

称号及び氏名 博士（工学） 廉岡 裕人

学位授与の日付 2017年9月25日

論文名 「無機・高分子凝集剤併用系の作用機構
および使用方法に関する研究」

論文審査委員 主査 岩田 政司
副査 武藤 明德
副査 安田 昌弘

論文要旨

凝集はコロイド粒子が集まってより大きな粒子塊になる現象であり、凝集・分散に関する知見・技術は様々な分野において重要である。例えば、凝集は、重力・遠心沈降における沈降速度の増加、ろ過操作におけるケーキ比抵抗の減少等を目的として、古くから水処理、食品、製薬、製紙等の分野で利用されている。

凝集を促進させる作用を持つ薬剤を凝集剤といい、無機塩等の電解質である無機凝集剤と鎖状ないし架橋した鎖状の天然・合成高分子である高分子凝集剤に大別できる。また、pH調整剤、多孔質や繊維状の吸着剤、凝集母体となる粗大粒子等、凝集を補助する作用を持つ薬剤を総じて凝集助剤という。

凝集は化学量論的に進行しない典型的プロセスであり、多くの研究がなされているにも関わらず、無機凝集剤、高分子凝集剤それぞれ単独による凝集でさえ、その定量的表現は確立されていない。まして、両者を併用する系ともなると、各成分の相互作用や操作条件等、考慮すべき因子が多数存在するため、その機構を厳密に解析・シミュレーションするのは非常に困難である。それゆえ、実際の工業的プロセスにおいて無機凝集剤、高分子凝集剤、凝集助剤は広く利用されているにも関わらず、凝集剤の選定、添加量・添加方法、添加後の攪拌方法等の決定は試行錯誤によるものがほとんどである。

そこで本研究では、その成果が複雑難解な無機・高分子凝集剤併用系の凝集現象の解明の一助となることを目指して、①粉末凝集剤の作用機構の解明、②粉末添加法において各成分添加量を変化させた際の凝集挙動の観察とその機構の考察、③凝集現象の様々な定性的傾向を視覚的に理解できる簡易な凝集モデルの提案、④簡易な凝集モデルを用いたコンピュータシミュレーションによる凝集剤の添加方法と除濁効果の関係とその再現性に着目した考察を行った。

本論文は全6章から構成されている。

第1章では、本研究の背景である、コロイド分散系および無機凝集剤、高分子凝集剤に関する既往の知見と古典的凝集理論を示し、本論文の学術的意義について述べた。

まず、疎水性コロイド分散系に関して、懸濁粒子の帯電のメカニズムと電気二重層の構造について説明し、粒子間相互作用と無機凝集剤による凝集のメカニズムを説明する際に用いられる古典的理論であるDLVO理論(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory)について概説した。次いで、高分子凝集剤による凝集に関係する既往の知見として、高分子凝集剤の懸濁粒子に対する吸着機構、高分子凝集剤による凝集の素過程、高分子凝集剤の液中での立体配置について取り纏めた。さらに無機凝集剤による既往の凝集モデルのうち最も簡単なSmoluchowskiの凝集理論を概説した。また、高分子凝集剤による既往の凝集モデルと凝集速度式を紹介した後、高分子凝集剤による架橋凝集の簡単な1次元モデルである迫原モデルについてまとめた。これらの既往の研究の紹介を通じて、理論的研究における仮定の多さを指摘するとともに凝集現象を定量的に表現することの難しさについて整理した。最後に、実プロセスにおける凝集剤の使用状況について概説した。

第2章では、無機凝集剤、高分子凝集剤、凝集助剤の3成分からなる複合粉末凝集剤の作用機構を解明するため、各成分の添加量や成分別に添加順序等を変化させた除濁実験を行い、各成分の役割について明らかにした。

近年、凝集剤を粉末のまま処理対象水に添加し、懸濁物質を凝集・分離する粉末凝集剤が一部で実用されるようになった。この粉末凝集剤はうまく調製すると、溶解設備を必要とせず、添加・攪拌するだけで良好な除濁効果が得られるため、特に小規模な廃水処理において有用である。いくつかの特許・文献より、この粉末凝集剤の利用方法は、企業レベルで確立されていることが伺えるが、その作用機構・動力学等、学術レベルで利用できるだけの詳しい情報は、まだ明らかにされていない。そこで本章では、粉末凝集剤の作用機構を解明するため、モデル懸濁液(0.15 μm PMMA 懸濁液)に対して、モデル複合粉末凝集剤を用いて除濁実験を行った。モデル複合粉末凝集剤の構成成分として、無機凝集剤に硫酸アルミニウム、高分子凝集剤にポリアクリルアミド系アニオン性凝集剤、凝集助剤に炭酸カルシウムを用いた。本章で用いた高分子凝集剤は無機凝集剤なしでは、モデル懸濁粒子を凝集させることができなかった。また、適量の無機凝集剤の存在下において、凝集能を有し、溶液の粘度が低い状態にあった。すなわち適量の無機凝集剤は、高分子凝集剤の液中への拡散と凝集能力を補助する効果があるものと考えられる。各成分の添加順序、高分子凝集剤の状態(粉末/溶液)、各成分の組み合わせ(高分子凝集剤が凝集助剤とともにあるかどうか)が除濁効果に大きな影響を与えることを明らかにした。中でも、無機凝集

剤を先に添加した後、高分子凝集剤と凝集助剤の混合粉末を添加する方法が、最適な添加方法であった。これは、凝集助剤がスパーサーとして作用することで高分子凝集剤のダマ（ままこ）の形成を抑制し、高分子凝集剤が徐々に溶解することで、液状添加において効率的な添加方法とされる分割添加に類似した効果を示すためであると考えられる。すなわち、最適な組成の複合粉末凝集剤は、ただ1回の添加で、上記の理想的な添加方法と同じような作用機構を発現できるものと考えられる。

第3章では、第2章で行った各成分の添加量を変化させた検討をさらに広範囲に行い、各添加量で形成された凝集体の体積や凝集体強度を測定した。その結果、高分子凝集剤の最適添加量は無機凝集剤の添加量に影響を受けることを明らかにし、無機凝集剤と高分子凝集剤の相互作用および凝集体物性に及ぼす影響を考察した。また、粉末凝集剤の最適組成の探索法を提案した。

無機凝集剤に硫酸アルミニウム、高分子凝集剤にポリアクリルアミド系アニオン性凝集剤、凝集助剤に炭酸カルシウムを用いた粉末凝集剤を用いてモデル懸濁液（0.4 μm PMMA 懸濁液）の除濁実験を行い、無機凝集剤と高分子凝集剤の添加量が除濁効果に及ぼす影響を明らかにした。高分子凝集剤の除濁に最適な添加量は無機凝集剤の添加量に依存していた。高い除濁効果を示す添加量の組み合わせの中では、無機凝集剤と高分子凝集剤の添加量が多い系において、フロック強度が強くなった。また、高分子凝集剤の添加量が多い条件下では、無機凝集剤の増加に対して沈殿体積の極小値と極大値が現れた。これらの結果から各無機凝集剤添加量における高分子凝集剤の形状やフロック特性について考察した。さらに、粉末凝集剤の最適組成探索法の提案を行った。

第4章では、無機凝集剤と高分子凝集剤を併用する系における凝集現象の定性的傾向を視覚的に理解できる簡易な凝集モデルの提案を行った。高分子凝集剤は添加・攪拌方法によって除濁効果が大きく異なること、高分子凝集剤の分割添加が除濁効果の向上に寄与すること、無機凝集剤による凝集が高分子凝集剤の最適添加量を減少させること等をモデルで表現した。また、実験でも同様の傾向が得られることを示した。

無機凝集剤と高分子凝集剤の単独使用や併用による凝集の研究は数多く存在し、物質収支に基づく Smoluchowski 式を拡張した粒子衝突モデルの発展は 100 年近くに及ぶ。フロックの強度や破壊に関する研究も様々な研究者によって議論されている。しかしながら、無機凝集剤、高分子凝集剤それぞれ単独による凝集でさえ、その定量的表現は確立されていない。例えば、高分子凝集剤による凝集は、高分子凝集剤の分子量、モノマー種とその組み合わせや共重合比、懸濁液中での濃度、懸濁粒子との相性等に影響を受ける。さらには高分子凝集剤を用いた凝集では、攪拌状態の僅かな違いが除濁効果に大きな影響を及ぼすことが経験的に知られているが、これらを定量的に表現できる理論は存在しない。また、最も単純な無機凝集剤によるブラウン凝集の凝集速度式である Smoluchowski 式でさえ、多くの仮定を含み、かつ単分散の一次粒子の懸濁液における凝集の初期過程でなければ解析解は得られず、思考実験には不向きである。無機凝集剤と高分子凝集剤を併用する系ではさらに複雑で、各成分の相互作用や操作条件等、考慮すべき因子が多数存在するため、その機構を厳密に解析・シミュレーションするのは非常に困難である。この困難さを克服するため、迫原らは、一次元の簡易な凝集モデルを用いて高分子凝集剤の添加方法が除濁に

与える影響を表現した。本章では、まず迫原モデルを拡張した、無機凝集剤と高分子凝集剤を併用する系における簡易な一次元の凝集モデルを提案した。次いで、モデルによるシミュレーションと実験結果を比較し、本モデルが無機凝集剤と高分子凝集剤を併用する系における、様々な添加条件での凝集の定性的傾向を視覚的に表現できる思考実験に向けたモデルであることを示した。また、本モデルを用いて凝集現象の再現性についても議論できることを示した。

第5章では、第4章で提案した簡易な凝集モデルを用いて、コンピュータシミュレーションにより、これまで報告されていない定性的傾向の探索を試みた。シミュレーション結果から、高分子凝集剤の分割添加の回数を増加させることは分散の最適化と類似した効果があること、分割添加の回数が多いほど高分子凝集剤の最適添加量は多いこと、一括添加における除濁の再現性は最適量付近で最も悪いこと等を明らかにした。また、実験でも同様の傾向が得られることを示した。

第6章では、本研究で得られた知見を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、化学量論的に進行しない典型的な系である無機凝集剤と高分子凝集剤の併用系での凝集現象の解明を目的として行われた研究を取りまとめたものであり、以下の成果を得ている。

(1) 学術レベルでの詳しい知見の無い、無機凝集剤、高分子凝集剤、凝集助剤の3成分からなる複合粉末凝集剤の作用機構を解明するため、各成分の添加量や添加順序等を変化させた除濁実験を行い、各成分の役割を明らかにした。最適組成の粉末凝集剤では、①無機凝集剤がマイクロブロックの形成を促すとともに、溶解した高分子凝集剤の拡散と凝集能力を補助すること、②凝集助剤は凝集反応の核の役割を果たすとともに、高分子凝集剤の溶解時にスペーサーとして機能すること、③高分子凝集剤は徐々に溶解し、マイクロブロックを効果的に成長させることを示した。

(2) 粉末添加方式において良好な除濁効果を示す高分子凝集剤の添加量は、無機凝集剤の添加量に影響を受けることを明らかにするとともに、生ずる凝集体の構造と変形能、凝集体強度についての合理的説明を示した。さらに、粉末凝集剤の最適組成の合理的探

索法を提案した。

(3) 無機凝集剤と高分子凝集剤を併用する系における凝集現象の定性的傾向を視覚的に理解できる 1 次元モデルを提案し、モデルによるシミュレーション結果が実験結果の定性的傾向と一致することを示した。

(4) 上記の 1 次元凝集モデルを用いて、コンピュータシミュレーションを行い、これまで報告されていない以下の定性的傾向を見出した。すなわち、①高分子凝集剤の分割添加の回数を増加させることと、一括添加において処理対象水中での高分子凝集剤の分散状態を最適化することは類似した効果があること、②分割添加の回数が多いほど高分子凝集剤の最適添加量が多くなること、③一括添加における除濁の再現性は最適量付近で最も悪いこと等を明らかにし、これらの傾向を実験で確認した。

以上の成果は、複雑・難解な凝集過程の骨格部分を理解する上で重要な基礎的知見であると同時に、試行錯誤的に行われている凝集操作の設計の指針となり得るものであり、学術的のみならず産業的に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに十分な能力と学識を有することを証したものである。