

「ケミカルフリー水処理のための圧力応答性粒子の作製」

兵庫県立大学大学院工学研究科

佐藤根 大士

1 研究の背景と目的

廃棄物および排水中からのレアメタル等の有用物質の回収から、飲料水の精製に至る幅広い分野で水処理技術が利用されている。これらの分野では従来から、時間短縮のために凝集剤を添加してきた。添加された凝集剤は、基本的には排水中の物質に吸着し固液分離されるが、一部未吸着のものは水中に残存する。一般的に使用される凝集剤は、環境負荷の低いものを使用されているものの、摂取することが好ましいものではないため、別途残存物質の除去処理が必要となる。これらのことから、添加剤を使用しない、または液中に物質が残存しない、ケミカルフリーな水処理技術が求められている。添加物をまったく使用しないのは、固液分離に多大なエネルギーを必要とするため、液中に物質が残存しない技術が現実的となる。このような技術としては、比較的粗大な(数十～数百 μm 程度)、液中の物質と親和性の高い粒子を添加し、低エネルギーで回収する方法が存在するが、確率的に微小粒子の存在を除去することは難しく、結局は別途処理が必要となることが多い。

一方我々は近年、ポリマーの圧力応答性に注目してきた。ポリマーの圧力応答性とは、ポリマーを溶解させた水溶液に圧力を加えるとポリマー鎖の解離度が低下し、溶液中のポリマーのコンフォーメーションが変化するという特徴である。この現象は、解離度や溶解度に注目されることが多いが、解離度の低下に伴いポリマーが対イオンと再結合することで疎水性に変化するという見方も可能であり、液中に存在する粒子とポリマーとの親和性をコントロールできることになる。

そこで、この現象を応用することで、ケミカルフリーな粒子凝集技術を達成できるのではないかと考えた。すなわち、数十～数百 μm 程度の粒子表面に圧力応答性ポリマーを固定することで、圧力応答性粒子を作製する。この粒子を排水中に添加すると、液中の物質は粗大粒子に吸着する。その後、圧力を印加すると、添加粒子は凝集、沈降するため、液中には粒子が残存しないと考えた。以上のことから本研究では、ケミカルフリー水処理のための圧力応答性粒子の作製を目的とする。

2 研究方法・研究内容

2.1 実験試料

圧力応答性粒子を作製するには、粒子表面に圧力応答性ポリマーを固定する必要がある。本研究では、複雑なプロセスを使用しない、静電的吸着によるポリマーの固定を行うこととした。圧力応答性ポリマーは、これまでの我々の研究で、ポリカルボン酸アンモニウムに圧力応答性が存在することが確認できているため、このポリマーを使用した。図1にポリカルボン酸アンモニウムの構造を示す。ポリマーを固定する粒子には、媒液のpHによって正にも負にも帯電することのできる、アルミナ粒子を選択した。

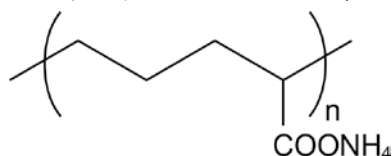


図1 ポリカルボン酸アンモニウムの構造

2. 2 圧力応答性粒子の作製

粒子に圧力応答性を確実に付与するには、粒子表面にポリマーが完全に吸着しているだけでなく、図2に示すように常圧時にはポリマーが伸長して粒子が分散し、加圧時にはポリマーが収縮して何も吸着していない表面が露出することで粒子が凝集する条件となる必要がある。すなわち、ポリマーの添加時には粒子の表面は正に帯電してポリマーを強く吸着させ、圧力印加時には何も吸着していない表面間で粒子が凝集するよう、表面電位を等電点の状態とすること、また、ポリマーの伸長している状態で、凝集状態から分散状態へと変化するぎりぎりの添加量とする必要がある。そこで、これらの条件を満たす粒子の作製法について検討した。

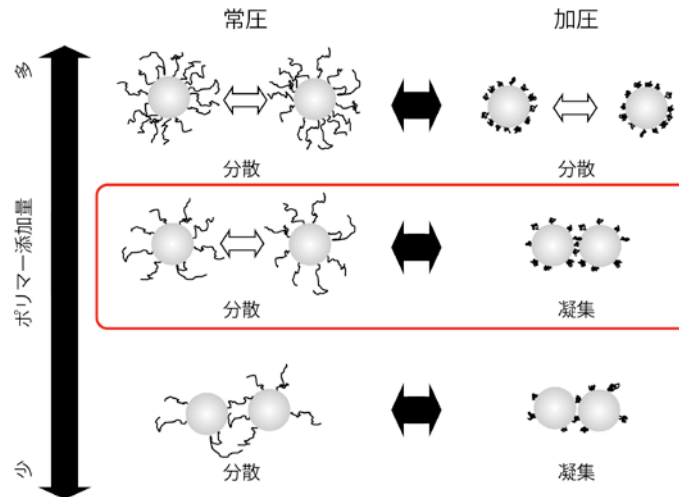


図2 高分子添加量と吸着ポリマーの形態が粒子分散状態に及ぼす影響

2. 3 作製した粒子の圧力応答性確認

上記の方法で作製した粒子の圧力応答性を確認するため、圧力印加試験を行った。圧力印加装置の概略図を図3に示す。作製した粒子を含むスラリーをガラスセルに投入して高圧装置内に設置し、装置内の圧力が最大 300MPa になるまで加圧した。昇圧速度は 8MPa/min、減圧速度は 20MPa/min で行った。また、圧力印加過程での分散状態の変化を確認するため、実験中はガラスセルに赤色半導体レーザー(LDU33 - 635 - 4.5 : シグマ光機株式会社製, 波長 635nm)を照射し、90° の位置の散乱光強度を分光光度計(USB2000+UV-VIS:Ocean Optics 製)を用いて測定し、得られた結果および加圧後のスラリーの状態から、分散状態の変化について検討した。

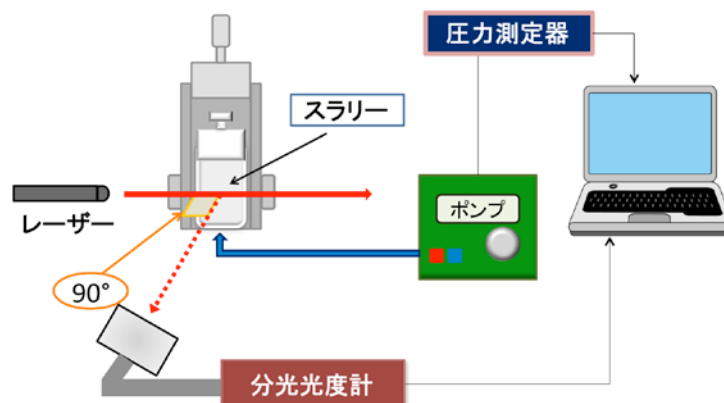


図3 圧力印加試験装置の概略図

3 研究成果

3.1 圧力応答性粒子の作製

粒子濃度が 0.5vol%になるように調製したアルミナスラリーにポリアクリル酸アンモニウムを添加した後、粒子表面にポリマーを吸着させるために、塩酸で pH6.0 に調整した。その後、アンモニア水を用いて、pH を等電点付近の 7.0 になるように調整し圧力応答性粒子を作製した。高分子の添加量を変えて作製した粒子を含むスラリーを 2 日間静置した写真を図 4 に示す。添加量が $2.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ 以上の条件では、2 日間経過後もスラリー上部に清澄層が形成されず良分散状態を保っており、添加量 $2.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ の条件付近で、凝集状態から分散状態へと切り替わることが推測される。そこで、添加量 $2.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ 、 $3.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ 、 $4.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ の条件で作製した粒子に対して、圧力印加実験を行い、圧力応答性の有無およびその度合いについて検討することとした。

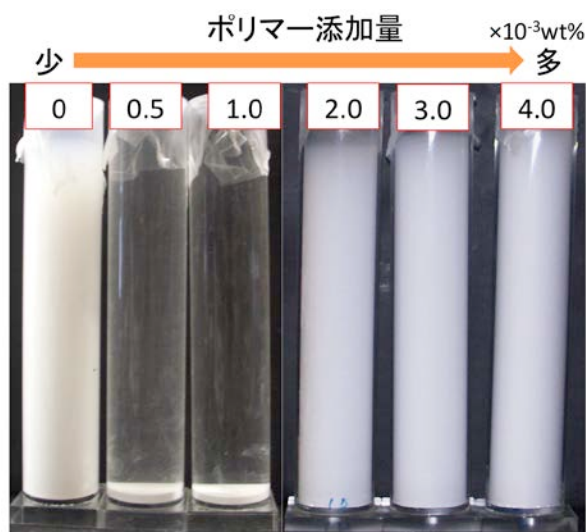


図 4 作製した粒子を含むスラリーを 2 日間静置後の様子

3.2 作製した粒子の圧力応答性確認

圧力印加後のそれぞれのスラリー状態の写真を図 5 に示す。添加量が $2.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ および $3.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ の条件では、圧力印加により粒子が凝集して沈降・堆積し、清澄層が形成されているのに対し、添加量が $4.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ の条件では、圧力印加前後で懸濁状態に変化がなく、粒子の分散状態が変化していないことがわかる。この結果より、添加量を $2.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ および $3.0 \times 10^{-3}\text{wt}\%$ とすることで、粒子に圧力応答性を付与できた。

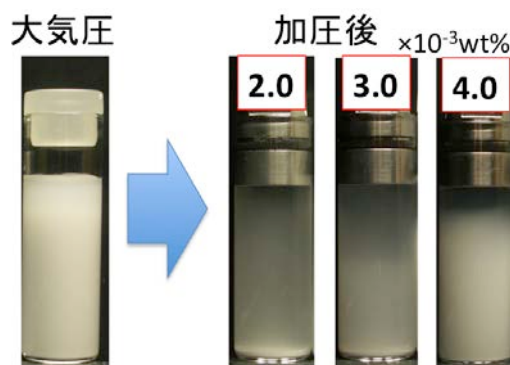


図 5 圧力印加前後の分散状態

ここで、添加量が圧力応答性の強さに及ぼす影響を確認するため、添加量 $2.0 \times 10^{-3} \text{wt}\%$ および $3.0 \times 10^{-3} \text{wt}\%$ の条件における、圧力印加過程の散乱光強度の変化を図6に示す。添加量が少ない条件では、圧力印加直後に散乱光強度が急激に上昇しているのに対し、より大きな添加量の条件では、圧力を印加してから散乱光強度が上昇するまでに、かなりの時間を要していることが確認できる。このように添加量すなわち粒子表面に吸着させたポリマーの量によって圧力応答性に違いが生じた要因としては、粒子表面に存在するポリマーが少ない条件では、圧力の印加によりポリマーが収縮して現れるポリマー未吸着の領域が多く存在するため、粒子衝突時に未吸着の表面同士が接触する確率が高く、短時間で粒子が凝集するのに対し、粒子表面に存在するポリマーが多い条件では、圧力の印加によりポリマーが収縮しても、現れるポリマー未吸着の領域が少なく、粒子衝突時に未吸着の表面同士が接触する確率が低いいため、粒子の凝集により多くの時間を要したためと考えられる。このため、さらに添加量の多い条件では圧力応答性が発現しなかったと考えられる。

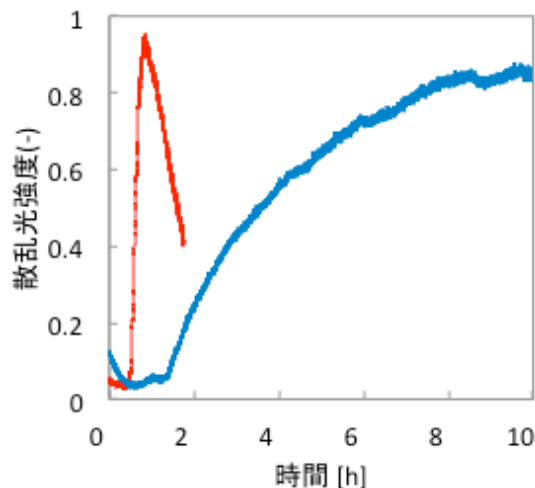


図6 圧力印加過程における散乱光強度の変化

以上の結果より、アルミナ粒子スラリーに対してポリカルボン酸アンモニウムを適量添加することで、圧力印加により粒子の分散状態が変化する圧力応答性粒子の作製に成功したといえる。特に、ポリマーの伸長している状態で、凝集状態から分散状態へと変化するぎりぎりの添加量とすることで、応答性の高い粒子を作製できることが明らかとなった。本研究では、印加装置の最大圧力である 300MPa で検討したが、より実用性の高い粒子の作製のため、圧力応答性が発現する圧力の低減が今後の課題となる。

4 生活や産業への貢献および波及効果

水資源は、人類の生活に不可欠なものであり、また、人類が生活、産業活動を行えば、少なからず排水が発生することから、非常に幅広い分野での利用が期待される。また、近年では排水処理という観点だけでなく、廃棄物及び排水中に含まれる有用物質の回収においても、重要な役割が求められており、これらの分野においても、本技術は大きな役割を果たすことが期待できる。将来的に、たとえば現在社会的に大きな問題となっている放射性物質の汚染水など、排水中に存在する特殊な物質を選択的に除去することも理論的に可能であるため、社会的にも大きく貢献できるものと考えている。このように本研究は、新規粒子の作製や応用という学術的観点だけでなく、新しい固液分離プロセスを確立するという工業的観点においても、大きな成果につながるものと考えられる。