

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420799

研究課題名(和文) 界面科学に基づくナノ・マイクロスケール空間の圧力損失モデル

研究課題名(英文) Characterization of pressure drop at micro and nano space by electrokinetic phenomena

研究代表者

中村 一穂 (Nakamura, Kazuho)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30323934

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：数ミクロンから数ナノメートルの間隙を液体が透過する際に生じる圧力損失に関して、界面化学に基づく新しい空間間隙、表面電荷密度の評価方法の開発を行った。圧力損失場として球形PMMA粒子、JIS粉体(関東ローム、重炭酸カルシウム)、難溶性無機結晶(PbSO<sub>4</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>)の粒子が形成するケーキ層を対象とした。評価された粒子間間隙は、既往方法と相関が得られ、その有用性が明らかになった。表面電荷密度は粒子の種類に依存し、その絶対値はおよそ0.05-0.02C/m<sup>2</sup>程度の値を示すことが明らかになった。これらの結果より、粒子間間隙のリアルタイム評価法につながる基礎的な知見を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The pressure drop arisen when liquid permeate thorough very narrow space was studied from view point of electrokinetic phenomena. The streaming potential method was employed as electrokinetic phenomena. A novel characterization method of surface charge density and size of the narrow space, i.e. the gap between particles in cake layer, were developed with the streaming potential method. As a pressure drop field the cake layer made by particles of PMMA sphere, JIS powder (Kanto loam, Calcium bicarbonate), slightly soluble salt crystal (PbSO<sub>4</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>) were used. The gap between particles determined by the developed method showed reasonable value with the conventional methods, which showed the usefulness of this method. The surface charge density of the cake layer depended on materials used and ranged from 0.05 to 0.02C/m<sup>2</sup>. These results showed the basic fundamental for developing the real time monitoring of the gap during filtration processes.

研究分野：化学工学

キーワード：ケーキ層 圧力損失 流動電位 粒子間間隙 表面電荷密度

### 1. 研究開始当初の背景

膜分離を始めとする各種固液分離プロセスは、微細な空隙に液体を透過させるサイズ差分離を主な分離機能とし、環境保全や医薬・食品・ファインケミカルの生産など社会・産業を支える不可欠な分離技術として広く普及している。この普及に伴い消費されるエネルギーの莫大となり省エネルギー化が大きな課題となっている。例えば、下水道処理施設のエネルギー消費量は我が国の1次エネルギー総供給量の約 0.3%を占め、年々増加傾向にある(国土交通省「資源のみちの実現に向けて 報告書」H19年3月)。その中でも汚泥処理プロセスに必要な消費電力は最も高く(下水汚泥エネルギー利用調査報告書H20年3月)、下水汚泥の最終処分形態である焼却、埋め立てともに脱水汚泥の含水率がエネルギー消費に直接影響している。この脱水工程でエネルギーは、主に汚泥の充填層から形成されるナノ・マイクロスケール空間に液体を透過させる際に生じる圧力損失に消費される。同様に多くの産業プロセスにおいて、ナノ・マイクロスケール空間における圧力損失に多大なエネルギーが消費されており、改善への期待は大きい。

液体が細孔や粒子充填層など狭い間隙を通過する際に生じる圧力損失の解析には、空間構造に基づくアプローチと液体の物性に基づくアプローチがある。空間構造に基づく解析では、空間構造を円筒形のキャピラリーを基にしたハーゲンポアズイユの式や、粒子充填層を記述したコゼニカルマンの式などモデル式が適用されている。実際の空間構造は複雑でこれらのモデルの仮定を厳密に適用できる系はまれであるが、圧密現象、充填層や多孔質膜などの分離場の構造の解析や圧力損失特性の解析に応用されている。液体物性に基づくアプローチでは、液体の粘性の視点から圧力損失を理解する。粘性を支配する因子として分子間力や表面力の界面科学および空間のサイズがある。凝集剤やろ過助剤など溶液環境の制御により形成されたフロックや微生物表面の多糖類や繊毛など表面に起因する圧力損失では、空間構造の構造に加えて圧力損失が発生する界面近傍の分子の挙動が溶液環境や表面の影響により大きな影響を受けていると予測されるが、詳細なメカニズムは明らかでない。圧力損失の包括的理解には、空間構造とナノ・マイクロスケール空間中の液体の物性の変化を組み合わせた新たな理論が必要である。固液分離プロセスにおいて主に問題となる細孔や粒子充填層の間隙の大きさは数ミクロンから数ナノメートルである。このナノ・マイクロ空間の大きさは、固液界面に形成される電気二重層の大きさとほぼ同じスケールのサイズであり、空間内の電場状態はバルクとは大きく異なる。特に低イオン強度の条件では、電気粘性効果により液体の粘度は高くなることが知られている(例えば

H.Ohshima, Electric Phenomena at Interfaces and Biointerfaces, Wiley(2012))。また、疎水性表面近傍の水は構造化してエネルギー状態が高く、ナノ・マイクロ空間ではこの水の構造化が液体の粘性やせん断力に影響を与える。

### 2. 研究の目的

界面動電現象を利用した新たなナノ・マイクロスケール空間の圧力損失現象定量化のための空間間隙評価モデルの構築、および濾過操作中のモニタリングへの応用のための基礎的検討を目的とした。

(1) 界面動電現象として流動電位を利用しケーキ層の粒子間隙の評価方法の開発の開発を行う。

(2) 粒子間隙を一義的に求めるために必要な表面電荷密度のデータベース化のため粒子間隙と表面電荷密度に及ぼす微粒子の種類の影響を明らかにする。

### 3. 研究の方法

流動電位を利用しケーキ層の粒子間隙の評価装置の開発を行った。図1に微粒子充填層(濾過ケーキ層)の流動電位測定装置の概略図を示す。

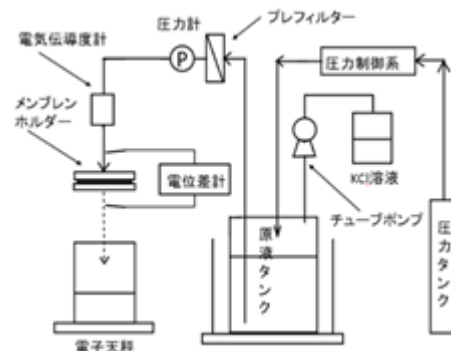


図1 実験装置概略図

メンブレンホルダーには、予め粒子懸濁液をMF膜(セルロース混合エステル製)でろ過することによりケーキ層が形成させ、その際にケーキ比抵抗  $\eta_k$ 、空隙率  $\epsilon$  を測定した。形成したケーキ層の圧力損失  $P$  [Pa]と電位差  $E$  [V]の関係から流動電位  $SP (= E_{TM} / P_{TM})$  を求めた。流動電位の測定液としてKCl水溶液を用い、KCl濃度を純水から10mM程度の濃度まで連続的に変化させることにより広い濃度範囲の流動電位測定を行った。

粒子は、球形粒子としてPMMA粒子、難溶性塩  $PbSO_4$ 、 $Zn(OH)_2$ 、不規則な粒子としてJIS標準試験粉体(関東ローム、重質炭酸カルシウム)を使用し、粒子径、粒子形状、材質の影響を検討した。

### 4. 研究成果

(1) 流動電位を利用しケーキ層の粒子間隙の評価方法の開発

図2に粒子間間隙をキャピラリーとしてモデル化した場合の電気二重層を示す。

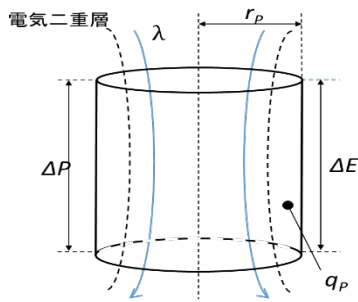


図2 粒子間間隙と電気二重層

流動電位の電気伝導度依存性から次式を用いて、粒子間の間隙  $D_{sp}$ [m]および粒子表面の表面電荷密度  $q_p$ [C/m<sup>2</sup>]の評価を行った。

$$SP = \frac{\Delta E}{\Delta P} = \frac{q_p I_2(kr_p)}{\lambda_{eff} \kappa \mu I_1(kr_p)} \quad (1)$$

$$D_{sp} = 2r_p \quad (2)$$

ここで、 $\lambda_{eff}$ :電気伝導度[S/m]<sup>-1</sup>;デバイ長[m]  $\mu$ :粘度[Pa·s]  $I_2$ 、 $I_1$ はそれぞれ修正ベッセル関数である。

図3に典型的な流動電位の電気伝導度依存性の測定例を示す。

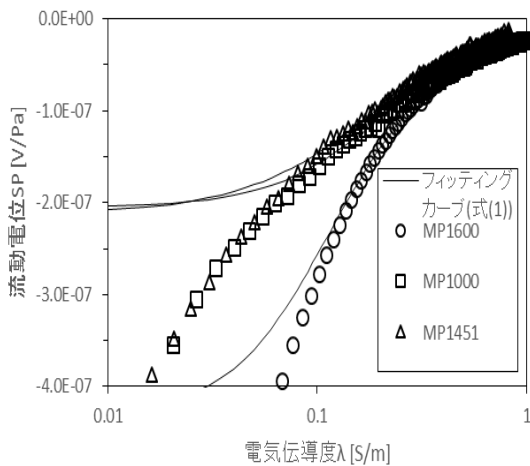


図3 流動電位の電気伝導度依存性

流動電位の絶対値は、純水に近いところでは安定しない傾向があったが、電気伝導度の上昇に伴い低くなり、ゼロに近づく傾向を示した。このときに得られるカーブは粒子の種類に依存する特徴的な曲線を示した。図中の実線は式(1)による計算線を示しており、実験で得られた変化の傾向と同様の変化を示した。計算線は、塩濃度の低い低電気伝導度の範囲では実験値と合わせることができなかったが、高塩濃度側では実験値を良く再現できることがわかった。低イオン強度では式(1)の表面荷電密度一定の仮定が満たされ

ず実験の傾向を再現できないと考えられる。高イオン強度側でカーブフィッティングを行い、フィッティングパラメータとして表面電荷密度  $q_p$ および粒子間間隙  $r_p$ を決定することができた。

ケーキ層の圧力損失の解析方法として、Kozey - Carman(KC)式およびHagen - Poiseuille(HP)式を用いた。圧力損失場のモデルとしてKC式は粒子充填層、HP式は毛細管束を想定している。図4に圧力損失場のモデルを示す。

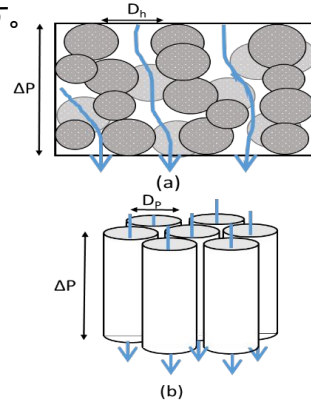


図4 KCおよびHP式の圧力損失場モデル

KC式およびHP式を用いて次の式より、圧力損失場の粒子間間隙を相当半径として、圧力損失およびケーキ厚さから評価を行った。

$$r_h = \frac{D_h}{4} = \sqrt{\frac{kcq\mu L}{\varepsilon \Delta P}} \quad (3)$$

$$r_p = \frac{D_p}{2} = \sqrt{\frac{8q\mu L}{\varepsilon \Delta P}} \quad (4)$$

ここで、 $\varepsilon$ :空隙率[-]、 $kc$ :Kozeny係数[-]、 $q$ :透過流束[m/s]、 $L$ :ケーキ高さ[m]、 $r_h$ :平均動水半径[nm]、 $D_h$ :動水直径[nm]、 $D_0$ :円管内径[nm]である。また、粒子質量基準のケーキ比抵抗  $w_w$ [m/kg]をケーキの特性値として評価した。

図5にケーキ比抵抗  $w_w$ と  $D_h$ および  $D_p$ の関係を示す。 $w_w$ はケーキ層の液体の透過しにくさを示しているため、この値が大きいくほど粒子が密に充填され粒子間の間隙が狭くなると予測される。 $D_h$ および  $D_p$ とも、 $w_w$ が大きくなると小さくなる傾向を示し、両者はほぼ等しい値を示した。これは、ケーキ層の透過性が下がるにつれて粒子間間隙も低く評価されることが示している。図中の実線及び破線は各モデルの球形粒子における理論線を示している。実測値は各モデルの間の値を示した。実測値は両モデルの間にプロットされ、実際の圧力損失場は、図4に示す空間モデルより複雑な構造を有していることを反映していると考えられる。

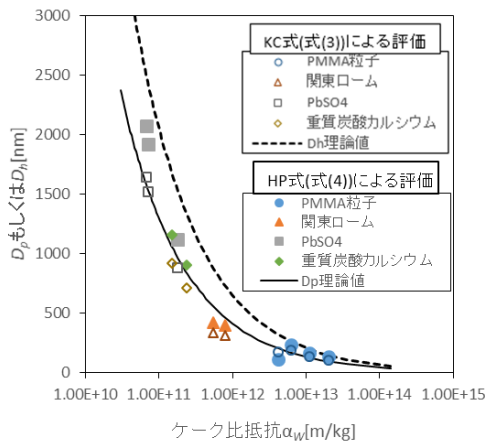


図5 ケーク抵抗と KC, HP モデルによる粒子間隙評価

同様の解析を種々の微粒子について測定した結果について表1に示す。粒子間の間隙や空隙率は粒子径や粒子の種類の影響を受け、粒子充填層の構造が粒子径分布や粒子の径状の影響を受けることがわかる。

表1  $D_h$  および  $D_p$  に及ぼす粒子種類の影響

粒子名	$d_{50}$ [μm]	$\alpha_w$ [m/kg]	[ ]	$D_h$ [nm]	$D_p$ [nm]	
PMMA 粒子	MP160	0.80	$4.2 \times 10^{12}$	0.29	173	109
	MP100	0.40	$1.1 \times 10^{13}$	0.36	130	82
	MP270	0.40	$6.2 \times 10^{12}$	0.41	185	117
	MP145	0.15	$2.0 \times 10^{13}$	0.47	104	65
関東ローム	JIS8種	8.2	$5.4 \times 10^{11}$	0.57	329	208
	JIS11種	4.3	$7.9 \times 10^{11}$	0.49	313	198
重質炭酸カルシウム	JIS16種	6.1	$1.5 \times 10^{11}$	0.44	915	579
	JIS17種	3.2	$2.4 \times 10^{11}$	0.48	712	451
PbSO <sub>4</sub> (反応晶析)		7.8	$1.8 \times 10^{11}$	0.63	881	557
		10.6	$7.2 \times 10^{10}$	0.66	1516	960
		11.7	$6.7 \times 10^{10}$	0.69	1638	1037
Zn(OH) <sub>2</sub> (中和沈)	10.3	$8.4 \times 10^{12}$	—	—	—	

(2) 流動電位測定粒子間隙評価に及ぼす微粒子の種類の影響

流動電位法による粒子間隙  $D_{sp}$  および表面電荷密度  $q_p$  の決定には、図3に示したような流動電位の電気伝導度依存性を詳細に測定する必要がある。一つの流動電位の測定データから粒子間隙を決定するためには、表面電荷密度を予め求めておく必要がある。表面電荷密度は、粒子の素材や測定する溶液環境により異なるため様々な測定条件でデータを蓄積しデータベース化のための基礎的検討を行った。表2に  $D_{sp}$  および  $q_p$  に及ぼす粒子種類、粒子径の影響を示す。表面電荷密度は、粒子の種類に依存し、粒子径には大きく依存しなかったことより、粒子表面の状態に依存していると考えられる。表面電荷の起

源として表面の解離基と溶液中のイオンの吸着が考えられ、難溶性塩の CaCO<sub>3</sub>、PbSO<sub>4</sub>、Zn(OH)<sub>2</sub> では結晶表面に陽イオンが吸着していることが分かった。 $q_p$  は絶対値は  $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-2} C/m^2$  のオーダーであった。この範囲で適当な値を仮定すれば、流動電位の測定値から直接粒子間隙が求められることができ、流動電位法が粒子間隙のモニタリングに応用できることが明らかになった。

表2  $D_{sp}$  および  $q_p$  に及ぼす粒子種類、粒子径の影響

粒子名	素材	$d_{50}$ [μm]	$q_p$ [C/m <sup>2</sup> ]	$D_{sp}$ [nm]	
PMMA 粒子	MP1600	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.80	$-1.9 \times 10^{-2}$	30.8
	MP1000	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.40	$-2.3 \times 10^{-2}$	18.4
	MP2701	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.40	$+1.8 \times 10^{-2}$	30.2
	MP1451	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	0.15	$-2.0 \times 10^{-2}$	16.4
関東ローム	JIS8種	SiO <sub>2</sub> や Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.2	$-2.8 \times 10^{-3}$	42.6
	JIS11種		4.3	$-4.2 \times 10^{-3}$	29.6
重質炭酸カルシウム	JIS16種	CaCO <sub>3</sub>	6.1	$+5.0 \times 10^{-3}$	21.4
	JIS17種		3.2	$+7.3 \times 10^{-3}$	14.2
PbSO <sub>4</sub> (反応晶析)		PbSO <sub>4</sub>	7.8	$+4.4 \times 10^{-3}$	28.8
			10.6	$+5.8 \times 10^{-3}$	36.6
			11.7	$+5.4 \times 10^{-3}$	39.4
Zn(OH) <sub>2</sub> (中和沈)	Zn(OH) <sub>2</sub>	10.3	$+4.8 \times 10^{-3}$	6.6	

5. 主な発表論文等

- [学会発表](計5件)
- Kazuho Nakamura, Electrokinetic Phenomena in Membrane Filtration Processes, 67th Annual Session of the Indian Institute of Chemical Engineers, 成 26年 12月, Panjab University
  - 中村一穂、豊田悠暉、高岸太一、反応晶析における反応液の接触状態が結晶表面のイオン吸着に及ぼす影響、分離技術会 年会 2015、平成 27年 5月、明治大学
  - 中村一穂、豊田悠暉、硫酸鉛の晶析条件と濾過特性の関係、化学工学会第 47 回秋季大会、平成 27年 9月、北海道大学
  - 小島隆寛、中村一穂、流動電位法による濾過ケーキ層の粒子間隙評価、第 18 回化学工学会学生発表会浜松大会、平成 28年 3月、静岡大学
  - 中村一穂、豊田悠暉、金属水酸化物の濾過・圧搾特性、化学工学会第 81 年会、平成 28年 3月、関西大学

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
 中村一穂 (NAKAMUA Kazuho)  
 横浜国立大学・工学研究院・准教授  
 研究者番号: 30323934