

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24560943

研究課題名(和文)電場の効果を強化した高速解乳用マイクロリアクターの研究開発

研究課題名(英文) Development of a Micro Reactor for Continuous Flow Demulsification of an Emulsion by an Alternating Electric Field

研究代表者

武藤 明德 (Muto, Akinori)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00174243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではエマルジョンへの電場の効果が強化できるマイクロリアクターを開発し、交流電場印加法により連続操作可能な迅速解乳化が可能な化学プロセスデバイスの開発を試みた。

その結果として以下の知見を得た。交流電場では解乳化した油相中の残留水分率は1%未満であり、直流電場に比べて良好な結果を得た。電解強度は、液滴の誘電分極によるクーロン力、交流周波は液滴同士の物理的な衝突を促進させると考えられる。電解質を添加したエマルジョンも容易に電場印加法を用いることで、電解質を添加しないものと比較して解乳化率は高かった。液滴の誘電分極の効果が高くなり、液滴同士の合一が促進されたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Emulsions are often generated as unwanted byproducts from the treatment of oil and aqueous solutions. In this study, we investigated the demulsification by the application of an alternating current (AC) electric field. A fluorocarbon tube of 1 mm diameter was used for the emulsion flow. The emulsion was smoothly separated into clear water and the organic solvent. Ethylbenzene, toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, cyclohexane, and n-hexane were employed as organic solvents. Sorbitan monooleate (Span80) was used as a surfactant. The following conclusions could be made from the study: (1) the square waveform alternating electric field was more effective than the sine waveform; (2) in all organic solvents, the demulsification rate varied significantly with changes in the oil phase volume fraction; (3) a greater relative permittivity promoted demulsification; (4) demulsification rates varied with the ionic strength of the aqueous phase.

研究分野：化学工学

キーワード：交流電場 周波数 電解質 誘電率 界面活性剤 W/O型エマルジョン 溶媒

1. 研究開始当初の背景

油水懸濁液(エマルジョン)は、ますます活発になる鉱工業活動の副生成物として大量に発生している。しかし、その処理は難しく、特に界面活性剤が混合している場合は適切な処理方法がなく、大半が加熱もしくは燃焼で処理されている。また、洗剤、食料、化粧品・医薬品の製造工程で排出される機能性廃エマルジョンの安定な上に種々の無機試薬を含有するため、さらに処理が困難になっている。これらの大量に発生する廃棄エマルジョンは河川や海洋に放出すると、環境汚染をひきおこす。そのため国際条約として廃エマルジョンに自然界への放出が規制する趨勢にあり、簡便かつ安価で適切な方法でエマルジョンを処理する方法の確立が急務な課題として浮上してきている。

従来においては、表1に示すように化学薬品の添加、遠心分離法、加熱法、電場を使う方法が使われている。しかし、それぞれに解決すべき課題が多く、個々の特徴のあるエマルジョンに適用することはほとんどできない。例えば、遠心分離により油分と水分とを分離した場合、油分と水溶性クーラント(水分)との比重差が小さいため、完全に分離できず、泥油の大部分が残存する。また、遠心分離機のメンテナンスの煩雑さ、運転時の騒音の問題がある。

また、加熱による解乳化法は、臭気の発生、加熱のための費用が高価であるなど実用化のために解決すべき課題が多い。

外部から高電場の印加がエマルジョンの解乳化が有効であることが報告され(Kataokaら、Separation Sci. Technol., 1990)、その後物理化学的な解析も行われ機構も徐々に明らかに始めている(Ichikawaら、Colloid Surface A: Physic. Eng., Aspects, 2004)。しかし、この方法は高電圧が必要で装置も大きくなり、操作の安全において問題が実用化するには課題が多い。

表1 従来の解乳化法と本提案の比較

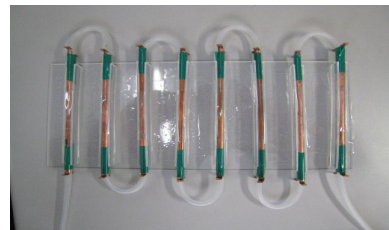
従来法	化学薬品の添加	副産物、コスト面が課題
	遠心分離法	騒音、連続操作が課題
	加熱法	悪臭、燃料が課題
	電場	高圧装置が課題
本提案	マイクロリアクターによる交流電場印加法	小型電圧装置で連続操作可能で加熱を必要とせず、副産物の発生がない。(微小空間での電場強化が解乳化を促進する。)

この電場印加法の課題を解決し、さらに操作効率の向上のため、申請者らはマイクロ空間における電場照射について着目した。マイクロ空間では距離が通用の反応器に比べはるかに小さいので、外部から印加する電圧が数ボルトレベルの小さな電圧でも、その電位勾配は極めて大きくなる。そこで申請者らは、これまで研究を続けてきたマイクロ流路内

に油水二相液体を制御して流すマイクロリアクターの設計経験(Chem. Eng. J.(2001), J. Robotics and Mechatronics(2009), 電気学会論文誌 E(2007), 電気学会論文誌 E, Vol.125, No.12, pp.467-472(2005), 化学工学論文集, Vol.30, No.2, pp.159-163(2004))が、解乳化のためのマイクロリアクターの開発のために役立つのではないかと考えた。

そこで、菜種油(80 vol%)と水(20 vol%)からなるエマルジョンに対して、非接触で電場印加が可能な流通式のマイクロリアクターを試作し(図1)、約28秒の空間時間の実験を行なったところ、図2に示すように電界強度と交流周波数が解乳化率に影響を与えることがわかった。特に周波数が迅速な解乳化プロセスに効果があることが明らかになった。

本研究ではエマルジョンへの電場の効果が強化できるマイクロリアクターを開発し交流電場印加法により、副産物がまったく発生せず加温の必要もない連続操作可能な迅速解乳化が可能な化学プロセスデバイスの開発を申請した。



実験装置(上から見た図)



実験装置(横から見た図)

図1 試作したマイクロリアクター

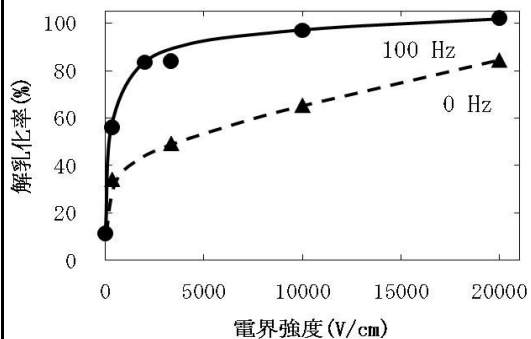


図2 解乳化率におよぼす電界強度と交流周波数の影響

2. 研究の目的

予備実験で目処をつけた電場の効果を強化した高速解乳用マイクロリアクターの開発するため、次の点を明らかにすることを目的として研究を進めることにした。

【平成 24 年度】

(1) エマルジョンの分離に適するリアクターの開発を行なう。電圧を印加する反応管の断面形状(円形、矩形)、直径(0.5~3 mm)、材質(石英ガラス、テフロン、ステンレスなど)、また電圧の印加の周波数(0~10000 Hz)、電圧(0~6000V)を変えてその効果を明らかにする。

(2) どのようなエマルジョンが分離しやすいのか、油相(粘度、密度、誘電率)および水相(塩の濃度、pH、界面活性剤)の異なる溶液からエマルジョンを調製し、その解乳化に対する効果を明確にする。

【平成 25 年度以降】

初年度の結果に基づき、

(3) エマルジョンの破壊機構を解明する。

(4) 機械切削時に発生する処理の困難な廃クーラント(エマルジョン)への適用試み、最適で実用可能なマイクロリアクターの開発を行なう。

3. 研究の方法

本研究で使用した電場印加装置の内部及び外部構造を図 3 に示す。電場印加装置の内部に 2 枚のスペーサー A、B を用いて流路空間を確保し、ここにフッ素ゴムチューブ(内径 1 mm、外径 3 mm)を通し、その上下を銅極板で挟んだ。銅板間に収納できるフッ素ゴムチューブの長さは 760 mm である。

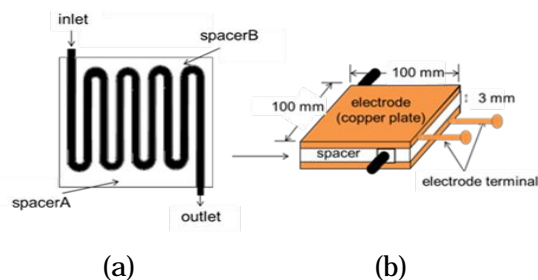


図 3 解乳化装置の概略図；(a)内部構造および (b)外観

実験装置の概略図を図 4 に示す。高電圧発生装置、ファンクションジェネレータを用いて電場印加装置に与える電場強度、周波数および波形を制御し印加することで、シリンジか

ら連続的に流れるエマルジョン液に電場を印加した。

調製したエマルジョンを、シリンジポンプを用いて電場印加装置に供給した。電場印加部を経て流出した液をメスシリンダーで回収し、解乳化の評価を行った。

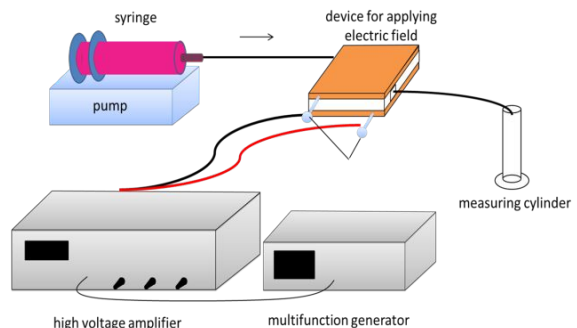


図 4 エマルジョンの解乳化実験の概要

解乳化率 E は式(1)により算出した。

$$E = (V/V_0) \times 100 \quad (1)$$

E...解乳化率 [vol/vol%]

V...解乳化して分離したトルエン体積[ml]

V₀...エマルジョン中のトルエン全体積[ml]

解乳化した油相と水相には相互に微細な液滴が存在し界面が不明確なため解乳率が正確に測定できなかった。そこで、回収液を 60 で湯せんし水相、エマルジョン相、油相の界面を明確にした後、解乳化率を求めた。なお、湯せんによる解乳化の進行はなかった。

4. 研究成果

(1) 印加する周波数がエマルジョンの解乳化に及ぼす影響

体積比が水：トルエン = 1：1 のエマルジョン液を用いて電界強度 10000 V/cm、流量 60 mL/h(滞留時間 62 s)の条件で周波数が解乳化率、残留水分分率に及ぼす影響についてまとめた結果を図 5 に示す。残留水分分率は直流電場の条件では 31.2%、交流電場の条件では周波数 20 Hz 以上で 1%未満となった。この結果から、交流電場条件下では解乳化は良好に行われたことがわかる。交流電場条件下では電場の反転により液滴の振動が生じ、直流電場条件に比べ、液滴の物理的衝突が頻繁に起こり、解乳化が促進されたと考えられる。

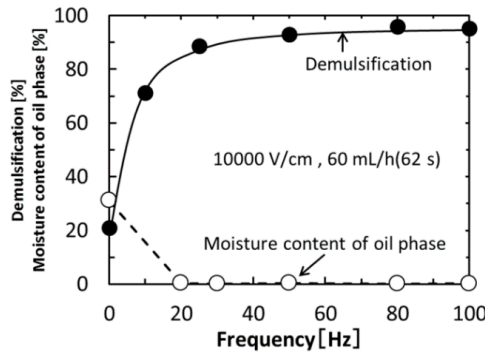


図5 電場の周波数が解乳化に及ぼす影響

次に、同条件で調製したエマルジョンを用い、電界強度、周波数及び電場印加時間を変化させた際に解乳化に与える影響をまとめた結果を図6に示す。電界強度、周波数は高い程解乳化に効果があり、電場印加時間を増加することで解乳化は促進された。電界強度はエマルジョン中に浮遊する液滴内の誘電分極を促進させ液滴間の双極子モーメントを発生させる。その結果、液滴同士に働くクーロン力が大きくなり、衝突・合一が促進されたと考えられる。また、エマルジョンに電場を印加する時間を上昇させることで、液滴同士の合一・成長がより促進されたと考えられる。一方で、低電場条件で高周波数に設定した場合には、解乳化率は減少した。これは、成長した液滴が振動を起こす際に、形状を維持することが困難となり、微細な液滴へと再分散されたためだと考えられる。

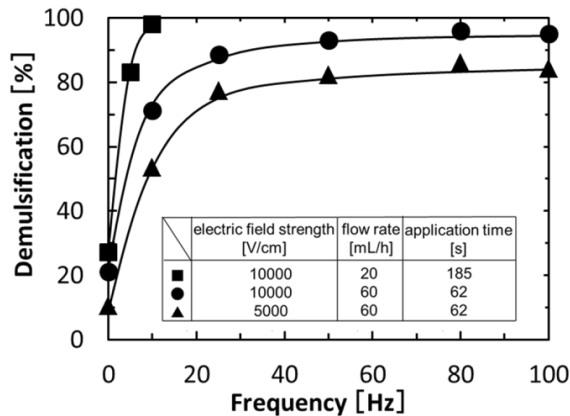


図6 電場の周波数、強度および照射時間が解乳化に及ぼす影響

(2) 電解質の添加が解乳化に及ぼす影響

水相にはイオンが溶存することも想定されること、またイオンの電荷が解乳化にどのように影響を及ぼすかを明らかにするため、図7に水相に(a) KCl、(b) CaCl₂および(c) LaCl₃を種々の濃度で溶解させ、体積比が水：トルエン=1：1で調製したエマルジョンについて、周波数 100 Hz、流量 60 mL/h(電場印加時間 62 s)の条件で電界強度が解乳化に及ぼす影響についてまとめた。水相に電解

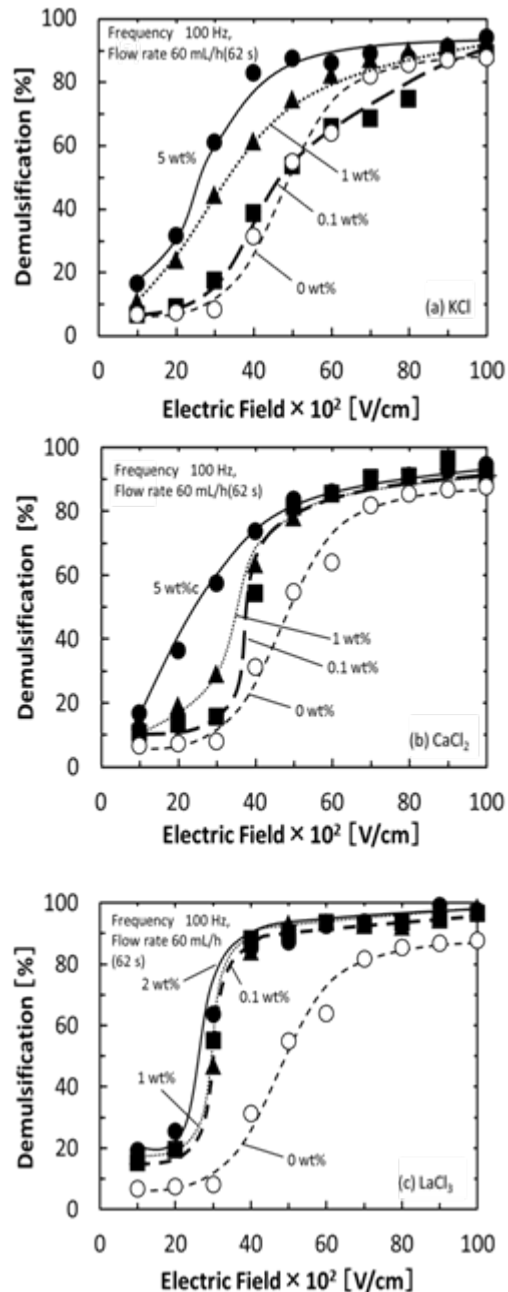


図7 水相に溶存する電解質の解乳化に及ぼす影響

質を添加することで解乳化が促進された。また、ある濃度以上の濃度では、その効果に限界があることも明らかになった。これらの挙動は、塩の種類により異なった。そこで電解質のイオン強度を算出し、これをパラメータとして実験結果をまとめた結果を図8に示す。添加した電解質の価数が高ければ、電界強度 1000 ~ 5000 V/cm の範囲で解乳化率は大きく上昇した。この結果を次のように考察する。電解質を添加したエマルジョンは液中に含まれるイオン数が増加する。電場を印加することでエマルジョン液中に浮遊する液滴内の誘電分極が発生するが、電解質の価数が高く、高濃度である程、その影響は上昇し、双極子モーメントは増大する。その結果、

液滴同士の合一効果が上昇し解乳化が促進されたと考えられる。以上より、電場印加法は、以上から、イオン強度は解乳化に影響しており、また電界強度を高く設定することによって解乳化へ与える効果はさらに上昇することがわかった。

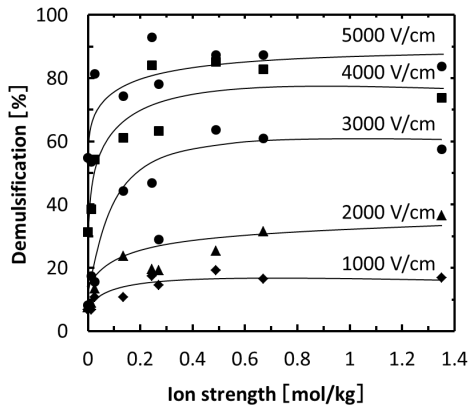


図 8 水相のイオン強度および電場強度が解乳化率に及ぼす影響

トルエン以外の溶媒についても、溶媒の種類が解乳化に及ぼす影響を調べた。p-xylene, m-xylene, ethylbenzene は油相体積分率 16.7-20.0 %の間で解乳化率が急激に上昇した。また、o-xylene, cyclohexane は 25.0-30.0 %、toluene, n-hexane は 30.0-33.3 % で解乳化率が急激に上昇した。解乳化率が 50%となる油相の体積分率を代表体積分率 X_{50} とし式(2)のように定義した。

$$X_{50} = X_n + \frac{50 - E_n}{(E_{n+1} - E_n) / (X_{n+1} - X_n)} \quad (2)$$

X_{50} : 代表体積分率 [vol%]、 X_n : E_n 50 [%] を満たす油相体積分率 [vol%]、 X_{n+1} : $E_{n+1} > 50$ [%] を満たす油相体積分率 [vol%] 解乳化が起こりやすい系では X_{50} の値が小さくなる。油相の比誘電率と X_{50} の関係を図 9 に示す。n-hexane, cyclohexane, p-xylene, m-xylene および ethylbenzene において、比誘電率が大きくなるにつれ X_{50} が直線的に小さくなった。また、toluene および o-xylene は比誘電率に対して X_{50} が大きく、解乳化が起こりにくいことがわかった。

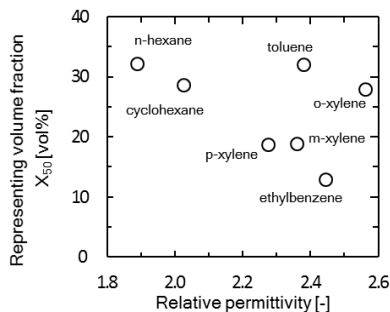


図 9 比誘電率と代表体積分率の関係

また、これらの各種溶媒の場合も水相に塩を添加するとすべての系において解乳化が促進されることがわかった。しかし、系により解乳化が起こるイオン強度には違いが生じた。このことから、イオン強度とは異なる因子も解乳化に影響を及ぼしていることが示唆される。

(3) 交流電場による解乳化のメカニズム

以上の実験結果から交流電場によるエマルジョンの解乳化のメカニズムについて検討した。操作条件及び電解質が及ぼす解乳化への影響を表 2 にまとめた。これらの結果から検討した解乳化の概念を図 10 に記す。電界強度は液滴の誘電分極を促進し、液滴間のクーロン力を増大させる。周波数は急激な電場の反転により、液滴の振動を引き起こす。その結果、液滴同士の衝突頻度が上昇し解乳化が促進されたと考えられる。一方で、高周波は成長した液滴の過剰な振動により分散・乳化の進行が促進されるので、液に応じた最適周波数の探索が必要である。電界強度と周波数が引き起こす解乳化機構に要する時間は、低流量に設定し電場印加時間を確保することで解乳化が促進される。エマルジョンに電解質を添加することによって溶液中のイオン数は増加し、液滴の誘電分極の効果が上昇する。また、添加する電解質の価数が高く、高濃度である程、その効果は上昇し解乳化が促進されたと考えられる。

表 2 解乳化条件とその効果

条件	効果
電場の強度	液滴内の誘電分極
周波数	液滴同士の物理的衝突
印加時間	解乳化時間の確保
水相中の電解質	液滴内のイオン数増加

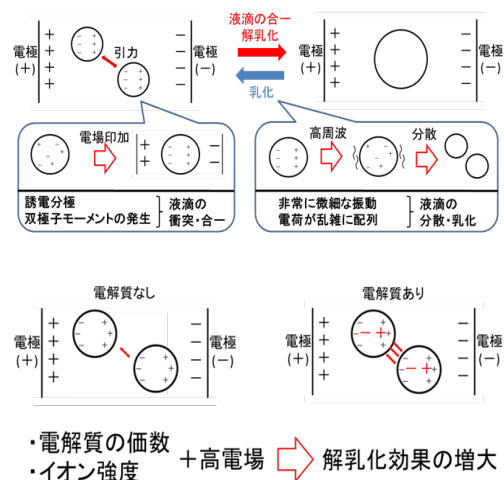


図 10 解乳化のメカニズム

(4) まとめ

交流電場では解乳化した油相中の残留水

分分率は1%未満であり、直流電場に比べて良好な結果が得られた。

電解強度は液滴の誘電分極によるクーロン力、交流周波は液滴同士の物理的な衝突、電場印加時間は液滴が成長する時間に影響を及ぼすと考えられる。また、高周波条件では液滴が形状を保持できずに分散される。

電解質を添加した安定性の高いとされるエマルジョンも容易に、電場印加法を用いることで電解質を添加しないものと比較して解乳化率は高かった。液滴の誘電分極の効果が高くなり、液滴同士の合一が促進されたと考えられる。

(5)今後の展望

本研究では研究開発した高速解乳用マイクロリアクターは微小空間内の溶液セグメントを制御した溶液プロセスに強力電場を印加することにより「反応の場」を特異にするプロセスインテンシティ(PI)の一例として考えられる。また、解乳化するエマルジョンの構造、界面活性剤の種類の影響など研究対象はまだ多岐にわたっている。これらの研究課題を明らかにし、さらに廃エマルジョンの処理技術にとどまることなく、さらに油水界面化学の学術的発展に寄与するものである。その波及効果は広い用途および学問領域の拡大においてきわめて大きい。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

(1) A Muto, T Matsumoto, H Tokumoto, Continuous Flow Demulsification of a Water-in-Toluene Emulsion by an Alternating Electric Field, Separation and Purification Technology, 156(2), 175-182 (2015), 査読有, DOI; 10.1016/j.seppur.2015.09.071

(2) 武藤明德, SPAN80 を安定剤とするエマルジョンの電場印加法による解乳化, 日本食品工学会誌, 16(2), 177-180(2015), 査読有, DOI; org/10.11301/jsfe.16.177

〔学会発表〕(計7件)

(1) 松本朋之, 徳本勇人, 武藤明德, マイクロ流路に発生させた高電場によるトルエン水系エマルジョンの解乳化, 化学工学会第45回秋季大会, 講演要旨集, E303, 2013年9月18日, 岡山大学(岡山市北区)

(2) A. Muto, T. Matsumoto and H. Tokumoto Continuous demulsification of water - toluene emulsion Using electric field in a mm-order diameter tube, 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), HP-18, 2014年10月31日, 奈良県新公会堂(奈良市)

(3) 武藤明德, 松本朋之, 平口悠一, 徳本勇人, マイクロ流路中のエマルジョンの電場印加による解乳化におよぼす有機相の種類な

らびに水相中の電解質の影響, 化学工学会第80年会, 講演要旨集, C217, 2015年3月20日, 工学院大学(東京都港区)

(4) 武藤明德, SPAN80 を安定剤とするエマルジョンの電場印加法による解乳化, 食品新技術研究会 第17回例会「解乳化について~ 乳化・解乳化の基礎と先端技術」(招待講演), 2015年4月17日, 東京海洋大学(東京都港区)

(5) 武藤明德, 有機合成反応の周辺操作へのマイクロリアクターの応用, 2015年度第1回年度全体会議および講演会(招待講演), 2015年4月20日, 京都大学(京都市西区)

(6) 衣川康一郎, 武藤明德, 徳本勇人, O/W型エマルジョンの電場印加法による解乳化, 第18回化学工学会学生発表会 講演要旨集, L09, 2016年3月5日, 福岡大学(福岡市城南区)

(7) 武藤明德, 安定なエマルジョンを連続・迅速・低コストで解乳化する装置の開発, イノベーション・ジャパン 2015, 2015年8月, 東京ビッグサイト(東京都江東区)

〔産業財産権〕

出願状況(計3件)

(1)名称: 解乳化装置および解乳化方法

発明者: 武藤明德

権利者: 大阪府立大学

種類: 特許権

番号: 特願2016-040330

出願年月日: 平成28年3月4日

国内外の別: 国内

(2)名称: 懸濁液から粉末油脂を分離する方法

発明者: 武藤明德

権利者: 大阪府立大学

種類: 特許権

番号: 特願2015-137755

出願年月日: 平成27年7月9日

国内外の別: 国内

(3)名称: 解乳化装置および解乳化方法

発明者: 武藤明德

権利者: 大阪府立大学

種類: 特許権

番号: 特願2013-19458

出願年月日: 平成25年2月4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 なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

武藤 明德 (AKINORI MUTO)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号: 00174243

(2)研究分担者

徳本 勇人 (HAYATO TOKUMOTO)

大阪府立大学・工学研究科・講師

研究者番号: 70405348