

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25289275

研究課題名(和文) ソフトナノコロイドの超高度分離操作の最適設計

研究課題名(英文) Optimum Design of Ultraadvanced Separation Process of Soft Nano-Colloids

研究代表者

入谷 英司 (IRITANI, Eiji)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60144119

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：ソフトナノコロイドの限外濾過で形成される濾過ケーキの平均比抵抗と平均空隙率を同時にかつ正確に決定する画期的な手法を開発した。本手法では、圧力増大によりケーキが圧縮され厚さが減少するという特性を利用して、濾過の途中で有効濾過面積が減少する濾過面積急縮小型濾過器を用いて濾過圧力をステップ状に上昇させて試験を行う。一度の濾過試験で得られる濾過速度の経時変化のデータのみから、高圧縮性ケーキの平均濾過比抵抗と平均空隙率の圧力依存性を評価することができた。本手法は、様々なソフトナノコロイドに適用でき、ケーキの圧縮特性に基づき分離操作の設計が可能である。

研究成果の概要(英文)：A sophisticated method was developed for evaluating simultaneously and accurately both the average specific resistance and average porosity of the filter cake formed in unstirred dead-end ultrafiltration of soft nano-colloids. In the method, a step-up pressure filtration test was conducted by using a filter with a single-stage reduction in the effective filtration area. The influence of the pressure drop across the cake not only on the average specific cake resistance but also on the average cake porosity of highly compressible filter cake was evaluated using only flux decline data in one dead-end filtration test, taking advantage of the decrease in the cake thickness caused by the pressure increase. This method presented was applicable to the determination in the cake compressibility for various soft nano-colloids, and the result enabled the design calculation of separation process.

研究分野：工学

キーワード：ソフトナノコロイド 超高度分離 脱液挙動 圧縮変形挙動 限外濾過 濾過ケーキ 平均比抵抗 平均空隙率

1. 研究開始当初の背景

濾過、圧搾、沈降、遠心分離などの粒子・流体系分離操作は、近年における利用分野の著しい拡大により、分離の対象となる粒子や溶媒はますます多岐にわたり、従来の化学工業や環境保全分野だけでなく、バイオテクノロジーやバイオマス産業、機能性食品、医療、生物・生体関連の分離にも積極的に利用されるようになってきている。また、一方では、各種産業におけるファイン化志向に伴い、分離の対象となる粒子はますます微細化し、ナノ領域にまで至るようになってきている。このため、図1に分類するようにナノゲル(マイクロゲル)、ナノエマルジョン、タンパク質等の生体高分子、ハードナノ粒子が緩く凝集したナノ粒子など、粒子のサイズが極微なことに加え、その変形能が大きく、そのため、分離が極めて困難な“ソフトナノコロイド”とも称すべき新たなカテゴリーのコロイドを対象とする高精度な分離技術の確立が強く切望されている。

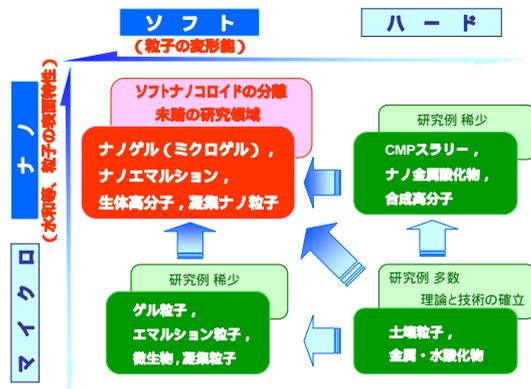


図1 分離対象コロイドの分類

従来から、粒子・流体系分離は国の内外において活発に研究されており、その技術は高い水準にあるが、それらは主として剛体粒子が分散したハードコロイドを対象としている。一方、ソフトコロイドについては、その重要性にも関わらず、研究例は稀少であり、従来技術の適用が試みられているが、粒子が高い圧縮性を示すため、十分な分離性能は得られていない。また、そのサイズがナノに及ぶナノコロイドの分離については、近年僅かな研究例が見られるが、ソフトナノコロイドに至っては、まったく未踏の研究領域である。タンパク質溶液の限外濾過については、多くの研究が行われているが、それらは溶液としての取り扱いにとどまっており、ソフトナノ粒子に着目した取り扱いはなされておらず、また、圧搾などの他の粒子・流体系分離操作についてはまったく検討されていない。

2. 研究の目的

本研究では、ソフトナノコロイドの超高度分離操作の最適設計を実現するため、ソフト

ナノコロイドの特性評価法を確立し、それに基づき複雑な分離メカニズムを解明して、最適な分離手法、装置や操作の設計のための指針を得ることを目的とする。ソフトコロイドに特徴的な粒子の変形能やナノコロイドで際立って重要となる水和(束縛水)、電荷、親・疎水性、イオン吸着性等の粒子表面のミクロな特性の解明に基づき、限外濾過や超遠心濾過、超高压圧搾における膜面堆積層や超遠心沈降における沈殿堆積層のゲル状ソフトナノ粒子集合体のマクロな特性を究明し、超高度分離操作の最適設計のための指針を得る。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

ソフトナノコロイドとして、牛血清アルブミン(BSA)(MW 67,000, pI 5.1)、卵白リゾチーム(MW 14,300, pI 11.0)、ミオグロビン(MW 17,800, pI 7.0)、ヘモグロビン(MW 64,500, pI 6.8)、 γ -グロブリン(MW 159,000, pI 5.86~6.70)、ハードナノ粒子として、種々の粒子径のシリカゾル($d_p = 4.8, 13.3, 55.3, 99.7$ nm)を用いた。溶媒には超純水またはリン酸緩衝液を用い、試料の質量濃度 s 、pH、塩濃度 C_s を調整した。濾材として分画分子量(MWCO) 10,000、3,000、1,000 の再生セルロース製限外濾過膜(ミリポア製)を試料によって使い分けた。

(2) 濾過面積急縮小効果を利用した変圧変速濾過試験法

図2に示す膜面からの距離 h の位置で濾過面積が急縮小する濾過器を用いて、濾過圧力が濾過時間とともに変化する変圧変速限外濾過試験を行い、圧力と濾過速度の経時変化を測定し、平均ケーキ比抵抗 α_{av} の圧力依存性を求めた。ケーキが急縮小面に達する前に定圧操作に移行し、濾過面積急縮小効果を利用して、その定圧下におけるケーキの平均空隙率 ϵ_{av} を求めた。また、膜抵抗が極度に大きな MWCO 1000 の再生セルロース製限外濾過膜を用い、シングル定圧濾過面積急縮小型限外濾過試験を行うことで極低圧部における平均ケーキ比抵抗と平均空隙率も求めた。

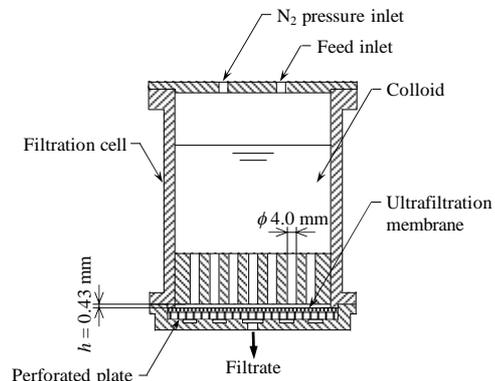


図2 濾過器の概略図

(3) 濾過面積急縮小効果を利用した圧カステップ状濾過試験法

膜面からの距離 h の位置で濾過面積が急縮小する単段急縮小フィルターを用いて、濾過圧力 p を 20, 98, 294, 490 kPa と階段状に増加させる圧カステップ状限外濾過試験を行い、濾液量の経時変化を測定した。また、定圧濾過試験や変圧変速濾過試験も、再生セルロース製限外濾過膜を用いて、種々の条件で行った。

4. 研究成果

(1) 濾過面積急縮小効果を利用した変圧変速濾過試験法

粒子・液体系分離操作では、濾過における濾過ケーキ、圧搾における圧搾ケーキ、遠心分離、沈降における沈積層のように、粒子集合体の圧縮特性や液透過特性の理解が必須となる。したがって、このような特性を簡便に評価できる試験法の開発が極めて重要となり、得られた特性値は濾過プロセスの設計計算に利用でき、最適な分離手法、装置や操作の設計に繋がることを期待される。

これまでに多くの試験法が提案されているが、簡便さが長所である定圧濾過では、圧力を種々に変化させて数種類の濾過試験を行う必要があり、手間がかかる。一方、定速濾過では、一度の試験でデータを得ることができるものの、定速状態の保持は技術的に比較的難しい。これらの欠点を克服するため、簡便な定圧濾過試験を1回行うだけで数十個の圧力に対するケーキ比抵抗を算出する手法を提示し、シングル定圧濾過試験法と名付けた。本研究では、ケーキ比抵抗だけでなくケーキ空隙率も同時に評価できる濾過面積急縮小効果を利用した変圧変速限外濾過試験法を提案し、その有用性を検証した。

図3には、濾過面積急縮小型の変圧変速濾過の例として、濾過圧力 p を初期圧 p_1 の10から最大圧 p_{max} の98 kPaまで変化させた場合の結果を、濾過速度の逆数 $(d\theta/dv)$ 対 単位有効膜面積あたりの濾液量 v としてプロットした。濾過圧力の変化に応じてプロットは複雑な挙動を示すが、図中に一点鎖線で示した $v_c = 0.82$ cm の時点で定圧濾過操作に移行させると、それ以降は、ほぼ直線関係を示す。さらにケーキが成長し、 $v_t = 1.19$ cm で急縮小面に達すると、 $(d\theta/dv)$ 値は直線関係から離れ、急激に増大した。ケーキが急縮小面に達するまでのプロットの各点からその時点でのケーキ圧損 Δp_c に対応する α_{av} が、移行点 v_t からその時点での Δp_c に対応する ε_{av} が、それぞれ算出できる。図4、5の両対数プロットは、図3から算出したデータ(○)のほか、 p を49から490 kPaまで変化させた場合のデータ(△)も示した。2.3 kPaの極低圧力に至るまで、 α_{av} 対 Δp_c の関係が得られた。図4の実線は、これら二回のみでの濾過試験で得られた値を用いて、次式によりフィッティングしたものである。

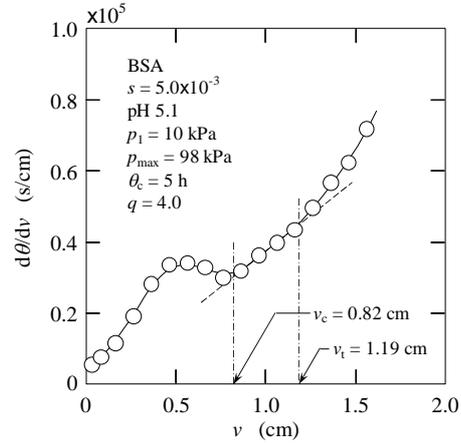


図3 濾過面積急縮小変圧変速濾過挙動

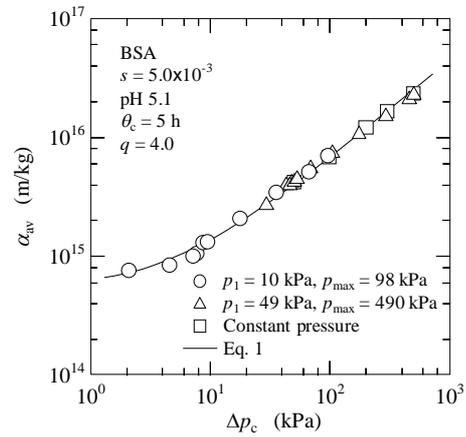


図4 ケーキ比抵抗の圧力依存性

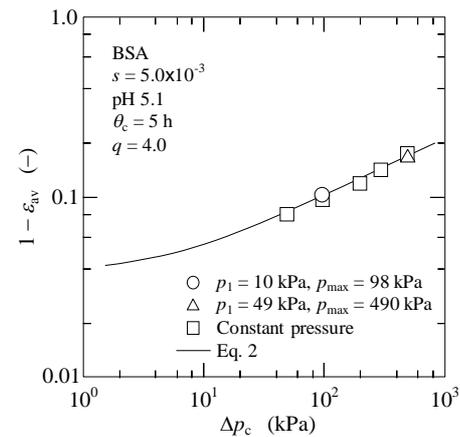


図5 ケーキ充填率の圧力依存性

$$\alpha_{av} = \alpha_0 (1 + \Delta p_c / p_a)^n \quad (1)$$

一方、 ε_{av} 対 Δp_c は次の実験式で整理できる。

$$1 - \varepsilon_{av} = (1 - \varepsilon_0) (1 + \Delta p_c / p_a)^\beta \quad (2)$$

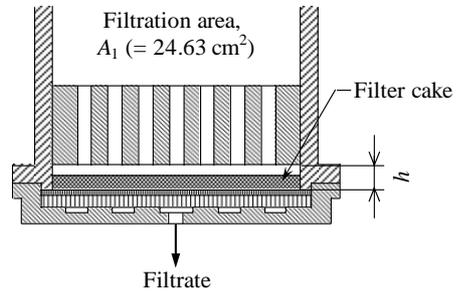
式中の p_a は α_{av} 対 Δp_c のデータフィッティングで定まるので、結局、二回のみの実験から

図5の実線が容易に定まり、残るパラメータ ε_0 , β も求まる。図中に示した従来の濾過実験から得た結果 () は、実線と良好な一致を示すことがわかった。

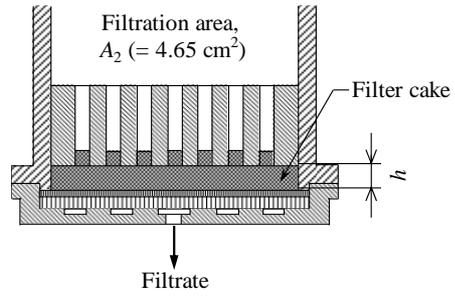
(2) 濾過面積急縮小効果を利用した圧力ステップ状濾過試験法

圧縮変形の大きな粒子集合体の特性評価に濾過面積急縮小効果を利用した変圧変速濾過試験法が有用であることが明らかとなった。そこで、この試験法を更に発展させたより優れた手法として、一回の濾過試験でケーキ比抵抗とケーキ空隙率の両者の圧力依存性を同時に決定できる濾過面積急縮小効果を利用した圧力ステップ状濾過試験法を提案し、その有用性を検証した。また、本手法により得られたデータを用いて、試料濃度や濾過圧力の異なる様々な条件下での定圧濾過挙動や濾過の進行に伴い様々な圧力が変化する変圧変速濾過挙動の推算を行った。

図6には、本手法の測定原理を説明する模式図を、また図7には、実験結果を、濾過速度の逆数 ($d\theta/dv$) 対 単位膜面積あたりの濾液量 v のプロットとして示した。初期圧 $p_1 = 20$ kPa で定圧濾過を行うと、図6(a)のように有効膜面積に等しい表面積をもつ濾過ケーキが形成され、図7のプロットは直線となる。やがて図6(b)のようにケーキ表面が急縮小面に達すると、ケーキ表面積の減少により濾液流量は激減し、プロットは直線関係から離れる。これを確認した後に、圧力をステップ状に $p_2 = 98$ kPa まで増加させた。この圧力の増加によりケーキが圧縮されるため、ケーキ表面が急縮小面から下方に離れ、図6(a)のように再び膜面積に等しい表面積をもつケーキが成長した。したがって、プロットは98 kPaの定圧濾過に対応した直線関係を示し、やがて、図6(b)のように、ケーキ表面が再び急縮小面に達して、直線関係から離れた。このように、順次、圧力をステップ状に増加させることにより、単段急縮小フィルターにも関わらず、一回の濾過試験でケーキ表面を複数回急縮小面に到達させることに成功した。図7では、 $v_{i,i}$ ($i = 1 \sim 4$) に示されるように、計4回到達している。ケーキが急縮小面に達するまでのプロットの各点の値から、各時点でのケーキ圧損 Δp_c に対応する α_{av} が求まり、各移行点 $v_{i,i}$ の値から、各時点での Δp_c に対応する ε_{av} が算出される。図8, 9の両対数プロットは、図7から算出したBSAのデータ () のほか、同様に求めたリゾチーム ()、ヘモグロビン ()、シリカゾル ST-XS ()、ST-20 () のデータで、一回の試験で1点のみ求まる従来法で得た結果との比較から本手法の妥当性を確認した。図中には、式(1)および(2)によるフィッティング線も示した。本手法により、一回の試験で、 α_{av} については数kPa ~ 490 kPa に及ぶ広範な範囲の多数のプロット点が、また ε_{av} についても各設定圧力における数点のデータが同時に得られた。



(a) 急縮小面到達前



(b) 急縮小面到達後

図6 測定原理の模式図

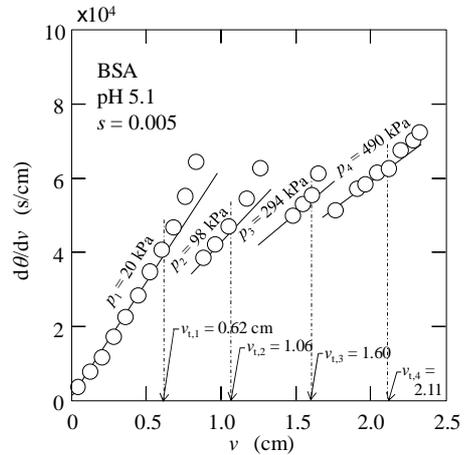


図7 濾過挙動

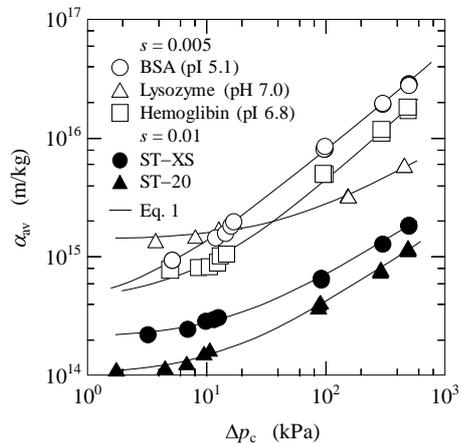


図8 ケーキ比抵抗の圧力依存性

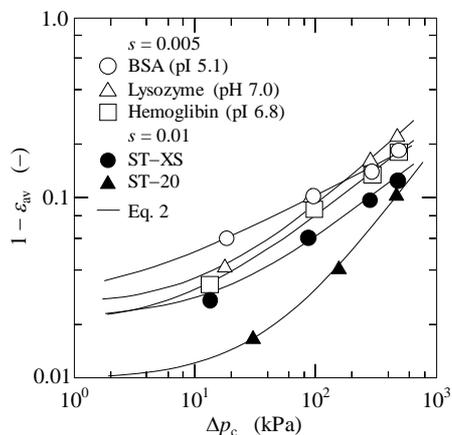


図9 ケーク充填率の圧力依存性

本手法で得られる α_{av} および ε_{av} と Δp_c の関係を利用して、種々の条件における高濃度試料の定圧濾過と変圧変速濾過特性の推算を行った。濾過圧力の経時変化が既知ならば、式(3)および(4)の濾過速度式に式(1)および(2)を代入して数値計算すると、 $d\theta/dv$ 対 v の関係が求まる。

$$\mu s \alpha_{av} v - (1 - ms) \{ p(d\theta/dv) - \mu R_m \} = 0 \quad (3)$$

ここで、

$$m = 1 + \rho \varepsilon_{av} / \rho_s (1 - \varepsilon_{av}) \quad (4)$$

図10には、 $d_p = 4.8$ nmのシリカゾル(ST-XS)を用いて、種々の濃度と圧力における定圧濾過挙動を示した。図8, 9のデータ(質量濃度 $s = 0.01$)のフィッティング線に基づいて得たケーキの特性値に立脚した実線の推算値は実験値と良好に一致しており、濃厚コロイドの濾過挙動の推算も可能であることが示された。図11には、圧力を初期の49 kPaから5時間で490 kPaまで時間に対して直線的に増加させた変圧変速濾過の結果を示した。プロットの実験値は、実線の計算値と良好な一致を示した。式(3)の $(1 - ms)$ を1と近似して α_{av} 対 Δp_c の関係式のみを用いて得た破線の推算値は、 $d\theta/dv$ 値を大きく過小評価し

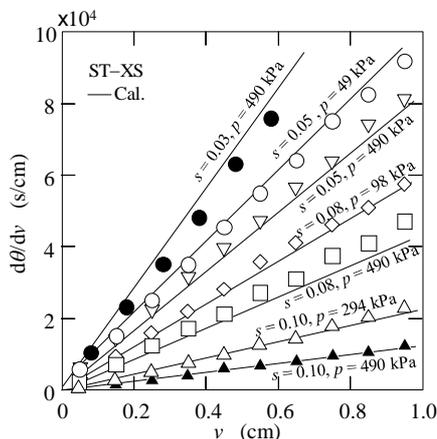


図10 種々の圧力、濃度での定圧濾過挙動

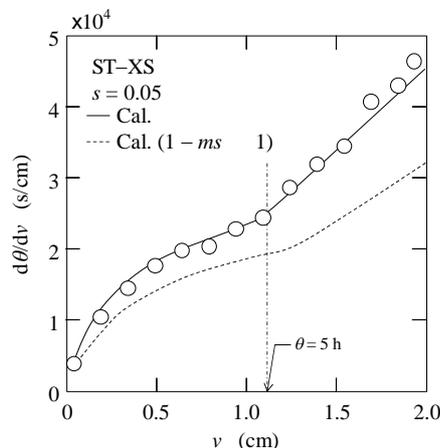


図11 変圧変速濾過挙動

た。これは、比較的高濃度($s = 0.05$)のため、近似が成立しないからである。このことから、一回の濾過試験で ε_{av} 対 Δp_c の関係も得ることの意義が認識できる。

(3) まとめ

濾過面積急縮小と変圧変速濾過の手法を融合させた限外濾過試験法を提案し、広範な圧力範囲におけるケーキの平均比抵抗と平均空隙率を、二回の実験で容易に推算可能なことを示した。また、圧力ステップ状濾過試験に濾過面積急縮小効果を導入することにより、従来法では不可能であった、一回の濾過試験で、広範な圧力範囲におけるケーキの平均比抵抗 α_{av} と平均空隙率 ε_{av} を同時に決定でき、様々なソフトナノコロイドやハードナノ粒子に適用できることを示した。また、本手法で得たケーキ特性値を用いると、様々な条件下における定圧濾過や変圧変速濾過の挙動を精度よく推算できることを明らかにし、 α_{av} だけでなく ε_{av} の圧力依存性も考慮することの重要性を示した。本成果により、濾過プロセスの設計計算が可能となり、最適な分離手法、装置や操作の設計に繋がることが期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計23件)

- E. Iritani, N. Katagiri, M. Yamada, K.J. Hwang and T.W. Cheng, Ultrahigh-Pressure Expression of Activated Sludge Assisted with Self-Flocculation Caused by Ultrasonication, Chem. Eng. Res. Des., 112, 16-23, 2016, 査読有, DOI: 10.1016/j.cherd.2016.06.008
- E. Iritani, N. Katagiri, R. Nakajima, K.J. Hwang and T.W. Cheng, Nanocolloid Cake Properties Determined from Step-Up Pressure Filtration with Single-Stage Reduction in Filtration Area, AIChE J., 61, 4426-4436, 2015,

査読有, DOI: 10.1002/aic.14967
E. Iritani, N. Katagiri, T. Takenaka and Y. Yamashita, Membrane Pore Blocking during Cake Formation in Constant Pressure and Constant Flux Dead-End Microfiltration of Very Dilute Colloids, Chem. Eng. Sci., 122, 465-473, 2015, 査読有, DOI: 10.1016/j.ces.2014.09.052
E. Iritani, N. Katagiri, R. Nakajima, K.J. Hwang and T.W. Cheng, Cake Properties of Nanocolloid Evaluated by Variable Pressure Filtration Associated with Reduction in Cake Surface Area, AIChE J., 60, 3869-3877, 2014, 査読有, DOI: 10.1002/aic.14601
E. Iritani, N. Katagiri, M. Tsukamoto and K.J. Hwang, Determination of Cake Properties in Ultrafiltration of Nano-colloids Based on Single Step-up Pressure Filtration Test, AIChE J., 60, 289-299, 2014, 査読有, DOI: 10.1002/aic.14262
D.Q. Cao, E. Iritani and N. Katagiri, Properties of Filter Cake Formed during Dead-End Microfiltration of O/W Emulsion, J. Chem. Eng. Japan, 46, 593-600, 2013, 査読有, DOI: 10.1252/jcej.13we066

〔学会発表〕(計 7 5 件)

片桐 誠之、稲垣 源紀、入谷 英司、膜濾過における圧力急変に伴う圧縮性ケーキの圧縮・膨張特性、化学工学会第 82 年会、2017 年 3 月 6 日、芝浦工業大学(東京都)

E. Iritani, Approach to Membrane Filtration from the Perspective of Cake and Blocking Filtration Laws, FILTECH 2016, October 11, 2016, Cologne (Germany)

E. Iritani, Compressibility of Filter Cake in Membrane Filtration, 12th World Filtration Congress (WFC 12), April 12, 2016, Taipei (Taiwan)

入谷 英司、濾過速度の律速となるケーキ圧縮性と濾材目詰まりの評価、先端膜工学研究推進機構平成 27 年度春季講演、2016 年 3 月 17 日、神戸大学(兵庫県)

片桐 誠之、藤井 岳、入谷 英司、酵母懸濁液の膜濾過における細胞破碎処理の影響、化学工学会第 81 年会、2016 年 3 月 14 日、関西大学(大阪府)

稲垣 源紀、入谷 英司、コロイドの膜濾過における濾過圧力の急変に伴う膜透過流速の過度特性、化学工学会第 47 回秋季大会、2015 年 9 月 9 日、北海道大学(北海道)

N. Katagiri, R. Nakajima and E. Iritani, Evaluation of Cake Properties Based on

Variable Pressure Ultrafiltration Associated with Reduction in Cake Surface Area, 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), October 31, 2014, Nara (Japan)

E. Iritani, N. Katagiri, R. Nakajima and M. Tsukamoto, Cake Properties of Nano-Colloids in Variable Pressure Filtration, European Conference on Fluid-Particle Separation (FPS) 2014, October 15, 2014, Lyon (France)

中嶋 亮太、入谷 英司、濾過面積の単段急縮小フィルターによる圧力ステップ状限外濾過試験法の開発、化学工学会第 46 回秋季大会、2014 年 9 月 17 日、九州大学(福岡県)

E. Iritani, N. Katagiri, R. Nakajima and M. Tsukamoto, Evaluation of Filtration Characteristics Based on a Variety of Filtration Tests, Filtration and Separation Symposium 2013, October 31, 2013, Tokyo (Japan)

中嶋 亮太、入谷 英司、濾過面積急縮小と変圧変速濾過を融合させた限外濾過ケーキの特性評価、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)

曹 達啓、入谷 英司、エマルションスラリーの遠心浮上沈降分離特性の評価、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)

〔図書〕(計 3 件)

入谷 英司 他、エヌ・ティー・エス、ゲルテクノロジーハンドブック、2014、908

入谷 英司 他、朝倉書店、粉体工学ハンドブック、2014、776

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L5/>

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

入谷 英司 (IRITANI, Eiji)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 6 0 1 4 4 1 1 9

(2) 研究分担者

片桐 誠之 (KATAGIRI, Nobuyuki)
名古屋大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号： 0 0 3 4 5 9 1 9

(3) 連携研究者なし

(4) 研究協力者

Kuo-Jen Hwang