

浮遊選別法による希薄有機汚泥の処理に関する基礎的研究

— 食品廃棄物系有機汚泥の浮選浮上特性について —

日 下 英 史*

[要 旨]

近年の環境規制の強化に伴い、引いては環境に対する意識の向上により、有機性排水を排出する多くの事業所はその排水の COD/BOD 低減化対策に多大な対価を払ってきているが、効率的かつ効果的な対策がすべての事業所で施せるまでは至っていない。凝集沈殿、固液分離、膜分離、微生物処理等いずれも有機性懸濁物質を含む排水に対して資源とエネルギーの負担を強いるものが多いためである。そこで本研究では、鉱山技術として発展し、省資源・省エネルギー型の固体分離技術である浮遊選別法の経済的優位性に着目し、有機性懸濁物質の迅速な処理方法としての適用可能性を検討した。本研究の結果、捕収剤として各種界面活性剤を用いると、2.44 %の有機性懸濁物質を含む有機性擬似排水を 20 分程度の処理時間で 7~8 %程度に濃縮できる可能性が示唆された。また、その作用機構について、有機性粒子表面の電位と関与していることも指摘した。

1 緒言

近年の環境規制強化に伴って、大量の有機物を排出する事業所では、リンのみならず COD/BOD などの環境負荷物質を基準値以下に除去する高度な排水処理システムの導入を余儀なくされつつある。とりわけ、従来設備では微生物処理工程で発生する余剰汚泥も問題視されている希薄有機汚泥を排出する事業所では喫緊の課題となっている。下水汚泥等の希薄有機汚泥処理では大量の凝集・沈殿剤を消費し、低い効率で固液分離を行い、なおかつ、長時間をかけて微生物処理を行うなど、様々な工程を経て COD/BOD 低減化が図られているが、全体の効率は極めて低く、それら希薄有機汚泥を迅速に、高効率で、かつ、安価に処理できる技術の開発が望まれている。そこで筆者らは、資源開

発の分野で微粒有用鉱物の分離精製技術として発展してきた省資源・省エネルギー型分離技術である浮遊選別法（浮選法）の経済的優位性に着目し、同方法を希薄有機汚泥中に含有する有機懸濁物質の除去、とくにデンプンを含有する有機性排水の処理に対して同法の適用を試みてきている¹⁻²⁾。しかしながら、タンパク質なども含めた複雑組成を有する一般の食品系排水に適用するには至っていない。そこで本研究では、食品系廃棄物の模擬試料としてドッグフード粉砕産物を含む擬似排水に対し浮選法の適用を試み、同時に、界面動電位測定を行うことでその基本的なメカニズムについて検討を行った。

2 実験方法

2. 1 試料および試薬

本研究で用いた有機汚泥固形分試料として、食品廃棄物の標準的に用いられている市販のドッグ

* 京都大学 大学院 エネルギー科学研究科
助教

フード“愛犬元気 ビーフ・緑黄色野菜・小魚入り”(ユニ・チャーム株式会社製)を用いた。提供会社の成分表を参考に、含まれている原材料および成分一覧をそれぞれ表1および表2に示す。本試料を5時間真空乾燥後、ミキサーで5分間粉碎したものを浮選実験に供した。ゼータ電位測定にはさらにガラス乳鉢で磨砕したものをを用いた。

表1 ドッグフード試料の原材料

原材料	主な内容物
穀類	トウモロコシ、小麦粉、菓子粉
肉類	チキンミール、ビーフパウダー
動物性油脂	
脱脂大豆	
コーングルテンミール	
糖類	コーングルテンフィード、フスマ
野菜類	ビートパルプ、ホウレンソウパウダー、ニンジンパウダー、キャベツパウダー
セルロースパウダー	
乾燥小魚	
ミネラル類	カルシウム、塩素、コバルト、銅、鉄、ヨウ素、カリウム、マンガン、ナトリウム、亜鉛
ビタミン類	B ₁ 、B ₂ 、B ₆ 、B ₁₂ 、C、D、E、K、コリン、ナイアシン、パントテン酸、ビオチン、葉酸
着色料	二酸化チタン、赤色102号、赤色106号、黄色4号、黄色5号、青色1号
酸化防止剤	ミックストコフェロール、ハーブエキス

表2 ドッグフード試料に含まれる成分

成分	割合	成分	割合
粗タンパク質	23.0% 以上	ビタミンB ₂	4.4 mg/kg 以上
粗脂肪	10.0% 以上	ビタミンB ₆	2.0 mg/kg 以上
粗繊維	4.5% 以下	ビタミンB ₁₂	0.044 mg/kg 以上
粗灰分	8.5% 以下	カルシウム	1.0% 以上
水分	10.0% 以下	リン	0.8% 以上
ビタミンA	7500 IU/kg 以上	カリウム	0.6% 以上
ビタミンD	750 IU/kg 以上	塩化ナトリウム	0.8% 以上
ビタミンE	75 IU/kg 以上	マグネシウム	0.1% 以上
ビタミンB ₁	2.0 mg/kg 以上	亜鉛	150 mg/kg 以上

実験で用いた試薬について、捕収剤としてドデシルアミン酢酸塩(DAA)、ラウリル硫酸ナトリウム(SDS)、および、オレイン酸ナトリウム(NaOl)の3種類を使用した。また、pHの調節は塩酸及び水酸化ナトリウムを用いて行った。

2. 2 ゼータ電位測定

ゼータ電位測定には株式会社マイクロテック・ニチオン製のゼータ電位測定装置 ZEECOM を用いた。実験方法としては純水 400 mL に試料 0.2 g を分散させ、pH を調節し、塩分が溶出するのに十分な時間だけ攪拌した後、溶液の一部をセルに注入し、印加電圧 50 V における電気泳動移動度から Smoluchowski 式によりゼータ電位を算出した。計測粒子数は300個とした。



図1 京大式浮選試験機

2. 3 浮選実験

本実験では図1のような京大式浮選機(容量 450 mL、攪拌速度 1,700 rpm/60 Hz)を用い、次のようにして浮選実験を行った。まず、所定濃度の捕収剤溶液 400 mL にドッグフード乾燥粉碎試料 10 g (パルプ濃度 2.44 %) を分散させ、pH を所定の値に調節し、7 分間のコンディショニングを行う。しかる後、空気を導入し、10 分間泡沫とともに浮上した懸濁液(泡沫層)をビーカーに回収する。図2には純水 1 L 中に 10 g のドッグフード試料を分散させた場合の攪拌時間と導電率測定から求めた換算塩濃度(mg/L)との関係を示

すが、浮選実験でコンディショニング時間を7分としたのは、この図に示されているように、100 rpm の低撹拌速度を例外として試料に含まれる塩分がほぼ完全に溶出するのに要する時間が7分であることによる。その後、得られた浮上した固形分を乾燥・秤量し、溶液中の固体浮上率及び浮選前後の懸濁液中の有機物固体重量濃度比を求めた。ここで、固体浮上率とは浮選処理で浮上した固体量が投入したそれに対する割合(%)を示し、固体重量濃度比とは浮上したパルプ中の固体重量濃度と浮選前パルプ中のそれに対する比を表し濃縮比に相当する。

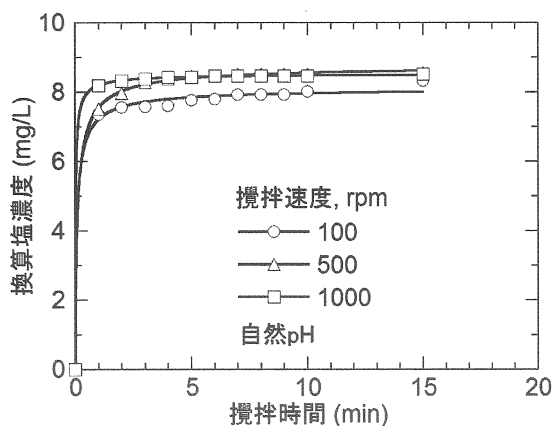


図2 ドッグフード懸濁液中の換算塩濃度と撹拌時間の関係

3 実験結果および考察

3.1 ドッグフード試料のゼータ電位

まず、浮選における捕収剤の作用機構を検討する上で重要な指標となる粒子のゼータ電位について、本実験に用いたドッグフード磨砕粉末試料を対象として測定を行った。その結果を pH の関数として図3に示す。図3に示されているように、実験を行ったすべての pH 値でそのゼータ電位平均値は-0.9～-15.2 mV の値となり、ドッグフード試料が弱いながらも負に帯電していることが分かる。しかしながら、各測定点での分布範囲は広く、特

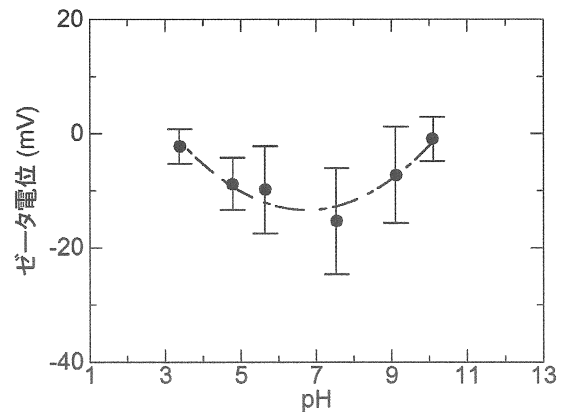


図3 ドッグフード試料のゼータ電位

に中性領域でのそれが大きい傾向が認められる。

また、pH 3 付近の酸性領域あるいは pH 9 以上のアルカリ性領域では粒子の一部が正に帯電する傾向があることも確認できる。このように分布範囲が広がる原因として、表1にも示されているように、ドッグフード試料が多成分混合試料であり、それらの有機成分の解離性官能基が種々の形態で乖離状態にあることに基因するものと推察される。

3.2 ドッグフード試料の浮上特性に及ぼす pH の影響

3.2.1 DAA を捕収剤として用いた場合

図4はDAAを捕収剤として用いた場合の浮選試験における固体浮上率（上図）および固体重量濃度比（下図）と pH の関係を、DAA の添加濃度を変化させて検討した結果である。図4（上）に示されているように、陽イオン性捕収剤である DAA を使用した場合において、中性付近で浮上率が最大となること、DAA 濃度を増加すると中性から酸性側の pH 領域で浮上率が低下することが確かめられた。中性付近の pH 領域で最大となる原因について、図3のゼータ電位曲線と比較して考えると、中性付近においてゼータ電位の負の最大値を示すことから、この pH 領域で大きく負に帯電した粒子表面へのドデシルアンモニウムイオンの静

電的吸着が促進されたためと考えられる。図4(下)に示されているように、DAA 使用時においては添加濃度を上げると固体濃度比が低下する、すなわち濃縮比が低下する傾向が認められ、逆に酸性 pH 領域で固体濃度比が増加することが分かる。アルカリ性 pH 領域において浮上率の増加する一方で濃度比が増加しない原因は、気泡の安定性が向上することで過剰な水が泡とともに浮上するためである。

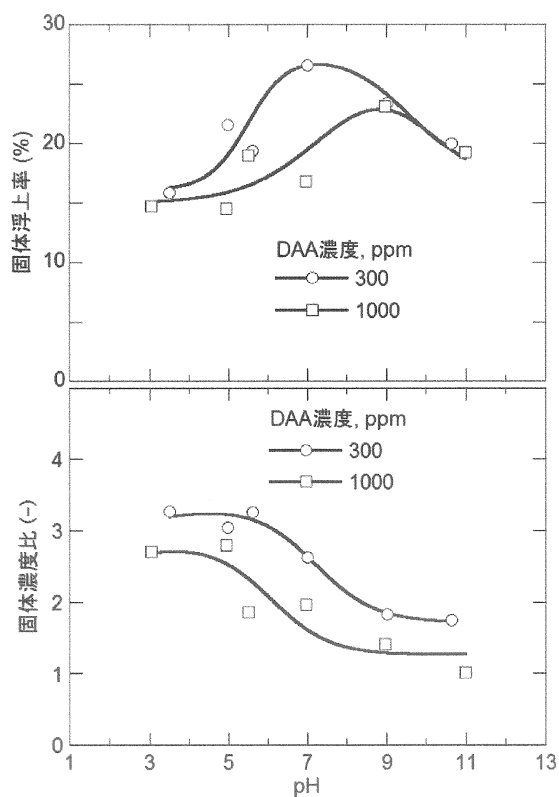


図4 DAA を捕収剤として用いた場合のドッグフード試料の浮上特性
上：固体浮上率と pH の関係
下：固体濃度比と pH の関係

3. 2. 2 SDS を捕収剤として用いた場合

図5に SDS を捕収剤として用いた場合の浮選試験における固体浮上率（上図）および固体重量濃度比（下図）を、添加濃度を変化させて pH の関

数として調べた結果である。図5から、SDS 添加時において、弱酸性 pH 領域で浮上率が最大となること、添加濃度を上げると浮上率が低下することが分かる。図3のゼータ電位曲線と比較して考えると、アルカリ性 pH 領域に比べ酸性側 pH 領域の方が浮上率が増加することは、一部の粒子が正にシフトしたこととほぼ符合する。したがって、これらの領域で浮上率が増加する原因として、ドデシル硫酸陰イオンと正に荷電した粒子への静電的相互作用は増大し、粒子の疎水性化に寄与していることが考えられる。また図5から、SDS 添加濃度を上げると固体濃度比が低下すること、弱アルカリ性 pH 領域で濃度比が増加することが分かる。DAA の場合と同様に、この pH 域で泡沫層への水の迷込み量が増大したためである。

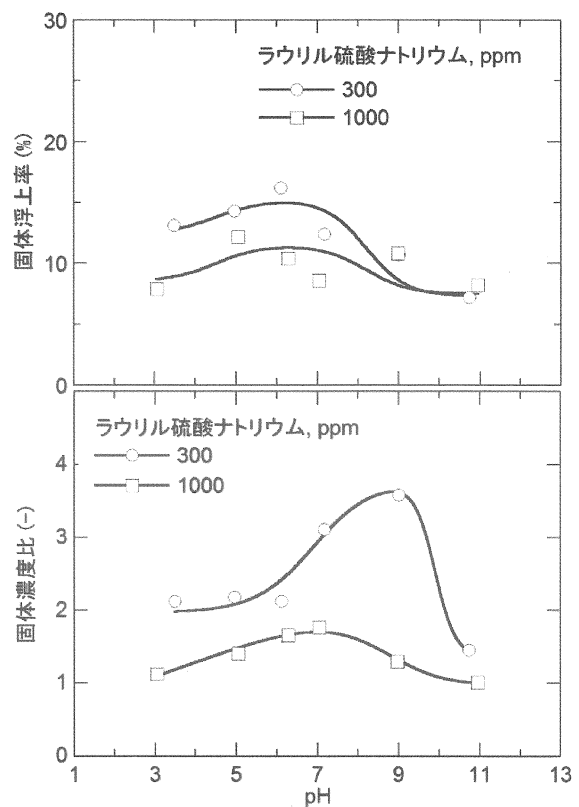


図5 SDS を捕収剤として用いた場合のドッグフード試料の浮上特性
上：固体浮上率と pH の関係
下：固体濃度比と pH の関係

3. 2. 3 NaOI を捕収剤として用いた場合

図6は NaOI を捕収剤として用いた場合の固体浮上率（上図）および固体重量濃度比（下図）に及ぼす pH の影響を検討した結果である。図6（上）に示されているように、酸性 pH 領域で浮上率が

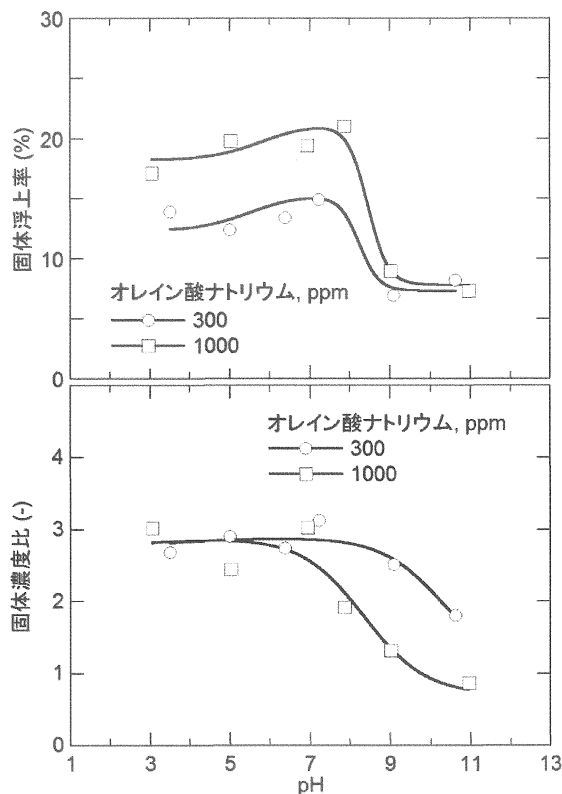


図6 NaOI を捕収剤として用いた場合のドッグフード試料の浮上特性
上：固体浮上率と pH の関係
下：固体濃度比と pH の関係

増加すること、DAA および SDS と異なり NaOI 濃度を上げると浮上率が増加することが分かる。これは NaOI が試料に含まれる Ca と不溶性性塩を作ることに原因があり、Ca 化学種が浮選活性剤として作用しているためと考えられる。図6（下）においては、また、実験を行った NaOI 濃度に関係なく pH 3～7 の pH 領域で固体濃度比 3 程度となり、NaOI 添加濃度を上げるとアルカリ性 pH 領域で固体濃度比が低下する傾向が認められる。添

加濃度を上げた場合に浮上率の増加が濃度比の増加に伴わないのは、捕収剤の増加で気泡の発生量が増加し、過剰な水が泡沫層とともに浮上したためである。

3. 3 浮選最適条件に関する検討

表3に、3. 2. 1～3. 2. 3節で得られた結果を基に、各捕収剤を用いた場合の固体浮上率と固体濃度比に関する浮選最適 pH 領域を示す。表3に示されているように、DAA あるいは SDS を用いると固体浮上率（固形分除去率）と固体重量濃度比（固形分濃縮比）の最適 pH 領域が一致しないのに対し、NaOI を用いるとこの両者の最適 pH 領域が比較的良好に一致する。すなわち、固体の除去と固液分離の両方を同時に効率良く行うことが可能となる。以上固体の浮上特性に水の迷い込みを加味した浮選最適条件の検討結果と示した。

表3 浮選実験で得られた浮選最適条件

捕収剤(添加濃度)	固体浮上率	固体重量濃度比
DAA (300 ppm)	pH 7-9	pH 3-5
SDS (300 ppm)	pH 5-6	pH 7-9
NaOI (1,000 ppm)	pH 3-7	pH 3-7

4 結言

本研究において、有機性排水の迅速・安価な処理技術開発を目的とする基礎研究の一環として、有機性懸濁物質の模擬試料である市販ドッグフードを対象とした浮選試験機による浮上特性を検討した。得られた結果を要約すると次の通りである。

1. ドッグフード磨砕試料のゼータ電位測定を行った結果、ゼータ電位平均値が全 pH 値で負の値を示すことを確かめた。また、その分布範囲を検討した結果、特に中性 pH 領域でそれが広がる傾向が認められた。多成分の混合試料であることを指摘した。

2. 捕収剤として陽イオン系のドデシルアミン酢酸塩、陰イオン系のラウリル硫酸ナトリウム、石鹼系のオレイン酸ナトリウムをそれぞれ用いた結果、固形分の浮上率として15～27 %程度が得られた。いずれの捕収剤も最適 pH 値が存在することが確かめられた。
3. 上記3種の捕収剤の最適条件を固体浮上率と固体濃度濃縮比という2つの観点で比較検討したところ、ドデシルアミン酢酸塩およびラウリル硫酸ナトリウムではそれらが一致しないが、オレイン酸ナトリウムの場合には一致が認められ、本実験条件においては前者2つよりも効果的な浮選が行えていることを指摘した。

(参考文献)

- 1) Eishi KUSAKA and Atsushi YOKOI:
Resources Processing, Vol. 55, No.
1, 32-39 (2008)
- 2) Eishi KUSAKA and Atsushi YOKOI:
Resources Processing, Vol. 55, No.
3, 149-155 (2008)