

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月29日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22510098

研究課題名（和文） 微細気泡表面電位が脱塩処理に及ぼす影響の解明と海水淡水化への活用

研究課題名（英文） The effect of electrical potential of microbubbles on reverse osmosis method and its application to seawater desalination

研究代表者

長谷川 裕晃（HASEGAWA HIROAKI）

秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号：90344770

研究成果の概要（和文）：

海水淡水化技術で適用されている逆浸透（Reverse Osmosis: RO）法において、塩水中で微細気泡（マイクロバブル）を発生させて使用することで、膜の透過効率を上昇させることが可能ということを示した。さらに、マイクロバブルの表面電位（ゼータ電位）を高くすることで、透過効率が向上することを確認した。この理由を調べるために、塩水中で表面電位の異なるマイクロバブルを発生させて、電気伝導度の変化を調べた。その結果、ゼータ電位の高いマイクロバブルでは、電気伝導度が下がり、浸透圧を低下させることができたことがわかった。これは、負に帯電したマイクロバブルが、塩水中の Na⁺イオンを吸着し、水中のイオンバランスを局部的に崩し、水のクラスター構造が壊れやすくなり、水中のイオンが不安定になることで浸透圧が低下するためである。さらに、ゼータ電位の高いマイクロバブルは、気泡の収縮速度が小さくなり、気泡寿命が延びることも、膜の透過効率向上につながる。

研究成果の概要（英文）：

The reverse osmosis (RO) method is a method obtaining the fresh water by using semi permeable RO membrane. However, the RO method has to give continuous operation at high pressure in seawater desalination plants. In the present study, in order to improve the efficiency of RO desalination under low pressure conditions, the water treatment system is proposed by using microbubbles in salt water disposal. The RO desalination efficiency can be improved by microbubble generation in salt water. The effect of the microbubbles on the rate of osmosis was also investigated by measurements of the electric conductivity of microbubbles. The electrical conductivity of salt water decreases with increasing the electrical property of the gas-water interface (the ζ -potential) of microbubbles. Microbubbles with a high electrical potential of high number density in salt water can exist in salt water because the shrinking rate of microbubbles becomes smaller with increasing the high electrical potential of microbubbles. Furthermore, in the measurements of electrical conductivity using anion-exchange and cation-exchange membranes in the cell, it was confirmed that the microbubbles with negatively charged absorbed sodium ions in salt water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

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：人間生活環境、水資源

1. 研究開始当初の背景

人類社会の持続的な発展のために必要不可欠な水資源確保の問題解決として、海水を脱塩処理する海水淡水化が注目されている。この海水から真水を取り出す海水淡水化技術の中に RO 法がある。RO 法は、二酸化炭素を排出する熱エネルギーを使用した蒸発法に比べ、主に電気エネルギーを使用することから環境にやさしい技術といえる。しかし、RO 法では浸透圧よりも高い圧力を濃縮側（海水側）にかける必要がある。現在、実用化されているプラントでは、例えば海水から真水を回収するのに、8~9 MPa と非常に高压での処理が余儀なくされている。こうして、高压にした場合においても、得られる真水の量は、最大でも元の海水の 60%程度にとどまってしまう。そのうえ、高压化にするためのエネルギーが生産コストの大部分を占めている。そのため、こうした処理する際の圧力を下げるといった試みは、膜の改良や海水の前処理などを改善することで、盛んに研究されている。しかしながら、処理圧力を下げるときの効果的な手法は実現していない。さらに、マイクロバブルの表面電位と脱塩処理能力向上との関連に着目した研究は、国内外を含め他には存在しない

2. 研究の目的

海水淡水化技術において、マイクロバブルを使用することで、これまで不可能とされている低圧力環境下での逆浸透 (Reverse Osmosis : RO)法の作動を実現するとともに、膜の透過効率の向上を目的とする。マイクロバブルは、直径が数十マイクロミリの微細気泡で、その小さい気泡径がゆえに、通常サイズの気泡とは異なる物理化学的特性を有する。また、マイクロバブルは気液界面で負に帯電していることが分かっている。こうした帯電しているマイクロバブルを塩水中で発生させることで、塩水中のイオン濃度に変化が生じ、浸透圧に影響を及ぼす可能性があると考え、マイクロバブルの電気的特性が脱塩処理に与える影響を解明する。さらに、帯電した気泡の工学的活用を広めるためにも、気泡電位が浸透圧に影響を及ぼす物理化学的メカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

気泡表面電位の異なるマイクロバブルを塩水中で発生させ、電気伝導度の変化を調べ、マイクロバブルの電位と浸透圧の関連を調べる。さらに、このマイクロバブルの表面電

位が、塩水中のイオンを吸着する効果を確認するために、イオン交換膜の使用を検討し、塩水中のイオンの変化を評価することを試みる。具体的には、以下を実施した。

- (1) 気泡表面電位の違いでの気泡挙動の違いを調べる
- (2) 気泡表面電位で脱塩処理能力が変化するメカニズムを明らかにする

(1)に関しては、高倍率のカメラで気泡の収縮挙動を調べた。その際、気泡が上昇等動いてしまうと、高倍率のレンズの焦点が合わなかったり、フレームアウトしてしまったりするため、マイクロバブルを真空脱気したゲル状の水溶液中にのけることで、気泡の移動を極力抑えることで撮影した。

(2)に関しては、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を組み合わせ、塩水濃度を変化させマイクロバブルの発生の有無での電気伝導度の変化からイオン挙動の違いを評価する。製作した測定セルの概念を図 1 に示す。イオン交換膜で隔てたセルにマイクロバブルを発生させイオン交換膜により透過してくるイオンの状態を測定する。

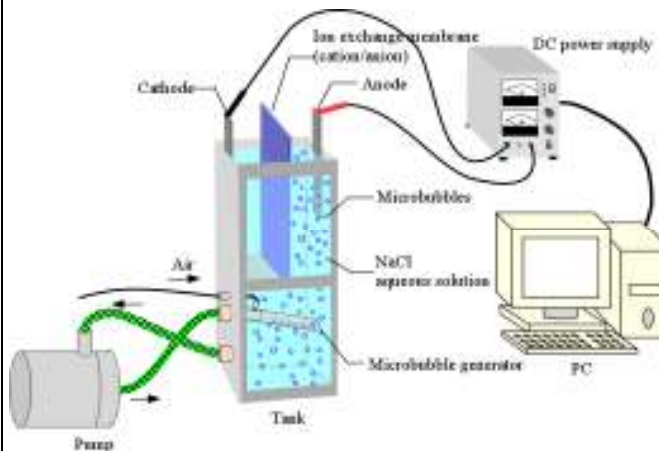


図 1 イオン透過効果確認セルのイメージ

4. 研究成果

4.1 異なる表面電位での気泡挙動

図 2 に RO 膜透過効率を測定する実験装置を示す。圧力容器内に塩水を入れ、窒素ガスで加圧した。図中のコントロールユニットで、供給ガスの圧力と流量を調整する。スターラは、膜を通過しなかった塩類が、RO 膜近傍に集中しないよう攪拌するのに使用している。ポンプは、圧力容器内の塩水を循環させ、マイクロバブルを発生させるのに使用する。本研究で使用したポンプ (MP210, 三和 hidro テック(株))の吐出量は 20 l/min である。

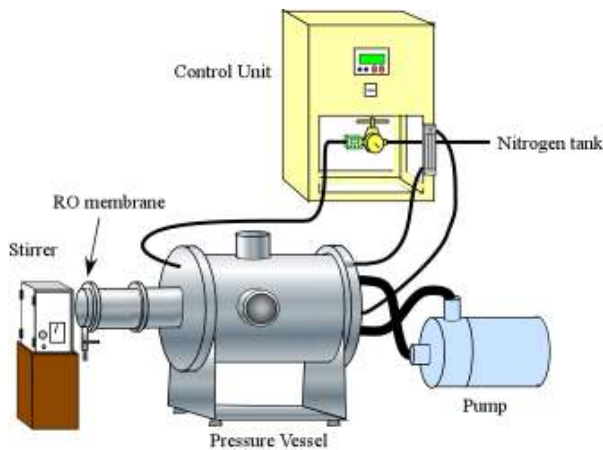


図2 膜透過実験装置概要

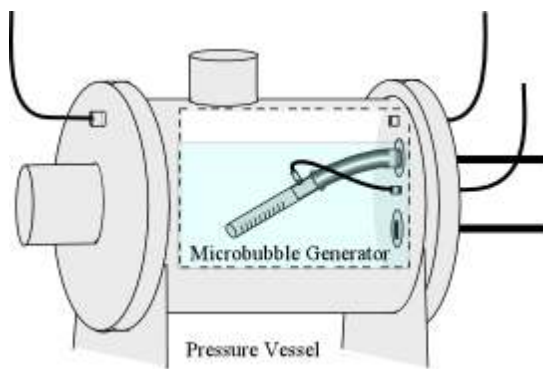


図3 発生装置部拡大図

圧力容器内の拡大図を図3に示す。圧力容器内中央部にマイクロバブル発生装置を設置した。マイクロバブル発生装置内への気体には窒素ガスを使用し、圧力容器内の塩水中に発生させる。膜透過実験で気体に窒素ガスを使用するのは、圧力容器を加圧する際の安全面に配慮したためである。気泡内部の気体種類の違いで気泡特性（気泡径分布、表面電位）に影響がないことは事前に確認してある。

本研究で使用したマイクロバブル発生装置は、本研究室で開発し特許（特許第4884693号）を取得しているものである。単純な構造で、非常に安価に製作できることも特徴である。ポンプを作動させ、発生装置内に水を高速で送ることで、発生装置内では負圧となる構造になっている。発生装置内が負圧になることで、装置内に気体を自吸させることができる。発生装置内では、スリットを設けることでの流路変化を利用して、せん断効果を得て気泡を微細化する。本研究での発生装置には10個のスリットを設けてある。また、スリットには流れ方向に対する角度（ $\theta = 60^\circ$ ）がついている。

図4にRO膜による塩水から真水の透過量の時間変化を示す。圧力0.95 MPa、初期温度は20℃での結果である。縦軸は真水の回

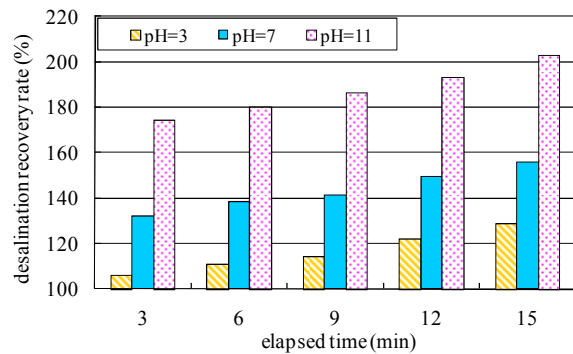


図4 真水透過率(1%塩水)

収率で、値の100%は、マイクロバブルを発生させていない場合に対して、マイクロバブルを発生させた場合の透過量が同じであることを意味する。pH=7の場合、回収率は時間とともに徐々に上昇し、153%ほどにまでなった。徐々に増加する理由としては、時間がたつにつれ、マイクロバブルが容器内に高密度に存在するためである。次にpHを変化させた場合での回収率をみる。pHを変化させた場合の回収率は、同一pH条件下でのマイクロバブルを発生させていない場合に対する、発生させた場合での透過水量の比としてある。pHの値が大きくなると回収率は増加している。pH=11では、12~15分後の値は200%を超えている。つまり、ゼータ電位の高いマイクロバブルを発生させることで、2倍以上回収率を上昇させることに成功した。

ゼータ電位の違いで透過効率に違いが生じた理由を調べるために、気泡挙動に関して、収縮速度の観点で比較して調べた。気泡の収縮速度は、水中に気泡を存在させることのできる時間の長さに影響する。つまり、収縮速度が遅ければ、気泡を高密度に水中に存在させることが可能となる。図5に20μmから2μmになるまでの気泡径の時間変化をプロットしてある。pHの値が大きくなるにつれ、気泡径が収縮するのに、より時間がかかっている。pH調整剤は、HClとNaOHで、いずれのpHでも初期温度は20℃で計測を開始した。また、pH=7の場合は、調整剤は加えていない。いずれのpHの場合においても、気泡径が小さくなるにつれ、収縮速度が増加している。つまり、最初はゆっくり収縮していき、気泡径が減少するにつれ、収縮が急激に進行する。これは気泡径が小さくなり、気泡内部の圧力がより高くなったことで、内部の気体の溶解が促進されるためである。pH=3の場合、約5秒で20μmの気泡は、2μmに収縮している。一方、pH=11では8秒かかっている。こうした傾向は、1%塩水中で測定した際も同様の結果となった。ただ、いずれのpHでも塩水の方が収縮により長い時間がかかっていた。気泡の収縮速度は界面活性

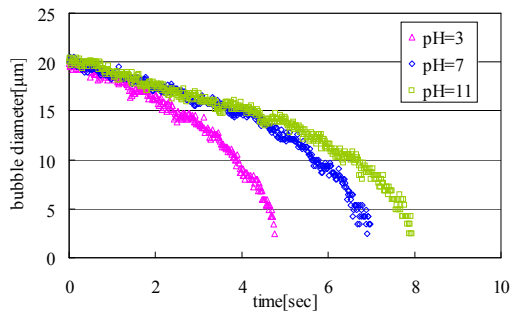


図5 気泡収縮割合(精製水中)

剤等による界面性状の影響を受ける。つまり、界面活性剤で気泡を被った場合、収縮挙動に違いが生じる。食塩水は界面活性剤として作用することから、収縮速度が遅くなる。こうした界面活性剤の効果を考慮しても、収縮していく際に延びる時間の割合が、pH=11の方がpH=7に比べ、より大きくなっていったことから、ゼータ電位の高い気泡では、気泡収縮がゆっくり起こることになる。

4.2 気泡表面電位が水溶液中のイオンに及ぼす影響

マイクロバブルの電気的特性が水溶液中のイオンに及ぼす影響を調べるために、複数のイオン交換膜で仕切られたセルを製作した。セルは、図6にあるように、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜が交互に配置されており、A、B、C、D、Eの5室で構成される。陽イオン交換膜は陽イオンのみを、陰イオン交換膜は陰イオンのみをそれぞれ通す。マイクロバブルをいれない状態で電圧をかけると、電解が進み、陽イオン交換膜はナトリウムイオンを通し、ナトリウムイオンは陽極側に移動するが陰イオン交換膜は通れない。塩化物イオンは陰イオン交換膜を通り、陰極側に移動するが、陽イオン交換膜は通れない。そのため、B、D室は食塩濃度が減少し導電率も減少する。反対にA、C、E室では上昇する。

図7にC室の電気伝導度の時間変化を示す。縦軸はマイクロバブルを入れたときの電気伝導度を、マイクロバブルなしのときの値で除した割合でありECと定義する。横軸は経過時間である。C室と陽イオン交換膜を隔てたB室にマイクロバブルを循環させた場合と、C室と陰イオン交換膜を隔てたD室にマイクロバブルを発生・循環させた場合のC室のECの時間変化を示す。B室にマイクロバブルを循環させた場合、C室のECの値は時間とともに減少し30分には96%まで下がった。それに対して、D室にマイクロバブルを循環させた場合、ECの値はマイクロバブルの有無にかかわらずあまり変化しなかった。これはマイナスに帯電した気泡が陽イオンを吸着し、そのためイオン交換膜を通るイオ

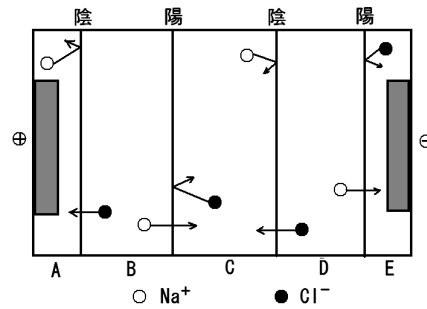


図6 イオン交換膜での測定セル概要図

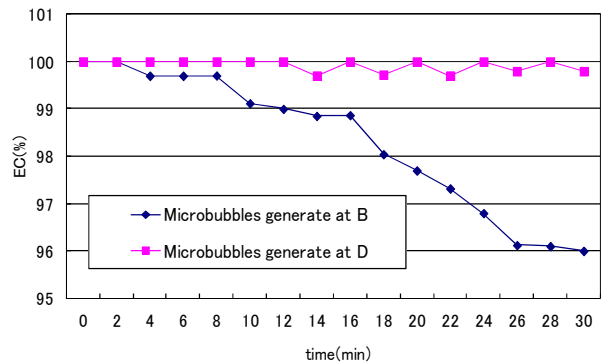


図6 C室での電気伝導度の変化

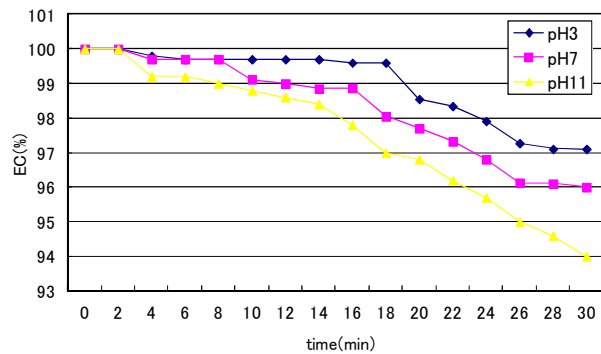


図7 各気泡表面電位でのC室の電気伝導度変化

ン量が減少したためである。陰イオンはほぼ値の変化がないことから、マイクロバブルは陽イオンを選択的に吸着しているといえる。

さらに、pH3、7、11において、同様にC室の電気伝導度を測定した。各条件でのECを図8に示す。いずれのpHでも、時間経過とともにECの値は減少する。つまりマイクロバブルの効果が高くなる。特に気泡電位が高くなるpH11の条件では94%までECの値が減少し、よりマイクロバブルが陽イオンを吸着していることがわかる。このようにpHが高くなり、気泡電位が高くなるほどマイクロバブルの陽イオン吸着効果は高くなる。

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 3 件）

- ① Yamamoto, K. and Hasegawa, H., Study on Shrinkage Behavior of Microbubbles, Proc. 8th International Conference on Multiphase Flow, 2013
- ② 長谷川裕晃, 大津里実, マイクロバブルによる逆浸透膜脱塩処理方法の向上, 日本機械学会論文集(B 編), 77, 2011, pp. 2049-2057.
- ③ Hasegawa, H. and Otsu, S., Experimental Study on Behavior of Microbubbles with Different ζ -potentials and Its Application to Seawater Desalination, 5th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, 2010.

〔学会発表〕（計 6 件）

- ① 山本啓介, 長谷川裕晃, マイクロバブルの電気的特性が収縮挙動に及ぼす影響, 日本機械学会東北学生会講演会, 2012.
- ② 山本啓介, 長谷川裕晃, マイクロバブルの収縮挙動, 日本混相流学会年会講演会, 2012.
- ③ 山本啓介, 長谷川裕晃, マイクロバブル収縮に及ぼすゼータ電位の影響, 日本機械学会流体工学部門講演会, 2012.
- ④ 二井理久郎, 長谷川裕晃, 杉山俊博, マイクロバブル人工泉の医療への応用, 2012.
- ⑤ 二井理久郎, 長谷川裕晃, 杉山俊博, マイクロバブル発生方法の違いが生理的有効性に及ぼす影響, 日本混相流学会年会講演会, 2011.
- ⑥ 大津里実, 長谷川裕晃, 微細気泡表面電位がRO海水淡水化技術に及ぼす影響の解明, 日本流体力学会年会講演会, 2010.

〔図書〕（計 1 件）

- ① 長谷川裕晃 (分担執筆), ケミカルエンジニアリング, 化学工業社, 2012

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.mech.akita-u.ac.jp/~hhasegaw>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長谷川 裕晃 (HASEGAWA HIROAKI)

秋田大学大学院工学資源学研究所・准教授

研究者番号：90344770