

海洋汚染防止のための船舶用油水分離機に搭載する超精密油滴合一材の開発

向井 康人, 岳 云鵬

名古屋大学大学院工学研究科

概要

船舶内で発生する汚水には通常多量の油分が含まれる。液体で存在する油は比重差により簡単に水と分離することができるが、多くは輸送・貯液過程で乳化され、油滴粒子が水中に分散する O/W エマルジョンの状態が存在している。海洋への排出基準を満たすためには、O/W エマルジョン排水の高度な油水分離処理が必要不可欠である。

本研究では、比表面積が大きい、濡れ性の調整が容易、細孔構造の制御が容易などの特徴をもつナノファイバー不織布に着目した。ナノファイバー不織布は通常、O/W エマルジョンを油滴粒子と水に分離するフィルターとして適用されている。しかしながら、不織布表面が次第に油滴で汚染されるようになり、その結果、分離性能が著しく低下するため、長期間安定的な分離操作の継続が困難になるという点が大きな課題になっている。さらに、分離された油滴粒子は次第に濃縮され、高濃度のエマルジョンとなるため、環境負荷を軽減するためのさらなる処理が必要となる点も課題の一つである。

そこで本研究では、簡便かつ省エネルギー的に油水分離でき、さらに油分のリサイクルも実現できる、油滴合一方式のコアレスサー型油水分離機に着目し、油水分離機に搭載するコアレスサー材としてナノファイバー不織布を使用することとした。エレクトロスピンニング法より作製したポリアクリロニトリル (PAN) ナノファイバー不織布の表面上にゼオライト型イミダゾレート骨格-8 (ZIF-8) を構築し、*in situ* 成長させることで合一機能の向上を図った。*in situ* 成長プロセスは、前処理として PAN 不織布を活性化させて亜鉛イオンのアンカーサイトを形成し、その後、ZIF-8 粒子の前駆体に浸漬することで実施した。ZIF-8 の導入により親水・親油性と表面粗さが向上し、さらに PAN 不織布に正電荷が付与されることで、負電荷をもつ油滴を効果的に解乳化・合一させることができた。ZIF-8/PAN ナノファイバー不織布の適用により、界面活性剤を含まないエマルジョンに対して 99.9%、界面活性剤で安定化されたエマルジョンに対して 97.1% の高い分離率を実現した。また、連続分離プロセスにおいて、それぞれ $21200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ および $14100 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の高い透過流束を達成した。

1. 研究目的

船舶内で発生する汚水には通常多量の油分が含まれる。含油廃水の排出量が増加し続けると、海洋の生態系環境や人間の健康にも重大な脅威をもたらす¹⁻³⁾。したがって、含油廃水を処理するための高性能な材料や手法の開発が急務となっている。非混和性油水混合物に比べて、水中油滴型 (O/W) エマルジョンの分離は、はるかに困難な課題である⁴⁻⁵⁾。ナノファイバー膜は、高い比表面積、複雑な細孔

構造、および親水化の容易さを特徴とし、効率的な O/W エマルジョンの分離を達成する上で顕著な効果が報告されている⁶⁻⁷⁾。この目的で利用されるナノファイバー膜は通常、階層的で粗い表面構造の付与と高い表面活性をもつポリマーによる機能化を通じて、超親水性および水中超撥水性を有するように作製される⁸⁻¹⁰⁾。このナノファイバー膜は通常、ふるい機能を利用した濾過法を採用しており、O/W エマルジョン中の油滴を効果的にはじく一方で、水の選択

的な通過を容易にしている^{11, 12)}。Geらは、エレクトロスピニングとエレクトロスプレーによって調製された蓮の葉のような超撥水性ポリアクリロニトリル(PAN)ナノファイバー膜と階層構造のスキン表面を特徴とする PAN/SiO₂ ナノファイバー膜を報告した^{13, 14)}。これらの超撥水性の特徴をもつ膜は、163° という驚異的な水中油接触角を示し、界面活性剤を含まないエマルジョン(SFE)の濾過分離において、99.93%以上の分離度および 5152 L m⁻² h⁻¹ 以上の透過流束を示した。

しかしながら、このような濾過法は膜のファウリングという固有の課題に直面している¹⁵⁾。特殊な親水性を持つ膜表面は、特に界面活性剤安定化エマルジョン(SSE)の濾過分離において、油滴による汚染が不可避的である。その結果、長期間の利用は連続分離性能の明らかな劣化を引き起こし、重大な問題を露呈してきた^{16, 17)}。さらに、はじかれた油滴により高濃度のエマルジョンが生成され、それが環境に有害な影響を及ぼすため、それを軽減するための追加の処理が必要となる¹⁸⁾。

濾過法とは異なり、合一分離法は合一分離材(コアレッサー)を通じて油と水の両方を同時に通過させることを意図した手法である^{19, 20)}。合一分離法の基本原理は、膜の表面および微細孔内における油滴の解乳化である。油滴は合一により粗い液滴および油膜へと変化し、浮上によって連続的な油相として回収される。最近の研究では、O/Wエマルジョンの高性能合一分離のためのナノファイバー膜の利用が検討されている。Yangらは、フッ素化 SiO₂ 修飾ポリフッ化ビニリデン(PVDF)ナノファイバー膜を導入し、SFEに対して 3700 L m⁻² h⁻¹の透過流束を達成した²¹⁾。さらに、試験を5回繰り返したにもかかわらず、分離度は99.7%から99.0%への低下にとどまった。Yueらは、表面層の繊維径が約60 nmである階層的なPANナノファイバー膜を創製し、長期間分離においてSFEに対して 14118 L m⁻² h⁻¹の透過流束と99.94%の分離度を達成した²²⁾。Zhuらは、ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルファイバー膜を導入し、油滴が微細孔内で圧縮されて破壊され、その後合一するという圧搾型解乳化機構を提案した²³⁾。PVA膜はSFEに対して 13969 L m⁻² h⁻¹という驚異的な透過流束を達成した。しかし、SSEに対する分離能力はかなり低く、わずか23%であった。この低い分離度は、界面活性剤で油滴の界面が高度に安定化されたことによるものである。以上より、SSE

の分離性能を向上させるためには、ナノファイバーの機能化が実用上不可欠である。

正電荷、親油性、および超高比表面積を特徴とするゼオライト型イミダゾレート骨格-8(ZIF-8)粒子は、通常負に帯電した油滴の解乳を促進する可能性をもつ代表的な金属有機フレームワーク(MOF)として知られている^{24, 25)}。しかしながら、ZIF-8はしばしば凝集しやすく、再利用が困難であり、油滴の解乳には長期間を要することがある。そのため、研究者達はZIF-8をエレクトロスピニング法でナノファイバーに組み込む手法を検討し、ネットワーク構造を確立して凝集を緩和することで、その性能を向上させてきた²⁶⁾。

Liらは、スピニング法を用いてZIF-8粒子をナノファイバー表面に付着させ、正に帯電したZIF-8粒子により油滴の解乳を著しく向上させた²⁷⁾。ただし、スピニング法は、ZIF-8と基材膜との結合性や均一性に関して難がある可能性がある。複雑な環境下では、ZIF-8粒子が剥離し、水中に二次汚染を引き起こす潜在的なリスクが存在する。また、ZIF-8粒子をエレクトロスピニングの原料ポリマー溶液に組み込む直接エレクトロスピニング法も検討されている。しかしながら、ZIF-8粒子をポリマー溶液内で均一に分散させることは難しく、長時間のエレクトロスピニングプロセスにおいてZIF-8粒子が均一に分散した膜を得ることは難しいことが実証されている²⁸⁻³⁰⁾。別のアプローチでは、ZIF-8の前駆体である金属イオンまたは有機架橋剤のいずれかをエレクトロスピニングの原料ポリマー溶液に取り込み、その後、前駆体-ポリマーナノファイバーをもう一方のZIF-8前駆体溶液に浸してZIF-8の成長を開始している^{31, 32)}。しかし、このプロセスでは、エレクトロスピニングの難しさや、前駆体を導入する際にナノファイバーの構造が破壊される可能性があり、機械的特性の低下につながるため、複雑な環境下での水処理用途には課題がある^{24, 33)}。したがって、ZIF-8をO/Wエマルジョンの分離に効果的に利用するためには、ZIF-8を含有するナノファイバー膜が優れた機械的特性をもつことを保証する戦略が不可欠である。

本研究では、エレクトロスピニングPANナノファイバー膜上でのZIF-8の*in situ*成長に着目した。ZIF-8の効果的な固定を確保するために、ZIF-8の成長前にPAN膜を水酸化ナトリウム(NaOH)溶液処理により活性化した。NaOH溶

液処理によって、ニトリル基(-C≡N)はアミド基(-CONH₂)とカルボキシル基(-COOH)に変化した。前処理した PAN 膜を Zn(NO₃)₂·6H₂O 水溶液に浸漬し、カルボキシル基を亜鉛イオンのアンカー材とした。その後、膜を 2-メチルイミダゾール(2-MI)溶液に浸した。この手順に従い、ナノファイバー膜上で ZIF-8 の *in situ* 成長を進行させた。O/W エマルションの分離に応用できることを確認するために、得られた材料の形態、細孔構造、化学組成、および機械的特性などの総合的な分析による評価を行った。ZIF-8/PAN ナノファイバー膜により、膜と負に帯電した油滴との相互作用が高まり、その結果、長期にわたって超高透過流束と超高分離度が維持されることを期待した。

2. 研究方法

2.1 実験試料

PAN(分子量 150000), 2-MI(C₄H₆N₂, 99%), 硝酸亜鉛六水和物 [Zn(NO₃)₂·6H₂O, 98%], ドデシル硫酸ナトリウム(SDS), Oil Red O(C₂₆H₂₄N₄O)(いずれもシグマ-アルドリッチ社製)と、ドデカン(和光特級), NaOH 溶液(1 mol/L), N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)(いずれも富士フィルム和光純薬株式会社製)を使用した。すべての化学試薬はそのままの状態で使用し、さらなる精製は必要としなかった。

2.2 エレクトロスピニング PAN ナノファイバー膜の作製

PAN ナノファイバー膜は株式会社メック製の NANON-03 エレクトロスピニング装置を使用して作製した。PAN 粉末を DMF に 6wt% の濃度で溶解し、室温で 12 時間連続的に磁気攪拌機で攪拌して原料とした。エレクトロスピニングの電圧は 25 kV, 流量は 0.8 mL/h に設定した。ドラム型コレクターを 50 rpm の速度で回転し、コレクターと金属チップの間隔は 15 cm に設定した。環境条件は相対湿度 35 ± 5%, 温度 24 ± 1°C に制御した。エレクトロスピニングを 3 時間実施し、その後、得られた膜の残留 DMF 溶媒を除去するために 80°C で 48 時間乾燥した。

2.3 PAN ナノファイバー膜上での ZIF-8 の *in situ* 成長

PAN ナノファイバー膜を 5 × 5 cm² のサイズに切り分け、これらを 1 mol/L の NaOH 溶液に浸し、70°C で 3 時間の加水分解プロセスを実施した。この前処理の後、pH 7 に達するまで膜を複数回洗浄した。これらの加水分解された膜を、H-PAN 膜と呼ぶこととする。次に、加水分解された膜サンプルを Zn(NO₃)₂·6H₂O を含む溶液に浸漬した。

この溶液は、0.8 g の Zn(NO₃)₂·6H₂O を 50 mL の超純水に溶解して調製した。24 時間の浸漬期間の後、膜を 2-MI 溶液に浸漬した。この溶液は、4.8 g の 2-MI を 50 mL の超純水に加えて調製した。さらに 24 時間浸漬した後、膜を取り出し、溶液中で形成された ZIF-8 粒子や反応を經ていない残りの前駆体を除去するために、徹底的に洗浄した。このようにして得られた膜が、目的の ZIF-8/PAN ナノファイバー膜である。

2.4 O/W エマルションの作製

SFE は、10 mL のドデカンを正確に 1 L の超純水に添加して作製した。その後、株式会社トミー精工製の UD-211 ホモジナイザーを周波数 20 kHz で作動させ、この操作を 4 分間続けてドデカンを乳化させた。

得られたエマルションをビーカーに移し、必要に応じてさらに希釈した。その後、O/W エマルションを含むビーカーを磁気攪拌機の上に置き、攪拌速度を 150 rpm に設定した。この攪拌速度は、先行研究により一定の油濃度と油滴の粒度分布を維持するのに適していることが確認されている²²⁾。滴径分布および濃度の評価を、あらかじめ定められた間隔で行った。

SDS で安定化されたエマルションを調製するために、50 ppm の SDS を含む超純水をフラスコに入れ、2 mL のドデカンを添加した。その後、この混合物を 2 分間ホモジナイザーで処理して乳化させた。

2.5 O/W エマルションの分離実験

PAN ナノファイバー膜をコアレスサーとして組み込んだ O/W エマルションの合一分離システムを開発した。合一分離装置は、磁気攪拌機、チューブポンプ、圧力計、ナノファイバー膜、フィルターホルダー、および出口液コレクターで構成された。分離性能を正確に評価するためには、供給エマルションの油濃度や滴径分布などの特性を一定に保つ必要がある。しかし、油滴クリーミングがこれらの変動を引き起こす可能性がある。そこで、クリーミング効果を抑制し、実験全体を通じてエマルション供給液の特性を一定に保つために、磁気攪拌機を使用して適切な速度で供給液を攪拌した。チューブポンプ(FPC-100-1515, 株式会社アズワン製)を使用してコアレスサーの下から O/W エマルションをポンプアップし、連続的な液体流れを維持した。さらに、油滴合一の主要なパーツであるナノファイバー膜を直径 25 mm の円形に切り取り、フィルターホ

ルダール (SX0002500, Merck KGaA, ドイツ製) で固定してコアレスサーを形成した。フィルターホルダは PP 製で、フィルター面積は 3.4 cm^2 である。コアレスサーは油の浮上特性を利用するために鉛直上向きに配置した。

さらに、圧力損失は合一分離性能を評価するために不可欠な特性である。コアレスサーによって引き起こされる圧力損失を、コアレスサーとチューブポンプの間に設置された圧力計 (AE20-131-0.16 MPa, 長野計器株式会社, 日本製) を使用して測定した。システムの各部品を接続する通液ホースは、油の膨張を防ぐためにフルオロアルコキシ製のものを用いた。コアレスサーの上部から排出される出口液をコレクターで受け取り、コレクター中で油と水の二つの層に分離させた。

3. 研究結果

3.1 ZIF-8/PAN ナノファイバー膜の特性評価

図 1 には、ZIF-8/PAN ナノファイバー膜の製造のための簡便かつ効率的なプロセスを示した。均一な ZIF-8/PAN ナノファイバー膜の合成は、まず PAN ナノファイバー膜のエレクトロスピンニングから開始した。その後、得られた PAN ナノファイバー膜は 1 mol/L の NaOH 溶液を用いた加水分解を経て、pH 7 になるまで複数回洗浄された。NaOH 処理により、ニトリル基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) がアミド ($-\text{CONH}_2$) に変換され、さらにカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) に変換された。これらは亜鉛イオンのアンカーサイトとなる^{34, 35)}。この後、PAN ナノファイバー膜は $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液に 24 時間浸漬させた。その後、異なる期間にわたって 2-MI 溶液に浸漬させた。この一連のプロセスにより、PAN ナノファイバー表面に ZIF-8 を *in situ* で成長させた。

図 2(a), (b), (c) はそれぞれ、未処理の PAN 膜、加水分解された H-PAN 膜、および 2-MI 溶液に 12 時間浸漬して *in situ* 成長させた ZIF-8/PAN ナノファイバー膜の SEM 画像を示している。ナノファイバーはランダムな分布によって特徴づけられるが、SEM 画像から、これらのナノファイバー膜は均一な構造をもつことが明らかになった点は注目すべきである。加水分解された H-PAN 膜と未処理の PAN 膜の間にはほとんど変化が見られなかった。これらはいずれも約 400 nm の平均繊維径を示した。一方、ZIF-8/PAN 膜では、

粒子がナノファイバー表面に顕著に分布しているのが明らかであり、ZIF-8 の *in situ* 成長が成功している様子が観察された。ZIF-8 粒子の *in situ* 成長により、ナノファイバーを覆う ZIF-8 の層形成に起因すると考えられる繊維径の増加も見られた。

さらに、得られた ZIF-8/PAN 膜をより詳しく観察するために、図 2(c) に拡大図を挿入した。これらの画像は、ZIF-8 がナノファイバー表面に均一に分布していることを明確に示している。図 2(d) は、得られた ZIF-8/PAN ナノファイバーの TEM 画像を示しており、こちらでもナノファイバー上の粒子の均一な分布が明確に観察されている。なお、TEM サンプルは、得られた ZIF-8/PAN ナノファイバー膜を、超音波ホモジナイザーを使用してエタノールに分散させることによって調製された。超音波分散した後も、ZIF-8 粒子は繊維表面に均一に分布し、ZIF-8 と PAN ナノファイバーとの間に強固で安定した結合が確認された。

また、得られた ZIF-8/PAN ナノファイバーの EDX 分析による詳細な分析を実施した。図 2(e), (f) に示すように、元素 C, N, および O がファイバー表面全体に均一に分布していることが観察され、さらに Zn も同様に均一な分布が観察された点は特筆すべきである。さらに、FT-IR 分光法と XRD を使用してさらなる分析を行った。PAN および ZIF-8/PAN ナノファイバー膜の FT-IR スペクトルを図 2(g) に示す。 2931 cm^{-1} および 1442 cm^{-1} で観測されるピークは、C-H 結合の伸縮振動および平面変形振動に起因し、 2235 cm^{-1} のピークは $\text{C}\equiv\text{N}$ 結合の伸縮振動に対応している³⁶⁻³⁸⁾。さらに、C-N 振動由来のピークが 1142 cm^{-1} および 995 cm^{-1} に、Zn-N 伸展振動に対応するピークが 428 cm^{-1} に観測された。これらのピークの存在は、ZIF-8 粒子の *in situ* 成長が成功したことの強力な証拠となる^{39, 40)}。

ZIF-8/PAN ナノファイバー膜の構造についてさらに考察を深めるために、室温で XRD 分析を行い、その結果得られたパターンを図 2(h) に示した。ZIF-8/PAN 膜では、 7.2° , 10.3° , 12.6° , 14.6° , 16.6° , 18.0° で明確な回折ピークが観測された。これらの回折ピークは ZIF-8 の (011), (002), (112), (022), (013), (222) 結晶面に割り当てられた⁴¹⁾。

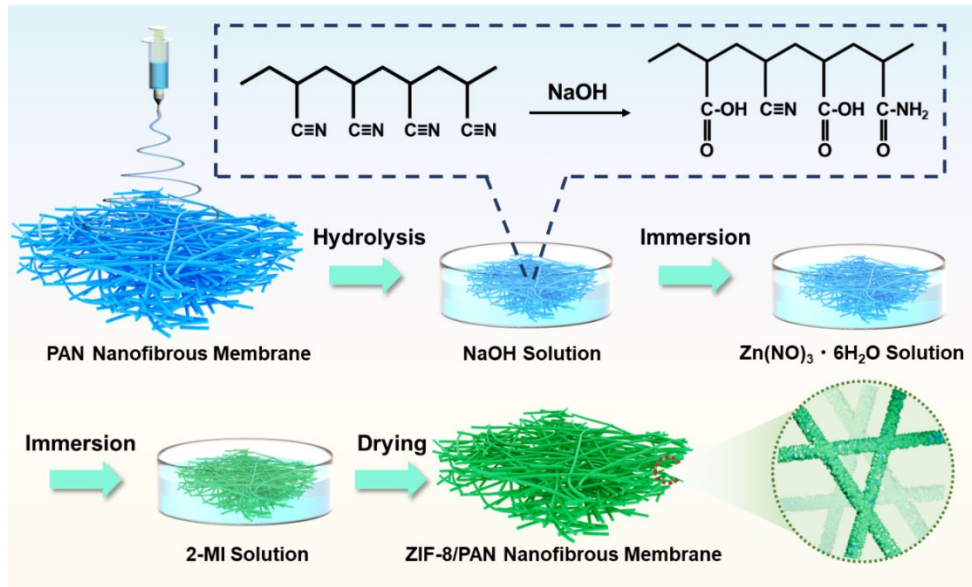


図 1. PAN ナノファイバー膜の電紡と ZIF-8 の PAN ナノファイバー膜上への *in situ* 成長プロセス

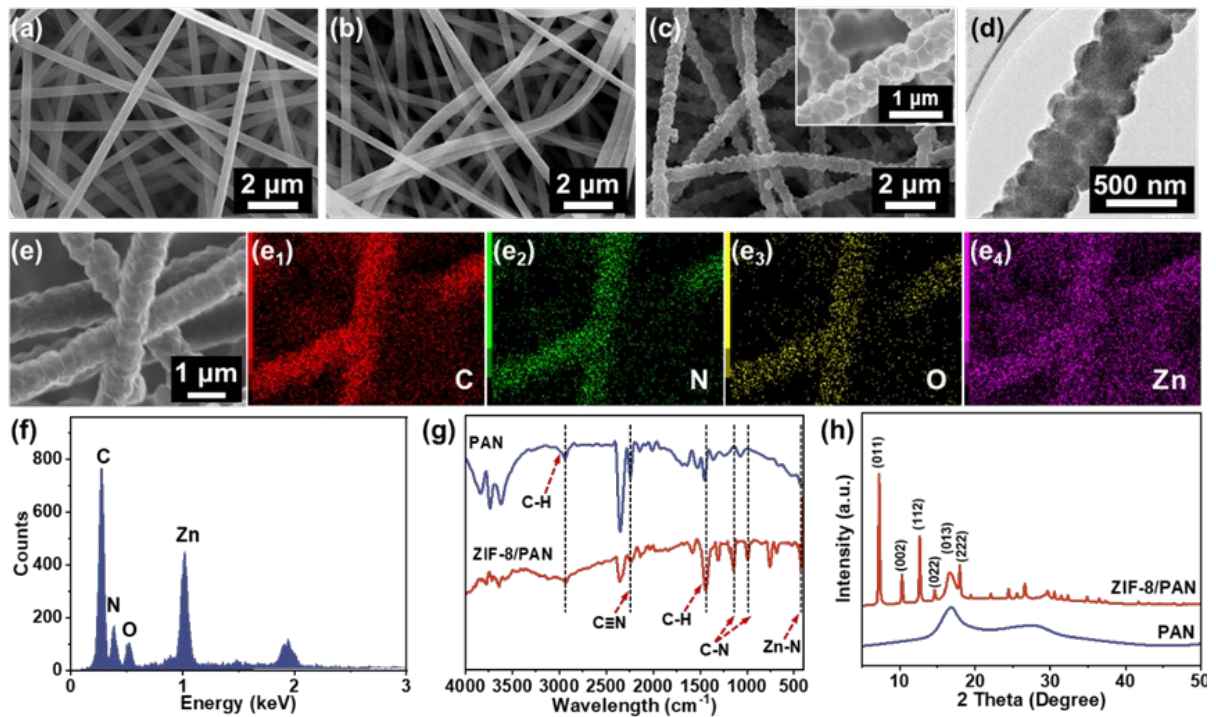


図 2. (a) PAN 膜, (b) H-PAN 膜, (c) ZIF-8/PAN 膜の SEM 画像, (d) ZIF-8/PAN 膜の TEM 画像, (e) EDX, (f) 元素分布, (g) FT-IR, (h) XRD 分析

さらに、図 3 に示すように、XPS 分析を行った。ZIF-8/PAN の XPS スペクトルでは、Zn 2p_{3/2} および Zn 2p_{1/2} の明確なピークがそれぞれ 1022.0 eV および 1045.4 eV に現れた。N 1s および C 1s のナロースキャンを行い、PAN ナノファイバーと

ZIF-8/PAN ナノファイバーを分析した。N 1s のエネルギーピークは、ZIF-8 が PAN ナノファイバー上に *in situ* 成長することにより、398.0 eV から 400.0 eV へと顕著な 2.0 eV のシフトを示した。同様に、C 1s は ZIF-8 の成長に伴い、285.0 eV

から 286.0 eV へと 1.0 eV のシフトを示した。これらの観察されたシフトは、炭素と窒素の間の原子化学環境の変化と関連しており、PAN ナノファイバーと ZIF-8 との相互作用を示唆している。

ZIF-8/PAN ナノファイバーの場合、C 1s スペクトルには C-N 結合を示す明確なピークが 286.4 eV に現れ、C-C 結合を示すピークが 284.8 eV にある。N 1s スペクトルには、C-N および C=N 結合に対応するピークがそれぞれ 400.7 eV および 399.0 eV に現れ、中心にある 2-MI 分子内に存在することを明確に示している⁴⁴⁾。PAN ナノファイバー膜の場合、C 1s スペクトルには C-C および C=O 結合の存在を示す 284.8 eV および 287.7 eV の 2 つのピークがある。N 1s スペクトルには、C≡N 結合を示すピークが 397.9 eV に存在する。観察されたこれらの結合の性質の変化は、ZIF-8 が取り込まれたこと的有力な証拠である。

さらに、ZIF-8/PAN および PAN ナノファイバー膜の機械的特性評価を行い、それぞれの引張応力-ひずみ曲線を図 4(a) に示した。どちらの膜も 9 MPa を超える注目すべき引張強度と、40% を超える引張ひずみを示しているが、

明確な違いは見られなかった。ZIF-8/PAN ナノファイバー膜では、わずかな引張応力の増加とわずかな引張ひずみの減少が観察された。この現象は、ZIF-8 粒子の存在による繊維の結合の強化に起因すると考えられる。構造的特性をさらに探るために、孔径分布を調査し、図 4(b) に示した。PAN 膜の孔径は 1.08 から 1.28 μm の範囲に分布し(平均孔径は 1.18 μm)、ZIF-8/PAN ナノファイバー膜では 0.83 から 1.34 μm の範囲に分布した(平均孔径は 0.96 μm)。その結果、ZIF-8/PAN ナノファイバー膜の平均孔径はわずかに減少したが、これは細孔空間の一部を ZIF-8 粒子が占めたことに起因する。*In situ* 成長した ZIF-8 は表面粗さを増加させ、効果的な衝突サイトを提供する可能性がある。そこで、表面粗さの特性を調査した。図 4(c), (d) に示すように、PAN と ZIF-8/PAN の表面粗さ構造を示す Ra 値はそれぞれ 283.8 および 303.3 nm であった。これらの顕著な違いは、ZIF-8 粒子の含有が表面粗さの実質的な増加をもたらしたことを示している。

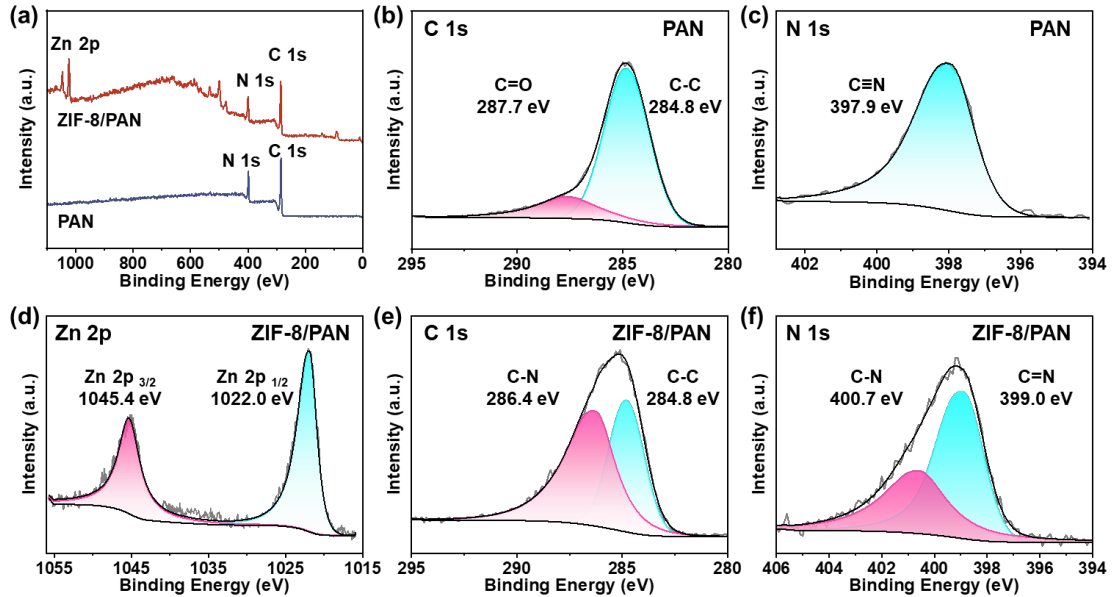


図 3. (a) PAN 膜および ZIF-8/PAN 膜の XPS スペクトル, PAN 膜の (b) C 1s, (c) N 1s スペクトル, ZIF-8/PAN 膜の (d) Zn 2p, (e) C 1s, (f) N 1s スペクトル

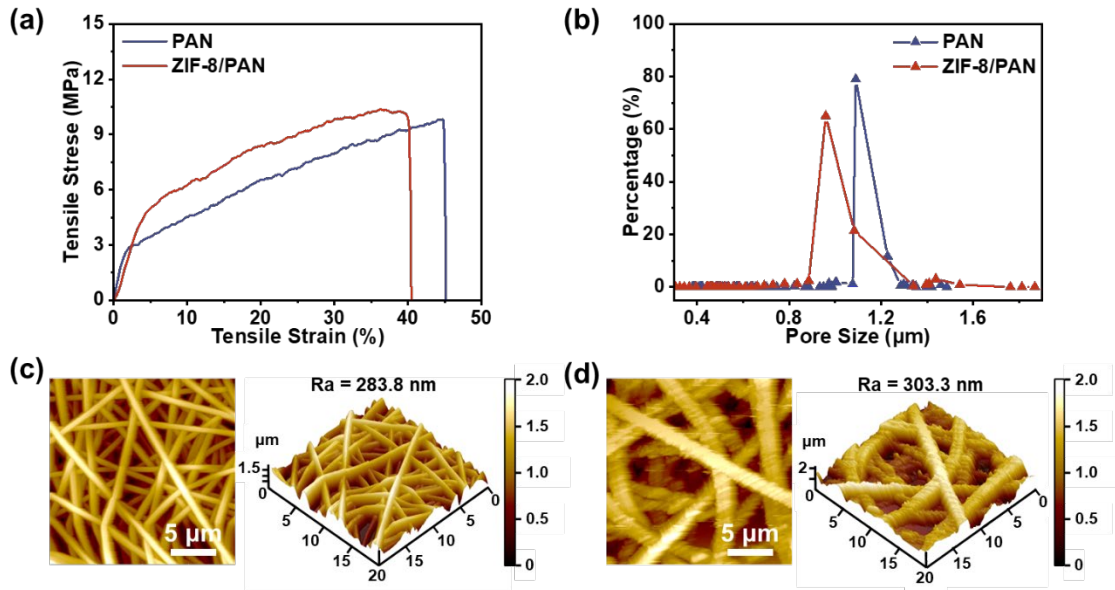


図 4. (a) 引張応力-ひずみ曲線, (b) 孔径分布, (c) PAN 膜, (d) ZIF-8/PAN 膜の 3 次元表面形態

PAN と ZIF-8/PAN の水接触角および油接触角の測定結果を、図 5 に示した。ZIF-8/PAN は、粗さの増加と ZIF-8 固有の親油性により、油と水の両方に対する迅速な拡散速度

を有するとともに、改善された親水性を示している。水透過率は親水性の特性によって向上し、油滴の合一は増加した親油性の特性により促進される可能性がある。

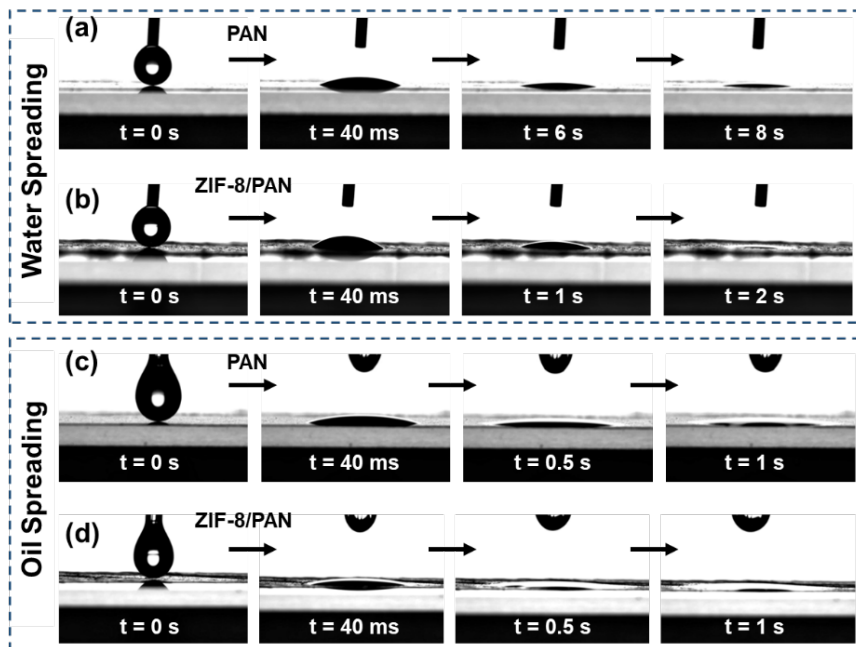


図 5. (a) PAN 膜および(b) ZIF-8/PAN 膜の水接触角, (c) PAN 膜および(d) ZIF-8/PAN 膜の油接触角

3. 2 界面活性剤を含まないエマルションの分離性能

膜を用いた濾過分離法の場合、再利用性の評価は、デッドエンド分離装置にエマルションを通過させることで行うのが一般的であり、この評価方法は通常、回分操作で実施されるため、連続プロセスの評価にはならない。さらに、操作を中止すると、ナノファイバー表面の水和層が不足し、膜のファウリングが促進されてしまう。

本研究では、O/W エマルションの ZIF-8/PAN 膜への連続注入を中断することなく維持できる点が注目に値する。最初に、1300 ppm の油濃度下において合一分離能力に及ぼす流量の影響を調べるため、特に 40~120 mL/min の範囲で流量を変化させた。その結果、図 6(a) に示すように、分離度は常に 99.9% 以上を維持した。さらに、出口液の状態から、粗大化した油滴と油片が形成されて液面に浮上する様子をはっきりと確認することができた。

流量 120 mL/min での連続分離実験の結果、油濃度が 1300 ppm のエマルションに対して透過流束は $21177 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ となった。ZIF-8/PAN ナノファイバー膜は、1 時間で 7.2 L の SFEs を分離できた。さらに、図 6(b) に示すように、分離度は 99.9% を超え、圧力損失は 62 kPa で安定していた。分離性能の安定性から、洗浄過程が不要であることが示唆され、ZIF-8/PAN 膜の堅牢で持続可能な性能が確認された。

これらの結果を他の油水分離の膜材料と比較すると、図 6(c) に示すように、我々の ZIF-8/PAN 膜は先行研究と同様の分離度を示した。しかし、我々の膜は、非常に高い透過流束を示すという点で際立っている。合一分離法を採用した本研究と、濾過分離法を採用した先行研究との透過流束の違いは、主にその操作メカニズムの違いに起因する。濾過分離法では、油滴は膜により阻止されて、膜表面に蓄積する。この蓄積により、水が膜を透過する経路が狭められる。対照的に、合一分離法では、図 6(d) に示すように、油滴が膜内の微細孔を通過する際に衝突、合一、粗大化、変形、分離、浮上が生じる。その結果、マイクロサイズの微小油滴も効果的に合一し、そのサイズが肉眼で見えるほど大きくなる。ストークスの法則に従うと、大きな油滴は浮上速度が増加し、これらの合一した油滴の分離をさらに促進する⁴⁶⁾。

以上により、油水二相分離が確立され、油相と水相の間には明確な境界が形成される。したがって、この効果的な分離プロセスにより、浄化された水相だけでなく、分離された油相の回収も容易になり、その後の油のリサイクルへとつなげることができる。

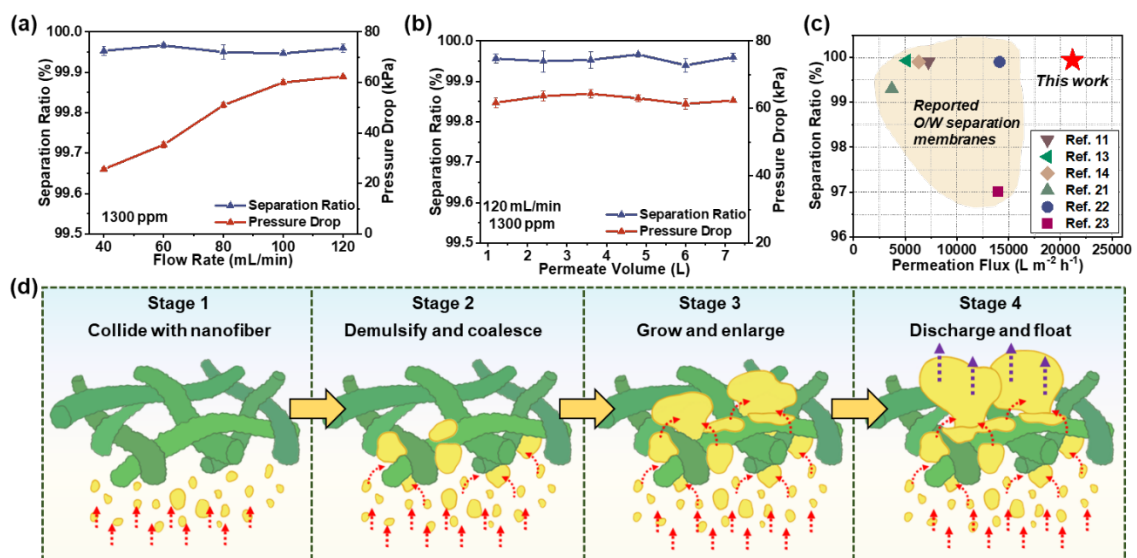


図 6 (a) 流量を変化させた場合の ZIF-8/PAN 膜の分離性能, (b) ZIF-8/PAN 膜の長時間分離性能, (c) 既報の SFE 分離膜との分離性能の比較, (d) 合一分離メカニズムの概念図

3.3 界面活性剤で安定したエマルションの分離性能

次に、界面活性剤で安定したエマルション(SSE)に対する分離性能も評価した。さまざまな界面活性剤の中で、陰イオン界面活性剤が一般的に使用され、SDSがよく選択される。その負電荷から、正電荷を帯びた ZIF-8/PAN 膜が SDS で安定化されたエマルションを効果的に分離できるものと期待される。

ドデカン濃度 800 ppm の条件下で、ZIF-8/PAN 膜と PAN 膜の分離性能に及ぼす流量の影響を調べるために、40~100 mL/min の範囲で流量を変化させた。ZIF-8/PAN 膜では、図 7(a)に示すように、流量を上げると圧力損失が上昇し、分離度が低下したが、これは主に油滴を取り囲む強い界面の存在によるものである。

一方、図 7(b)の PAN 膜では、40 および 60 mL/min の流量において、ZIF-8/PAN 膜と比較して圧力降下が大きく、分離度が低い結果が観察された。さらに、60 mL/min を超える流量では、圧力損失が持続的に増加し、分離が安定しなかった。これは、安定した油滴が解乳化できなかったために高い抵抗をもつケーク層が形成され、その結果、液体が PAN 膜を通過することができなくなったためと考えられる。逆に、正電荷を帯びた ZIF-8/PAN 膜は、ゼータ

ータ電位が+2.1 mV であり、負電荷を帯びた油滴を解乳化して、高い流量でも安定した分離プロセスを維持した。一方、PAN 膜のゼータ電位は-23.2 mV であった。

さらに、SSE を用いた長時間実験を行った。流量は、14100 L m⁻² h⁻¹ の透過流束に相当する 80 mL/min に保ち、800 ppm の油濃度に調整した。この実験により、ZIF-8/PAN 膜は SSE の分離に成功し、1 時間で 4.8 L を処理できた。ZIF-8/PAN 膜は 97.1%を超える分離度を達成し、圧力損失も 80 kPa で安定していることは注目に値する。図 7(c)に示すように、供給されたエマルション中の油滴の直径は 0.6~7 μm の範囲にあり、平均直径は 2.5 μm であった。出口液の水相では、油滴は主に 0.1~0.8 μm の範囲に分布しており、ほとんどの油滴が分離されていることがわかった。

実際、いくつかの研究では SSE において 99%前後の高い分離度が報告されているが、一方で透過流束が比較的低いという課題に直面している。図 7(d)は既報の研究結果との比較を示したものであるが、我々の研究で達成された性能が優れていることを明確に示している。透過流束 14100 L m⁻² h⁻¹ という非常に高い値を維持している点は注目すべきである。

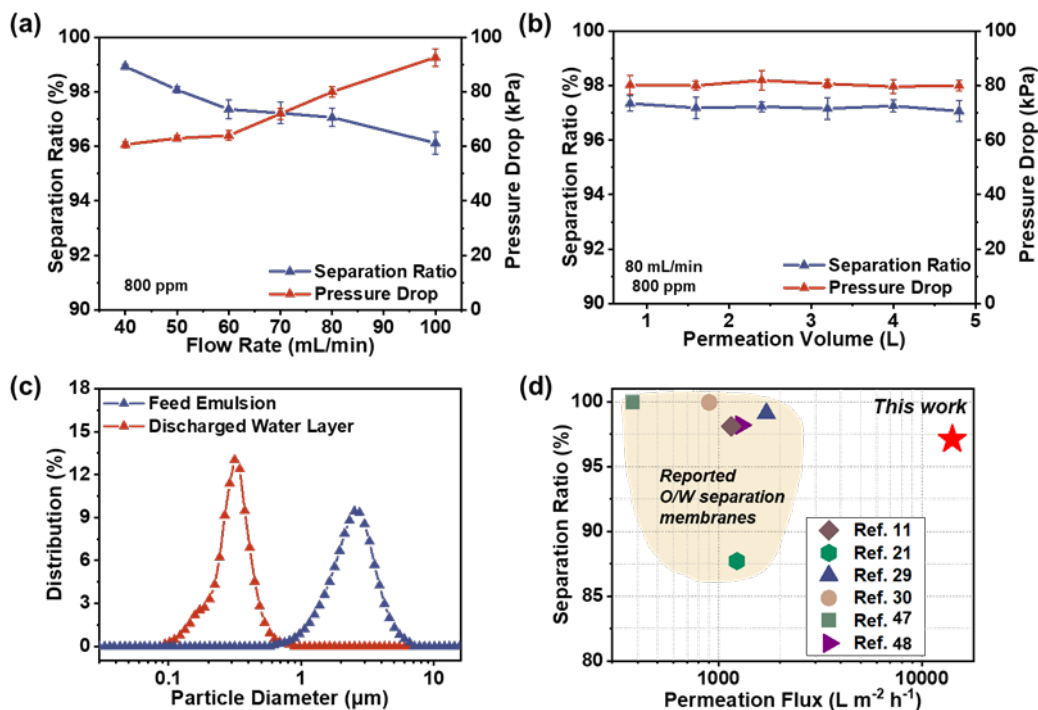


図 7. 流速を変化させた場合の(a) ZIF-8/PAN 膜, (b) PAN 膜の分離性能, (c) 分離前後の油滴粒径分布, (d) 既報の SSE 分離膜との分離性能の比較

4. 考察

本研究では、ナノファイバー膜を用いた O/W エマルションの効率的な合一分離システムの開発を目指した。まず、エレクトロスピニングされた PAN ナノファイバー膜上に ZIF-8 を *in situ* で直接成長させることで、ZIF-8/PAN ナノファイバー膜を作製した。この ZIF-8/PAN 膜は均一な構造を示し、表面の粗さが増し、両親媒性が向上し、正の電荷を帯びた。ZIF-8 の *in situ* 成長が成功したことは、XPS, XRD, FT-IR などのさまざまな分析によって確認された。この膜が実用的な水処理用途に適していることを確認するため、その機械的特性を評価したところ、9 MPa 以上の引張強度が得られた。

次に、ZIF-8/PAN 膜の合一分離性能を SFE および SSE の両方に対して評価した。特に、SFE の分離に適用した際には、 $21200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ という超高透過流束と 99.9% 以上の超高分離度との驚異的な両立を達成した。一方、SSE では、正電荷を帯びた ZIF-8/PAN が陰イオン界面活性剤の SDS によって安定化された油滴を効果的に分離し、分離度は 97.1% を超え、膜洗浄なしの連続分離において $14100 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の透過流束を示した。それに対し、PAN 膜は、負に帯電した油滴との強い静電反発のため、SSE の解乳化において課題を抱えていた。

本研究は、O/W エマルションの合一分離における ZIF-8 修飾エレクトロスピニングナノファイバー膜の優位性を強調し、超高透過流束での効果的な分離性能を示し、この分野において多大な技術インパクトを与えた。

5. 今後の課題

今後の展望として、以下の点を考えている。

性能のさらなる向上: ナノファイバー膜の分離性能をさらに向上させるために、材料選定や処理条件の最適化を行うことが重要である。特に、流量や油濃度の変化に対する膜の応答をさらに詳しく調査することで、より効率的な分離プロセスを確立できる可能性がある。

実用化への応用: 開発したナノファイバー膜を実際の産業用途に適用するために、スケールアップやフィールドテストが必要である。実用化に向けた技術的および経済的な課題を克服するために、産業界との協力やパートナーシップが重要である。

新たな応用領域の探求: ナノファイバー膜は O/W エマルションの合一分離のみならず、さまざまな物質に対して有

望な分離媒体としての可能性を有している。他の応用領域への展開も検討されるべきである。

これらの展望に基づいて、水処理用ナノファイバー膜の研究と開発をさらに推進し、その恒久的な利用と普及に向けた取り組みを今後も続けていきたい。

6. 文献

- [1] D. Lang, G. Liu, R. Wu, J. Fu, Chem. Eng. J., 471 (2023), 144752.
- [2] W. Jin, J. Wang, H. Wan, Y. Liang, S. Huang, Y. Chen, P. Wei, Q. Shao, Y. Wang, Y. He, Y. Xia, Chem. Eng. J., 458 (2023), 141332.
- [3] C. Bhuyan, A. Konwar, P. Bora, P. Rajguru, S. Hazarika, J. Hazard. Mater., 442 (2023), 129955.
- [4] Z. Guo, B. Long, S. Gao, J. Luo, L. Wang, X. Huang, D. Wang, H. Xue, J. Gao, J. Hazard. Mater., 402 (2021), 123838.
- [5] W. Wang, J. Lin, J. Cheng, Z. Cui, J. Si, Q. Wang, X. Peng, L.S. Turng, J. Hazard. Mater., 385 (2020), 121582.
- [6] M. Obaid, G.M.K. Tolba, M. Motlak, O.A. Fadali, K.A. Khalil, A.A. Almajid, B. Kim, N.A.M. Barakat, Chem. Eng. J., 279 (2015), 631–638.
- [7] M. Obaid, N.A.M. Barakat, O.A. Fadali, M. Motlak, A.A. Almajid, K.A. Khalil, Chem. Eng. J., 259 (2015), 449–456.
- [8] A. Raj, R.M. Rego, K. V. Ajeya, H.Y. Jung, T. Altalhi, G.M. Neelgund, M. Kigga, M.D. Kurkuri, Chem. Eng. J., 453 (2023), 139757.
- [9] Z. Jin, H. Mei, H. Liu, L. Pan, Y. Yan, L. Cheng, Mater. Today Nano, 18 (2022), 100199.
- [10] Y. Liu, M. Hao, Z. Chen, S. Ramakrishna, Y. Liu, X. Wang, X. Hu, Y. Wei, Fuel, 354 (2023), 129338.
- [11] H. Chen, A. Zhou, Y. Zhang, X. Wang, G. Pan, S. Xu, Q. Liu, H. Shan, Q. Fu, J. Ge, Chem. Eng. J., 468 (2023), 143602.
- [12] R. Su, S. Li, W. Wu, C. Song, G. Liu, Y. Yu, Sep. Purif. Technol., 256 (2021), 117790.
- [13] J. Ge, D. Zong, Q. Jin, J. Yu, B. Ding, Adv. Funct. Mater., 28 (2018), 1705051.
- [14] J. Ge, J. Zhang, F. Wang, Z. Li, J. Yu, B. Ding, J. Mater. Chem. A, 5 (2017), 497–502.

- [15] M.O. Mavukkandy, Y. Ibrahim, F. Almarzooqi, V. Naddeo, G.N. Karanikolos, E. Alhseinat, F. Banat, S.W. Hasan, *Chem. Eng. J.*, 427 (2022), 131021.
- [16] J. Zhang, L. Liu, Y. Si, J. Yu, B. Ding, *Mater. Chem. Front.*, 5 (2021), 97–128.
- [17] J. Zhang, F. Zhang, J. Song, L. Liu, Y. Si, J. Yu, B. Ding, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019), 20075–20102.
- [18] J. Zhang, L. Liu, Y. Si, J. Yu, B. Ding, *Adv. Funct. Mater.*, 30 (2020), 2002192.
- [19] H. Lu, Z. Pan, H. Wang, Y. Liu, P. Dai, Q. Yang, *J. Hazard. Mater.*, 412 (2021), 125188.
- [20] C.J. Singh, S. Mukhopadhyay, R.S. Rengasamy, *J. Ind. Text.*, 51 (2022), 3648S–3682S.
- [21] Y. Yang, Z. Guo, Y. Li, Y. Qing, P. Dansawad, H. Wu, J. Liang, W. Li, *Colloids Surf., A*, 650 (2022), 129646.
- [22] Y. Yue, Y. Mukai, *Sep. Purif. Technol.*, 322 (2023), 124331.
- [23] X. Zhu, L. Zhu, H. Li, C. Zhang, J. Xue, R. Wang, X. Qiao, Q. Xue, *J. Membr. Sci.*, 630 (2021), 119324.
- [24] M. Awwad, M. Bilal, M. Sajid, M.S. Nawaz, I. Ihsanullah, *J. Environ. Chem. Eng.*, 11 (2023), 109073.
- [25] K.Y.A. Lin, Y.C. Chen, S. Phattarapattamawong, *J. Colloid Interface Sci.*, 478 (2016), 97–106.
- [26] X. Li, R. Zhou, Z. Wang, M. Zhang, T. He, *J. Mater. Chem. A*, 10 (2022), 1642–1681.
- [27] H. Li, P. Mu, J. Li, Q. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 9 (2021), 4167–4175.
- [28] X. Yang, Y. Zhou, Z. Sun, C. Yang, D. Tang, *Colloids Surf., A*, 603 (2020), 125292.
- [29] M. Wu, B. Xiang, P. Mu, J. Li, *Sep. Purif. Technol.*, 297 (2022), 121532.
- [30] Y. Cai, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, *J. Membr. Sci.*, 543 (2017), 10–17.
- [31] M. Gao, L. Zeng, J. Nie, G. Ma, *RSC Adv.*, 6 (2016), 7078–7085.
- [32] C. Wang, T. Zheng, R. Luo, C. Liu, M. Zhang, J. Li, X. Sun, J. Shen, W. Han, L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10 (2018), 24164–24171.
- [33] Y. Dou, W. Zhang, A. Kaiser, *Adv. Sci.*, 7 (2020), 1902590.
- [34] X. Qiao, Z. Zhang, Z. Ping, *Sep. Purif. Technol.*, 56 (2007), 265–269.
- [35] S.Y. Jin, M.H. Kim, Y.G. Jeong, Y. Il Yoon, W.H. Park, *Mater. Des.*, 124 (2017), 69–77.
- [36] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, S. Fu, Y. Liu, C. Shao, *Macromol. Mater. Eng.*, 294 (2009), 673–678.
- [37] M. Avila, T. Burks, F. Akhtar, M. Göthelid, P.C. Lansåker, M.S. Toprak, M. Muhammed, A. Uheida, *Chem. Eng. J.*, 245 (2014), 201–209.
- [38] Z. Zhang, X. Li, C. Wang, L. Wei, Y. Liu, C. Shao, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009), 19397–19403.
- [39] Y. Zhang, Y. Jia, L. Hou, *RSC Adv.*, 8 (2018), 31471–31477.
- [40] C. Wu, Q. Liu, R. Chen, J. Liu, H. Zhang, R. Li, K. Takahashi, P. Liu, J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (2017), 11106–11115.
- [41] H. Sun, J. Feng, Y. Song, L. Xu, X. Cui, B. Yu, 14 (2022), 2523.
- [42] A.I.A. Soliman, A.M.A. Abdel-Wahab, H.N. Abdelhamid, *RSC Adv.* 12 (2022), 7075–7084.
- [43] T.A. Makhetha, S.C. Ray, R.M. Moutloali, *ACS Omega*, 5 (2020), 9626–9640.
- [44] C. Shuai, J. Zan, F. Deng, Y. Yang, S. Peng, Z. Zhao, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 9 (2021), 1814–1825.
- [45] J. Zhang, C.H. Xue, H.R. Ma, Y.R. Ding, S.T. Jia, *Polymers (Basel)*, 12 (2020), 210.
- [46] L. Qiu, Y. Sun, Z. Guo, *J. Mater. Chem. A*, 8 (2020), 16831–16853.
- [47] X. Chen, D. Chen, N. Li, Q. Xu, H. Li, J. He, J. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (2020), 39227–39235.
- [48] D. Wang, H. Yang, Q. Wang, Y. Lu, J. Yan, W. Cheng, O.J. Rojas, G. Han, *Composites, Part A*, 164 (2023), 107300.

Development of Ultra-Precise Oil Droplet Coalescing Medium Installed in Marine Oil Separator for Marine Pollution Prevention

Yasuhito Mukai, Yunpeng Yue

Nagoya University

Summary

Wastewater generated during marine transportation often contains substantial quantities of oil. Although the continuous oil phase can be separated from water due to specific gravity difference, the wastewater typically includes emulsified oil droplets dispersed in water, known as oil-in-water (O/W) emulsions. To comply with the regulations governing the discharge of oily wastewater, there is an urgent need for effectively removing these emulsified oil droplets.

Here, we focused on nanofiber nonwovens due to their high specific surface area, tunable wettability, and controllable pore structure. These materials are typically used as filters to separate O/W emulsions into oil droplets and water. However, the surfaces of nonwoven filters inevitably become contaminated with oil, posing challenges for long-term use and leading to noticeable decrease in cycling performance. Additionally, the repelled oil droplets result in a high-concentration emulsion that requires further treatment to mitigate its adverse environmental effects.

To address these issues, we developed nanofiber nonwovens as coalescers for use in marine oil separators based on the coalescence separation mechanism. This approach effectively separates O/W emulsions and facilitates the recycling of oil. The electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber nonwovens were fabricated and an in situ growth strategy was employed to decorate zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) on PAN nanofibers. The process began with the pretreatment of the PAN nonwovens to activate it and create anchor sites for zinc ions, followed by immersion in ZIF-8 precursors. The incorporation of ZIF-8 enhanced the membrane's amphiphilicity, roughness, and imparted a positive charge, which effectively demulsified and coalesced negatively charged oil droplets. The ZIF-8/PAN nanofiber nonwoven demonstrated a separation ratio exceeding 99.9% for surfactant-free emulsions and 97.1% for surfactant-stabilized emulsions. It also exhibited an ultra-high permeation flux of 21,200, and 14,100 L m⁻² h⁻¹, respectively, during continuous separation processes.