泥に超音波を照射して緩い破碎操作を行うと、その後の緩速攪拌で汚泥の自己凝集が生じ、未処理汚泥よりも大きなフロックが形成されることを明らかにした。破碎フロックから浸出した高分子物質が、いわゆる微生物凝集剤の役割を担い、いったんは破碎された汚泥の自己凝集が生じたものと考えられる。また、破碎の過程で、束縛水の一部が自由水化されるため、この汚泥を超高压圧搾すると含水率が著しく低下した¹⁶⁾。

この破碎凝集効果は、沈降分離性能の向上にも大きく寄与する。さらに、破碎凝集汚泥にわずかな無機塩を添加すると、破碎により浸出した高分子物質と添加塩の相乗効果¹⁷⁾により、陽イオンの価数に

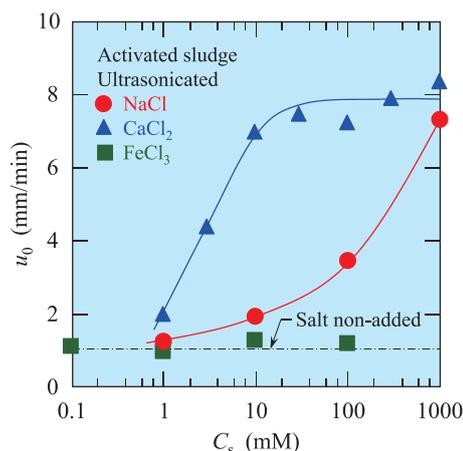


図9 沈降速度に及ぼす添加塩の価数と濃度の影響
Fig. 9 Influence of cation valence and concentration of added salts on settling rate.

よって顕著な添加効果が見られた。すなわち、沈降速度 u_0 と塩濃度 C_s との関係をプロットした図9に示すように、 Na^+ を用いた場合には荷電中和効果による凝集が支配的であるのに対して、 Ca^{2+} の添加では高分子間での架橋作用によりごく少量の添加で優れた沈降性能を発揮する¹⁸⁾。しかしながら、 Fe^{3+} の添加では、近づいていく高分子間の立体障害により凝集が阻害され、沈降性能はあまり改善されない点は興味深い。

8 おわりに

コロイドの固液分離における重要な課題の一つとして、微細で、かつ圧力による変形能の大きなコロイド粒子の分離の高性能化がある。こうした難濾過性で高圧縮性のコロイド粒子を効率よく分離するためには、濾過操作における生成ケーキの特性を解明することはもとより、分離膜の複雑な目詰まり機構を明らかにする必要がある。より完全な高度固液分離を達成するためには、ケーキ含水率をさらに低減する手法の開発が望まれる。また、適切な凝集操作をうまく利用して、固液分離性能をさらに向上させることも重要となろう。本稿では、これらの様々な課題について、現在精力的に取り組まれている研究の一端を紹介した。いずれもある一定の成果を挙げつつあるが、より高度な固液分離手法の開発のために、さらなる今後の展開に期待したい。

References

- 1) Iritani E., Properties of Filter Cake in Cake Filtration and Membrane Filtration, KONA Powder Particle Journal, 21 (2003) 19–39.
- 2) Iritani E., Katagiri N., Kanetake S., Determination of Cake Filtration Characteristics of Dilute Suspension of Bentonite from Various Filtration Tests, Separation and Purification Technology, 92 (2012) 143–151.
- 3) Iritani E., Katagiri N., Tsukamoto M., Hwang K.J., Determination of Cake Properties in Ultrafiltration of Nano-Colloids Based on Single Step-up Pressure Filtration Test, AIChE Journal, 60(1) (2014) 289–299.
- 4) Iritani E., Katagiri N., Nakajima R., Hwang K.J., Cheng T.W., Cake Properties of Nanocolloid Evaluated by Variable Pressure Filtration Associated with Reduction in Cake Surface Area, AIChE Journal, 60(11) (2014) 3869–3877.
- 5) Iritani E., Katagiri N., Nakajima R., Hwang K.J., Cheng T.W., Nanocolloid Cake Properties Determined from Step-up Pressure Filtration with Single-Stage Reduction in Filtration Area, AIChE Journal, 61(12) (2015) 4426–4436.
- 6) Iritani E., Nagaoka H., Katagiri N., Determination of Filtration Characteristics of Yeast Suspension Based upon Multistage Reduction in Cake Surface Area under Step-up Pressure Conditions, Separation and Purification Technology, 63(2) (2008) 379–385.
- 7) Iritani E., Katagiri N., Takaishi Y., Hattori K., Compressibility of Filter Cake Formed in the Deadend Ultrafiltration of Nanocolloids, Filtration, 16(4) (2016) 231–240.
- 8) Iritani E., Katagiri N., Filterability and Cake Compressibility in Deadend Membrane Filtration Controlled by Cake Formation, Filtration, 17(2) (2017) 108–120.
- 9) Iritani E., Katagiri N., Aoki K., Shimamoto M., Yoo K.M., Determination of Permeability Characteristics from Centrifugal Flotation Velocity of Deformable Oil Droplets in O/W Emulsions, Separation and Purification Technology, 58(2) (2007) 247–255.
- 10) Iritani E., Katagiri N., Developments of Blocking Filtration Model in Membrane Filtration, KONA Powder Particle Journal, 33 (2016) 179–202.
- 11) Iritani E., Katagiri N., Tadama T., Sumi H., Analysis of Clogging Behaviors of Diatomaceous Ceramic Membranes during Membrane Filtration Based upon Specific Deposit, AIChE Journal, 56(7) (2010) 1748–1758.
- 12) Iritani E., Katagiri N., Yamashita Y., Effect of Membrane Morphology on Rising Properties of Filtration Resistance in Microfiltration of Dilute Colloids, AIChE Journal, 63(8) (2017) 3511–3522.
- 13) Iritani E., Katagiri N., Takenaka T., Yamashita Y., Membrane Pore Blocking during Cake Formation in Constant Pressure and Constant Flux Dead-End Microfiltration of Very Dilute Colloids, Chemical Engineering Science, 122 (2015) 465–473.
- 14) Sawada D., Katagiri N., Iritani E., New Indices for Evaluating Membrane Fouling in Particulate Filtration, Proceedings of the 12th World Filtration Congress (WFC 12), Taipei (Taiwan) (2016).
- 15) Iritani E., Katagiri N., Washizu T., Hwang K.J., High-Level Deliquoring of Activated Sludge by Ultrahigh-Pressure Expression Combined with Flocculation, Chemical Engineering Science, 112 (2014) 1–9.
- 16) Iritani E., Katagiri N., Yamada M., Hwang K.J., Cheng T.W., Ultrahigh-Pressure Expression of Activated Sludge Assisted with Self-Flocculation Caused by Ultrasonication, Chemical Engineering Research and Design, 112 (2016) 16–23.
- 17) Iritani E., Nishikawa M., Katagiri N., Kawasaki K., Synergy Effect of Ultrasonication and Salt Addition on Settling Behaviors of Activated Sludge, Separation and Purification Technology, 144 (2015) 177–185.
- 18) 入谷 英司, 片桐 誠之, 湊 純平, 西川 匡子, 破碎汚泥の沈降促進に及ぼす塩添加効果, 化学工学論文集, 43(5) (2017) 327–335.

〈著者紹介〉



入谷 英司 Eiji IRITANI

〔経歴〕 1981年名古屋大学大学院工学研究科博士課程修了。同大学工学部助手、助教授を経て、1999年より同大学工学研究科教授。

〔主な研究〕 固液分離、膜分離。

〔連絡先〕 iritani@nuce.nagoya-u.ac.jp