

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K16146

研究課題名(和文) 圧力応答性粒子を用いた低環境負荷排水処理技術の開発

研究課題名(英文) Development of low environment-load type wastewater treatment method using a pressure responsive particle

研究代表者

佐藤根 大士 (Satone, Hiroshi)

兵庫県立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00583709

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)： 周辺圧力の変化に伴い伸縮状態が変化するポリマーを粒子表面に固定化することで、圧力により分散状態を制御可能な圧力応答性粒子を作製した。作製した圧力応答性粒子を、常圧で排水に添加したところ、排水中の微粒子は圧力応答性粒子に吸着して急速に沈降、堆積したことから、圧力応答性粒子は常圧では凝集剤として作用することが確認できた。その後、液中に残存した圧力応答性粒子に圧力を印加したところ、残存粒子は急速に凝集、沈降、堆積し清澄層が得られた。得られた清澄層中に有機分は含まれなかったことから、安価、簡便に高次元の水処理プロセスを構築することに成功したといえ、現存する水処理プロセスの飛躍的な向上が期待される。

研究成果の概要(英文)： The conformation of the polymer having pressure dependencies of solubility on side chain changed with the ambient pressure from random coil to fibril-like. We found that the dispersion state of the slurry can be controlled by ambient pressure if the polymer can be fixed on the particle; this particle was named "Pressure Responsive Particle". From this idea, we tried to make the pressure responsive particle. The polymer was fixed on the particle by electrostatic interaction. As a result, it can be confirmed that the particle had the pressure responsibility. Therefore, the pressure responsive particle was successfully prepared. This particle can be used for improving the water treatment; especially this invention is expectable for improving the recovery method for valuable metal from mine drainage.

研究分野：化学工学

キーワード：化学工学 プロセス工学 粉粒体工学 スラリー制御 水処理 環境技術 圧力応答性粒子

### 1. 研究開始当初の背景

水処理プロセスで幅広く用いられる重力沈降分離は、外力を必要としないため、非常に安価で簡便な方法であるが、処理対象物が小さくなると沈降に多大な時間を要するという問題がある。このため、一般的には凝集剤を添加して粒子を凝集させ、処理時間を短縮している。この際、添加した凝集剤が全て粒子の凝集に消費され、媒液中には凝集剤が残存しないような条件で操作するのが理想的であるが、水処理の現場において、分離対象粒子の濃度が一定であることはほぼないため、非常に困難である。凝集剤の不足はその後のプロセスに多大な影響を及ぼすことになるため、過剰に添加することが一般的である。しかし、これにより粒子の凝集に使用されなかった凝集剤が処理水に残存することになるため、吸着除去など二次処理が必要となる。媒液に溶解しない粒子などを凝集剤として用いることができれば、重力による分離が可能となるが、そのような機能を有する粒子は非常に高価である。そこで考えたのが、安価な無機粒子をコア粒子として、これに高分子を吸着させることで、凝集剤としての機能を有しながら重力沈降分離が可能な粒子状凝集剤である。ただし、粒子状凝集剤を効果的なものとするには、コアには比表面積の大きな粒子、すなわち、微細な粒子を用いる必要があるが、これでは沈降に時間を要してしまうため目的を達成できないという問題があった。

### 2. 研究の目的

上記問題を解決するために、我々がこれまで研究してきた、高分子側鎖溶解度の圧力依存性を利用した粒子の分散凝集制御<sup>1)</sup>の応用を考えた。この技術は、図1に示したように、圧力印加により高分子側鎖の溶解度が変化して形態が変化することを利用して粒子の分散状態を制御するものである。

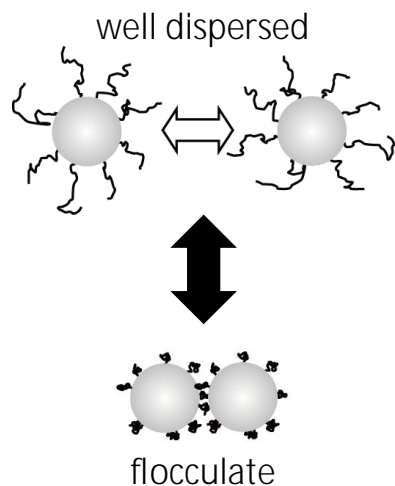


図1 高分子の形態と分散状態との関係

この技術に使用する高分子は側鎖にカルボキシ基を持つ直鎖状であり、一般的な凝集剤と長さが異なるだけである。この高分子をコア粒子に吸着させたものを凝集剤として使用できれば、凝集処理後に媒液中に残存しても、その後の送水時の圧力印加により粒子を凝集させることができるため、重力により容易に回収できる。そこで、本研究では圧力応答性ポリマーと粒子を吸着させて調製した粒子状凝集剤を水処理プロセスに用いることの実現可能性を検討した。

### 3. 研究の方法

#### < 圧力応答性粒子の調製 >

コア粒子には、平均粒子径  $0.48 \mu\text{m}$  の高純度 - アルミナ粒子 (AES-12、住友化学工業株式会社製) を、媒液としてイオン交換水を用いた。高分子は、これまでの研究で加圧により粒子を凝集させることが確認できているポリカルボン酸アンモニウム (セルナ D-305、中京油脂株式会社製) を用いた。  $2.0 \times 10^{-3} \text{ mass\%}$  となるように高分子とイオン交換水と混合し、これに  $0.5 \text{ vol\%}$  となるようにアルミナ粒子を加えた。図2に試料粉体のゼータ電位を示す。高分子を粒子表面に吸着させるため、pHを6.0に調整して2日間静置する。この時点では粒子は凝集・沈降して清澄層が形成されるため、清澄層内の高分子を除去する目的で、清澄層とイオン交換水と入れ替えpHを7に調整し、超音波バス中で3分間攪拌して圧力応答性粒子を得た。

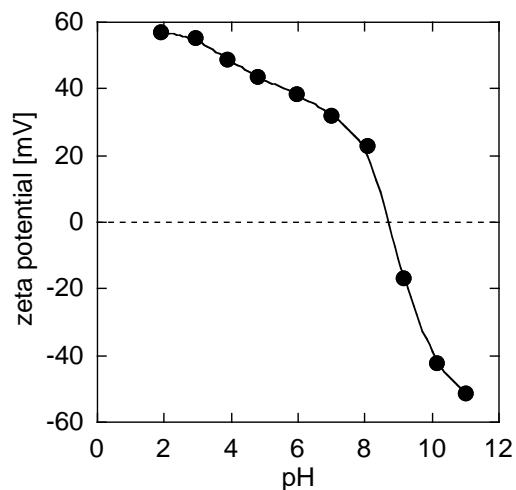


図2 アルミナ粒子のゼータ電位

#### < 圧力応答性粒子を用いた粒子凝集試験 >

鉱山排水等の模擬汚泥として、板状鉱物粒子である公称粒子径  $45 \mu\text{m}$  のカオリンをイオン交換水に粒子濃度  $0.1 \text{ mass\%}$  となるように分散させたスラリーを用いた。このスラリーに前項の手順で調製した圧力応答性粒子を、余裕を持って  $1.5 \text{ mass\%}$  添加して沈降実験を行い、粒子凝集効果の有無を確認した。

<残存懸濁液への圧力印加試験>

粒子凝集後、凝集に使用されずに媒液中に残存した圧力応答性粒子が圧力印加により凝集するか確認するため、図3に示す圧力印加装置を用いて圧力印加を行い、圧力印加前後の粒子の分散・凝集状態の変化を、圧力を印加しなかったものと比較・観察した。図4に印加圧力のプロファイルを示す。印加圧力は装置の上限である400 MPaとし、大気圧から8.0 MPa・min<sup>-1</sup>、で400 MPaまで昇圧後、1h保持し、その後10.0 MPa・min<sup>-1</sup>で大気圧まで減圧した。なお、スラリーの状態の観察は、すべて大気圧下で行った。

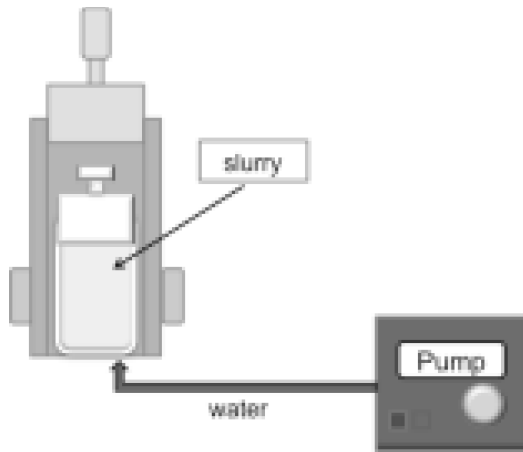


図3 圧力印加装置の模式図

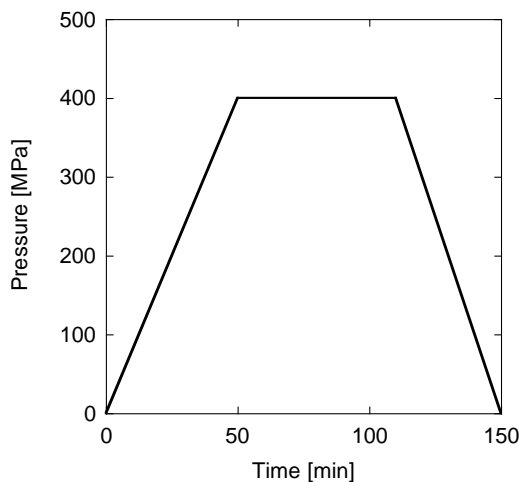


図4 圧力プロファイル

<残存懸濁液中高分子濃度測定>

今回調製した粒子状凝集剤は、粒子表面に静電的に高分子を吸着させただけであるため、凝集や加圧操作の間に高分子が脱着してしまう可能性も否定できない。高分子の脱着はそもそも本研究が問題としている媒液中への高分子の残存であるため、脱着の有無を確認する必要がある。そこで、凝集後の上澄み液中に含まれる有機炭素濃度をTOC濃度測定装置（TOC-150、東レエンジニアリング株式

会社製）を用いて測定を行った。

4. 研究成果

<圧力応答性粒子を用いた粒子凝集試験>

まず比較対象として、凝集剤等の添加剤を使用せず、カオリンと媒液のみを混合し、超音波照射することで調製したスラリーの沈降実験の結果を図5に示す。大半の粒子は12h程度で沈降・堆積したものの、上層部は白濁したままであり、全ての粒子が沈降・堆積して清澄層を得るには約24hを要した。これは、今回模擬汚泥の調製に使用したカオリンは、公称粒子径45 μmであるものの、粒子径分布が広く比較的粒子径の小さい粒子が含まれていたためであると考えられる。

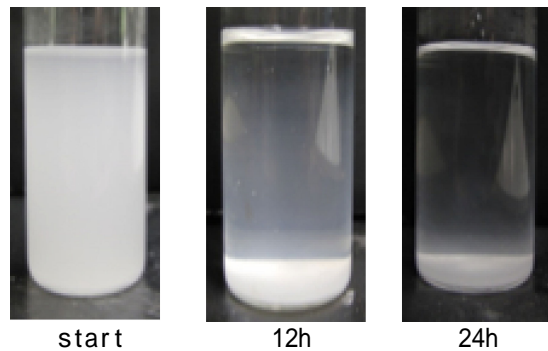


図5 カオリンスラリーの沈降実験結果（圧力応答性粒子未添加）

次に、圧力応答性粒子を添加したカオリンスラリーの沈降実験の結果を図6に示す。圧力応答性粒子を添加した場合は、沈降初期から即座に堆積層が形成され、約120sという非常に短時間で定常状態となったことから、今回調製した圧力応答性粒子は凝集剤としての機能を有していることがわかった。

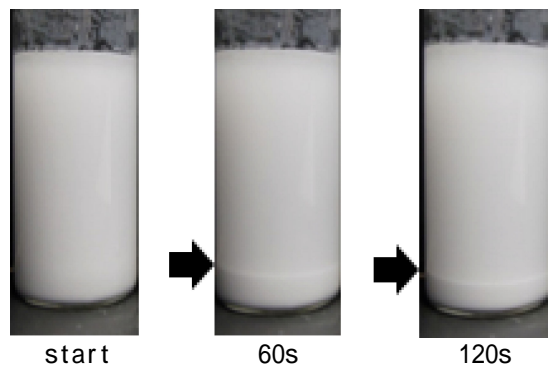


図6 カオリンスラリーの沈降実験結果（圧力応答性粒子添加）

ただし、実プロセスを模擬して圧力応答性粒子を過剰に添加しているため、堆積層上部には白濁した粒子懸濁層が存在している。そこで、カオリンの凝集に使用されずに上層部に残存した粒子が、凝集操作後に圧力応答性を

有し、圧力印加により凝集するか確認するため、上層懸濁部だけを別容器に取り出して圧力印加試験を行った。圧力印加後のスラリーの様子が図7である。比較対象として圧力印加に要したのと同じ時間、大気圧下で静置したものを左に示している。大気圧下で静置したスラリーは粒子の分散状態には変化がなく、媒液中で懸濁した状態を保っているのに対して、圧力を印加したスラリーは粒子が凝集して沈降・堆積することで清澄層が形成した。以上の結果から、水処理プロセスへの利用が可能な、圧力応答性を有した粒子状凝集剤の調製に成功したといえる。



図7 圧力印加試験結果

次に、凝集操作および圧力の印加過程における、粒子表面からの脱着の有無を確認するため、図7の上澄み液中に含まれる有機炭素濃度を測定した。その結果、装置の最小レンジで測定しても、上澄み液中に含まれる有機炭素量は検出感度以下であった。このことから、凝集操作および圧力の印加過程での高分子の脱着は起こっていないと考えられ、pHの大幅な変化等、粒子の表面電位が大幅に変化することがない条件では、グラフト化等の複雑な処理は必要なく、静電的な吸着で十分実用に耐えられるため、非常に簡便な方法で圧力応答性を有する粒子状凝集剤を調製できるといえる。

このように、圧力応答性を有する粒子状凝集剤を調製し、実プロセスに使用できる可能性が示唆された。また、過剰に添加して上層に残った粒子状凝集剤は圧力印加により短時間で凝集・沈降させることができた。さらに、一連のプロセスにおいて、ポリマーの脱着は起らなかった。以上より、グラフト化等の処理の不要な、調製の容易な粒子状凝集剤の開発に成功したといえる。今後は、より低圧力で分散状態が変化する粒子の調製および幅広い粒子への適用が課題といえる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計2件)

Hiroshi Satone, Kenji Iimura, Koharu Satone, Junichiro Tsubaki and Takamasa Mori, "Effects of slurry conditions on the measurement accuracy of a manometer-type hydrostatic pressure measurement system", Engineering and Technology, 査読有り, 掲載決定, Vol.4, 2017

DOI: 未確定

佐藤根 大土, 飯村 健次, 福原 隆介, 鈴木 道隆, 高分子側鎖溶解度の圧力依存性を利用した粒子の可逆的分散凝集制御, 粉体工学会誌, 査読有り, 投稿中, Vol.54, 2017

DOI: 未確定

Hiroshi Satone, Kenji Iimura, Michitaka Suzuki, Manufacture of Pressure Responsive Particle by Using Polymer having Pressure Dependencies of Solubility on Side Chain, The 22nd SCEJ Symposium on Fluidization & Particle Processing, Proceedings of The 22nd SCEJ Symposium on Fluidization & Particle Processing, 査読無し, 2016, pp.80-82

DOI: 無し

〔学会発表〕(計6件)

佐藤根 大土, 飯村 健次, 鈴木 道隆, 圧力制御による液中残存微粒子回収技術, 粉体グリーンプロセス研究会, 2016年12月26日, 姫路じばさんびる(兵庫県・姫路市)

Hiroshi Satone, Kenji Iimura, Michitaka Suzuki, Manufacture of Pressure Responsive Particle by Using Polymer having Pressure Dependencies of Solubility on Side Chain, The 22nd SCEJ Symposium on Fluidization & Particle Processing (FB22), 2016年12月8日, Meguro, Tokyo, Japan

佐藤根 大土, 高原 涼, 飯村 健次, 鈴木 道隆, 高分子側鎖溶解度の圧力依存性を利用した圧力応答性粒子の作製と水処理への応用, 粉体工学会 2016年度春期研究発表会, 2016年5月18日, 京都リサーチパーク(京都府・京都市)

佐藤根 大土, 福原 隆介, 飯村 健次, 鈴木 道隆, 高分子溶解度の圧力応答性を利用した粒子の分散凝集制御, 粉体工学会 2015年度秋期研究発表会, 2015年10月13日, 大阪南港 ATC (大阪府・大阪市)

佐藤根 大士、スラリーの分散安定性の研究、粉体工業技術協会技術部門若手の集い（招待講演）、2015年8月5日、ホソカワミクロン株式会社（大阪府・枚方市）

佐藤根 大士、固液分散系スラリーを用いるプロセスの最適化に関する研究、粉体工学学会2015年度春期研究発表会（招待講演）、2015年5月19日、連合会館（東京都・千代田区）

〔図書〕（計1件）

椿 淳一郎、森 隆昌、佐藤根 大士、丸善出版株式会社、基礎スラリー工学、2016、全251ページ

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

佐藤根 大士（Hiroshi SATONE）  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00583709

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し

### (4) 研究協力者

無し