

機関番号：24403

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560708

研究課題名 (和文) コロイド包括ゲル化処理を中核技術とする新規廃液処理プロセスの構築

研究課題名 (英文) A new process for the treatment of wasted liquid by use of the gelation method as a core technology

研究代表者

岩田 政司 (IWATA MASASHI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：10151747

研究成果の概要 (和文) : アルギン酸のカルシウムイオンとのゲル化反応にコロイド懸濁質を巻き込み、系から分離する新規な分離手法について検討した。これは、①アルギン酸水溶液をコロイド懸濁液と混合し、②この混合液をカルシウム塩水溶液と混合し、③生成したゲル内にコロイド粒子を閉じ込め、④ゲル懸濁液を重力脱水し、⑤残ったコロイド包括ゲルを圧搾脱水し廃棄する技術である。この方法をナノ粒子コロイド、溶存有機物、非水溶液の処理に拡張するための検討を行った。

研究成果の概要 (英文) : A new method utilizing particle immobilization in gel is proposed for the treatment of wasted colloidal suspensions. A mixture of alginate aqueous solution and colloidal suspension is added to a calcium chloride aqueous solution, resulting in calcium alginate gels. The gel suspension is drained gravitationally, followed by mechanical expression of the gel particles. During the expression, the colloidal particles remain in the gels and the expressed liquid is clear. This method can be extended for the treatment of nanocolloidal suspensions, dissolved matters, and non-aqueous colloidal suspensions, provided that appropriate substances are added to the colloidal suspensions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学工学，分離工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：アルギン酸，ゲル，コロイド，圧搾，固液分離，網目孔径

1. 研究開始当初の背景

アルギン酸塩などの天然高分子はその安全性から浄水プロセスにおける凝集剤として用いられている。ごく最近、アルギン酸塩のカルシウムイオンによるゲル化反応を利用し、コロイド懸濁質をアルギン酸 Ca ゲル内に包括させ懸濁系から除去するプロセス

が提案された。コロイド包括ゲルは、重力脱水後、さらに圧搾脱水され、廃棄される。この手法は、現在のところ経験のみに基づいた未完成の技術であるが難濾過性コロイド懸濁質を含む固液混合物の処理法を一変させる可能性を秘めている。現在までの研究代表者の研究により、(a)アルギン酸塩濃度・カ

ルシウム塩濃度とゲルの形態・ゲルの網目構造との関係が明らかになり、(b)コロイド粒子の包括条件についても詳細なデータが得られた。また、(c)コロイド包括ゲルの圧搾脱水特性、(d)ゲル化反応速度、(e)実廃水に存在する夾雑イオン、pH環境等の本手法への影響も明らかとなった。

本研究では、この「コロイド包括ゲル化処理」を中核の技術として利用した新規廃液処理プロセスを完成させる上で解決すべき課題について検討する。

天然高分子のゲル化反応を利用した類似の研究としては、生物化学工学の分野における菌体・生体細胞・酵素の固定化技術などが挙げられるが、本研究で対象とする技術はコロイド粒子を懸濁系から分離し脱水・緻密化することを目的としており、こうした観点での定量的研究は全く行われていない。

2. 研究の目的

天然高分子のゲル化処理を伴うこの新規なコロイド懸濁質除去法は比較的コストで安全な環境保全技術であるため国内の小規模事業者や開発途上国にも適している。

これまでの研究代表者の研究により、アルギン酸 Ca ゲルはサブミクロンサイズまでのコロイド粒子を包括処理できることが分かったが、それ以下のサイズのコロイド懸濁質あるいは溶存有害物質を除去するためには、工夫が必要である。また、本手法を非水系コロイド処理に拡張する方法を現在検討中であるが、非水系ゲルの圧搾脱水速度は、ヒドロゲルの圧搾脱水速度に比べて遅く、脱水速度を改善する必要があることが明らかとなった。

本研究では、まず、(1)サブミクロンサイズ以下のコロイド粒子を包括処理するため、ゲルの網目構造の制御法を検討し、包括処理するコロイドのサイズに応じたゲルの調製を試みる。また、(2)溶存有機物質の除去にコロイド包括法を適用するための問題点の抽出とその解決策の検討を行う。さらに、(3)コロイド包括処理法の非水系コロイド処理への拡張について検討する。具体的には、包括ゲルの圧搾脱水速度の改善のため、ゲル化処理時に脱水助剤を組み込む方法を検討する。

(1)サブミクロンサイズ以下のコロイド懸濁液の処理法の検討

ナノサイズのシリカ粒子をモデル物質として用い、サブミクロンサイズの以下のコロイド懸濁質を処理するための方策を検討する。アルギン酸 Na 水溶液に対し、カルボキシメチルセルロース Na のような異種多糖類あるいはベントナイト等の粒子を添加して、ゲル内環境を変化させ、これが網目構造に与

える影響を調査する。次いで、これらの物質を添加した場合のモデルコロイドの包括特性を調査する。

(2)溶存有機物の包括ゲル化処理

モデル有機物質としてトルイジンブルーおよびブルーデキストランを用い、これらの溶液をコロイド包括法により清澄化するための方策を検討する。

(3)コロイド包括処理法の非水系への拡張

植物油に懸濁質としてポリメチルメタクリレート粒子を懸濁させた系をモデルコロイドとし、この系にヒドロキシステアリン酸を加えて加熱・冷却することでゲル化させ、さらに圧搾脱水して清澄な油を回収するプロセスを検討する。珪藻土に代表される各種濾過助剤を非水系コロイドに添加してオルガノゲルを調製し、その圧搾脱水速度を調査する。ゲル内へのコロイド粒子の抑留性能を損なうことなく、圧搾脱水速度のみを増加させることができる添加剤を探索する。

3. 研究の方法

(1)サブミクロンサイズ以下のコロイド懸濁液の処理法の検討

①モデルコロイドの包括実験

モデルコロイドとして、コロイダルシリカ（公称粒子径 25~200nm; 日産化学）を用いる。シリカ微粒子（1000ppm）を含む懸濁液をアルギン酸 Na（1000cps グレード; ナカライテスク）水溶液（10000ppm）と等量混合し、この混合液を 5 倍量の塩化カルシウム水溶液（10000ppm）に滴下することにより、コロイド包括アルギン酸 Ca ゲルを調製する。ゲル懸濁液は重力脱水後、70kPa で定圧圧搾する。ゲルの網目構造を変化させるため、(a)上記のアルギン酸 Na 濃度を 2 倍にしたゲル、(b)カルボキシメチルセルロース Na 水溶液をアルギン酸 Na 水溶液（10000ppm）に対し種々の割合で添加したゲルによる包括処理も行う。重力脱水液および圧搾脱水液に漏れ出したコロイド量を分光光度計により定量する。

②ゲルの網目孔径の推算

ゲルの網目孔径を評価するため、圧縮透過試験を行う。すなわち、内径 60mm の圧密セルにゲル懸濁液を仕込み、種々の圧力で圧密し、圧縮平衡ケーキを調製する。この圧縮平衡ケーキに透水し、透水速度から流動比抵抗を求め、網目孔径を推算する。これとは別に、ゲル懸濁液を内径 60mm の圧密セルに仕込み、種々の予圧密圧力とその 2 倍以内の圧搾圧力条件下で定圧圧搾試験を行い、初期の圧搾脱水速度より網目孔径を求める。

(2)溶存有機物の包括ゲル化処理

トルイジンブルーあるいはブルーデキストランをモデル溶存有機物質として用いる。これらの溶液をアルギン酸 Na 水溶液と混合

し、次いでこの混合液を塩化カルシウム水溶液に滴下してゲル化した後、重力脱水・圧搾脱水する。重力脱水液および圧搾脱水液に漏れ出したモデル有機物の量を分光光度計により定量する。また、吸着プロセスと包括処理プロセスの複合化を検討する。すなわち、モデル溶存物質をベントナイト懸濁液、あるいはシリカ懸濁液、アルギン酸プロピレングリコール水溶液、カルボキシメチルセルロース Na 水溶液と混合し、この混合液をゲル化し、重力脱水、圧搾脱水した場合について同様の検討を行う。

(3) コロイド包括処理法の非水系への拡張

① 非水系コロイド懸濁液のオルガノゲル化処理

モデル非水系コロイドとして、食用油に PMMA 粒子（公称粒子径 $0.15\ \mu\text{m}$ ；綜研化学）を懸濁させた系を調製する。この懸濁液を 80°C まで加熱し、これに 12-ヒドロキシステアリン酸を加えた後、徐冷することにより、コロイド包括オルガノゲルが生成する。このオルガノゲルを 98kPa で定圧圧搾し、搾液中に漏れ出した PMMA 粒子を分光光度計で定量する。非水系コロイド懸濁液に、珪藻土を添加した系およびパルプ短繊維を添加した系についても同様の検討を行う。また、これらの添加材が、オルガノゲルの圧搾脱液速度に及ぼす影響を調査する。

4. 研究成果

(1) サブミクロンサイズ以下のコロイド懸濁液の処理

① 重力脱水液および搾液へのサブミクロン粒子の漏れ

重力脱水液および搾液へのシリカ微粒子（公称粒子径 $25\sim 200\text{nm}$ ）の漏れ量を図 1 および図 2 に示した。漏れ量は、粒子径が小さくなるほど増える傾向を示した。漏れ量はゲル調製時のアルギン酸 Na 濃度に依存しなかった。一方、ゲル調製時にカルボキシメチルセルロース Na を添加した系では、シリカ微粒子の漏れ量が劇的に減少した。

② ゲルの網目孔径の推算

カルボキシメチルセルロース Na を添加して調製したアルギン酸 Ca ゲルを圧縮透過試験に供したところ、透水速度が極めて小さく、測定値の精度に問題がみられた。そこで、ゲル懸濁液を内径 60mm の圧密セルに仕込み、種々の予圧密圧力とその 2 倍以内の圧搾圧力条件下で定圧圧搾試験を行い、初期の圧搾脱水速度より網目孔径を求める手法を開発した。圧搾法より求めた網目孔径は、空隙比が 20 以上の圧縮条件下では、ゲル調製時にカルボキシメチルセルロース Na を添加した系の方が無添加の系より小さくなり、①の内容と対応する結果が得られた（図 3）。

圧搾法により得られる網目孔径は、従来の圧縮透過データから得られる網目孔径より大きい。両手法の違いは、酸化鉄、酸化亜鉛、カオリン等の粒子系試料の充填層に対しても同じ傾向であった。充填層が自然凝集体やゲル粒子からなる場合、凝集体やゲル間のマクロ流路と凝集体内あるいはゲル内のマイクロ流路が混在する。従来法ではマクロ流路の情報が強調され、圧搾法ではマイクロ流路の情報が協調されるものと考えられる。したがって、ゲル細孔径の推定には圧搾法の方が適していると考えられる。

(2) 溶存有機物の包括ゲル化処理

トルイジンブルーをモデル物質として用い、この水溶液をベントナイト懸濁液と混合し吸着処理した後、アルギン酸 Na 水溶液と混合し、この混合液を塩化 Ca 水溶液に滴下しコロイド包括ゲルを調製し、重力脱水、圧

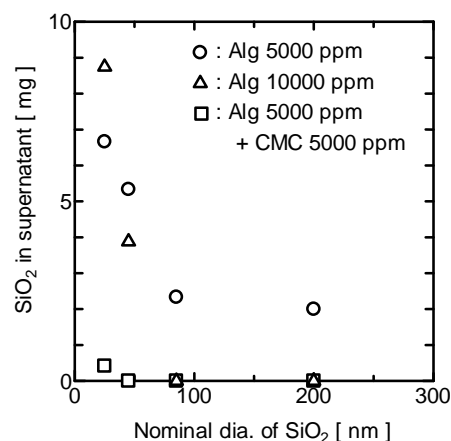


図 1 重力脱水液へのシリカ微粒子の漏れ（ 200mg のシリカ微粒子を含む懸濁液 50g を等量のアルギン酸 Na (Alg と略記) 単独の液またはカルボキシメチルセルロース Na (CMC と略記) 混合液と混合し、ゲル化させた。）

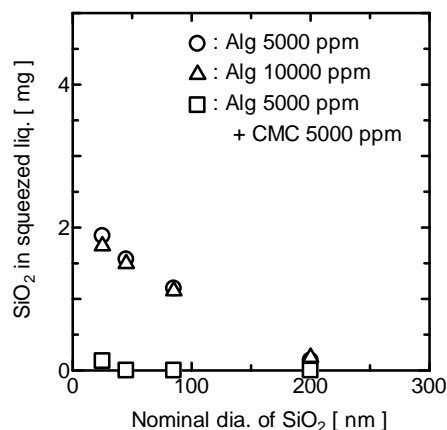


図 2 搾液へのシリカ微粒子の漏れ

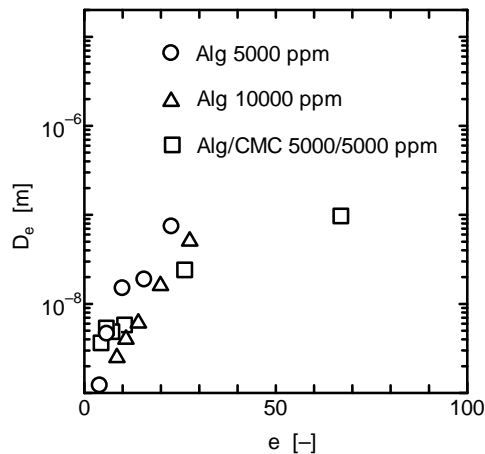


図3 圧搾法により求めたゲルの網目孔径 D_e (e はゲル充填層の空隙比)

搾脱水した。ベントナイトを介在させることにより、トルイジンブルーのゲル内への捕捉量が劇的に向上した。

ブルーデキストランを溶存有機物のモデル物質として用い、この水溶液を(a)ベントナイト懸濁液、あるいは(b)アルギン酸プロピレングリコールエステル水溶液、(c)カルボキシメチルセルロース Na 水溶液と混合した後、アルギン酸 Na 水溶液と混合し、この混合液を塩化カルシウム水溶液に滴下し溶存有機物包括ゲルを調製し、重力脱水、圧搾脱水した。ゲル内にベントナイト等を介在させることにより、ブルーデキストランのゲル内への捕捉量が向上した。分離対象物質と添加材料との親和性が分離精度の向上に関係しているものと思われる。

(3) コロイド包括処理法の非水系への拡張

モデルコロイドとして PMMA 粒子 (公称粒子径 $0.15 \mu\text{m}$) を懸濁させた菜種油を用いた。この系を 80°C まで加熱した後、12-ヒドロキシステアリン酸を油分に対し 3/100 の割合で加え、放冷し懸濁液をゲル化させた。この油ゲルを 98kPa で定圧圧搾し、搾液中に漏れた PMMA 粒子を分光光度計で定量した。圧搾に際し、モデルコロイドに含まれる PMMA 粒子の 95% 以上がゲルの網目に阻止されゲル内に留まった。モデルコロイドに脱液助剤としてのパルプ短繊維を加えゲル化させることにより、油ゲルの圧搾脱液速度を改善することができた。また、パルプ短繊維の量が増えるにつれ、モデル懸濁質である PMMA の搾液への漏れ量が減少した。

(4) 今後の展望

水系コロイドに対しコロイド包括処理を適用する場合、サブミクロンサイズより大きな粒子は、圧搾脱水の際、アルギン酸 Ca ゲ

ルの網目に阻まれてゲル外に出ることができず、ゲル懸濁液は比較的容易に懸濁粒子と搾液に分けることができる。それ以下のサイズの懸濁粒子や溶存有機物进行处理する場合、多糖類誘導体やベントナイトなどの第3成分を加えると、分離の精度を向上させることができた。分離精度の向上には、(a)ゲル内に添加物を介在させることによる網目孔径の変化と、(b)添加材料と処理対象物質の親和力が関係しているものと思われる。今後、安価で汎用性のある添加材を探索するとともに、その効果の理由についてさらに詳細に検討を進める必要がある。

非水系コロイドに対して包括ゲル化処理法が拡張できることを確認した。今後は、各種のゲル化剤を用いた時の最適ゲル組成を検討するとともに、搾液速度を最大にするための方策についてさらに知見を収集する必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

(1) 岩田政司, M. S, Jami; コロイド包括ゲル化処理法を用いた廃液中のコロイド粒子の除去, 濾過分離シンポジウム 2009 論文集, pp. 124-128, 化学工学会 (2009)

[学会発表] (計3件)

(1) 岩田政司, 中野 幸世, 南 いく子; コロイド包括ゲル化法を用いた廃液の清澄化处理, 化学工学会第42回秋季大会, R104, 2010年9月6日, 同志社大学 (京都市)

(2) 岩田政司, M. S, Jami; コロイド包括ゲル化処理法を用いた廃液中のコロイド粒子の除去, 濾過分離シンポジウム 2009, 2009年11月20日, タイム24ビル (東京都江東区)

(3) 岩田政司, 江口奈緒, 伊藤步惟; コロイド包括法を用いた懸濁液の清澄化处理, 化学工学会第74年会, G307, 2009年3月20日, 横浜国立大学 (横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩田 政司 (IWATA MASASHI)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号: 10151747

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし