

博士論文

サブミクロン粒子からなる希薄懸濁液の  
精密濾過に関する研究

名古屋大学大学院工学研究科  
分子化学工学専攻

古田 雅也

平成 18 年

# 目次

目次	-----	i
序章	-----	1
第1章 希薄微粒子懸濁液の精密濾過に関する既往の研究		
1-1 緒言	-----	4
1-2 濾過特性評価の基礎	-----	5
1-2-1 膜分離法の分類	-----	5
1-2-2 分離膜の純水透過挙動	-----	6
1-2-3 ケーク濾過理論	-----	8
1-2-4 閉塞濾過モデル	-----	10
1-3 分離膜の細孔径の評価法	-----	11
1-4 分離膜の分離性能の評価法に関する研究	-----	14
第2章 セラミック精密濾過膜の細孔径の推算法		
2-1 緒言	-----	15
2-2 実験方法	-----	16
2-2-1 セラミック精密濾過膜	-----	16
2-2-2 純水透過試験	-----	16
2-3 実験結果および考察	-----	19
2-3-1 セラミック膜の純水透過挙動	-----	19
2-3-2 対称膜の細孔径の推算	-----	22
2-3-3 複層構造膜の細孔径の推算	-----	24
2-4 結言	-----	30

第 3 章	セラミック精密濾過膜の粒子捕捉性能の評価	
3-1	緒言	31
3-2	実験方法	32
3-2-1	実験試料	32
3-2-2	セラミック精密濾過膜	32
3-2-3	精密濾過実験	34
3-2-4	濾液濃度の測定	35
3-2-5	粒度分布の測定	35
3-3	実験結果および考察	37
3-3-1	セラミック膜の粒子捕捉挙動	37
3-3-2	セラミック膜の粒子捕捉性能の評価	42
3-4	結言	49
第 4 章	希薄懸濁液のケーキ濾過過程における膜細孔閉塞機構	
4-1	緒言	50
4-2	実験方法	51
4-2-1	ポリカーボネート精密濾過膜	51
4-2-2	実験試料	51
4-2-3	精密濾過実験	51
4-2	濾過モデル	51
4-4	実験結果および考察	55
4-4-1	希薄微粒子懸濁液の精密濾過実験結果	55
4-4-2	モデルとの比較による考察	57
4-5	結言	67
第 5 章	希薄懸濁液の精密濾過過程で生成するケーキ特性の評価	
5-1	緒言	68
5-2	実験方法	69

5-2-1	精密濾過膜	69
5-2-2	実験試料	69
5-2-3	精密濾過実験	69
5-2-4	濾液濃度の測定	70
5-3	実験結果および考察	71
5-3-1	セラミック膜上に形成した薄層ケーキ特性	71
5-3-2	薄層ケーキに及ぼすスラリー濃度の影響	75
5-3-3	薄層ケーキに及ぼす電解質濃度の影響	83
5-3-4	薄層ケーキの細孔径の評価	86
5-4	結言	89
	総括	90
	主要記号表	93
	引用文献	96
	研究発表論文	101
	謝辞	102

## 序 章

分離膜を用いた膜濾過は、超純水などの用水の製造や、各種工業分野における排水処理などにおいて幅広く用いられており、高度分離技術の一つとして大いに注目されている。近年では特に、より清澄な分離操作が求められるようになっており、希薄なスラリーの濾過の需要が高まりつつある。効率的な膜濾過操作を行うためには、使用する分離膜がどの程度の大きさの粒子をどの程度捕捉するかといった膜の分離性能を明らかにすることが極めて重要であり、特に希薄スラリーの場合には、こうした膜自体の分離性能が膜濾過性能全体を支配する。しかしながら、分離膜の分離性能を評価する基準は製造メーカーによってまちまちであり、それゆえ、簡便で統一的な評価法を確立することが望まれている。また、濾過プロセスの大きな課題の一つとして、粒子が膜に到達したときの細孔閉塞による急速な流速低下の改善が求められている。特に希薄サブミクロン粒子懸濁液の精密濾過では、ケーキ濾過と細孔閉塞が同時に進行するため流量が大幅に減少するだけでなく、濾過速度は複雑な挙動を示す。こうした濾過挙動を評価することは、濾過性能を予測する上でも極めて重要である。

以上により、本研究では、精密濾過膜を用いて純水透過および希薄微粒子懸濁液の精密濾過を行うことによって、分離膜の細孔径の評価法ならびに細孔径と捕捉性能との関係を明らかにするとともに、膜細孔に付着した粒子による膜閉塞特性および膜面上に堆積したケーキ層の特性の評価法を提出した。

本論文の第 1 章では、まず初めに、濾過特性の評価のための基礎となる粒状層内液流動、ケーキ濾過モデル、閉塞濾過モデルについて、それぞれの概念と関係式を記述した。次いで、種々の分離膜の液体透

過率に関する従来の評価法や測定法について述べた。最後に、分離膜の分離性能の評価法に関する既往の研究について説明し、それらの問題点を指摘した。

第 2 章においては、対称及び非対称セラミック膜の純水透過試験結果から、セラミック膜の細孔径を簡易的に推算する手法を提案した。対称膜の細孔径については、純水透過率を算出し、相当直径の概念を適用することにより細孔径を推算した。また、複数の対称膜を重ね合わせた非対称構造の複層膜については、複層膜を膜層と支持層に分類し、複層膜と支持層の液透過流束を比較することにより、膜層のみの純水透過率を求め、これより膜層の細孔径を推算した。同様の手法で、実際に用いられる非対称膜についても、細孔の相当直径の推算を行い、実測値と比較することにより本推算法の妥当性を実証した。

第 3 章においては、対称及び非対称構造セラミック膜を用いて単分散ポリスチレンラテックスの精密濾過を行い、濾過速度と粒子阻止率の経時変化を測定し、粒子捕捉性能を評価するためのパラメータを検討した。濾過速度と粒子阻止率の積を粒子捕捉速度と定義し、これに影響を及ぼす因子についても考察した。また、ある定められた濾液量が得られたときの阻止率、および、ある粒子阻止率に達したときの濾液量を、粒子径と膜細孔径の比に対してプロットすることにより、粒子捕捉性能を評価する上で重要な指標となる粒子の捕捉と透過の境界値を明らかにした。

第 4 章においては、細孔閉塞とケーキ濾過が同時に進行する希薄なサブミクロン粒子懸濁液の複雑な精密濾過挙動を記述する新たなモデルを提案した。提案したモデルは従来閉塞モデルと異なり、1 つの

フィッティングパラメータを決定することで濾過挙動を評価できる。単分散ポリスチレンラテックスおよび多分散シリカの精密濾過を行い、複雑な挙動を示す総括濾過抵抗をケーキ抵抗と閉塞膜抵抗に分類することにより閉塞膜抵抗の挙動を実測するとともに、モデルに基づく推定計算を行った。これらの実測値と推算値を種々の操作圧力、粒子濃度、膜孔径の条件下で比較することにより、このモデルの妥当性を実証した。また、細孔閉塞を評価する指標となる最終閉塞率および閉塞速度に関わるパラメータに影響を及ぼす因子についても明らかにした。

第5章においては、希薄サブミクロン粒子懸濁液の精密濾過を行い、生成する薄層ケーキの特性値を明らかにした。まず、ケーキの濾過比抵抗や空隙率に及ぼす懸濁液濃度の影響について検討した。次に、懸濁液中に含まれる電解質濃度がケーキ特性値に及ぼす影響についても検討した。さらに、算出した空隙率から、相当直径の概念を用いて薄層ケーキの細孔径を推算し、粒子径や懸濁液濃度、電解質濃度の影響を考察した。

# 第1章 希薄微粒子懸濁液の精密濾過に関する既往の研究

## 1-1 緒言

近年のファインセラミック産業や半導体産業のような高度先端技術の急速な発展に伴い、要求される分離技術の水準がますます高くなっているが、精密濾過膜や限外濾過膜を用いた膜分離法は、操作が簡便で、省エネルギーであり、大量処理が可能など数多くの利点をもつため、高度分離技術の一つとして注目を集めている。なかでも精密濾過法は分離膜の製造技術の進展や、理論体系の発展により、様々な産業分野における粒子・流体系分離操作の中で最も有用な操作として利用されている。しかしながら、精密濾過膜がどの程度の大きさの細孔をもち、どの程度の大きさの粒子を捕捉するかという評価法については、最適な分離操作を行う上で重要であるにもかかわらず、いまだ決定的な手法が確立されていない。また、ごく希薄な微粒子懸濁液のケーキ濾過過程は、濾過初期の細孔閉塞の影響が顕著であることに加え、生成した薄層ケーキの特性が粒子間相互作用の影響を著しく受けるため、複雑な濾過挙動を示す。以上のように、希薄微粒子懸濁液の精密濾過過程については不明な点が多く、評価が困難である。

本章では、初めに、分離膜の細孔内の液体の流れに関する基礎的な理論および従来から用いられてきたケーキ濾過モデルや閉塞濾過モデルについて説明する。次いで、分離膜の細孔径の一般的な評価法を示す。さらに、分離膜を用いた微粒子懸濁液の精密濾過に関する既往の研究について概述し、その問題点に触れつつ、希薄サブミクロン粒子懸濁液の精密濾過に関する本研究の目的および背景を示す。



## 1-2 濾過特性評価の基礎

### 1-2-1 膜分離法の分類

スラリーに機械的な圧力を加えて濾紙や膜などの多孔質濾材を透過させ、固体粒子を分離する方法は濾過と称されるが、これは用いられる濾材によって、さらに濾過 (filtration)、精密濾過 (microfiltration)、限外濾過 (ultrafiltration)、逆浸透法 (reverse osmosis) もしくは超濾過 (hyperfiltration) などに分類される。特に、精密濾過、限外濾過は膜濾過という新しい分離手段であり、近年の高性能な分離膜の開発によって、その手法が確立されつつある。Table 1-1 に濾過の分類を示す。

Table 1-1 Various membrane separation processes<sup>1)</sup>

名称	分離媒体、膜	分離粒径、分子量	操作圧力 (単位は10 <sup>5</sup> Pa)
濾過 (filtration)	濾紙、濾布、濾過助剤	~ 1 $\mu$ m	減圧~ 2
精密濾過 (microfiltration)	各種の精密濾過膜 (メンブレンフィルター)	0.01 $\mu$ m~ 1 $\mu$ m	減圧~ 2
限外濾過 (ultrafiltration)	限外濾過膜 (セルロース系、各種の合成 高分子、高分子電解質等)	コロイド、高分子溶液 (分子量1,000~ 300,000)	減圧~ 10
ナノ濾過 (nanofiltration)	ナノ濾過膜 (セルロース系、各種の合成 高分子、高分子電解質等)	2nm程度より小さい 粒子	減圧~ 10
逆浸透法 (reverse osmosis) または超濾過 (hyperfiltration)	逆浸透膜 (酢酸セルロース、芳香族 ポリアミド)	無機塩類、ショ糖 (分子量 350)	10~ 100 操作圧力は原液 の浸透法による

このような分類は、理論的取り扱い上においても極めて重要な意味を持っている。精密濾過の特徴は、膜の孔径がはっきりと測定されていること、その大きさは 0.01 $\mu$ m-数  $\mu$ m 程度であること、そして分離対象が粒子であるということである。一方、限外濾過の特徴は、限外濾

過膜の孔径が精密濾過膜に比べて小さく、その孔径がはっきりと測定できず、膜の性能は分画分子量で表されていること、そして限外濾過膜が分離しているのは、粒子ではなく分子であるということである。しかしながら、この両者の境界や取り扱いが基本的にどのように異なっているのかについては、まだ十分に解明されていない。

### 1-2-2 分離膜の純水透過挙動

トラックエッチング膜のように細孔が直線的に貫通している膜については、細孔を多数の円管として捉えることができ、円管内を流れるニュートン流体の速度分布式で示すことができる。円管長さ  $L$  が管径  $R_1$  を大きく上回る ( $L \gg R_1$ ) 円管内を流れる定常流において、流量  $Q$  と圧損  $\Delta P$ 、粘度  $\mu$ 、半径  $R_1$  の関係は Hagen-Poiseulli の式で記述できる。

$$Q = \frac{\pi R_1^4}{8\mu} \cdot \frac{\Delta p}{L} \quad (1-1)$$

Eq. (1-1)が成立するのは流体が層流であるときで、流速が増加し乱流に成長すると付加的なエネルギー損失が発生するため Eq. (1-1)は成立しない。一方、精密ふるいの孔やオリフィスなど流路が短く  $L \ll R_1$  であるとき、流量  $Q$  の関係式は次式で表される。

$$Q = \frac{\pi R_1^2}{3\mu} \Delta p \quad (1-2)$$

また、Dagan ら<sup>2)</sup>は半径  $R_1$  と同程度の長さ  $L$  の短い流路 ( $L = R_1$ ) の場合について検討し、流量  $Q$  に関する次の関係式を提出した。

$$Q = \frac{R_1^3 \Delta p}{3\mu} \left[ 1 + \frac{8L}{3\pi R_1} \right]^{-1} \quad (1-3)$$

以上のように、管径に対する流路の長さにより、管内を流れる定常流は異なる挙動を示す。ただし、一般的な精密濾過膜は  $L \gg R_1$  であり、直線的に貫通した細孔をもつ精密濾過膜の純水透過挙動は Hagen-Poiseulli 式で記述できることが多い。

セラミック膜や高分子膜のような細孔が複雑に屈曲した分離膜を粒子充填層とみなすと、分離膜内部の液流動は Kozeny-Carman 式<sup>3)</sup>で記述できる。Fig. 1-2 のように粒子充填層の屈曲した流路を単純化し、多数の直管の集合体であると仮定し、Hagen-Poiseulli 式を適用すると流量と圧力損失の関係を表す Kozeny-Carman 式が得られる。

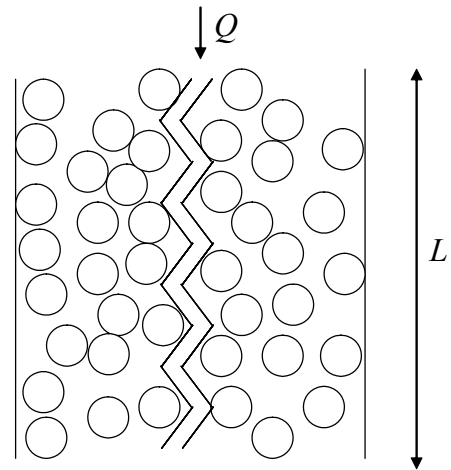


Fig. 1-2 Schematic diagram of particle packed bed

$$\frac{Q}{A} = \frac{\varepsilon^3}{k_0 S_0^2 (1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta p}{\mu L} \quad (1-4)$$

ここに、 $A$  は濾材面積、 $\varepsilon$  は空隙率、 $k_0$  は Kozeny 定数、 $S_0$  は濾材の比表面積である。 $k_0$  は実験定数であり、一般に  $k_0 = 5$  である。Eq. (1-4) の右辺の  $\varepsilon^3 / \{k_0 S_0^2 (1-\varepsilon)^2\}$  の部分を透過率  $K$  とおくと、次に示す Darcy の式となる。

$$\frac{Q}{A} = K \frac{\Delta p}{\mu L} \quad (1-5)$$

この透過率  $K$  は、分離膜の透過のしやすさの指標となる。

### 1-2-3 ケーク濾過理論

捕捉粒子径や濾材の細孔径にもよるが、通常 1vol% 以上の固体を含むスラリーの濾過では、濾過開始後、間もなく濾材面上に濾過ケーキ層が形成され、そのケーキ層がその後の濾過に対して濾材の作用をする。このようなケーキ濾過については、Ruth が詳細な研究を行っており<sup>4, 5)</sup>、特殊な場合を除いて実用的には Ruth の提案した濾過理論によって濾過過程を説明できる。ケーキ濾過では、濾過ケーキを通る流体の流れを取り扱うが、濾過のごく初期を除けば層流とみなすことができ、濾過速度は次式で表される。

$$\frac{d\theta}{dv} = \frac{2}{K_v}(v+v_m) \quad (1-6)$$

ここに、 $v_m$  は濾材を仮想的なケーキとみなしたときの単位膜面積あたりの仮想的な濾液量であり、 $K_v$  は Ruth の定圧濾過係数で次式により定義される。

$$K_v = \frac{2p(1-ms)}{\mu\alpha_{av}\rho s} \quad (1-7)$$

Eq. (1-6) は、定圧濾過において濾過速度の逆数 ( $d\theta/dv$ ) 対  $v$  が ( $2/K_v$ ) の傾きをもった直線となることを示している。直線の傾きから得られる Eq. (1-7) 中の  $\alpha_{av}$  は、平均濾過比抵抗と呼ばれる濾過しにくさの指標となるケーキ特性値である。 $\alpha_{av}$  と操作圧力  $p$  との関係は、一般に次の実験式で表される。

$$\alpha_{av} = \alpha_1 p^n \quad (1-8)$$

ここに、 $n$  は圧縮性指数と呼ばれ、ケーキの圧縮性の程度を表す指標となる。

実際の濾過ケーキは一般に均質ではなく、ケーキ表面付近は底部に比べてかなり湿潤であり、厳密にはケーキの内部状態を考慮して濾過過程の解析を行う必要がある。こうした濾過ケーキの圧縮性を考慮に入れたいわゆる近代濾過理論に関する研究は白戸ら<sup>6)</sup>や Tiller ら<sup>7)</sup>など多くの研究者によって行われた。定圧濾過進行中の濾過ケーキを、模式的に Fig. 1-3 に示した。濾液は濾過ケーキ内の各粒子の流動抵抗を受けつつ濾材面に向かって流れ、液圧  $p_L$  は次第に低下する。一方、ケーキ内の各粒子は流動抵抗に相当した圧縮圧力  $p_s$  を受け、この圧縮圧力は次々に加算されるため、濾材に近づくにつれて大きくなり、次式の関係が保たれる。

$$p = p_L + p_s \quad (1-9)$$

その結果、濾材に近づくにつれ、ケーキの空隙率  $\varepsilon$  は減少し、濾過比抵抗  $\alpha$  が増大する。この空隙の減少分だけ各位置で濾液が絞り出されるため、ケーキ内部の濾液流速は濾材に近づくほど増加する。

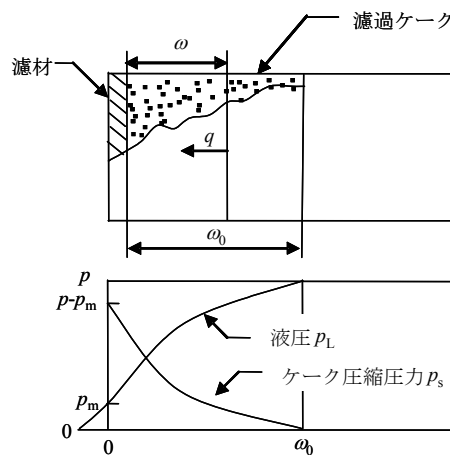


Fig. 1-3 Schematic diagram of cake

#### 1-2-4 閉塞濾過モデル

希薄な懸濁液を濾過する場合は、ほとんどケーキ層は生成せず、いわゆる閉塞濾過または濾材濾過という機構によって固液の分離が行われると考えられている。閉塞濾過においては、懸濁質に含まれる粒子数が極めて少ないために、粒子が濾材の組織内で捕捉されたり、濾材の孔の頂上で捕捉されたりする。したがって各粒子が濾別されると次々と濾材細孔は閉塞し、その後閉塞された濾材細孔はその機能を失う。清澄濾過ではケーキ濾過と異なり、濾過が進行しても濾材の表面にケーキ層が堆積して厚さを増していくのではなく、その流路が狭くなる漸次閉塞を引き起こす。この考えに基づき Hermans ら<sup>8)</sup>は、濾材が一様な直径・長さの毛細管の集合からなり、濾液流はその毛細管内のみで流れると仮定し、閉塞濾過を記述する濾過方程式を提出した。

$$\frac{d^2\theta}{dv^2} = i \left( \frac{d\theta}{dv} \right)^l \quad (1-10)$$

ここに、 $i$ は閉塞定数、 $l$ は濾過機構によって異なる定数である。毛細管の直径より粒子径の方が大きい場合には、1個の粒子が1個の毛細管の入口で捕捉され、毛細管が完全に閉ざされる。このような濾過機構は完全閉塞と呼ばれ、 $l$ の値は2となる。粒子径より毛細管の直径が大きい場合、毛細管の内壁に一様に粒子が付着して毛細管の内径が減少する。このような濾過機構は標準閉塞であり、 $l$ の値は3/2となる。また、 $l$ の値が1のとき、中間閉塞になる。中間閉塞は、閉塞の進行に伴い、閉塞による毛管数の減少速度が次第に緩やかになり、濾過速度は0に漸近する傾向をもち、完全閉塞より現実的なモデルといえる。 $l$ が0のとき、濾過形態はケーキ濾過になる。定圧濾過において、以上の閉塞機構を Eq. (1-10)から求めた濾過速度式で表現すると次のよう

になる<sup>9)</sup>。

完全閉塞：

$$\frac{dv}{d\theta} = -K_1 v + \left(\frac{dv}{d\theta}\right)_0 \quad (1-11)$$

標準閉塞：

$$\frac{dv}{d\theta} = \left(\frac{dv}{d\theta}\right)_0 (1 - K_2 v)^2 \quad (1-12)$$

中間閉塞：

$$\frac{dv}{d\theta} = \left(\frac{dv}{d\theta}\right)_0 \exp(-K_3 v) \quad (1-13)$$

ここに、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ はいずれも実験定数である。なお、ケーキ濾過の場合は Eq. (1-6)である。Eqs. (1-11)~(1-13)は濾過速度と濾液量の関係を示しており、それぞれの式に対応したプロットから定圧濾過における濾過過程がどのモデルに従うかを把握することができる。しかしながら、Eqs. (1-11)~(1-13)の濾過速度式は濾液量  $v$  の値を大きくすると濾過速度が 0 になってしまうという問題がある。また実際の精密濾過過程では、一つの閉塞濾過モデルのみで表されることは少なく、閉塞濾過からケーキ濾過へ徐々に移行していきことが多い。松本ら<sup>10)</sup>は、完全閉塞とケーキ濾過モデルを組み合わせた濾過モデルにより濾過過程の解析を行っている。

### 1-3 分離膜の細孔径の評価法

分離膜の性能を評価するためには、分離性能を決定する細孔径や空隙率を明らかにすることが極めて重要である。細孔径や空隙率を測定する方法として、まず、走査型電子顕微鏡による測定が挙げられる。ただし、顕微鏡の写真から直接孔径を推定するのは、困難な場合が多いため、細孔密度を測定し、ポアズイユ流れを仮定して孔径を推定す

る方法がしばしば用いられる。

また、膜を溶媒に浸漬し、膜の片側から加圧して、ガスが透過を始めたときの圧力（バブルポイント）から最大細孔径を算出するバブルポイント法も用いられている。バブルポイント圧力からさらに昇圧していくと、細孔径の小さいところからもガスが流れるようになり、これを利用すれば細孔径分布が求められる（エアーフロー法）。Fig. 1-4には、エアーフロー法による最大径、平均細孔径および細孔径分布の決定を模式的に示した。溶媒に浸した膜を加圧し続けると、最終的には溶媒がなくなり、乾燥した膜のガス透過流束と一致するようになる。乾燥膜のガス透過流束に対して  $1/2$  の流速をもつ線を引き、溶媒に浸した膜によるガス透過曲線との交点を求める。この交点における圧力をバブルポイントとする細孔径が平均細孔径である。また、バブルポイント法と同様の原理を利用した水銀圧入法も用いられる。

その他の細孔径測定法として、膜細孔内の溶媒の相変化に伴う熱流束を測定し、得られた凝固点降下度から膜細孔径を求めるサーモポロメトリー法もある。この測定法は膜を乾燥することなく測定できる利点をもつ。

以上のように、分離膜の細孔径の測定法は多数存在するが、いずれの測定法も複雑な実験装置や操作を必要としており、簡易的に細孔径を測定する手法が求められる。そこで本論文第 2 章において、簡易的に細孔径を推算する有力な手法を提案した。



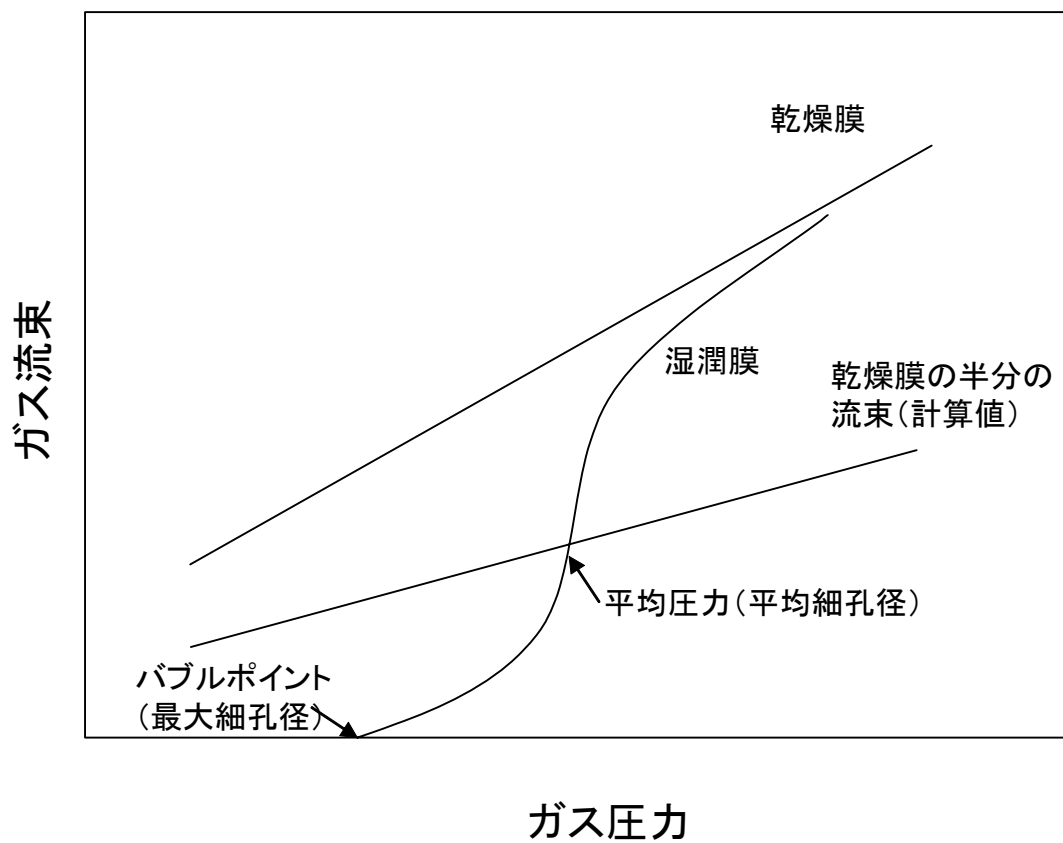


Fig. 1-4 Air flow method<sup>11)</sup>

#### 1-4 分離膜の分離特性の評価法に関する研究

バイオテクノロジー、エレクトロニクス、医薬品製造、新材料などの先端技術分野では、高度に精製された超純水が多量に使用されており、その超純水の製造工程では限外濾過膜や精密濾過膜が主体的に用いられているが、分離膜がどの程度の大きさの粒子やタンパク質を捕捉できるかなどの分離性能の評価方法は不統一であった。そのため、分離性能の評価法の標準化が求められ、1990年より以下に示す種々の分離膜の性能評価に関する JIS が制定された。

JIS K 3821 限外ろ過モジュールの純水透水性能試験方法

JIS K 3822 限外ろ過モジュールの比抵抗回復特性試験方法

JIS K 3823 限外ろ過モジュールの細菌阻止性能試験方法

JIS K 3824 限外ろ過モジュールのエンドトキシン阻止性能試験方法

JIS K 3831 精密ろ過膜エレメント及びモジュールの初期流量試験方法

JIS K 3832 精密ろ過膜エレメント及びモジュールのバブルポイント試験方法

JIS K 3833 精密ろ過膜エレメント及びモジュールの拡散流量試験方法

JIS K 3834 精密ろ過膜エレメント及びモジュールの比抵抗回復特性試験方法

JIS K 3835 精密ろ過膜エレメント及びモジュールの細菌捕捉性能試験方法

以上のように、分離膜の性能の評価法は種々のタイプの精密濾過膜や限外濾過膜について制定されているが、セラミック膜についてはいまだ制定されておらず、セラミック膜の分離性能の評価法の標準化とともに、さらにすべての精密濾過膜に対応可能な分離性能の評価法の確立が望まれる。これについて本論文の第5章において記述する。

## 第2章 セラミック精密濾過膜の細孔径の推算法

### 2-1 緒言

精密濾過や限外濾過などの膜を用いた分離法は、操作が簡便で省エネルギー的であるほか、大量処理が可能であるなど数多くの利点をもつため、近年、各種の産業分野において適用の範囲が急速に広がっている。精密濾過膜や限外濾過膜の基本的な性能を明らかにするためには、それがどの程度の細孔径をもつのかを評価することが極めて重要となる<sup>12-14)</sup>。しかしながら、膜細孔径の評価方法は未だ確立されておらず、そのため、細孔径の表示基準は製造メーカーによってまちまちである。現場で比較的簡便に行い得る膜性能評価方法の一つのアプローチとして、純水透過試験が考えられる。現在、分離膜の性能を評価するための純水透過試験方法が JIS によっていくつか定められているが<sup>15)</sup>、細孔径の定量的な評価方法までは規定されておらず、その標準化が切望されている。実際には対称構造の膜よりはむしろ非対称構造の膜がよく利用されているが<sup>16)</sup>、純水透過試験によって非対称膜のような複雑な構造をもつ膜の細孔径を評価するのはますます難しい。

本章では、対称及び非対称構造のセラミック精密濾過膜を対象として、純水透過試験により透過液量の経時変化を測定し、純水透過挙動を考察する。さらに、粒子充填層内流動を記述する Darcy 式および Kozeny-Carman 式を適用することにより簡易的に膜細孔径を推算する手法を提出し、水銀ポロシメーターによる測定結果と比較し、本推算法の妥当性を検討する。

## 2-2 実験方法

### 2-2-1 セラミック精密濾過膜

使用した分離膜の一覧を Table 2-1 に示す。使用した膜は住友電気工業(株)の窒化ケイ素膜 (S 膜) と日本ガイシ(株)の $\alpha$ -アルミナ膜 (N 膜) の 2 種類のセラミック膜に大別される。S 膜は膜全体が均質な対称構造の膜、N 膜は N10 以外すべて 2-4 の複数の層からなる非対称構造の膜であり、いずれも直径 25 mm の円板状平膜である。単層の N10 に公称孔径 1  $\mu\text{m}$  の膜層をコーティングしたものが N2-C、N2-C の上にさらに目の細かい膜層を重ねたものが N5、N2-30、N2-60、N2-90、さらに N2-30 に 0.1  $\mu\text{m}$  の膜層をコーティングしたものが N1 である。なお、表中に示されている平均細孔径  $d_m$  は、水銀ポロシメーター (Auto Pore 9200、島津製作所(株)) で測定した 50%径であり、N 膜については、膜層に対して求められた値である。

### 2-2-2 純水透過試験

純水透過試験装置の概略図を Fig. 2-1 に示す。試験装置は、主に有効透過面積  $A$  が 3.80  $\text{cm}^2$  のステンレス製フィルタホルダー (LS-25、アドバンテック東洋(株))、加圧タンク (DV-10-A、アドバンテック東洋(株))、窒素ガスボンベ、自動制御型デジタル圧力計で構成されている。試験片を装着したフィルタホルダーと純水供給タンクを接続して純水を注入し、これに窒素ガスを作用させ、透過圧力  $p = 50 - 300 \text{ kPa}$  の定圧下で純水を透過して透過水量の経時変化を測定した。なお、本研究で用いた純水は、水道水をイオン交換し、蒸留水製造装置 (DUS-2、朝日テクニグラス(株)) により蒸留した後、得られた蒸留水を公称孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のセルロース混合エステル製の精密濾過膜 (ミリポア(株)製) に圧力 200 kPa で透過させて作製した。

Table 2-1 Characteristics of ceramic membranes

Material	Membrane name	Nominal pore size for rejection $d_n$ [ $\mu\text{m}$ ]	Average pore size $d_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	Membrane thickness $L$ [mm]	Porosity $\varepsilon$ [-]	Membrane construction (Nominal pore size for rejection, Thickness)
Silicon nitride	S2-3	0.2	1.2	3.0	0.476	Symmetric
	S2-2	0.2	1.2	2.0	0.476	
	S2-1	0.2	1.2	1.0	0.476	
	S2-0.5	0.2	1.2	0.5	0.476	
	S05-3	0.05	0.35	3.0	0.491	
	S05-2	0.05	0.35	2.0	0.491	
	S05-1	0.05	0.35	1.0	0.491	
	S05-0.5	0.05	0.35	0.5	0.491	
$\alpha$ -aluminum oxide	N10	10	7.3	3.0	0.38	Base layer (Symmetric)
	N2-C	1	0.92	3.3	0.35	Skin layer (1 $\mu\text{m}$ , 160 $\mu\text{m}$ ) Base layer (10 $\mu\text{m}$ , 3.14mm)
	N5	0.5	0.47	3.2	0.35	Skin layer (0.5 $\mu\text{m}$ , 75 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (1 $\mu\text{m}$ , 160 $\mu\text{m}$ ) Base layer (10 $\mu\text{m}$ , 2.97mm)
	N2-30	0.2	0.15	3.1	0.35	Skin layer (0.2 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (1 $\mu\text{m}$ , 160 $\mu\text{m}$ ) Base layer (10 $\mu\text{m}$ , 2.91mm)
	N2-60	0.2	0.15	3.3	0.35	Skin layer (0.2 $\mu\text{m}$ , 60 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (1 $\mu\text{m}$ , 160 $\mu\text{m}$ ) Base layer (10 $\mu\text{m}$ , 3.08mm)
	N2-90	0.2	0.15	3.2	0.35	Skin layer (0.2 $\mu\text{m}$ , 90 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (1 $\mu\text{m}$ , 160 $\mu\text{m}$ ) Base layer (10 $\mu\text{m}$ , 2.95mm)
	N1	0.1	0.07	3.1	0.35	Skin layer (0.1 $\mu\text{m}$ , 9 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (0.2 $\mu\text{m}$ , 30 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (1 $\mu\text{m}$ , 160 $\mu\text{m}$ ) Base layer (10 $\mu\text{m}$ , 2.90mm)

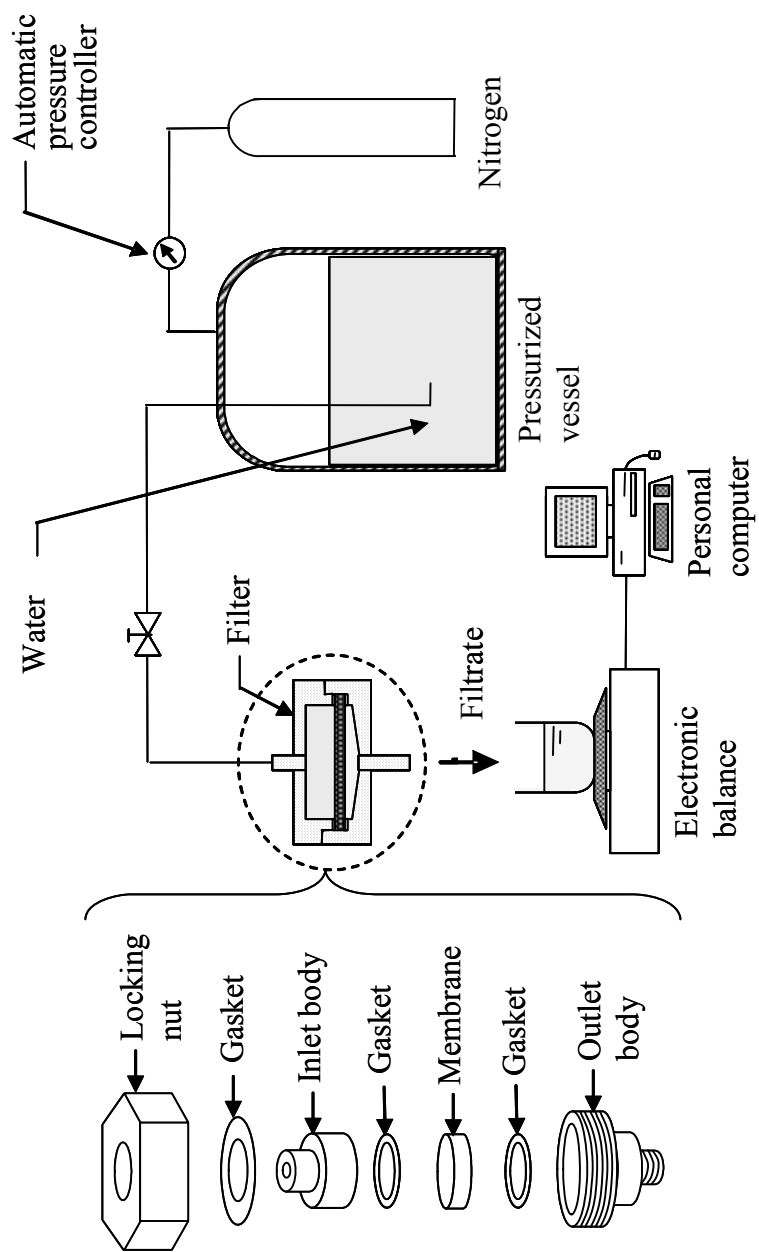


Fig. 2-1 Schematic diagram of experimental apparatus

## 2-3 実験結果および考察

### 2-3-1 セラミック膜の純水透過挙動

各セラミック膜の純水透過試験を、 $p = 50、100、200、300$  kPa の一定圧力下で行った。Fig. 2-2 には代表として N1 について、単位膜面積あたりの透過液量  $v$  を透過時間  $\theta$  に対してプロットした。いずれのプロットも比例関係を示し、圧力の増大とともにこの傾きは大きくなる傾向を示した。この直線の傾きから液透過流束  $q(\equiv v/\theta)$  が求められる。

セラミック膜の細孔内における液流動は、一種の粒状層内流動と捉えることができ、Darcy の法則が適用できる。Darcy 式によると、液透過流束  $q$  は膜間差圧  $p$  と次のように関係づけられる。

$$q \equiv \frac{v}{\theta} = K \frac{p}{\mu L} \quad (2-1)$$

ここに、 $K$  は Darcy の透過率、 $\mu$  は透過液粘度、 $L$  は膜厚さである。種々の膜厚さをもつ S 膜について、液透過流束  $q$  を  $p/L$  に対して Fig. 2-3 にプロットした。図に示されるように、細孔径が同じ膜であれば、プロットは膜厚さ  $L$  にはほとんど依存せず、Darcy の法則に従う一本の直線で近似することができることがわかった。この直線の傾きから、液の透過しやすさの指標となる Darcy の透過率  $K$  を算出することができる。Eq. (2-1) より、 $K$  の値は Fig. 2-3 における直線の傾きが大きいほど大きくなることが示唆される。ただし、ここで求めた  $K$  の値は、N 膜のような複数の層で構成されている分離膜については、膜全体の平均的な値を表し、膜の実質的な機能を担う膜層の透過率ではないので注意を要する。

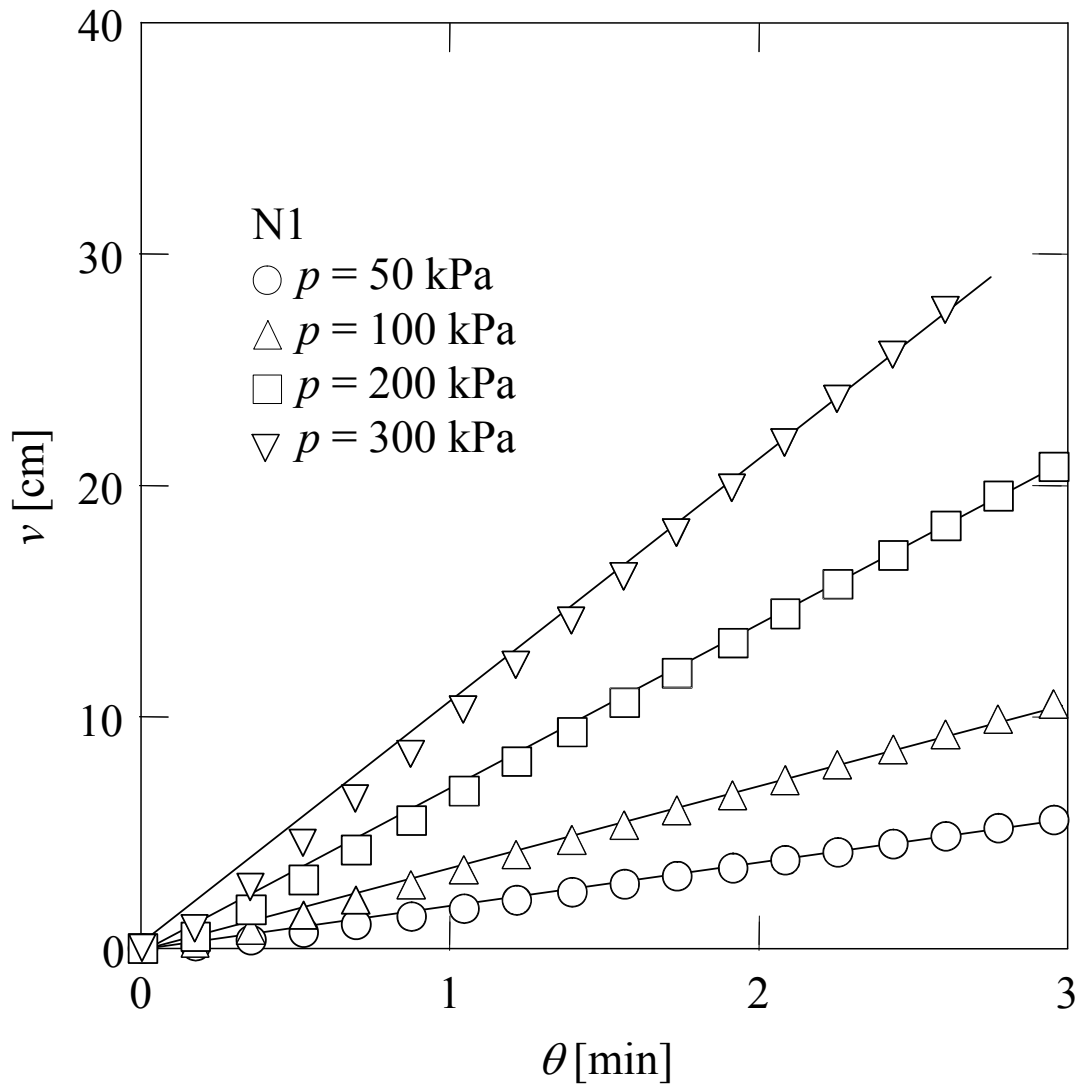


Fig. 2-2 Permeate volume variations with time (N1)



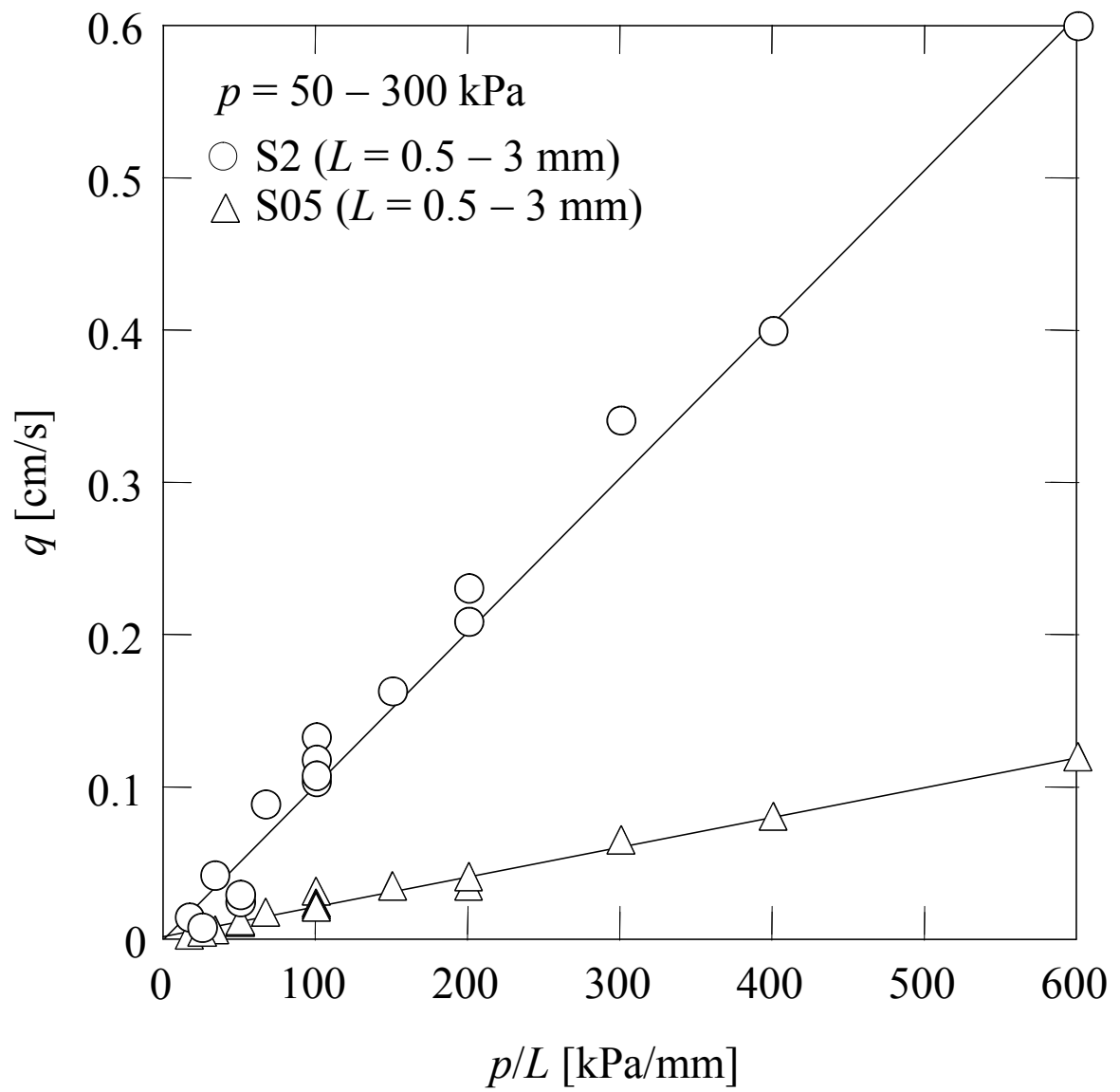


Fig. 2-3 Water permeation rate for symmetric membranes

### 2-3-2 対称膜の細孔径の推算

前節で求めた Darcy の透過率に基づき、セラミック膜の細孔径を推算する。セラミック膜の粒子充填層を複雑に屈曲した多数の毛管の集合体と考え、層内の空隙率  $\varepsilon$  を考慮して  $q$  対  $p/L$  の関係を導くと、次の Kozeny-Carman 式を得る。

$$q = \frac{\varepsilon^3}{k_0 S_0^2 (1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{p}{\mu L} \quad (2-2)$$

ここに、 $k_0$  は Kozeny 定数、 $\varepsilon$  はセラミック膜の空隙率、 $S_0$  は有効比表面積であり、一般に  $k_0 = 5$  の値が用いられる。また、膜細孔径として次式で定義される毛管の水力学的相当直径  $d_e$  を用いることができる。

$$d_e = \frac{4\varepsilon}{S_0(1-\varepsilon)} \quad (2-3)$$

Eqs. (2-1) ~ (2-3) より、 $d_e$  と  $K$  との相関が次式で与えられる。

$$d_e = 4\sqrt{\frac{k_0 K}{\varepsilon}} \approx 8.9\sqrt{\frac{K}{\varepsilon}} \quad (2-4)$$

すべての S 膜について、 $K$  を算出し、さらに Eq. (2-4) に基づいて膜細孔  $d_e$  を推算し、水銀ポロシメーターで測定した 50% 径  $d_m$  に対して Fig. 2-4 にプロットした。プロットは  $d_e = d_m$  の対角線にかなり近い値を示しており、本法により対称膜の膜孔径が精度良く評価できることがわかった。

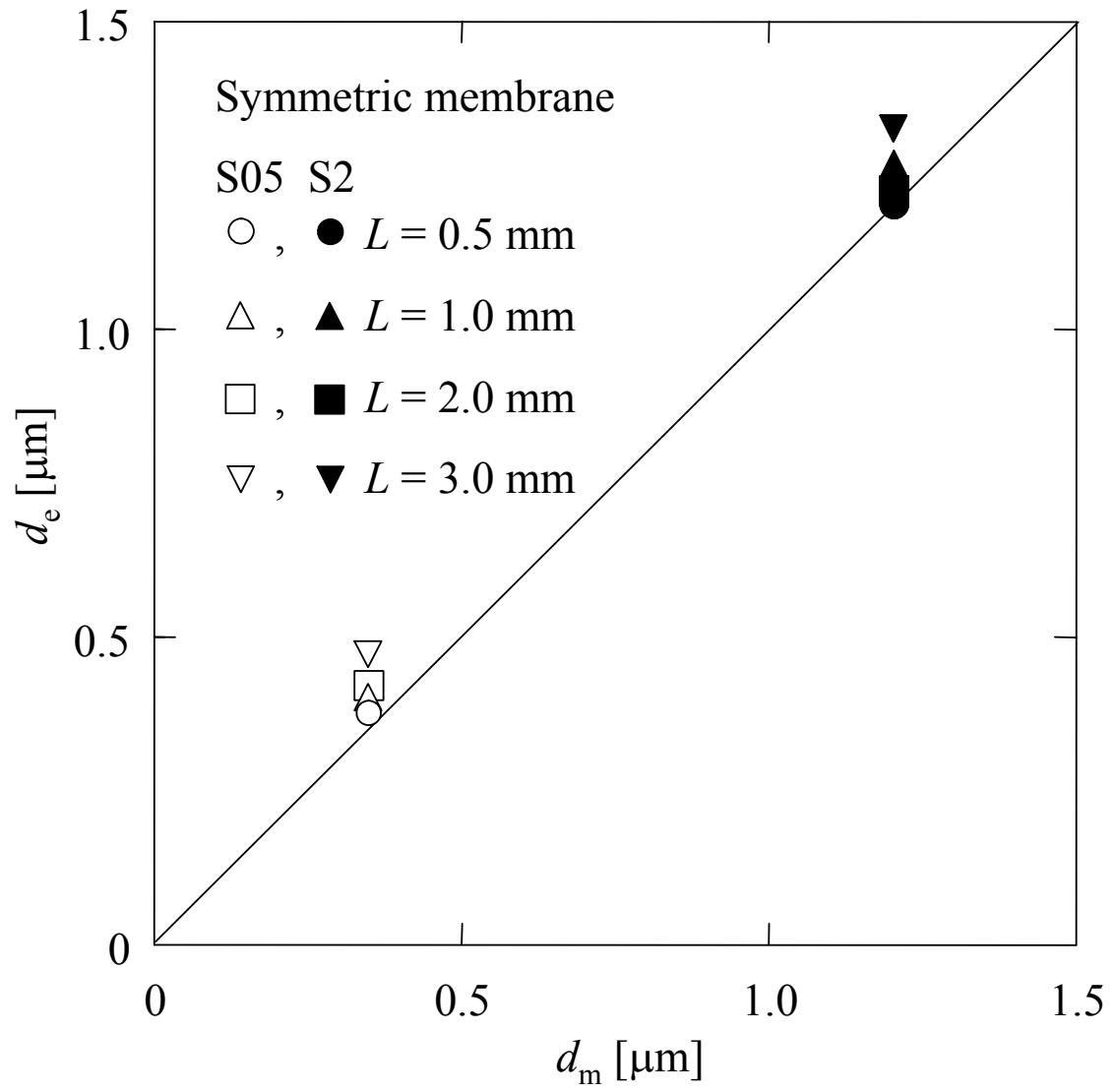


Fig. 2-4 Hydraulic equivalent diameter of symmetric membranes

### 2-3-3 複層構造膜の細孔径の推算

前節では、対称構造の分離膜の細孔径を精度良く推算することができた。しかしながら、非対称膜の場合、Eq. (2-1)の  $K$  は膜全体の平均的な透過率となるため、この膜細孔径の推算法がそのままでは適用できない。そこで、複層構造の非対称膜について膜層（添字 1）と支持層（添字 2）とに二分して考えると、液透過流束  $q$  は Darcy 式に基づき次のように表される。

$$q = \frac{dv}{d\theta} = \frac{p}{\mu(L_1/K_1 + L_2/K_2)} \quad (2-5)$$

ここに、支持層のみの純水透過速度  $q_2$  は  $q_2 = p/\{\mu(L_2/K_2)\}$  で表すことができるので、これを Eq. (2-5) に代入して、次式により膜層の純水透過率  $K_1$  が計算できる。

$$K_1 = \frac{\mu L_1}{p} \left( \frac{1}{q} - \frac{1}{q_2} \right)^{-1} \quad (2-6)$$

Eq. (2-4)の  $K$  を、この  $K_1$  で置き換えれば、Eq. (2-4)から算出される  $d_e$  が非対称膜の膜層の相当直径  $d_{e1}$  となる。

本手法の有用性を検証するため、膜層として S05-0.5、支持層として S2-3 を重ね合わせた複層膜について、その純水透過試験を行い、Fig. 2-5 に液透過流束 ( $dv/d\theta$ ) を圧力  $p$  に対してプロットした。いずれのプロットも Darcy 式に従い直線関係を示した。また、破線は Eq. (2-5) に基づき S2-3 および S05-0.5 のそれぞれ実験結果から S05-0.5 と S2-3 を重ね合わせた複層膜の純水透過速度を推算した結果である。推定線とプロットは良好な一致を示し、本推算法の妥当性が示された。種々の複層膜について、Eqs. (2-4),(2-6)により、支持層となる下層の純水透過

率が既知の場合に、膜層に相当する上層の相当直径  $d_{e1}$  の推算を試みた。Fig. 2-6 には、上層を S05-0.5 に統一し、下層を種々の細孔径の対称膜とした場合の上層の細孔径  $d_{e1}$  の推算結果を示した。いずれのプロットも破線で示した S05-0.5 単層での純水透過試験に基づく推算値とほぼ一致し、また実線で示した水銀ポロシメーターで実測した平均細孔径にも近い値を示した。Fig. 2-7 には、下層を S2-1 に統一し、上層に種々の膜厚さの S05 膜を重ねた複層膜に対する  $d_{e1}$  の推算結果を示した。S05 膜の相当直径（白抜きのプロット）は、S05 膜単独での純水透過試験から直接求めた相当直径（黒塗りのプロット）と精度良く一致している。また、水銀ポロシメーターによる実測値ともそれほど離れていないことがわかった。以上の結果から、本法により非対称膜の細孔径も精度良く推算できることが示唆される。そこで、非対称構造の N 膜における膜層の相当直径  $d_{e1}$  を本法によって推算し、その結果を水銀ポロシメーターによる実測値  $d_m$  に対して Fig. 2-8 にプロットした。プロットと  $d_{e1} = d_m$  の対角線との比較から、対称膜のみならず非対称膜の細孔径も純水透過試験によってある程度評価可能であることが示された。ただし、上層の膜厚さは支持層のそれに比べて通常極めて薄いため、中にはプロットが対角線から大きく外れる場合もあり、本法を適用する際には、その精度良い測定が要求される。

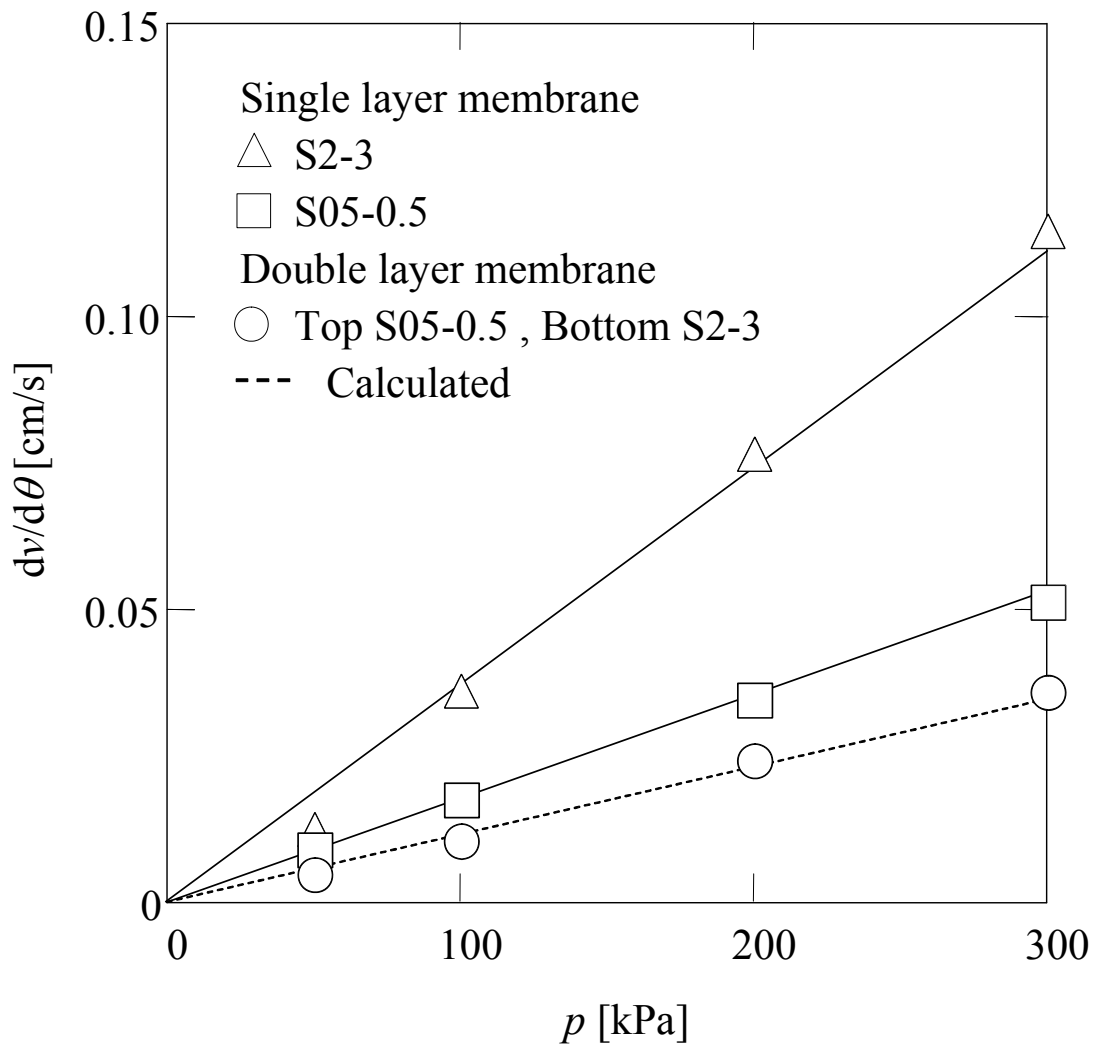


Fig. 2-5 Water permeation rate for double layer membranes

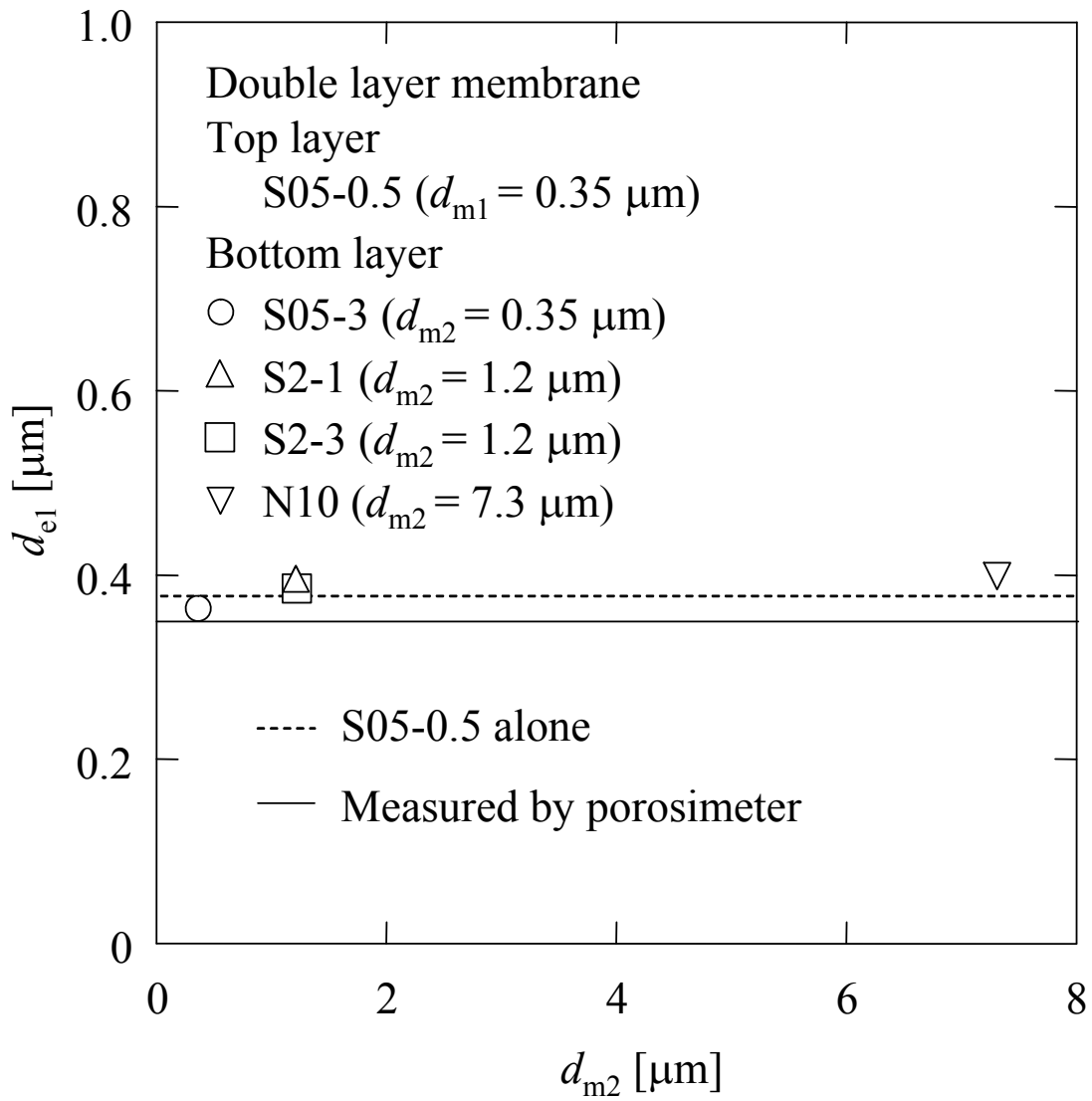


Fig. 2-6 Hydraulic equivalent diameter of top layer in double layer membranes with various bottom layers

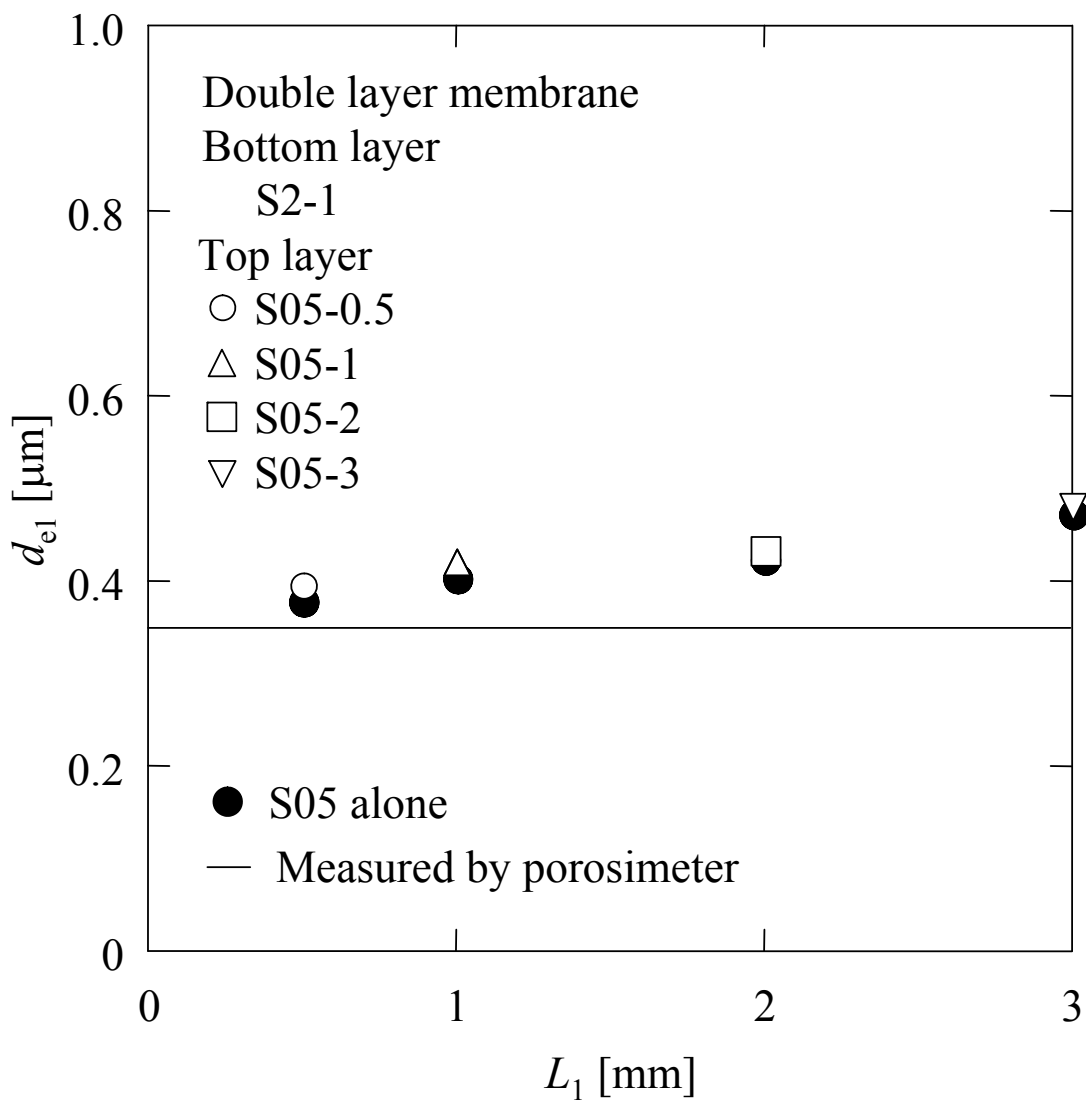


Fig. 2-7 Hydraulic equivalent diameter of top layer in double layer membranes with various top layers



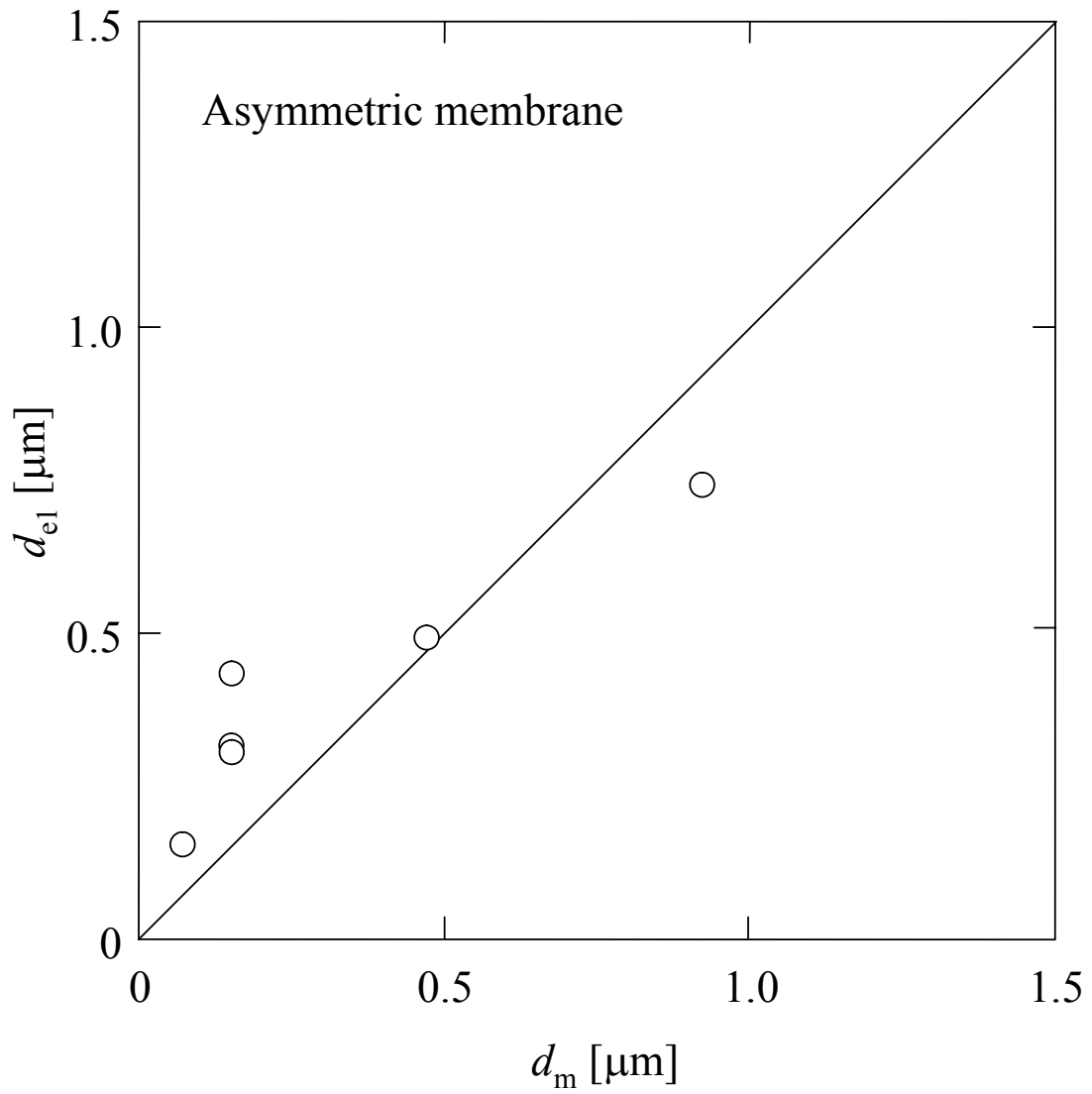


Fig. 2-7 Hydraulic equivalent diameter of asymmetric membranes

#### 2-4 結言

セラミック膜の純水透過試験を行い、純水透過率を Darcy の法則を用いて評価した。この結果に基づき、簡易的な細孔径の推算法を新たに提案した。対称構造のセラミック精密濾過膜の純水透過率から水力学的相当直径を算出した結果、水銀ポロシメーターによって実測された平均細孔径と精度良く一致した。また、非対称構造のセラミック膜については、非対称膜そのものの純水透過速度と膜層を除いた部分の純水透過速度とを比較することにより、膜層の相当直径を算出することが可能となった。このように、純水透過試験に基づく本手法は精密濾過膜の細孔径を簡易的に推算する方法として有効であることが示された。

## 第3章 セラミック精密濾過膜の粒子捕捉性能の評価

### 3-1 緒言

近年、多孔質のファインセラミックスは広範な用途で用いられており、特に各種化学工業や環境関連分野では、スラリー状固液混合物の精密濾過やコロイド溶液の限外濾過のための分離膜として、急速に普及し始めている<sup>17~20)</sup>。セラミック膜は強度が大きく、耐熱性、耐食性、耐溶剤性に優れている点が大きな特徴であり、高分子膜に代わる新しい膜素材として、有望視されている。

精密濾過膜や限外濾過膜の基本的な性能を明らかにするためには、それがどの程度の細孔径をもち、どの程度の大きさの粒子や溶質を除去できるかを評価することが極めて重要となる<sup>12~14)</sup>。しかしながら、膜細孔径および膜の分離性能の評価方法は未だ充分には確立されておらず、経験と実液による試験に頼るところが大きい。そのため、膜細孔径や膜の分離性能の表示基準は製造メーカーによってまちまちであり、これらの評価方法の確立が切望されている。

分離膜の粒子捕捉性能を評価するには、分離膜の細孔径と分離対象となる粒子の径との相対的な大きさが重要となる。一般に、粒子径が膜細孔径より小さい場合でも、粒子が細孔内を通過する際に架橋構造を形成することにより、膜に捕捉される場合がある。類似した挙動は、粉体貯槽に開けたオリフィスからの粉体粒子の流動現象でも観察されており、この場合、粒子の流出が生じるオリフィス径は粒子の約6倍以上と報告されている<sup>21,22)</sup>。このような粒子の架橋現象は、分離膜の細孔閉塞やそれに続いて起こる濾過ケーキ層の形成の原因となり、液透過流速の著しい低下を引き起こす。これまで、こうした膜ファウリングが液透過流速に及ぼす影響に関する研究は数多く行われている<sup>23~25)</sup>が、粒子捕捉性能に着目した研究は比較的少ない<sup>26)</sup>。

本研究では、セラミック精密濾過膜を対象として、その粒子捕捉性能を評価するため、球形で均一な粒径をもつサブミクロンオーダーのポリスチレンラテックス標準粒子を捕捉対象物質として選定し、その希薄スラリーを対称および非対称構造のセラミック膜を用いて定圧濾過する。実験で得られた濾過速度および濾液中の粒子濃度の経時変化から、既知の細孔径のセラミック膜がどの程度の大きさの粒子を捕捉または透過するかを考察し、粒子捕捉性能に及ぼす細孔径と粒子径の相互の影響について検討する。

## 3-2 実験方法

### 3-2-1 実験試料

試料粒子には、粒径が均一で分散性の良好な、粒子径の異なる 5 種類のポリスチレンラテックス (PSL) 標準粒子 SC-0050-D、SC-0070-D、SC-0100-D、SC-0140-D、SC-020-S (JSR(株)) を用いた。公称粒子径  $d_p$  はそれぞれ、0.048、0.070、0.100、0.143、0.196  $\mu\text{m}$  で、粒子密度  $\rho_p$  はいずれも  $1.06 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  である。これらのサブミクロン粒子を質量濃度  $s$  が  $2 \times 10^{-6}$  となるように純水で希釈したものを試料懸濁液として使用した。なお、本研究で用いた純水は、水道水をイオン交換し、蒸留水製造装置 (DUS-2、朝日テクニグラス(株)) により蒸留した後、得られた蒸留水を公称孔径 0.1  $\mu\text{m}$  のセルロース混合エステル製の精密濾過膜 (ミリポア(株)製) に圧力 200 kPa で透過させて作製した。

### 3-2-2 セラミック精密濾過膜

分離膜には、Table 3-1 に示したように 2 章で用いたセラミック膜のと同じ窒化ケイ素製の対称構造セラミック精密濾過膜 (住友電工(株)) および  $\alpha$ -アルミナ製の非対称構造セラミック精密濾過膜 (日本ガイシ(株)) を用いた。窒化ケイ素膜には、平均細孔径  $d_m$  が 0.35  $\mu\text{m}$  の S05

および 1.2  $\mu\text{m}$  の S2 を用い、 $\alpha$ -アルミナ膜には細孔径がそれぞれ 0.07、0.15、0.47  $\mu\text{m}$  の N1、N2、N5 を使用した。なお、平均細孔径  $d_m$  は、水銀ポロシメーターで測定した 50%径であり、N 膜については、最も孔径が小さい上層の膜層に対して求められた値である。膜厚さは S 膜が 0.5 mm で、N 膜は 3 mm である。N 膜はすべて 3-4 の複数の層からなる非対称構造の膜である。なお、すべてのセラミック膜は、実験前に 5 分間純水に浸し、その後 200kPa の一定圧力下で純水を透過させてセラミック膜内部の空隙を純水で置換した。

Table 3-1 Characteristics of ceramic membranes

Material	Membrane name	Average pore size $d_m$ [ $\mu\text{m}$ ]	Membrane Thickness $L$ [mm]	Porosity $\varepsilon$ [-]	Membrane construction (Thickness, Pore size)
Silicon nitride	S05	0.35	0.5	0.491	Symmetric
	S2	1.2	0.5	0.476	
$\alpha$ -aluminum oxide	N1	0.07	3	0.35	Skin layer (9 $\mu\text{m}$ , 0.07 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (30 $\mu\text{m}$ , 0.15 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (160 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ ) Base layer (2.80mm, 10 $\mu\text{m}$ )
	N2	0.15	3	0.35	Skin layer (30 $\mu\text{m}$ , 0.15 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (160 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ ) Base layer (2.81mm, 10 $\mu\text{m}$ )
	N5	0.47	3	0.35	Skin layer (75 $\mu\text{m}$ , 0.47 $\mu\text{m}$ ) Middle layer (160 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$ ) Base layer (2.77mm, 10 $\mu\text{m}$ )

### 3-2-3 精密濾過実験

定圧濾過試験装置の概略図を Fig. 3-1 に示す。濾過装置は、主にステンレス鋼製の濾過セル (LS-25、アドバンテック東洋(株))、攪拌機付き加圧濾過用タンク (DV-10-A、アドバンテック東洋(株))、窒素ガスボンベ、自動制御型デジタル圧力計で構成されている。濾過セルにセラミック膜を装着し、試料液の漏洩を防ぐために、膜の上下を外径 26.3 mm、内径 22.0 mm、厚さ 0.85 mm の PTFE ガasket でシールした。有効膜面積  $A$  はガasket の内径で決定され、 $3.80 \text{ cm}^2$  である。濾過セルと加圧タンクに試料液を注入し、これに窒素ガスを作用させ、 $200 \text{ kPa}$  の一定圧力で濾過を行った。電子上皿天秤に測定データ記録用のパーソナルコンピュータを接続し、濾液質量の経時変化を測定した。

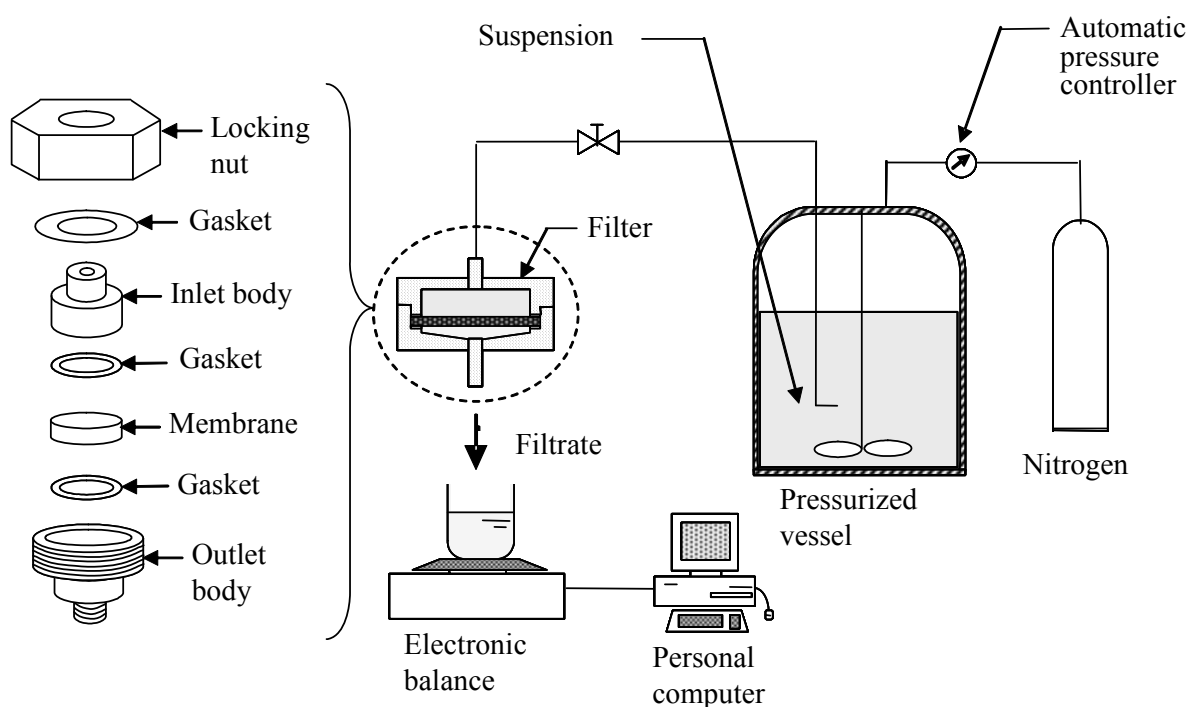


Fig. 3-1 Schematic diagram of experimental microfiltration apparatus

#### 3-2-4 濾液濃度の測定

分光光度計（UV-1600、島津製作所(株)）を用いて 230 nm の波長で吸光度を測定することにより、濾液濃度を求めた。なお、濾液の濃度は、あらかじめ作成した波長 230 nm における PSL 粒子の吸光度の検量線に基づき決定した。

#### 3-2-5 粒度分布測定

PSL スラリーの粒度分布は、レーザー回折粒度分布測定装置（LA-920、堀場製作所（株））を用いて、体積基準で測定した。光路長 1 cm で吸光度が 0.1 以下になるように調整して測定を行った。粒度分布の頻度  $f$  は次式により求めた<sup>27)</sup>。

$$f(x_i) = \frac{F_{i+1} - F_i}{\log(x_{i+1}/x_i)} \quad (3-1)$$

ここに、 $F$  は累積頻度、 $x$  は代表粒径である。代表として、粒子径が 0.048、0.100、0.196  $\mu\text{m}$  の PSL 懸濁液の粒度分布を Fig. 3-2 に示した。いずれの粒子も分布がシャープで均一性が高いことが示された。

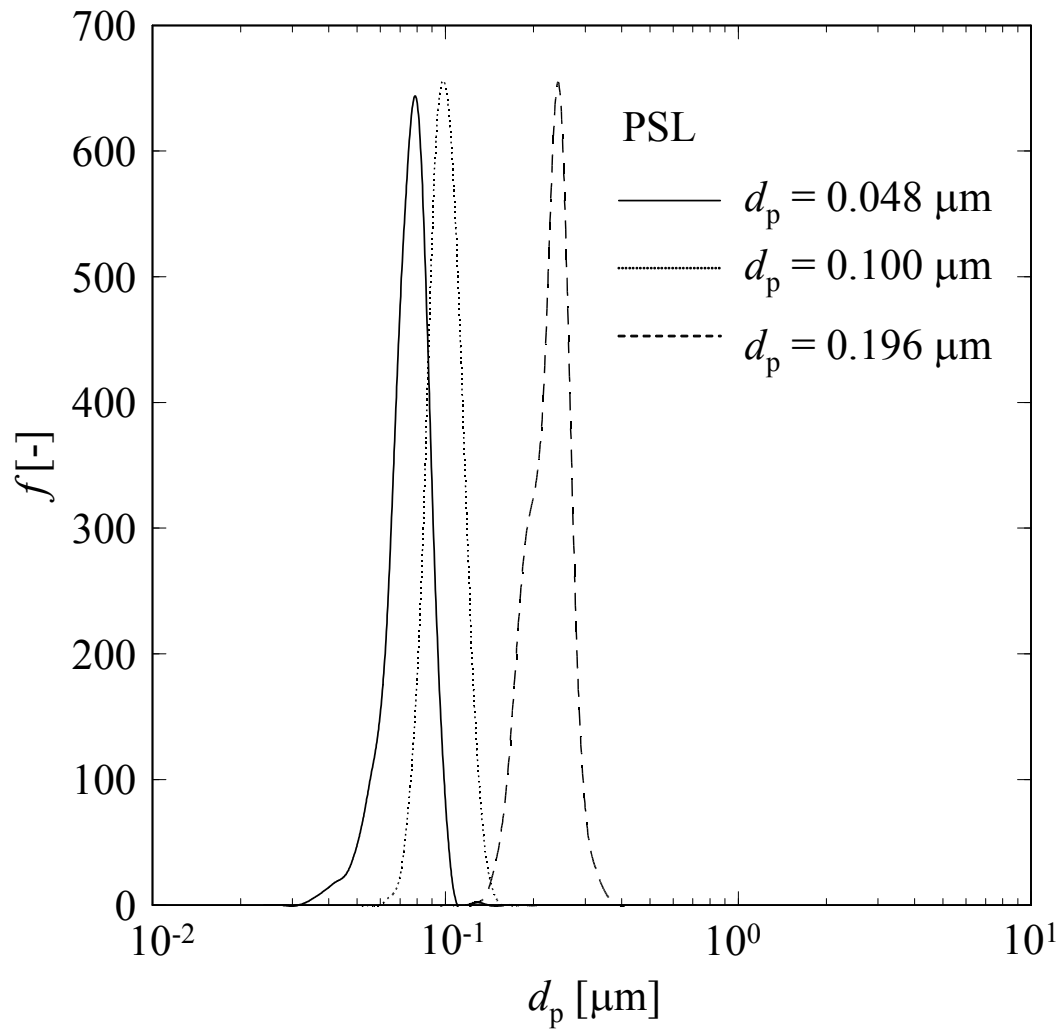


Fig. 3-2 Particle size distribution of PSL



### 3-3 実験結果および考察

#### 3-3-1 セラミック膜の粒子捕捉挙動

種々の細孔径をもつ対称（S膜）および非対称（N膜）構造のセラミック精密濾過膜を用いて、粒子径  $d_p = 0.048 \mu\text{m}$  の PSL スラリーを 200 kPa の操作圧力で定圧濾過した。Fig. 3-3 には、濾過速度の逆数 ( $d\theta/dv$ ) を単位膜面積あたりの濾液量  $v$  に対して示した。非対称構造の N2 は、濾過の進行とともに膜面上に粒子が堆積し、 $d\theta/dv$  の値が増加、すなわち、濾過速度が常に減少する傾向を示した。一方 N5 では、濾過速度は概ね一定の値となり、濾過がある程度進行した  $v = 100 \text{ cm}$  付近で濾過速度は減少し始めた。対称構造の S05 では、 $d\theta/dv$  の値は濾過初期から増大する傾向を示し、S2 は濾過期間中ほぼ一定の値を示した。

Fig. 3-4 には、Fig. 3-3 と同じ条件における、粒子阻止率  $R$  を単位膜面積あたりの濾液量  $v$  に対して示した。粒子阻止率  $R$  は濾液中の PSL 濃度を  $c$  として、次式により求めた。

$$R = 1 - \frac{c}{s} \quad (3-2)$$

N2 および S05 は濾過初期で若干低い阻止率を示したが、濾過が進行するに従って阻止率が増大し、最終的に 80% を越える高い値に達し、膜ごとにある一定の値を示した。N2、S05 の濾過速度が濾過の進行とともに減少したのは、この高い粒子阻止率の影響を受けたためである。一方、N5、S2 については、濾過期間中かなりの粒子が透過しており、濾過速度がほとんど変化せず一定の値を示すという結果に繋がっている。なお、N5 については、 $v = 100 \text{ cm}$  以降で  $R$  の値が増大しており、それに伴って  $d\theta/dv$  の値も増加する傾向を示す。このことより、粒子径に比べて膜の細孔径が大きい場合でも、十分な量のスラリーを濾過することにより、粒子をある程度捕捉できることがわかる。

以上のように、濾過速度と粒子阻止率は濾過の進行とともに複雑に変化し、両者の挙動は密接に関係していることがわかる。この濾過速度と粒子阻止率の経時変化の関係を考慮して、粒子捕捉速度  $u_p$  を次式で定義し、粒子捕捉性能を評価する指針の一つとして考察した。

$$u_p = R \left( \frac{dv}{d\theta} \right) \quad (3-3)$$

Fig. 3-5 には、粒子捕捉速度  $u_p$  を  $v$  に対してプロットした。粒子阻止率が比較的高い N2 では、膜面における濾過ケーキの成長により濾過速度が著しく減少するため、粒子捕捉速度は濾過の進行とともに減少する傾向を示した。一方、粒子をほとんど阻止しなかった N5 および S2 では、濾過速度の減少がほとんど見られなかったものの、粒子の膜透過の影響を大きく受け、粒子捕捉速度は低い値を示した。しかし、濾過の進行とともに粒子が捕捉されるようになると、粒子阻止率の増加の影響がより支配的になるため、粒子捕捉速度は増大する傾向を示した。さらに、S05 については、濾過速度の減少より阻止率の急激な増大の影響の方が支配的になるため、濾過初期において粒子捕捉速度は増大する。しかし、濾過の進行により粒子がかなり阻止されるようになると、流速低下の影響が大きくなり、両者の影響が相殺されるため、 $v = 27 \text{ cm}$  付近から一定の値を示した。以上のように、濾過速度 ( $dv/d\theta$ ) と粒子阻止率  $R$  の積を考えることにより、粒子捕捉速度  $u_p$  という見地による評価も可能である。

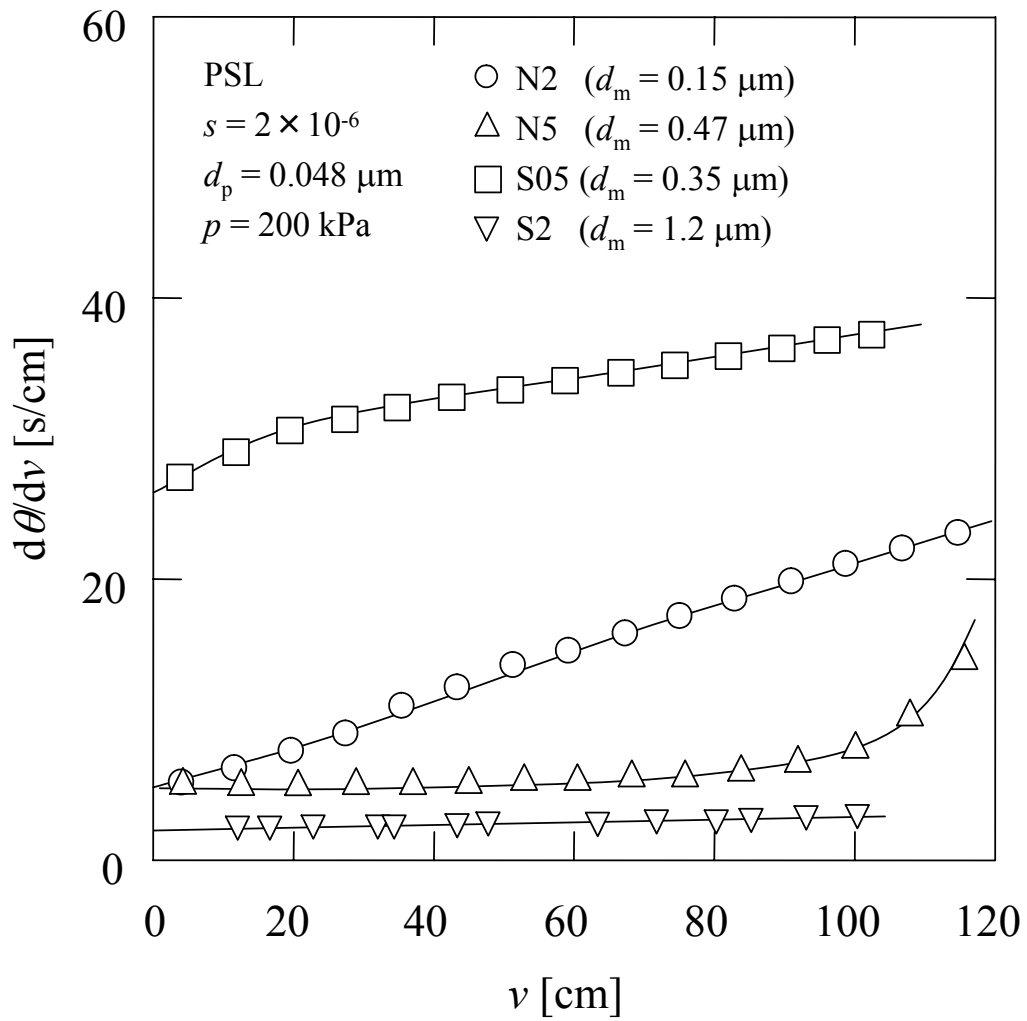


Fig. 3-3 Reciprocal filtration rate of PSL through ceramic membranes

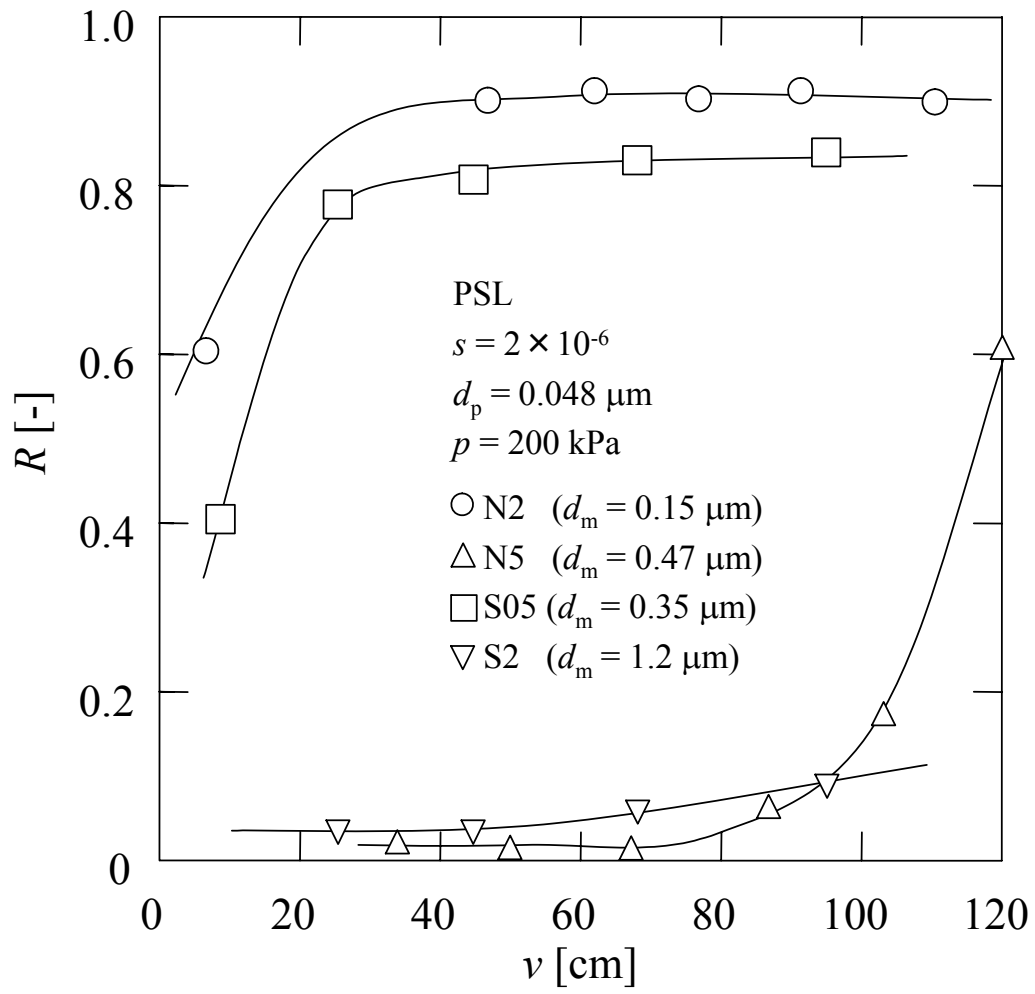


Fig. 3-4 Rejection of PSL through ceramic membranes

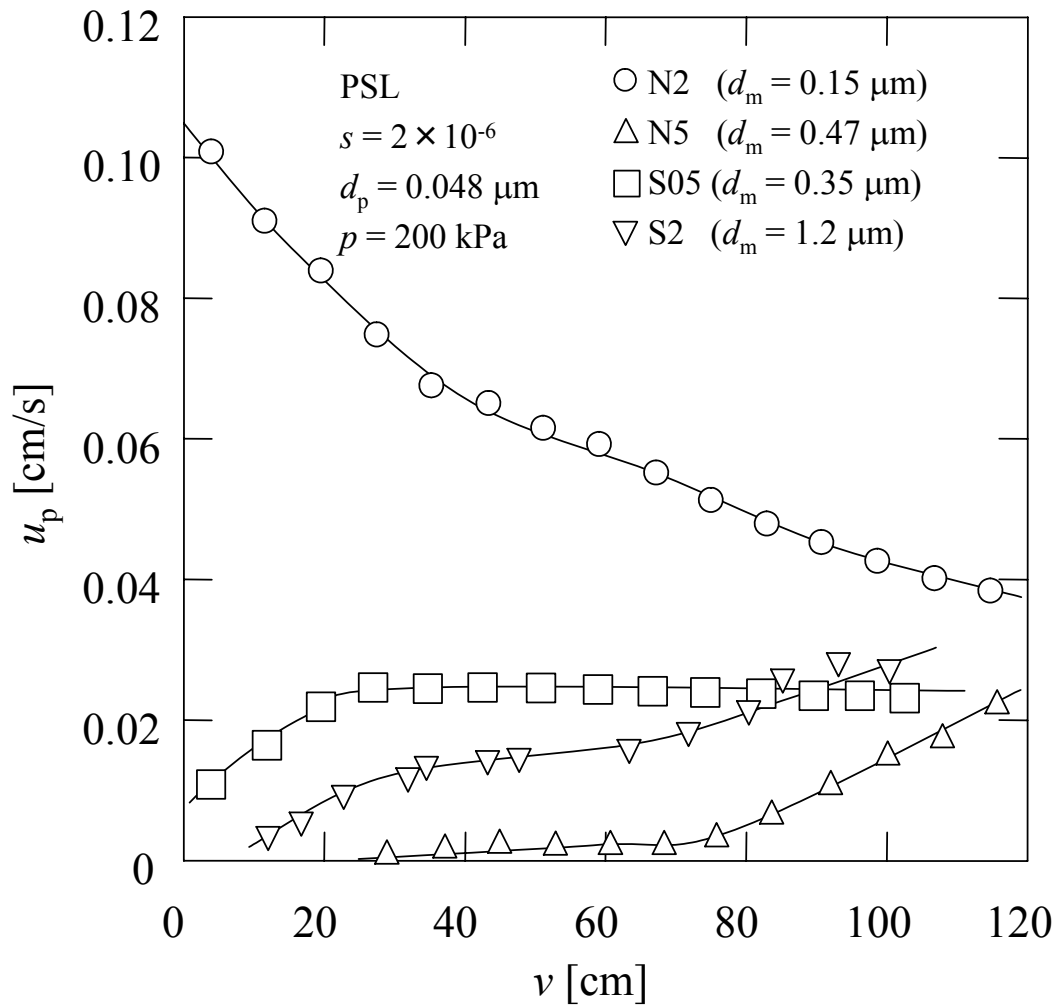


Fig. 3-5 Particle retention rate of PSL through ceramic membranes

### 3-3-2 セラミック膜の粒子捕捉性能の評価

前節では、濾過速度と粒子阻止率の実験データに基づき、濾過の進行に伴うセラミック膜の粒子捕捉挙動の変化について考察した。本節ではさらに、様々な実験条件（膜細孔径、粒子径）に対する粒子捕捉性能を評価するための指標について検討する。

Fig. 3-6 には、それぞれ  $v = 20, 50, 80, 100 \text{ cm}$  における粒子阻止率の値  $R_n$  ( $n = 20, 50, 80, 100$ ) をセラミック膜の実測細孔径  $d_m$  に対してプロットした。 $R_n$  の値は  $d_m$  が  $0.4 - 0.5 \mu\text{m}$  付近で急激に低下する傾向にあり、この粒子阻止率と膜細孔径との関係から、粒子捕捉性能が大幅に変化する遷移域が存在することが示唆される。また、 $R_n$  の値は  $n$  の増加とともに増大し、特に遷移域においてその傾向は顕著となった。Fig. 3-7 には、対称構造の S2 について、 $R_n$  の値を粒子径  $d_p$  に対してプロットした。 $R_n$  の値は粒子径が  $0.08 - 0.10 \mu\text{m}$  付近を境として、それ以下で低い捕捉性能を示し、それ以上では比較的高い粒子阻止率を示した。この粒子阻止率と粒子径との関係においても、Fig. 3-6 と同様に、粒子径が  $0.08 - 0.10 \mu\text{m}$  付近に捕捉と透過の遷移域が存在することが示唆される。以後、粒子捕捉と透過との遷移域での粒子阻止率が比較的高くなる  $R_{100}$  を代表として使用する。

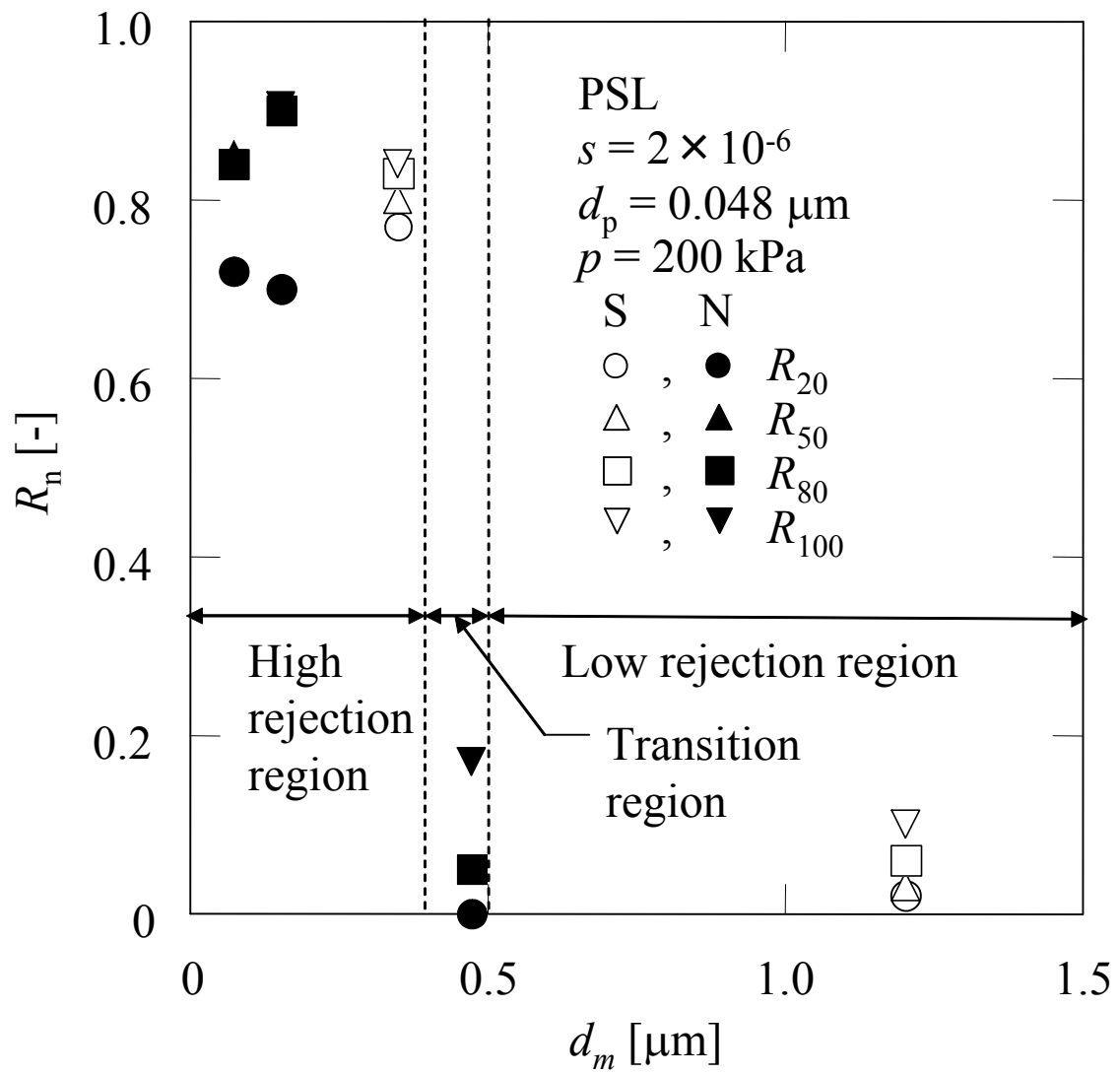


Fig. 3-6 Dependence of  $R_n$  on pore size

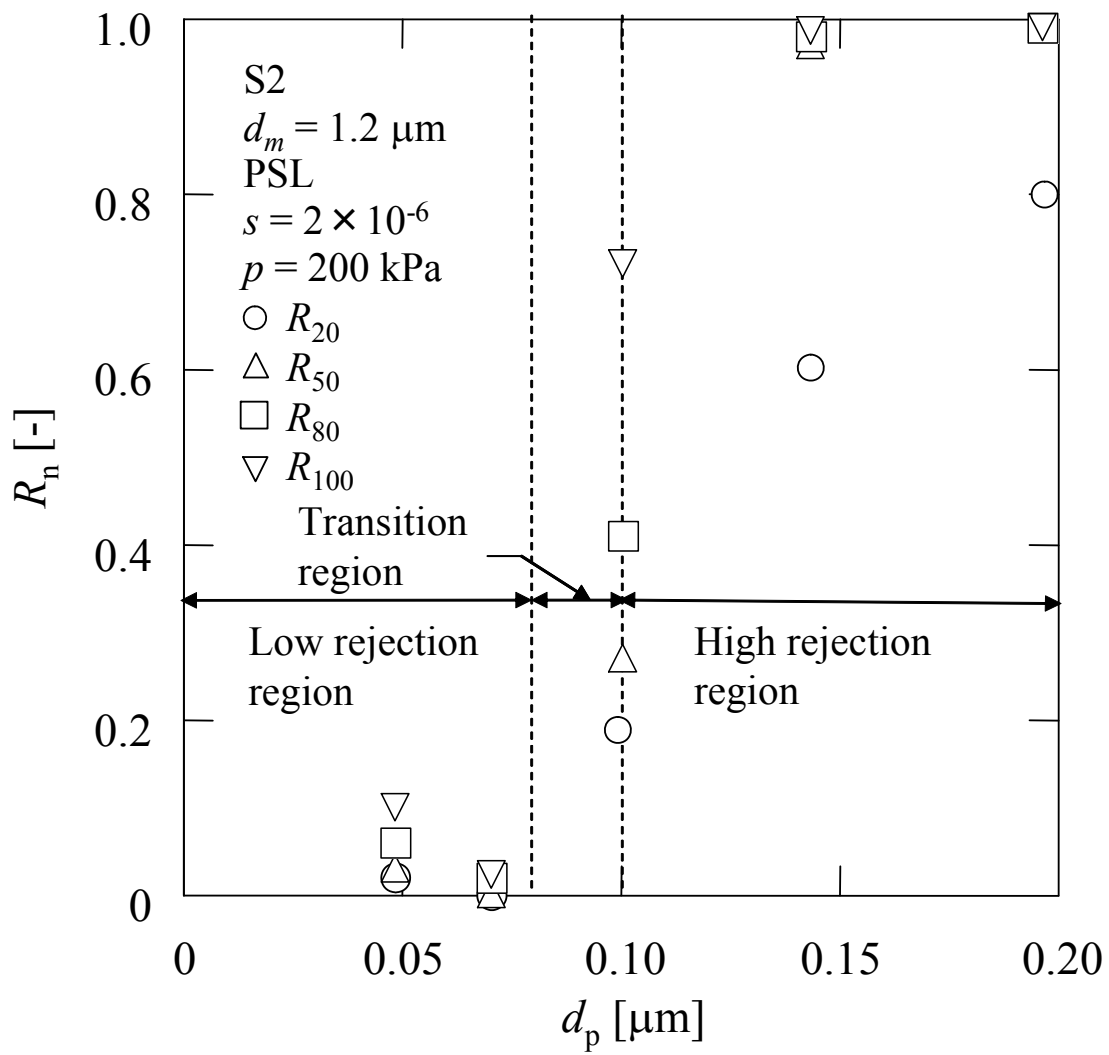


Fig. 3-7 Dependence of  $R_n$  on particle size



粒子捕捉性能に与える膜細孔径と粒子径の両者の影響を考慮し、種々の条件での実験結果を統一的に評価するために、粒子径と膜細孔径の比  $d_p/d_m$  に着目し、 $R_{100}$  を  $d_p/d_m$  に対して Fig. 3-8 にプロットした。図は様々な膜と粒子の組み合わせによる実験結果を一括して表示したものである。本研究のスラリー濃度、操作圧力の条件下においては、N膜とS膜の両者ともに、 $d_p/d_m = 0.1$  付近を境界として、それ以上では95%前後の高い粒子阻止率を示し、それ以下では  $R_{100}$  の顕著な減少がみられ、かなりの粒子が透過する傾向を示した。S膜は全体を通して均質であるのに対し、N膜は複数の層で構成されており、両者の膜構造は大きく異なるが、膜細孔径（N膜については膜層の細孔径）を用いることにより、膜構造によらず  $R_{100}$  を一本の曲線で評価することができた。一般に、粒子の捕捉が顕著なときはケーキ濾過の機構で濾過が進行するため、分離の機能を担う膜層の細孔径が粒子捕捉性能を支配すると考えられる。また、Figs. 3-6、3-7 の遷移域における  $d_p/d_m$  はそれぞれ  $0.096 - 0.12$ 、 $0.067 - 0.083$  であり、Fig. 3-8 の境界線の  $0.1$  に近い値を示す。なお、境界線の値は、 $R_n$  の  $n$  値をどの値に設定するかによって変わりうる。以上の結果から、 $d_p/d_m$  で  $R_{100}$  を評価する本手法は、セラミック膜の粒子捕捉性能評価法として有効であると考えられる。また、Fig. 3-8 の評価法を応用することにより、粒子径が既知の粒子スラリーの濾過試験結果からもセラミック膜の細孔径が、水銀ポロシメーターによる測定を行うことなく、ある程度概算できることが示唆される。

セラミック膜の粒子捕捉性能を評価する指標の一つとして、大部分の粒子が阻止される  $R = 0.9$  に達したときの単位膜面積あたりの濾液量  $v_{0.9}$  を考え、Fig. 3-9 に  $v_{0.9}$  を  $d_p/d_m$  に対してプロットした。本研究のスラリー濃度、操作圧力の条件下においては、プロットはある一本の曲線上に沿っており、 $v_{0.9}$  と  $d_p/d_m$  との間にはある相関関係が存在し

ていると考えられる。 $d_p/d_m$  が 0.2 以上では、濾過初期の  $v = 20 \text{ cm}$  までの間に、既に  $R = 0.9$  の高い阻止率に達していることがわかる。一方、 $d_p/d_m$  が 0.2 以下では  $v_{0.9}$  の値が急激に増大しており、粒子が捕捉されるまでにより多い濾液量、すなわち長い濾過時間が必要であることがわかる。したがって、 $R_{100}$  と同様に、 $v_{0.9}$  が大幅に変化する境界値を見出すことによっても、セラミック膜の細孔径が推算できることが示唆される。なお、図の境界値  $d_p/d_m = 0.2$  は、 $R = 0.9$  に達したときの濾液量  $v_{0.9}$  によって評価した場合に限る値であり、境界値はどの  $R$  に対する  $v$  値を考えるかによって決定される。

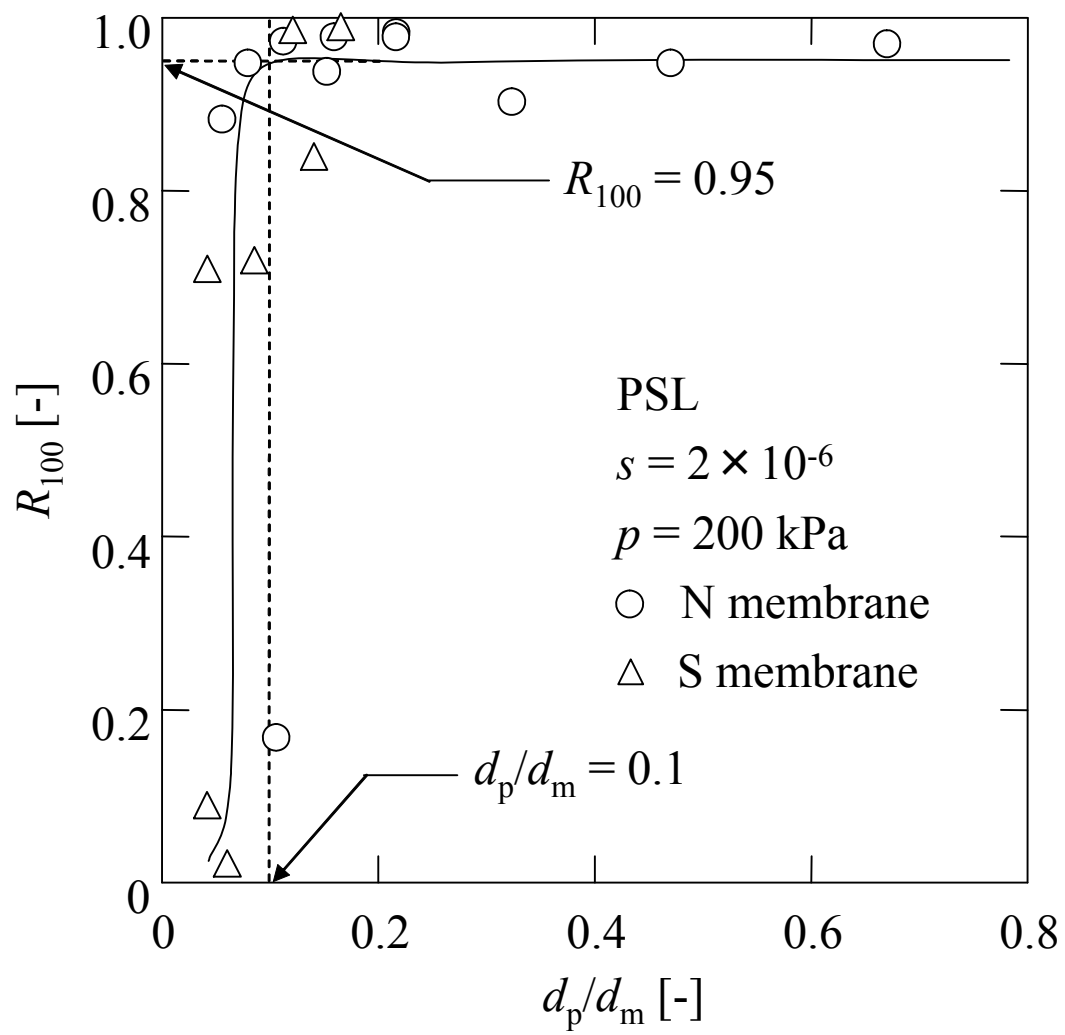


Fig. 3-8 Dependence of  $R_{100}$  on  $d_p/d_m$

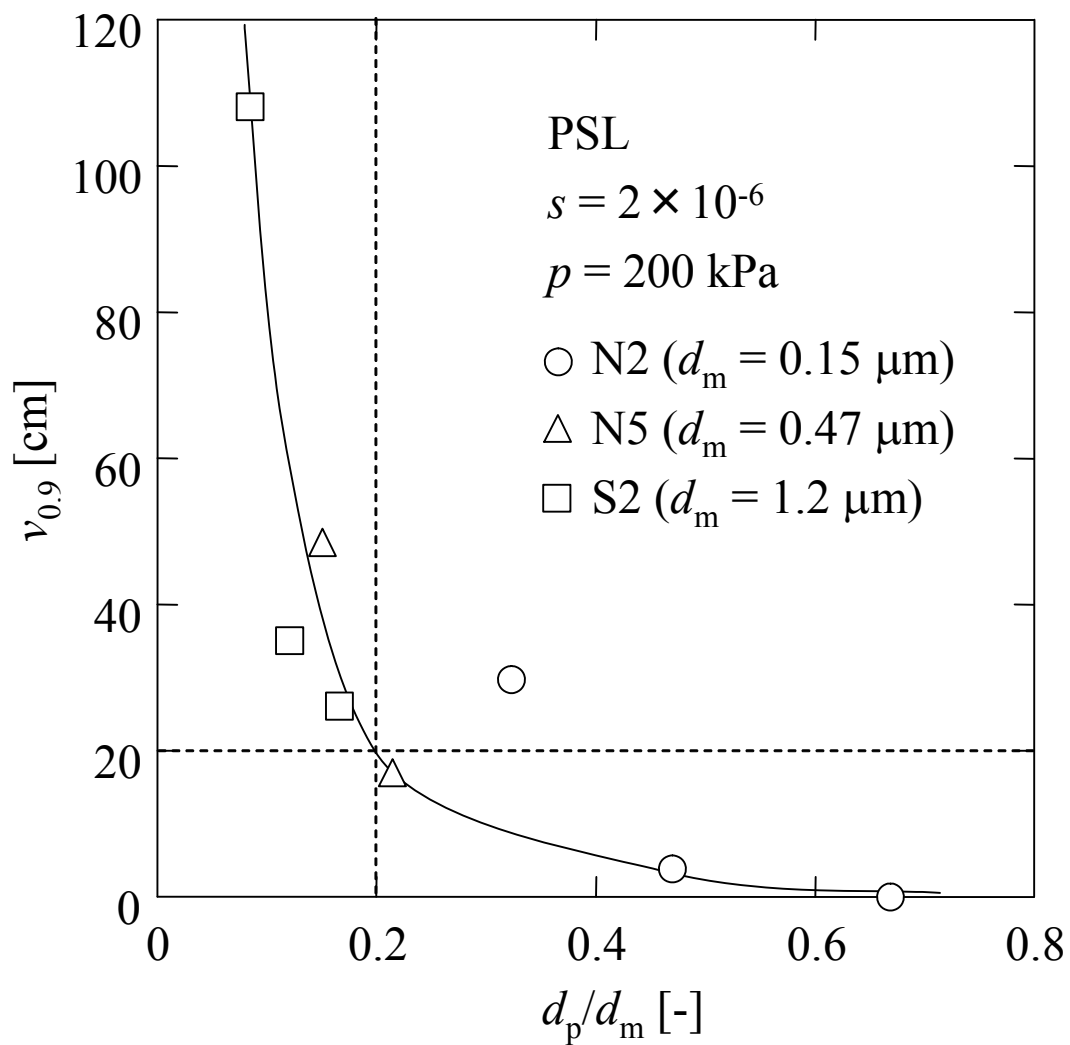


Fig. 3-9 Dependence of  $v_{0.9}$  on  $d_p/d_m$

### 3-4 結言

本章において、対称構造および非対称構造のセラミック精密濾過膜を用いて、PSL 標準粒子懸濁液の濾過実験を行い、粒子捕捉性能の指標となる濾過速度、粒子阻止率、粒子捕捉速度の経時変化を測定し、膜細孔径や粒子径がこれらの指標に及ぼす影響を検討した。さらに実験結果に基づき、 $R_{100}$  および  $v_{0.9}$  を定義し、粒子径と膜細孔径の比に対してプロットしたところ、これらが粒子捕捉性能を評価する指針として有用であることがわかった。

## 第4章 希薄懸濁液のケーキ濾過過程における膜細孔閉塞機構

### 4-1 緒言

精密濾過膜を用いた微粒子の希薄懸濁液の清澄化は超純水や無菌水の製造、廃液や放射能汚染水の浄化などにおいて需要が高まりつつある。希薄懸濁液の精密濾過過程では、濾過ケーキの形成と同時に粒子が膜に到達したときに細孔閉塞が生じ、これが流量の急速な低下を引き起こし、効率的な濾過操作の障害となる<sup>28)</sup>。そのため、細孔閉塞と濾過ケーキ形成の動的挙動を評価することが非常に重要である<sup>29)</sup>。

ケーキ濾過と同時に進行する細孔閉塞に関する従来の研究は、ほとんど閉塞濾過理論か深層濾過理論のいずれかに関連している<sup>9,10,30-33)</sup>。Tillerら<sup>34)</sup>は閉塞膜抵抗  $R_m$  の時間変化を示す関係式を導出した。また、松本ら<sup>10)</sup>は、ケーキ濾過過程においても粒子がケーキを透過して膜面に到達し、細孔閉塞を引き起こすことを考慮した濾過モデルを提案した。同様に、Tienら<sup>32)</sup>はケーキの内部構造を考慮した微粒子の捕捉の影響を解析した。近年、Lee<sup>33)</sup>は Tiller の提案した関係式の実験定数に物理的な解釈を与え、さらに、従来の細孔閉塞の法則に基づいた2つの実験パラメータをもつ濾過式を提案した。この式は比較的薄い濾材の濾過挙動を、より厳密に記述することができる。

本章では、細孔閉塞とケーキ濾過が同時に起こる濾過において、細孔閉塞の挙動を1つのフィッティングパラメータのみで記述できる簡便で有用なモデルを提案する。単分散ラテックス粒子および多分散シリカを用いて、種々の条件下で希薄懸濁液の精密濾過を行い、実験結果とモデルに基づく推定値を比較し、提案したモデルの妥当性を検証する。さらに、細孔閉塞の評価に関する諸特性値に影響を及ぼす因子について考察する。

## 4-2 実験方法

### 4-2-1 ポリカーボネート精密濾過膜

精密濾過膜には、公称孔径 0.05、0.1、0.2、0.4、0.6  $\mu\text{m}$  のポリカーボネート製トラックエッチング精密濾過膜（Nuclepore 製）を用いた。単位膜面積あたりの細孔数  $n_0$  はそれぞれ、 $6 \times 10^8$ 、 $3 \times 10^8$ 、 $3 \times 10^8$ 、 $1 \times 10^8$ 、 $3 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$  である。膜は円柱状の細孔をもち、細孔径分布はかなりシャープである。

### 4-2-2 実験試料

実験で用いた粒子は、粒子径  $d_p = 0.522$ 、 $0.091 \mu\text{m}$  の単分散ポリスチレンラテックス（PSL）および公称粒子径  $0.8 \mu\text{m}$  の多分散二酸化ケイ素である。粒子を超純水で分散させ、PSL は  $1 - 5 \times 10^{-6}$ 、二酸化ケイ素は  $1 \times 10^{-5}$  の質量濃度に調整したものを実験試料とした。

### 4-2-3 精密濾過実験

デッドエンド精密濾過実験には、有効膜面積が  $3.33 \text{ cm}^2$  のバッチ濾過セル（KS-25、アドバンテック製）を用い、 $98 - 294 \text{ kPa}$  の定圧条件でスラリーを濾過した。電子天秤で濾液の質量を測定し、その経時変化を測定した。さらに、濾液中の粒子濃度を波長  $306 \text{ nm}$  の吸光度測定に基づいて算出し、粒子阻止率の経時変化も測定した。

## 4-3 濾過モデル

微粒子による細孔の閉塞と膜面上への濾過ケーキの生成が、同時に、または連続的に生じる濾過過程を記述するためには、それぞれの現象によって発生する濾過抵抗を個別に評価する必要がある。この場合、濾過速度  $q$  は総括濾過抵抗  $R_t$ 、閉塞抵抗も含む膜抵抗  $R_m$ 、ケーキ抵抗  $R_c$  と一般に次式の関係を持つ。

$$q \left( \equiv \frac{dv}{d\theta} \right) = \frac{p}{\mu R_t} = \frac{p}{\mu(R_m + R_c)} \quad (4-1)$$

ここに、 $v$ は単位膜面積あたりの濾液量、 $\theta$ は濾過時間、 $p$ は濾過圧力、 $\mu$ は濾液の粘度である。Fig. 4-1には、細孔閉塞とケーキ形成の状態を模式的に示した。このように、粒子は膜を閉塞しつつケーキを形成し、総括濾過抵抗  $R_t$ は細孔閉塞の抵抗も含めた膜抵抗  $R_m$ とケーキ抵抗  $R_c$ の和で表すことができる。

濾過速度が細孔の数に直接比例すると仮定すると、 $q$ は初期の総細孔数  $n_0$ と閉塞細孔の数  $n$ を用いて次式で表すことができる。

$$q = k(n_0 - n)p_m = \frac{p_m}{\mu R_m} \quad (4-2)$$

ここに、 $p_m$ は目詰まりした膜細孔の圧力損失で、全体の圧力損失  $p$ と濾過ケーキの圧損の差に相当する。 $k$ はEq. (4-2)で定義された定数である。したがって、閉塞膜抵抗  $R_m$ はEq. (4-2)により、 $q$ あるいは  $n$ によって関連づけられる。Eq. (4-2)に基づき、任意の時間の開孔数  $(n_0 - n)$ は次のように表すことができる。

$$n_0 - n = \frac{1}{\mu k R_m} \quad (4-3)$$

同様に、初期の細孔数  $n_0$ は次のようになる。

$$n_0 = \frac{1}{\mu k R_{m0}} \quad (4-4)$$

ここに、 $R_{m0}$ は初期の膜抵抗である。閉塞細孔の数が最終的に限界値  $n_1$  ( $n_1 < n_0$ )に達し、閉塞抵抗を含む膜抵抗が  $R_{m\infty}$ になると仮定すると、最終的な開孔数は次式で示される。



$$n_0 - n_1 = \frac{1}{\mu k R_{m\infty}} \quad (4-5)$$

Eq. (4-5)は最終的な膜抵抗が無限でなく限界値をもつことを意味しており、濾過速度は有限の値に収束する。このように、本モデルは濾過速度が極限的に0になってしまうという Eqs. (1-11)~(1-13)で示した従来の閉塞モデル式の欠陥を克服している。

分離膜の瞬間閉塞確率が開孔数( $n_0 - n$ )に比例するという、いわゆる中間閉塞型の確率過程を考えると、閉塞細孔数  $n$  は次式で表される。

$$n = n_1 \{1 - \exp(-\eta w)\} \quad (4-6)$$

Eqs. (4-3)~(4-5)を Eq. (4-6)に代入することにより、閉塞膜の抵抗を表す最終的な式が次のように得られる。

$$\frac{1 - R_{m0} / R_m}{1 - R_{m0} / R_{m\infty}} = 1 - \exp(-\eta w) \quad (4-7)$$

Eq. (4-7)は、 $R_m$  と  $w$  の関係がパラメータ  $\eta$  のみで決定できることを示している。

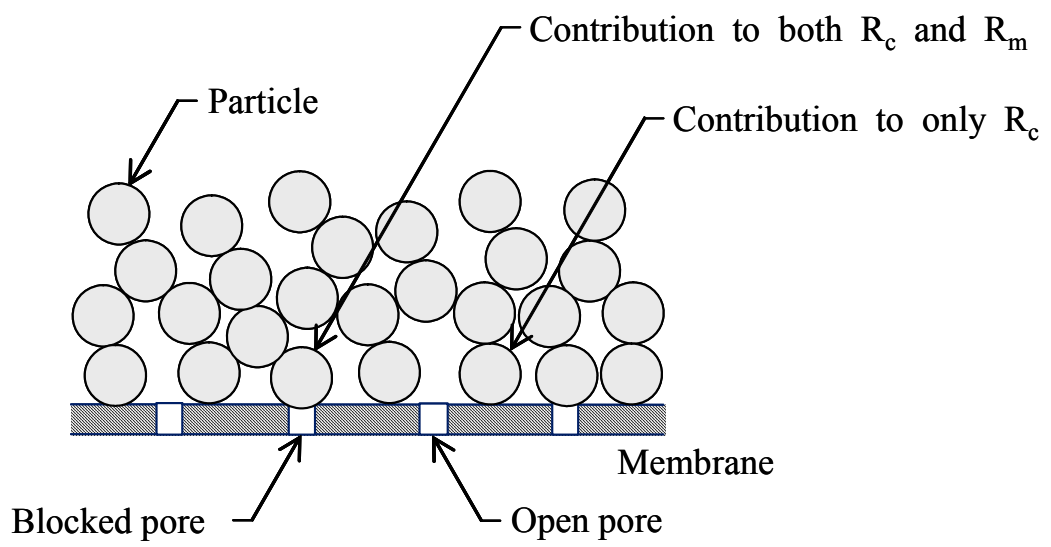


Fig. 4-1 Pore blocking and filter cake formation

#### 4-4 実験結果および考察

##### 4-4-1 希薄微粒子懸濁液の精密濾過実験結果

Fig. 4-2 には、種々のスラリー濃度、濾過圧力について、濾過速度の逆数 ( $d\theta/dv$ ) を単位膜面積あたりの濾液量  $v$  に対してプロットした。Fig. 4-2 はいわゆる Ruth プロットであり、一般のケーキ濾過によく用いられるプロット法である。一定圧力下でのケーキ濾過モデルでは、 $d\theta/dv$  対  $v$  のプロットはケーキ濾過速度式に従い直線関係を示す。しかしながら、Fig. 4-2 のプロットは最終的には直線に近づくものの、濾過初期においてはすべての条件で上に凸の曲線となる傾向を示した。これは、濾過初期において細孔閉塞の影響が顕著に現れていることを意味している。一方、濾過が進行するにつれて次第に濾過ケーキの成長による影響が支配的となり、細孔閉塞はほとんど進行しなくなる。

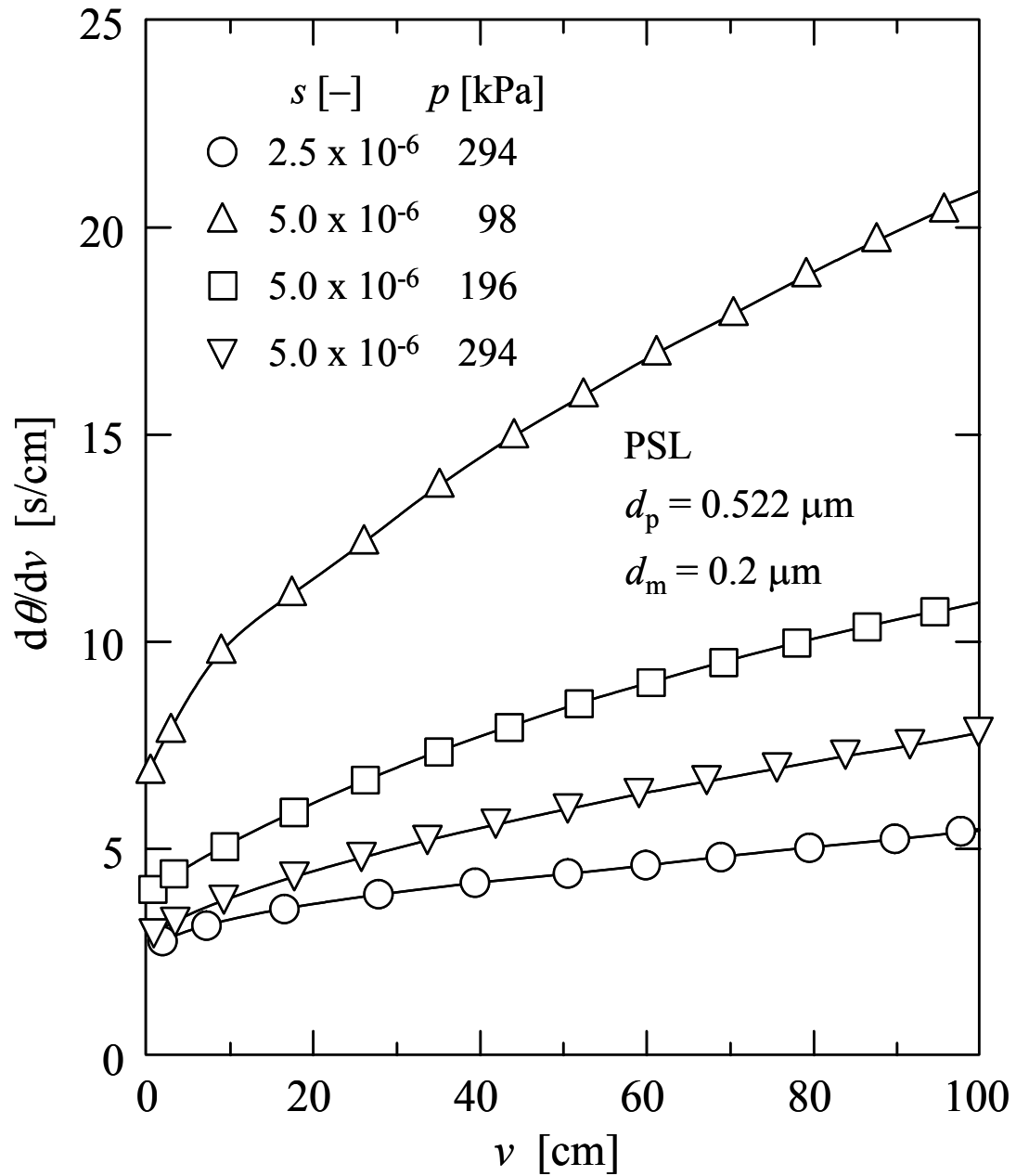


Fig. 4-2 Reciprocal filtration rate for microfiltration of dilute PSL suspensions

#### 4-3-2 モデルとの比較による考察

Fig. 4-2 で示した実験結果と Eq. (4-1) から、単位膜面積あたりの捕捉粒子質量  $w$  に対する総括濾過抵抗  $R_t$  が算出できる。膜に堆積した粒子がケーキ抵抗  $R_c$  となって作用し、その一方で、粒子の一部が膜細孔に到達し、細孔を閉塞することにより膜抵抗  $R_m$  として作用すると仮定すると、総括濾過抵抗  $R_t$  に対する  $R_c$  と  $R_m$  の分布は Fig. 4-3 のように示される。粒子径  $d_p = 0.522 \mu\text{m}$  のポリスチレン粒子は細孔径  $0.2 \mu\text{m}$  の膜に完全に捕捉されるので、 $w$  の値は物質収支から得られる  $w = \rho sv / (1 - ms)$  の関係式を用いて濾液量  $v$  から換算される。ここで  $\rho$  は濾液（水）の密度、 $m$  はケーキの湿乾質量比である。ただし、本実験の  $s$  の値は極めて小さいため、 $(1 - ms)$  は 1 に近似できる。 $R_c$  の値は、濾過の進行とともに膜表面にケーキ層が形成されるため、 $w$  とともに直線的に増加し、その増加量は濾過後期の  $R_t$  の傾きとほとんど等しい。ケーキの平均濾過比抵抗  $\alpha_{av}$  は  $R_c = \alpha_{av} w$  の関係式を用いて、この直線の傾きから求めることができる。閉塞膜抵抗  $R_m$  は  $R_t$  と  $R_c$  の差によって決定される。Fig. 4-3 には、 $w = 0$  における全抵抗に相当する初期の膜抵抗  $R_{m0}$ 、および  $R_t$  の後半の直線部分を外挿して得られる最終的な膜抵抗  $R_{m\infty}$  も付記した。濾過初期では  $R_m$  は  $R_{m0}$  と等しいが、濾過時間とともに増加して  $R_{m\infty}$  に漸近する。

Fig. 4-4 には、種々の実験条件のポリスチレンラテックス懸濁液の精密濾過における  $R_m$  の時間変化を、Eq. (4-7) の左辺の形で  $w$  に対してプロットした。実験結果のフィッティングから求めたパラメータ  $\eta$  を用いて Eq. (4-7) に基づき算出した計算値は実測プロットとよく一致しており、本モデルにより実験結果を精度よく記述できることがわかった。このパラメータ  $\eta$  は細孔閉塞の進行速度を示す指標であり、細孔径が  $0.6 \mu\text{m}$  の膜 ( $\eta = 1.2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) の方が  $0.2 \mu\text{m}$  の膜 ( $\eta = 1.2 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) に比べてかなり大きな値となった。 $\eta$  の値は粒子濃度や濾過圧力によら

ず一定の値となり、膜細孔径の大きさにより異なる値を示す。同様に多分散シリカにおいても、Fig. 4-5 で示すように計算値と実験結果は良好な一致を示し、本モデル式が単分散系スラリーのみならず多分散系スラリーにおいても適用できることがわかった。Fig. 4-4 と同様に、パラメータ  $\eta$  は細孔径が  $0.6 \mu\text{m}$  の膜 ( $\eta = 1.6 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) の方が  $0.2 \mu\text{m}$  の膜 ( $\eta = 8.0 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) に比べてかなり大きな値を示した。Figs. 4-4、4-5 とほぼ一致する計算線が Lee<sup>33)</sup> によって提案された次式からも得ることができる。

$$\frac{R_m - R_{m0}}{R_{\infty} - R_{m0}} = \frac{1 - \exp(-\eta w)}{1 + \lambda \exp(-\eta w)} \quad (4-8)$$

しかしながら、この式は 2 つのフィッティングパラメータ  $\eta$  および  $\lambda$  を決定する必要があり、その点で、Eq. (4-7) のように 1 つのフィッティングパラメータのみで計算できる本法の方が優位であるといえる。

Fig. 4-6 には、Fig. 4-4 のデータから求めた単位膜面積あたりの閉塞細孔の数  $n$  を単位膜面積あたりに堆積した粒子の数  $N$  に対してプロットした。なお、 $n$  の値は使用した膜の  $n_0$  の値を用いて Eq. (4-6) から決定し、 $N$  の値は単位膜面積あたりの捕捉粒子質量  $w$  を粒子 1 個の質量で除して決定した。閉塞細孔の数は堆積した粒子数の増加とともに増加し、一定値に近づく傾向を示しており、細孔径  $0.2 \mu\text{m}$  の膜は  $0.6 \mu\text{m}$  の膜よりも一定の値に到達するまでの  $N$  の値が大きいことがわかった。また、最終的な閉塞細孔の数は細孔径  $0.2 \mu\text{m}$  の膜が  $0.6 \mu\text{m}$  の膜よりも大きい値を示した。

最終的な閉塞細孔数  $n_1$  と初期の細孔数  $n_0$  の比を最終的な細孔の閉塞率  $B_{\infty}$  と定義すると、 $B_{\infty}$  は Eqs. (4-4)、(4-5) を整理することにより次式で表される。

$$B_{\infty} \left( \equiv \frac{n_1}{n_0} \right) = 1 - \frac{R_{m0}}{R_{m\infty}} \quad (4-9)$$

Fig. 4-7には、 $B_{\infty}$ を細孔径  $d_m$ と粒子径  $d_p$ の比  $r$ に対してプロットした。最終的な細孔閉塞率  $B_{\infty}$ は  $r$ の増加とともに増加し、一方、 $r$ が0に近づくとき、 $B_{\infty}$ も0に近づく傾向を示した。実際に、細孔径が0に限りなく近いとき、その細孔は閉塞の影響を受けにくいと考えられ、このことから本結果は妥当であることがわかる。また、Fig. 4-7のプロットにより、様々な実験条件の結果を一本の直線で表すことができた。このことは、 $r$ が既知であるならば細孔閉塞の最終的な状態がこの関係を用いて評価することができることを示している。

細孔閉塞の挙動を理解するためには、細孔閉塞の進行速度に影響を与える因子を明らかにすることが重要である。Fig. 4-8には、細孔閉塞の進行速度の指標となるパラメータ  $\eta$ を、最終的な閉塞細孔の数  $n_1$ に対してプロットした。閉塞速度は  $n_1$ に密接に関係しており、 $n_1$ の増加とともに単調に減少することが示された。シリカ微粒子懸濁液の精密濾過における閉塞速度はポリスチレンラテックスの閉塞速度よりかなり低いことがわかった。

Fig. 4-9には、種々の条件の希薄なポリスチレンラテックスとシリカ微粒子の精密濾過における濾過速度の逆数  $(d\theta/dv)$ を  $v$ に対してプロットした。また、Eq. (4-1)に Eq. (4-7)、 $R_c = \alpha_{av}w$  および  $w \approx \rho sv$  の関係式を適用して  $(d\theta/dv)$  対  $v$  の関係を推算し、実線で示した。なお、 $R_{m0}$ 、 $R_{m\infty}$ 、 $\alpha_{av}$ は Fig. 4-3 の評価法から決定し、 $\eta$ は Figs. 4-4、4-5 のフィッティングから求めた値を用いた。本モデル式による推算値は実験結果の値と精度よく一致しており、本章で提案したモデルの妥当性が示された。

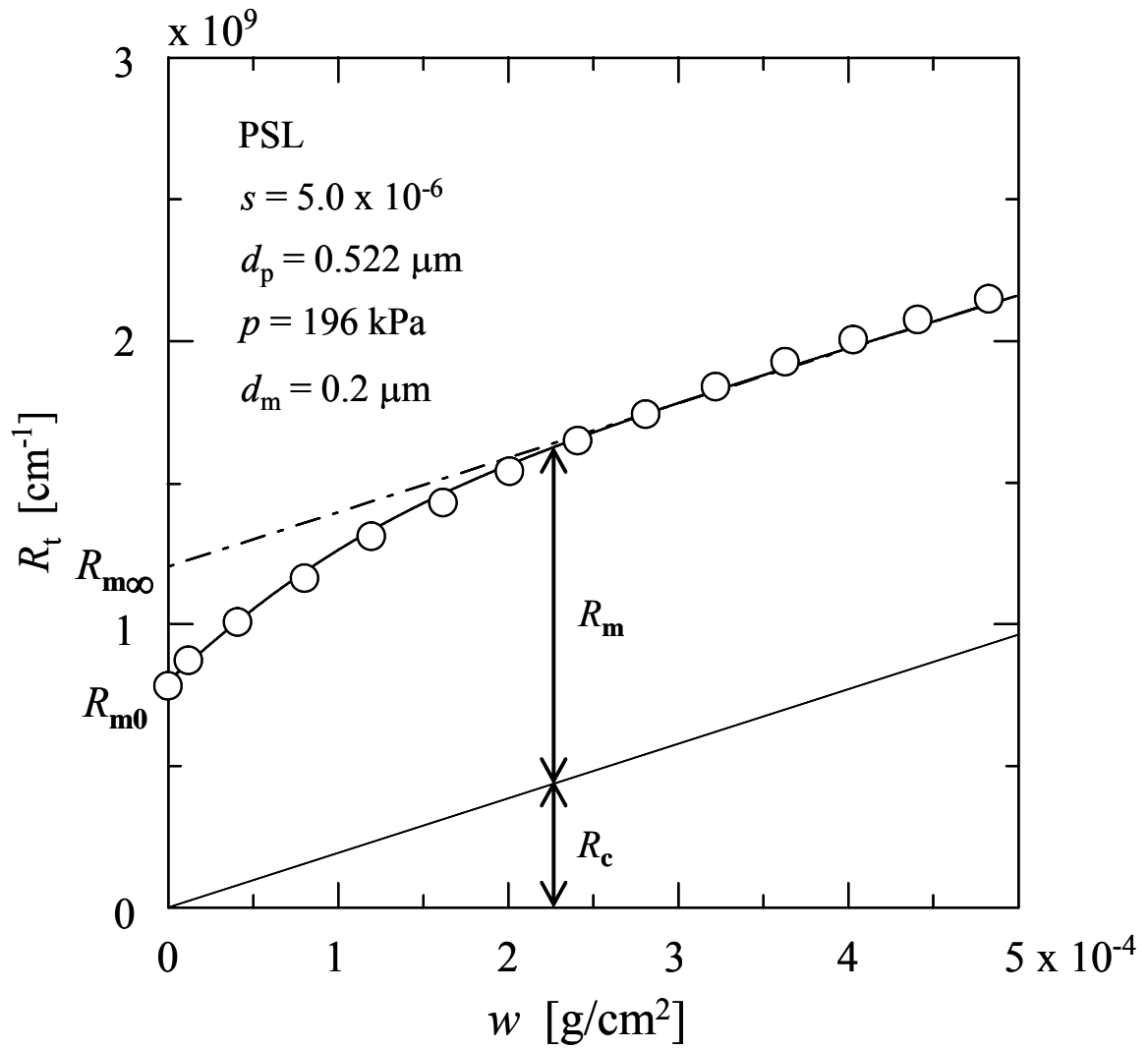


Fig. 4-3 Dynamic behavior of resistances of blocked membrane and filter cake



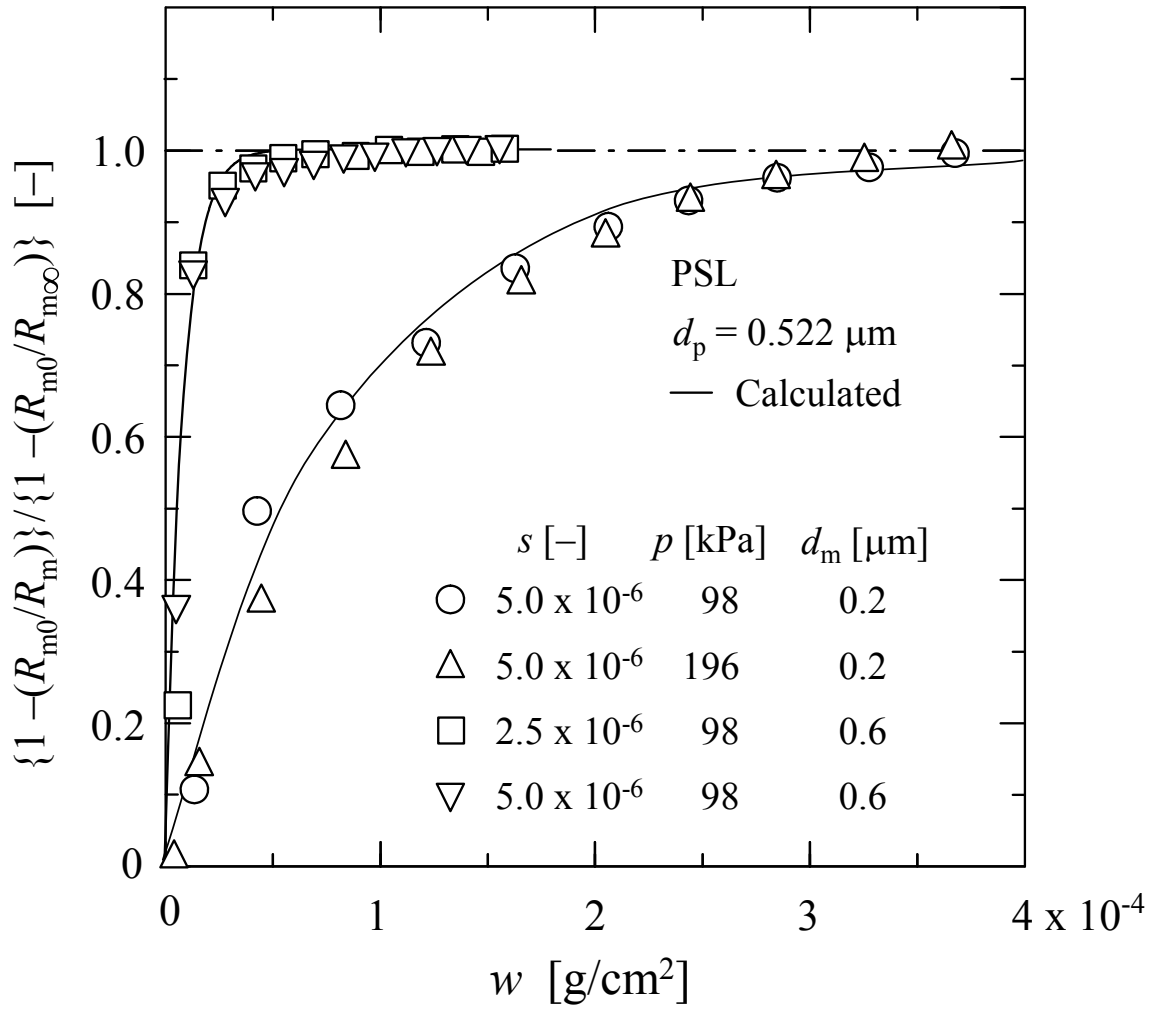


Fig. 4-4 Lefthand side of Eq. (4-7) of PSL versus net mass of particles within filter cake per unit membrane area

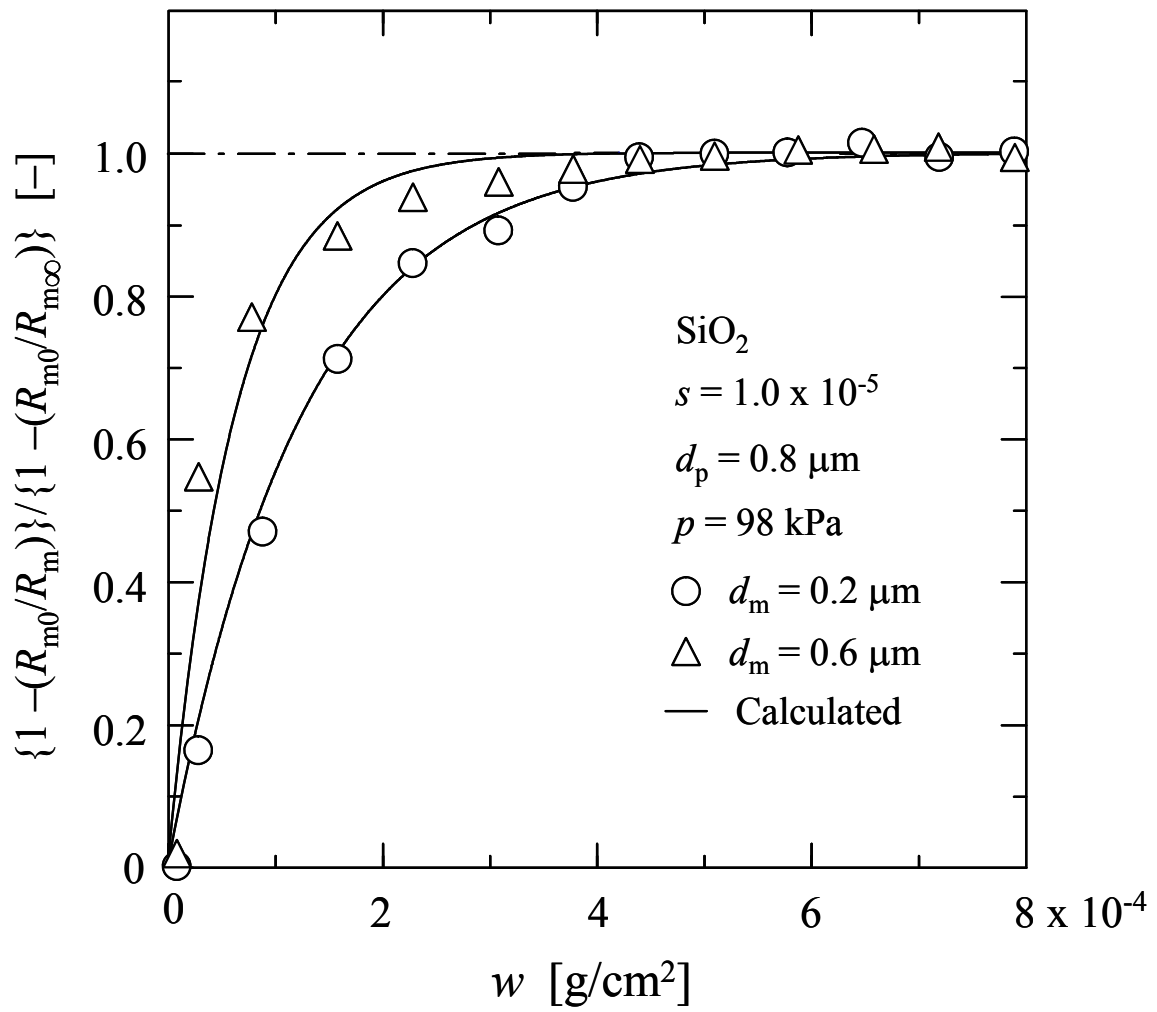


Fig. 4-5 Lefthand side of Eq. (4-7) of silica versus net mass of particles within filter cake per unit membrane area

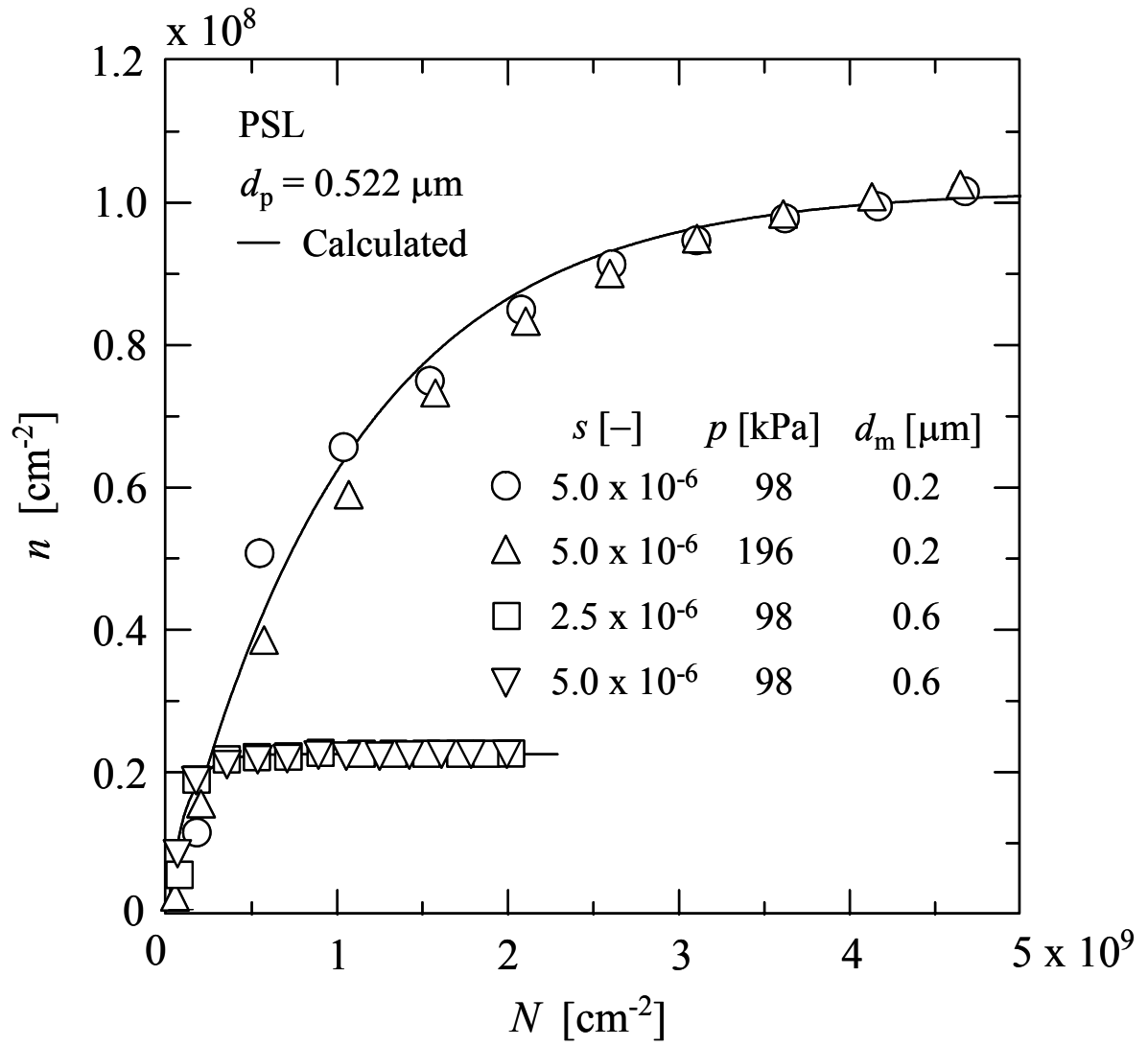


Fig. 4-6 Relation between number of blocked pores and number of deposited particles

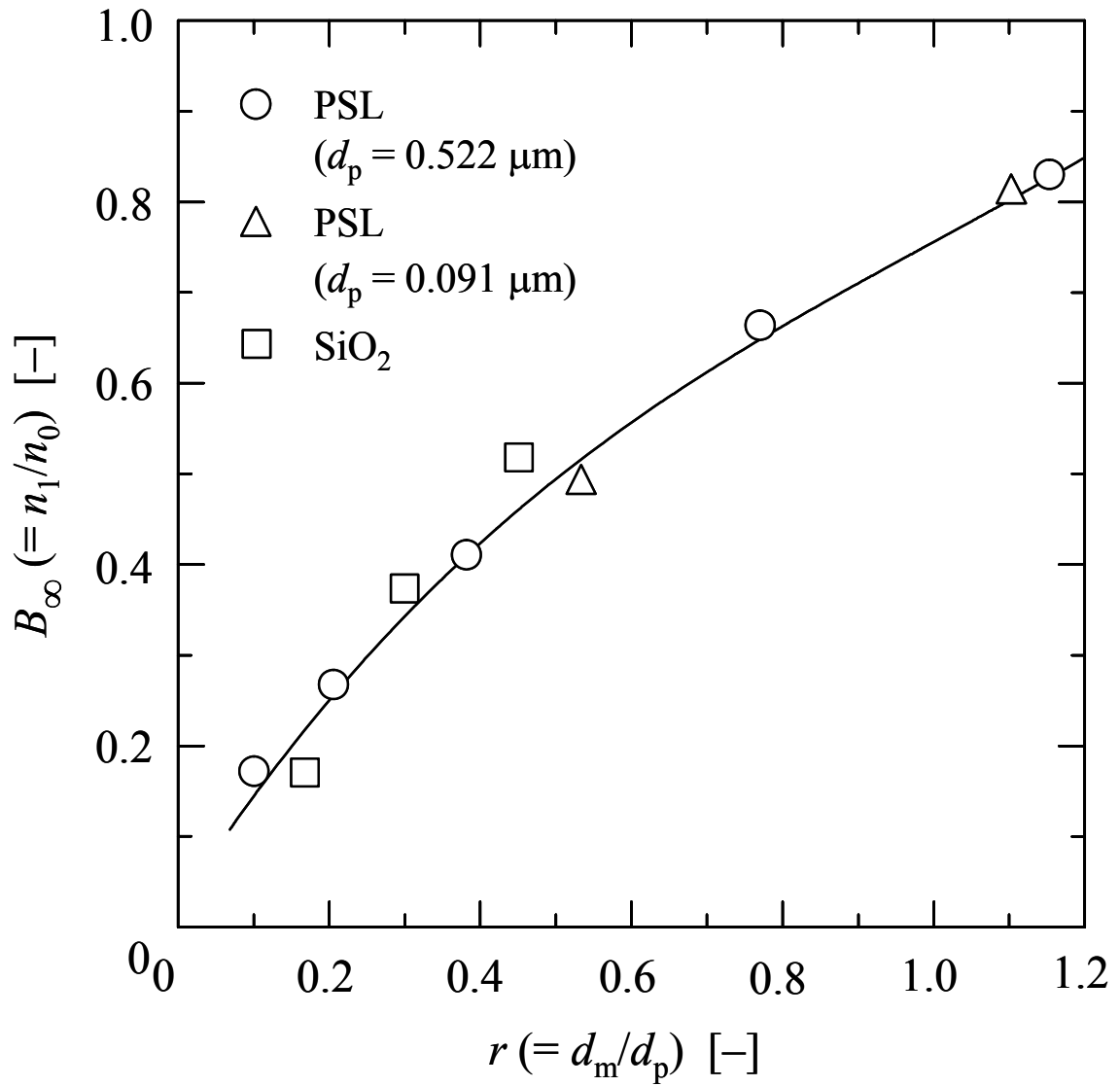


Fig. 4-7 Relation between final pore-blocking ratio and ratio of pore size to mean particle size

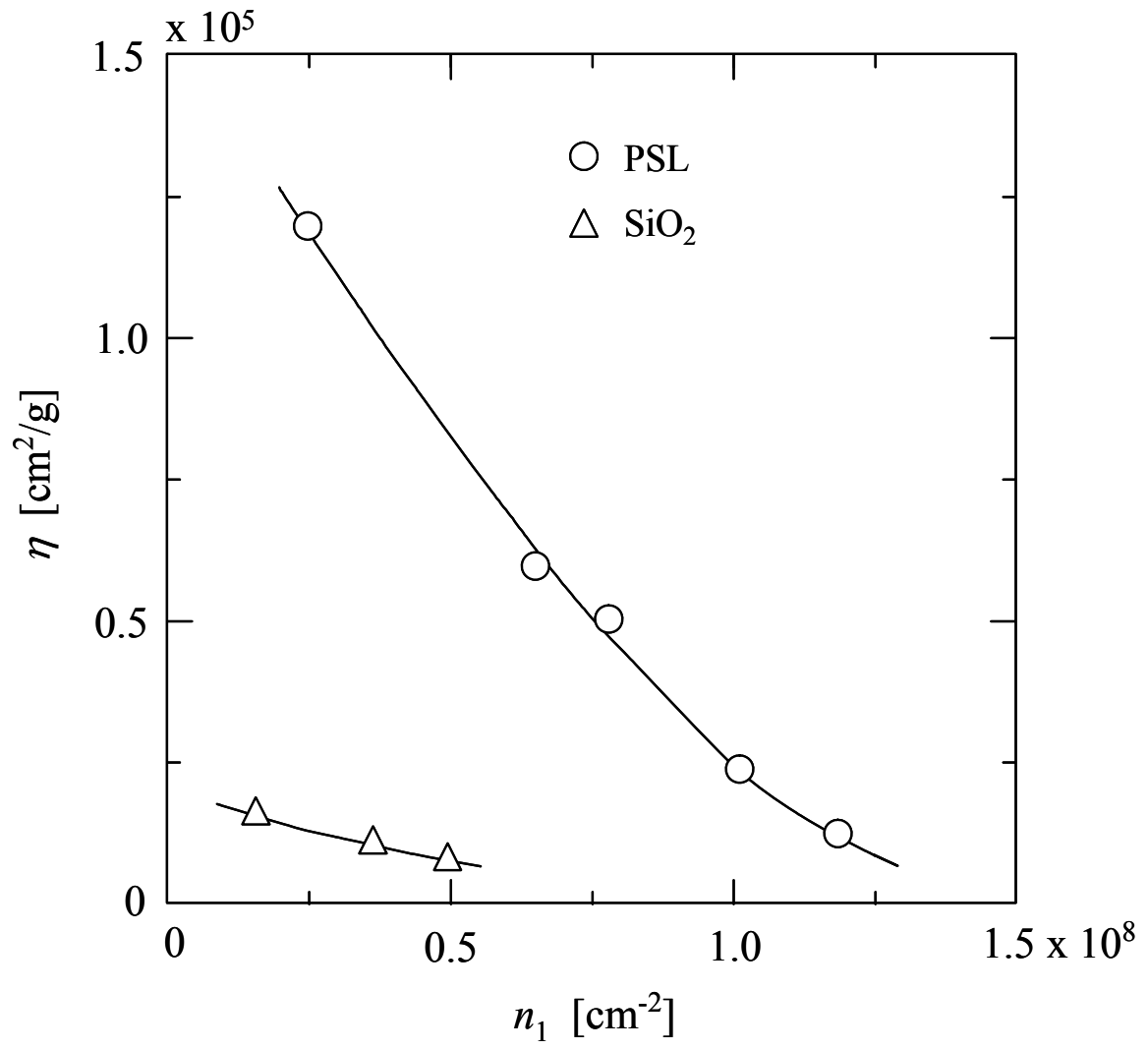


Fig. 4-8 Relation between coefficient  $\eta$  and final number of blocked pores

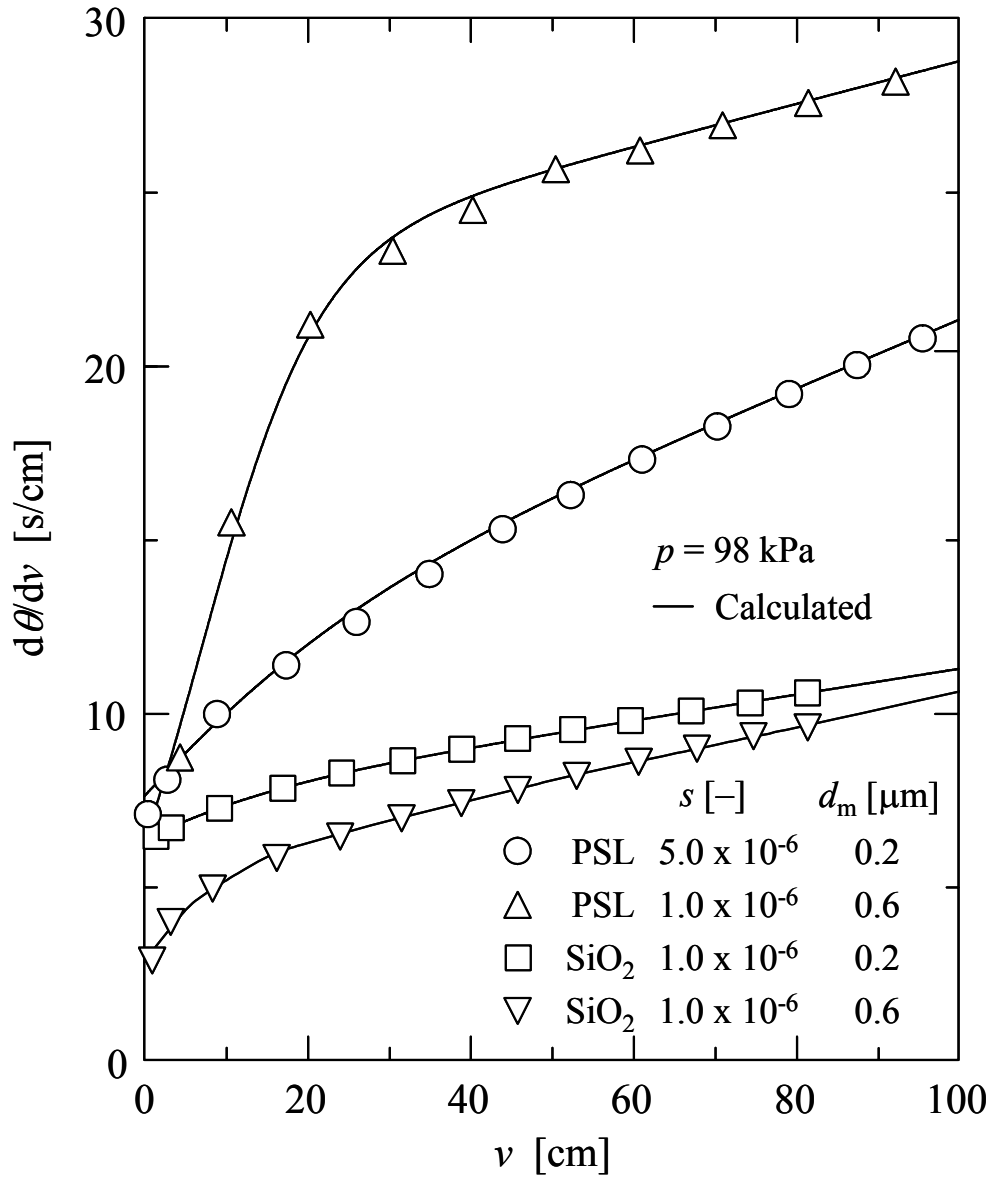


Fig. 4-9 Comparison of reciprocal filtration rates predicted by model with experimental data under various conditions

#### 4-5 結言

1 つのフィッティングパラメータのみで膜細孔の閉塞挙動を評価できる、シンプルで簡便な濾過モデルを提案した。ごく希薄な単分散および多分散微粒子懸濁液の精密濾過実験を行い、実験結果とモデルによる推算値を比較してこのモデルの妥当性を検討した。その結果、種々の操作圧力、粒子濃度、膜孔径の条件下で、推算値と実測値は精度よく一致し、提案したモデルが細孔閉塞とケーキ濾過が同時に起こる複雑な濾過過程を推算する手法として有用であることを示した。さらに、閉塞速度の指標となるパラメータ  $\eta$  や最終的な細孔の閉塞率  $B_{\infty}$  などの細孔閉塞の特性値に影響を及ぼす因子を明らかにした。

## 第5章 希薄懸濁液の精密濾過過程で生成するケーキ特性の評価

### 5-1 緒言

分離膜を用いた濾過操作は、高い分離性能をもつため排水処理や水の清澄化において非常に重要な役割を果たしている。特に、希薄懸濁液の精密濾過は半導体産業で必要となる超純水や医薬品製造プロセスで必要な無菌水の製造にしばしば用いられる。こうした濾過操作では、濾過の進行とともに粒子が膜面上に到達して濾過ケーキが形成されるため液流束の著しい減少が生じ、これが主な問題の一つとなっている。したがって、濾過比抵抗や空隙率のようなケーキ層の特性を理解することが極めて重要である。これまで微粒子懸濁液やタンパク質溶液の濾過ケーキの特性を明らかにする研究が数多く行われており、かなり多くの知見が得られている<sup>35~40)</sup>。また最近では、希薄懸濁液の膜濾過特性に関する研究も注目されている<sup>30,41,42)</sup>。しかしながら、希薄懸濁液の精密濾過では、生成ケーキ層がかなり薄く、正確な評価が困難であるほか、粒子間の相互作用がケーキ特性に複雑な影響を及ぼすため、濾過ケーキの特性についてはいまだ不明な点が多い。さらに、希薄な濾過ケーキ層の構造を制御しようとする試みはほとんど見あたらない。

そこで本章では、希薄ポリスチレンラテックス懸濁液をセラミック精密濾過膜やポリカーボネート製のトラックエッチング膜を用いて定圧濾過し、濾過速度と濾液中の粒子濃度の経時変化を測定する。得られた実験結果からケーキ濾過理論に基づきケーキ層の濾過比抵抗を算出し、Kozeny-Carman 式を適用することによってケーキ層の空隙率を推算する。また、ケーキ表面状態を SEM 画像によって観察し、本評価法の妥当性を検討する。この評価法を用いて希薄懸濁液の精密濾過で生成する薄層ケーキの特性に与えるスラリー濃度や分散媒中に存在す



る電解質濃度の影響を明らかにすることを目的とする。さらに、空隙率の値から相当直径の概念を用いて薄層ケーキの細孔径を推算する。

## 5-2 実験方法

### 5-2-1 精密濾過膜

精密濾過膜には、 $\alpha$ -アルミナ製セラミック膜（N5、日本ガイシ(株)）および公称孔径  $0.2 \mu\text{m}$  のポリカーボネート製のトラックエッチング精密濾過膜（Nuclepore 製）を用いた。ポリカーボネート膜は円柱状の細孔をもち、かなりシャープな細孔径分布をもっている。

### 5-2-2 実験試料

試料粒子には、粒径が均一で分散性の良好な、粒子径の異なる 5 種類のポリスチレンラテックス（PSL）標準粒子 SC-0050-D、SC-0070-D、SC-0100-D、SC-0140-D、SC-020-S（JSR(株)）を用いた。粒子径  $d_p$  はそれぞれ、 $0.048$ 、 $0.070$ 、 $0.100$ 、 $0.143$ 、 $0.196 \mu\text{m}$  で、粒子密度  $\rho_p$  はいずれも  $1.06 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  である。これらの粒子を種々の質量濃度 ( $s = 0.3 - 10 \times 10^{-6}$ ) となるように超純水 ( $C_s = 0$ ) もしくは塩化ナトリウム水溶液 ( $C_s = 0.01 - 0.10 \text{ mol/l}$ ) で分散させたものを試料懸濁液として使用した。

### 5-2-3 精密濾過実験

定圧濾過試験装置の概略図を Fig. 5-1 に示す。濾過装置は、主にステンレス鋼製の濾過セル（LS-25 または KS-25、アドバンテック東洋(株)）、攪拌機付き加圧濾過用タンク（DV-10-A、アドバンテック東洋(株)）、窒素ガスボンベ、自動制御型デジタル圧力計で構成されている。LS-25 の濾過セルにはセラミック膜、KS-25 の濾過セルにはトラックエッチング膜を装着し、試料液の漏洩を防ぐために、PTFE ガスケットで

シールした。有効膜面積  $A$  はガスケットの内径で決定され、LS-25 は  $3.80 \text{ cm}^2$ 、KS-25 は  $3.14 \text{ cm}^2$  である。濾過セルと加圧タンクに試料液を注入し、これに窒素ガスを作用させ、 $100 - 200 \text{ kPa}$  の一定圧力下で濾過を行った。電子上皿天秤に測定データ記録用のパーソナルコンピュータを接続し、濾液質量の経時変化を測定した。

#### 5-2-4 濾液濃度の測定

分光光度計 (UV-1600、島津製作所(株)) を用いて  $230 \text{ nm}$  の波長で吸光度を測定することにより、濾液濃度を求めた。なお、濾液の濃度は、あらかじめ作成した波長  $230 \text{ nm}$  における PSL 粒子の吸光度の検量線に基づき決定した。

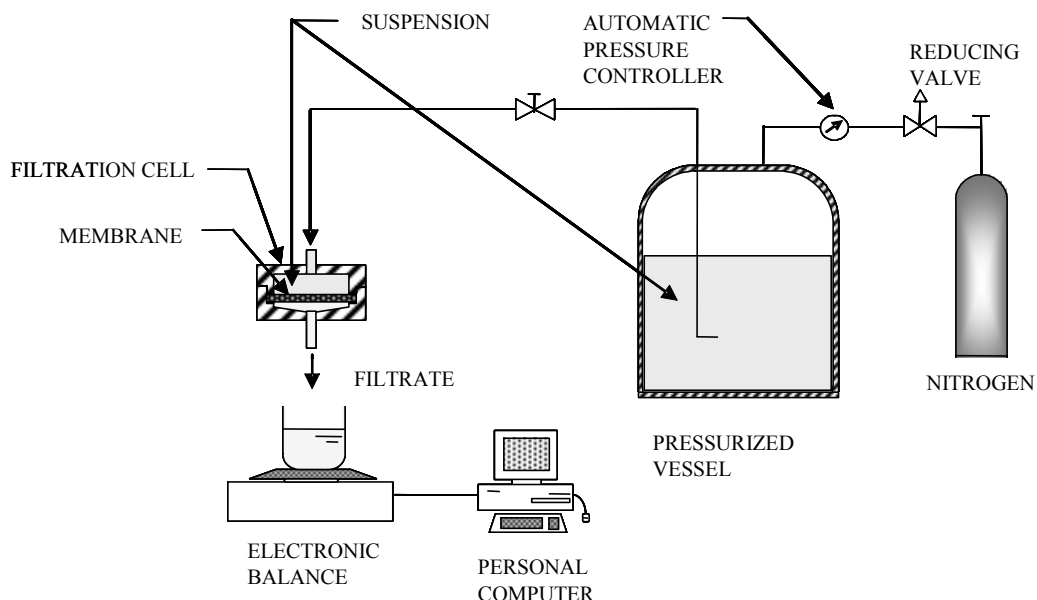


Fig. 5-1 Schematic diagram of microfiltration apparatus

### 5-3 実験結果および考察

#### 5-3-1 セラミック膜上に形成した薄層ケーキ特性

N5 を用いて種々の粒子径の PSL スラリーを濾過した場合の濾過速度の逆数( $d\theta/dv$ )を、単位膜面積あたりのケーキ中の粒子質量  $w$  に対して Fig. 5-2 にプロットした。なお、 $w$  の値は、膜を透過した粒子は除き、セラミック膜に捕捉された粒子のみの質量として Eq. (5-1)から算出した。

$$w = \frac{s}{1-ms} \left\{ \rho_{f,av} v - \int_0^v \rho_f (1-R) dv \right\} \quad (5-1)$$

ここに、 $\rho_{f,av}$  は濾液の平均密度、 $\rho_f$  は濾液密度、 $m$  はケーキの湿乾質量比である。本研究で用いたスラリーは  $s$  の値が極めて小さいため、Eq. (5-1)の  $(1-ms)$  は 1 に近似できる。このように評価することにより、図中のすべてのプロットは、ほぼ直線関係で近似することができ、次式の Ruth の定圧濾過式<sup>4)</sup>に従う挙動を示した。

$$\frac{d\theta}{dv} = \frac{\mu\alpha_{av}}{p} (w + w_m) \quad (5-2)$$

ここに、 $\mu$  は濾液粘度、 $\alpha_{av}$  はケーキの平均濾過比抵抗、 $w_m$  は膜抵抗に相当する単位膜面積あたりの仮想的なケーキ固体分質量である。Fig. 5-2 の直線の傾きは粒子径の増大とともに小さくなる傾向を示した。

Fig. 5-2 の直線の傾きを Eq. (5-2)に適用すると、濾過のしにくさの指標となるケーキの平均濾過比抵抗  $\alpha_{av}$  が算出できる。Fig. 5-3 には、N5 について計算した  $\alpha_{av}$  を粒子径に対して両対数プロットした。 $\alpha_{av}$  の値は粒子径の増大とともに直線的に減少する傾向を示した。PSL のように圧力によって空隙率や濾過比抵抗が変化しない非圧縮性ケーキを形成する場合には、次に示す Kozeny-Carman 式<sup>3)</sup>に基づく関係式が成

立する。

$$\alpha_{av} = \frac{k_0 S_0^2 (1 - \varepsilon_{av})}{\rho_p \varepsilon_{av}^3} = \frac{36k_0 (1 - \varepsilon_{av})}{\rho_p d_p^2 \varepsilon_{av}^3} \quad (5-3)$$

ここに、 $k_0$  は Kozeny 定数 (= 5)、 $\varepsilon_{av}$  はケーキの平均空隙率である。また、 $S_0$  は粒子の比表面積であり、本研究で用いた PSL 粒子は球形であるため、 $S_0$  は  $6/d_p$  に等しい。Eq. (5-3) は、平均空隙率  $\varepsilon_{av}$  が一定であれば、 $\alpha_{av}$  の値が  $d_p^{-2}$  に比例することを示している。Fig. 5-3 の直線の傾きはほぼ -2 であり、このことから空隙率  $\varepsilon_{av}$  の値がほぼ一定であることが示唆され、これを推算したところ、 $\varepsilon_{av} = 0.47$  であった。この値は球形粒子のランダム充填の空隙率 0.39<sup>43)</sup> よりも大きい、立方配列の場合の空隙率 0.476 に近い値であり、粒子堆積層の空隙率として妥当な値であると考えられる。以上より、希薄懸濁液の精密濾過における粒子阻止率および濾過速度の測定結果から、ケーキ特性値を求めることができた。

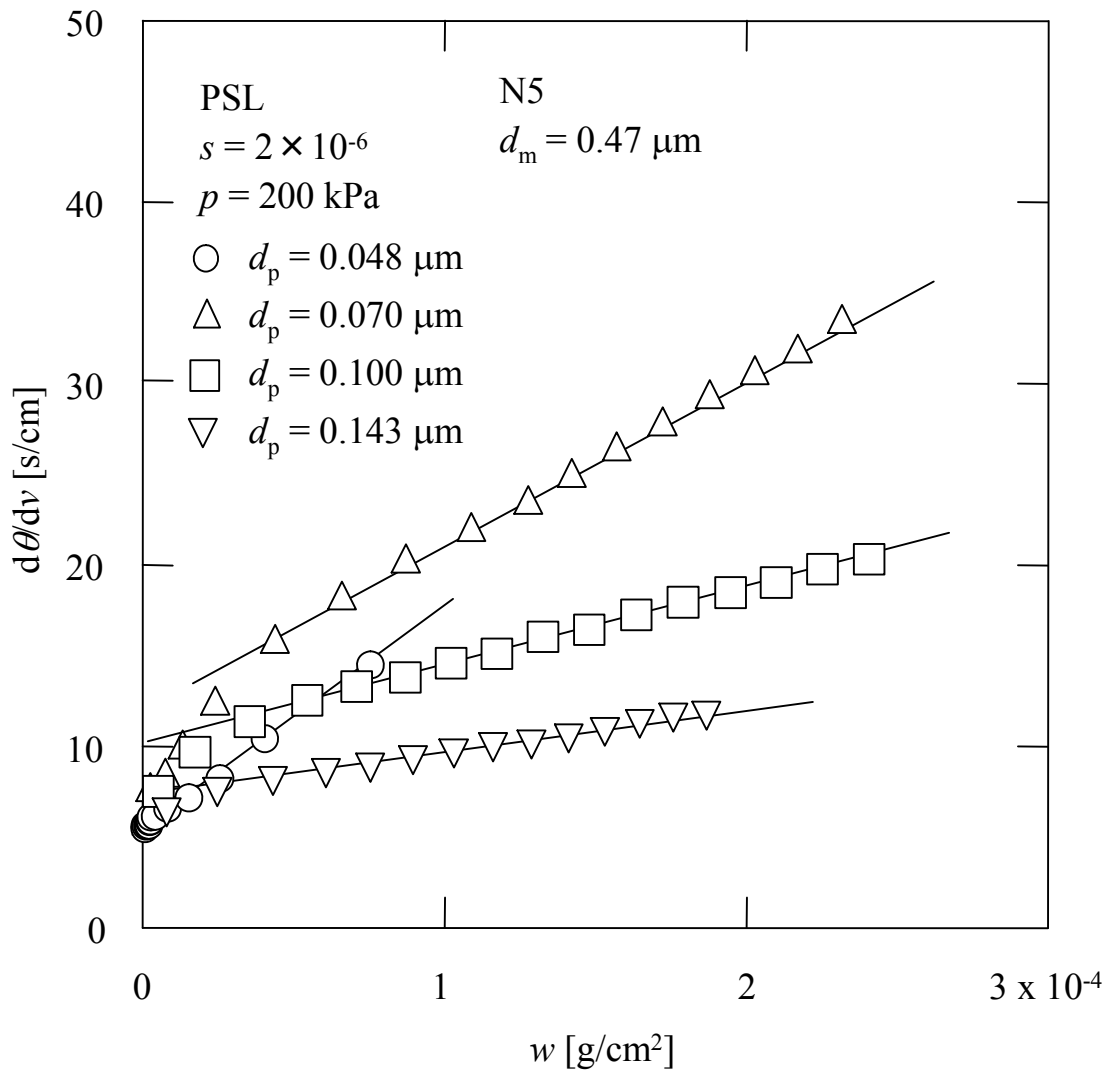


Fig. 5-2 Reciprocal filtration rate versus net mass of particles within filter cake

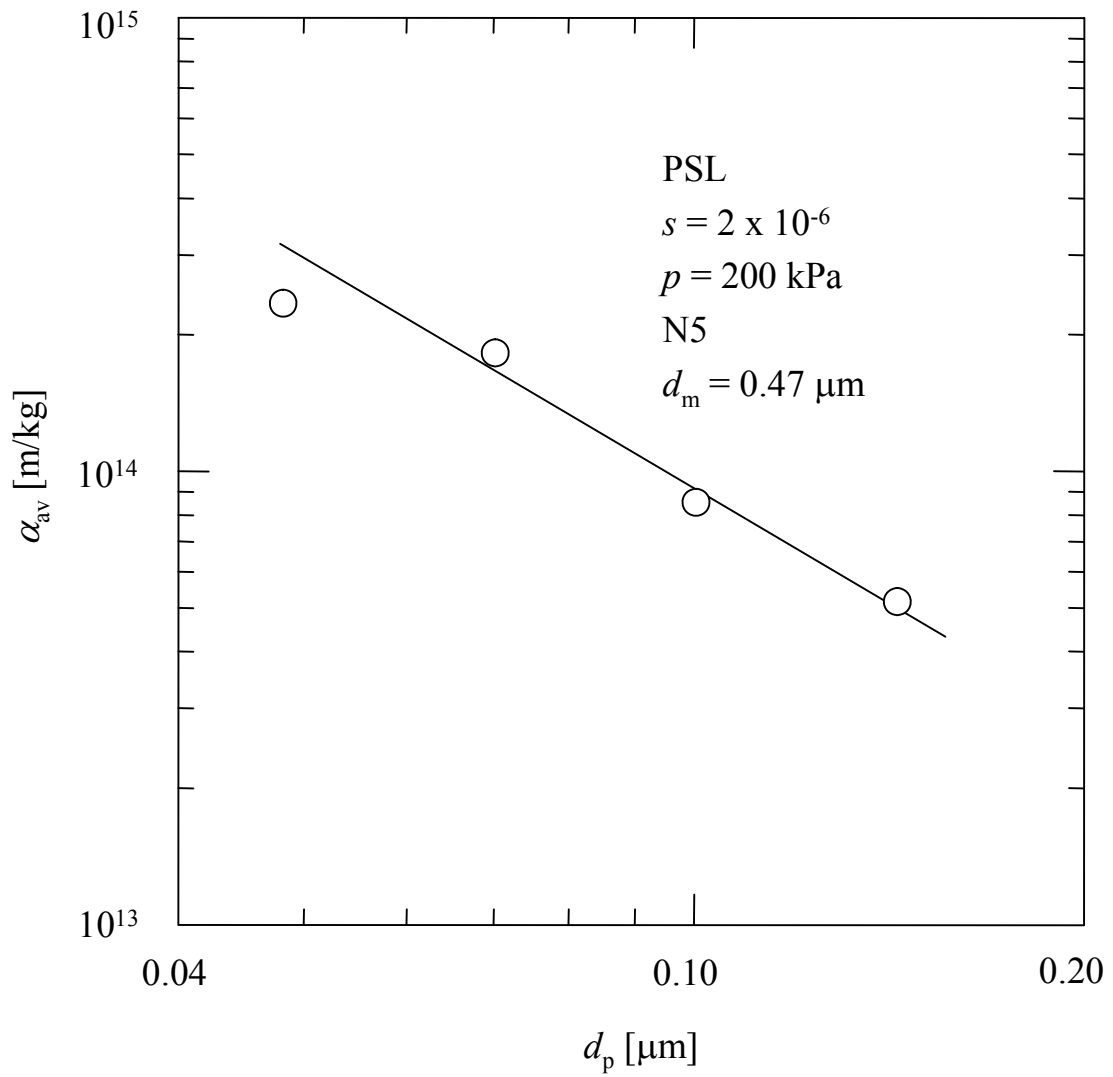


Fig. 5-3 Dependence of specific filtration resistance on particle size

### 5-3-2 薄層ケーキに及ぼすスラリー濃度の影響

前節では、セラミック膜上に堆積したケーキ層の特性を評価した。ここでは、希薄懸濁液のケーキ特性に及ぼすスラリー濃度の影響を考察するため、細孔が均一で円筒状のポリカーボネート製トラックエッチング膜を用いて精密濾過実験を行った。

Fig. 5-4 には、粒子径  $d_p = 0.07 \mu\text{m}$  の PSL を種々のスラリー濃度で濾過したときの濾過速度の逆数 ( $d\theta/dv$ ) を、スラリー濃度と単位膜面積あたりの濾液量の積  $sv$  に対してプロットした。 $sv$  は濾過の流れによって膜表面に運ばれた粒子の総量に相当する。濾過速度の逆数は濾過の初期に急激に増大し、その後  $sv$  の増加に対して直線的に増加する傾向を示した。濾過速度の挙動は細孔閉塞と膜による粒子の捕捉の影響を受けるため、濾過特性の評価には粒子阻止率の影響も考慮する必要がある。Fig. 5-5 には、Fig. 5-4 と同条件での粒子阻止率  $R$  を  $sv$  に対してプロットした。濾過初期では粒子阻止率は若干低い値を示すが、濾過が進行すると急激に増大し、それぞれ濃度によって異なる一定の値に漸近する傾向を示し、この漸近する値は低濃度ほど低い値となった。粒子阻止率の値はすべて 1 以下であり、膜面に到達した粒子がすべて濾過の抵抗に寄与しているわけではないことを示している。

以上の実験データに基づき、前節と同様に粒子阻止率の変化を考慮し、膜を透過した粒子は除き、捕捉された粒子のみに着目してケーキ抵抗を評価する。Fig. 5-6 には、濾過速度の逆数を単位膜面積あたりに堆積した粒子質量  $w$  に対してプロットした。すべてのプロットは細孔閉塞により流速が急激に減少する濾過のごく初期を除いて Eq. (5-2) に従う直線関係を示した。Eq. (5-2) に基づき Fig. 5-6 の直線部分の傾きからケーキの平均濾過比抵抗  $\alpha_{av}$  を求めた。Fig. 5-7 には、粒子径  $d_p = 0.07$  および  $0.196 \mu\text{m}$  の PSL についてケーキの平均濾過比抵抗  $\alpha_{av}$  をスラリー濃度  $s$  に対してプロットした。 $\alpha_{av}$  は  $5.0 \times 10^{-7}$  以上の比較的高いスラ

リー濃度ではほぼ一定の値を示した。しかしながら、 $s = 3.0 \times 10^{-7}$ のごく希薄なスラリー濃度で $\alpha_{av}$ は高い値となった。計算した $\alpha_{av}$ の値からEq. (5-3)を用いてケーキ層の平均空隙率 $\varepsilon_{av}$ を計算し、 $\varepsilon_{av}$ をスラリー濃度 $s$ に対してFig. 5-8にプロットした。 $5.0 \times 10^{-7}$ 以上の比較的高いスラリー濃度において、 $\varepsilon_{av}$ は、粒子径 $0.07 \mu\text{m}$ では $0.37$ 、粒子径 $0.196 \mu\text{m}$ では $0.31$ のそれぞれ一定値を示した。この値は球形粒子のランダム充填の空隙率よりも若干低い値であることから、推算値は妥当な値であることがわかる。しかしながら $5.0 \times 10^{-7}$ 以下のごく希薄なスラリー濃度では濃度の減少とともに空隙率の値は減少する傾向を示し、最終的に粒子の大きさによらず、球形粒子の最密充填の空隙率 $0.2595$ に近づく傾向を示した。希薄な懸濁液では、スラリー中の粒子の数がかなり少なく、粒子が他の粒子の影響を受けることなくケーキ表面に堆積しやすいため、粒子が規則的に配列しやすい状況となる。その結果、密な構造の濾過ケーキが形成したものと考えられる。Fig. 5-9には、スラリー濃度がそれぞれ $0.3 \times 10^{-6}$ および $10 \times 10^{-6}$ での生成ケーキの表面をSEM画像によって示した。両者の構造には実験結果を支持する明確な違いが確認された。



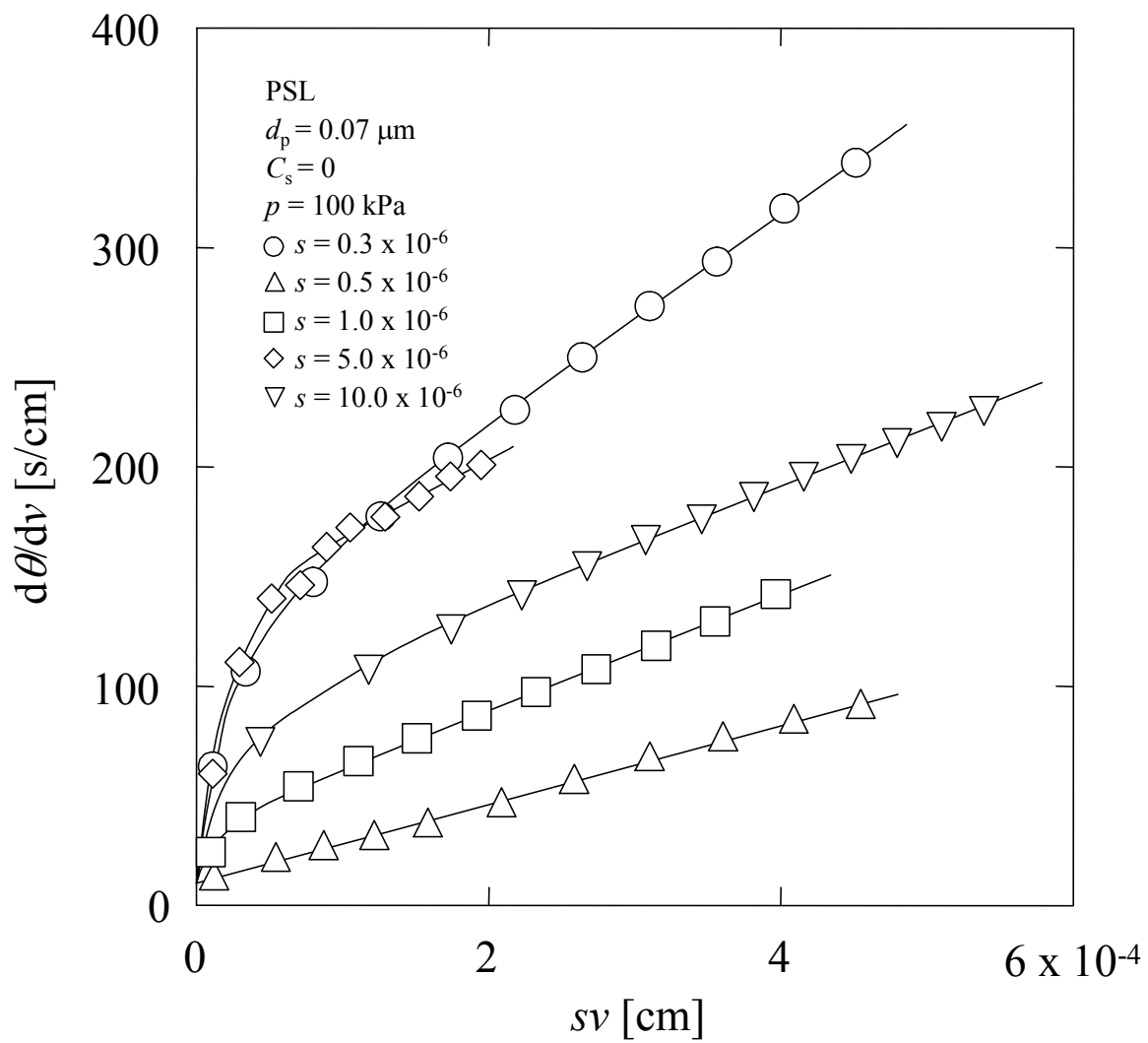


Fig. 5-4 Reciprocal filtration rate versus product of slurry concentration and filtrate volume

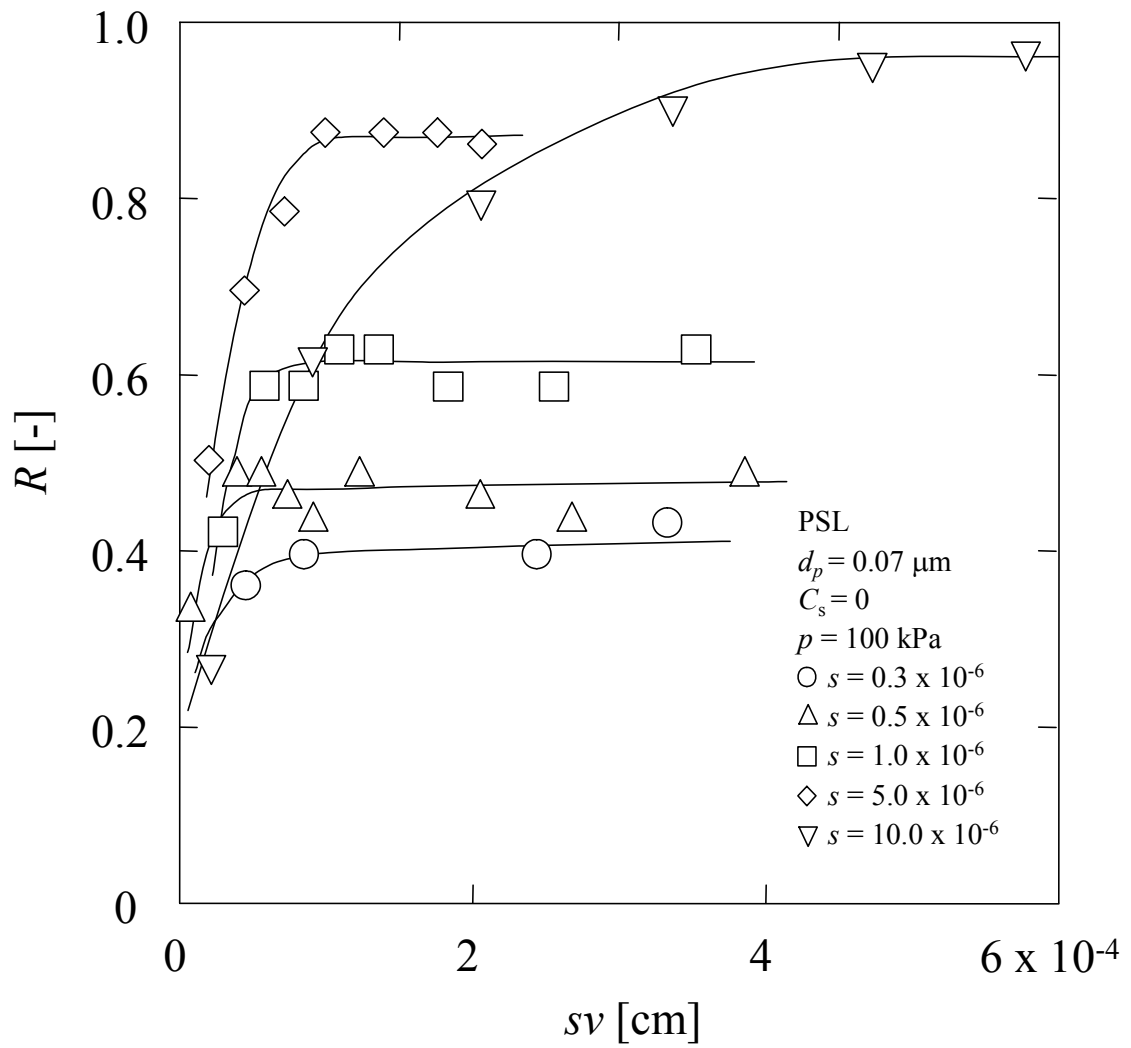


Fig. 5-5 Apparent rejection of PSL particle versus product of slurry concentration and filtrate volume

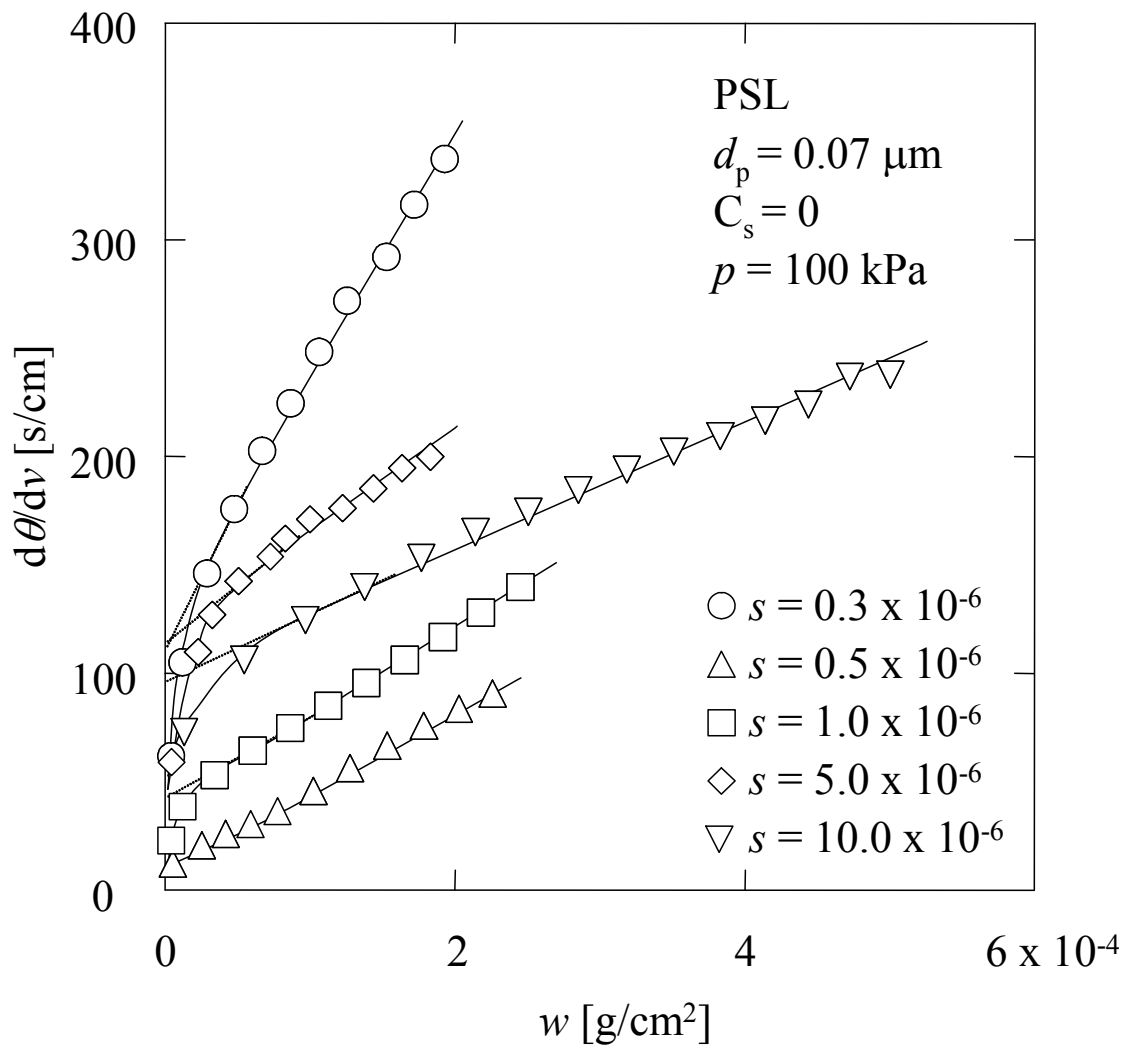


Fig. 5-6 Reciprocal filtration rate versus dry cake mass

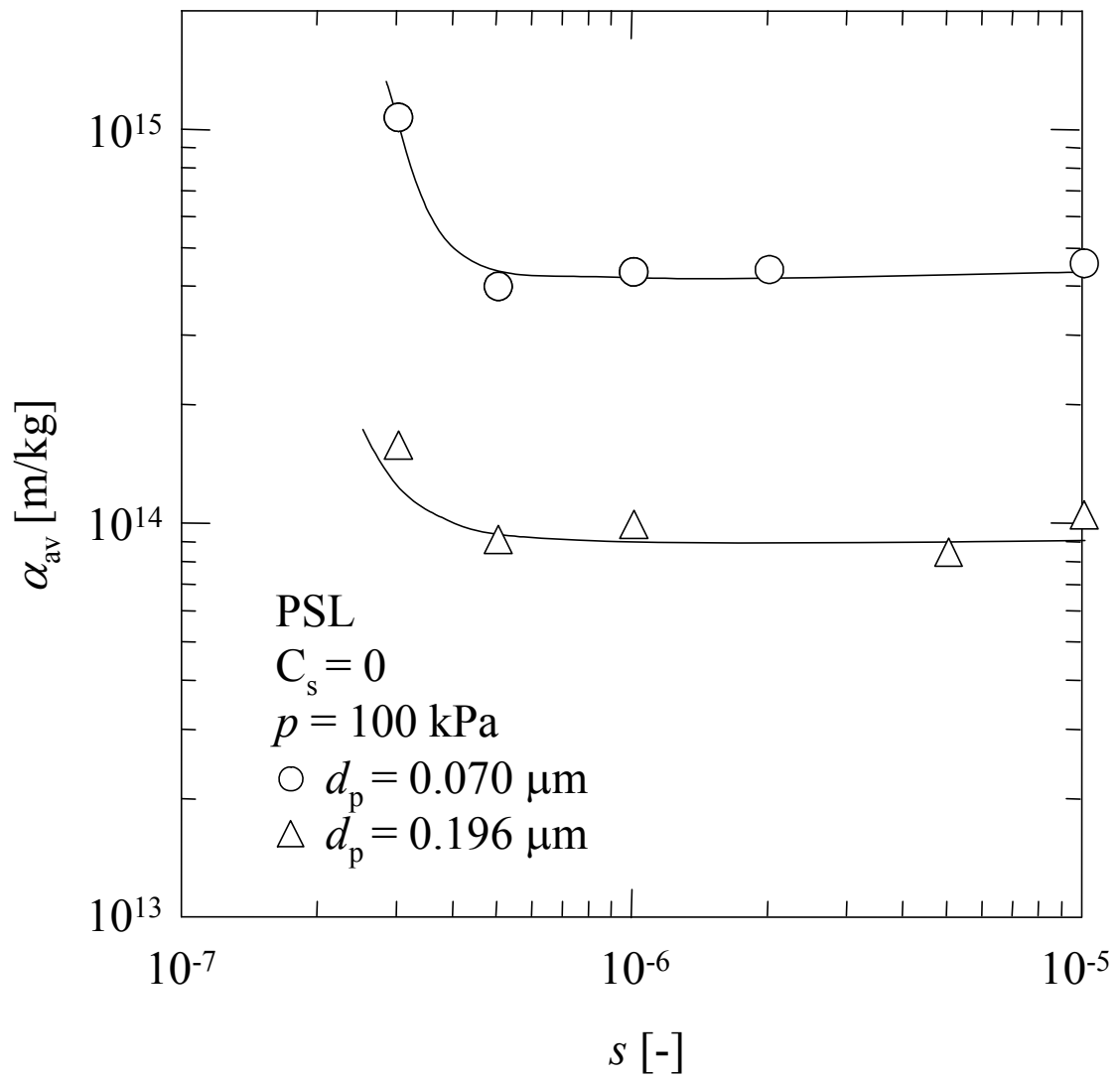


Fig. 5-7 Dependence of average specific filtration resistance on slurry concentration

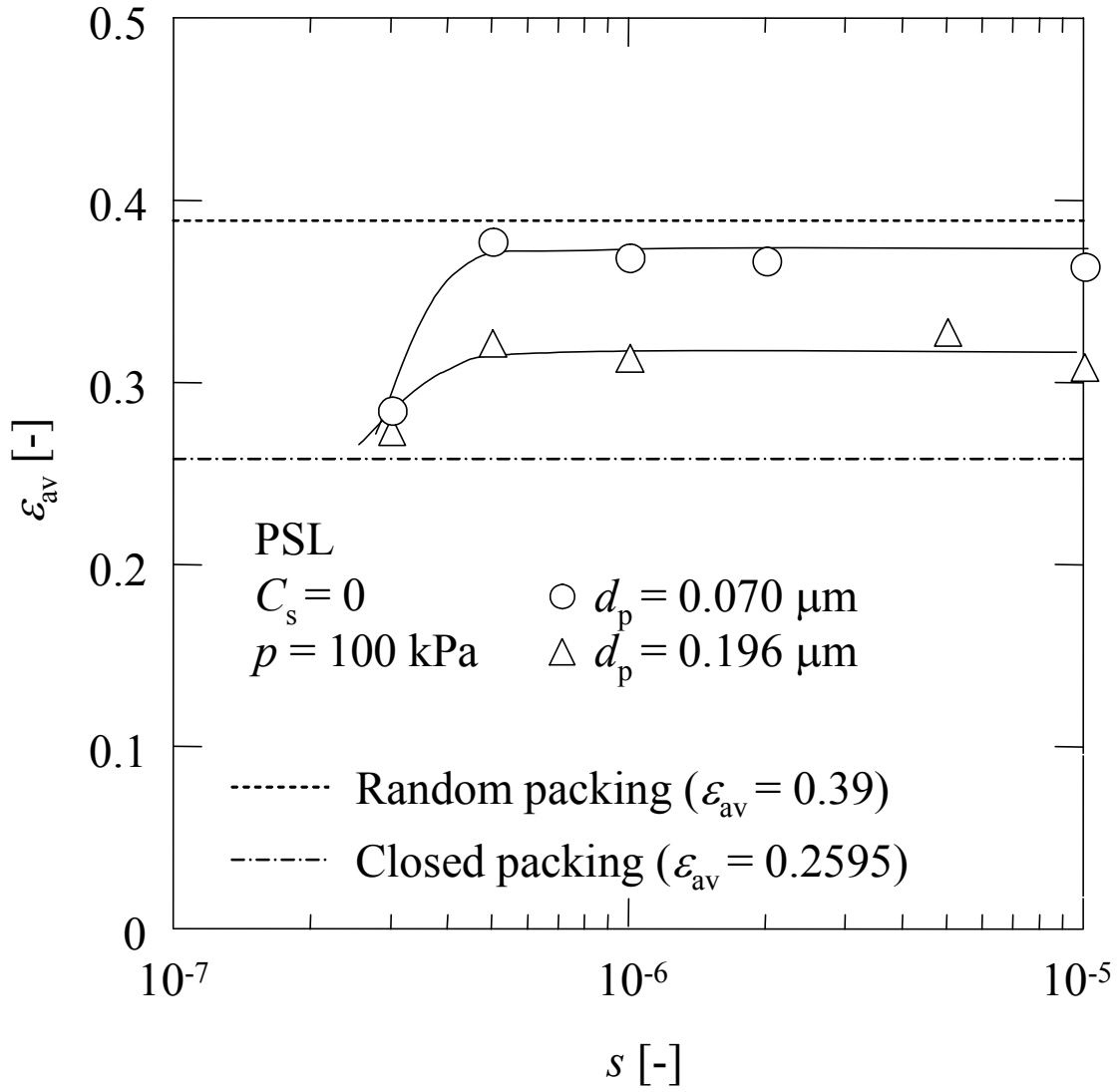
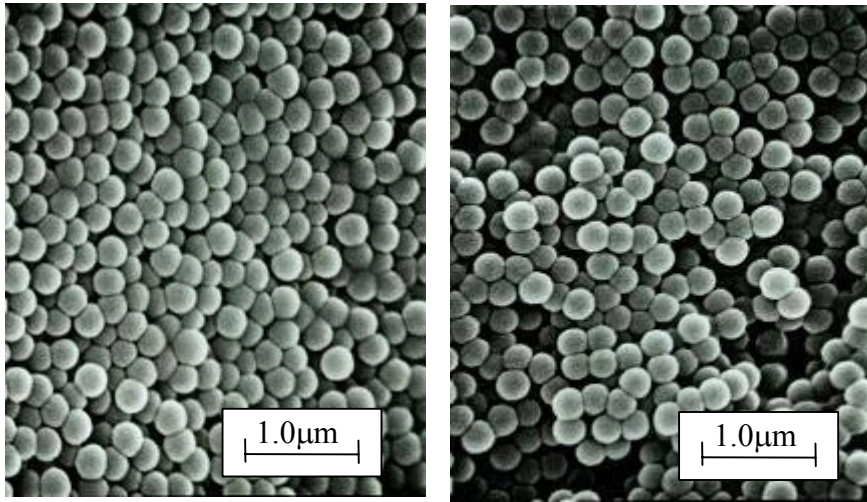


Fig. 5-8 Dependence of average porosity on slurry concentration



$s = 0.3 \times 10^{-6}, C_s = 0$

$s = 10.0 \times 10^{-6}, C_s = 0$

Fig. 5-9 SEM images of filter cake for different slurry concentrations

### 5-3-3 薄層ケーキに及ぼす電解質濃度の影響

薄層ケーキに及ぼす電解質濃度の影響を考察するため、PSL 粒子をスラリー濃度  $s = 1.0 \times 10^{-6}$  となるように種々の濃度の塩化ナトリウム水溶液中に分散させ、これを試料液として精密濾過実験を行った。濾過速度の値から、Eqs. (5-1)-(5-3)を用いてケーキの平均濾過比抵抗および平均空隙率を計算し、懸濁液中の電解質濃度  $C_s$  に対して Fig. 5-10 にプロットした。 $C_s$  が 0.01 mol/l 以下を除いて、 $\alpha_{av}$  は電解質濃度の増加とともに減少する傾向を示し、それによって空隙率は増加する傾向を示した。低い電解質濃度では、電気二重層が厚く、粒子間の反発力が大きくなるため粒子はケーキ形成の際、より規則的に配列する傾向を持ち、結果として密なケーキが形成される。しかしながら、電解質濃度を増加させると電気二重層が薄く、粒子間の反発力が弱くなるため粒子は凝集しやすくなり、粗なケーキ層が形成されるものと考えられる<sup>37)</sup>。Fig. 5-11 には、電解質濃度が 0 および 0.10 mol/l におけるケーキ表面の SEM 画像を示した。表面の空隙は電解質を加えた方が大きくなっており、実験結果を支持している。

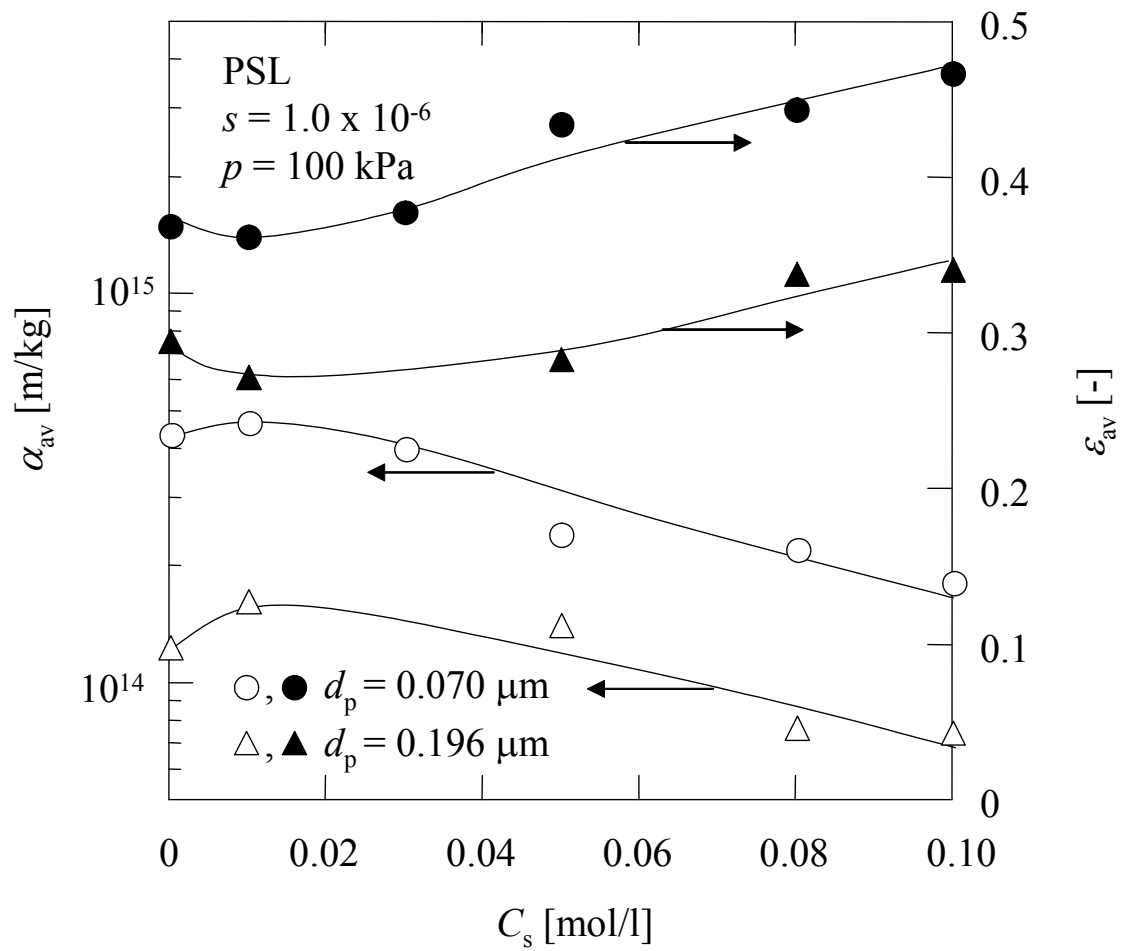
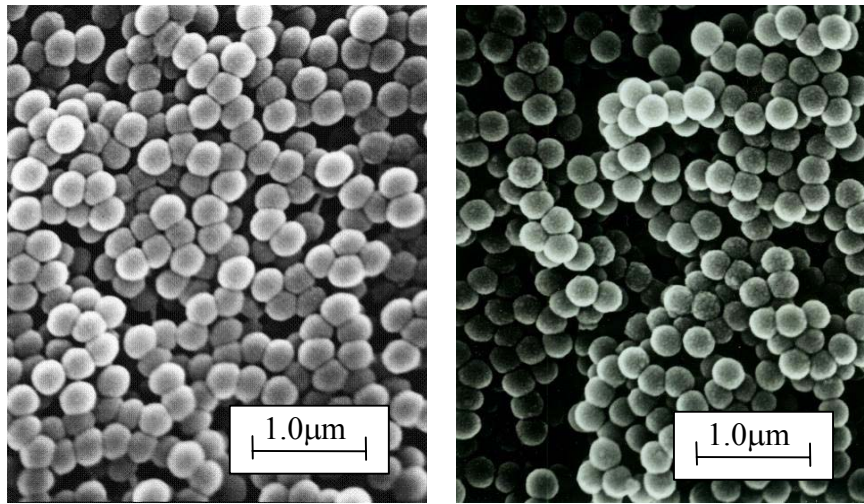


Fig. 5-10 Dependence of filter cake properties on sodium chloride concentration





$s = 1.0 \times 10^{-6}$ ,  $C_s = 0$

$s = 1.0 \times 10^{-6}$ ,  $C_s = 0.1 \text{ mol/l}$

Fig. 5-11 SEM images of filter cake for different sodium chloride concentrations

#### 5-3-4 薄層ケーキの細孔径の評価

PSL ケーキ層の平均細孔径を相当直径の概念を用いて推算する。PSL 粒子からなる粒状層の細孔径の相当直径  $d_{ce}$  は次式で定義される。

$$d_{ce} = \frac{4\varepsilon}{S_0(1-\varepsilon)} \quad (5-4)$$

粒子径  $d_p$  の球形粒子の充填層では、 $S_0 = 6/d_p$  が成立するため Eq. (5-4) は次のように変換できる。

$$d_{ce} = \frac{2\varepsilon_{av}d_p}{3(1-\varepsilon_{av})} \quad (5-5)$$

Fig. 5-12 には、0.07 および 0.196  $\mu\text{m}$  の PSL についてケーキの平均空隙率から計算した細孔径  $d_{ce}$  をスラリー濃度  $s$  に対してプロットした。濾過ケーキの細孔径は  $3.0 \times 10^{-7}$  の濃度でそれぞれ 19、50 nm であり、 $5.0 \times 10^{-7}$  以上の濃度でそれぞれ 27、60 nm であった。また、これらの細孔径の値は PSL 粒子径の 25 - 40 % 程度であった。Fig. 5-13 には、濾過ケーキの細孔径を電解質濃度  $C_s$  に対してプロットした。電解質により粗なケーキ層ができるため、細孔径は電解質濃度の増加とともに大きくなる傾向を示した。Figs. 5-12、5-13 から、本試験で用いた PSL による薄層ケーキの細孔径は 20 - 70 nm であることがわかる。これは微粒子ケーキ層がダイナミック膜<sup>44)</sup>として利用できることを意味しており、その分離性能は粒子の大きさやスラリー濃度、電解質濃度などの懸濁液の環境によって制御することができる。

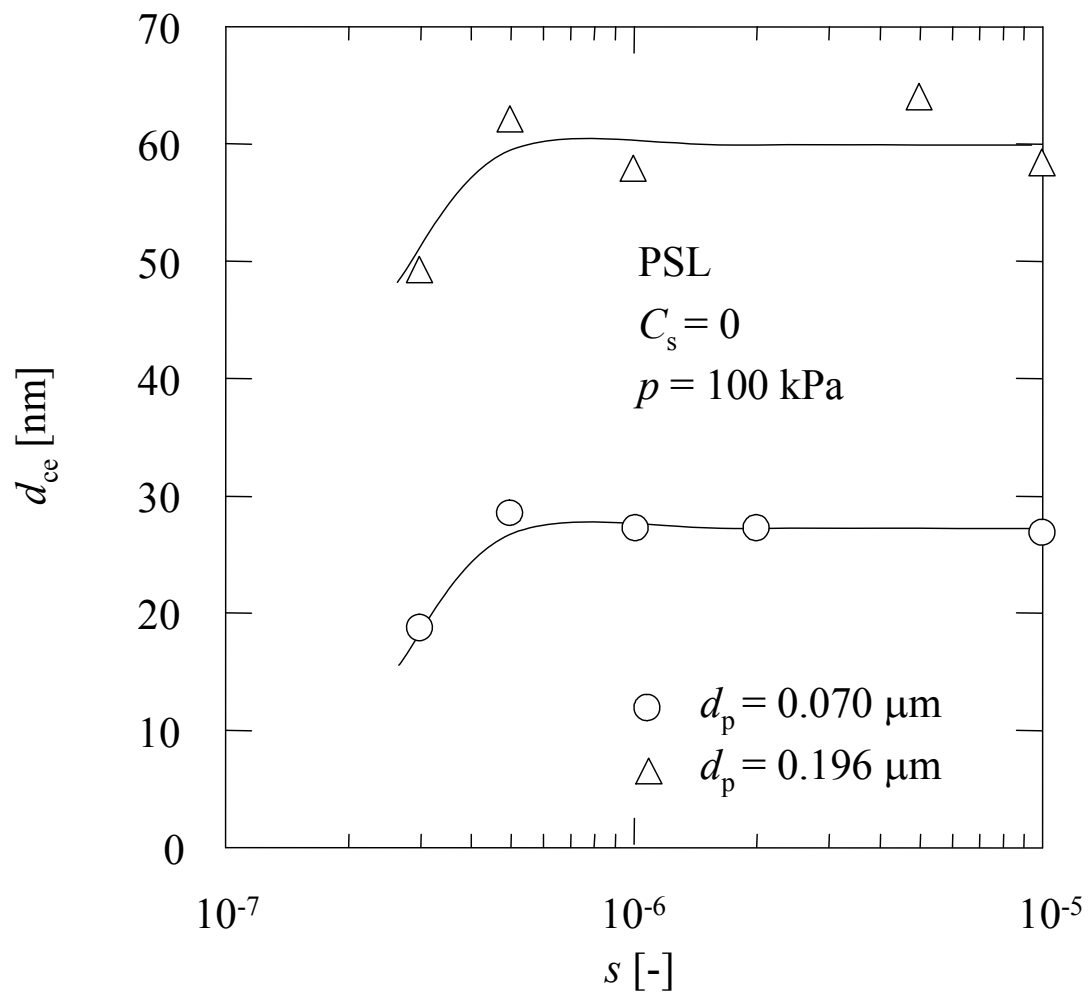


Fig. 5-12 Pore size of filter cake at various slurry concentrations

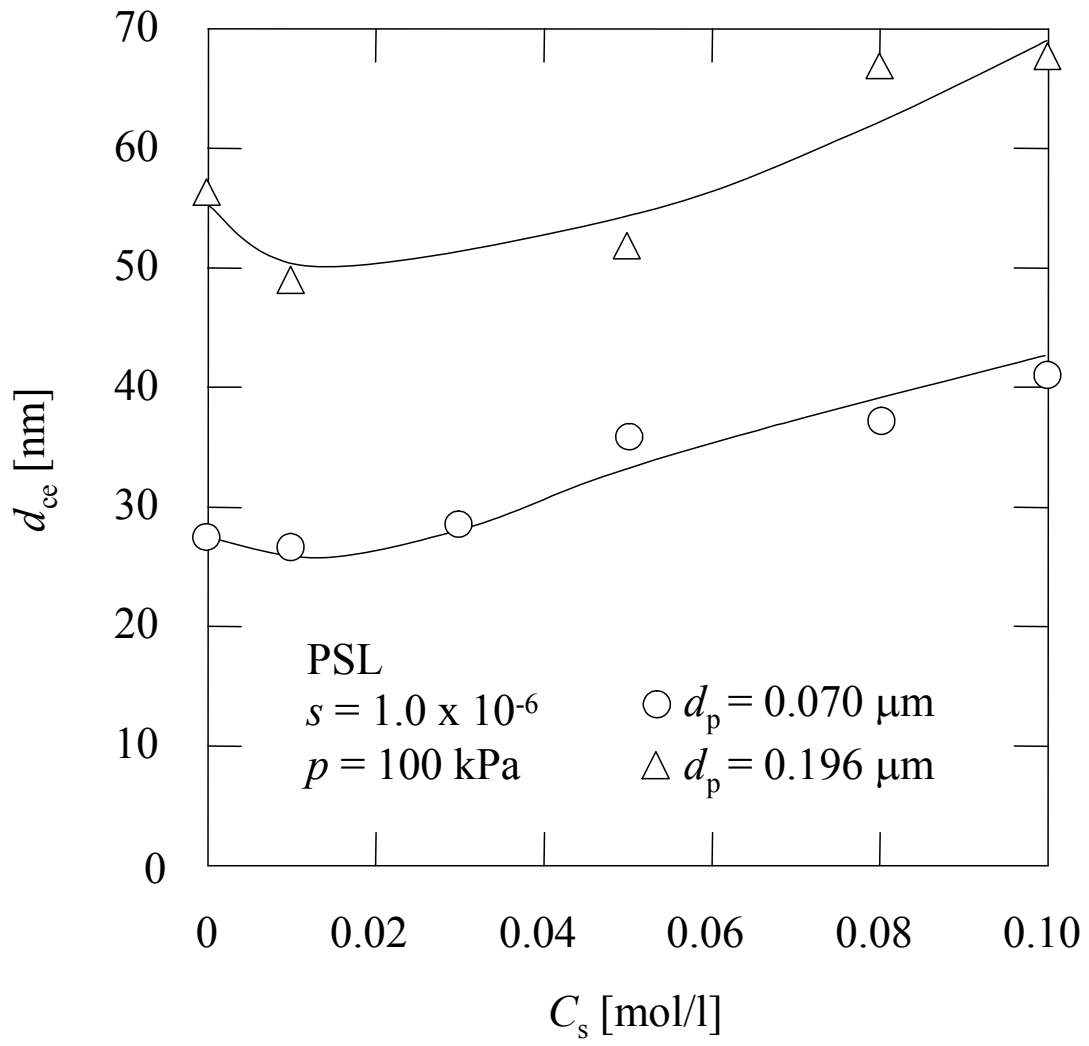


Fig. 5-13 Pore size of filter cake at various sodium chloride concentrations

#### 5-4 結言

極めて薄いケーキ層の構造を評価するため、希薄ポリスチレンラテックス懸濁液の精密濾過を行い、生成ケーキの濾過比抵抗や空隙率を計算した。その結果、濾過ケーキの特性は  $5.0 \times 10^{-7}$  以下のごく希薄な懸濁液で空隙率が減少する傾向を示し、一方で、塩化ナトリウムを添加することにより空隙率が增大することがわかった。このように、希薄懸濁液の精密濾過で生成する濾過ケーキの構造は粒子濃度や電解質濃度などの因子により制御できる。

## 第 6 章 総 括

現在、膜濾過プロセスは、様々な産業分野における生産および精製プロセスに応用されており、その有用性が認められている。特に希薄懸濁液の濾過は、医薬品の製造や半導体産業における超純水の製造などで非常に重要な分離操作となっている。これまで膜濾過に関する多くの研究が行われているが、希薄懸濁液の濾過特性については評価法が困難であるため、あまり検討されていない。本研究では、その基礎的な知見を得るため、サブミクロン粒子の希薄懸濁液の精密濾過を行い、その特性について検討した。最初に、精密濾過膜の純水透過試験により精密濾過膜の細孔径を明らかにし、粒子捕捉性能に及ぼす細孔径と粒子径の関係を評価した。次に、細孔閉塞とケーキ形成を伴う希薄懸濁液の精密濾過機構を明らかにし、さらには、生成した薄層ケーキの特性に及ぼすスラリー濃度や電解質濃度の影響を調べた。以上の結果を結論的に要約すると次の通りである。

1) セラミック膜の純水透過試験を行い、測定した透過速度から粒子充填層内流動を記述する Darcy 式および Kozeny-Carman 式を適用することにより膜細孔径を推算する手法を提案した。対称構造のセラミック膜については、純水透過率から毛管の水力学的相当直径を推算することができ、水銀ポロシメーターによる測定値とも精度よく一致した。異なる細孔径をもつ対称膜を複数重ね合わせた複層構造のセラミック膜については、複層膜を膜層と支持層に分類し、複層膜と支持層のみの膜の純水透過試験結果から膜層の透過率を推算することができ、これを用いて膜層の細孔径を精度よく推算することができた。この原理を適用することにより、実際の工業で用いられている複層構造の非対称膜に対しても、その膜層の細孔径をある程度精度よく推算すること

ができた。これらの結果より、純水透過試験に基づく本手法が分離膜の細孔径を簡易的に推算する方法として有効であることがわかった。

(第2章)

2) 種々の孔径のセラミック膜を用いた単分散微粒子懸濁液の精密濾過において粒子捕捉性能を評価した。粒子阻止率は濾過初期には低い値を示すが、濾過が進行するにつれて阻止率の値は増加し、やがて一定値に収束する傾向を示した。濾過速度と粒子阻止率の積を粒子捕捉速度  $u_p$  と定義し、その経時変化を考察したところ、濾過速度の減少より阻止率の急激な増大の影響の方が支配的になるとき粒子捕捉速度は増大し、濾過の進行により粒子がかなり阻止されるようになると粒子捕捉速度は減少するという興味深い挙動を示した。さらに、 $R_{100}$  および  $v_{0.9}$  を定義し、種々の実験条件について粒子径と膜細孔径の比 ( $d_p/d_m$ ) との関係を考察したところ、 $R_{100}$  の値は  $d_p/d_m$  が 0.1 以下で  $d_p/d_m$  の減少とともに急激に減少し、一方、0.1 以上では、 $R_{100} = 0.95$  付近の一定値となる傾向を示した。また、 $v_{0.9}$  は  $d_p/d_m = 0.2$  を境に挙動が一変した。以上より、 $R_{100}$  および  $v_{0.9}$  は粒子の捕捉と透過の境界を明らかにする評価法として有用であることがわかった。(第3章)

3) 膜細孔の閉塞挙動を記述するため、1つだけのフィッティングパラメータをもつ簡便な濾過モデル式を新たに提案し、単分散ポリスチレンラテックス粒子および多分散シリカの希薄懸濁液の精密濾過実験により、モデルの妥当性を検討した。濾過過程は、濾過初期に細孔閉塞の影響が大きく、濾過が進行するに従ってケーキ濾過に移行する複雑な挙動を示した。濾過モデルを用いて膜細孔の閉塞とケーキ濾過が同時に進行する複雑な濾過挙動を推算したところ、実験結果と良好な一致を示し、本研究で提案した濾過モデルの妥当性を立証した。膜細

孔閉塞に関わる特性値について検討したところ、最終的な細孔閉塞率  $B_{\infty}$  は、細孔径  $d_m$  と粒子径  $d_p$  の比の増加とともに増加することがわかった。また、フィッティングパラメータ  $\eta$  は最終的な閉塞細孔数の増加とともに単調に減少することがわかった。本モデルに基づき濾過速度の経時変化を推算し、実験結果と比較したところ、計算値と実測値は良好な一致を示した。本モデルは従来の 2 つのフィッティングパラメータをもつモデルよりも簡便であり、複雑な濾過挙動を精度よく推算するための有用な手法である。(第 4 章)

4) サブミクロン粒子の希薄懸濁液の精密濾過過程で生成する薄層ケーキの特性に与えるスラリー濃度や電解質濃度の影響について検討した。粒子が部分的に透過する実験条件では、粒子阻止率はスラリー濃度が小さいほど低い値を示した。比較的高いスラリー濃度では、ケーキの平均濾過比抵抗や空隙率はほぼ一定の値を示したが、ごく希薄なスラリー濃度では、ケーキの濾過比抵抗が増大し、それに伴ってケーキの空隙率は減少し、最終的に球形粒子の最密充填の値に近づく傾向を示した。一方、スラリーに塩化ナトリウムを添加し、種々の電解質濃度で濾過実験を行ったところ、電解質濃度が増加するにつれて、ケーキの平均濾過比抵抗は減少する傾向を示し、それに伴って空隙率は増加する傾向を示した。空隙率の値から、ケーキ層の水力学的相当直径を推算したところ、粒子径の 25 - 40% の大きさであり、また、空隙率が大きいほど細孔径は大きくなることがわかった。(第 5 章)

以上、本論文において述べた研究成果が、粒子の部分透過、細孔閉塞およびケーキ濾過が同時におこる複雑な濾過過程の評価法として、多少なりとも寄与することができれば幸いである。



## 主要記号表

$A$	= effective filtration area	[m <sup>2</sup> ]
$B_{\infty}$	= final pore-blocking ratio	[-]
$C_s$	= electrolyte concentration	[mol/l]
$c$	= particle concentration in filtrate	[-]
$d_{ce}$	= equivalent diameter of pore of cake layer	[m]
$d_e$	= hydraulic equivalent diameter	[m]
$d_m$	= average pore size of membrane	[m]
$d_n$	= nominal pore size for rejection	[m]
$d_p$	= particle diameter	[m]
$F$	= cumulative frequency	[-]
$f$	= frequency	[-]
$i$	= pore blocking constant in Eq. (1-10)	[s <sup>1-l</sup> /m <sup>2-l</sup> ]
$K$	= permeability	[m <sup>2</sup> ]
$K_v$	= Ruth coefficient of constant pressure filtration	[m <sup>2</sup> /s]
$K_1$	= pore blocking constant in Eq. (1-11)	[s <sup>-1</sup> ]
$K_2$	= pore blocking constant in Eq. (1-12)	[m <sup>-1</sup> ]
$K_3$	= pore blocking constant in Eq. (1-13)	[m <sup>-1</sup> ]
$k$	= coefficient defined by Eq. (4-2)	[m <sup>4</sup> s/kg]
$k_0$	= Kozeny constant	[-]
$L$	= membrane thickness	[m]
$l$	= constant decided by filtration configuration in Eq. (1-10)	[-]
$m$	= ratio of wet to dry cake mass	[-]
$N$	= number of particle deposited per unit effective membrane area	[m <sup>-2</sup> ]
$n$	= compressibility coefficient	[-]
	number of blocked pore per unit effective membrane area	[m <sup>-2</sup> ]

$n_0$	= total number of pore per unit effective membrane area	$[\text{m}^{-2}]$
$n_1$	= final number of blocked pore per unit effective membrane area	$[\text{m}^{-2}]$
$p$	= applied filtration pressure	$[\text{Pa}]$
$p_L$	= local hydraulic pressure	$[\text{Pa}]$
$p_m$	= pressure loss across membrane	$[\text{Pa}]$
$p_s$	= local cake compressive pressure	$[\text{Pa}]$
$Q$	= flow rate	$[\text{m}^3/\text{s}]$
$q$	= filtration rate	$[\text{m}/\text{s}]$
$R$	= rejection	$[-]$
$R_c$	= filter cake resistance	$[\text{m}^{-1}]$
$R_m$	= membrane resistance	$[\text{m}^{-1}]$
$R_{m0}$	= initial membrane resistance	$[\text{m}^{-1}]$
$R_{m\infty}$	= final membrane resistance	$[\text{m}^{-1}]$
$R_n$	= rejection at filtrate volume of $n$ cm per unit membrane area ( $n = 20, 50, 80, 100$ )	$[-]$
$R_t$	= total filtration resistance	$[\text{m}^{-1}]$
$R_1$	= radius of circular tube	$[\text{m}]$
$r$	= ratio of pore diameter to mean particle diameter	$[-]$
$s$	= mass fraction of particle in suspension	$[-]$
$S_0$	= specific surface area	$[\text{m}^{-1}]$
$u_p$	= particle retention rate	$[\text{m}/\text{s}]$
$v$	= cumulative filtrate volume per unit effective membrane area	$[\text{m}]$
$v_m$	= fictitious filtrate volume per unit effective membrane area	$[\text{m}]$
$v_{0.9}$	= cumulative filtrate volume at which rejection $R$ reaches 0.9, collected per unit effective membrane area	$[\text{m}]$
$w$	= net mass of particles within filter cake per unit effective membrane area	$[\text{kg}/\text{m}^2]$

$w_m$	= fictitious net mass of particles within filter cake per unit effective membrane area corresponding to membrane resistance	[kg/m <sup>2</sup> ]
$x$	= representative particle size	[m]

### Greek Letters

$\alpha$	= specific filtration resistance of filter cake	[m/kg]
$\alpha_{av}$	= average specific filtration resistance	[m/kg]
$\alpha_1$	= empirical constant in Eq. (1-8)	[m <sup>1+n</sup> s <sup>2n</sup> /kg <sup>1+n</sup> ]
$\varepsilon$	= porosity of membrane	[-]
$\varepsilon_{av}$	= average porosity of filter cake	[-]
$\eta$	= coefficient defined by Eq. (4-6)	[m <sup>2</sup> /kg]
$\mu$	= viscosity of filtrate	[Pa·s]
$\theta$	= filtration time	[s]
$\lambda$	= empirical constant in Eq. (4-8)	[-]
$\rho$	= density of liquid	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_f$	= density of filtrate at arbitrary time	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_{f,av}$	= average density of total filtrate collected from beginning of filtration to arbitrary time	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_p$	= density of particle	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\omega$	= volume of cake solids per unite area up to an arbitrary position in cake	[m]
$\omega_0$	= volume of cake solids per unit area	[m]

### Subscript

1	= top layer
2	= bottom layer

## 引用文献

- 1) Kimura, N. and S. Nakao; Separation Technology (Bunri no Gijutsu), pp.60-62, Nihon Kagakukai, Tokyo, Japan (1997)
- 2) Dagan, Z., S. Weinbaum and R. Pfeffer; "Theory and Experiment on the Three-Dimensional Motion of a Freely Suspended Spherical Particle at the Entrance to a Pore at Low Reynolds Number," *Chem. Eng. Sci.*, **38**, 583-596 (1983)
- 3) Carman, P. C.; "Fluid Flow through Granular Beds," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **15**, 150-166 (1937)
- 4) Ruth, B. F.; "Studies in Filtration. III. Derivation of General Filtration Equations," *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 708-723 (1935)
- 5) Ruth, B. F.; "Correlating Filtration Theory with Industrial Practice," *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 564-571 (1946)
- 6) Shirato, M, M. Sambuichi, H. Kato and T. Aragaki; "Internal Flow Mechanism in Filter Cakes," *AIChE J.*, **15**, 405-409 (1969)
- 7) Tiller, F. M. and H. R. Cooper; "The Role of Porosity in Filtration: IV. Constant Pressure Filtration," *AIChE J.*, **6**, 595-601 (1960)
- 8) Hermans, P. H., and H. L. Bredée; "Principles of the Mathematical Treatment of Constant Pressure Filtration," *J. Soc. Chem. Ind.*, **55T**, 1-4 (1936)
- 9) Hermia, J.; "Constant Pressure Blocking Filtration Laws – Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids," *Trans IChemE.*, **60**, 183-187 (1982)
- 10) Matsumoto, K., S. Hirata and H. Ohya; "Microfiltration Model Considering Incomplete Pore Blocking and Incomplete Capture of Particles by Cake," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **18**, 455-462 (1992)

- 11) Kimura, N. and S. Nakao; Separation Technology (Bunri no Gijutsu), pp.110-112, Nihon Kagakukai, Tokyo, Japan (1997)
- 12) McGuire, K. S., K. W. Lawson and D. R. Lloyd; "Pore Size Distribution Determination from Liquid Permeation through Microporous Membranes," *J. Membrane Sci.*, **99**, 127-137 (1995)
- 13) Kulcke, W., A. Knabbe and G. Brunner; "Characterization of a Microfiltration Membrane by Use of Residence Time Distribution," *J. Membrane Sci.*, **161**, 263-273 (1999)
- 14) Piątkiewicz, W., S. Rosiński, D. Lewińska, J. Bukowski and W. Judycki, "Determination of Pore Size Distribution in Hollow Fibre Membranes," *J. Membrane Sci.*, **153**, 91-102 (1999)
- 15) Shibata, Y; "Establishment of JIS of Membrane for Separation" (in Japanese), *Zosui Gijutsu*, **16**, 53-58 (1990)
- 16) Ho, C. C. and A. L. Zydney; "Protein Fouling of Asymmetric and Composite Microfiltration Membranes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1412-1421 (2001)
- 17) Su, T. J., J. R. Lu, Z. F. Cui and R. K. Thomas; "Fouling of Ceramic Membranes by Albumins under Dynamic Filtration Conditions," *J. Membrane Sci.*, **173**, 167-178 (2000)
- 18) Laitinen, N., A. Luonsi, E. Levänen and M. Nyström; "Effect of Backflushing Conditions on Ultrafiltration of Board Industry Wastewaters with Ceramic Membranes," *Sep. Purific. Technol.*, **25**, 323-331 (2001)
- 19) Moritz, T., S. Benfer, P. Árki and G. Tomandl; "Influence of the Surface Charge on the Permeate Flux in the Dead-end Filtration with Ceramic Membranes," *Sep. Purific. Technol.*, **25**, 501-508 (2001)
- 20) Ohn, T., M. S. Jami, E. Iritani, Y. Mukai and N. Katagiri; "Filtration

- Behaviors in Constant Rate Microfiltration with Cyclic Backwashing of Coagulated Sewage Secondary Effluent,” *Sep. Sci. Technol.*, **38**, 947-962 (2003)
- 21) Langmaid, R. N. and H. E. Rose; “Arch Formation in a Non-Cohesive Granular Material,” *J. Inst. Fuel*, **30**, 166-172 (1957)
  - 22) Hidaka, J.; “Numerical Experiments on Granular Assemblies,” *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **29**, 465-471 (1992)
  - 23) Goemans, M. G. E., F. M. Tiller, L. Li and E. F. Gloyna; “Separation of Metal Oxides from Supercritical Water by Crossflow Microfiltration,” *J. Membrane Sci.*, **124**, 129-145 (1997)
  - 24) Engler, J. and M. R. Wiesner; “Particle Fouling of a Rotating Membrane Disk,” *Wat. Res.*, **34**, 557-565 (2000)
  - 25) Bae, T. H. and T. M. Tak; “Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Fouling Mitigation of Ultrafiltration Membranes for Activated Sludge Filtration,” *J. Membrane Sci.*, **249**, 1-8 (2005)
  - 26) Cumming, I. W., R. G. Holdich and I. D. Smith; “The Rejection of Oil Using an Asymmetric Metal Microfilter to Separate an Oil in Water Dispersion,” *Wat. Res.*, **33**, 3587-3594 (1999)
  - 27) Ushiroebisu, K., J. Tsubaki and S. Mori; “Powder Handling (in Japanese),” *Chemical Engineering, New Edition, 13th ed.*, (Shinpan Kagaku Kogaku, 13th ed.), the Society of Chemical Engineers, Japan, ed., pp. 199-227, Maki Shoten, Tokyo, Japan (2000)
  - 28) Madaeni, S. S. and A. G. Fane; “Microfiltration of Very Dilute Colloidal Mixtures,” *J. Membrane Sci.*, **113**, 301-312 (1996)
  - 29) McCarthy, A. A., P. K. Walsh and G. Foley; “Experimental Technique for Quantifying the Cake Mass, the Cake and Membrane Resistances and the Specific Cake Resistance during Filtration of Microbial

- Suspensions,” *J. Membrane Sci.*, **201**, 31-45 (2002)
- 30) Iritani, E., H. Sumi and H. Murase; “Analysis of Filtration Rate in Clarification Filtration of Power-Law Non-Newtonian Fluids-Solids Mixtures under Constant Pressure by Stochastic Model,” *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 581-586 (1991)
- 31) Kelly, S. T. and A. L. Zydney; “Mechanism for BSA Fouling during Microfiltration,” *J. Membrane Sci.*, **107**, 115-127 (1995)
- 32) Tien, C., R. Bai and B. V. Ramarao, “Analysis of Cake Growth in Cake Filtration : Effect of Fine Particle Retention,” *AIChE J.*, **43**, 33-34 (1997)
- 33) Lee, D. J.; “Filter Medium Clogging during Cake Filtration,” *AIChE J.*, **43**, 273-276 (1997)
- 34) Tiller, F. M., W. Weber and O, Davis; “Clogging Phenomena in the Filtration of Liquefied Coal,” *Chem. Eng. Prog.*, **77**, 61-68 (1981)
- 35) Bridger K., M. Tadros, W. Leu and F. Tiller; “Filtration Behavior of Suspensions of Uniform Polystyrene Particles in Aqueous Media,” *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 1417-1438 (1983)
- 36) Iritani E., S. Nakatsuka, H. Aoki and T. Murase; “Effect of Solution Environment on Unstirred Dead-End Ultrafiltration Characteristics of Proteinaceous Solutions,” *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 177-183 (1991)
- 37) Ueshima K., H. Iizuka and K. Higashitani; “Ordered Structure of Monodispersed Particles Filtered at Constant Pressure,” *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 647-652 (1991)
- 38) Iritani E., Y. Toyoda and T. Murase; “Effect of Solution Environment on Dead-End Microfiltration Characteristics of Rutile Suspension,” *J. Che. Eng. Japan*, **30**, 614-619 (1997)
- 39) Chan R. and V. Chen; “The Effects of Electrolyte Concentration and

- pH on Protein Aggregation and Deposition: Critical Flux and Constant Flux Membrane Filtration,” *J. Membrane Sci.*, **185**, 177-192 (2001)
- 40) Persson A., A. S. Jönsson and G. Zacchi; “Transmission of BSA during Cross-Flow Microfiltration: Influence of pH and Salt Concentration,” *J. Membrane Sci.*, **223**, 11-21 (2003)
- 41) Madaeni S. S.; “Ultrafiltration of Very Dilute Colloidal Mixtures,” *Colloids and Surfaces A*, **131**, 109-118 (1998)
- 42) Kosvintsev S., I. Cumming, R. Holdich, D. Lloyd and V. Starov; “Sieve Mechanism of Microfiltration Separation,” *Colloids and Surfaces A*, **230**, 167-182 (2004)
- 43) Smith, W. O., P. D. Foote and P. F. Busang; “Packing of Homogeneous Spheres,” *Physical Review*, **34**, 1271-1274 (1929)
- 44) Iritani E., Y. Itano and T. Murase; “Ultrafiltration of Proteinaceous Solutions by Use of Dynamic Membranes Formed by Body-Feed Method,” *Membrane*, **17**, 203-206 (1992)



## 研究発表論文

### [学術誌]

1. 古田雅也, 向井康人, 入谷英司, 中倉英雄: 「純水透過試験に基づく精密濾過膜の細孔径の推算」化学工学論文集, **30**, 611-614 (2004)
2. Iritani, E., Y. Mukai, M. Furuta, T. Kawakami and N. Katagiri; “Blocking Resistance of Membrane during Cake Filtration of Dilute Suspensions,” *AIChE J.*, **51**, 2609-2614 (2005)
3. 古田雅也, 向井康人, 入谷英司, 中倉英雄: 「セラミック精密濾過膜によるサブミクロン粒子の捕捉性能の評価」粉体工学会誌, **43**, 270-277 (2006)
4. Furuta, M., Y. Mukai and E. Iritani; “Control of Structure of Thin Filter Cake Formed by PSL Particles,” *Filtration*, **6**, 163-168 (2006)

### [国際会議]

1. Furuta, M., Y. Mukai and E. Iritani; “Properties of Filter Cake Formed in Microfiltration of Dilute Latex Suspension,” The 10th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, 1P-12-028, Kitakyushu (Japan) (2004)
2. Furuta, M., Y. Mukai and E. Iritani; “Structure Control of Thin Filter Cake Composed of Submicron Particles,” The 7th International Conference on Separation Science and Technology between Korea and Japan, PF105, Yeongju (Korea) (2005)

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始御懇切なる御指導・御教授を賜りました名古屋大学大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 入谷英司教授には、心より感謝の意を表します。

本論文の審査にあたり、有益な御助言を賜りました名古屋大学大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 田邊靖博 教授、物質制御工学専攻 平出正孝 教授に心より感謝の意を表します。

研究に関して有意義な御助言を賜るとともに、本論文の作成に際して御指導頂きました名古屋大学大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 向井康人 助教授、片桐誠之 助手に心より感謝致します。

本研究に際して御協力・御援助を賜りました山口大学工学部 中倉英雄 助教授、名古屋大学大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 片桐誠之 助手に心より御礼申し上げます。さらに、名古屋大学大学院工学研究科 化学・生物工学専攻分子化学工学分野の諸先生方をはじめ、機械的分離プロセス工学グループの皆様に多大なる御支援・御協力を賜りました。ここに、改めて深く感謝の意を表します。

博士課程後期課程における学生生活ならびに研究活動に際し、名古屋大学 Nature COE には、生活費や研究費の経済的援助を賜りました。ここに記して、心より感謝の意を表します。