

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 23 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360385

研究課題名（和文）ナノ粒子スラリーの高速・高効率連続ろ過を可能にするスラリー前処理技術の開発

研究課題名（英文）Development of a slurry preparation method for high-performance and efficiency in continuous filtration

研究代表者

椿 淳一郎 (TSUBAKI JUNICHIRO)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：50109295

研究成果の概要（和文）：ナノ粒子スラリーの高速・高効率連続濾過を可能にするスラリーの前処理として、高分子電解質によるナノ粒子の塊状凝集を検討した。500nm のアルミナ粒子を、ポリカルボン酸アンモニウムを使って塊状凝集させた。粒子が最も分散する添加量よりも多めにポリカルボン酸アンモニウムを添加することで粒子は塊状に凝集した。凝集メカニズムを詳細に検討するために、ポリマー濃度、スラリーpH、イオン濃度の影響をそれぞれ個別に検討した。その結果、高分子電解質を良分散状態の時よりも過剰に添加して起こる塊状凝集は、未吸着ポリマーが引き起こすディプレッション効果が主要因ではなく、むしろ解離した対イオンによるイオン濃度の上昇によって、電気二重層及び高分子電解質吸着層が圧縮されたことによって引き起こされていると結論された。また塊状凝集スラリーから得られる沈降堆積層は、通常の凝集剤で凝集させたスラリーから得られる堆積層と比べて流動性が良いことも明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：We found that the particles in the slurry can agglomerate by adding larger amount of polyelectrolyte dispersant compared to that needed to attain well dispersion. Thus, the dependency of initial particle concentration on the agglomeration and its mechanism in slurry prepared by adding excess polyelectrolytes was experimentally discussed. It was shown that agglomeration behavior strongly depends on the additive amount of polyelectrolytes, not on the polyelectrolyte concentration in the solution. It was also found that the dominant factor of agglomeration in slurry prepared by adding extra polyelectrolytes should be the compression of the electrical double layer by the increased counter ion concentration, not by the so called depletion effect or by pH change. Interestingly, the final sediment had a relatively high packing fraction and good flowability in the case of the agglomerated slurry with extra polyelectrolytes compared to that of the agglomerated slurry with an additional NaCl solution.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2011 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2012 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	14,400,000	4,320,000	18,720,000

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：ナノ粒子、クロスフロー濾過

1. 研究開始当初の背景

沈降濃縮やろ過に代表される固液分離操作は、排水・汚水処理はもちろん、材料プロセスにおいても、合成した粒子の洗浄や濃縮、あるいは廃液処理等で必要とされる操作で、様々な分野に共通の重要基盤技術である。とりわけ廃液処理プロセスにおいては、廃液中に含まれる原料粒子等の有価物を高効率に回収することが望まれている。例えば鉄鋼・鉱山関係のプロセスでは大量の微細な酸化鉄を含む廃液を処理する必要があり、酸化鉄微粒子の回収・再資源化が望まれている。活性汚泥廃液処理においては、高効率に微細な汚泥成分を回収できれば肥料としての再利用が可能となる。

このような微細な粒子回収技術として膜分離があげられる。膜分離においては、膜閉塞の抑制、ろ過速度の向上を目的として、前処理として凝集剤が添加される。凝集剤によって膜上に疎な粒子充填構造を有するケーキを形成させることで、ろ過速度の低下を抑制できる。しかし、既存の凝集剤、凝集操作には以下の課題があり、有価粒子の回収・再利用を困難にしている場合が多い。

- ・形成されるケーキの粒子充填密度が低い。これはすなわち回収物が多量の溶媒を含んだままであることを意味し、非常に効率が悪い。

- ・強固な粒子間結合を形成するため回収粒子のハンドリング（輸送、再分散等）が難しい。

- ・回収粒子に含まれる凝集剤のコンタミネーションにより粒子特性が低下する。

2. 研究の目的

そこで本研究ではナノ粒子スラリーの塊状凝集技術を確認し、開発した新規ケーキレス高濃縮ろ過の前処理操作に組み込むことで、高効率にナノ粒子の濃縮・分離・回収を行い、回収粒子の再資源化を可能にすることを目標とする。

ナノ粒子スラリーの塊状凝集技術を確認するにあたり、実績のあるミクロンオーダー粒子と比べ粒子間相互作用力が大きく異なるため、以下の4項目を研究期間内の達成目標とする。

1. 種々の電解質について添加量を系統的に変化させてナノ粒子スラリーに添加し、凝集体形成の度合いに及ぼす影響を定量的に明らかにする。

2. 得られた塊状凝集スラリーの流動特性、

濃縮特性、濃縮後の流動性を定量的に評価する。

3. 独自に開発したケーキレス高濃縮ろ過装置に適用し、ろ過特性を評価する。

4. 実用化に向けて、雑多な成分を含むスラリーや非水系スラリーの塊状凝集技術を確認する。

3. 研究の方法

3.1 スラリーの調製

試料粉体には易焼結アルミナ(AES-11E：0.48 μm、住友化学製、密度 3.96 g・cm⁻³)、高分子電解質にはポリカルボン酸アンモニウム(セルナ D305、分子量：6000~10000、中京油脂製、以下 PCA と表記する)を使用した。媒液には蒸留水を使用し、粒子体積濃度を 2.5 ppm - 5.0 vol%と変化させてスラリーを調製した。まず、粒子と蒸留水を混合し、超音波バス中で 10 min 攪拌した。調製したスラリーを 500 ml ビーカーに入れ、ミキサーで攪拌(回転数 250 rpm、30 min)しながら高分子電解質溶液(40 mass%)を添加し、スラリーを調製した。スラリー中の高分子電解質濃度は 5 vol%のスラリーでは 0.2 - 22 g・L⁻¹、それ以外の粒子濃度では 2.8 - 22 g・L⁻¹の範囲で変化させた。

3.2 重力沈降実験

2.1 で調製したスラリーを内径 4 cm のアクリル製沈降管に高さ 15 cm まで投入し、室温で 24 h 静置し、清澄層とスラリー層との界面位置の経時変化を測定するとともに、粒子の沈降挙動をデジタルカメラによって観察した。

3.3 形成された堆積層の評価

重力沈降開始後 24 h の堆積層高さを測定し、物質収支から堆積層の充填率を求めた。その後、沈降管を 90° 傾け、形成された堆積層の流動挙動を観察することで流動性の善し悪しを判断した。

3.4 高分子電解質による塊状凝集メカニズムの検討

高分子電解質を過剰に添加することによって塊状凝集体が形成するメカニズムについては、高分子電解質を過剰に添加したことによる、1)スラリーpH、2)溶液中の高分子電解質濃度、3)溶液中のイオン濃度のいずれかの変化が主要因となっていると予想される。そこでそれらを1つ1つ検証するために下記のようにスラリーを調製し、沈降挙動及び堆

積層の流動性を観察した。まず粒子濃度 5 vol%、高分子電解質添加量 $4.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{-Al}_2\text{O}_3$ の良分散スラリーを超音波バス中で手攪拌により調製した。このスラリーに、以下に示す各種添加剤を添加して、スターラーにて 250 rpm で 30 min 攪拌した後、スラリーを沈降管に移し沈降挙動を観察した。添加剤は 1) スラリー pH の検証では HCl 水溶液を、2) 高分子電解質濃度の検証ではノニオン性高分子であるポリビニルアルコール (分子量: 10000、PVA と表記する) 及びポリエチレングリコール (分子量: 8000、PEG と表記する) を、3) イオン濃度の検証では NaCl 水溶液を所定量添加した。図 1 にメカニズムの検証に用いたスラリーの調製条件をまとめた。

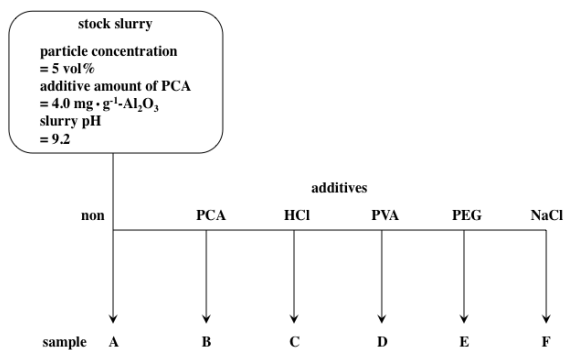


図 1 スラリー調製条件

4. 研究成果

4.1 塊状凝集体形成に及ぼす高分子電解質濃度及び粒子濃度の影響

図 2 に種々の高分子電解質濃度で調製した粒子濃度 5 vol% のスラリーにおいて、24 h 静置後のスラリーの様子を示す。図中の写真は、上端が気液界面である。本実験に使用したアルミナの平均一次粒子径である $0.45 \mu\text{m}$ の粒子が干渉沈降しているとする、5 vol% のスラリーであれば、24 h 後の沈降距離はたかだか 2 cm であるため、24 h 後に 2 cm 以上のクリアな上澄み層が見られるということは、粒子は凝集体を形成し沈降したと言える。高分子電解質濃度 $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ では、十分な反発力が得られないため、粒子が強く凝集しており、非常にクリアな上澄み層が得られるが、比較的疎な堆積層が形成された。高分子電解質濃度 $0.8 - 3.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ では、粒子に吸着した高分子電解質の静電反発、立体障害効果で粒子が良く分散して沈降し、さらに高分子電解質濃度を増加させると粒子が塊状に凝集しはじめ、高分子電解質濃度が $22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ まで増加すると、一次粒子を残すことなく粒子が塊状に凝集体を形成し、沈降する様子が観察された。またこの塊状凝集スラリーから得られた堆積層の充填率は、上記の高分子電解質濃度が低い $0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ の場合に比べ高くなった。このような高分子電解質添加量

の増加に伴う粒子集合状態の変化は、これまでの報告⁵⁻¹¹⁾と同様であるが、本研究で注目している全ての粒子が塊状に凝集するのは、5 vol%のスラリーでは高分子電解質濃度が $22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ であることが分かった。

図 3 に各粒子濃度、各高分子電解質濃度で調製したスラリーの沈降開始から 24 h 後の様子を、図 4 には 24 h 後に上澄みがクリアになるか、一次粒子が上澄み層に残り濁っているかをマッピングした結果を示す。これらの図は添加した高分子電解質の濃度が等しい種々の粒子濃度のスラリーの様子を比較したものである。体積濃度で 2.5 ppm という極めて低い粒子濃度のスラリーであっても、適切な量の高分子電解質を添加することで沈降が 24 h で終了する程度の凝集体を、一次粒子を残すことなく形成可能であることが示された。

今回の実験における高分子電解質添加量においては、粒子への高分子電解質の吸着量は測定できないほど小さいため、スラリー中の高分子電解質の量は、添加量とほぼ等しいとみなせる。Figs. 2, 3 において、同一の高分子電解質濃度のスラリーを比較すると、高粒子濃度のスラリーから上澄みが白濁する、すなわち凝集しにくくなるという傾向が見られる。一般に粒子間距離が広がる低粒子濃度のスラリーほど粒子は凝集しにくくなると考えられるため、高分子電解質過剰添加による塊状凝集現象は溶液中の高分子電解質濃度ではうまく整理できていないと言える。

一方、これまでの研究²⁹⁾において、粒子濃度及び高分子電解質添加量を系統的に変化させて高分子電解質の吸着量を測定した結果、高分子電解質の吸着量はいわゆる物理吸着で見られるように溶液中の高分子電解質濃度に依存するのではなく、粒子単位質量あたりの高分子電解質添加量に依存することが明らかとなった。そこで、この沈降実験結果を単位粒子質量あたりの高分子電解質添加量についてまとめたものを図 5 に示す。単位粒子質量あたりの高分子電解質添加量が一定である場合、粒子濃度が希薄になるにつれ上澄みが白濁し、塊状凝集体が形成しにくくなるという傾向が示された。したがって高分子電解質の過剰添加による塊状凝集現象も、単位粒子質量あたりの高分子電解質添加量で良く整理されることがわかった。

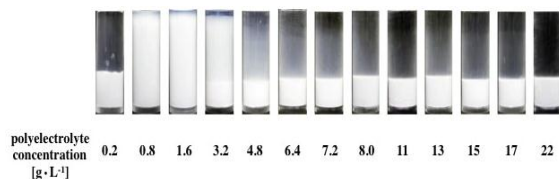


図 2 スラリー沈降挙動に及ぼす分散剤の影響

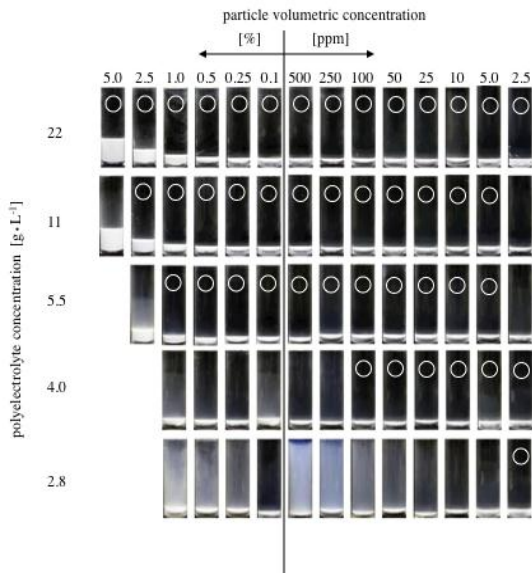


図3 高分子電解質濃度が沈降に及ぼす影響

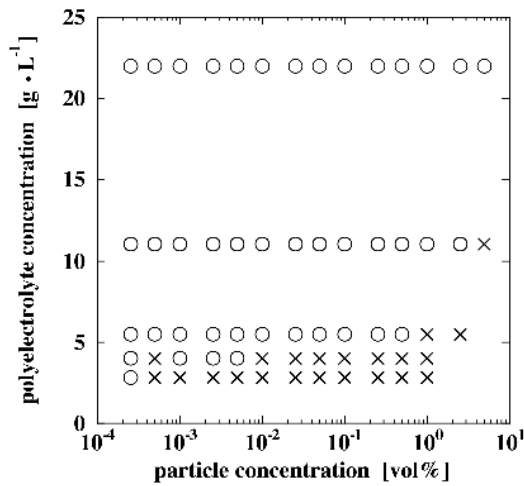


図4 高分子電解質濃度が沈降に及ぼす影響

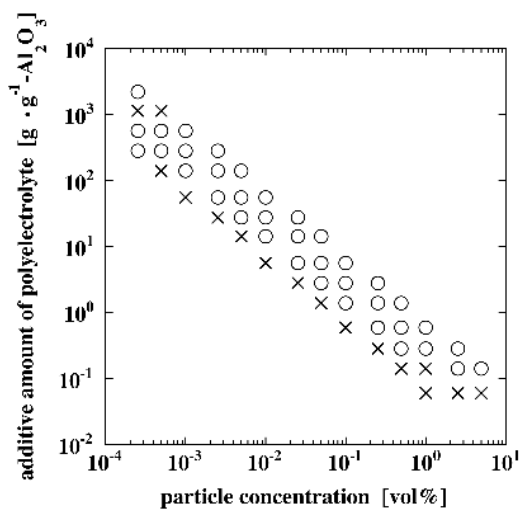


図5 高分子電解質添加量が沈降に及ぼす影響

4.2 高分子電解質による塊状凝集体形成メカニズム

4.2.1 スラリーpHの影響

スラリー中の粒子集合状態の変化は、スラリーpHの変化によって引き起こされる可能性がある。そこでスラリーpHが塊状凝集体形成の主要因であるかを検証した。塊状凝集体形成が確認された5 vol%, 111 mg·g⁻¹-Al₂O₃のスラリーではpHが7.6であったため、良分散状態のスラリー（分散剤添加量4.0 mg·g⁻¹-Al₂O₃）にHCl水溶液を適量加え、pHを9.2から7.6に調整し、沈降挙動を観察した。観察結果を図.6に示す。図中のsample A, B, Cの比較から、分散状態のスラリーを単に塊状凝集体状態のスラリーと同じpHの値に調整しただけでは凝集は起こらないことが分かった。

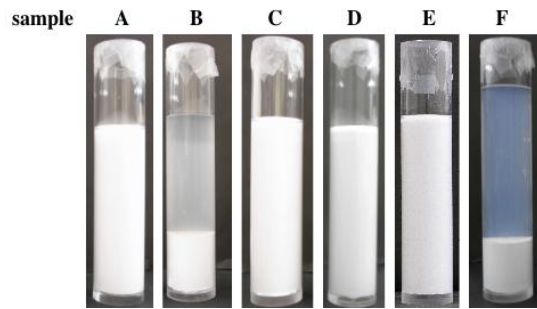


図6 添加剤の種類が沈降に及ぼす影響

3.1で述べた全スラリーについて、高分子電解質溶液を添加し攪拌した後の最終的なスラリーのpHを図.7に示す。上澄みがクリアになるスラリーとそうでないスラリーとのpHの境界は明確ではない。塊状凝集現象が見られたスラリーについては高分子電解質濃度及び全イオン濃度が高すぎるため、高分子電解質添加後の粒子のゼータ電位を測定することは難しく、粒子表面状態と塊状凝集現象の関係を詳細に検討することは困難であるが、少なくとも、上澄みがクリアになるスラリーとそうでないスラリーが混在しているpHが7-8という領域では、ポリカルボン酸系の高分子電解質の解離定数は大きくは変化していない^{17,18}。また同じくポリカルボン酸系の高分子電解質について、その存在形態 (train, loop, tail 構造をとっているポリマーの存在割合) について考察している報告¹⁹があるが、やはりpHが7-8という領域では大きな違いは見られない。したがって今回の実験で見られる塊状凝集現象に関しては、スラリーpHはそれほど大きな役割を果たしていないものと推察される。

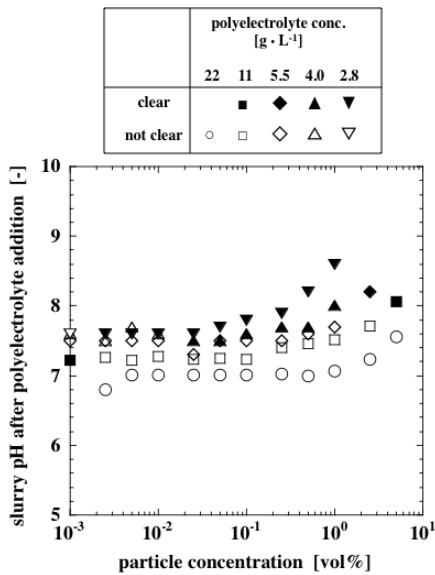


図7 スラリーpHが凝集に及ぼす影響

4.2.2 溶液中の高分子電解質濃度の影響

高分子電解質の過剰添加による凝集は、非吸着性高分子の場合²⁰⁻²²⁾と同様に、いわゆるディプレッション凝集として説明されることが多い^{23,24)}。ディプレッション凝集は溶液中の高分子電解質濃度が高くなると粒子間とバルクの高分子電解質濃度に差が生じ浸透圧によって粒子が凝集すると説明される²⁵⁻²⁸⁾。そこで今回使用した高分子電解質と比較的分子量に近いPEGとPVAをそれぞれ分散状態のスラリー（高分子電解質添加量 4.0 mg · g⁻¹-Al₂O₃）に添加し、溶液中の全ポリマー濃度が 111 mg · g⁻¹-Al₂O₃ になるようにして、沈降挙動を観察した。図. 8 に DLS で測定したポリマーサイズを示すが、今回使用したポリマーはほぼ同程度のサイズであり、またノニオン性であることから解離するイオン種が無く、純粋にポリマー濃度の上昇による粒子集合状態への影響を考察することができる。Fig. 6 に PEG 及び PVA を添加した sample D, E の沈降挙動を示す。どちらのスラリーにおいても沈降開始後 24 h では明確な界面は見られず清澄層の形成も確認されないことから粒子の凝集は起こっていないと判断できる。Woodcock ら³⁰⁾の考察に基づいて 5 vol% スラリーの平均粒子間距離を計算すると 360 nm 程度であり、濃縮過程を考慮して最終充填率と同じ粒子濃度 28.8 vol% で見積もったとしても 50 nm 程度と、高分子電解質サイズに比べれば十分大きく、ディプレッション凝集は起こりにくいと言える。

4.2.3 溶液中の対イオン濃度の影響

実験で使用したポリカルボン酸アンモニウムは溶液中で解離するため、添加量にともなって対イオン濃度が増加する。そこで分散状態のスラリー（高分子電解質添加量 4.0

mg · g⁻¹-Al₂O₃）に NaCl 水溶液を加えイオン濃度を増加させて沈降挙動を観察した。ポリカルボン酸アンモニウムの対イオンはアンモニウムイオンであるが、アンモニアを添加するとスラリーpHにも影響が現れるため、NaCl 水溶液を用いてイオン濃度の調整を行った。3.1で塊状凝集したスラリーのpHは7以上であることから、ポリカルボン酸アンモニウムはほぼ100%解離しているものと考えられる^{17,18)}。高分子電解質添加量 111 mg · g⁻¹-Al₂O₃ のスラリーにおいて、添加したポリカルボン酸アンモニウムがすべて解離しているとする、NH₄⁺イオン濃度は 0.17 mol · L⁻¹ となるため、Na⁺濃度が同じく 0.17 mol · L⁻¹ となるように NaCl 水溶液を添加した。Fig. 6 に sample F の沈降の様子を示したが、24 h 経過後にはほぼ透明な清澄層が確認されほとんどの粒子が堆積していることから、塩濃度を増加させ塊状凝集スラリーと同等にすることによって、分散状態にあった粒子が塊状凝集体を形成したと言える。

以上のことから高分子電解質による塊状凝集体形成現象は、過剰な高分子の浸透圧が引き起こすディプレッション凝集というよりも、無機電解質を用いたときに見られるような、溶液中の解離した対イオンによる電気二重層の圧縮効果の方がより支配的となっていることが示された。

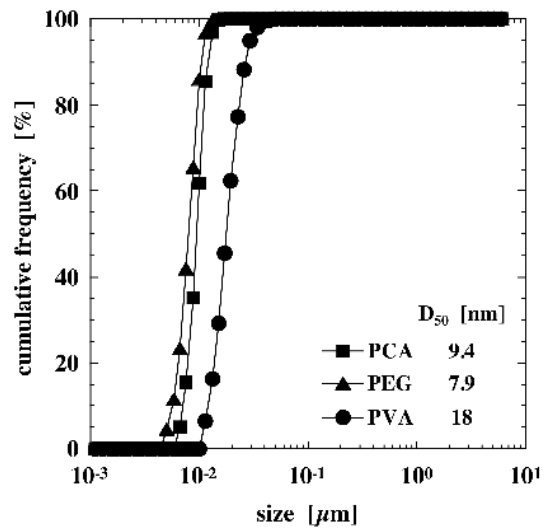


図8 使用したポリマーの液中でのサイズ

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 T. Mori, Y. Hori, H. Fei, I. Inamine, K. Asai, T. Kiguchi, J. Tsubaki, Experimental study about the agglomeration behavior in slurry prepared by adding excess polyelectrolyte dispersant, Advanced Powder Technol., 査読あり, 23(5), 661-666 (2012)

[学会発表] (計6件)

① 木口 崇彦, 森 隆昌, 椿 淳一郎, 高分子電解質が粒子集合状態に及ぼす影響, 第48回粉体に関する討論会, 平成22年10月22日, 香川コンベンションホール

② T. Kigushi, T. Mori, J. Tsubaki, Experimental Study on Adsorption Behavior of Polyelectrolyte to Alumina Particles, 3rd International Congress on Ceramics, 平成22年11月18日, 大阪国際会議場

③ 森 隆昌, 黄 飛, 浅井 一輝, 木口 崇彦, 椿 淳一郎, 液中微粒子の塊状凝集現象に関する実験的考察, 粉体工学会 2010 年度秋期研究発表会, 平成22年12月1日, 東京ビックサイト

④ 木口崇彦, 森隆昌, 椿淳一郎, ケークレス高濃縮ろ過システムを用いた放射能汚染土壌の除染, 第50回粉体に関する討論会, 2012年10月30日~2012年11月01日, 京都大学百周年時計台記念館

⑤ 武田力弥, 木口崇彦, 森隆昌, 椿淳一郎, ケークレス高濃縮ろ過システムを用いたインク廃液の処理, 化学工学会 第44回秋季大会, 2012年09月19日~2012年09月21日, 東北大学川内北キャンパス

⑥ MORI Takamasa, Characterization of particle dispersion and flocculation in suspensions -From nano to micron particle

suspensions-, 5th Asian Particle Technology Symposium (招待講演), 2012年07月02日~2012年07月05日, National University of Singapore
[図書] (計0件)

[産業財産権]
○出願状況 (計0件)
○取得状況 (計0件)

[その他]
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者:

椿 淳一郎 (TSUBAKI JUNICHIRO)
公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員
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

(3) 連携研究者

なし