

氏名	リバンタン LE VAN TUAN
授与学位	博士(工学)
学位記番号	理工博甲第634号
学位授与年月日	平成26年3月17日
学位授与の要件	学位規則第4条1項
研究科, 専攻の名称	理工学研究科(博士後期課程)環境共生系専攻
学位論文題目	Application of microbubble in oil removal from oil-in-water emulsions
論文審査委員	主査 山口大学 教授 今井 剛 山口大学 教授 関根 雅彦 山口大学 教授 新苗 正和 山口大学 准教授 佐伯 隆 山口大学 准教授 樋口 隆哉

【学位論文内容の要旨】

The development of flotation techniques for oil-in-water emulsions in wastewater effluents has attracted the attention of many researchers. This is essential for ensuring the compliance of water reuse and oil recovery with environmental policies. This dissertation presents the results of using tiny microbubbles and/or microbubbles combined with cyclone bubbles for the treatment of oily wastewater by three modified flotation processes.

The first, a modified column flotation with high rate of induced microbubbles (MBs) was used to separate synthetic emulsified palm oil (EO, $d < 16 \mu\text{m}$), with using polyaluminium chloride (PAC) as a coagulant and cetyltrimethylammonium chloride (CTAC) as a cationic surfactant. Using MB treatment process alone showed less impact on EO reduction compared to MB-PAC or MB-CTAC. However, MBs presented significant removal EO in acidic water condition. The high concentration of emulsified palm oil ($\sim 1000 \text{ mg L}^{-1}$) was successful separated approximately 90% by MB(2.5 min)-PAC(50 mg L^{-1}) from pH 3 to 7 and more than 82% by MB(2.5 min)-CTAC(0.5 mg L^{-1}) with pH between 5 and 7. These data indicated that the good efficiency of EO removal by using the small dosage of CTAC (0.5 mg L^{-1}) with 100 times smaller than using PAC dosage (50 mg L^{-1}) was a meaningful result for further studies that focus on developing flotation system in order to achieve high treatment efficiency and economic.

The second, flotation process presents the results of using tiny microbubbles (MBs, diameter range: $1\text{--}16 \mu\text{m}$) and MBs combined with “normal cyclone bubbles” (NBs) for the separation of finely emulsified palm oil (EO, $d < 16 \mu\text{m}$). Treatment by a combination of MB/NB was more efficient for EO separation than was treatment by MB alone. For instance, at an EO concentration of 1009 mg L^{-1} and under identical treatment conditions (treatment time: 60 min, pH: 7.0, temperature: $36.5 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$, and salinity: 0.0 mg L^{-1}), treatment by MB and MB/NB combination (NBs flow rate: 2.5 L min^{-1}) yielded high EO removal efficiencies of

73% and 86%, respectively. The performance of this flotation technique for EO removal was improved in the presence of NaCl ($< 30 \text{ mg L}^{-1}$) and at low temperatures ($< 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$) or low pH (< 7). These promising results indicate the potential application of this approach for oil field treatment, because of the simple design, reduced floated product, and enhanced oil recovery.

The third, flotation process reveals the results of using MBs (dissolution type) and cyclone MBs (ejector type) for the treatment of real palm oil mill effluent (POME) under batch and continuous operations. This modified flotation method was designed to be a potential approach for reducing the floated product and enhancing oil recovery in POME. Here, POME was collected and treated after decanters processing at the palm oil mill (Synn Palm Oil Company), in Simpang province, Malaysia. According to the analysis results ($n = 9$), this POME is hot ($74.9 \pm 4.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$), low pH (4.9 ± 0.1) and possesses high fluctuation of oil and grease (O&G: $13,167 \pm 4,105 \text{ mg L}^{-1}$), total solid (TS: $60,844 \pm 7,194 \text{ mg L}^{-1}$), and chemical oxygen demand (COD: $98,697 \pm 10,723 \text{ mg L}^{-1}$). The rapid assessment pollutants loading rate estimated about 7.9 tons O&G, 36.5 tons TS, and 59.2 tons COD were generated in the milling process per day. The separation of these contaminants was well achieved by batch mode operation in a long retention time (i.e. influent O&G: $5,800 \text{ mg L}^{-1}$, removal efficiency: $> 60\%$, at 60-min). For continuous modes, low efficiency of O&G, TS, and COD removal were observed.

【論文審査結果の要旨】

パームオイルを生産する際に排出される廃水中には油分がエマルジョンの状態に含まれている。このパームオイル含有廃水（エマルジョン）からの油分除去に関して、浮上濃縮法は有効な方法であり、多くの研究者が研究開発を行ってきた。環境保全のために、水の再利用を考慮に入れたオイルの回収を行うことは非常に重要である。そこで、本研究では微細なマイクロバブルと旋回流式ノーマルバブル（通常サイズの泡）を組み合わせた油水分離技術を開発し、その有効性に関して検討を行った。また、実際のパームオイル廃水（Palm Oil Mill Effluent (POME)）を対象にマレーシアの現地パームオイル生産工場にてパイロットプラントを製作し、実際のパームオイル廃水からのパームオイルの除去に関する現地実験（回分実験と連続実験）を行い、本法の有用性について検証した。

本論文の構成と内容は以下の通りである。

第1章では、研究の背景、目的および論文の構成について述べている。

第2章では、パームオイル生産工程から排出される廃水の処理の現状やその不十分さ（ほとんどが開放型ラグーンによる嫌気性処理によって処理されている）から水環境汚染が引き起こされている現在の状況について述べ、続いて、従来の凝集沈澱法や浮上濃縮法による油分除去の技術開発の状況についてまとめた。

第3章では、上述のパームオイル廃水の模擬廃水（パームオイルを用いた模擬エマルジョン廃水：平均オイル径が $16\mu\text{m}$ 以下）を対象に、既存の技術である凝集沈澱法とマイクロバブルとの組み合わせによる効率改善を図った。マイクロバブルのみの処理では、ポリアルミニウムクロライド (PAC) + マイクロバブルあるいはセチルトリメチルアンモニウム塩 (CTAC) + マイクロバブルの処理より低い除去率であった。しかしながら、マイクロバブルのみの処理でも模擬廃水の pH が低い（酸性）場合は、良好な除去率が得られることが見出され、マイクロバブルのみの処理の可能性が示された。模擬廃水が高い濃度の場合（ $\sim 1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）には、PAC ($50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) + マイクロバブル処理 (2.5 min) により約 90% の除去率が得られ、CTAC ($0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) + マイクロバブル処理 (2.5 min) により 82% 以上の除去率が得られた。これらの結果より、CTAC は極めて少量の添加で良好な除去率が得られたことから、CTAC を凝集剤としてマイクロバブルとの組み合わせによる油分除去の有効性が明らかとなった。

第4章では、分離回収した油分を再利用することを念頭に、凝集剤を用いないマイクロ及び旋回流式ノーマルバブルを組み合わせた油水分離技術を開発した。マイクロバブル（粒径が $1\sim 16\mu\text{m}$ ）に旋回流式ノ

ーマルバブルを組み合わせることで、マイクロバブルのみの処理に比べて除去効率が向上した。すなわち、エマルジョン濃度が $1009 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ の場合に、マイクロバブルのみの処理（処理時間 60 min）に比べてマイクロ+旋回流式ノーマルバブル処理（処理時間 60 min, ノーマルバブルの流量 $2.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ）の方が 73% から 86% に向上した。このマイクロバブル+旋回流式ノーマルバブル処理は塩分の存在 ($<30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), 40°C 以下の水温, そして低 pH (<7) の場合にその処理効率が向上することが確認された。以上の結果から、マイクロバブルに旋回流式ノーマルバブルを組み合わせることで、その浮上速度を上昇させ、油水分離効率の向上が可能であることが明らかとなった。

第 5 章では、実際のパームオイル廃水を対象にマレーシアの現地パームオイル生産工場 (Synn Palm Oil Company, in Simpang province, Malaysia) でパイロットプラント（溶解方式のマイクロバブル発生器とエジェクター方式のマイクロバブル発生器との組み合わせ）を製作し、実廃水 (Palm Oil Mill Effluent (POME)) からのパームオイルの除去に関する現地実験（回分実験と連続実験）を行った。実 POME は、高温 ($74.9 \pm 4.6 \text{ }^\circ\text{C}$) で低 pH (4.9 ± 0.1), 高い濃度変動特性 (oil and grease: $13,170 \pm 4,110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Total Solids: $60,840 \pm 7,190 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, COD: $98,700 \pm 10,700 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) であった。これらの分析結果から、このパームオイル生産工場からおよそ 7.9 トンの oil and grease, 36.5 トンの Total Solids, 59.2 トンの COD が 1 日に排出されていると推算された。パイロット実験の結果から、回分運転条件 (60 min) において、この実 POME から 60% 以上の油分除去が可能であることが明らかとなり、本法の有効性が示された。

第 6 章の結論では、本論文を総括しその成果と今後の研究課題について述べている。

公聴会には、学内外から 34 名の参加があり、活発な質疑応答がなされた。公聴会での主な質問内容は、①パイロット試験で浮上濃縮したパームオイルには浮遊固形物が含まれているはずだが、それらをどう分離したのか、②パイロット試験で TEST 1 と TEST 2 はどう違うのか、③室内実験で模擬廃水の温度が実験の進行とともに上昇するのはなぜか、④本法は他の廃水等にも適用可能か、⑤パイロット試験を行う場合に天候は影響しないか、⑥パイロット試験でパームオイルの回収量はパームオイルの生産量に対してどの程度か、など多数であった。

以上のいずれの質問に対しても発表者からの的確で具体的な回答がなされた。

以上より、本研究は独創性、信頼性、有効性、実用性および完成度ともに非常に優れており、博士（工学）の学位論文に十分値するものと判断した。