

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 17 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560907

研究課題名(和文)懸濁液への高周波超音波照射による粒子混合物の分離

研究課題名(英文) Separation of particles in suspensions with irradiating a high frequency ultrasound

研究代表者

二井 晋(Nii, Susumu)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90262865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：様々な粒子径をもつ粒子混合物の懸濁液に高周波超音波を照射して生成した霧の中に特定の粒子径を持つ粒子を取り込ませて分離する手法を開発した。回収された粒子は、粒子の種類によらず、特定の範囲の大きさを有している。2.4 MHzの超音波照射では、回収される粒子径範囲は90～320 nmであった。この分離を適用できる粒子濃度は約1500 ppmまでであった。試料への界面活性剤の添加により回収粒子径を小さくすることができた。試料懸濁液を脱気して溶存空気濃度を低下させると分離が失われ、溶存空気が分離の発現に不可欠なことが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Aqueous suspensions containing submicron particles were ultrasonically atomized for separating particles of a specific size. With the help of a fog involving fine liquid droplets with a narrow size distribution, particles in a limited size-range were successfully separated from suspensions. The separation was characterized by analyzing the size and the concentration of collected particles. Irradiation of 2.4 MHz ultrasound to sample suspensions allowed the separation of particles of specific size from 90 to 320 nm without regarding the type of material. Successful separation was attained at a particle concentration as high as 1500 ppm. Addition of a small amount of surfactant, PONPE20 to SiO<sub>2</sub> suspensions resulted in the separation of smaller particles. Degassing of the sample suspension resulted in eliminating the separation performance. Dissolved air in suspensions plays an important role in this separation.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：異相分離 超音波 粒子分離

### 1. 研究開始当初の背景

シリコンウェハの切削加工では、超高純度Siと切削工具由来のSiC粒子の懸濁液が排出されている。またガラスや半導体用SiO<sub>2</sub>の超精密研磨では研磨剤としてレアメタルであるCeを含む粒子懸濁液が廃棄され、混合粒子懸濁液から超高純度SiやCeなどの高価値物質を簡単かつ高効率に分離回収する手法の開発が強く求められている。

超音波霧化では径が小さく分布幅の狭い液滴が生成され、滴径を周波数や表面張力の変化により制御できる特徴がある。そこで、混合粒子懸濁液を超音波霧化して液滴径をナノからマイクロメートルサイズまで自在に制御すれば、液滴中に標的とする粒子取り込ませて分離できると考えた。

我々は一方で、エマルション(油滴懸濁水)への高周波超音波の照射により油滴の凝集を促進させることに成功(Kikumotoら, Ultrason. Sonochem., 16, 145-149(2003))し、超音波照射下では粒子が音響特性に対応して放射力により凝集することを明らかにした。この結果は、霧化と同様の高周波条件においても液中で粒子凝集が生じる可能性を示し、異種粒子の混合粒子懸濁液の超音波霧化において、目的粒子もしくは夾雑粒子を選択的に凝集できれば高度分離できることが期待された。

### 2. 研究の目的

混合粒子懸濁液から標的粒子を高い選択性で取り出すために、懸濁液への高周波超音波による微細かつ径の分布幅が狭い液滴の生成と液中での粒子凝集の2つの作用を組み合わせる方法について、可能性の検討、種々条件下での粒子分離特性の調査、分離粒子径の制御とともに分離機構の解明を目的とする。さらに、これらの検討を通じて超音波による霧化と凝集を協奏させた粒子分離という新概念の学術基盤の確立をねらいとする。

本研究で取り組んだ項目を以下にまとめ、それぞれについて記述する。

- (1)水中懸濁粒子の分離特性
- (2)回収粒子径の制御

### (3)粒子回収と分離メカニズムの解明

### 3. 研究の方法

(1) 固体粒子試料として径が3μm以下の幅広い粒子径を有するSiO<sub>2</sub>およびベントナイトおよび、粒子径のそろった試料として、公称70, 100, 300nmの各SiO<sub>2</sub>粒子懸濁液および公称50, 100, 300nmのポリスチレンラテックスを用いた。粒子組成が既知の試料を調製するため、2種類の公称径を持つ粒子を所定の条件で脱イオン水中に懸濁させた。

超音波霧化による粒子分離は、図1に示す霧化カラム内で303Kで恒温とした粒子分散液試料50cm<sup>3</sup>に所定の振動数、主に2.4MHz(1.6MHzもしくは500kHzでも試験)の超音波を照射して霧化を行った。粒子を含む霧のキャリアーガスとしてN<sub>2</sub>を0.5L/minで流通し、粒子回収ユニットで粒子を捕集した。操作前後の試料及び、回収部で霧を暴露したガラス板のSEM観察もしくは回収液を粒子径測定装置(NanoSight LM10)で測定することで、それぞれの液に含まれる粒子の粒子径分布を求めた。

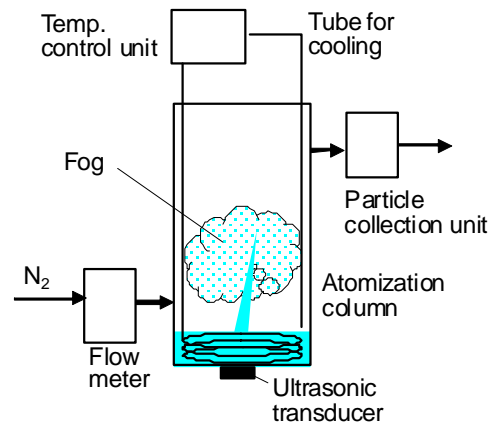


図1 実験装置概略図

(2)分離粒子径を制御するため、超音波周波数と表面張力の2つの因子をそれぞれ変化させた。周波数として2.4MHz, 1.6MHz, 500kHzを選択した。表面張力を変化させるために界面活性剤を添加し、添加による分散粒子の凝集が生じないように陽イオン性および非イオン性の界面活性剤を選択した。

(3)霧に含まれる粒子の回収法として、インピンジャ法と冷却法を検討した。前者は容器内の水に霧を含むキャリアーガスをバブリングさせる手法で、簡便であるが回収粒子数が小さく希釈される。後者は冷却により、霧とともに粒子をトラップする手法で、粒子の希釈が避けられ、回収粒子個数も多い。これら2つの手法での粒子回収特性を比較し、回収粒子の簡便な測定法と、実用的な観点からそれぞれの目的で有効な回収方法について検討する。

また、分離メカニズムの考察のために、生成した液滴径の測定と、試料懸濁液中の溶存空気量を変化させて超音波照射によるキャビテーションの影響を調査した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 水中懸濁粒子の分離特性

予備検討として、幅広い粒子径を持つSiO<sub>2</sub>およびベントナイト粒子の懸濁水の霧化を行い、照射前試料および粒子を含む霧を暴露したガラス板のSEM観察から、特定の粒子径以下の粒子が霧に含まれることを明らかにして詳細を論文(Suzukiら, J. Chem. Eng. Jpn, 45, 114-118(2012)で公表した。この結果により本研究で提案する手法による粒子分離の可能性が実証された。分離粒子径についての詳細検討を行うため、試料として粒子径組成が既知の粒子懸濁液を用いるとともに、粒子径測定法として、高い分解能が得られる粒子ブラウン運動の軌跡解析法(LM10, Nanosight)を適用して粒子分離実験を行った。

図2に2.4 MHzの超音波を用いた場合に典型的な分離前と回収粒子径の測定結果を

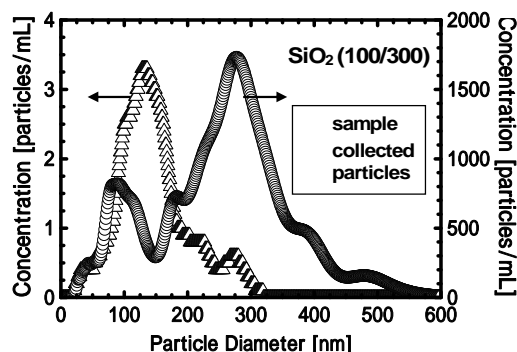


図2 SiO<sub>2</sub>粒子混合物(100 /300)試料の粒子濃度と回収粒子濃度

示す。試料は100 nmと300 nmのSiO<sub>2</sub>粒子の混合物(以下 SiO<sub>2</sub>(100/300)と表記)で、回収粒子は主に100 nmであった。

重要な成果として、図3に70 nmと100 nmのSiO<sub>2</sub>粒子の混合物を試料として霧化を行って回収した粒子径と濃度を示す。この場合に回収された粒子は主に100 nmもしくはそれ以上の径の粒子であり、試料中の小さい粒子である70 nmの粒子は回収されなかった。同様の傾向は、ポリスチレンラテックスの50 nmと100 nm粒子混合物を試料として用いた場合も観察され、SiO<sub>2</sub>と密度や表面物性の大きく異なる粒子懸濁液でも同様の分離特性が得られた。SiO<sub>2</sub>粒子の場合に霧中に取り込まれる粒子径は90~320 nmの範囲であった。

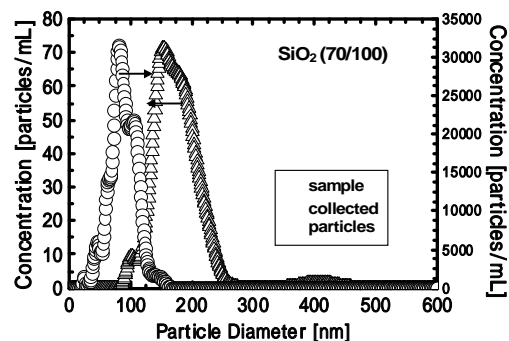


図3 SiO<sub>2</sub>粒子混合物(70 /100)試料の粒子濃度と回収粒子濃度

試料懸濁液中の粒子濃度と回収粒子径の関係を図4に示す。従来の粒子分離法、特に膜分離においては、適用粒子濃度が100 ppm以下の場合が多く、粒子濃度を大きくできないことが問題であった。本手法では膜のような粒子移動に対する物理障壁がないため、適用できる粒子濃度を広くとれる。

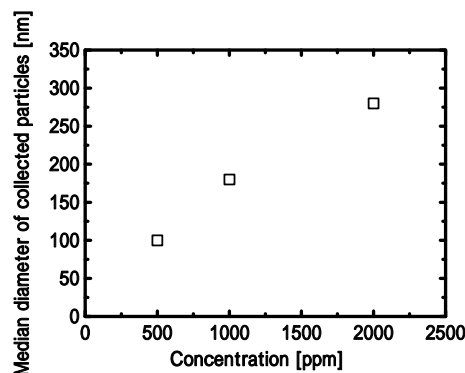


図4 回収粒子メジアン径と試料中粒子濃度の関係

この結果より、1000～1500 ppm の高い粒子濃度でも十分に高い分離性能が得られることがわかる。

## (2) 回収粒子径の制御

超音波周波数を 2.4 MHz と 1.6 MHz とし、 $\text{SiO}_2$  粒子(100/300)の霧化分離を行ったところ、回収粒子径は 2.4 MHz の方が 1.6 MHz の場合よりもわずかに小さくなり、超音波霧化により生成する液滴径と周波数の関係を示した Lang の式の傾向と一致した。ただし、この式から得られる液滴径は回収粒子径よりもかなり大きい。周波数が 500 kHz の場合には分離が発現しなかった。1.6 MHz 以上の周波数では、周波数が高くなるとともに回収粒子径は低下する傾向であるが、利用できる振動子が制限されるため、実用的な観点では周波数による回収粒子径の制御は難しい。

試料の表面張力を変化させることで回収粒子径の制御をねらい、界面活性剤として非イオン性の PONPE20 を添加して  $\text{SiO}_2$  粒子(100 /300)の霧化分離を行った。結果を図 5 に示す。

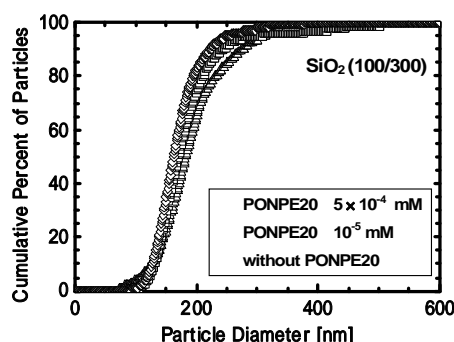


図 5 PONPE 添加による  $\text{SiO}_2$  粒子混合物試料(100/300)からの回収粒子径への影響

回収粒子径分布は微量の PONPE20 の添加により変化し、濃度の増加とともに小さい粒子が回収された。界面活性剤の種類をイオン性の SDS とした場合でも、添加濃度による粒子径変化の傾向は同じであったが、PONPE20 では SDS よりも小さい添加濃度で粒子径を低下させることができた。界面活性剤水溶液の超音波霧化における液滴径の測定により、活性剤の添加は生成液滴を小

さくすることがわかった。超音波周波数の場合と同様に、測定された液滴径は回収粒子径よりもかなり大きく、径の値は対応しないが傾向は一致した。これより、回収粒子径を小さくするには、液滴径を小さくする条件が有効であることがわかった。

## (3) 粒子回収と分離メカニズムの解明

超音波霧化による粒子分離手法を確立するには、粒子回収が重要な課題である。本研究では目的に応じて 2 種類の粒子回収法を検討した。回収粒子径の評価において、簡便な粒子回収法であるインピンジャ法を用い、実用的に重要な高い粒子回収率を得るために、液体窒素によるコールドトラップ法を用いた。前者は後者に比べて回収粒子数が少なく、また回収粒子が水により希釈されることから、2 つの回収法での得られた粒子径分布を比較し、簡便なインピンジャ法での粒子評価の妥当性を検証した。2 つの手法で得られた回収粒子径分布を図 6 に示す。

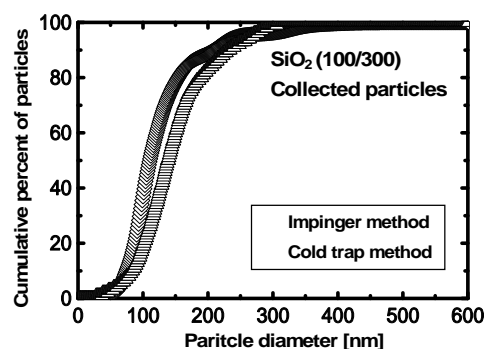


図 6 回収粒子径分布に及ぼす回収法の影響

インピンジャ法では冷却法に比べてわずかに小さいメジアン径を与えるが、2 つの手法での粒子径分布の差は小さく、インピンジャ法による評価が妥当であると判断した。冷却法での回収率について、霧化された懸濁液の回収率として 78 %を達成したが、粒子の回収率については、霧化粒子数を特定できなかったために決定できなかった。冷却法で得られた粒子濃度はインピンジャー法に比べて著しく高く、試料の懸濁液中の粒子濃度の 40%に相当した。回収された霧は液滴と蒸気の混合物であり、

この条件で生成された霧中に占める液滴の割合は 70～90%であることがわかっている。試料懸濁液に含まれる粒子の一部が選択的に取り出されて蒸気により希釈されたと考えると、回収粒子濃度が試料の 40%となることは、ほぼ定量的な粒子回収がなされたと考えられる。

超音波霧化による粒子分離メカニズムを調べるため、液中への超音波照射によるキャビテーションを抑えた条件、すなわち試料懸濁液の脱気により溶存空気濃度を未脱気の 10 %まで低下させた場合の SiO<sub>2</sub> 粒子 (100/300) の分離特性を調べた。結果を図 7 に示す。脱気なしの場合の結果である図 2 と比較すると、試料の脱気は明らかに分離特性を変え、脱気した場合には回収粒子径の分布は試料懸濁液のものとほぼ同じとなり、粒子分離性能が失われた。この結果は、径の小さい粒子が霧に取り込まれる際に、液中での気泡生成が関与している可能性を強く示唆している。気泡生成がどのように粒子分離に関わるか、に関してはさらなる解明が求められる。

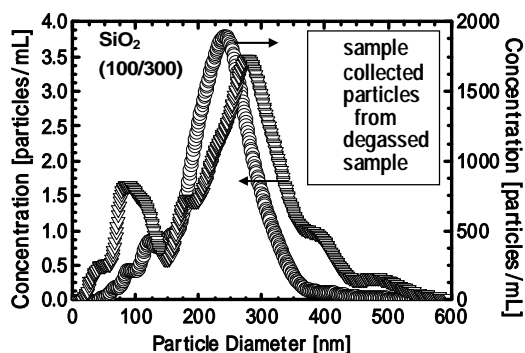


図 7 試料懸濁液の脱気による粒子分離特性の変化

以上より、粒子懸濁液の超音波霧化によって霧に特定の粒子径範囲を持つ粒子を取り込ませて回収できることを明らかとした。2.4 MHz の超音波照射により回収される粒子径は 90～320 nm の範囲であり、粒子の種類には強く依存せず、分離は粒子径に強く影響されることがわかった。粒子濃度が 1000～1500 ppm の高い値でも高い分離性能が得られた。回収粒子径は、超音波周波数と界面活性剤の添加により変化させ

ることができた。粒子分離メカニズムに関して、分離の発現には、液中での溶存空気が必要で、超音波照射による液中での気泡生成が強く関与することを明らかにした。さらに、液体窒素による粒子回収の結果から、霧の冷却によりほぼ定量的な粒子回収が可能であることがわかった。

## 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)

Susumu Nii and Naoyoshi Oka, Size-selective separation of submicron particles in suspensions with ultrasonic atomization, *Ultrasonics Sonochemistry*, 査読有、in printing

二井晋、分離技術への高周波超音波の応用、査読なし、*ケミカルエンジニアリング*、Vol. 58, No. 4, 249-253(2013)

[学会発表](計 8 件)

Susumu Nii, Ultrasonic Atomization-A Potential Key for Innovative Separation Technology, 1st Meeting of the Asia-Oceania Sonochemical Society, July 11, 2013, Melbourne(Australia)

岡直良、二井晋、微粒子懸濁液の超音波霧化による粒子分画、化学工学会第 45 回秋季大会、2013 年 9 月 16 日、岡山大学(岡山県岡山市)

二井晋、岡直良、サブミクロン粒子懸濁液の超音波霧化による粒子分画、第 22 回ソノケミストリー討論会、2013 年 10 月 25 日、信州大学(長野県松本市)

岡直良、二井晋、超音波霧化によるサブミクロン粒子の分画、化学工学会第 79 年会、2014 年 3 月 18 日、岐阜大学(岐阜県岐阜市)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

二井 晋 (NII SUSUMU)

名古屋大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：9 0 2 6 2 8 6 5

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし