

選鉱技術を応用した液・液分離技術の研究 (マイクロバブルによる油水分離)

Research on Oil-Separation Method of Mineral Processing Technology (Oil-separation by Micro-Bubble)

田中 溥* 伊津美 満* 芹澤昭示** 後藤 世至男** 江口俊彦***
Hiroshi Tanaka, Mitsuru Izumi, Akimi Serizawa, Yoshio Gotoh, Toshihiko Eguchi

油汚染土壌の浄化処理方法の一つとして磨砕機やサイクロンなどを使用した水洗による油汚染土壌浄化プラントが試されている。浄化プラントにおける油水分離は、油汚染土壌からの油水分離とプラントから発生する排水である水-油エマルジョンにおける油水分離の二つに分けられる。本研究では、後者の水-油エマルジョンにおける油水分離に関する実験を行った。

A Washing Treatment Plant installed the Grinding Mill and the Cyclone which is to decontaminate oil-contaminated soil by water is under trial operation. There are two methods for oil-separation by the Plant; one method is oil-separation to decontaminate the polluted soil, and another is to decontaminate by oil-in-water emulsion drain of the Plant. The experimentation on oil-separation in the latter method is reporting in this paper.

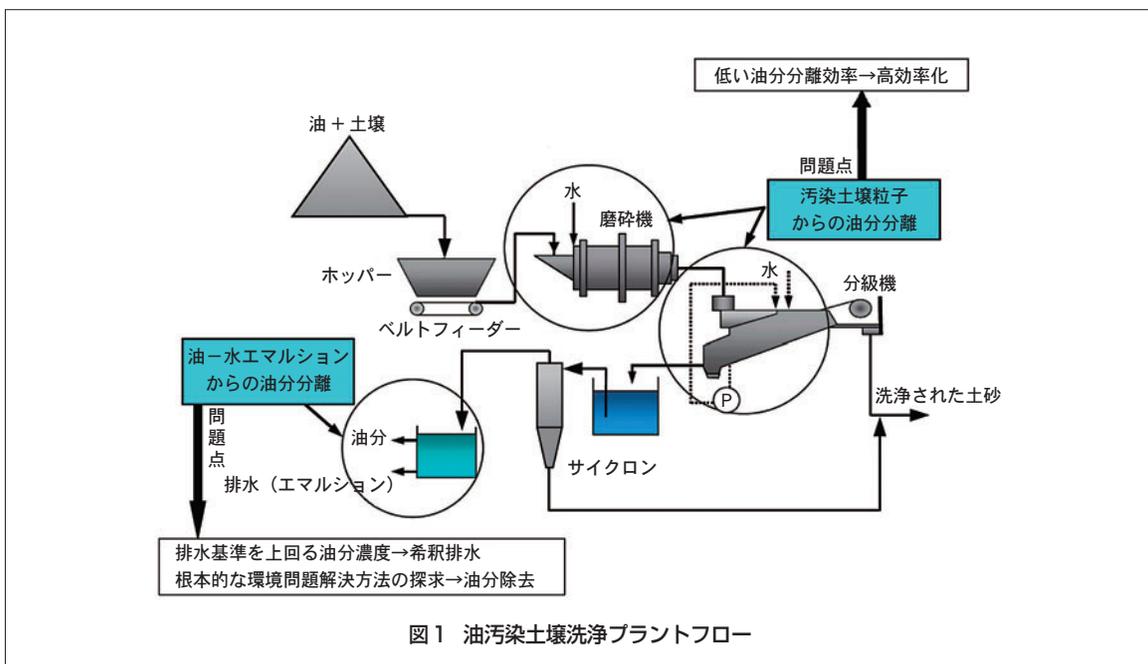
1. はじめに

我が国に限らず、世界中で環境問題の解決に向けたさまざまな研究がなされている。その1つに工場敷地や工場跡地、産業廃棄物置場などで発生する有害物質や油汚染土壌の浄化処理問題がある。土壌汚染問題の中で有害物質は、揮発成分と地下浸透成分があり、地下浸透成分は、酸素供給や水分蒸発を阻害する油膜と地下水へ拡散する可溶成分に分けられる。いずれも、人の健康や生活環境に著しい影響を及ぼす。

近年、有害物質による土壌汚染事例の判明件数の増加は著しく、土壌汚染による健康影響の懸念や対策の確立

への社会的要請が強まっている状況を踏まえ、国民の安全と安心の確保を図るため、土壌汚染の状況の把握、土壌汚染による人の健康被害の防止に関する措置等の土壌汚染対策を実施することを内容とする「土壌汚染対策法」が平成14年5月29日に公布された。

一方、汚染土壌の浄化方法として現在実用化されているものとして、比重分級機やサイクロンを通して分級し、汚染物質を除去する分級洗浄や、水を含んだ土壌に直流電流を流すことによって、電極に付着していく重金属などを除去していく電気移動法などがある。また、油に関しては、比較的軽い油は200℃以上の熱を与え、揮発させることによって処理を行っている。それ以外の油



* クリトメック（株） 機械技術部
** 京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻
*** （株）オーラテック

に関しては微生物による分解などさまざまな方法が試みられているが、汚染土壌を浄化するには多大なコストがかかるため、放置されたままの土地が数多く存在する。そのため、技術的には大量の油を安定して処理する新たな方法の開発が求められている。

一般的な油汚染土壌浄化プラントのフローを図1に示す。油汚染土壌浄化プラントでは比重分級機やサイクロンを用いて油分を除去する分級洗浄を行っているが、図1のように、二つの点が問題となっている。一つは、油汚染土壌から油分を除去する効率が低いこと、二つ目には排水中に油がエマルジョンとして高濃度に存在することである。特に後者においては、水質汚濁防止法により排水基準が定められているが、これを超える油分濃度の場合には希釈排水されているのが現状である。これは環境問題解決に逆行するものであり、油分希釈でなく、油分分離が強く望まれるところである。

これらの問題点を解決する方法として、マイクロバブ

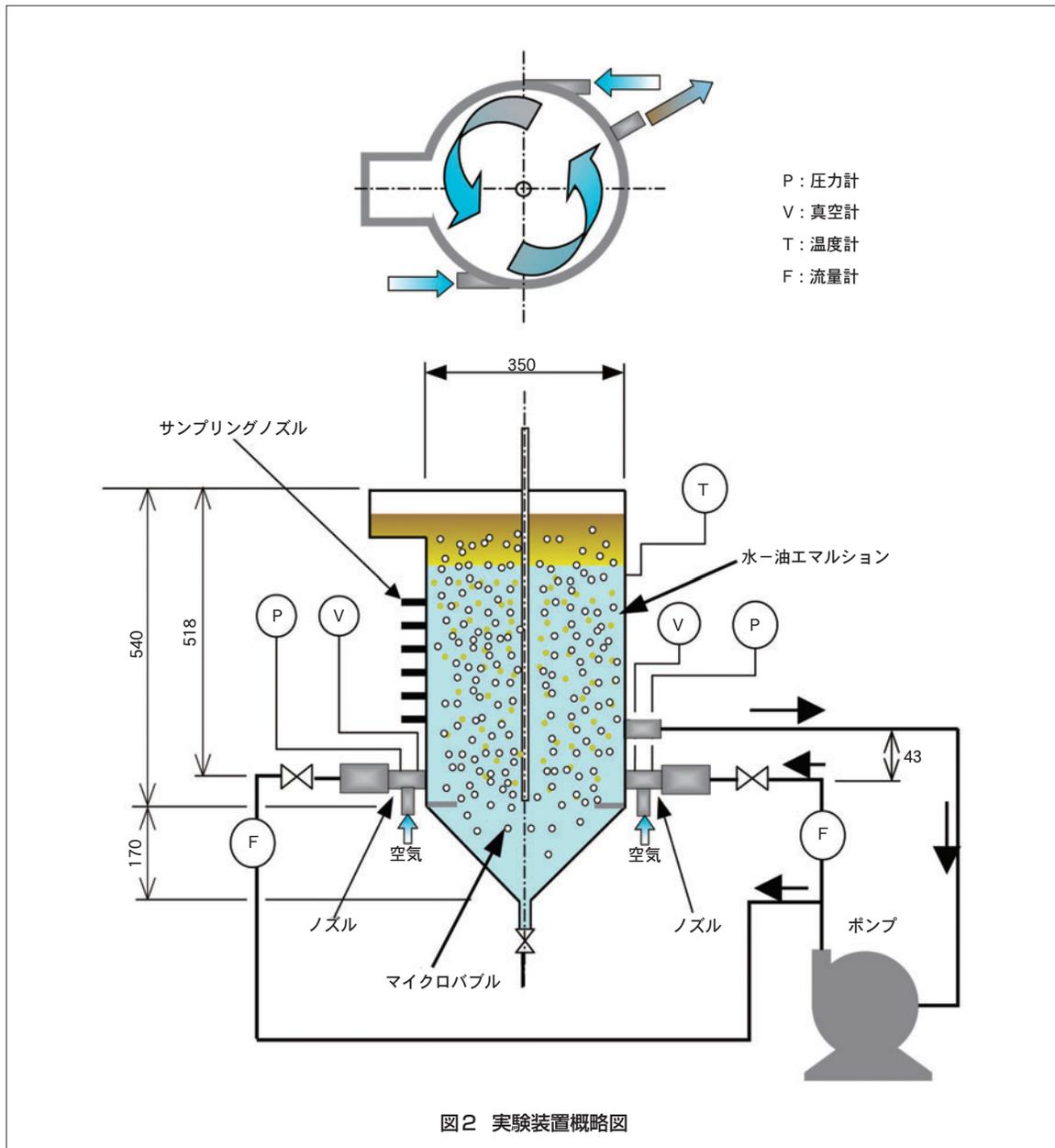
ルによる浮揚効果による油水分離方法を検討した。マイクロバブルは気泡径がおおよそ数十 μm で、対体積表面積が大きく、液体中の滞留時間も長くなるため、分散性に優れ、気液界面での化学反応や物理的吸着、物質輸送が飛躍的に促進される。また、近年、マイクロバブル表面に電荷が存在していることも確認されており¹⁾、流体中の気泡にみられる吸着力も大幅に増加することになる。本研究では、試験装置を用いてマイクロバブルによる水-油エマルジョン系における油水分離実験を行った。

2. 油汚染土壌廃水からの油水分離実験

2.1 試験装置

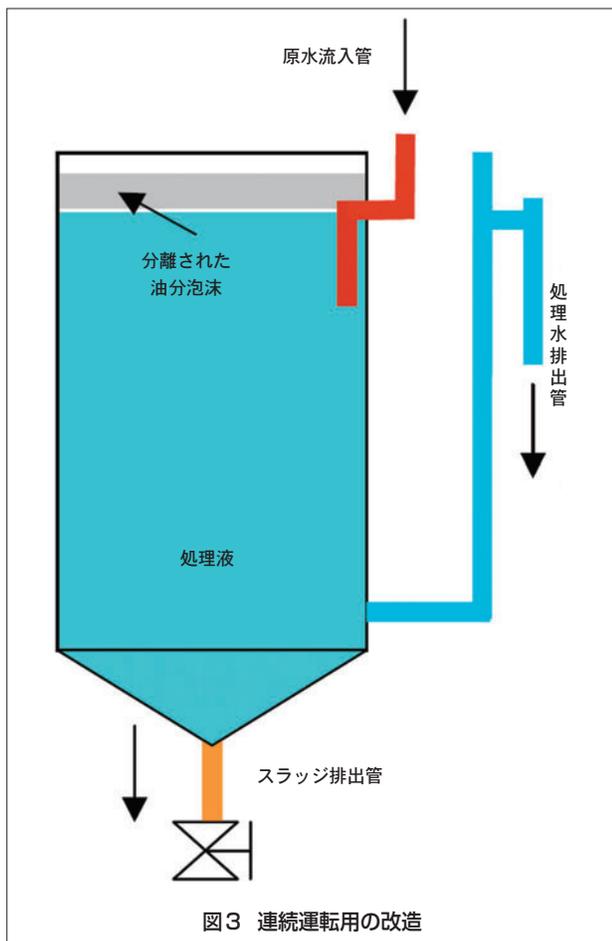
実験に用いた装置を図2に示す。

試験容器は直径350mm、高さ540mmの円筒形で、厚さ10mmの透明なアクリル製である。また、装置の底部



は廃水中のスラッジを取り除くため円錐形とした。円筒部下端より22mm上方の容器壁2箇所より円筒の接線方向に沿ってマイクロバブルが均等に導入される。

このマイクロバブルは、試験容器に接続されたポンプにより油汚染土壌廃水を循環させる際に、試験容器底部近くに設けた2箇のマイクロバブル発生器空気を自吸し、発生させる。使用したマイクロバブル発生器は、(株)オーラテック社製のオーラジェットノズルで、水流による負圧を利用してノズルに空気を自吸させるエジェクタ方式のものである。円筒容器の壁面から接線方向に導入された(マイクロバブル+油汚染土壌廃水)流体は、容器内で旋回流を形成する。この旋回流の遠心効果により、マイクロバブルは容器中心方向に向かう揚力を受ける。マイクロバブルの平均径は $100\ \mu\text{m}$ 程度であり、その上昇速度は 5mm/s 程度と遅いため、試験容器内の気泡分布はほぼ一様になる。中心部での気泡の合体や油分の落下を防ぐために中心に細い棒を設置した。油分濃度およびボイド率の測定は、一定の流動条件および処理時間ごとに試験容器側壁に設けられたサンプルノズルを介して、試験容器中央部近くの処理液を採取、測定した。実際の油汚染土壌現場から採集した試料を用いた油水分離実験では、バッチ操作および連続操作を行うため、図3に示すように、試験容器に原水流入管および処理液排出管を設けた。



2.2 実験の手順および測定方法

油汚染土壌現場から採集した汚染土壌を適量の水で所定の油分濃度に希釈、作成した原水を原水流入管から所定流量で試験容器内に送り込む。連続操作では、これを連続的に行い、バッチ操作では、油分排出口のレベルまで注入する。これと平行して、外部循環系を利用してマイクロバブルを容器内に導入する。連続操作では原水および油分排出口から採集した1リットル程のサンプル液および分離された油分の表層に形成される泡沫層の油分濃度も分析した。バッチ操作では、図2に示す数段のサンプリングノズルから5分または10分間隔で試料液を採集し、油分濃度の分析を行った。内容積約1リットルの採集瓶に採集された試料液は、実験後、ノルマルヘキサン抽出法にて分析センターで油分濃度の分析を行った。図4にマイクロバブルにより分離された油分を高濃度に含む泡沫層の様子を示す。

2.3 実験結果および考察

油分濃度の分析の結果は、同一条件で採集した試料であっても、結果が2桁も異なる場合があり、信頼性に問題があることが分かった。ノルマルヘキサン抽出法は極めて精度の高い油分濃度分析法として知られているが、本研究で用いた試料液のように高濃度で浮遊物質(SS)を含む場合には、その分析精度が飛躍的に低下するものと解釈された。SSを含む試料溶液の油分濃度分析は現在の分析方法では対処できず、これ以上の定量評価は、現時点では困難である。しかし、目視観察では、明らかにマイクロバブルにより油水分離が促進され、試験容器内の試料液表層付近に分離された油層が観察された。そのため、SSを含まない油と水だけのエマルジョン試料溶液を作成し油水分離実験を行った。



図4 油汚染土壌排水から分離された油分泡沫

3. 水-油エマルジョンからの油分分離実験

3.1 実験装置

実験に使用した試験装置は図2に示したものと同一のものを用いた。また、使用した原水は界面活性剤を含まない純度100%の胡麻油と水のエマルジョンである。通常の機械油などは、多少の界面活性剤を含むため、エマルジョンの特性が時間の推移と共に変化し、この種の実験試液としては好ましくないと判断した。実験はバッチ操作で行った。

3.2 測定方法

試験装置の性能評価を行うためには、試験容器内の油濃度分布およびその時間変化を測定する必要がある。エマルジョン中の油濃度を正確に測定するとして、本研究では、比重法による濃度測定を実施した。

比重法とは、まず試験容器内の所定の位置から(図2にサンプリングノズルとして図示)原水を約400mlの容器に採集し、これを遠心分離機にかけ、エマルジョン中に含まれるマイクロバブルを十分に除去した後、空隙を補充充填し、質量を電子天秤で計測した。そして、あら

かじめ温度依存性を正確に求めた水、および胡麻油の比重から油分濃度を算出した。また、流体の密度およびサンプル容器の容積を一定に維持するため、測定は温度15℃に保った。一定条件下で数回の測定を行い、電子天秤の読みが同一になるまで、注意深く測定を繰り返し行った。この方法による測定誤差は、 $\pm 300\text{ppm}$ 程度である。実験では、水-油エマルジョンの初期油分濃度を約10,000ppmおよび20,000ppmとして行った。

ボイド率は試験容器内(界面から約200mm下方の位置)でサンプルした気泡を含む溶液の質量を計測し、気泡を含まない場合の溶液の質量との差から求めた。

また、ポアースコープを用いて界面より深さ150mmの位置での気泡径を可視観測した。

3.3 実験結果および考察

初期油分濃度約20,000ppmの場合の処理時間と油分濃度変化との関係を、目視観察による結果の記述と共に、自由液面より約300mm下のサンプリングノズルより抽出した試液について求めた定量分析結果をもとに述べる。

図5はボイド率が4.4%の場合、エマルジョンからの

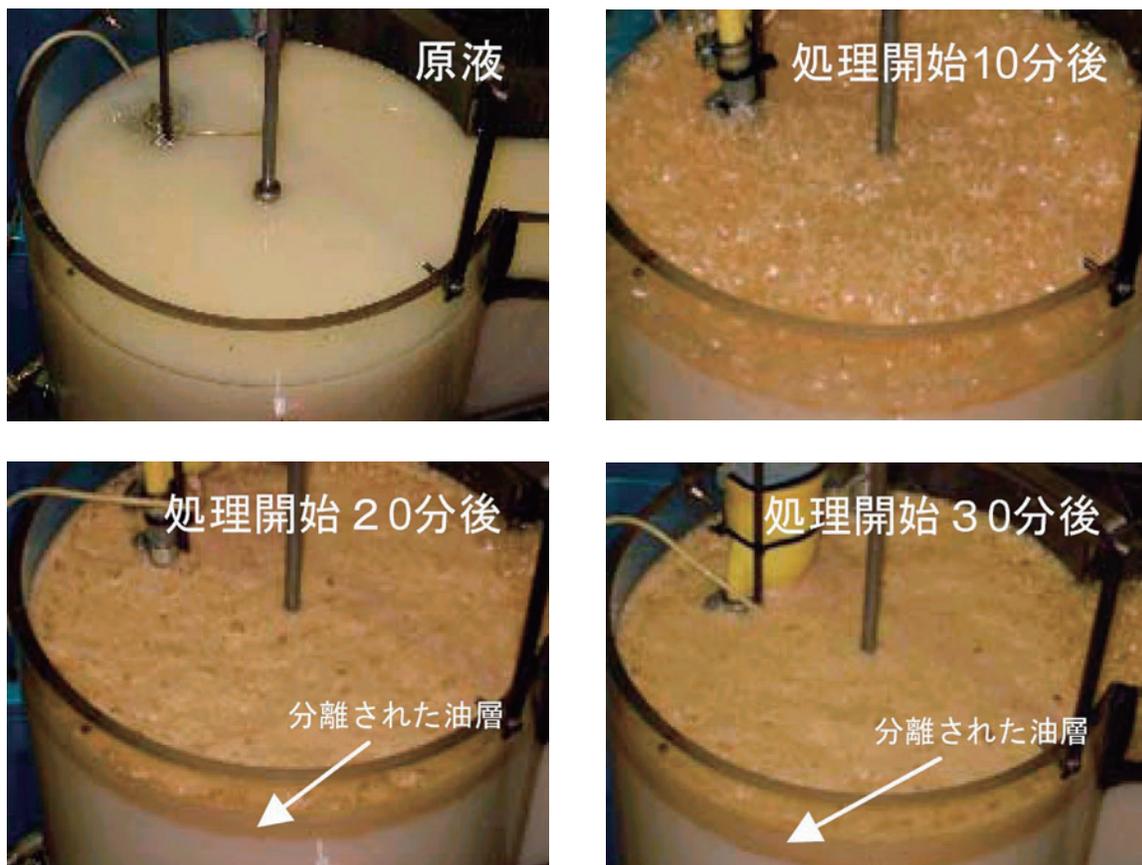


図5 処理時間経過による油水分離状態
(油分濃度：約20,000ppm、ボイド率 $\alpha=4.4\%$)

油水分離が処理時間によりどのように変化するかを示す写真である。明らかに分離された油層の量が増加している様子が見られる。また、図6は導入したマイクロバブルの量を増す、すなわち、ボイド率 α の増加と共に油水分離が促進されていることを示している。

図7は、気泡発生部より約300mm上方のサンプル液の油濃度を処理経過時間 t に対して測定し、初期値で規格した無次元濃度 C^* ($C^* = C(t) / C(t=0)$)を示したものである。ここで $C(t)$:処理時間経過時の濃度、 $C(t=0)$:処理開始時の濃度とする。

試験溶液を静置した場合の方が、「気泡なし」の循環時よりも油水分離が優れているのは、循環液の混合作用により分離された油滴が浮上するのが阻害されるためである。一方で、 $\alpha = 0\%$ の時に比べ、ボイド率が上がるにつれ、気泡による油の浮上効果があることが明確に読み取れる。そして、ほぼマイクロバブルによる処理開始後10分程度で平衡に達し、それ以後の効果は顕著には見られない。

一方、図8は図7の漸近値を規格化した値をボイド率に対してプロットしたものである。規格化するために下

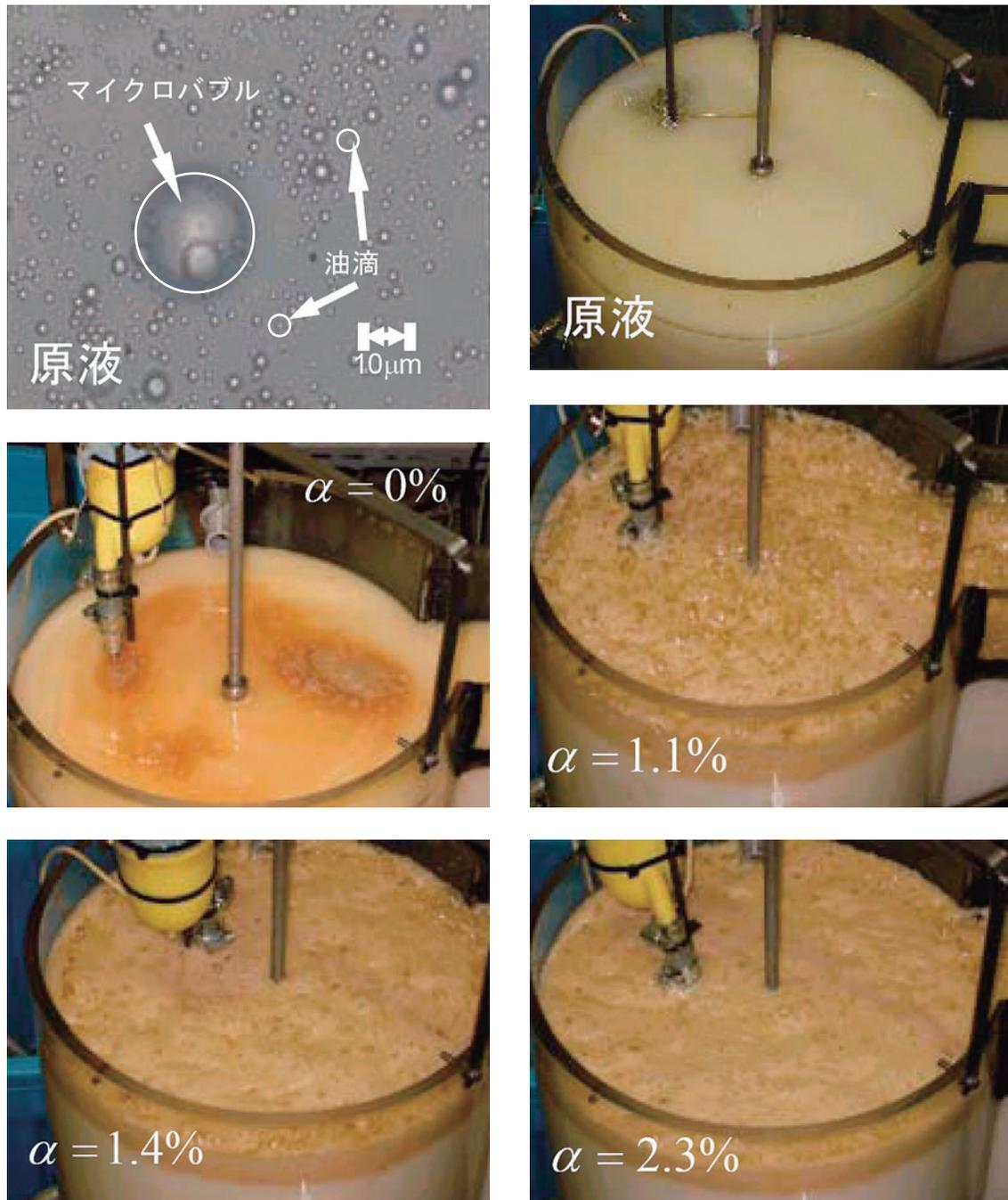


図6 ボイド率変化による油水分離状態
(油分濃度: 約20,000ppm)

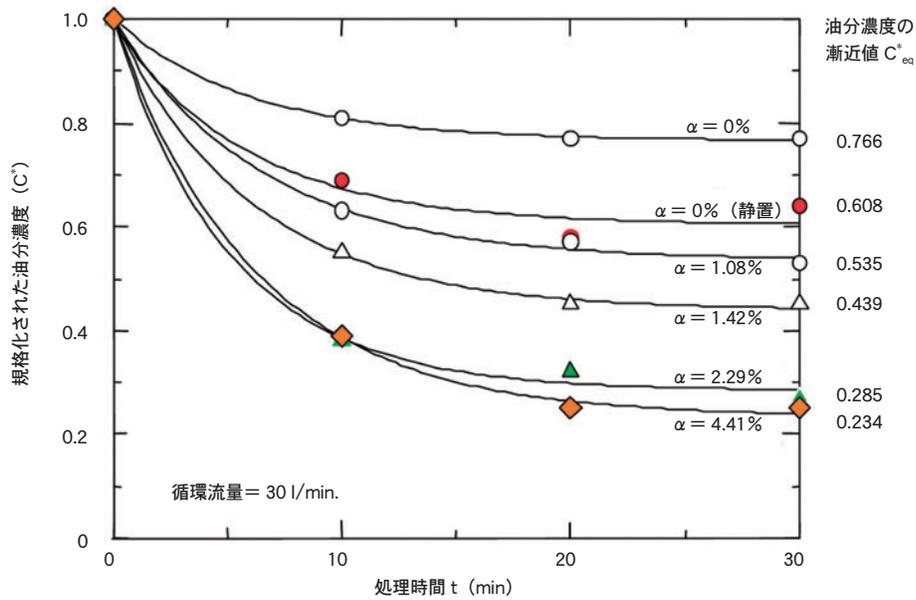


図7 処理時間と濃度の変化

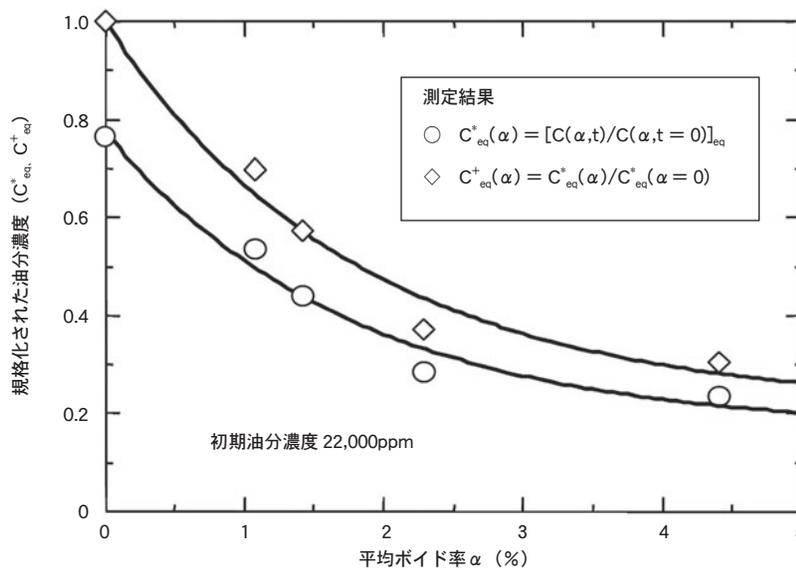


図8 ボイド率と規格化した油分濃度

記の式を利用した。
ボイド率 α % での油濃度

$$C^*(\alpha) = \frac{C(\alpha, t)}{C(\alpha, t=0)}$$

標準化した濃度

$$C_{eq}^*(\alpha) = \frac{C_{eq}^*(\alpha)}{C_{eq}^*(\alpha=0)}$$

このように、図7、図8の結果から、本研究で行ったバッチ操作では、操作時間10分程度、ボイド率3～4%程度で油分の70%程度が除去できることが実証された。したがって、実機パイロットプラントでの連続操作では、原水の滞留時間10分、ボイド率3～4%が設計上の目安となろう。

4. 油-水エマルションからの油分分離機構

4.1 実験装置

これまでの実験結果より、エマルション化した油分の分離に対して、マイクロバブルが非常に有効な方法であることが確認できた。しかし、油分分離の物理的機構に関しての解明がなされておらず、特にマイクロバブルが油分粒子に対して与える影響に関する知見は、皆無に近い。したがって、その物理的機構を解明することは、油分分離効率を向上させることはもとより、マイクロバブルの性質を明らかにする上でも重要な意味を持つ。ここでは、マイクロバブルによるエマルション中での油分分離機構を調べるため、セル内でエマルション化した油水混合液に直径40 μ m程度のマイクロバブルを導入し、

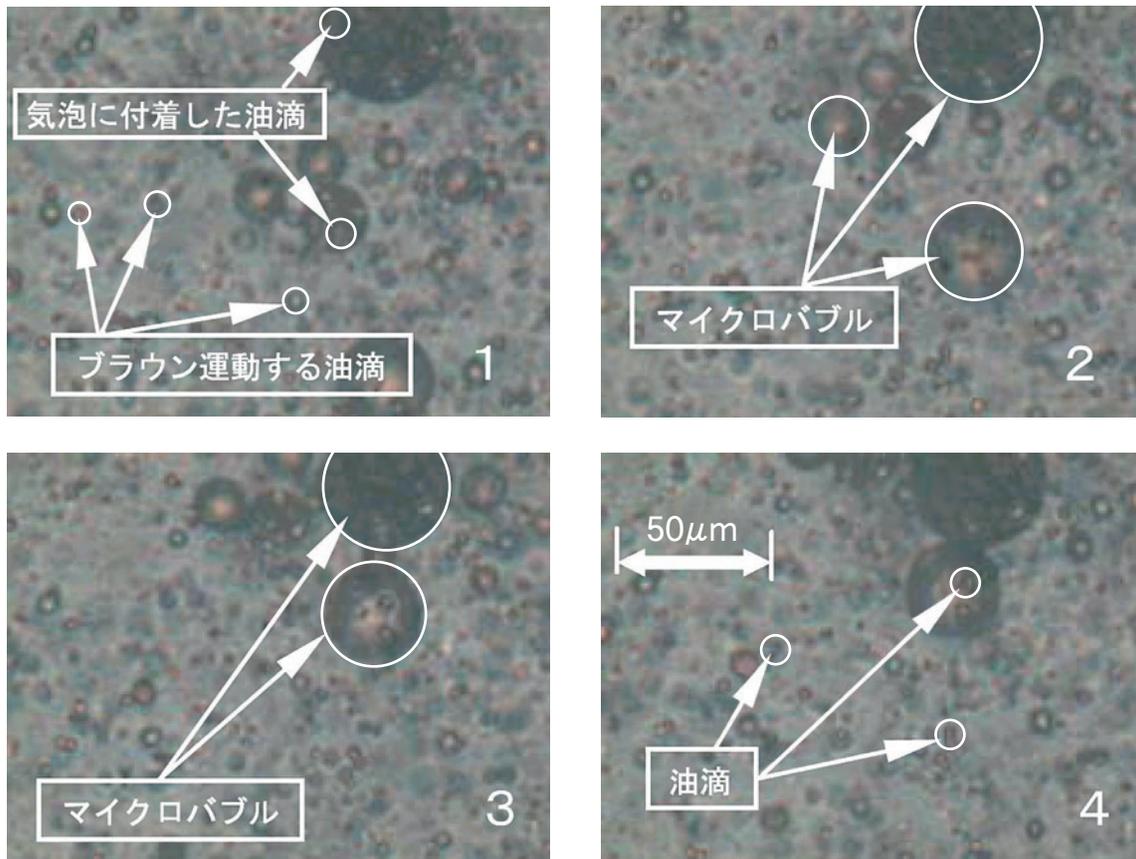


図9 マイクロバブルによる油滴の浮揚状態

顕微鏡を用いて可視観測を行った結果について述べる。用いた実験装置はアクリル製観察セルで、高さ100mm、幅50mm、間隙は0.4mmである。この観察セルに作成して間もない均一な水-油エマルジョンを充填し、マイクロバブルを多量に含む気泡水をその底部からゆっくりと注射針により注入する。そのときの気泡挙動を顕微鏡で拡大し、ビデオカメラを用いて撮影・収録し、可視化観察により油水分離機構を考察した。

4.2 観察結果と油水分離機構

エマルジョン中の油粒子および気泡挙動の画像を図9に連続写真で示す。可視観察では油粒子(粒径数 μm)が液中でブラウン運動をしているのが観察された。このブラウン運動により油粒子(油滴)の上昇が妨げられるだけでなく、逆にその分散が促進される結果、エマルジョン化した油粒子の分離が一層困難になると考えられる。下方よりマイクロバブルを含む気泡水をゆっくりと流入させると、マイクロバブル表面に油粒子が吸着し、そのまま浮上していく様子が確認できた。すなわち、マイクロバブルによる連行浮上効果であることが判明した。その

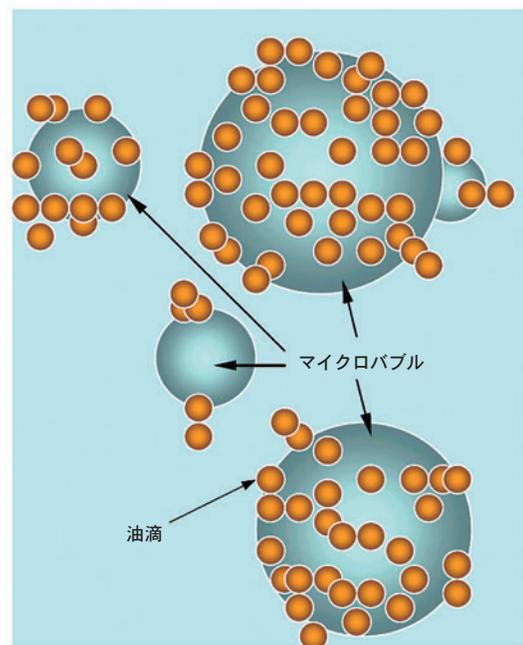


図10 マイクロバブルの油滴の吸着

スケッチを図10に示す。このようなマイクロバブルによる優れた吸着特性は恐らく、マイクロバブルのゆっくりした浮上速度、気泡表面の化学力およびマイクロバブルの負電荷に深く関係していると考えられる。流体中を非常にゆっくり上昇するマイクロバブルが、実質的に周囲流体に対して殆どスリップを持たない事実は、非常に重要なことであり、それは気泡表面に付着した油粒子が、マイクロバブルに付着したまま上昇する際に大きな抗力を受けず、気泡からの剥離が起こりにくいことを意味している。また、近年の研究で、マイクロバブルが電荷を帯びている¹⁾ことが確認されている。油分の分子構造の中に極性を持つ分子が存在すれば、それが界面への吸着を促進する要因ともなる。

5. まとめ

本研究により、今まで物理的な方法では困難であった油汚染土壌および関連した廃液処理における油分除去・分離過程の効率向上にマイクロバブルが極めて有効であることを実証することができた。また、その分離機構がマイクロバブル表面への油滴の吸着による連行浮上効果であることを明らかにした。さらに、実機プラントの設計の目安として、原水の処理槽内滞留時間10分、ボイド率3%程度で除去率70%程度が得られることを示した。

汚染土壌などでの水-油エマルジョン混相からの、効率的・大量の処理を安価に処理可能とする分離技術は、今なお未確立である。マイクロバブルを用いる技術が実用技術として真に確立できれば、従来の方法に取って代わる、二次汚染のない、低コストで処理能力の安定した技術として将来の展望が期待される。

参考文献

1) 高橋正好, 「非常識」のマイクロバブル収縮・圧壊現象、第28回混相流レクチャーシリーズ資料、p.21(2003)

執筆者

田中 溥

Hiroshi Tanaka

昭和45年入社

汚濁水処理設備の設計に従事



伊津美 満

Mitsuru Izumi

平成元年入社

砕石プラントの濁水処理設備の設計に従事



芹澤昭示

Akimi Serizawa

京都大学大学院工学研究科

原子核工学教授

工学博士



後藤 世至男

Yoshio Gotoh

京都大学大学院工学研究科

原子核工学専攻核エネルギー変換工学

修士



江口俊彦

Toshihiko Eguchi

株式会社オーラテック

代表取締役

