

平成21年 4月30日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560819
 研究課題名（和文） ディプレッション凝集を利用した高度排水処理システム
 実現のための前処理技術の開発
 研究課題名（英文） Development of a Pre-treatment Method for High Performance Waste
 Water Treatment using Depletion Flocculation
 研究代表者
 椿 淳一郎 (TSUBAKI JUNICHIRO)
 名古屋大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：50109295

研究成果の概要：

液中に分散した微粒子を全て塊状に凝集させる技術及びその指針を確立した。高分子電解質及び電解質無機塩を適量、被処理液に添加して攪拌することで、一次粒子を残すことなく、塊状凝集体を形成させることに成功した。特に実際の排水処理等で問題となってくる懸濁物質が非常に希薄なサスペンションに対しても、効果的に塊状凝集体を形成させることができたため、今後実プロセスへの適用に向けて十分な可能性を示すことができたと思われる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：再資源化

1. 研究開始当初の背景

(1) 沈降濃縮やろ過などの固液分離操作は、食品・晶析などの製造分野で重要なだけでなく、排水・廃液処理にも重要な役割を果たしている。従来からこれらの固液分離操作においては、前処理として凝集剤が添加されることが多く、凝集剤の良し悪しが分離性能・効率に支配的な影響を及ぼしている。

(2) 凝集剤は、沈降濃縮においては粒子の沈降速度を増し、ろ過においては微粒子によ

る目詰まりを防ぐこととケーキのろ過抵抗を下げるができるが、その一方で、ケーキのろ過抵抗が下がるということは、ケーキの含水率が高くなり、固液分離効率が低くなることを意味する。ケーキの高い含水率は、ろ過に続く運搬・乾燥工程に大きな負荷、エネルギーをかけることのために、プロセスの省エネルギー化のためには、ケーキ含水率を少しでも下げることが切望されている。また、近年では環境への関心の高まりから、回収した粒子の再資源化が望まれるプロセスがあ

るが、添加する凝集剤の成分が悪影響を及ぼすために再資源化が難しいということも見られる。

(3) 一方、我々も高分子分散剤で粒子を分散させたアルミナスラリーを用いた実験において、この現象の発生を確認している。さらに分散剤添加量を変化させたスラリーの沈降実験から、分散剤を過剰に添加して粒子がディプレッション凝集を起こしているスラリーから最も高密度の堆積物が得られることを明らかにした。さらに我々の最近の研究結果から、このディプレッション凝集させたスラリーから形成された堆積層は、わずかな外力で流動するほど流動性が良いことがわかった。

(4) もし、このディプレッション凝集を上記の固液分離操作の前処理として応用すれば、以下のメリットがある。

①凝集体単位で沈降、濾過することができるため、沈降速度、ろ過速度ともに向上させることができる

②通常の凝集剤を用いた場合とは異なり、最終的に得られるケーキの充填率が非常に高く（すなわちケーキ含水率が低い）、運搬・乾燥にかかるコスト・エネルギーを削減できる

③濃縮物の流動性が良いことを利用すれば、わずかな外力（遠心力など）によって濃縮物を簡単に連続的に回収できる。さらにディプレッション凝集は、溶液中の高分子の浸透圧により粒子が凝集するため、どんな粒子であっても凝集体形成が可能である。さらに通常の高分子凝集剤とは異なり、粒子に吸着することなく粒子を凝集させることが可能である。

④非常に雑多な成分を含む排水、廃液処理においても、全ての粒子を1種類の添加剤で簡単に凝集させることができ、前処理プロセスを大幅に簡略化できる。

⑤添加剤が粒子に吸着することなく凝集が起こるため、回収粒子の純度が高く、再利用・再資源化が期待できる上、添加剤の方も再利用が可能になる

2. 研究の目的

(1) 本研究ではディプレッション凝集を利用して高度な排水・廃液処理を可能とする懸濁液の前処理技術を開発することを目的とする。

(2) ディプレッション凝集を高度排水処理、廃液処理の前処理に応用するために、下記の項目に取り組む。

①ディプレッション凝集による前処理を行った場合に、濃縮後の粒子濃度、処理量、濃縮液中の目的粒子の純度がどの程度向上するかを明らかにする。

②ディプレッション凝集による前処理を行った場合に、連続運転が可能かどうか、濃縮速度がどの程度維持できるのかを明らかにする。

③ディプレッション凝集可能な粒子濃度の下限値を明らかにする。

④ディプレッション凝集の諸条件と形成した凝集体特性、及びろ過特性の関係を明らかにする。

⑤複数の粒子成分を含む実排水・実廃液への適用を試みる。

3. 研究の方法

試料粉体には易焼結アルミナ(AES-11E:平均粒子径 0.48 μm , 住友化学製, 密度 3.96 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 媒液に蒸留水を用い, 粒子濃度 5 vol% ~ 2.5 ppm でスラリーを作製した. 高分子電解質はポリカルボン酸アンモニウム(セルナ D305:中京油脂製)を溶液濃度 2.8 ~ 22 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ に調整したものを, 電解質無機塩は固形の NaCl から調整した溶液濃度 10 ~ 800 mM の NaCl 溶液をそれぞれ添加した. 調製したスラリーを 500 ml ビーカーに入れ, ミキサー(回転数 250 rpm)で 30 min 攪拌した. 攪拌後, スラリーを内径 4 cm のアクリル管に高さ 15 cm まで投入し, 室温で 24 h 静置して沈降の様子を観察した.

沈降実験終了後, 上澄み中に一次粒子が残存しているかどうかを DLS(動的光散乱式粒径分布測定装置, HORIBA LB-550, 堀場製作所製)で調べた.

また, 沈降実験の終了したアクリル管を 90° 傾け, 堆積層の流動の様子を観察した.

4. 研究成果

(1) 高分子電解質を添加した場合のスラリー観察結果について図 1 に示す. 効率のよい凝集を目指し, 各粒子濃度において添加する高分子電解質溶液濃度を下げていくと, 粒子濃度によって塊状凝集に必要な高分子電解質の量が異なることがわかった. そこで, アルミナ粒子あたりの高分子電解質添加量を算出し, 沈降実験開始 24 h 後の上澄み観察

結果をまとめた。粒子あたり的高分子電解質添加量を一定とすると、粒子濃度が薄くなるにつれ白濁していくことがわかる。これは、粒子濃度が希薄になると粒子衝突頻度が下がり粒子同士が衝突しにくくなるため、凝集しにくくなったと考えられる。

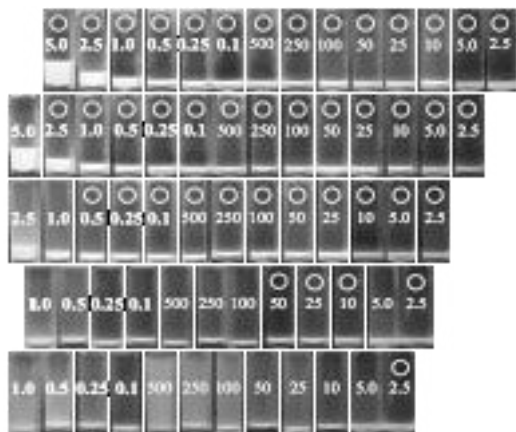


図 1 24h 後のスラリーの様子（高分子電解質の場合）

(2) 塊状凝集体形成に及ぼすスラリー pH の影響を検討した結果を図 2 に示す。アルミナ粒子は酸性側では表面がプラスに、アルカリ側ではマイナスに帯電するため、アニオン性高分子電解質との相互作用力が pH によって変化する。しかし、今回の実験では溶液中に残存する高分子電解質の量が非常に多く、現象を支配しているのは吸着した高分子ではなくこの溶液中に残っている高分子であると考えられるため、pH を変化させても塊状凝集体形成にはほとんど影響しなかったものと考えられる。したがってスラリー調製時には高分子電解質の添加量のみ注意到すれば、目的とする塊状凝集体が形成されるものと考えられる。



図 2 スラリー pH の影響

(3) 電解質無機塩として NaCl を添加した

場合のスラリー観察結果について述べる。各粒子濃度において 800 mM から順に添加する NaCl 溶液を減らしていくと、無機塩を添加する場合も粒子濃度によって塊状凝集に必要な添加量が異なることがわかった。400, 800 mM の NaCl 溶液を添加すると、5 vol% ~ 2.5 ppm という希薄な粒子濃度範囲全てにおいて塊状凝集スラリーが得られた。無機塩の濃度を下げていくと、粒子濃度が濃い方から白濁が見られ凝集しにくくなっていることがわかった。これは高分子電解質を添加剤とした場合と同じ傾向である。高分子電解質を過剰に添加することによる塊状凝集はこれまで、二粒子間隔とバルク間とで高分子濃度に差が生じ、浸透圧が働くことで凝集するというディプレッション凝集だと予想されてきた。今回、無機塩を添加した実験でも同様の傾向が見られていることから、高分子電解質は電解質としての効果もあって塊状凝集スラリーを作っていると考えられ、また、電解質無機塩は添加剤として有効であると思われる。

(4) 重力沈降実験終了後の粒子堆積層について、充填率を評価した。充填率は堆積層の高さを測定して物質収支から算出した。図 3 に網目状凝集と比較した堆積層の様子及び充填率を示す。これらはいずれも上澄みが非常にクリアーであることから、一次粒子を残すことなく何らかの凝集構造が形成されて沈降が早く終了したものと考えられる。しかしながら堆積層充填率には明確な違いが見られ、高分子電解質および NaCl 添加の塊状凝集スラリーの堆積層は、網目状に凝集したスラリー（高分子電解質不足系）の堆積層に比べ、充填率が高いことがわかった。



図 3 堆積層の様子 (左: 網目状、充填率=0.12、中: 高分子、0.17、右: 無機塩、0.22)

(5) 図 4 に沈降開始から 24 h 経過後の粒子堆積層を 90° 傾けて、30 s 経過後の様子を示す。網目状に凝集したスラリーの堆積層は流れにくく沈降管の底部に堆積層が残った。一方、塊状に凝集したスラリーはどの添加剤についても、流動性の善し悪しには差があるが、いずれも堆積層が流動性を保っていることが確認できた。また、高分子電解質、電解質無機塩添加を比較すると高分子電解質の方がより流れやすいことが観察された。

無機電解質塩では特に価数の小さいNaClを用いた場合が最も流動性が良く、価数の大きい電解質無機塩では、塊状凝集体形成に必要な添加量は比較的少量ですむが、流動性は著しく低下することがわかった。



図4 堆積層の流動性の比較（上から通常の凝集剤、高分子電解質、電解質無機塩を添加した場合の堆積層）

(6) 以上のことから、高分子電解質もしくは価数の低い電解質無機塩を適量添加して、スラリーを攪拌することで、液中の一次粒子を残すことなく塊状に凝集させることが可能で、かつこのように調製したスラリーであれば濃縮後の堆積物の濃度がこれまでの凝集剤を加えた場合よりも高く、かつ濃縮物が流動性を保持していることがわかった。

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)

① 椿 淳一郎: 液中でもナノ粒子を造粒してハンドリングを容易に！-塊状凝集が拓く新たなスラリープロセス-、実用産業情報大 46号、25-27 (2008)

[学会発表] (計6件)

① 黄飛、堀有加里、森隆昌、椿淳一郎、高分子電解質による液中微粒子の造粒、粉体工学会第44回夏期シンポジウム、2008年8月11日、関西セミナーハウス

② 堀有加里、森田雅也、黄飛、森隆昌、椿淳一郎、塊状凝集スラリーの調製とその応用に関する研究、粉体工学会 2008年度 秋期研究発表会、2008年10月30日、幕張メッセ国際会議場

③ 稲嶺育恵、樋田貴文、鈴木一勝、森隆昌、椿淳一郎、高分子電解質の吸着が粒子集合状態に及ぼす影響、粉体工学会第44回夏期シンポジウム、2008年8月11日、関西セミナーハウス

④ 稲嶺育恵、樋田貴文、和田麗子、森隆昌、椿淳一郎、粒子の分散・凝集に及ぼす高分子電解質の影響、第45回粉体に関する

討論会、2007年10月30日、岡山国際交流センター

⑤ Ikue Inamine, Takafumi Hida, Reiko Wada, Takamasa Mori, Junichiro Tsubaki, Adsorption Behavior of Polycarboxylic Acid Ammonium on Alumina Particles, The 3rd Asian Particle Technology Symposium, 2007年9月3日、中国(北京)

⑥ 稲嶺育恵、樋田貴文、和田麗子、森隆昌、椿淳一郎、粒子の分散・凝集に及ぼす高分子電解質の影響、粉体工学会 2007年度粉体操作に伴う諸現象に関する勉強会、2007年8月3日、国民宿舎みやじま杜の宿

6. 研究組織

(1) 研究代表者

椿 淳一郎 (TSUBAKI JUNICHIRO)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50109295

(2) 研究分担者

森 隆昌 (MORI TAKAMASA)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：20345929