

第5章 カゼインを用いた凝集・泡沫分離法の処理特性¹⁾

カゼインは、泡沫生成能に優れ、粘土粒子（カオリン）および酸化鉄に対する吸着性が高く、さらに疎水性も高いタンパク質である。これら三つの性質を併せ持つカゼインは、鉄塩（またはアルミニウム塩）でカオリンなどの懸濁物を凝集処理したフロックを気泡に吸着させて浮上させ、さらに水面上に泡沫を形成させ、その泡沫にフロックを回収する泡沫分離プロセスにおいて、極めて効果的に作用する。したがって、懸濁物を含む汚濁水の凝集・泡沫分離法（以下、本章では本法と称する）において、凝集プロセスと、それに続く泡沫分離プロセスを適切に制御することが処理のポイントとなる。凝集処理については、凝集剤の添加量、pH、および凝集機構に関する知見は多数集積され^{2),3)}、すでに技術的にはほぼ完成している。一方、カゼインが泡沫分離プロセスにおいて効果的に働くことは明らかであるものの、カゼインのフロックに対する吸着特性、ならびに泡沫分離プロセスにおけるカゼイン添加濃度、pH条件、および攪拌時間などを適切に設定するに至る基礎的知見は得られていない。

そこで本章では、カオリン懸濁水について、カオリン-鉄塩フロックへのカゼインの吸着特性と泡沫生成量、ならびに泡沫分離処理における懸濁物除去率からカゼインの機能を評価し、本法における適切な処理条件を設定するための基礎的知見を得ることを目的とした。

5.1 材料と方法

5.1.1 試薬と試料水

(1) 試薬

懸濁粒子としてカオリン（和光純薬製，化学用，平均粒径 $1.9\mu\text{m}$ ）を用い、蒸留水に懸濁させて、 50.0g/L に調整し、これを懸濁原液とした。凝集剤には塩化第二鉄(FeCl_2)（和光純薬製，特級）を用い、 0.01N 塩酸水溶液に溶解させて、 10.0g/L に調整し、これを凝集剤原液とした。カゼイン原液は、 0.01N 水酸化ナトリウム水溶液に溶解させて、 10.0g/L に調整した。陰イオン界面活性剤として直鎖ドテシルベンゼンスルホンサン塩（花王製，商品名ネオペレックスF-65，以下LASとする）を蒸留水に溶解し、 5.0g/L に調整し、これをLAS原液とした。

(2) 試料水

カオリン懸濁水は、あらかじめ蒸留水に炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3) を加えて NaHCO_3 として 50mg/L に調整した水溶液に、カオリン濃度が 200mg/L となるように懸濁原液を添加して原水とした。

5.1.2 実験方法

(1) 実験-1：ジャーテスト（凝集沈殿）

カオリン懸濁水500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1～1N塩酸または水酸化ナトリウム溶液）と凝集剤（塩化第二鉄、 FeCl_3 ）を所定濃度となるように加えた。攪拌条件等は、ジャーテスター（宮本製作所製、MJS-8型）を用いて、急速攪拌（150rpm）3分間、緩速攪拌（40rpm）15分間、静置15分間とした。静置後の上澄水を採取し、濁度（積分球式濁度計、三菱化成製、SEP-PT-706D型）とpH（東亜電波製、12-P型）を測定した。

（2）実験-2：フロック形成、カゼイン吸着、およびpH

カオリン懸濁水500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1～1N塩酸または水酸化ナトリウム溶液）でpHを所定値となるように調整し、所定量（10mg-Fe/L）の凝集剤を加えた後、3分間の急速攪拌を行い、つぎに急速攪拌下で所定量（20mg/L）のカゼインを加えてさらに所定時間急速攪拌を行った。攪拌後、直ちに懸濁液をガラス繊維ろ紙（Whatman製、GF/F型、孔径 $0.7\mu\text{m}$ ）で吸引ろ過し、このろ液について、pHとカゼイン濃度を測定した。本研究では、GF/F型ろ紙を通過したカゼインは溶解成分であるとみなした。カゼインはそれ自身がpHの変化によって凝析する性質を有することから、カゼインのみの場合（カオリンと凝集剤は無添加）についても同様の実験を行い、カゼインの溶解成分とpHの関係についても調べた。また、カゼインがカオリン粒子に吸着する場合も想定し、カオリン懸濁粒子（凝集剤は無添加）へのカゼインの吸着についても同様の実験を行った。カゼインと鉄の測定法は後述した。

実験-2を行うに当たり、吸着反応が平衡に達するに十分な攪拌時間を知る必要がある。そこで、pH7において10mg-Fe/Lで凝集処理し

てフロックを形成させた後、カゼインを所定濃度になるように添加して、経時的に溶液中の残留カゼイン濃度を測定した。その結果、5、10mg/Lのカゼイン濃度では、10～15分以内に残留カゼイン濃度は枯渇し、また、20mg/Lでは、30以降、ほぼ平衡に達することがわかった（図-5.1）。本実験ではカゼイン添加後の攪拌時間を30分とし、溶液中に残留するカゼイン濃度を平衡濃度とした。

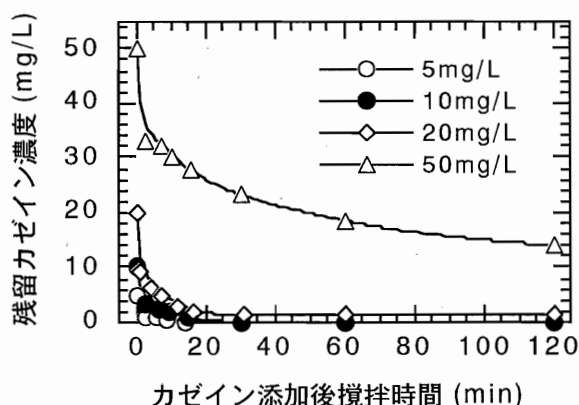


図-5.1 カオリン-Feフロックへのカゼイン吸着速度。
カオリン懸濁液、200mg/L； FeCl_3 、10mg-Fe/L；
pH、 7.0 ± 0.1 。

（3）実験-3：濁度除去とpH

カオリン懸濁水500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1～1N塩酸または水酸化ナトリウム溶液）でpHを所定値となるように変化させ、凝集剤を10mg-Fe/Lとなるように加えて3分間急速攪拌した後、カゼインを20mg/Lとなるように加えてさらに30分間急速攪拌した。pHを測定した後、この懸濁液200mLを分取し、図-5.2（図-4.1と同一）に示す回分式泡沫分離装置の気液接触塔に移して、泡沫分離処理を行った。気液接触塔本体は、塔高54cm、内径2.6cmの亚克力管から成り、その底部には微細気泡を供給するためのガラスボールフィルターを取り付けた。水面上に形成される安定泡沫は、アスピレーターによってトラップ瓶に吸引・回収した。吸引管は送気時の水面から約2cmの位置に設置した。泡沫分離の操作条件は、送気流量を0.3L/min、泡沫分離処

理時間は3分間とした。気液比（試水量に対する送気量の比）は4.5(v/v)となる。泡沫分離処理終了後、ドレンより気液接触塔内の全量を取り出し、これを処理水として濁度を測定した。また、回収した泡沫分離水の重量を測定した。除去率は、原水の濁度と処理水の残留濁度から求めた。

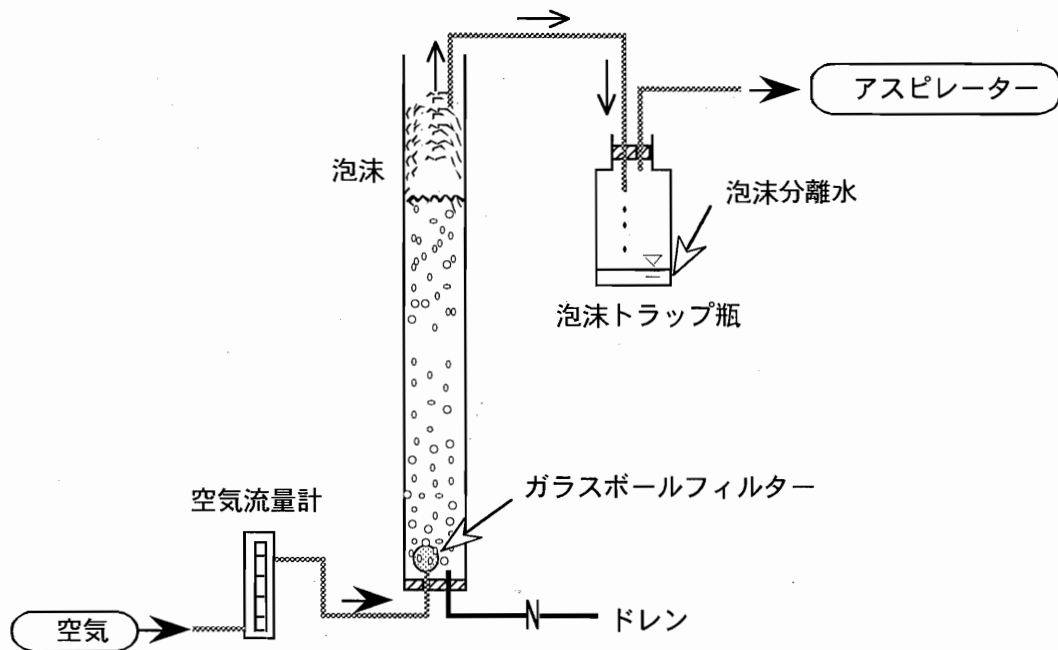


図-5.2 回分式泡沫分離装置.

(4) 実験-4：フロック量とカゼイン吸着量

カオリン懸濁水1,000mLを1,000mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながら凝集剤添加後のpHが凝集至適pHの7（図-5.3）となるように0.1N水酸化ナトリウム溶液を用いて調整し、凝集剤を10mg-Fe/Lとなりように加えた後、急速攪拌3分間、緩速攪拌15分間行った。30分間の静置後、サイフォンで上澄水を別の容器に移し、沈殿しているフロックを回収した。上澄水の濁度が1.339TUと低かったことから、この操作過程でのフロックの損失は無視し、形成されたフロックは全て回収できたものとした。この一連の操作で回収できるフロック量は、Fe量でみると10mg-Fe、カオリン量でみると200mgとなる。同様の操作を5連で平行して行い、カゼインの吸着実験に必要なフロック量を回収した。つぎに、回収したフロックと上澄み水を用いて500mL中に含まれるフロック量が0.8, 3, 5, 10, 20mg-Feとなるように調整した。そして、急速攪拌を行いながら（この時点で緩速攪拌で大型化したフロックは破壊されて再びマイクロフロック様になる）、カゼインの濃度がそれぞれ50mg/Lで一定となるように加えた後、30分間急速攪拌を行った。攪拌終了後、直ちにガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、ろ液のpHとカゼイン濃度を測定した。

(5) 実験-5 フロックの疎水化に必要なカゼイン吸着量

カゼインを捕集剤としてのみ働かせ、起泡剤には陰イオン界面活性剤のLASを用いることによって、捕集剤としてのカゼイン必要量を見積もることを試みた。原水500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながら凝集剤添加後のpHが凝集適切pHの7となるように調整し、凝集剤を10mg-Fe/Lとなりように加えた後、3分間急速攪拌してフロックを形成させた。これにカゼインの添加量を0～20mg/Lの範囲で変化させて、30分間攪拌してカゼインを完全にフロックに吸着させた。なお、カゼ

インは、30分間の攪拌後には、溶液中にほとんど残留しない(図-5.1)。カゼインの吸着が完了した後、泡沫を生成させるため、LASを3mg/Lになるように添加し、泡沫分離処理を行った。

(6) 実験-6：フロックへのカゼインの吸着速度

カオリン懸濁水1,000mLを1,000mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながら凝集剤添加後のpHが凝集適切pHの7となるように調整し、凝集剤を10mg-Fe/L(または20mg-Fe/L)となるように加えた後、3分間急速攪拌してフロックを形成させた。続いて、所定量のカゼイン(5, 10, 20, 50mg/L)を加えた直後から30分にわたって、経時的に攪拌している試水を約60mL分取し、直ちに吸引ろ過し、ろ液をポリエチレン容器に回収した。ろ液のカゼイン濃度を測定した。

(7) 実験-7：カゼイン添加後の攪拌時間と濁度除去率の関係

カオリン懸濁水500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながら凝集剤添加後のpHが凝集適切pHの7となるように調整し、凝集剤を10mg-Fe/L(または20mg-Fe/L)となるように加えた後、3分間急速攪拌してフロックを形成させた。続いてカゼインを所定量(10, 20, 50mg/L)添加後、所定時間(0.5, 2, 5, 10分)攪拌を行ってから直ちに泡沫分離処理を行った。

5.1.3 測定方法

(1) カゼインの定量法

カゼインの主要な構成元素の中には炭素が含まれており、カゼインは有機物の一つである。本実験においてカゼイン濃度を測定する試料には、カゼインを除いて、有機物は存在しないことから、全有機炭素計(島津製、TOC-5000型)を用いて全有機炭素濃度を測定し、カゼイン濃度を求めた。なお、既知のカゼイン濃度と本法による全有機炭素濃度の測定結果を比較した結果、両者は極めて良い正の相関を示した。

(2) 全鉄の定量法

試料中の全鉄は、フェロジン法⁴⁾(3-(2-pyridyl)-5bis(4-sulfophenyl)-1,2,4-triazine, disodium salt; Ferrozine, 同仁化学製)に従って測定した。

5.2 結果と考察

5.2.1 FeCl₃の凝集沈殿特性(実験-1)

FeCl₃によるカオリン懸濁水の凝集沈殿特性を把握するため、凝集剤添加濃度10mg-Fe/Lのときの濁度除去とpHの関係を図-5.3に示した。pH6以下では凝集はみられず、残留濁度は高い値を示した。

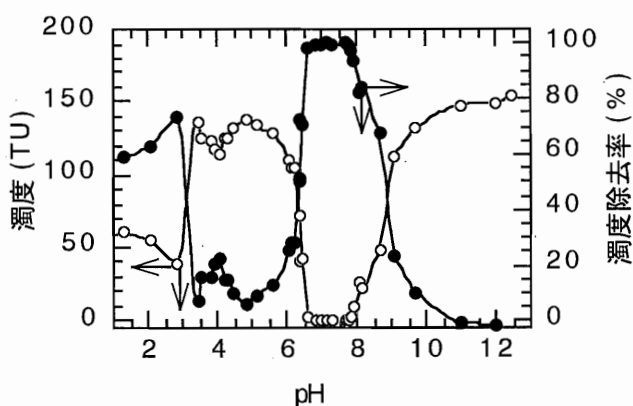


図-5.3 pH変化に伴う凝集沈殿処理による残留濁度および濁度除去率の関係。

カオリン, 200mg/L; FeCl₃, 10mg-Fe/L;

急速攪拌時間, 3分; 緩速攪拌, 15分, 静置時間, 15分。

pH6~6.5の領域では濁度が低下したが、大型のフロックの形成はみられず、茶褐色の水酸化鉄コロイドとマイクロフロックとして存在した。pH6.5~8の領域では、大型のフロックを形成し、良好な凝集沈殿を示した。pH8以上のアルカリ性になると、濁度除去は著しく低下し、pH10以上ではフロックの形成は全く認められなかった。原水（カオリン懸濁水、200mg/L）を凝集沈殿させるための適切なpHは6.5~8の領域であり、特にpH7付近では効率的に凝集沈殿でき、良好なフロックを形成する条件であった。

5.2.2 溶解性残留カゼイン濃度とpHの関係（実験-2）

図-5.4には、実験-2の凝集処理条件における鉄の添加量に対する懸濁性鉄の存在比とpHの関係を示した。pH5.0~8.2の領域において、添加した Fe^{3+} イオンは水酸化鉄を形成し懸濁性Feとして存在するため、溶解性Feは検出されなかった。凝集沈殿の適切pHは6.5~8であり、懸濁性Feで存在する領域内にあった。本研究では、添加した Fe^{3+} イオンは適切な凝集pHにおいては、すべてフロック形成に使われたとみなした。

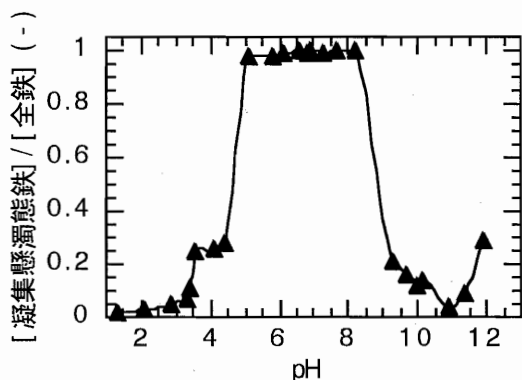


図-5.4 凝集処理におけるpHと溶解性Feの存在比の関係。

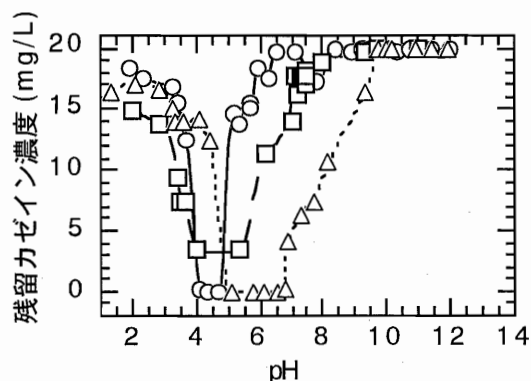


図-5.5 pHとカゼインのカオリンおよびカオリン-Feフロックへの吸着特性の関係。
○カゼインのみ, □カオリンとカゼイン,
△カオリン-Feフロックとカゼイン。
カゼイン, 20mg/L; 水温, 20°C.

ろ液中で検出されたカゼイン濃度、すなわち、溶液中に残留した溶解性カゼイン濃度（以降、残留カゼイン濃度とする）とpHの関係を図-5.5に示した。カゼインのみの場合では、カゼインはそれ自身がpH4.0~4.7の領域において白濁を呈し、凝析するため、溶解成分としては存在しなかった。しかし、pH3.5以下の酸性領域およびpH6以上の領域では添加したカゼインのほぼ全量が溶解性カゼインとして存在した。このことから、ろ紙への溶解性カゼインの吸着はないと判断される。したがって、pH6以上の領域におけるカゼイン濃度の低下は、溶解性カゼインがカオリン粒子またはフロックに吸着したことを意味する。カオリンのみの場合をみると、カゼインはpH5.5では溶解成分の72%、pH6では44%がカオリンに吸着し、カゼインは等電点に近いほどカオリンへの吸着能が高い傾向を示した。しかし、pH7~8では、カゼインはカオリンにほとんど吸着しなかった。一方、 $FeCl_3$ を添加した凝集処理条件の場合、すなわち「カオリン+ $FeCl_3$ +カゼイン」の系をみると、pH6~6.8の水酸化鉄コロイドあるいはフロックを形成する領域ではカゼイン濃度の減少が著しく、ほとんど全てのカゼイ

ンが吸着された。pH7~7.5ではカゼインの溶解成分の約50%がフロックに吸着し、残りの部分は溶液中に残留した。pH7~8の領域はフロック形成領域であるが、pHの上昇に伴って残留カゼイン濃度が増加する傾向を示した。このpH7~8の領域ではカゼインはカオリン自体にほとんど吸着しないことから、カゼインは、フロックを構成する水酸化鉄の部位に吸着したと考えられる。

カゼインは20種類の全てのアミノ酸で構成され、正と負の電荷を持つ残基、電荷を持たないが極性を持つ残基、および疎水性（非極性）の残基を有し、難水溶性で界面活性の強いタンパク質である。pH6付近において、負荷電のカオリン粒子の界面⁵⁾に吸着できたのは、カゼインの正電荷の残基部位が結合したための考えられる。また、カゼインの等電点はpH4.6~4.9である⁶⁾からpH6~8の領域ではカゼイン分子全体でみると負荷電の残基が多数を占め、フロックを構成する水酸化鉄の表面電位が正荷電から等電点となる領域⁷⁾であることから、カゼインの負荷電残基の部位と水酸化鉄が静電的に結合したと考えられる。カゼインの親水基の部位がフロックの界面に吸着することによって、カゼインの疎水性の残基が溶媒側に露出されることになり、フロック界面が疎水化されると考えられる。

5.2.3 泡沫分離による濁度除去（実験-3）

泡沫分離処理のpH変化に伴う残留濁度、濁度除去率および泡沫分離水量の関係を図-5.6に示した。pH1.2の強酸性域において、泡沫が大量に生成され、その泡沫にカオリンが連行され回収された。しかし、この点を除くと、pH6以下の酸性側では、泡沫の形成された領域も認められたが、濁度除去はほとんどみられなかった。pH6~6.8の領域では、pH値の上昇とともに残留濁度の著しい低下が認められたが、泡沫分離水量がほぼゼロであることから明らかに泡沫は生成されず、フロックは気泡に吸着し浮上して水面に集積されるものの、塔の内壁面および吸引管に付着しただけであった。ところが、pH6.8~7.6の領域では、試料を気液接触筒に移した直後からフロックが水面に集積し、フロックを吸着した赤茶色を呈した泡沫が生成され、泡沫分離水として次々とトラップ瓶に回収された。泡沫の生成はわずか1分以内で終了し、濁度除去率は90%以上であった。pH8付近では大部分のフロックが回収さ

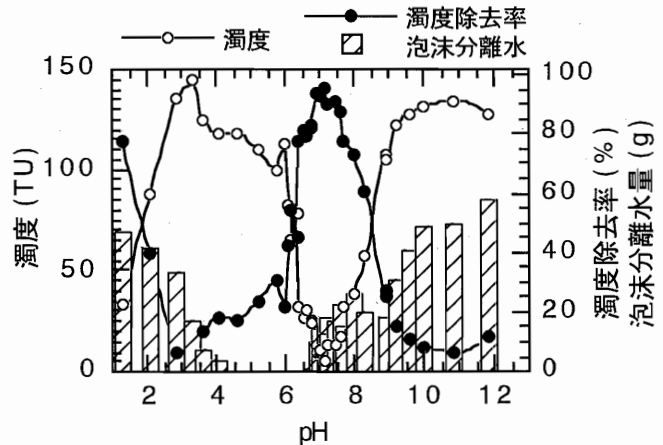


図-5.6 凝集・泡沫分離処理におけるpHと濁度除去率および泡沫分離水量の関係。
FeCl₃, 10mg-Fe/L; カゼイン, 20mg/L.

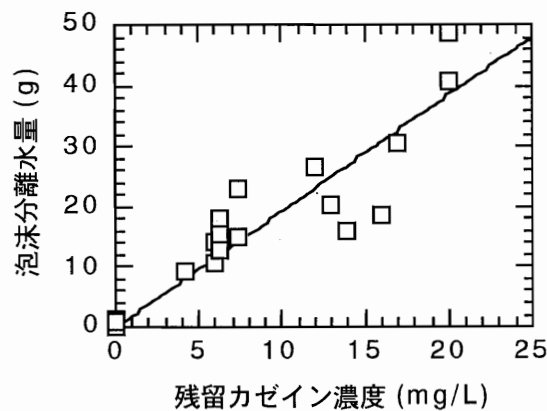


図-5.7 残留カゼイン濃度と泡沫分離水量の関係

れたが、処理水中には、マイクロフロックと懸濁物の残留が認められた。pH8以上のアルカリ性側では、泡沫は大量に生成されたにも関わらず、懸濁物が泡沫に回収されず、濁度除去は認められなかった。

カゼインの泡沫生成能は、pH6~10の領域では大幅な変化を示さず、泡沫生成量はカゼインの濃度に依存する(第3章参照)。そこで、このpH領域における残留カゼイン濃度と泡沫分離水量の関係を調べた。その結果、両者間には正の相関 ($y=1.92x, r=0.932$) が認められ(図-5.7)、溶液側の残留カゼインが泡沫生成、すなわち、起泡剤の役割を担っていたことが明らかとなった。

5.2.4 捕集剤と起泡剤としてのカゼインの役割

鉄塩が懸濁性Feとして、かつカゼインが溶解成分として存在するpH領域は6~8であった。そこで、pH6~8における残留カゼイン濃度、フロックへのカゼイン吸着量、および除去率の関係を図-5.8に示した。カゼイン吸着量は、図-5.5のカゼインのみの場合、すなわち「カオリン-カゼイン」の系を基準にして溶液からの減少量で求めた。なお、凝集沈殿のpH領域は6.5~8である(図-5.3)。

pH6~6.8の領域では、カゼインのほぼ全量がフロック(pH6付近では水酸化鉄コロイド)に吸着し、溶液側のカゼインは枯渇しており、この状態では、良好にフロックが形成され、そのフロック自身が疎水化されたとしても、溶解性カゼインによる泡沫が生成されず、濁質は除去されない。すなわち、カゼインの全量が捕集剤(疎水化剤)としての機能しか果たすことができない。一方、pH6.8~7.6の領域では、添加したカゼインの50~70%がフロックに吸着し、溶液側にも3~7mg/Lの濃度のカゼインが残留するので、フロックの疎水化と泡沫生成が同時に達成されるため、泡沫を分離することによって濁質除去ができる。この領域では、カゼインは捕集剤と起泡剤の二つの機能を果たすことができる。

pH8近傍では、カゼイン吸着量が少なく、フロックの疎水化が不十分であること、および凝集が不完全であることによって、泡沫が生成されたとしても除去率は低下したと考えられる。カゼインの捕集剤としての機能が低下する領域といえる。

以上のことから本法においては、フロックに“吸着されるカゼイン”と、吸着せずに溶液側に“残留して泡沫を生成させるカゼイン”が同時に存在し得るpH領域で処理することが重要であることが明らかとなった。

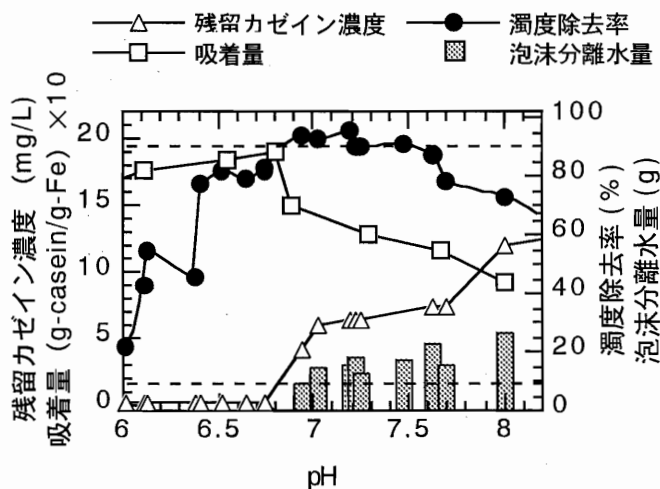


図-5.8 pHと残留カゼイン濃度、カゼイン吸着量、および濁度除去率の関係。
FeCl₃, 10mg-Fe/L; カゼイン, 20mg/L.

5.2.5 フロックの疎水化に必要なカゼイン吸着量 (実験-4)

泡沫分離による処理を効率よく達成するためには、カゼインがフロックに吸着することによってフロック界面を疎水化し、気泡の気液界面に吸着しやすくすることが不可欠であった。そこで、気泡にフロックを吸着・浮上させるために必要なカゼイン吸着量、すなわちフロック捕集に必要なカゼイン量について検討した。図-5.9には、フロックのカゼイン吸着量に対する残留濁度と除去率を示した。カゼインと添加すると、pHは凝集処理時の $\text{pH}7.0 \pm 0.1$ よりも、わずかに上昇したが、その程度は小さく、pHの変動は、 7.25 ± 0.04

($n=10$)であった。添加したカゼイン(0~20mg/L)のほぼ全量は、30分間の攪拌時間内にフロックに吸着され(図-5.1)、起泡剤として機能するカゼインが枯渇しているため、LAS(3mg/L)を用いて泡沫を生成させた。H7.25では、添加した凝集剤は全て水酸化鉄としてフロックを構成し、添加したカゼインのほぼ全量がフロックの水酸化鉄に吸着したと判断されるので(図-5.4a)、フロック量はFe量で表し、カゼイン吸着量は、Fe量に対するカゼイン添加量で示した。

いずれの条件においてもLASによって泡沫が良好に生成され、泡沫分離水量は平均で $24.00 \pm 5.67\text{g}$ ($n=10$)であった。カゼイン無添加の場合では、LASの働きによって、泡沫が生成・分離されても、処理水の濁度は高く、除去性は著しく低い。ところが、カゼイン吸着量が $0.03 \sim 0.2\text{g/g-Fe}$ の間の増加に伴って、残留濁度は急激に減少し、 0.3g/g-Fe では 2.55TU となり、 0.5g/g-Fe 以上では 1TU 以下となった。カゼインのフロックへの吸着量が増加することによって、フロック界面の疎水化の程度が高まり、気泡に吸着できるフロック量が増加したためと考えられる。フロック疎水化に必要なカゼイン吸着量は、 10mg-Fe に対してカゼイン 5mg であるから(カゼイン重量/Fe量) = $0.5(\text{g/g-Fe})$ となる。すなわち、凝集剤添加濃度 10mg-Fe/L における捕集剤としてのカゼイン必要量は、濃度として 5mg/L であると判断された。

5.2.6 カゼイン吸着等温線 (実験-5)

カゼインのフロックへの吸着特性を知るため、カゼイン平衡濃度と吸着量との関係を図-

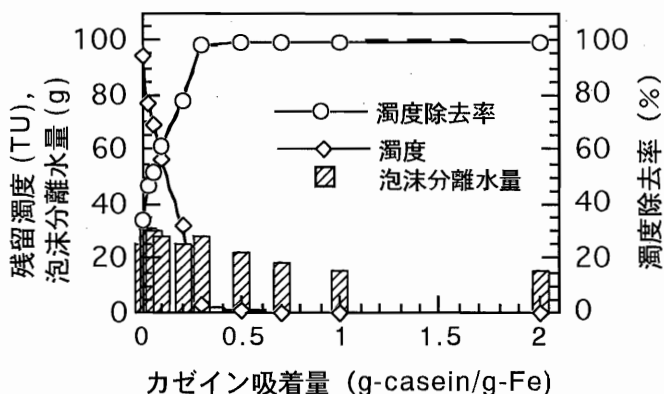


図-5.9 フロックへのカゼイン吸着量に対する残留濁度、濁度除去率、および泡沫分離水量(起泡剤, LAS)の関係。FeCl₃, 10mg-Fe/L; pH, 7.0±0.1; LAS, 3mg/L.

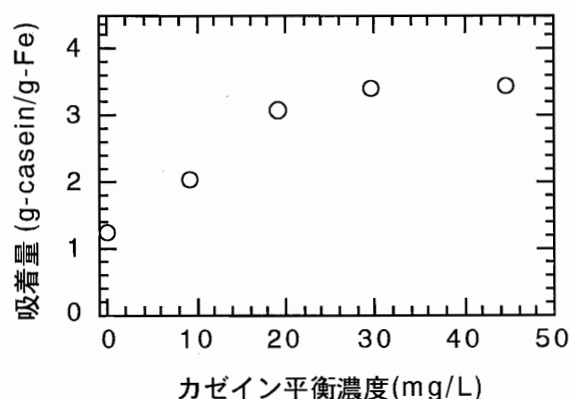


図-5.10 カオリン-Feフロックへのカゼインの吸着等温線。水温, 20℃.

5.10に示した。フロックに対する飽和カゼイン吸着量は3.2~3.4g/g-Feでほぼ飽和に達した。フロックの水酸化鉄の部位に、重量でFeの3倍量に相当するカゼインが吸着したと推定される。

5.2.7 カゼイン吸着速度 (実験-6)

これまでの実験系は、カゼインのフロックへの吸着特性を把握するために、フロックとカゼインを急速攪拌によって所定時間攪拌して平衡に至らしめてから、固体を分離して吸着前後における溶液の濃度変化を測定してきた。しかし、実際に泡沫分離処理を行う際には、処理時間は最も考慮されるべき項目の一つであり、カゼインは捕集剤と起泡剤として働きさえすれば十分である。そこで、つぎにカゼインのフロックへの吸着速度について検討を行った。

原水カオリン濃度 (200mg/L) に凝集剤添加濃度10mg-Fe/Lとしてフロックを形成させた後の、カゼイン添加後の攪拌時間と残留カゼイン濃度の関係を図-5.11aに示した。いずれのカゼイン濃度の場合においても、残留カゼイン濃度は経時的に減少する傾向を示した。カゼインのフロックへの吸着反応が進行したためである。カゼイン添加濃度5mg/Lと10mg/Lでは30分以内に残留カゼイン濃度はほぼゼロとなり、溶解性カゼインは枯渇した。20mg/Lでは5分間で10mg/L以下となった。カゼイン自身は、pH7では溶解成分として存在することから (図-5.5)、減少したカゼインはすべてフロックに吸着したとみなして、攪拌時間に対するカゼイン吸着量を図-5.11bに示した。吸着速度はカゼイン添加濃度に依存し、5~20mg/Lでは経時的に吸着量が増加し、吸着量と時間の対数とは直線関係が得られた。50mg/Lでは、10分までの攪拌時間とそれ以降では明らかに傾きが異なり、異なる反応系が複数存在していたと考えられる。図-5.11bの4濃度区の回帰線の相関係数 (r) は、0.942~0.992の範囲であった。

カゼイン吸着量とカゼイン添加後攪拌時間との関係式は、

$$Q_{10} = m_{(C)} \log t + b_{(C)}$$

となり、傾きすなわち吸着速度: mと切片: bはいずれもカゼイン添加濃度の関数として表された。

$$m = 0.439 \log C - 0.148 \quad (r = 0.794)$$

$$b = 0.731 \log C + 0.226 \quad (r = 0.988)$$

ここで、 Q_{10} : 凝集剤添加濃度 10 mg-Fe/Lにおけるカゼイン吸着量 (g-casein/g-Fe), t : カゼイン添加後攪拌時間 (min), C : カゼイン添加濃度。

つぎに、生成されるフロックが増量した場合について検討するため、 $FeCl_3$ を20mg-Fe/Lとして、同様の実験を行った。なお、図-5.12a,bの回帰線は10分以内のプロットから求めた (rは0.963~0.972の範囲)。フロック量が20mg-Fe/Lの場合には、10mg-Fe/Lと比較して、残留カゼイン濃度の減少が速く、カゼイン添加濃度10mg/Lと20mg/Lでは、それぞれ10分と20分で溶解性カゼインが枯渇した (図-5.12a)。単位Fe当たりのフロック量でみると、カゼインの吸着速度は遅くなった (図-5.12b)。

20mg-Fe/Lの場合のカゼイン吸着量と攪拌時間との関係式は、

$$Q_{20} = m_{(C)} \log t + b_{(C)}$$

$$m = 0.464 \log C - 0.368 \quad (r = 0.998)$$

$$b = 1.31 \log C - 0.982 \quad (r = 0.989)$$

ここで、 Q_{20} ：凝集剤添加濃度 20 mg-Fe/Lにおけるカゼイン吸着量 (g-casein/g-Fe)。

以上の結果から、溶液中の残留するカゼイン濃度とフロックへのカゼイン吸着量は、カゼイン添加濃度とカゼイン添加濃度後の攪拌時間によって支配されることが明らかであった。また、フロック量の変化も残留カゼイン濃度と吸着量に大きく影響を及ぼすことがわかった。

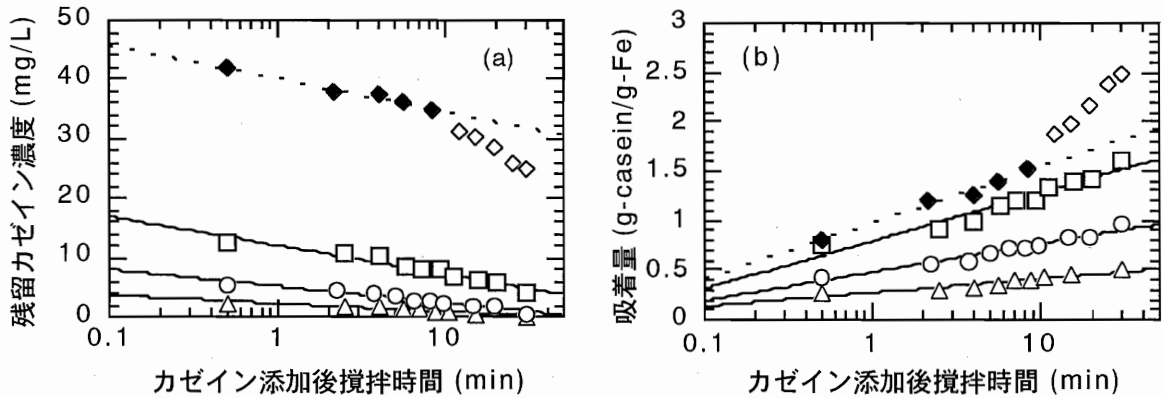


図-5.11 カゼインのカオリン-Feフロックへの吸着速度 (10mg-Fe/L)。

(a), 残留カゼイン濃度; (b), カゼイン吸着量。

カゼイン添加濃度: \triangle 5mg/L, \circ 10mg/L, \square 20mg/L,

\blacklozenge 50mg/L (10分内), \diamond 50mg/L (10分以降)。

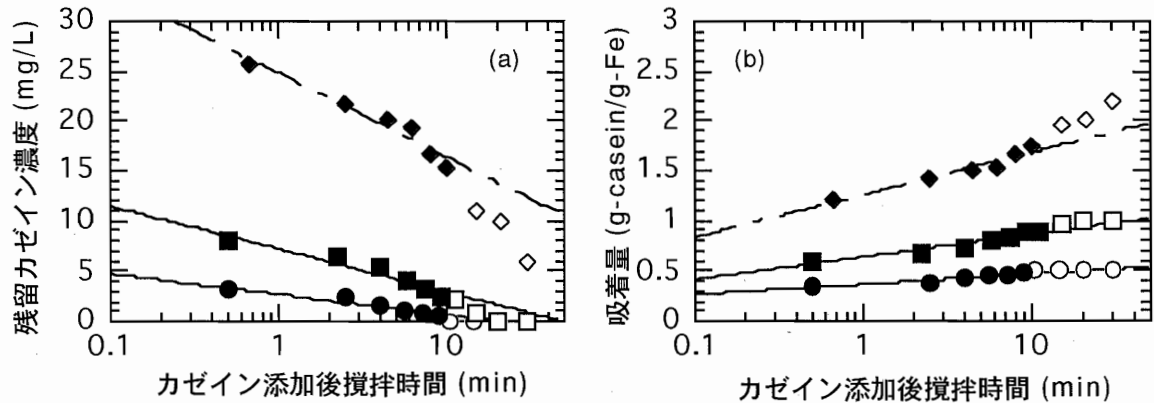


図-5.12 カゼインのカオリン-Feフロックへの吸着速度 (20mg-Fe/L)。

(a), 残留カゼイン濃度; (b), カゼイン吸着量。

カゼイン添加濃度: \bullet 10mg/L, \blacksquare 20mg/L, \blacklozenge 50mg/L (10分内); \circ 10mg/L,

\square 20mg/L, \diamond 50mg/L (10分以降)。

5.2.8 カゼイン添加濃度と攪拌時間が濁度除去率に及ぼす影響 (実験-7)

カオリン懸濁水 (200mg/L) に、凝集剤添加濃度10mg-Fe/Lとしてフロックを形成させた後の、カゼイン添加後の攪拌時間と濁度除率および泡沫分離水量の関係を図-5.13に示した。カゼイン添加濃度10mg/Lの場合、0.5分では泡沫は生成されたものの、処理水にはフロックが残留し、除去率は $78.0 \pm 1.3\%$ ($n=3$, 以下同じ) であった。これは、図-5.11bから考察すると、まだフロックへのカ

ゼインの吸着量が疎水化に必要な吸着量 (図-5.9) の0.5g-カゼイン/g-Feに達せず、フロックの一部が気泡に吸着できなかつたためと考えられる。攪拌時間を2, 5分と長くすると除去率は低下し、10分では $60.8 \pm 3.0\%$ となった。泡沫分離水量は攪拌時間が長くなると減少し、10分ではほとんど泡沫は生成されず、フロックの一部は浮上して水面上の塔壁面と吸引管に付着し、残りの部分は、液中に残留した。カゼイン10mg/Lの場合には、攪拌時間が2分より長いとフロックは疎水化されても、残留カゼイン濃度が低いために、フロックを回収するに十分な泡沫を生成できなかつたと考えられることができる。カゼイン20mg/Lでは0.5~10分のいずれの攪拌時間においても92%以上の高い除去率が得られた。カゼイン50mg/Lではいずれの条件においても極めて高い除去率が得られ、98%以上であった。

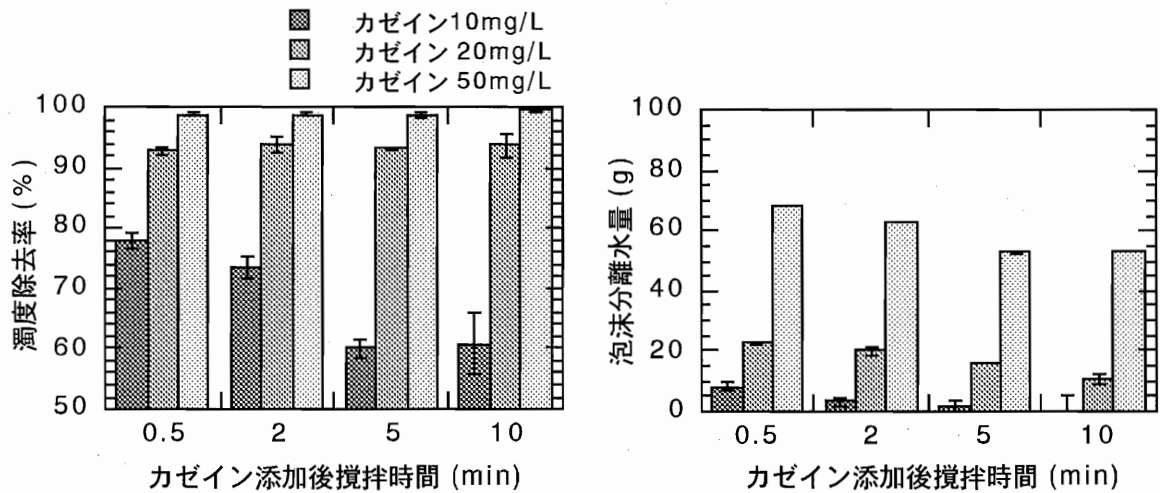


図-5.13 カゼイン添加後の攪拌時間が濁度除去率および泡沫分離水量に及ぼす影響(10mg-Fe/L)

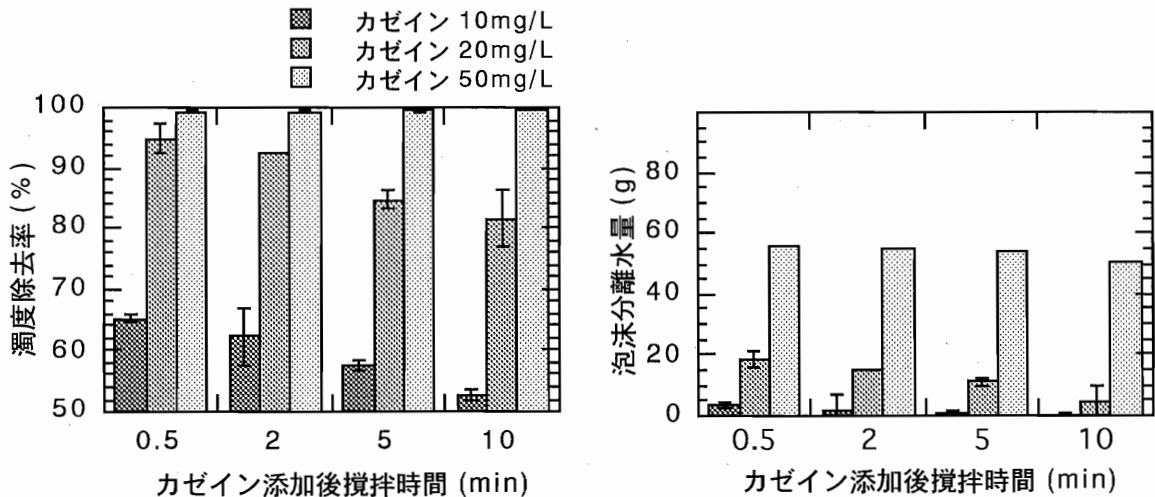


図-5.14 カゼイン添加後の攪拌時間が濁度除去率および泡沫分離水量に及ぼす影響(20mg-Fe/L)

カオリン懸濁水 (200mg/L) に、凝集剤添加濃度20mg-Fe/Lとしてフロックを形成させた後の、カゼイン添加後の攪拌時間と濁度除去率および泡沫分離水量の関係を図-5.14に示した。カゼイン添加

濃度10mg/Lのときの除去率はいずれも低く、攪拌時間が長くなると除去率は低下し、0.5分では $65.2 \pm 0.6\%$ 、10分では $52.7 \pm 1.5\%$ となり泡沫は全く回収されなかった。カゼイン10mg/Lでは、凝集剤添加濃度20mg-Fe/Lの条件で形成されたフロック量に対して、吸着量も残留カゼイン濃度も大幅に不足したためである(図-5.12)。カゼイン20mg/Lの0.5分と2分の除去率は高く、 $94.9 \pm 2.3\%$ と $92.5 \pm 0.1\%$ であったが、攪拌時間が長くなるとともに除去率は低下し、5分では $84.6 \pm 1.6\%$ 、10分では $81.6 \pm 4.7\%$ となった。泡沫分離水量は攪拌時間が長くなると減少し、5分と10分では10g以下に減少していることから、除去率の低下は泡沫の生成が不十分であったためと考えられる。カゼイン50mg/Lでは、0.5~10分において、いずれの攪拌時間においても99%以上の高い除去率を示した。

5.2.9 適切なカゼイン添加濃度および攪拌時間

凝集の適切なpH領域において、凝集剤添加濃度を一定として処理した場合(すなわちフロック量一定)には、カゼインの添加量とカゼイン添加後の攪拌時間によってカゼイン吸着量と残留カゼイン濃度を制御できることがわかった。これまでの結果から、フロックの疎水化に必要なカゼイン吸着量は、0.5g/g-Fe以上である(図-5.9)ことがわかった。さらに、このフロックを回収するに十分な泡沫を生成する残留カゼイン濃度が求められれば、泡沫分離処理における適切なカゼインの添加量と攪拌時間を決定できる。そこで、得られた実験結果から残留カゼイン濃度の必要条件について考察した。

フロック量が10mg-Fe/Lの場合では、90%以上の濁度除去率を示した条件における泡沫分離水量の最小値は10gであった(図-5.13)。また、図-5.6においても、pH7付近では、泡沫分離水量が10gより多く回収されたときに高い除去率を示した。したがって、フロック回収に必要な泡沫生成量は泡沫分離水として10g以上であると判断した。残留カゼイン濃度と泡沫分離水量の関係(図-5.7)から、泡沫分離水を10g得るための残留カゼイン濃度を求めると、5mg/Lとなる。フロック量が20mg-Fe/Lの場合には、90%以上の濁度除去率を示した条件における泡沫分離水量の最小値は15gであった(図-5.14)。泡沫分離水を15g得るための残留カゼイン濃度を求めると、8mg/Lとなる(図-5.7)。凝集剤添加濃度20mg-Fe/Lにおける必要な泡沫分離水量、すなわち残留カゼイン濃度は、10mg-Fe/Lの場合よりも高くなった。凝集剤の添加量を多くするとフロック量が増加するので、そのフロックを回収するために必要な泡沫生成量も増加すると考えることができる。

これまでの結果から、200mg/Lのカオリン懸濁水を濁度除去率で、90%以上処理するための泡沫分離処理に必要なカゼイン吸着量と残留カゼイン濃度を見積もることができる。そこで、フロックへのカゼイン吸着速度の結果(図-5.11, 図-5.12)から、凝集剤添加濃度ごとに90%濁度除去率が得られる適切なカゼイン添加濃度と攪拌時間の範囲を図-5.15に示した。すなわち、凝集剤添加濃度10mg-Fe/Lおよび20mg-Fe/Lのいずれの場合も、フロック疎水化に必要なカゼイン吸着量は、0.5g-カゼイン/g-Fe以上とし、各カゼイン添加濃度の吸着速度から、フロックへの吸着量が0.5g-カゼイン/g-Feとなるまでに要する時間を求めた(図-5.15, 右下がりの実線)。また、10mg-Fe/Lおよび20mg-Fe/Lにおける必要な残留カゼイン濃度は、それぞれ5mg/Lと8mg/Lとし、各カゼイン添加濃度について、フロックに吸着して溶液から除去され、それぞれの必要な残留濃度以下に低下するまでに要する時間を求めた(右上がりの実線)。この二つの境界線で挟まれた領域が適切なカゼ

イン添加濃度と攪拌時間となる。凝集剤添加濃度10mg-Fe/Lでは、カゼイン添加濃度が10mg/L未満では攪拌時間に関係なく、泡沫分離に必要な条件を満足しない。10mg-Fe/Lでカゼイン添加濃度が10mg/Lの場合では、条件を満足するのは攪拌時間1.2分の一点のみであり、カゼイン20mg/Lでは0.25分～29分間攪拌してから泡沫分離処理すれば、上記の二つの条件を満足する。カゼインの添加量を増加すれば、大幅に攪拌時間の許容範囲が広がる傾向を示す。同様に凝集剤添加濃度20mg-Fe/Lの場合についてみると、カゼイン添加濃度が15mg/L未満では条件を満たさない。20mg-Fe/Lでカゼイン添加濃度が15mg/Lの場合では、条件を満足できるのは、攪拌時間0.5分の一点のみであり、カゼイン20mg/Lでは、0.24分～0.68分内に処理すれば、条件を満足する。しかし、実際には泡沫分離処理時間（3～5分）を考慮すると、カゼイン添加濃度は、およそ30mg/L以上必要となると考えられる。凝集剤の添加量、すなわちフロック量の増加に伴って、カゼインの必要量が増加し、攪拌時間の範囲が制限される。なお、図-5.13、図-5.14において、90%以上の濁度除去率が得られた条件は、すべて図-5.15の二つの境界線で挟まれた領域に収まっており、妥当性が高いことがわかった。

したがって本法において、凝集剤（ FeCl_3 ）添加濃度が10～20mg-Fe/L、pH7付近の条件で凝集処理できる場合には、図-5.15をもとに適切なカゼイン添加濃度と攪拌時間を設定すれば、適切に泡沫分離処理できると考えられる。

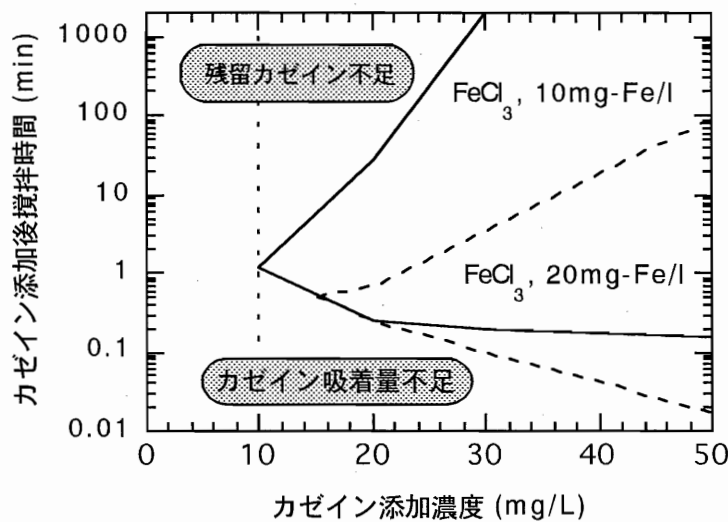


図-5.15 適切なカゼイン添加濃度とカゼイン添加後攪拌時間の関係
実線, 10mg-Fe/L; 点線, 20mg-Fe/L.

5.3 小括

鉄塩とカゼインを用いた凝集・泡沫分離法において、カオリン-Feフロックへのカゼインの吸着特性、泡沫生成、および濁度除去率から、泡沫分離処理におけるカゼインの機能を定量化し、効率よくカオリンの除去ができる条件を検討した。本章で得られた知見を以下に示す。

- (1) FeCl₃凝集の適切なpH領域 (pH6.5~8) 内において, フロックに吸着する捕集剤としてのカゼインと, 吸着せずに溶液側に残留して泡沫を生成する起泡剤としてのカゼインが同時に存在し得るpH領域 (pH6.8~7.6) で処理することが重要である。
- (2) フロック疎水化に必要なカゼイン吸着量は, (カゼイン重量/フロック量) =0.5 (g/g-Fe) 以上であった。
- (5) カオリン懸濁水 (200mg/L) について, 濁度で90%以上の除去率を得るためには, 起泡剤としてカゼイン濃度は, 凝集剤添加濃度10mg-Fe/Lの場合では5mg/L以上, 凝集剤添加濃度20mg-Fe/Lの場合では8mg/L以上必要であった。
- (4) 溶液中の残留するカゼイン濃度とフロックへのカゼイン吸着量は, カゼイン添加濃度とカゼイン添加後の攪拌時間によって支配された。フロック量は, 残留カゼイン濃度と吸着量に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。
- (5) 泡沫分離処理における適切なカゼイン添加濃度と攪拌時間は, カゼインの吸着速度, 必要な吸着量, および残留カゼイン濃度から求めることができる。

第5章 引用文献

- 1) 鈴木祥広, 丸山俊朗 (2001) 鉄塩凝集剤と乳製カゼインを用いた凝集・泡沫分離法による懸濁物除去に関する基礎的研究 -カゼインの役割-, 水環境学会誌, 24, 317-324.
- 2) 丹保憲仁 (1980) 上水道(土木学会編), 370pp., 技報堂, 東京.
- 3) 井出哲夫, 角田省吾, 遊佐美津雄 (1993) 凝集分離「水処理工学 (第二版)」(井出哲夫編), pp. 42-78, 技報堂, 東京.
- 4) Stockey, L. L. (1970) Ferrozine-A new spectrophotometric reagent for iron, Analytical Chemistry, 42, 779-781.
- 5) 丹保憲仁 (1965) 水処理における凝集機構の基礎的研究(III), 水道協会雑誌, 365, 25-37.
- 6) 中垣正幸, 福田清成 (1993) コロイド化学の基礎(日本化学会編), 318 pp., 大日本図書, 東京.
- 7) Peng, F. F., and P. Di (1994) Removal of arsenic from aqueous solution by adsorbing colloidal flotation, Industrial Engineering Chemical Research, 33, 922-928.