Adsorptive Bubble Separation Techniques for Enrichment of Organic Substances Dissolved in Water

(起泡吸着分離操作による水中溶存有機物質の濃縮)

学位論文内容の要旨

起泡吸着分離法(Adsorptive Bubble Separation Technique)とは物質が有する界面活性を利用してその分子あるいは粒子が存在する溶液中に通気を行い気泡を分散させ、気泡表面に吸着または付着させることにより浮上させて水相中から分離する方法の総称である。本分離法は泡沫層を必要とする泡沫分離法(Foam Separation)、および、泡沫生成を必要としない非泡沫分離法(Nonfoaming Adsorptive Bubble Separation)に大きく二分されている。起泡吸着分離操作は装置に動力部または可動部が少なく、容易に連続操作に拡張できることから、低エネルギー・低コストで分離操作を行えるという利点がある。古くから鉱工業において鉱石中の鉱物を選択的に分離回収を行なう浮遊選鉱法として適用されていることをはじめ、1960～70年代には下水中からの直鎖アルキルスルホン酸などの合成界面活性剤の除去やその他の廃水処理などに盛んに応用されてきた。水産分野では活魚輸送における養魚水槽水の水质浄化などに応用され、今後は水産加工場などからの廃水中に希薄に溶存する有用な水溶性タンパク質の濃縮回収やその廃液一次水処理への適用、さらには、水産分野に限らず溶存する有用なバイオプロダクツの分離回収などに対して、起泡吸着分離操作の重要性がますます高まると考えられる。

これまで報告された起泡吸着分離法に関する研究では、気泡分散相内の気泡と界面活性物質の吸着平衡関係および液相と泡沫相または液滴相との平衡関係は一部の合成界面活性剤を除きほとんど明確にされていなかった。また、液相と泡沫相との平衡関係についても検討はされていたものの、厳密に液-泡沫および液滴生成面でのその平衡関係を明らかにした研究はほとんど行われていない。また、上述のようにタンパク質・酵素の分離・回収などへの関心が高まる中で、その応用的研究は多数報告されているが、濃縮機構および分離操作に関する化学工学的研究はほとんど報告されていないのが現状である。さらに、非泡沫分離法に至ってはLemlichらによってその操作原理は提唱されたものの、これ以後、発展的研究がまったく行われていない。

本研究では起泡吸着分離法の二大柱である泡沫分離法および非泡沫分離法による溶存有機物質の濃縮過程には気泡分散相における吸着、および、液滴または泡沫相における濃縮という二段階の濃縮機構が存在すると考え、その機構解明に取り組んだ。各章の内容は以下の通りである。

第一章では非泡沫分離法の濃縮機構解明および応用的濃縮操作について検討を行った。泡沫の生じない界面活性物質水溶液に通気した時に液面部には気泡の崩壊により微細な液滴が多数生じる。著者はこの液滴中に界面活性物質が濃縮されていることに着目し、液滴を回収するため吸引式捕集装置を考案し、気泡塔塔頂部に取り付け、非泡沫分離法における有機界面活性物質の気泡表面への吸着挙動を明らかにするの試験を行なった。モデル物質として分子量の異なる2つの有機界面活性物質であるクリスタルバイオレットとフミン酸を用いた。塔内液面部から発生する液滴中に含まれる目的物質に関する物質収支式を用いて非泡沫分離法において成立するラングミュア型吸着等温式を導き、実験結果から吸着平衡定数と飽和吸着量を求めた。さらに、この2つの吸着パラメータを用いて液滴濃縮率を計算し、これを実験値と比較し、両者は非常に良く一致することを確認した。さらに本研究において開発した液滴捕集器を用いることにより液滴流量の鉛直方向分布を明らかにし、液滴捕集器の捕集性能および得られる回収濃縮液のガス空塔速度および溶液初期濃度の影響を明らかにした。その結果、特に溶液初期濃度の影響は大きく、濃縮率は濃度範囲で3つの領域に大別され、低濃度領域(10ppm以下)で約15倍以上の濃縮率であること、また、高濃度領域(20ppm以上)では生じる泡沫最上部からの液滴捕集が可能であることが明かとなった。

第二章では卵白アルブミン(OA)およびヘモグロビン(HB)をモデル物質として水溶性タンパク質の泡沫分離による分離機構に関して実験的検討を行った。タンパク質はよく知られているように両性電解質であり、溶液の水素イオン濃度(pH)によって見かけの疎水性度が変化することが知られていることから、pHの影響も併せて検討を行った。気泡層における吸着量を正確に測定するために、気泡塔分離装置上部に取り付ける泡沫液捕集装置を考案し、泡沫鉛直方向の泡沫液流量および液濃度の測定を試みた。実験の結果、泡沫液量および液濃度は泡沫高さの増加と共に指数関数的に減少および増加することが明かとなった。非泡沫分離法で行ったように高さゼロ点(液-泡沫界面)へ補外することにより実験的に液-泡沫界面における泡沫流量および液濃度を決定することができた。これらの値とガスホールドアップの測定から推算した塔内気泡表面積生成速度から気泡表面への吸着量を決定することができた。塔内平衡濃度と平衡吸着量の関係はラングミュア型の吸着等温式が実験を行ったすべてのpH範囲で成立することが明かとなった。特に飽和吸着量は各タンパク質の等電点で最大値を示した。飽和吸着状態においては2次元最密充填構造であるとの仮定より求めたタンパク質分子の円相等径は等電点で最小となり、等電点の両側(酸およびアルカリ側)ではより大きな値を示した。このことから気泡表面に吸着したタンパク質分子間距離は主に静電的反発力によって決定されることが示唆された。また、Tanford-Scatchardモデルから推算したタンパク質分子実効電荷のpH変化と上記の円相等径のpH変化は定性的に一致した。さらに等電点で求められた円相等径は結晶構造解析や微小角X線散乱法から求められた分子次元とほぼ一致するものであった。このことは著者が行った泡沫流量および液濃度の鉛直分布測定と補外法の正当性を支持するものである。

第三章では非泡沫分離法における濃縮率推算のための相関式の決定を次元解析によって検討した。気泡に同伴され液滴となって打ち上げられる塔内溶液は気泡外殻より平均距離 δ に存在する塔内液(実効液膜厚さ)であると仮定した。気泡径および δ へ

の液物性(液粘度, 表面張力)および操作条件(ガス空塔速度)の影響は粘性力, 表面張力, 慣性力および重力を考慮し, 種々検討した結果, 気泡径と δ の比は無次元数のオーネゾルゲ(Ohnesorge)数 Z のべき関数(αZ^β ; α および β は実験により決定される)で表現できることが明かとなった. また液-泡沫界面における泡沫液流量も同様の関数形で表現しうることが明かとなった. 特に液滴流量に対しては液粘度および表面張力の変化が, また泡沫液流量に対しては表面張力が大きく影響を与えることが明かとなった. 本章で提案した相関式と第一および第二章で決定された吸着パラメタである吸着平衡定数および飽和吸着量を用いて算出した気泡層の濃縮率は非泡沫分離法および泡沫分離法について各々誤差30%および35%以内で評価可能であった.

第四章では流通式泡沫分離における泡沫鉛直方向の濃縮率予測のために簡単な物理モデルを提案した. 物理モデルは液-泡沫界面に集積して泡沫を形成する気泡の流動を考慮し, また, 気液平衡関係には第一および第二章で求めたラングミュア型吸着等温式を用いた. さらに本モデルは未知パラメタとして, 気泡崩壊頻度 ϕ および補正形状係数 α を含む形で構築した. この2つのパラメタは泡沫鉛直方向において泡沫高さの増加に伴い, 泡沫中の気泡セルは崩壊または合一により気泡径が大きくなり, その形状は多面体への変化の程度を表す物理的意味を有するものである. 実験から得た泡沫液濃度に対してモデルを適用し, 最小二乗法によって2つの未知パラメタの決定を行った. モデルはほとんどの実験結果と良く一致し, 適切な2つのパラメタを与えることによって泡沫鉛直方向の濃縮率を予測しうることが明かとなった. このモデルによってモデルから決定された気泡崩壊頻度および補正形状係数は塔内平衡濃度の増加と共に減少した. 濃度の増加に伴い表面張力も増加することから, タンパク質濃度が増加するに伴い鉛直方向の気泡崩壊は少なくなり, また, 気泡の形状はより球形に近い形を保つことを示唆するものであり, これまで物理学的観点から説明されている泡沫の定性的性質と一致した. また, モデルから推算される2つのパラメタは泡沫層の状態を説明しうる化学工学的指標と見なせることが明かとなった.

第五章では第一章から第四章の中で論じられてきた気泡分散層での吸着濃縮機構, および, 液滴または泡沫生成による濃縮機構を総合し, 実操作を念頭においた図解法による濃縮率予測方法について論じた. 処理液濃度(塔内初濃度), 塔内平衡濃度, 濃縮液濃度, ガス体積流量, 処理液供給体積流量および濃縮液体積流量を操作パラメタとした. 実験から得られた平衡曲線と操作線によって任意の操作条件による濃縮率を予測する事が可能となった. また, 本図解法により多段型装置設計の際の必要段数も算出が可能となった. さらに泡沫分離の場合について, 実験値と計算値の比較を行い, 誤差35%以内で予測できることが明かとなった.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 鈴 木 翼
副 査 教 授 林 賢 治
副 査 教 授 板 橋 豊
副 査 教 授 宮 下 和 夫

学 位 論 文 題 名

Adsorptive Bubble Separation Techniques for Enrichment of Organic Substances Dissolved in Water

(起泡吸着分離操作による水中溶存有機物質の濃縮)

水中に溶存している有機物質を効率的に分離除去する操作は、バイオ工業によって生産された反応物からの有用成分の回収や、水圏環境の汚染防止に関連する工学にとって非常に重要であり、低コストでかつ優れた性能をもつ分離プロセスが要求されている。この分野に関しては、これまでも種々の方法が提案されているが、有機物、特に生物由来の物質の多くがもっている界面活性という特性を利用した起泡分離操作は、ランニング・コストが他の手段に比べて少ないなどの点で有力な方法である。また、一般的な吸着の理論については、Langmuirの有名な理論以来、比較的単純な気相吸着からより複雑な液相吸着へと活発に研究が行われてきたが、気泡を吸着剤とした起泡分離に関しては、未だ吸着機構を統一的に理解しようとする研究は少ないのが現状である。

本研究は、水中に溶存する界面活性を有する有機物質を、気泡を吸着剤として用いることによって除去あるいは回収する操作の確立を目指したものであり、この課題に対し、理論と実験の両面から総合的に研究したものである。本論文で得られた重要な成果を要約すると以下の通りである。

(1) 起泡分離操作を泡沫分離操作と非泡沫分離操作の2つに大別し、その両者に共通する分離機構と、異なる分離機構について、簡単で有用なモデルを構築することによって、起泡分離操作を統一的に扱うことを可能にした点。(2) 申請者が初めて提案した非泡沫分離操作について、その濃縮機構をモデルによって解明し、その原理に基づいて実際にフミン酸とクリスタルバイオレットの濃縮分離を独自の工夫を加えた気泡塔によって濃縮実験を行い、気泡への有機物の吸着に対してもLangmuir型の等温式が成立することを確認し、それぞれの物質に対して、気泡に対する正確な飽和吸着量および吸着平衡定数を求めることを可能にし、さらにこの2つの吸着パラメータを用いて回収液滴の濃縮率を計算し、実験結果とよく合うことを確認した点。(3) 上部に申請者が独自に考案した泡沫捕集装置を取り付けた気泡塔によって、卵白アルブミンとヘモグロビンをモデル物質とした泡沫分離実験を行い、鉛直方向の泡沫液流量およびタンパク質濃度を実測し、これらの値が高さの増加とともに指数関数的に減少あるいは増加することを明らかにするとともに、塔内液平衡濃度と気泡へのタンパク質吸着量がすべてのpHにおいてLangmuir型の吸着式に従うことを明らかにした点。(4) 上述の測定結果に基づき、飽和吸着状態においては、タンパク質が気泡表面上で2次元最密充填構造をとっており、その分子サイズのpHによる変化はTanford-Scatchardモデルから推算した値と定性的に一致することを示した点。(5) 非泡沫分離法における濃縮

率推算において必要な、塔内液表面での破裂液滴のサイズを次元解析法によって考察し、液滴径が Ohnesorge 数のべき関数に従うことを明らかにした点。(6) 流通式泡沫分離プロセスにおける泡沫取り出し高さを変化させたときの濃縮率の予測する物理モデルを構築し、このモデルが実験結果によく適合することを明らかにした点。(7) 上述した成果を総合し、実操作に有用な、扱う物質の特性と操作条件が与えられた場合の、図解法による濃縮率の予測法を提案した点。

以上を要するに、本論文は水中に溶存している界面活性を有する有機物質の気泡を吸着剤として用いた分離操作に新しい概念を導入することによって一般的なモデルを提示し、これに基づいて実用的で優れた起泡分離層操作が具備すべき条件を明確に示したものである。本研究の成果は、分離プロセス工学、水産環境工学、水処理工学の分野のみならず、気液界面に対する吸着の物理化学に対し寄与するところが大きい。よって審査員一同は博士(水産科学)の学位を授与される資格あるものと認める。