

令和元年6月23日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04554

研究課題名(和文)O/W型エマルジョンの革新的解乳化プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of innovative demulsification process of O / W type emulsion

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) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、非イオン性界面活性剤を用いて調製した油成分が希薄なO/Wエマルジョンに電場を印加することで解乳化を促進できることを見出した。電場印加によるO/W型エマルジョンの解乳化促進効果は、液滴の粒子径が大きいほど高くなった。さらに、電界強度を高くし、液滴間に作用する静電気力を大きくすること、前処理としてクリーミングによる濃縮を行い、最大の静電気力が作用する時間を増加させることでそれぞれ解乳化を促進できた。従来の理論により合理的に説明できる新規な解乳化方法を提案された。電場印可によりクリーミングがなぜ促進されたのか、新しい課題を見いだされた。界面化学の観点から検討すべき現象である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

実際のエマルジョンには油成分が希薄なO/W(油滴水中)型エマルジョンも多く排出され、この廃エマルジョンの処理は水分が多いゆえに燃焼処理にも負担が大きく、早急にその処理法の開発が求められている。本研究では、交流電場を約3分照射し、24時間静置することによりO/Wのクリーミングが促進され、このクリーミングされた濃縮されたO/Wエマルジョンに対して、電場照射することにより、解乳化が起こり有機溶媒を回収することに成功した。学術的にはエマルジョンに関する新しい現象を提起し、社会的にはこれまで大量の熱エネルギーを費やして処分されてきたO/Wエマルジョンの処理法を提案する。

研究成果の概要(英文)：In this study, it was found that demulsification can be promoted by applying an electric field to an O / W emulsion in which an oil component prepared using a nonionic surfactant is dilute. The demulsification promoting effect of the O / W type emulsion by the application of the electric field increased as the particle size of the droplet increased. Furthermore, the demulsification could be promoted by increasing the electric field strength, increasing the electrostatic force acting between the droplets, performing concentration by creaming as pretreatment, and increasing the time during which the maximum electrostatic force acts. A new demulsification method has been proposed that can be rationally explained by the conventional theory. A new issue was found out why creaming was promoted by the application of an electric field. It is a phenomenon that should be considered from the viewpoint of surface chemistry.

研究分野：化学工学

キーワード：エマルジョン 解乳化 交流電場 連続解乳化 クリーミング 廃棄物再資源化 水中油乳化液 マイクロデバイス

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

油水が混合して生じるエマルジョンは食品、医療、化粧品、農薬などのわれわれの生活に必要な機能物質として、また、その製造工程で発生する仕掛品、製造の配管洗浄におけるの発生、あるいは化学プロセスにおける抽出操作、精密金属切削の廃液、タンカーなどのバラスト水など、われわれの安全および快適な生活を維持する上において製造、もしくははからずも発生している。特に廃棄すべきエマルジョンにおいては、多くの場合ケロシンとして燃焼処理方法が汎用されるが、環境への負荷が大きく、この方法を続けることが難しくなっている。これに対し、燃焼法に替わる有効な方法として、遠心分離法、薬品投与法、加熱、マイクロ波照射および電場印加が開発され、報告が増えており。そのうち一部は実用化も始まっているが表1に示すようにそれぞれに問題点も多い。

電場印加法は以前から報告があるが、電極とエマルジョンが接触するので大電圧を印加すると水の電気分解による水素と酸素の発生、またエマルジョンのイオン成分の析出や化学反応が起こるので制限が多く、処理時間がかかることも多かった。これに対し申請者は、流路を小さくすることで安価汎用の電場印加装置から大きな電場を発生させることにより、解乳化の可能性を信じ2011年から実験室で手作業による部品から制作した試作品から、電場による解乳化が、エマルジョンと電極が非接触でも起こりうることを見出した。その後も抽出プロセスのアシストを念頭に有機溶媒の体積分率が比較的高いエマルジョンの解乳化のための装置開発を行い、電場印加法による解乳化のための基礎研究を推進し、そのメカニズムを明らかにするとともにどのようなエマルジョンに電場印加法は有効なのかを明解にした。これらの成果の一部が学術誌 (Separation and Purification Technology) に掲載された。

なお、これらの結果を基に特許出願している。また、この成果をイノベーションジャパン2015にて報告および展示を行い、多くの参加者からの関心と照会を得ている。また、本装置による電場印加法は電流がほとんど流れないので電力経費がゼロに近く、大いに期待できる方法である。申請者の研究成果によれば、本方法は申請者の成果を含め過去からの電場法の成功例はW/O(油中水滴)型エマルジョンに限られている。これは強力な電場により生じる誘起双極子モーメントの影響を考慮すると妥当とも言える。実際のエマルジョンには油成分が希薄なO/W(油滴水中)型エマルジョンも多く排出され、この廃エマルジョンの処理は水分が多いゆえに燃焼処理にも負担が大きく、早急にその処理法の開発が求められている。

表1 代表的な解乳化方法とその課題(問題点)

方法	課題(問題点)
試薬の添加	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
電場印加法	高圧装置、電気化学反応が課題

### 2. 研究の目的

本研究においては、上記の背景に基づき、本研究は電場印加法により処理が困難とされてきたO/Wエマルジョンの解乳化を試みる。体積分率の小さな油相をエマルジョン相から分離・回収するには図1に示す2つの戦略を考えた。すなわち、(1)同じ種類の有機溶媒とエマルジョンとの混相流とし、これに交流電場を印加してマイクロ流路内を通過させる。この時、エマルジョン内の油滴に対して連続相(水相)から誘起電荷の発生および反転などの外乱を生じ、エマルジョン内の油滴の合一と溶媒-エマルジョン相界面への移動を促進させ、エマルジョン相中の微小油滴が有機溶媒へ吸収(合一)するのではないかと考える。実際の実験では成功したが、回収に溶媒を添加する点が適当とは思われない。そこで、なんらかの方法でエマルジョンの油相を濃縮し、この濃縮油相を電場印可法により解乳化する方法も試みることにした。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 エマルジョンの調製

本研究では、水相に純水を、油相にトルエンを使用した。界面活性剤として非イオン性界面活性剤であるソルビタンモノパルミタート(Span 40)を使用し、5、10 mMとなるように油相に添加した。水相と油相を混合し、ホモジナイザを用いて24000 rpmで1 min攪拌することでエマルジョンを調製した。

#### 3.2 電場印加装置

2枚の銅電極の間に内径1 mm、外径3 mmのフッ素ゴムチューブをFig.2のように設置した。このチューブにエマルジョンを電場印加時間が61.2 sとなるように35 cm<sup>3</sup>/hの流量で連続的に供給した。電界強度0-1000 kV/m、周波数100 Hzの矩形波の電場となるように電極に電圧を

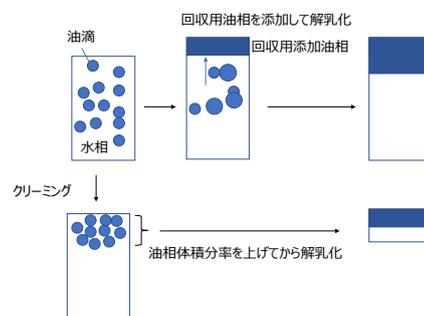


Fig.1 Demulsification of less oil content of O/W emulsion

#### マイクロ流路を用いた電場印加装置

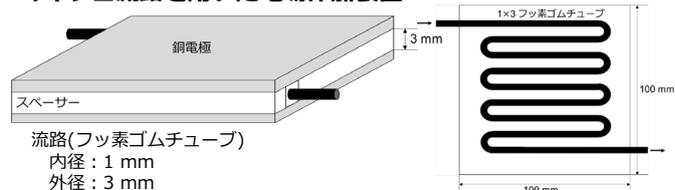


Fig.2 Demulsification setup

印加した。

### 3.3 解乳化率の定義

電場印加装置から排出される液をメスシリンダーに回収し、エマルジョンの解乳化率を計算した。エマルジョンの解乳化率  $\eta$  [%] は式(1)で定義した。

$$\eta = \frac{V}{V_0} \times 100 \quad (1)$$

$V$  [ $\text{cm}^3$ ] は解乳化した油相体積、 $V_0$  [ $\text{cm}^3$ ] は調製時にエマルジョンに含まれる油相体積である。

### 3.4 エマルジョンのキャラクタリゼーション

エマルジョンを水相、油相にそれぞれ少量滴下することで油水構造を判別した。水相に分散した場合は O/W 型エマルジョン、油相に分散した場合は W/O 型エマルジョンである。粒子径分布測定レーザー回折式粒子径分布測定装置を用いて、エマルジョン中の液滴の粒子径分布を測定した。

## 4. 研究成果

### 4.1 電場印加による解乳化促進効果

Span 40 濃度 5 mM, 油相体積分率 50 vol% の O/W 型エマルジョンを調製し、電界強度 1000 kV/m の電場を印加した。電場を印加せず 24 h 静置したエマルジョンと電場印加後のエマルジョンの写真を Fig. 3 に示す。24 h 静置したエマルジョンでは、水相、油相の密度差により、水相に分散した油相がエマルジョン層上部に浮上するクリーミングが起こった。一方、電場印加後のエマルジョンでは、電場印加により、エマルジョン中に分散していた液滴の合一が促進され、エマルジョン層上部に油相の一部が分離した。以上の結果から、電場印加による O/W 型エマルジョンの解乳化促進効果を確認できた。

### 4.2 電場印加による粒子径分布の変化

Span 40 濃度 5 mM, 油相体積分率 50 vol% のエマルジョンについて、電場印加による液滴の粒子径分布の変化を Fig. 4 に示す。電場印加により、50  $\mu\text{m}$  付近の液滴の割合が減少し、0.3-30  $\mu\text{m}$  付近の液滴の割合が増加した。顕微鏡観察の結果、割合が増加した 0.3-30  $\mu\text{m}$  付近の液滴が電場印加前にも存在していることを確認できた。そのため、電場印加により、大きな液滴が合一し、エマルジョンから分離したために、電場印加後のエマルジョンでは小さな液滴の割合が増加したと考えられる。以上の結果から、粒子径が大きいほど電場印加による解乳化促進効果は高くなり、合一しやすいと考えられる。

電場印加法による W/O 型エマルジョンの解乳化に関する既往研究では、電場印加により液滴間に式(2)で示される静電気力  $F$  が生じ、液滴の合一を促進すると報告されている。交流電場を用いた場合、この静電気力が大きいほど高い解乳化促進効果が得られる。

$$F = \frac{3\pi\epsilon_0\epsilon_1 R^6 E^2}{8(d+R)^4} \quad (2)$$

$\epsilon_0$ ,  $\epsilon_1$  [F/m] は真空、連続相の誘電率、 $R$  [m] は粒子径、 $E$  [V/m] は電界強度、 $d$  [m] は液滴間距離である。粒子径が大きいほど静電気力は大きくなり、解乳化が促進される。これは、電場印加により O/W 型エマルジョン中の大きな液滴ほど高い解乳化促進効果が得られ、合一した本研究の実験結果と一致した。

### 4.3 粒子径が解乳化に及ぼす影響

粒子径が解乳化に及ぼす影響を調べるために、攪拌時間を変化させ、粒子径分布の異なるエマルジョンを調製した。エマルジョンは Span 40 濃度 5 mM, 油相体積分率 50 vol% の条件で調製し、電界強度 1000 kV/m の電場を印加した。Fig. 5 に攪拌時間 1, 2, 3, 10 min で調製したエマルジョンの粒子径分布を示す。攪拌時間が長くなると小さな液滴の割合が増加した。次に、平均粒子径と解乳化率および平均粒子径から算出した液滴の単位表面積あたりの界面活性剤量の関係を

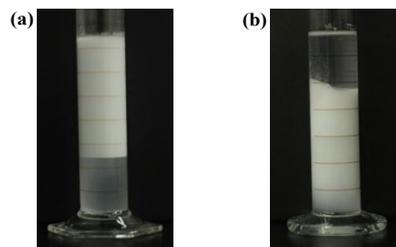


Fig. 3 Photographs of emulsions: (a) still standing for 24 h; (b) applied electric field.

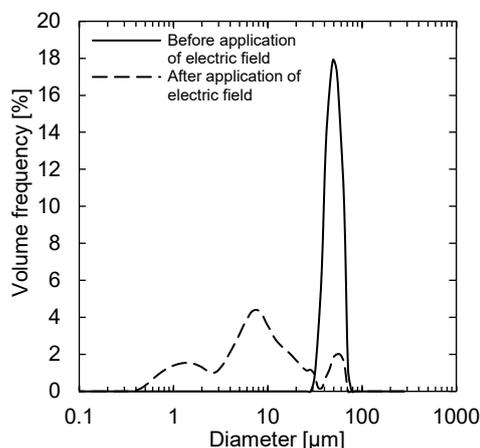


Fig. 4 Change of droplet size distribution by application of electric field.

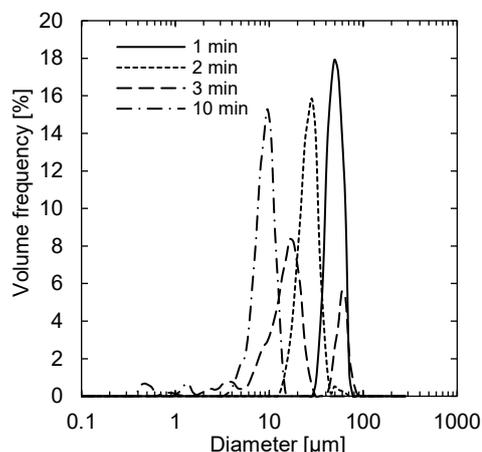


Fig. 5 Effect of mixing time on droplet size distribution.

Fig. 6に示す。平均粒子径が大きくなると、解乳化率、界面活性剤量ともに増加した。粒子径が大きいほど、電場印加により液滴間に作用する静電気力が大きくなり、液滴の合一が促進される。一方、油水界面に吸着した界面活性剤が多いために、安定な液滴が形成され、液滴を合一させるために大きな力が必要となる。平均粒子径が小さい場合は、界面活性剤量が少なく、合一しやすい条件であるが、解乳化率は約4%にとどまった。一方、平均粒子径が大きい場合は、界面活性剤が多く、合一しにくい条件であるが、解乳化率は最大で69.3%まで増加した。これらの結果から、電場印加法によるO/W型エマルジョンの解乳化では、液滴間に作用する静電気力を大きくすることが重要であり、液滴の粒子径の影響が大きいと考えられる。また、静電気力を大きくすることで、さらなる解乳化率の向上が可能であると示唆された。

#### 4.4 電界強度が解乳化に及ぼす影響

電界強度が解乳化に及ぼす影響を調べるために、Span 40 濃度 5, 10 mM, 油相体積分率 50 vol%のO/W型エマルジョンを調製し、電界強度 0-1000 kV/mの電場を印加した。電界強度が解乳化率に及ぼす影響をFig. 7に示す。Span 40 濃度によらず、電界強度が高くなると、電場印加により液滴間に生じる静電気力が大きくなり、液滴の合一が促進されるため解乳化率は増加傾向を示した。

Span 40 濃度 5 mM の場合、電場を印加せず、エマルジョンを流路に供給した際にも14.9%のトルエンが分離した。これは流路内でのエマルジョンの流動に伴い、液滴が衝突、合一したためであると考えられる。

Span 40 濃度 10 mM の場合は、5 mM の場合に比べて、著しく解乳化率が減少した。Span 40 濃度 5, 10 mM のエマルジョン中の液滴の粒子径分布をFig. 8に示す。Span 40 濃度が高いほど、小さな液滴の割合が増加した。液滴の単位表面積あたりの界面活性剤量は、Span 40 濃度が 5 mM の時は 29.4 mol/m<sup>2</sup>, 10 mM の時は 31.7 mol/m<sup>2</sup> であり、大きな差はなかった。そのため、粒子径が小さくなったことにより、電場印加により液滴間に作用する静電気力が小さくなり、解乳化率が減少したと考えられる。しかし、電界強度が高くなると、解乳化率が増加したことから、さらに高い電界強度の電場を印加することで、解乳化率が増加することが示唆された。

#### 4.5 希薄なエマルジョンの解乳化

Span 40 濃度 5 mM, 油相体積分率 10 vol%のO/W型エマルジョンを調製し、電界強度 1000 kV/mの電場を印加したが、解乳化が起こらなかった。そこで、電場印加の前処理として、クリーニングによるエマルジョンの濃縮を検討した。調製したエマルジョンを分液ロート内で24 h 静置し、クリーニングさせ、上部に分離したクリーニング層を回収した。

クリーニングによる濃縮前後でのエマルジョン中の液滴の粒子径分布の変化をFig. 9に示す。Fig. 9より濃縮による粒子径分布の変化はほとんどないことがわかった。濃縮したエマルジョンの水分率をカールフィッシャー水分計を用いて測定し、油相体積分率を算出したところ、濃縮により油相体積分率が81.3 vol%まで増加することが分かった。

濃縮したエマルジョンに電界強度 1000 kV/mの電場を印加したところ、濃縮液基準で52.0%のトルエンを分離することができた。エマルジョン中の液滴は、高濃度条件下において変形

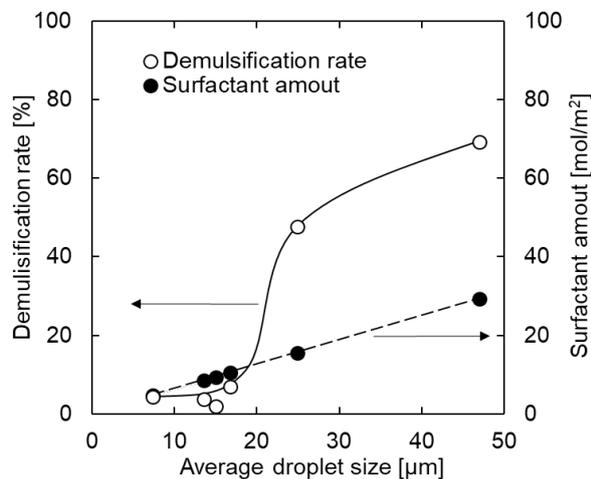


Fig. 6 Relationship between average droplet size and demulsification rate and between average droplet size and surfactant amount.

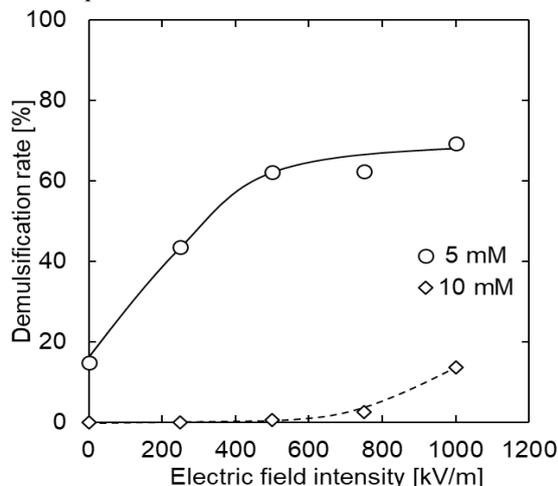


Fig. 7 Effect of electric field intensity on demulsification rate.

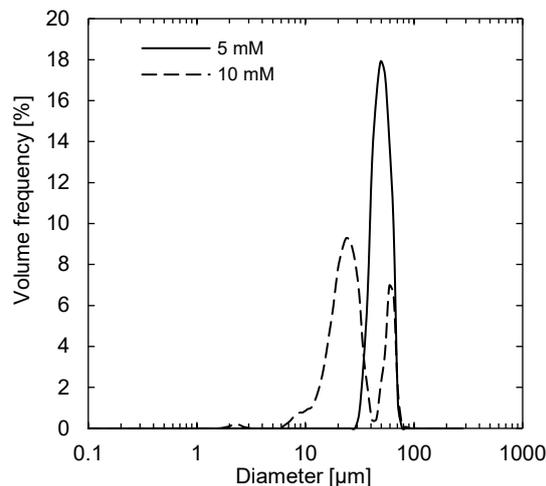


Fig.8 Relationship between surfactant concentration and droplet size distribution.

し、多角化する。濃縮前後のエマルジョンの顕微鏡観察画像を Fig. 10 に示す。濃縮後のエマルジョン中の液滴が変形し、多角化している庫とを確認することができた。希薄なエマルジョンの場合は、流路内でのエマルジョンの流動に伴い、液滴が接近し、最も接近した時に静電気が最大となる。多角化したことで液滴同士が接近した状態が保持され、液滴間に最大の静電気が作用する時間が増加したことにより、解乳化が促進されたと考えられる。

これらの結果より、電場印加法により希薄な O/W 型エマルジョンを解乳化するためには、前処理としてクリーミングによる濃縮を行うことが有効であることが分かった。

#### 4. 6 結言

本研究では、非イオン性界面活性剤を用いて調製した O/W エマルジョンに電場を印加することで解乳化を促進できることを見出した。電場印加による O/W 型エマルジョンの解乳化促進効果は、液滴の粒子径が大きいほど高くなった。さらに、電界強度を高くし、液滴間に作用する静電気を大きくすること、前処理としてクリーミングによる濃縮を行い、最大の静電気が作用する時間を増加させることでそれぞれ解乳化を促進できた。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

Yuki Mizoguchi, Akinori Muto, Demulsification of Oil-in-Water Emulsions by Application of an Electric Field: Relationship between Droplet Size Distribution and Demulsification Efficiency, in press, Journal of Chemical Engineering of Japan (2019)

〔学会発表〕 (計 2 件)

(1) 溝口祐樹, 平口悠一, 衣川康一郎, 西岡優介, 武藤明德. エマルジョンの油相体積分率がマイクロ流路内の交流電場による解乳化におよぼす影響, 化学工学会第 84 年会 (2019 年)

(2) 溝口祐樹, 武藤明德, マイクロ流路を用いた電場印加法による O/W 型エマルジョンの解乳化, 化学工学会第 83 年会 (2018 年)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

なし

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究分担者 なし

(2) 研究協力者 なし

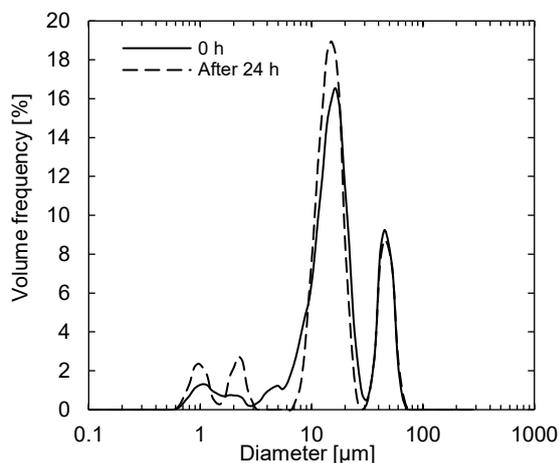


Fig. 9 Change of droplet size distribution with time.

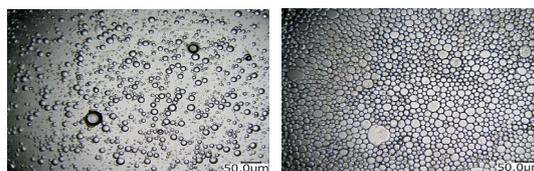


Fig. 10 Images of an emulsion obtained using an optical microscope: (left) before creaming; (right) after creaming.