

熱拡散現象を応用したマイクロ流体デバイスによる混合溶液の分離

沼津工業高等専門学校 マイクロ流体デバイス 喜多研究室
◎米澤諒太 木俣洋亮 鈴木隆成 森野航平 大庭揺子

1 緒言

福島第一原子力発電所の事故により発生している汚染水は早急に解決するべき深刻な問題である。[1]

そうした中で2015年には汚染水中に含まれるセシウムおよびストロンチウムの濃度を低減する浄化処理が完了し、汚染水によるリスクが大幅に低減された。しかし、科学的性質が水とほぼ同じトリチウム水を水から取り除くことは、水素同位体を分離する既存技術の処理能力が低いことにより実用化に至っていない。そのため汚染水から唯一トリチウムだけが処理できずにいる。



Fig.1 原発内の汚染水

そこで、本研究では熱拡散現象を用いて、同位体の分離を可能とするようなデバイスの開発を目指し、評価を行う。さらに、近年急激に発展しているマイクロ流体デバイス技術と組み合わせることで、高効率なデバイスの開発を目指す。今回は、メチルベータシクロデキストリン (M β CD) 水溶液を使ってデバイスの分離機能を確認することを目的とする。さらに、同じ水の同位体である重水を用いて、重水と軽水の分離実験を行い、評価することも目的である。

2 原理

2.1 熱拡散現象原理

温度勾配を付与することで、濃度勾配が形成される現象を熱拡散現象 (ソレー効果, ルードビッヒ・ソレー効果) という。熱拡散現象の分子の移動速度 v は以下の式(1)で表される。

$$v = -D_T \nabla T \quad (1)$$

この時の D_T は熱拡散係数を示し以下の式(2)で表される。

$$D_T = \frac{\lambda}{\rho c} \quad (2)$$

λ は物体の熱伝導率[W/(m・K)], ρ は流体の密度[kg/m³], c は比熱[J/(kg・K)]を表す.
 これらの値は物性値のため物質により決まる. また ∇T は以下の式(3)で与えられる.

$$\nabla T = (T_2 - T_1)/l \quad (3)$$

T_1 は高温側熱源[K], T_2 は低温側熱源[K], l はデバイス流路内の高さ[m]を示している.
 以下に熱拡散現象による粒子の動きを示した図を示す.

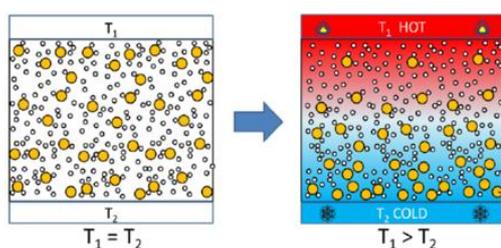


Fig.2 熱拡散現象

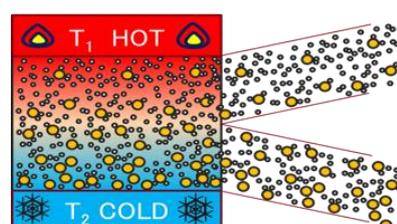


Fig.3 現象を応用した分離

2.2 マイクロ流体デバイス概要

マイクロ流体デバイスとは微細加工技術を利用して, 微小流路や反応容器を作成しバイオ研究や化学工学に应用するためのデバイスの総称である. 今回作成したデバイスの材料や構造を以下図4に示す.

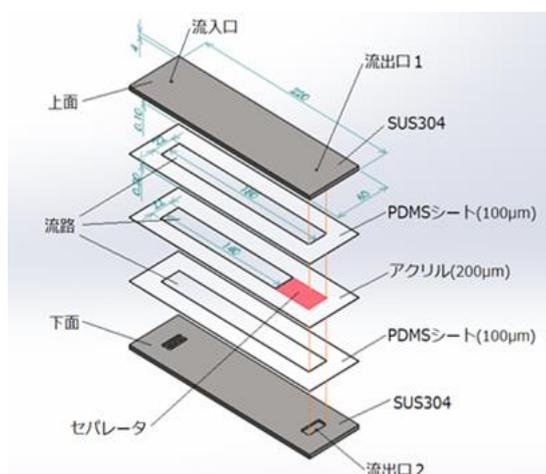


Fig.4 デバイスシステム概要

今回作成したデバイスは Th-FFF と呼ばれるシステムに基づいている. [2] 構造としては, 主に金属板とスペーサで構成される. スペーサは, 図4のPDMSシートとアクリルに該当する. 金属板は流路を形成するため, 磨かれた水平表面を有している必要がある. また, 高い熱伝導性をもつ材質が良いとされている. 本デバイスでは, ステンレス鋼のSUS304 (熱伝導率 16W/(m・K)) を採用し, 表面がなるべく鏡面に近づくよう流線方向に

沿って磨いた。スペーサは運転温度範囲内の溶液に対し強く、密封状態を作り出すことが出来る、という特性が求められる。その特性からエンジニアリングプラスチックが最も適している。本デバイスでは、セパレータにアクリル（熱伝導率 $0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) を、流路には PDMS（熱伝導率 $0.2\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) を採用した。図 4 に示したような、金属板とスペーサで出来たデバイスを更に 2 枚の低熱伝導かつ高い機械剛性をもった金属板で挟み込む。このような構造にすることで流体に温度を伝えやすくする。本デバイスでは防錆性を考慮し、SUS304 を採用した。

3 実験方法

3.1 実験装置図

作成したマイクロ流体デバイスの概略図と実験装置図を以下に示す。

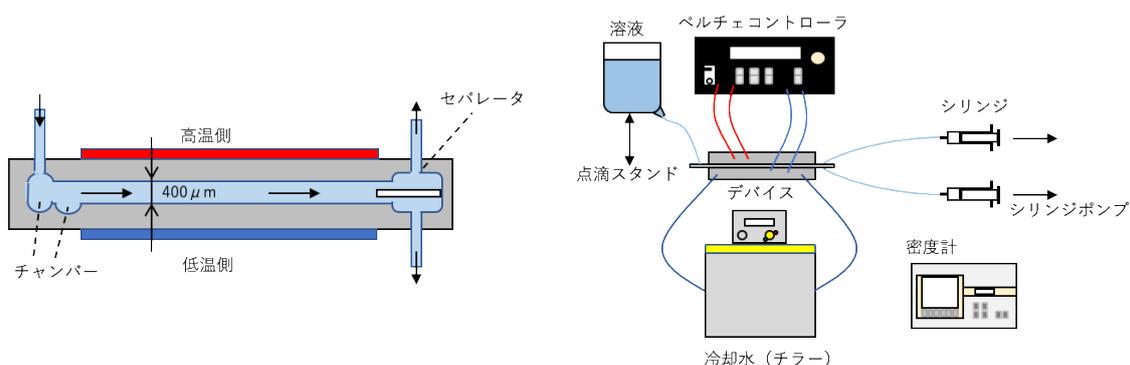


Fig.5 実験装置概要図

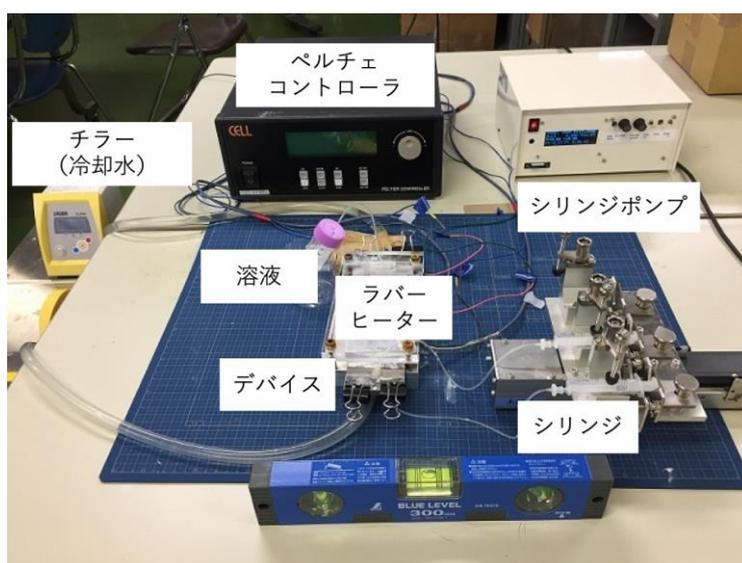


Fig.6 実験装置図

図5左側の流入口から溶液を流入し、シリンジポンプを用いてシリンジに流し込む。温度調節においては対流を避けるため上から高温、下から低温を形成し温度勾配を設ける。

(流路の長さは180mmで温度勾配が形成されている長さは140mmである)その後、図5右側の流出口に設置されたセパレータによって、上下で濃度の違う溶液が別々に採取される。

図6で中央に位置する装置が開発したマイクロ流体デバイスである。デバイス上面と下面にペルチェコントローラに繋がれたペルチェ素子を設置しデバイスに温度勾配を付与するための熱源とする。ペルチェ素子の温度変化を助ける役割として、高温側にはシリコンラバーヒータを置き、低温側にはチラーによる冷却水を流す。流入側チューブから溶液を入れ、流出側チューブと繋いだシリンジを引くことにより、デバイス内を溶液が流れる。また、シリンジポンプを用いることで、一定の速度でシリンジを引くことができる。また、コンピュータとペルチェコントローラを繋ぎ温度を設定・記録する。

3.2 実験手順

実験手順を以下に述べる。今回の実験では全てにおいて、ペルチェの設定温度が低いものから順番に行なった。ここでは、その方法に準じた実験方法を述べる。

- ①ペルチェコントローラ、チラー、シリンジポンプ、密度計、コンピュータの電源を入れる。
- ②コンピュータからペルチェコントローラの温度モニタリングとペルチェ温度設定プログラムを起動する。
- ③ペルチェコントローラのCH1,2を高温側、CH3,4を低温側として設定温度を変える。
(コンピュータから設定)
- ④チラーの設定温度を変える。
- ⑤ペルチェの温度が安定したらデバイス内の溶液が全て入れ替わるよう、シリンジポンプで2分間325 μ m/minで引く。
- ⑥シリンジを変えて再度14分間325 μ m/minで引くことによりサンプルを採取する。(この際、上下どちらの溶液かシリンジに印をつけておくとミスが減る。)
- ⑦⑥より採取された溶液の密度を密度計で測定する。密度計は測定し終えたらアセトンで洗い流した後4分間の空気洗浄を行う。
- ⑧③から⑦を、設定温度を変えながら繰り返し行う。

4 M β CDによる分離実験結果

デバイスの分離機能を検証するためM β CD水溶液での分離実験を行った。M β CD溶液を採用したのは、汚染水に近い液相のままの分離を検証しやすいためである。今回の実験では、質量パーセント濃度1%程度のM β CD水溶液を用いた。

高温側と低温側の温度差を変化させて実験を行った。実験では2 $^{\circ}$ C差、4 $^{\circ}$ C差、6 $^{\circ}$ C差、10 $^{\circ}$ C

差で実験を行った。その結果を図7に示す。横軸にはデバイス内中心温度，縦軸には密度差をとり，温度差ごとの密度差を近似直線で示した。図7より，温度差を大きくするほど密度差が大きく発生することが分かる。

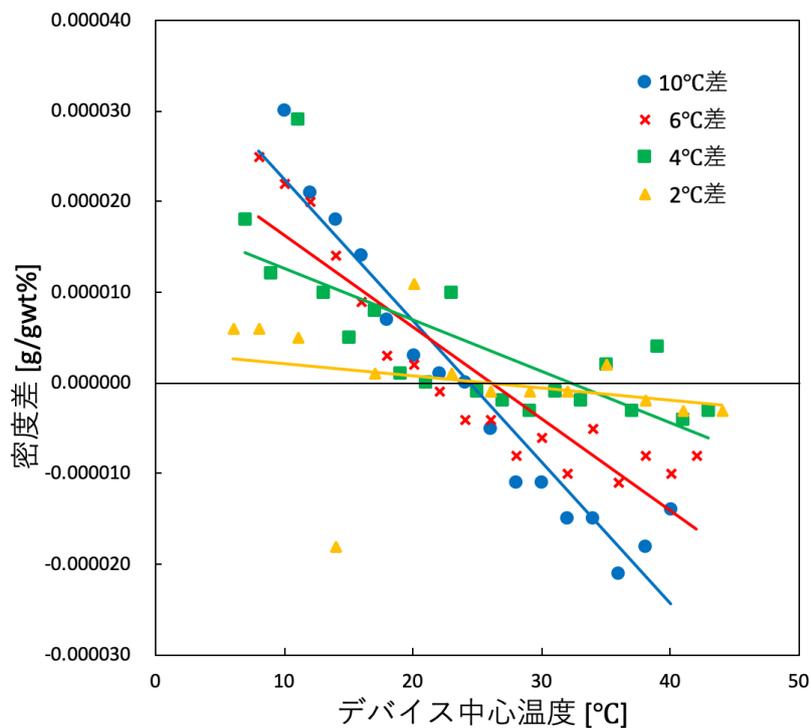


Fig.7 MβCD実験結果（密度差）

次に温度差0°Cでの測定を行なった。その実験結果を図8に示す。横軸はデバイス中心温度として，左縦軸は測定値の密度，右縦軸は密度差とした。

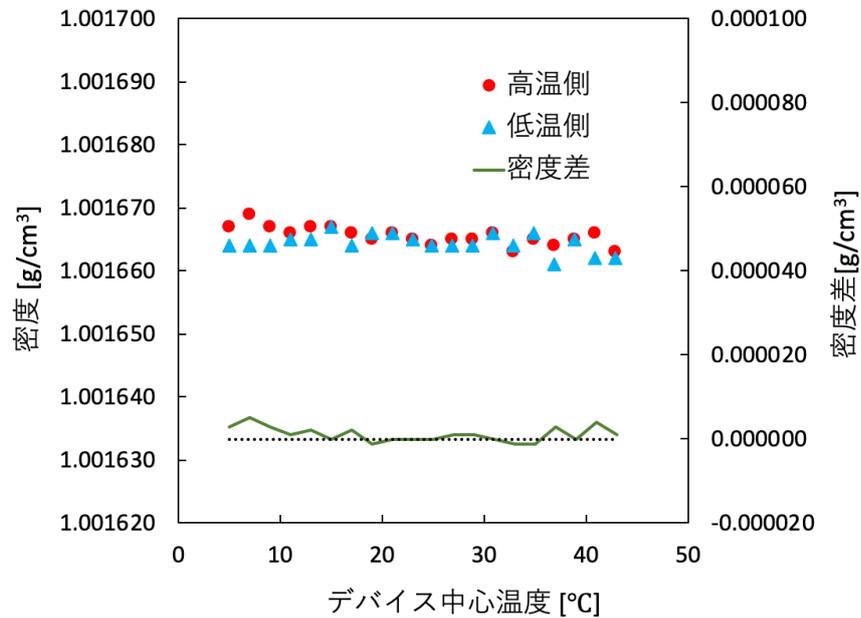


Fig.8 温度勾配なし (0°C差)

図8において、測定した密度が1.001667程度であることと、温度差を生じさせたとき(図7)の密度の変化を考えると、最大 4.0×10^{-6} 程度生じた密度差は誤差の範囲内であると考えられる。このことから温度差なしでは密度勾配が発生していないことがいえる。

さらに、密度差を濃度差に変換するためにM β CDの検量線を作成した。その検量線の結果を図9に示す。検量線では、0%から4%の間で10点ほど3回ずつ測定を行い、その結果を平均して近似直線を引いた。その式を濃度y密度xとして式(4)に示す。

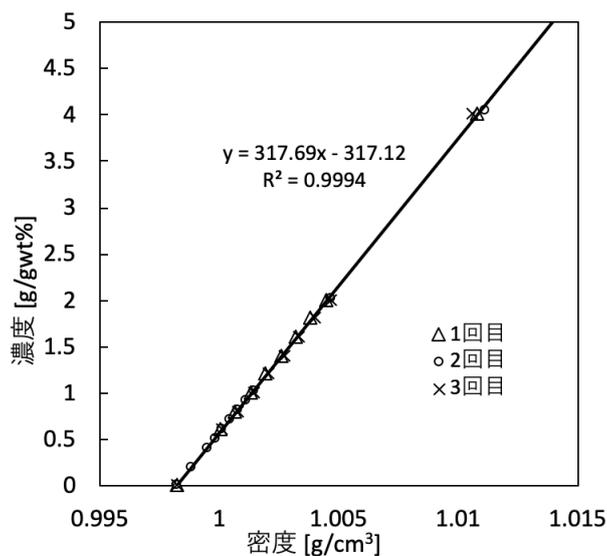


Fig.9 濃度-密度の検量線

$$y = 317.69x - 317.12 \quad (4)$$

(4)式を用いて図7の結果を密度差から濃度差に変換した。その結果を図10に示す。

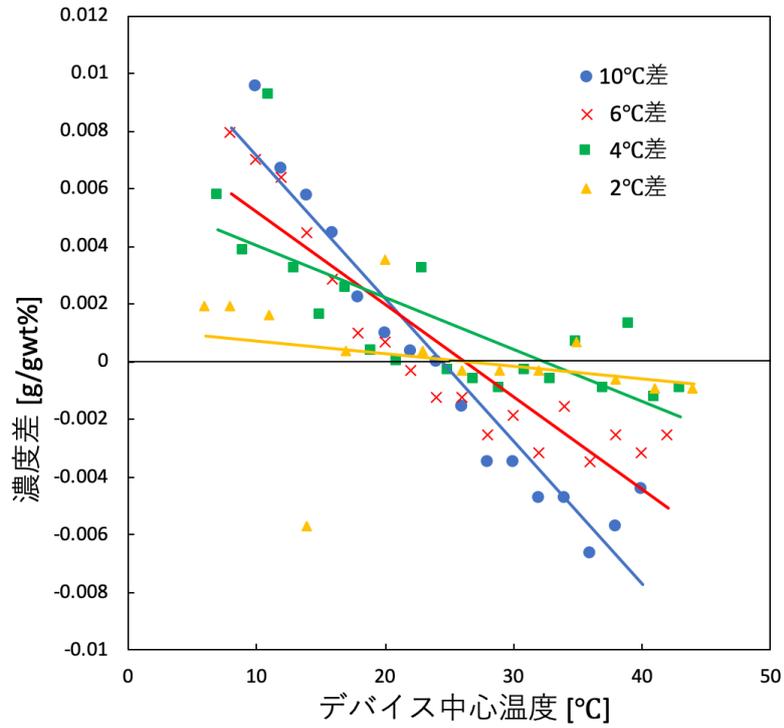


Fig.10 MβCD実験結果 (濃度差)

図10でも図7と同様な傾向が見られることが分かった。

次に、同じ条件のもと温度差10°Cで3回実験を行った。その結果を以下図11(a),(b),(c)にそれぞれ示す。

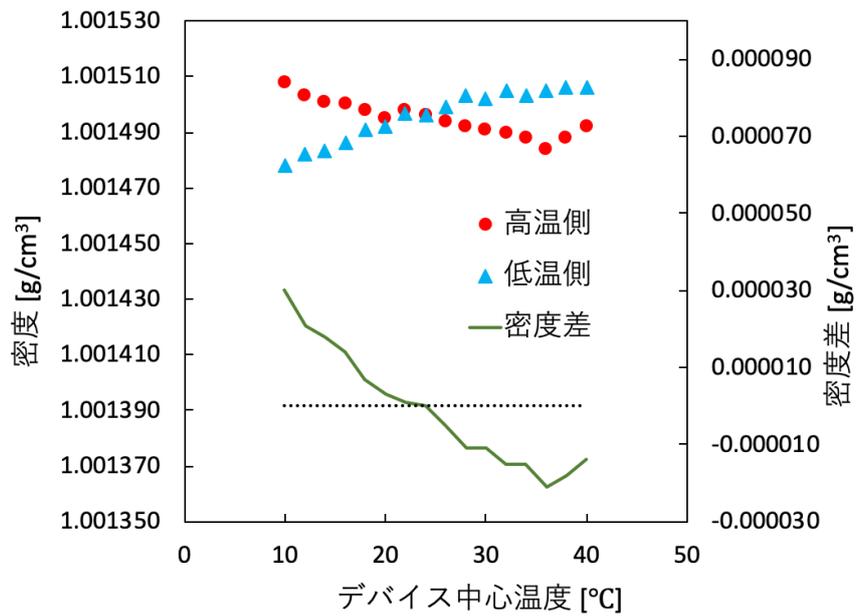


Fig.11(a) 10°C差測定結果①

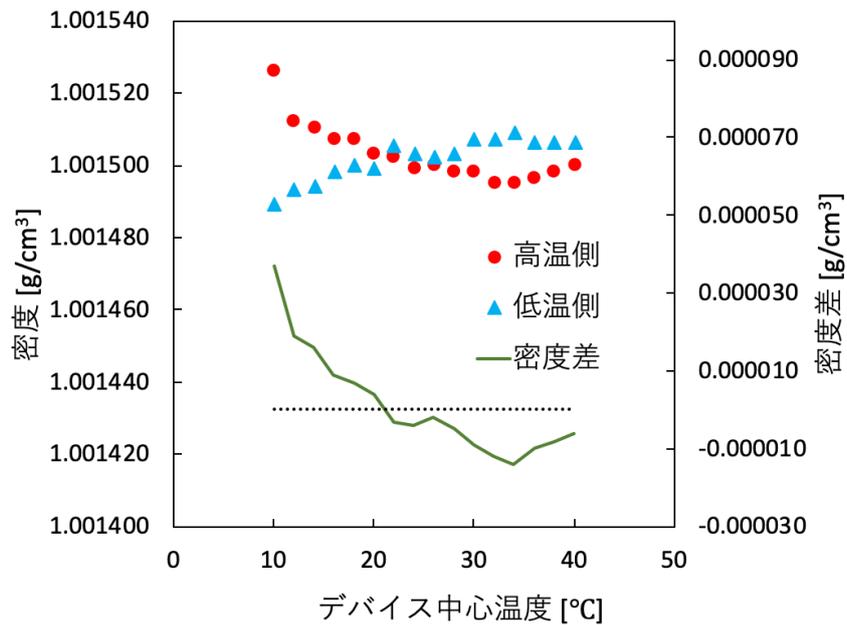


Fig.11(b) 10°C差測定結果②

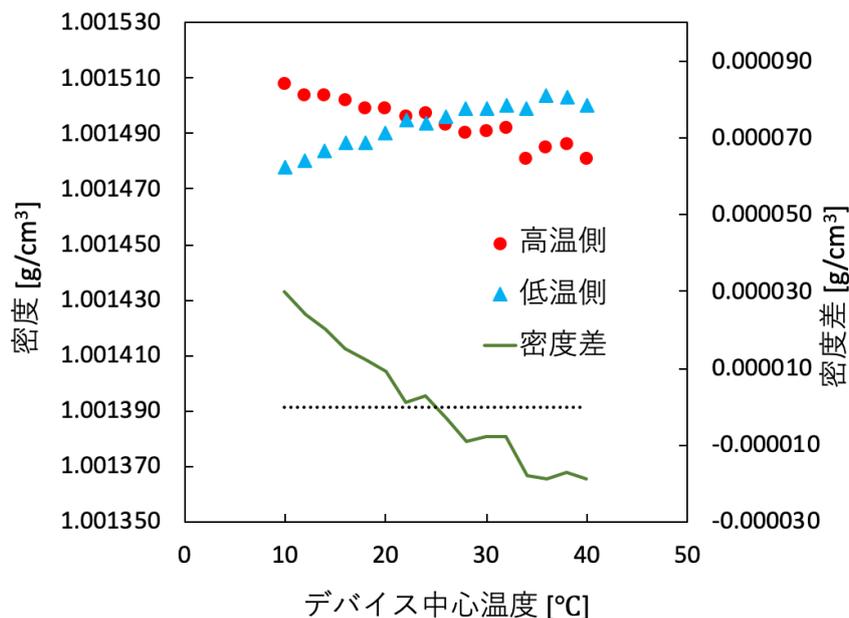


Fig.11(c) 10°C差測定結果③

図11で示した3つの結果から、同じ温度差であれば得られる密度差の傾向は変わらないことがわかった。よって、図10で示した測定結果の信憑性は高いといえる。

5 MBCDによる分離実験考察

5.1 中心温度依存性

図10より、デバイスの中心温度が23°C以下では、高温側で濃度の高い溶液が採取されているのに対して、23°C以上になると、低温側で濃度の高い溶液が採取されていることが分かる。さらに、中心温度23°C付近で、どの測定でも濃度差がほとんど現れていない。つまり23°C付近で濃度勾配が反転しているといえる。したがって、温度差2°C, 4°C, 6°C, 10°Cで中心温度10°Cから40°Cのとき、中心温度によって採取される溶液濃度の濃さが、中心温度の低温・高温によって変化することが分かった。

5.2 温度差依存性

さらにデバイス中心温度を10°Cで固定し、温度差を0°C, 4°C, 8°C, 12°C差で3回ずつ計測し平均をとった。その結果を以下図12に示す。図12より、温度差を大きくするほど、現れる濃度差が大きくなっていることが分かる。また、最大で0.012g/gwt%程度の濃度勾配を設けることができていることが分かる。0°C差の測定で密度差がほとんど現れなかったことから、溶液に温度勾配を加えると濃度勾配が形成されているといえる。

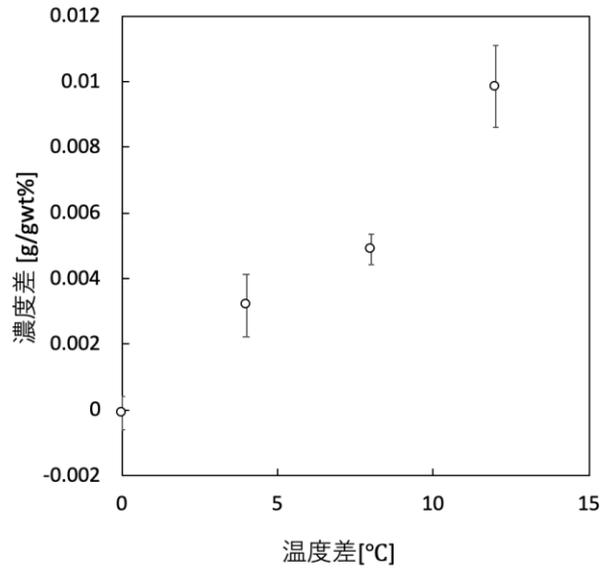


Fig.12 温度差依存性

6 重水による分離実験結果

重水を用いてデバイスによる同位体の分離性能を確認した。重水とトリチウム水は、水素の同位体である重水素と三重水素が溶けている水のことである。つまり、重水と軽水の分離が可能であれば、トリチウム水と軽水を分離できる可能性が高まる。

質量パーセント濃度20%程度の重水と軽水の混合溶液で2回測定を行った。実験結果を以下の図13(a),(b)に示す。縦軸に密度、横軸にデバイス内中心温度をとった。

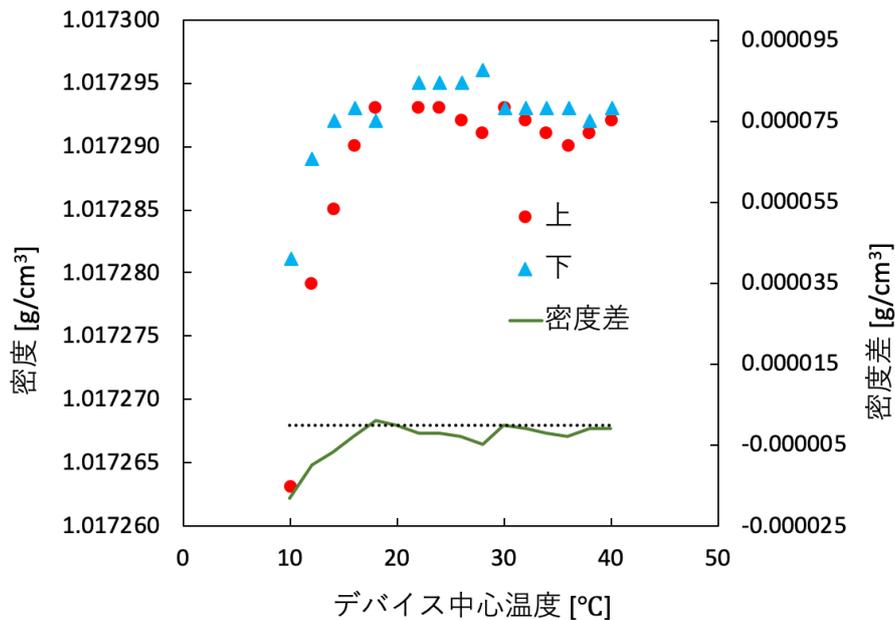


Fig.13(a) 重水実験結果①

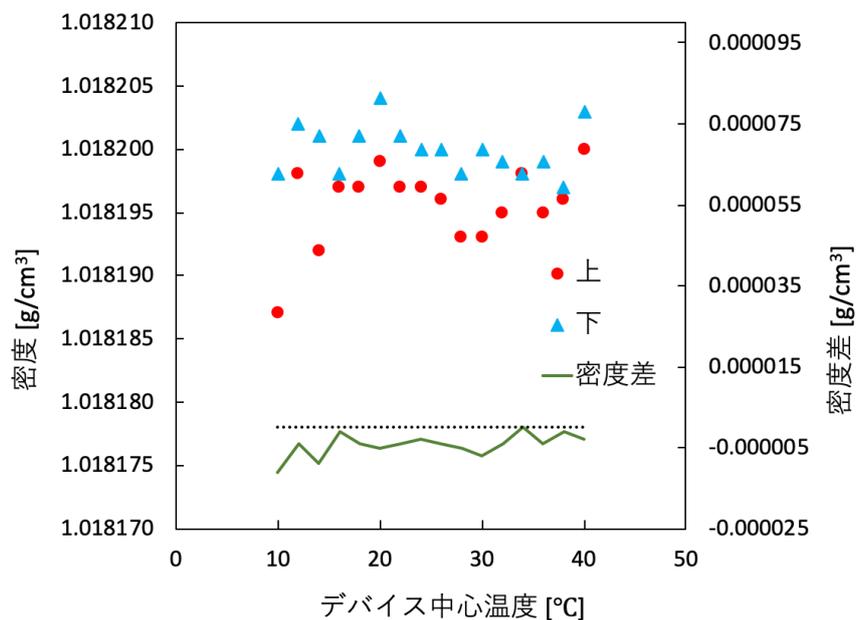


Fig.13(b) 重水実験結果②

次に、温度勾配をかけずに重水で実験を行った。なお、今回はMβCD水溶液のときとは違い、ペルチェコントローラで温度を制御せずに常温のままで実験を行った。その結果を表1に示す。なお、表の中で上側が普段の高温側、下側が普段の低温側に対応する。

Tab.1 温度勾配なし

単位 [g/cm³]

	上側	下側	密度差
1回目	1.018189	1.018189	0
2回目	1.018193	1.018194	1.0×10^{-6}
3回目	1.018191	1.018192	1.0×10^{-6}

7 重水による分離実験考察

図13では、中心温度10°C差付近での外れた値を除いても 5.0×10^{-6} 程度の密度差が出ている。これに比べて、表1での密度差の値は 1.0×10^{-6} である。このことから、重水の実験でもデバイスの分離機能を確認することができたといえる。

8 可視化実験

8.1 可視化実験用デバイス仕様

温度勾配による濃度勾配を可視化するため作成したデバイスの構造を図14左側に示す。デバイスの中に流路を設け、治具でデバイスを固定し、ラバーヒーターを高温熱源

とし、デバイスと治具の間に挟むペルチェ素子によって温度を微調整し流路に温度勾配を形成させる構造である。また、流路の幅は重水や M β CD 水溶液の実験で使用したマイクロ流体デバイスの流路幅と同じ 400 μ m とし、深さは 3mm とした。なお、流路の観察は図 14 右側に示すように、顕微鏡を用いて行った。画像は顕微鏡に繋いだカメラの映像をパソコンに取り込むことで撮影した。今回の実験でも対流を避けるため、上から高温、下から低温形成し温度勾配を設ける。

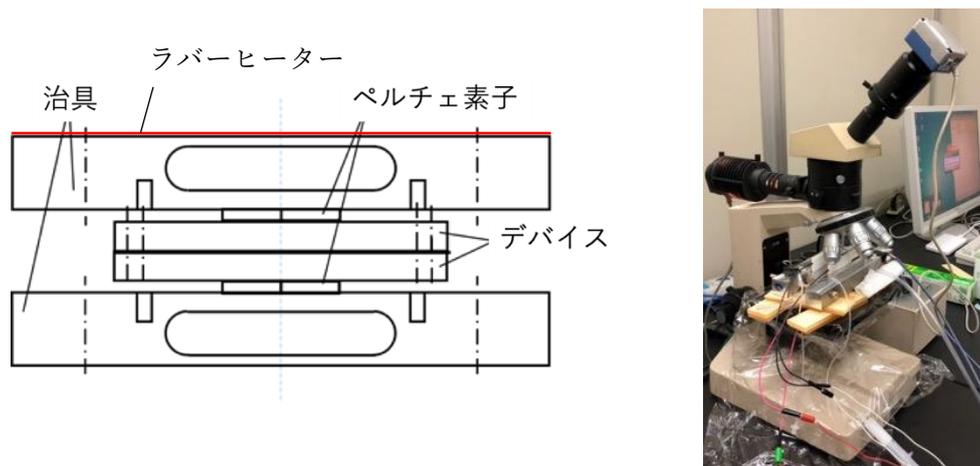


Fig.14 可視化実験デバイス概略図 (左) と撮影システム (右)

8.2 実験条件

高温側 35 $^{\circ}$ C, 低温側 25 $^{\circ}$ C の 10 $^{\circ}$ C 差で実験を行った。実験時間は 2 時間とし、使用した溶液は、蒸留水に界面活性剤 (ドデシル硫酸ナトリウム) 0.5g/gwt%, PMMA 粒子 1.0g/gwt%, 塩化ナトリウム 50mM を分散, 溶解させて懸濁液としたものを使用した。

8.3 可視化実験結果

図15に実験を行った結果を示す。赤い四角部分を輝度解析して濃度勾配の評価を行った。

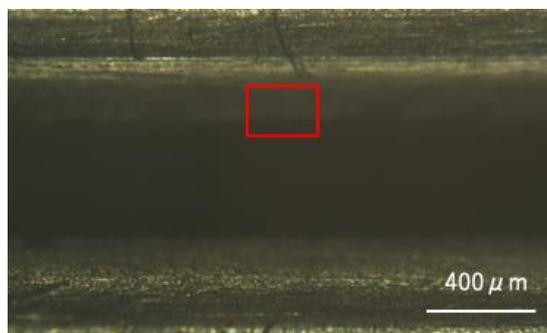


Fig.15 実験結果

実験開始直後の画像では輝度 51.1 で、温度勾配をかけ始めてから 120 分後は輝度 43.9 であった。輝度が大きいほど、濃度が濃くなっていることがいえるので、実験を開始してから 120 分後のデバイス上側濃度は薄くなっていることがいえる。したがって、流路の上部の微粒子が、低温側に移動したといえる。

8.4 可視化実験考察

温度勾配を形成することによって、濃度勾配が発生することを確認することができたといえる。これらから、温度勾配を形成することにより、濃度分離が発生しているといえる。

9 結言

温度差が 0°C から 10°C の範囲で、温度差を大きくするほど溶液の濃度差も大きくなることから、今回作成したデバイスは、 $\text{M}\beta\text{CD}$ 水溶液に対して分離機能を有するといえる。また、重水と軽水に関しても温度勾配を設けることで密度勾配が現れることが確認でき、熱拡散現象を応用したマイクロ流体デバイスで同位体の分離が可能であるといえる。しかし、重水と軽水では分離効率が良いとはいえ改善が必要である。そして、重水においては実験データの量が乏しく、より多くのデータを収集する必要がある。さらに、トリチウム水での実験も実施する必要がある。

可視化の実験では、デバイス内での熱拡散現象の様子を確認することができた。しかし、流路の深さが浅い上部のみで濃度勾配の様子を観察することが出来なかったため、今後、流路の深さ 1 mm程度に浅く作り変え、実験を行う必要がある。

参考文献

1. 東京電力グループサイト, 廃炉・汚染水対策の概要—東京電力(2018.10.22) [online]
<http://www.tepco.co.jp/decommission/progress/watermanagement>
2. Helmut Cölfen et al. Thermal-FFF(Th-FFF), Field-Flow Fractionation Techniques for Polymer and Colloid Analysis, (1999), pp.109-117