

平成 30 年 5 月 23 日現在

機関番号：32675

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12651

研究課題名（和文）温度応答性スラリーの可逆的な分散・凝集制御を利用した新規海水淡水化技術の開発

研究課題名（英文）Development of a novel desalination technique by using reversible dispersion and flocculation change of temperature responsive slurries

研究代表者

森 隆昌（MORI, Takamasa）

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：20345929

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,900,000 円

研究成果の概要（和文）：温度応答性スラリーのドロー溶液への適用性を検証した。PNIPAMとAMPSからなる温度応答性コポリマーとアルミナ微粒子を水中で様々な割合で混合し、異なる特性を有する温度応答性スラリーを調製した。温度応答性スラリーは加温・冷却を交互に行うことで、繰り返し吸水・分離が可能であることが確認された。温度応答性スラリーと温度応答性高分子水溶液との比較から、発生する浸透圧や吸水流束の大きさには、粒子の存在はほとんど影響を及ぼさないことが確認された。また粒子の存在によって、温度応答性高分子のみでは加温による凝集体形成が不十分な場合でも、沈降分離可能な凝集体を形成できることが示された。

研究成果の概要（英文）：The availability of temperature responsive slurries as draw solution for forward osmosis was investigated. The temperature responsive slurries with different properties were prepared by mixing temperature responsive copolymers consisted of PNIPAM and AMPS, and alumina particles in water. It was demonstrated that the temperature responsive slurry could suck and release water repeatedly by heating and cooling them alternately. Comparing the temperature responsive slurries and polymer solutions, it was confirmed that the particles in the temperature responsive slurries did not affect the magnitude of the osmotic pressure and sucked water flux at all. It was also found that the presence of particles in the temperature responsive slurries could make the polymers flocculated, enabling settling under gravity even when only the temperature responsive polymer could not settle at a temperature above LCST.

研究分野：化学工学、粉体工学

キーワード：海水淡水化 正浸透 温度応答性スラリー

1. 研究開始当初の背景

安全な飲料水の確保は、人類が直面している地球規模の課題の1つである。地球上に存在する水資源の大部分は海水であるため、飲料水を確保する技術として、海水淡水化技術が世界中で研究されている。中でも主流の逆浸透に変わって、コスト・エネルギー的に有利とされる正浸透が注目されている。正浸透は、海水より浸透圧が高いドロ溶液と海水とを半透膜を介して接触させ、水をドロ溶液側に抜き、何らかの方法でドロ溶液中の溶質を分離・除去し純水を得る方法である。正浸透実用化のためには高性能ドロ溶液の開発が不可欠で、ドロ溶液には、(1)海水より高い浸透圧が発生する、(2)溶質の分離・回収が容易で、低コストである(ドロ溶液が再利用できる)ことが求められる。しかし現在のところ、溶質の分離・回収には膜濾過などそれなりの設備が必要で、ドロ溶液の再生・繰り返し利用も困難であるため、十分にニーズを満たすものは生み出されていない。

このような現状において我々は、新規ドロ溶液として「温度応答性スラリー」の可能性を見出した。温度応答性スラリーとは、水中に粒子を分散させたスラリーに温度応答性高分子を添加したもので、外部の温度によって、粒子への高分子の吸脱着並びに粒子の分散・凝集を可逆的に制御できるという特徴を有する。温度応答スラリーが図1のように、繰り返し吸水・分離が可能であることは証明しており、今後の研究によって海水淡水化に利用できるレベルに到達できると考えられる。

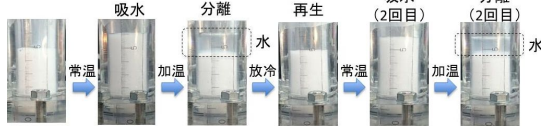


図1 温度応答性スラリーの繰り返し吸水・分離実験結果の一例

2. 研究の目的

本研究では、温度応答性スラリーの調製条件を最適化し、これまでにない極めてシンプルな沈降分離のみによって、純水を海水から回収し、かつ容易に再生・繰り返し利用ができる新規ドロ溶液を開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) N-isopropylacrylamide[NIPAM](KJ Chemicals 製)、2-Acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid[AMPS]、N',N',N',N'-Tetramethyl-ethylenediamine[TEMED](Tokyo Chemical Industry 製)を含む AMPS 割合 0.0, 1.5, 3.0, 5.0 mol% の 4 種類のモノマー水溶液と、Ammonium Peroxodisulfate [APS](Tokyo Chemical Industry 製)を含む開始剤水溶液をメスフ

ラスコで調製した。4 種類のモノマー水溶液と開始剤水溶液を一時間、10 で窒素パージさせた。マイクロピペットで開始剤水溶液を加え、重合開始した。ポリマー精製のため、未反応物を廃棄し、精製したポリマー溶液を乾燥させた。固形分の P-NIPAM でポリマー溶液を調製し相転移温度(LCST)を確認した。

(2) 合成した 4 種類のポリマー:1.5 g、アルミナ研磨材[Al₂O₃] (住友化学製, 平均粒子径: 1.2 μm, 密度: 3.95 g/cm³):0.3 g、イオン交換水:48.5 g を秤量し、自転公転ミキサーで攪拌しスラリー化した。調製した 4 種類のスラリーの浸透圧を、浸透圧測定装置を用いて測定した。

(3) 作製したスラリーを図 2 に示す吸水装置のドロ溶液部に投入した。電子天秤を用いて初期水量と吸水後水量を計測した。全く同じ環境下における水の蒸発量も測定した。48 時間吸水させた後、イオン交換水側の管に分離操作間の吸水を防ぐために栓をし、ドロ溶液部周りに 50 に加熱したお湯を通しドロ溶液を加熱した。3 時間加熱後、上澄みを 3 ml 採取した後、ドロ溶液部を放冷し室温に戻した。蒸留水を 3 ml 加えドロ溶液を手攪拌後、開栓し、吸水を再開させた。この分離操作を 2 回繰り返した。

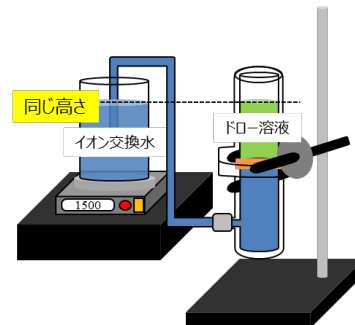


図2 吸水装置の概要

(4) 3 種類の分子量を持つ PNIPAM-AMPS コポリマー1.2 g、イオン交換水 38.2 g を秤量し、スターラーで攪拌したあと、アルミナ研磨剤(平均粒子径:3.0, 4.0, 5.6 μm) 0.4 g を加え、自転公転ミキサーで攪拌した。

恒温槽を 55、60 にそれぞれ設定し、ポリマー水溶液及び、スラリーの入ったビーカーを入れ、5 h 保持した。その後、上澄み溶液を回収し、重量測定を行った。

4. 研究成果

(1) 合成したポリマーの下限臨界温度(LCST)測定結果を表1に示す。AMPS 割合が増えるにしたがって相転移温度が高くなっている。これはポリマー鎖に親水性の AMPS がより多く結合しているからだと考えられる。

表 1 合成したポリマーの LCST

	NIPAM割合 [mol%]	AMPS割合 [mol%]	LCST[]
ポリマー	100	0.0	33.0
ポリマー	98.5	1.5	39.3
ポリマー	97.0	3.0	43.0
ポリマー	95.0	5.0	47.2

(2) AMPS 混合量と浸透圧の関係を図 3 に示す。AMPS 混合量を増やすことで浸透圧が大きくなっていることがわかる。AMPS の割合を増やすことでスラリー中のイオン濃度が上がったためであると考えられる。しかしながら、合成に使用した AMPS が全てポリマー中に含まれ、かつ、すべて解離したとすると、想定されるイオン濃度、浸透圧は実験よりも大きいため、今後ポリマーの合成方法を最適化することで更に浸透圧を大きくすることが可能であると考えられる。

また、温度応答性スラリーの浸透圧は同濃度の温度応答性高分子水溶液の浸透圧とほぼ同じ値であり、常温 (LCST 以下) でポリマーが粒子に吸着することで浸透圧が低下するなど、粒子の存在によるドロ-溶液としての性能低下が起こる可能性は低いと考えられる。

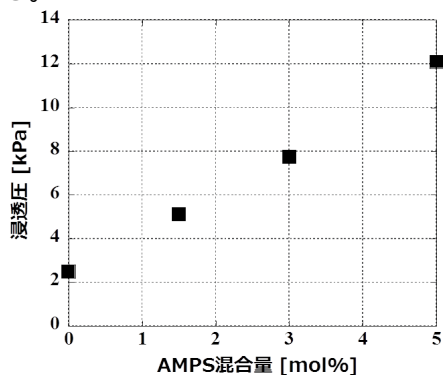


図 3 温度応答性スラリーの浸透圧

(3) AMPS5.0 mol%を混合した高分子で調製したスラリーは分離できなかったため繰り返しの吸水は行わなかった。

残りの 3 種類のポリマーから調製した各水溶液 3 回の吸水実験の 48 時間のそれぞれの総吸水量を装置の断面積及び吸水時間で割った透過流束のグラフを図 4 に示す。図から吸水 1~3 回目での値に大きな変化は見られず同様の吸水が行われたことがわかる。したがって、吸水後に分離した水中に含まれる高分子の量は極めて少ないと推定され、その結果、繰り返し使用できたものと考えられる。吸水後の水中に含まれる高分子の分析は今後実施していく。

さらに、高分子に含まれる解離基を持つモノマー-AMPS 割合が 0, 1.5, 3.0 mol% と増えるにつれて透過流束が増加していくことがわかる。これは図 3 の浸透圧が大きくなる結果と一致している。適切な解離基を選択し、可能な限り高い割合で混合することで、浸透圧及び吸水流束を最大化できると考えられる。

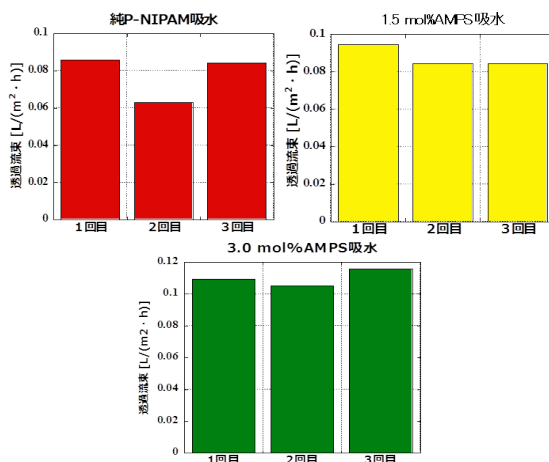


図 4 繰り返し吸水実験の結果

一方で、吸水速度は測定環境の影響を受けやすく、吸水速度に及ぼすスラリー条件の影響を検討するなど、定量的な解析を行うためには、測定環境を厳密に制御する必要があることがわかった。そこで、図 5 に示す吸水装置をデシケーター内で組み立て、作製したポリマー水溶液または、スラリーをドロ-溶液部に投入した。ドロ-溶液投入から 2 日後に電子天秤で吸水量及びデシケーター内における水の蒸発量を記録した。この操作を 4 日後、6 日後にも行った。

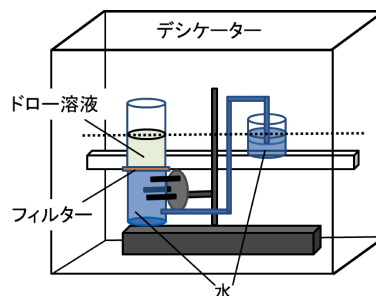


図 5 測定環境の影響検証のための装置

装置からの水の蒸発を極力抑えるために、デシケーター内に十分な水を満たして測定したときの、吸水時間と単位面積当たりの吸水量の関係を図 6 に示す。蒸発量の補正は行っていたが、完全には補正できていなかった部分があり、蒸発量を抑えた環境下での測定では、吸水流束が図 4 の結果に比べ低い値となった。今後は測定環境を整えて実験することに加えて、スラリー条件をさらに検討し、浸透圧及び流束を増大させることを目指す。

一方で、図 6 において、温度応答性ポリマー水溶液と温度応答性スラリーの結果を比較すると、十分な実験回数をこなして再現性を検証しきれない現状では、吸水量にはほとんど差がないという可能性が高い。この結果から、図 3 の浸透圧の結果で考察したのと同様に、ポリマーが粒子に吸着することなどによる吸水量への影響 (吸水流束の低下) はほとんどないと考えられる。

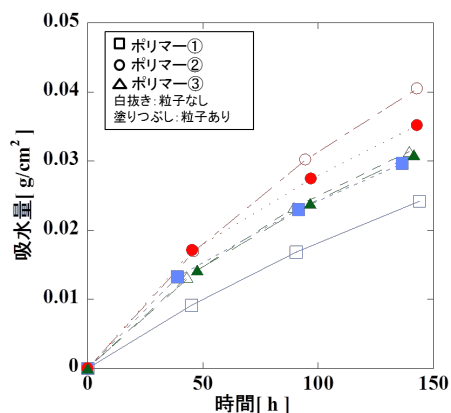


図6 吸水量の経時変化

(4) ポリマー溶液とスラリーを60 で5時間静置した後の様子を図7に、分離・回収できた水の量と回収率を表2に示す。60 に加熱したときポリマー溶液では白濁は見られたが、沈降分離可能な凝集体は形成されなかったのに対してスラリーでは凝集体が沈降し、上部に清澄な上澄みが見られ回収できた。したがって添加した粒子によって沈降分離できるほど大きな凝集体を形成できたと言える。



図7 60 , 5時間後の分離挙動

表2 水回収量と回収率

	粒子なし	3.0 μm	4.0 μm	5.6 μm
水回収量[g]	0	0.56	0.21	0.3
水回収率[%]	0	1.46	0.54	0.78

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 1 件)

T. Mori, S. Sase, K. Kitamura, Forward Osmosis Using Temperature-Responsive Slurries as a Draw Solution, Am. J. Environ. Eng. Sci., 査読有, 4 (3), 20-29 (2017)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: ドロー溶液、水処理装置、および水処

理方法

発明者: 森隆昌

権利者: 学校法人法政大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-134239

出願年月日: 2016年7月6日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 隆昌 (MORI, Takamasa)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号: 20345929

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

佐瀬 正悟 (SASE, Shyogo)

岩崎 英里子 (IWASAKI, Eriko)