

## 第10章 総括

環境水あるいは汚濁水に含まれる懸濁物の除去を目的とした固液分離プロセスは、水処理における最も基本的かつ重要なプロセスであり、古くから現在に至るまで諸種の方法が開発され利用されてきた。そして今日もなお、清浄水の需要拡大および排水再利用の必要性を背景として、更に高効率な固液分離プロセスが求められている。気泡を利用した分離法は、分離速度が極めて速く、ろ材や膜の洗浄と交換などを必要としないことから、新しい処理プロセスへの展開が期待できる。

本研究は、泡沫分離法による懸濁物の除去を目的とし、薬剤として適切に機能するタンパク質の界面化学的性質を把握し、そのタンパク質を用いた泡沫分離法の処理特性および除去機構を明らかにすること、ならびに本泡沫分離法の各種汚濁水・廃水の固液分離プロセスへの適用性を検討することであった。得られた主要な成果を各章ごとに要約し総括とする。

第1章では、物理化学的方法による固液分離は、これからの新しい水システムを創造していく上においても、依然として重要な水処理プロセスとして位置づけられることを述べた。そして、泡沫分離法に着目した背景とその潜在的な能力を示唆し、研究の目的と本論文の構成を示した。本研究の新規性は、生物が生産するタンパク質を水処理の薬剤として利用する点にある。

第2章では、気泡を利用した分離法に関する過去から現在に至る研究の概要と原理について整理し、処理特性を支配する因子について整理した。

浮遊選鉱法は、鉱物粒子の分離・精製、すなわち固液分離を目的とし、粒子の疎水化および泡沫生成のプロセスに機能する捕集剤および起泡剤を用いている。粒子界面の疎水化が最も重要なプロセスであり、捕集剤の機能と共存物質による捕集剤の吸着阻害が選鉱性を支配する要因であった。適切な捕集剤が存在する鉱物粒子についてのみ、分離が可能である。したがって、浮遊選鉱法は、下水などの汚濁水のように多種多様で不特定の溶解性・懸濁性物質を含む原水への適用は困難である。

水処理の分野においては、凝集処理プロセスと空気加圧方式の浮上分離プロセスを組み合わせた凝集・加圧浮上法が開発され、水処理の固液分離プロセスとして広く採用されている。凝集・加圧浮上法の画期的であった点は、捕集剤を使用せずにフロックを浮上分離したことである。従来の起泡分離における疎水化のプロセスを必要としない。しかしながら、フロックと気泡の吸着・付着力が極めて弱い。したがって、凝集・加圧浮上法における処理のポイントは、良好なフロックを形成させること、微細気泡をフロック内や界面に析出させること、水の乱れの生じないように静かに浮上させること、ならびにフロック量に対して浮上に十分な微細気泡を供給（発生）させることである。

泡沫分離法は、必然的に空気分散方式で気泡を供給することになる。空気分散方式で発生する気泡径は、空気加圧方式のそれを比較するとワンオーダー以上大きく、浮上速度は加圧浮上法の場合よりも著しく（100倍以上）速い。泡沫分離法においては、懸濁物の分散する気泡への吸着力（結合力）が処理性を支配する極めて重要な因子であり、懸濁物界面を強く疎水化する必要がある。また、水面に浮上集積する懸濁物を泡沫に濃縮して分離・回収しなければならない。すなわち、固液分離を目的

とした泡沫分離法を開発するためには、疎水化効果が極めて高く、しかも泡沫生成能も高い界面活性物質を見いだすことが不可欠であることがわかった。

本研究では、その界面活性物質として、分子構造が複雑で界面化学的性質が多様であるタンパク質に着目した。

第3章では、タンパク質の泡沫生成能および懸濁粒子への吸着特性を検討した。実験に供したタンパク質は、カゼイン、アルブミン、ヘモグロビン、大豆タンパク、およびゼラチンであり、いずれも界面活性を示す物質である。

泡沫分離法において、水面における泡沫の生成は必須条件である。そこで、タンパク質の泡沫生成に及ぼす要因として、タンパク質の種類、pH、および共存物質（塩類と陰イオン界面活性剤）について検討した。

タンパク質の泡沫生成能は、pH変化および共存物質によって大きく影響を受けた。強酸性と強アルカリ性、および塩共存下において著しく高まった。この性質を利用して効率よく泡沫を生成させることが可能である。

タンパク質の懸濁粒子への吸着特性は、捕集剤としての機能を評価する上で極めて重要である。

カゼインとゼラチンは、粘土のカオリンおよび酸化鉄のいずれの懸濁粒子に対しても高い吸着性を示した。一方、アルブミンは、どちらの懸濁粒子に対しても吸着性が低かった。また、ヘモグロビン、ゼラチン、およびカゼインは、疎水性界面のグラファイトへの吸着が高く、高い疎水性を有していることがわかった。懸濁粒子への吸着性が高く、しかも疎水性の高い物質ほど懸濁粒子を疎水化する能力は高い。タンパク質の吸着特性と疎水性から、捕集剤として適しているタンパク質を評価すると、カゼインおよびゼラチンとなった。また、カゼインは塩と共存することによって、吸着性および疎水性がいずれも著しく高まる性質を有し、捕集剤として非常に好都合な性質を有することが示唆された。

以上のタンパク質の界面化学的性質の把握は、次章の泡沫分離法に適するタンパク質の選定において、貴重な基礎的知見となった。

第4章では、カオリン懸濁液について、種類の異なるタンパク質（カゼイン、アルブミン、ヘモグロビン、ゼラチン）について、凝集・泡沫分離法による処理性の違いを比較検討した。凝集・泡沫分離法とは、泡沫分離プロセスの前処理として、凝集プロセスを導入した処理法である。また、魚類体表面粘質物を用いた泡沫分離法によるカオリンの除去についても検討した。

凝集・泡沫分離実験において、カゼインおよびゼラチンを用いた場合では、水面上に生成される泡沫にフロックが濃縮され、懸濁物は、溶液から0.5~1分間程度の短時間内に除去された。濁度除去率はいずれも極めて高く、98%以上であった。これに対して、アルブミンおよびヘモグロビンの場合には、水面上に泡沫は良好に生成されたにも関わらず、その泡沫にはフロックがあまり吸着されず、溶液側に懸濁物の大部分が残留した。高い泡沫生成能を有するタンパク質であっても、種類、すなわちその固有の性質によって処理性が著しく異なることが明らかとなった。第3章において、疎水化の機能が低いと評価されたタンパク質のフロックの処理性は極めて高かった。

凝集・泡沫分離法に適するタンパク質の性質を整理すると、①懸濁物およびフロックを構成する水酸化鉄（またはアルミニウム水酸化物）への吸着性が高いこと、②疎水性が高いこと、③泡沫生成能

が高いこと、の三点をすべて兼ね備えていることである。これらを総合的に評価すると、カゼインは凝集・泡沫分離法の薬剤として最も優れたタンパク質であった。

また、ウナギおよびヒラメ粘質物を用いた泡沫分離実験では、高塩分条件において、凝集剤を使用せずとも、極めて高い濁度除去率を示した。体表面粘質物を利用した泡沫分離法は、海産魚および淡水魚の飼育水の浄化プロセスに利用できることがわかった。

第3章と第4章の成果から、凝集・泡沫分離法に用いるタンパク質としてカゼインを選定した。カゼインは、牛乳から精製されるタンパク質であり、食品添加物やその他の広い用途で使用されている安価で安全な物質である。次章からは、カゼインに焦点を絞って研究を進めた。

第5章では、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、効率良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)  $\text{FeCl}_3$ 凝集の適切なpH領域 (pH6.5~8) 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) フロックの泡沫分離処理のための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。
- (3) カオリン懸濁液 (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、カゼインの吸着量と残留濃度とに大きく影響を及ぼすことがわかった。
- (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、必要なカゼイン吸着量、残留カゼイン濃度、およびカゼインの吸着速度、から求めることができる。得られた適切なカゼイン添加濃度と攪拌時間の関係を図-5.15に示した。

第6章では、カゼインの有用性について、合成界面活性剤との処理性比較およびその利用の可能性、ならびに高濃度の塩を含む懸濁液の処理性から検討した。本章で得られた知見を以下にまとめる。

- (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、全く捕集剤としての機能を持たない。
- (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、および非イオン性界面活性剤はのいずれも利用可能である。
- (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) フロック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が著しく向上するのに対して、ゼラチンおよびオレイン

酸は、塩の作用によって処理性が低下する。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液の処理に対して極めて有効である。

(5) 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。

第7章では、第2章から第6章で得られた知見をもとに、タンパク質を用いた凝集・泡沫分離法における懸濁物の除去機構を考察し、図-7.1～図-7.6に模式図で示した。

第8章の前半部では、カゼインを用いた凝集・泡沫分離法（以降、本泡沫分離法とする）による各種汚濁水・廃水への適用例を示した。対象とした原水は、都市下水、海水性汚濁廃水、淡水産と海水産の植物プランクトン懸濁液、ならびに鉱油をエマルジョン化した油濁水とし、回分式実験によってそれぞれの処理性を検討した。

本泡沫分離法は、不特定の物質を含む下水、および塩分濃度の高い海水性汚濁廃水について、98%以上の除去率で懸濁成分を除去できた。処理時間は、凝集と泡沫分離のプロセスを含めて10分の短時間であった。凝集剤は、塩化第二鉄とポリ塩化アルミニウムのいずれを用いた場合も良好であった。既往の研究において、この種の汚濁水を泡沫分離法によって懸濁物を除去できた事例はない。また、懸濁物と同時に、リン酸塩と陰イオン界面活性剤についても、96～98%の除去率が得られた。下水処理においては、下水中に含まれる洗剤等の界面活性剤が起泡剤として機能するために、カゼインはフロック界面の疎水化のみに機能すれば良く、カゼインの必要量を大幅に削減できることが明らかとなった。下水・排水に含まれる処理対象の物質（洗剤など）を利用して懸濁物を除去できる点において、本泡沫分離法は画期的な処理法と言える。

本泡沫分離法は、淡水産および海産の植物プランクトン懸濁液についても、植物プランクトンを凝集できれば、植物プランクトンを極めて良好に泡沫に回収・除去できる。ダムや湖沼のアオコの原因種 *Microcystis aeruginosa* 懸濁水の回収率は95%、海の赤潮の原因種 *Heterosigma akashiwo*, *Chattonella antiqua*, *Gymnodinium mikimotoi*, およびその他の植物プランクトンでは95～99%の回収率が得られた。

油濁廃水については、凝集剤としてPAC、捕集剤としてカゼイン、および起泡剤としてLASを用いることによって、原水油分濃度100mg/Lから5mg/L以下に除去できた。

本泡沫分離法の処理のポイントは、凝集条件（pH、凝集剤添加濃度）とカゼイン添加濃度である。この二点を適切に設定できれば、粘土、下水中の懸濁成分、植物プランクトン、さらには微細油滴までの様々な種類の懸濁物を10分前後の短時間で効率よく除去できる。

第8章の後半部では、泡沫分離プロセス（気液接触槽）と硝化プロセス（硝化槽）からなる閉鎖循環式の魚類飼育システムを構築し、実際に長期間にわたって魚を飼育した。閉鎖循環式魚類飼育システムの研究背景には、養殖に伴う汚濁負荷の削減の可能なゼロエミッション型養殖システムの構想がある。

海産魚のヒラメならびに淡水養殖魚のウナギのいずれを対象魚とした飼育実験においても、飼育成績は良好であり、数ヶ月間にわたる高密度飼育が可能であった。本システムは、海水と淡水の両方に対応できる。気液接触槽では、懸濁物、微細コロイド、および生菌を濃縮した安定泡沫が回収され、

泡沫分離プロセスが良好に機能し、さらに、飼育水への酸素供給の機能も発揮した。泡沫分離プロセスを利用した魚類飼育システムは、注水・排水せずとも、魚類の飼育条件を満足し得る水質に維持できることが明らかとなり、環境に配慮した閉鎖循環式飼育システムとして利用できる可能性が高いと考えられる。

第9章では、各種原水の処理能力および所要薬剂量からみた経済性から、本泡沫分離法の実用化の可能性について考察した。本章における各評価を以下にまとめた。

- (1) 下水処理に対して、凝集・泡沫分離プロセスとろ過プロセスを組み合わせた連続式システムによって良好に処理できた。総容量90L規模のシステムの処理能力は、処理時間2時間10分、処理水濁度6TU、および処理水量 $0.6\text{m}^3/\text{h}$ である。薬剤費は凝集剤の他にカゼインを消費するため、凝集沈殿と比較すると約40%増となるが、処理時間および処理施設の大幅な短縮・縮小化が可能である。凝集・泡沫分離プロセスの下水処理システムへの実用性は極めて高い。
- (2) 油濁廃水に対して、凝集・泡沫分離法の処理システムは、既存の凝集・加圧浮上法と比較して処理時間を $1/5\sim 1/3$ 倍に短縮できると推察され、システムの単純化と処理装置のコンパクト化が可能である。処理施設用地に制限のある場合に有利であり、処理施設の建設費の削減にも寄与できる。
- (3) 凝集・泡沫分離法によるアオコならびに赤潮の回収・除去は、カゼインを多く必要とするため、凝集・加圧浮上法と比較して、薬剤費は2倍程度になると推察された。植物プランクトンを直接的に回収・除去するためには、対象水域の植物プランクトンの集積機構および発生機構を把握し、局所的に対処することが重要である。
- (4) 閉鎖循環式の泡沫分離・硝化脱窒システムによる魚類養殖（ヒラメ、ウナギ）は、電気料金の負担が大きくなるものの、高密度で飼育すれば十分に採算がとれると推察された。現行の本システムの飼育限界密度を推定すると10~13%と高く、新たに酸素供給プロセスを付加すれば、さらなる超過密飼育が可能である。すなわち、経済性は高くできる。

本研究の成果の大半は、実験室内で得られたものである。しかしながら、フロックを形成させた汚濁廃水に、カゼインを僅か添加して気泡を送気するだけで、瞬時に、しかもほぼ完全に懸濁物を泡沫と共に分離・除去できる処理法を開発できた意義は大きい。気泡を利用した固液分離法の新たな展開を強く示唆するものである。

## 謝辞

本論文は、宮崎大学工学部土木環境工学科において行われた研究の成果を取りまとめたものです。著者が当学科に着任して以来、終始多大なるご指導を賜った宮崎大学工学部土木環境工学科教授丸山 俊朗 博士に深謝の意を表します。本論文の根幹を成す“タンパク質と気泡を利用して懸濁物を除去する”発想は、丸山先生の広い見識と深い洞察力、および長年に渡る研究努力から生み出されたものであり、この一連の研究の一端を担えたことは、誠に光栄であります。

本論文を取りまとめるにあたり、貴重なご意見・ご教示を賜った宮崎大学工学部土木環境工学科教授 杉尾 哲 博士、ならびに、物質環境化学科教授 河野 恵宣 博士、教授 馬場 由成 博士に深く感謝いたします。また、土木環境工学科助教授 土手 裕 博士、助教授 増田 純雄 博士には、様々な面でご協力と暖かいお心使いを頂き、厚くお礼申し上げます。

本研究は、丸山研究室において蓄積されてきた貴重な知見があつてこそ、遂行できたものであり、精力的に研究された本研究室の卒業生・修了生の諸氏に敬意を表します。特に、本論文第8章においては、後藤崇氏（現、日水コン）、河添智氏（現、日水コン）、佐藤大輔氏（現、協和エクシオ）、守谷亮介氏（現 熊本県庁）、手金浩嗣（現 前澤工業）、佐藤創（現 JR 九州）、仲元寺宣明（現 西原環境衛生研究所）の各氏のご協力に負うところが多く、感謝する次第です。また、処理システムの製作と度重なる改良にご協力頂いたタス環境エンジニアリング（株）ならびに旭有機材工業（株）の関係者の皆様にお礼申し上げます。

最後に、研究活動を経済的に援助してくれた両親、ならびに研究への理解を示し、精神的に支えてくれた妻と娘たちに感謝します。