

場の制御によるケミカルフリーな微粒子分離 技術の体系化と高度分離プロセスへの応用

森, 隆昌 / MORI, Takamasa

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

科学研究費助成事業 研究成果報告書

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

5

(発行年 / Year)

2018-05-21

平成 30 年 5 月 21 日現在

機関番号：32675

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02849

研究課題名(和文)場の制御によるケミカルフリーな微粒子分離技術の体系化と高度分離プロセスへの応用

研究課題名(英文)Systematization of fine powder separation techniques without chemical additives by controlling field and their application to advanced separation processes

研究代表者

森 隆昌 (MORI, Takamasa)

法政大学・生命科学部・教授

研究者番号：20345929

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：直流電場による粒子凝集効果とボイコット効果を併用した、液中微粒子のケミカルフリーな粒子凝集・濃縮・分離装置を開発した。スラリーを連続的に供給し、粒子を凝集沈降させ、連続的に清澄な上澄み液を回収することができた。直流電場による水中の粒子の凝集は、粒子周りの電気二重層が変形し、粒子間に静電的な引力が生じるために起こることを明らかにした。さらに、求心式濾過装置を開発し、ケーキレスで粒子を分離・濃縮できる技術を開発した。

研究成果の概要(英文)：A novel solid-liquid separation device has been developed by using flocculation effect of DC electric field and Boycott effect, enabling flocculation of fine particles in water without chemical additives. Clear supernatant, that is, water without suspended solids, can be collected continuously, supplying slurry at a constant rate. This means that the developed device can make fine particles in water flocculated continuously. It was demonstrated that the flocculation of fine particles in water by DC electric field should be due to electrostatic attraction force between particles, caused by deformation of electrical double layer around particles. In addition, a novel cross flow filtration device has been developed in which filtrate flows toward the opposite direction to particles, enabling more effective cake less filtration.

研究分野：化学工学、粉体工学

キーワード：固液分離 凝集 ケミカルフリー 無薬注 電場 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

(1) 粒子懸濁液（スラリー）から、固体粒子と液体を分離し回収する固液分離操作は、水処理をはじめ多くの産業分野で行われている。分離方法としては、粒子を沈降させて分離する沈降分離やろ過が代表的である。いずれも粒子径が大きいほど分離効率が上がるため、凝集剤と総称される薬品を添加し、微粒子を凝集・粗大化させ固液分離することが一般的である。しかし、資源リサイクルを目的とする場合、凝集剤はコンタミ成分であり、回収粒子の純度低下をまねき、リサイクルの妨げとなる。資源リサイクルを強力に推進するためには、これまでとは大きく考え方を転換し、凝集剤無しで（ケミカルフリーで）従来技術と同等以上のパフォーマンスを実現できる新たな固液分離技術及びその学問体系を構築することが重要である。

(2) 上記のようなコンセプトに基づき、我々はケミカルフリーな新規分離技術として旋回流ろ過システム、誘電分極造粒システムを開発してきた。しかしながら、資源リサイクルを実現できる分離技術体系の構築のためには、両技術ともに、現象・メカニズムを詳細に解明し、処理するスラリー条件やプロセス条件が及ぼす影響を定量的に把握することが求められる。

2. 研究の目的

そこで本研究では、我々が開発した旋回流ろ過、誘電分極造粒を中心に、「場」を制御して、ケミカルフリーで固液分離する技術を確認・体系化し、資源リサイクルへと応用可能な学問体系を構築することを目的とする。そのために研究期間内に達成すべき目標は以下の通りである。

- (1) 旋回流ろ過、誘電分極造粒のメカニズムを詳細に解明し、処理するスラリー条件やプロセスの運転条件が及ぼす影響を定量的に把握する。
- (2) 流動場、電場をより精密に制御し、サイズや材質によって、特定成分の粒子のみを選択的に分離できるかを検討し、選択分離可能な条件を解明する。

3. 研究の方法

(1) 旋回流ろ過の実験装置図を図1に、フィルターユニットの写真を図2にそれぞれ示す。タンク内のスラリーは、ポンプによって一定圧力でフィルターユニットに供給される。フィルターユニットは、全長 330mm、ろ過長 300mm、外径 13mm、孔径 200nm の管状セラミックフィルターの外周に、太さ 1.5mm のリード線を 10mm のピッチで巻き付けたものを、内径 16mm の塩化ビニル製パイプ内に挿入して作成した。実験では、粒子濃度を一定に保つため、濃縮スラリーおよびろ過液を再びタンクに戻した。ろ過圧力は 0.24 MPa とした。ろ過速度は一定時間に得られたろ液質量か

ら算出した。また、各ユニットに使用したフィルターごとの個体差の影響を排除するため、水のみを供給した場合のろ過速度と、スラリーを供給した場合のろ過速度とのすなわち、ろ過流速比で検討することとした。また、流路内の流束は、ユニット出口の流量計（Keyence FD-MH50a）で計測した流量と、流路断面積から算出した。

ろ過対象スラリーは、平均粒子径 $0.44 \mu\text{m}$ のアルミナ（住友化学製，AES-12）を粒子濃度 7vol% (15wt%) となるようにろ過水と混合して調製した。調製時に分散剤としてポリカルボン酸アンモニウム（セルナ D-305 中京油脂製）を、過去の研究にて粒子が良好分散状態となることが確認できている $7.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}\text{-particle}$ となるように添加し、ポンプを使用してよく攪拌することでサンプルスラリーを調製した。

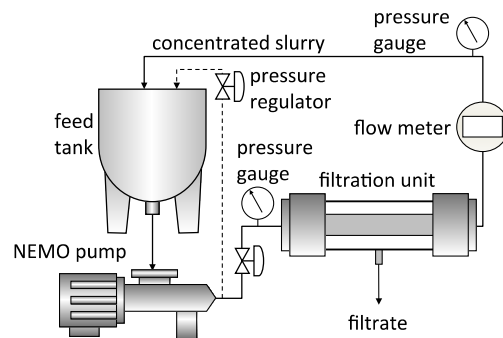


図1 旋回流ろ過装置概要

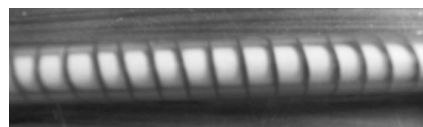


図2 使用したフィルターの外観

(2) スラリーに直流電場を印可する装置として、図3に示す螺旋電極タイプと図4に示す傾斜板電極タイプの2種類を作製した。



図3 螺旋電極タイプの粒子凝集装置



図4 傾斜板電極タイプの粒子凝集装置

試料粉体にはモデル粒子として易焼結アルミナ（住友化学，AES-12，平均粒子径 0.48 μm ）を用いた。分散媒にはイオン交換水を使用し、粒子濃度が 0.4 mass% となるように調整した。超音波ホモナイザーを使用して、粒子を分散処理した。調製したスラリーは、pH を測定した後、以降の実験に使用した。

それぞれの装置に調製したスラリーを投入し、直流電圧（10 V）を印可し、スラリーの挙動を観察した。電圧印加から任意の時間経過後に、装置上部から約 10 mL スラリーを抜き取り、含まれている粒子の濃度を濁度計により求めた。同様の実験を、直流電圧を印加せずに行い、ボイコット効果のみで得られる分離促進効果を求め、電場とボイコット効果を併用した場合とで比較した。さらに、電極板を外した容器でスラリーの沈降試験を行い、ボイコット効果のみの場合及び電場とボイコット効果を併用した場合と比較した。一定時間、直流電圧を印加後に、装置下部にたまった濃縮物をサンプリングし、水分計及び TG を用いて、粒子濃度を測定した。

(3) 電場による粒子凝集メカニズムの検討を表 1 に示す粉体を用いて行った。これらの試料についてイオン交換水、菜種油を分散媒として、超音波照射により粒子濃度 0.01 vol% のスラリーを調製した。調製したスラリーを電極間距離 40 mm となるように作製したアクリル製直方体容器に投入し、炭素電極板を通して電圧を印加した。スラリーの pH を変えて異なるゼータ電位をもたせた粒子に電圧 5 V で直流電場を印加した。印加後に気液界面から 15 mm のところよりスラリーをサンプリングし、濃度を測定した。

表 1 試料粉体の詳細

物質名	密度 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	メジアン径 [μm]	等電点 [-]
Al_2O_3	3.96	0.72	8.9
BaTiO_3	6.08	0.79	4.0
SiO_2	2.65	0.57	-
TiO_2	3.90	0.47	3.0
CeO_2	7.30	0.48	8.5
Carbon Black	2.20	0.46	8.7

4. 研究成果

(1) 完全なケーキレス条件となるには、流路内において粒子が外壁側に移動し、フィルター表面は媒液のみとなっている必要がある。この条件解析するため、螺旋流路を流れている 1 つの粒子に作用する力を考えると、粒子には旋回流からの粘性力に加え、外管方向への遠心力とろ液の流れによるフィルター方向への粘性力が働く。遠心力は旋回流速度から、ろ液の流れによる粘性力はろ過流速から算出できる。ここで、粒子に作用する遠心力が最も小さく、粘性力が最も大きくなるのはフィルター表面であることから、フィルター

表面近傍で半径方向に静止した粒子に加わる力が釣り合う条件が、ケーキレスとなる臨界条件であると言える。そこで、この条件を満たす旋回流速度と粒子径との関係を算出した。得られた結果が図 5 である。本研究で使用したアルミナの平均粒子径 0.44 μm および 90% の粒子が含まれる篩下累積分布の粒子径 0.2 μm の臨界条件となる旋回流速度の理論値は $9.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ となった。

一定圧力における旋回流速度とろ過流速比の関係性をそれぞれ図 6 に示す。旋回流速度が低い範囲において、旋回流速度の上昇とともにろ過流速比がわずかに上昇しているが、これは、旋回流のせん断力によりケーキが掃きとられたことによるものと推測される。さらに旋回流速度が上昇すると、前節で算出した理論臨界条件付近の $3.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 近傍でろ過流速比が一気に上昇し、 $4.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 付近ではほぼ一定となっており、今回使用した非常に簡単なモデルの妥当性が確認できた。最終的には、ろ過流速比は 100% には到達していないが、今回実験した範囲では、使用したアルミナに含まれる微小粒子を完全にはフィルターから遠ざけることができなかつたためと考えられる。

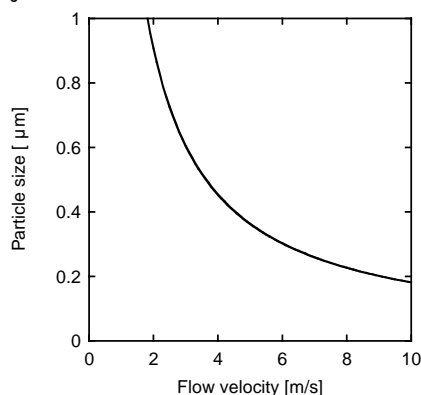


図 5 ケーキレスで濾過可能な運転条件

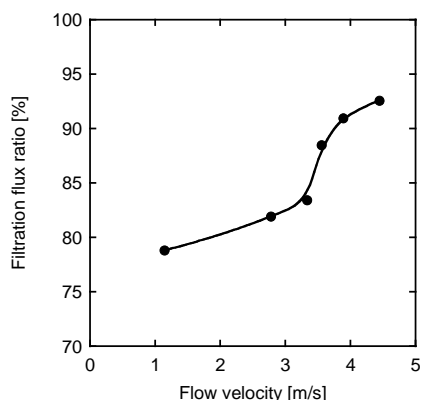


図 6 流速とろ過速度（流束）の関係

(2) 図 7 に螺旋電極タイプの装置で行った粒子凝集実験の結果を示す。電極を入れない沈降試験及び直流電圧を印加しない試験（ボイコット効果のみ）の結果も合わせて表示した。図から分かるようにボイコット効果のみでもある程度の沈降促進効果（粒子濃度の減少

速度で比較して、通常の沈降試験のおよそ3.4倍)が確認できているが、電場とポイコット効果を併用することで、通常の沈降試験のおよそ7倍の早さで粒子濃度が減少する、すなわち、粒子が凝集し、分離効率が向上することが示された。直流電圧を4h印加した後に、装置底部にたまっていた濃縮層をサンプリングして粒子濃度を測定したところ、初期濃度のおよそ44倍の17.2 mass%まで濃縮されていた。

図8には傾斜板電極タイプの装置で行った粒子凝集実験の結果を示す。先述の螺旋電極タイプと同様に、電場とポイコット効果を併用することで、初期沈降速度で比較すると、通常の沈降分離のおよそ6倍程度の早さで粒子を沈降分離できており、直流電場による粒子凝集効果が大きいことがわかる。2hバッチ運転した後に、流量を100 mL/minでスラリーを連続供給し、上部から溢れる溢流液の粒子濃度を測定した結果、終始0.001 mass%と低く、固液分離が良好に行われていると言える。また、底部にたまった濃縮物の粒子濃度は初期濃度の約70倍の27.0 mass%であった。同様の実験を、食品系廃棄物スラリーでも実施したが、直流電場を印加しなかった場合に比べ、直流電場を印加した場合の方が、濃縮物として回収された固形分濃度が1.5倍に向上しており、粒子凝集効果が確認された。粒子の種類やスラリーの特性によって効果の大小は見られるものの、水系スラリーで電気二重層を形成して粒子が分散している場合には、同様の粒子凝集効果が得られるものと考えられ、今後様々なスラリーで効果を検証していく。

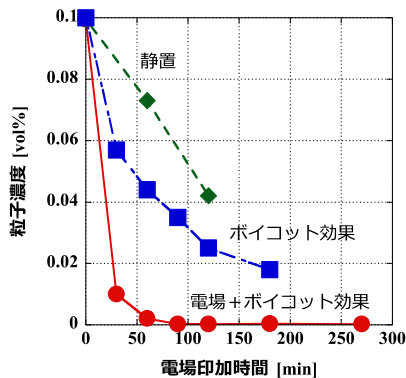


図7 螺旋電極による粒子凝集効果

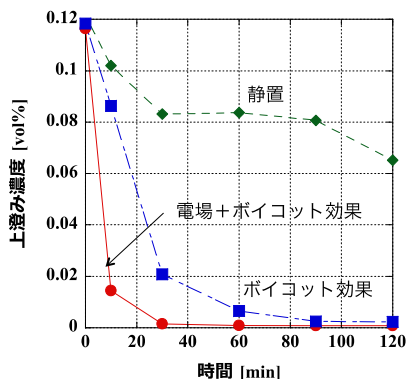


図8 傾斜板電極による粒子凝集効果

(3) 図9にアルミナの電場印加中の粒子濃度の変化を示す。等電点以外のスラリーはいずれのpHでも60min電場を印加することで、等電点で静置させた場合(急速凝集)と同程度あるいはそれ以下まで粒子濃度が低下することが分かる。

図10に初期粒子濃度から60min電場印加後の上澄み濃度を引いた値を、初期粒子濃度から電場を印加せず60min静置した時の上澄み濃度を引いた値で除した濃度減少比をゼータ電位(絶対値)に対してプロットした。濃度減少比が大きいほど直流電場により凝集が促進されたことを表す。すべての粒子、すべてのスラリー条件で直流電場による凝集が確認されたが、等電点に調整した場合のみ濃度減少比が極めて低い、つまり電場による凝集効果が極めて低いことが明らかとなった。この原因として、粒子が電気泳動により反対符号の電極近傍に濃縮されることによって、粒子の衝突頻度が増加し凝集を促したことが考えられる。そこで攪拌により容器内の粒子濃度を均質に保って電場を印加させたところ、図11に示すように、攪拌なしの場合と同様の凝集促進効果が確認された。さらに電場印加せず攪拌のみを行って凝集効果がどの程度あるかも確認したが、攪拌のみでは凝集効果は確認されなかった。したがって、直流電場による粒子凝集には粒子が帯電し電気二重層が形成されていることが重要であり、直流電場によって電気二重層が歪むことで、歪んだ電気二重層と粒子が電気双極子を作ること、粒子間に静電的な引力が作用し、粒子凝集が促進されたものと考えられる。

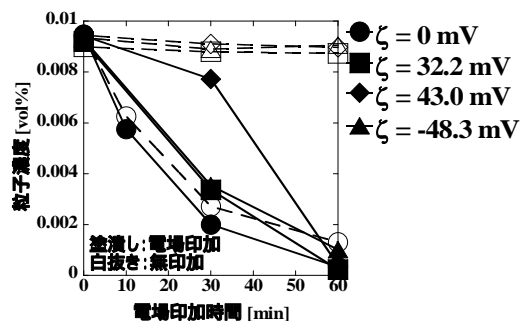


図9 アルミナスラリーの濃度変化

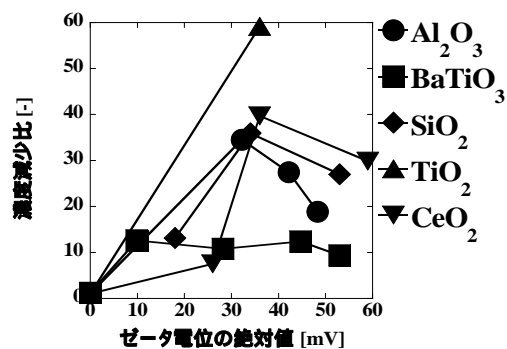


図10 種々の粒子の凝集促進効果

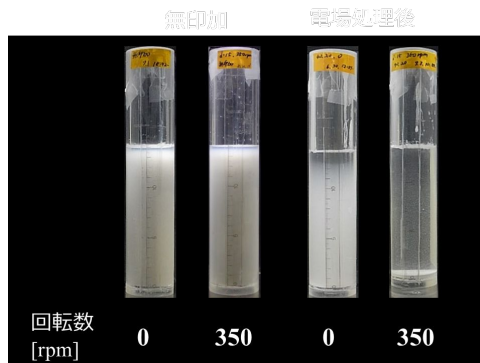


図 11 攪拌下で電場印加
(左:無印加, 右:電場印加後)

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 2 件)

森隆昌、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、化学装置、査読無、58, 37-41 (2016)

H. Satone, M. Morita, T. Kiguchi, J. Tsubaki, T. Mori, "Effect of Surface Roughness of Filter Media on Filtration Flux", Engineering and technology, 査読有, 2(6), pp. 345-351 (2015)

〔学会発表〕(計 7 件)

森隆昌、永島弘堯、榎淳一郎、直流電場を利用した微粒子凝集・分離装置の開発、粉体工学第 52 回技術討論会、2017 年 6 月 20 日～21 日、横浜国立大学教育文化ホール(神奈川県・横浜市)

佐藤根大士、飯村健次、鈴木道隆、求心式クロスフローろ過技術の開発、粉体工学第 52 回技術討論会、2017 年 6 月 20 日～21 日、横浜国立大学教育文化ホール(神奈川県・横浜市)

永島弘堯、森隆昌、榎淳一郎、直流電場による粒子凝集効果とボイコット効果による液中微粒子のケミカルフリー分離装置の開発、分離技術会年会 2017、2017 年 5 月 26 日～27 日、明治大学生田キャンパス(神奈川県・川崎市)

永島弘堯、森隆昌、榎淳一郎、直流電場による液中微粒子の凝集に及ぼす粒子材質およびスラリー条件の影響、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 6 日～8 日、芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都・江東区)

永島弘堯、江良勇亮、森隆昌、直流電場を利用した液中微粒子の凝集・分離・回収技術の開発、分離技術会年会 2016、2016 年 5 月 27 日～28 日、日本大学津田沼キャンパス(千葉県・習志野市)

江良勇亮、永島弘堯、森隆昌、直流電場を利用した粒子凝集技術の開発～粒子の種類が凝集に及ぼす影響～、化学工学会第 81 年

会、2016 年 3 月 13 日～15 日、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

永島弘堯、江良勇亮、森隆昌、電場による液中微粒子の造粒に及ぼす電場印加条件の影響、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 13 日～15 日、関西大学千里山キャンパス(大阪府・吹田市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 粒子凝集分離装置及び粒子凝集分離方法

発明者: 森隆昌、榎淳一郎、山田克彦

権利者: 学校法人法政大学、海和工業株式会社

種類: 特許

番号: 特願 2016-253022

出願年月日: 平成 28 年 12 月 27 日

国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

〔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・教授

研究者番号: 20345929

(2) 研究分担者

佐藤根大士 (SATONE, Hiroshi)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 00583709

榎淳一郎 (TSUBAKI, Junichiro)

名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号: 50109295

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者

江良勇亮 (ERA, Yusuke)

永島弘堯 (NAGASHIMA, Hirotaka)

伊藤優 (ITO, Yu)