

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 4 月 23 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310053

研究課題名(和文)凝集剤を使用しないケミカルフリーな粒子凝集技術の開発と資源リサイクルへの応用

研究課題名(英文)Development of chemical-free particle flocculation technique and application for material recycle

研究代表者

森 隆昌(MORI, Takamasa)

法政大学・生命科学部・准教授

研究者番号：20345929

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円、(間接経費) 4,620,000円

研究成果の概要(和文)：5～20Vという比較的低電圧の直流電場をアルミナスラリーに印加することによって、粒子をケミカルフリーで凝集させることができた。直流電場による凝集体形成において、印加する電圧にほぼ比例して粒子の沈降速度が上昇した。電場印加時間の影響を検討した結果、電場印加時間が長いほど凝集体が成長するが、その成長速度は徐々に遅くなっていくことが分かった。より効果的な凝集促進のためには、印加する直流電場の電圧を増加させるよりも、電極間距離を狭くすることの方が有効であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We developed a chemical-free particle aggregation method using electrical field. DC and AC electrical field were applied to aqueous alumina suspensions and the effects of conditions of the applied electrical field on the aggregation behavior of the suspensions were investigated. It was shown that the DC electrical field can be useful for particle aggregation and the aggregates size increased with applied voltage and time, while AC electrical field showed no remarkable effect on the aggregation phenomenon. It was also found that decreasing the electrode distance should be effective to enhance the particle aggregation rather than increasing the applied voltage because too high voltage causes the increase in the suspension temperature and gas amount produced by electrolysis.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：ケミカルフリー 電場 粒子凝集

1. 研究開始当初の背景

排水、廃液、汚水処理では沈降濃縮・濾過などの固液分離が行われる。いずれの操作でも粒子径が大きいほど沈降速度、濾過速度共に向上するため、凝集剤が用いられるのが一般的である。凝集剤は価数の大きい金属イオンを含む無機系の PAC などが主流で、場合によっては高分子凝集剤も使用される。これらは上記の固液分離性能の向上には効果があるが、回収粒子の再利用及び処理水(溶媒)の再利用を考えた場合、以下の問題点がある。

- ・凝集剤がコンタミ物質となり、回収粒子の純度が下がり、再利用を妨げる。
- ・溶液 pH が排出基準値を超える変動をもたらし、さらなる水処理を必要とする場合がある。
- ・溶液中の他成分との化学反応により望まれない副生成物の生成を引き起こす場合がある。
- ・有機溶媒系の廃液では凝集剤添加による電荷中和での凝集は難しい。

近年のレアアースの枯渇問題等に代表されるように、資源に乏しい日本においては、資源リサイクルの促進は必要不可欠であり、凝集剤フリーで有価金属成分を含む微粒子を凝集させる技術・装置が切望されている。また廃棄物の最終処分地の不足も日本が抱える大きな課題であるため、現在廃棄している物質が再利用できるようになればその社会的貢献は大きい。例えば活性汚泥は、PAC 等の凝集剤中に金属イオンが含まれるため廃棄物となっているが、ケミカルフリーであれば肥料として利用できるようになる。さらに、固液分離後の回収液、特に水の再利用は、地球規模的な水問題が懸念される現状では喫緊の課題であり、特別な廃液処理を必要としないケミカルフリー凝集は、この点でも非常に期待される技術である。

2. 研究の目的

電場による粒子凝集現象について、詳細かつ系統的な実験を行うことで、ケミカルフリーな粒子凝集技術を確立し、さらに実産業に応用可能な凝集装置の設計指針を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

スラリー調製

原料粉体はアルミナ AES-12(住友化学, 平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$)とした。粒子濃度は $0.5\text{vol}\%$ で一定とした。アルミナ粒子と蒸留水を所定の割合で混合後、超音波分散機により分散させて実験用スラリーとした。スラリーの pH はおよそ 7.0 であった。実験に使用したアルミナ粒子のゼータ電位は、この pH 付近ではおよそ $+30\text{mV}$ であった。

電場による粒子凝集実験

電場の種類・強度の影響

上記のアルミナスラリーに図1のような装

置で電場を印加し、清澄層/スラリー界面高さの経時変化を測定した。電極間距離は $2, 4\text{cm}$ とした。電場は直流 $5\sim 20\text{V}$ 、交流 10V とした。さらに交流については、周波数を $8.3 \times 10^{-3}\sim 500\text{Hz}$ と変化させた。

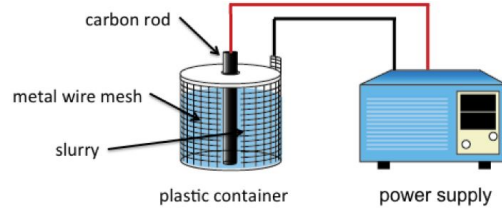


図1 実験装置の概要

攪拌の影響

粒子凝集を促進するためには、電場により分極した粒子同士が効果的に衝突することが望ましいと考え、電場印加時にスラリーを攪拌し、攪拌がない場合と粒子凝集の程度を比較した。アルミナスラリーに電極間距離 4cm 、直流 10V の条件で電場を印加し、マグネチックスターラー (150rpm) で攪拌しながら、界面の経時変化を測定した。

電場印加時間の影響

電場を印加する時間が凝集体形成に及ぼす影響を考察するために、電極間距離 4cm 、直流 10V の条件でスラリーに電場を印加し、印加時間を $5\sim 30\text{min}$ の間で変化させた。所定の時間電場を印加した後に、スラリーを沈降管に移し、スラリーの沈降挙動を観察した。

粒子表面電位の影響

スラリー物性の中でもっとも本技術に影響を及ぼすと考えられる粒子表面電位の影響を考察するために、スラリーの pH を塩酸、水酸化ナトリウム水溶液を添加して調整した。スラリー pH が $9.6, 9.9, 10.6$ のスラリーを、同一条件(電極間距離 4cm 、直流 10V)で電場を印加し、凝集に及ぼす粒子表面電位の影響を検討した。この実験ではスラリーの沈降界面が不明瞭で観察が困難であったため、装置上部から 3cm の位置で、一定時間ごとにスラリーをサンプリングし、粒子濃度を求めることで、粒子の沈降挙動を定量化し、粒子凝集の度合いを比較した。

4. 研究成果

電場の種類・強度の影響

図2,3にアルミナスラリーに直流及び交流電場を印加したときの、清澄層/スラリー層界面位置の経時変化を示す。実験結果は全て電極間距離が 4cm の場合である。比較のために、同一のスラリーを、電場を印加することなく静置した場合の界面経時変化も合わせて示した。まず直流、交流電場の違いを比較すると、交流では周波数 $40, 200, 500\text{Hz}$ においては、界面の経時変化は電場を印加していない場合とほぼ等しく、粒子凝集効果は見られなかった。これらの周波数については、

電圧を 20, 50 V と変化させて同様の実験を行ったが、やはり粒子凝集効果はほとんど見られなかった。周波数が非常に小さい 8.3×10^{-3} Hz の場合にのみ、わずかに界面低下速度の上昇が確認されたが、直流ほどの効果はなかった。これは、交流電場では分極方向が変化するため、粒子の分極が電場の方向の変化に追従できず、粒子凝集を促せるような粒子分極による引力が発生しなかったためと考えられる。

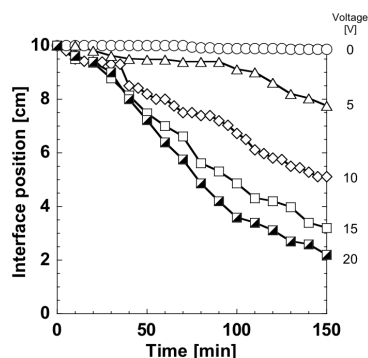


図2 直流電場による粒子凝集効果

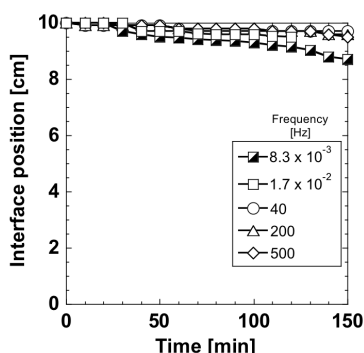


図3 交流電場による粒子凝集効果

さらに、粒子凝集に効果が見られた直流電場の結果のみを比較すると、印加電圧が大きくなるほど、界面の低下速度が速くなり、粒子がより凝集していることがわかる。これはより高い電圧を印加するほど粒子が強く分極し、粒子間に作用する引力が大きくなったために、より効果的に粒子凝集が起こったものと考えられる。

ここで、図2の直線の傾きから粒子の沈降速度を求め電圧に対してプロットした結果を図4に、またこの沈降速度を実現するために必要な粒子径(凝集体径)を次式で示すリチャードソン-ザキの式から見積もった結果を図5に示す。凝集体径を算出するに当たり、凝集体の空隙率が必要であるが、ここでは凝集体が最密構造をとる0.259から0.7までの範囲として計算した。図から分かるとおり、ほぼ電圧に比例する形で粒子の沈降速度は増加しており、サブミクロンオーダーの原料粒子がミクロンオーダーまで凝集し、20~30倍程度に粒子径が増加するという結果となった。

あまりにも高い電圧で直流電場を印加す

ると、スラリー温度の著しい上昇や電気分解によるガスの発生を引き起こすが、直流電場が液中の粒子凝集には効果があり、電圧が高いほどその効果は大きいことが分かった。

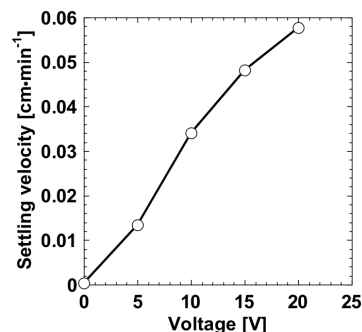


図4 電圧による沈降速度の変化

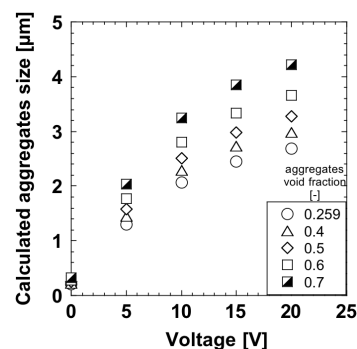


図5 平均凝集体径の推算

攪拌の影響

図6に電極間距離4 cmで直流10 Vの電場を印加しながら攪拌した場合の、清澄層/スラリー層界面位置の経時変化を示す。図から分かるとおり、界面の下降速度は電場を印加しない場合とほとんど同じで、攪拌は電場による粒子の凝集には効果が無く、むしろ凝集を妨げる結果となった。これは、攪拌には粒子を効率よく衝突させる効果がある反面、せん断によって形成された凝集体を破壊する効果もあるため、今回の電場によって形成された凝集体の強度よりも攪拌によるせん断力の方が大きかったことが一つの原因として考えられる。それに加えて、粒子が分極して発生する静電的な引力で凝集することを考えると、電場によって生じた粒子の分極の方向が攪拌によってランダムになることで、粒子の凝集に必要な引力が弱められたことがもう一つの原因であると考えられる。したがって、電場を利用した粒子の凝集においては、攪拌は効果的ではないと言える。

電場印加時間の影響

図7に電極間距離4 cmで直流10 Vの電場を、時間を変えてスラリーに印加した後に、スラリーの沈降挙動を観察した結果を示す。図より、電場の印加時間が長くなるほど、粒子の沈降速度は増加していることがわかる。しかしながら、沈降速度の差を比較すると5 minと10 min印加した場合の差に比べ、10, 20,

30 min 印加した場合の差は小さくなっている。すなわち、電場による粒子の凝集体形成においては、比較的短時間の電場印加で凝集が効果的に進み、その後は電場を印加し続けても凝集体の成長速度が徐々に遅くなっていくということを意味している。この原因としては、粒子がある程度の大きさの凝集体を形成すると、見かけの粒子濃度が下がり、粒子間（凝集体間）の距離が広がるために、新たな粒子、凝集体間の衝突が起こりにくくなるためではないかと推察される。比較的短時間の電場印加でそれなりの凝集効果が得られるということは、今後、本技術を連続処理プロセスへと展開することが可能ではないかと期待される。

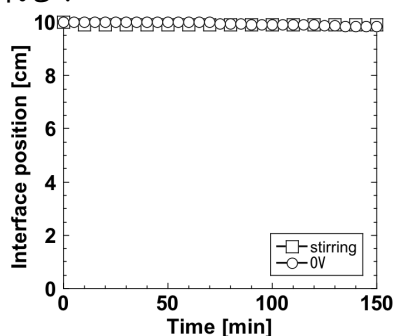


図6 粒子凝集に及ぼす攪拌の影響

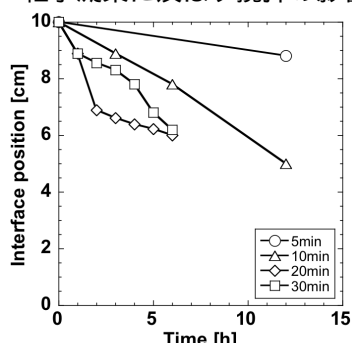


図7 粒子凝集による電場印加時間の影響

粒子表面電位の影響

図8に、スラリーのpHを変化させ電場を印加した場合の、装置上部から3 cmの位置での粒子濃度の経時変化を示す。粒子が電場によって凝集し、より大きな凝集体を形成するほど沈降速度は増加するため、同一位置での粒子濃度を比較すると、より大きな凝集体が形成されているスラリーの方が粒子濃度は低くなる。図より、粒子表面電位が大きくなるほど、同一時刻の粒子濃度は高く、すなわち、粒子の沈降速度が遅くなっていることが分かる。これは、粒子表面電位が高い方が粒子間に大きな静電反発力が働いているため、粒子の分極による凝集効果が弱められるためであると考えられる。しかしながら、粒子凝集が起こりにくい粒子表面電位が高いスラリーにおいても、長時間電場を印加した場合には、最終的な上澄み層に残存している粒子量が、粒子表面電位が低いスラリーとほとんど変わらない程度になっている。電場無

印加の場合は、この程度時間では粒子濃度の変化はほとんど見られないことから、粒子表面電位が高い場合でも、十分な時間電場を印加することでそれなりの効果が得られることが示された。

電極間距離の影響

図9に電極間距離を変化させた場合の清澄層/スラリー層界面位置の経時変化を示す。円筒座標系の電界強度の計算はやや煩雑であるため電界強度の算出までは行ってはいないが、電圧を増加させた場合の界面低下速度の上昇度に比べ、電極間距離を短くした場合の界面低下速度の上昇度が大きいことがわかる。電界強度を上げるために電圧を増加させることには、前述のスラリーの温度上昇や電気分解による著しいガスの発生を抑えるために限界があるため、この点からも効率的な粒子凝集・分離のためには、電極間距離を狭くすることが有効であると言える。したがって、今後のスケールアップを考える上では複数の電極を狭い間隔で配置する事が有効ではないかと思われる。

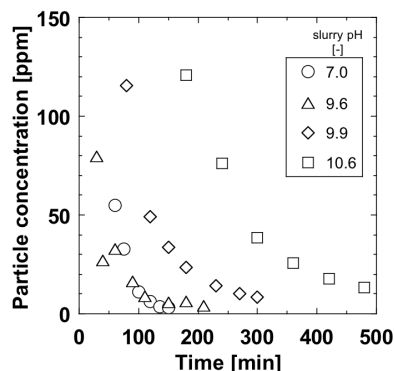


図8 粒子凝集に及ぼすスラリーpHの影響

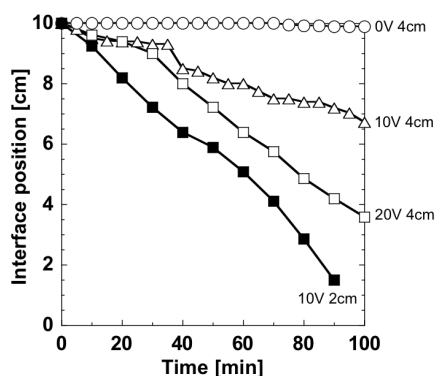


図9 粒子凝集に及ぼす電極間距離の影響

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)

森隆昌, 椿淳一郎, 凝集剤を使用しないケミカルフリーな液中微粒子凝集技術, ケミカルエンジニアリング, 57, 782-786, 2012 (査読有り)

〔学会発表〕(計 5 件)

Takamasa Mori, Yusuke Era and J. Tsubaki,
Development of a chemical-free
flocculation method for fine particles in
aqueous suspensions by using DC field,
CHISA2014, Clarion Congress Hotel Prague,
2014年8月23日～27日

江良勇亮, 常磐定輝, 森隆昌, 椿淳一郎,
直流電場を利用した粒子凝集技術の開発と
資源リサイクルへの応用, 分離技術会, 2014
年5月30～31日, 名古屋大学東山キャン
パス

森隆昌, 江良勇亮, 椿淳一郎, 直流電場を
利用した粒子凝集技術の開発, 化学工学会第
79年会, 2014年3月18日～2014年3月20
日, 岐阜大学, 柳戸キャンパス

平松直比古, 森隆昌, 椿淳一郎, 電場を利
用した液中微粒子のケミカルフリー造粒技
術の開発, 粉体工学会2012年度秋期研
究発表会, 2012年11月27日～2012年11月
28日, 東京ビッグサイト会議棟

森隆昌, 「ケミカルフリー造粒でコンタ
ミレス」, 国際粉体工業展 2011, 2011年10
月20日大阪アカデミア

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 粒子凝集分離回収装置及び粒子凝集分
離回収方法

発明者: 森隆昌, 椿淳一郎

権利者: 山田克彦

種類: 特許

番号: 特願 2012-289109

出願年月日: 2012年12月28日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔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・准教授

研究者番号: 20345929

(2) 研究分担者

椿 淳一郎 (TSUBAKI Junichiro)

名古屋産業科学研究所・研究部・研究員

研究者番号: 50109295

(3) 連携研究者

()

研究者番号: