HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	連続泡沫分離操作における泡沫層の脱水過程
Author(s)	丸山, 英男; 鈴木, 翼; 関, 秀司
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 44(4), 238-246
Issue Date	1993-11
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/24129
Type	bulletin (article)
File Information	44(4)_P238-246.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北 大 水 産 彙 報
44(4), 238-246. 1993.

連続泡沫分離操作における泡沫層の脱水過程

丸山　英男*・鈴木　　翼*・関　　秀司*

Drainage Process of Foam Bed in Continuous Foam Separation Technique

Hideo MARUYAMA*, Akira SUZUKI*
and Hideshi SEKI*

Abstract

The enriching mechanism of surface-active substances in foam separation was studied by using a bubble column equipped with a U-bent tube. A simple mathematical model was proposed which enables one to obtain the change in liquid film thickness or liquid holdup of foam ascending in the column and overflowing through the U-bent tube. The volumetric flow rate and the concentration of the surfactant; sodium n-dodecylbenzenesulfonate (SDBS), of the discharged foam from the U-bent tube were measured, according to different feed concentrations of SDBS and superficial gas velocity. A model parameter expressing the characteristics of the dehydrate process of foam is estimated from the exprerimental measurements. The liquid film thickness of the foam layer decreased exponentially with the increase in foam height from the liquid-foam interface. The influence of experimental conditions on liquid film thickness is also discussed.

緒　　言

泡沫分離法は連続操作が容易で，所要動力も少なく，低ランニングコストで操作が可能なことから浮遊選鉱 (Hornsby and Leia, 1982; Fuerstenau and Healy, 1972), 下水処理中の ABS の除去 (Jenkins et al. 1972) などで広く使用されている。また，吸着法のように脱着などの 2 次的な後処理を必要とせず，さらに完全な物理的処理であるため，水質の 2 次汚染を引き起こすような化学物質の添加も不要であるなどの特徴をもつ分離操作である。

泡沫分離操作において生成する泡沫の性質を知ることは，その設計および最適操作条件の決定において非常に重要である。特に有用物質の濃縮分離という観点からは，同伴水分量の少ない，言い換えれば液膜の薄い泡沫を発生させ，回収することが濃縮率の向上につながると考えられる。また，有害・不要物質の除去という観点からも，例えば活魚輸送や養魚水槽水の水処理のような閉鎖系に対して泡沫分離を適用する場合，系への水分の補給を抑える為にも，同様にできるだけ液膜の薄い状態で泡沫を外部に排出することが望まれる。水分量の少ない“乾いた”泡沫を回収するためには，泡沫高さを十分にとる必要があることは経験的には明らかであるが，実際に泡沫分離装置あるいは発泡を伴う装置の設計を行う際に必要な，泡沫の脱水過程を定量的に扱った研究はほとんどない。

* 北海道大学水産学部化学工学講座
(*Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University*)

本研究では，代表的な界面活性剤であるn-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いて種々の操作条件下で泡沫分離実験を行い，気泡塔上部から排出される泡沫液の高さ方向の流量変化の測定から泡沫中の液ホールドアップの分布関数を求め，さらに泡沫分離操作における泡沫取り出し位置と濃縮率の関係を検討している。

実験装置及び実験方法

実験装置

Fig. 1 に実験装置図を示す。気泡塔本体は，塔高 35.5 cm，内径 4.4 cm のアクリルパイプ製で，その底部に気泡分散板としてガラスフィルターG-4 (平均孔径は約 10～16 μm，柴田科学器械工業製) を，そして塔頂部に泡沫液流量を測定するための塩化ビニル製 U-字管を取り付けた。さらに，塔中央部と塔底部にはそれぞれ液供給口と塔内液排出口を，塔上部と下部の 2 ケ所にはガスホールドアップ測定のための圧力タップを 25 cm 間隔で設けた。通気ガスとして窒素を用いた。ガスは窒素ボンベより供給し，ニードルバルブで所定の空塔速度に調節した後，塔内に通気した。

試　薬

n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液；和光純薬工業から市販されている n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムをそのまま蒸留水に溶かし，所定の濃度に希釈して用いた。

実験方法

予め，所定の濃度に調製した n-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 SDBS と略する)

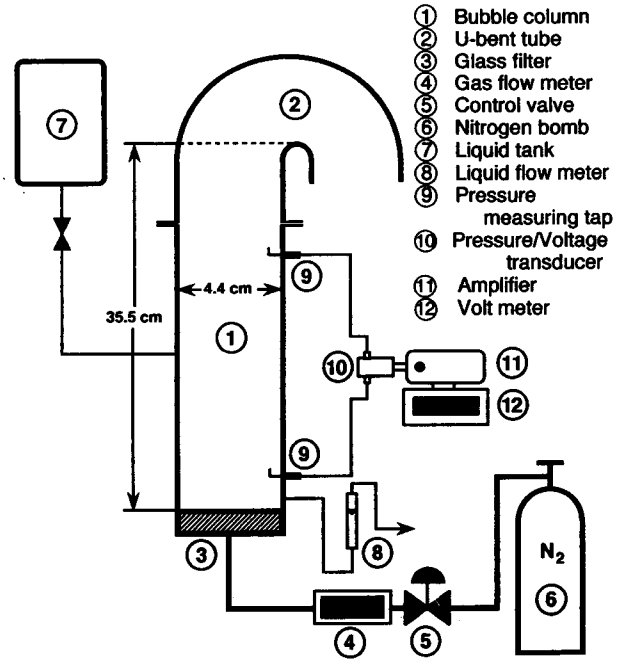

Fig. 1. Schematic drawing of experimental setup.

溶液を供給液タンクにゆっくりと注ぎ，供給液タンクから液定量ポンプ (PA-71A, Cole-Parmar Inst. Co., USA) を用いて 0.5 mL/s の一定流量で液供給口へ溶液を供給した。塔を定常状態に保つため，塔内液の一部は塔下部の液排出口よりロータメーターで所定の流量に調節し排出した。その後，通気を開始し，塔内濃度が十分平衡に達したのを確認した後，U-字管を通って溢流する泡沫を一定時間容器に回収し，その重量を測ることによって泡沫液流量を測定した。また併せてその破泡液濃度も測定した。溢流泡沫を採取する位置は液—泡沫界面から高さ 2, 3, 4, 5 および 6 cm の 5 点とした。SDBS 濃度の定量は分光光度計 (日本分光 U-best 30) によって 220 nm における吸光値を測定し，あらかじめ作成しておいた検量線から決定した。

塔内ガスホールドアップの測定は塔上下部 2 ケ所の圧力タップから静止時と通気時の圧力差を圧力トランスデューサー (SE-49 テムテック研究所) により電圧信号に変換し，デジタルマルチメーター (VOAC-7411 岩崎通信機 ㈱) を用いて電圧変化を測定することによって行った。液粘度，密度および表面張力はそれぞれ Ostwald 粘度計，ピクノメーターおよび DuNouy 表面張力計を用いて測定した。

理 論 的 背 景

泡沫の脱水過程モデル

気泡塔に充塡した界面活性剤溶液に通気を行うと，液面部分で泡沫が発生する。発生直後，すなわち気液界面 (以下では“泡沫発生面”と呼ぶ) における泡沫は，液中を上昇してきた気泡がその周囲にある厚さの液膜を同伴したものの集合と考えられる。個々の気泡は泡沫の構成単位である多面体セル (泡沫セル) へ，また同伴してきた液膜はこの多面体の面および稜へと変化する。泡沫セルの時間的変化に関する基礎的な研究 (Desai and Kumar, 1983) も行われてはいるが，実用的で最も重要な基本特性である高さ方向の液ホールドアップ，泡沫比表面積，泡沫セルを区切っている液膜 (以下は“セル液膜”と呼ぶ) の厚さなどの変化に関して定量的な知見を与える研究はない。

界面で発生した泡沫は後続の泡沫によって押し上げられ，塔内を上昇してゆくが，その状態 (構造) は泡沫発生面からの距離すなわち発生後の時間経過によって変化する。その主な変化はセルの合一に起因する比表面積減少と重力下における液体の流下に基づくセル液膜厚さの減少である。泡沫発生面から高さ H における泡沫の液ホールドアップ (泡沫単位体積中の液体積分率) ε_L (−) は次式で定義される。

$$\varepsilon_L = w_f / (w_f + A \cdot U_g) \tag{1}$$

ここで，w_f(mL/s), A(cm^2) および U_g(cm/s) はそれぞれ，泡沫液流量，気泡塔断面積およびガス空塔速度である。一般にガス流量に比較して泡沫を構成している液の流量は十分小なので，(1) 式の分母中の w_f は無視でき，

$$\varepsilon_L \fallingdotseq w_f / A \cdot U_g \tag{2}$$

を得る。ガス流量は塔内を通じて一定であるが，先にも述べたように w_f は重力による泡沫の脱水作用のため，H の増加とともに減少するので，その脱水過程を近似的に一次速度過程と仮定すれば，(2) 式を

$$\varepsilon_L(H) = \varepsilon_L(0) \cdot e^{-aH} = \{w_f(0)/A \cdot U_g\} e^{-aH} \tag{3}$$

のように書き直すことができる。ここで，$\varepsilon_L(0)$ および $w_f(0)$ はそれぞれ泡沫発生面における液ホールドアップおよび泡沫液流量である。また，a(cm^{-1}) は高さ方向の液ホールドアップの分布状

態を示す定数であり，これが大であるほど単位高さ当たりの液ホールドアップの減少が大であることを表わしているので，以下ではこれを脱水係数と呼ぶ。

セル液膜厚さと泡沫液流量の関係

泡沫発生面から高さ H の塔断面を通過してゆく泡沫中の気液界面積（以下"セル面積通過速度"と呼ぶ）を $S_f(\mathrm{cm^2/s})$，セル液膜の平均厚さを $\delta(\mathrm{cm})$ とすれば，泡沫液流量 w_f は

$$w_f = S_f \cdot \delta \tag{4}$$

とも表わすことができる。泡沫を構成している各セルは元来液中を上昇してきた気泡に由来しており，したがって泡沫発生面においてはセルと気泡はまったく同一である。言い換えれば，泡沫発生面において S_f は気泡塔のガス分散板によって単位時間に生成される気泡表面積（気泡表面積生成速度）$S_b(\mathrm{cm^2/s})$ に一致していなければならない。実際の泡沫においてはセルの合一により，泡沫が上昇するにつれてセル面積通過速度は多少減少すると考えられるが，ここでは近似的に S_f は一定，S_b に等しいとすれば，(4) 式は

$$w_f = S_b \cdot \delta \tag{5}$$

に置き換えることができる。

一方，ガス空塔速度 U_g と気泡塔の液中を上昇する均一な気泡群の速度 v_b との関係は次式で表される。

$$U_g = \varepsilon_G \cdot v_b \tag{6}$$

ここで，ε_G は液中のガスホールドアップ（気液混合物中の気体の体積分率）である。界面活性物質を含む溶液中を上昇する気泡は，その表面にこれらの物質を吸着しているため，剛球体と見なすことができる（日比野，1969）ので，本研究の実験範囲（2＜気泡に関する Reynolds 数＜500）で成立する Allen の式（Allen, 1900）を単一気泡の上昇速度に適用し，さらに白井の式（白井，1958）によって空間率補正を行うと，平均気泡径は次式で表わされる。

$$d_b = U_g / \left[\{(4/225)(\rho_L - \rho_G)^2 \cdot g^2 / (\mu_L \rho_L)\}^{1/3} \cdot \varepsilon_G (1-\varepsilon_G)^{4.65}\right] \tag{7}$$

ここで，$\rho_L(\mathrm{g/cm^3})$, $\rho_G(\mathrm{g/cm^3})$, $\mu_L(\mathrm{g/cm\ s})$ および $g(\mathrm{cm/s^2})$ はそれぞれ液密度，ガス密度，液粘度および重力加速度である。気泡は均一球形であるとの仮定から，その直径 d_b と気泡表面積生成速度 S_b との間には

$$S_b = 6 \cdot A \cdot U_g / d_b \tag{8}$$

の関係が成立しているので，(5), (7) および (8) 式から，U_g, ε_G および w_f を測定することによって，高さ H の位置における δ を求めることができる。

実験結果および考察

泡沫の液ホールドアップに与える SDBS 濃度とガス空塔速度の影響

Fig. 2 は泡沫液流量 w_f の高さ方向の変化を求めた実験の結果である。種々の条件で行なった実験のうち，供給液の SDBS 濃度およびガス空塔速度をそれぞれ 3 種類ずつ変えた組み合わせについての結果のみを代表例として示した。なお，Table 1 には本論文の図で使用したすべてのシンボルとその実験条件を一括して示してある。大まかな傾向として，SDBS 濃度が高いほど，またガス空塔速度が大であるほど常に泡沫液流量も大であること，そして泡沫発生面からの距離が増加す

Table 1. Experimental conditions and figure symbols.

Key	U_g(cm/s)	C_l(ppm)	Key	U_g(cm/s)	C_l(ppm)
◒	0.0268	8	⬓	0.0537	8
○	0.0268	10	□	0.0537	10
●	0.0268	15	■	0.0537	15
◐	0.0268	20	◧	0.0537	20
◑	0.0268	30	◨	0.0537	30
▲	0.0397	8	⬙	0.0666	8
△	0.0397	10	◇	0.0666	10
▲	0.0397	15	◆	0.0666	15
◭	0.0397	20	◖	0.0666	20
◭	0.0397	30	◗	0.0666	30

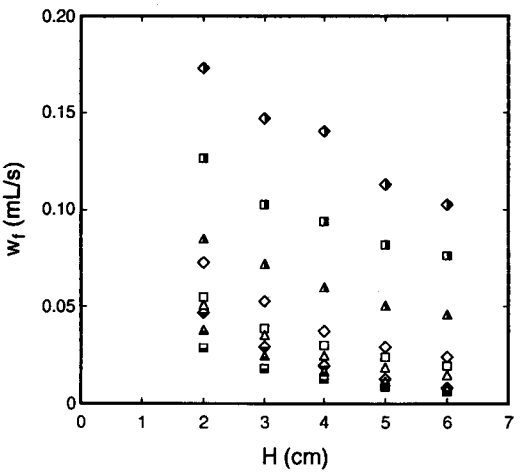

Fig. 2. Volumetric flow rate of liquid in the foam within the column for various feed concentrations of SDBS and superficial gas velocities. X axis represents height above the liquid-foam interface.

るに従って液流量が次第に減少していることは観測できるが，データがかなり広範囲に分散しているため，SDBS 濃度あるいはガス空塔速度が泡沫液流量にいかなる影響を与えているかをこの図から把握することは困難である。そこで，Fig. 2 の縦軸の w_f を (2) 式によって泡沫中の液ホールドアップに換算し，さらにその対数をとった結果を示したのが Fig. 3 である。泡沫層の液ホールドアップは気液 2 相中の液体積分率を表わしているので，液ホールドアップが大きいほど，その高さにおける泡沫中の水分量が多いことを意味している。この図から得られる主な知見は次の 2 点である。

1) 同一実験条件であれば，$\ln\varepsilon_L : H$ のプロットはほぼ直線に従っており，(3) 式で表現した脱水過程は妥当である。

2) 泡沫中の液ホールドアップに与える影響はガス空塔速度より SDBS 濃度の方が顕著である。

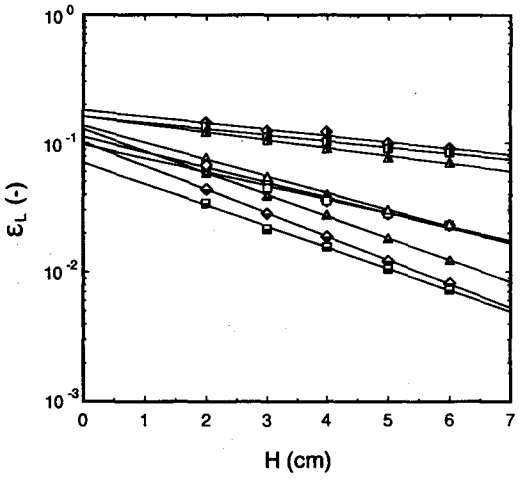

Fig. 3. Axial profiles of liquid holdup, ε_L, in the foam within the column for various feed concentrations of SDBS and superficial gas velocities. X axis represents height above the liquid-foam interface. ε_L was calculated by eq. (2). Experimental conditions were the same as in Fig. 2. Lines in this figure were estimated by fitting of the data to eq. (3).

泡沫発生面における液ホールドアップと脱水係数に与える操作条件の影響

Fig. 3 のように $\ln\varepsilon_L : H$ のプロットが直線を示すことから，(2) 式の定義に従ってその切片および傾きからそれぞれ泡沫発生面における液ホールドアップ $\varepsilon_L(0)$ および脱水係数 a を各操作条件について求めることができる。同様なプロットを全実験データについて行って得た $\varepsilon_L(0)$ および a と塔内平衡 SDBS 濃度 C_b(ppm) との関係を示したのが Fig. 4 および 5 である。このよう

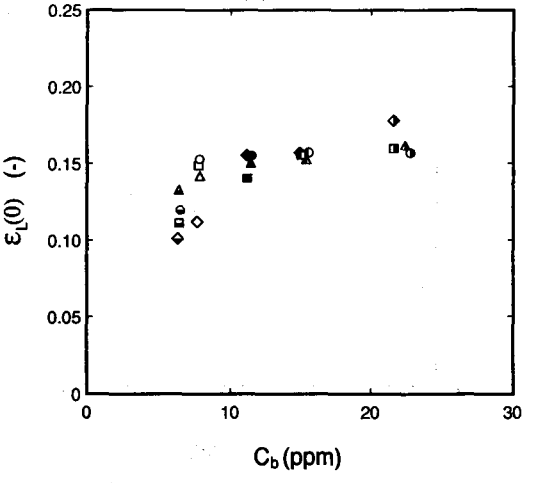

Fig. 4. Change in liquid holdup at the liquid-foam surface, $\varepsilon_L(0)$, with equilibrium bulk concentration of SDBS in the column for various feed concentrations of SDBS and superficial gas velocities. $\varepsilon_L(0)$ were estimated by eq. (3).

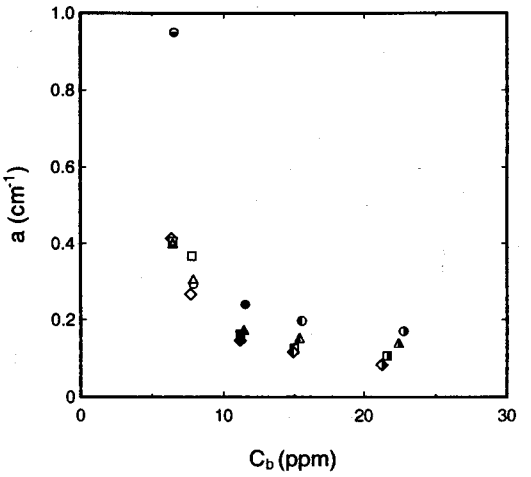

Fig. 5. Influence of equilibrium bulk concentration of SDBS in the column on dehydrate parameter for various feed concentrations of SDBS and superficial gas velocities. Dehydrate parameter was detemined by eq. (3).

に, (2) 式で表わした数学モデルのパラメータで実験データを整理すると, 泡沫の質的な性質 (構造) を決定しているのは主として液中の界面活性剤濃度であり, ガス空塔速度は単に量的な性質 (泡沫流量) を支配しているに過ぎないことが明らかである。泡沫発生面における液ホールドアップ (Fig. 4) については, C_b が 10 ppm 以下の低濃度でデータは多少不安定になっているが, それ以上の濃度においては, SDBS 濃度の増大に伴う $\varepsilon_L(0)$ の増加はそれほど顕著ではない。一方, 脱水係数 (Fig. 5) の C_b による変化は指数関数あるいは双曲線に似た傾向を示し, 特に 20 ppm 以下の低濃度で界面活性剤濃度の影響が顕著であるのに対し, 高濃度領域では小さな値で変化も少

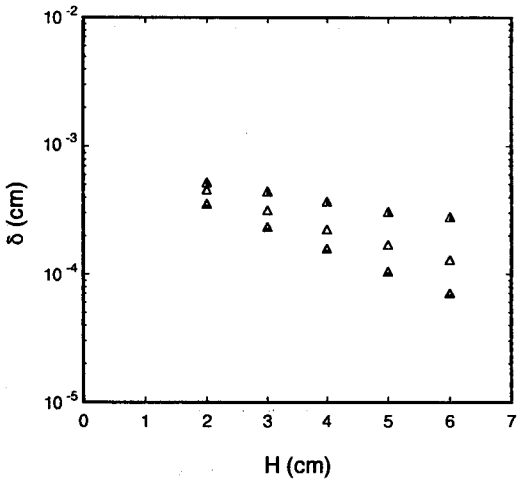

Fig. 6. Liquid film thickness, δ, in the foam within the column for U_g=0.0397 cm/s. X axis represents height above the liquid-foam interface. Feed concentration of SDBS was varied from 8 to 30 ppm. δ was calculated by eq. (5).

ない。なお，ガス空塔速度の影響がほとんどないことは $\varepsilon_L(0)$ についてと同様である。液体の表面張力は界面活性剤濃度の単調減少関数であるので，$C_b<20$ ppm の大きな表面張力領域においては，泡沫は非常に不安定であり，発生後の時間経過とともに (泡沫が上昇するにつれて)，泡沫セルの破壊・合一が起こり，余剰液膜が流下するため液ホールドアップが急激に減少するものと推定できる。$C_b>20$ ppm の低表面張力領域においては，泡沫は比較的安定であり，徐々に液ホールドアップを減少しながら上方へ移動していることがわかる。

Fig. 6 は，上述した液ホールドアップの高さ方向の変化を，より直観的にわかりやすい泡沫セルの液膜厚さ δ で表わしたものである。代表例として，ガス空塔速度が 0.0397 cm/s の場合についての結果のみを示した。供給液中の SDBS 濃度を増加すると，表面張力の低下によって，より微細な気泡が発生するが，泡沫発生面における液膜厚さはいずれも 7～8 μm 程度であった。しかし，泡沫が上昇するに従って，脱水係数が大である低 SDBS 濃度において発生した泡沫は，急激に液膜厚さを低下させ，6 cm 上方においては 1 μm 以下にまで減少するのに対して，高 SDBS 濃度において発生した泡沫の液膜厚さの減少はごく緩やかで，6 cm 上方においても約 4 μm の厚さを保っていることがわかる。

SDBS 濃縮率の液ホールドアップの関係

実際の泡沫分離操作において排出泡沫の液ホールドアップは濃縮率に重大な影響を与えることは先に述べたとおりである。発生面から高い位置で泡沫を取り出すほど，液ホールドアップあるいは液膜厚さの薄い，すなわち，水分量の少ない泡沫を得ることができるが，具体的に泡沫分離による濃縮率と液ホールドアップの関係を示したのが Fig. 7 である。縦軸の C_f/C_i は濃縮率 (泡沫破泡液と供給液濃度との比)，すなわち供給液が何倍濃縮されて塔上部から泡沫として取り出されたかを表わしている。液ホールドアップの減少と濃縮率の増加は実験範囲内で明らかに対応しており，その濃縮率は数倍から数百倍にも渡って変化している。一定の泡沫排出高さにおいては，液ホールドアップは SDBS 濃度が低いほど小であるから，泡沫分離法は希薄な濃度で溶存する界面活性物質の濃縮手段として有効であると言える。しかし，界面活性の比較的小さい物質の

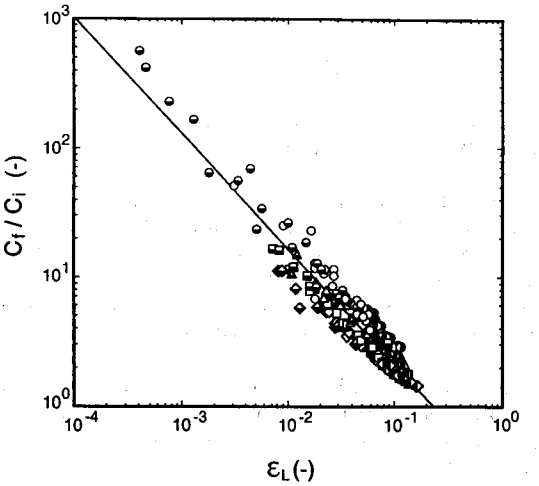

Fig. 7. Dependence of enrichment ratio, C_f/C_i, on liquid holdup in the foam within the column for various feed concentrations of SDBS and superficial gas velocities.

溶液においては，ある限界濃度に達すると安定な泡沫がもはや発生しなくなり，操作が不可能になる。一方，高濃度液においては脱水係数が小であるため，液ホールドアップが十分小さくなる，高い位置で泡沫を排出することに留意する必要がある。

結　　言

塔上部にU-字管を取り付けた気泡塔を用いて，泡沫分離操作において生成する泡沫の流量測定実験を行い，得られたデータを簡単な数学モデルを適用することによって解析した結果，以下の知見を得た。

(1) 泡沫発生面からの高さと液ホールドアップの関係は指数関数によく従った。

(2) 液ホールドアップ等の泡沫の状態は主として，液中の界面活性剤濃度によっており，ガス空塔速度は顕著な影響を与えていなかった。

(3) 泡沫発生面における液ホールドアップは，供給液のSDBS濃度が10 ppm以上の濃度においては，濃度の増大とともに徐々に増加したが，その変化はそれほど顕著ではなかった。

(4) 泡沫の脱水係数は，特に20 ppm以下の低濃度で界面活性剤濃度の影響が顕著であるのに対し，高濃度領域では小さな値で変化も少なかった。

(5) ガス空塔速度が0.0397 cm/sの場合，泡沫発生面における泡沫セルの液膜厚さは，SDBS濃度にかかわらず約7～8 μm程度であったが，6 cm上方においては低SDBS濃度において発生した泡沫は1 μm以下まで減少するのに対して，高SDBS濃度において発生させた場合の液膜は約4 μmの厚さを保っていた。

(6) 本研究で扱った実験範囲におけるSDBSの濃縮率は，液ホールドアップに従って数倍から数百倍にも渡って変化した。高濃度液においては脱水係数が小であるため，液ホールドアップが十分小さくなる，高い位置で泡沫を排出する必要があることを明らかにした。

謝　　辞

本研究の実験に御協力頂いた越村一紀氏（現北海道新聞社）に謝意を表します。

文　　献

Allen, H.S. (1900). The motion of a sphere in a viscous fluid. *Phil. Mag.* **50**, 323-519.

Desai, D. and Kumar, R. (1983). Liquid Holdup in Semi-Batch Cellular Foams. *Chem. Eng. Sci.* **38**(9), 1525-1534.

Fuerstenau, D.W. and Healy, T.W. (1972). Principles of Mineral Flotation. p. 91-131. In Lemlich, R. (ed.), *Adsorptive Bubble Separation Techniques* 331 p. Academic Press, New York.

日比野真一 (1969). 2.3 球形気泡についての理論 (7-11). 化学工学協会編　化学工学の進歩　第3集　気泡液滴工学. 233 p. 日刊工業新聞社，東京.

Hornsby, D. and Leja, J. (1982). Selective Flotation and Its Surface Chemical Characteristics. p. 217-313. In Matijevic, E. (ed.), *Surface and Colloid Science* 473 p. Plenum Press, New York.

Jenkins, D., Scherfig, J. and Eckhoff, D.W. (1972). Application of Adsorptive Bubble Separation Techniques to Wastewater Treatment. p. 218-242. In Lemlich, R. (ed.), *Adsorptive Bubble Separation Techniques* 331p. Academic Press, New York.

白井　隆 (1958). 流動層. 115 p. 科学技術社，金沢.