

| | |
|----------------|---|
| 氏名（本籍） | 中村 彩乃（北海道） |
| 専攻分野の名称 | 博士（理工学） |
| 学位記番号 | 理博 第 1 号 |
| 学位授与の日付 | 令和 元年 9 月 26 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 |
| 研究科・専攻 | 理工学研究科 総合理工学専攻 |
| 学位論文題目 （英文） | 温度応答性高分子を凝集剤として用いた微粒子の固液分離に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 村上 賢治 (副査) 教授 菅原 勝康 (副査) 教授 進藤 隆世志 (副査) 教授 寺境 光俊 |

論文内容の要旨

工場などで発生する廃水の中には、金属イオンや染料、土壌粒子などの様々な物質が含まれている。金属イオンや染料のような有害物質は主に吸着材で除去され、この使用済み吸着材や土壌粒子は凝集剤を用いて凝集沈殿法によって固液分離される。しかし、一般的に用いられる凝集剤では凝集物中に多量の水を含むため、更なる脱水工程が必要となる問題があった。そこで、温度応答性高分子に着目した。下限臨界溶液温度（LCST）を持つ温度応答性高分子は、LCST以下では水中で水和するため体積膨潤するが、LCST以上で脱水和しながら体積収縮する。このような特性を持つ温度応答性高分子を凝集剤として用いると水が排除された凝集物が形成されるため、固液分離が容易になると考えた。

本論文では、凝集剤としての温度応答性高分子のベントナイトに対する凝集効果を検討し、凝集メカニズムを明らかにする。また、凝集後の固液分離処理の一つである濾過法への適用性も検討した。さらに、温度応答性高分子を修飾した新規吸着材の開発も行った。この複合体は、LCST以下では、温度応答性高分子が体積膨潤するため吸着質の吸着に対して影響を及ぼさず、LCST以上では体積収縮することで周囲の吸着材と凝集し、水を排除した凝集物を形成すると考えられる。加えて、近年、迅速な固液分離法として磁気分離が注目されている。そのため、吸着材に磁性を持たせることにより、吸着後、凝集させて磁気

分離で回収することでより効率的な固液分離が可能であり、複合吸着材の再利用も期待される。

本論文は、下記の全7章から構成されており、凝集剤としての温度応答性高分子のベントナイトに対する凝集効果を検討した第1部（2-4章）と温度応答性高分子を修飾した新規吸着材の開発を検討した第2部（5-6章）に分かれている。

第1章では、温度応答性高分子を凝集剤として用いたベントナイト懸濁液の凝集沈殿および濾過に関する既往の研究、ならびに現状の課題について述べた。また、磁性物質および高分子を修飾させた吸着材、磁気分離法を用いた水処理に関する既往の研究及び課題についても述べた。

<第1部>

第2章では、温度応答性高分子であるpoly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) を凝集剤として用い、凝集剤の分子量、ベントナイト懸濁液の温度を変化させた場合の凝集効果を沈降速度や上澄み液の濁度、凝集物の顕微鏡観察から検討し、凝集メカニズムを考察した。pH11のベントナイト懸濁液にPNIPAMを凝集剤として加えた場合、25°C (LCST以下) では濁ったままであったが、50°C (LCST以上) ではベントナイトが沈降したため、PNIPAMはLCST以上で凝集効果があることが分かった。また、PNIPAMの分子量が大きいほど低濃度でも沈降速度が速く、上澄み液中の濁度が低下した。さらに、PNIPAM濃度が高いほど凝集物が大きくなることが分かった。PNIPAMを凝集剤として用いた場合、水素結合によりベントナイト表面に吸着し、温度に応答して体積収縮したため凝集したと考えられる。

第3章では、カチオン性温度応答性高分子であるpoly(*N,N*-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMA) を凝集剤として用い、2章と同様にベントナイト懸濁液の凝集効果および凝集メカニズムを検討した。PDMAを用いた場合、pH11のベントナイト懸濁液で25°Cでもベントナイトの沈降が確認できた。一方、50°Cでは25°Cと比較して凝集物が大きくなり、50°C、pH3、20 ppmのPDMA濃度で沈降速度が最も速くなった。また、50°C、pH8のベントナイト懸濁液に100 ppmの濃度になるようPDMAを加えたところ、PNIPAMを同条件で用いるよりも濁度が低く、ベントナイト凝集物も1 mm以上と非常に大きくなった。この結果から、カチオン性を有するPDMAは、ベントナイト表面に静電吸着するため、PNIPAMよりも吸着力が高くなり、凝集効果が向上したと考えられる。

第4章では、PDMA、CaCl₂を凝集剤として使用し、pH、温度、凝集剤濃度が濾過速度に与える影響を調査した。また、Ruthの定圧濾過式を用いて濾過ケーキの状態を評価し、濾過条件が、濾過にどのような影響を及ぼすのかを考察した。凝集剤無添加でのpH6、50°Cのベントナイト懸濁液の濾過時間は約5時間であったのに対し、pH6、50°CにおいてCaCl₂を300 ppm、PDMAを100 ppmの濃度になるように加えた場合、濾過時間は2.9 minまで短縮された。Ruthの定圧濾過式からケーキの比抵抗 α (m/kg)を算出すると、凝集剤無添加でのpH6、50°C

Cのベントナイト懸濁液では、 3.9×10^{12} m/kgであったが、pH6、50°CでCaCl₂を300 ppm、PDMAを100 ppmの濃度にした場合、 3.5×10^{10} m/kgまで減少した。 α の値は小さい程ケーキの抵抗が小さいことから、PDMAとCaCl₂の併用は、ベントナイト懸濁液を迅速に濾過するために効果的であることが分かった。

<第2部>

第5章では、温度応答性高分子を修飾した新規吸着材の開発について述べた。代表的な吸着材である天然ゼオライト表面上にPNIPAMと、高勾配磁気分離 (HGMS) 法に応用するためにマグネタイトを修飾した複合吸着材 (PMZ) を合成し、Cs⁺の吸着挙動やPMZの磁気分離特性について検討した。合成したPMZのXRDパターンからマグネタイトが担持されていること、FT-IR分析およびTG分析から約3 wt%のPNIPAMが修飾されていることが分かった。PMZのCs⁺吸着量を調査するため、100 ppmのCs⁺水溶液にPMZを加えて90 min攪拌した。Cs⁺吸着量は0.65 mmol/gであり、ゼオライト単体でのCs⁺吸着量が0.66 mmol/gであったことから、マグネタイトやPNIPAMをゼオライト表面に修飾してもCs⁺吸着量に影響が無いことが分かった。HGMS装置での吸着材の除去率を調査したところ、ゼオライトのみの場合では33 wt%であったのに対し、20°CでのPMZ除去率は92 wt%まで向上した。さらに、50°Cでは96 wt%とほぼ全てのPMZを除去することができた。以上のように、LCST以下では容易にCs⁺を吸着し、LCST以上ではPNIPAMが周囲の吸着材と凝集可能な新規吸着材の開発に成功した。

第6章では、より大きな分子の吸着にも応用するため、メソポーラスシリカに着目した。PNIPAMおよびマグネタイト修飾メソポーラスシリカ (Amino-PMMS) の合成方法を確立し、LCST前後でのメチルオレンジ (MO) の吸着挙動、Amino-PMMSの凝集効果および磁石を用いた磁気回収率を検討した。Amino-PMMSのXRDパターンからマグネタイトが担持されていること、TG分析結果より、MOの吸着サイトであるアミノ基が3.7 wt%、PNIPAMが4.7 wt%修飾されていることから目的とするAmino-PMMSが合成されたことが分かった。MO吸着実験から、Amino-PMMSのMO飽和吸着量は560 μ mol/gであることが分かった。さらに、Langmuirモデルおよび擬二次吸着速度モデルで上手くフィッティングできたことから、Amino-PMMSへのMO吸着特性は化学的な単分子層吸着であることが分かった。Amino-PMMSの凝集沈降試験後の顕微鏡観察結果から、LCST以下では0.05 mm以下の粒子が確認されたが、LCST以上では0.1 mm以上の凝集物が形成されていることが分かった。これは、Amino-PMMSが温度に応答して周囲の吸着材と凝集することを示している。磁気回収率は、LCST以下では64 wt%であったのに対し、LCST以上では85 wt%まで増加した。

最終章の第7章において本論文の結言ならびに展望を記した。

論文審査結果の要旨

工場などで発生する廃水の中には、様々な物質が含まれている。金属イオンや染料のような有害物質は主に吸着材で除去され、この使用済み吸着材や土壌粒子は凝集剤を用いて凝集沈殿法によって固液分離される。しかし、一般的に用いられる凝集剤では凝集物中に多量の水を含むため、更なる脱水工程が必要となる問題があった。そこで、温度応答性高分子に着目した。下限臨界溶液温度 (LCST) を持つ温度応答性高分子は、LCST以下では水中で水和するため体積膨潤するが、LCST以上で脱水しながら体積収縮する。このような特性を持つ温度応答性高分子を凝集剤として用いると水が排除された凝集物が形成されるため、固液分離が容易になると考えた。

本論文では、凝集剤としての温度応答性高分子のベントナイトに対する凝集効果を検討し、凝集メカニズムを明らかにした。また、凝集後の固液分離処理の一つである濾過法の適用性も検討した。さらに、温度応答性高分子を修飾した新規吸着材の開発も行った。この複合体は、LCST以下では、温度応答性高分子が体積膨潤するため吸着質の吸着に対して影響を及ぼさず、LCST以上では体積収縮することで周囲の吸着材と凝集し、水を排除した凝集物を形成すると考えられる。加えて、近年、迅速な固液分離法として磁気分離が注目されている。そのため、吸着材に磁性を持たせることにより、吸着後、凝集させて磁気分離で回収することでより効率的な固液分離が可能であり、複合吸着材の再利用も期待される。

本論文は7章で構成されている。各章の内容は以下の通りである。

第1章では、本研究の背景、目的および本論文の構成を述べたものである。

第2章では、温度応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAM) を凝集剤として用いた場合、25°C (LCST 以下) では濁ったままであったが、50°C (LCST 以上) では凝集効果があることが分かった。また、PNIPAM の分子量が大きく、濃度が高いほど凝集物が大きくなることが分かった。

第3章では、カチオン性温度応答性高分子である poly(*N,N*-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMA) を凝集剤として用いた場合、25°Cでもベントナイトの沈降が確認でき、pHが低くなると更に凝集効果が向上した。また、50°Cでは25°Cと比較して凝集物が大きくなり、沈降速度が最も速くなった。また、50°C、pH8のベントナイト懸濁液に100 ppmの濃度になるようPDMAを加えたところ、PNIPAMを同条件で用いるよりも濁度が低く、ベントナイト凝集物も1 mm以上と非常に大きくなった。この結果から、PDMAは、PNIPAMよりも凝集効果が高いと考えられる。

第4章では、PDMA、CaCl₂を凝集剤として使用し、pH、温度、凝集剤濃度が濾過速度に与える影響を調査し、濾過ケーキの比抵抗 α (m/kg)を算出した。凝集剤無添加での pH6、50°Cのベントナイト懸濁液の濾過時間は約5時間であり、ケーキ比抵抗は 3.5×10^{12} m/kgであった。一方、pH6、50°CでCaCl₂を300 ppm、PDMAを100 ppm添加した場合、濾過時間は

2.9 min まで短縮され、ケーキ比抵抗は 3.5×10^{10} m/kg まで減少した。 α の値は小さい程ケーキの抵抗が小さいことから、PDMA と CaCl_2 の併用は、ベントナイト懸濁液を迅速に濾過するために効果的であることが分かった。

第 5 章では、天然ゼオライト表面上に PNIPAM とマグネタイトを修飾した複合吸着材 (PMZ) を合成した。合成した PMZ の Cs^+ 吸着量は 0.65 mmol/g であり、ゼオライト単体での Cs^+ 吸着量が 0.66 mmol/g であったことから、マグネタイトや PNIPAM をゼオライト表面に修飾しても Cs^+ 吸着量に影響が無いことが分かった。HGMS 装置での吸着材の除去率は、 50°C では 96 wt% とほぼ全ての PMZ を除去することができた。

第 6 章では、PNIPAM およびマグネタイト修飾メソポーラスシリカ (Amino-PMMS) を合成した。合成した Amino-PMMS の MO 飽和吸着量は $560 \mu\text{mol/g}$ であり、化学的な単分子層吸着であることが分かった。Amino-PMMS の凝集沈降試験後の顕微鏡観察結果から、LCST 以上では 0.1 mm 以上の凝集物が形成されており、磁気回収率は、LCST 以上で 85 wt% まで増加した。

最終章の第 7 章において本論文の結言ならびに展望を記した。

以上のように本論文では、温度応答性高分子を凝集剤として使用した場合の多くの知見が得られ、今後の水処理プロセスの課題に大いに貢献できると考えられる。よって本論文は博士 (理工学) の学位論文として十分価値があるものと認められる。