親水性固体粒子による分散油滴の付着除去 に関する基礎的研究*

野澤美樹¹ 田路和幸² 松岡功³

Fundamental Study on Removal of Dispersed Oil Droplets by Adhesion to Hydrophilic Solid Particles

by Miki NOZAWA¹, Kazuyuki TOHJI¹ and Isao MATSUOKA¹

1. Faculty of Engineering, Tohoku University, Aoba-ku, Sendai 980

Removal of dispersed kerosene droplets was studied using CaCO_3 (size: 10–20 μm) and quartz (size: 5–10 μm) as the hydrophilic solid particles. Amount of the droplets adhesion to the particles and enhancement of coagulation of the particles by adhered oil were examined. Adhesion to particles of unit weight was lowered with increasing addition of the particles. There was a certain correlation between the residual oil concentration and the amount of oil adhesion to particles of unit weight.

Consumption of the particles was effectively decreased by reusing them. Coagulation was enhanced by oil adhesion for all particles used. Water content of the oil-bearing sludge was 30 ~ 60% after filtration.

KEY WORDS: Adhesion and Detachment of Oil, Hydrophilic Particles, CaCO_3 , Quartz, Coagulation

1. 緒 言

排水管が長距離にわたる場合や排水工程に堰や揚水ポンプがある場合には、排水に含まれる油分が乱流により細分化される¹⁾。この微細な油滴は水中での浮上速度が極めて小さく、水中で安定となる。こうしたエマルジョン排水は精油工業、鉄鋼工業、自動車工業など多くの産業の工程において生じており²⁾、たとえ希薄なものでもそれが長年蓄積されて環境に及ぼす影響は無視できない。

直径が数十 μm 以下の微細な油滴の処理には、油と水の比重差により油滴を浮上分離するAPI式、PPI式等の分離槽³⁾が使えないため、凝集剤を用いた沈降法や加圧浮上法⁴⁾、生物処理法⁵⁾等が用いられている。しかしいずれも、生じる含油スラッジは濾過処理を行ったあとでも65~90%と多量の水分を含み⁶⁾、体積が大きく乾燥・焼却などの後処理が困難である。そこで、近年含油スラッジへの水分混入を避けるために、油滴をより迅速・選択的に捕捉する濾材の研究⁷⁾⁸⁾が始められているが、濾過処理法では概して濾材の目開きや充填率、処理水の流量などを制御する必要がある。これに対し、本報で提案する方法は、処理水中に固体粒子を投入し、分散油滴を固体表面に選択的に付着させ、付着した油を架橋液体として凝集させ沈降除去するもので、分散油滴の量や油滴の径などさまざまな条件の排水を簡便に処理できる利点を有している。

油滴の付着のみを目的とするならば、油に濡れやすい疎水性の

粒子を用いるのが適当であると考えられる。しかし、排水処理への応用に際しては、活性炭やプラスチック系の有機物粒子は比重が小さく水面に浮上し、水中で安定に分散した油滴とは接触しにくい。また界面活性剤で疎水化した固体粒子を用いた場合は処理水のBODの増加をもたらす。したがって、エマルジョン排水の処理を目的とする場合、水溶液中での挙動が制御しやすい酸化物や難溶性塩類などの無機粒子を用いることが望ましい。そこで、とりわけ環境への有害性が少なく、入手しやすく、またその性状が単純な物質として、親水性の CaCO_3 粒子と石英粒子を取り上げ、これらを用いて水中の油滴を付着除去する試みを行った。 CaCO_3 粒子はpH調整や電解質添加等の前処理を行わずに、また石英粒子はアルカリ性で CaCl_2 を添加することにより、水中の油滴に付着することが知られている⁹⁾¹⁰⁾。

本研究では、まず1回の処理において、異なる初期油分濃度から油分濃度を低下させるのに必要な固体粒子添加量を求めたところ、油分濃度の低下および粒子添加濃度の増大に伴い、粒子単位重量当たりの付着油分量(以後単に付着油分量と称する)が減少し、油分濃度を排水基準(総理府令で5 ppm)以下にするために多量の粒子を添加しなければならないという問題が生じた。そこで、異なる初期油分濃度・粒子添加量において、付着油分量を残留油分濃度との関係から検討し、処理後の粒子を未処理水に繰り返し使用することにより必要添加量の減少を図った。本報告ではまた、油分を付着した粒子の沈降特性、粒子に付着した油分の遊離回収についても併せて検討した。

2. 実験試料および方法

2・1 実験試料および試薬

CaCO_3 粒子試料としては、和光純薬(株)製の特級試薬の沈降性炭酸カルシウムを用いた。この CaCO_3 試料のX線回折像は方解石

* 1993年5月10日受付 7月30日受理 資源・素材学会平成3年度・平成4年度春季大会にて一部発表

1. 正会員 工博 東北大学助手 工学部資源工学科
2. 正会員 理博 東北大学助教授 工学部資源工学科
3. 正会員 工博 東北大学教授 工学部資源工学科
キーワード: 油分の付着・脱着, 親水性粒子, CaCO_3 , 石英, 凝集

のそれと一致した。沈降天秤法により測定した粒度は90%が10~20 μm , 窒素吸着BET法により求めた比表面積は $0.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。

石英粒子は、福島県白岩鉱山産の高品位鉱を粉碎後、5~10 μm に整粒したものをを用いた。BET法により測定した比表面積は $0.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。

油分にはケロシン(比重0.8), 電解質には CaCl_2 , pH調整には HCl と NaOH を用いた。また油分測定に際し、希釈液にアセトン, 油溶性染料にスダンⅢ, 抽出液にn-ヘキサンまたは CCl_4 を用いた。上記はいずれも和光純薬(株)製試薬である。

2.2 実験方法

2.2.1 固体粒子への付着油分量の測定

初期油分濃度および固体粒子添加量が異なる場合の粒子への付着油分量を測定した。実験を行った油分濃度および固体粒子添加量は, 油滴を付着した固体粒子が沈降する範囲にある⁹⁾が, 初期油分濃度の高い場合の油滴の合一を防ぐため, 固体粒子と油滴を振盪により混合した。

(1) 固体粒子と油滴の混合: 容量250 cm^3 の分液ロートに, 水と油分測定のためにスダンⅢで着色した油を所定量加えて全量を100 cm^3 とし, 10分間機械振盪^{a)}により油を水中に懸濁させた。このとき油分濃度を正確に調整するため油を任意の倍率に希釈したアセトン溶液を水に加えた^{b)}。この乳濁液に, CaCO_3 の場合は固体粒子のみを加え, 石英粒子の場合は CaCl_2 溶液と NaOH 溶液を固体粒子とともに, CaCl_2 濃度 $1\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, pH 11.5になるように加え, 10分間振盪して固体粒子と油滴を混合した。10分間静置により固体粒子はほぼ完全に沈降するので, 分液ロートの下部から固体粒子を回収し, 以下のように付着油分量の測定を行った。

(2) 付着油分の抽出および測定: 油溶性染料スダンⅢは水には不溶であり¹¹⁾, また赤外吸収測定の結果, 固体粒子への吸着は認められなかったので, 一定量のスダンⅢを油中に溶解させておき除去実験を行い, 抽出液中のスダンⅢの500nmの吸光度を測定することにより, 油分量を計算した。

CaCO_3 粒子の場合は酸により溶解させて遊離した油分をn-ヘキサンにより抽出し, また, 石英粒子の場合は固体粒子からの完全な油分の脱着が困難であるため, 分離した上部液から抽出分離した油分量と初期添加量の差をもって付着油分量とした。

また, その定量性を赤外吸収測定から確かめた。すなわち, 初期油分濃度40 ppm および400 ppmの場合に, CaCO_3 に付着した油分を CCl_4 で抽出し, 抽出液をシリンジにより厚み0.5 mm および0.1 mmの赤外分光用液体セル(窓材KRS-5)に満たし, フーリエ変換赤外分光光度計(堀場製作所FT-200)で波数2,925.5 cm^{-1} (CH_2 逆対称振動の特性吸収波数と考えられる)の吸光度を測定し, 検量線から抽出油分量を求めた。その結果, 赤外吸収測定から求めた油分量とスダンⅢの吸光度から求めたそれとの差は±10%以内であった。

2.2.2 固体粒子の繰り返し使用による乳濁液の処理

初期油分濃度40 ppmの乳濁液の処理に際し, すでに油分を付着した固体粒子を繰り返し使用して処理できる水量の総計を求めた。

(1) 固体粒子による乳濁液の処理: Fig. 1に実験手順を簡単

Fig. 1 Procedure of a batch of emulsion treatment reusing particles.

に示す。水500 cm^3 とケロシン0.25 cm^3 をミキサで1分間攪拌して, 油分濃度40 ppmの乳濁液を調製した。これに CaCO_3 粒子の場合は5.0 g, 石英粒子の場合は CaCl_2 溶液, NaOH 溶液とともに6.0 gを処理水に投入し, 容量1,000 cm^3 のガラス容器中でマグネチックスターにより10分間攪拌混合した。10分間静置後, デカンテーションにより上澄液490 cm^3 を別の容器に分離した。残液10 cm^3 と固体粒子が入っている処理容器に新たに40 ppmの乳濁液を500 cm^3 加え, 石英粒子の場合は CaCl_2 濃度およびpHを再調整して, 攪拌混合した。処理水の残留油分濃度が5 ppmを越えるまでこれを繰り返した。

(2) 残留油分濃度の測定: 分離した上澄液から100 cm^3 を取り, その残留油分濃度を2.2.1に述べた CCl_4 抽出-赤外吸収法により測定した。

(3) 粒子の沈降速度, 沈降容積および含水量の測定: 所定水量を処理後の固体粒子全量を, 同じ処理後の水とともに容量50 cm^3 の有栓メスシリンダーに入れ, その体積を50 cm^3 とした。これを15秒間手で振盪してから静置し, 沈降面の時間変化から沈降速度を算出した。また, 12時間後の沈降容積を測定した。最後にシリンダー中の上澄液を除去し, 残った沈降物をおおよそ等分し, 一部はそのまま採取, 一部は吸引濾過により1分間脱水後, これらをそれぞれ電気炉中で70℃, 12時間乾燥した。固形物の乾燥前後の減少重量を水分量とし, これの乾燥前重量に対する割合を含水率として求めた。

(4) 石英粒子からの油分の脱着: 着色した油を用い, (1)で2,500 cm^3 の乳濁液を処理した後の石英粒子を上澄液と分離し, 蒸留水を加え全量を15 cm^3 にした後, HCl でpHを調整した。これを分液ロート中で10分間振盪混合し, 30分間静置して固体粒子を沈降させ, 水相に遊離した油をn-ヘキサンにより抽出し油分量を測定した。

a) 固体粒子と油滴の混合の方法や強さにより実験結果が影響されることを避けるため, イワキ(株)製KM-shaker V-LN型を用い, 全実験を通じて振幅は45 mm, 振動数は1分間に250回とした。
b) CCl_4 抽出-赤外吸収測定の結果, 水中のアセトンの CaCO_3 粒子および石英粒子への吸着は認められなかった。また, 水中に0.1~10 cm^3 のアセトンを加えた場合, 粒子への付着油分量は水中のアセトン濃度に影響されなかった。

Fig. 2 Effect of addition of CaCO_3 particles (a) on residual oil concentration and (b) on oil adhesion to unit weight of CaCO_3 particles. (Numbered points correspond to those in Fig. 5)

3. 実験結果および考察

3.1 固体粒子への付着油分量と残留油分濃度

Fig. 2 (a)に、初期油分濃度が40 ppmおよび400 ppmのときの、 CaCO_3 粒子の添加量と残留油分濃度の関係を示す。

初期油分濃度400 ppmのときは、乳濁液100 cm³に対し CaCO_3 粒子添加量0.3 gまでは油分濃度は直線的に減少しほぼ50 ppmまでに低下する。しかしそれ以降は、添加量の増大に対して油分濃度が減少する割合は小さくなる。また初期油分濃度40 ppmでは、5 ppmにまで低下するために1.0 gの固体粒子を必要とする。このことについて、上の(a)図の結果から算出した添加量と付着油分量との関係を検討した。その結果を(b)図に示す。同図より初期油分濃度が低いと付着油分量も小さく、またこれは粒子添加量の増加とともに減少することがわかる。

Fig. 3 (a)および(b)に、 CaCl_2 濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、pH 11.5で、Fig. 2と同じ初期油分濃度における石英粒子添加量と残留油分濃度および付着油分量の関係を示す。石英粒子の場合も CaCO_3 と同様、初期油分濃度400 ppmのときは油分濃度を数十 ppmに低下させるのは容易であるが、さらに5 ppmに低下させるには多量の粒子を添加しなければならない。初期油分濃度40 ppmでは、5 ppm以下に低下させるための必要添加量は1.2 gであった。

Fig. 4に、 CaCO_3 粒子および石英粒子添加量をいずれも0.1 g/100 cm³とした場合の、付着油分量と初期油分濃度の関係を示す。実験を行った20～1,600 ppmの油分濃度範囲で、付着油分量

Fig. 3 Effect of addition of quartz particles (a) on residual oil concentration and (b) on oil adhesion to unit weight of quartz particles. (Numbered points correspond to those in Fig. 5)

は油分濃度とともに10～1,000 mg/gに増加する。

なお、同図において CaCO_3 粒子と石英粒子は同様の付着油分量を示しているが、両者の比表面積(それぞれ0.4および0.9 m²/g)を考慮すると、単位面積当たりの付着油分量は CaCO_3 粒子の方が大きいことになる。

Fig. 2～4から、 CaCO_3 粒子、石英粒子いずれの場合にも、付着油分量は固体粒子添加量および初期油分濃度によって異なり、

Fig. 4 Relationship between initial oil concentration and oil adhesion to unit weight of particles.

Fig. 5 Relationship between residual oil concentration and oil adhesion to unit weight of particles. (a) CaCO_3 , (b) Quartz. (Numbered points correspond to those in Figs. 2 and 3)

同じ初期油分濃度に対しては粒子添加量が多いほど、また同じ添加量に対しては初期油分濃度が低いほど、付着油分量は小さいことがわかる。

Fig. 5に、Fig. 4の結果から算出した付着油分量と残留油分濃度の関係を示す。(a)図は CaCO_3 粒子、(b)図は石英粒子について示している。また粒子添加量の異なる場合についても比較するために、これらの図中にはFig. 2およびFig. 3に番号で示した点から算出した結果も併せて示している。Fig. 5から、いずれの粒子についても、付着油分量の関係は固体粒子添加量が異なってもよく一致しており、一定の関係が成り立っていると考えられる。このことから、Fig. 2およびFig. 3の結果は以下のように説明される。すなわち、残留油分濃度が低いほど付着油分量が小さいことから、初期油分濃度にかかわらず、処理水の油分濃度の目的値を低くするほど多量の粒子を添加しなければならない。また一定の初期油分濃度に対しては、固体粒子の添加量が多いほど残留油分濃度は低くなるのに相応して、付着油分量は小さくなる。

イオンや分子の固体表面への吸着と異なり、水中の油滴の付着の場合には、固体表面上の油滴の変形や付着した油滴同士の合が考えられる。例えば残留油分濃度の高い領域では粒子1gに対してほぼ1gと多量の油分が付着しているが、この場合は粒子表面へ油滴が付着している形態ではなく、粒子が1mm程度の油滴と凝集体をつくっていることが顕微鏡により観察された。このように固体表面への油滴の付着において飽和という概念はいまいであるが、油分濃度の低い領域を考えれば1 μm の油滴が径10 μm の

Table 1 Change in residual oil concentration and cumulative oil adhesion with cumulative amount of emulsion treated with reused particles. (initial oil concn.: 40 ppm, CaCO_3 : 0.1 g/100 cm^3 of soln.)

cumulative amount of emulsion treated (cm^3)	100	200	300	400	500
residual oil concn. (ppm)	14	23	29	30	40
cumulative oil adhesion (mg/g CaCO_3)	26	41	53	63	63

Fig. 6 Relationship between residual oil concentration and cumulative oil adhesion in particle-reusing treatment of 40 ppm emulsion. (CaCO_3 : 0.1 g/100 cm^3 of soln.)

固体粒子上に密に配列したと仮定した場合、その付着油分量はほぼ100mg/g粒子となる。一方Fig. 5(a)から CaCO_3 粒子の場合、残留油分濃度5ppm以下では付着油分量は5~10mg以下と見積もられる。したがってこの場合、粒子はその表面にさらに油滴を付着する余地を残していると考えられる。

そこで、一度油滴を付着した粒子を未処理の乳濁液に繰り返し使用したときの残留油分濃度と付着油分量の変化を検討した。

Table 1に、初期油分濃度40ppmの乳濁液100 cm^3 ずつに、0.1gの粒子を繰り返し使用したときの使用回数と、 CCl_4 抽出-赤外吸収法で測定した残留油分濃度およびそれから計算した粒子への付着油分量の変化を示す。既に油分を付着した粒子に、その残留油分濃度以上の濃度で乳濁液を加えると、付着油分量がさらに増加する。5回目の使用で残留油分濃度はほとんど変化せず、粒子はこれ以上油滴を付着しなくなることがわかる。Fig. 6にTable 1の結果を図示する。この場合も残留油分濃度と累積付着油分量の変化は、Fig. 5で示した関係(破線で示す)とよく一致している。

3・2 固体粒子の繰り返し使用による乳濁液の処理

油分濃度を排水基準以下に低下させ、かつ固体粒子当たりの処理水量が大きくなるように、一回の処理で多量の固体粒子を加え、これを回収し未処理水への繰り返し使用を検討した。Fig. 7に初期油分濃度40ppmの処理水500 cm^3 ずつについて、固体粒子5.0gの繰り返し使用による乳濁液の累積処理水量と、それぞれの残留油分濃度およびそれから計算される累積付着油分量との関係を示す。使用の繰り返しとともに、残留油分濃度は徐々に増加するが、10回以上繰り返し使用しても5ppmより小さく抑えることができる。これは、処理水量あたりの固体粒子使用量が1/10以下に減少したことに相当する。しかし、例えば合計処理水量が5,000 cm^3 のときの累積付着油分量は、残留油分濃度3ppm

Fig. 7 Change in residual oil concentration and cumulative oil adhesion with cumulative amount of water treated with reused particles.
(CaCO_3 : 5.0 g/500 cm^3 of soln.)

Table 2 Properties of the CaCO_3 oil-bearing sludge.
(initial oil concn.: 40 ppm, CaCO_3 : 5.0g/500 cm^3 of soln.)

Total amount of treated emulsion (cm^3)	0	500	1000	1500	2500
Settling Velocity (m/h)	1.7	8.8	8.8	9.0	9.6
Sedimentation Volume (cm^3)	6	8			
Water content (%)	settled		57	62	63
	filtered		37	37	37

に対して33 mg/g CaCO_3 と、Fig.5から見積もられる値に比べて大きくなる。この理由としては既に粒子上に付着した油滴により、新たに加えた水中の油滴の捕捉が促進されることが考えられる。

Table 2に、 CaCO_3 粒子5.0gを2~5回繰り返し使用した後の、粒子の沈降速度、沈降容積および沈降物の含水率を示す。粒子の沈降速度は8.8~9.6 m/hで^{c)}、油分を含まない水中の場合の1.7 m/hに比べて著しく大きく、従来の油分処理における含油スラッジの分離速度¹⁾が、金属水酸化物フロックの生成による凝集沈殿法で15~60 m/day (0.6~2.5 m/h)、加圧浮上法で6~7 m/hであるのに比べても大きい。沈降速度は繰り返し回数とともに徐々に増大する。このことは疎水性粒子¹²⁾や、界面活性剤により疎水化した粒子¹³⁾と同様、親水性粒子でも付着した油分を媒体として粒子の凝集が促進されることを示している。沈降容積は粒子フロック生成のため油分を含まない場合に比べて大きくなるが、その含水率は自然沈降で57~63%、吸引濾過後で37%と従来のスラッジに比べ小さい。なお、これらの値は繰り返し回数による大きな変化はなかった。

数百 ppm 程度の高濃度の乳濁液についても、多段処理により段階的に油分濃度を低下させる方法や、低濃度領域で使用した粒子を高濃度領域に繰り返し使用するなどの方法で、効率よく油分濃

c) 油分除去実験は5 g/500 cm^3 の固体濃度で行ったが、この濃度では沈降界面が明瞭でないため5 g/50 cm^3 の固体濃度で行っている。一般に固体濃度が大きくなると粒子間の干渉によりその沈降速度は小さくなることが知られているので、油分除去実験と同じ固体粒子濃度ではさらに大きな沈降速度が期待される。

Table 3 Properties of the quartz oil-bearing sludge.
(initial oil concn.: 40 ppm, Quartz: 6.0g/500 cm^3 of soln.)

Total amount of emulsion treated (cm^3)	500	1000	1500	2500
Residual oil concn. (ppm)	5	3	8	1
Settling Velocity (m/h)	1.4	2.0	2.6	2.2
Sedimentation Volume (cm^3)	10			
Water content (%)	settled	53	53	58
	filtered	35	35	38

度を目標値まで低下させ得るものと思われる。このような粒子の繰り返し使用や多段処理のためには油滴が付着した粒子が速やかに上澄液から分離されることが必要であるが、上述のように分離速度が従来法の数倍と大きくスラッジの含水率も小さいため、従来法よりも沈降槽を小さくでき、設置面積を節減できるであろう。

Table 3に、石英粒子6.0gを用い、 CaCl_2 濃度 1×10^{-2} mol/ dm^3 、pH 11.5においてTable 2と同様の繰り返し使用による処理を行った結果を示す。石英粒子でも繰り返し使用が可能であることがわかる。粒子の沈降速度は1.4~2.2 m/hと、 CaCO_3 粒子のそれに比べて小さいが、これは石英粒子の粒度が小さいことによるもので、より粗大な粒子を用いればその必要添加量は多くなるが沈降速度は大きくなると考えられる。含水率は自然沈降で53~58%、吸引濾過後で35~38%とやはり従来に比べ小さい。

CaCO_3 粒子は広いpH範囲で油分を付着できる反面、一旦付着した油分の脱着による回収は困難である。一方石英粒子の場合は処理後のスラッジのpHを低下させることにより石英表面から遊離させて回収できる。例えば5回繰り返し処理(総処理水量2,500 cm^3 、石英粒子に付着した油分の全量は約100mgと計算される)を行った後のスラッジのpHを低下させて油分の脱着を調べたところ、中性~弱酸性での処理では油分はほとんど脱着しなかったが、pH 2で処理すると、肉眼で識別できる程度の大きな油滴が浮上し(着色した油により明らか)55 mgの油分が回収された。このことは、アルカリ性での粒子と油滴の Ca^{2+} による結合が強固で、溶液のpHを中性や弱酸性にしても除去できないが、pH 2ではこの結合が分解し、かつ油滴の合一が起こるので、大きな油滴となって速やかに遊離するためと考えられる。

前述のように石英粒子への付着油分量は CaCO_3 粒子に比べて小さく、一回の処理における必要添加量が多いが、油分を付着させたままの繰り返し使用に加え、油分を脱着させた石英粒子を再使用することにより、その総使用量はさらに節減できるであろう。

3・3 分散油滴の付着除去に及ぼす固体粒子および油滴の径の影響

著者らは前報⁹⁾¹⁰⁾において、親水性の CaCO_3 粒子ならびに石英粒子を多量の油と水中で混合し、径が100 μm 以上と大きな油滴に粒子が付着して浮上する条件とその原因について検討を行った。それに対し、本実験で調製したエマルジョンの油滴の径は、一定時間(約100時間)に水相上部に上昇した油分量からStokesの式により計算(油滴は上昇中に合一しないと仮定)した結果、初期濃度40 ppmのエマルジョンでは100 wt%が5 μm 以下、そのうち40 wt%が2 μm 以下であった。しかし、このように水中に分散した微細な油滴の粒子による付着除去も、油滴の径が大きい場合合えば同じ条件で付着除去が可能であることがわかった。

Fig. 8 Total potential energy, V_t , between a CaCO_3 particle and a kerosene droplet as a function of their separation distance.

- (a) $a_1 = 10\mu\text{m}$, $a_2 = \infty$.
 (b) $a_1 = 10\mu\text{m}$, $a_2 = 1\mu\text{m}$.
 (c) $a_1 = 1\mu\text{m}$, $a_2 = 1\mu\text{m}$.

CaCO_3 粒子は、電解質添加やpH調整を行わなくとも油滴を付着するので、油滴の径が異なる場合の両者の凝集のポテンシャルを計算し比較した¹⁴⁾¹⁵⁾。ここで、 CaCO_3 粒子および油滴の表面電位⁹⁾をそれぞれ -10mV および -56mV 、水溶液中の CaCO_3 粒子とケロシン油滴のHamaker定数を⁹⁾¹⁶⁾ $9.6 \times 10^{-21}\text{J}$ とした。

Fig. 8に、 CaCO_3 粒子とケロシン油滴に働く静電的相互作用とLondon-van der Waals相互作用のエネルギーの和を、両者の距離の関数として計算した結果を示す。曲線(a)は油滴の径が CaCO_3 粒子より十分大きい場合⁹⁾、(b)は油滴の半径を $1\mu\text{m}$ とした場合である。ポテンシャル障壁の高さは約 $30kT$ と、(a)の約 $300kT$ の約 $1/10$ である。これは油滴の径が小さいと固体粒子と油滴がより凝集しやすく、 CaCO_3 粒子による分散油滴の除去が有効であることを示すものである。

曲線(c)は、油滴の半径は(b)と等しく、 CaCO_3 粒子の半径も $1\mu\text{m}$ と微細な場合である。この場合ポテンシャル障壁の高さは約 $20kT$ とさらに低くなる。また微細粒子は比表面積が大きく、単位重量当たりの付着油分量はより多いと考えられる。しかしその反面、粒子と油滴の凝集体の密度が小さく、沈降速度が小さくなる。したがって、付着油分量と凝集体の沈降速度を勘案して適当な大きさの粒子を使用すべきものと考えられる。

4. 結 言

親水性の CaCO_3 粒子（共存電解質なし）、石英粒子（共存電解質 CaCl_2 $1 \times 10^{-2}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 11.5）を用いて、水中の油滴を

付着除去する試みを行った。固体粒子への分散ケロシン油滴の付着量を測定し、単位重量当たりの粒子への付着油分量は、残留油分濃度に依存することを示した。低濃度領域ほど油分除去は困難になるが、高い固体濃度で処理を行い油分濃度を排水基準以下にまで低下させ、かつこの粒子を複数回繰り返し使用することにより、粒子単位重量当たりの処理水量を大きく保つことができた。油分の付着により粒子の凝集は促進され、 CaCO_3 粒子は従来の凝集沈殿法の数倍の分離速度で沈降除去された。一方、石英粒子はスラッジを沈降分離後酸性にすることにより、付着油分を回収できる可能性が示された。

謝辞 本研究を遂行するに当たり多くの有益なご教示を頂いた、東北大学工学部資源工学科 千田 信教授、ならびに東北大学反応化学研究所 西山諒行教授に感謝の意を表する。

なお、本研究の経費の一部は、平成3、4年度文部省科学研究費補助金「試験研究(B)」(研究課題番号: 03555132)によるものであることを記し、感謝の意を表する。

引 用 文 献

- 井出哲夫：工場排水とその処理（廣瀬孝六郎編），p. 274-275, (1974)
- 「産業と公害」通商産業省立地公害局監修，通産試料調査会刊，p. 710-746, (1989)
- 今村忠夫：水処理実験法，工業用水協会，p. 101-130, (1968)
- 山本 稔：水質汚濁と防止技術，化学工業社，p. 37-43, (1973)
- 関川泰弘：用水廃水ハンドブック（2），産業用水調査会，p. 710-715, (1970)
- 平岡正勝・吉野前爾：「汚泥処理工学」，講談社サイエンティフィク，p. 63 (1983)
- 佐々木 弘・蘇慶泉・釜谷 隆・早稲田嘉夫：資源・素材学会東北支部平成4年度秋季大会講演要旨集，p. 14-15
- 島田 守・新堀雄一・平島孝人・鴻巣 彬・千田 信：平成4年度資源・素材学春季大会講演要旨集，p. 421-422
- 野澤美樹・田路和幸・松岡 功：資源と素材，Vol. 109, p. 891-896, (1993)
- 野澤美樹・田路和幸・松岡 功：資源と素材，Vol. 109, p. 95-100, (1993)
- 日本化学会編，「実験化学講座7，界面科学」p. 220, (1956)，丸善
- Capes, C. E. and Germain, R. J.: "Physical Cleaning of Coal: Present and Developing Methods", Ed. Lin, Y. A., Marcel Dekker Inc., New York, p. 293-346, (1982)
- Takamori, T., Hirajima, T. and Tsunekawa, M.: "Fine Particle Processing", Proc. Int. Symp. on Fine Particle Processing, Las Vegas, Ed. Somasundaran, P., Vol. 2, p. 1506-1523, (1980)
- Hogg, R., Healy, T. W. and Fuerstenau, D. W.: Trans. Faraday Soc., Vol. 62, p. 1638-1651, (1966)
- Hamaker, H. C.: Physica, Vol. 4, p. 1058-1072, (1937)
- Hough, D. B. and White, L. R.: Adv. Colloid Interface Sci., Vol. 14, p. 4-41, (1980)