

共沈浮選法による懸濁物質除去の基礎的研究

長沼 健* 山内大輔¹

*理科教育講座 (化学)

Removal of Suspended Substances by Coprecipitation-Floatation method

Takeshi NAGANUMA* and Daisuke YAMAUCHI¹

*Department of Science (Chemistry), Aichi University of Education, Kariya 448-8542, Japan

Water pollution by aoko (microcystis) is often a problem in lakes and ponds. We aimed at the development of a new method of combining coprecipitation with the hydroxide iron and the floatage separation by the bubble as a removal of aoko (microcystis) and the suspension substances. In this research, a basic condition of the method was examined. The surface-active agent and the protein were examined with the material by which the bubble was put out, therefore the casein was excellent in the combination with the hydroxide iron coprecipitation in pH8. Moreover, when having experimented by using the suhara pond water with the model water tank, it was a removal rate of 66.3%.

1. はじめに

近年の環境問題の中でも、汚水処理および閉鎖系である湖沼の水質汚濁は重要な関心事である。これらは各自治体でも対応策をとっているがなかなか有効な手立てが見つからない。本学隣接の洲原池は刈谷市民の憩いの場となっている。水質は近年改善に向かっていくがアオコ（ミクロキステイス）などの藻類が大発生し浄化対策の要望は大きい¹⁾。過去の対策は、水の入れ替え、藻を食する魚（草魚）の放流、水生植物の利用（ホテイアオイ）であるが、アオコについては改善されていない。

一方、水谷ら²⁾は、洲原池のアオコの原因を藻による再生の繰り返しと結論づけた。このため対策としては、アオコを除去することができれば有効な手段になると思われる。

分離法の中でも沈殿法は実用的ではなく、浮遊させてすくいとれる方法が最も好ましい。鉱山学では浮遊選鉱、分析化学の分離では、共沈浮遊法³⁾など水試料について目的物質を泡で浮かせる方法が行なわれてきている。本研究では、この浮遊選別法を水の浄化に適用可能かの基礎的研究について検討を試みた。

本研究では、既報の金属イオンの分離を参考に、湖

水のアオコ類の除去方法について主に検討を行なった。色素類の浮選分離については手塚⁴⁾の報告がある。

2. 試薬および機器

2.1 試薬

起泡剤としては以下の界面活性剤の1%及び3%の溶液を用いた。

陰イオン界面活性剤：オレイン酸ナトリウム(SO), ラウリル硫酸ナトリウム(SLS), ラウリン酸ナトリウム(SL)

陽イオン界面活性剤：塩化ベンザルコニウム(BC), 塩化セチルピリジニウム(CC)

非イオン界面活性剤：トリトン X-100(TX), ポリエチレングリコールモノ-p-ニルフェニルエーテル(PEG-N), ポリエチレングリコールモノ-p-イソオクチルフェニルエーテル(PEG-I)

たんぱく質：カゼイン(Casein)

カゼインの調整は0.01mol/LNaOHに溶解し1%とした。

以下、()内の略号を用いる場合もある。

沈殿剤は水酸化鉄を用いたが、試薬としては硫酸第二鉄アンモニウムの1mg/ml(6mol/L塩酸溶液)を用いた。

水の汚れについては、アオコを想定した銅クロロフィリン、濁度の指標となるカオリンを主に用い、実

1 現在の所属先：豊田市消防署

試料としては洲原池（刈谷市）の水を用いた。

2.2 機器

共沈浮選装置は、図1を用い条件検討の際はガラスフィルター25G3を、実試料では円筒の長さを30cmに延ばした。

浄化の目安については、日本分光の UVIDEC340分光器により吸光度を測定し比較した。

モデル湖沼については、大型水槽に Air ポンプをとりつけた装置を自作し検証に用いた。

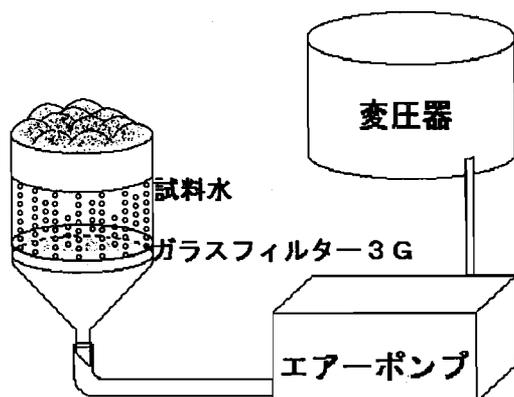


図1 浮選装置

3. 実験

3.1 共沈浮選の実験方法と原理

共沈浮選とは、共同沈殿（他の沈殿の生成に伴って沈殿する現象）と浮遊選鉱（各種混合物から目的鉱物だけを表面に浮遊させる方法）を組み合わせた方法である。したがって、共沈過程と浮遊過程の二つに区分される。以下に操作方法を記す。

- ①ビーカーに試水100mlをとり、 Fe^{3+} を1mgと緩衝液（塩化アンモニウム溶液）を加える。
- ②希アンモニア水でpHを調整し水酸化鉄(III)を生成させる。
- ③攪拌後、起泡剤の界面活性剤を加える。
- ④浮選装置に移して、空気を送り浮選を行なう。
- ⑤浮選された泡をすくい、ビーカーに移す。
- ⑥分析は、溶液および泡について行なうことが可能である。

ここで、これらの操作によって分離される機構を考察してみる。

除去したい物質を含む溶液中で水酸化鉄を作成すると、除去物質が水酸化鉄と共沈を起こす。共沈機構は水酸化鉄の吸着性、生成の際にかき高い沈殿のために取り込まれて起こる吸着、pHによって沈殿表面の吸着イオンによる静電気力などが考えられる。

共沈を起こした沈殿物は、界面活性剤の起泡作用によって浮遊し水中から除去される。水酸化鉄が存在しない場合は浮遊で除去できず、水酸化鉄の吸着性と多孔質という特徴が必要となる。

また、界面活性剤の種類については、金属イオンの分離では、沈殿の表面荷電と反対のイオン性の界面活性剤が有効と報告されている。

3.2 pHの影響

除去に最も適したpHについて検討するため、実際のアオコについて界面活性剤トリトン X-100による結果を図2に示す。

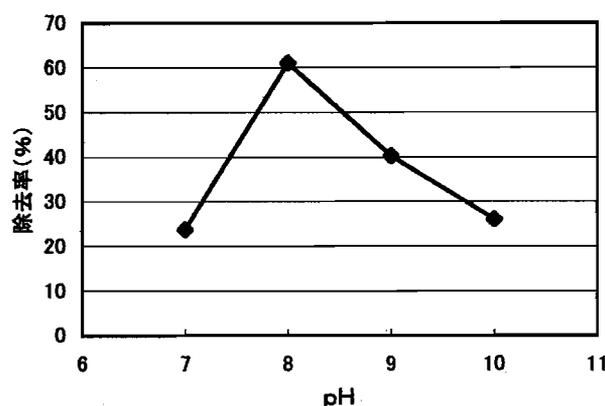


図2 アオコ除去に関する pH の影響

試水：洲原池水 鉄量 1mg/100ml
界面活性剤：トリトン X-100

水酸化鉄(III)はアルカリ側で生成するが、pHがアルカリ側に偏り過ぎても低下することからpH8で最適であった。他の系でもほぼ同様であった。

3.3 界面活性剤の起泡力と濃度の関係

共沈浮選法では、水酸化鉄(III)を試料水表面に浮上させる必要があり、界面活性剤の起泡力が影響すると考えられる。図3は各種界面活性剤の濃度と起泡力の関係を示したものである。なお、起泡力の大きさは

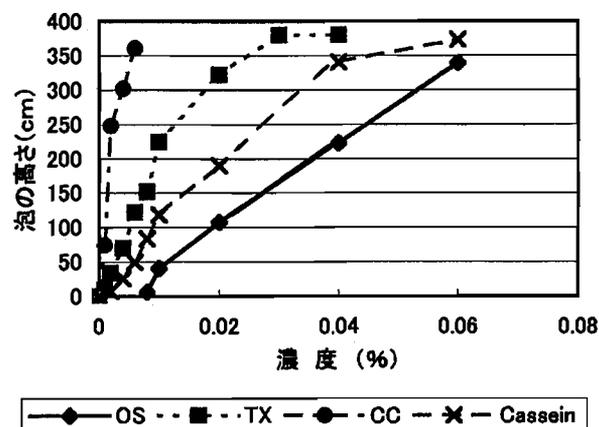


図3 界面活性剤種および濃度による起泡力の影響

一定圧力のもとでの泡の高さ (cm) で表示されている。
この結果、幾つかのグループに分けられたが、いずれも0.03%の溶液濃度で十分な起泡が可能である。

3.4 界面活性剤種の影響

図4は、洲原池試水から各種界面活性剤を使用してアオコの除去を試みたものである。操作前後の吸光度 (クロロフィルaの吸収に基づく430nm) 比で除去効果を判断している。

吸光度比 = 浮選後の吸光度 / 浮選前の吸光度

図4より TX をはじめとする非イオン界面活性剤と高分子化合物のカゼインにおいて除去効果が得られたと言える。SO や SL などの陰イオン界面活性剤は泡への水酸化鉄の付着は非常に良いものの、試料水中のカルシウムと反応したと思われる白濁が吸光度比を大きくしている。アオコの除去はなされていると予想されるが、水を濁らせる結果となった。また陽イオン界面活性剤も効果は無かった。

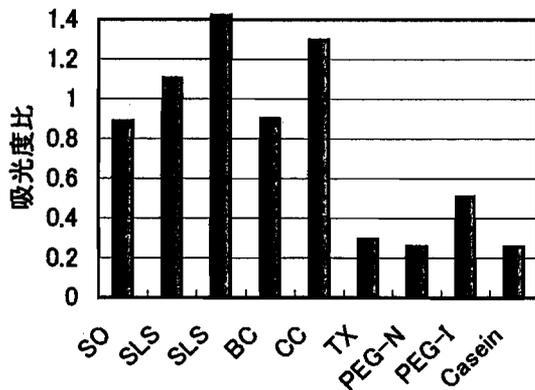


図4 界面活性剤種によるアオコ除去効果

3.5 カオリンの除去

一定粒度のカオリンは濁度の指標として用いられている。通常1mg/Lのカオリンを濁度1としている。本実験では100mg/Lのカオリンを用い、透視度への効果を見ることとした。

濁度測定には透視度計 (円筒高さ30cm) を用いた。図5に結果を示した。

実施後の透視度が大きくなれば効果があったことになる。図から SO や SL の陰イオン界面活性剤とカゼインが有効であったことがわかる。その他の界面活性剤では除去されたとはいえない。このことは水の汚れを単純に濁度としてとらえられない化学的な性質にもよるものと考えられる。

3.6 銅クロロフィリンの除去

他にアオコに似せた溶解性物質として銅クロロフィリンによる検討も試みた。その結果は図6に示した。

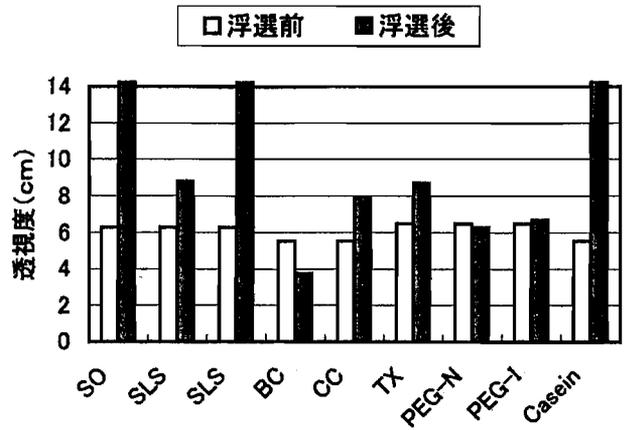


図5 共沈浮選によるカオリン濁度の変化

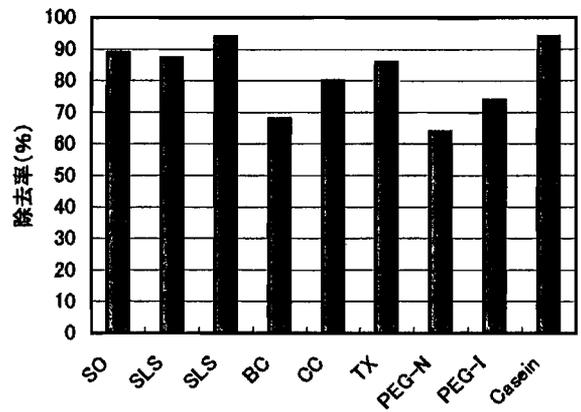


図6 銅クロロフィリンの除去率

$$\text{除去率} = (1 - \text{吸光度比}) \times 100$$

図6からは銅クロロフィリンは全ての界面活性剤で除去が可能であることがわかる。とくに陰イオン界面活性剤とカゼインで高い除去率を示している。

またこれらの除去目的物質と界面活性剤種との関係をまとめたものが表1である。

アオコ、銅クロロフィリン、カオリンの全てに効果を示しているのはカゼインだけである。天然高分子化合物が共沈浮選法に効果的であったことは、自然環境上からも好ましいことである。従来合成界面活性剤以外の新しい素材を起泡剤として用いる検討が必要である。カゼインについての利用は、鈴木ら⁵⁾によっても検討されている。

4. 水質浄化実践

大容量の水について本法が可能であるかを洲原池試水 (刈谷市) を対象として行なった。

実験装置は図7のようにし、試水は80Lである。起泡剤は上記の結果で最も効果的であったカゼインを用い、空気泡は Air ポンプから穴を多数あけたビニル

表1 除去目的物質と界面活性剤種との関係

界面活性剤	除去物質	評価	除去率等	起泡力
オレイン酸ナトリウム	アオコ	○ or ×	11% (白濁を生ずる)	170mm
	SCC	○	89%	
	カオリン	○	30 cm以上 (6.3 cm)	
ラウリル硫酸ナトリウム	アオコ	×	除去不可	350 mm
	SCC	○	87.3%	
	カオリン	△	8.8 cm (6.3 cm)	
ラウリン酸ナトリウム	アオコ	○ or ×	白濁を生ずる	90 mm
	SCC	○	94%	
	カオリン	○	30 cm以上 (6.3 cm)	
塩化ベンザルコニウム	アオコ	△	10%	360mm
	SCC	○	68%	
	カオリン	×	3.8 cm (5.5 cm)	
塩化セチルピリジニウム	アオコ	×	除去不可	280mm
	SCC	○	80%	
	カオリン	△	8 cm (5.5 cm)	
トリトンX-100	アオコ	○	70%	380mm
	SCC	○	86%	
	カオリン	△	8.7 cm (6.5 cm)	
ポリエチレングリコール モノ-p-ニルフェニル エーテル	アオコ	○	74%	270mm
	SCC	○	64%	
	カオリン	×	6.3 cm (6.5 cm)	
ポリエチレングリコール モノ-p-イソオクチルフェ ニルエーテル	アオコ	△	49%	260mm
	SCC	○	74%	
	カオリン	△	6.7 cm (6.5 cm)	
カゼイン	アオコ	○	74%	280mm
	SCC	○	94%	
	カオリン	○	30 cm以上 (5.5 cm)	

注1) SCCは銅クロロフィリンナトリウム

注2) 除去率は%で示し、透視度はcmで示してある。()内は最初の透視度を示す。

注3) 起泡力は泡の高さを記してある。

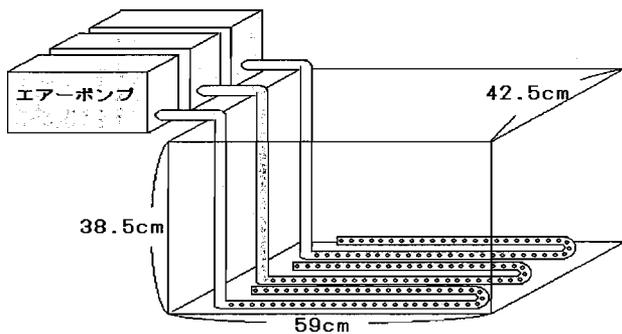


図7 モデル水槽と装置

チューブを沈めておくことで可能であった。

浮選前後の水質結果を比較したものが表2である。

吸光度の結果から判断すると、スケールを大きくし

表2 共沈浮選による水質の変化

	浮選前	浮選後
吸光度(430nm)	0.095	0.032
吸光度比(原液1)	1	0.33
透視度	21cm	32 cm以上
pH	7.2	8.4

ても共沈浮選法は十分な効果をもたらすといえる。

スモールスケールでの同じ試薬系の除去率が約75%、今回が66.3%でほぼ近い結果となっている。また、透視度に関しても効果があることがわかる。これは430nmの吸光度はクロロフィルaに由来し、アオコが除去されたため必然的に透視度も増したと考えられる。しかし、溶液のpHについては、pHを8に調整

しなければならず、実施後の溶液に直接影響している点は改善しなくてはならない。

5. ま と め

アオコは沈降した後も分解・再生されることを既報で述べた。そのため、浄化法の中でもアオコの除去については取り除く方法が優れていると思われる。したがって浮上させる本法は有効である。しかし、実際の湖沼に適用するまでには、浮選後の試薬の残存やそれに伴う pH のアルカリ側シフトなど数多くの問題も残

されている。今後それらを解決するための検討が必要である。

引用文献

- 1) 刈谷市緑地公園課資料 (2000)
- 2) 長沼健, 杉浦孜, 水谷利之: 愛教大研報, 49, 5 (2000)
- 3) 平出正孝: 分析化学, 26, 47 (1977)
- 4) 手塚仁美: 愛教大卒業研究 (1993)
- 5) 鈴木祥広, 丸山俊朗: 水環境学会誌, 24, 317 (2001)

(平成13年9月10日受理)