

マイクロ空間を利用した希薄無機イオン濃縮技術の研究

外輪 健一郎

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

概要 マイクロイオン濃縮デバイスは、壁面に電極を有する狭い流路を有する装置であり、電解質溶液を流通させると、イオンを電気泳動によって分離することができる。これまでにアルカリ金属などの分離・濃縮が可能であることが確認されているが、より広い種類のイオンの分離にも適用が可能と考えられる。そこで、本研究ではフッ化物イオン及び臭化物イオンの分離濃縮挙動を明らかにすることを目的として研究を行った。

アルカリ金属などについての実験結果と同様に、フッ化物イオンおよび臭化物イオンのいずれもイオン濃度及び流量が低いほどイオン濃縮度が大きくなった。本実験での理論的な最大濃縮度は 2.0 である。フッ化物イオンについては印加電圧を 2.0 V とし、流量を小さくすることで、濃縮度が約 1.9 に達した。臭化物イオンの濃縮実験では、電圧を高くすると臭化物イオンの酸化が進んでしまうため、電圧を 0.8 V に抑えた条件で実験を行った。電圧を低くしたために濃縮度は最大で 1.2 程度となった。臭化物イオンの酸化を避けたのは、イオンの収支を確認しながら実験を進めるためである。

大量処理を念頭に置き、流量を増大させた条件での実験も行った。一般に流量を増大させると濃縮度が低下するが、ここでは流量増大とともに電圧も高くすることで、濃縮度の低下を避けることを試みた。その結果、流量と電圧をともに大きくすることで濃縮度の低下を抑制できることが確認された。

複数のイオンが共存する場合には、互いのイオンの濃縮が妨げられることが確認された。フッ化物イオンと塩化物イオンを含むそれぞれの原料溶液に塩化物イオンを共存させた場合の実験を行ったが、いずれも濃縮度が大きく低下する結果となった。

マイクロ濃縮デバイスはイオン交換膜を利用することなくイオンを分離できる装置であり、本研究で着目したフッ化物イオンと臭化物イオンの濃縮も可能であるといえる。原料濃度が 300 ppm でも大幅な濃縮度の低下がみられたことや、ほかのイオンの存在によって濃縮が妨害されることから、高濃度の溶液を得るための濃縮に活用することは難しいといえる。一方で、希薄なイオンを含む溶液からこれらを除去する際には活用が可能であると考えられる。

1. 緒言

マイクロ空間が有する化学装置としての特徴が注目され、その応用に関する多くの研究が進められている^[1]。マイクロ空間とはさまざまな定義があるが、ここではおおむね 1 mm 以下の代表サイズを有する流路を指す。大型装置に比べると迅速な混合や除熱を行うことができるという特徴があることから、過酷な条件下での反応や、合成条件の精密な制御による反応収率向上などの効果が確認されており、反応装置としての応用が主体として進んでいる。一方でマイクロ空間の分離装置への応用も期待されている

が、反応に比べるとその応用例は少ない。

筆者らはマイクロ空間の特徴を活用した分離装置としてイオン濃縮デバイスを開発した^[2]。これは図 1 に示すようにマイクロ空間の向かい合った壁面に電圧を印加することで、イオンを電気泳動によって壁面付近に移動させて分離を行うものである。マイクロ流路内部では流れが層流となるため、壁付近に移動したイオンはそのまま下流に流れるため、分岐流路を設けておくだけでイオンを分離できる。これまでの研究によってナトリウムなどのアルカリ金属や硝酸、リン酸などのオキソ酸の濃縮が可能であることが明らか

かになっている。

本研究では、このマイクロイオン濃縮デバイスを利用して海水中に含まれる希薄無機イオンの濃縮可能性について検討した。海水にはナトリウム、塩素以外にも様々なイオンが含まれる (Table 1)^[3]。これらのイオンを海水から効率的に回収・再利用を行う技術が開発されれば資源確保や環境保護の点から非常に有益である。本研究では海水中に含まれる各種のイオンのうち臭化物イオンとフッ化物イオンについて着目した。そしてマイクロイオン濃縮デバイスの操作条件や原料イオン濃度が濃縮性能に及ぼす影響を明らかにすることを研究の目的とした。

2. マイクロイオン濃縮デバイスの作製と実験方法

本研究で使用するために作製したマイクロイオン濃縮デバイスとその構造を図 2 に示す。中央のシリコンゴムは厚さ 2 mm のものを用い、図 3 に示すように中央を切除した。この切除した部分と電極で挟まれた部分が流路となる。電極としてはチタンを基材として表面に酸化イリジウム白

金合金が被覆されたもの (アノデック 200, 日進化成) を用いた。電極の外側のシリコンゴムには溶液を流路の幅方向に均一に流動させるために液だめとなるチャンバーを設けている。もっとも外側にあるテフロン板には溶液を流通させるためのチューブ (内径 1 mm, 外径 1.6 mm) を接続した。

実験では出口に接続したチューブをシリンジポンプ (IC-3200, KdScientific) に接続し、一定速度で吸引することによって原料を流路に流通させた。電極には所定の電圧を直流安定化電源 (KDS6-0.2TR, 菊水電気工業) を用いて印加した。各シリンジ内部に 10 mL ずつが吸引されるまで待ち、その後チューブ内部の液をシリンジで採取した。採取した液は陰イオンクロマトグラフ (PIA-1000, 島津製作所) を利用してそのイオン濃度を測定した。回収された溶液中の着目するイオンの濃度を原料中のそのイオンの濃度で除した値をイオン濃縮度として定義し、これを算出して濃縮の度合いを定量的に評価した。本研究で着目するフッ化物、臭化物イオンはいずれも陰イオンであるので、

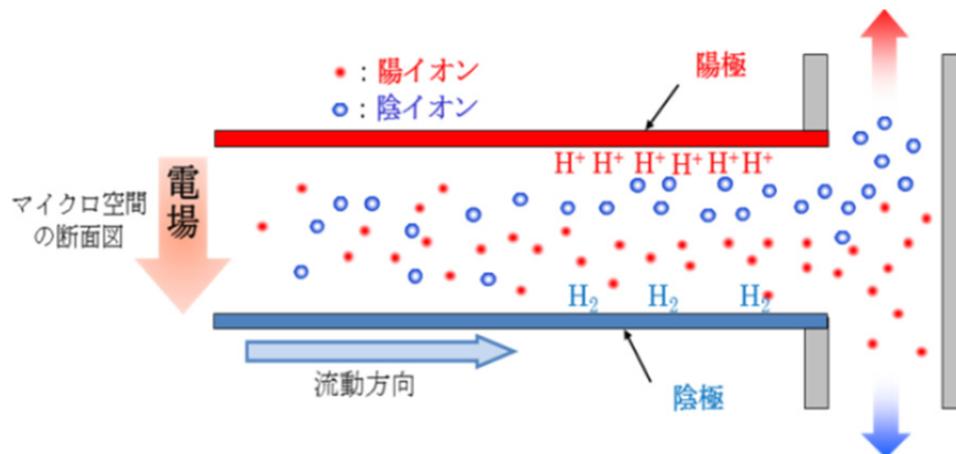
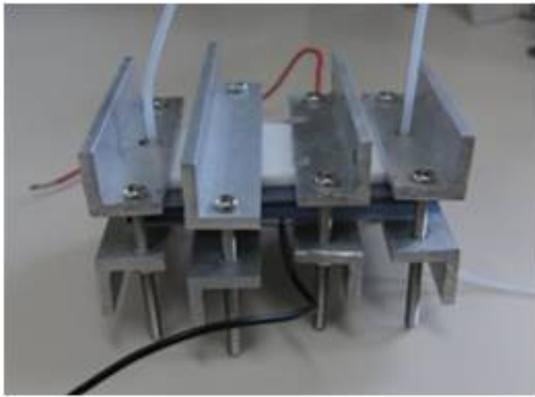


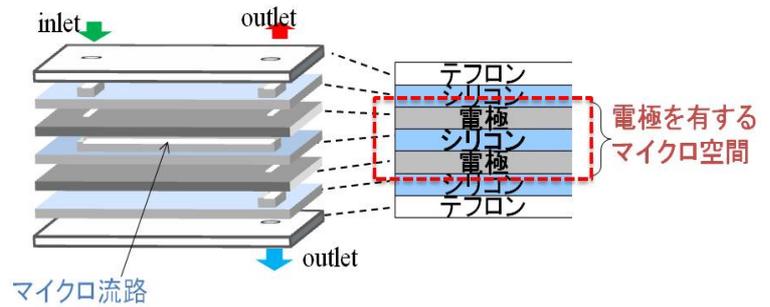
図 1. マイクロイオン濃縮デバイスの原理

Table 1. 海水中に含まれるイオン平均存在量

陽イオン	濃度(g/kg)	陰イオン	濃度(g/kg)
Na ⁺	11.05	Cl ⁻	19.87
Mg ²⁺	1.326	SO ₄ ²⁻	2.649
Ca ²⁺	0.4220	HCO ₃ ⁻	0.1400
K ⁺	0.4160	Br ⁻	0.06800
Sr ²⁺	0.008500	F ⁻	0.001400



(a) 装置の外観



(b) 内部の構造

図 2. マイクロイオン濃縮デバイスの組立図

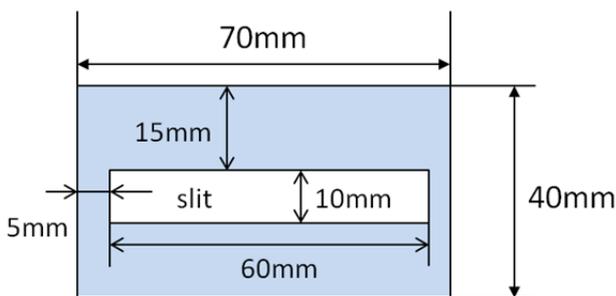


図 3. 流路となるシリコンゴム

陽極側から得られる液のイオン濃縮度は 1 よりも大きく、逆に陰イオン側から得られる液のイオン濃縮度は 1 以下となるはずである。いずれも 1 からの差が大きいほど濃縮が良く進んでいることを示している。また、陰極側、陽極側から同じ流量で吸引をおこなっているため、理想的に濃縮が進行した場合には濃縮度が 2 に達する。

3. フッ化物イオンの濃縮挙動

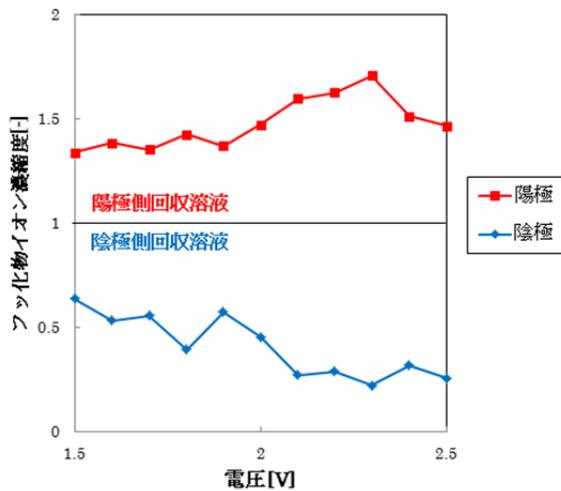
フッ化カリウムを水に溶解させ 10 ppm に調製した。10 ppm のうちフッ化物イオン濃度は 3.27 ppm である。Table 1 より、海水中のフッ化物イオン濃度は 1.4 ppm なので、この実験で用いる試料のフッ化物イオン濃度は海水中の 2.34 倍である。本研究では高濃度条件では濃縮が難しくなると予想されるので、海水中のフッ化物イオン濃度よりも濃い原料を用いて検討を行った。

まず、各出口の流量を 0.2 mL/min に固定し、印加電圧が濃縮挙動に及ぼす影響を調査した。この実験で得られた濃縮度と電圧の関係を図 4 (a) に示す。陽極側と陰極側でのグラフが濃縮度が 1 となる線についてほぼ対称となっ

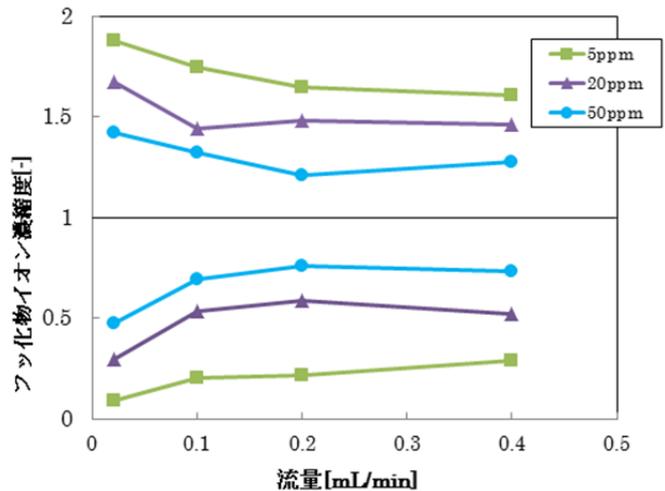
ており、物質収支が満たされていることを示している。電圧が高いほど濃縮が良く進行し、2.3 V のときに濃縮度が最大で 1.7 に達した。しかしこの条件では陽極側に取り付けられたチューブ内部に大量の気泡が発生していることが確認された。これは溶媒である水の電気分解が進行して水素と酸素が発生したためと考えられる。図 4 (a)において、電圧が 2.3 V よりも高い条件においてグラフが 1 に対して対称となっておらず、物質収支が見かけ上成立していない。これはガスの発生によって液の実質の吸引速度に誤差が生じたためと考えられる。目視の結果、ガスの発生は 2.0 V 以下では確認されなかった。また、図 4 (a)では 2.0 V 以下の条件では物質収支を確認できるデータが得られている。そこで以降のフッ化物イオンに関する濃縮実験では電圧は 2.0 V を採用することとした。

流量を 0.02-0.4 mL/min、原料溶液中のフッ化カリウム濃度を 5-50 ppm の範囲で変化させ、濃縮度に及ぼす影響を調査した結果を図 4 (b) に示す。まず、全ての濃度において、流量が低くなるほどイオン濃縮度が上昇していることが確認できる。これは滞留時間が長くなったためである。今回の実験条件では滞留時間が 180-3,600 秒の間で変化していることから、電気泳動は一時間のオーダーの時間をかけて進行していることが分かる。これは今回の装置では移動距離が 2 mm と比較的長いことが原因と考えられる。

濃縮度は濃度の低下とともに向上するという結果が得られた。濃度が高いほど電極付近に逆符号の電荷を有するイオンが多く存在するようになるため、電位が中和されやすくなるためと考えられる。濃度が 5 ppm の場合には最大



(a) 電圧と濃縮度の関係



(b) 流量、原料濃度と濃縮度の関係

図 4. フッ化物イオンの濃縮挙動

で 1.88 の濃縮度が得られた。一方、濃度が 50 ppm の条件においても流量を低下させることで濃縮度を 1.5 まで高めることができています。原料濃度がさらに高い条件において濃縮度が低下する様子を調べた結果を図 5 に示す。濃度 100 ppm では図 4 の結果と同様に、滞留時間が長いとイオン濃縮度が高くなる傾向が確認出来た。200 ppm、300 ppm と高濃度になると、滞留時間と濃度に明確な関係は確認されなかった。

これまでの結果より高い濃縮度を得るためには低濃度、低流量条件が適していることが明らかになったが、これは処理速度の観点からは好ましくない条件である。工業利用の観点からは、高流量条件において高い濃縮度を示す条件を探索する必要があります。そこで、流量を高くするとともに電圧も高くして、濃縮のための推進力を高めた条件での実験を試みた。高流量で流通させることにより、高電圧条件においても電気分解によるガス発生を最小限に抑えられるのではないかと期待される。

実験では印加電圧を 2.0-5.0 V まで変化させ、さらに流量を 0.5-3 mL/min の範囲で変化させた。原料のフッ化カリウム濃度は 5 ppm とした。結果を図 6 に示す。流量が 3 mL/min という条件においても、電圧が 2.5-3.5 V の範囲で濃縮度がおおむね 1.4 となっており、高流量で良好な濃縮が可能であることが明らかとなった。なお、流量が 2 mL/min 以上の条件においては、シリンジ内部に体積で 10% 前後のガスが混入していることが確認された。ガスクロマトグラフ (GC-8A, 島津製作所) を用いてその成分を分

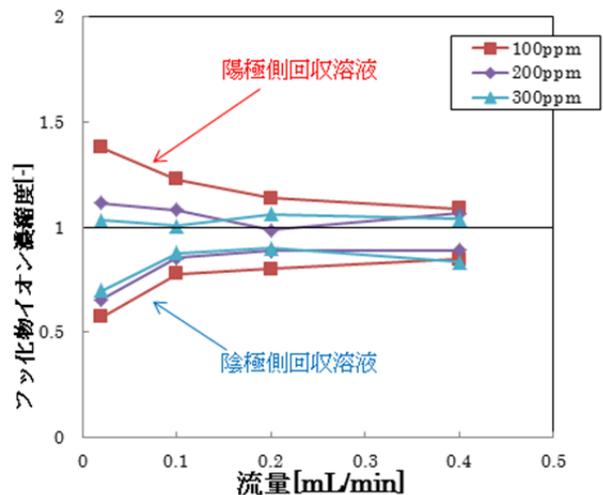


図 5. 濃度が高い条件における濃縮挙動

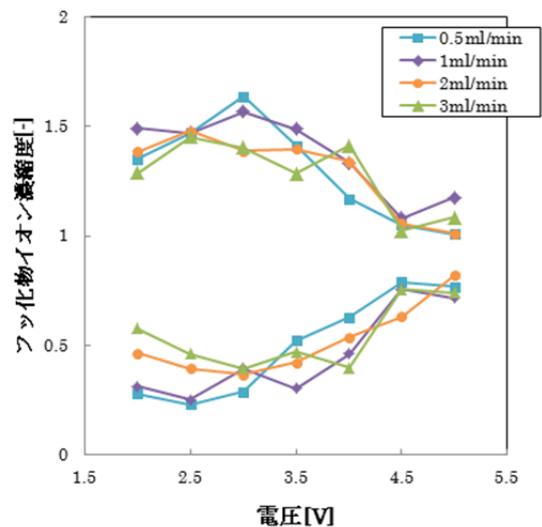


図 6. 高流量・高電圧条件での濃縮挙動

析したところ、ガスは空気であることが判明した。これは溶液を吸引によって流通させていることから、流路やチューブ内部が減圧状態となったために、空気が混入したものと考えられる。

電圧の増大にともなうガス発生の有無を目視で確認した。流量 0.5 mL/min の場合を例にとると、少量の気泡は 2.0 V から発生していたが 3.5 V 以上では激しく発生する様子が観察された。一方で、流量が 1 mL/min の場合は、気泡は印加電圧が 4.5 V と 5.0 V でのみ確認された。よって流量が高い場合には比較的高い電圧においても電気分解の進行を抑制できると考えられる。

図 6 において印加電圧が高い場合に濃縮度が低下する様子が確認されている。これは流路内部でガスが発生したことが原因と考えられる。本デバイスで分離が進行するためには電極付近に移動したイオンが層流状態の流れに乗って出口に移動する必要がある。しかし気泡が発生するとそれによって流れが乱されて再混合が生じるため、濃縮度が低下する。

4. 臭化物イオンの濃縮挙動

臭化物イオンの濃縮挙動を調査した結果について述べる。まず、濃縮に最適な印加電圧について調査を行った。実験では 10 ppm の臭化カリウム水溶液を調製し、0.2 mL/min の流量でそれぞれの出口の流体を一定速度で吸引した。結果を図 7 に示す。濃縮度は理論上、陽極側と陰極側の合計が 2 になるが、0.8 V 以上の電圧では濃縮度の合計が 2 より小さい。更に電圧 1.2 V では陽極側回収溶液のイオン濃縮度が 0.757 と 1 より小さくなり、濃縮度の合計は 1.139 にまで低下する。これは臭化物イオンの酸化が進行したためと考えられる。

フッ化物イオン、塩化物イオンが酸化して分子状となる際の標準電極電位はそれぞれ 2.87、1.40 V であるのに対し、臭化物イオンの標準電極電位は 1.09 V であり、これらの中でも最も低い。従って臭化物イオンは最も酸化されやすく、低い電圧でも臭素分子として溶液中に溶け込んだため、イオン数の収支が合わなくなったと考えられる。

なお、陰極側では電圧の上昇とともに濃縮度が低下した。これは臭化物イオンが陽極側に移動したことを表しており、分離そのものは進行しているといえる。臭化物イオンのままでの回収濃縮を必要としない場合や、臭化物イオ

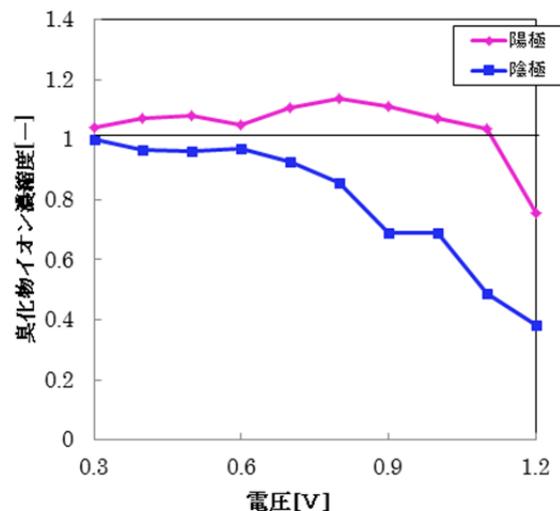


図 7. 臭化物イオンの濃縮度と印加電圧

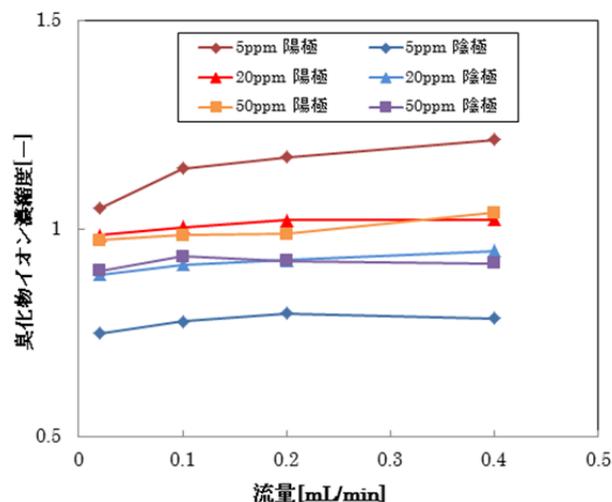


図 8. 流量と濃度の影響

ンの除去を目的とする場合にはさらに高い電圧を採用した操作が考えられる。しかし、本研究ではイオンの収支の確認が可能な条件での実験を行えるよう、過度に高い電圧を採用しない方針とした。よってこれ以降の実験では電圧を 0.8 V に固定することとした。

臭化物イオンの濃度と流量がイオン濃縮度に与える影響を調査した。臭化カリウムの濃度を 5~50 ppm に調製し、シリンジポンプの流量は 0.02~0.4 mL/min と変化させた。図 8 に実験結果を示す。流量が 0.4 mL/min のとき、原料が 5 ppm と低濃度でも最大濃縮度は 1.2 であった。フッ化物イオンの同条件での陽極側濃縮度は 1.6 であり、臭化物イオンの 1.3 倍である。これは印加電圧の違いによると

考えられる。フッ化物イオンと臭化物イオンの電気泳動移動度はそれぞれ、 $5.74 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と $8.10 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である^[4]。移動度はフッ化物イオンの方が小さいものの、臭化物イオンの実験では前述したとおりイオンの酸化が抑制されるように低い電圧を採用して実験を行っている。電極間距離が 2 mm であることに基づいてそれぞれの移動速度を計算すると、フッ化物イオンが $5.74 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ 、臭化物イオンが $3.24 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ となる。フッ化物イオンの方が臭化物イオンに比べて移動速度が 1.77 倍ほど速いためフッ化物イオンがより高い濃縮度を示すという結果が得られた。この結果から、一般に標準電極電位の低いイオンはこのデバイスによる分離濃縮には適さないといえる。また、低流量・低濃度である 0.02 mL/min、5 ppm の条件でも陽極側回収溶液の濃縮度は 1.049 と低だけでなく、フッ化物イオンのように電圧及び流量が低いほど濃縮度が高くなるという傾向はみられなかった。

フッ化物イオンの場合には流量を増大させることで電気分解を抑制することができた。そこで、臭化物イオンの場合においても流量を増大させることで、高電圧下での臭化物イオンの酸化を抑制し、濃縮度の向上が可能かどうかを調査した。実験では電圧を 1.0-4.0 V の範囲で変化させ、流量は最大で 3 mL/min まで増大させた。

実験結果を図 9 に示した。なお、この条件においてもフッ化物イオンについての実験と同様に流量が 2 mL/min 以上の時は空気の混入が見られた。そして電圧を高くすると濃縮度が向上するが、2.0 V で極大を示し、それ以上では下落するという結果も同様である。当節の実験でも、電圧 4.0 V では陽極側の濃縮度が 1 より小さいので収支が見かけ上あっていない。これはイオンの酸化がやはり進行していることが原因である。

しかし、流量 3 mL/min、電圧 2.0 V の時に最大濃縮度 1.434 を示している。これは、6.2 の実験で得られた最大濃縮度 1.213 (条件は電圧 0.8 V、流量 0.4 mL/min) よりも高い。これは流量を大きくすることで酸化を抑制できたことを示している。更に流量を高くするとより高い濃縮度が得られる可能性があるため、空気の混入を低減するようデバイスの改良が望まれる。

5. 2種のイオンが混在する溶液の濃縮

塩化物イオンとフッ化物イオンが共存する水溶液を原

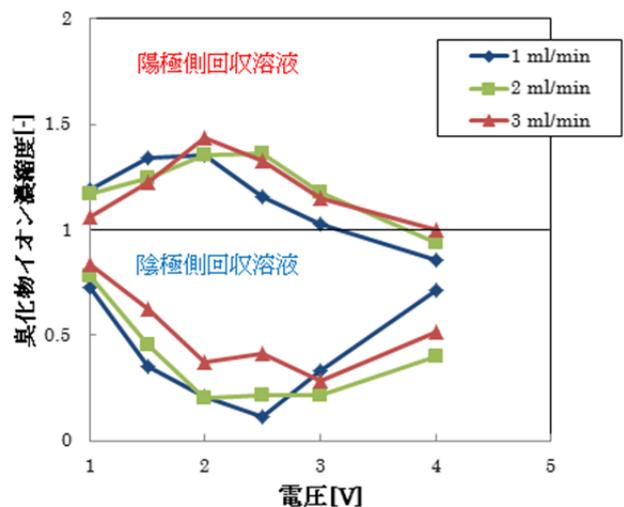
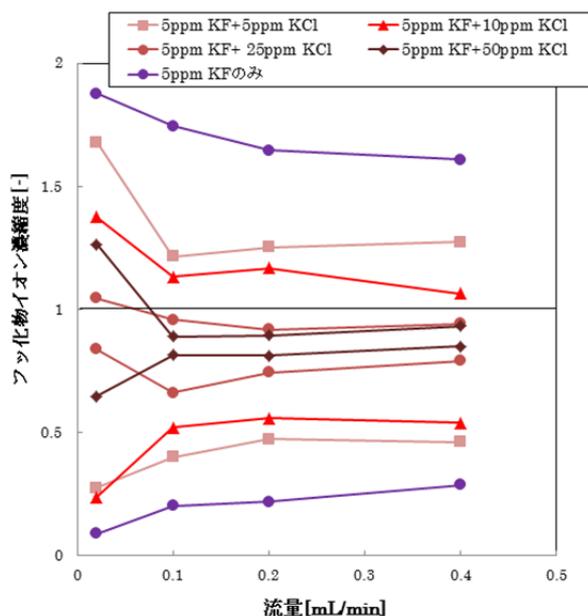


図 9. 高流量、高電圧条件における臭化物イオンの濃縮挙動

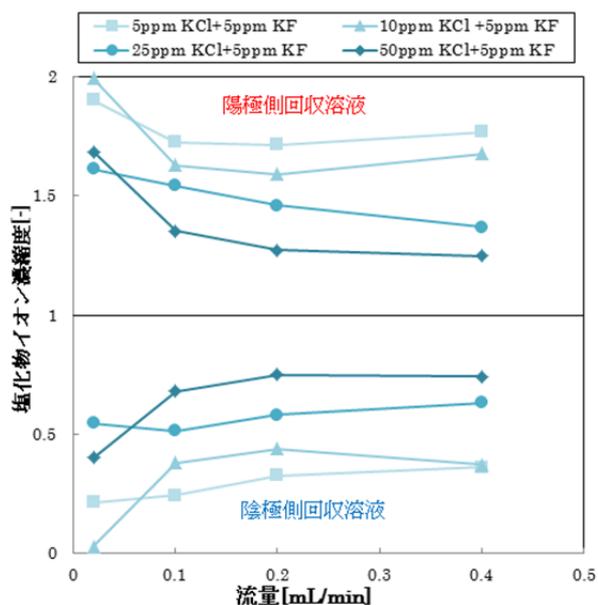
料として分離濃縮実験を行った。フッ化物イオンの濃度を一定とし、塩化物イオンの濃度を変化させ分離濃縮性能を調査した。原料溶液は、KF が 5 ppm、KCl が 5~50 ppm になるように調製を行った。また、フッ化物イオンの濃縮に分離条件を合わせるため印加電圧は 2.0 V に設定した。

実験結果を図 10 に示す。図 10 (a) はフッ化物イオンの濃縮度を示すが、塩化物イオンが含まれない場合には、陽極側の濃縮度が最大で 1.9 に達しており、よく分離できることが確認される。しかし、塩化物イオンが共存することによって、その濃縮度が大幅に低下することが分かる。5 ppm の KCl が含まれると、最大の濃縮度は 1.7 にまで低下した。一方、塩化物イオンについては、検討した KCl 濃度の範囲のうち最も高い 50 ppm の場合でも流量が 0.02 mL/min のときは濃縮度 1.686 が得られており、全体的にフッ化物イオンに比べて濃縮がより進行した。フッ化物イオンのイオン移動度が $5.74 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ であるのに対し、塩化物イオンの移動度は $7.91 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である^[4]。このため同じ印加電圧では塩化物イオンの方がより動き易い。また、10 ppm の KCl 水溶液を用いて印加電圧の影響を調査した過去の研究においては^[2]、塩化物イオンは、2.0 V で最大濃縮度を示している。本実験で採用した印加電圧 2.0 V はフッ化物イオン及び塩化物イオンの濃縮共に最適であったため、フッ化物イオンよりも塩化物イオンが良好に濃縮されていると考えられる。

同様に臭化物イオンと塩化物イオンが共存する場合に



(a) フッ化物イオンの濃縮度



(b) 塩化物イオンの濃縮度

図 10. フッ化物イオンと塩化物イオンが混在する溶液の濃縮挙動

についての濃縮挙動を調査した。前述したとおり、印加電圧が大きくなると臭化物イオンの酸化が進行するため、ここでも電圧は 0.8 V として実験を行った。原料溶液は、塩化カリウムと臭化カリウムをそれぞれ 5 ppm ずつ含む水溶液を用いた。

結果を図 11 に示すが、電圧が低いために濃縮度は 1 に近い値をとり、塩化物イオンについては最大で 1.2 程度であった。図 7 に示す通り、臭化カリウムのみを含む溶液を用いた場合の濃縮実験では臭化物イオンの濃縮度は 1.2 程度であったことを考えると、塩化物イオンが存在することによって、臭化物イオンの濃縮が妨げられ、より低い濃縮度が得られている。

6. 結論

マイクロイオン濃縮デバイスによるフッ化物イオン及び臭化物イオンの分離濃縮挙動を明らかにした。ほかのイオンについて行われた過去の研究と同様に、溶液濃度及び流量が低いほどイオン濃縮度が大きくなった。本実験での理論的な最大濃縮度は 2.0 である。フッ化物イオンについては印加電圧を 2.0 V とすることで、濃縮度が約 1.9 に達した。臭化物イオンの濃縮実験では、電圧を高くすると臭化物イオンの酸化が進むため、電圧を 0.8 V に抑えた

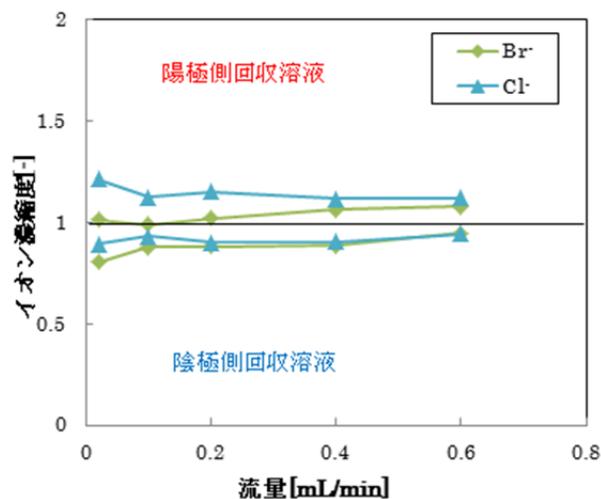


図 11. 臭化物イオンと塩化物イオンを 5 ppm ずつ含む溶液を使った濃縮実験結果

条件で実験を行った。電圧を低くしたために濃縮度は最大で 1.2 程度となった。臭化物イオンの酸化を避けたのは、イオンの収支を確認しながら実験を進めるためである。

大量処理を念頭に置き、流量を増大させた実験も行った。一般に流量を増大させると濃縮度が低下するが、ここでは流量増大とともに電圧も高くすることで、濃縮度の低下を避けることを試みた。その結果、流量と電圧をともに

大きくすることで濃縮度の低下を抑制できることが確認された。

複数のイオンが共存する場合には、互いのイオンの濃縮が妨げられることが確認された。フッ化物イオンと塩化物イオンを含むそれぞれの原料溶液に塩化物イオンを共存させた場合の実験を行ったが、いずれも濃縮度が大きく低下する結果となった。

マイクロ濃縮デバイスはイオン交換膜を利用することなくイオンを分離できる装置であり、本研究で着目したフッ化物イオンと臭化物イオンの濃縮も可能であるといえる。原料濃度が300 ppmでも大幅な濃縮度の低下がみられたことや、ほかのイオンの存在によって濃縮が妨害されることから、高濃度の溶液を得るための濃縮に活用することは難しいといえる。一方で、希薄なイオンを含む溶液からこ

れらを除く際には活用が可能であると考えられる。

参考文献

- [1] 吉田潤一監修、マイクロアクター—新時代の合成技術—、シーエムシー出版、2003; 草壁克己・外輪健一郎、マイクロアクタ入門、2008; 前一廣ほか、マイクロアクターによる合成技術と工業生産、サイエンスアンドテクノロジー社、2009; 前一廣監修、マイクロアクター技術の最前線、シーエムシー出版、2012
- [2] 當宮理恵、徳島大学工学部化学応用工学科卒業論文、2007; 久米啓司、徳島大学大学院先端技術科学教育部修士論文、2010
- [3] 小山忠四郎、湖水・海水の分析、講談社、1972
- [4] 田村英雄、現代電気化学、培風館、1977

Application of a Micro Channel Device to Enrichment of Dilute Inorganic Ions

Ken-Ichiro Sotowa

Department of Chemical Science and Technology, the University of Tokushima

Summary

Micro ion enrichment device falls in a class of micro chemical apparatus, and it can be used to enrich ions in an electrolyte solution. Since it does not require any ion exchange membranes or adsorbents, the cost associated with construction and operation is expected to be lower than that of conventional separation apparatuses. Our previous study showed that it can be used to enrich sodium and potassium ions. In this study, the micro ion enrichment device was applied to separation of dilute fluoride and bromide ions, and their enrichment behavior was examined.

The experiments were conducted using dilute solutions of potassium fluoride and potassium bromide. The concentration was varied from 5 to 300 ppm. Through a study on the effects of flow rates, it was shown that the enrichment factor lowered with decreasing the flow rate for both ions. This trend agrees with the results reported in our previous study on the enrichment of sodium and potassium ions. Under the current experimental conditions, the theoretical enrichment factor was calculated to be 2.0 from the mass balance. In the experiments on the fluoride ions, the largest measured enrichment factor reached 1.9 when the potential difference was 2.0V. Bromide ions were oxidized at such a high potential difference, thus the experiment for bromide ion was carried out at a lower potential difference. As a result, the enrichment factor of the bromide ions were less than 1.2.

The effect of an increase in the flow rate on the enrichment behavior was examined. The potential difference was raised in this study to promote separation under high flow rate conditions. The results revealed that a large potential difference was effective in suppressing the decrease in the enrichment factor caused by a rise in the flow rate.