

マイクロバブルを用いたパームオイル排水を 対象とした油水分離システムの開発¹

今井 剛^{2*}・土井 良介²・Tuan Van Le²

Development of oil/water separation system
for palm oil mill effluent (POME) by micro bubble

Tsuyoshi IMAI², Ryosuke DOI² and Tuan Van LE²

²Division of Environmental Science and Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Abstract

This research presents results of using tiny micro-bubbles (MBs, diameter range: 1–15 μm) treatment and MBs combine with normal-bubbles (NBs) in the separation of finely emulsified oil (EO, $d < 15 \mu\text{m}$) by modified column flotation. Synthesizing EO samples were prepared from palm oil product (Z67, Japan) and warm tap water, and the chemical oxygen demand (COD) of the influent and effluent was measured to estimate the treatment performance. The experiments were conducted in batch mode to observe the effect of treatment time, initial EO concentration, NB flow rates, pH, temperature, and salinity on the flotation method. Combination of MBs with NBs was found to be more efficient in EO separation than the MBs treatment alone. For instance, at an EO concentration of $\sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and under identical treatment conditions (flotation time: 60 min, pH: 7.0, temperature: $36.5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, and salinity: $0.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), MBs treatment alone and that with NBs (NBs flow rate: $2.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) showed high EO removal efficiencies of 73% and 86%, respectively. For separation of oil-in-water emulsions, the modified column flotation which using a variety gas bubbles was shown a great potential approach for reducing floated produce, oil recovery, and simple method for design of oil-wastewater treatment plant.

Key words: Micro-Bubbles, Normal-Bubbles, Emulsified Oil, Flotation, Wastewater Treatment

1. 緒 言

現在、世界における植物油の生産量及び消費量は人口増加に伴い増大している。また、発展途上国の食生活の変化により植物油の需要が増加している。そのため、今後も植物油の生産量は増加すると予測される。

植物油の中で最も生産量が多いパームオイルは 2009 年度に約 4600 万トン生産され、生産工程では大量の廃水 (Palm Oil Mill Effluent : POME) が排出されており、そのほとんどが開放型ラグーンによって嫌氣的に処理されている。この処理方法は維持管理が容易であり、運転コストが安価であることから発展途上国で多く採用されている。しかし、デメリットとして処理時間が長く、大量の廃水を処理するために膨大な土地が必要であることが挙げられる。また、開放型であるために発生したメタンガスや二酸化炭素が大気中に放出されることや、廃水が腐敗し

悪臭を発生させるという問題点がある。さらに、POME 中にはパームオイルが含まれているため、スカム発生や廃水処理に対する阻害、土壌汚染などの問題を引き起こすことがある。そのため、POME 悪臭を発生させるという問題がある。さらに POME 中のパームオイルを効率的に分離・回収することが極めて重要であり、新たな処理方法の確立が必要とされている。

本研究では、POME 中に含まれるパームオイルを効率的に分離・回収する方法を検討し、新たな POME の処理方法として確立することを目的とする。パームオイルの分離方法として、本研究ではマイクロバブルに着目し油水分離実験を行う。マイクロバブルにより効率的にパームオイルを分離回収することで排水中に含まれる有機物が除去され、廃水の処理過程において発生する問題を抑制することができる。さらに、パームオイルを有効的に利用することが可能である。

2. マイクロバブルについて

マイクロバブルとは 10～数十 μm の気泡径を有する

¹ 平成 24 年 11 月 15 日 本会第 129 回例会において発表

² 山口大学大学院理工学研究科

平成 24 年 8 月 7 日受理

*e-mail: imai@yamaguchi-u.ac.jp

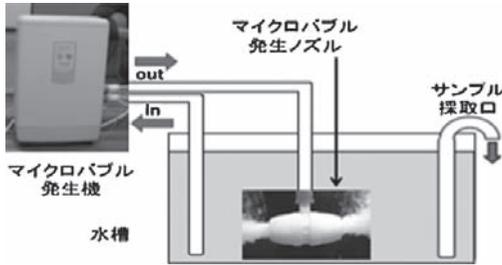


Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus (1)

Table 1 Experimental conditions (1)

エマルジョン濃度 [mg/L]	500		
気泡	マイクロバブル	エアストーンによる曝気	なし

微細な気泡のことある。マイクロバブルは通常の気泡に比べ上昇速度が非常に緩やかであるため、長時間水中に滞在することができ均一拡散性に優れ、さらに気液接触面積が大きいという特徴を有する。これらの特徴を利用して、廃水中にマイクロバブルを通気し、マイクロバブル表面へ油滴を吸着させて分離・回収を試みる。

3. パームオイル廃水を対象としたマイクロバブルによる油水分離の有用性の確認

3.1 実験方法

家庭用ミキサーを用いて、エマルジョンを作製した。その後、水槽にエマルジョンを移し、Fig. 1 のようにマイクロバブル発生ノズルをセットし。その後、エマルジョン中にマイクロバブルを発生させた、マイクロバブル発生後、時間経過(0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60min)ごとにサンプルを採取した。採取したサンプルについて、COD_{Cr}を用いて油水分離率を算出した。

3.2 実験結果および考察

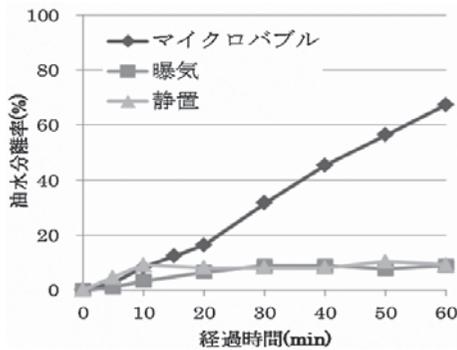


Fig. 2 Relationship between oil-water separation and sampling time with different bubble diameter

Table 2 Experimental conditions (2)

エマルジョン濃度 [mg/L]		
104	505	1008

実験条件を Table 1, 実験結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から、マイクロバブルを用いた場合の油水分離率は、エアストーンによる曝気や静置に比べ、高い値であることが確認できた。これは、マイクロバブルの上昇速度が遅く溶液中に長く滞留するため、マイクロバブル表面への油滴の吸着が起りやすく、油滴の吸着したマイクロバブルが浮上することで油水分離率が高くなったと考えられる。よって、マイクロバブルが油水分離に有用であることが示された。

4. 異なるエマルジョン濃度による油水分離への影響評価実験

4.1 実験方法

上述の(3.1)と同様な方法で行った。

4.2 実験結果および考察

実験条件を Table 2, 実験結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 からエマルジョン濃度が高いほど、油水分離率が高くなることが確認できた。これは、エマルジョン濃度が高いほど溶液中のパームオイルの量が多いためマイクロバブルと油滴との接触機会が増加し、マイクロバブル表面への油滴の吸着が起りやすかったものと考えられる。

5. マイクロバブルによる浮上効果確認実験

5.1 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 4 に示す。実験装置は内径 11cm, 高さ 125cm の円筒形で透明なアクリル製である。

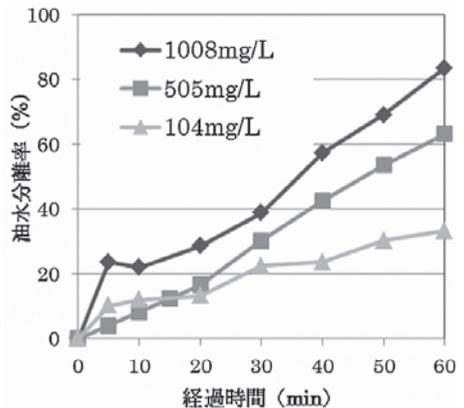


Fig. 3 Relationship between oil-water separation and sampling time with different emulsion concentration

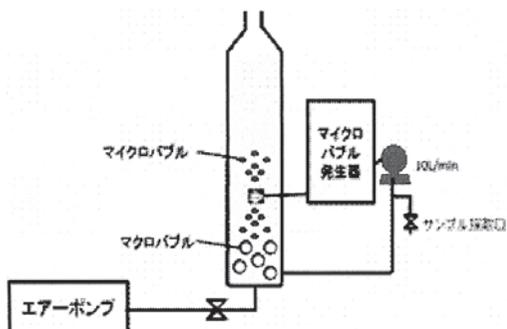


Fig. 4 Schematic illustration of experimental apparatus (2)

Table 3 Experimental conditions (3)

マイクロバブル発生量 [L/min]			
0	2.5	5	7.5

Table 4 Flotation experiment result with micro-bubble

マイクロバブル発生量 [L/min]	マイクロバブルの浮上に要した時間 [sec]
0	508
2.5	294
5	235
7.5	177

まず実験装置内の 120cm の高さまで水で満たし、5 分間マイクロバブルを発生させた。その後、マイクロバブル発生器を止め、実験装置底部からマクロバブルを発生させた、マイクロバブルが液面まで浮上する時間をストップウォッチにより測定した。

5.2 実験結果および考察

実験条件を Table 3、実験結果を Table 4 に示す。実験結果より、マクロバブルを発生させることによって、マイクロバブルの浮上に要した時間が短縮された。このことより、マクロバブルによるマイクロバブルの浮上効果が確認することができた。

6. 異なるマクロバブル発生量による油水分離への影響評価実験

6.1 実験方法

実験装置は先に示した Fig. 4 のものを用いた。まず、家庭用ミキサーを用いてエマルジョンを作製した。作製したエマルジョンを実験装置に移し、マイクロおよびマクロバブルを発生させ後に、経過時間 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25,

Table 5 Experimental conditions (4)

エマルジョン濃度 [mg/L]	1000			
マイクロバブル発生量 [L/min]	0	2.5	5	7.5

30, 40, 50, 60min ごとにサンプル採取口からサンプルを採取し、COD_{Cr}を用いて油水分離率を求めた。

6.2 実験結果および考察

実験条件を Table 5 に示し、実験結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、いずれのマクロバブル発生量でもマイクロバブルのみを発生させた場合よりも高い油水分離率になることがわかった。特に実験開始後 2min の時点でマクロバブル投入による効果が顕著に表れていた。これは実験開始時においてはエマルジョン中に多くのパームオイルが存在しているため、マイクロバブル表面への吸着が容易に起こりやすかったためと考えられる。また、マクロバブルを発生させた場合の実験結果を比較すると、マクロバブル発生量 2.5L/min が最も高い油水分離率を得ることができた。この要因としては、マクロバブル発生量が多ければ多いほど実験装置内でのマイクロバブルの滞留時間が短くなり、パームオイルとマイクロバブルの接触機会が減少するということが考えられる。

7. SS 投入による油水分離への影響評価実験

7.1 実験方法

エマルジョンの作製は上記(6.1)と同様な方法で作製を行った。本実験では投入する SS 分としてはパームヤシと同様な亜熱帯性作物であるバナナの皮を用いた。投入する SS 分の量は現地ですべて排出される廃水中のパームオイル濃度、SS 分の最小値、最大値、平均値をそれぞれ対応させてグラフを作成し、決定した (Fig. 6 参照)。

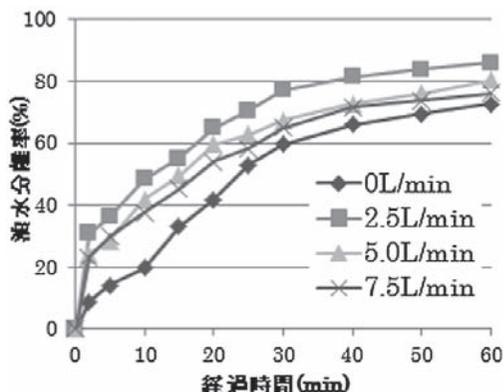


Fig. 5 Relationship between oil-water separation and sampling time with different amount of micro-bubble

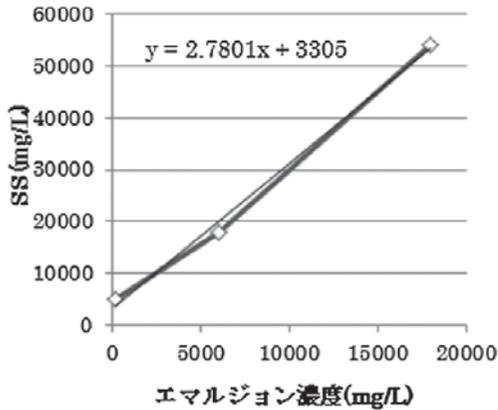


Fig. 6 Relationship between emulsion concentration and SS

作製したエマルジョンと別途作製したSS分を十分に混ぜ、装置内部に供給し、マイクロおよびマクロバブルを発生させた。マクロバブル発生量はFig. 5より最も油水分離率が高かった2.5L/minを用いた。サンプリングはバナナの皮を混ぜる前のエマルジョンのみと経過時間0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60minで行い、遠心分離によりバナナの皮とエマルジョンを分離させた後、COD_{Ct}により油水分離率を求めた。

7.2 実験結果および考察

実験条件をTable 6, エマルジョンへのバナナの皮投入前後のCOD値の変化をTable 7, バナナの皮の有無による油水分離への影響評価実験の結果をFigs. 7, 8に示す。Fig. 7はバナナの皮投入前のCOD値を用いて油水分離率を算出し、Fig. 8ではバナナの皮投入後のCOD値を用いて油水分離率を算出したものである。実験結果より、SS分を投入することによってCOD値が低くなることがわかった。これはバナナの皮を投入することによって、エマルジョン中のパームオイルがバナナの皮に付着したことが要因と考えられる。また、バナナの皮の投入によりエマルジョン濃度が低下したにも関わらず、バナナの皮を投入していない実験結果とほぼ同様な油水分離率を達成することができた。さらに、実験開始から10分後程度まではバナナの皮を投入しない場合より高い油水分離率となった。

Table 6 Experimental conditions (5)

エマルジョン濃度 [mg/L]	1000	
マイクロバブル発生量 [L/min]	2.5	
バナナの皮投入量 [mg/L]	2720	
バナナの皮	有	無

Table 7 Change in COD by charging banana peels

バナナの皮投入	前	後
COD 値 [mg/L]	3173	1040

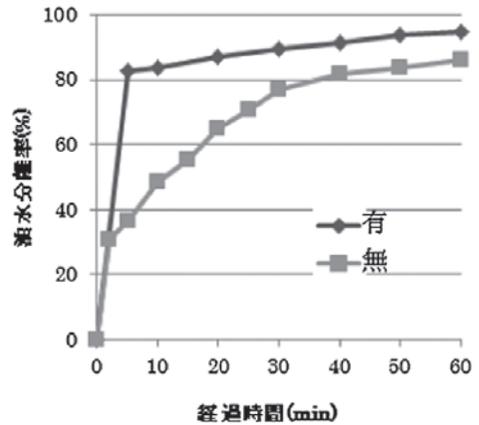


Fig. 7 Relationship between oil-water separation and sampling time with COD; before throwing banana peels

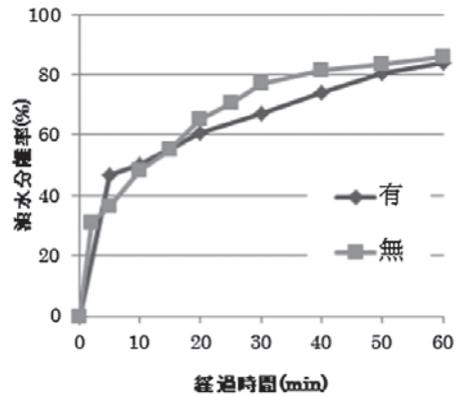


Fig. 8 Relationship between oil-water separation and sampling time with COD; after throwing banana peels

8. パームオイルの粒径評価

8.1 実験方法

エマルジョンの作製は上記(6.1)と同様な方法で作製を行った。作製したエマルジョンを装置内部に供給し、マイクロおよびマクロバブルを発生させた。マクロバブル発生量はFig. 5より最も油水分離率が高かった2.5L/minを用いた。サンプリングは経過時間0, 5, 10, 30, 60minで行い、粒度分布径を用いてそれぞれの粒径分布を求めた。

8.2 実験結果および考察

実験条件をTable 8, 実験結果をFig. 9に示す。Fig. 9よ

Table 8 Experimental conditions (6)

エマルジョン濃度 [mg/L]	1000
マクロバブル発生量 [L/min]	2.5

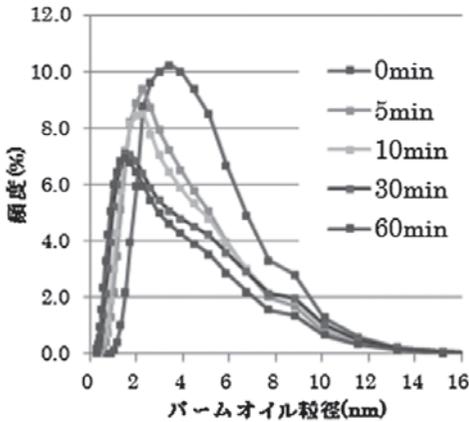


Fig. 9 Change in particle diameter of palm oil by oil-water separation

り、時間経過とともにパームオイルの粒径分布が小さくなっていることがわかった。これはパームオイルの粒径が大きいほどマイクロバブルと接触面積が増加するため、よりマイクロバブルに吸着されやすく、水中に残存するパームオイルの粒径が時間経過とともに小さくなったものと推測される。したがって、パームオイルの粒径が大きいほどマイクロバブルによって分離しやすいと予測される。

9. サブパイロットスケール(One-pass)実験 エマルジョン滞留時間の変化による 油水分離への影響評価実験

9.1 実験方法

Fig. 10に実験に用いたサブパイロットスケール実験装置(プロテインスキマー)の概略図を示す。試験容器は直径420cm、高さ1200cmの円筒形で透明なアクリル製である。また、装置上部には浮上分離したパームオイルを回収するために溢流部を設けた。ポンプはマイクロバブル発生ポンプ、エジェクターポンプ、エマルジョン供給ポンプが設置されており、いずれもバルブにより流量を調節することができる、それぞれの流量をTable 9に示す。

まず温めた水とエマルジョンをそれぞれ180Lずつ用意する。温めた水で試験装置内部を満たし、マイクロバブル発生ポンプおよびエジェクターポンプを稼働しマイク

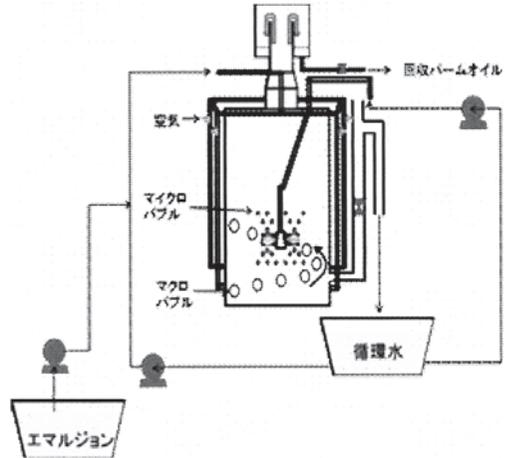


Fig. 10 Schematic illustration of experimental apparatus (3)

Table 9 Pump capacity

マイクロバブル供給ポンプ [L/min]	20-25
エジェクターポンプ [L/min]	110
エマルジョン供給ポンプ [L/min]	60

Table 10 Experimental conditions (7)

エマルジョン投入量 [L]	180		
濃度 [mg/L]	600		
滞留時間 [min]	6	10	20
油水分離率 [%]	21.6	41.6	53.9

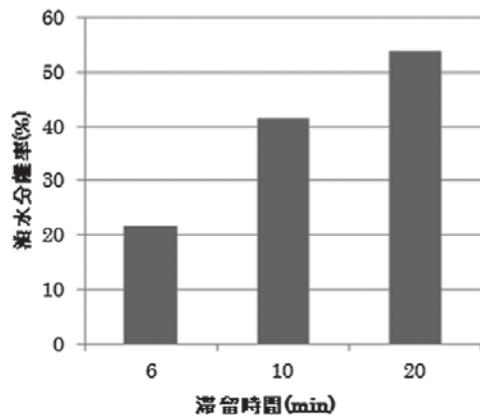


Fig. 11 Change in oil-water separation with different detention time

ロおよびマクロバブルを連続的に発生させる、次に流

Table 11 Experimental conditions (8)

エマルジョン投入量 [L]	180	
滞留時間 [min]	20	
濃度 [mg/L]	600	800

量調節を行ったエマルジョン供給ポンプより、180Lのエマルジョンをエマルジョン供給ポンプにより試験装置内部に供給する。全て供給し終わったらサンプリングを行い、COD_{Cr}を用いて油水分離率を求める。

9.2 実験結果

実験条件をTable 10, 実験結果をFig. 11に示す。実験結果より、滞留時間を長くすることによって油水分離率が向上したことがわかる。これは滞留時間が長ければ長いほど、エマルジョン中のパームオイルにより多くマイクロバブルが接触するため、油水分離率が向上したと考えられる。以上より、より高い油水分離率を得るためには、長い滞留時間が必要であると考えられる。

10. 異なるエマルジョン濃度による油水分離への影響評価

10.1 実験方法

エマルジョンの滞留時間をFig. 11より最も油水分離率が高かった20minを用い、エマルジョン濃度を変化させて実験を行った。実験方法は上記(9.1)と同様な方法で行った。

10.2 実験結果

Table 11に実験条件, Fig. 12に実験結果を示す。エマルジョン濃度を高くすることによって油水分離率が向上した。これはエマルジョン濃度が高い場合、エマルジョン中のパームオイル量が増加するため、パームオイルがマ

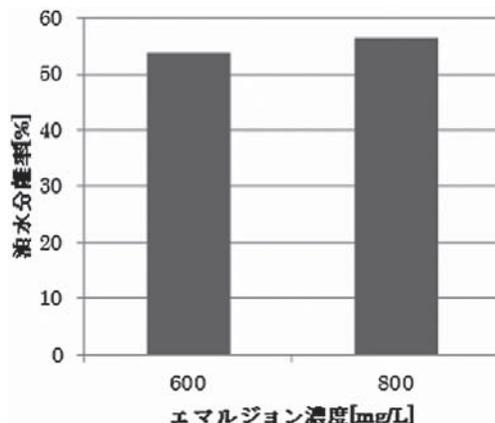


Fig. 12 Change in oil-water separation with different emulsion concentration

イクロバブルに吸着しやすかったと考えられる。以上より、エマルジョン濃度が高いほど油水分離率が高くなることが推測された。

11. 結 言

パームオイルの分離方法として、本研究ではマイクロバブルに着目し油水分離実験を行った。実験結果よりマイクロバブル+マクロバブルにより効率的にパームオイルを分離回収することができることが示された、今後は本研究をさらに進め、本法を、新たなPOMEの処理方法として確立することにより、排水に含まれるパームオイルを効率的に除去・回収し、廃水処理に対する負荷を低減すると同時に、パームオイルの回収率を向上させることを目指す。

環境再生をめざして¹

山本 一夫^{2*} ・ 丸本 卓哉³

With the aim of environmental regeneration

Kazuo YAMAMOTO² and Takuya MARUMOTO³

²Takino Filter Inc. and ³Yamaguchi University

Abstract

We made a 180 degree turn from the usual fast revegetation technique and have established the revegetation technique which enables to harmonize with surrounding environment while keeping soil condition to adapt surrounding vegetation by the development of slow revegetation technique with post-planting care mat “Takino Filter” which is superior in the prevention of soil erosion and the environmental harmony from the viewpoint of “keeping soil in good condition” as the planting base.

Key words: Environmental destruction, Torrential rain, Takino filter, Keeping soil in good condition, Ecosystem

1. 諸 言

近年、宅地造成や道路建設などの経済活動による環境破壊や、CO₂濃度の増加、オゾン層の破壊、生物多様性の減少、大気や水の汚染などの自然災害による環境破壊が進行している。

その結果、地球全体の自然サイクルに大きな歪みが生じ、気温の上昇、地球の温暖化、砂漠化、ゲリラ豪雨などの異常気象をもたらし、土砂災害や森林破壊が生じ、貴重な人命や自然環境が失われている。

この状況を確実に改善する一つの方法として、地滑りや土石流のような土砂災害に対して、豪雨からの斜面防災や水質保全、植物の生態系の回復など環境保全の必要性が高まっている。

2. 従来工法の考察と新緑化工法の理念

高度成長期の道路建設に伴い発生した法面は大面積を一挙に緑化するという背景から客土吹付け工を主体とし、外来牧草を含む基盤材を吹付けたり、同じく外来牧草を装着したシート工が主体であった。

これらの法面保護や緑化のメカニズムは、牧草の根の緊縛力でもって雨侵食等からの表土流出を押えるという発想であった。当工法の欠陥は①植生が育成していない時の法面侵食防止や②長期にわたった植生の遷移・定着



Fig. 1 Conventional technique

の保障ができないことにある。

事実、該工法の3年、5年後の経過をみると、外来草本類の衰退、基盤材の流出(表土の侵食)、基盤材脱落后のラス網の露出等、初期・早期緑化の面影の無い現場の惨状が多く見られる (Fig.1)。

報告者らは、法面に植物のルートマット層の機能を有する“特殊なマットー魔法のブルーシート”を開発し、そのシートで法面を降雨による侵食から保全するとともに、植物の環境を守り、土壌を肥沃化(土づくり)することで長期にわたる法面の保護と健全な植生の遷移ができる工法の開発を目指した。

3. 開発のコンセプト

3.1 不織布の排水機能

本工法の開発過程での最大の課題は、雨水の排水機能が安定的に保たれる不織布であった。

イメージ的には、柔らかな「かなたわし」や、芝生の根が土壌と絡み合っている状況(ルートマット層)を考え、まず、雨滴の衝撃でも一定の厚みと強度を保持でき

1 平成24年11月15日 本会第129回例会において発表

2 多機能フィルター株式会社

3 山口大学

平成24年8月10日受理

*e-mail: yamamoto@takino.co.jp

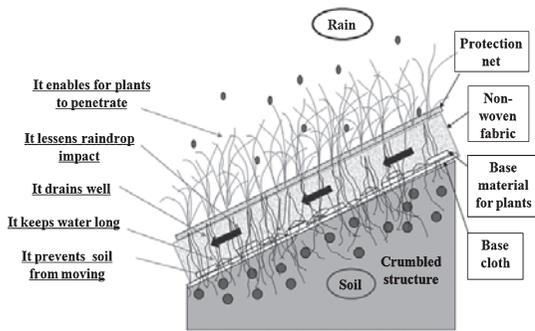


Fig. 2 Concept of development

る素材選定が必要となった。

繊維の種類、繊維の長さ、繊維径など、何通りもの四軒を繰り返して、撥水性のポリエステル短繊維が、雨滴によるヘタリの解消、排水機能維持が可能とわかったが、撥水性素材に保水性機能を付加するという相反する課題が浮上し、更なる試験・検討を余儀なくされた。

その結果、撥水性で極細のポリエステル短繊維4種類をランダムに組み合わせることで、排水機能と夜露などを取り込み保水できる機能を兼ね備えた不織布を開発するに至った。

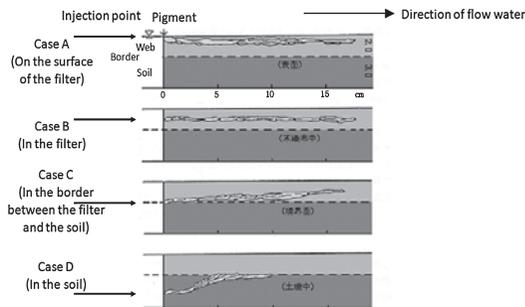
3.2 不織布からの植物の芽の貫通性

植物の発芽・生育が可能な不織布であることが次なる課題であった。土中に予め埋没している植物の種、シートに装着した種、自然界から飛来した種などが、前述した効果が失われることなく不織布を貫通して発芽・発根が可能であることに関し、試験を繰り返した結果、ある程度の厚みが保持でき、空隙率が100%に近づけた不織布の開発が完成し、土粒子との密着性を高め、雨水を排水し、保水機能を施した、自然植生の侵入も容易なシートの開発にこぎつけた(Fig. 2)。

4. 機能解析

4.1 水流のメカニズム

アクリル製水路枠にまさ土を締め固めた勾配14.5°の水路を用いて、不織布および土壌中の水流解析を行った。Fig.3は水分飽和状態における不織布、不織布と土壌の境界面、土壌の各層別別の水流状況を示したものである。さらに土壌中央部の水は、境界面へ向かって速やかに上昇している。これらのことから、土壌が浸透水によって飽和されるまで、水は重力に従って下方へ拡散しながら流れていくが、土壌が飽和されると、不織布中を側方へ流れるようになることを示している。また、不織布は土壌の2倍以上もの流量を処理できると同時に、不織布中では土壌中に比べ10倍以上もの速度で水が流れていることが明らかとなり、侵食防止に極めて大きな効果を持



Water level : 5cm, The amount of water supply : 60~80mL/s, Slope:14.5° , Pigment:Blue

Fig. 3 Flow of water in model experiment

Table 1 Comparison of flow speed

Time (Min.)	Flow speed (cm/s)	
	Bare	Covered
5	8.64	4.28
45	11.46	4.03
105	13.64	3.96
125	15.00	4.48

つことが示された¹(Fig. 3)。

4.2 流速緩和

Table 1 に示すように、勾配10°のまさ土の斜面を用いて裸地と不織布による被覆地の流速比較を行った。結果として、フロー水量70ml/sの場合の流速は、裸地の場合、フロー侵食により土壌法面にリルができ、それが徐々に発達するに従って水がそこへ集中するため、流速は時間の経過とともに大きくなったが、被覆地の場合は時間が経過しても流速は一定であった。これは、不織布中は流水が集中せず、分散して流れていることを示している¹。

4.3 表面保護

斜面勾配30°のまさ土の盛土を用いて、盛土表面および斜面を裸土の場合と不織布シートで保護した場合の降雨による浸透実験を行った。降雨量は100mm/hとし、模型断面の側方は透明なアクリル板であるので、降雨が土中に浸透していく過程(wetting front)が見える。裸地の場合の測定した過程をFig. 4に示す。降雨が流れる盛土上面および斜面部より徐々に土中に浸透し、18時間後に全体が浸透した。その後、不透水層の下面より地下水位が上昇し、図に示す位置で定常状態になった。斜面部はガリ侵食されたが、大きな崩壊はなかった。

一方、Fig.5に示すように、降雨が流れる盛土上面および斜面部に不織布シートで保護した場合は、96時間経過後盛土上面および斜面下約8cmの所までしか雨水が浸透しなかった。また、盛土上面および斜面部にも異常は認

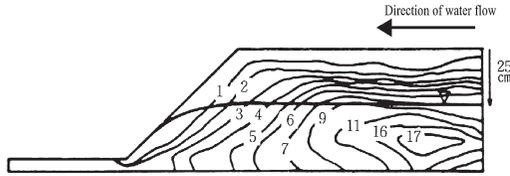


Fig. 4 Result of infiltration experiment in bare plot

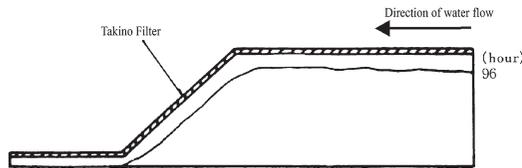


Fig. 5 Result of infiltration experiment in plot covered with Takino filter

められなかった。シートを通じて斜面先からでる水は濁りも認められなかった。以上のことから、不織布シートは透水性が非常に高く、飽和状態でも余剰水を土中に浸透させていくことが明らかになった。また、雨水の衝撃を緩和させ、流水の掃流力も緩和させることが明らかになった²。

4.4 草の力との相乗効果

Fig. 6 および Table 2 より、勾配 30° のまさ土の斜面を用い、斜面保護として、I は植生のみ (2cm 間隔, 含根率 1%程度), II は植生のみ (密な状態, 含根率 6%程度), III は不織布シートのみ, IV は植生と不織布シートを併用した工法における越流実験を実施したところ、シートまたは植生のみの場合では、限界流量が $2 \sim 7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (換算降雨量は斜面長 2.2m で 54~189mm/h, 斜面長 10m では 12~40mm/h) であるのに対し、シートと植生を併用すると、 $27.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ (換算降雨量は斜面長 2.2m で 750mm/h, 斜面長 10m では 165mm/h) となり、密な植

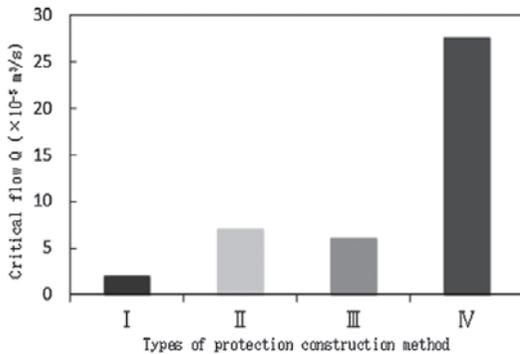


Fig. 6 Critical flow in four protection technique types

Table 2 Precipitation converted against critical flow in each protection technique [mm/h]

Types of protection construction methods	I	II	III	IV
Length of slope (2.2m)	54.5	185.5	158.2	750.0
Length of slope (10m)	12.0	40.8	34.8	165.0

生と比べると 15 倍もの効果があることがわかった。したがって、植生とシートを併用した場合、植生と不織布シートの相乗効果は十分にあるといえる³。

4.5 侵食防止

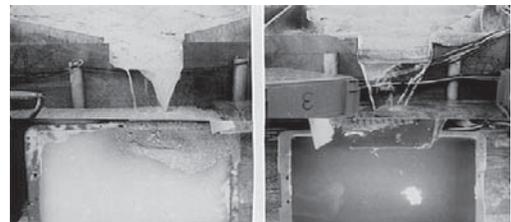
国立防災科学研究所において、最大 1 時間雨量 100mm・10 分間の濁水発生状況を一般のシートと不織布シートとの比較実験 (Fig. 7) した結果、Fig. 8 に示すように、不織布シートでは濁水の発生はほとんど無く、侵食防止機能が高いことが明らかになった。

4.6 従来工法との比較

勾配 30° の人工降雨試験装置を用いて、厚層基材吹付工と基盤材入り不織布シート (試験地に 3 ヶ月間屋外設置品) の降雨量 20mm/h のときの溶出水質比較試験を行った。Table 3 より、不織布シートは厚層基材吹付工に比べて低い値となり、充填している基盤材からの溶出量が抑えられた。また、SS 濃度がかかなり抑えられていることから、不織布シートと土壌が密着することで流出を防いでいることが明らかとなった。



Fig. 7 Appearance of experiment on soil erosion



General sheet Takino Filter

Fig. 8 Appearance of flow water in case of raining of maximum 100mm/hr for 10 min.

Table 3 Comparison in quality of water flown from slope set by technique of spraying thick layer or covering MF-45R-10 vegetation mat with artificial rainfall equipment

	Spraying method	NF-45R-10 mat method	Regulation values in Water Pollution Prevention Act
pH	6.8	7.1	5.8~8.5
BOD [mg/L]	7.8	5.3	160 (daily mean 120)
COD [mg/L]	315	8.9	160 (daily mean 120)
SS [mg/L]	175	13.7	200 (daily mean 150)
T-N [mg/L]	20.2	5.7	120 (daily mean 60)
T-P [mg/L]	17.6	5.7	6 (daily mean 8)

4.7 保水性

裸地と不織布シート敷設地を設け、継続的に地温と土壤水分ポテンシャルの測定を行い、その比較を山口大学において1998年8月に行った。高さ40cm、直径85cmの円形コンクリート枠に5mm目の篩を通したマサ土約150Kgを入れた基礎を作成し、基礎の表面を不織布シートで被覆したものと被覆しないものの各々16cmに温度計を、深さ12cmにpFメータを設置し土中温度と土壤水分ポテンシャルを測定した。試験期間中の日降水量と日平均気温をFig.9に示す。

その結果、期間中の日平均の地温はFig.10に示すように、無被覆区と比べ不織布シート区の方が常に低く推移しており、不織布シートを被覆する事により地温の上昇を抑える事が認められた。

一方、土壤水分ポテンシャルは、Fig.11に示すように、土壤が水で飽和された最大含水量の時に、この値は0を示し、値が低くなるほど乾燥していることを意味するが、無被覆区と比べ不織布シート区の方が高く推移したことから土壤水分は不織布シート区の方が高いことが認められた。

測定結果から、不織布シートを被覆することにより、裸地に比べて夏季の地温上昇抑制及び乾燥抑制に効果のあることが認められた⁴。

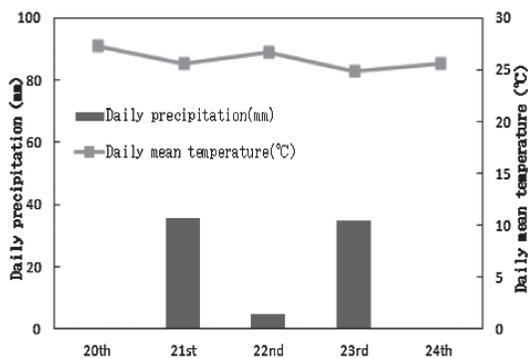


Fig. 9 Daily precipitation and daily mean temperature

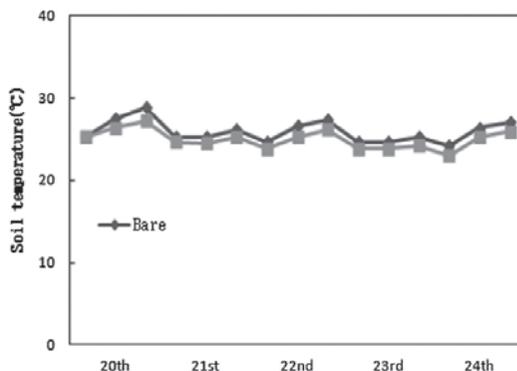


Fig. 10 Time course of soil temperature at sixteen centimeters underground

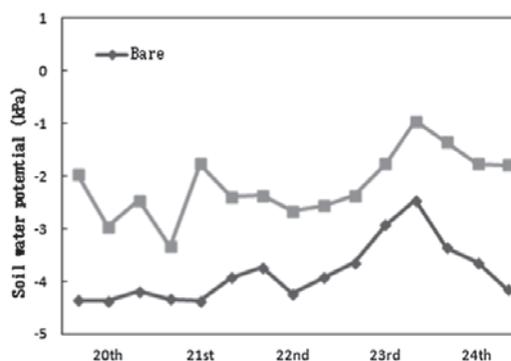


Fig. 11 Time course of soil water potential at twelve centimeters underground

5. 厳しい環境下での事例

5.1 広島県 温井ダム (水質保全)

1997年から工事の始った広島県加計町の温井ダムサイトにおける急傾斜岩盤(傾斜45~70°)の緑化を実施するに当って、「出来る限りコンクリート構造物が見えないように、また元の地山に近い状況まで緑化できないだろうか」の極めて難しい要望にこたえるため、マサ土や基盤材をコンクリート法枠内に吹付けた後、不織布シートで法面を被覆するという工法を行った。

Fig.12の事例に示すように、施工3年後には要望通りの緑化が完成され、不織布シートの緑化に対する効果が認められた。

また、緑化試験区からの流出水を降雨時にサンプリングし、全窒素、全リンなどの土壤養分の流出およびpH、EC、濁土、全窒素、全リン、DOCなどを調査した。土壤中の水分を抽出器で抜き取った土壤溶液と、土壤中を浸透し試験区の排水口から流出してくる浸透水、法面試験区上流側の表面を流出する漂流水について、1997年~



Fig. 12 Appearance after construction with both SP and MF type sheets in Nukui dam site (Hiroshima Pref.)

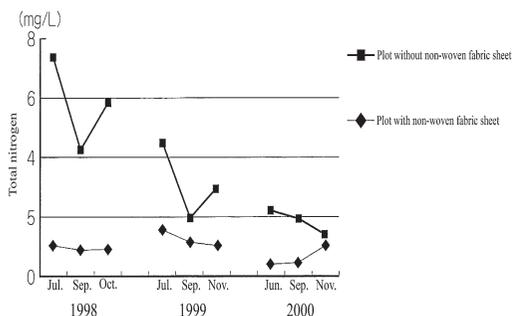


Fig. 13 Time course of total nitrogen in soil solution flown out from slope

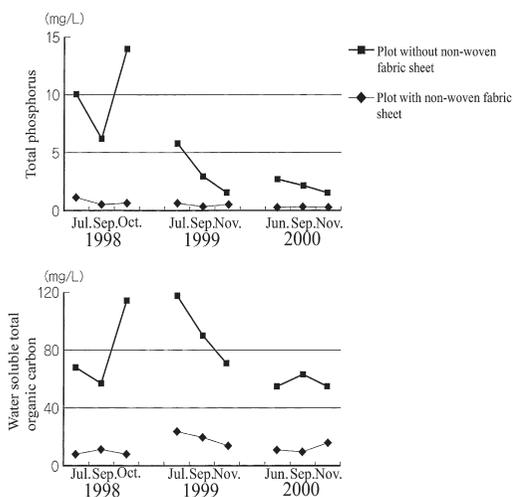


Fig. 14 Time course of total phosphorus and water soluble total organic carbon in soil solution flown out from slope

2000年の間、毎年6~11月にかけ、降雨時に3~5回行った。

その結果、Figs.13, 14に示すように、浸透水の全窒素、全リン、水溶性全有機炭素の経時変化は、不織布シート被覆区において流出が極めて低かった。このように不織布シートの有無が全窒素および全リンの流出に大きな影響を与え、不織布シートが養分流出防止に効果的であることがわかった⁵。

5.2 山口県 長野山 (土づくり)

1990年12月に山口県鹿野町長野山(標高1,015m)で積雪融解時の斜面安定保護のために不織布シートを敷設した。Fig.15の事例写真が示す通り、10年目では植生の遷移が進み、ヤシヤブシ、ヤマツツジ、リョウブなど木本主体の群落が形成されていた。

また、バイオマス炭素、バイオマス窒素、糸状菌などの微生物量の調査を行ったところ、Fig.16に示す通り、不織布シートの敷設区において、微生物量が多くなっていった。この結果からも不織布シートの被覆効果はその土壌の肥沃化に効果があると認められた。



Fig. 15 Appearance after construction with MF type sheet in Mt. Nagano (Yamaguchi Pref.)

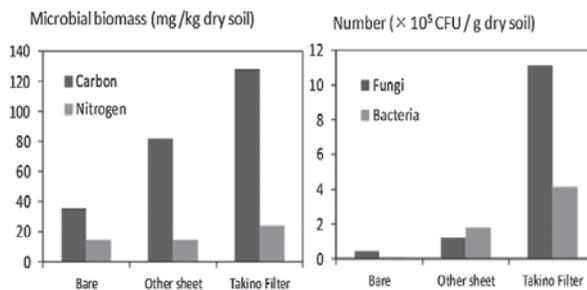
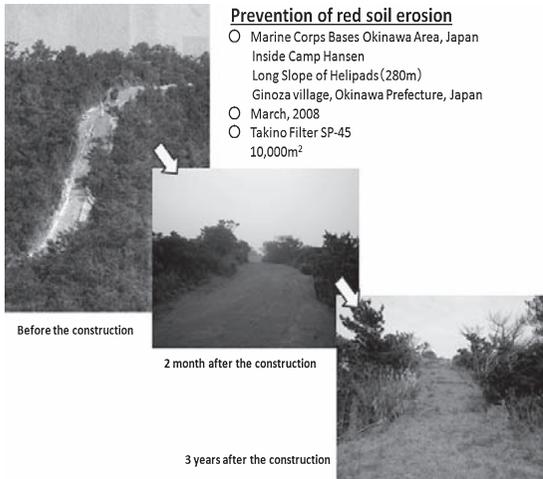


Fig. 16 Effect of coverage with non-woven fabric sheet of Takino filter on soil microorganisms in the 10th year after construction in Mt. Nagano (Yamaguchi Pref.)



Prevention of red soil erosion
 ○ Marine Corps Bases Okinawa Area, Japan
 Inside Camp Hansen
 Long Slope of Helipads(280m)
 Ginoza village, Okinawa Prefecture, Japan
 ○ March, 2008
 ○ Takino Filter SP-45
 10,000m²

Fig. 17 Appearance after construction with SP type sheet along long slope of helipads of Marine Corps Bases Okinawa Area, inside Camp Hansen (Okinawa Pref.)

5.3 沖縄県米軍基地（赤土防止）

沖縄県では土砂流出による海の汚濁が深刻な問題となり、1995年11月に赤土流出防止条例が施行された、この条例では、海に流出が許される濁度が200ppmと定められている。

2008年3月、宜野座村の在沖米軍基地キャンプハンセン内のヘリパット長大法面（280m）において、裸地斜面からの赤土流出防止を目的として不織布シートを敷設した。

Fig. 17の写真事例の通り、緑化が完成され、沖縄県特有の雨滴強度の強い降雨でも赤土の流出を防止することが認められた。

6. 結 言

不織布シートを上市して20年以上が経過した。土壌を

保全するという考えの新工法の業績は依然として遅々として進まず、従来工法が多用されているのが実状である。報告者らは2008年に従来工法よりも当工法の方が、技術の確立に対する成立性、従来工法より優れている優位性、工法の高い安定性、幅広い現場への適用性、に優れるという国土交通省のNETIS-Vを取得し、認可されてからも普及のスピードは鈍いのが現実である。その要因は土工指針の基準が単に緑化を主体としたもので、土壌保全（侵食防止）的視点が無いことにある検査も初期の表面緑化の段階で評価されることに起因し、指針・検査の見直しが必要と考えられる。

また、日本の財政は多額の赤字国債を抱え沈没寸前にある。従って、手直しの必要な従来工法からの脱却や外来生物法規制の強化に伴う在来種による緑化が可能な工法を政策として打出すことは加急の要件である。

法面面積からの土砂の流出、肥料分の流出が河川・ダム・海域の環境破壊に甚大な影響を与えていることを考えると日本の国土保全に有効な新工法は速やかな評価と見直しが必要と考えられる。

References

1. T.Marumoto, T.Fujiwara, T.Tsunemura, K.Tsunemori, K.Yamamoto, K.Okinaga: Shizensaigai to Chikyu-kankyoundai-Kouen Ronbunshu, pp. 16-24 (1990)
2. H.Fujiwara: Takino Filter Kyoudou- Kenkyu Houkokusyo, pp. 1-6(1993)
3. A.Muroshige: Takino Filter Kyoudou-Kenkyu Houkokusyo, pp. 1-8(2004)
4. N.Kohno, I.Sakurai, T.Marumoto: Soil Microorganisms, pp. 31-40(2000)
5. T.Marumoto, K.Kono: *Chiiki Seitaikei eno Kaiki*, Bun-ichi Sogo Syuppan (Tokyo), pp. 1-159 (2003)

膜による二酸化炭素分離¹

熊切 泉・田中 一宏・喜多 英敏^{2*}

Membrane separation process for carbon capture

Izumi KUMAKIRI², Kazuhiro TANAKA² and Hidetoshi KITA²

²Environmental Science and Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Abstract

Various process configurations have been designed to reduce the carbon dioxide (CO₂) emission from fossil fuel based power plants. One of the key developments to realize the process is CO₂ separation from gas mixtures. Among various separation processes, the membrane separation process has a potential to be energy efficient and compact in size. Inorganic membranes can be operated under high temperature and high pressure, enabling the application of the membrane process to water gas shift reactions, natural gas sweetening and other processes. A few examples of inorganic membranes and their typical CO₂ separation properties are explained in this paper.

Key Words: Carbon dioxide separation, Membrane separation, Zeolite, Carbon, Dual-phase

1. 諸 言

今日、エネルギー需要の85%程度が、化石燃料の燃焼により得られている¹。将来的には再生可能なエネルギーへの移行が望まれるが、化石燃料への依存は依然として続くと考えられる。化石燃料の燃焼の際に発生する二酸化炭素は、地球温暖化の原因の一つとみなされており、二酸化炭素を大気中へ放出せず分離・隔離することや、化成品製造などで有効利用することが求められている。

化石燃料発電所において二酸化炭素を分離するプロセスは、Fig.1に示したように主として3種類に分類できる。燃焼後ガスからの二酸化炭素分離(Fig.1-a)は、一般に100℃以下の低温で、大気圧程度の窒素を主体とする混合ガス中に含まれる5~30%の二酸化炭素除去を行う。

燃焼前における二酸化炭素の分離(Fig.1-b)では、化石燃料の合成ガス(CO+H₂)への転換に続く、水蒸気改質(CO+H₂O+CO₂+H₂)中に二酸化炭素を分離することが想定されている。水蒸気改質反応は平衡により制限されているので、反応生成物である二酸化炭素、または、水素を除くことで、より高い水素転化率を得ることができる。このようなプロセスの実現を目的として、水素を選択的に透過するパラジウム合金膜が検討されている(例えば、Table 1, CACHET2 プロジェクト)。これに対し、二酸化炭素を選択的に除くことができれば、水素、および、未転換の炭化水素を高圧ガス側に残せるので、より高いプロセス効率を得られる可能性がある²。この場合、200~400℃程度、20

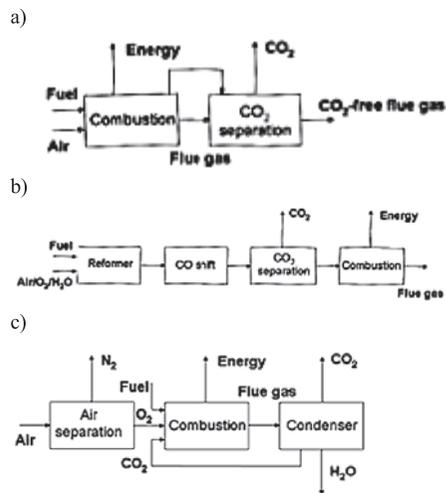


Fig. 1 Schematic diagram

- a) post-combustion CO₂ capture
- b) pre-combustion de-carbonization
- c) oxy-fuel process

~50 気圧程度の高温・高圧な水素・水蒸気・二酸化炭素等の混合気体からの二酸化炭素の選択的除去性能が要求される。

Oxy-fuel 燃焼(Fig.1-c)では、化石燃料を燃焼させる際に空気の代わりに酸素を用いる。燃焼後のガスは冷却され、冷却・凝縮により水を除いた後、リサイクルされる。降温を必要としない手法で二酸化炭素・水の分離ができれば、より効率の高いプロセスを構築できるかもしれない。

この他、より上流での分離のニーズには、例えば、天然

1 平成 24 年 11 月 15 日本会第 129 回例会において発表

2 山口大学大学院理工学研究科

平成 24 年 8 月 10 日受理

*izumi.k@yamaguchi-u.ac.jp

Table 1 Examples of CSS projects under FP7 framework program

Proj. name (abbreviation)	Budget (M [€])	Targets	Coordinator/Number of partners (countries)	Project period
DECARBit	15.5	Pre-combustion CO ₂ capture (zero-emission power plant) (sorbents, solvents, membranes)	SINTEF Energy Research (Norway) / 21 (5)	2008-2012
CAESAR	3.1	Sorption enhanced water gas shift process (sorbents)	ECN (Holland) / 5 (4)	2008-2011
iCAP	6	Post- CO ₂ capture (solvents, membranes)	NTNU (Norway) / 15 (11)	2010-2013
CESAR	6	Post- CO ₂ capture (solvents)	Delft (Holland) / 19 (9)	2008-2011
CACHET 2	5.2	Pre-combustion CO ₂ capture (H ₂ -premiabile membranes)	BP (UK) / 8(7)	2010-2012
DemoCLOCK	8.2	Pre-combustion CO ₂ capture (Packed bed Chemical Looping Combustion (CLC) in a large-scale power plants (500kW) (sorbents)	SINTEF (Norway) / 11 (7)	2011-2015

ガスに含まれる二酸化炭素や硫化水素などの酸性ガスの除去が挙げられる。ここでは、低温、高圧での、二酸化炭素(硫化水素)・メタン分離性能等が求められる。

二酸化炭素分離プロセスの設置コストは、プロセス全体の20~40%、エネルギー消費は5~19%と言われている³。実用化のためには、より低コスト、省エネルギーなプロセスの開発が必要である。

二酸化炭素分離には、吸収液、吸着材、深冷分離法や膜分離など様々な手法が検討されている。中でも、膜分離法は連続操作が可能な分離プロセスであり、省エネルギー、且つ、低コストでの二酸化炭素分離を実現できる可能性が高いとして期待されている⁴。

2. ヨーロッパでの二酸化炭素分離・隔離 (CCS)研究

二酸化炭素分離・隔離関連で、複数の大型のプロジェクトが世界各地で進行している。ヨーロッパで行われているプロジェクトの一例を Table 1 に示す。二酸化炭素分離コストのターゲット値は、15 ユーロ/トンである。

例えば、DECARBit プロジェクトは、火力発電所でのゼロエミッションを 2020 年までに実現すること目的として、燃焼前の二酸化炭素分離技術の開発を行っている。このプロジェクトの下、分離膜、吸着材、吸収剤等の開発、プロセス比較が行われている。加えて、プロジェクト期間内に、パイロット試験が予定されている。iCAP プロジェクトでは、燃焼後排ガスからの二酸化炭素分離を目的として、膜や吸収液の開発が行われている。CACHET2 プロジェクトでは

水蒸気改質反応場から水素をパラジウム膜により除く技術のスケールアップが行われている。このように、膜分離は次世代の技術として、高く評価され、盛んな開発研究が行われている。

3. 高温での二酸化炭素分離を目的とした無機緻密膜

燃焼前における二酸化炭素の分離(Fig.1-b)には、高温(>200°C)条件下で小さい分子である水素を通さず、二酸化炭素を選択的に透過する特異な性能が要求される。この用途では、従来の高分子膜は使用できない。新規な膜として、熔融炭酸塩と導電性物質からなる Dual-Phase 膜が検討されている^{5,6}。

分離透過機構の概略図を Fig. 2 に示す。二酸化炭素は炭酸イオンとなり、熔融炭酸塩中を透過する。一方、水素やその他ガスの熔融炭酸塩への溶解度は低く、殆ど膜を透過しない。従って、ピンホールのない膜を作製すれば、20% の CO₂ を含むガスを、約 99% に濃縮(二酸化炭素・水素選択性が 500 以上) することができる。

4. 低~中温での二酸化炭素分離を目的とした無機多孔質膜

マイクロ細孔(~2nm 程度の細孔)を有する無機膜として、炭素膜、ゼオライト膜、シリカ膜などが研究されている。これらの内、ゼオライト膜、および膜モジュールが市販され、脱水プラントなどで従来の蒸留塔の代替技術として実用化されている⁷。一方、ガス分離プロセスでの無機多孔質膜の実用化は今後の課題である。

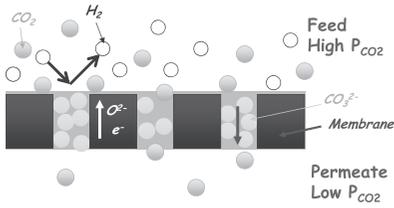
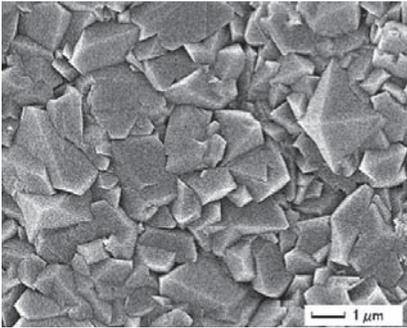
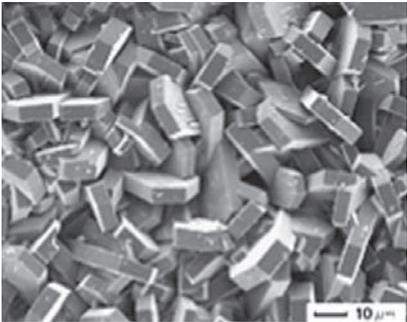


Fig.2 Schematic image of CO₂ selective permeation through a dual-phase membrane

a)



b)



c)

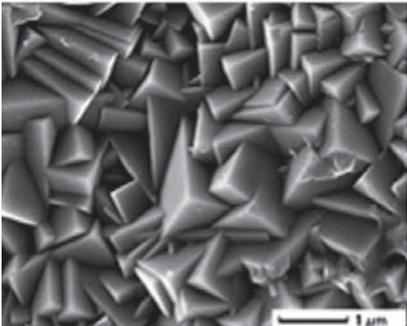


Fig. 3 Surface SEM views of zeolite membranes (A:FAU, B:MFI, C:LTA) formed on porous α -alumina supports

ゼオライトは、ナノメートルオーダーの規則正しい細孔を有する結晶であり、膜にすることで、結晶の持つ固有なナノ細孔による分子篩が期待できる。加えて、二酸化炭素吸着材として利用されているように、特異な吸着能による分離も発現する。

ゼオライト膜は一般に、多孔質支持体の上に、数 μm 程度の厚さのフィルムとして合成される。多孔質 α -アルミナ基材上に水熱合成で製膜したゼオライト膜の一例を Fig.3 に示す。結晶の形状はゼオライトの種類により異なるが、いずれの場合でも、ゼオライトの多結晶体が基材上に緻密な層を形成している様子がわかる。

Fig.4 にゼオライト膜を二酸化炭素・水素分離に応用した例を示す。低温では吸着能が高く、ゼオライト細孔は吸着した二酸化炭素で閉塞される。この為、水素は殆ど膜を透過せず、二酸化炭素が選択的に膜を透過する。一方、温度を上げると吸着選択性が下がり、透過機構が分子篩に移行するため、水素の透過量が大きくなる。同様の傾向が二酸化炭素・窒素分離でも見られる。

Fig.5 には分子篩の一例として、炭素膜による単成分ガス透過試験の結果を示す⁸。炭素膜は、未利用のバイオマス資源であるハンノキタールを前駆体とし、焼成温度を $400\sim 700^\circ\text{C}$ で変えて合成した。焼成温度によらず、気体分子径の増加と共に、気体の透過速度が大きく減少する分子篩能を示した。焼成温度の増加に伴い、気体分離性は、二酸化炭素/窒素分離性で $27\sim 39$ 、水素/メタン分離性で $72\sim 380$ 、酸素/窒素分離性で $5\sim 10$ へと増加し、膜が緻密化していることがわかる。このように、分子篩膜では気体分子の大きさに差がある場合、例えば、水素/炭化水素や、二酸化炭素/メタン分離などで高い選択性が得られると期待できる。

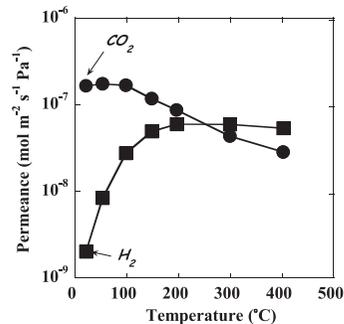


Fig.4 CO₂/H₂ separation with a zeolite membrane (feed gas: 1:1 mixture, 2bar)

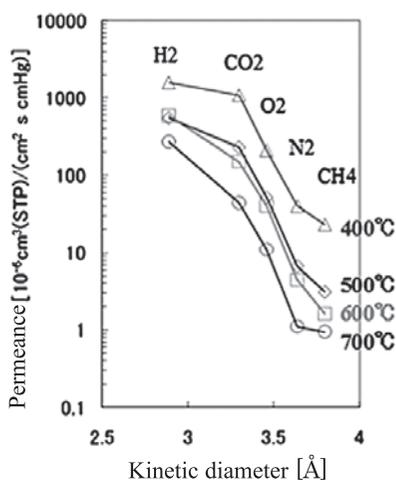


Fig. 5 Gas permeation through carbon molecular sieve membranes (35 °C, 1bar feed pressure)⁸

5. 結 言

膜分離プロセスは、グリーンプロセスに貢献できる新しい技術として期待されている。膜性能の向上（より高い選択性や透過性）に加えて、長時間の安定性やコストの低減

など、実用化にはクリアすべき課題があり、様々なプロジェクトを通して研究開発が進んでいる。新規な膜の開発も盛んに行われている。例えば、400～600°C程度の高温で二酸化炭素を選択的に透過できる Dual-Phase 膜や、分子篩能を有する無機多孔質膜などの新しい膜は、従来の高分子膜を用いることができない、様々な分野での応用が期待できる。

References

1. J. Davison: *Energy*, **32**, 1163-1176 (2007)
2. K. Kaggerud *et al.*: International Conference on Greenhouse Gas Technologies (GHGT-7), Vancouver, Canada (2004)
3. E.S. Rubin, C. Chen and A.B. Rao: *Energy Policy*, **35**, 4444 (2007)
4. T.C. Merkel, *et al.*: *J. Membr. Sci.*, **359**, 126-139 (2010)
5. T. Yamaguchi *et al.*: *J. Membr. Sci.*, **292** (1-2), 16-21 (2007)
6. S.J. Chung *et al.*: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44** (21), 7999-8006 (2005)
7. I. Kumakiri and H. Kita: *Catalysts and Catalysis*, **54**(1), 27-33 (2012)
8. H. Kita: *Wood Carbonization Research*, **5**, 51-56 (2009)

特 別
講 演

セメント資源化のための都市ごみ焼却灰の前処理¹

野島 春紀²・城 安市²・横田 守久³・末永 文男^{4*}

Pretreatment of incinerator ash for recycling as cement raw materials

Haruki NOJIMA², Yasuichi JOE², Morihisa YOKOTA³ and Fumio SUENAGA⁴

²Recycling&Environment Promotion Dept., Cement Business Div., Tokuyama Corporation

³Ube Industries, Ltd.

⁴Yamaguchi Eco Tech Corporation

Abstract

We have been utilizing city garbage incineration ashes as cement raw materials for ten years. In this study, we report the outline of the treatment process, the problems which occurred past ten years and the solutions we clarified. The prediction of general wastes in Yamaguchi Prefecture is shown, additionally.

Key words: Dioxin, Fly ash, Bottom ash, Stoker furnace, Fluidized bed furnace

1. はじめに

山口エコテック(株)に於ける都市ごみ焼却灰の資源化(セメント原料化)事業は, “やまぐちエコタウン基本構想”に基づき計画検討され, 2001年5月に環境省・経産省より全国としては14番目のエコタウン事業の承認を得て建設され, 2002年4月に営業を開始した。

当初, この事業は山口県内全域から発生する約5万トンの都市ごみ焼却灰の処理を行う予定であったが, 熔融スラグ化による建設資材としての有効利用や, 埋立処分継続を選択する自治体があり, 予定量の約半分にあたる25,000トンの処理量でスタートした。2004年からは近隣の自治体より受入を開始し, 現在に至っている。

近年, 最終処分場の確保の難しさ, 熔融設備の老朽化, 熔融コスト高の問題等から焼却方法を見直す自治体が増えている。加えてリサイクル機運の広がり, 環境意識の高まりから山口エコテック方式でのセメント原料化の有効性が再び注目されている。

本稿では, 山口エコテックの施設の概要や運転状況に加え, 現在の運転課題および解決方法を記載する。

2. 施設の概要および運転状況

1 平成24年11月15日 本会第129回例会において発表

2 株式会社トクヤマ

3 宇部興産株式会社

4 山口エコテック株式会社

平成24年8月8日受理

*e-mail: info@y-eco.co.jp

2.1 施設の概要

前処理施設の処理能力および処理工程は以下の通りである。

(1)処理能力

①主灰 34,000 トン/年

②飛灰 16,000 トン/年

(2)処理工程

Fig. 1 に各施設の設備配置を示す。

処理工程は, Fig. 1 (次ページ参照) に示す i)主灰処理, ii)飛灰処理, iii)脱塩脱水処理, iv)排水処理の4工程からなり, それぞれの工程の機能および役割は以下の通りである。

i)主灰処理工程

受入→異物選別→湿式粉砕から構成されている。粉砕工程は, 縦型ボールミルによる湿式粉砕方式を採用しており, 粉砕後の平均粒子径を Fig. 2 に示す結果より約150

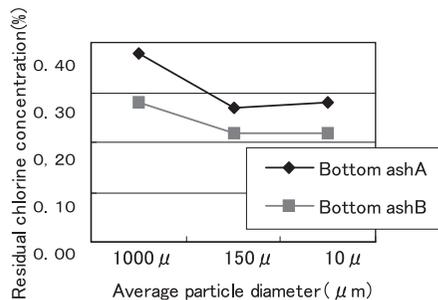


Fig. 2 Relationship between average particle size of ash and residual chlorine concentration

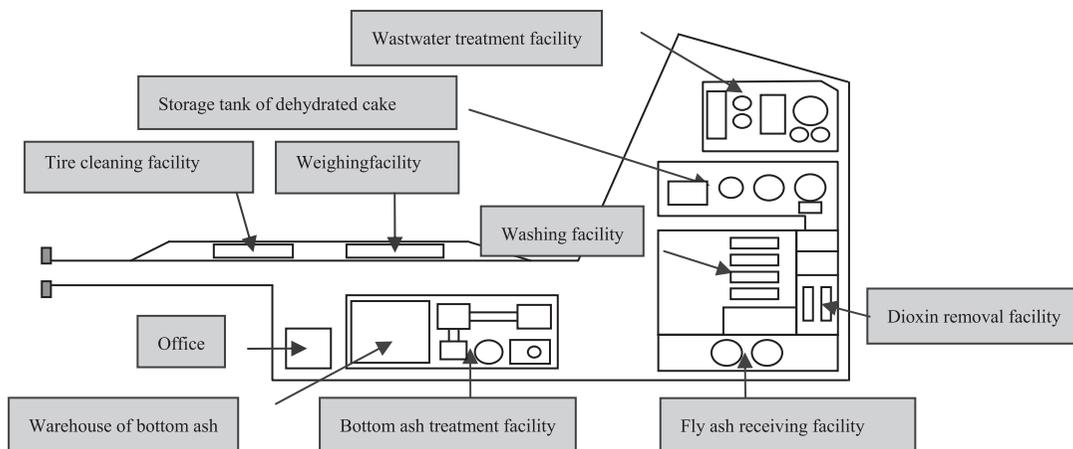


Fig.1 Layout of the facilities

μm 程度とし^{1,2}、次工程での脱塩効率を高めている。

ii) 飛灰処理

本工程では、飛灰中のダイオキシンを加熱脱塩素化分解している。Fig. 3 に加熱装置の構造を示す。焼却灰を還元雰囲気下 約 450℃で約 1 時間加熱することにより、ダイオキシンの 98%以上が分解される。また、この装置では水銀も同時に除去される。

iii) 脱塩脱水処理工程

i)および ii)の工程にて処理された焼却灰を一定の割合でスラリータンクに投入し攪拌洗浄した後、フィルタープレスにて脱水することにより脱塩し、含水率の低い脱水ケーキを製造。セメントメーカーへセメント原料として供給している。

iv) 排水処理工程

脱塩・脱水処理工程で排出されるろ過水は、無機系および高分子系凝集剤にて微量の重金属や懸濁物質を共沈させ、シックナーで凝集除去し、上澄水をサンドフィルターでろ過した後、COD、pH 等規制値内に調整後、海

Table 1 Property of dehydrated cake before treatment

	COD [mg/kg]	CL [%]	Hg [mg/kg]	Dioxin [ng-TEQ/kg]
Bottom ash	4~120	1~3	<0.2	<0.2
Fly ash	2~60	5~29	0.5~20	0.9~2.9

Table 2 Property of dehydrated cake after treatment

	COD [mg/kg]	CL [%]	Hg [mg/kg]	Dioxin [ng-TEQ/kg]
Cake	—	<0.5	<ND	<0.01

へ放流。

凝集除去した懸濁物質は、小型フィルタープレスにて脱水後、iii)の脱水ケーキと同様、セメントの原料としている。

2.2 焼却灰処理前後の性状

焼却灰処理前後および処理後の脱水ケーキの性状をそれぞれ Table 1, 2 に示す。

前処理の最大の目的である脱ダイオキシンおよび脱塩素が十分なされており、セメントメーカーの受入基準を満足している。

2.3 排水の性状

焼却灰処理工程の iv)に放流される排水の性状を Table 3 に示す。

運用開始から 10 年を経過したが、Table 3 に示す規制値を超過した事象は発生していない。

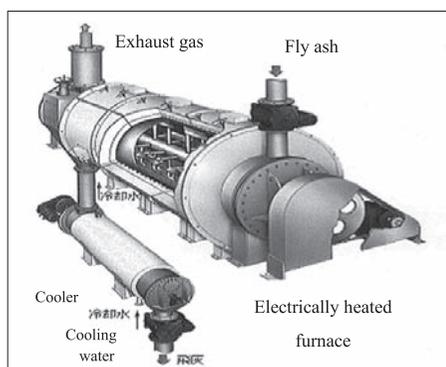


Fig. 3 Heating furnace dioxin removal

Table 3 Characterization of wastewater

	pH	COD [mg/L]	SS [mg/L]	Pb [mg/L]	Hg [mg/L]	Dxn [pg]
Regulation value	6.0~9.0	≤99.5	≤30	≤0.10	≤0.005	10
Waste water	7.5	17	<5	<0.1	ND	0.005

Table 4 Changes in de-dioxin rate

	De-dioxin rate [%]
Normal period	99.9≤
Unstable period	96~98

Table 5 Powder characteristic

	Stoker		Fluidized
Angle of Repose [°]	51	=	51
Angle of Fall [°]	28	=	27
Angle of reference [°]	23	=	24
Aerated Bulk Density [g/cc]	0.27	<	0.45
Packed Bulk Density [g/cc]	0.67	<	0.91
Compressibility [%]	59.7	>	50.5
Cohesiveness [%]	30.9	≤	32.6
Angle of Spatula [°]	66	=	66
Dispersibility [%]	51.9	>	37.7
Flowability index	34	=	33
Floodability index	78	>	70
Particle size [μm]	7.7	<	20.5

3. 運用開始からの問題点と解決策

3.1 問題点

2004年4月以降、稼働率向上のための県外の焼却灰受入を進め増量を図ってきた。しかし、増量の過程で一時的に飛灰処理工程のメインとなっているダイオキシンの分解率低下が確認された。その時の分析値をTable 4に示す。

運転状況を解析した結果、加熱分解炉内に供給される飛灰の流量が安定しないことから、加熱が不十分となっていることが想定され、その検証を行った。

3.2 検証結果

飛灰の流量の変動を詳細に検証するため、加熱分解炉内筒への温度センサー増設と加熱分解炉の伸縮を測定するセンサーを設置した。更に、飛灰の性状を確認した。

その結果、焼却炉の型式（ストーカー炉、流動床炉）によって飛灰の性状が異なり、サイロからの抽出量にバラツキが生じていることが確認された。

Table 5に型式の異なる焼却炉から発生する飛灰の粉体特性を示す。

焼却炉の型式による飛灰の特性としては、比重、圧縮度、分散度、噴流性指数からストーカー炉の飛灰は、流動床炉焼却灰に比べ、粒子が小さく締まり易いため、噴流性の高いことが確認できた。

この両者の特性の違いから供給量のバラツキが生じると推測された。

3.3 対策

前述の結果を基に、既設の2本のサイロをストーカー炉および流動床炉専用化すると共に、サイロからの抜き出し設備の改造、更に2基の加熱分解炉への定量供給を試みた。

この結果、温度のバラツキがなくなりダイオキシン分

※ホソカワミクロン社製パウダーテスターにて測定

解率が向上した。更に供給量が安定することにより、処理量の増加にも繋がった。改善後は、分解率99.9%以上の安定した運転稼働が継続されている。

4. おわりに

現在山口県としては、循環型社会形成推進基本計画の第2次計画を推進中であり、山口エコテック(株)として本計画に参画し、県として推進している一般廃棄物の①排出抑制、②リサイクル推進、③最終処分量の削減等の課題のうち、②および③に取り組むことを計画している。その結果、2年後にはFig. 4のような状況になるものと推察している。

最近の一般廃棄物焼却灰の動向は、焼却場の老朽化と広域化による新設、熔融スラグ化の経費増大による後飛灰溶融施設の停止、最終処分場確保の重要性が認識され、セメント原料化によるリサイクル利用が改めて認識されている。

弊社は、冒頭にも述べた通り事業化開始から11年目となっているが、環境面（排水、騒音、大気等）へのトラブルもなく、当初の処理能力近くの稼働を実現している。

	Landfill disposal
	Recycling
	Suppression of waste emissions

①	2008(Actual results)
②	2015(Prediction by Yamaguchi Pref.)
③	2015(Prediction by Yamaguchi Eco Tech co)
④	2015(The goal of Yamaguchi Pref.)

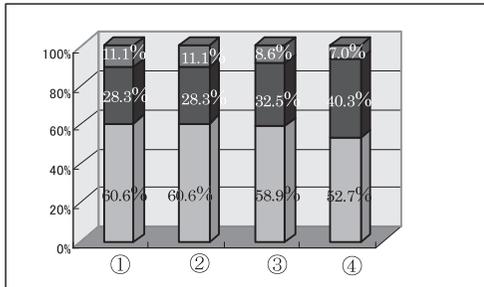


Fig.4 Situation of general waste in Yamaguchi Prefecture

今後も安全面、環境面に最大の配慮を行い、安定した焼却灰の資源化を推進し、山口県のリサイクル率向上や安定的な循環型社会形成の一躍を担いたいと考える。

なお、本稿を公開する機会をお与え頂きました浮田正夫山口大学名誉教授ならびに鈴木助教様に感謝申し上げます。

References

1. M. Shigeta, Y. Joe: *Gomi Shoukyaku no Suisen Datsuenso Tokusei* (Yamaguchi Pref.)(1999)
2. M. Shigeta: *Proceedings of Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, B10-3(1999)

エマルション油水界面を利用した機能性微粒子の開発¹

通阪 栄一^{2*}・平田 誠³・羽野 忠⁴

Preparation of functional microparticles with emulsified liquid membrane

Eiichi Torisaka^{2*}, Makoto Hirata³ and Tadashi Hano⁴

²Department of Environment Science and Engineering, Yamaguchi University

³Department of applied chemistry, Oita University

⁴Oita University

Abstract

Metal-silicate microcapsules were prepared by the emulsified liquid membrane method. The shell of the microcapsules was formed by a rapid inorganic precipitation reaction at the interface between the internal aqueous and oil phases. Since the rate-controlling step in the metal cation transport from the outer aqueous phase to the inner aqueous phase was the diffusion process of the metal cation-cation carrier complex through the oil phase, the acceleration of the complex transport was an important factor for the formation of the hollow structure. The rate of the complex transport could be controlled by adjusting the concentration of the cation carrier and surfactant in the oil phase and pH of the external aqueous phase.

Key words: Emulsion, Microcapsule, Interfacial reaction, Extraction

1. 諸 言

カプセルは容器を表す用語であるが、特に微小化した容器をマイクロカプセル、あるいはナノカプセルなどと呼ぶ^{1,2}。これらは直径が数 nm から数百 μm の大きさである。その主な役割は、内包物を一時的に保護し有効利用する、もしくは外部へ徐々に放出することである。さらに、液体や気体の物質を内包し、見かけ上は固体として挙動させる場合もある。マイクロカプセルの役割は極めて広く、日常生活に不可欠な材料として浸透している¹⁻⁶。

一般に、マイクロカプセルは有機高分子により調製される場合が多いが、有機質マイクロカプセルは熱や圧力、酸や有機溶媒に弱く耐久性が低いために用途が限られる。耐久、耐熱・耐溶媒性を要する場合は無機質マイクロカプセルの使用が効果的となる。ここでは、無機質マイクロカプセルの中で、筆者らが検討してきたエマルション油水界面を利用した中空の単核カプセルの調製法（乳化液膜法）⁷⁻¹¹について紹介する。

2. 乳化液膜法によるマイクロカプセルの調製

2.1 乳化液膜法

液膜の研究は、生体膜における巧妙な物質輸送機能を

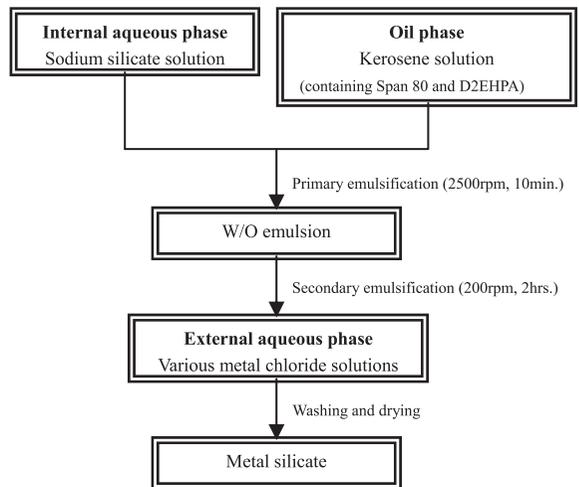


Fig. 1 Flowchart of preparation procedure for microcapsules

人工的に模倣し、高度分離技術として利用することを目的として行われてきた。液膜を利用した分離は、基本的には抽出操作とみなすことができるが、従来の抽出・逆抽出の二段階プロセスであったものを同時に行う画期的な技術として開発された。液膜中に輸送担体を組み込むことで、目的物質に対して高い選択性・濃縮性を持ち、加熱等の操作が必要なく攪拌のみで進行するため省エネルギーであることをも特徴としており、広範な物質の分離濃縮が検討された。筆者らは、液膜の中でも(W/O)Wエマルションで形成される乳化液膜に注目し、その金属輸送プロセスを無機カプセル調製へ応用した。乳化液膜法を利用した金属ケイ酸塩壁マイクロカプセルの調製法を Fig. 1 に示す。手順としては、まず内水相にケイ酸ナ

1 平成 24 年 11 月 15 日日本会第 129 回において発表

2 山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻

3 大分大学工学部応用化学科

4 大分大学

平成 24 年 8 月 23 日受理

*torisaka@yamaguchi-u.ac.jp

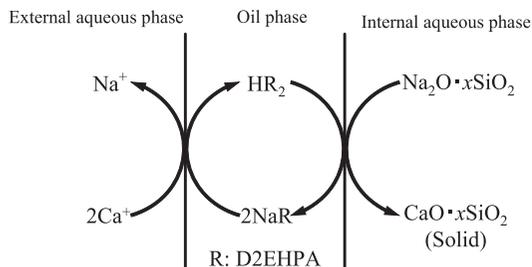


Fig. 2 Formation mechanism of metal silicate microcapsules

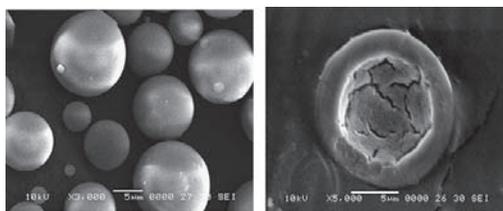


Fig. 3 SEM photograph of surface and cross section of calcium silicate microcapsules

Left: surface of capsules, Right: cross section of capsules

トリウム水溶液、油相にケロシン溶液（界面活性剤 Span80 , カチオン輸送担体 D2EHPA: di-2-ethylhexyl-phosphoric acid を含む）を用い、ホモジナイザーによって一次乳化し W/O エマルジョンを調製する。次に、生成したエマルジョンを外水相である各種金属塩水溶液中に投入し、攪拌することで(W/O)/W エマルジョンが形成される。この時、D2EHPA により外水相から内水相へ金属イオンが輸送され、内部油相界面近傍でケイ酸との沈殿反応を生じ、壁が形成される(Fig. 2)。この方法により調製したケイ酸カルシウムマイクロカプセルの表面と断面の SEM 写真を Fig. 3 に示す。得られる粒子は、きれいな球状中空カプセルであることが分かる。従来の界面反応法と比べ¹²、金属輸送担体を利用することにより短時間で効率的にカプセル形成が可能である点が、乳化液膜法の特徴である。

2.2 マイクロカプセルの調製条件

乳化液膜法により調製される粒子は、調製条件により形状が異なる。ここではケイ酸カルシウム壁マイクロカプセルを中心に調製条件の影響を示す。

(1)内外水相塩濃度の影響

ケイ酸カルシウムマイクロカプセルは、設定した塩濃度が高いほど反応が進行し厚い壁が形成される。塩濃度を下げすぎると反応が十分に進行しないために不定形物が多数形成し、一方で塩濃度が高すぎる場合はエマルジョンが不安定となり解乳化を引き起こす。このために適切な内外水相の濃度設定が必要となる。

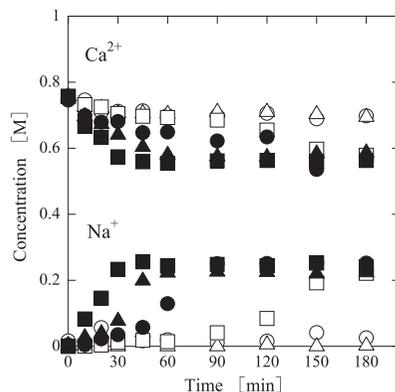


Fig. 4 Time course of metal concentrations in external aqueous phase for different D2EHPA concentrations

(○) 0wt%, (△) 0.1wt%, (□) 0.2wt%
(●) 0.3wt%, (▲) 0.4wt%, (■) 0.5wt%

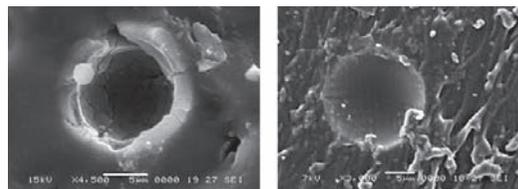


Fig. 5 SEM photographs of cross sections of microcapsules for different D2EHPA concentrations

Left: 0.4wt%, Right: 0.2wt%

(2)輸送担体濃度の影響

金属輸送担体は、乳化液膜法におけるカプセル壁形成に必要な不可欠なものである。乳化液膜法によるカプセル壁形成は、輸送担体による急速なカルシウム輸送により油水界面近傍のケイ酸カルシウム濃度が急激に上昇し、沈殿することにより起こる(Fig. 4)。輸送担体が少ない場合は、金属輸送速度が低下し沈殿反応が内水相全体で進行するため、内部が充填された粒子の割合が高くなる(Fig. 5)。

(3)界面活性剤濃度の影響

乳化液膜法による調製において、W/O エマルジョンの安定性を維持することが球状粒子を得るために最も重要なことである。このために界面活性剤の添加が必要となるが、界面活性剤濃度が高くなると油相中の粘度が上昇して金属輸送を妨げ、カプセル生成が遅くとなることが判明している(Fig. 6)。界面活性剤は必要最小限の量を添加することが望ましい。

(4)外水相 pH の影響

外水相からエマルジョン中の油相への金属抽出は輸送担体 D2EHPA との錯形成により行われるが、錯体形成は

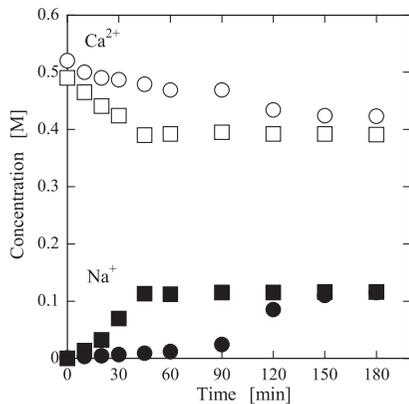


Fig. 6 Time course of metal concentrations in external aqueous phase for different Span 80 concentrations
Span 80 concentrations: (□ ■) 2.0wt%, (○ ●) 5.0wt%

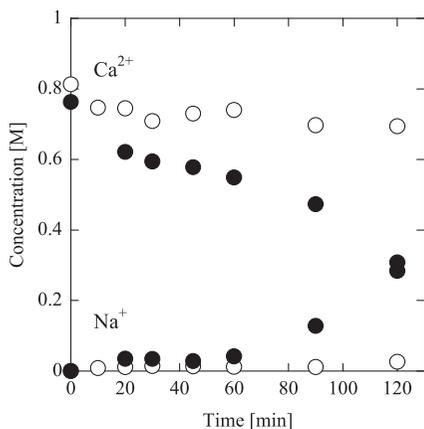


Fig. 7 Time course of metal concentrations in external aqueous phase for different pHs.
(○) pH 5, (●) pH 11

常に水相中の H^+ との競争反応となる。そのため、外水相中の pH が高い場合には金属抽出量が多くなり、金属輸送速度が上昇する (Fig. 7)。pH を高く調整することで効率的にカプセルが形成されることが確認されている。

(5) マイクロカプセル生成メカニズム

W/O 水滴内におけるイオン交換は、粒子内部構造 (中空もしくは充填) を決定する重要な反応過程である。そこで、乳化液膜抽出における反応モデルを参考にカプセル生成機構を検討した (Fig. 2)。油相に添加する輸送担体の濃度を増加させると、金属イオン交換速度が上昇し抽出量が増加するとともに、油相中の金属輸送が迅速に行われる。エマルション安定化のために添加する界面活性

Table 1 Particle size and shell thickness of various metal silicate microcapsules

(Values are mean)

Metal	Concentration [M]	Diameter [μm]	Shell thickness [μm]	Formation condition
Mg	0.75	8.8	1.3	+
Ca		12	1.3	+++
Sr		13	1.6	+++
Ba		7.1	0.8	++
Mn	0.75	-	-	-
	2.0	22	3.4	+++
Co	0.75	11	-	+
	2.0	28	4.3	+++
Ni	0.75	-	-	-
	2.0	31	3.9	++

Formation condition

+++: almost all particles are spherical

++: proportion of spherical particles is high

+: proportion of spherical particles is low

-: few spherical particles are present

剤は必要量で十分であり、過剰に加えると粘度が増して輸送速度が遅くなる。これらのことから、液膜相 (油相) における金属イオン輸送担体錯体の拡散過程がカプセル生成における律速段階であると考えられる。

2.3 乳化液膜法により調製した種々の無機カプセル

(1) 様々な金属ケイ酸塩壁マイクロカプセル⁸

各種金属塩を用いて調製したカプセルの生成状態を Table 1 に示す。いずれの金属においてもカプセル形成は可能であるが、金属種によっては内部が充填しやすいものがあつた。また、遷移金属を用いた場合は、アルカリ土類金属に比べ内外水相塩濃度を高く設定して反応量を増加させることにより、中空カプセルが形成されることが明らかとなった。調製条件の違いは粒子の形状に大きく影響するため、個々の金属種に適した条件設定が必要となる。

(2) 複合金属ケイ酸塩壁マイクロカプセルの調製¹⁰

機能性を高めることを目的として、良好にマイクロカプセルを調製することが可能であつた Ca と Mn を外水相に用いて、壁材が複合金属ケイ酸塩からなるマイクロカプセルの調製を試みた。マイクロカプセルの生成は可能であつたが、単一金属ケイ酸塩壁マイクロカプセルに比べ、表面および内面の粗さが目立った。なお、反応中の両金属イオン濃度の変化は大きく異なっており、壁の組

成も様ではなく分布を持つものと考えられる。

(3)炭酸カルシウム球状微粒子の調製

現在、炭酸カルシウムは増粘剤、補強剤、顔料等に幅広く使用されており、今後さらに利用分野が拡大すると思われる。粉体材料としての炭酸カルシウムには、分散性と流動性の向上が要求される。そこで、これらの要求を満たすような粒子径および形状が均一な炭酸カルシウム球状微粒子を、内水相に炭酸ナトリウム、外水相に塩化カルシウムを用いて乳化液膜法により調製した。炭酸塩ではケイ酸塩で見られる強固な壁からなるカプセルの形成は困難であったが、適切な塩濃度、輸送担体濃度、界面活性剤濃度を設定することにより、分散性の良い球状微粒子を得ることが可能であった。

3. 無機質マイクロカプセルの連続生産

乳化液膜法による無機カプセル調製では W/O/W エマルジョンを使用し、外水相中の金属イオンを油相へ抽出、そして内水相へ逆抽出させて無機沈殿反応を引き起こす。この方法により効果的にカプセルを形成することができるが、溶媒の分離が困難な 3 相系での反応ではカプセルの連続生産は困難であった。そこで、前述した金属イオンの油相への抽出をバルク層での液液抽出であらかじめ行い、その後分離した油相とケイ酸ナトリウムを含む W/O エマルジョンを混合することでカプセル調製を行った。この一連の反応は常に 2 相系で行われるため、反応溶媒の分離・再利用が容易であり、また連続的にカプセル調製が可能であることが確認された。

4. 結 言

無機質カプセルは有機質カプセルにない多くの特徴を有しており、今後もますます研究開発が進むであろう。

筆者らは、乳化液膜法を利用して、種々の金属ケイ酸塩からなるマイクロカプセルの調製を試みた^{23,24}。この手法は、多種にわたる無機塩に対して、調製条件を適宜変化させれば単核マイクロカプセルを容易に生成できる。常温下で攪拌するだけで無機質カプセルを効率的に生産できる乳化液膜法は実用的な製造法であり、今後の機能性材料開発への応用が期待される。

References

1. K.I. Drager and C. Taylor, *Food Hydrocolloids*, **25**, pp. 251-256(2011)
2. Q. Zhao and B. Li, *Nanomedicine*, **4**, pp. 302-310(2008)
3. Y. Liu, X. Feng, D. Bao, K. Li and M. Bao, *J. Mol. Catal.*, **323**, pp. 16-22(2010)
4. S.R. Jones, B.D. Grey, K.K. Mistry and P.G. Wildgust, *J. Microencapsulation*, **26**, pp. 325-333(2009)
5. T. Takei, M. Yoshida, Y. Hatate, K. Shiomori and S. Kiyoyama, *J. Biosci. Bioeng.*, **106**, pp. 268-272(2008)
6. T. Takei, M. Yoshida, N. Hayashi, C. Hatanaka, E. Toorisaka and Y. Hatate, *ITE-IBA Lett. Batt. New Tech. Med.*, **1**, pp. 60-64(2008)
7. I. Morishige, M. Hirata and T. Hano, *Journal of Ion Exchange*, **14**, pp. 365-368(2003)
8. I. Morishige, E. Toorisaka, M. Hirata, T. Ohtake and T. Hano, *J. Microencapsulation*, **22**, pp. 291-301(2005)
9. E. Toorisaka, I. Morishige, M. Hirata, T. Hano, *ITE-IBA Lett. Batt. New Tech. Med.*, **3(4)**, pp. 36-40(2010)
10. E. Toorisaka, I. Morishige, M. Hirata, T. Hano, *ITE-IBA Lett. Batt. New Tech. Med.*, **3(4)**, pp. 46-52(2010)
11. E. Toorisaka, I. Morishige, M. Hirata, T. Hano, *Funtai to Kogyo*, **37(6)**, pp. 53-60(2005)
12. Y. Nakahara, M. Mizuguchi and K. Miyata, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, pp. 401-407(1979)

二価鉄が地球を救う¹

杉本 幹生^{2*}

Ferrous ions save the world

Mikio SUGIMOTO²

² Move Laboratory

Abstract

Ferrous ion is a one of the essential minerals to enhance reproduction of photo-planktons existing at the bottom of the food chain. Therefore, the development of a cost-effective, easy maintenance and longstanding technology to effectively provide ferrous ions into the aquatic environment leads to the enhancement of reproduction of photo-planktons which brings many benefits to ecosystems including carbon dioxide fixing, water purification, and diversity of creatures. In this report, various technologies we developed to easily provide ferrous ions into the aquatic environment are introduced with the previous successful experiences.

Key words: Spent head pad, Ferrous ion, Photo-plankton, Food chain, Water purification

1. 結 言¹

1.1 大海原による二酸化炭素の吸収、地球温暖化の抑制

二酸化炭素(CO₂)による地球温暖化問題を解決するためには、CO₂を悪者扱いするのではなく、有益な無限資源としてとらえ、有効利用を図る方が自然であり無理がありません(もちろん排出量を削減する努力は必要です)。植物や植物プランクトンなどクロロフィルを有するものは、CO₂と水と太陽光で光合成を行い、糖でんぷんと酸素を作り出しています。糖でんぷんは動物、植物を育てる栄養となり、酸素は水中や大気に供給され、呼吸に、そして大気の浄化に寄与すると同時に、オゾン層の修復にもつながります。森や林などの木々ばかりでなく、地球のあらゆる場所で海、川など水のある所ならどこでも誰でも参加、貢献できる地球温暖化阻止の方法があります。

それは、広い海の「みどり」に注目することから始まります。大海原がCO₂を吸収し、溶存してくれるフィールドであり、無限の広がりがある自然の器で、溶存したCO₂が水中の生き物や植物で消費、吸収されたり、サンゴ殻・貝殻などの炭酸カルシウムやその他の形で固定化されてば、どんどんCO₂を受容してくれます。その上、水中の食物連鎖のエサや栄養に変換してしまうという発想です。これは、CO₂を地中層に閉じ込めたり、深海層にメタンハイドレードのような形態で沈めておく人工的、

¹ 平成 24 年 11 月 15 日 本会第 129 回例会において発表

² 無有産(ムーブ)研究所

平成 24 年 7 月 7 日受理

*e-mail: Fe.Sugimoto@gmail.com

人造的な方法とはまったく違う、自然による消費、消化です。

1.2 自然界には二価鉄イオンが不足している? 実験から学ぶ二価鉄イオンの重要性

まず、私達の日常生活の中で、理由も知らないまま活きている英知の例をいくつか挙げてみましょう。これらの例から分かるように、自然界では鉄イオンが不足しており、私達一人一人がほんの少し二価鉄イオンを供給してあげるだけで自然は元気になるのです。そして、光合成の活性化に始まり、豊かな海の形成、更にはサンゴ殻・貝殻によるCO₂の固定化につながります。

- 太平洋戦争末期、空襲を受けた宇部市の瀬戸内海沖には、かつて多くの不発弾が眠っていた。不発弾の近辺には海藻が茂り好漁業になっていた。
- 毎日包丁を研ぐ職業「魚屋」「寿司屋」「料亭」などの排水溝はドブ臭くない。
- 農業では鎌を研いだり、鋤・鍬で田を耕すが、今では耕運機で田畑を掘り起し、その刃の摩耗が鉄イオンの供給につながる。
- 以前は農家は赤土を田畑に客土することで鉄分やその他のミネラルの補給をした。
- 古い鉄橋の下ではシジミ貝がよく獲れる。鉄イオンが豊富な川にはヘドロが蓄積していない。エンジンを外さないままの沈船漁礁や自然石漁礁は、コンクリートなど人工漁礁とは比較にならないほど優れた魚のゆりかごをつくる。

それではなぜ、自然界では二価鉄イオンが不足するよ

鉄炭団子からの二価鉄イオンの継続的放出 水中の過剰栄養塩の固定化

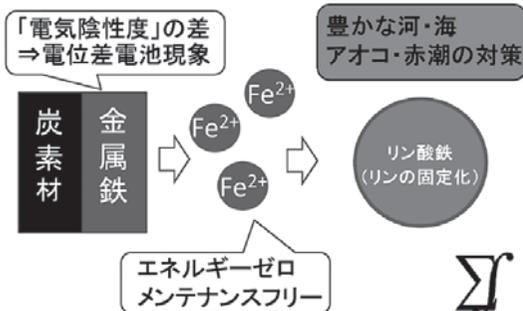


Fig.1 Continuous release of ferrous ions and fixing of excessive nutrients in the water²⁾

うになってしまったのでしょうか？自然の大循環の中で山に森や林がなくなれば、水も枯れ、生き物がいなくなるのは当然です。それ以前に、山で作られ、海への重要な贈り物の栄養、腐食酸鉄という安定した鉄成分を含むミネラルの供給が止まり、循環や連鎖が断ち切られてしまいます。山林の荒廃、針葉樹の植林化、竹林の繁殖、ダムなどのせき止め、水域と陸地との分断。宅地やゴルフ場などの土地開発により山から海への贈り物となる自然の腐食物質の栄養ミネラルが届かなくなりました。同時に、人工の生活排水、産業排水（農業肥料、農薬、動物汚水）、工業排水や化学物質の排出が増えて自然のバランスが崩れ、赤潮、アオコ、磯焼けなど目に見える弊害が発生しています。サンゴや貝、エビなどの甲殻類の浮遊幼生、魚類の稚魚、水草の種子、藻の胞子などたくさんの動植物が、繁殖や定着の場所を求めて、漂い、そしてさまよっています。

2. 二価鉄イオンの簡易供給方法

“供給が減少している生態系にとっての必須ミネラルである二価鉄イオンを「ほんのわずかでいいので供給のお手伝いをする」ことで植物プランクトン界を含む生態系全体のバランスをアップさせることができる”

この仮説を実践すべく、当研究所では様々な二価鉄イオンの簡易供給方法を提案してきました。ここではその一部を紹介します。

2.1 使い捨てカイロ

使用後のカイロの中身は固まっており、この固定化した中身は「鉄粉」と「活性炭」つまり Fe/C が密着した状態の鉄炭団子です。この鉄粉は、その表面は酸化してい

ても芯部はわずかながら未酸化の鉄が残っているので、この鉄炭団子を海水や淡水の水中に置くと水が電解媒体となり、電位差による電池が形成します(Fig. 1)。そして、鉄から炭素に電子が流れることで鉄が酸化され、二価鉄イオン Fe²⁺が水中に溶け出すのです。水中に溶け出した Fe²⁺は植物プランクトンによる光合成を活性化するのはもちろん、富栄養化の原因となっているリンと難溶解性の塩を形成することでリンを固定化することで富栄養化の防止にも役立ちます。さらに、活性炭による水質の浄化も期待できます。

実際の使い捨てカイロの使い方はとてもシンプルです。荒い網目の袋に使用済みカイロを沢山詰めて縛り、水の流れのある河川やドブ川につけておくと6ヶ月くらいすると貝や蟹や藻など底棲生物が活性化します。ヘドロや磯焼けの海水域であれば、地域により差異はありますが、3ヶ月が目安です。淡水で使用した場合は、使い終わった後にカイロの中身を全て取り出し、肥料としてプランター・田・畑などの土に混ぜて戻せば、活性炭の細孔で適度にバクテリアが繁殖し、肥料効果を高めることができます。

使い捨てカイロを用いた環境浄化は、これまでに新潟県粟島浦村近海や島根県六日市市吉賀町(Fig. 2)など様々な場所で実践され、素晴らしい成果をあげています。

2.2 鉄炭ダンゴ

使用後のカイロに含まれる鉄粉は既に大部分が酸化され、二価鉄イオンを放出する能力はあまり高くありません。そこで、より効率的に二価鉄イオンを放出させることを目的として考え出されたのが鉄炭ダンゴです(Fig. 3)。

鉄炭ダンゴが二価鉄イオンを放出する原理は使い捨てカイロと同じです。炭は、野や山の荒廃の原因となっている間伐材や竹を活用して作られます。また、鉄は町工場から出る鉄の切削切り粉を用品です。これらの炭と鉄を密着固定化することで、自然に優しい鉄炭ダンゴが出



Fig.2 Application of spent head pads



Fig.3 Picture of Fe/C balls (Tetsu-sumi dango)



Fig.5 Picture of *Hyriopsis schlegelii*



Fig.4 Picture of Tamura's pearl farm

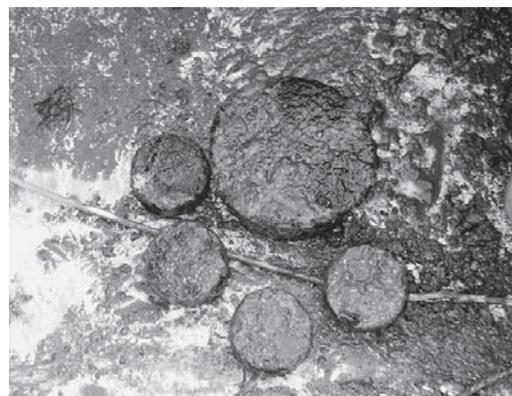


Fig.6 Picture of spent Fe/C balls

来上がるのです。

鉄炭ダンゴはこれまでに、佐賀県小城市松屋池、愛媛県宇和島市北灘、滋賀県大津市にある田村真珠の養殖場など様々な場所で優れた成果を出しています。例えば、琵琶湖真珠を生産している田村真珠の養殖場(Fig. 4)では、1985 年前後から真珠母貝であるイケチョウガイの発育不良や斃死に見舞われ、縮小を余儀無くされてきました。その原因の一つが、イケチョウガイを固定するためのネットがヘドロで目詰まりを起こしてしまい、酸素の十分な供給が行われていないと考えられました。そこで、ネットに固定化した鉄炭ダンゴを養殖場に散布したところ、ヘドロによるネットの目詰まりも解消され、イケチョウガイの発育を改善することができました(Fig. 5)。このように、鉄炭ダンゴにより二価鉄イオンを供給してやることで、何らかの原因でバランスが崩れてしまった生態系を豊かな生態系へと修復することができるのです。

2.3 シグマ・インテグラ

シグマ・インテグラは、水中で金属(Fe/C)を研削微細化し、瞬間的に膨大な量の発生期の鉄イオン（生成期の鉄イオン）を生成して、水溶性の二価鉄イオンを人工的

に供給する装置です。研削微細化した金属(Fe/C)を供給することができるため、鉄炭ダンゴに比べて二価鉄イオンの供給速度は圧倒的に早くそして膨大、その結果、二価鉄イオンを瞬時に供給することができます。

3. 結 言

人類が生存し営みを続ける以上、化学物質の排出を完全に止めることはできません。しかし、自然の底力を引き出してやることで、自然力で化学物質の影響を最小限に抑えることができます。そして、その自然の底力を引き出すためには二価鉄イオンの供給が必要です。水中における食物連鎖の起点は海中林と植物プランクトンですが、大きく供給不足が進む状態にある必須ミネラルの二価鉄イオンを“腹六分目で供給お手伝いする”だけで、植物プランクトン界全体の生態バランスと食物連鎖は向上します。さらに、水の浄化に加えてリン資源の固定と回収、二酸化炭素の固定化、水圏のクロロフィルを持つ植物からのバイオエネルギーの生産も期待できます。

本要旨で紹介させていただいた「使い捨てカイロ」,「鉄

炭団子」,そして「シグマ・インテグラ」は二価鉄イオンを比較的簡易に,そして効率よく水中に供給することを可能とする技術です.これらの技術が今後幅広く有効利用されて自然の底力を引き出す手助けとなることを祈っています.

References

1. M. Sugimoto: The 71th “*Tetsu-kasetsu to hun-kasetsu de yomigaeru engan-no umi*” published by GLOBAL ENVIRONMENTAL FORUM(2009)
2. <http://feman.web.fc2.com/>

Abstract

Flotation is a selective separation process by attaching hydrophobic particles to rising air bubbles to form a particle-rich froth layer on the pulp surface, which flows over the cell. Hydrophilic particles are unable to attach to the bubbles and settle to the bottom of the flotation cell to be discharged. Flotation has been the useful technique of the mineral industry for a century and more and has significantly been developed into many other fields, such as deinking, wastewater treatment, and separation of organisms including plastics, proteins, etc. This article reviews the fundamental aspects of flotation and the interactions among them.

Key words: froth flotation, foam flotation, bubble, solid-solid separation

1. はじめに

近年, “泡 (バブル)” を利用するテクノロジーが注目を集めている。単に攪拌や混相に応用されることにとどまらず, 環境・資源, 医療, 漁業など様々な分野へ応用が可能であることが知られるにつれ, その省資源・省エネルギー型技術としての重要性が益々増大する一途である。しかしながら, この泡を扱う工学的学問領域が複雑多岐であることから, 目的対象に泡を利用してみようとしてみても何が実践の原理であるのか見えてこない現状があると思われる。今回は特に, 資源開発工学関連分野において泡にまつわる現象を長年にわたって利用し, 固体微粒子間の相互分離技術である“浮遊選別法 (浮遊選別法)” (以後“浮選”と略記する) について基礎的な事項について紹介する。

2. 浮選の歴史^{1,2}

“浮選”とは, 筆者らの専門分野である資源開発工学, その中でも特に鉱石を有用鉱物と不用品 (脈石鉱物) を相互分離する技術を取り扱う学問領域である「選鉱学 (ミネラルプロセッシング)」において, 泡を利用した技

術は「泡沫分離法」, 「浮遊選別法」(flotation)などと称され, 細かく砕かれた数百 μm 以下 10 μm 程度以上の鉱石粒子同士を相互分離する方法として発展してきた。原理を簡単に記述すると, 「固体粒子の水性懸濁液中に泡を導入し, 水と濡れにくい疎水性の固体粒子を泡に付着させて浮上分離する方法」と言えるが, 冒頭でも述べたようにその根ざす学問領域は広大で, 流体力学, コロイド・界面化学, 無機・有機化学, 化学工学・装置工学など, 様々な学問領域の広範囲の知識を要し, 時にはそれぞれの分野における最先端の理論と応用が取り入れられながら今日まで発展に及んでいる。

太古より油やピッチがある種特定の石 (金属含有鉱物) を集めやすいということが経験的に知られており, 前近代の金属製錬プロセスに利用されてきたが, 浮選として取得された近代的な特許は 1860 年に英国の W. Haynes によって泡の代わりに油を用いた多油浮選法 (Oil flotation 法) に遡る (Table 1 参照)¹。その当時においては学問的興味の範囲にとどまり大きな発展を遂げることはなかったが, 1900 年代になって油の代わりに気泡を用いることで処理量ならびに処理速度が飛躍的にアップしたことに伴って浮選が爆発的に発展し, 20 世紀の資源開発を支えてきた。しかしながら, 紀元前数千年前から鉄器, 銅器あるいは青銅器の発達, 中世からの選鉱・製錬技術等の発展にも見られるように, その原料鉱石を選別する技術もまた時代と共に歩んでおり, 人類の金属製錬技術史の中でみると, 浮選がその表舞台に登場してからまだ一世紀ほどしか経っていない生まれたての技術で, 発展途上の未成熟な技術であると思われる。

1 平成 24 年 11 月 15 日 本会第 129 回例会において発表

2 京都大学大学院エネルギー科学研究科

エネルギー応用科学専攻 資源エネルギー学講座

ミネラルプロセッシング分野

平成 24 年 8 月 23 日受理

e-mail: * kusaka@energy.kyoto-u.ac.jp

Table 1 Important steps in the evolution in flotation¹

Year	Inventor	Invention
1860	Haynes	Usefulness of differences in wettability of minerals by water and oil.
1886	Everson	Acidulated pulps desirable.
1902	Froment, Potter & Delprat	Gas as a buoyant medium.
1905	Schwartz	Sodium sulfide to recover oxidized base-metal minerals.
1906	Sulman, Picard & Ballot	Reduced amount of oil; introduction of gas by violent agitation.
1909	Greenway, Sulman & Higgins	Soluble frothing agent.
1913	Bradford	Copper sulfate as activator for sphalerite.
1913	Bradford	Sulfur dioxide to depress sphalerite.
1921	Perkins	Specific organic collectors.
1921	Alkaline circuits.
1922	Sheridan & Griswold	Cyanides to depress sphalerite and pyrite.
1924	Keller	Xanthate.
1925	Soaps for flotation of non-metallics.

日本における鉱石の選鉱に本格的な浮選法が登場したのは、1910年代、すなわち海外で泡を用いた浮選法の特許が取得されてから遅れること十余年後になる (Table 2 参照)²。足尾, 明延, 生野, 神岡等の鉱山において硫化鉱の相互分離に MS 型浮選機を用いた試験研究が開始され、2006年に豊羽鉱山が操業停止するまで大規模金属鉱山としては90年ほど続いていた。昨今ではこの間に培った選鉱技術をコバルトリッチクラストあるいは海底熱水鉱床鉱石等の未来の資源に適用を試みる動きは多い。

3. 浮選の原理

浮選とは、繰り返しになるが、Fig. 1のような装置を用いて「固体粒子の水性懸濁液中に泡を導入し、水と濡れにくい疎水性の固体粒子を泡に付着させて浮上分離する方法」であり、泡に付着するか否かが重要視される技術である。したがって、“疎水性”という界面化学的キーワードが重要な役割を演じることになる。ここでは、浮選の基本的な原理について界面化学的な側面から簡単に紹介する。

表面張力による粒子の支持力: Fig. 2に示されるように、半径 r (高さは任意) の円柱粒子に気泡が付着し粒子上面を完全に覆っている場合、粒子を浮上させようとする力の表面張力 (γ) による寄与は $2\pi r\gamma \sin\theta_c$ で表される。ここで θ_c は固体表面の接触角 (水側の角度) である。詳述を省くが、重要な事項として、粒子の支持力に表面張力と接触角という2つの界面化学的パラメータが出現している点にある。通常の液体 (水) の表面張力は界面活性剤 (後述の捕収剤) を用いても約 50~70 mN/m の範囲 (捕収剤最適濃度なら水とほぼ同じ) なので、「式では $0\sim 90^\circ$ の範囲で) 接触角が大きい固体ほど浮きやす

Table 2 Important steps in flotation in

時代	鉱山	内容
1901 (明.34)	神岡鉱山	亜鉛にポッター式浮選法採用 (増谷選山)
1909 (明 42)	同上	ポッター式浮選法採用 (鹿間選鉱), テーブル片刃から浮選法により Pb/Zn の分離
1909 (明 42)	明延鉱山	Cu 鉱石についてポッター法による試験
1914 (大 3)	足尾鉱山	Cu 鉱石について MS 型浮選機による試験成功
1915 (大 4)	生野鉱山	沈殿池スライムの Cu 浮選
1916 (大 5)	足尾鉱山	MS 型浮選機を設置した浮選操業開始
1916 (大 5)	生野・明延鉱山	MS 型浮選機による浮選実操業開始
1916 (大 5)	神岡鉱山	MS 型浮選機の採用 (茂住選鉱)
1917 (大 6)	尾去沢鉱山	浮選法を導入した選鉱場建設
1917 (大 6)	神岡鉱山	MS 型浮選機 6 区設置し操業開始 (鹿間選鉱)
1918 (大 7)	日立鉱山	操業試験 (浮選) 選鉱場開設
1920 (大 9)	同上	低品位鉱, スライムに対し優先浮選を適用
1928 (昭 3)	神岡鉱山	FW 型浮選機, 全泥優先浮選 (鹿間選鉱)
1932 (昭 7)	花岡鉱山	黒鉛の Cu/Pb 浮選分離 (神山選鉱)
1934 (昭 9)	別子鉱山	浮選法の導入
1938 (昭 13)	釜石鉱山	磁選尾鉱中に Cu の回収に浮選を導入

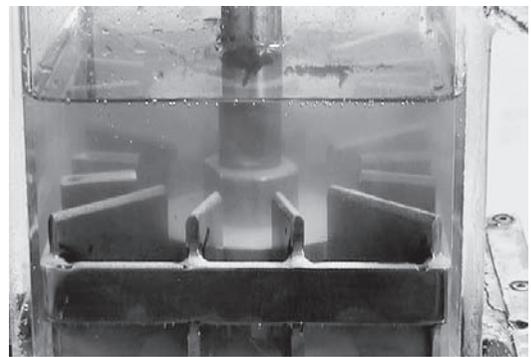


Fig. 1 Flotation test machine of agitation type

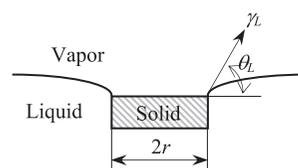


Fig. 2 Bearing capacity of liquid surface

い」という定性的表現になる。しかしながら、厳密には誤った解釈であることは言うまでもない。この矛盾は次にも現れる。

気泡の付着と接触角: Fig. 3(a)のように気泡の固体表面への付着する場合の単位面積あたりの自由エネルギー変化 $\Delta G_{SV/L}$ を考える。重力の影響を無視した場合、

$$\Delta G_{SV/L} = \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma_L) \quad [1]$$

で表される。ここで、 γ_S は固体の表面エネルギー（固-気界面張力）、 γ_{SL} は固-液界面張力、 γ_L は気-液界面張力（液体 L の表面張力）である。ここで、 γ_S 、 γ_{SL} および γ_L は N m^{-1} の次元を有し、単位面積あたりのエネルギーと同じ次元 (J m^{-2}) であることに留意されたい。物理化学の実験においては、 γ_S および γ_{SL} は事実上測定困難な物性値であり、[1]式だけ見るとこの $\Delta G_{SV/L}$ は実験的に決定不可能であるように見えるが、固-気-液 3 相界面の力の釣り合いを考慮すると $\Delta G_{SV/L}$ は実験的に決定可能となる。

気泡が固体に付着した後の平衡到達時、Fig. 3(b)のように、固-気-液 3 相界面での界面（表面）張力の釣り合いは、

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_L \quad [2] \text{ (Young の式)}$$

で表される。 θ_L は気体(vapor)中における液体 L の固体表面に対する接触角である。[1]式と[2]式を連立すると

$$\Delta G_{SV/L} = (\gamma_S - \gamma_{SL}) + \gamma_L = \gamma_L (\cos \theta_L - 1) \quad [3]$$

が得られ、実測可能な測定値で記述できる。[3]式を見る限り、 $(\cos \theta_L - 1) \leq 0$ であるので、熱力学的には「水と有限の接触角をなす固体はすべて浮選可能である」という結論に達する。

濡れ性 Wettability: 今、固体と液体が単位面積で接しているケースを考え、この固-液界面を気体中で引き離すのに要する自由エネルギー変化、すなわち、液体の付着仕事 (W_a) を考える。Fig. 3(a)において vapor と liquid を入れ替えて矢印を逆にした場合の単位面積あたりの自由エネルギー変化に相当する。

$$W_a = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad [4] \text{ (Dupré の式)}$$

[2]式を代入して、

$$W_a = \gamma_L (1 + \cos \theta_L) \quad [5] \text{ (Young-Dupré の式)}$$

液体の凝集仕事は $W_c = 2\gamma_L$ であるので、[1]式を書き換えると次のようになる。

$$\Delta G_{SV/L} = W_a - W_c \quad [6]$$

Fowkes により、 W_a は界面に作用する分子間力に応じたいくつかの成分に分割できることが示されている⁴。

すなわち、

$$W_a = W_a^d + W_a^h + W_a^e + \dots \quad [7]$$

添字 d は London 分散力、 h は水素結合力、 e は静電的な力を指す。さらに、Laskowski と Kitchener⁵ は表面エネルギーの異なる疎水性物質 W_a^d のいくつかを比較検討することにより固体表面に極性基や解離基を有さない物質はすべて疎水性であると結論付けている。逆に、浮選において表面酸化された親水性固体を泡に付着させるには後述の捕収剤によりこの酸化で生成された表面極性基あるいは表面解離基を覆い、かつ、捕収剤の炭化水素基（疎水基）を水側に向けた配向吸着させることで水の表面被膜を排除し、熱力学的に気泡の付着に有利な状況を作り出すと言うことを意味する。以上、浮選の浮きやすさを接触角で論じることは、現象論的に泡の粒子支持力の大きさを議論することになるが、上述のように、表面の分子間力などを考慮したマイクロな現象の集大成で接触角が決定されていることを理解いただければ幸いである。また、当然ながら、気泡の代わりに油滴を用いた油浮選法（液-液抽出法）では分離媒体である油-水界面張力が気-液界面のそれよりも小さくなり $\Delta G_{SO/L}$ （水中における油滴の固体への付着過程の自由エネルギー変化）が非常に小さな変化となること、また、マイクロバブル浮選のような超微粒子を対象とした浮選の場合上述のようなバルクの界面化学がほとんど無力となること（結果的に、 θ_L が大きくなる溶液条件とマイクロバブル浮選の浮遊率が高くなる溶液条件は酷似する）などにも注意したい。

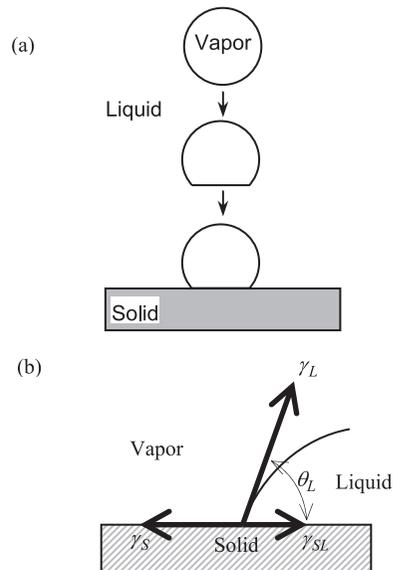


Fig. 3 Schematic representation of (a) bubble-solid adhesion process and (b) balance of γ_S , γ_{SL} and γ_L .

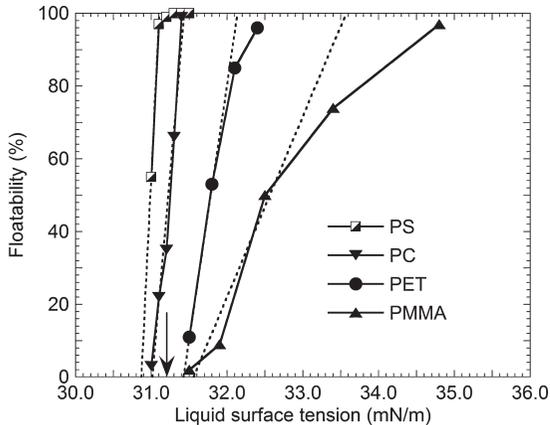


Fig. 4 Floatability of plastics vs. liquid surface tension³

4. ガンマ浮選

これらに従うと、 γ_L をコントロールする、すなわち液体の種類を変化させることにより粒子の相互分離が可能となる結論に達する。このことを利用した浮選をガンマ浮選と呼び、プラスチックの相互分離の基礎的研究に応用されている。

Fig. 4 は用いる液体（有機溶媒—水を所定の割合で混合）の表面張力と各種プラスチックの浮上率の関係を示したものである。表面張力が低下するとプラスチックの浮上率も著しく低下し、ある表面張力値以下でゼロになる。この表面張力値は臨界表面張力と呼ばれ、それ以下の表面張力値を有する液体には完全に濡れる（浮かぬ）ということの意味する。Fig. 4 に示されるように、用いる液体の表面張力値を 31.2 mN m^{-1} に設定することにより、PS（ポリスチレン）—PC（ポリカーボネート）混合プラスチック浮上産物と PET—PMMA（アクリル）混合プラスチック残留物に精度良く分離できることを示している。以上混合プラスチックの優先分離に液体の表面張力の制御のみで浮選分離できる「ガンマ浮選」について述べた。

5. 浮選剤

5.1 浮選剤 (flotation reagent)

前章で浮選が界面張力制御のみで行えることを示したが、そのような例は希有なケースであって、実際には硫化鉱、酸化鉱などでは表面特性の極めて似通った鉱物群を浮選分離の対象とするのが普通である。したがって、目的とする固体粒子を選択的に疎水性化等を行う界面活性剤（捕収剤と称す）の添加、それを補助する幾種もの試薬の添加が不可欠となっている。ここではそういった浮選剤の特徴について簡単に記述する。

5.2 起泡剤 (frother)

起泡剤は浮選セル内に“適度に”安定な泡沫層を形成させる目的で使用される。セル内では消えない泡を形成させ、系外へ排出されると速やかに消えるというものである。低級のアルコール(—OH)、ケトン(—C=O)、エステル(—COOR)、カルボン酸(—COOH)、一部の界面活性剤などの化成品が用いられているが、自然界から抽出された化合物も利用され、主成分がテルピネオール(terpineol)であるパイン油、同シネオール(cineol)であるユーカリ油などがある。工学的な特徴として、①安価、②低濃度で有効、③捕収能力が無いこと、④pHや塩濃度などの液性変化に反応しないこと、⑤水への溶解度が適度であることなどが挙げられる⁶。

5.3 分散剤 (dispersant)

分散剤は“適度に”粒子の分散性を確保する目的で使用される。「粉を水に解けやすくする」作用がある物質であり、コロイド科学で言う分散剤とほぼ同義である。後述の抑制剤とは分類上別である。最適濃度以上は抑制効果が発現してしまうので添加濃度には細心の注意が必要となる。水ガラス、ポリリン酸塩等の多価無機イオン、低級の多価有機酸塩、同アミン塩、あるいは、糖類などが利用され、鉱物粒子同士に静電的反発力を付与したり、粒子自体を保護化したりする働きがあるものである。

5.4 捕収剤 (collector)

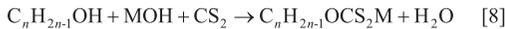
捕収剤（文献により捕集剤と表記される）は疎水基（炭化水素基）と親水基（官能基＝反応基）を有する一種の界面活性剤で、粒子表面に吸着して粒子を疎水性にする目的で使用される。前述した θ_L をコントロールするものであり、浮選にとって最も重要な試薬の一つである。相互分離の場合、浮上させる成分に優先吸着し、脈石鉱物や浮かせたくない成分には吸着しないという選択性のあるものの選定が成否の鍵を握る。捕収剤一般として、最適濃度以上は「効果無しか抑制効果がある」とされ、この最適化がコストダウンにとって重要となる。捕収剤の例として、硫化鉱の相互分離で用いられ、化学的な吸着を利用するザンセート（アルキルキサンテゲン酸塩）があり、物理的な吸着を利用するものとして、アルキル基をもつイオン性界面活性剤（アルキルアミン塩、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩など）、その他オレイン酸塩〔石鹼〕やアルキルリン酸塩など、その他弱い化学吸着性を利用する非イオン性界面活性剤など、多種多様な有機化合物が試される。したがって、浮選の研究あるいは技術開発においては対象粒子に対する高選択性捕収剤の開発とその作用機構の解明に関するものが非常に多い。

***ザンセート(xanthate)**⁷ : xanthate とは古代ギリシャ語の黄色を意味する“xanthos”から由来するものであるが、

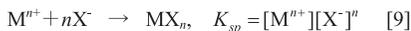
Table 3 List of xanthates

Xanthate	Formula
Sodium ethyl	C ₂ H ₅ OCS ₂ Na
Sodium isopropyl	(CH ₃) ₂ CHOCS ₂ Na
Sodium isobutyl	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ OCS ₂ Na
Sodium sec-butyl	(C ₂ H ₅)(CH ₃)CHOCS ₂ Na
Sodium amyl	C ₅ H ₁₁ OCS ₂ Na
Potassium amyl	C ₅ H ₁₁ OCS ₂ K

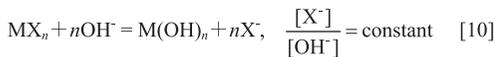
化合物自体は19世紀前半に発見されており、レーヨンの原料化合物として今でも利用頻度は高い。浮選の分野では1924年にKellerによりライセンス化されたのが始まりで、その価格の安さ、捕収能力の高さから重金属の硫化鉱の浮選において爆発的に使用量が増えていった。アルコールとアルカリ金属水酸化物、二硫化炭素から容易に作る事ができる。



ここで、 n は2 (ethyl) ~ 5 (amyl) の範囲であり、 M は用いるアルカリによりNaまたはKである (Table 3 参照)。ザンセートイオン (X^-) は n 価の金属イオン (M^{n+}) と反応し、水に不溶な有機沈殿を形成する。



エチルザンセートの pK_{sp} 値 ($-\log K_{sp}$) として Zn で 9 前後、Pb で 16~17、Cu で 24~25、Ni で 12~13 などとなり、硫化物表面での表面沈殿生成の根拠となっている。一方、金属イオンはアルカリ溶液で水酸化物沈殿を形成するので、ザンセートイオンと交換反応が起こる。



この関係は Barsky の関係と呼ばれ、水酸化物による抑制効果に熱力学的な解釈を与えるとともに、臨界浮遊曲線と呼ばれる概念につながっていった。

5.5 活性剤(activator)と抑制剤(depressant)

活性剤と抑制剤は表裏の関係なので一括して記述するが、活性 (抑制) 剤は粒子表面に吸着し、捕収剤の吸着あるいは捕収効果を促進 (抑制) する目的で使用される。活性剤は抑制剤で浮遊抑制された鉱物の浮遊を復活させる目的で用いる場合もある。したがって、その表面反応性は捕収剤よりも選択性が要求されるケースが多い。活性剤・抑制剤の応用例として、硫化鉱のザンセート浮選における銅活性化、酸化物粒子の金属塩による活性化、プラスチック浮選における有機物 (湿潤剤) 添加による優先的な抑制など、これら薬剤も捕収剤に肩を並べるほどその選定と作用機構の解明に注意が払われる。

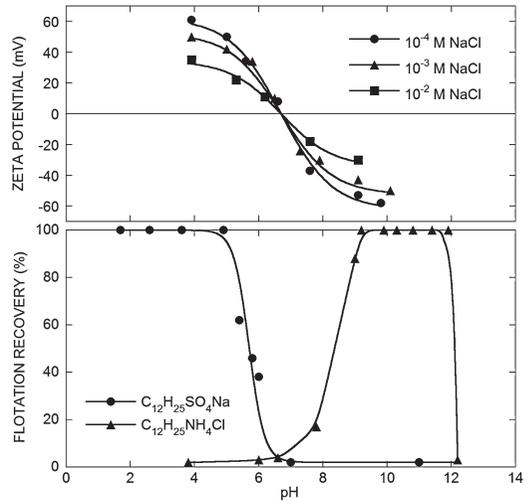


Fig. 5 (a) Zeta potential of goethite at three levels of NaCl addition and (b) its flotation recovery in the presence of 10⁻³ M anionic and cationic collector, as a function of pH

6. 酸化物の浮選

ここでは、酸化物 (表面酸化を受けたものを含む) を浮選する場合の基礎的な事項について概説を行う。

酸化物は表面の金属サイトが水酸化物 (≡M-OH) の状態で存在するのが普通である。この表面水酸化物は酸-塩基反応により水中では次のように解離する。



水素イオン (H^+) と水酸化物イオン (OH^-) がこの表面酸-塩基反応を決定し、すなわち、電位決定イオンとして作用し、粒子の表面電位、イオン性捕収剤の吸着反応率、したがって浮選の捕収剤の最適 pH を決定する。

Fig. 5(a) は一例として支持塩として NaCl 濃度を変化させた場合のゲーサイト (針鉄鉱) のゼータ電位を pH の関数として示す⁸。図から分かるように、ゼータ電位は pH によって変化し (H^+ と OH^- はゲーサイトの電位決定イオンとして作用し)、等電点が pH 6.7 であることが分かる。電解質濃度を増加するとゼータ電位の絶対値が小さくなるのは、電気二重層の圧縮によるものである。同じゲーサイトを用いて浮選の浮遊率を測定した結果を Fig. 5(b) に示す。pH 6.7 以下の酸性領域すなわちゲーサイトが正に帯電している pH 領域では陰イオン性捕収剤であるドデシル硫酸塩が、pH 6.7 以上のアルカリ性領域

すなわちゲーサイトが負に帯電している pH 領域では陽イオン性捕収剤のドデシルアミン塩が効果的に作用していることが分かる。なお、pH 12 以上で浮遊率がゼロ付近となるのはドデシルアミンが中性分子となり有効に作用しないためである。

Fig. 6 は、石英をアルキルアミン酢酸塩で浮選する場合、用いる直鎖アルキルアミンの疎水基の炭素数を種々変化させて対数濃度の関係としてプロットしたものである⁹。この図より、炭素数が長くなるほどより低濃度領域で石英が浮遊し始めることが分かる。これは疎水基内のメチレン基(-CH₂-) 1 mol あたりの吸着自由エネルギーの差で論じられるものであるが、その炭化水素基の二次元凝縮（ヘミミセルと称されていた）が浮上率増大に寄与していることを示すものである。

以上酸化物、ケイ酸塩の浮選に関する捕収剤の役割について述べたが、近年のレアアース/レアメタルの酸化物やナノ酸化物コロイド等の浮選分離を行う際には真っ先に検討する事項であることを付記する。

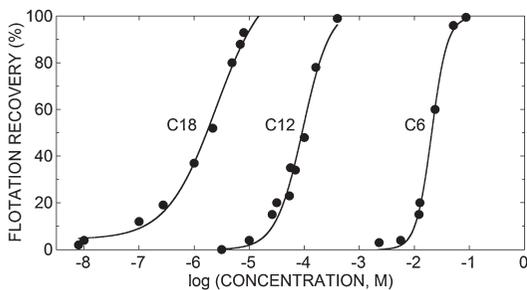


Fig. 6 Effect of hydrocarbon chain length on the flotation recovery of quartz in the presence of alkylamine acetate at natural pH

7. 最後に

浮選の界面化学を基にして浮遊選別法の基礎と応用のごく一部について述べた。浮選の基礎を紹介するだけで数百ページにわたる教科書が多い中、限られた紙面でこれを解説することは極めて困難である。しかしながら、これから浮選をはじめてみようとするエンジニアの参考の手だてになれば幸いである。

References

- 1 A.M. Gaudin: *Flotation*, Mc-Graw Hill Book Co. (New York and London), pp.1-8 (1932)
- 2 T. Wakamatsu: *Shigensyorigijyutsu*, **45**, pp.64-68 (1998)
- 3 Huiting Shen, R.J. Pugh, E. Forsberg: *Colloids and Surfaces A*, **196**, pp.63-70 (2002)
- 4 F. M. Fowkes: *Soc. Chem. Ind. (London) Monograph* **25**, pp.3-30 (1967)
- 5 J. Laskowski and J. A. Kitchener: *J Colloid Interface Sci.*, **29**, pp.670-679 (1969)
- 6 R. R. Klimpel and R. D. Hansen: *REAGENTS IN MINERAL TECHNOLOGY*, Marcel Dekker, Inc. (New York), pp.385-410 (1987)
- 7 G. H. Harris: *REAGENTS IN MINERAL TECHNOLOGY*, Marcel Dekker, Inc. (New York), pp.371-383 (1987)
- 8 I. Iwasaki, S. R. B. Cookes, and A. F. Colombo: *Report of investigations*, **5593**, U. S. Bureau of Mines (1960)
- 9 D. W. Fuerstenau, T. W. Healy and P. Somasundaran: *Trans. AIME*, **229**, pp.321-325 (1964)