

## アルキルベンゼンスルフォン酸塩を利用した 廃水の Foam flotation による処理について\*<sup>1</sup>

萩原 滋子・西山 浩二\*<sup>2</sup>

Treatment of Contaminated Water by Foam flotation Method Utilizing  
Sodium alkylbenzen sulfonate as the Selective Collector

SHIGEKO HAGIWARA and KŌJI NISHIYAMA

アルキルベンゼンスルフォン酸塩をフロテーション法におけるアニオン系捕収剤に用い、低濃度レベルの染料や金属などのカチオン系有害物質の含有人工廃水を対象に、起泡操作による溶存物質の分離除去を試み、これら各溶質の挙動、Ion flotation と Precipitate flotation との除去効果に対する関連性、共存物質の除去に対する影響などを調べた。そしてこれらの結果をもとに多塔連続操作によるフロテーション法の廃水処理への応用を試み、捕収剤を有効に利用し、除去効果の向上、捕収剤添加量の少量化による二次汚濁の防止など興味ある結果を得た。

### I 緒論

めざましい産業発達に伴なう人口の都市集中化、生活レベルの向上は一方において急激な生活環境の悪化をもたらし、水質においては産業廃水中の有害物質をはじめ生活排水中の洗剤などその他、諸種の廃棄物の公共用水中の混入が種々の予期しない公害問題をも引き起し、生活環境保全の面で各分野の水質汚濁に対する細心で適切な処理がますます重要な課題となり、更にまた最近ではこれに加えて、水の高次処理による再利用に関する研究も急がれるようになっている。

フロテーション法は溶液中に存在する溶質や懸濁物質を液相中に導入した気泡の気一液界面に吸着または付着して浮上させ、目的物質の濃縮、分別を行なう分離操作法の一つであり、鉱業の分野で鉱石選別法として発達して来たこの分離操作法の廃水処理への応用は Foam fractionation の適用による下水中の除去困難な物質として混在する界面活性剤アルキルベンゼンスルフォン酸塩（以下 ABS と略記する）の除去に好結果を与える方法であるとして注目され<sup>1~4)</sup>、すでに実用化の段階となり、また産業廃水中に混入した有害金属処理に対する Foam flotation に关心が寄せられ、低濃度領域での Ion flotation における界面活性捕収剤、

Precipitate flotation における沈澱助剤や捕収剤に対する開発、考案の研究が盛んになり、多くの報告がなされている<sup>5~9)</sup>。

界面活性物質の除去を対象とした下水の Foam fractionation ではこの界面活性物質が気泡表面に吸着分離されると同時に、ここに共存する懸濁物質やその他諸種の溶質など雑多な物質を更に吸着または付着捕収して Foam flotation の状態で、除去を目的とする界面活性物質の泡沫中にこれらの一部もまた共に濃縮分離される。この時の界面活性物質の気泡付着に対する共存物質の影響、界面吸着のために提供される界面積の減少などは活性剤自身の除去率低下の要因にもなるといわれる<sup>9)</sup>。

筆者らは下水中に最も popular に存在すると考えられる ABS をアニオン系捕収剤に用い、低濃度レベルで混在する染料や重金属などカチオン系物質含有の人工廃水を対象として起泡操作を行なった場合の各溶質の挙動、Ion flotation と Precipitate flotation との関連性、共存物質の除去に対する影響などを調べ、ABS 存在廃水の浄化処理において起泡操作が与えるカチオン系物質の泡沫中への濃縮移動、Foam flotation の下水二次処理への利用効果についての基礎的検討を行ない、これらの結果をもとに Foam flotation の多塔連続による処理操作が除去効率を有利に導くことを認めたので以下に報告する。

\*<sup>1</sup> 1975年4月 日本化学会第32春季年会発表

\*<sup>2</sup> 本学農学部農芸化学科大学院

## II 実験装置および操作

試料原水には次に示す各種の市販特級試薬を所定濃度に調整した人工廃水を用いた。

- a) アニオン系界面活性物質：ドデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム（以下 DBS と略記する）  
 $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{Na}$
- b) 金属イオン： $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$   
硝酸亜鉛  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , 硫酸銅  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 硫酸ドミウム  $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  硫酸第二鉄  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 硫酸アルミニウム  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\sim 18\text{H}_2\text{O}$
- c) カチオン系染料：クリスタルバイオレット  
 $[(\text{CH}_3)_2\cdot\text{NC}_6\text{H}_4]_2=\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$
- d) その他：ゼラチン, タンニン, トリポリリン酸ナトリウム  $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_5$

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。泡沫分離カラムには内径 3 cm, 高さ 50 cm で容量目盛を付け, 50 ml 每の等間隔の位置（約 7 cm）にサンプリングタップを持つガラス製円筒を用い, 塔底にはボールフィルター (No. 1 G 孔径 100~120  $\mu$ ), 塔下部に試料原水

の供給口, 処理水の流出口を備えた。

試料原水は塔下部のバブラーの上の位置から一定流速で連続的に供給され, 塔内にバブラーを通してコンプレッサーにより吸き込まれた気泡と交流接触し, 試料原水の溶存物質は気泡に吸着され, 液層上部に押し上げられて泡沫層もしくはスカムを形成する。この泡沫やスカムは送り込まれる空気や試料原水の圧力により塔外部に自動的に誘導除去され受器に分離される。一方処理された液は塔底のバブラーの下位より逐次流出される。試料原水は塔上部から供給せず下部から供給するため泡沫構造の破壊, 濃縮層の再混入はさけられる。

各種試料の調整された人工廃水を原水としてガラス製の 10 l 容試薬瓶に入れ, 加圧により液流速の調整を行ない, 分離カラムの塔内に導入する。空気はコンプレッサーによりガス流速を調節し, 流量計を経てバブラーに通し, 分散気泡として塔内に送気する。

単塔連続の起泡操作とは分離カラムの第一塔を用いて試料原水を塔内に連続的に流動させながら送気を続け, また多塔連続は上記の分離カラムの処理水流入口を第一塔と同型の分離カラムの原水供給口と連結し, この第二塔で先の処理水について再び起泡操作を続ける。これを順次繰返す方法とした。

試料原水の処理効果の表示は次式で求めた除去率 (R) を用いた。

$$R = (1 - \text{処理水濃度} / \text{試料原水濃度}) \times 100 (\%)$$

原水濃度測定試料は原水が分離カラムに流入する直前の位置より採取し, 処理液については泡沫あるいはスカムが塔外に除去され, 流出処理水濃度の定常状態に達した後の試料についてそれぞれ濃度の測定を行なった。

各種溶質濃度の測定は主として比色定量法を用いた。なお各自の共存物質による妨害の検討を行ない, すべて定量に対する妨害のないことを確認した。分光光度計は日立139型, 原子吸光光度計は HITACHI 508A 型を使用した。

- 1) DBS : メチレンブルー法による比色定量 (650 nm)<sup>10)</sup>
- 2) クリスタルバイオレット : 比色定量 (590 nm)
- 3)  $\text{Zn}^{2+}$  : 4-(2-ピリジルアゾ) レゾルシン法による比色定量 (493 nm)<sup>11)</sup>
- 4)  $\text{Cu}^{2+}$  : ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム法による比色定量 (435 nm)<sup>12)</sup>
- 5)  $\text{Cd}^{2+}$  : 原子吸光分析法
- 6)  $\text{Fe}^{3+}$  : o-フェナントロリン法による比色定量 ( $\text{Fe}^{2+}$  に還元して 508 nm)<sup>13)</sup>

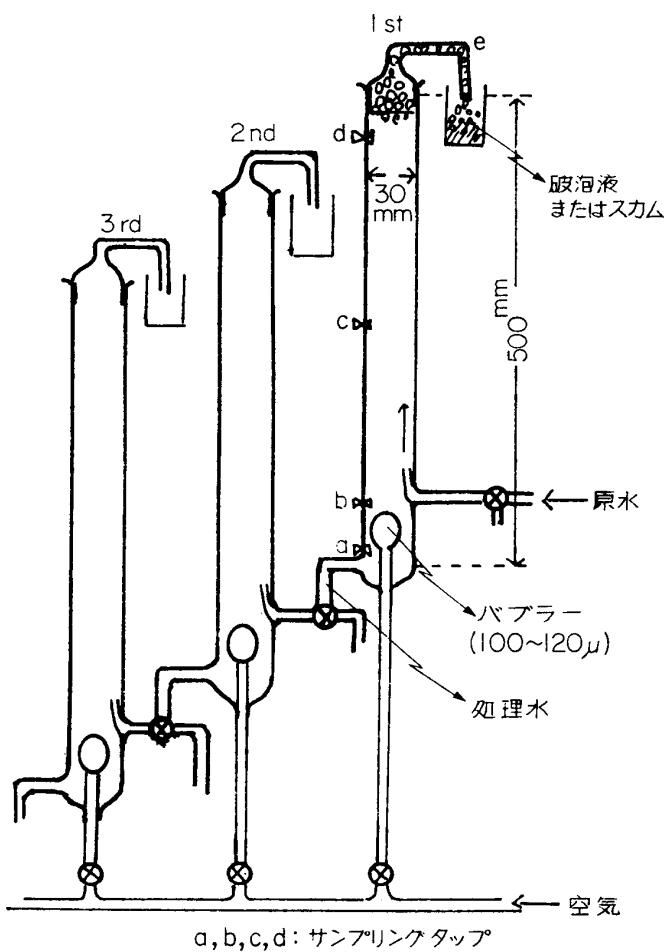


Fig. 1. 実験装置の概略図

- 7)  $\text{Al}^{3+}$ : センダクロム AL 法による比色定量 (510 nm)<sup>14)</sup>
- 8) ゼラチン, タンニンの定量には COD の測定値を用いた<sup>15)</sup>.

### III 実験結果および考察

#### 1) 操作条件の検討

DBS 存在下の Zn 試料原水を用いて単塔による起泡操作を行なった時の Zn 濃度を対象に塔内液濃度分布および空気送気流量 (G) と試料原水液流量 (L) の比 (G/L) の除去率 (R) に与える影響について調べた結果を Table 1, Fig. 2 に示した。塔内液濃度分布はカチオンの大部分が DBS 泡沫に吸着し浮上除去され、塔内液濃度はほぼ一様に低下し、液深による大

Table 1. 起泡操作による塔内液濃度分布

部 位	[Zn] ppm.
原 水	1.08
a. 液層バブラー下部	0.26
b. 液層バブラー上部	0.29
c. 液 層 中 部	0.30
d. 液 層 上 部	0.33
e. 破 泡 液	18.00

操作条件	[DBS] 20 ppm	G: 370 ml/min
	L: 50 ml/min	液深: 45 cm
塔内液滞留時間: 6 min.		

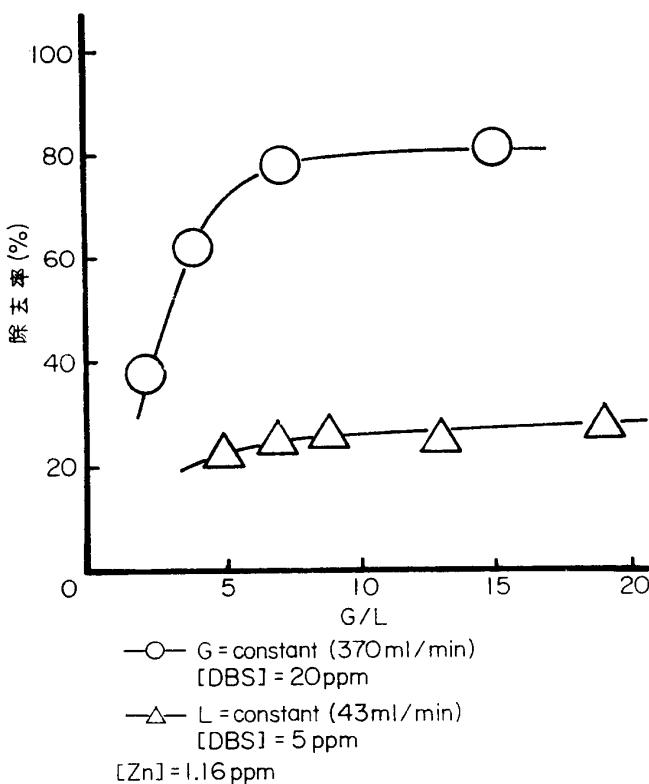


Fig. 2. G/L と除去効果の関係

きな差は認められない。従って発生する泡沫構造を破壊することなく試料原水を塔下部より供給し、処理液を塔底から流出するのが有効であると考えられる。なお液深は約 45 cm で、塔外に浮上除去される泡沫の破泡液は供給された試料原水量の10%以内、液の塔内滞留時間は約 6 分である。

$G/L$  と除去率との関係については (a)  $G = \text{const.} = 370 \text{ ml/min}$ ,  $L = 30 \sim 170 \text{ ml/min}$ , (b)  $L = \text{const.} = 43 \text{ ml/min}$ ,  $G = 200 \sim 770 \text{ ml/min}$  の結果であるが、捕収剤である DBS の濃度に関係なく  $G/L = 7$  以上で除去率の安定がみられた。

次に塔内液滞留時間と除去率の関係を Fig. 3 に示す。試料原水に DBS の单一水溶液を用いて  $G = 1000 \text{ ml/min}$ ,  $L = 100 \text{ ml/min}$ ,  $G/L = 10$  の起泡条件で操作した時の結果である。10 分以上の滞留はあまり効果がみられない。また原水濃度による差もほとんどないと考えられる。

以上の結果から以下に行なう起泡操作は  $G/L = 7.4$  ( $G = 370 \text{ ml/min}$ ,  $L = 50 \text{ ml/min}$ ), 塔内液滞留時間は約 6 分, 液深 40~45 cm とし, 塔外に浮上除去される泡沫の破泡液は原水供給量の10%以内に留めるよう条件を定めた。

なおこの条件下の DBS 単一試料原水 (20 ppm) の除去率は約 20% であった。

#### 2) Ion flotation による除去

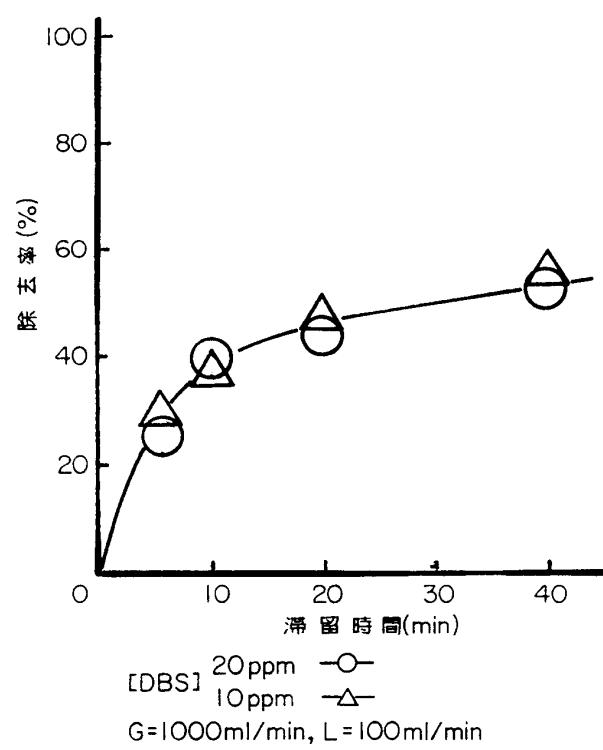


Fig. 3. 塔内液滞留時間と除去率の関係  
(DBS の Foam fractionation)

Fig. 4 は Ion flotation における除去率と捕收剤の添加量との関係をクリスタルバイオレット試料原水 (1

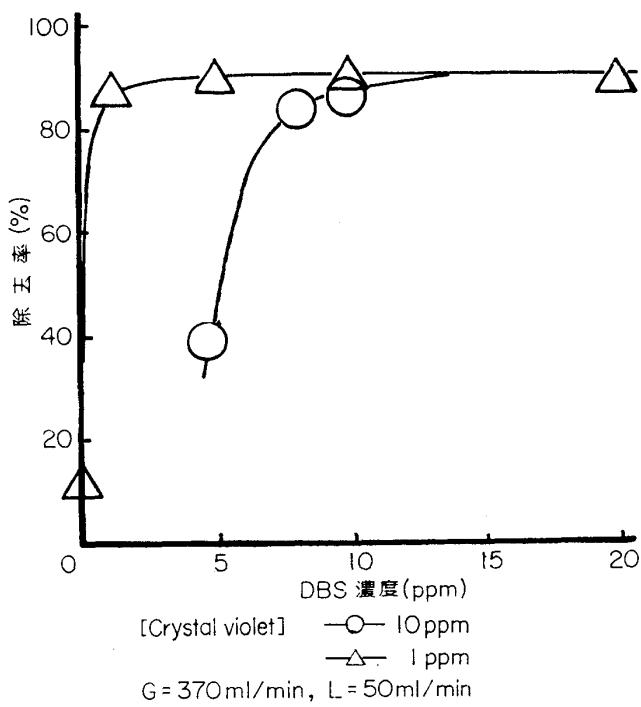


Fig. 4. Crystal violet の Ion flotation における除去効果と捕集剤 (DBS) 濃度の関係

ppm, 10 ppm) に対する DBS 添加量変化 (2~10 ppm) で示したものである。カチオン溶存物質の Ion flotation ではアニオン捕收剤との間にイオン結合関係があり、両者間の化学量論的な Collector Rate (以下 CoR と略記する) に従って除去率は定まる筈である。Fig. 5 に  $Zn (1.54 \times 10^{-2} \text{ mmol/l} = 1 \text{ ppm})$ ,  $Cu (1.57 \times 10^{-2} \text{ mmol/l} = 1 \text{ ppm})$ , クリスタルバイオレット ( $2.10 \times 10^{-2} \text{ mmol/l} = 8.5 \text{ ppm}$ ) を対象とした場合の除去率と CoR の関係を理論値と実測値の比較で示した。pH は 4~7 の範囲の結果である。除去効率はいずれも CoR に依存し、クリスタルバイオレットは理論値にほぼ近い CoR に従って除去され、 $CoR=1$  で除去率は約 90% の限界に達するが、 $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  は共にかなり効率が低下し、 $CoR=2$  の当量で金属イオンの除去率は約 50% にすぎず  $CoR=4$  と約 2 倍となった場合に除去率 80% で限界状態となる。この理由として、DBS に対するカチオンの親和性に難易があり、クリスタルバイオレットは  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  より親和性が高いためと考えられ、また液層中での気泡との交流接触の限界にも一因があると推測される。しかしいずれにしても単塔連続の起泡操作ではカチオンの初濃度にかかわらず、これがイオンの状態で存在する限り近似的にほぼこの結果に従うものと考えられる。

### 3) Precipitate flotation による除去

次に金属含有廃水の pH 調整による Precipitate

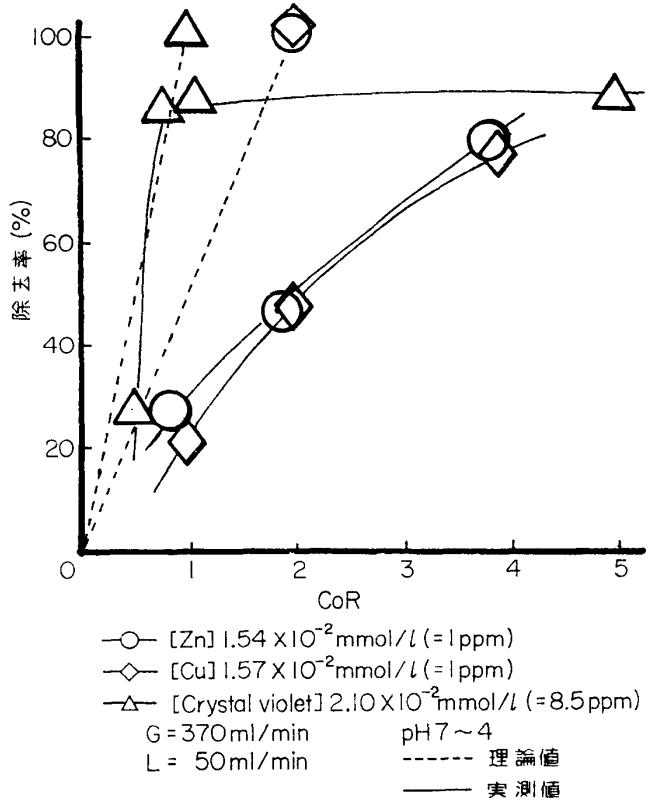


Fig. 5. Ion flotation における CoR と除去率の関係

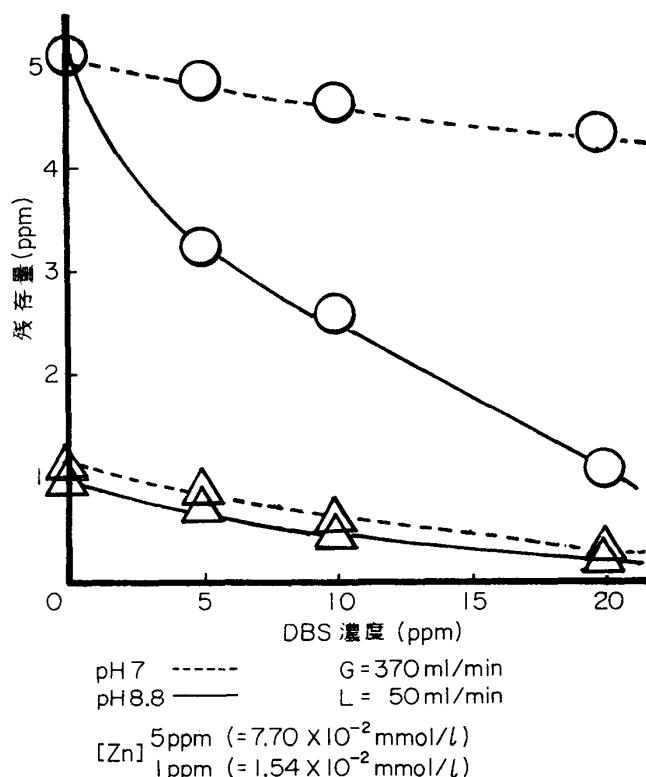


Fig. 6. pH 調整による Foam flotation の除去効果

flotation について調べた。Fig. 6 は Zn の試料原水を pH 8.8 に調整(水酸化ナトリウム使用)し、Zn を水酸化物の沈殿とした場合の Precipitate flotation と pH 7 による沈殿をつくらせない状態の Ion flotation との除去効果を比較した結果を DBS 存在量と処理水中の Zn 残存量の関係で示したものである。pH の調整で Zn 5 ppm ( $7.70 \times 10^{-2}$  mmol/l) の試料原水の処理効果は向上されるが 1 ppm ( $1.54 \times 10^{-2}$  mol/l) では影響はみられない。ここで Precipitate flotation における捕收剤は沈殿物との親和性、泡沫への吸着性が極めて大きくなり、たとえば Cu 19 ppm ( $\approx 0.3$  mmol/l) の pH 調整による Precipitate flotation の処理ではドデシル硫酸ナトリウムを捕收剤に用いる場合の CoR は 0.01 で充分に除去効果を与えると報告されている<sup>16)</sup>。しかし上にみられる如く 5 ppm の Zn に対する DBS の存在量が Precipitate flotation に関して充分量であると推測される 20 ppm ( $\approx 5.8 \times 10^{-2}$  mol/l, CoR = 0.75) の存在下においても Zn の残存量は 1.25 ppm であり除去率は 75% である。これはここに生じた水酸化物の水に対する溶解度に起因すると考えられる。Table 2 に金属水酸化物の一例を示したが、pH の如何によらず微量に溶解したイオン状態の金属が存在する事になる。従って pH 7 で Ion flotation とした場合の Zn の除去量は Zn の原水初濃度に関係なく一致した値となっている。すなわち pH 8.8 に調整した時のフロテーションは Precipitate flotation と同時に Ion flotation が作用した Mixed flotation になっていると

**Table 2.** 金属の pH による沈殿点および溶解度<sup>17)</sup>

金 属	Zn	Cu	Cd	Al	Fe
沈殿開始 pH 値	7.6	5.8	9.1	4.3	2.8
定量的沈殿pH値	8.3	7.5	9.5~8	4.8	3.5
再溶解 pH 値	11.0	—	—	8.5	—
定量的沈殿時の基礎的溶解度	3mg/l	1	3	2	2

考えられる。Zn の大部分は水酸化物の沈殿として捕收剤に対する親和性および泡沫への吸着を増大し、微量の DBS で除去され (Precipitate flotation), 一部のイオン状態で溶存する Zn<sup>2+</sup> の除去に DBS 存在量の殆どが使用される (Ion flotation) ものと考えられる。

#### 4) 多塔連続操作による除去

Foam flotation は上にみられた理由により除去を目的とする物質の微量含有に対する Ion flotation に重要な役割があるといえる。

ところで初濃度 20 ppm の DBS 試料原水の Foam fractionation は先に述べたように G/L=7.4, 塔内滞留時間約 6 分の操作条件で約 20% の除去率であり、単塔連続操作による処理水中には約 15 ppm 前後の DBS が存在することになる。CoR から導かれる Zn<sup>2+</sup>, または Cu<sup>2+</sup> 1 ppm の除去に必要な DBS 量は 11 ppm であり、Cd<sup>2+</sup> に対しては 6 ppm である。

Table 3 に多塔連続 (3 塔) で初濃度 20 ppm の DBS 存在による金属イオン含有試料原水の起泡操作した結果を示した。初濃度約 1 ppm の Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> は各塔でそれぞれ 75% 程度の除去を級数的に繰返し、第 3 塔で残存量を認めなくなり、5 ppm の Zn は pH の調整を併用することにより第 1 塔でその殆どが Precipitate flotation 除去され、第 3 塔の最終処理水への残留は 0.3 ppm 以下となった。なおこの時の DBS は約 7 ppm であった。これで先の予想がほぼ適用出来るものと考えられ、多塔連続による処理操作は捕收剤を有効にすると同時に捕收剤自身の除去にも有効となる。起泡操作の繰り返しは捕收剤の量を次第に減少し、起泡力の低下は泡沫層の形成を低下するが、この場合液層内の上昇気泡面での分離である Bubble fractionation が考えられ、液層上部の濃縮で微量イオンの除去は可能であろう。

#### 5) 共存物質の影響

##### a. カチオン系物質の共存

DBS 10 ppm の存在で Fe, Al, クリスタルバイオ

**Table 3.** 多塔連続の Foam flotation による金属の除去効果

試 料	原水濃度 (ppm)	pH	1 st		2 nd		3 rd	
			残 存 量 (ppm)	除去率(R) (%)	残 存 量 (ppm)	除去率(R) (%)	残 存 量 (ppm)	除去率(R) (%)
Zn	1.13	7.0	0.30	74	0.10	92	0	100
Cu	0.80	7.0	0.18	78	0.01	99	0	100
Cd	0.83	7.0	0.19	77	0.05	95	0	100
Zn	5.06	8.8	1.25	76	0.70	86	0.26	95

操作条件 DBS 初濃度 20 ppm ( $=5.8 \times 10^{-2}$  mmol/l) G=370 ml/min,  
L=50 ml/min 液深 $\div$ 45 cm 各塔内液滞留時間 $\div$ 6 min

**Table 4.** Foam flotation による混合カチオンの除去

共存カチオン	pH	Zn	Zn-Fe		Zn-Al		Zn-Cry.viol.	
			Zn	Fe	Zn	Al	Zn	Cry.viol.
原水濃度(ppm)		1.13	1.26	1.20	1.16	0.88	1.02	8.80
処理水濃度(ppm)	7.0	0.63	1.01	1.31	1.16	0.61	0.86	1.28
除去率(R)(%)		45	19	74	0	34	16	85
原水濃度(ppm)		5.06	4.20	5.40	4.56	4.00	4.50	9.60
処理水濃度(ppm)	8.8	2.35	1.32	1.04	4.40	2.00	2.58	1.31
除去率(R)(%)		56	70	81	6	50	42	84

操作条件: DBS 濃度 = 10 ppm, (=  $2.9 \times 10^{-2}$  mmol/l), G = 370 ml/min,  
L = 50 ml/min 単塔連続操作

レットのそれぞれを Zn と共存させた試料原水を単塔連続処理した場合の各カチオン物質に関する除去効果を Table 4 に示した。いずれも先に述べた CoR によって導かれる DBS 量に準じた除去率を示すと考えられるが、Zn-Al の共存ではこのモル比は Al が大きく ( $Zn = 1.77 \times 10^{-2}$  mmol/l = 1.16 ppm,  $Al = 3.26 \times 10^{-2}$  mmol/l = 0.88 ppm) Zn は全く除去されず、Zn-Fe ( $Zn = 1.93 \times 10^{-2}$  mmol/l = 1.26 ppm,  $Fe = 2.15 \times 10^{-2}$  mmol/l = 1.20 ppm), Zn-クリスタルバイオレット ( $Zn = 1.57 \times 10^{-2}$  mmol/l = 1.02 ppm,  $Cry. Viol. = 2.2 \times 10^{-2}$  mmol/l = 8.80 ppm) に関する Zn の除去は大きく低下しており、これらの間には DBS に対する親和性の影響があると思われる。また pH 調整の併用は 8.8 の場合、Zn, Fe の沈殿値は満足しているが Al に関しては再溶解を始める点であり、クリスタルバイオレットはイオンの状態で存在している。従っていずれの場合も金属は大部分が沈殿を生じ、いわゆる Mixed flotation となり除去効果を向上させる。そして Zn-Fe で Zn の除去率が単独の場合より増加しているが、これは Fe の共存により共沈現象が起こるためと考えられる。

### b) 非カチオン物質の共存

カチオン以外の共存物質の除去妨害を調べた。Table 5 はタンニン、ゼラチン、トリポリリン酸（以下 TPP と略記する）が Zn と共存した場合の除去効果の結果である。Ion flotation において非電解質であるタンニンの共存は Zn の除去に殆ど影響を与える、両性電解質のゼラチン、金属封鎖作用を持つ TPP はその添加量を多くするに従い除去妨害を大きくし、特に TPP は顕著であり、当然の結果であった。またこれらの添加物の除去は COD により調べたがいずれも殆ど除去されていない。

pH 調整の併用による Precipitate flotation は無添加の場合と比較して Zn の除去率はいずれも低下する。これはゼラチンは疎水コロイド粒子に対して結合する保護作用のため、また TPP は金属封鎖作用を持つ当然の結果として  $DBS_x \cdot Zn_y$  の形成を妨害すると考えられる。

Table 6 は多塔連続によるカチオン混合試料原水の処理結果の一例である。比較的高濃度の金属含有排水は各々の沈殿点を満足する pH 調整により Precipitate flotation としてその大部分を非常に低い CoR により

**Table 5.** Foam flotation による廃水中の Zn 除去における非カチオン系物質存在の影響

共存物質	無添加	タンニン		ゼラチン		トリポリリン酸		pH
		10	50	10	50	10	50	
原水 Zn 濃度(ppm)	1.13	1.08	—	1.00	1.08	1.05	1.01	7.0
処理水 Zn 濃度(ppm)	0.63	0.45	—	0.41	0.68	0.82	1.00	[DBS] = 10 ppm
除去率(R)(%)	45	58	—	59	37	27	1	
原水 Zn 濃度(ppm)	5.06	—	5.15	—	5.08	—	5.40	8.8
処理水 Zn 濃度(ppm)	1.05	—	3.54	—	4.55	—	4.30	[DBS] = 20 ppm
除去率(R)(%)	80	—	31	—	10	—	20	

操作条件: G = 370 ml/min, L = 50 ml/min 単塔連続操作

Table 6. 多塔連続の Foam flotation による混合カチオン系物質の除去

試 料	原水濃度 (ppm)	1 st			2 nd			3 rd			pH
		残存量 (ppm)	除去率(R) (%)	残存量 (ppm)	除去率(R) (%)	残存量 (ppm)	除去率(R) (%)	残存量 (ppm)	除去率(R) (%)		
Zn-Cd	Zn	1.06	0.70	34	0.20	81	0.05	95			7.0
	Cd	0.81	0.35	57	0.21	73	0.14	83			
Zn-Cry.viol.	Zn	5.15	1.20	77	0.70	87	0.25	95			8.8
	Cry.viol.	7.40	1.14	85	0.17	98	0	0			
操作条件	DBS 初濃度 20 ppm (=5.8×10 <sup>-2</sup> mmol/l)			G=370 ml/min,			L=50 ml/min				
	液深=45 cm			各塔内液滞留時間=6 min							

第1塔で除去され、またイオン状態で混在するものは捕収剤との親和性の大きいものを優先的に除去して第2塔に移動する処理水はかなり改善され、以下ここに残留する捕収剤は再び前段の分離カラムで捕捉されずに残存したカチオンとの間の CoR に従って作用し、処理効果を順次有利に導くと推測される。

#### IV 総 括

捕収剤に DBS を用い低濃度レベルで廃水中に含有される染料や金属のカチオン系有害物質のフロテーション法適用による除去処理を試みた結果、

1) DBS存在下の各種カチオンの除去率はIon flotationの場合、大体においてイオン結合の化学量論的 CoR に依存して定まり、個々についてはそれぞれの DBS に対する親和性にもとづいた差がみられ、操作条件 G/L=7.4, 塔内液滞留時間約 6 分、液深約 45 cm において DBS 存在下の単塔連続処理操作によるクリスタルバイオレットは理論値に最も近似的な CoR=1 で約90%, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> は当量の CoR=2 で50% の除去率にすぎず、CoR=4 で80% の除去限界がみられた。

2) 金属含有廃水においては含有金属の沈澱点を満足させる pH 調整の併用により Precipitate flotation として除去効率は向上するが、この際金属水酸化物の水に対する基礎的溶解度のため常に微量のイオン状態の金属が存在することとなり、実際には Ion flotation, Precipitate flotation との Mixed flotation となっている。そしてこの Precipitate flotation に必要な DBS の CoR は極めて小さく、供給されている DBS の多くは、主としてここにイオン状態で微量に存在する溶存金属物質に対する Ion flotation に必要となって使われる。

3) 一方 DBS の Foam fractionation による除去は勿論起泡操作条件にも左右されるが上記条件では除去率は約20%であり、処理水中への DBS 残留が多い。

4) 従ってフロテーション法の廃水処理への適用は起泡操作を多塔連続で取り扱うことにより金属含有が比較的高い場合は pH 調整の併用によって、またイオン状態で混在する場合は捕収剤との親和性にもとづいて優先的に各塔での CoR に準じ、浮上分離を順次有効に繰り返すため初期の捕収剤の存在量がかなり低く抑えられてもその処理効果を最大に導くと期待出来る。  
 5) コロイド保護作用を持つゼラチン、金属封鎖作用のあるトリポリリン酸の共存は金属除去を妨害する。従ってこれらの性質を有する共存物質は金属などのカチオン系物質の Foam flotation に先立って処理する必要がある。そして又アニオン系の共存物質に対する考慮も必要であろう。しかし ABS 含有下水は起泡作用により泡沫中にカチオン系物質を多く吸着し、フロテーション法の多塔連続操作による適用は下水中的微量金属除去の二次的処理に有効な手がかりとなる興味あるものと考えられる。

(1975年 7月31日受理)

#### V 文 献

- Robert Lemlich: *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 10, 16 (1968).
- 小林義隆, 石井ひとみ: 工業用水, **70**, 36(1964)
- 美坂康有, 生越 勤, 今福雅人: 工業用水, **70**, 42 (1964)
- Sebba, F.: *Nature* **184**, 1062 (1959).
- 下飯坂潤三, 長谷部茂他: 日本鉱業会誌, **86**, 989 (1970)
- 向井 滋, 古屋仲芳男: 浮選, **38**, 1 (1969)
- 伊藤公吉, 加藤義重他: 日本化学会第26春季年会講演予稿集, II, p. 915 (1972).
- Skrylev, L. D., Mokrushin, S. G., *Zhur. Priklad. Khim.* **34**, 2403 (1961).
- 化学工業社編: “水質汚濁と高度処理技術”化学工業社 (1974) p. 225

- 10) 日本分析化学会北海道支部編：“解説水の分析化学”化学同人 (1966) p. 259
- 11) 北野貢, 上田穰一：日化誌, **91**, 963 (1970)
- 12) 工業用水試験法：JIS, K, 0101 (1960) p. 65
- 13) 日本規格協会編：“JIS ハンドブック, 公害関係”日本規格協会 (1974) p. 638
- 14) 日本規格協会編：“JIS ハンドブック, 公害関係”日本規格協会 (1974) p. 635
- 15) 日本規格協会編：“JIS ハンドブック, 公害関係”日本規格協会 (1974) p. 565
- 16) Alan J. Rubin, J. Donald Johnson, Jamesc. Lamb,: I & EC Process Design and Development. **5** **10** 368 (1966).
- 17) 松谷守康：“廃水の公害対策”理工学社 (1972) p. 14.