

## 第6章 カゼインの有用性

前章において、凝集剤とカゼインを用いた凝集・泡沫分離法は、凝集処理後に適量のカゼインを添加・混合し、溶液の残留カゼイン必要濃度とフロックへのカゼイン必要吸着量の両方を同時に存在させる条件で泡沫分離処理することが、高い濁度除去率を得るために不可欠であることが明らかとなった。カゼインの優れた泡沫生成能は、低い残留カゼイン濃度においても良好に泡沫を生成することを可能としていた。しかしながら、泡沫生成能では、カゼインよりもさらに優れた多種多様な界面活性剤が存在する。また、カゼインは水酸化鉄フロックに対して著しく高い吸着性を示し、凝集・泡沫分離法における凝集プロセスは、懸濁粒子の集塊のみならず、カゼインの吸着にも大きく関与していることが示唆された（第5章）が、カゼインはカオリン粒子への吸着性も高かった（第3章）。凝集プロセス無しの泡沫分離処理においてもカゼインによる濁質除去が可能であると考えられた。また、前章までは、蒸留水ベースのカオリン懸濁水を原水として実験してきたが、高濃度の塩を含む懸濁水に対する適用性と処理特性は検討していない。一般に、既往の浮選法をはじめとする起泡沫分離法は、塩分などの共存物質を含む対象水・原水に対する適用性は極端に低下し、適用は困難であると理解されている。

そこで、本章においては、カゼインの有用性について、界面活性剤との処理性比較、凝集処理の必要性、ならびに塩による処理性の影響から検討した。

### 6.1 界面活性剤を用いた凝集・泡沫分離法の検討

#### 6.1.1 捕集剤および起泡沫剤としての界面活性剤の検討（カゼインの代用薬剤としての可能性）

カゼインは、本研究で検討したタンパク質の中で最も懸濁物およびフロックの捕集性に優れ、かつ泡沫生成能が高い物質であることを明らかとしてきた。本節では、代表的な界面活性剤について、凝集・泡沫分離法への適用の可能性を検討し、カゼインと界面活性剤の処理性を比較することとした。

##### （1）実験方法

カオリン懸濁水（200mg/L）500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌（150rpm）を行いながらpH調整剤（0.1N水酸化ナトリウム溶液）でpHを7となるように調整し、鉄塩凝集剤（ $\text{FeCl}_3$ ）を10mg-Fe/Lとなるように加え、3分間急速攪拌した。続いて、各種界面活性剤を所定濃度となるように加え、さらに1分間急速攪拌した。この懸濁水200mLを分取し、泡沫分離処理を行った。泡沫分離の操作条件は、送気流量を0.3L/min、泡沫分離処理時間を3分間とした。実験装置および操作の詳細は、第4章4.1.1(p.45)に記したのと同じとした。

##### （2）界面活性剤

本実験で検討した界面活性剤を以下に示す。

(a) 陰イオン性界面活性剤

- ・直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム Linear-Dodecylbenzensulfonic Acid Sodium Salt (花王製, LASと略す)
- ・ラウリル硫酸ナトリウム Sodium Lauryl Sulfate (ナカライテスク製, SDSと略す)
- ・オレイン酸ナトリウム Oleic Acid Sodium Salt (ナカライテスク製, オレイン酸と略す)

(b) 陽イオン性界面活性剤

- ・塩化ベンザルコニウム Benzalkonium Chloride (ナカライテスク製, Benz-Clと略す)
- ・塩化ステアリルトリメチルアンモニウム Stearyltrimethylammonium Chloride (ナカライテスク製, 以降, Stea-Clと略す)
- ・塩化ラウリルトリメチルアンモニウム Lauryltrimethylammonium Chloride (ナカライテスク製, Laur-Clと略す)

(c) 両イオン性界面活性剤

- ・CHAPS {3-[(3-Cholamidopropyl)dimethylammonio]-1-propanesulfonate (SIGMA製)
- ・アンヒトール 24B (成分: ラウリルペダイン) (花王製, 以降, 24Bと略す)

(d) 非イオン性界面活性剤

- ・ポリオキシエチレンラウリルエーテル Polyoxyethylene Lauryl Ether (ナカライテスク製, 以降, PLEと略す)
- ・トリトンX-100 Alkyl-aryl Polyether Alcohol (ナカライテスク製, 以降, X-100と略す)
- ・サポニン (ナカライテスク製)

### (3) 結果と考察

図-6.1には、陰イオン性界面活性剤の添加濃度、濁度除去率および泡沫分離水量の関係を示した。オレイン酸は、泡沫生成能はLASやSDSよりも低いものの、捕集剤としての機能は高く、15mg/L以上の添加濃度区において、除去率は98%、処理水濁度3.0~4.1TUの範囲で一定となった。カゼインを用いた場合の処理水は、カゼイン添加濃度20mg/Lにおいて、2TU以下にすることが可能である(図-4.5)ことから、捕集剤および起泡剤としての機能は、オレイン酸と比較して、カゼインの方が優れている。LASおよびSDSを用いた場合には、フロックを回収するためには、大量の泡沫を生成させなければならなかった。LASでは、泡沫分離水量として約40g生成させることによって、除去率が98%まで増加した。SDSでは、84gの大量の泡沫分離水を生成したが、除去率は79.5%に留まった。LASおよびSDSの捕集剤としての機能はオレイン酸よりも低いことがわかった。

一方、陽イオン、両性イオン、および非イオン性界面活性剤の計8種類のすべての界面活性剤において、泡沫を大量に発生する注入条件においても、泡沫にフロックが回収される様子はみられず、これらの界面活性剤には、全く捕集性がないことが明らかであった(図-6.2, 6.3, 6.4)。

陰イオン性界面活性剤のオレイン酸は、凝集・泡沫分離法の捕集剤と起泡剤としての機能を有していることがわかった。

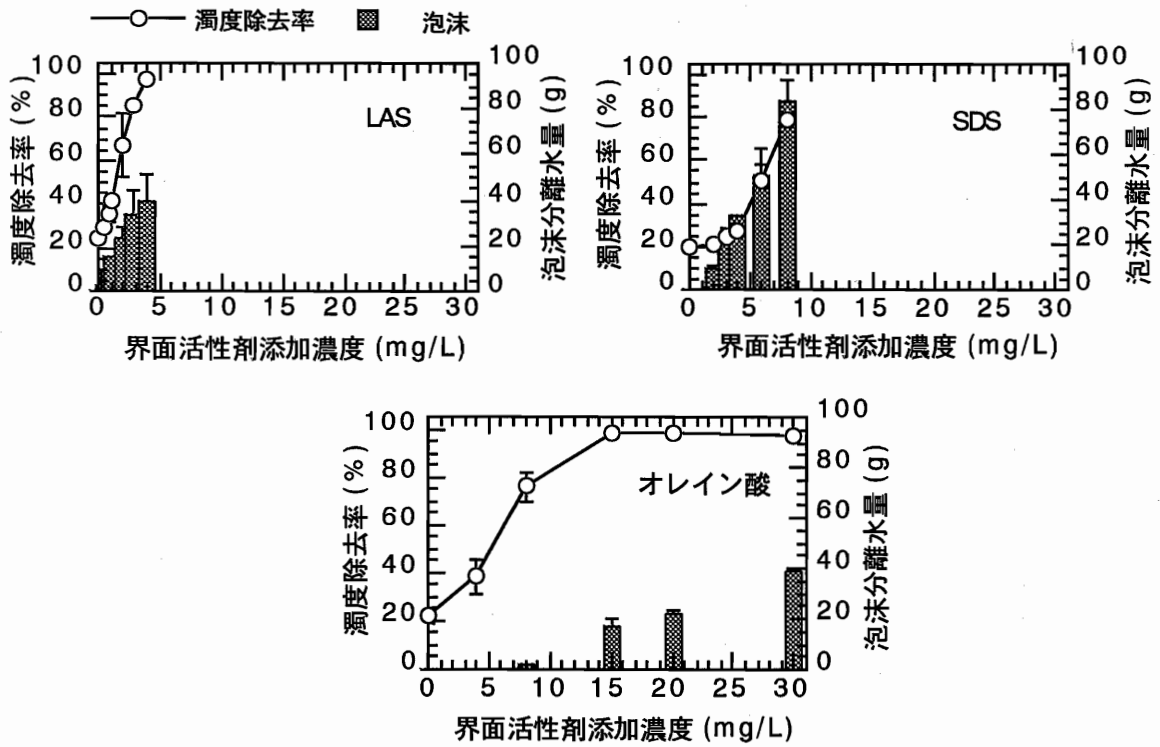


図-6.1 陰イオン性界面活性剤を起泡剤および捕集剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度，濁度除去率および泡沫分離水量の関係. (n=3, 平均±SD)

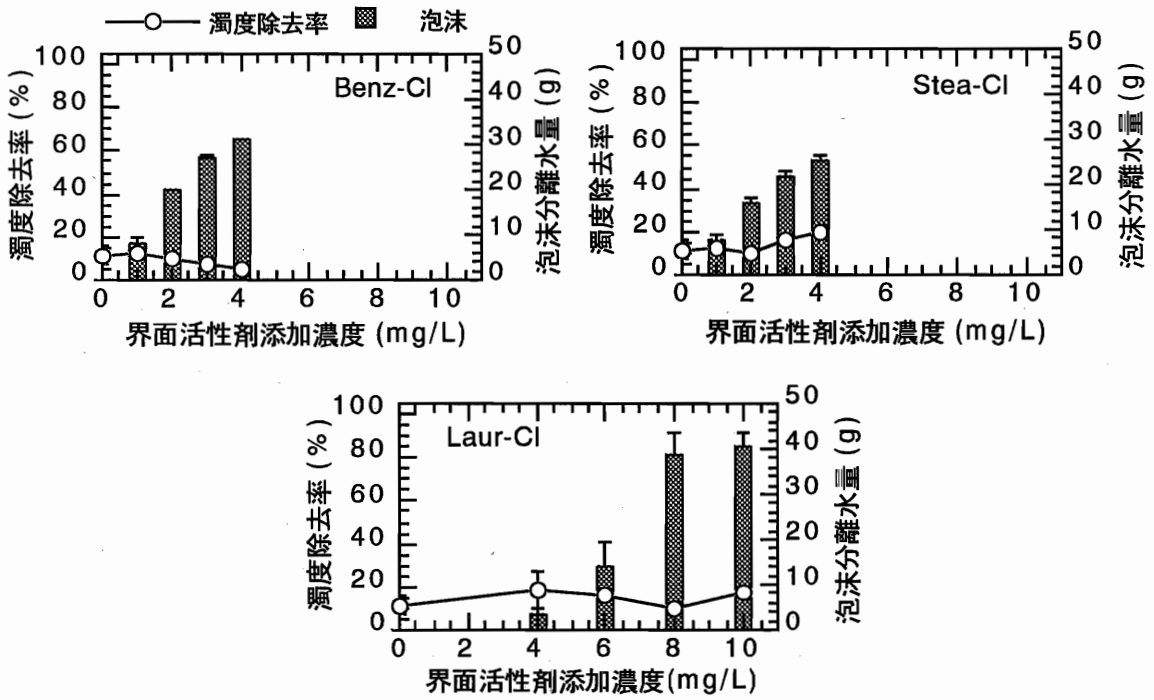


図-6.2 陽イオン性界面活性剤を起泡剤および捕集剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度，濁度除去率および泡沫分離水量の関係. (n=3, 平均±SD)

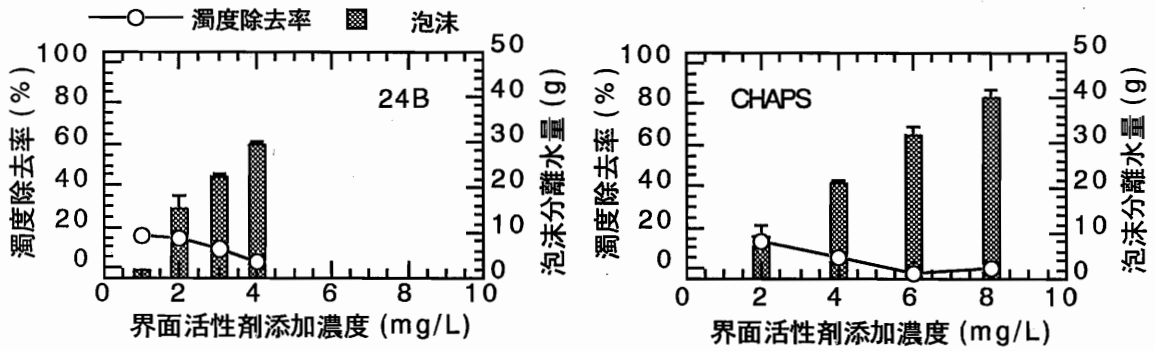


図-6.3 両性イオン性界面活性剤を起泡剤および捕集剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度，濁度除去率および泡沫分離水量の関係。(n=3, 平均±SD)

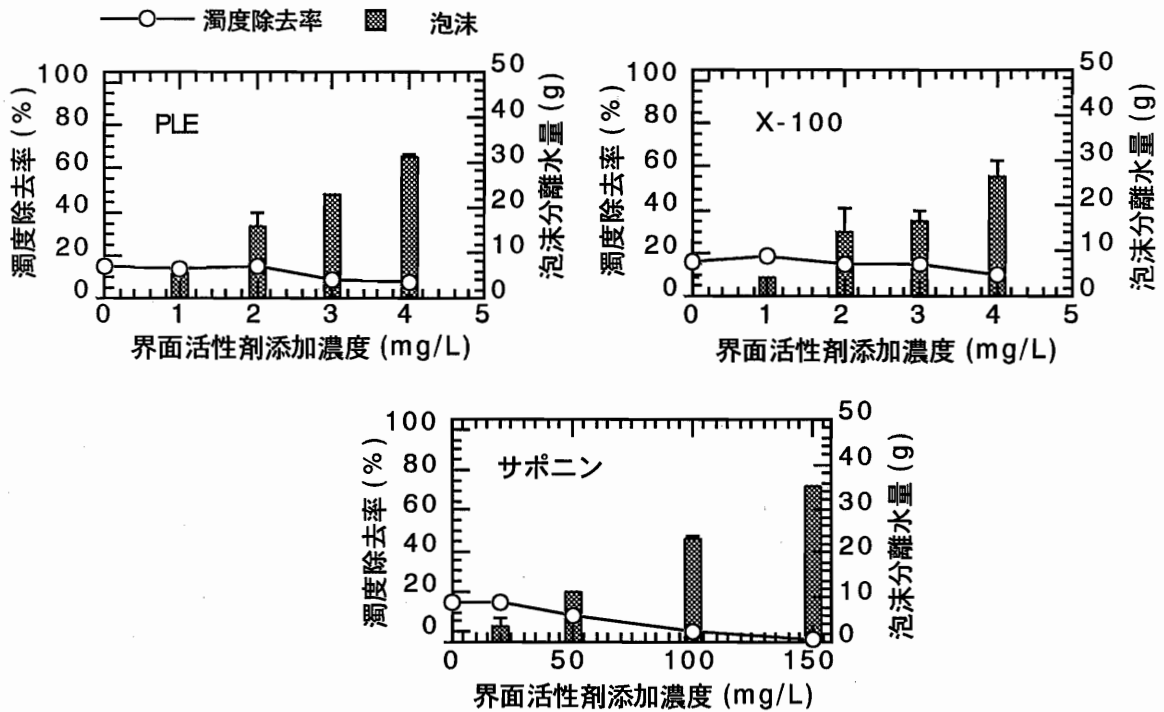


図-6.4 非性イオン性界面活性剤を起泡剤および捕集剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度，濁度除去率および泡沫分離水量の関係。(n=3, 平均±SD)

## 6.1.2 界面活性剤の起泡剤としての利用

カゼインは、凝集処理したフロックの界面を疎水化させる捕集剤としての働きと、水面上に泡沫を生成させる起泡剤としての働きの二役の機能を効果的に果たす。一方、界面活性剤は、オレイン酸ナトリウムには、捕集作用が認められたものの、その機能はカゼインと比較して低く、また、その他の界面活性剤は、いずれも捕集剤としての機能を持ち合わせていないことが明きらかであった。しかし、多くの界面活性剤が低添加濃度で、大量の泡沫を生成したことから、起泡剤としての利用の可能性は高いと考えられた。

そこで、カゼインを用いて疎水化したフロックについて、界面活性剤による泡沫生成によって、分離・回収できるか否か、について検討した。

### (1) 実験方法

懸濁水（カオリン，200mg/L）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が凝集最適pHの7となるように調整し、鉄塩凝集剤を10mg-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。カゼインの添加濃度が10mg/Lとなるように加え、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。続いて、各種界面活性剤を所定量添加し、30秒間急速攪拌して、十分に混合させた後に、この懸濁水200mLについて泡沫分離処理を行った。なお、カゼイン添加濃度10mg/Lの場合には、30分間の攪拌後の溶液に溶解性カゼインは、残留せず（図-5.1）、添加したカゼインは、起泡剤としては機能しない。

### (2) 界面活性剤の起泡剤としての効果

図-6.5には、陰イオン性界面活性剤の結果を示した。LAS, SDS, およびオレイン酸は、いずれも、泡沫を生成するのに十分な添加濃度において、フロックが泡沫に濃縮され、フロックは極めて良好に溶液側から回収された。濁度除去率99.7%以上、処理水濁度0.5TU以下を得るに要した添加濃度は、LAS, SDS, およびオレイン酸は、それぞれ3mg/L, 8mg/L, 10mg/Lであり、必要な泡沫生成量は、泡沫分離水として10~15g程度（泡沫分離処理に供した試水の5~7.5v/v%）であった。

図-6.6には、陽イオン界面活性剤の結果を示した。Benz-ClおよびStea-Clは、いずれも添加濃度は3mg/L、泡沫分離水量は4.5~5g程度で、極めて効率よくフロックを回収することができた。濁度除去率は99.9~100%、処理水濁度は0.000~0.710TUの低さであった。Laur-Clの泡沫生成能は、他の陽イオン性界面活性剤よりも著しく低く、起泡剤として適さない。

図-6.7には、両性イオン界面活性剤の結果を示した。24BとCHAPSは、処理水濁度を1TU以下にするためには、3~5mg/Lの添加濃度で、泡沫分離水量として16~20gの発生が必要であった。

図-6.8には、非イオン性界面活性剤の結果を示した。PLEおよびX-100は、処理水濁度を1TU以下にするためには、3mg/Lの添加濃度で、泡沫分離水量として14~19gの発生が必要であった。サポニンの泡沫生成能は、他の非イオン性界面活性剤よりも低かった。

界面活性剤の泡沫生成能の違いによって、所定量の泡沫を発生させるために必要な添加濃度は異なる。しかし、陰イオン、陽イオン、両性イオン、および非イオン性界面活性剤を用いた場合においても、泡沫を生成させることができれば、カゼインによって疎水化されたフロックは、いずれの界面活

性剤の場合においても、極めて高い除去率が得られることが明らかとなった。

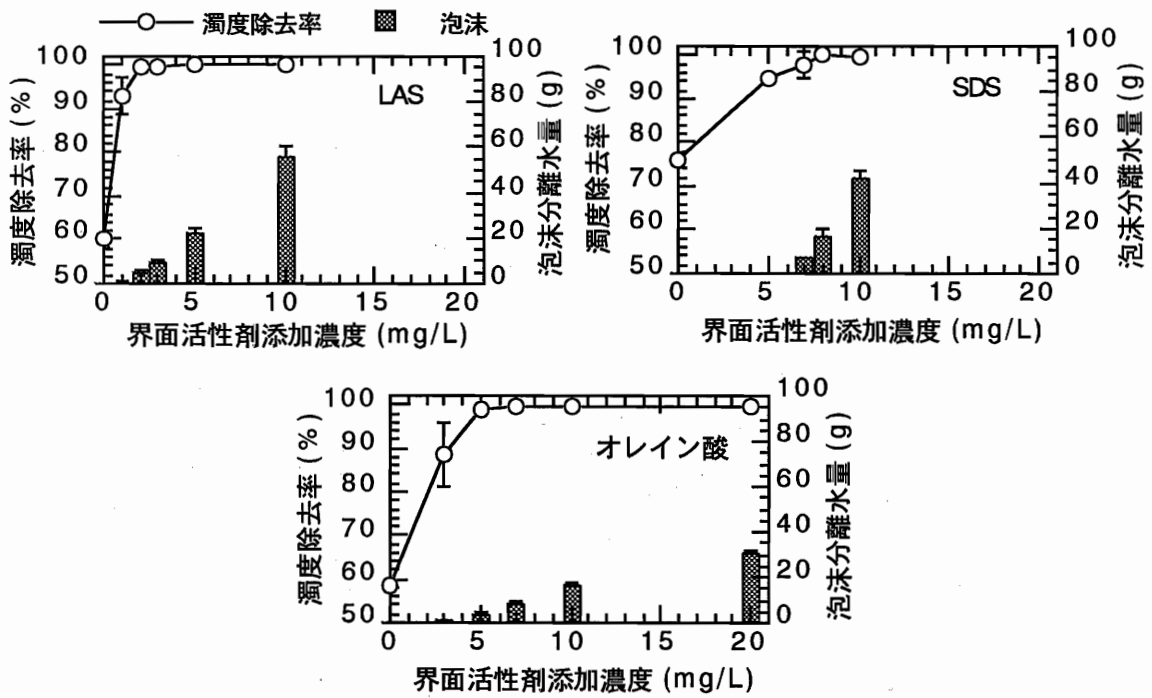


図-6.5 陰イオン性界面活性剤を起泡剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度、濁度除去率および泡沫分離水量の関係. (n=3, 平均±SD)  
 $\text{FeCl}_3$ , 10mg-Fe/L ; カゼイン, 10mg/L.

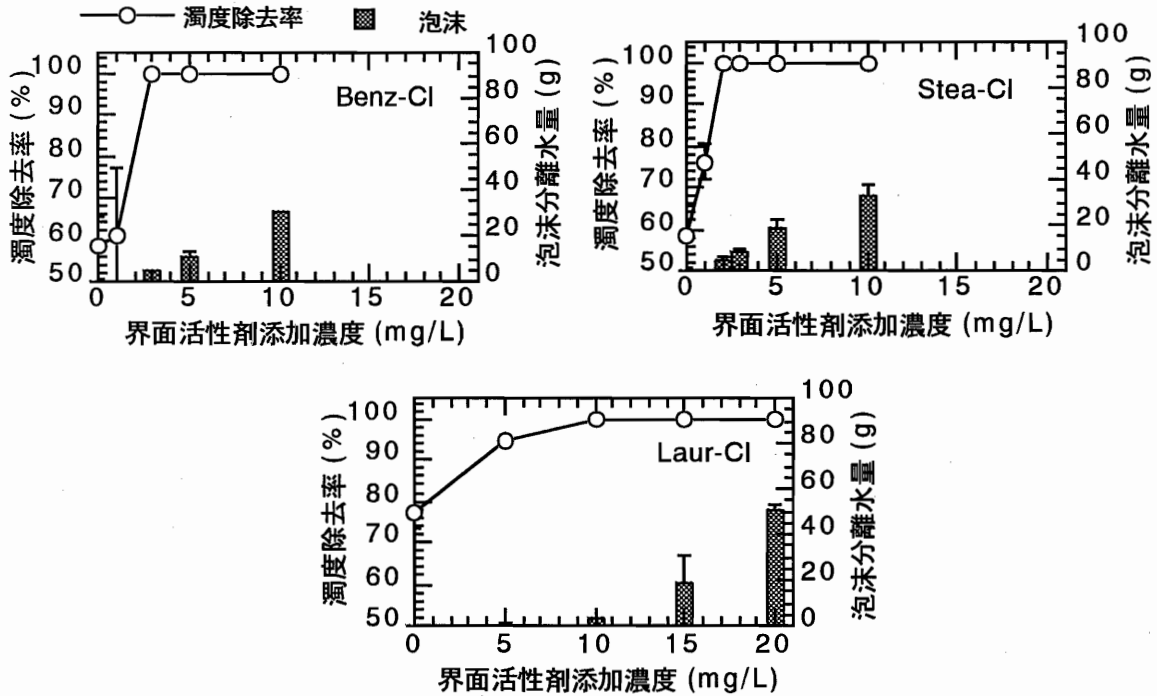


図-6.6 陽イオン性界面活性剤を起泡剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度、濁度除去率および泡沫分離水量の関係. (n=3, 平均±SD)  
 $\text{FeCl}_3$ , 10mg-Fe/L ; カゼイン, 10mg/L.

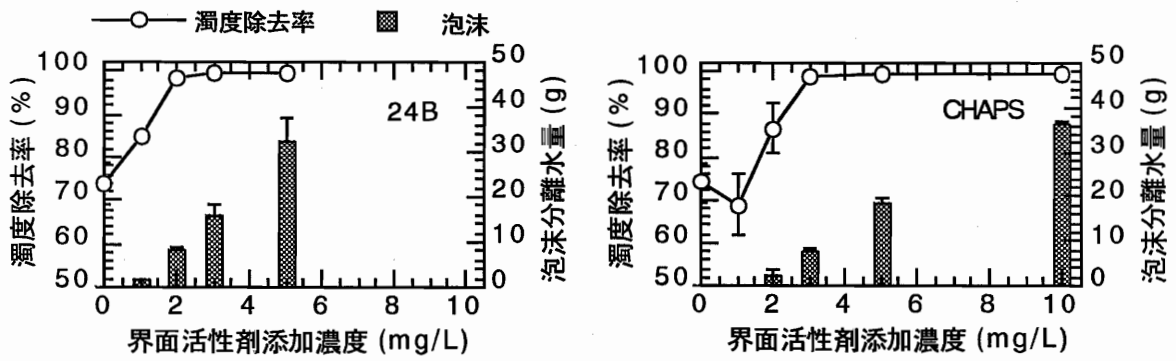


図-6.7 両性イオン性界面活性剤を起泡剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度、濁度除去率および泡沫分離水量の関係。(n=3, 平均±SD)  
 $\text{FeCl}_3$ , 10mg-Fe/L; カゼイン, 10mg/L.

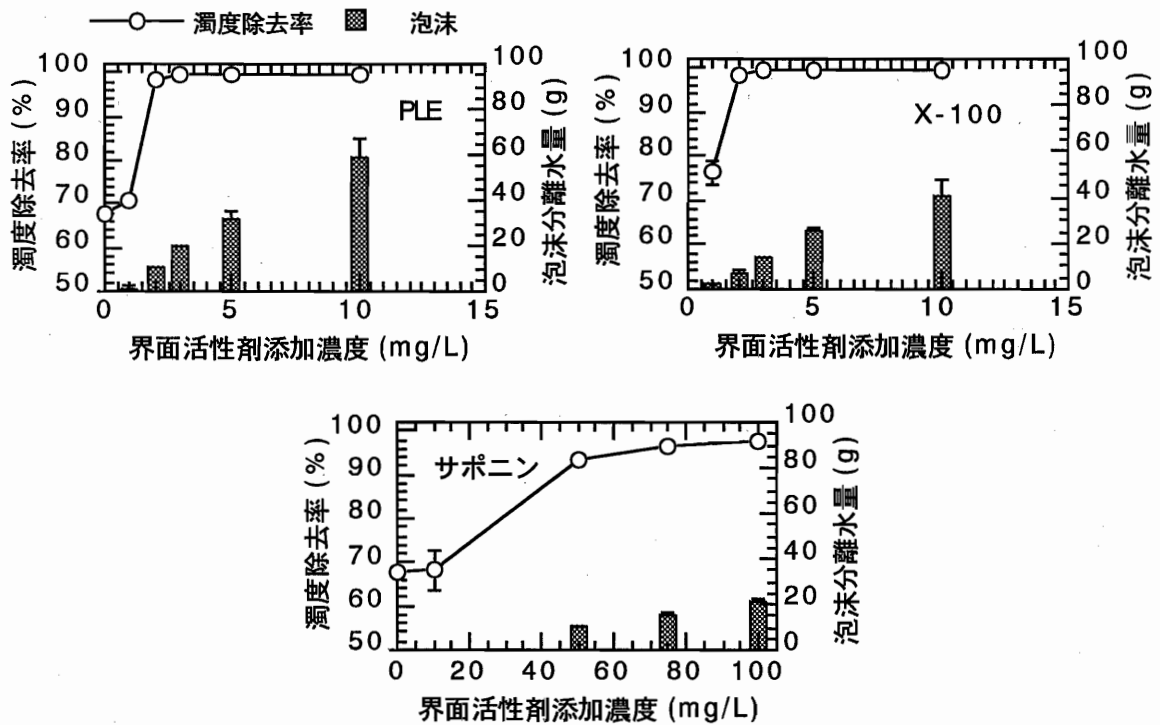


図-6.8 非イオン性界面活性剤を起泡剤として用いた凝集・泡沫分離処理における添加濃度、濁度除去率および泡沫分離水量の関係。(n=3, 平均±SD)  
 $\text{FeCl}_3$ , 10mg-Fe/L; カゼイン, 10mg/L.

### (3) 起泡剤としての界面活性剤の選定

カゼインは、フロック界面を疎水化し、気泡への吸着を極めて効果的に高める性質を有していることから、カゼイン添加・攪拌によるフロックの疎水化処理後に、別途に、カゼインよりも泡沫生成能の高い界面活性剤を起泡剤として利用する方法が考えられる。

添加濃度が低く、かつ泡沫分離水量が少なく、フロックを効率よく回収できた界面活性剤は、陽イオン性のBenz-ClとStea-Clであり、陰イオン性のLASは、Benz-ClとStea-Clよりも幾分多くの泡沫分離水量の発生を必要とした。これに対して、両性イオンおよび非イオン性界面活性剤は、泡沫生成能が高い場合においても、フロックを回収するためには、Benz-Cl, Stea-Cl, およびLASと比較して、泡沫分離水量を2~3倍多く発生させる必要があった。

凝集・泡沫分離法の起泡剤として、機能的に評価すると、Benz-ClとStea-Clが適当と考えられる。しかし、実際の水処理の薬剤として利用することを想定すると、陽イオン性界面活性剤は、殺菌効果が高く、生物分解性が悪いこと、水生生物に対する毒性が強いことから<sup>1)</sup>、汚濁排水の処理剤としては、好ましいとは言いがたい。LASは、易生物分解性であり、水域生態系への影響も少ないとされており<sup>1)</sup>、また、薬剤としての価格も廉価である。したがって、凝集・泡沫分離法において、カゼインによる疎水化処理後に用いる界面活性剤は、LASが適当と考えられる。

処理の対象となる原水の塩類濃度が低く、カゼインの泡沫生成能が低い場合において、界面活性剤の添加が許容され得る状況であれば、LASを起泡剤として利用する方法は有用である。

### (4) 界面活性剤が混入した懸濁水の処理懸濁水

下水や工場排水などの汚濁水には、洗剤をはじめとする多くの界面活性剤が含まれていることが多い。界面活性剤は、起泡剤として効果的に利用できることを明らかとしてきたが、界面活性剤が混入する懸濁水を処理する場合において、界面活性剤は効果的に働くのか、あるいは、阻害するのかわかり、不明である。

そこで、つぎのようなケースを想定して、界面活性剤が既に混入している懸濁水の処理について検討した。

ケース-1：カオリン懸濁水に、LASを5mg/Lとなるように加えて、LAS混入懸濁水を作成し、常法通りに、凝集処理し、続いて泡沫分離処理する。

ケース-2：通常のカオリン懸濁水を凝集処理後に、カゼインとLASを同時に添加し、攪拌してから泡沫分離処理する。

ケース3：(1)の通りに、カゼイン添加、攪拌後にLASを加えてから泡沫分離処理する。

注薬条件は、ケース1~3のいずれも、鉄塩10mg-Fe/L、カゼイン10mg/L、およびLAS 5mg/Lの一定とした。

図-6.9には、ケース1~3における濁度除去率と泡沫分離水量を示した。三つのいずれのケースにおいても、99.8~99.9%の極めて高い濁度除去率となり、処理水濁度は0.159~0.340TUであった。界面活性剤が混入する懸濁水の処理においても、界面活性剤を起泡剤として用いた方法と全く同じ結果が得られた。懸濁水に含まれた界面活性剤が起泡剤として働き、カゼイン吸着によって疎水化されたフロックの回収に効果的に作用することがわかった。界面活性剤の有無は、カゼインによる疎水化プロセスに影響しないと考えられる。また、LASを起泡剤として注入する場合には、泡沫分離処理前



であれば、いずれの段階でも良いので処理フローを考える上で都合が良い。

カゼインを用いた凝集・泡沫分離法は、汚濁水に含まれている界面活性剤が効果的に作用して、起剤としての溶解性カゼインの一部あるいは全部を界面活性剤が補うこととなるので、カゼイン添加濃度を低く設定でき、カゼインの消費量を減量化できる。さらに、付加的な効果として、汚濁廃水に含まれる界面活性剤は、泡沫とともに除去される。一般の都市下水には、平均4.3mg/L (0.5~9.8mg/L)<sup>1)</sup>の界面活性剤が含まれていることから、カゼインを用いた凝集・泡沫分離法においては、カゼイン添加濃度は、蒸留水ベースのカオリン懸濁水の処理に必要な濃度より大幅に低減できると推測される。実際の都市下水処理については、第8章で検討するが、ここでの考察を支持する結果が得られている。

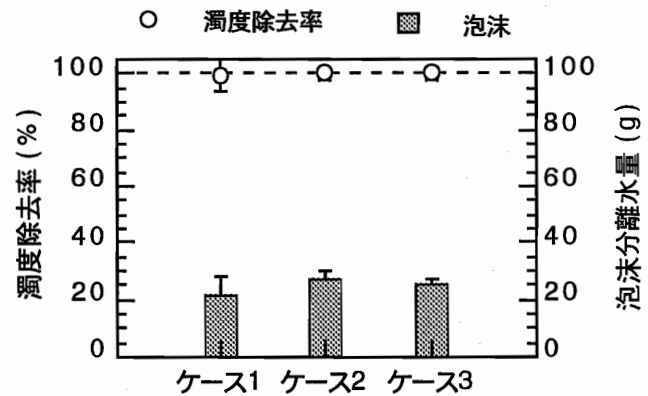


図-6.9 LASの混入が凝集・泡沫分離法の処理性に及ぼす影響。(n=3, 平均±SD)  
 ケース1: 懸濁液にLASが混入。  
 ケース2: カゼインとLASを同時に添加。  
 ケース3: カゼイン添加、攪拌後にLASを添加。

## 6.2 凝集処理の必要性

### 6.2.1 実験方法

#### (1) 試料水

カオリン懸濁水 (蒸留水, NaHCO<sub>3</sub> 50mg/L, カオリン200mg/L) 作成し、原水とした。

#### (2) 凝集・泡沫分離実験

カオリン懸濁水 (200mg/L) 500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌 (150rpm) を行いながら (0.1Nの塩酸または水酸化ナトリウム溶液) で所定のpHとなるように調整し、鉄塩凝集剤 (FeCl<sub>3</sub>) を10mg-Fe/Lとなるように加え、3分間急速攪拌した。続いて、カゼインを所定濃度となるように加え、さらに1分間急速攪拌した。この懸濁水200mLを分取し、泡沫分離処理を行った。泡沫分離の操作条件は、送気流量を0.3L/min, 泡沫分離処理時間を3分間とした。

#### (3) 泡沫分離実験 (凝集プロセス無し)

凝集処理をせずに、単に泡沫分離処理する場合には、懸濁水 (200mg/L) 500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌 (150rpm) を行いながらpH調整剤 (0.1Nの塩酸または水酸化ナトリウム溶液) で所定のpHとなるように調整し、カゼインを20mg/Lとなるように加え、1分間急速攪拌した。続いて、凝集・泡沫分離実験と同一の条件で、泡沫分離処理を行った。

#### (4) フロック径の測定

カオリン懸濁水500mLを500mLビーカーに取り、凝集剤添加濃度を10mg-Fe/L, pHを凝集最適pHの7となるように調整し、急速攪拌直後 (150rpm, 3分間), 急速-緩速攪拌直後

(150rpm, 3分間; 40rpm, 15分間), および凝集・泡沫分離処理の操作と同一の急速攪拌後にカゼイン20mg/Lを添加してさらに急速攪拌を1分間行った直後のフロックの大きさとフロック径から検討した。また, 急速-緩速攪拌直後にカゼインを添加し, 急速攪拌を1分間行った直後の場合についても調べた。それぞれの条件のフロック懸濁水を静かに葉さじですくい取り, 顕微鏡下でフロックの写真を撮影した。フロック径は, 写真のフロック像の最長径を測定し, 倍率を換算して求めた。

## 6.2.2 結果と考察

### (1) カオリン懸濁水(蒸留水ベース)の処理特性

pHの変化による濁度除去率と泡沫分離水量の関係を図-6.10に示した。凝集処理した場合には, 95%以上の高い除去率を示したpH領域は, 6.9~8.6であり, 特にフロック形成の良好であったpH6.8~7.2において, 極めて高い99%の除去率が得られ, 処理水濁度は, 2TUを下回った。

凝集処理をせずに, カゼインを加えたのみで泡沫分離処理をした場合には, pH2~3の強酸性とpH5.9~6.2の領域において, 回収された泡沫にカオリンが濃縮され, 濁度除去率で80~90%と, ある程度の処理性が認められた。この

処理性を示したpH領域は, カゼインがカオリン自身に吸着できるpH領域(図-5.4)と一致したことから, カゼインが吸着できるpH領域では, 蒸留水ベースにおいても, 泡沫分離によってある程度のカオリン除去が可能であることがわかった。また, カゼインがカオリンにほとんど吸着できないpH領域である中性からアルカリ性側では, 処理性は極端に低下した。カオリンのみの場合においても, カゼインの吸着による粒子界面の疎水化が重要であった。

しかし, 凝集処理の結果と比較して, 処理性は著しく低く, カオリン懸濁水を処理の対象とする場合には, 泡沫分離の前処理として, 凝集プロセスは極めて重要であることが明らかである。

### (2) フロック径

凝集プロセスにおけるそれぞれの攪拌条件におけるフロック径のヒストグラムを図-6.11に示した。急速攪拌後のフロックは, 300 $\mu$ mよりも小さいものが半数以上を占め, フロック径は $384 \pm 324 \mu$ m(平均 $\pm$ 標準偏差, n=46)であった。緩速攪拌することによってフロックは大型化し, 500 $\mu$ m程度のフロックが最も多くなり,  $579 \pm 319 \mu$ m(n=57)であった。急速攪拌後にカゼインを添加・攪拌した場合には, 急速攪拌直後のフロックよりも小型化し, 200 $\mu$ m以下のフロックが半数以上を占め, フロック径は $200 \pm 126 \mu$ m(n=126)であった。カゼインがフロック界面に吸着したことによってフロックの架橋作用が弱まったのではないかと考えられる。急速-緩速攪拌した後に, カゼインを

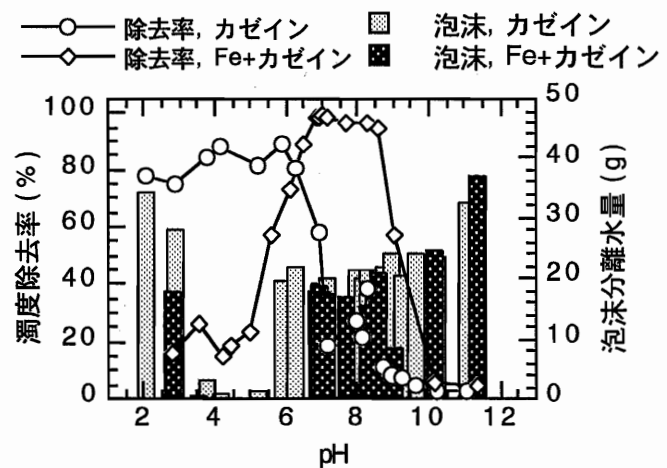


図-6.10 凝集・泡沫分離処理および泡沫分離処理におけるpHと濁度除去率および泡沫分離水量の関係  
◇, 凝集・泡沫分離処理; ○, 泡沫分離処理(凝集無し)。

添加し、再度急速攪拌を行った場合にも、フロックは小型化し、 $212 \pm 112 \mu\text{m}$  ( $n=143$ ) となり、急速攪拌後にカゼインを添加した場合とほぼ一致した。

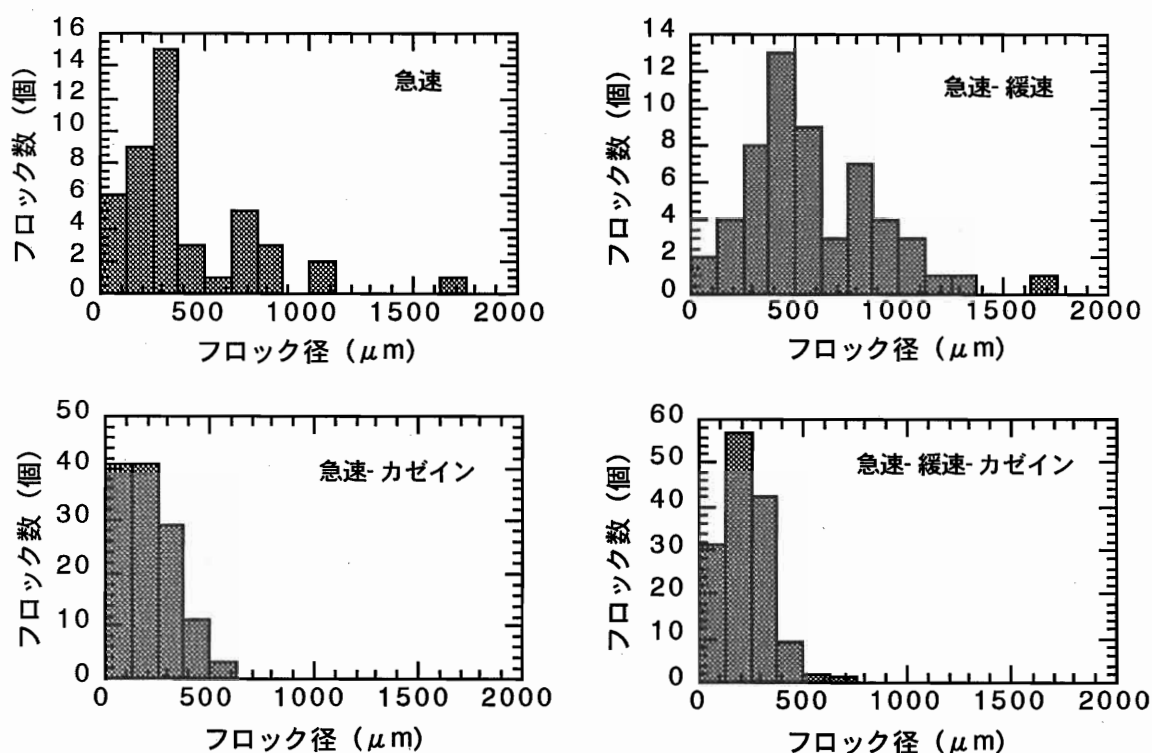


図-6.11 攪拌条件の異なる凝集処理直後のフロック径のヒストグラム。  
 カオリン, 200mg/L;  $\text{FeCl}_3$ , 10mg/L.  
 急速攪拌, 急速 (150rpm) 3分; 急速-緩速攪拌, 急速3分間 + 緩速 (40rpm) 15分;  
 急速-カゼイン添加攪拌, 急速3分 + カゼイン添加後急速1分;  
 急速-緩速-カゼイン添加攪拌, 急速3分 + 緩速 (40rpm) 15分 + カゼイン添加後急速1分間。

### (3) 凝集処理の重要性

蒸留水に懸濁させたカオリンを効率よく回収するためには、泡沫分離する前に、凝集処理して、良好なフロックを形成させることが重要であった。特に、蒸留水ベースの懸濁水、すなわち、実際の淡水系の汚濁水を対象とする場合において、凝集処理しなければ、懸濁物の除去・回収はほとんど望めない。凝集・泡沫分離法において、鉄塩による凝集のプロセスの役割の一つは、水に分散している微細粒子を集塊させることによって、効率よく泡沫分離することである。しかし、沈降分離のように大きなフロックを形成させる必要はなく、急速攪拌にて、わずか3分間の攪拌で形成されるマイクロフロック、あるいは小フロックで十分であり (10~500  $\mu\text{m}$ 程度)、フロックの大小よりも、気液接触の際にフロックが破壊されないことが重要であると考えられる。実際に、急速攪拌は、3分間で高い除去率が得られ、また、30分間急速攪拌を継続して、フロックが小さくなっても、処理性はほとんど変わらないことから理解される。

カゼインが粒子、あるいはフロックに吸着して、固液界面を疎水化することは、気泡を利用した分離法に不可欠な過程である。凝集・泡沫分離法において、鉄塩を用いて凝集処理することの最も重要

な点は、カオリン（懸濁物）にカゼインが吸着できる吸着部位(site)を設けることであると考えられる。カゼインは、pH7~8の領域においては、カオリン自身には、あまり吸着せず、水酸化鉄に非常に良く吸着する性質を有している（図-5.4）。また、カゼインの酸化鉄とカオリンへの吸着性について粒子表面積を考慮せず単位重量で比較すると、酸化鉄の方が吸着性が高い（図-3.22, 図-3.23）。カオリンは、水酸化鉄によって集塊されフロックを形成し、そのフロックを構成する水酸化鉄にカゼインが吸着することによって、フロック界面の疎水化が行われると考えることができる。すなわち、粒子界面およびフロック界面に、カゼインの吸着部位が存在するか否か、吸着部位を設けることができるか否かが、泡沫分離における処理性を大きく左右するのである。

### 6.3 塩による処理性の向上

従来気泡を利用した分離法は、界面活性剤を利用しているため、コロイド浮選法を含む様々な方法において、対象とする原水に塩類が共存する場合には、著しく処理性が低下することが報告されている<sup>2)~5)</sup>。これは、除去・回収を目的とする粒子あるいはコロイドの界面に荷電と相反するイオンが集積し、界面活性剤の親水基は静電的に反発され、粒子界面に吸着できないため、粒子界面が疎水化されず、気泡に吸着できないためであると考えられる。また、界面活性剤の親水基の部位に相反する電荷のイオンが近づくか、あるいは結合することによって、界面活性が低下することも考えられる。したがって、イオン強度の高い、すなわち高濃度に塩を含む原水に対して、浮遊選鉱法やコロイド浮選法は不向きであり、実廃水の処理に適用された事例は見あたらない。

ところが、カゼインは、塩共存条件において、泡沫生成能が高まるとともに、カオリンおよび酸化鉄への吸着性が著しく向上する性質を有していることが明らかであった（第3章参照）。カゼインを用いると高濃度に塩を含む汚濁水の処理が期待できる。また、ゼラチンとオレイン酸は、カゼインには劣るものの、フロックを除去する機能を有していた。

そこで、NaClが高濃度に共存する懸濁水について、カゼイン、ゼラチン、およびオレイン酸を用いて、凝集・泡沫分離法の処理性を比較検討した。

#### 6.3.1 実験方法

##### (1) 試料水

通常の実験で用いてきた蒸留水ベースのカオリン懸濁水（蒸留水、NaHCO<sub>3</sub> 50mg/L、カオリン 200mg/L）、ならびに、このカオリン懸濁水に塩化ナトリウム（NaCl）をNaCl濃度として10,000mg/Lとなるように加えたカオリン-NaCl懸濁水を作成し、原水とした。

##### (2) 凝集・泡沫分離実験

原水500mLを500mLビーカーに取り、急速攪拌を行いながらpH調整剤（0.1N水酸化ナトリウム溶液）で所定のpHとなるように調整し、鉄塩凝集剤（FeCl<sub>3</sub>）を10mg-Fe/Lとなるように加えて3分間急速攪拌した。続いて、カゼインを所定濃度となるように加え、さらに1分間急速攪拌した。この懸濁水200mLを分取し、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。泡沫

分離処理終了後、気液接触塔内の処理水を採水し、濁度を測定した。濁度除去率は、原水の濁度と処理水の濁度から求めた。また、回収した泡沫分離水の重量を測定した。先に、捕集性および起泡性を有したゼラチンおよびオレイン酸についても、同様に検討した。また、カゼインについて、凝集プロセスなしの泡沫分離実験も行い、凝集処理の必要性を調べた。

### (3) フロックへのカゼイン吸着量

カオリン-NaCl懸濁水（カオリン，200mg/L）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pH7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、FeCl<sub>3</sub>を10mg-Fe/Lとなりように加えて、凝集沈殿処理を行い、沈殿しているフロックを回収した。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。実験操作の詳細は、5.1.2に記したのと同じとした。

### (4) フロックへのカゼインの吸着速度

カオリン-NaCl懸濁水（カオリン，200mg/L）10,00mLを10,00mL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、FeCl<sub>3</sub>を10mg-Fe/L（または20mg-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。続いて、所定量のカゼイン（20mg/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。実験操作の詳細は、5.1.2に記したのと同じとした。

## 6.3.2 結果と考察

### (1) 塩共存下におけるカゼイン、ゼラチン、およびオレイン酸の処理性比較

図-6.12には、蒸留水ベースのカオリン懸濁水とカオリン-NaCl懸濁水について、カゼイン、ゼラチン、およびオレイン酸について、凝集・泡沫分離処理における添加濃度と処理水の残留濁度、および泡沫分離水量の関係を示した。pHは、凝集最適pHの7に設定した。

カゼインのカオリン-NaCl懸濁水の場合では、1~5mg/Lのカゼイン添加濃度の間の増加で、濁度除去率は、著しく上昇し、7mg/L以上の濃度区では、濁度除去率は99%~100%、処理水濁度は1TUを下回り、0.000~0.975であった。泡沫生成量は、NaClの効果で著しく増加し、カゼイン添加濃度10mg/Lにおけるカオリン懸濁水とカオリン-NaCl懸濁水の泡沫分離水量を比較すると、NaClの効果で約16倍も多くなった。また、カオリン-NaCl懸濁水を処理した場合の方が、少ない泡沫分離水量で高い濁度除去率を示した。カオリン-NaCl懸濁水における適切なカゼイン添加濃度は、7mg/Lであり、カオリン懸濁水の場合と比較して、約1/3の添加量で処理できる。カゼインを用いた凝集・泡沫分離法は、NaClと共存することによって処理性が著しく向上することが明らかであり、高濃度のNaClを含む懸濁水に対する処理法として極めて有効である。

ゼラチンの場合も、カゼインと同様に、高濃度のNaClの影響によって、泡沫分離水量は、著しく増加したものの、その泡沫に回収されるフロックは少なかった。ゼラチン添加濃度15mg/Lでは、泡

沫分離水量が20g以上得られたにも関わらず、処理水濁度は24.41TU、濁度除去率は84%に留まり、処理水中にはカオリン-Feフロックの多くが残留した。ゼラチンは、NaClが共存することによって、処理性が低下することが明らかであり、カゼインと大きく異なった挙動を示すことがわかった。なお、ゼラチンは、蒸留水ベースのカオリン懸濁水に対しては、添加濃度30mg/Lで99%の濁度除去率が得られ、処理性は高い。

オレイン酸は、高濃度のNaClの影響によって、泡沫分離水量が減少し、泡沫生成能が低下した。フロックは、泡沫に濃縮・回収されるものの、一部は処理水に残留し、オレイン酸添加濃度15~40mg/Lにおいて、処理水濁度は、5.99~8.52で推移した。オレイン酸もゼラチンと同様に、NaClが共存することによって、処理性が低下することが明らかであり、カゼインと大きく異なる挙動を示した。

オレイン酸に代表されるセッケンは、Caイオン、Mgイオンやその他の金属イオンが存在すると、結合して沈殿物を生成し、界面活性が失活することが広く知られている。このことは、オレイン酸の泡沫生成能が海水添加率0.1%において、ほぼ完全に消失した(図-6.13)ことから明瞭である。

したがって、塩を含む環境水や汚濁排水、あるいは汚濁海水の処理に際して、ゼラチンおよびオレイン酸は、凝集・泡沫分離法の捕集剤および起泡剤としての実用的価値は低い。

## (2) カオリン-NaCl懸濁水の処理特性

カオリン-NaCl懸濁水のpHの変化による濁度除去率と泡沫分離水量の関係を図-

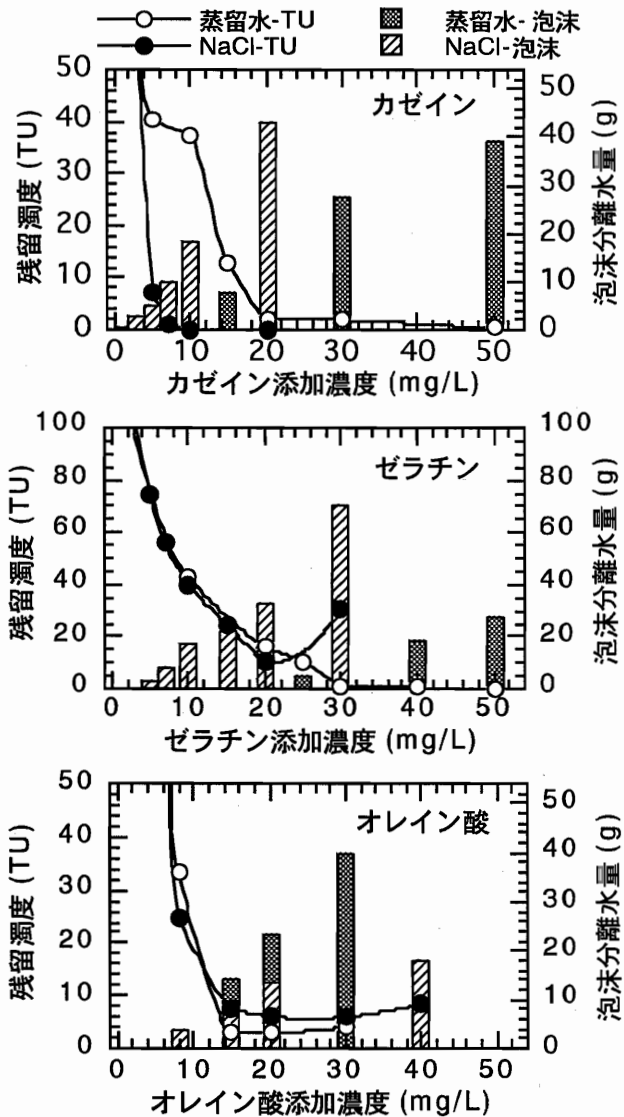


図-6.12 NaClがカゼイン、ゼラチン、およびオレイン酸を用いた凝集・泡沫分離処理に及ぼす影響

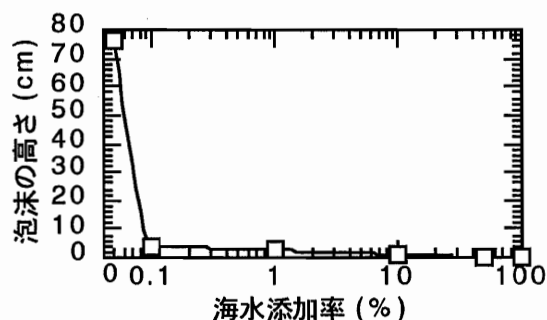


図-6.13 オレイン酸の泡沫生成能に及ぼす海水添加率の影響。  
オレイン酸濃度、30mg/L.

6.14に示した。カオリン-NaCl懸濁水については、凝集処理なしの場合においても、カゼインの等電点を除く、pH2.0~9.3の広いpH領域で95%以上の高い除去率が得られた。詳細にみると、pH6.5より高い領域では、pHの上昇に伴って処理性は徐々に低下し、pH10.8では、処理水濁度は、22.6TUであった。

凝集処理した場合には、凝集処理なしの場合よりも、さらに高い除去率を示し、pH5.9~9.8の領域では、98%の除去率を示し、特にフロック形成の良好であったpH6.8~7.3において、ほぼ完全にフロックが回収され、処理水濁度は、1TUを下回った。カオリン-NaCl懸濁水の処理において、適切なpH領域で凝集処理し、続いて、カゼインを用いて泡沫分離することによって、極めて高い濁度除去率が得られることが明らかである。NaClによる処理性の著しい向上は、カゼインのカオリン、酸化鉄、およびFeフロックへの吸着性は、塩と共存することによっ

て、著しく高まること、ならびに、カゼインの泡沫生成能が著しく高まることによって説明される（第3章3.4）。

### (3) フロックへの吸着量

図-6.15には、蒸留水ベースのカオリン懸濁水とカオリン-NaCl懸濁水について、鉄塩で凝集処理し、形成されたフロックに対するカゼインの吸着等温線を示した。カオリン-NaCl懸濁水は、特異な吸着等温線を示し、Freundlich型あるいはLangmuir型の吸着等温線に適合しなかった。この挙動は、第3章におけるタンパク質の $Fe_2O_3$ への吸着特性でも認められ、類似した曲線の型を示した（図-3.23）。また、NaClと共存することによって、カゼインのフロックへの吸着特性が著しく増大する特徴も、 $Fe_2O_3$ の場合と良く一致し、最大吸着量で比較すると、蒸留水ベースの約6倍もカゼインを吸着することがわかった。

NaClの作用によって、カゼインのフロックへの吸着量が増加し、また、カゼインの疎水性が高められることから、フロック界面を疎水化する機能は飛躍的に増加したと考えられる。この現象が図-6.12において、カゼインが少ない泡沫分離水量でフロックを効率よく回収できたことを示していると考えられる。フロック疎水化に必要なカゼイン吸着量も塩濃度が増加すると大幅に少なくなるものと推定される。

### (4) カゼインの吸着速度

カゼインのフロックへの吸着速度は、NaClの影響で著しく速くなり、カゼイン添加後の攪拌時間は、10分程度で、溶解性カゼインは溶液から除去された（図-6.16）。NaClを高濃度に含む懸濁水

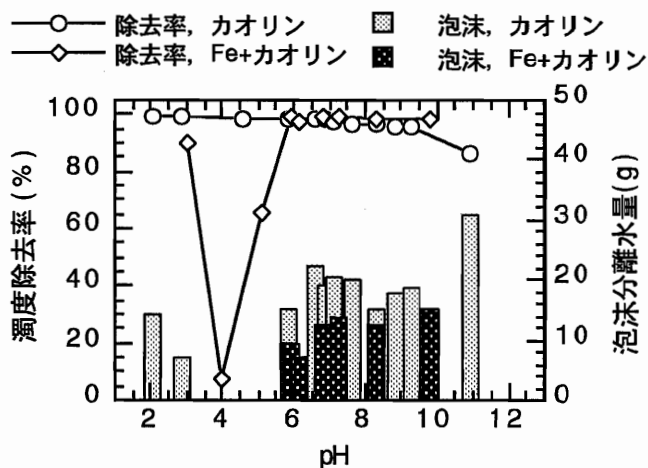


図-6.14 凝集・泡沫分離処理および泡沫分離処理におけるpHと濁度除去率および泡沫分離水量の関係 (カオリン-NaCl濁水の場合)。◇, 凝集・泡沫分離処理; ○, 泡沫分離処理 (凝集無し)。

の処理では、カゼイン添加後の攪拌時間は、極短時間で良いことがわかった。逆に、攪拌時間を長く設定すると、泡沫生成に必要な残留カゼイン濃度が吸着されて、枯濁する可能性があるので、カゼイン添加後は、速やかに泡沫分離処理を行うことが適当と考えられる。

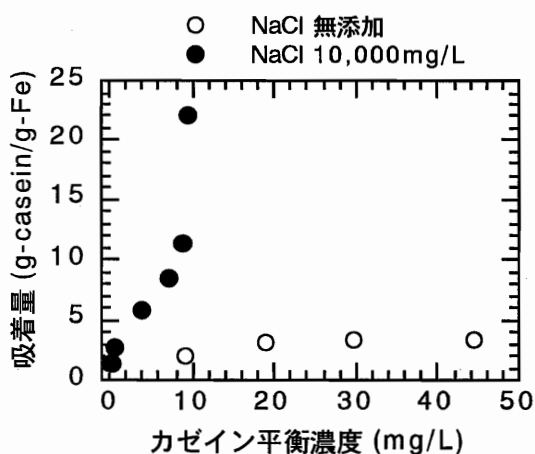


図-6.15 カゼインのカオリン-Feフロックへの吸着等温線に及ぼすNaClの影響.

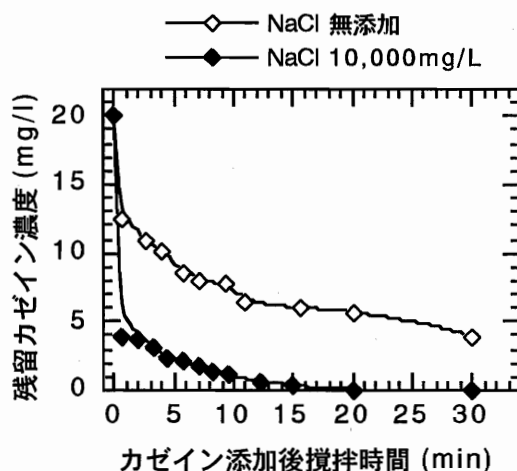


図-6.16 カゼインのカオリン-Feフロックへの吸着速度に及ぼすNaClの影響.  
カゼイン添加濃度, 20mg/L.

## 6.4 小括

カゼインの有用性について、界面活性剤との比較、および高濃度の塩を含む懸濁水の処理から検討した。その結果、カゼインは凝集・泡沫分離法の薬剤として、極めて好都合な性質を持ち合わせている物質であることが明らかとなった。本章で得られた知見を以下に示す。

- (1) 陰イオン性界面活性剤のオレイン酸は、捕集剤として機能したが、LAS, SDSは、その機能は低い。陽イオン性、両イオン性、および非イオン性界面活性剤の界面活性剤は、捕集剤としての機能を全く持たない。
- (2) カゼインによって疎水化されたフロックを、泡沫で回収するための起泡剤としては、陰イオン性、陽イオン性、両イオン性、および非イオン性の界面活性剤は利用可能である。
- (3) 凝集・泡沫分離法において、鉄塩を用いて凝集処理することの最も重要な点は、カオリン（懸濁物）にカゼインが吸着できる吸着部位(site)を設けることであると考えられる。
- (4) カゼインは、塩の作用によって処理性を著しく向上させる。
- (5) ゼラチンおよびオレイン酸は、塩の作用によって処理性を低下させる。
- (6) カゼインを用いた凝集・泡沫分離法は、高濃度の塩類を含む懸濁水の処理に対して極めて有効である。



## 第6章 引用文献

- 1) 日本水環境学会(1994) 水環境と洗剤(日本水環境学会編), 149 pp., ぎょうせい, 東京.
- 2) Horng, J. and S. Huang (1993) Removal of organic dye (Direct Blue) from synthetic wastewater by adsorptive bubble separation techniques, *Environmental Science and Technology*, **27**, 1169-1175.
- 3) Peng, F. F. and P. Di (1994) Removal of arsenic from aqueous solution by adsorbing colloid flotation, *Industrial Engineering Chemical Research*, **33**, 922-928.
- 4) Huang, S. D., H. Ho, Y. Li and C. Lin (1995) Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solutions at large ionic strength, *Environmental Science and Technology*, **29**, 1802-1807.
- 5) Beheir, S. G. and M. Aziz (1996) Removal of Zn(II) from dilute aqueous solution and radioactive process wastewater by foam separation, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **209**, 75-89.