

博士學位論文

氏名(本籍)	眞壁 良 (新潟県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	博甲第 145 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項
学位論文題目	粒子の膜分級法に関する研究

論文審査委員	主査 中尾 真一
	副査 小山 文隆
	〃 大倉 利典
	〃 安藤 努 (日本大学)

工学院大学大学院

目次

序章	1
P-1 研究背景	1
P-2 目的	2
P-3 本論文の構成	2
第 1 章 緒論	4
1-1 緒言	4
1-2 膜を用いた粒子分級法の必要性	4
1-3 既往の研究	5
1-4 結言	9
参考文献	11
第 2 章 クロスフロー精密ろ過における大粒子の膜面堆積防止	22
2-1 緒言	22
2-2 実験	23
2-2-1 膜ハウジング	23
2-2-2 供給液流量と粒子堆積防止の関係	23
2-2-3 初期流束と粒子堆積防止の関係	24
2-3 実験結果および考察	24
2-3-1 供給液流量と粒子堆積防止の関係	24
2-3-2 初期流束と粒子堆積防止の関係	25
2-4 結言	26
参考文献	27
第 3 章 クロスフロー精密ろ過における限界流束の推算	46
3-1 緒言	46
3-2 実験	49
3-3 実験結果および考察	49
3-3-1 定常流束および限界流束の測定結果	49
3-3-2 限界流束推算式の作成	54
3-4 結言	57
参考文献	58
第 4 章 SNAP-F を用いた膜面近傍の粒子挙動と限界流束の関係	72
4-1 緒言	72
4-2 数値計算	72
4-2-1 SNAP-F の特長	72
4-2-2 SNAP-F による数値計算	74
4-2-2-1 流れ場	74
4-2-2-2 粒子運動	75
4-2-2-3 シミュレーションにおける透過流束の評価	77
4-3 計算条件	77

4-3-1 壁・粒子間におけるクロスフローおよび圧力勾配による流体力計算	77
4-3-2 膜・粒子間におけるクロスフローおよび透過流束による流体力計算	78
4-3-3 SNAP-F を用いた限界流束推算式の作成	78
4-4 計算結果および考察	80
4-4-1 壁・粒子間におけるクロスフローおよび圧力勾配による流体力	80
4-4-2 膜・粒子間におけるクロスフローおよび透過流束による流体力	80
4-4-3 SNAP-F を用いた限界流束推算式の作成	81
4-5 結言	82
参考文献	84
第 5 章 粒子のゼータ電位に着目した小粒子の膜透過性向上	99
5-1 緒言	99
5-2 実験	101
5-2-1 電解質による単分散粒子の膜透過性評価	102
5-2-2 粒子のゼータ電位がさまざまな細孔径と粒径の比による 膜透過性へ与える影響の評価	102
5-2-3 粒子のゼータ電位が多分散粒子の膜透過性へ与える影響の評価	102
5-3 実験結果および考察	102
5-3-1 電解質による単分散粒子の膜透過性	102
5-3-2 粒子のゼータ電位がさまざまな細孔径と粒径の比による 膜透過性へ与える影響	104
5-3-3 粒子のゼータ電位が多分散粒子の膜透過性へ与える影響	106
5-4 結言	107
参考文献	108
第 6 章 粒子のクロスフロー精密ろ過を用いた分級システムの開発	132
6-1 緒言	132
6-2 実験	133
6-2-1 二分散粒子を用いた分級実験	133
6-2-2 三分散粒子を用いた分級実験	134
6-2-3 二分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験	134
6-2-4 単分散粒子を用いた濃縮実験	134
6-2-5 多分散粒子を用いた分級実験	134
6-2-6 多分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験	134
6-3 実験結果および考察	134
6-3-1 二分散粒子を用いた分級実験	134
6-3-2 三分散粒子を用いた分級実験	135
6-3-3 二分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験	135
6-3-4 単分散粒子を用いた濃縮実験	136
6-3-5 多分散粒子を用いた分級実験	136
6-3-6 多分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験	137

6-4 結言	139
参考文献	141
第 7 章 本研究の総括と今後の展望	164
7-1 総括	164
7-2 今後の展望	165
謝辞	167
参考	169
Ⅰ. 審査付論文	169
Ⅱ. 口頭研究発表	169

序章

P-1 研究背景

精密ろ過法は、圧力を駆動力とする膜ろ過法の中でも $10 - 0.01 \mu\text{m}$ の粒子を分離対象とする最も処理量の大きな分離手法である。精密ろ過法において用いる膜は、精密ろ過膜と呼ぶ。この精密ろ過膜は 1929 年にドイツでバクテリアの分析として利用され始め、さまざまな材料の精密ろ過膜が開発されてきた。近年では、粒子や細菌などの分離除去に欠かせないアプリケーションとなっている。分離対象に適した細孔径を持つ膜を選択し、ろ過操作を行うだけで分離対象物質の除かれた溶液が得られる。現在市販されている膜は均一な細孔径を有するため、容易に膜の選定が行える。均一な細孔径を有する精密ろ過膜は、目の細かい“ふるい”と同じである。このふるいによって、細孔径よりも大きな物質と小さな物質にふるい分けできることから、膜のこの機能は“ふるい効果”と呼ばれる。しかしながらこのふるい効果を利用した膜分離プロセスは、これまで実用化されてこなかった。本研究室では、2005 年に初めて粒度分布をもつ粒子の分級を行い、膜を用いた粒子分級が可能であることを示した。粒子分級を可能としたのは分級開始直後の 10 分程度であったが、この実験結果より膜を用いた粒子分級法の開発に向けた課題が明確となった。課題は細孔径よりも大きな粒子による細孔閉塞およびケーキ形成と細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まりがあげられた。膜ろ過プロセスにおいて、これらは総称としてファウリングと呼ばれる。本研究では、膜を用いた粒子分級法の開発を目指し、これらの課題を解決し連続的な膜による粒子分級を実現する。

細孔径よりも大きな粒子による細孔閉塞およびケーキ形成を解決するためには、ろ過した粒子が膜面に留まらない条件を求めるかろ過させる粒子が膜面へ接近できない条件を求める必要がある。膜ろ過プロセスは、供給液を膜面に対して垂直に流すデッドエンドろ過方式と供給液を膜面に対して平行に流すクロスフローろ過方式の二種類に分けられる。本研究で用いるクロスフローろ過では、クロスフローによって膜面に堆積する粒子量が経時的に一定となることが明らかとなっており、高いクロスフロー速度において少ない粒子堆積量となり、低いクロスフロー速度において多い粒子堆積量となる。しかし、この現象のメカニズムは解明されていない。さまざまなモデルおよび透過流束推算式が提案されてきたが、これらに対しての統一した見解は未だ示されていない。本研究では、粒子のクロスフロー精密ろ過における粒子堆積挙動を解析し、粒子の堆積防止および透過流束推算式の確立を目指す。

細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まりを解決するためには、目詰まりした粒子を洗い流すか粒子の透過性が向上する条件を求める必要がある。膜ろ過プロセスにおける細孔目詰まりの解決策として、逆洗が用いられてきた。逆洗とは、透過液側から供給液側へ溶液を透過させ、目詰まりした物質を供給液側へ戻す手法である。しかし、逆洗はエネルギーコストが高く、膜への負担も伴う。現実的な手法としては、透過する粒子が膜へ接触しない条件を求め、粒子の透過性向上を目指すべきである。

P-2 目的

細孔径よりも大きな粒子による細孔閉塞およびケーキ形成の防止を目指し、クロスフロー精密ろ過における粒子堆積メカニズムの解明と透過流束の推算に関する検討を行う。さらに細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まりを抑制することを目指し、粒子の透過性が向上する条件を検討する。これらの検討から求めた膜を用いた粒子分級に適した条件において多分散粒子の粒子分級性能を評価し、膜を用いた粒子分級法を開発する。

P-3 本論文の構成

本論文の内容は以下の 7 章で構成される。

第 1 章では、クロスフロー精密ろ過を用いた粒子分級法の課題を明確にする。

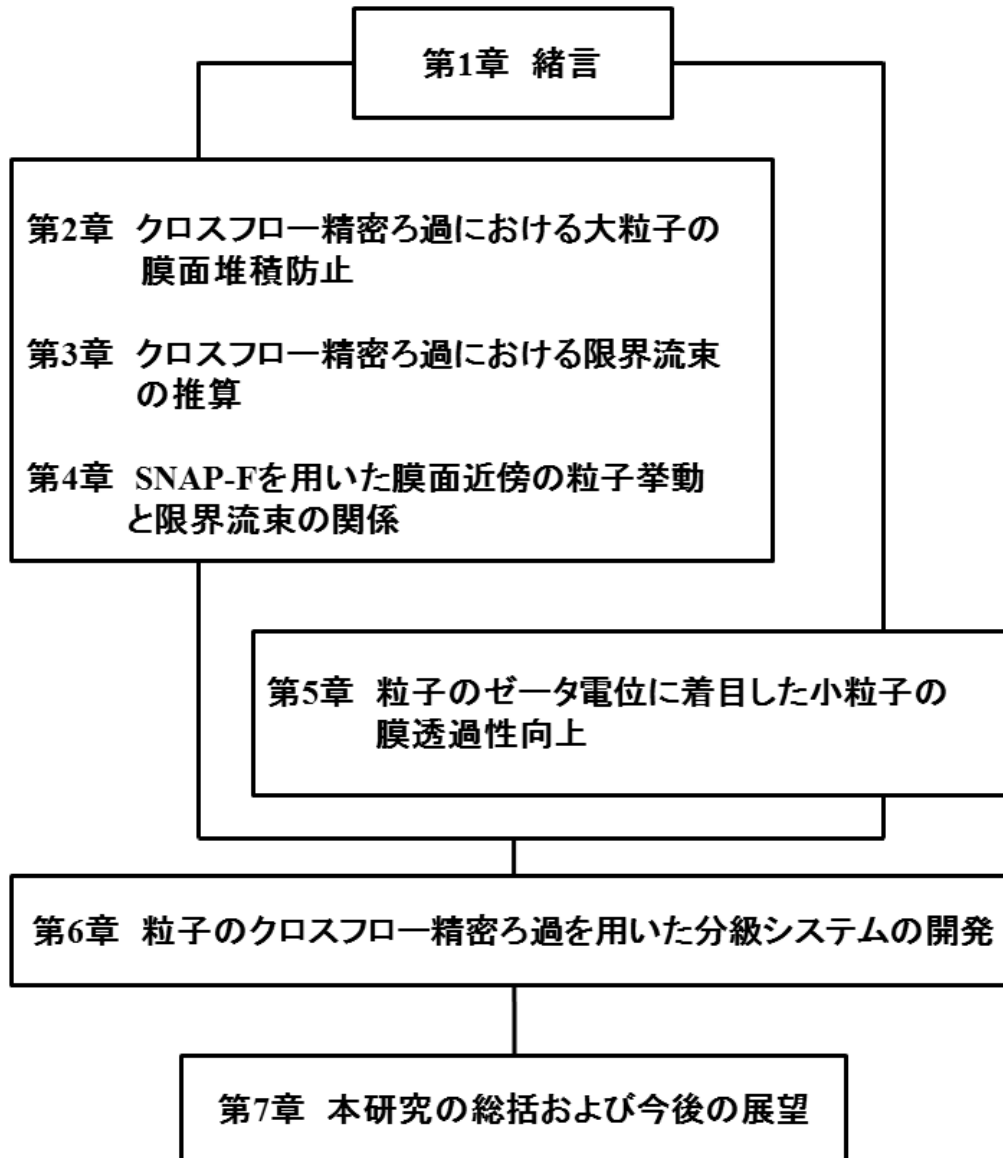
第 2 章、第 3 章および第 4 章では、粒子のクロスフロー精密ろ過における限界流束推算式の作成と大粒子の膜面堆積防止について検討する。第 2 章では、粒子のクロスフロー精密ろ過においてクロスフロー速度が粒子堆積へ与える影響をまとめ、粒子の膜面堆積防止が可能であることを検討する。第 3 章では、粒子のクロスフロー精密ろ過実験を行い、クロスフロー速度、粒径、流路高さが限界流束へ与える影響をまとめる。第 4 章では、第 3 章にて作成した限界流束推算式を数値流体力学シミュレーションによって評価する。

第 5 章では、小粒子の膜透過性を評価する。粒子のクロスフロー精密ろ過において DLVO 力は考慮されてこなかった。小粒子の膜透過において粒子のゼータ電位が透過性に与える影響をまとめる。

第 6 章では、大粒子の膜面堆積防止と小粒子の高透過性を利用した粒子分級システムの分級性能を評価する。本研究にて提案する分級システムによって、供給液側からもより単分散な粒子が回収できることを検討する。

第 7 章では、本研究の総括についてまとめる。

本論文の構成



第 1 章

緒論

1-1 緒言

精密ろ過膜を用いた粒子分級は、膜細孔によって細孔径よりも大きな粒子と細孔径よりも小さな粒子をふるい分けることを基本とする。膜のふるい効果は、多くの研究者によって研究が行われ、粒子だけでなくタンパク質などにおける分画技術にもなり得ると期待されている。1980 年代より精密ろ過膜のろ過機構に関する研究が活発になり、本研究室としては 2001 年に International Congress on Membranes and Membrane Processes において膜を用いた粒子分級法の提案および報告をしている。本章では、膜を用いた粒子分級技術の可能性とこれまでの研究によって明らかとなった課題をまとめる。

1-2 膜を用いた粒子分級法の必要性

膜のふるい効果による粒子分級技術は、他の粒子分級技術に対して適用できる粒径範囲が広いことが最大の利点である。分級は、粒子を粒径、形状、密度差、磁性などによって分類するものである。本研究では、粒径に着目した粒子分級技術に関して取り上げる。現在工業的に利用される粒子分級技術は、乾式分級と湿式分級があり、原理上は 3 種類に分けられる。重力場分級、慣性力場分級、遠心力場分級である[1]。湿式分級の分離径は重力分級機で 40 から 60 μm 、ハイドロサイクロンで数から数十 μm 程度である。ハイドロサイクロンは、遠心力分級機に渦形成が構造上作り出せるように、設計を加えたものである。乾式サイクロン分級の 50 %分離径は、0.7 μm と報告されている。分級機の選定には、性能、操作面、コスト、安全性、コンタミネーションなどの条件をもとに考える必要がある。粒子製造過程において液体であれば湿式分級、さらに粒径範囲によって遠心力場分級といった具合である。しかし、粒子製造過程において乾燥工程が必要であれば、粉碎後に乾式分級といった選択肢もある。ただし、分級機の選定において適応粒径範囲が何よりも重要となってくる。現在一般的に利用されているほとんどの分級機は、シングルミクロン以上の粒径に対応している。これに対して、ナノテクノロジーの発展やナノ粒子開発によってナノオーダーに対応した分級技術に関心が向けられている。一般社団法人日本粉体工業技術協会の分級ふるい分け分科会によれば、20 nm から 500 nm の粒子分級技術への要望が高まっているとのことである。ナノ粒子を使用することで最終工業製品の性能が向上することが大きな理由としてあげられる。想像しやすいものに化粧品がある。化粧品の代表的なものとして、ファンデーションを例に説明する。ファンデーションは、貝殻の粉が主原料である。その粉の粒度分布がシャープであれば、肌へのノリがよいファンデーションとなるわけである。この他、IC 基盤や塗料が代表的なナノ粒子の活躍する分野がある。厳密な粒度分布管理が必要となっている。ナノ粒子開発においては、製造過程で単分散な粒

子が製造できるように研究が進められている。しかしながら、粒度分布のシャープな粒子を得るには、さまざまな工程からなる粒子製造技術が必要であることが多く、膨大なエネルギーが必要となる。大量に製造し、必要な粒子群(質やサイズ)に分級することができれば、現在の工業プロセスよりも遥かに省エネルギーな製品製造が可能となる。また、製造した粒子に含まれる少量の粗大粒子を取り除くためにも粒子分級技術の開発が求められる。この点において、膜のふるい効果による粒子分級技術は要件を満たしていると言える。重力場分級などは、粗大粒子を取り除く過程において少量の小粒子も取り除かれてしまう。膜による粒子分級は、ふるい効果によって確実に粒径に応じて分級することができる。使用する膜の細孔径分布および細孔径の選定によって、ナノオーダーにまで対応した粒子分級が実現できると考えられる。これらの利点を現実のものとするため、膜による粒子分級法の開発が求められる。

1-3 既往の研究

まず、細孔径よりも大きな粒子におけるクロスフロー精密ろ過について述べる。精密ろ過膜は、1855年、Fickによって初めてニトロセルロースを用いて作られ、1929年、ドイツにてバクテリアの分析に精密ろ過膜が初めて利用された[2]。精密ろ過プロセスは他の膜ろ過プロセスよりも歴史が長く、微生物や細菌の除去に利用されてきた。また、従来はデッドエンドろ過方式で利用されていたが、近年限外ろ過法などの他の膜ろ過プロセスにおいて利用されているクロスフローろ過方式で利用されるようになった。デッドエンドろ過方式とクロスフローろ過方式の概要を Fig. 1-3_1 に示す。精密ろ過法とこれ以外の膜ろ過法の大きな違いは、懸濁物質をろ過対象物とすることである。このため、精密ろ過における主なるろ過物質は粒子である。精密ろ過法以外の膜ろ過プロセスには、ろ過対象物質に応じて逆浸透法(Reverse Osmosis, RO)、ナノろ過法(Nanofiltration, NF)、限外ろ過法(Ultrafiltration, UF)がある。さまざまな膜ろ過法における分離対象を Table 1-3_1 に示す。

Table 1-3_1 さまざまな膜ろ過法における分離対象

膜ろ過法			分離対象(粒径および分子量)
精密ろ過	Microfiltration	MF	0.01 – 10 μm
限外ろ過	Ultrafiltration	UF	分子量 1,000 – 3,000,000
ナノろ過	Nanofiltration	NF	分子量 数100 – 数1,000
逆浸透	Reverse Osmosis	RO	分子量 350以下

クロスフローろ過方式による精密ろ過膜の利用によって、従来と比較して連続、大量処理が可能となった[3]。また、クロスフロー精密ろ過法におけるろ過特性や精密ろ過膜の構造と性能評価の関係が検討された[4,5]。これらの検討から、ケーキ層の形成お

よび細孔閉塞による透過流束の減少挙動についてまとめられた。懸濁物質によるクロスフロー精密ろ過においても他の膜ろ過プロセス同様に、ろ過抵抗が一定となるために定常流束が存在することが確認された。このことは多くの研究者も報告している[6 – 12]。透過流束の経時変化の一例を Fig. 1-3_2 に示す[13]。ろ過開始時点の初期流束から急激に透過流束が減少し、経時的に透過流束が一定となる挙動が確認できる。この一定となる透過流束が定常流束である。さまざまな水処理プロセス、廃液ろ過における膜、溶液条件、クロスフロー速度、圧力での初期流束と定常流束を Table 1-3_2 に示す。

Table 1-3_2 さまざまな水処理プロセス、廃液ろ過における膜、溶液条件
クロスフロー速度、圧力での初期流束と定常流束

Membrane	Pore size [μm]	Solution	Crossflow velocity[m s ⁻¹]	Pressure	Initial flux	Steady state flux	Ref.
PVDF	0.1	Silica 0.2 μm 1000 ppm	0.1	5.9 kPa	$5.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	6
carbon tubular	0.5	bilge water	5 - 6	600 psig (4.1 MPa)	$300 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(8.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$150 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(4.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	7
Silicon carbide	0.1	TiO ₂ 0.25-0.4 μm 19 vol%	0.59	100 kPa	$50 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(1.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(2.2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	8
PVDF hollow-fiber	0.1	yeast 5.1 μm 1000 ppm	0.113	0.05 MPa	$1.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$6.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	9
Tubular α-alumina	0.2	Waste acid 20 wt% (TiO ₂ 100 ppm)	6.5	0.1 MPa	$300 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(8.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$150 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(8.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	10
α-alumina	0.2	Acid wastewater (TiO ₂ 2.9 μm 60-80 ppm)	5	0.09 MPa	$1200 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(3.3 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	$49 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $(1.4 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})$	11
α-alumina	0.2	Silica 0.5 μm 1600 ppm	1.0	420 mbar (42 kPa)	$6.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	12

さまざまなクロスフロー精密ろ過の実験結果から、クロスフロー速度の高い条件では定常流束が高いこと、大きな粒子における定常流束が高いことが明らかとなっている。粒子のクロスフロー精密ろ過において、高いクロスフロー速度では粒子の堆積が抑制され、ろ過抵抗が増加しないことから高い定常流束が得られる。しかしながら、粒子の膜面堆積を完全に防止したという報告はなされていない。また、クロスフロー精密ろ過における粒子堆積メカニズムが解明されていない。このため、粒子のクロスフロー精密ろ過における透過流束の予測ができていない。

次に、細孔径よりも小さな粒子におけるクロスフロー精密ろ過について述べる。細孔径よりも小さな粒子は精密ろ過膜を透過することができる。しかし、必ずしも細孔径よりも小さな粒子が 100 %透過できるわけではない。粒子が細孔内で目詰まりを起こすことは、多くの研究者によって研究されている[14 - 16]。細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まりは、吸着による細孔閉塞(Adsorption ; Particle size < Pore size)と細孔入口および細孔内での目詰まり(Pore clogging ; Particle size ≤ Pore size)がある。細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まりの概念を Fig. 1-3_3 に示す。粒子の透過機構および阻止性能は、Pore flow model で評価される。粒子の阻止性能は、一般的に次式で定義される見かけの阻止率で表される。

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_F} \quad (1-3-1)$$

ここで、 C_p は透過側の粒子濃度、 C_F は供給側の粒子濃度である。この阻止性能は、Pore flow model によって説明できる[17 - 20]。Pore flow model は、以下の仮定において導出されたものである。

1. 膜細孔は半径 r_p 、細孔長 Δx のキャピラリー状であり、 $\Delta x \gg r_p$ である。
 2. 溶質は半径 r_s の剛体球であり、細孔と溶質間の相互作用は無視できる。
 3. 溶液は連続体であり、細孔内は最大速度 V 、平均速度 V_w の Poiseuille 流れである。
 4. 透過流束は一定で定常状態である。
 5. 細孔内の溶質濃度は希薄であり、溶質間の相互作用は無視できる。
 6. 力、流れおよび速度のすべての勾配は膜厚方向である。
- 供給液中の溶質に働く力は Stokes の法則によって表される。

$$F_{drag} = 6\pi\mu r_s \frac{v_s - v_w g(q)}{f(q)} \quad (1-3-2)$$

$$q = \frac{r_s}{r_p} \quad (1-3-3)$$

ここで μ は溶媒の粘度、 v_s および v_w はそれぞれ溶質と溶媒の速度である。 $g(q)$ および $f(q)$ はそれぞれ対流および拡散流の壁補正因子である。 $g(q) = f(q) = 1$ では、Stokes の法則に一致する。これまでにさまざまな関数型が求められている。また、Renkin ら[21]や Verniory ら[22]は立体障害因子と壁補正因子を含む溶質透過流束式を提案している。Nakao ら[23]は、グリセリンやグルコースなどの低分子溶質を用いて酢酸セルロース膜の阻止特性を測定した。Pore flow model による理論値と実験結果との比較から r_p および $A_k/\Delta x$ を評価した。ここで A_k は膜の開孔比である。 $A_k/\Delta x$ は溶質によって異なる値であったことから、壁補正因子を除いた立体障害細孔モデルを提案している。本研究において J_v はかなり高いため、 $R_{obs} \cong R \cong \sigma$ と仮定することができる。このことから次式を用いて粒子の阻止特性を評価していく。

$$\sigma = 1 - S_F \left\{ 1 + \left(\frac{16}{9} \right) q^2 \right\} \quad (1-3-4)$$

$$S_F = (1 - q)^2 (1 + 2q - q^2) \quad (1-3-5)$$

ここでの σ は溶質反射係数つまりは粒子の阻止率に置き換えられる。また S_F は細孔内の対流移動に対する立体障害因子である。以上のことから溶質-溶媒間の相互作用を無視した場合の性能評価が行われてきた。しかし実際の粒子透過を評価するためには、粒子-溶媒間および粒子-膜間の相互作用を無視することはできない。Akamatsu ら[24]は、細孔径よりもはるかに小さなシリカおよび PMMA 粒子を用いたデッドエンドろ過方式での実験を行っている。この実験においてさまざまな KCl 濃度におけるシリカ

粒子の阻止率を測定した。KCl 濃度に応じシリカ粒子のゼータ電位が変化し、阻止率も変化した。Elzo ら[25]は、異なる pH においてシリカ粒子のクロスフローろ過実験を行っている。異なる pH によって粒子のゼータ電位が変化し、このときの定常流束も変化した。この実験は、細孔径よりも大きな粒子を用いたろ過実験であるが、膜面近傍における粒子間相互作用が性能評価に大きな影響を与えることがわかる。また、市村[26]は、デッドエンドろ過方式におけるさまざまな細孔径のポリカーボネート膜とさまざまな粒径のポリスチレン粒子とポリメチルメタクリレート(PMMA)粒子を用いた粒子透過実験を行った。さまざまな粒径と細孔径の比と初期の見かけの阻止率の関係を Fig. 1-3_4 に示す。PMMA 粒子の阻止性能は、上記の Pore flow model と一致したが、ポリスチレン粒子は Pore flow model よりも低い阻止性能を示し、細孔径と同程度の粒径の粒子も透過することができた。さまざまな KCl 濃度におけるポリスチレン粒子と PMMA 粒子のゼータ電位を Fig. 1-3_5 に示す。ポリスチレン粒子は PMMA 粒子よりも絶対値でゼータ電位が高い粒子であった。また、クロスフローろ過方式を用いたさまざまな KCl 濃度におけるポリスチレン粒子の透過実験を行った。KCl 濃度が 3 mM の場合、連続して低い阻止率となったことから粒子の透過性が向上することが明らかとなった。これらの研究成果をもとに山本[27]は、CFD を用いた数値流体力学計算から粒子の透過機構の解明を試み、さまざまな粒径と細孔径の比における透過流束と阻止率の関係をまとめた。透過流束が $10^{-4} - 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の範囲において阻止率の透過流束依存性は見られなかった。また、粒子-粒子間および膜-粒子間相互作用を考慮しないモデルにおいて、さまざまな粒径と細孔径の比と阻止率の関係の計算値と市村の PMMA 粒子の実験値が一致することを示した。田中[28]は、山本の提案したモデルに粒子-粒子間および膜-粒子間相互作用の影響を考慮したモデルを提案した。さまざまな電解質濃度における粒径と細孔径の比と阻止率の関係を Fig. 1-3_6 に示す。電解質濃度によって阻止率が変化することから粒子の阻止性能は、静電的相互作用と流体力学的相互作用におけるそれぞれの力のバランスに影響されることを明らかにした。また、静電的相互作用を考慮したモデルにおいて、さまざまな粒径と細孔径の比と阻止率の関係の計算値と市村のポリスチレン粒子の実験値が一致することを示した。さらにさまざまな粒子および膜の表面電位における粒子径と細孔径の比と阻止率の関係を検討した。この検討から電解質濃度が 10 mM において粒子径と細孔径の比と阻止率の関係は、粒子の表面電位が -70 mV、膜の表面電位が -10 mV の場合に市村の PMMA 粒子の実験値と一致し、粒子の表面電位が -50 mV、膜の表面電位が -30 mV の場合に市村のポリスチレン粒子の実験値と一致することが明らかとなった。これらのことから粒子の透過性は、粒子-粒子間および膜-粒子間相互作用の影響を大きく受けていることが明らかである。これまでの検討は、細孔径が均一なポリカーボネート膜を用いた実験および直円筒孔をモデル化した数値流体力学計算によるものである。細孔径分布の広い膜を用いた検討は行われていない。さまざまな材料による膜の SEM 画像を Fig.1-3_7 に示す[2]。膜による粒子分級法の開発に向けて、粒子分級に適した膜の選定が必要と考えられる。

川原[29]は、これまでの研究をもとに膜を用いた粒子分級を試みた。ポリカーボネート膜を用いて粒度分布をもった粒子を分級した。供給液粒度分布と透過液粒度分布

を Fig. 1-3_8 に示す．細孔径によって粒子分級が可能であることを示した．しかし，粒子分級を可能としたのは実験開始 10 分程度のみであった．これは，細孔径よりも大きな粒子が膜面に堆積し，細孔閉塞を起こしたためであった．この検討から膜を用いた粒子分級法の開発には，細孔径よりも大きな粒子を膜面へ堆積させない操作条件の確立が第一の課題であることが明らかとなった．兼子[30]は，逆洗を含む膜を用いた粒子分級法のプロセスを提案している．膜を用いた粒子分級では，粒子分級プロセスにおいて細孔径よりも小さな粒子を連続的に回収し続けるためのダイアフィルトレーション操作が必要となる．ダイアフィルトレーションは，膜ろ過プロセスにおける非透過成分の精製に用いられる手法である．多分散粒子の粒子分級において，供給液側および透過液側の粒度分布の経時変化は，Pore flow model とダイアフィルトレーションの設計方程式から予測可能であることを示した．しかし，川原が問題提起した細孔径よりも大きな粒子の膜面堆積防止を根本的に解決したとは言えず，逆洗による膜への負担が大きいために短時間での検討であった．酒井[31]は，クロスフロー精密ろ過における粒子のリフト速度を考慮し，低い透過流束における粒子の膜面堆積防止を試みた．クロスフローによって粒子には揚力が発生している．この揚力は，Cox ら[32]によって次式で表された．

$$V_L = \frac{f \rho a^3 \dot{\gamma}^2}{16 \mu} \quad (1-3-6)$$

ここで， f は流路形状係数， ρ は流体密度， a は粒子半径， $\dot{\gamma}$ はせん断速度， μ は流体粘度である．低い透過流束では，粒子の膜面堆積が抑制され透過流束が減少しない条件があることを明らかにした．しかし，この検討では円管のセラミック膜を用いたために，膜面の観察はなされておらず，粒子が全く堆積していないかは不明である．また酒井は，逆洗による透過流束の回復を可能とするためにセラミック膜が膜を用いた粒子分級に適した膜として研究しているが，セラミック膜はポリマー膜に比べ膜厚が厚く，細孔内での閉塞が起こりやすい膜である．ポリマー膜における粒子の膜面堆積防止を実現することが膜を用いた粒子分級に必要と考えられる．これまで連続的に細孔径よりも大きな粒子の膜面堆積防止を実現し，細孔径よりも小さな粒子の細孔目詰まりを防止したことによって膜の細孔径によって粒子分級を実現した報告はなされていない．

1-4 結言

これまでの検討から，膜を用いた粒子分級法の開発には細孔径よりも大きな粒子と細孔径よりも小さな粒子に分けて課題を解決する必要があることが明らかとなった．細孔径よりも大きな粒子の膜面堆積防止は，クロスフローによる粒子の揚力を利用することによって逆洗を利用せず，膜面堆積抑制が可能であることが明らかとなってきた．しかし，膜を用いた粒子分級に適したポリマー膜における粒子の膜面堆積防止は確認されていない．また，細孔径よりも小さな粒子の細孔目詰まり防止は，粒子お

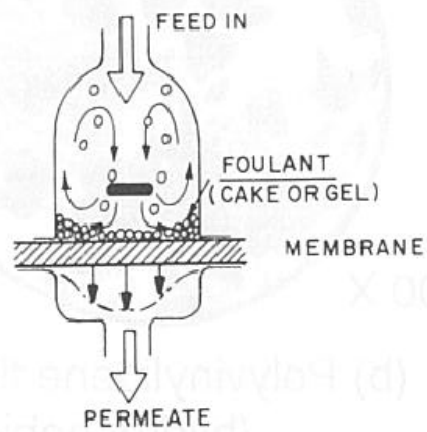
よび膜の表面電位を制御することによって透過性が向上することが明らかとなってきた．しかし，細孔径分布をもつポリマー膜での検討例はなく，透過性が向上した粒子も限定的であった．本研究では，これらの課題を解決するとともに多分散粒子の膜を用いた粒子分級法の確立を目指す．

参考文献

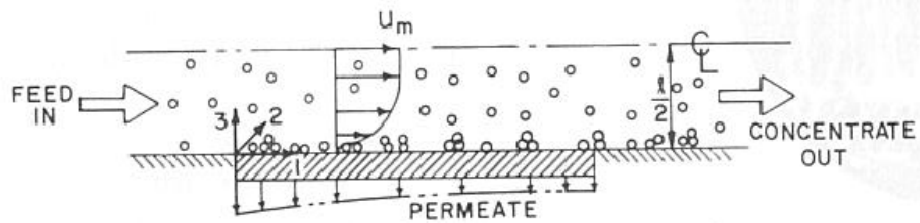
- [1] 粉体工学会,液相中の粒子分散・凝集と分離操作,日刊工業新聞社,第5章 (2010).
- [2] G. Belfort, R.H. Davis, A. L. Zydney, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Memb. Sci.* 96 (1994) 1 - 58.
- [3] 化学工学会, 最近の化学工学 41 膜分離工学-その現状と工業的応用-, 化学工業社 (1989).
- [4] 大野正晴, 精密濾過法の輸送減少に関する研究, 東京大学卒業論文 (1990).
- [5] 野村誠治, クロスフロー精密濾過の濾過機構に関する研究, 東京大学修士論文 (1989).
- [6] K. Akamatsu, Y. Yoshida, T. Suzuki, Y. Sakai, H. Nagamoto, S. Nakao, Development of a membrane-carbon cloth assembly for submerged membrane bioreactors to apply an intermittent electric field for fouling suppression, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 202-207.
- [7] H. Peng, A. Y. Tremblay, D. E. Veinot, The use of backflushed coalescing microfiltration as a pretreatment for the ultrafiltration of bilge water, *Desalination* 181 (2005) 109-120.
- [8] P. Mikulášek, R. J. Wakeman, J. Q. Marchant, Crossflow microfiltration of shear-thinning aqueous titanium dioxide dispersions, *Chem. Eng. J.* 69 (1998) 53-61.
- [9] Z. Wang, J.-s. Chu, W.-j. Wu, J.-m. Yao, Study of unsteady-state flux prediction in cross-flow microfiltration, *Desalination* 238 (2009) 290-301.
- [10] Y. Zhao, Y. Zhang, W. Xing, N. Xu, Treatment of titanium white waste acid using ceramic microfiltration membrane, *Chem. Eng. J.* 111 (2005) 31-38.
- [11] Y. Zhao, J. Zhong, H. Li, N. Xu, J. Shi, Fouling and regeneration of ceramic microfiltration membranes in processing acid wastewater containing fine TiO₂ particles, *J. Memb. Sci.* 208 (2002) 331-341.
- [12] D. Elzo, I. Huisman, E. Middelink, V. Gekas, Charge effects on inorganic membrane performance in a cross-flow microfiltration process, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 138 (1998) 145-159.

- [13] H. Connell, J. Zhu, A. Bassi, Effect of particle shape on crossflow filtration flux, *J. Memb. Sci.*, 153 (1999) 121-139.
- [14] V. Ramachandran, H.S. Fogler, Plugging by hydrodynamic bridging during flow of stable colloidal particles within cylindrical pores, *J. Fluid Mech.*, 385 (1999) 129-156.
- [15] M. Wessling, Two-dimensional stochastic modeling of membrane fouling, *Sep. Purif. Technol.*, 24 (2001) 375-387.
- [16] B. Dersoir, M. R. de S. Vincent, M. Abkarian, H. Tabuteau, Clogging of a single pore by colloidal particles, *Microfluid Nanofluid*, 15 (2015) 953-961.
- [17] J. D. Ferry, Statistical Evaluation of Sieve Constants in Ultrafiltration, *J. Gen. Physiol.* 20 (1936) 95-104.
- [18] J. R. Pappenheimer, E. M. Renkin, L. M. Borrero, Filtration, diffusion and molecular sieving through peripheral capillary membranes; a contribution to the pore theory of capillary permeability, *Am. J. Physiol.* 167 (1951) 13-46.
- [19] E. M. Renkin, Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes, *J. Gen. Physiol.* 38 (1954) 225-243.
- [20] A. Verniory, R. Du Bois, P. Decoodt, J. P. Gasee, P. P. Lambert, Measurement of the permeability of biological membranes. Application to the glomerular wall, *J. Gen. Physiol.* 62 (1973) 489-507.
- [21] E. M. Renkin, Filtration, Diffusion and Molecular Sieving through Porous Cellulose Membranes, *J. Gen. Physiol.*, 38 (1954) 225-243.
- [22] A. Verniory, R. D. Bois, P. Decoodt, J. P. Gasee, P. P. Lambert, Measurement of the Permeability of Biological Membranes, *J. Gen. Physiol.*, 62 (1973) 489-507.
- [23] S. Nakao, Review. Determination of Pore Size and Pore Size Distribution 3. Filtration Membranes, *J. Memb. Sci.*, 96 (1994) 131-165.
- [24] K. Akamatsu, F. Han, Y. Kaneko, S.-I. Nakao, Permeation properties of PMMA and silica particles through MF membranes in dead-end mode, *J. Chem. Eng. Jpn.* 44 (2011) 957-962.

- [25] D. Elzo, I. Huisman, E. Middelink, V. Gekas, Charge effects on inorganic membrane performance in a cross-flow microfiltration process, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 138 (1998) 145-159.
- [26] 市村重俊, 細孔モデルに基づいた多孔膜の構造および性能評価に関する研究, 東京大学学位論文 (2001).
- [27] 山本淳, 膜近傍の流れ場における粒子挙動の解明, 東京大学修士論文 (2001).
- [28] 田中伸幸, 数値流体力学を用いた粒子精密濾過挙動の解明, 東京大学修士論文 (2002).
- [29] 川原義隆, 数値流体力学計算を利用した精密濾過膜微粒子分級のモデル化, 東京大学修士論文 (2006).
- [30] 兼子大作, 膜を用いた粒子分級法の開発, 東京大学卒業論文(2007).
- [31] 酒井裕人, 粒子の膜分級ろ過法に関する研究, 東京大学卒業論文(2009).
- [32] R.G. Cox, H. Brenner, The lateral migration of solid particles in Poiseuille flow — I theory, *Chem. Eng. Sci.*, 23 (1968) 147-173.



a. Impact or Dead Ended Filtration



b. Cross-Flow Filtration

Fig. 1-3_1 デッドエンドろ過方式とクロスフローろ過方式の概要[2]

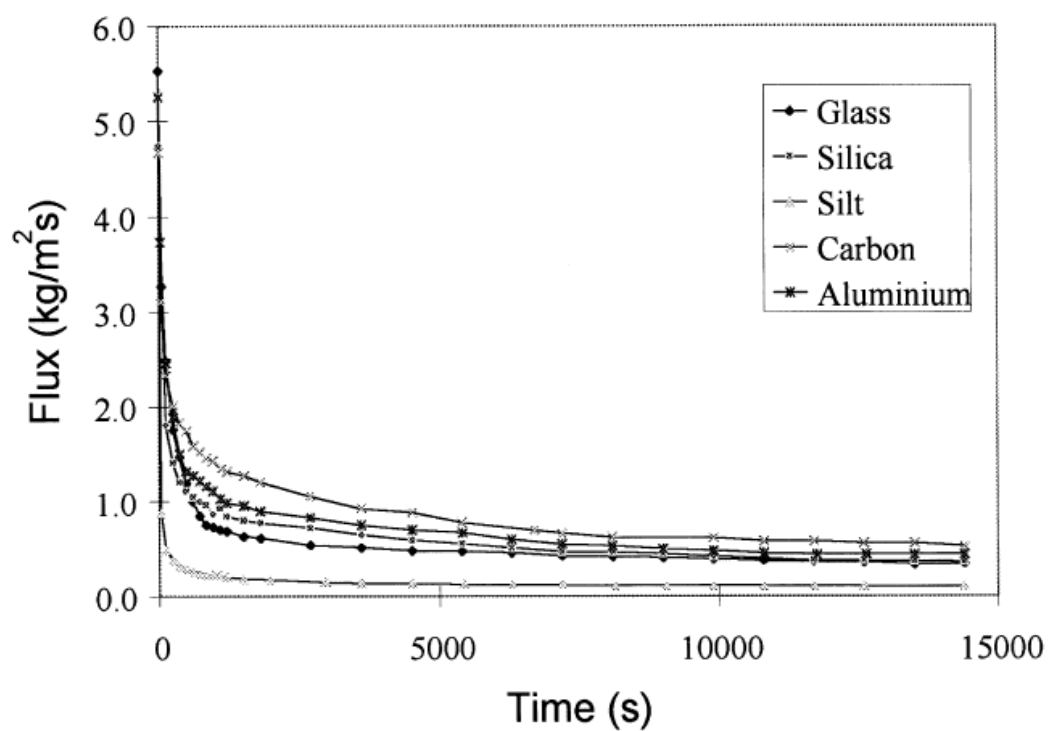


Fig. 5. Flux at base conditions for each particle on a 0.65 μm cellulose ester membrane ($P=70$ kPa, $V=0.90$ m/s, $C=0.01$ vol%).

Fig. 1-3_2 透過流束の経時変化[13]

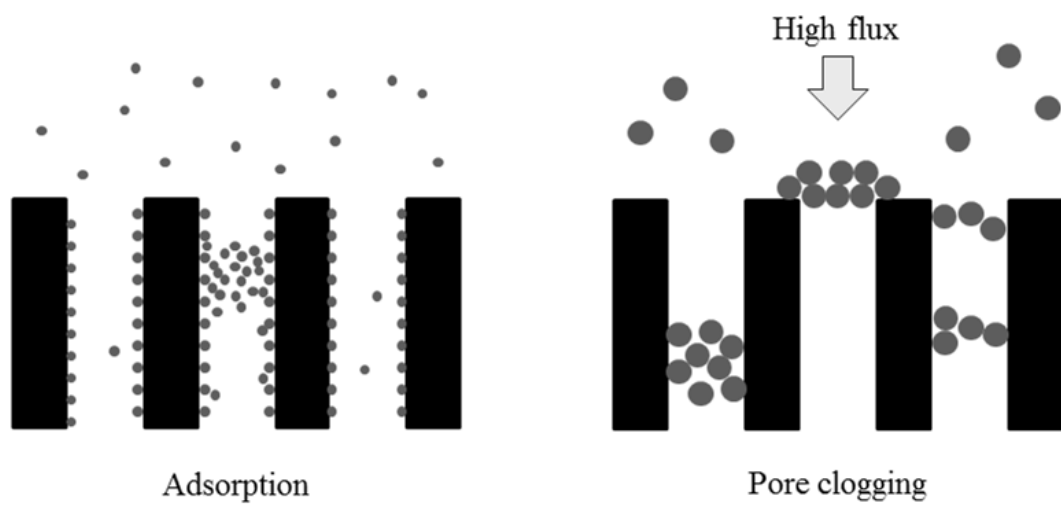


Fig. 1-3_3 細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まりの概念

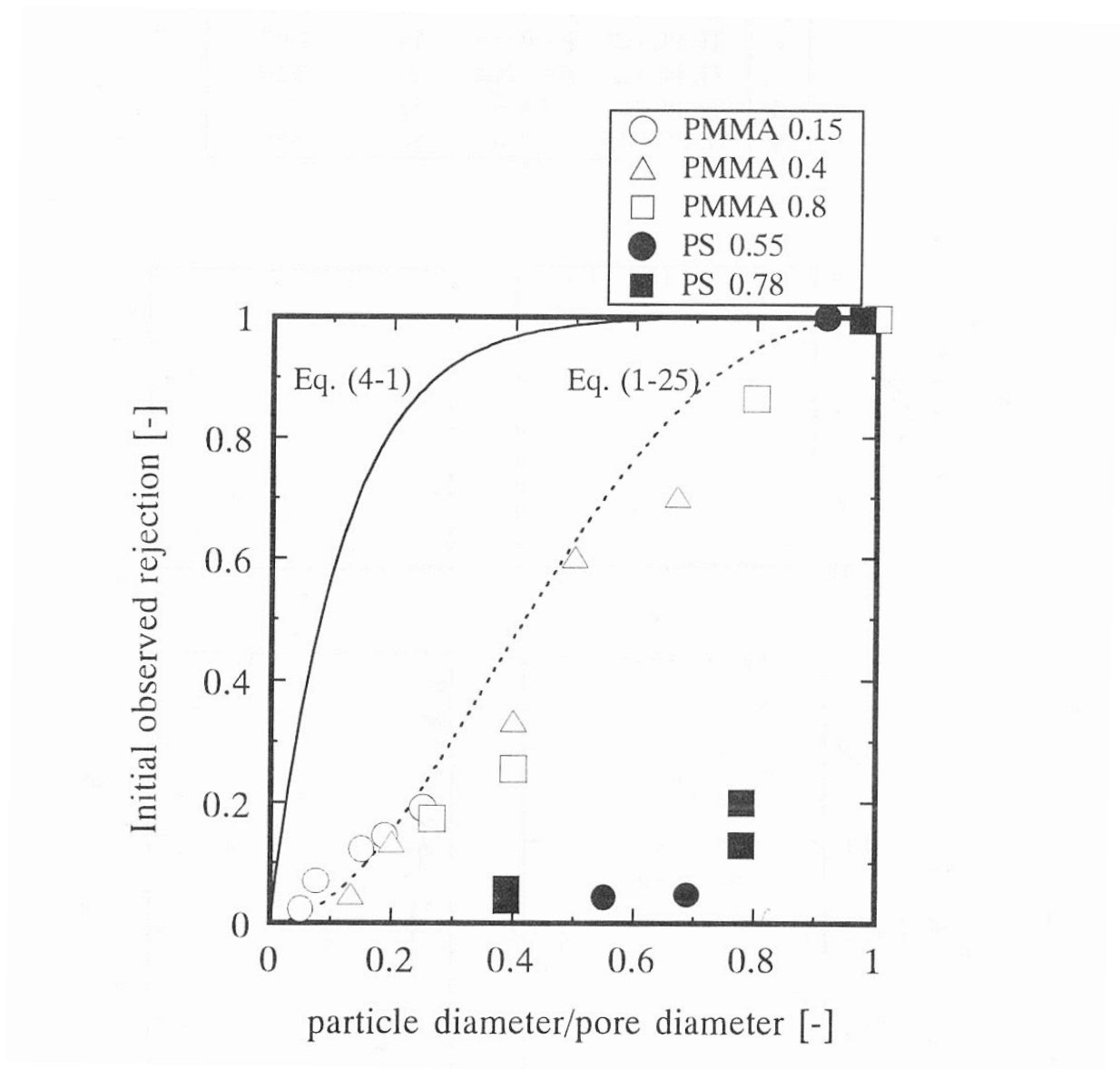


Fig. 1-3_4 さまざまな粒径と細孔径の比と初期の見かけの阻止率の関係[26]

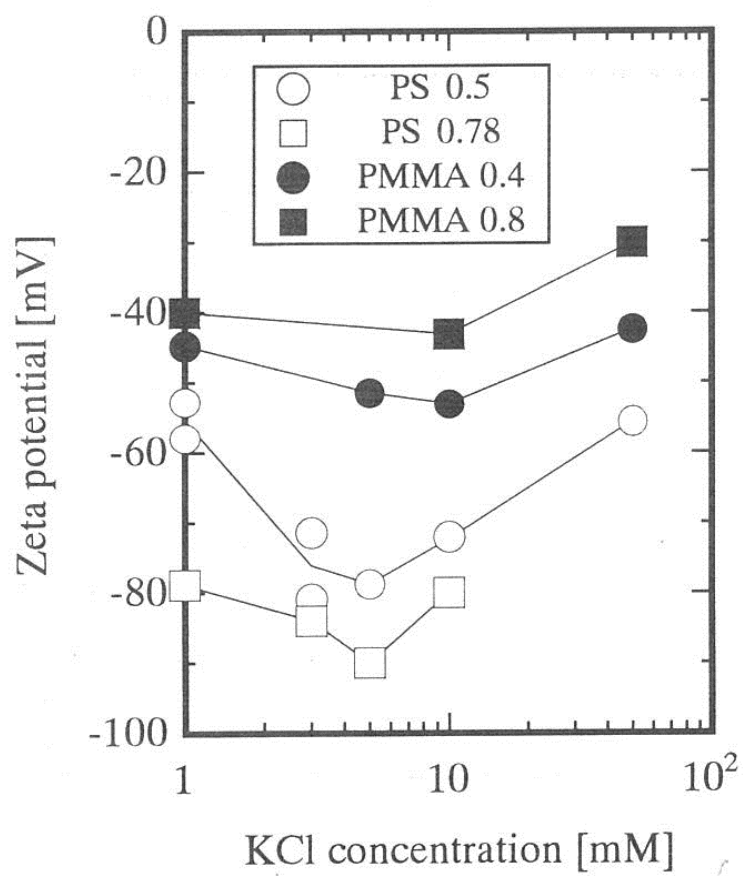


Fig. 1-3_5 さまざまな KCl 濃度におけるポリスチレン(PS)粒子とポリメチルメタクリレート(PMMA)粒子のゼータ電位[26]

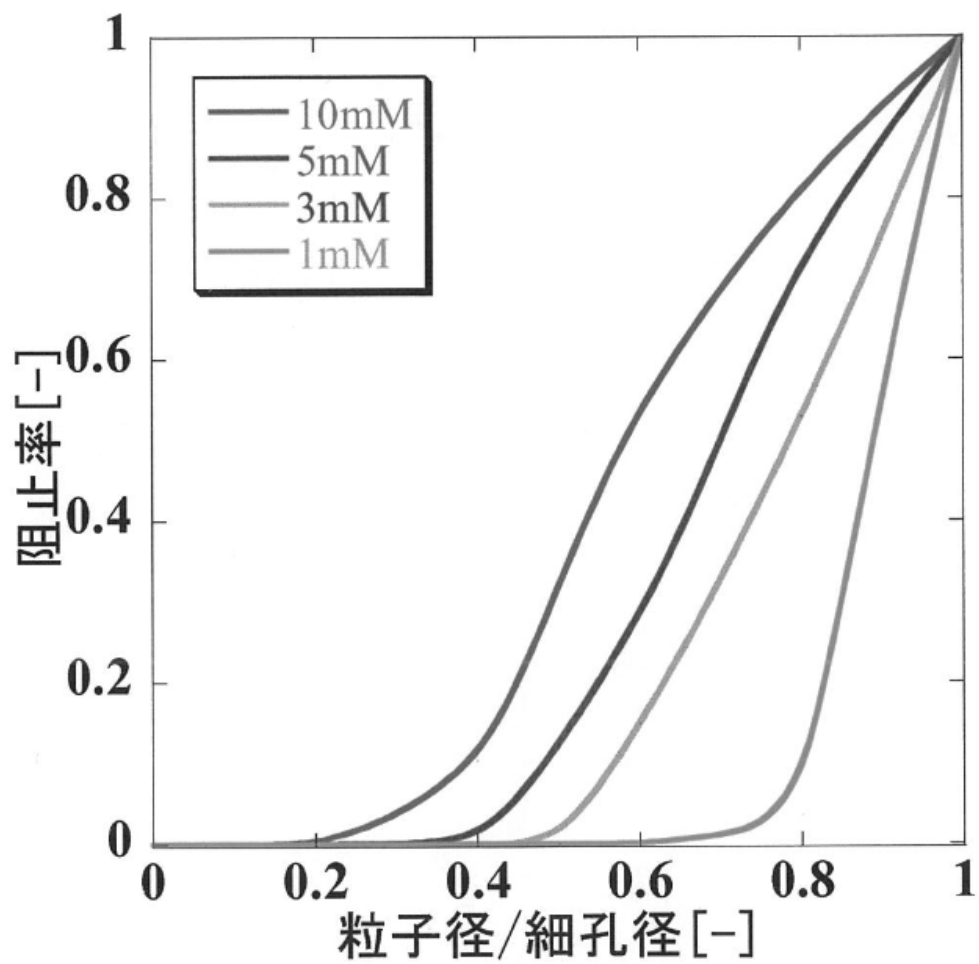


Fig. 1-3_6 さまざまな電解質濃度における粒径と細孔径の比と阻止率の関係[28]

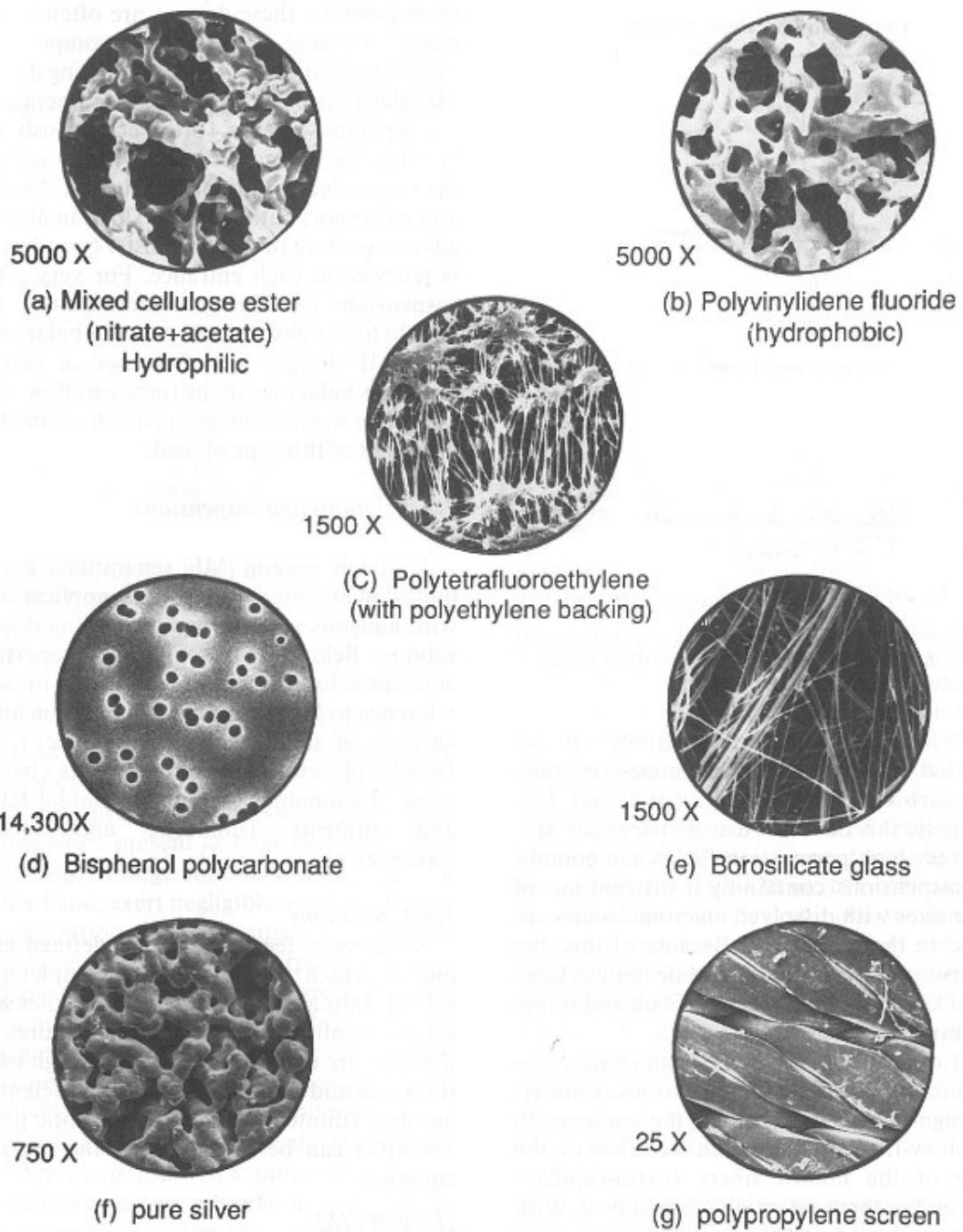


Fig. 1-3_7 さまざまな材料による膜の SEM 画像[2]

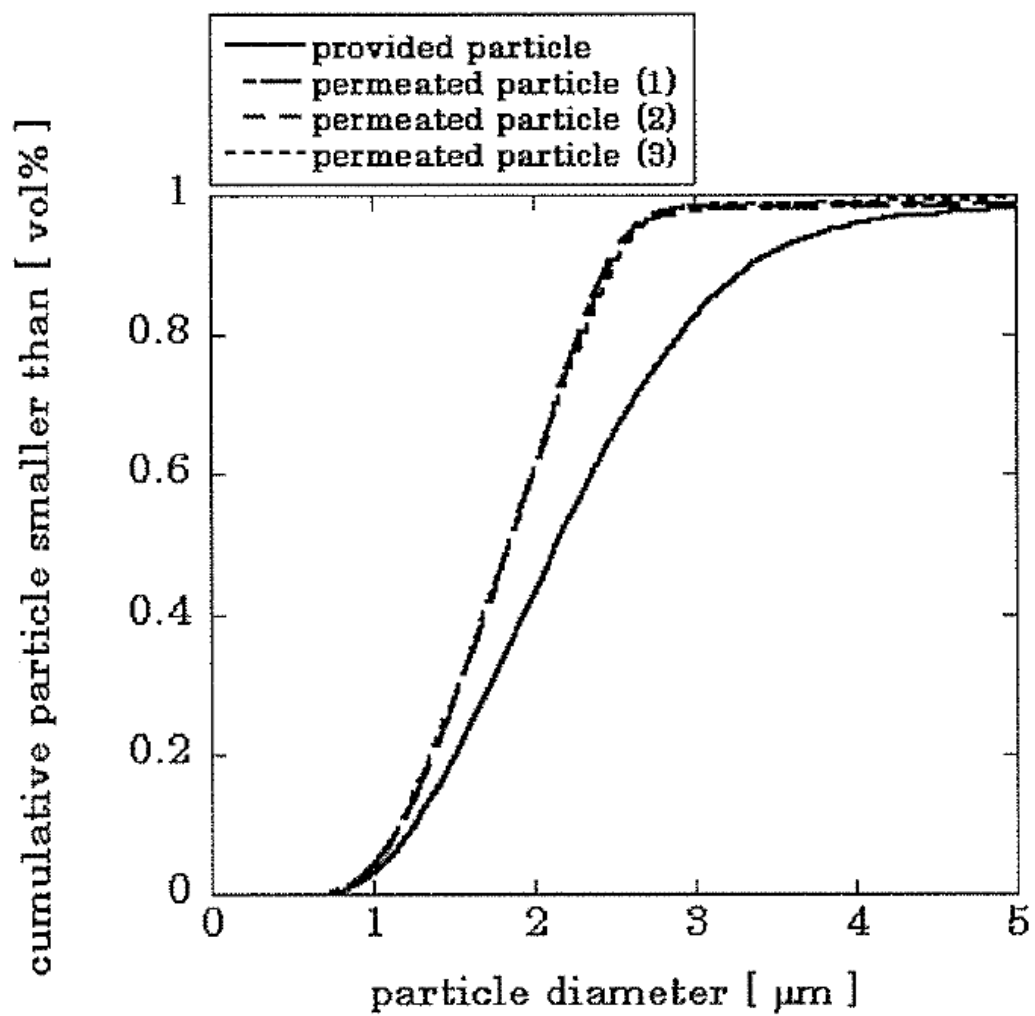


Fig. 1-3_8 供給液粒度分布と透過液粒度分布[29]

第2章

クロスフロー精密ろ過における大粒子の膜面堆積防止

2-1 緒言

これまでの研究において膜を用いた粒子分級は、分級開始直後に粒子が膜面へ堆積することでケーキ層が形成され、粒子の透過ができない状態となることが問題となっていた。膜を用いた粒子分級の実現のためには、高いクロスフロー速度においても低い圧力で運転を可能とし、粒子の堆積が防止できる透過流束を求めることが最も重要である。膜ろ過プロセスにおける駆動力は圧力であり、加える圧力によって透過液量が決まる。純水透過における圧力と透過流束の関係は線形である。精密ろ過法では数十 kPa で操作され、 $10^{-4} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 程度が高流束とされる。本研究では、 $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 程度で検討を行い、このオーダーの透過流束を低流束とするが、透過流束 $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であっても $36 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ であり、処理量としては決して低くはない。

膜ろ過プロセスでは、粒子や高分子の堆積、吸着を防止する研究が盛んに行われている。本研究で扱う粒子などの大きな物質の堆積を抑制するには、高分子の吸着のような現象と異なるために、膜の表面改質などではなく物理的な外力を利用した粒子の膜面堆積抑制手法が検討されている。水処理プロセスにおける古典的な粒子の膜面堆積抑制手法として、曝気洗浄技術がある[1]。曝気洗浄は、膜面に対して気泡をあてることによる洗浄技術である。しかし、曝気洗浄はエネルギー消費が非常に高く、膜の消耗にもつながる。曝気洗浄技術に代わる新しい洗浄技術として、膜へ電場を印加することによる電場洗浄技術が開発されている[2 - 4]。Wakeman[4]らは、電場強度が増加するにつれて、洗浄効果が得られることを報告している。しかしながら、高いファウリング抑制効果を得るためには、電場印加による余計なエネルギー消費が必要となる。Chai[5]らは、超音波洗浄技術を提案している。ペプトン溶液のろ過によってファウリングした膜へ 45kHz の超音波洗浄を行った。超音波洗浄による洗浄効果が確認され、操作温度を上げることで洗浄効果が増加した。しかしながら、超音波を用いる手法では、スケールアップが不可能と考えられる。

粒子の膜面堆積防止のためには、高流量かつ低流束操作が必要と考えられる。このような条件では、粒子に作用する Lift force が大きくなる。一様せん断場における粒子には、主流方向へ移動する力が働く。また透過流束による膜面方向へ移動する力も働いていると考えられる。これまでに多くの研究者がろ過性能の向上を目的として、さまざまな膜や運転条件で性能評価を行ってきた。多くの研究では、高いクロスフロー速度によって生じる圧力損失により初期流束が高くなっている。高いクロスフロー速度に対して高い初期流束では、粒子が膜面方向へ移動する力は大きいために粒子が堆積しやすい状況に変わりない。つまりは、高い透過流束において粒子の膜面堆積を防止するためにはより高いクロスフロー速度が必要となる。このため、粒子の膜面堆積防止のためには、高いクロスフロー速度においても低い圧力損失となるような膜ハウジングが必要となる。本章では、独自に開発した膜ハウジングを用いることで高流量

低流束操作を実現し、この条件の下でクロスフローによる Lift force を利用した大粒子の膜面堆積防止が可能であることを示す。

2-2 実験

2-2-1 膜ハウジング

本実験では、Fig. 2-2-1_1 に示す膜ハウジングを用いてろ過実験を行った。使用した膜ハウジングは、流入口をアールに加工し、流路を緩やかに拡大および縮小することで圧力損失を抑え、膜面に対して均一な流れとなるようにした。チャンネル高さ 0.01 m, 全長 0.547 m, 有効膜面積 0.005 m² の膜ハウジングである。また、透過液部分は直円筒の穴を等間隔にとり、透過液の透過抵抗を抑え、スムーズに透過液が採取できる。実験では、ふたを取り付け密閉状態で使用した。

2-2-2 供給液流量と粒子堆積防止の関係

実験装置図を Fig. 2-2-2_1 に示す。膜は、公称孔径 0.3 μm のセルロース混合エステル膜(アドバンテック東洋社製)を用いた。粒子は、シリカ粒子(日本触媒社製)およびポリメチルメタクリレート(PMMA)粒子(綜研化学社製)を用いた。粒子の公称粒径は、0.6 および 1.5 μm である。レーザー回折粒度分布測定装置(LA-950V2, 堀場製)を用いて測定した平均粒径と変動係数(Coefficient of variation : CV)を Table 2-2-2_1 に示す。CV は次式で表される。

$$CV = \frac{\sigma}{d_{ave}} \quad (2-2-2-1)$$

ここで、 σ は標準偏差、 d_{ave} は平均粒径である。単分散粒子の CV は、10 %以下である。粒子が膜を透過しないことは、透過液の粒子濃度を濁度計(2100N, HACH 社製)で確認した。供給液粒子濃度は 100 ppm となるように純水(AutopureWEX3, MILLIPORE 社製)で調製し、全循環流通式とした。全循環流通式によって、供給液粒子濃度が変化しないため、一定条件における処理性能評価が可能となる。流路高さは 10 mm とした。供給液流量は 10, 15, 20, 25 および 30 L min⁻¹ とした。このときのクロスフロー速度は、0.7, 1.0, 1.3, 1.7 および 2.0 m s⁻¹ である。圧力は初期流束が 4×10⁻⁵ m³ m⁻² s⁻¹ となるようにデジタルマノメータ(FUSO-8205, FUSO 社製)を用いて 0.06 kPa に設定した。液温は 298 K とした。それぞれの条件における流束の経時変化測定を行った。膜の観察には、走査型電子顕微鏡 FE-SEM(JSM-6701, JEOL 社製)を用いた。

Table 2-2-2_1 使用した粒子の平均径および変動係数

	Silica 1.5	Silica 0.6	PMMA 1.5	PMMA 0.6
Average diameter [μm]	1.18	0.50	2.21	0.52
CV [%]	7.43	6.71	6.83	9.89

2-2-3 初期流束と粒子堆積防止の関係

2-2-2 と同様に初期流束の異なる条件での流束の経時変化測定を行った。粒子は、0.6 μm のシリカ粒子(日本触媒社製)を用いた。供給液粒子濃度は 100 ppm となるように純水(AutopureWEX3, MILLIPORE 社製)で調製し、公称孔径 0.3 μm のセルロース混合エステル膜(アドバンテック東洋社製)でろ過した。供給液流量は、20 L min^{-1} とした。初期流束が 4×10^{-5} , 3×10^{-5} および $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となるように圧力をそれぞれ 0.06, 0.04, 0.03 kPa に調整し、液温は 298 K とした。

2-3 実験結果および考察

2-3-1 供給液流量と粒子堆積防止の関係

クロスフロー精密ろ過実験におけるシリカ粒子(1.5 μm)および PMMA(1.5 μm)粒子を用いた場合の透過流束の経時変化を Fig. 2-3-1_1 および Fig. 2-3-1_2 に示す。粒径 1.5 μm のシリカ粒子を用いたろ過実験において、供給液流量 10 L min^{-1} では、ろ過実験 3 時間経過後の透過流束が初期透過流束の $4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ から $2.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ まで減少した。この透過流束の減少は、供給液流量を大きくするにつれて抑制され、供給液流量 30 L min^{-1} では、ろ過実験 3 時間経過後の透過流束が初期透過流束の $4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ から $3.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった。シリカ粒子において、供給液流量 25 L min^{-1} 以上では、透過流束の減少はわずかであった。PMMA 粒子を用いたろ過実験においても、シリカ粒子を用いた場合と同様の傾向が見られた。供給液流量 10 L min^{-1} では、ろ過実験 3 時間経過後の透過流束が初期透過流束の $4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ から $3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ まで減少した。供給液流量を大きくするにつれて、この透過流束の減少が抑制され、供給液流量 30 L min^{-1} では、ろ過実験 3 時間経過後の透過流束が初期透過流束の $4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ から $3.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ までの減少となった。PMMA 粒子において、供給液流量 30 L min^{-1} でのみ、透過流束はほとんど減少しなかった。どちらの粒子においても供給液流量が増加するとともに経時的な透過流束の減少が抑制された。

シリカ粒子(1.5 μm)を用いたろ過実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 2-3-1_3 から Fig. 2-3-1_7 に、PMMA 粒子(1.5 μm)を用いたろ過実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 2-3-1_8 から Fig. 2-3-1_12 に示す。どちらの粒子においても供給液流量が大きくなるにつれて、膜面への粒子堆積量が減少した。また、どちらの粒子においても供給液流量 30 L min^{-1} では、まったく粒子が堆積していなかった。高い供給液流量によって、膜面への粒子堆積が防止されることを確認した。

次に粒径の影響を検討した。クロスフロー精密ろ過実験におけるシリカ粒子(0.6 μm)および PMMA 粒子(0.6 μm)を用いた場合の透過流束の経時変化を Fig. 2-3-1_13 および Fig. 2-3-1_14 に示す。粒径 0.6 μm のシリカ粒子を用いたろ過実験において、供給液流量 10 L min^{-1} では、ろ過実験 3 時間経過後の透過流束は $2.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。供給液流量 30 L min^{-1} では、ろ過実験 3 時間経過後の透過流束は $3.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。PMMA 粒子を用いたろ過実験において、供給液流量 10 L min^{-1} では、ろ過

実験 3 時間経過後の透過流束は $1.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。供給液流量 30 L min^{-1} では、ろ過実験 3 時間経過後の透過流束は $3.6 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。どちらの粒子においても粒径 $0.6 \mu\text{m}$ を用いたろ過実験 3 時間経過後における透過流束は、粒径 $1.5 \mu\text{m}$ を用いたろ過実験 3 時間経過後における透過流束よりも低かった。粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の粒子は、粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の粒子よりも膜面へ堆積しやすいことが確認された。どちらの粒子においても供給液流量が増加するとともに、経時的な透過流束の減少は抑制された。これはクロスフロー速度による流体力学的 Lift force が、粒径によって変化するためと考えられる。等しいクロスフロー速度および初期流束の条件では、より高い流体力学的 Lift force が得られる粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の粒子の方が粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の粒子よりも膜面へ堆積しにくい。粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の粒子の膜面堆積を防止するためには、より高いクロスフロー速度を設定する必要がある。

シリカ粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いたろ過実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 2-3-1_15 から Fig. 2-3-1_19 に、PMMA 粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いたろ過実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 2-3-1_20 から Fig. 2-3-1_24 に示す。どちらの粒子においても供給液流量 30 L min^{-1} では、まったく粒子が堆積していなかった。供給液流れが膜面への粒子堆積を抑制した。

2-3-2 初期流束と粒子堆積防止の関係

供給液流量 20 L min^{-1} における初期透過流束 4.0×10^{-5} , 3.0×10^{-5} , $2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ でのシリカ粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた透過流束の経時変化を Fig. 2-3-2_1 に示す。初期透過流束 $4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の条件での結果は、Fig. 2-3-1_13 で報告したものを掲載した。初期透過流束は圧力を調整することで変更した。供給液流量が等しい場合、粒子が受ける Lift force も等しくなる。初期透過流束 $4.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ におけるろ過実験 3 時間経過後の透過流束は、 $2.9 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。また初期透過流束 $3.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ におけるろ過実験 3 時間経過後の透過流束は、 $2.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。これらに対して初期透過流束 $2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ におけるろ過実験 3 時間経過後の透過流束は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、透過流束が減少しなかった。低い初期透過流束では、供給液流量を高く設定しなくても粒子の膜面堆積を防止可能であった。流体力学的 Lift force は供給液流量を 20 L min^{-1} に設定しているため、一定と考えられる。しかしながら、高い初期流束においては粒子の堆積によるファウリングによって透過流束が減少する。これらの結果は、初期流束が高い条件つまりは高い圧力条件ではクロスフロー速度が高い条件であってもファウリングを抑制することができないことを表している。高い圧力条件では透過流束が高くなり、クロスフロー速度による流体力学的 Lift force も高くなければ、粒子の膜面堆積を防止することができない。より高いクロスフロー速度と低い圧力、すなわち低い透過流束によってクロスフロー精密ろ過における完全な粒子の膜面堆積防止が実現する。

2-4 結言

さまざまな供給液流量条件におけるクロスフローろ過実験を行った。透過流束の経時変化測定と実験後の膜面 SEM 観察から高流量低流束操作における粒子の膜面堆積防止が可能であることを明らかにした。また、粒子が堆積する供給液流量条件において、より低圧条件による低透過流束では、透過流束が経時的に低下しないことを明らかにした。これは高い透過流束においては、より多くの粒子が膜面に運ばれるが、低い透過流束においては、膜面に運ばれる粒子の数が抑制されるため流体力学的 Lift force によって粒子が膜面へ運ばれることを防止できるためである。より高いクロスフロー速度と低い透過流束によってクロスフロー精密ろ過における完全な粒子の膜面堆積防止が実現可能である。

参考文献

- [1] K. Akamatsu, M. Okuyama, K. Mitsumori, A. Yoshino, A. Nakao, S. Nakao, Effect of the composition of the copolymer of carboxybetaine and n-butylmethacrylate on low-fouling property of dynamically formed membrane, *Sep. Purif. Technol.* 118 (2013) 463-469.
- [2] K. Akamatsu, K. Mitsumori, F. Han, S. Nakao, Fouling-free membranes obtained by facile surface modification of commercially available membranes using the dynamic forming method, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 12281-12284.
- [3] E. Braak, M. Alliet, S. Schetrite, C. Albasi, Aeration and hydrodynamics in submerged membrane bioreactors, *J. Membr. Sci.* 379 (2011) 1-18.
- [4] G.C.C. Yang, C. Li, Electrofiltration of silica nanoparticle-containing wastewater using tubular ceramic membranes, *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 159-165.
- [5] K. Akamatsu, Y. Yoshida, T. Suzuki, Y. Sakai, H. Nagamoto, S. Nakao, Development of a membrane-carbon cloth assembly for submerged membrane bioreactors to apply an intermittent electric field for fouling suppression, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 202-207.

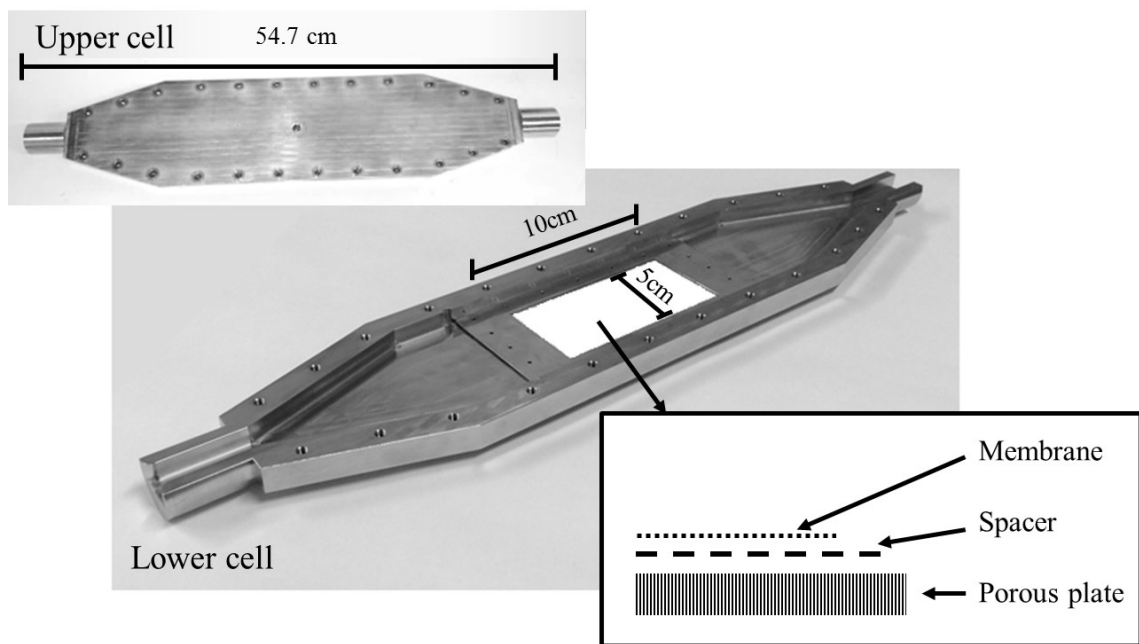


Fig. 2-2-1_1 膜ハウジングの写真

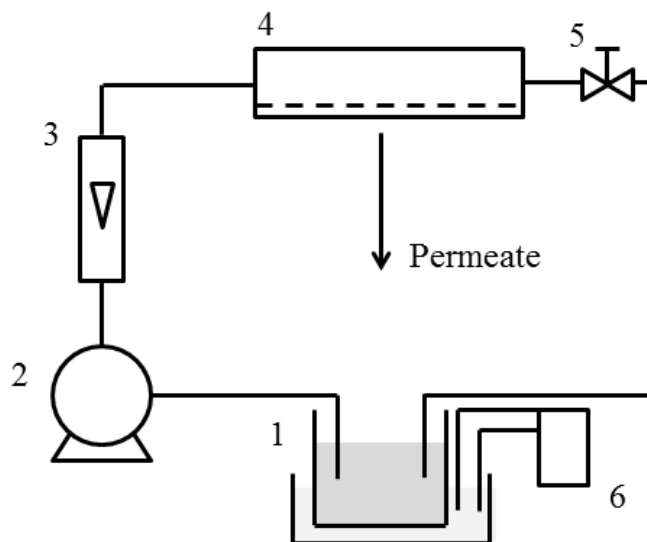


Fig. 2-2-2_1 実験装置図

1. 供給液タンク; 2. ポンプ; 3. 流量計; 4. 膜ハウジング; 5. バルブ; 6. 恒温槽.

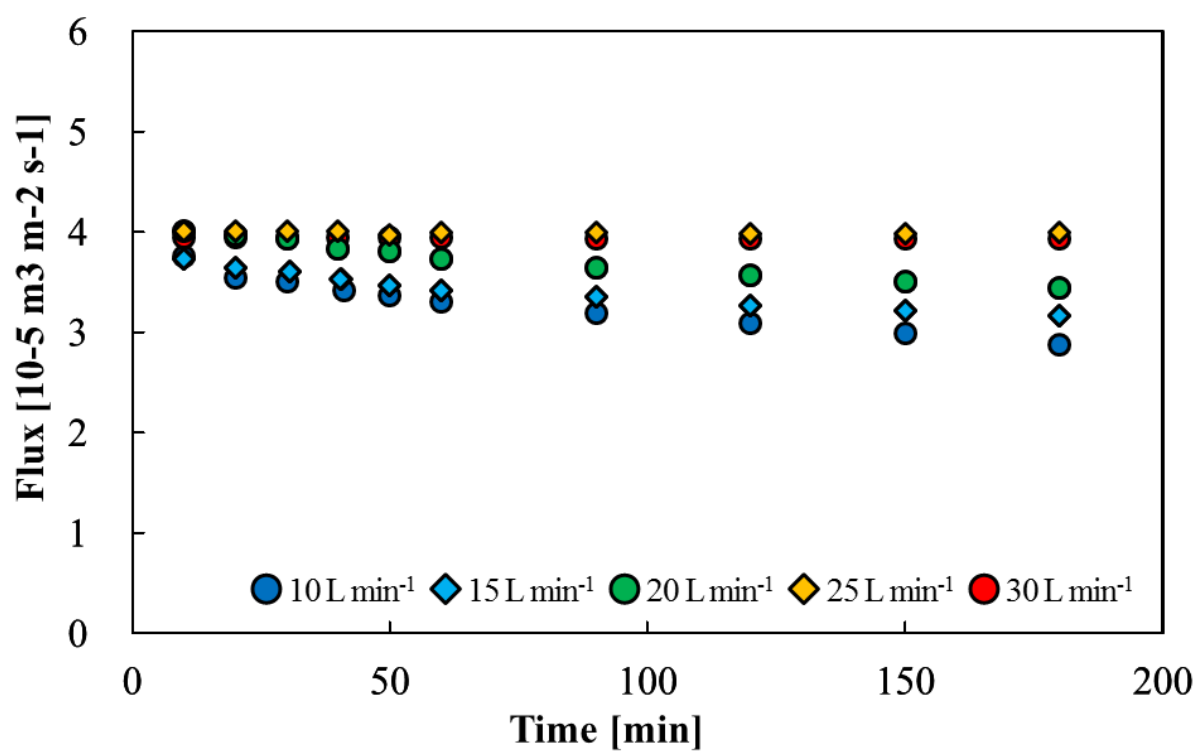


Fig. 2-3-1_1 シリカ粒子(1.5 μm)を用いた場合の透過流束の経時変化

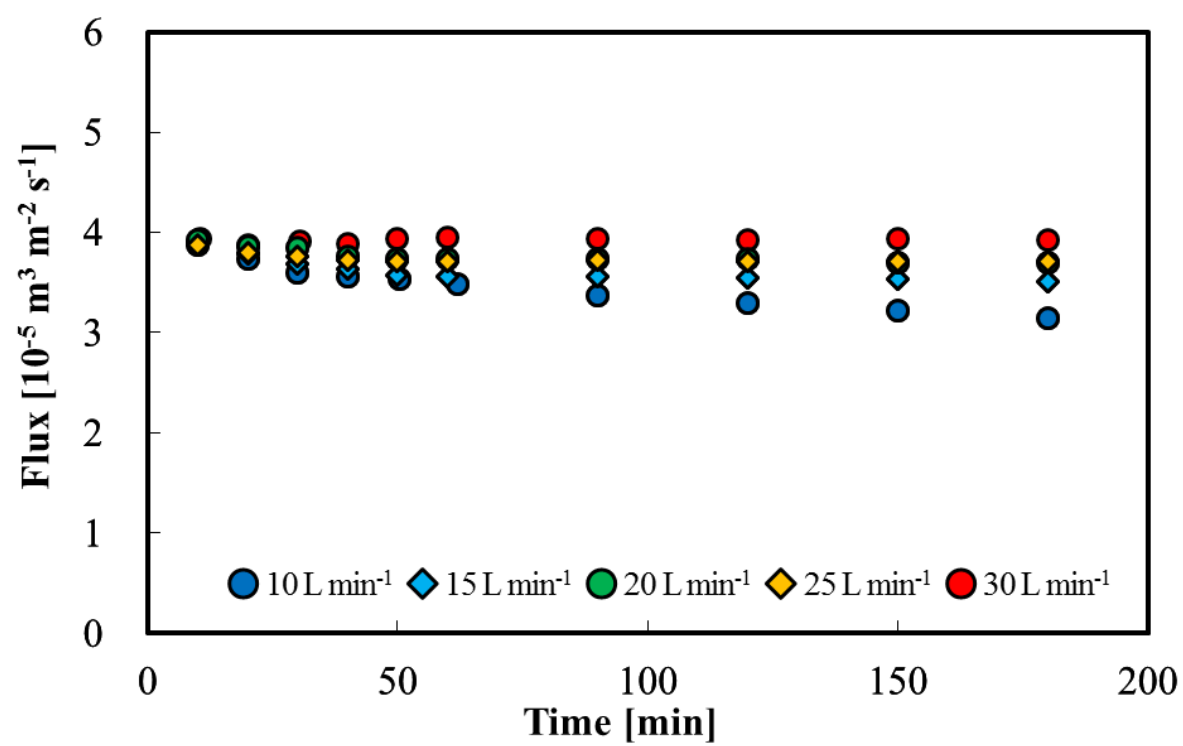


Fig. 2-3-1_2 PMMA 粒子(1.5 μm)を用いた場合の透過流束の経時変化

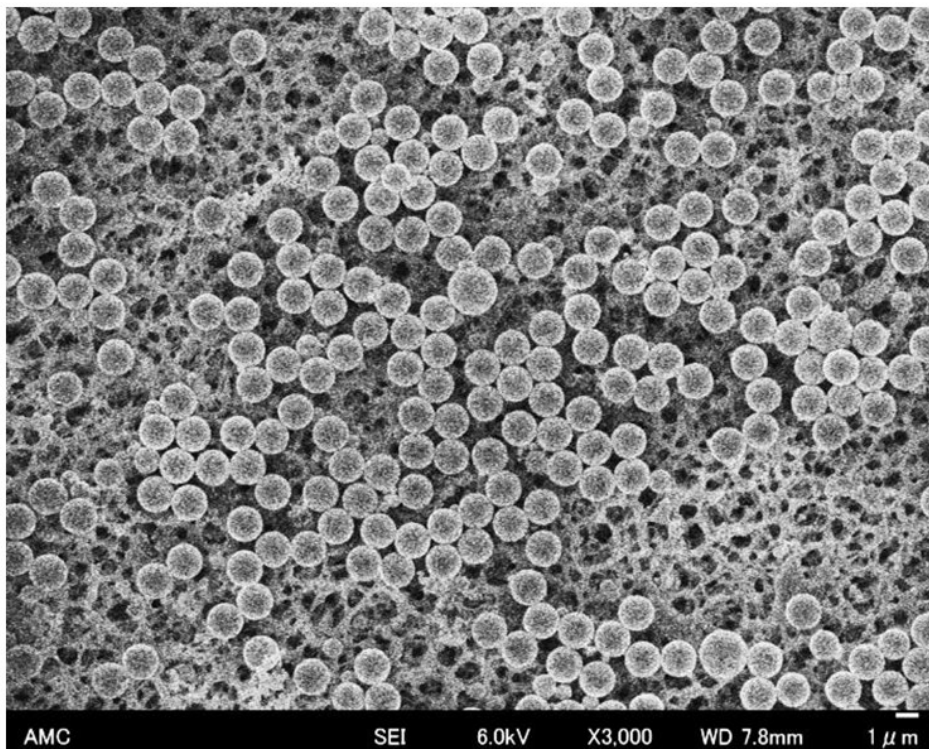


Fig. 2-3-1_3 供給液流量 10 L min^{-1} におけるシリカ粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

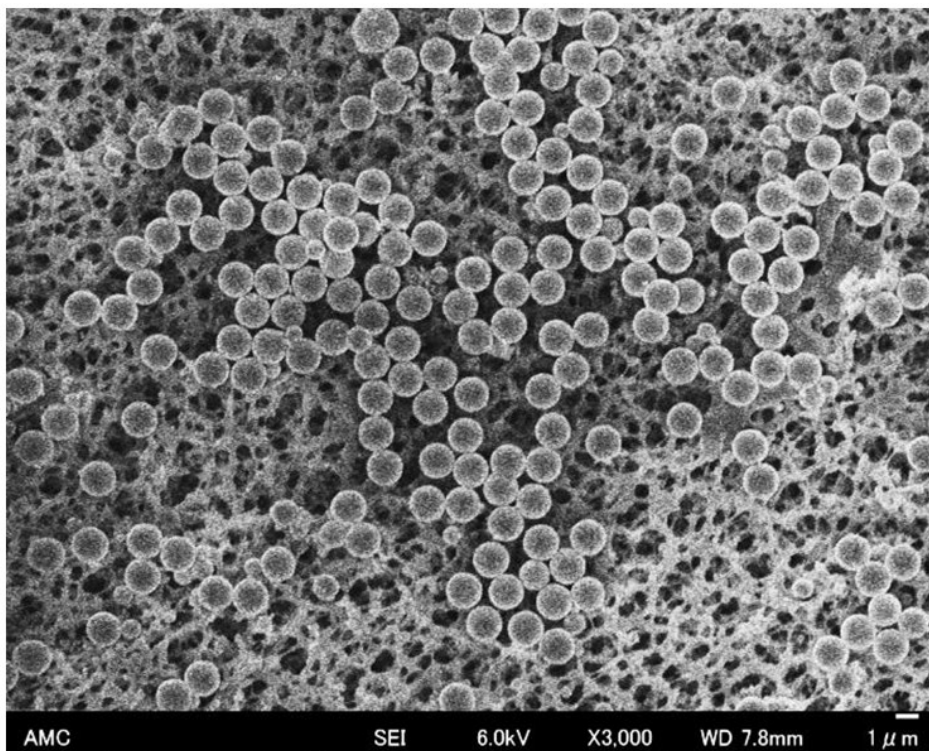


Fig. 2-3-1_4 供給液流量 15 L min^{-1} におけるシリカ粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

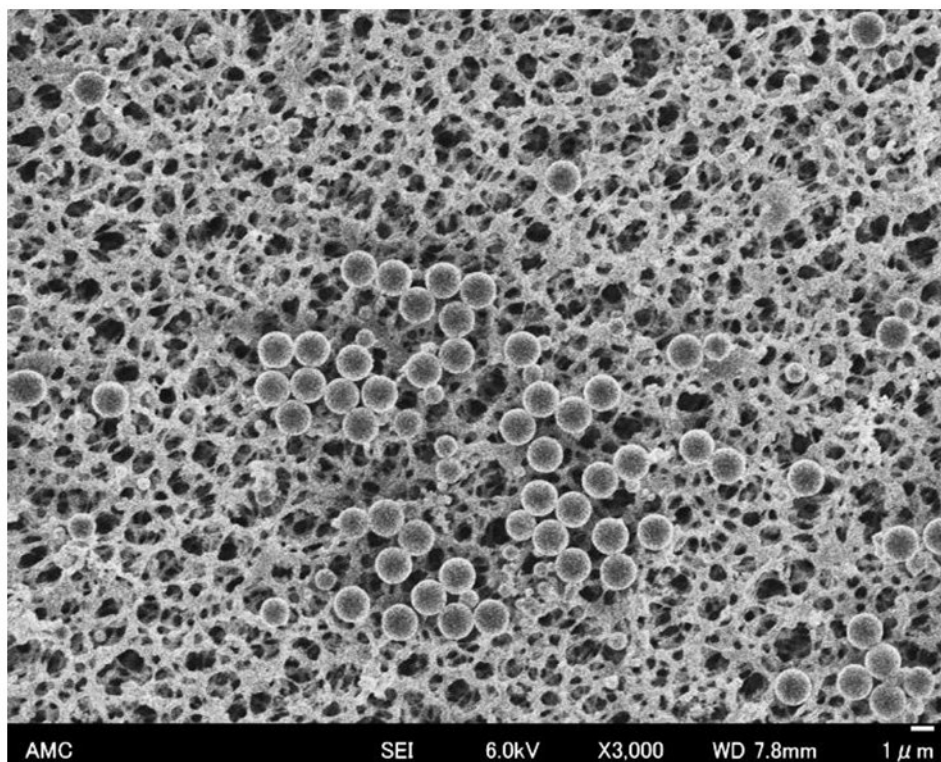


Fig. 2-3-1_5 供給液流量 20 L min^{-1} におけるシリカ粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

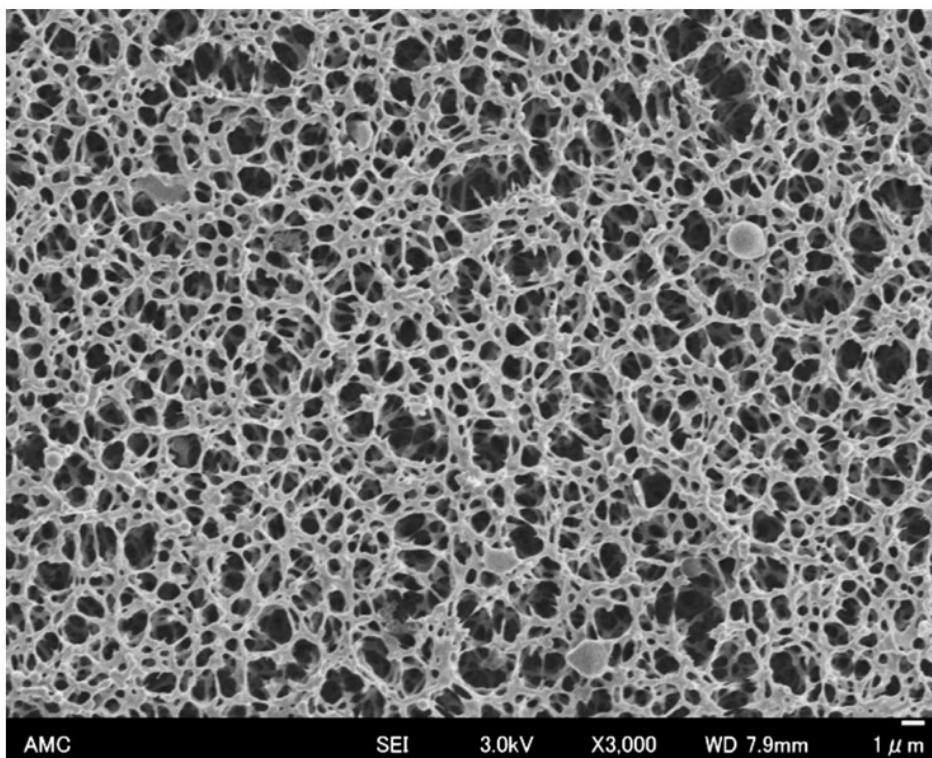


Fig. 2-3-1_6 供給液流量 25 L min^{-1} におけるシリカ粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

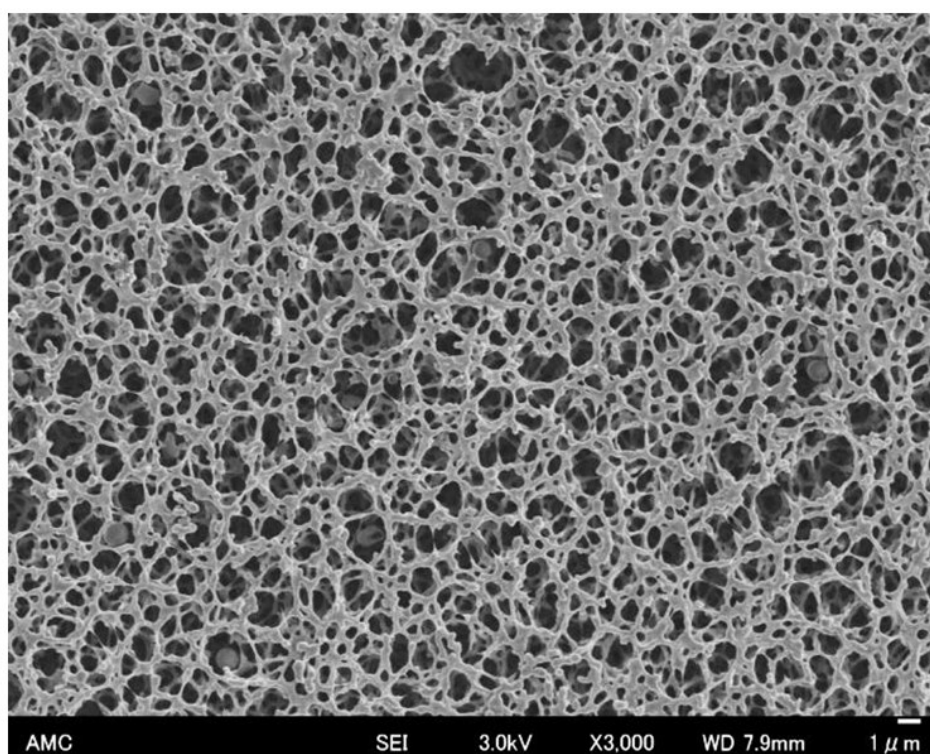


Fig. 2-3-1_7 供給液流量 30 L min^{-1} におけるシリカ粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

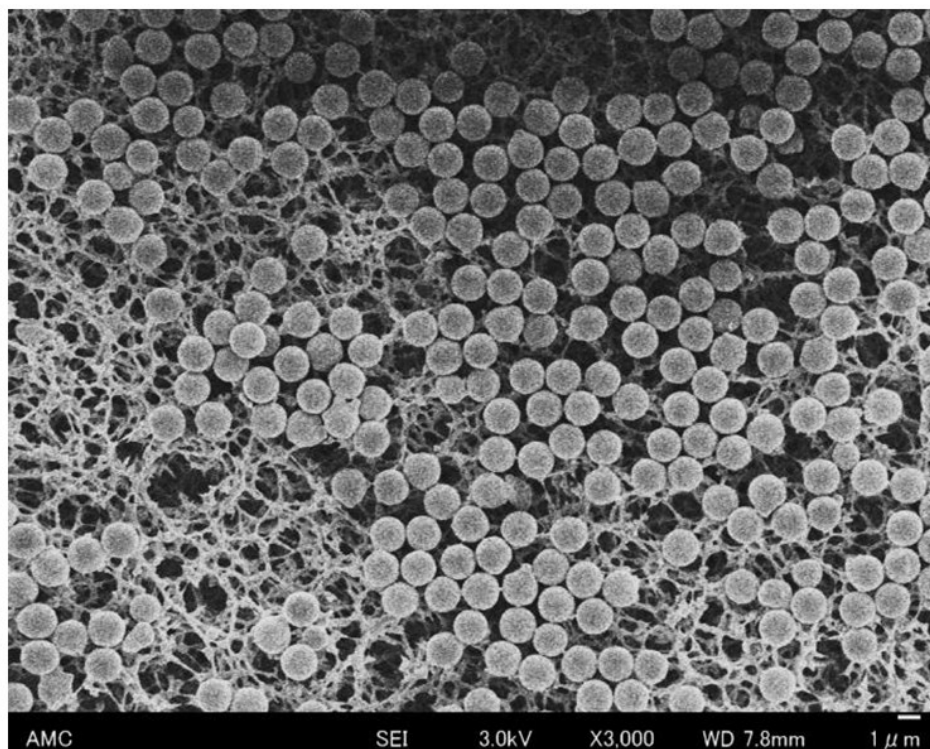


Fig. 2-3-1_8 供給液流量 10 L min^{-1} における PMMA 粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

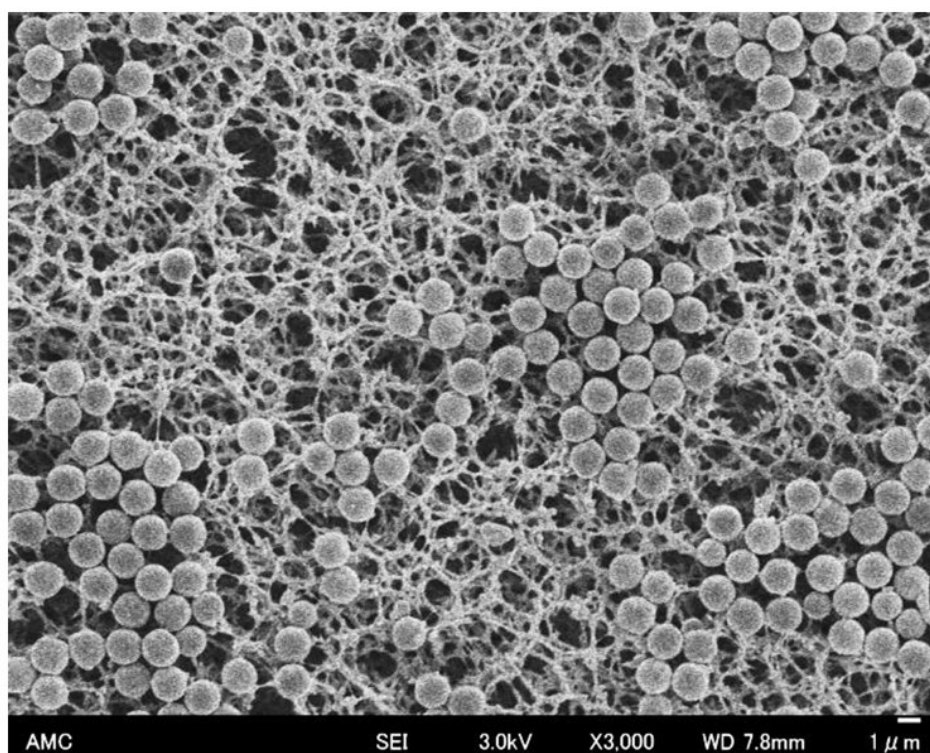


Fig. 2-3-1_9 供給液流量 15 L min^{-1} における PMMA 粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

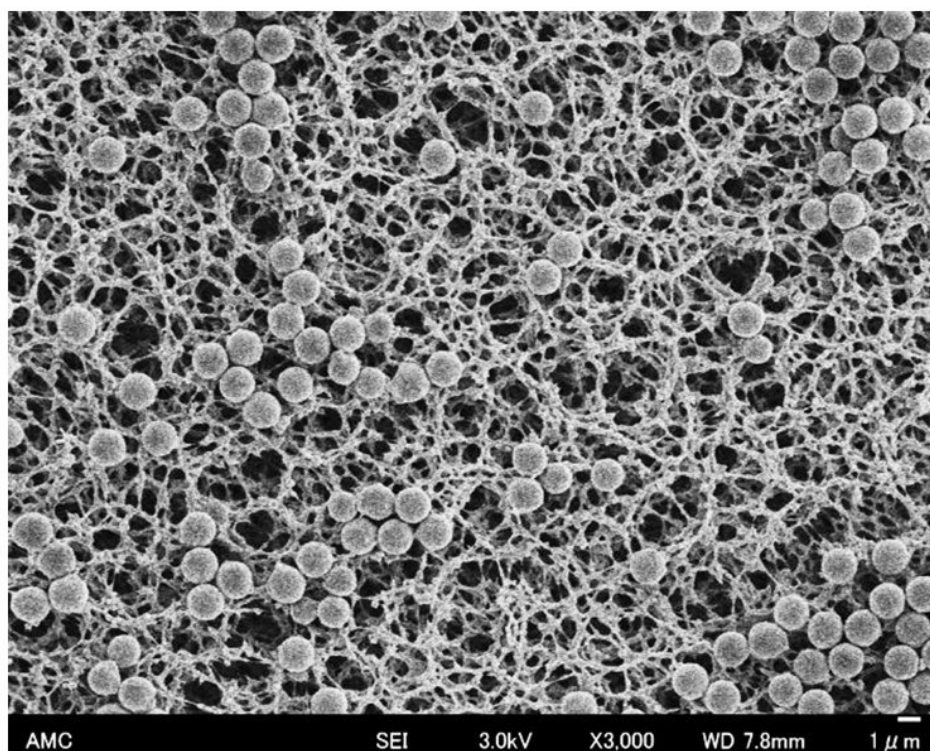


Fig. 2-3-1_10 供給液流量 20 L min^{-1} における PMMA 粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

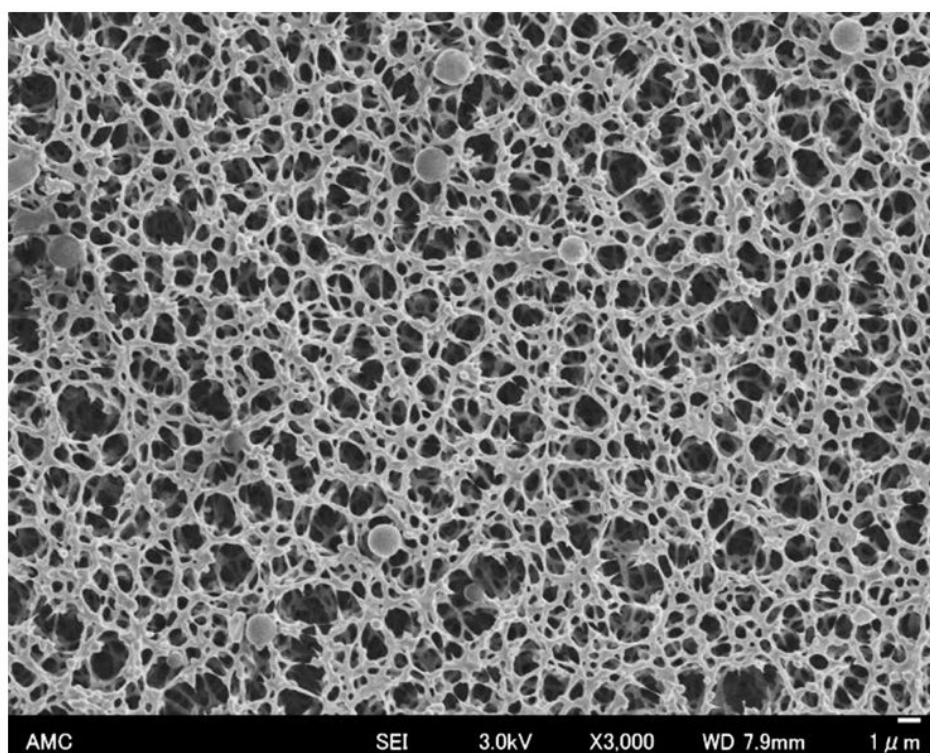


Fig. 2-3-1_11 供給液流量 25 L min^{-1} における PMMA 粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

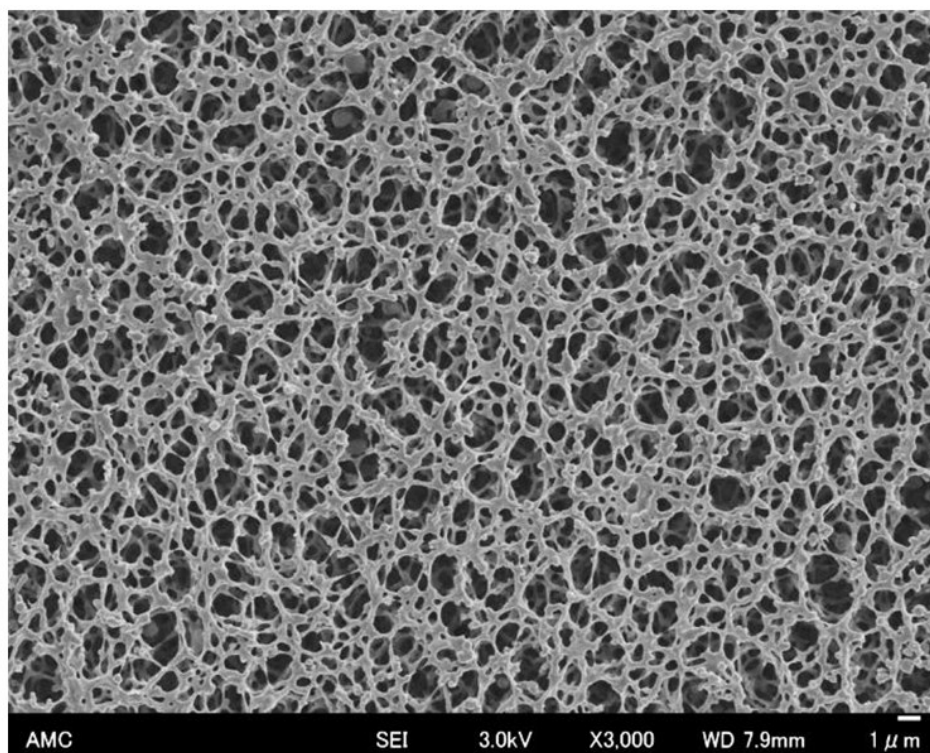


Fig. 2-3-1_12 供給液流量 30 L min^{-1} における PMMA 粒子($1.5 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

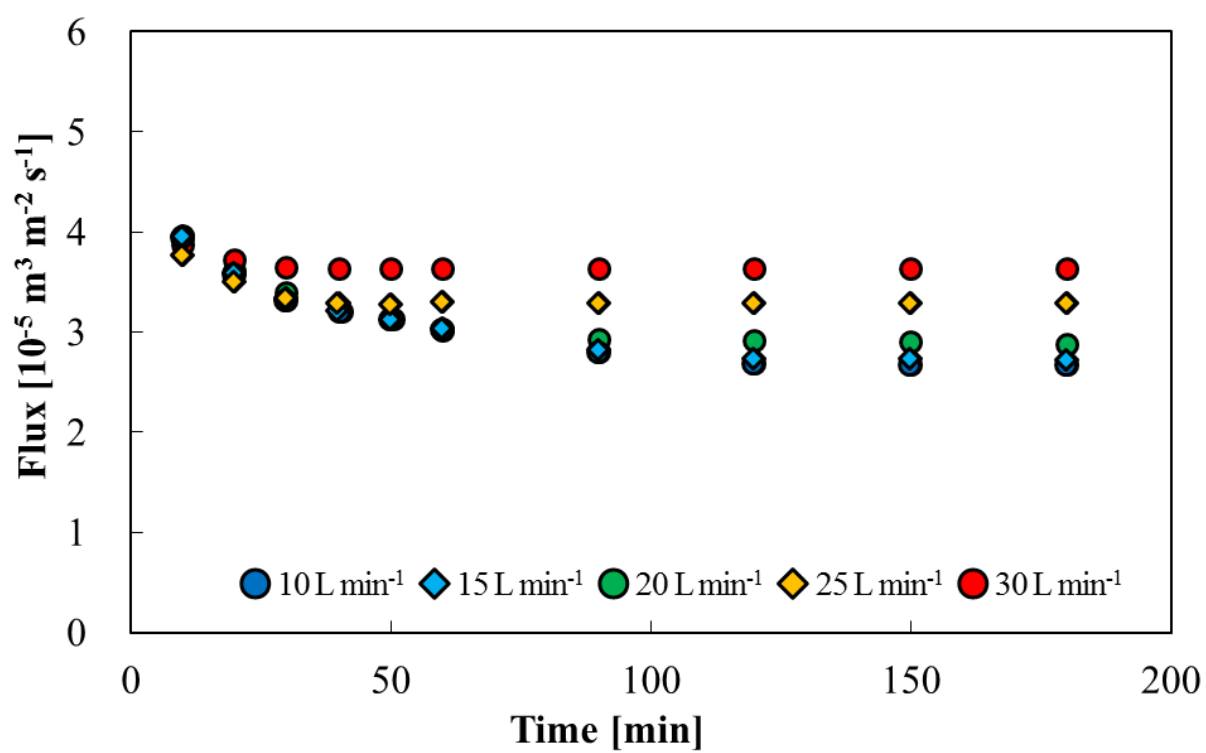


Fig. 2-3-1_13 シリカ粒子(0.6 μm)を用いた場合の透過流束の経時変化

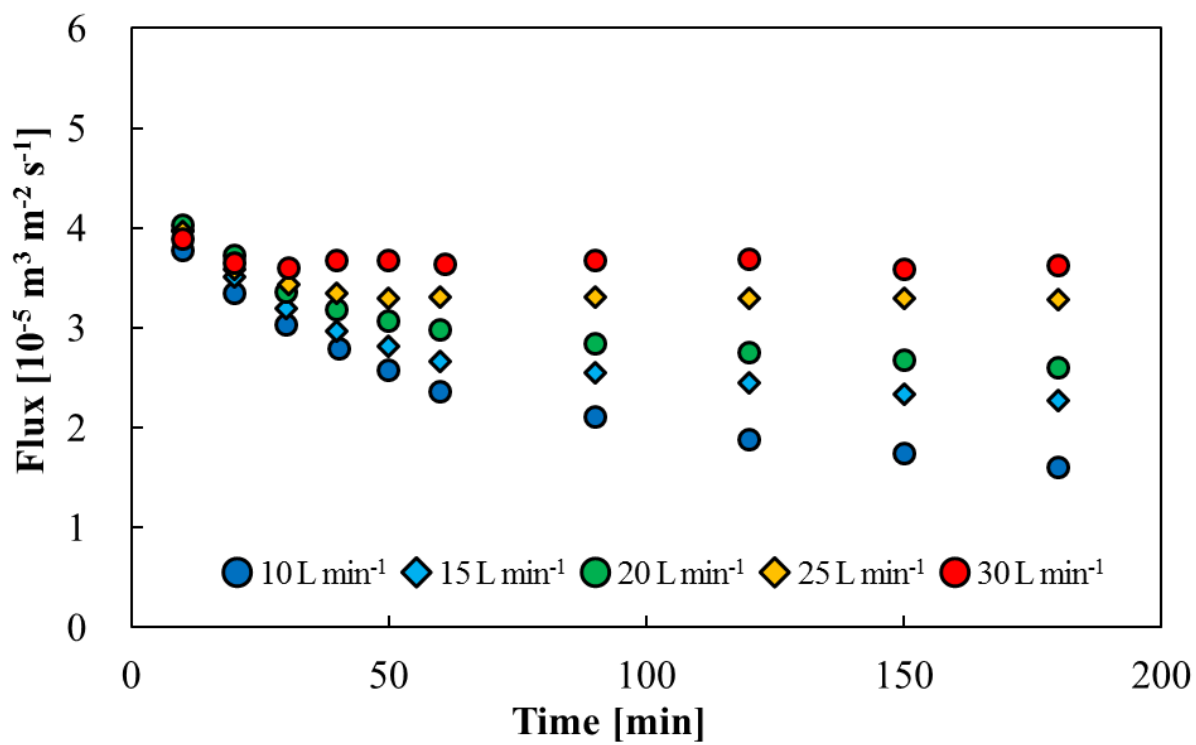


Fig. 2-3-1_14 PMMA 粒子(0.6 μm)を用いた場合の透過流束の経時変化

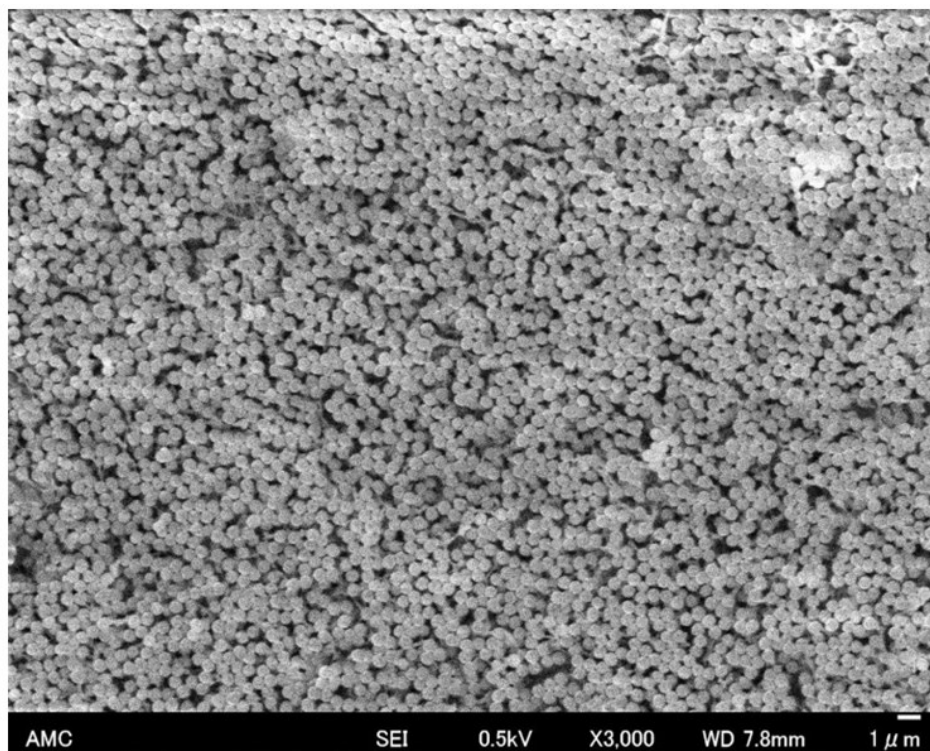


Fig. 2-3-1_15 供給液流量 10 L min^{-1} におけるシリカ粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

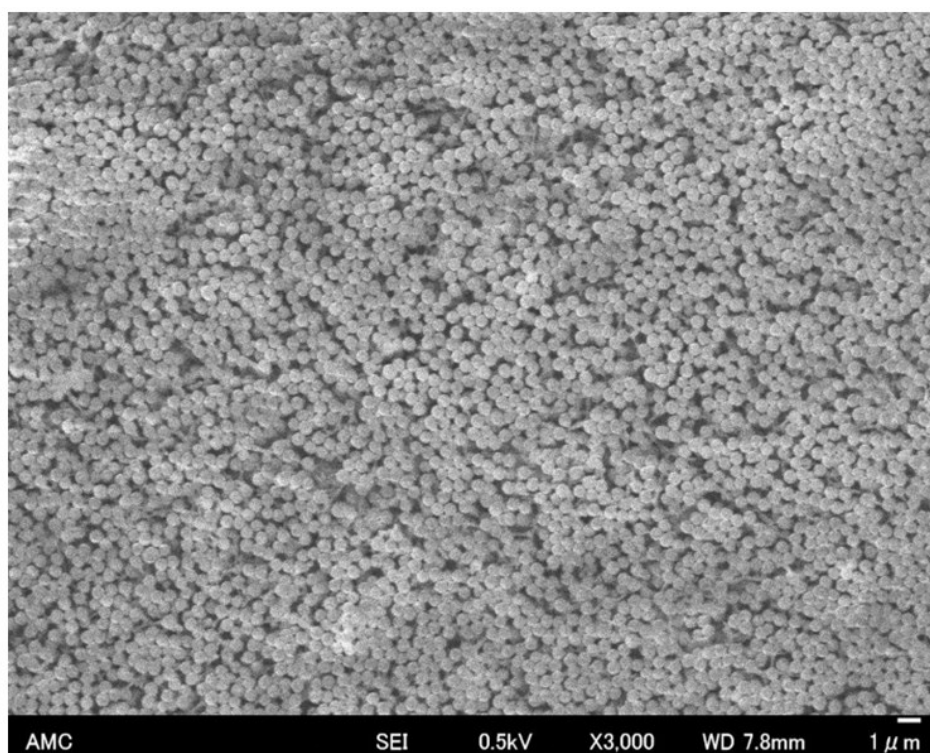


Fig. 2-3-1_16 供給液流量 15 L min^{-1} におけるシリカ粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

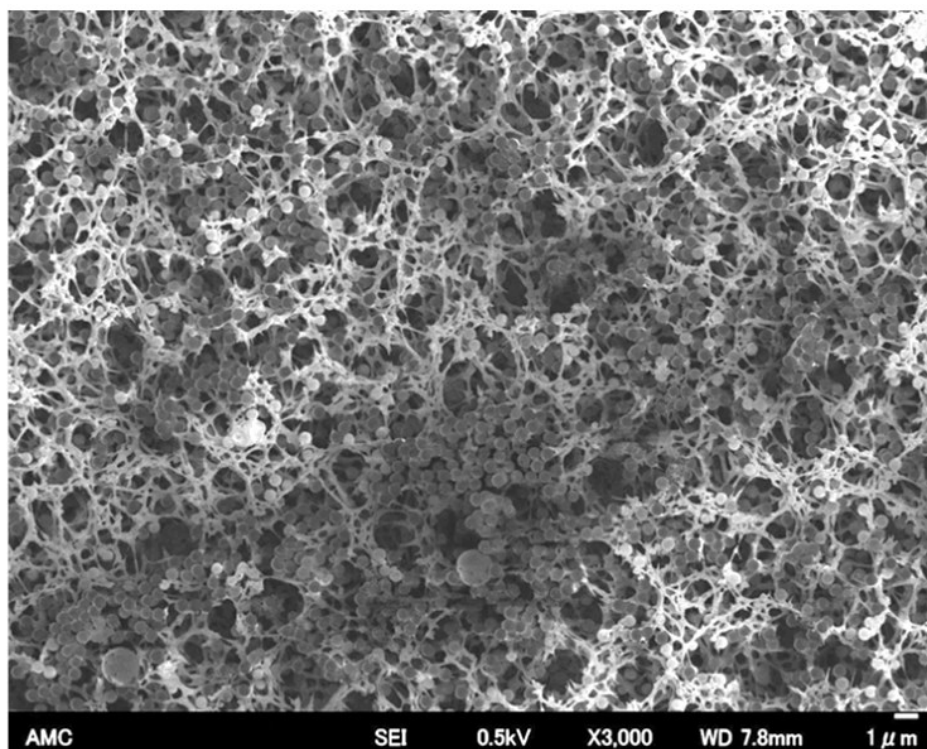


Fig. 2-3-1_17 供給液流量 20 L min^{-1} におけるシリカ粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

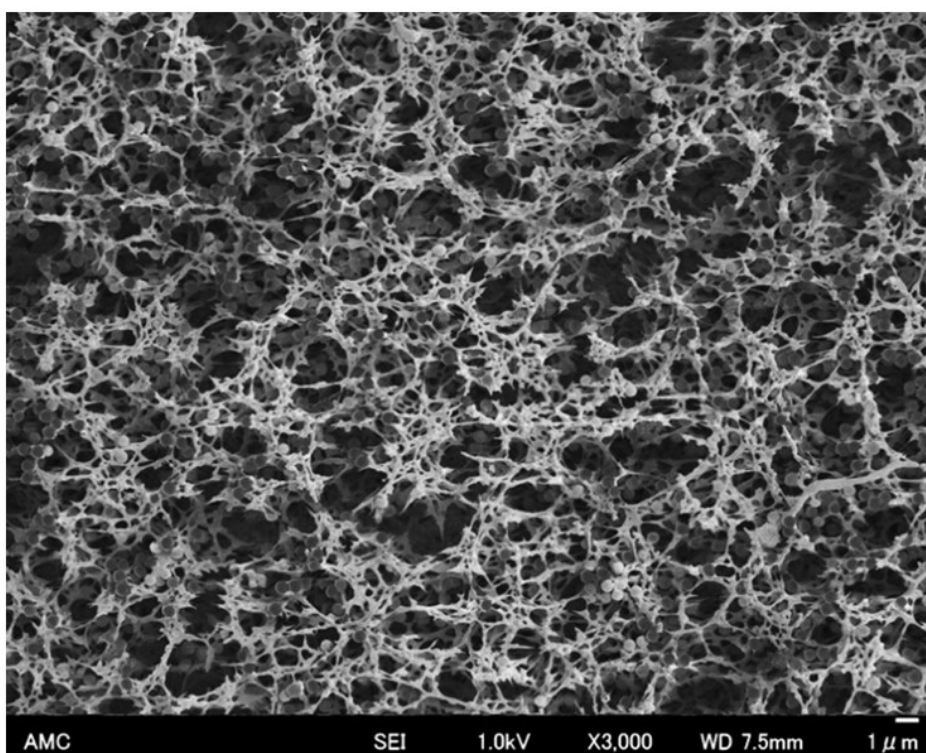


Fig. 2-3-1_18 供給液流量 25 L min^{-1} におけるシリカ粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

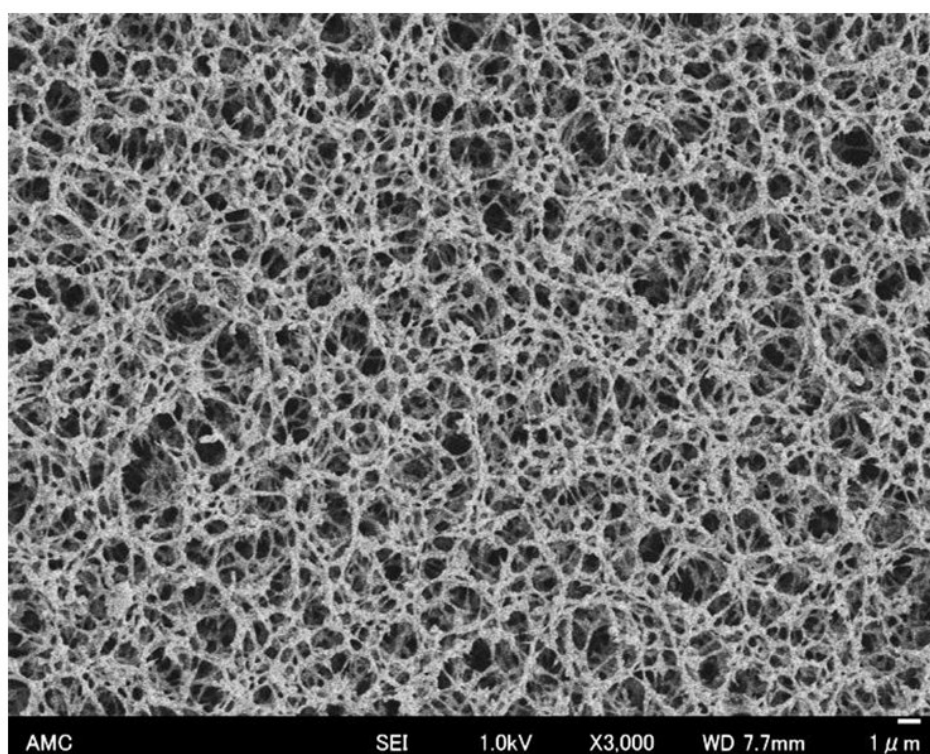


Fig. 2-3-1_19 供給液流量 30 L min^{-1} におけるシリカ粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

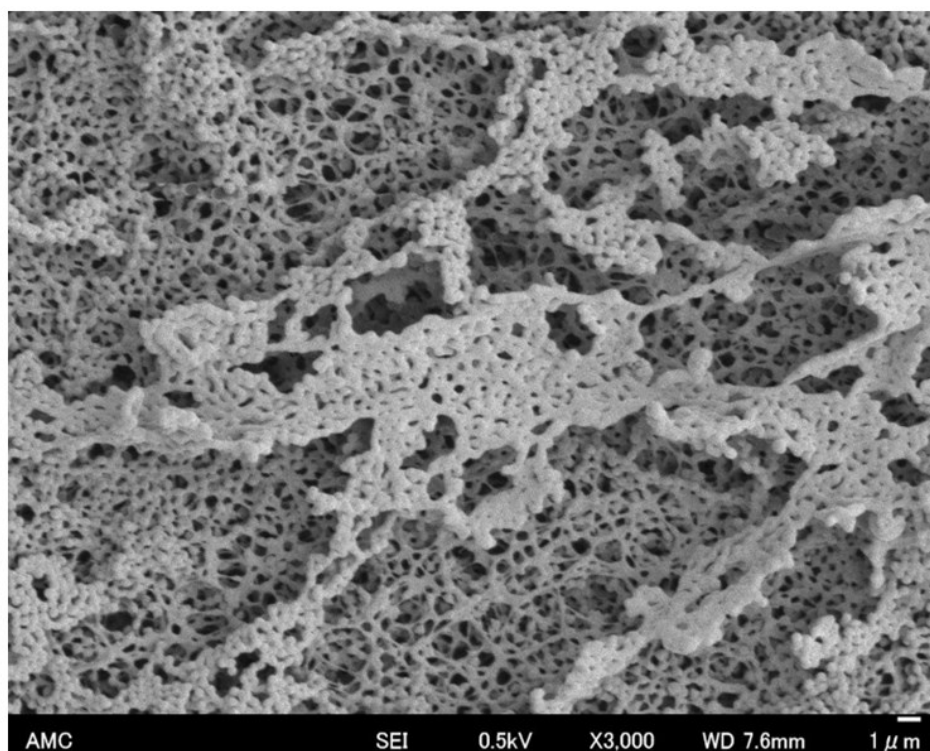


Fig. 2-3-1_20 供給液流量 10 L min^{-1} における PMMA 粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

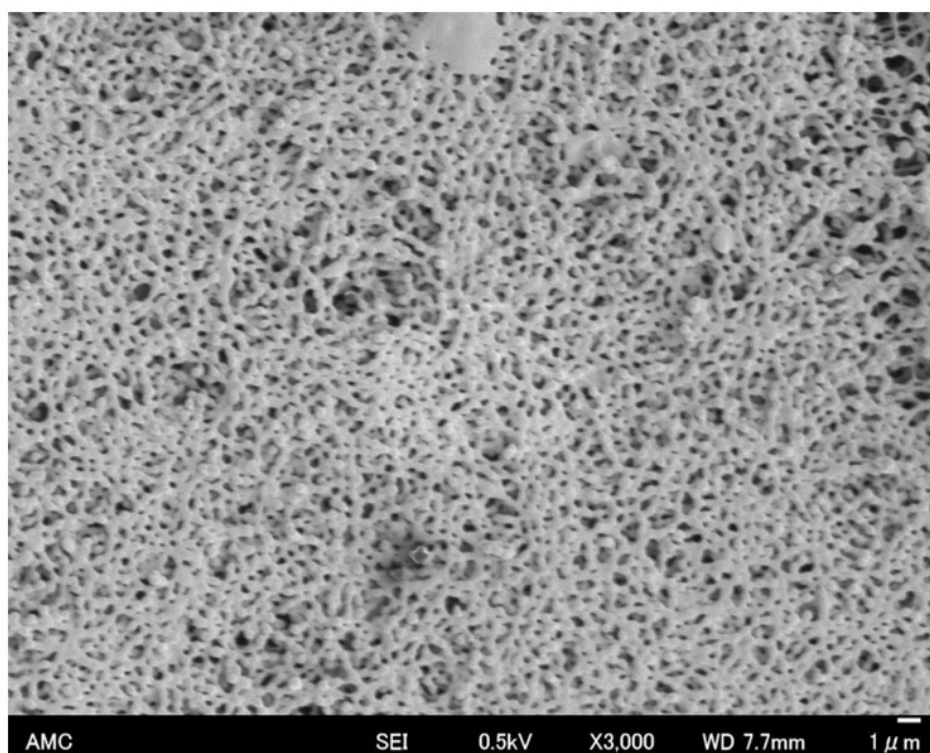


Fig. 2-3-1_21 供給液流量 15 L min^{-1} における PMMA 粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

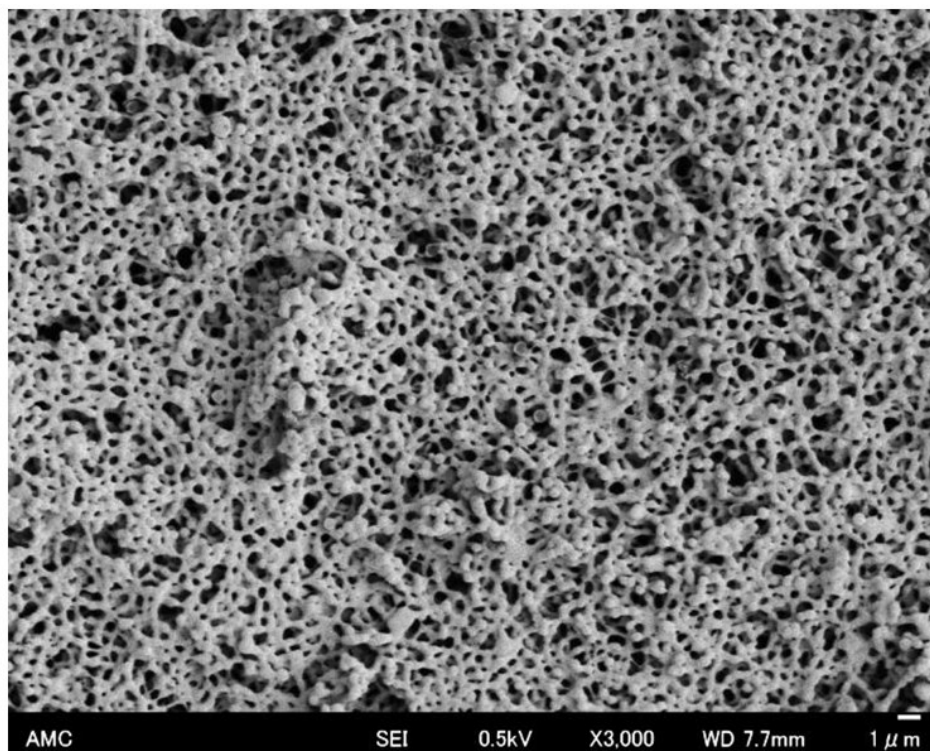


Fig. 2-3-1_22 供給液流量 20 L min^{-1} における PMMA 粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

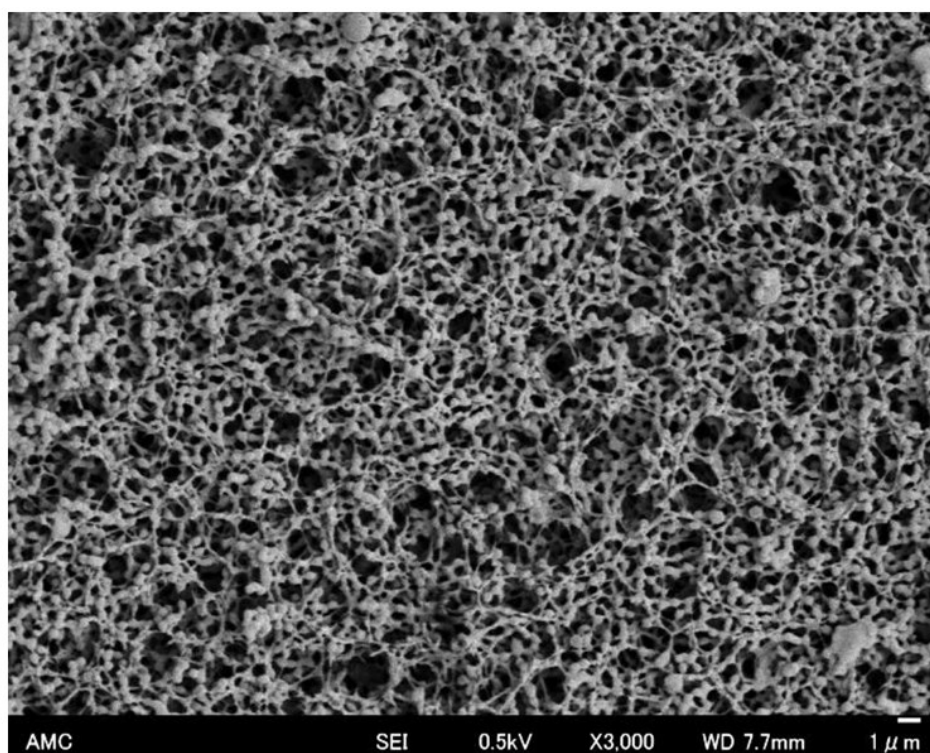


Fig. 2-3-1_23 供給液流量 25 L min^{-1} における PMMA 粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

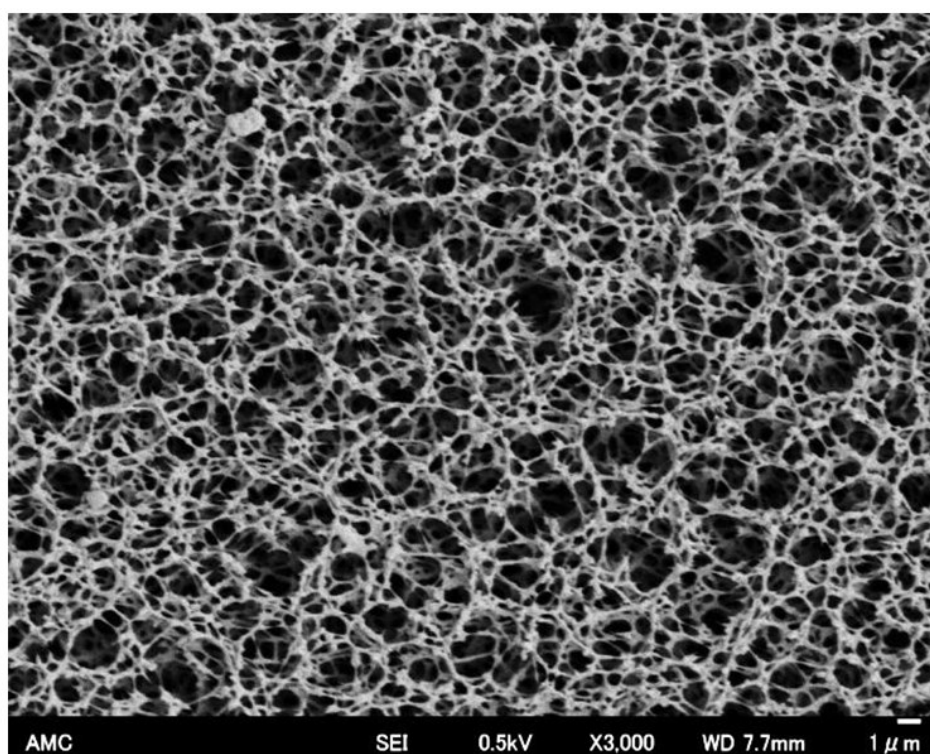


Fig. 2-3-1_24 供給液流量 30 L min^{-1} における PMMA 粒子($0.6 \mu\text{m}$)を用いた場合の実験後の膜面 SEM 画像

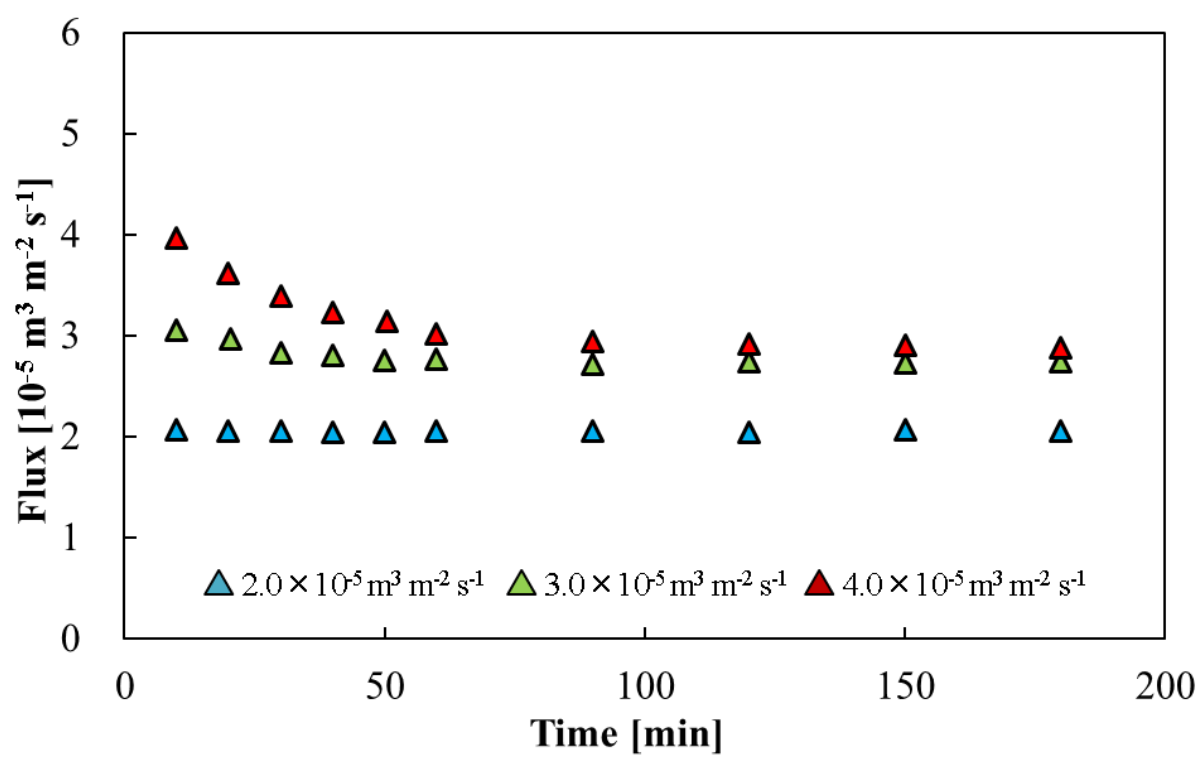


Fig. 2-3-2_1 初期流束の異なる条件におけるシリカ粒子(0.6 μm)を用いた場合の透過流束の経時変化

第3章

クロスフロー精密ろ過における限界流束の推算

3-1 緒言

第2章において高流量低流束操作による粒子の膜面堆積防止に成功した。膜を用いた粒子分級法の開発には、粒子の膜面堆積防止が可能となる操作流量と透過流束の関係を検討しなければならない。本章では、粒子のクロスフロー精密ろ過における限界流束の推算について検討し、推算式の確立を目指す。

クロスフローろ過方式では、一定流量、一定圧力条件において定常流束が存在する。これは粒子の堆積が定常となるためと考えられている。また、ある圧力以上の条件では、定常流束は一定になることが実験的に明らかとなっている。圧力と定常流束の概念を Fig. 3-1_1 に示す。この定常流束は、限界流束(Limiting flux)と呼ばれる。限界流束と粒子の膜面堆積防止を可能とする透過流束の関係を Fig. 3-1_2 に示す。限界流束よりも低い透過流束は、純水透過流束と等しくなる。これは粒子の膜面堆積が防止できるためと考えられ、この透過流束を予測することが膜を用いた粒子分級技術に必要である。限外ろ過法においては、溶質の濃度分極層が一定となることで限界流束となる。この現象は、クロスフローによって溶質が主流へ拡散する逆輸送によることが明らかとなっている。しかし、粒子の拡散係数は小さく、現象の理解には至っていない。本章では、粒子のクロスフロー精密ろ過実験によって得られた限界流束の解析より、限界流束推算式を提案する。

既往の研究

粒子のクロスフローろ過においては、一定圧力かつ一定流量条件では粒子の堆積量が一定になることが実験的に明らかとなっている。このときの透過流束を定常流束と言う。しかし、粒子の堆積量が一定となるメカニズムについては解明されていない。Zydney ら[1]は、粒子の拡散を考慮した濃度分極モデルを提案している。濃度分極モデルは膜面近傍の物質収支を考慮するもので、次式で表すことができる。

$$J(x)C = D \frac{\partial C}{\partial y} \quad (3-1-1-1)$$

ここで、 $J(x)$ はモジュール入口からの距離 x における定常透過流束、 C は懸濁液濃度、 D は粒子の拡散係数、 y は膜面からの垂直方向の距離である。左辺は粒子の堆積速度を表し、右辺はケーキから粒子が主流へ移動する逆拡散速度を表している。粒子の拡散係数は、Stokes-Einstein の式から求められる。Stokes-Einstein の式は次式で表される。

$$D = \frac{k_B T}{3 \pi \mu d_p} \quad (3-1-1-2)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 T は流体の温度、 μ は流体の粘度、 d_p は粒径である。また Stokes-Einstein の式より求まる拡散係数は Brownian 拡散と呼ばれる。Davis ら[2]は流体力学的境界層理論を用いて $\delta(x)$ は x の $1/2$ 乗に比例することを示し、アクリル粒子を用いた実験結果と比較した。しかしながら、このモデルから求められる透過流束は、実験結果よりも小さくなった。粒子がケーキ層から主流に移動する速度を拡散現象と考えているために、Stokes-Einstein の式より求められる拡散係数よりも大きな値でなければ実験結果と一致しない。このため粒子が主流方向へ移動する現象を拡散現象で説明することは困難と考える。Huisman ら[3]は、粒子の拡散係数を Brownian 拡散と Shear-induced 拡散の二乗和の平方根で求めることを提案した。Shear-induced 拡散[4]は、次式で表される。

$$D_{SI} = \frac{0.33\tau_w \frac{d_p^2}{2} \varphi^2 (1+0.5e^{8.8\varphi})}{\mu} \quad (3-1-1-4)$$

ここで、 τ_w は壁せん断応力、 φ は懸濁液濃度、 μ は懸濁液粘度である。Shear-induced 拡散は、さまざまな粒子濃度や測定方法によって提案[4, 5]されている。また、懸濁液粘度は、Leighton [6]によって推算式が提案されている。

$$\mu = \mu_0 \left(1 + 1.5 \frac{\varphi}{1-\varphi/\varphi_{max}}\right)^2 \quad (3-1-1-5)$$

ここで、 φ_{max} はケーキ層の粒子濃度である。彼らは 0.58 を用いた。さらに、これらを利用した限界流束推算式を二種類提案した。懸濁液濃度によって拡散係数が大きく異なることから、 $\varphi < 0.01$ では次式

$$J_{limit} = 0.545 \left(\frac{\tau_w D_B^2}{\mu_0 L} \right)^{\frac{1}{3}} \varphi^{-\frac{1}{3}} \quad (3-1-1-6)$$

$\varphi < 0.2$ では次式で表される。

$$J_{limit} = 6.7579 \times 10^{-3} \frac{\tau_w}{\mu_0} \left[\frac{\frac{d_p^4}{2} \left(1 - 1.6785 \frac{\varphi}{\varphi_{max}^{1.5}}\right)}{L \varphi_b} \right]^{\frac{1}{3}} \left(e^{\frac{\varphi_{max}}{0.2647}} \right) \quad (3-1-1-7)$$

ここで L は膜長さである。彼らは、170nm から 940nm に分布した平均粒径が 532nm のシリカ粒子を用いたろ過実験を行い、透過流束と壁せん断応力また懸濁液濃度との関係を評価した。このとき、 φ_{max} が 0.6792 で推算式と実測値がよい一致を示した。しか

し、Shear-induced 拡散係数は経験的推算式から成り立っており、Li ら[7]の実験結果とは一致しなかった。Li ら[7]は補正式を提案しているが、これは膜ハウジングによって得られる透過流束が異なることを意味しており、現象解明には至っていない。

また Green ら[8]によって一様せん断場における粒子の揚力を利用した限界流束推算式が提案されている。単一粒子における粒子の揚力を考えると膜面に対して粒子が平行移動する状態は、揚力と粒子が膜面に垂直方向へ接近する力が等しい状態にあると考えられる。つまり、力のバランスのみによって限界流束が推算できるとすれば

$$J_{limit} = v_{lift} = \frac{0.036\rho_0 \frac{d_p^3}{2} \dot{\gamma}^2}{\mu_0} \quad (3-1-1-8)$$

で表せるとした。ここで、 v_{lift} は粒子のリフト速度、 ρ_0 は純水密度、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。ただし、次式で表される制限がある。

$$\alpha^2 Re \ll 1 \quad (3-1-1-9)$$

ここでの α と Re は次式で表される。

$$\alpha = \frac{d_p}{4H_0} \quad (3-1-1-10)$$

$$Re = \frac{2H_0 U}{\nu} \quad (3-1-1-11)$$

ここで、 H_0 は流路高さ、 U は線速、 ν は純水動粘度である。しかし Li ら[7]の研究において、ろ過実験における実測値と比較した場合、予測値はるかに小さな値となった。

膜面のせん断速度によって、粒子がかき取られると考えたモデルもある。Rautenbach ら[9]は、ケーキ層近傍において粒子に働く摩擦力を考慮し、乱流において定常流束推算式を提案している。しかし、ここで提案している推算式は、膜からの距離によって層流底層、遷移層、乱流層の三式があり、統一した見解とは言えない。Chen ら[10]は、粒子による濃度分極層内に流動性の高いケーキ層と低いケーキ層が存在するとした考えを提案し、ケーキ層の形成によって減少した透過流束がクロスフローや pH の影響により増加することを報告している。しかし、透過流束の推算式を提案するまでには至っていない。

本研究では、限界流束の推算に向けて粒子に作用する流体力と実験から得られた限界流束との関係性を評価し、膜ハウジング構造に影響を受けない限界流束推算式の確立を目指す。

3-2 実験

本実験では、第2章において概要を示した膜ハウジングを用いてろ過実験を行った。本実験で使用した膜ハウジングは、透過液をより均一に得るために PTFE 製の多孔板を用いた。また供給液流れの様子を観察するために塩化ビニル製とした。膜ハウジングの写真を Fig. 3-2_1 に示す。粒子は単分散粒子を用いることで、粒径と限界流束の関係性を明らかにした。単分散粒子の定義は、変動係数を基準とし、10 %以下である。

実験条件

膜は、公称孔径 0.3 μm のセルロース混合エステル膜(アドバンテック東洋社製)を用いた。粒子は、シリカ粒子を用いた。粒子の公称粒径は、0.6 μm , 1.5 μm , 2.5 μm (日本触媒社製)および 5.0 μm (宇部エクシモ社製)である。レーザー回折粒度分布測定装置(LA-950V2, 堀場製)を用いて測定したこれらの粒子の平均粒径と変動係数(CV)を Table 3-2_1 に示す。用いた粒子の粒径は膜の細孔径より大きく、膜を透過しないことは、透過液の粒子濃度を濁度計によって確認した。ろ過実験には、高流量低流束操作を行うために開発した膜ハウジングを使用した。また、実験装置図を Fig. 3-2_2 に示す。供給液粒子濃度は 1.0 wt%となるように純水(AutopureWEX3, MILLIPORE 社製)で調製し、全循環流通式とした。流路高さは 10, 12 および 17 mm, 供給液流量は流路高さ 10mm の場合、4, 10, 18 および 26 L min^{-1} , 流路高さ 12 mm の場合、6, 14, 24 および 34 L min^{-1} , また流路高さ 17mm の場合、10, 24 および 34 L min^{-1} とした。圧力は 0.5, 1.2, 3, 4.2 および 5 kPa とした。液温は 298 K とした。ろ過実験では、所定の供給液流量に設定し、実験開始後 30 分間純水のみを供給し、所定の圧力における純水透過流束を確認した。供給液タンク内の粒子濃度が設定濃度となるように粒子分散液を加え、所定の供給液流量ごとに定常流束を測定した。ケーシングの観察には、走査型電子顕微鏡 FE-SEM JSM-6701F(JEOL 社製)を用いた。

Table 3-2_1 粒径および CV

	Silica 5.0	Silica 2.5	Silica 1.5	Silica 0.6
Average diameter	5.19 μm	2.47 μm	1.18 μm	0.50 μm
CV	6.34 %	8.13 %	7.43 %	6.71 %

3-3 実験結果および考察

3-3-1 定常流束および限界流束の測定結果

定常流束の測定結果の一例として、圧力 5 kPa, 粒径 2.5 μm , 流路高さ 10mm におけ

ろ過実験において、供給液流量の高い方が粒子の堆積を抑制できると考えられるため、高い供給液流量から実験を開始し、設定供給液流量における定常流束を測定した。その後、より低い供給液流量における定常流束も測定した。実験開始時の供給液流量を 4 L min^{-1} に設定した場合の定常流束と高い供給液流量からそれぞれの定常流束を測定した場合の供給液流量 4 L min^{-1} における定常流束が一致した。このことから高い供給液流量からそれぞれの定常流束を測定する方法であっても、正確な定常流束が測定できることが確認された。同様の方法で、さまざまな圧力、粒径、流路高さでのろ過実験を行った。

ろ過実験から得られた定常流束を粒径および流路高さごとに評価した。粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 、流路高さ 10mm における圧力と定常流束の関係を Fig. 3-3-1_2 に示す。3 kPa 以上の圧力における定常流束が一定と見なせることが確認できた。このことから、3, 4.2, 5 kPa における定常流束の平均値を粒径 $2.5 \mu\text{m}$ 、流路高さ 10 mm における限界流束とした。限界流束は、供給液流量 26 L min^{-1} で $7.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、供給液流量 18 L min^{-1} で $5.3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、供給液流量 10 L min^{-1} で $3.2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、供給液流量 4 L min^{-1} で $1.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。ろ過実験後のケーキ層断面の低倍率 SEM 画像を Fig. 3-3-1_3 に示す。この SEM 画像から実験後のケーキ層の厚みは、 1.55 mm であった。また、ろ過実験後のケーキ層断面の高倍率 SEM 画像を Fig. 3-3-1_4 に示す。高倍率 SEM 画像からケーキ層の粒子が密に充填されていることがわかる。ケーキ層の流動は乏しいため、ケーキ層の成長に伴い流路は狭まる。このため、一定供給液流量によって線速が変化すると考えられる。ケーキ層の厚みは、限界流束におけるケーキ抵抗より算出することができる。透過流束(J_V)は、操作圧力(ΔP)、透過液粘度(μ)および全透過抵抗(R_T)を用いて表すことができ、全透過抵抗は膜抵抗(R_m)、ケーキ抵抗(R_c)の直列和で考えられるために、次式で表すことができる。

$$J_V = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \quad (3-3-1-1)$$

$$R_T = R_m + R_c \quad (3-3-1-2)$$

膜抵抗は純水透過流束(J_w)から求めることができ、次式で表される。

$$R_m = \frac{\Delta P}{\mu J_w} \quad (3-3-1-3)$$

ケーキ抵抗は比抵抗(α)と単位面積当たりのケーキ量(W_c)から次式で表される。

$$R_c = \alpha W_c \quad (3-3-1-4)$$

ケーキ層を形成する粒子は非圧縮性粒子と仮定した場合、Kozeny-Carman の式から比抵抗が求まる。Kozeny-Carman の式は、次式で表される。

$$\alpha = \frac{180(1-\varepsilon)}{\rho_p d_p^2 \varepsilon^3} \quad (3-3-1-5)$$

ここで、 ε はケーキ層の空隙率、 d_p は粒子径、 ρ_p は粒子の密度である。このモデルにおいてケーキ層の空隙率が重要となる。ケーキ層のランダム充填は、 $\varepsilon = 0.3634$ とされている[11]。また、Bridger らのポリスチレン粒子を用いた実験では、 $\varepsilon = 0.37$ であり、Kawakatsu らの 3 次元シミュレーションにおいてもランダム充填は $\varepsilon = 0.37$ であったと報告されている [12]。本研究におけるケーキ層空隙率は、 $\varepsilon = 0.37$ とした。限界流束から単位面積当たりのケーキ量を求め、有効膜面積当たりのケーキ量に換算し、さまざまな条件における限界流束とケーキ層の厚みの関係を求めた。この計算から求めた限界流束におけるケーキ層の厚みは、1.36 mm であった。SEM 画像から求めたケーキ層の厚みは、1.55 mm であったことから、この計算手法は妥当であると考えられる。

流路高さを変更することで管相当直径が変更でき、このときの流体状態の変化が限界流束へ与える影響を評価した。粒径 1.5 μm 、流路高さ 10 mm, 12 mm および 17 mm における圧力と定常流束の関係を Fig. 3-3-1_5 から Fig. 3-3-1_7 に示す。どの条件においても圧力 3 から 5 kPa で定常流束が一定となった。ケーキ層による線速の変化を粒径 0.6 および 1.5 μm , 2.5 および 5.0 μm のそれぞれで Table 3-3-1_1a および 3-3-1_1b に示す。粒径 0.6 μm では実験前の線速と限界流束時の線速に変化はないと考えられるが、粒径 1.5, 2.5 および 5.0 μm では実験前の線速と限界流束時の線速が変化していると考えられる。従って、限界流束と線速の関係を正しく評価するためには限界流束時の線速を考慮すべきである。

Table 3-3-1_1a ケーク層による線速の変化 ($d_p = 0.6, 1.5 \mu\text{m}$) $d_p = 0.6 \mu\text{m}$

供給液 流量 [L min ⁻¹]	流路高さ [m]	実験前の線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚み [mm]	限界流束時の 線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚みを 考慮した流路高さ [m]
26	0.01	1.75	0.02	1.75	0.0100
18	0.01	1.21	0.03	1.21	0.0100
10	0.01	0.67	0.06	0.68	0.0099
4	0.01	0.27	0.15	0.28	0.0098
34	0.012	1.66	0.02	1.66	0.0120
24	0.012	1.17	0.03	1.17	0.0120
14	0.012	0.68	0.05	0.69	0.0120
6	0.012	0.29	0.11	0.30	0.0119
34	0.017	0.92	0.02	0.92	0.0170
24	0.017	0.65	0.03	0.65	0.0170
10	0.017	0.27	0.09	0.27	0.0169

 $d_p = 1.5 \mu\text{m}$

供給液 流量 [L min ⁻¹]	流路高さ [m]	実験前の線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚み [mm]	限界流束時の 線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚みを 考慮した流路高さ [m]
26	0.01	1.75	0.06	1.76	0.0099
18	0.01	1.21	0.10	1.23	0.0099
10	0.01	0.67	0.20	0.70	0.0098
4	0.01	0.27	0.53	0.30	0.0095
34	0.012	1.66	0.05	1.67	0.0120
24	0.012	1.17	0.08	1.18	0.0119
14	0.012	0.68	0.17	0.70	0.0118
6	0.012	0.29	0.37	0.31	0.0116
34	0.017	0.92	0.07	0.92	0.0169
24	0.017	0.65	0.12	0.66	0.0169
10	0.017	0.27	0.38	0.28	0.0166

Table 3-3-1_1b ケーク層による線速の変化 ($d_p = 2.5, 5.0 \mu\text{m}$) $d_p = 2.5 \mu\text{m}$

供給液 流量 [L min ⁻¹]	流路高さ [m]	実験前の線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚み [mm]	限界流束時の 線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚みを 考慮した流路高さ [m]
26	0.01	1.75	0.20	1.81	0.0098
18	0.01	1.21	0.29	1.27	0.0097
10	0.01	0.67	0.48	0.73	0.0095
4	0.01	0.27	1.36	0.35	0.0086
34	0.012	1.66	0.15	1.69	0.0118
24	0.012	1.17	0.27	1.22	0.0117
14	0.012	0.68	0.48	0.73	0.0115
6	0.012	0.29	1.28	0.36	0.0107
34	0.017	0.92	0.22	0.94	0.0168
24	0.017	0.65	0.30	0.67	0.0167
10	0.017	0.27	0.82	0.29	0.0162

 $d_p = 5.0 \mu\text{m}$

供給液 流量 [L min ⁻¹]	流路高さ [m]	実験前の線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚み [mm]	限界流束時の 線速 [m s ⁻¹]	ケーキ層厚みを 考慮した流路高さ [m]
26	0.01	1.75	0.36	1.90	0.0096
18	0.01	1.21	0.54	1.37	0.0095
10	0.01	0.67	1.06	0.90	0.0089
4	0.01	0.27	2.60	0.56	0.0074
34	0.012	1.66	0.48	1.75	0.0115
24	0.012	1.17	0.68	1.27	0.0113
14	0.012	0.68	1.49	0.80	0.0105
6	0.012	0.29	3.32	0.45	0.0087
34	0.017	0.92	0.55	0.97	0.0165
24	0.017	0.65	0.80	0.70	0.0162
10	0.017	0.27	1.97	0.33	0.0150

3-3-2 限界流束推算式の作成

Fig. 3-3-1_5 から Fig. 3-3-1-7 における実験結果より，粒径，供給液流量，および流路高さを変化させたときの限界流束を Table 3-3-2_1 に示す．

Table 3-3-2_1 異なる粒径，供給液流量，および流路高さにおける限界流束

粒径 [μm]	供給液流量 [L min ⁻¹]	流路高さ [m]	限界流束 [m ³ m ⁻² s ⁻¹]	粒径 [μm]	供給液流量 [L min ⁻¹]	流路高さ [m]	限界流束 [m ³ m ⁻² s ⁻¹]
0.6	26	0.01	3.9×10 ⁻⁵	2.5	26	0.01	7.7×10 ⁻⁵
	18	0.01	2.2×10 ⁻⁵		18	0.01	5.3×10 ⁻⁵
	10	0.01	1.0×10 ⁻⁵		10	0.01	3.2×10 ⁻⁵
	4	0.01	4.1×10 ⁻⁶		4	0.01	1.1×10 ⁻⁵
	34	0.012	4.2×10 ⁻⁵		34	0.012	1.0×10 ⁻⁴
	24	0.012	2.4×10 ⁻⁵		24	0.012	5.8×10 ⁻⁵
	14	0.012	1.4×10 ⁻⁵		14	0.012	3.2×10 ⁻⁵
	6	0.012	5.9×10 ⁻⁶		6	0.012	1.2×10 ⁻⁵
	34	0.017	3.0×10 ⁻⁵		34	0.017	6.8×10 ⁻⁵
	24	0.017	2.0×10 ⁻⁵		24	0.017	5.0×10 ⁻⁵
1.5	10	0.017	7.4×10 ⁻⁶		10	0.017	1.9×10 ⁻⁵
	26	0.01	5.8×10 ⁻⁵	5.0	26	0.01	1.4×10 ⁻⁴
	18	0.01	3.5×10 ⁻⁵		18	0.01	1.0×10 ⁻⁴
	10	0.01	1.8×10 ⁻⁵		10	0.01	4.5×10 ⁻⁴
	4	0.01	6.6×10 ⁻⁶		4	0.01	2.0×10 ⁻⁵
	34	0.012	7.2×10 ⁻⁵		34	0.012	1.9×10 ⁻⁴
	24	0.012	4.6×10 ⁻⁵		24	0.012	1.3×10 ⁻⁴
	14	0.012	2.0×10 ⁻⁵		14	0.012	6.4×10 ⁻⁵
	6	0.012	9.5×10 ⁻⁶		6	0.012	2.6×10 ⁻⁵
	34	0.017	4.7×10 ⁻⁵		34	0.017	1.2×10 ⁻⁴
	24	0.017	3.0×10 ⁻⁵		24	0.017	8.4×10 ⁻⁵
	10	0.017	9.2×10 ⁻⁶		10	0.017	3.4×10 ⁻⁵

圧力，粒径，流路高さ，供給液流量の異なる条件における定常流束を測定することで，さまざまな条件における限界流束を評価した．レイノルズ数と限界流束の関係を Fig. 3-3-2_1，ケーキ層厚みを考慮した線速を基準とするレイノルズ数と限界流束の関係を Fig. 3-3-2_2 に示す．レイノルズ数は次式で表される．

$$Re = \frac{D U}{\nu} \quad (3-3-2-1)$$

ここで、 D は管相当直径、 U は線速、 ν は純水動粘度である。レイノルズ数は流体力学において慣性力と粘性力との比で定義される無次元数であり、化学工学分野では流体状態を表す無次元数として多く用いられている。レイノルズ数が 2100 以下は層流、4000 以上は乱流である。層流では粘性力が支配的であり、安定した流れとなる。乱流では慣性力が支配的であり、無秩序な渦や不安定な流れとなる。粒径が大きくなると、限界流束が大きくなっていることが確認できた。このとき、流路高さが異なる条件であっても流体状態の乱れを表す無次元数(レイノルズ数)で評価することによって、一律に評価できることが確認された。Fig. 3-3-2_1 より、粒径ごとに限界流速の相関関係が異なることが確認された。Fig. 3-3-2_2 より、ケーキ層厚みを考慮した線速を用いることでレイノルズ数と限界流速の相関関係が良くなることは確認されたが、良好な相関関係は得られなかった。

流体状態による相関式では良好な限界流束推算式とは言えなかった。これは、限界流束がクロスフローの流体状態のみに依存しないことが原因と考えられる。限界流束は、粒子が堆積していた状態から堆積しない状態へ変化することで決定されていると考えられる。この場合に考慮すべき粒子は、膜面近傍およびケーキ層表面近傍の粒子となる。この領域は粘性底層と考えられる。粘性底層において推定される粒子の堆積メカニズムを Fig.3-3-2_3 に示す。粘性底層域では流体は層流として扱うことができ、粒子は一様せん断場にあると考えられる。一様せん断場における粒子には Lift force が生じる。線速が一定であれば、Lift force も一定である。また、透過流束によって粒子は膜へ接近する方向へ働く力(Drag force)を受けていると考えられる。この 2 つのフォースバランスによって粒子挙動が決定する。Lift force が一定であるのに対して、透過流束の経時変化によって Drag force は変化する。流束の経時変化にしたがって、Lift force と Drag force が等しくなる流束が存在する。この状態では粒子の堆積量が定常となるため、この流束は定常流束と考えられる。圧力依存性が見られない定常流束は、限界流束となる。圧力は初期透過流束を決定する因子であり、より高い圧力では粒子の堆積量も多くなる。しかし、どの圧力においても Lift force と Drag force が等しくなる流束において定常となることが考えられる。このため、この流束は限界流束であると考えられる。一様せん断場における Lift force は Saffman[13]によって明らかにされている。

$$F_L = a \rho \nu^{0.5} d_p^3 \dot{\gamma}^{1.5} \quad (3-3-2-1)$$

ここで、 a は係数、 ρ は流体密度、 ν は流体動粘度、 d_p は粒径、 $\dot{\gamma}$ はせん断速度である。また、Drag force は、次式で表される。

$$F_D = 3 \pi \mu d_p u \quad (3-3-2-2)$$

ここで、 μ は流体粘度、 u は線速でありここでは乱流域と粘性底層域の境界の速度とした。さらに、これらのフォースバランスは以下のように整理することができる。

$$F_D = F_L \quad (3-3-2-3)$$

$$3 \pi \mu d_p u = a \rho v^{0.5} d_p^3 \dot{\gamma}^{1.5} \quad (3-3-2-4)$$

$$\frac{d_p u}{v} \propto \frac{d_p^3 \dot{\gamma}^{1.5}}{v^{1.5}} \quad (3-3-2-5)$$

一様せん断場におけるせん断速度と線速の関係は次式で表される。

$$\dot{\gamma} = \frac{u}{d_p} \quad (3-3-2-6)$$

3-3-2-5 式および 3-3-2-6 式から次式の比例関係となり、粒子レイノルズ数で表される。

$$\frac{d_p u}{v} \propto \frac{d_p^3}{v^{1.5}} \left(\frac{u}{d_p} \right)^{1.5} \quad (3-3-2-7)$$

$$\frac{d_p u}{v} \propto \frac{d_p u^{1.5}}{v} \quad (3-3-2-8)$$

Drag force における u は限界流束, Lift force における u は乱流域と粘性底層域の境界の速度であり、それぞれは Re_{P_Jlimit} と $Re_{P_u\delta}$ として次式で表される。

$$\frac{d_p u}{v} \propto \frac{d_p u^{1.5}}{v} \rightarrow \frac{d_p Jlimit}{v} \propto \frac{d_p u\delta^{1.5}}{v} \rightarrow Re_{P_Jlimit} \propto Re_{P_u\delta}^{1.5} \quad (3-3-2-9)$$

粘性底層域の線速および限界流束をそれぞれ基準とする粒子レイノルズ数の関係を Fig. 3-3-2_4 に示す。乱流域と粘性底層域の境界の速度は壁法則を用いて算出される。乱流における壁近傍の速度分布は、摩擦係数 f 、平均断面流速 u から算出する摩擦速度 u^* と壁面からの距離 y を無次元化した $y^+ = y / \delta$ の関数で求められることが実験的に明らかとなっている。ここで、 δ は粘性長さである。 u^* は次式で表される。

$$u^* = \sqrt{\frac{f}{2}} u \quad (3-3-2-10)$$

$$f \equiv \frac{\dot{\gamma}}{\frac{\rho u^2}{2}} = 1.328 Re^{-1/2} \quad (3-3-2-11)$$

摩擦速度の算出には、化学工学便覧に掲載されている(3-3-2-10)式を用いた[11]。本論文における摩擦係数は平板における経験式を用いた。粘性底層域における無次元速度 u^+ と y^+ の関係は、次式で表される。

$$u^+ = y^+ (y^+ \leq 5) \quad (3-3-2-12)$$

このため、乱流域と粘性底層域の境界の速度は次式で表される。

$$u_{\delta} = 5u^* = 5 \times \sqrt{\frac{f}{2}} u \quad (3-3-2-13)$$

このため、粘性底層域における境界層の速度を用いた粒子レイノルズ数と限界流束を用いた粒子レイノルズ数の関係から次式が得られた。

$$\text{Re}_{P_J\text{limit}} = 1.7 \times 10^{-4} \text{Re}_{P_U_{\delta}}^{1.5} \quad (3-3-2-14)$$

相関式の決定係数が 0.96 の良好な限界流束推算式が得られた。このことから限界流束を決定している因子が粘性底層域における粒子のフォースバランスであることが明らかとなった。

3-4 結言

粒子のクロスフロー精密ろ過実験をそれぞれの流量、圧力、粒径および流路高さに行った。実験結果より定常流束、限界流束を求め、流体状態の指標であるレイノルズ数と限界流束の関係をまとめた。しかし、これらの関係には粒径依存性が見られた。そこで、粒子が堆積する膜面近傍における粒子周辺の流体状態から限界流束推算式を作成した。膜面近傍は、粘性底層域と考えられるために一定せん断速度と考えることができる。粘性底層域における境界層の速度を用いた粒子レイノルズ数と限界流束を用いた粒子レイノルズ数の関係をまとめた。この関係から限界流束推算式を作成した。

$$\text{Re}_{P_J\text{limit}} = 1.7 \times 10^{-4} \text{Re}_{P_U_{\delta}}^{1.5} \quad (3-3-2-14)$$

限界流束推算式における乗数は Lift force と Drag force のバランスを整理した 3-3-2-9 式の関係と一致した。つまり限界流束は、粘性底層域における粒子が流体から受ける力のバランスによって決定していると推考される。

参考文献

- [1] A. L. Zydney, C. K. Colton, A Concentration Polarization Model for the Filtrate Flux in Cross-Flow Microfiltration of Particulate Suspensions, *Chem. Eng. Commun.* 47 (1986) 1-21.
- [2] R. H. Davis, D. T. Leighton, Shear-induced transport of a particle layer along a porous wall, *Chem. Eng. Sci.* 42 (1987) 275-281.
- [3] I. H. Huisman, C. Trägårdh, Particle transport in crossflow microfiltration - I. Effects of hydrodynamics and diffusion, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 271-280.
- [4] D. Leighton, A. Acrivos, The Shear-Induced Migration of Particles in Concentrated Suspensions, *J. Fluid Mech.* 181 (1987) 415-439.
- [5] E. C. Eckstein, D. G. Baily, A. H. Shapiro, Self-diffusion of particles in shear flow of a suspension, *J. Fluid Mech.* 79 (1977) 191-208.
- [6] D. Leighton, A. Acrivos, Viscous resuspension, *Chem. Eng. Sci.* 4 (1986) 1377-1384.
- [7] H. Li, A. G. Fane, H. G. L. Coster, S. Vigneswaran, An assessment of depolarisation models of crossflow microfiltration by direct observation through the membrane, *J. Memb. Sci.* 172 (2000) 135-147.
- [8] G. Green, G. Belfort, Fouling of Ultrafiltration Membranes: Lateral Migration and the Particle Trajectory Model, *Desalination* 35 (1980) 129-147.
- [9] R. Rautenbach, G. Schock, Ultrafiltration of macromolecular solutions and cross-flow microfiltration of colloidal suspensions. A contribution to permeate flux calculations, *J. Memb. Sci.* 36 (1988) 231-242.
- [10] V. Chen, A.G. Fane, S. Madaeni, I. G. Wenten, Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation, *J. Memb. Sci.* 125 (1997) 109-122.
- [11] 化学工学会, 化学工学便覧, 改訂六版 (1999).
- [12] T. Kawakatsu, M. Nakajima, S-I Nakao, S. Kimura, Three-dimensional simulation of random packing and pore blocking phenomena during microfiltration, *Desalination* 101 (1995) 203-209.

- [13] P. G. Saffman, The lift on a small sphere in a slow shear flow, *J. Fluid Mech.* 22 (1965) 385-400.

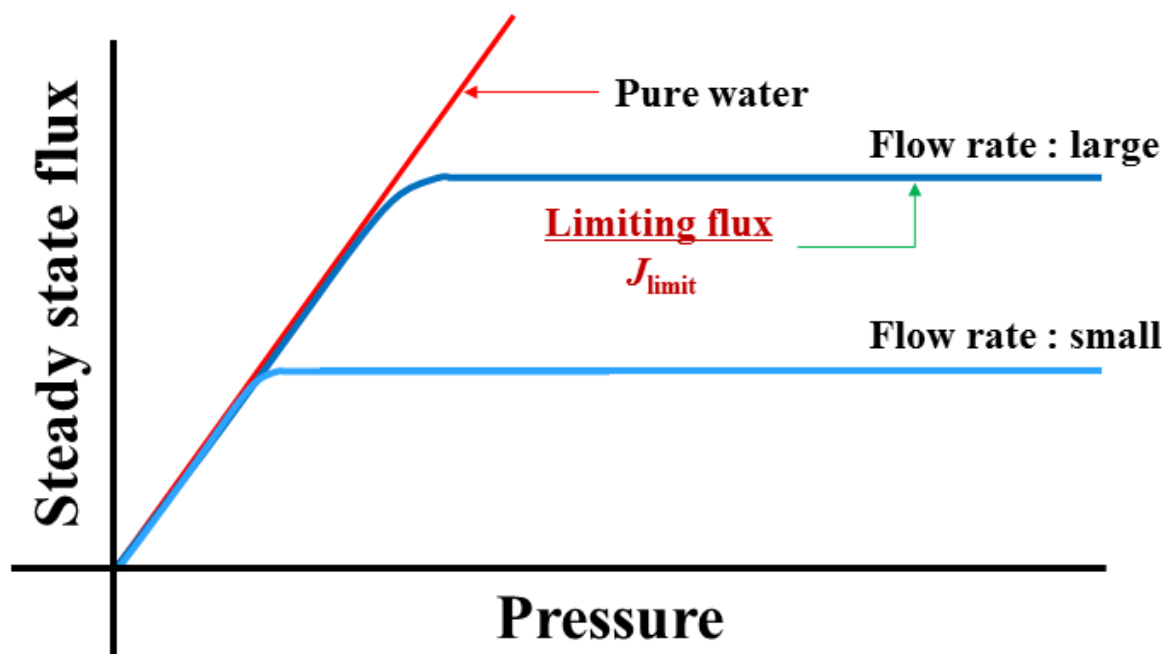


Fig. 3-1_1 クロスフロー精密ろ過における圧力と定常流束の概念

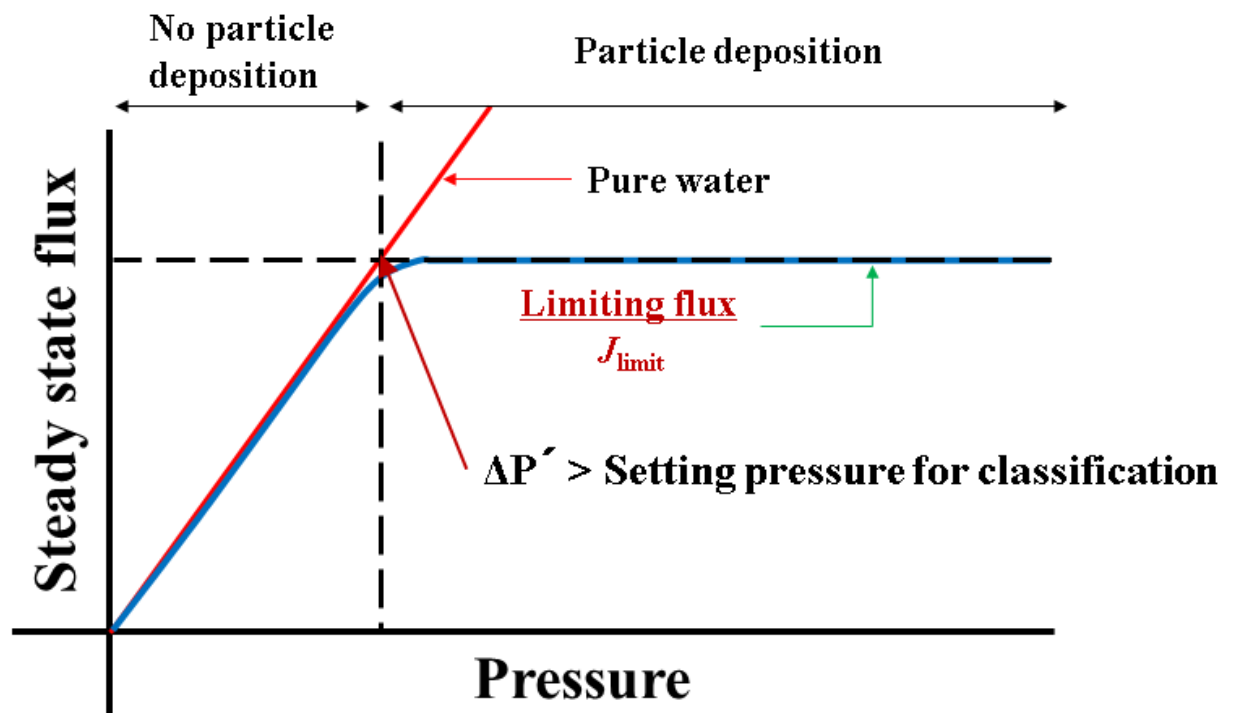


Fig. 3-1_2 限界流束と粒子の膜面堆積防止を可能とする透過流束の関係

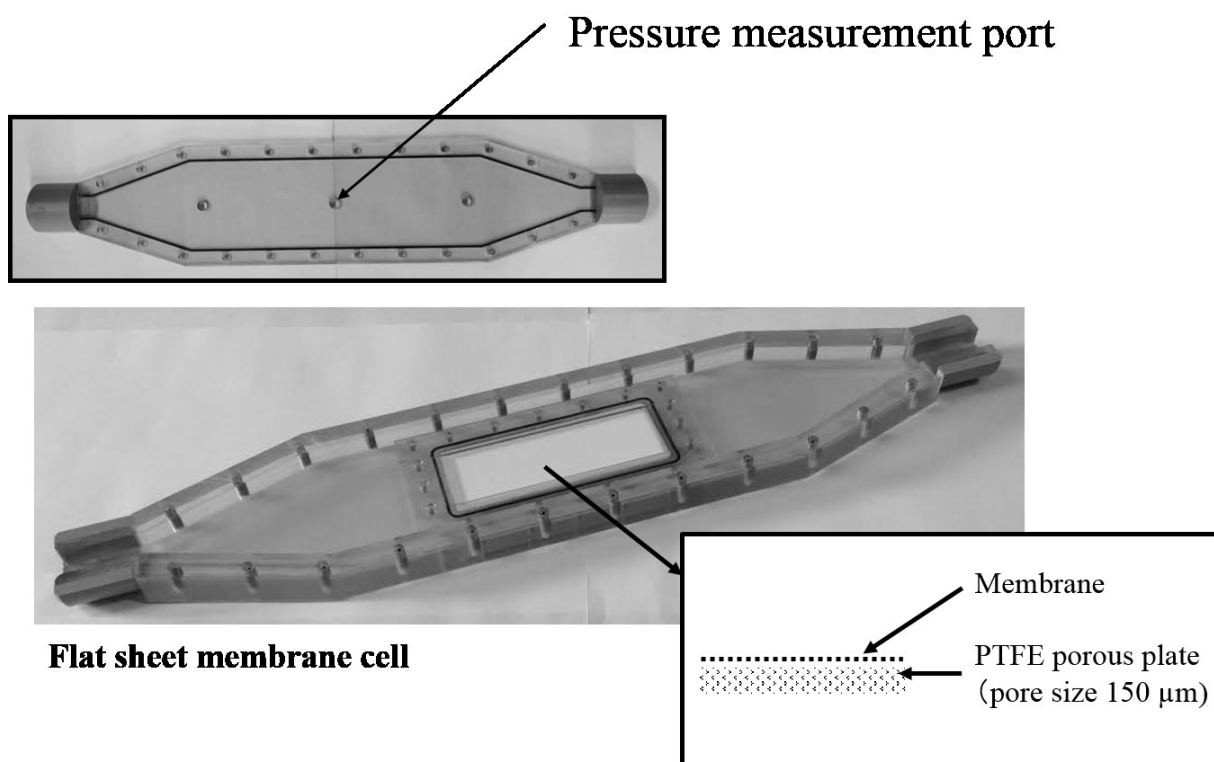


Fig. 3-2_1 膜ハウジングの写真

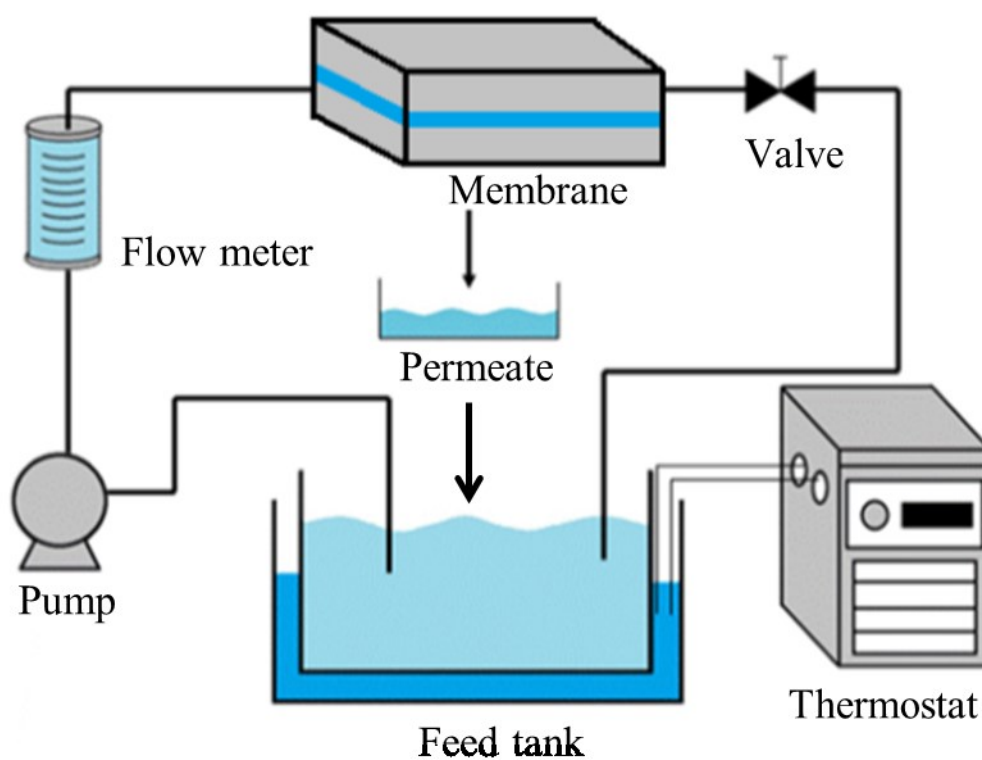


Fig. 3-2_2 実験装置概略

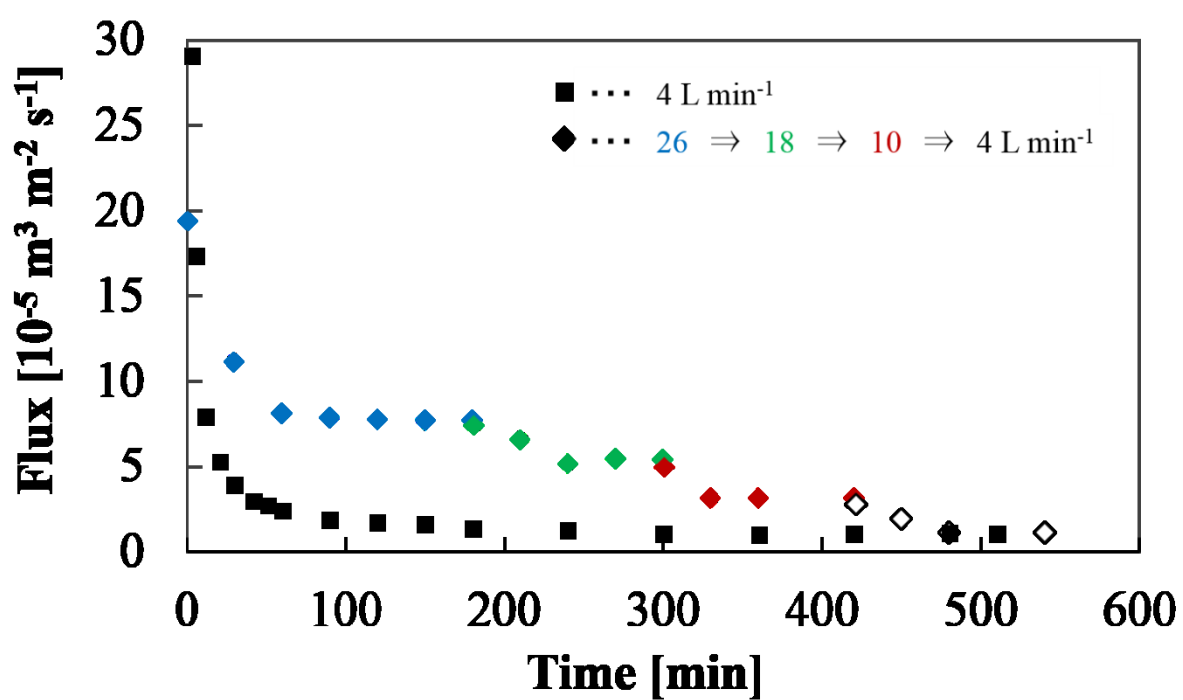


Fig. 3-3-1_1 圧力 5 kPa, 粒径 2.5 μm , 流路高さ 10 mm における透過流束の経時変化

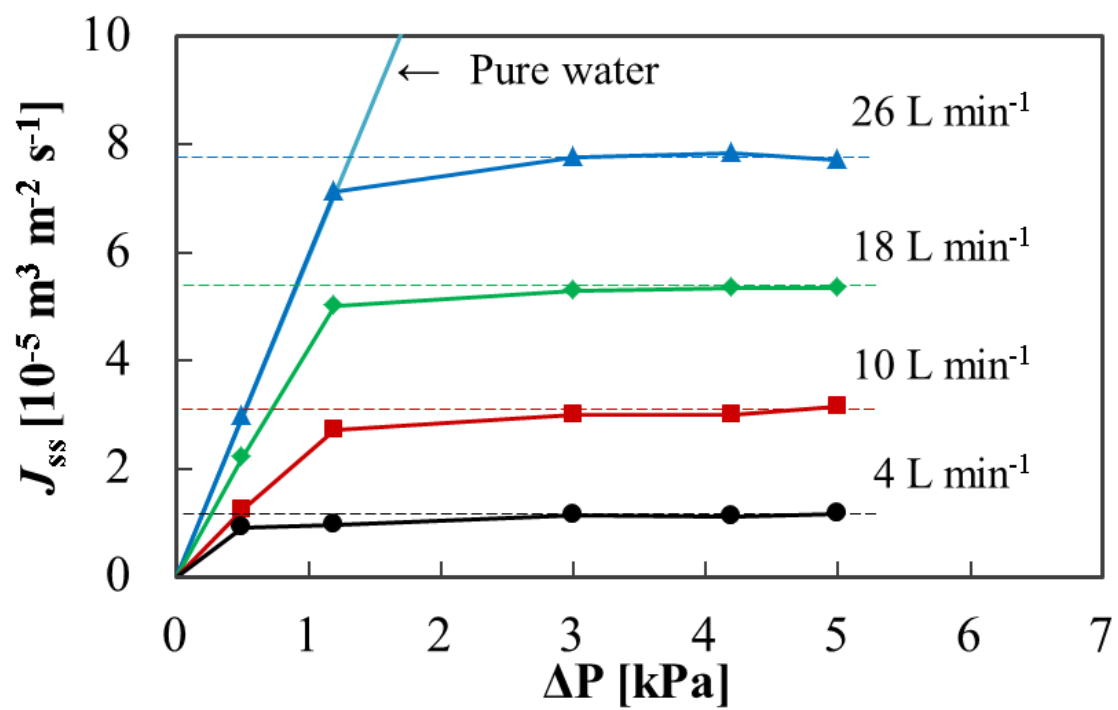


Fig. 3-3-1_2 粒径 $2.5 \mu\text{m}$, 流路高さ 10 mm における圧力と定常流束の関係

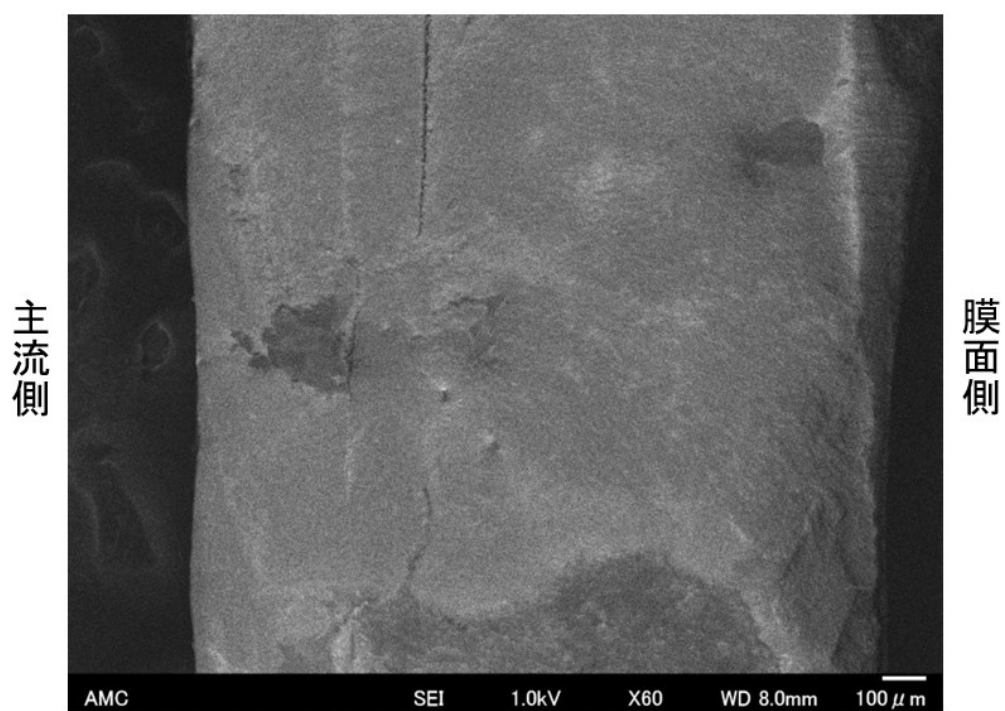


Fig. 3-3-1_3 ろ過実験後のケーキ層断面の SEM 画像

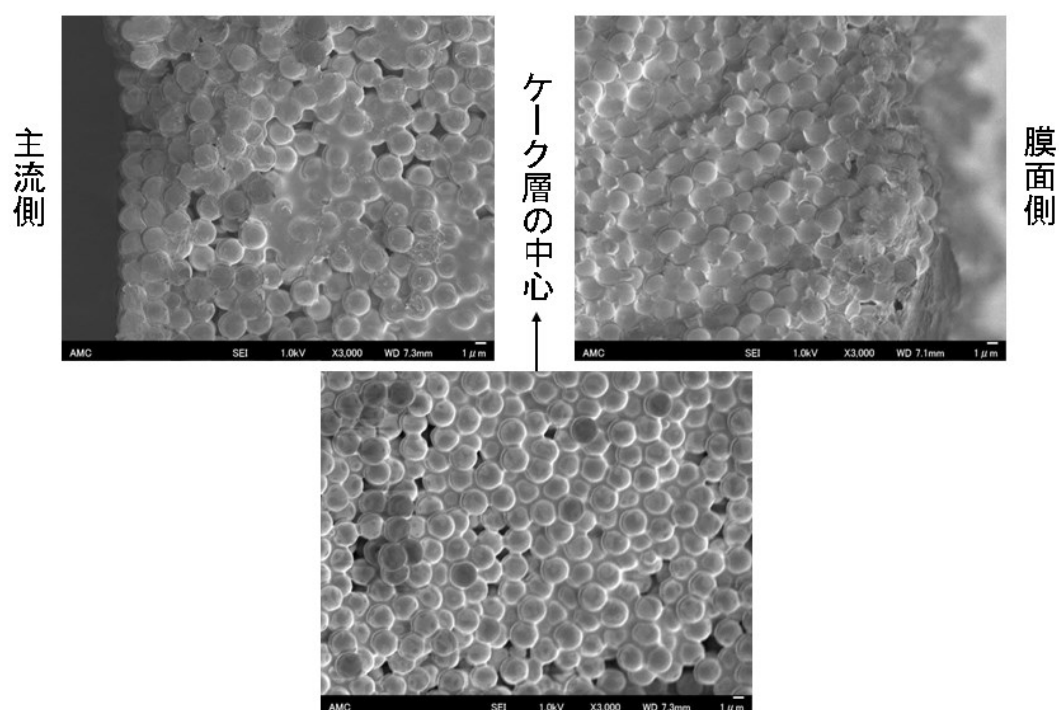


Fig. 3-3-1_4 ろ過実験後のケーキ層断面の高倍率 SEM 画像

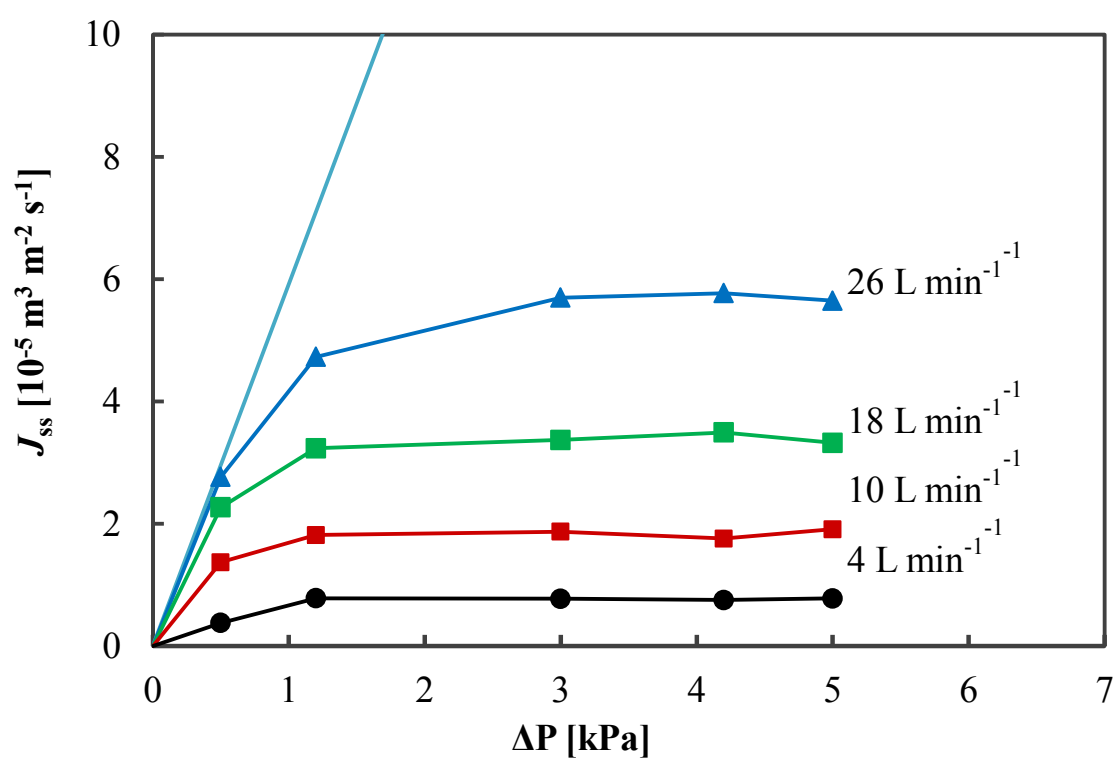


Fig. 3-3-1_5 粒径 $1.5\mu\text{m}$, 流路高さ 10mm における圧力と定常流束の関係

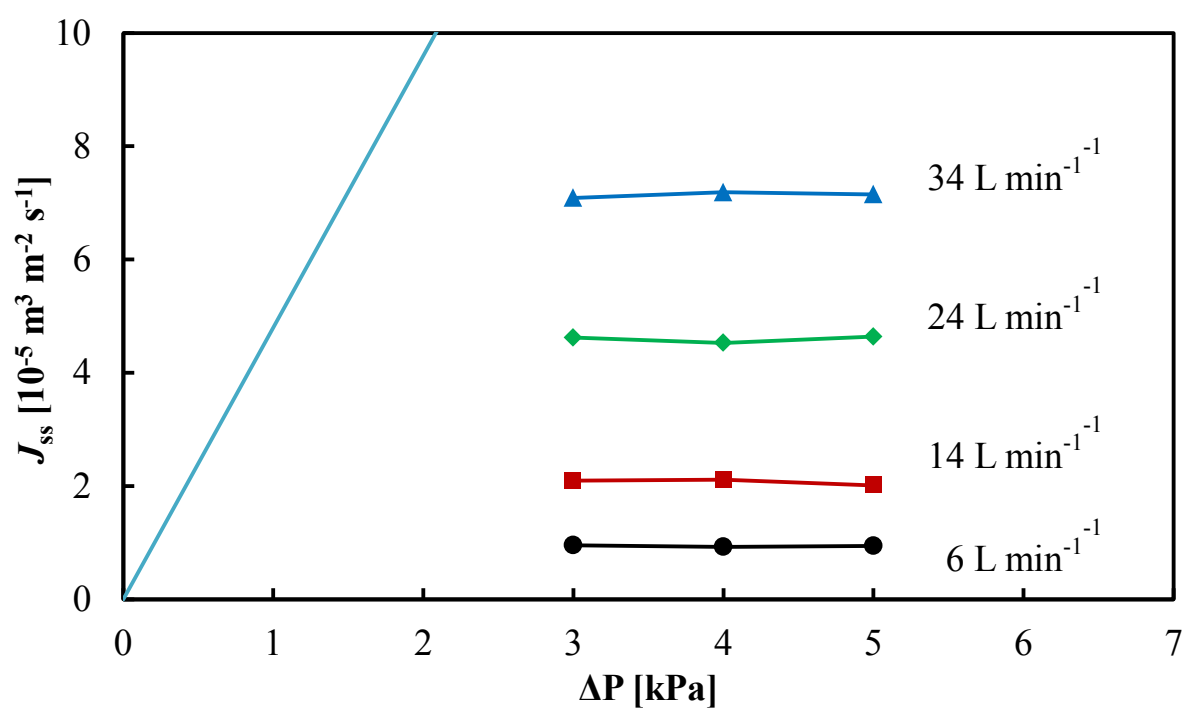


Fig. 3-3-1_6 粒径 1.5 μm , 流路高さ 12mm における圧力と定常流束の関係

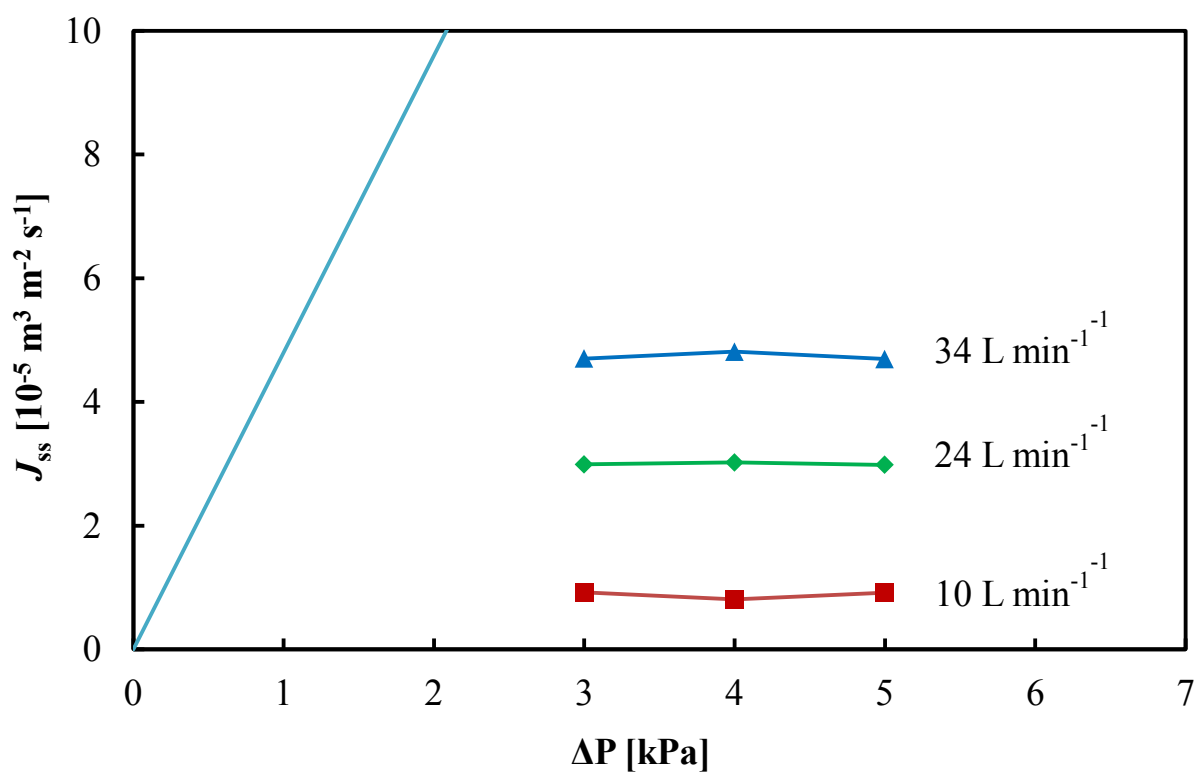


Fig. 3-3-1_7 粒径 1.5 μm , 流路高さ 17mm における圧力と定常流束の関係

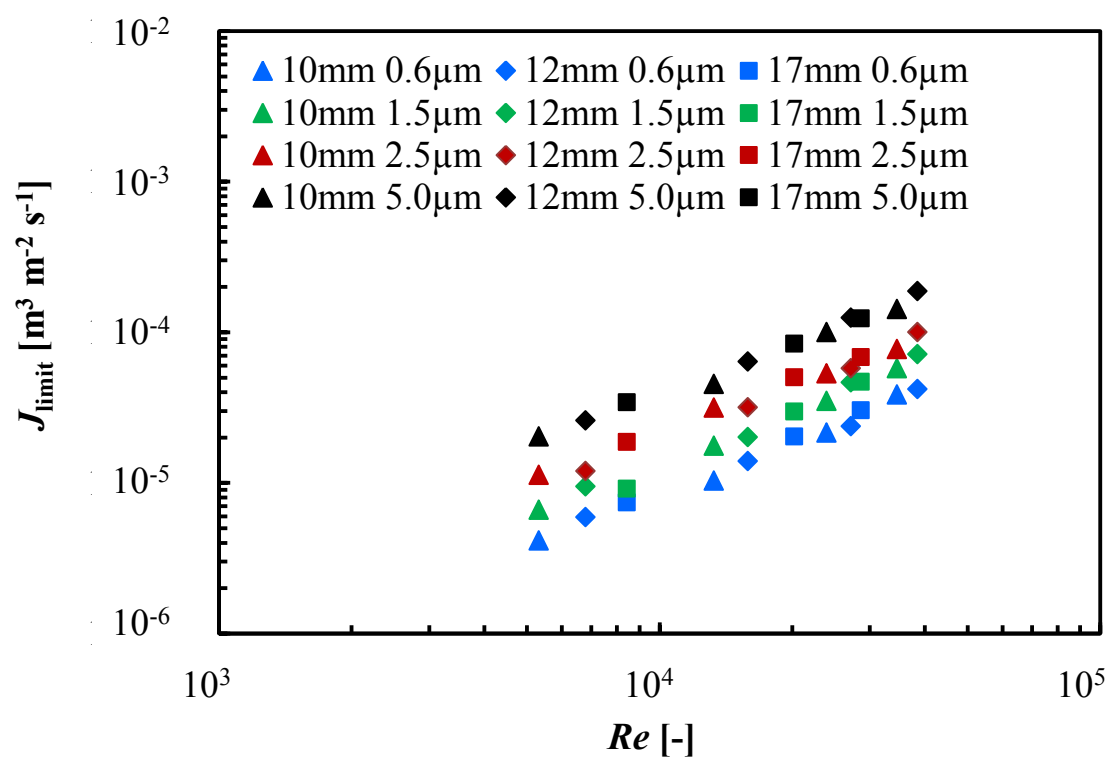


Fig. 3-3-2_1 レイノルズ数と限界流束の関係

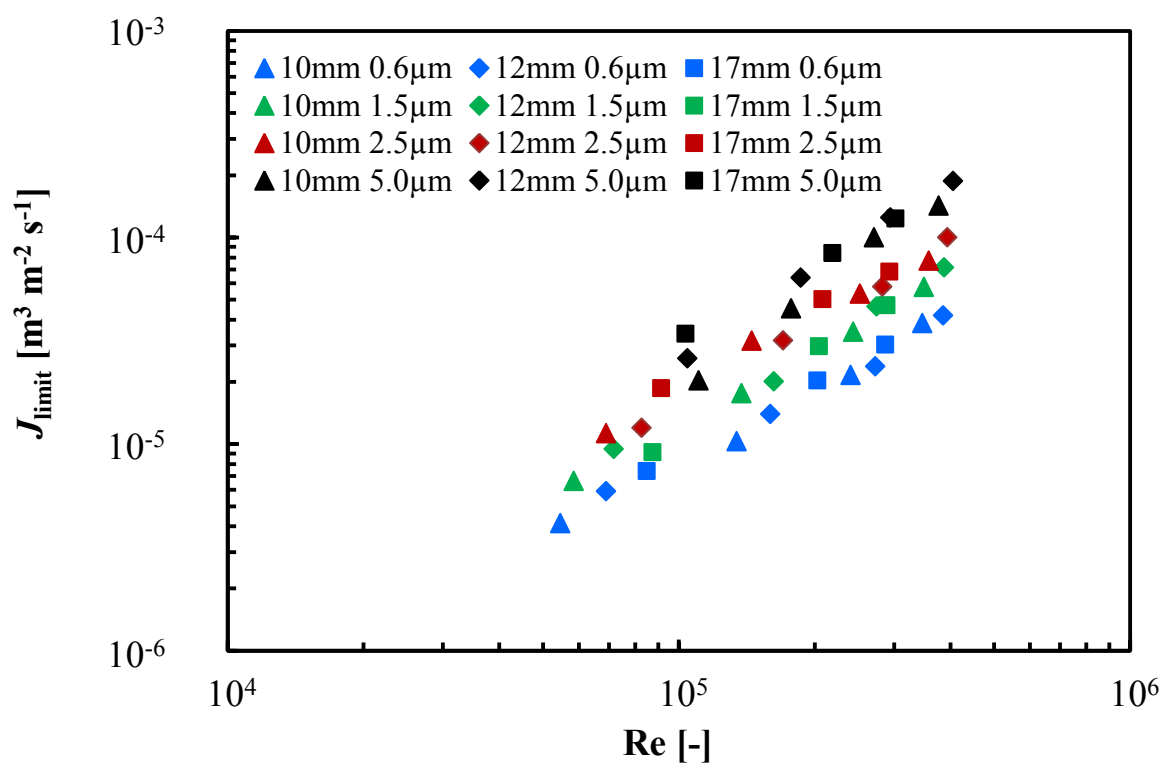


Fig. 3-3-2_2 ケーク層厚みを考慮した線速を基準とする
レイノルズ数と限界流束の関係

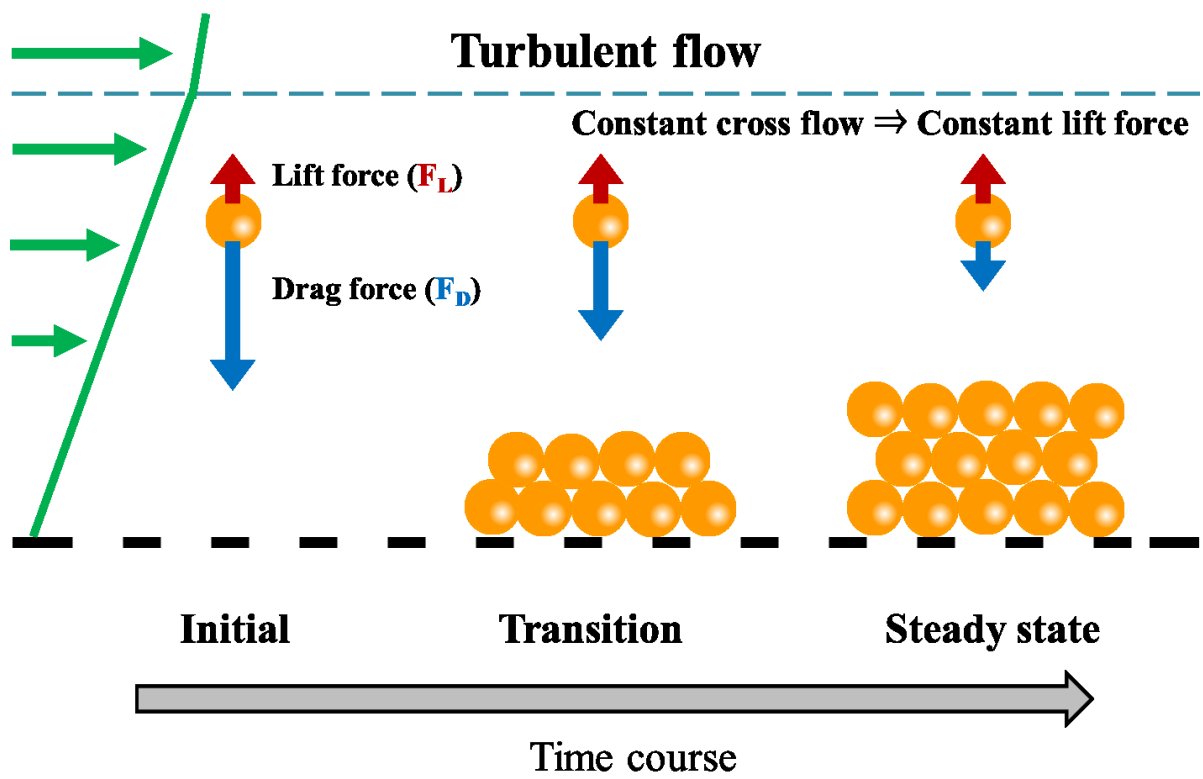


Fig. 3-3-2_3 粘性底層において推定される粒子の堆積メカニズム

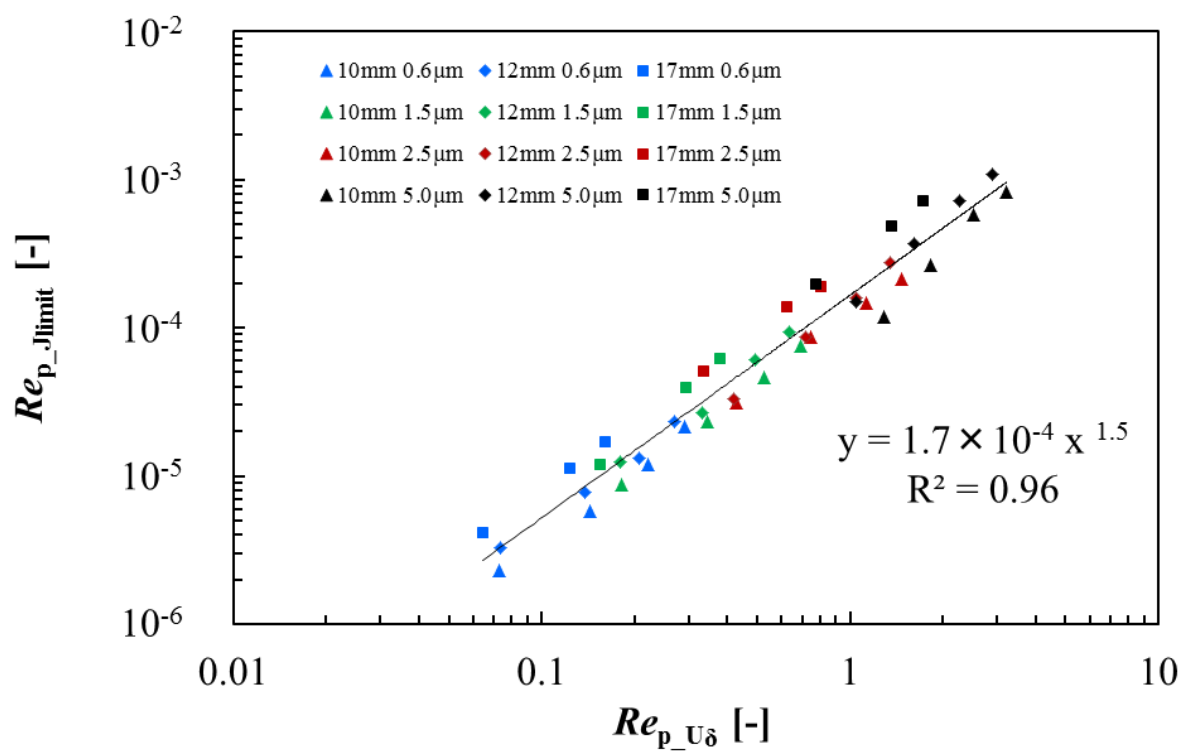


Fig. 3-3-2_4 粘性底層域の線速および限界流束をそれぞれ基準とする
粒子レイノルズ数の関係

第 4 章

SNAP-F を用いた膜面近傍の粒子挙動と限界流束の関係

4-1 緒言

前章にてクロスフローろ過実験による限界流束推算式を提案した．この推算式から粘性底層域にある粒子が流体から受ける力によって，限界流束が決定していると考えられた．粘性底層域における一様せん断場の Lift force と Drag force の関係から限界流束推算式の乗数が決定していることを明らかにした．しかし，限界流束推算式の係数についての理解は不十分であり，粘性底層域のどの位置にある粒子が限界流束に影響しているのかについて，検討されていない．本章では，限界流束推算式のさらなる理解を目的とし，粘性底層域の粒子に作用する流体力の Lift force と Drag force の関係を明らかにする．

既往の研究

これまでにリフト速度を用いた透過流束の推算が検討されてきた．Oda ら[1]は，二次元膜透過シミュレータ Structure of NAnoParticles - Flow (SNAP-F)を用いて一様流れ場におけるリフト速度を計算した．前章で述べている通り，リフト速度が透過流束と均衡する条件を計算することで粒子の堆積が防止できると考えられる．Oda ら[1]は，円管膜内におけるケーキ層から離れた位置の粒子挙動を計算することを考え，Fig. 4-1-1_1 で示すように計算領域を模式化した．さらに Fig. 4-1-1_2 のように 2 次元の計算領域を設定した．設定した x 方向速度に対して粒子が上昇する速度(y 方向速度)を粒子位置より求め，リフト速度と粒径およびせん断速度の関係を明らかにした．粒径とリフト速度の関係を Fig. 4-1-1_3 に示す．また，せん断速度とリフト速度の関係を Fig. 4-1-1_4 に示す．Belfort ら[2]の提案するリフト速度式と同様にリフト速度は粒径の 3 乗，せん断速度の 2 乗に比例した．しかし，透過流束とリフト速度の関係は明らかにされておらず，粒子が堆積しない条件の検討は十分と言えない．本研究では，さまざまなクロスフロー速度と透過流束における Lift force と Drag force の関係を計算し，前章において限界流束の推算に用いた粒子レイノルズ数を利用して粘性底層域の粒子に作用する流体力を評価する．この計算により，粒子が堆積しない条件の検討を行う．粘性底層域(膜面近傍のマイクロな領域)の数値計算を可能とする，三次元膜透過シミュレータ SNAP-F を利用する．

4-2 数値計算

4-2-1 SNAP-F の特長

流体や粉体の物理化学現象の解明に CFD(computational fluid dynamics)や粉体シミュレーションが利用されている．ミリメートル程度以上の粒径の粒子では，離散要素法

(Discrete Element Method)で記述される粉体の数値シミュレーションが大きな成果を上げており、このオーダーの粒子であれば実験的観察手法を用いても粒子運動を可視化できるため、現象解明が進んでいると言える。これに対してミクロンオーダー程度以下の粒径の粒子における物理化学現象の解明はなされていない。このオーダーの粒子では、慣性力や重力に比べて流体の粘性や静電的相互作用、粒子間相互作用が粒子運動に大きく影響する。ミクロンオーダー程度以下の粒径の粒子の数値シミュレーションを行ううえで大きな課題は、多様な粒子間相互作用の特性距離や特性時間がミクロな分子スケールからマクロな連続体スケールまで広く分布していることがあげられる。粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ の粒子における静電相互作用の特性距離は約 $1\text{ }\mu\text{m}$ に対して、流体相互作用の特性距離は約 1 mm である。ミクロスケールの相互作用とマクロスケールの相互作用を同時に計算するためには、新たにメソスケール・モデルの数値シミュレーションが必要である。代表的なメソスケール・モデルの数値シミュレーションには、ブラウン動力学がある。ブラウン動力学では、流体運動をモデル化せず、粒子-流体間相互作用を考慮した粒子運動のみをモデル化している。ブラウン動力学以外には、散逸粒子動力学(dissipative particle dynamics)や Moving particle semi-implicit method, 揺動格子ボルツマン方程式, Stochastic rotation dynamics そして揺動 Navier-Stokes 方程式がある[3]。これらは、流体運動と粒子運動のそれぞれをモデル化しており、粒子運動は Newton の運動方程式を用いている。それぞれのモデル化における違いは、流体運動のモデル化にある。流体運動をモデル化するためには、連続な流体を離散化する必要がある。流体を検査体積の集合として離散化する手法と、流体粒子の集合として離散化する手法があり、それぞれはオイラー法とラグランジュ法で記述される。

本研究では、二次元膜透過シミュレータ SNAP-F を改善した三次元膜透過シミュレータ SNAP-F を用いる[4]。このシミュレータでは、粒子運動をより正確に評価でき、さまざまな膜やケーキ層表面における粒子挙動が計算可能である。SNAP-F では、オイラー・ラグランジュハイブリッド方式を採用することにより粒子と流体の両方の動きを計算できる。流体運動は、揺動 Navier-Stokes 方程式を用いて記述される。揺動 Navier-Stokes 方程式は、流体運動を計算格子上の検査体積で離散化し、通常の Navier-Stokes 方程式の右辺に流体の揺動力を付け加えたものである。揺動 Navier-Stokes 方程式は、Navier-Stokes シミュレーションと同様の明確な固体壁条件を利用できるため、複雑な流路形状を導入できる特長がある。また、揺動 Navier-Stokes 方程式では、粒子運動と流体運動を独立の時間ステップを用いて解くことができる。さらに、局所的な流体粒子や格子点間の相互作用を解くため、演算時間は粒子の数ではなく、計算領域の大きさに依存する。SNAP-F では、直方体の計算領域内部の粒子挙動を評価するとともに、溶液の流動を評価することが可能である。流れ場を解く計算格子間隔は粒子の直径よりもはるかに小さく(粒子の $1/9$ に設定)、これにより粒子表面の流れを高解像度で計算することが可能である。粒子-粒子間の相互作用、粒子-膜間の相互作用、粒子-流体間の相互作用として接触力、流体力、静電気力、ファンデルワールス力、潤滑力を考慮している。粒子の回転運動に関しては、接触トルクと流体力学的トルクを考慮している。これらの粒子-流体間の相互作用を取り入れたことにより、粒子の動きと流体の動きの両方を同時に計算することが可能である。SNAP-F

ではクロスフロー方式(本研究の手法), デッドエンド方式を計算することが可能であり, 直方体の膜の孔の数は1つまたは4つの設定が可能である. どちらも粒子直径(d_p)を基準として設計されている. SNAP-F は膜面に垂直方面において周期境界条件を用いている. 計算結果は Linux を OS とするパーソナル・コンピュータで動作する可視化ソフトウェア SNAPshot を用いて表示されている.

4-2-2 SNAP-F による数値計算

4-2-2-1 流れ場

非圧縮状態での流れ場は次に表される.

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (4-2-2-1)$$

懸濁液の溶媒はニュートン流体であると仮定され, 運動方程式は以下の Navier-Stokes 式によって表される.

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{v} + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{S} - \frac{1}{\rho} \mathbf{D} + \Phi^p \boldsymbol{\alpha} \quad (4-2-2-2)$$

粒子は計算領域の直交格子上に埋め込まれている. ここで t は時間, $\mathbf{v}$ は計算格子上の流体速度ベクトル, ρ は溶媒の密度, p は溶媒の圧力, μ は溶媒の粘度, $\mathbf{S}$ は揺動力テンソル, $\mathbf{D}$ は圧力勾配ベクトル, Φ^p は流れ場を解くための計算格子上の体積分率, $\boldsymbol{\alpha}$ は加速度である. $\boldsymbol{\alpha}$ は加速度ベクトルで, 格子上の粒子の剛体速度として扱われ, 次式で与えられる.

$$\boldsymbol{\alpha} = \frac{\mathbf{v}^p - \mathbf{v}}{\Delta t} + \frac{1}{\rho} \nabla p + \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v} - \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{v} - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \mathbf{S} + \frac{1}{\rho} \mathbf{D} \quad (4-2-2-3)$$

ここで $\mathbf{v}^p$ は格子上の粒子速度ベクトルを意味する. 揺動力テンソル $\mathbf{S}$ は確率的な項であり, 非圧縮流体と仮定し三次元で記述すると,

$$\begin{aligned} \langle S_{xx} \rangle &= \langle S_{xy} \rangle = \langle S_{xz} \rangle = \langle S_{yx} \rangle = \langle S_{yy} \rangle = \langle S_{yz} \rangle \\ &= \langle S_{zx} \rangle = \langle S_{zy} \rangle = \langle S_{zz} \rangle = 0 \\ \langle S_{xx}^2 \rangle &= \langle S_{yy}^2 \rangle = \langle S_{zz}^2 \rangle = 4k_B T \mu \delta(\Delta x) \delta(\Delta y) \delta(\Delta z) \delta(\Delta t) \\ \langle S_{xy}^2 \rangle &= \langle S_{xz}^2 \rangle = \langle S_{yx}^2 \rangle = \langle S_{yz}^2 \rangle = \langle S_{zx}^2 \rangle = \langle S_{zy}^2 \rangle \\ &= 2k_B T \mu \delta(\Delta x) \delta(\Delta y) \delta(\Delta t) \end{aligned} \quad (4-2-2-4)$$

である. $\langle \rangle$ は全体の平均, μ は溶媒の粘度, $\delta()$ はディラック・デルタ, $\Delta x \Delta y \Delta z$ は計算

の格子の間隔, Δt は計算ステップである. 本研究では膜の速度ベクトル $\mathbf{v}^m = \mathbf{0}$ である. 粒子の体積分率 Φ^p は位置関数であり, それは[0,1]の値によって得られる. そのすべての粒子の体積分率の和は, 次式で表される.

$$\Phi^p(\mathbf{r}) = \sum_l \phi_l^p(\mathbf{r}) \quad (4-2-2-5)$$

球形の粒子において, l 番目の粒子の体積分率は以下のような双曲線関数によって得られる.

$$\phi_l^p(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \left\{ \tanh \left(\frac{a_l - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_l|}{\xi} \right) \right\} \quad (4-2-2-6)$$

ここで a_l は粒子半径, $\mathbf{r}_l$ は粒子の中心, ξ は固-液境界の厚さである. 格子状の粒子速度 $\mathbf{v}^p$ は各粒子の剛体速度の和で, 次式で与えられる.

$$\Phi^p \mathbf{v}^p(\mathbf{r}) = \sum_l \{ \phi_l^p(\mathbf{r}) [\mathbf{V}_l + \boldsymbol{\omega}_l \times (\mathbf{r} - \mathbf{r}_l)] \} \quad (4-2-2-7)$$

ここで $\mathbf{V}_l$ は l 番目の粒子の並進速度ベクトルで, $\boldsymbol{\omega}_l$ は l 番目の粒子の角速度ベクトル. Φ^p に似て, 膜の体積分率 Φ^m は[0,1]の位置の双曲線関数によって表される.

4-2-2-2 粒子運動

懸濁液における粒子運動は, ニュートンの運動方程式によって支配される.

$$m_l \frac{d\mathbf{V}_l}{dt} = \mathbf{F}_l^c + \mathbf{F}_l^e + \mathbf{F}_l^v + \mathbf{F}_l^h + \mathbf{F}_l^{lb} \quad (4-2-2-8)$$

ここで m_l は粒子の質量, $\mathbf{V}_l$ は粒子の並進速度ベクトル, $\mathbf{F}_l^c$ は接触力, $\mathbf{F}_l^e$ は静電気力, $\mathbf{F}_l^v$ はファンデルワールス力, $\mathbf{F}_l^h$ は流体力, $\mathbf{F}_l^{lb}$ は潤滑力である.

$$I_l \frac{d\boldsymbol{\omega}_l}{dt} = \mathbf{T}_l^c + \mathbf{T}_l^h \quad (4-2-2-9)$$

ここで I_l は粒子の慣性モーメント, $\boldsymbol{\omega}_l$ は粒子の角速度ベクトル, $\mathbf{T}_l^c$ は接触トルク, $\mathbf{T}_l^h$ は流体力学トルクである. 接触力トルクは Voigt モデルとヘルツ理論を考慮し計算される. 粒子 l から粒子 k にかかる接触力 $\mathbf{F}_l^c$ は, 通常の接触力 $\mathbf{F}_{kl}^{c,n}$ と, 垂直な向きの接触力 $\mathbf{F}_{lm}^{c,t}$ とに分かれ,

$$\mathbf{F}_l^c = \sum_m (\mathbf{F}_{lm}^{c,n} + \mathbf{F}_{lm}^{c,t}) \quad (4-2-2-10)$$

$$\mathbf{F}_{lm}^{c,n} = -k_n \delta_{lm}^{\frac{3}{2}} \mathbf{n}_{lm} - \eta_n (\mathbf{V}_{lm}^r \cdot \mathbf{n}_{lm}) \mathbf{n}_{lm} \quad (4-2-2-11)$$

$$\mathbf{F}_{lm}^{c,t} = -k_t \delta_{lm}^t - \eta_t \mathbf{V}_{lm}^t \quad (4-2-2-12)$$

$$\mathbf{V}_{lm}^t = \mathbf{V}_{lm}^r - (\mathbf{V}_{lm}^r \cdot \mathbf{n}_{lm}) \mathbf{n}_{lm} + (a_l \boldsymbol{\omega}_l + a_m \boldsymbol{\omega}_m) \times \mathbf{n}_{lm} \quad (4-2-2-13)$$

となる．ここで k_n は通常方向の弾性係数， η_n 通常方向の減衰係数， η_t は垂直方向の減衰係数， δ_{lm}^n は接触力点の相対距離， $\mathbf{V}_{lm}^r$ は接触点の相対速度である．また， $|\mathbf{F}_{lm}^{c,t}| \geq \mu |\mathbf{F}_{lm}^{c,n}|$ の場合接触点ですべりが起こってしまい垂直方向の相対距離は，

$$\delta_{lm}^t = \frac{-\mathbf{F}_{lm}^{c,t}}{k_t} \quad (4-2-2-14)$$

$$\mathbf{F}_{lm}^{c,t} = -\mu |\mathbf{F}_{lm}^{c,n}| \frac{\mathbf{V}_{lm}^t}{|\mathbf{V}_{lm}^t|} \quad (4-2-2-15)$$

となる．

静電力 $\mathbf{F}_m^e$ とファンデルワールス力 $\mathbf{F}_m^v$ は DLVO 理論によって与えられる．

$$\mathbf{F}_l^e = \sum_m (f_{lm}^e \mathbf{n}_{lm}) \quad (4-2-2-16)$$

$$f_m^e = -\frac{64\pi a n k_B T \theta_k \theta_l e^{-kH}}{\kappa} \quad (4-2-2-17)$$

$$\theta_k = \tanh\left(\frac{ze\varphi_k}{4k_B T}\right) \quad (4-2-2-18)$$

$$\theta_l = \tanh\left(\frac{ze\varphi_l}{4k_B T}\right) \quad (4-2-2-19)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2nz^2e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}} \quad (4-2-2-20)$$

a は粒子半径， n は溶媒のイオン数密度， z は溶媒のイオン価数， k_B はボルツマン定数， T は溶媒の温度， e は電気素量， φ はゼータ電位， ϵ_0 は真空誘電率， ϵ_r は溶媒の比誘電率である．また，ファンデルワールス力は，

$$\mathbf{F}_l^v = \sum_m (f_{lm}^v \mathbf{n}_{lm}) \quad (4-2-2-21)$$

$$f_m^v = \frac{Aa}{12H^2} \quad (4-2-2-22)$$

と表される． H は粒子間表面距離， A は Hamaker 定数である．隣接面間の潤滑力の垂直成分は考慮されており，潤滑力は格子解像度よりも小さいスケール上では支配的な力である．粒子間と粒子と膜の間の潤滑力の解析式は次式で表される．

$$\mathbf{F}_l^{lb} = -\sum_m \frac{3}{2} \pi \mu \bar{a}_{lm}^2 \frac{\mathbf{V}_{lm} \cdot \mathbf{n}_{lm}}{H_{lm}} \mathbf{n}_{lm} \quad (4-2-2-23)$$

ここで

$$\bar{a}_{lm} = \frac{2a_l a_m}{a_l + a_m} \quad (4-2-2-24)$$

$\mathbf{n}_{lm}$ は l 番目の粒子の中心から m 番目の粒子もしくは膜の中心への垂直単位ベクトルである． $\mathbf{V}_{lm}$ と H_{lm} はそれぞれ相対速度と l 番目の粒子と m 番目の粒子もしくは膜の間の面間隔である． l 番目の粒子における流体力である $\mathbf{F}_l^h$ とトルク $\mathbf{T}_l^h$ は下記のように与えられる，体積積分である α を用いて，

$$\mathbf{F}_l^h = - \int_{V^P} \phi_l^P(\mathbf{r}) \{ \rho \alpha(\mathbf{r}) + \mathbf{D} \} dV \quad (4-2-2-25)$$

$$\mathbf{T}_l^h = - \int_{V^P} \phi_l^P(\mathbf{r}) \{ \mathbf{r}_l(\mathbf{r}) \times \rho \alpha(\mathbf{r}) \} dV \quad (4-2-2-26)$$

で表される．ここで V^P は l 番目の粒子によって占有される領域を示している．

4-2-2-3 シミュレーションにおける透過流束の評価

本研究での透過流束 $J_f(t)$ は，特定の時間 t における透過流束 $J_f(t)$ [$m^3 m^{-2} s^{-1}$]を以下とした

$$J_f(t) = \frac{\bar{Q}(t)}{S} \quad (4-2-2-25)$$

ここで $S[m^2]$ は計算領域 ZY 面の断面積とした． $\bar{Q}(t)[m^3 s^{-1}]$ は細孔における平均流量とし，

$$\bar{Q}(t) = \frac{1}{l_p - l_f} \int_{l_f}^{l_p} dx \int_S v_x dy dz \quad (4-2-2-26)$$

$$v_x = -\frac{1}{4} \mu \frac{dp}{dx} (R_p^2 - r^2) \quad (4-2-2-27)$$

で求められる．ここで， l_f と l_p はそれぞれ膜の供給側と透過側の位置を表す．

4-3 計算条件

4-3-1 壁-粒子間におけるクロスフローおよび圧力勾配による流体力計算

クロスフローおよび圧力勾配によって受ける粒子の流体力を求めるために，粒子-

壁の計算モデルを作成した．計算モデル(壁)の概念を Fig. 4-3-1_1 に示す．溶媒は Newton 流体であると仮定し，流体場を Navier–Stokes 方程式にて解き，得られた粒子の加速度から粒子が受ける流体力を求めた．溶媒温度は，298 K とした．粒径(d_p)は 1 μm とした．全ての計算において粒子位置は固定とし，粒子の回転は自由とし，粒子速度は 0 m s^{-1} とした．クロスフロー速度は YZ 面の境界において 0.012 m s^{-1} とし，このときの圧力は 0 Pa とした．このとき粒子は，壁-粒子間距離が 3.7, 6.5, 8.5, 11 および 13.3 μm となるように設定した．また，圧力は 0.1, 0.5 および 1.0 Pa とし，このときのクロスフロー速度は 0 m s^{-1} とした．このとき粒子は，壁-粒子間距離が 3.7, 8.5 および 13.3 μm となるように設定した．本研究では希薄溶液を仮定し，単一粒子が受ける流体力(揚力および抗力)を求めた．

4-3-2 膜-粒子間におけるクロスフローおよび透過流束による流体力計算

4-3-1 と同様に粒子の流体力を求めるために，粒子-膜の計算モデルを作成した．計算モデル(膜)の概念を Fig. 4-3-2_1 に示す．粒径(d_p)は 1 μm ，細孔径は 5.5 μm とした．クロスフロー速度は 0.12 m s^{-1} とし，このときの膜間差圧(ΔP)は 0.01, 0.05, 0.1, 0.4 および 1 Pa とした．粒子は膜-粒子間距離が 11 μm となるように設定した．粒子速度は 0 m s^{-1} とした．

クロスフローによる影響のみを計算する流体力を F_L ，膜間差圧および透過流束による影響のみを計算する流体力を F_D ，さまざまな影響を計算する流体力の合計を F と区分する．膜にケーキ層を形成した計算モデルを作成した．ケーキ層を含む計算モデル(膜)の概念を Fig. 4-3-2_2 に示す．粒径(d_p)は 1 μm ，細孔径は 5.5 μm とした．ケーキ層最上部から 2.3, 4.6, 7.0 および 9.3 μm 離れた位置に単一粒子を配置し，クロスフロー速度が 0.14 m s^{-1} における揚力(F_L)を求めた．このときの粒子速度は，流体速度によって得られるように設定した．しかし流体抵抗によって，粒子速度と流体速度は一致しない．また，計算ステップごとに粒子位置を初期設定にすることで計算コストを削減するとともに計算の安定性を向上させた．また，ケーキ層最上部から 9.3 μm 離れた位置に単一粒子を配置し， ΔP が 0.01, 0.05, 0.08 および 0.1 Pa における抗力(F_D)を求めた．このときの粒子速度は，流体速度によって得られるように設定した．さらに，ケーキ層最上部から 9.3 μm 離れた位置に単一粒子を配置し，クロスフロー速度が 0.14 m s^{-1} ， ΔP が 0.01, 0.05, 0.08 および 0.1 Pa における流体力(F)を求めた．このときの粒子速度は，流体速度によって得られるように設定した．

4-3-3 SNAP-F を用いた限界流束推算式の作成

ケーキ層を含む計算モデルを用いて，ケーキ層最上部から 1.4, 6.7, 19, 32, 48 および 60 d_p μm 離れた位置に単一粒子を配置し， $F = 0$ となる透過流束を求めた．このときの粒子速度は，流体速度によって得られるように設定した．粒径は，0.5, 1, 2, 5 および 10 μm とし，計算条件を Table 4-3-3_1 に示す．クロスフロー速度は，YZ 面の境界における流体速度である．

Table 4-3-3_1 さまざまな $l d_p^{-1}$ における計算条件

$l d_p^{-1}$	d_p [μm]	Cross flow velocity [m s^{-1}]
1.4	10	0.95
	5	0.47
	5	0.71
	2	0.71
	1	0.36
	1	0.59
6.7	10	0.24
	10	0.59
	5	0.12
	5	0.3
	1	0.18
	0.5	0.18
19	10	0.22
	10	0.44
	5	0.22
	5	0.55
	2	0.22
	2	0.44
	1	0.22
	1	0.66
	0.5	0.11
	0.5	0.33
$l d_p^{-1}$	d_p [μm]	Cross flow velocity [m s^{-1}]
32	10	0.6
	5	1.6
	2	2.39
	1	0.6
	1	2.6
	1	1.6
	0.5	0.6
	0.5	2.39
48	5	1.6
	2	2.4
	1	0.6
	1	2.4
	0.5	0.6
	0.5	2.6
60	5	1.75
	2	1.15
	1	1.15
	1	2.15
	0.5	1.15
	0.2	1.25

4-4 計算結果および考察

4-4-1 壁-粒子間におけるクロスフローおよび圧力勾配による流体力

壁-粒子間距離と Lift force の関係を Fig. 4-4-1_1 に示す．粒子が受ける流体力(Lift force)は, 壁-粒子間距離が長くなるにしたがって増加した．また, Lift force の解析解である Cherukat の式と良好に一致した．Cherukat の式では, 粒子および壁の境界による Viscous effects を考慮した Lift force の解析解である．Cherukat の式[4]は, 次式で表される．

$$F_L = \rho V_S^2 d_P^2 \frac{I_L}{4} \quad (4-4-1)$$

$$\begin{aligned} I_L = & [1.7631 + 0.3561\kappa - 1.1837\kappa^2 + 0.845163\kappa^3] \\ & - \left[\frac{3.24139}{\kappa} + 2.6760 + 0.8248\kappa - 0.4616\kappa^2 \right] \Lambda_G \\ & + [1.8081 + 0.879585\kappa - 1.9009\kappa^2 + 0.98149\kappa^3] \Lambda_G^2 \end{aligned} \quad (4-4-2)$$

$$\kappa = \frac{d_P}{2l} \quad (4-4-3)$$

$$\Lambda_G = \frac{\dot{\gamma} d_P}{2V_S} \quad (4-4-4)$$

ここで, ρ は流体密度, V_S はスリップ速度であり粒子速度と流体速度の差で求める． d_P は粒径, I_L は壁-粒子間距離の関数であり, I_L は κ および Λ_G の関数で表される． l は壁-粒子間距離, $\dot{\gamma}$ はせん断速度である．ここで議論している Viscous effects は, 壁および流体中に存在する粒子のそれぞれに流体との粘性境界層が存在し, 影響し合うことで粒子運動が阻害されることに起因する．前章で述べた Saffman の揚力は一様流れでの解析解であるのに対して, Cherukat らは壁近傍における揚力について解析している．これらの違いは, 壁近傍によって発生する Viscous effects の影響を考慮している点である．このため, 壁-粒子間距離を無限大に拡張した場合, Saffman の式に漸近していくことになる．

壁-粒子間距離と抗力の関係を Fig. 4-4-1_2 に示す．抗力においても粒子が受ける流体力は, 壁-粒子間距離によって変化することが確認された．これは, 圧力によって輸送される流体が壁に衝突することで生じる供給液側での流れ場において, 壁-粒子間の Viscous effects が一様でないためと考えられる．

4-4-2 膜-粒子間におけるクロスフローおよび透過流束による流体力

4-4-1 においてクロスフローによる Lift force および圧力勾配による Drag force の関係を確認してきた．壁を膜へ変更し, クロスフローおよび透過流束がある場合の流体力を計算した．透過流束と膜近傍における流体力の関係を Fig. 4-4-2_1 に示す．クロ

スフロー速度が一定であるのに対して膜間差圧を大きくすることで透過流束が大きくなり、粒子が受ける流体力は正から負へ変化した。ここでの正はベクトル和が膜から離れる方向に向いていることを意味し、負はベクトル和が膜へ近づく方向に向いていることを意味する。この計算から $F = 0 \text{ N}$ となる透過流束が確認された。このような状態では、粒子は膜へ接近することができず、ケーキ層の成長が起これないと考えられる。つまりは、 $F = 0 \text{ N}$ における透過流束は限界流束と推察される。

1 細孔の膜では、粒子に作用するサクションの影響が均一でないため、模擬的なケーキ層を膜面に設定したモデル(Fig. 4-3-2_2)における流体力を計算した。壁またはケーキ層表面-粒子間距離と揚力の関係を Fig. 4-4-2_2 に示す。壁(Fig. 4-3-1_1)およびケーキ層を配置した場合でも壁またはケーキ層表面-粒子間距離が長くなるにしたがって揚力は大きくなった。壁を配置した場合の揚力は、ケーキ層を配置した場合の揚力よりも緩やかな変化であった。これは、Viscous effects の影響がケーキ層を配置したことで顕著に表れたためと考えられる。透過流束と抗力の関係を Fig. 4-4-2_3 に示す。ケーキ層表面-粒子間距離を固定した場合、膜間差圧を大きくするにしたがって、抗力の絶対値が大きくなった。透過流束とケーキ層近傍におけるクロスフローろ過での流体力の関係を Fig. 4-4-2_4 に示す。Fig. 4-4-2_1 と同様に、クロスフローおよび膜間差圧を与えた場合の流体力は、同様の挙動を示した。クロスフローのみでの流体力と膜間差圧のみでの流体力との線形和とクロスフローろ過での流体力を比較した。透過流束とケーキ層近傍における流体力の関係を Fig. 4-4-2_5 に示す。それぞれの流体力は、完全に一致した。このことからクロスフローろ過における粒子の流体力は、クロスフローおよび透過流束のそれぞれの流れに大きく影響されていることが明らかとなった。この手法を用いて、 $F = 0 \text{ N}$ の透過流束を計算し、次項で限界流束推算式を作成した。

4-4-3 SNAP-F を用いた限界流束推算式の作成

Fig. 4-3-2_2 のモデルを用いて、さまざまな条件(Table 4-3-3_1)で計算した $F = 0 \text{ N}$ の透過流束を限界流束とし、前章で評価した Re_{p_Jlimit} を算出した。さらに粒子位置より算出した粒子が受ける流体速度を基準とした $Re_{p_U\delta}$ を算出した。SNAP-F による $Re_{p_U\delta}$ と Re_{p_Jlimit} の関係を Fig. 4-4-3_1 に示す。さらに、さまざまな l における限界流束推算式を作成し、 l と限界流束推算式の係数 a の関係を Fig. 4-4-3_2 に示す。またさまざまな l における限界流束推算式の係数 a と乗数 b を Table 4-4-3_1 に示す。 l が小さい場合では、ケーキ層と粒子の境界層が重なり揚力がスリップ速度(V_s)の 2 乗に比例する。このため、 Re_{p_Jlimit} と $Re_{p_U\delta}$ が 2 乗に比例したと考えられる。 l が大きく設定されるにしたがって境界層の重なりによる Viscous effects が減少し、 Re_{p_Jlimit} と $Re_{p_U\delta}$ の関係も 2 乗から 1.5 乗へ漸近した。限界流束推算式の係数に関しては、前章において境界層の速度を $Re_{p_U\delta}$ の代表速度とした場合、

$$Re_{p_Jlimit} = 1.7 \times 10^{-4} Re_{p_U\delta}^{1.5} \quad (3-4-1)$$

が得られた．本章における解析から係数は、 2.4×10^{-4} 程度と考えられる． 10^{-4} オーダーであることは一致した．絶対値では異なる結果となった理由として、前章における粘性底層の境界層速度に粒子の存在を考慮していないためと考えられる．Righetti ら[5]は、純水と粒子懸濁液における境界層の比較を行っている．純水を用いた場合の境界層は、壁法則に一致しているのに対して、粒子懸濁液を用いた場合の境界層は粒径が小さい方が境界層の厚みが薄くなることを報告している．また、数値計算は粒子 1 個に作用する流体力のみを計算しているのに対して、実験は多粒子である．実験における粒子濃度は 1.0 wt% のみでの検討であったため、粒子濃度の影響が考慮されていない．限界流束推算式の係数 a に粒子濃度による粘性の影響が含まれることが考えられる．実験より求めた限界流束推算式の係数 a が数値計算より求めた限界流束推算式の係数 a と一致すると仮定した場合、境界層厚みをフィッティングパラメータとして無次元境界層厚み y^+ を用いたフィッティングが可能である．壁法則における $y^+ = 5$ に対してフィッティングを行い、最適値を算出すると $y^+ = 3.91$ において、限界流束推算式の係数 a が一致した．乱流域において粒子同士が衝突し合い粘性底層域へ移動した場合や接近し合った粒子が同時に粘性底層域へ移動した場合において、必ずしも粘性底層の境界で揚力と抗力がつりあうとは言えない．これらの複合的な要因によって実験より求めた限界流束推算式と数値計算より求めた限界流束推算式が一致しないと考えられる．

Table 4-4-3_1 さまざまな $l d_p^{-1}$ における限界流束推算式の係数 a と乗数 b

$l d_p^{-1}$	a	b
1.4	3.1×10^{-3}	2
6.7	1.3×10^{-3}	2
19	4.1×10^{-4}	1.7
32	2.7×10^{-4}	1.6
48	2.4×10^{-4}	1.5
60	2.5×10^{-4}	1.5

4-5 結言

前章で求めた限界流束推算式の理論的理解を目的として、三次元膜透過シミュレータ SNAP-F を用いて $F = 0 \text{ N}$ となる透過流束を計算した．さまざまなクロスフローおよび透過流束における揚力および抗力を計算し、それぞれの線形和がクロスフローろ過における粒子の流体力を決定していることを明らかにした．また、この $F = 0 \text{ N}$ の条件での透過流束は、粒子が膜面に接近することがない条件であることから、この透過流束を限界流束と考え限界流束推算式を作成した．SNAP-F を用いた限界流束推算式では、ケーキ層最上部-粒子間距離が大きくなるにしたがって Re_{p_limit} と Re_{p_U0} の比

例関係が 2 乗から 1.5 乗へ漸近することが明らかとなった．これは，ケーク層最上部-粒子間距離によって粒子の Lift force が変化するためと考えられた．

参考文献

- [1] K. Oda, K. Akamatsu, M. Fujita, S.-I. Nakao, Two-dimensional simulation of lift velocities of spherical particles in crossflow microfiltration, *J. Chem. Eng. Jpn.* 42 (2009) 884-892.
- [2] G. Green, G. Belfort, Fouling of Ultrafiltration Membranes:Lateral Migration and the Particle Trajectory Model, *Desalination* 35 (1980) 129–147.
- [3] M. Fujita, Y. Yamaguchi, Simulation model of concentrated colloidal nanoparticulate flows, *Physical Review E* 77, (2008) 026706.
- [4] T. Ando, K. Akamatsu, S. Nakao, M. Fujita, Simulation of fouling and backwash dynamics in dead-end microfiltration : Effect of pore size, *J. Membr. Sci.* 392-393 (2012) 48-57.
- [5] P. Cherukat, J. B. McLaughlin, The inertial lift on a rigid sphere in a linear shear flow field near a flat wall, *J. Fluid Mech.* 263 (1994) 1-18.
- [6] M. Righetti, G. P. Romano, Particle-fluid interactions in a plane near-wall turbulent flow, *J. Fluid Mech* 505 (2004) 93-121.

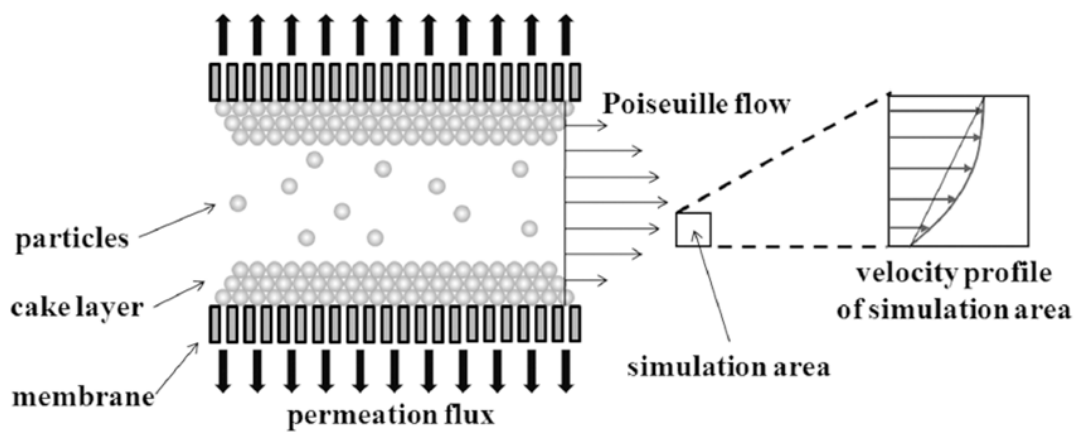


Fig. 1 Two-dimensional simulation model

Fig. 4-1-1_1 Oda らの研究における計算領域の模式[1]

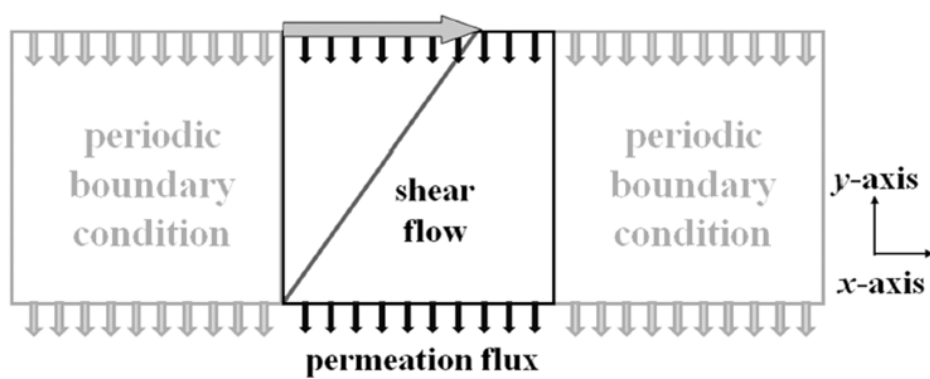


Fig. 2 Two-dimensional simulation domain

Fig. 4-1-1_2 Oda らの研究における 2 次元の計算領域[1]

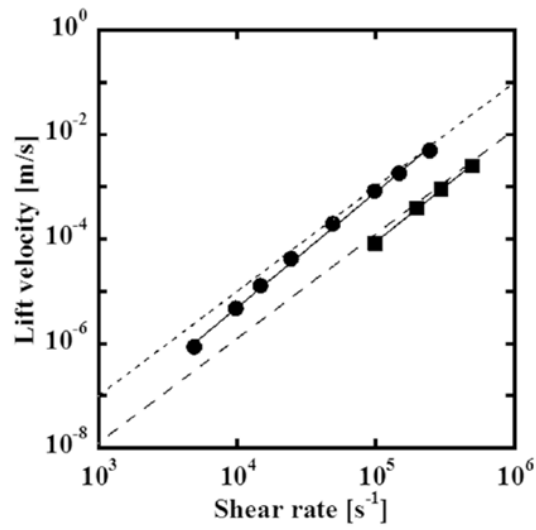


Fig. 5 The relationship between lift velocity and shear rate:
 ●, Particle size 1 μm; ■, Particle size 0.5 μm; Solid line (—), regression line; Dotted line (.....), theoretical formula Eq. (1) for 1 μm particle; Broken line (----), theoretical formula Eq. (1) for 0.5 μm particle

Fig. 4-1-1_3 セン断速度とリフト速度の関係[1]

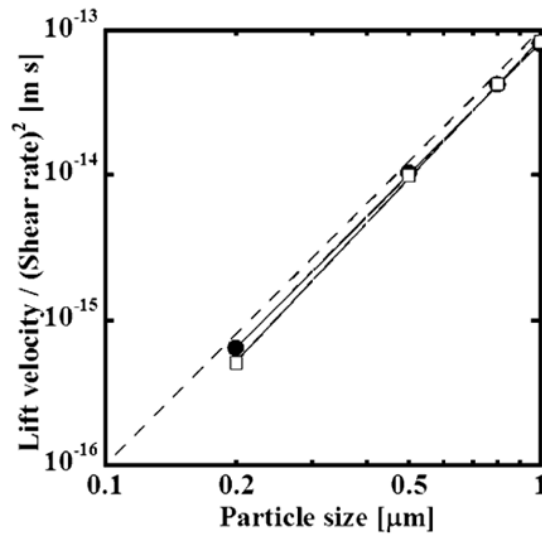


Fig. 6 The relationship between lift velocity and particle size:
 ●, Top velocity 5 m s⁻¹; □, Top velocity 2 m s⁻¹; Solid line (—), regression line; Broken line (---), theoretical formula Eq. (1)

Fig. 4-1-1_4 粒径とリフト速度の関係[1]

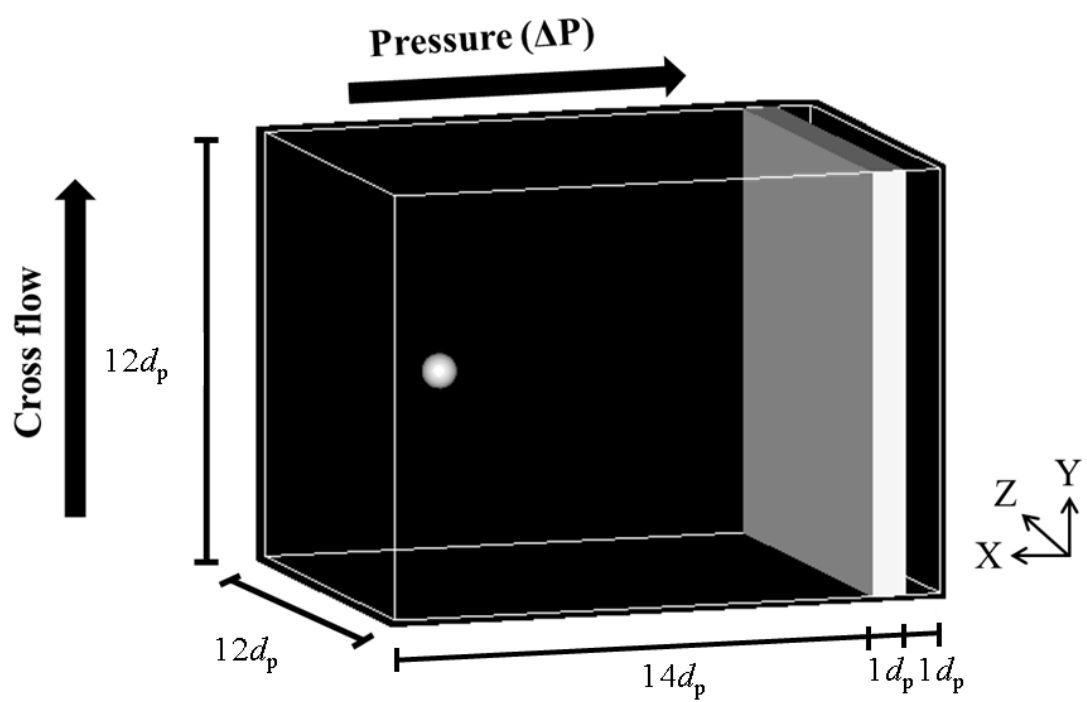


Fig. 4-3-1_1 計算モデル(壁)の概念

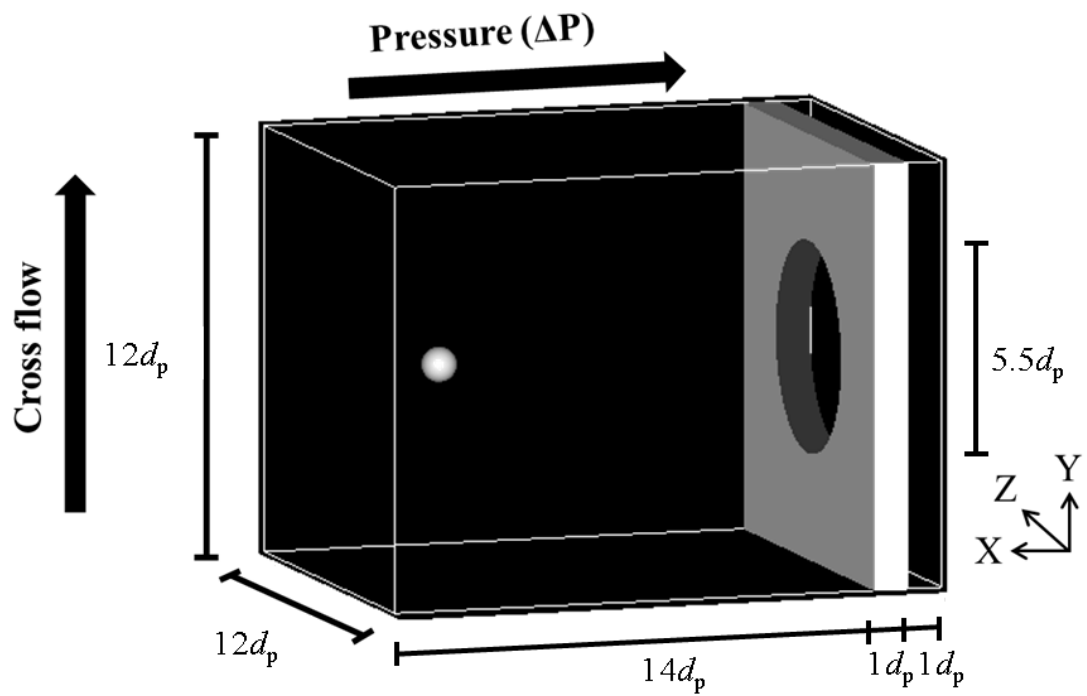


Fig. 4-3-2_1 計算モデル(膜)の概念

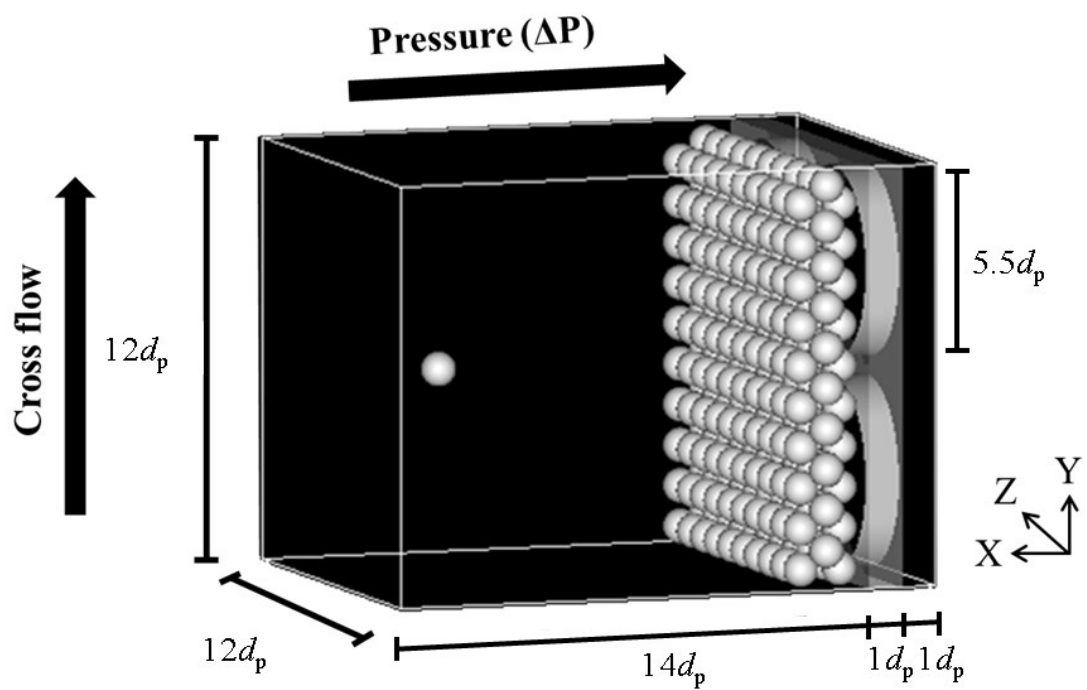


Fig. 4-3-2_2 ケーク層を含む計算モデル(膜)の概念

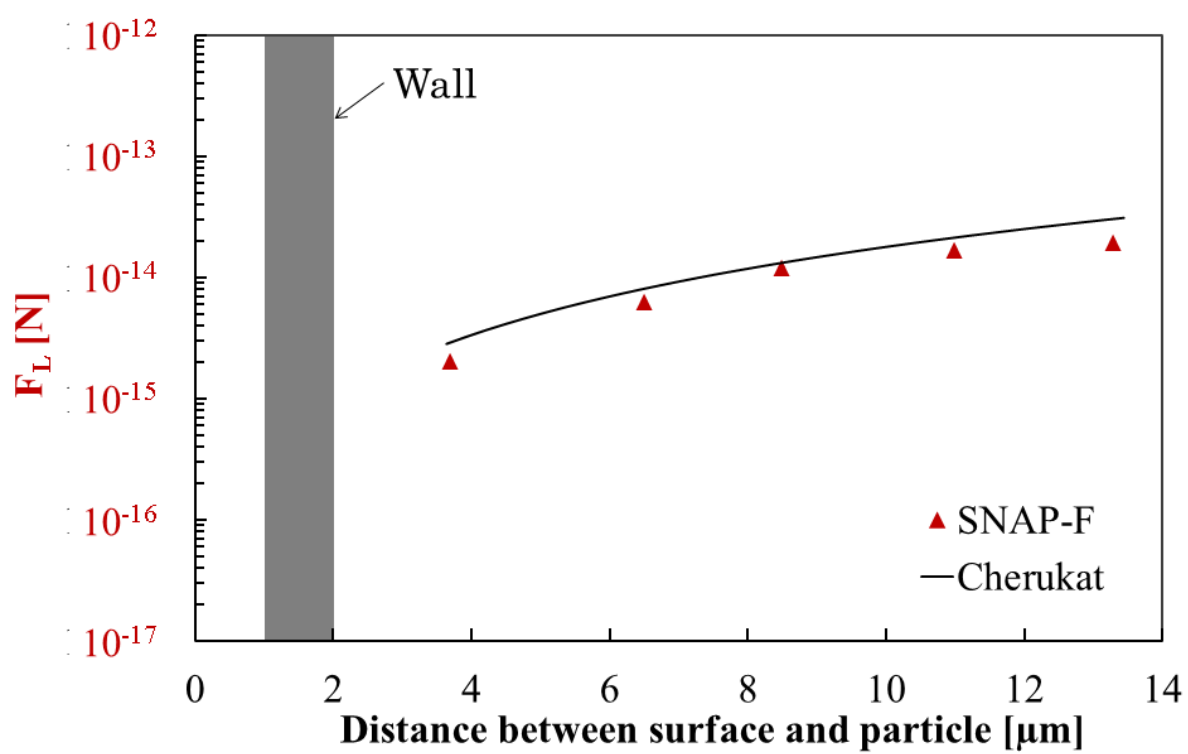


Fig. 4-4-1_1 壁-粒子間距離と揚力の関係：粒径 $d_p = 1 \mu\text{m}$,
クロスフロー速度 $v = 0.012 \text{ m s}^{-1}$, 圧力 0 Pa

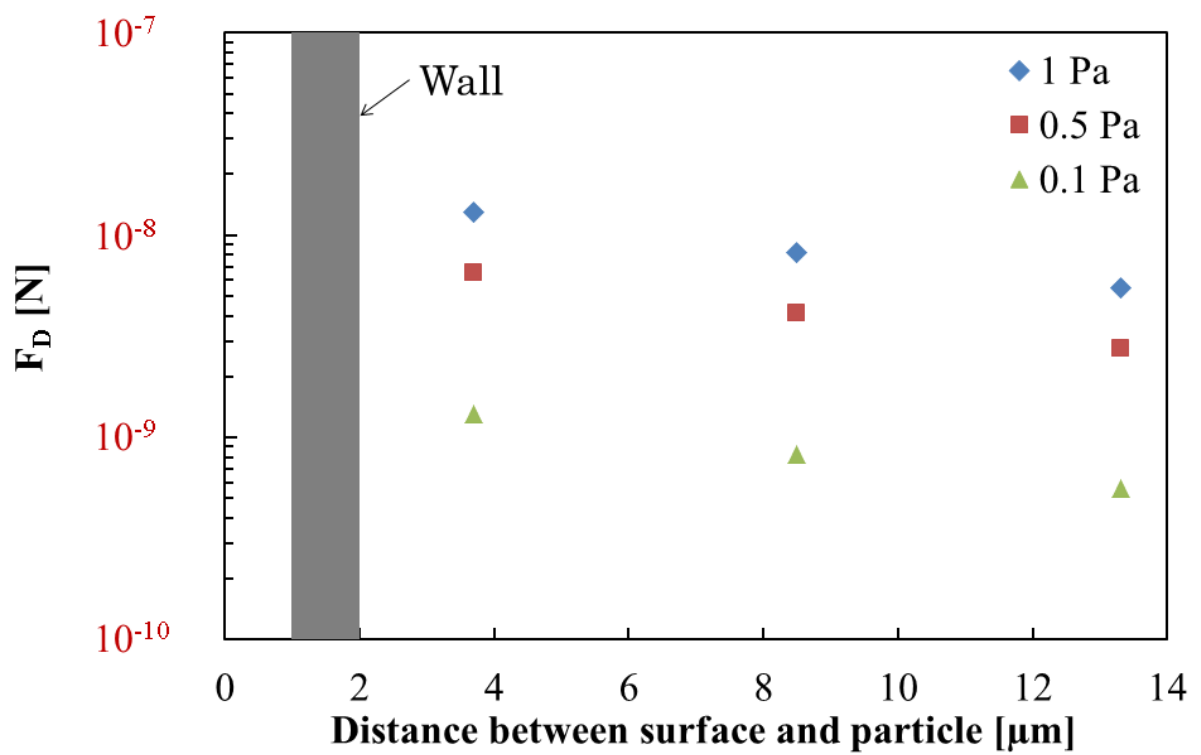


Fig. 4-4-1_2 壁-粒子間距離と抗力の関係：粒径 $d_p = 1 \mu\text{m}$,
クロスフロー速度 $v = 0 \text{ m s}^{-1}$

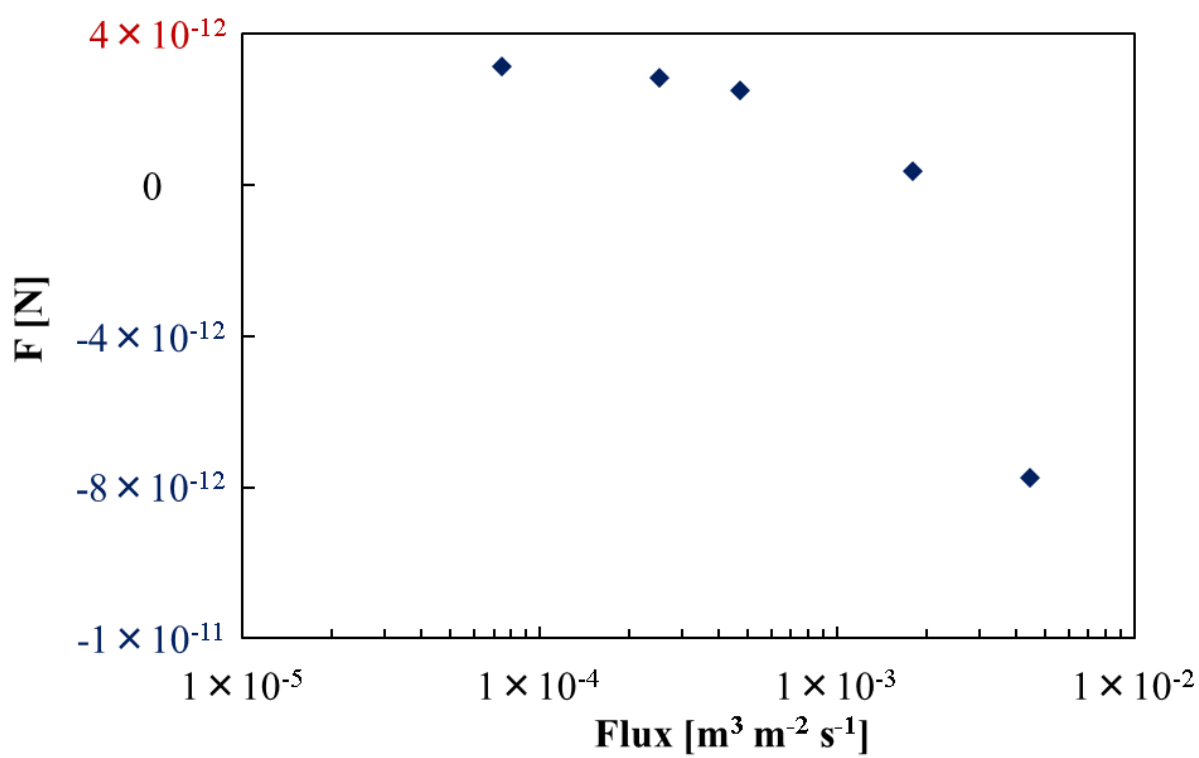


Fig. 4-4-2_1 透過流束と膜近傍の流体力の関係：粒径 $d_p = 1 \mu\text{m}$,
 クロスフロー速度 $v = 0.012 \text{ m s}^{-1}$, 膜-粒子間距離 $11 \mu\text{m}$,
 圧力 0.01, 0.05, 0.1, 0.4, 1Pa

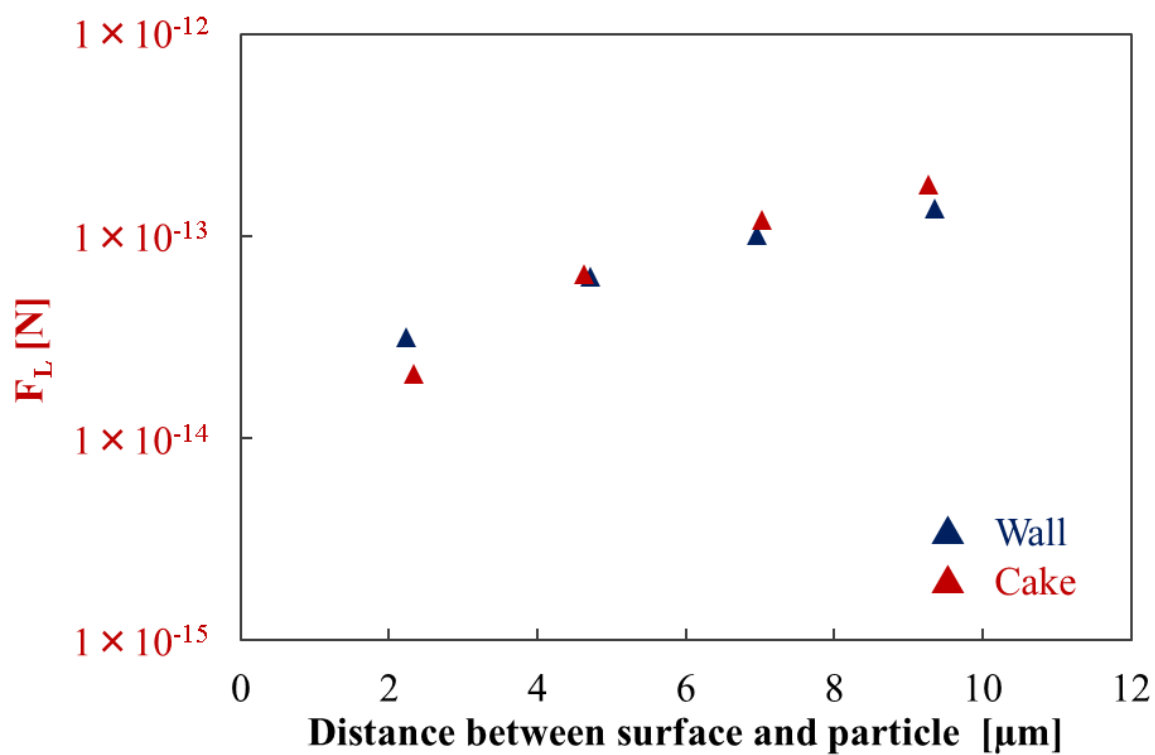


Fig. 4-4-2_2 壁またはケーキ層表面-粒子間距離と揚力の関係：粒径 $d_p = 1 \mu\text{m}$,
クロスフロー速度 $v = 0.012 \text{ m s}^{-1}$

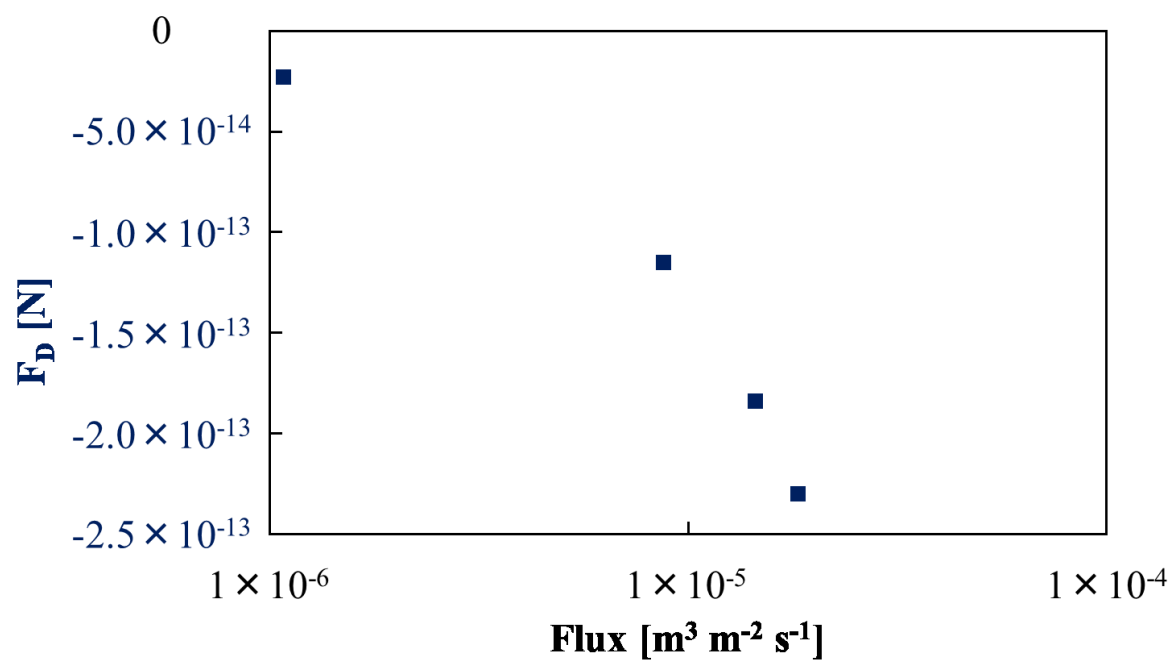


Fig. 4-4-2_3 透過流束と抗力の関係：粒径 $d_p = 1 \mu\text{m}$,
 クロスフロー速度 $v = 0.14 \text{ m s}^{-1}$, ケーク層最上部から粒子までの距離 $9.3 \mu\text{m}$,
 圧力 0.01, 0.05, 0.08, 0.1 Pa

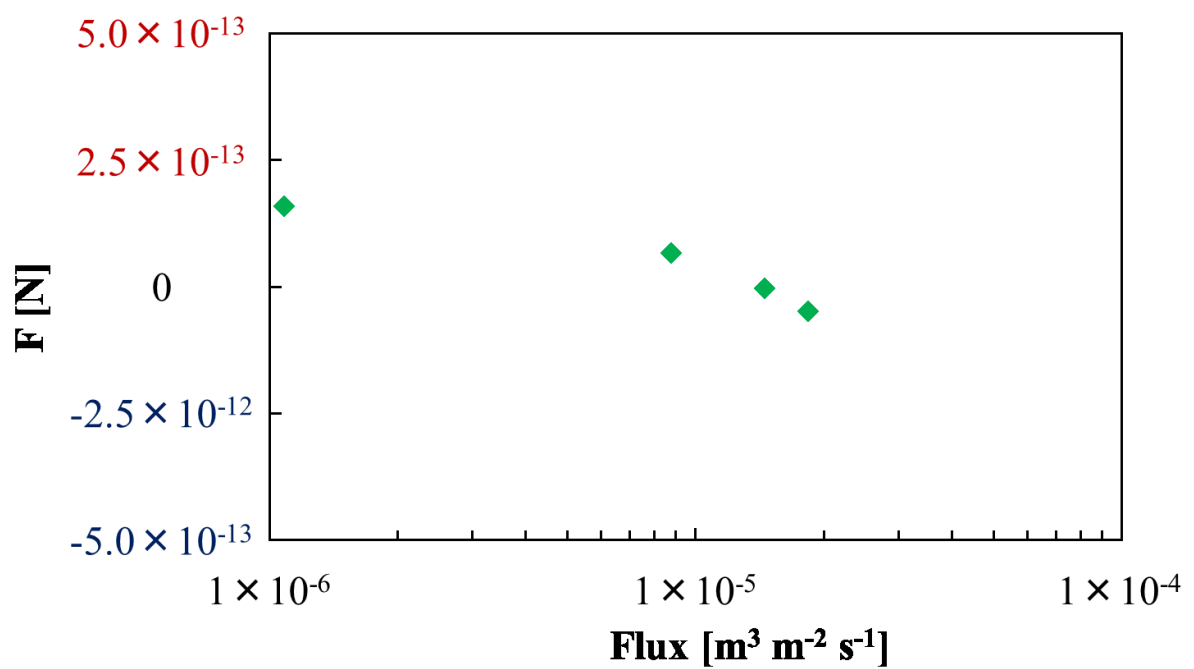


Fig. 4-4-2_4 透過流束とケーキ層近傍におけるクロスフローろ過での流体力の関係：
 粒径 $d_p = 1 \mu\text{m}$, クロスフロー速度 $v = 0.14 \text{ m s}^{-1}$,
 ケーキ層最上部から粒子までの距離 $9.3 \mu\text{m}$, 圧力 $0.01, 0.05, 0.08, 0.1 \text{ Pa}$

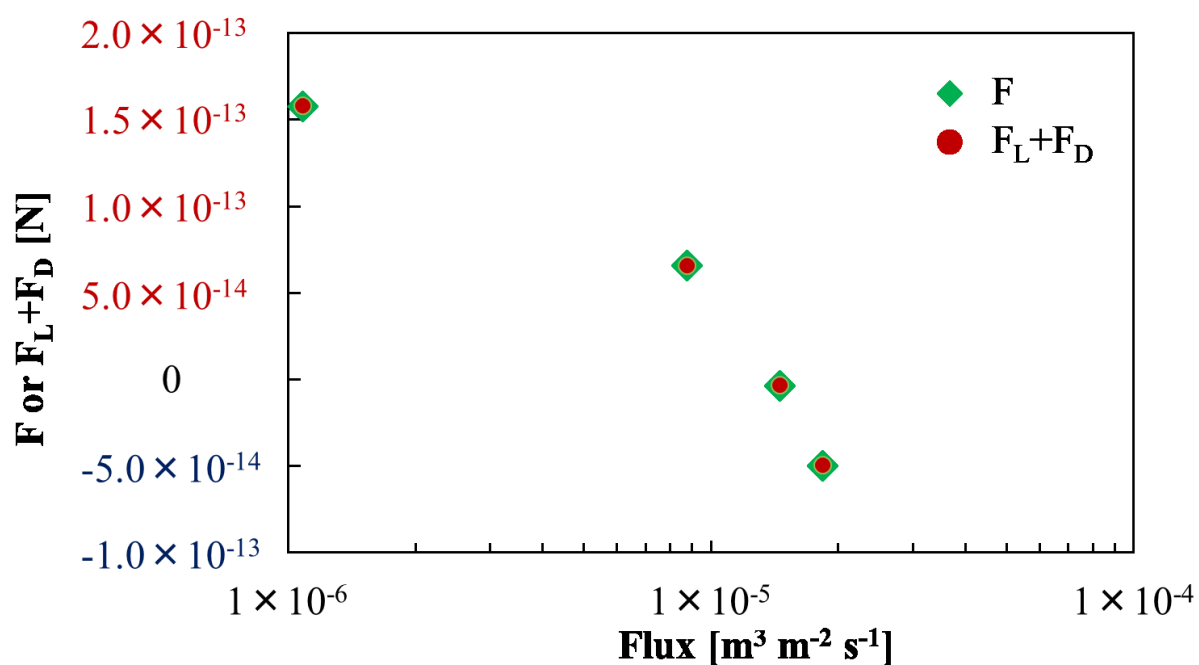


Fig. 4-4-2_5 透過流束とケーキ層近傍における流体力の関係：粒径 $d_p = 1 \mu\text{m}$,
 クロスフロー速度 $v = 0.14 \text{ m s}^{-1}$, ケーキ層最上部から粒子までの距離 $9.3 \mu\text{m}$,
 圧力 0.01, 0.05, 0.08, 0.1 Pa

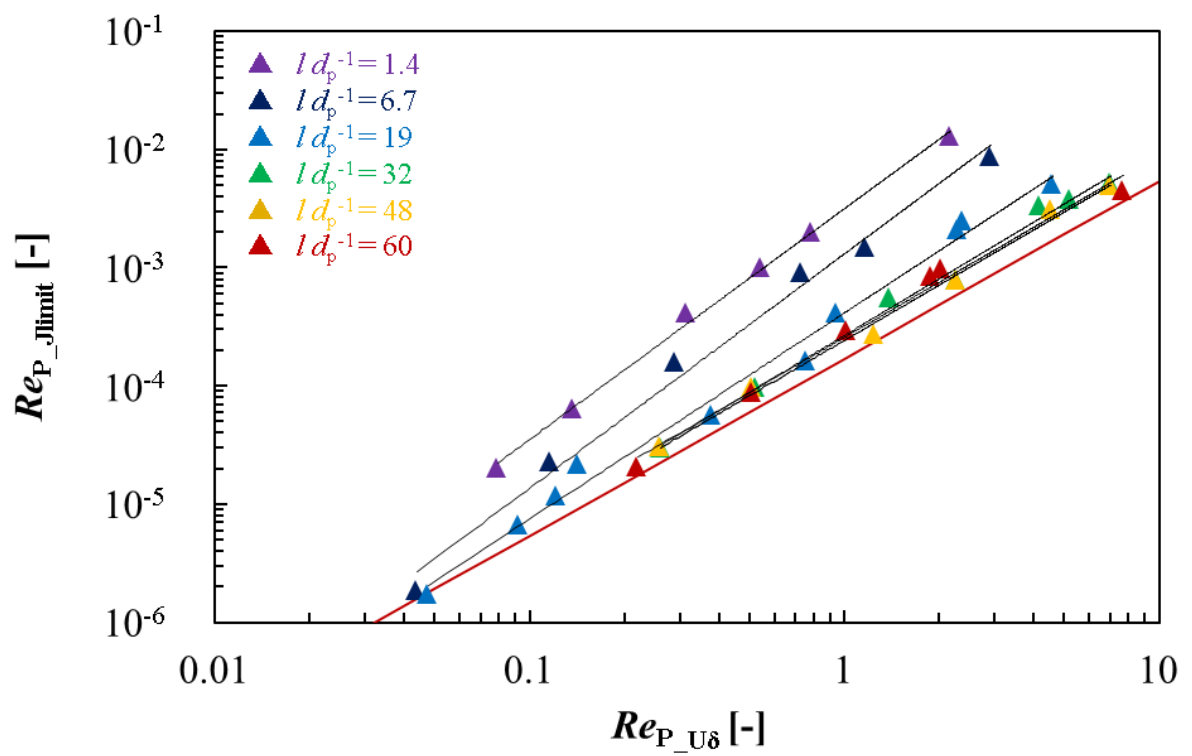


Fig. 4-4-3_1 SNAP-F による $Re_{p_U\delta}$ と Re_{p_Jlimit} の関係: Table 4-3-3_1 の計算条件を使用

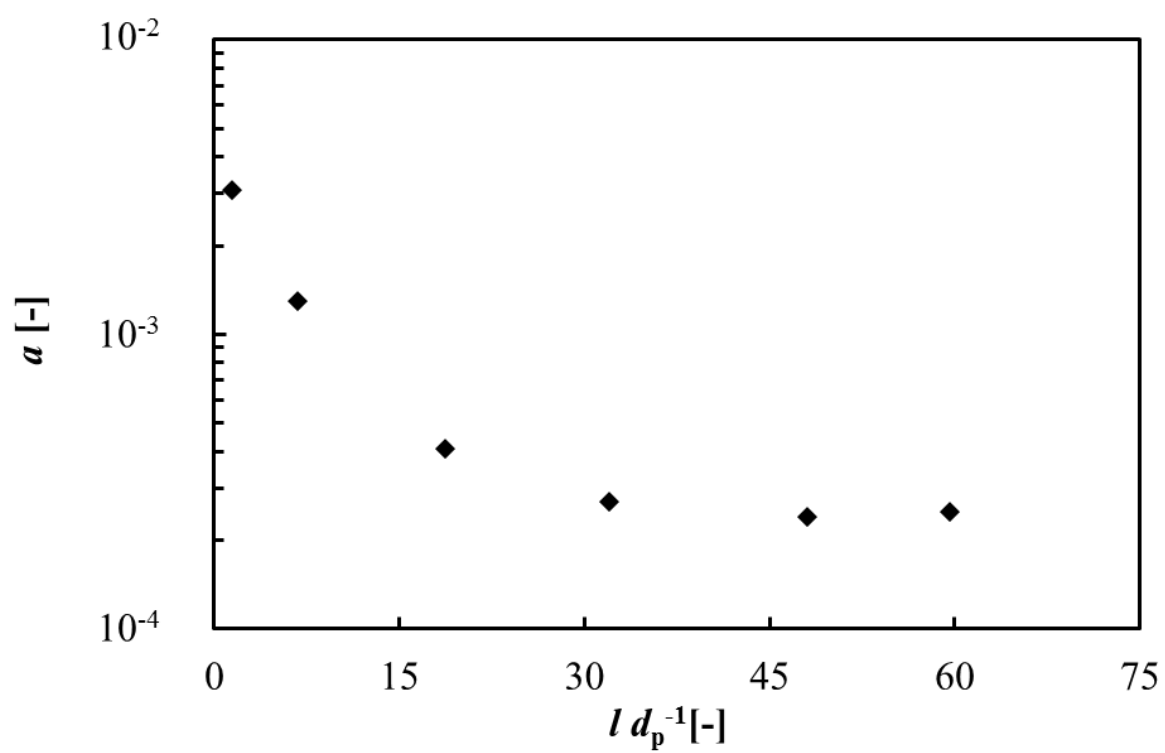


Fig. 4-4-3_2 $l d_p^{-1}$ と限界流束推算式の係数 a の関係

第5章

粒子のゼータ電位に着目した小粒子の膜透過性向上

5-1 緒言

前章まで、粒子の膜面堆積および膜面堆積防止について議論してきた。精密ろ過膜は基本的に粒子のろ過に用いられるが、膜面堆積防止が可能となることで細孔による粒子のふり分けが考えられる。粒子の膜透過機構は、Pore Flow model で解釈可能であり、静電反発作用によって粒子の透過性が向上する。本章では、細孔径分布をもつ膜を用いて粒子のゼータ電位に着目した粒子の膜透過性について議論する。

既往の研究

粒子の透過性に関して、膜-粒子間の静電的相互作用や透過流束の影響が議論されてきた。とくに透過流束と粒子のゼータ電位との関係について多くの研究がなされている。Elzo ら[1]は、アルミナ粒子およびシリカ粒子を用いたろ過実験を行っている。どちらの粒子においても、pH および塩の添加に伴ってゼータ電位が変化し、膜ろ過性能に大きな影響を与えることが明らかとなっている。また Yin ら[2]は、70nm 程度の銀ナノ粒子を用いた粒子の透過実験を行っている。この実験においても pH や塩濃度による定常流束の変化が確認されている。また、粒子表面へポリマーを修飾させ、粒子間の立体障害によって粒子特性を変化させることができる。この場合における粒子のファウリング挙動についても検討が行われている[3]。pH や塩濃度を調整することで粒子のゼータ電位を変化させる手法は可逆的であるのに対して、粒子へポリマーを修飾することで立体障害を起こさせ、粒子特性を変化させる手法は不可逆的である。これには pH や塩濃度によって粒子特性を変化させるよりも安定した粒子特性が得られるという利点がある。どちらにおいても粒子の透過性を議論する上で、ゼータ電位は重要な因子であることが明らかとなっている。さらに透過流束が透過性に与える影響も大きいと言える。Kim ら[4]は、二次元クロスフローろ過の理論解析において、さまざまな透過流束条件における粒子の軌跡を計算した。粒径、せん断速度、粒子および膜の表面電位が粒子の透過に与える影響を評価した。しかし、ナノオーダー粒子での評価であり、本研究で対象としているサブミクロンからシングルミクロン粒子への影響は明らかとなっていない。また、マイクロ流体デバイスを用いた細孔スケールにおける粒子堆積挙動の観察が行われている。Dersoir ら[5]は、ストレートポアを模式化したマイクロ流体デバイスを用いてポリスチレン粒子が細孔表面および内部で堆積する Clogging を観察した。さらに流路長さと流路幅の比率に対する堆積量を測定した。粒子が透過しやすい最適条件を検討するためには、膜および細孔の精密な設計が求められる。このような手法による粒子の最適透過条件の検討が必要と考えられる。

本研究において粒子や膜のゼータ電位を評価することは、粒子の膜透過性を議論するために必要不可欠である。ゼータ電位や表面電位は、広く DLVO 理論[6]を用いて理解されている。電解質溶液中に分散した微粒子の表面には、多くの場合もともと表面

に存在する解離基や溶液から吸着したイオンによって帯電している．したがって，表面の電荷と反対符号のイオンが表面近くに集まり，表面電荷を完全に中和するように考えられる．しかし実際には，イオンの熱運動により，中和は不完全となる．これによる表面付近のイオン層を拡散電気二重層という．この拡散電気二重層の度合いはその厚さで表現される．この層は電解質濃度や温度によっても大きく変化する．表面電位 ψ_0 は次式で表される．

$$\psi_0 = \sigma / \varepsilon_r \varepsilon_0 x \quad (5-1-1-1)$$

ここで， σ は表面電荷密度， ε_0 は真空の誘電率， ε_r は溶媒の誘電率， x は粒子間距離である．問題となるのは，表面電位の測定方法である．工学的には，表面電位は測定せず，便宜的にゼータ電位を測定するのが一般的である．電解質溶液中に帯電したコロイド粒子を分散させ，外部から電場をかけると，粒子は電場から力を受け，粒子の電荷の符号に応じて，陽極か陰極に向かって動き出す．しかし，同時に液体から粘性抵抗を受ける．やがて，これら 2 つの力が釣り合い，粒子は等速で動くようになる．これが，電気泳動である．流動速度 U は外部電場 E と比例関係であるので，単位電場当たりの流動速度を取り扱うのが便利であり，これを電気泳動速度 μ と表す．液体の中を粒子が動いているとき，粒子から液体の流れを見ると，表面に接した液体は止まって見えるはずである．この液体が止まって見えるところをすべり面という．このすべり面は厳密には粒子表面ではなく，液体分子が吸着した分だけ外側になる．さらに，このすべり面における電位をゼータ電位という．ゼータ電位は表面電位と等しいとして扱われ，分散系の安定性を定量的に議論するうえで極めて重要な物性となる．電気泳動速度からゼータ電位を求めるには，Smoluchowski の式を用いる．

$$\mu = \varepsilon_r \times \varepsilon_0 \times \zeta / \eta \quad (5-1-1-2)$$

ここで， ε_r は溶媒の比誘電率， ε_0 は真空の誘電率， ζ はゼータ電位， η は溶媒の粘度である．本研究では電気泳動レーザードップラー法を用いた，大塚電子(株)製の ELSZ-2KH を使用するため，電気泳動レーザードップラー法について解説しておく．レーザードップラー法は，光や音波が運動している物体にあたり，散乱あるいは反射するとその周波数が物体の速度に比例して変化するドップラー効果を利用した測定方法である．また，ゼータ電位を用いた粒子の分散や凝集，膜への付着性を議論するためには，静電的反発エネルギー V_{EL} および van der Waals エネルギー V_{VW} の計算が必要である． V_{EL} は，次式で表される．

$$V_{EL} = \pi \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{d_p}{2} (\zeta_W^2 + \zeta_P^2) \left[\frac{2\zeta_W \zeta_P}{\zeta_W^2 + \zeta_P^2} \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right\} + \ln\{1 + \exp(-2\kappa h)\} \right] \quad (5-1-1-3)$$

ここで ε_r は溶媒の比誘電率、 ε_0 は真空の誘電率、 d_p は粒径、 ζ_w は平面のゼータ電位、 ζ_p は粒子のゼータ電位、 h は平面と粒子の距離である。また κ^{-1} はデバイ長であり、次式で表される。

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000 N_a e^2 I}{\varepsilon_r \varepsilon_0 k_B T}} \quad \text{where } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i \quad (5-1-1-4)$$

ここで、 e は電気素量、 N_a はアボガドロ定数、 k_B はボルツマン定数、 z と C はそれぞれ i 番目のイオン種の価数と濃度、 I はイオン強度である。 V_{VW} は次式で表される。

$$V_{VW} = -\frac{A_{12/3}}{6} \left(\frac{d_p(h+d_p)}{h(h+d_p)} - \ln \frac{h+d_p}{h} \right) \quad (5-1-1-5)$$

ここで、 $A_{12/3}$ は平面と粒子間のハマカー一定数であり、それぞれのハマカー一定数から求める。

$$\begin{aligned} A_{12/3} &= \sqrt{\frac{A_{11}}{3} \times \frac{A_{22}}{3}} \\ A_{11/3} &= \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2 \\ A_{22/3} &= \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2 \end{aligned} \quad (5-1-1-6)$$

全体の DLVO ポテンシャルエネルギーは、静電的反発エネルギー V_{EL} と van der Waals エネルギー V_{VW} の和であり、次式で表される。

$$V_T = V_{EL} + V_{VW} \quad (5-1-1-7)$$

本研究では、ゼータ電位および DLVO ポテンシャルエネルギーから粒子、膜の静電反発作用を評価し、粒子が膜を透過しやすいイオン種の選定およびサブミクロン粒子と異なる細孔径の膜における透過性を評価する。これにより、セルロース混合エステル膜といった細孔径分布をもつ膜において粒子がスムーズに透過可能な条件を求める。

5-2 実験

本研究において開発した膜ハウジングを用いた粒子の透過実験を行った。供給液流量は 26 L min^{-1} とし、初期透過流束は $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となるように圧力を調製した。粒径 $0.15 \mu\text{m}$ の単分散シリカ粒子(日本触媒社製)の荷電特性を評価するために電解質

NaOH, KOH または KCl を用いたゼータ電位測定を行った。また、公称孔径 3.0 μm セルロース混合エステル(MCE)膜、セルロースアセテート(CA)膜(アドバンテック社製)およびポリカーボネート(PCTE)膜(Millipore 社製)のゼータ電位を測定した。pH 調整には、それぞれ 1 mM の HCl と NaOH を用いて、pH 計で調整した。

5-2-1 電解質による単分散粒子の膜透過性評価

粒径 0.15 μm の単分散シリカ粒子(日本触媒社製)を粒子濃度が 1000 ppm となるように調製した粒子分散液を供給液とした。膜は、公称孔径が 3.0 μm のセルロース混合エステル膜(アドバンテック社製)を用いた。電解質 NaOH, KOH または KCl をそれぞれ 0.1 mM となるように供給液へ加えた場合の粒子の膜透過性を評価した。また、NaOH を 0.01, 0.1, 1.0 および 10 mM となるように供給液へ加えた場合の粒子の膜透過性を評価した。透過流束および粒子透過率は経時的に測定した。粒子透過率は、

$$1 - R_{obs} = \frac{C_p}{C_f} \quad (5-2-1-1)$$

で定義される。 C_p, C_f はそれぞれ透過液および供給液の濃度であり、濁度計を用いて算出した。液温は 298 K とした。

5-2-2 粒子のゼータ電位がさまざまな細孔径と粒径の比による

膜透過性へ与える影響の評価

粒径 0.15 μm の単分散シリカ粒子(日本触媒社製)を粒子濃度が 100 ppm となるように調製した粒子分散液を供給液とした。膜は、公称孔径が 0.2, 0.3, 0.45, 0.65, 3.0 μm のセルロース混合エステル膜(アドバンテック社製)を用いた。供給液には NaOH が 0.1 mM となるように供給液へ加えた場合と未調整の場合において、粒子の膜透過性を評価した。透過流束および粒子透過率を経時的に測定した。

5-2-3 粒子のゼータ電位が多分散粒子の膜透過性へ与える影響の評価

粒径 0.1 から 1 μm の多分散シリカ粒子(アドマテックス社製)を粒子濃度が 1000 ppm となるように調製した粒子分散液を供給液とした。膜は、公称孔径が 3.0 μm のセルロース混合エステル膜(アドバンテック社製)を用いた。供給液には NaOH が 0.1 mM となるように供給液へ加えた場合と未調整の場合において、粒子の膜透過性を評価した。透過流束および粒子透過率を経時的に測定した。

5-3 実験結果および考察

5-3-1 電解質による単分散粒子の膜透過性

単分散シリカ粒子の特性を評価するために大塚電子社製のゼータ電位測定装置

ELSZ-2KH を用いて、さまざまな電解質を加えた粒子分散液のゼータ電位を測定した。電解質濃度とシリカ粒子ゼータ電位の関係を Fig. 5-3-1_1 に示す。未調整のシリカ粒子のゼータ電位は、 -42.6 mV であった。これに対して、NaOH や KOH ではゼータ電位が大きく変化することが確認された。また、3 種類の電解質ともに 0.1 mM が最もゼータ電位を絶対値で上昇させていることが確認された。このことから、透過実験における電解質濃度を 0.1 mM とした。pH 変化を伴う NaOH や KOH は、シリカ粒子表面に OH⁻ ができるためにゼータ電位の変化が大きいと考えられる。また、イオン種によって粒子表面へ吸着する度合いが異なると考えられており、陽イオン種による透過阻害の影響が報告されている[7]。また、Buzágh[8]は陽イオンでは、 $\text{H}^+ > \text{Ba}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Mg}^{++} > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 、陰イオンでは $\text{OH}^- > \text{CNS}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > 1/2\text{SO}_4^-$ のイオン吸着度合い順列を示している。粒子の種類によっては、このようなイオン吸着を利用したゼータ電位制御が必要と考えられる。pH とさまざまな膜のゼータ電位の関係を Fig. 5-3-1_2 に示す。どの膜においても pH によって電位が変化することが確認された。MCE 膜は、pH の異なる条件においても負に帯電していることが確認された。pH = 7 において負に帯電していた膜は、MCE 膜のみであり、安定した粒子透過実験が行えると考えられる。

さまざまな電解質 0.1 mM を添加したときの透過流束と粒子透過率の経時変化を Fig. 5-3-1_3 に示す。NaOH を加えた場合、透過流束の減少が抑制された。対して、ゼータ電位が添加時よりも絶対値として減少した KCl は、透過流束が減少した。これは、ゼータ電位が変化したことによる影響と考えられる。KCl では、ゼータ電位が絶対値で低くなったため、より細孔壁面に粒子が付着しやすくなったと考えられる。対して、ゼータ電位が絶対値で大きくなり反発力が増加した NaOH は、粒子の細孔壁面への付着が激減し、透過流束の減少が抑制された。1- R_{obs} の経時変化より、KCl では、透過流束の減少が急激なために透過性の減少が確認された。NaOH を添加することでゼータ電位が変化し、膜透過性が向上した。膜細孔への付着が抑制されることが確認された。NaOH, KOH, KCl および電解質を添加しない実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 5-3-1_4 から Fig. 5-3-1_7 に示す。NaOH を加えた場合、膜面の粒子堆積は確認されなかった。これに対して、KOH, KCl および電解質を加えなかったそれぞれの膜面には粒子が堆積していることが確認された。堆積している粒子は、凝集した粒子のように塊となっている。このことから膜面に堆積した 1 粒子を起点に粒子の凝集が発生し堆積層となったことが考えられる。このことから粒子のゼータ電位を絶対値で高く制御することが重要と考えられる。NaOH 濃度を変化させたときの透過流束と粒子透過率の経時変化を Fig. 5-3-1_8 に示す。NaOH 濃度によってゼータ電位は変動する。そのため、適正な濃度を検討する必要がある。10 mM では透過流束が経時的に増加し、1- R_{obs} が低下することが確認された。これは、ゼータ電位が変化したことも考えられるが、膜の耐薬品性に問題があることが指摘できる。10 mM では、粒子分散液中の pH が 12 付近となり強塩基状態である。また粒子にとっても良好な状況ではない。これに対して、0.1 および 1.0 mM では、透過流束および粒子透過率が安定していることが確認された。本研究においては、耐薬品性を考慮した膜や粒子の選定が困難であるため、より影響の低い 0.1 mM が最適条件となる。

5-3-2 粒子のゼータ電位がさまざまな細孔径と粒径の比による

膜透過性へ与える影響

さまざまな電解質による透過実験から NaOH を加えることが粒子の膜透過性を向上させることが明らかとなった。このような膜透過性がどのような粒径と細孔径の比においても有効であるか確認する必要がある。細孔径 0.2, 0.3, 0.45, 0.65 また 3.0 μm における透過流束と粒子透過率の経時変化を Fig. 5-3-2_1 から Fig. 5-3-2_5 に示す。また、それぞれの実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 5-3-2_6 から Fig. 5-3-2_10 に示す。それぞれの粒径と細孔径の比において、透過流束の継時的な減少率は緩やかであった。Table 5-3-2_1 に粒径とさまざまな細孔径の比における透過流束の減少率を示す。Pore flow model を用いた場合の粒子透過率をまとめた。Pore flow model を用いた粒子透過率の計算は、第 1 章にて述べたとおり、次式で表される。

$$\sigma = 1 - S_F \left\{ 1 + \left(\frac{16}{9} \right) q^2 \right\} \quad (1-3-4)$$

$$S_F = (1 - q)^2 (1 + 2q - q^2) \quad (1-3-5)$$

ここでの σ は溶質反射係数つまりは粒子の阻止率に置き換えられる。また S_F は細孔内の対流における立体障害因子である。ここでは溶質-溶媒間の相互作用を無視した。減少率 ΔJ は、初期透過流束 J_0 と定常流束 J_{ss} から次式で求めた。

$$\Delta J = \frac{J_0 - J_{ss}}{J_0} \quad (5-3-2-1)$$

電解質を加えない場合よりも NaOH を加えた場合の方が減少率は低いことが確認された。Table 5-3-2_2 に粒径とさまざまな細孔径の比と粒子透過率の関係を示す。ここでの粒子透過率は、実験開始 60 分から 180 分間の平均値とした。電解質を加えていない場合の粒子透過率と Pore flow model から算出した粒子透過率は、ほぼ一致した。NaOH を加えた場合では、Pore flow model から算出した粒子透過率よりも高い透過性が確認された。これは、静電反発作用により粒子と膜が接近しにくいこと、セルロース混合エステル膜に細孔径分布があるためと考えられる。NaOH を加えた場合において粒径と細孔径の比に関係なく、粒子の膜透過性が向上することが明らかとなった。すべての条件における実験後の膜面 SEM 画像からも粒子の膜面堆積は確認できなかった。これは粒子濃度を低く調整したことで、粒子による細孔の Clogging を抑制できたためと考えられる。これにより透過実験で得られた粒子透過率は、ふるい効果および静電反発作用の影響を考慮することによって、評価できることが明らかとなった。

Table 5-3-2_1 粒径とさまざまな細孔径の比における透過流束の減少率

		粒径	
		0.15	
細孔径	開孔率	NaOH 0.1 mM	With no salt
0.2	73	14 %	19 %
0.3	75	6 %	11 %
0.45	78	4 %	9 %
0.65	79	7 %	12 %
3.0	81	12 %	27 %

Table 5-3-2_2 粒径とさまざまな細孔径の比と粒子透過率の関係

		粒径			
		0.15			
細孔径	開孔率	q	Pore flow model	実験	
				NaOH 0.1 mM	With no salt
0.2	73	0.75	24 %	58 %	40 %
0.3	75	0.50	63 %	94 %	56 %
0.45	78	0.33	82 %	84 %	88 %
0.65	79	0.23	91 %	90 %	82 %
3.0	81	0.05	99 %	90 %	87 %

5-3-3 粒子のゼータ電位が多分散粒子の膜透過性へ与える影響

これまでに電解質が粒子の膜透過性に及ぼす影響および粒径と細孔径の比が膜透過性に及ぼす影響について議論してきた。多分散粒子を細孔径の選定によってのみ分級するためには、細孔径よりも小さなほぼすべての粒子が細孔を閉塞させることなく透過できることが重要となる。多分散小粒子における透過流束と粒子透過率の経時変化を Fig. 5-3-3_1 に示す。NaOH を加えた場合と加えない場合における透過流束の減少率は、7 % および 8 % であった。高い静電反発力を持つ多分散シリカ粒子のため、電解質を加えない場合においても透過流束の減少率が低かった。また、粒子透過率は、NaOH を加えた場合で 96 %、電解質を加えない場合で 89 % であった。多分散粒子における実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 5-3-3_2 に示す。多分散粒子においても実験後の膜面に粒子が堆積していないことが確認できた。このことから多分散粒子においてもふるい効果および静電反発作用による影響を評価することができたと考えられる。多分散小粒子における供給液および透過液の粒度分布を Fig. 5-3-3_3 に示す。透過液の粒度分布では、NaOH を加えた場合の方がより細孔径に近い粒子まで透過することができた。公称孔径 3.0 μm セルローズ混合エステル膜の細孔径分布を Fig. 5-3-3_4 に示す。細孔径分布は、パームポロメータ(西華産業社製)を用いてバブルポイント法およびハーフトライ法により測定した。このときの最大細孔径は 2.06 μm であった。Pore flow model を用いて粒径分布および細孔径分布ごとの粒子透過率を求めた。代表細孔径における代表粒径ごとの粒子透過率($1-R_{\text{obs_dpm}}$)を Pore flow model より求めた。さらに代表細孔径の頻度分布値 q_{dsn} と代表粒径の頻度分布値 q_{dpm} を用いて、代表細孔径における代表粒径ごとの粒子透過量 $V_{\text{ds_dpm}}$ を算出した。

$$V_{\text{ds_dpm}} = (1 - R_{\text{obs_dpm}}) \times q_{\text{dsn}} \times q_{\text{dpm}} \quad (5-3-3-1)$$

代表細孔径における代表粒径ごとの粒子透過量を積算し、百分率で表すことで透過液の粒度分布を予測した。電解質を加えない場合において、Pore flow model とほぼ一致した透過液粒度分布が確認できた。これに対して NaOH を加えた場合の透過液粒度分布は、Pore flow model よりも粒子が透過している結果となった。先の単分散粒子透過実験においても NaOH を加えた場合にはより粒子が透過することが確認されている。単分散粒子および多分散粒子において、一致した結果が得られた。膜-粒子間の DLVO ポテンシャルエネルギー曲線を Fig. 5-3-3_5 に示す。NaOH を加えた場合と電解質を加えない場合の違いは、DLVO ポテンシャルエネルギー曲線にも明らかである。DLVO ポテンシャルエネルギーはボルツマン定数 k_B と絶対温度 T の積の比で評価される。粒子の分散凝集の指標としては、 $V_T k_B^{-1} T^{-1} = 10 - 15$ 以上で分散するとされている。実験における DLVO ポテンシャルエネルギーは NaOH を加えた場合に $V_T k_B^{-1} T^{-1} = 406$ に対して、電解質を加えない場合に $V_T k_B^{-1} T^{-1} = 102$ であった。このときの粒径は最大粒径として 1.0 μm 、ハマカー一定数は 8.3×10^{-21} J とした。また、電解質を加えた場合と

加えない場合では、イオン強度またはデバイ長が異なる。イオン強度が高くても DLVO 力が高いまたはゼータ電位が高い条件では、粒子と膜は接近できる距離は短くなるが静電的反発力によって接触することが困難となる。これにより流体力や構造による影響を考慮した Pore flow model よりも粒子が透過できる状態になったと考えられる。粒子および膜のゼータ電位を絶対値で大きくする電解質の選定、濃度の設定によって粒子の膜透過性が向上することを明らかにした。

5-4 結言

細孔径よりも小さな粒子の膜透過性を評価した。細孔径よりも小さな粒子の透過は、粒子間相互作用および粒子-膜間相互作用の影響が大きい。本研究では、粒子のゼータ電位に着目し電解質の種類、電解質濃度が粒子の膜透過性へ与える影響を明らかにし、NaOH を加えた場合にゼータ電位の絶対値が大きくなり、透過性が向上することを明らかにした。また、NaOH を加えた場合のさまざまな細孔径の膜を用いた粒子の透過実験を行い、粒径と細孔径の比に関係なく粒子の膜透過性が向上することを確認した。さらに、多分散粒子においても NaOH を加えることにより、NaOH を加えない場合よりも粒子の膜透過性を向上させることに成功した。これらの結果は DLVO ポテンシャルエネルギー曲線からも明らかであり、粒子と膜が接近する距離が短いのに対して静電反発力の強い NaOH を加えた条件が有効であることを明らかにした。

参考文献

- [1] D. Elzo, I. Huisman, E. Middelink, V. Gekas, Charge effects on inorganic membrane performance in a cross-flow microfiltration process, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 138 (1998) 145-159.
- [2] T. Yin, H. W. Walker, D. Chen, Q. Yang, Influence of pH and ionic strength on the deposition of silver nanoparticles on microfiltration membranes, *J. Memb. Sci.* 449 (2014) 9-14.
- [3] K. W. Trzaskus, A. Zdeb, W. M. de Vos, A. Kemperman, K. Nijmeijer, Fouling behavior during microfiltration of silica nanoparticles and polymeric stabilizers, *J. Memb. Sci.* 505 (2016) 205-215.
- [4] M.-m. Kim, A. L. Zydney, Theoretical analysis of particle trajectories and sieving in a two-dimensional cross-flow filtration system, *J. Memb. Sci.* 281 (2006) 666-675.
- [5] B. Dersoir, M. R. de S. Vincent, M. Abkarian, Clogging of a single pore by colloidal particles, *Microfluid Nanofluid* 19 (2015) 953–961.
- [6] J. Gregory, *Particles in Water Properties and Processes*, CRC Press (2006).
- [7] Y. Zhao, W. Xing, N. Xu, F.-S. Wong, Effects of inorganic salt on ceramic membrane microfiltration of titanium dioxide suspension, *J. Memb. Sci.* 254 (2005) 81-88.
- [8] A. von Buzágh, The Structure of the Adsorption Layer and the Adhesion of Microscopic Particles, *J. Phys. Chem.* 43 (1939) 1003–1014.

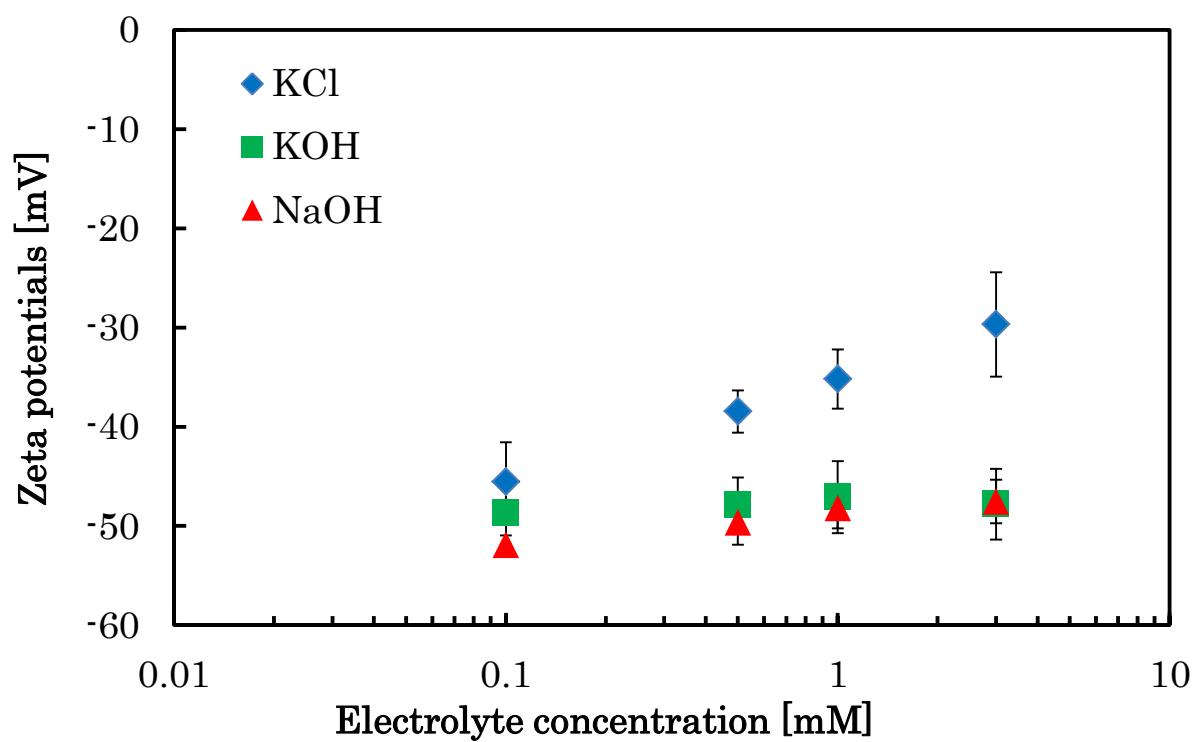


Fig. 5-3-1_1 電解質濃度とシリカ粒子ゼータ電位の関係

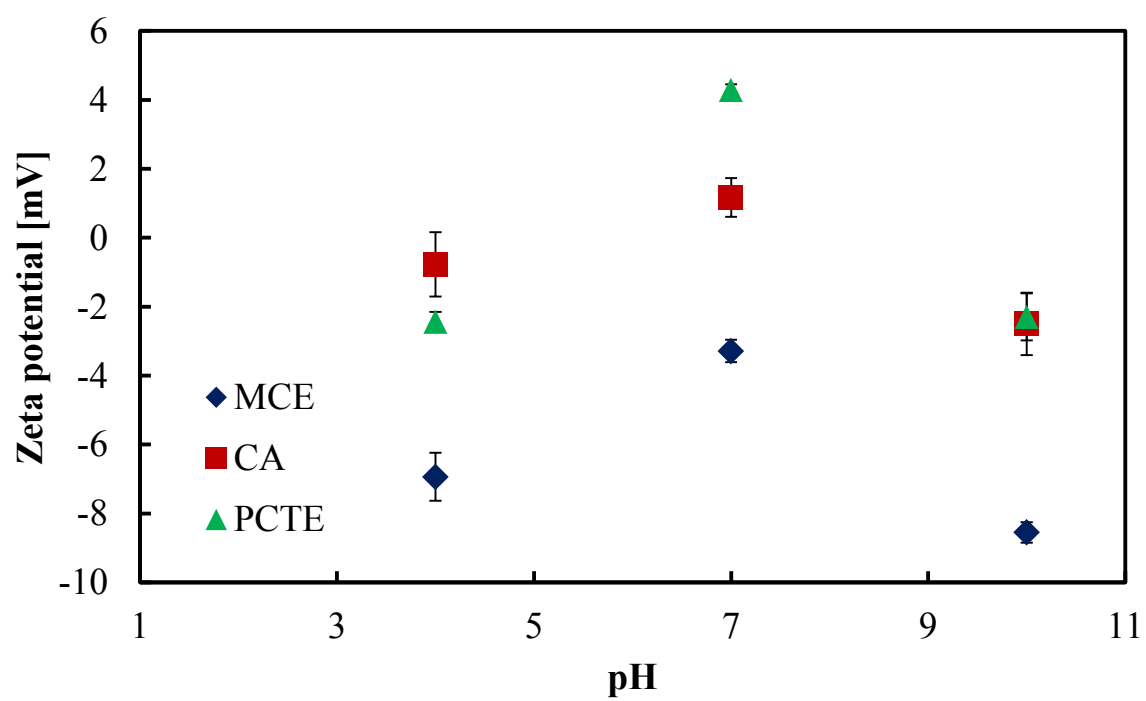


Fig. 5-3-1_2 pH とさまざまな膜のゼータ電位の関係

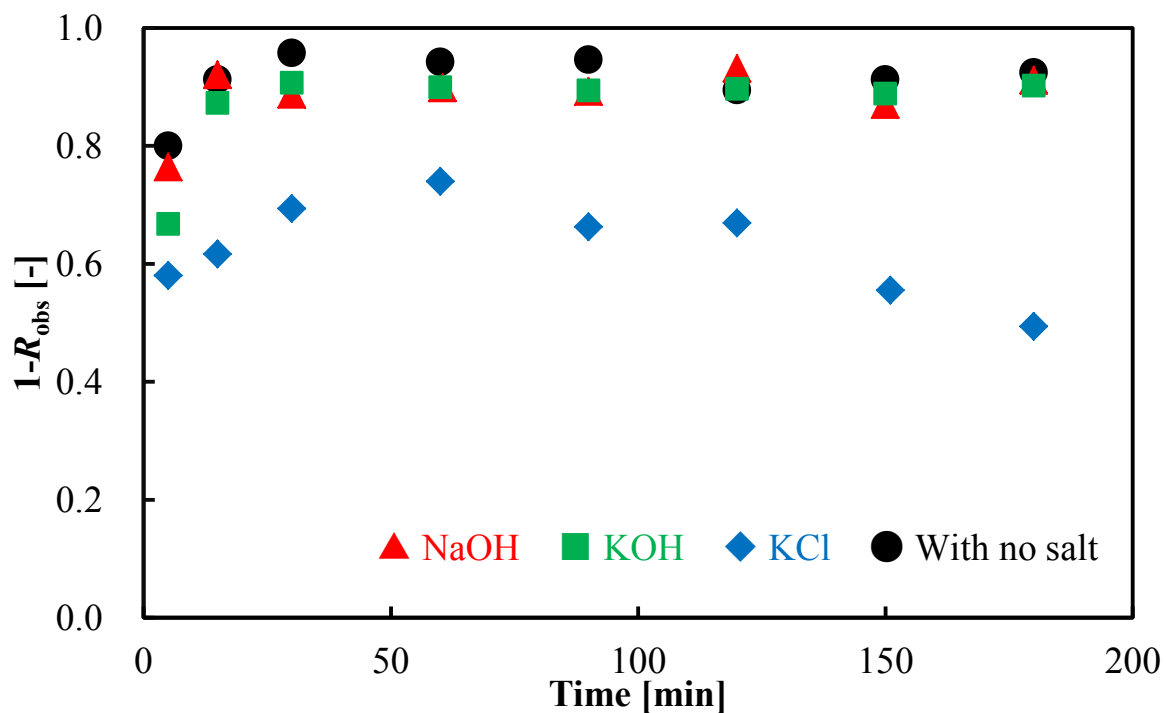
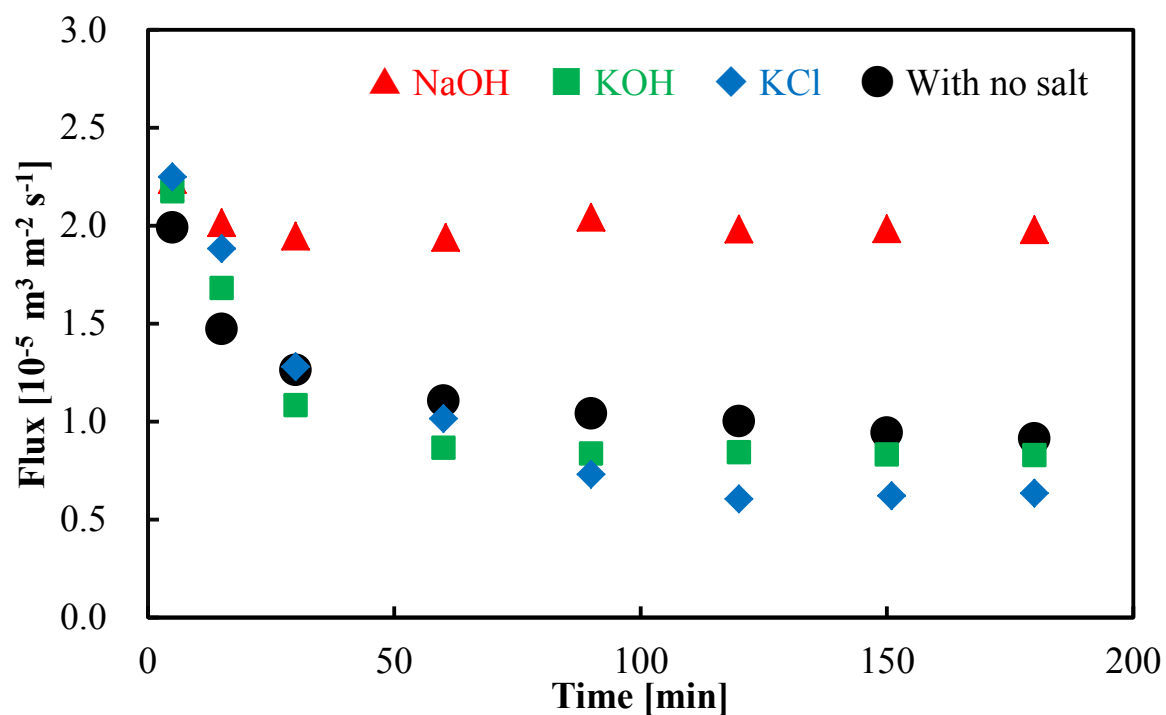


Fig. 5-3-1_3 さまざまな電解質 0.1mM における透過流束と粒子透過率の経時変化

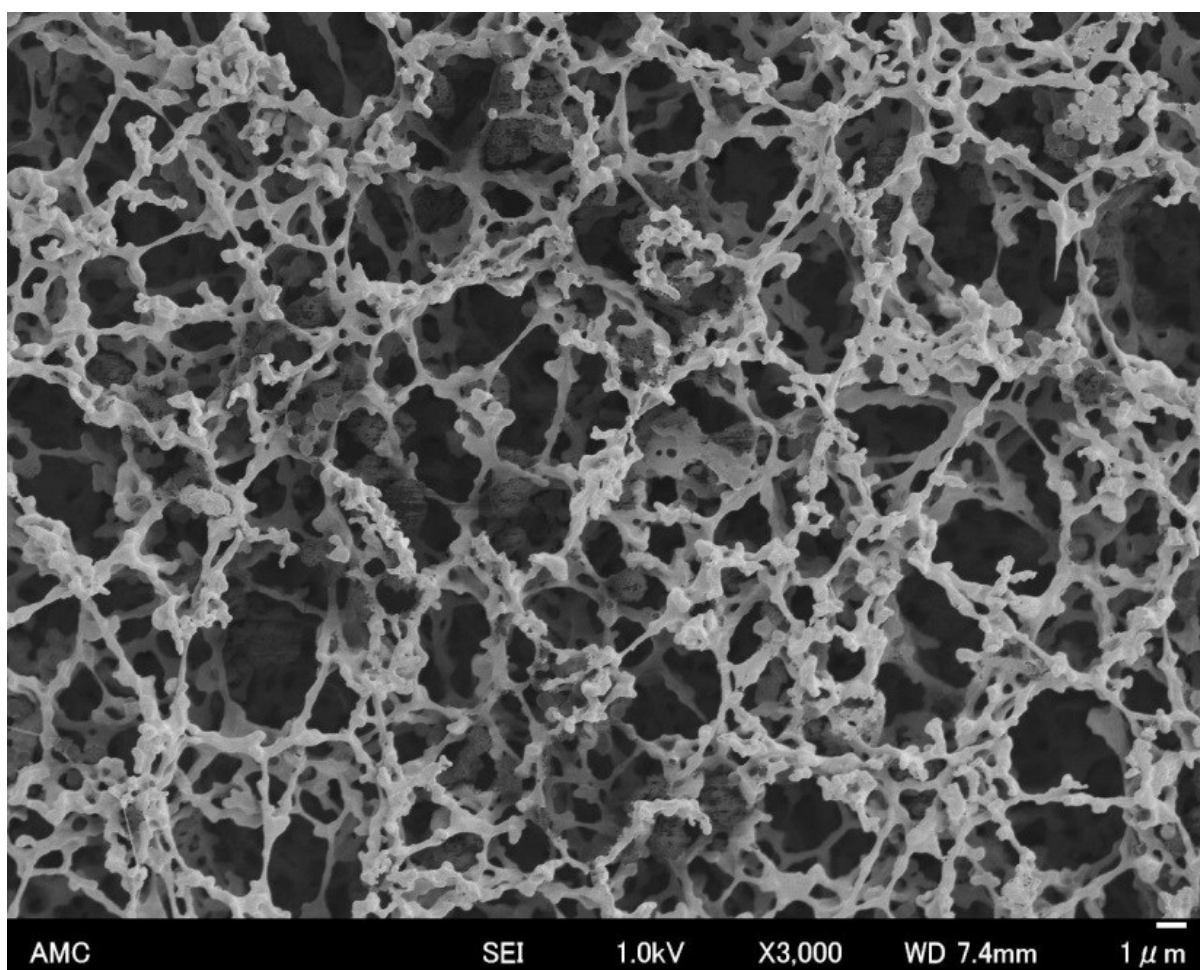


Fig. 5-3-1_4 NaOH 添加における実験後の膜面 SEM 画像

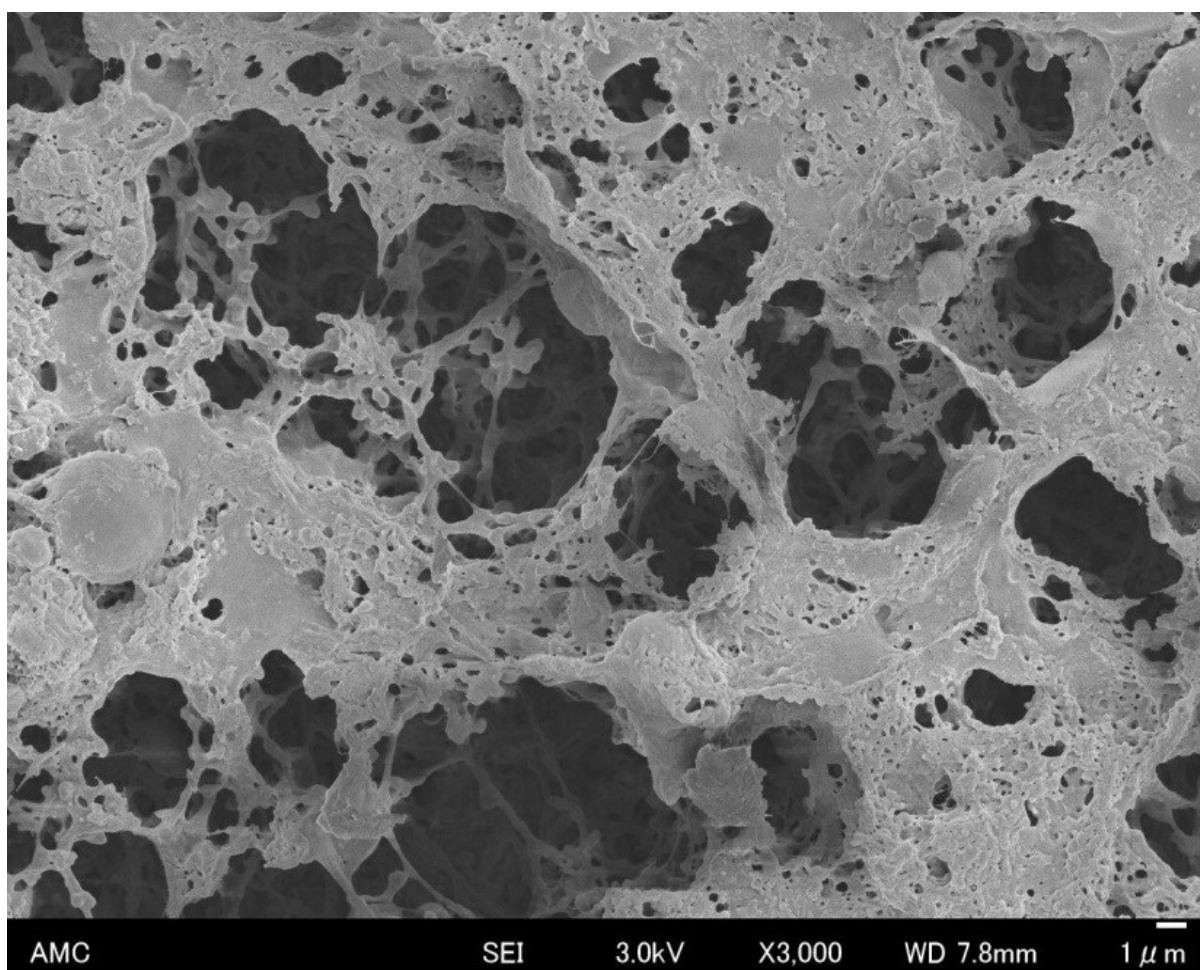


Fig. 5-3-1_5 KOH 添加における実験後の膜面 SEM 画像

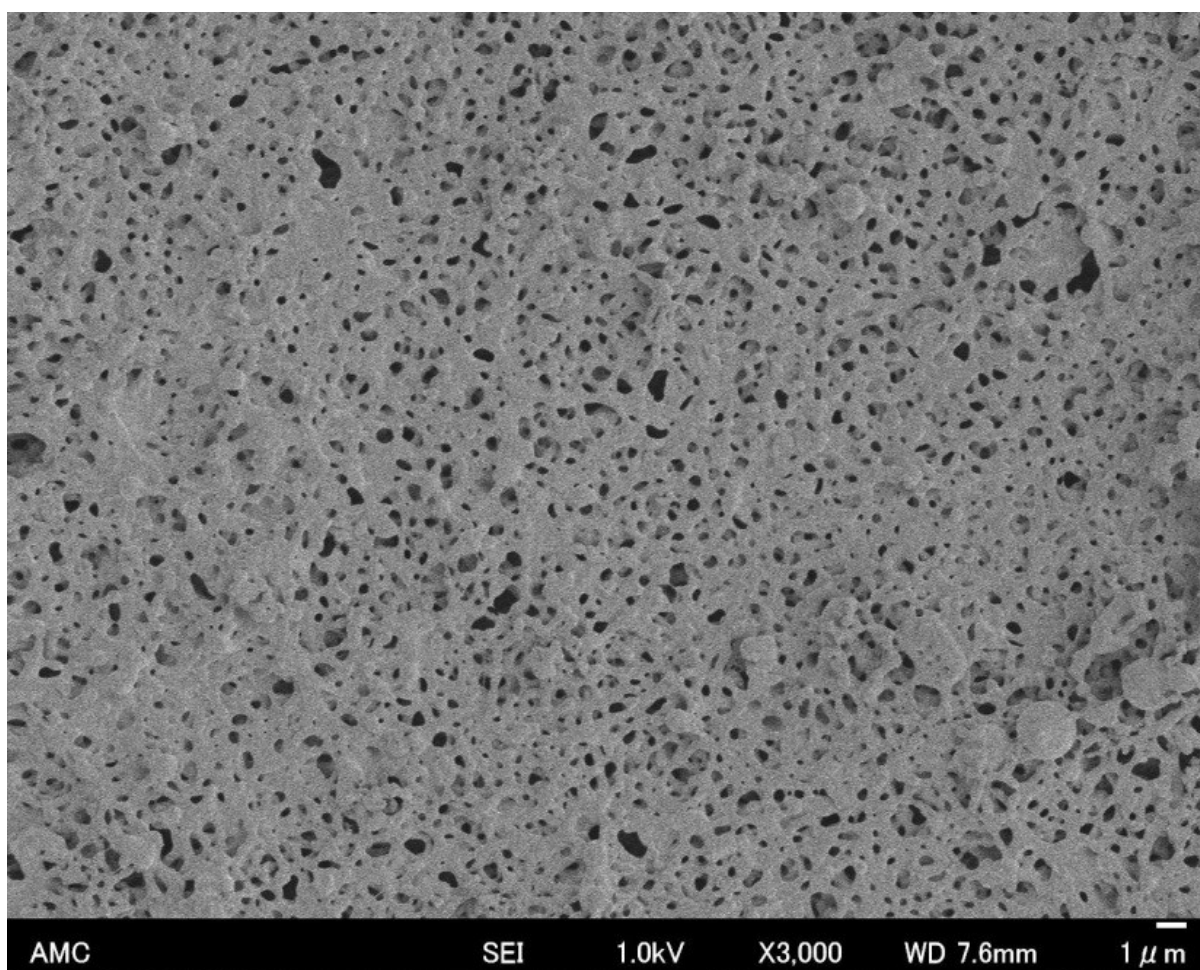


Fig. 5-3-1_6 KCl 添加における実験後の膜面 SEM 画像

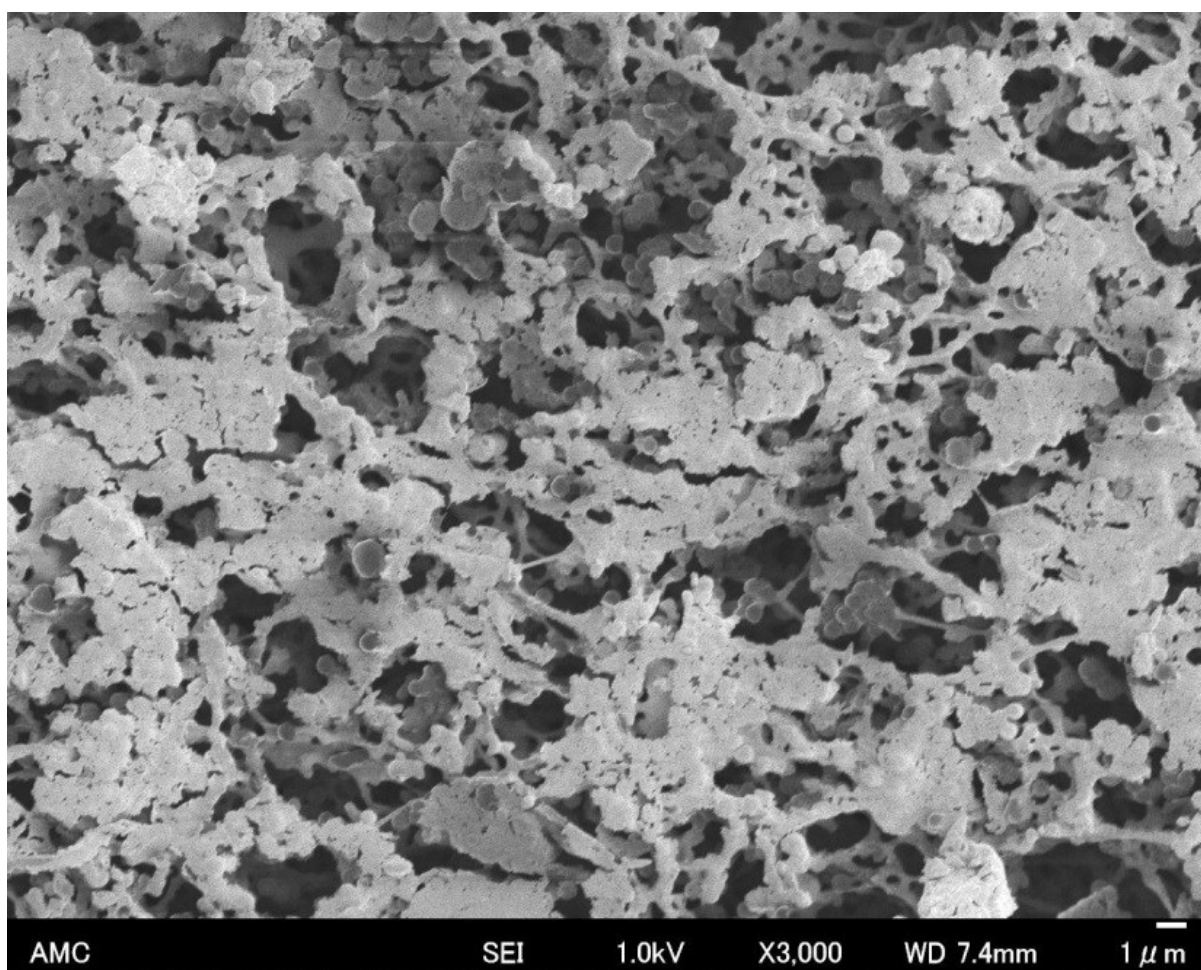


Fig. 5-3-1_7 電解質を添加しない実験後の膜面 SEM 画像

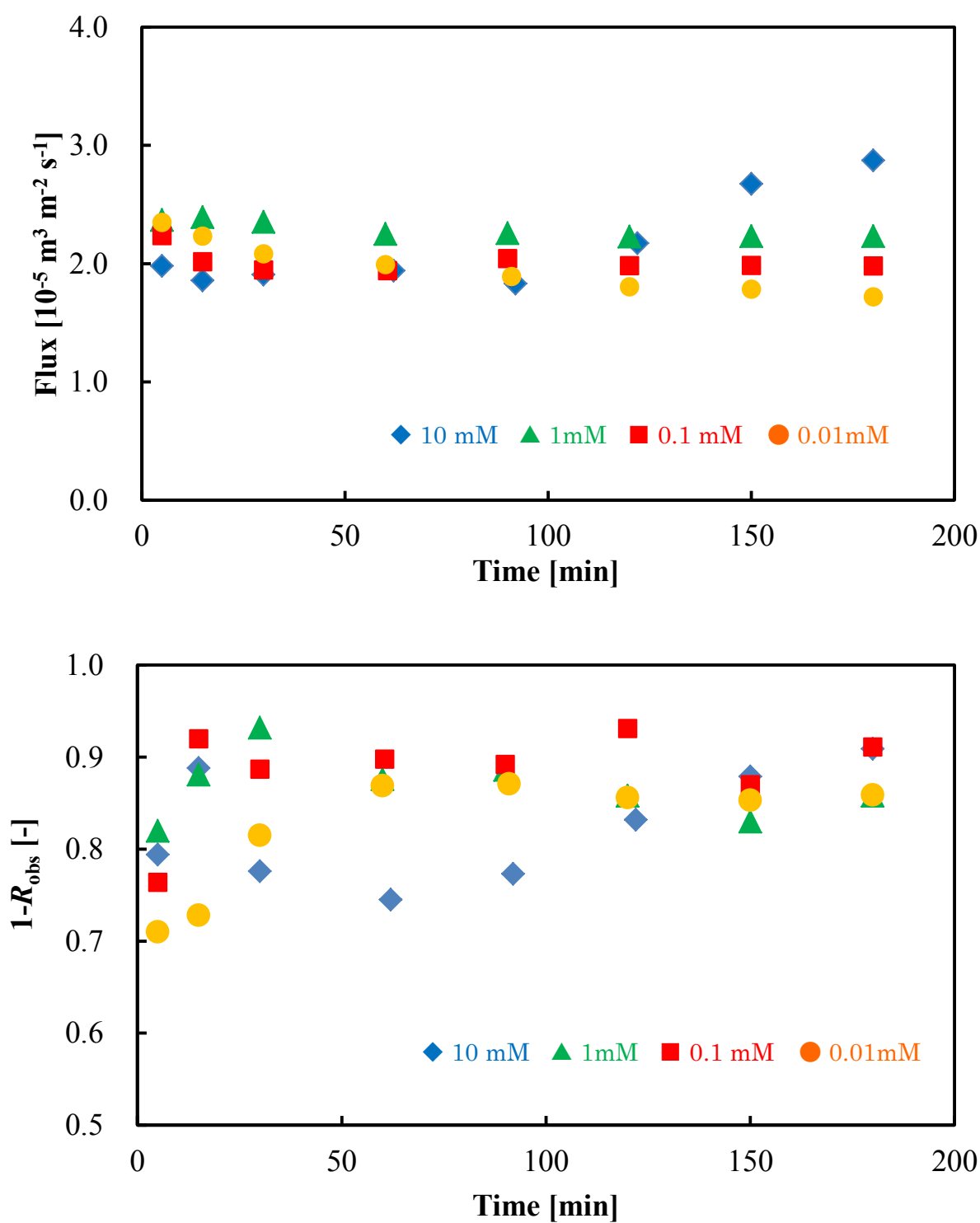


Fig. 5-3-1_8 さまざまな NaOH 濃度における透過流束と粒子透過率の経時変化

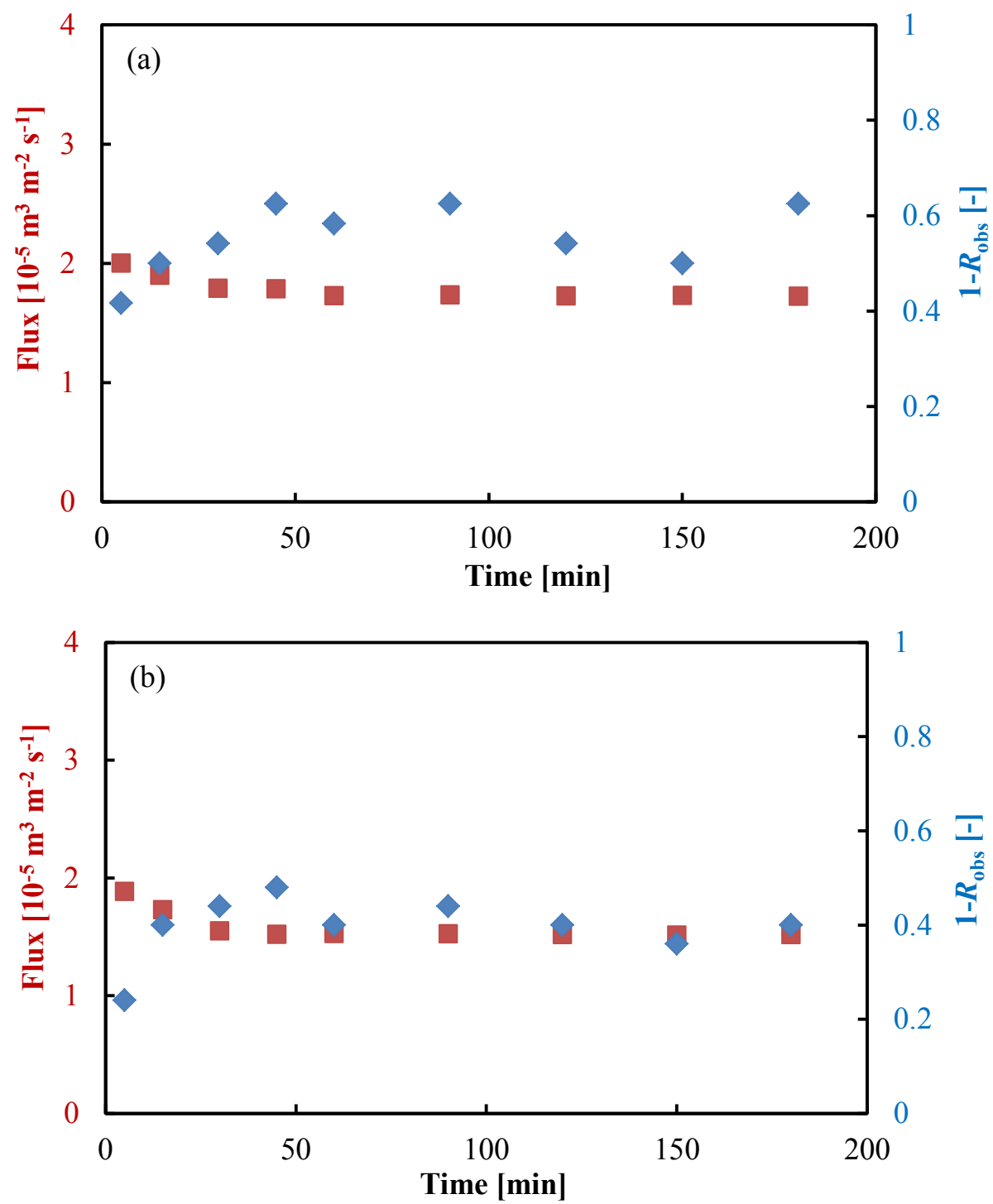


Fig. 5-3-2_1 細孔径 $0.2 \mu\text{m}$ における流束および粒子透過率の経時変化
(a)NaOH 0.1mM (b)with no salt

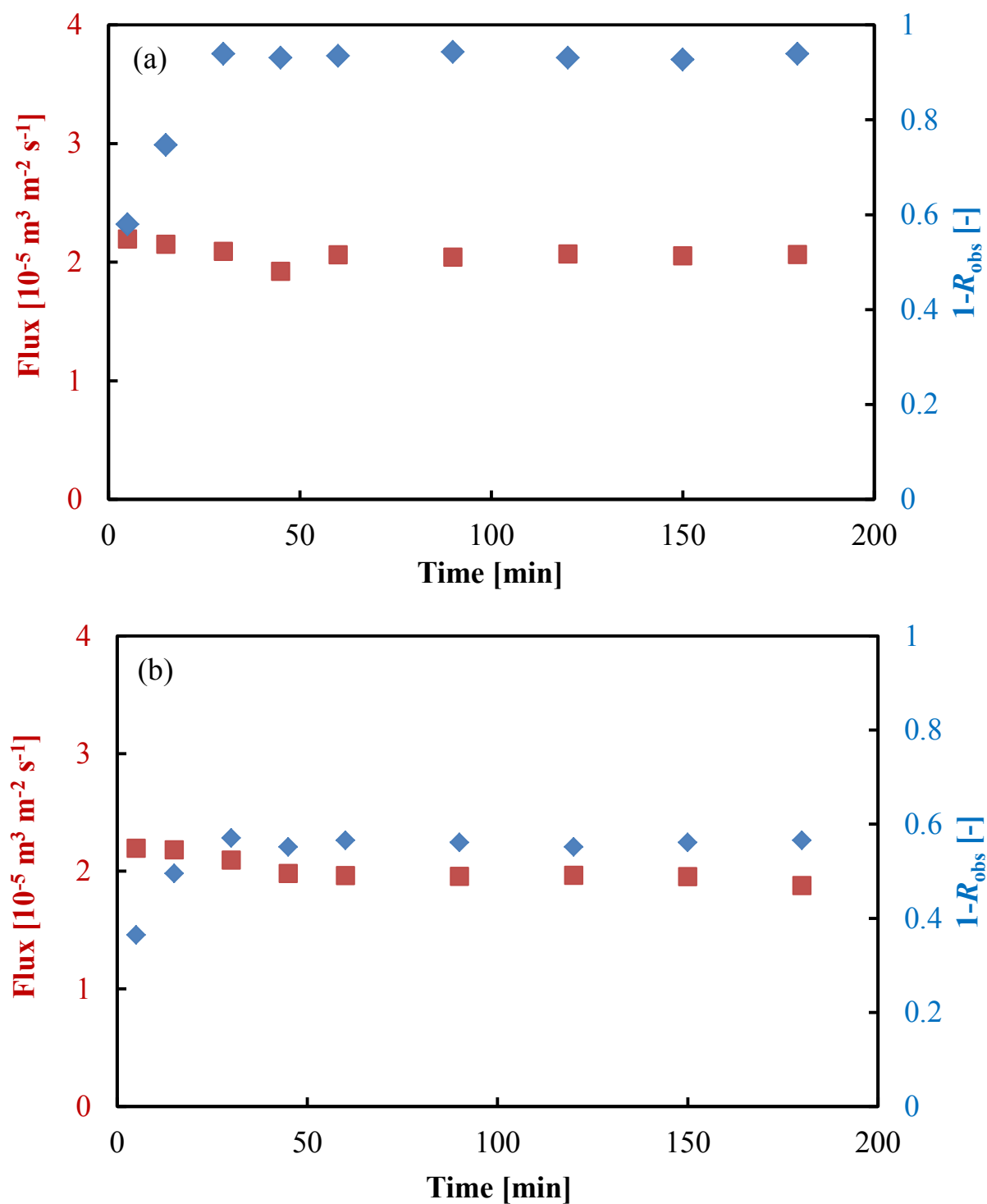


Fig. 5-3-2_2 細孔径 $0.3 \mu m$ における流束および粒子透過率の経時変化
(a)NaOH 0.1mM (b)with no salt

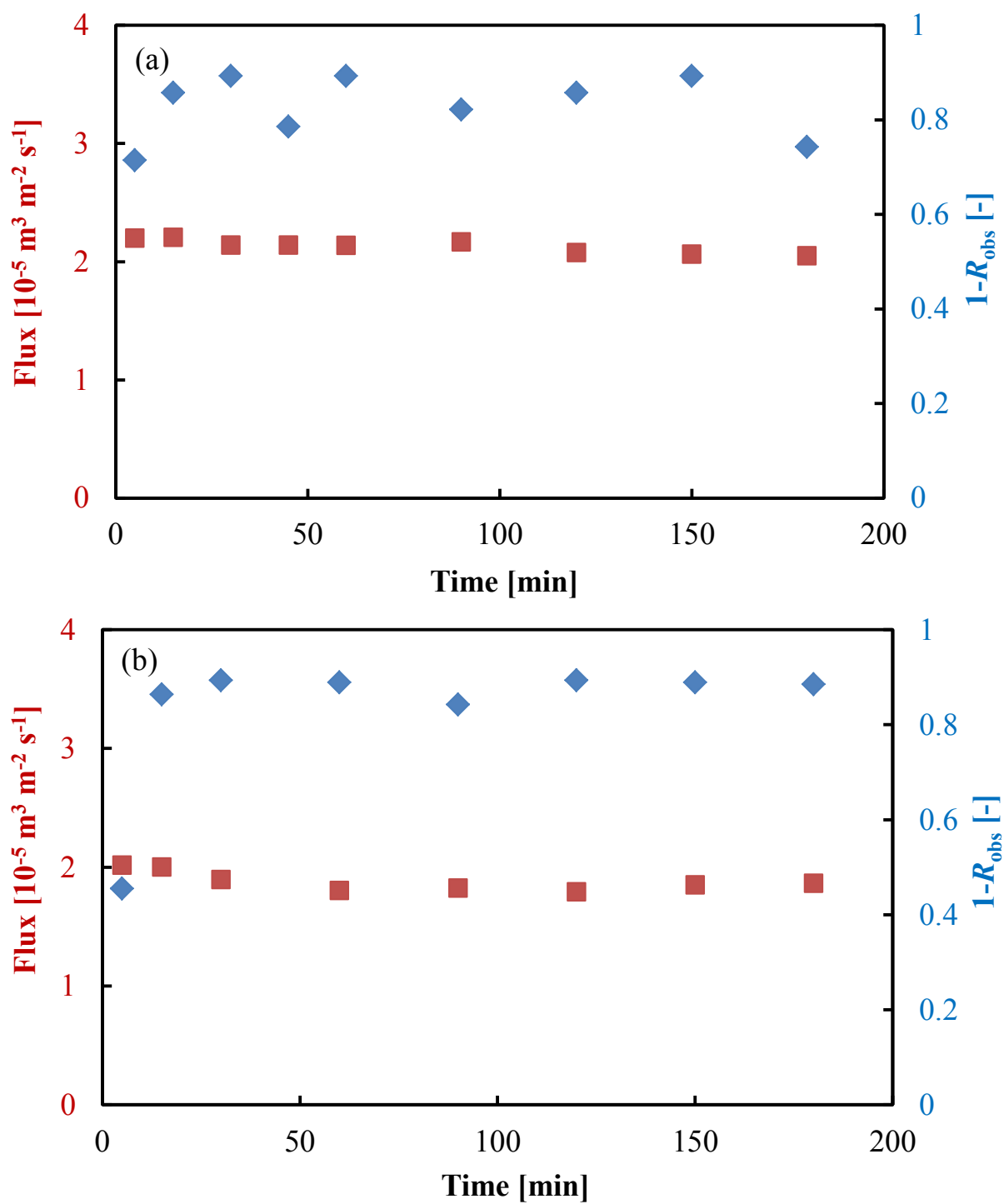


Fig. 5-3-2_3 細孔径 $0.45 \mu\text{m}$ における流束および粒子透過率の経時変化
(a)NaOH 0.1mM (b)with no salt

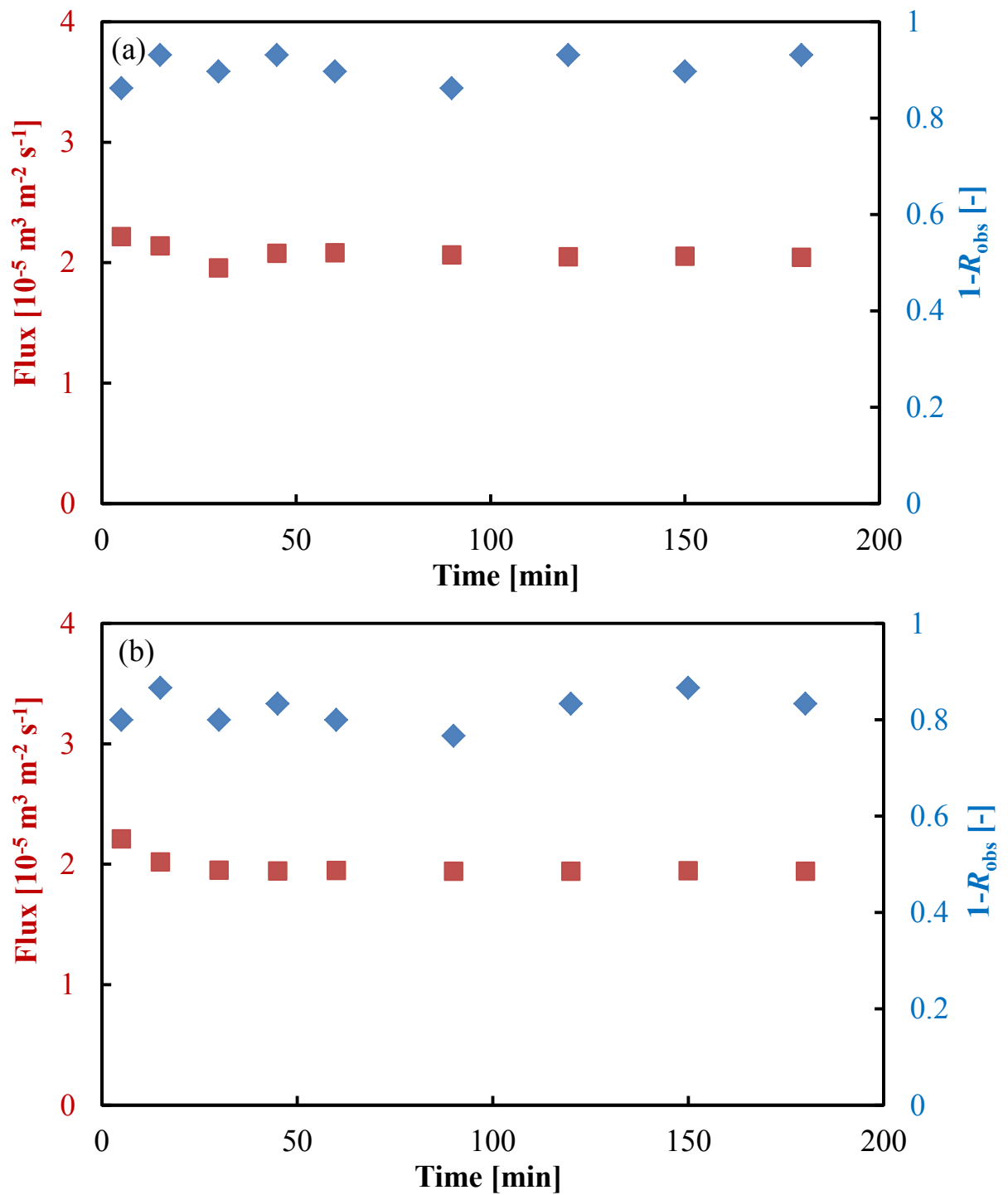


Fig. 5-3-2_4 細孔径 $0.65 \mu\text{m}$ における流束および粒子透過率の経時変化
(a)NaOH 0.1mM (b)with no salt

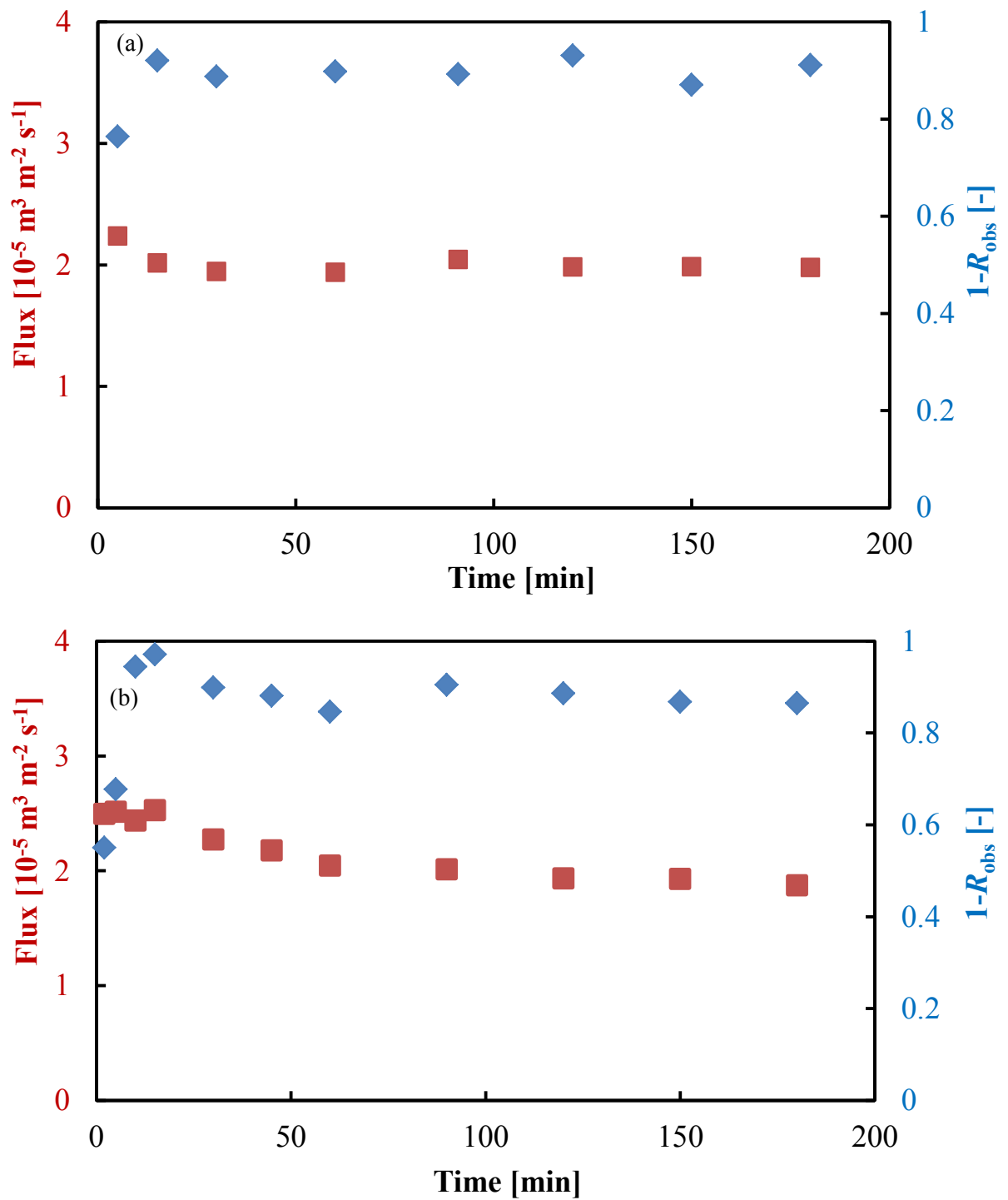
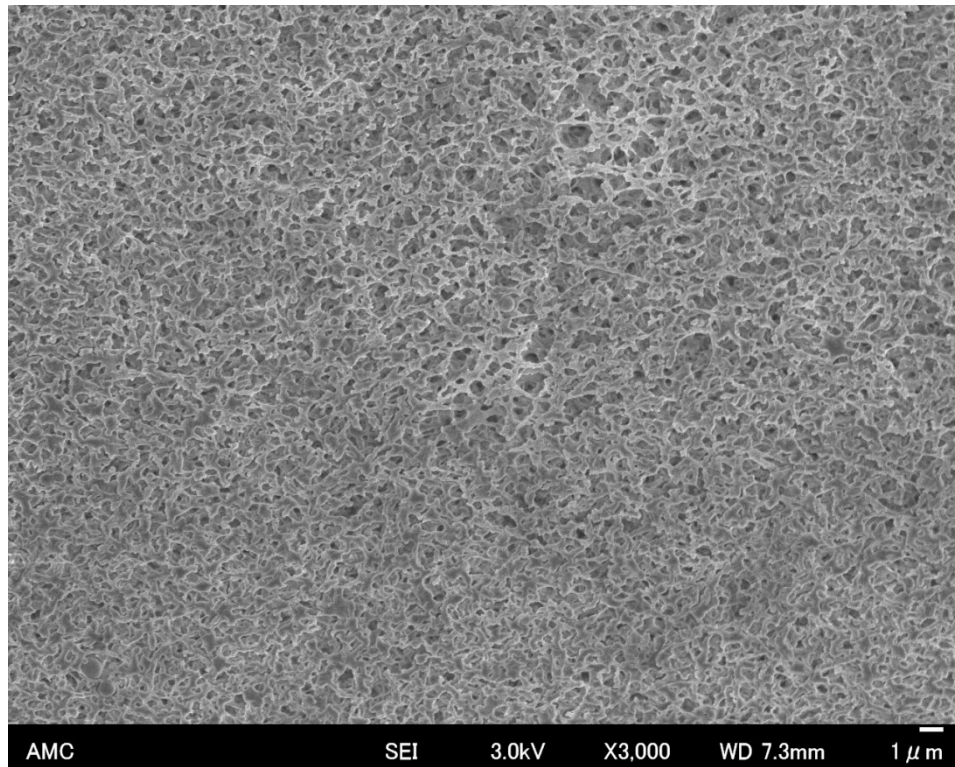


Fig. 5-3-2_5 細孔径 3.0 μm における流束および粒子透過率の経時変化
(a)NaOH 0.1mM (b)with no salt

NaOH 0.1mM



With no salt

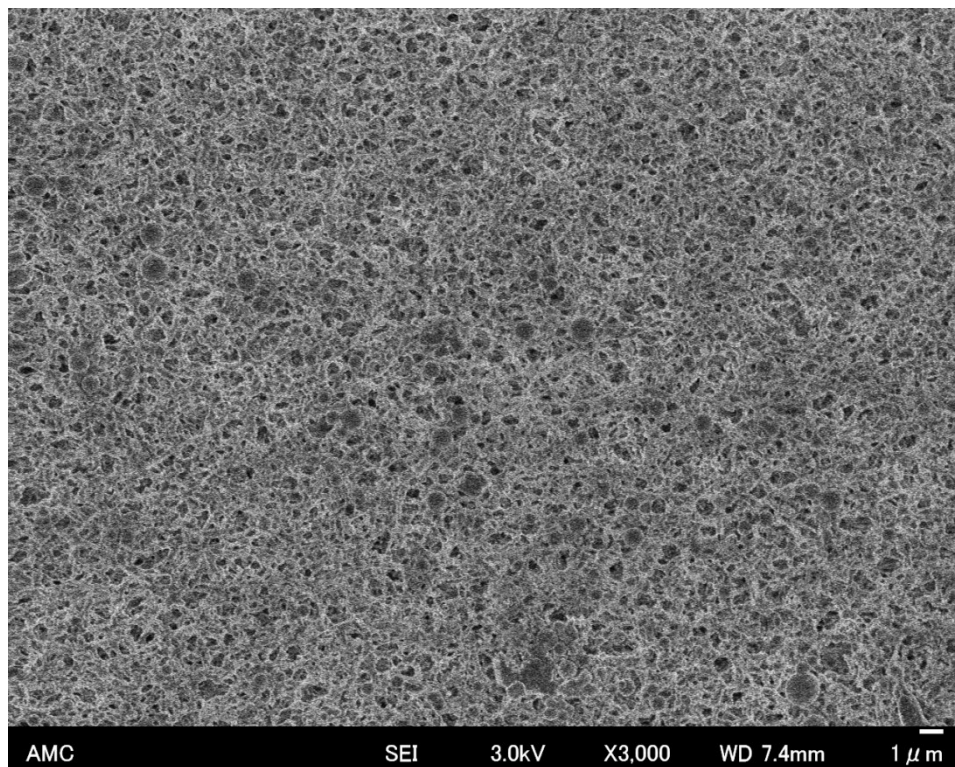
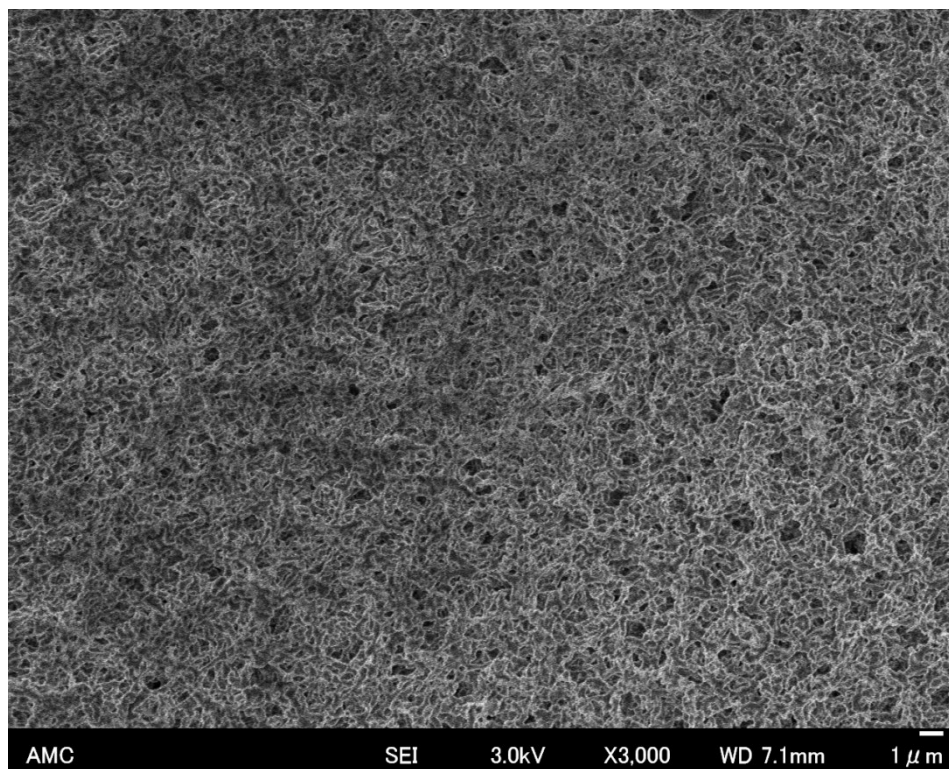


Fig. 5-3-2_6 細孔径 0.2 μm における実験後の膜面 SEM 画像

NaOH 0.1mM



With no salt

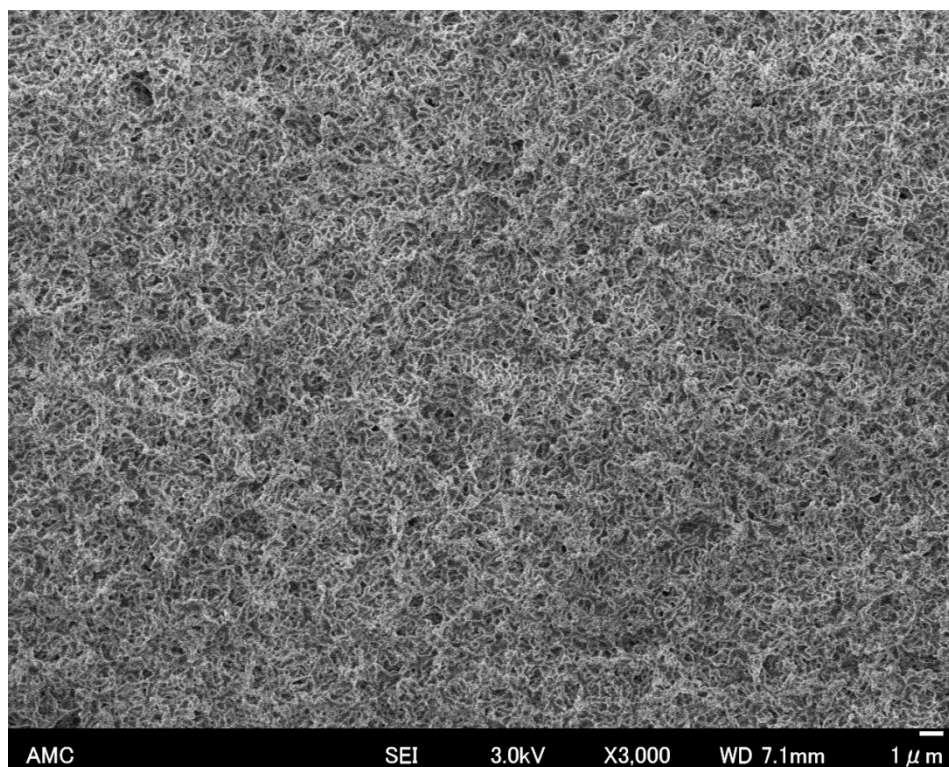
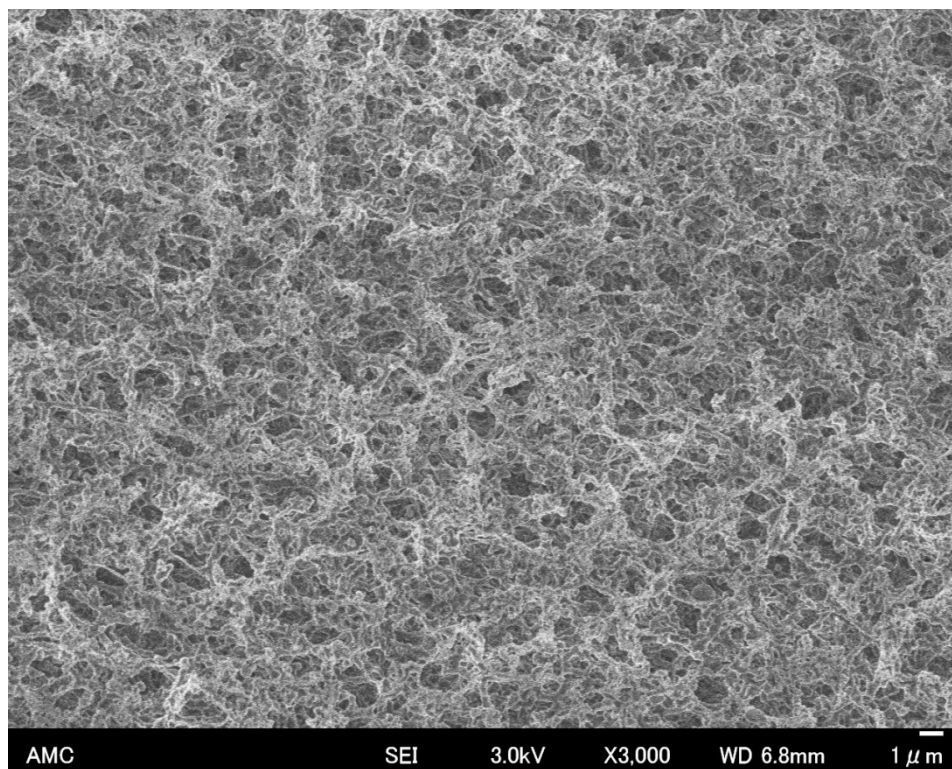


Fig. 5-3-2_7 細孔径 0.3 μm における実験後の膜面 SEM 画像

NaOH 0.1mM



With no salt

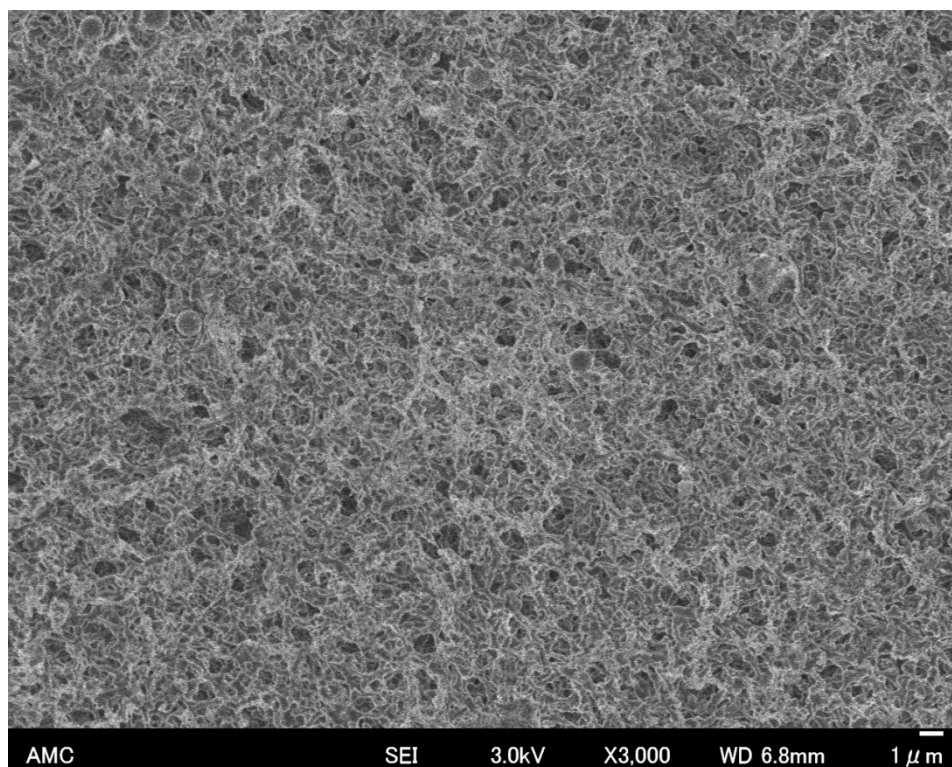
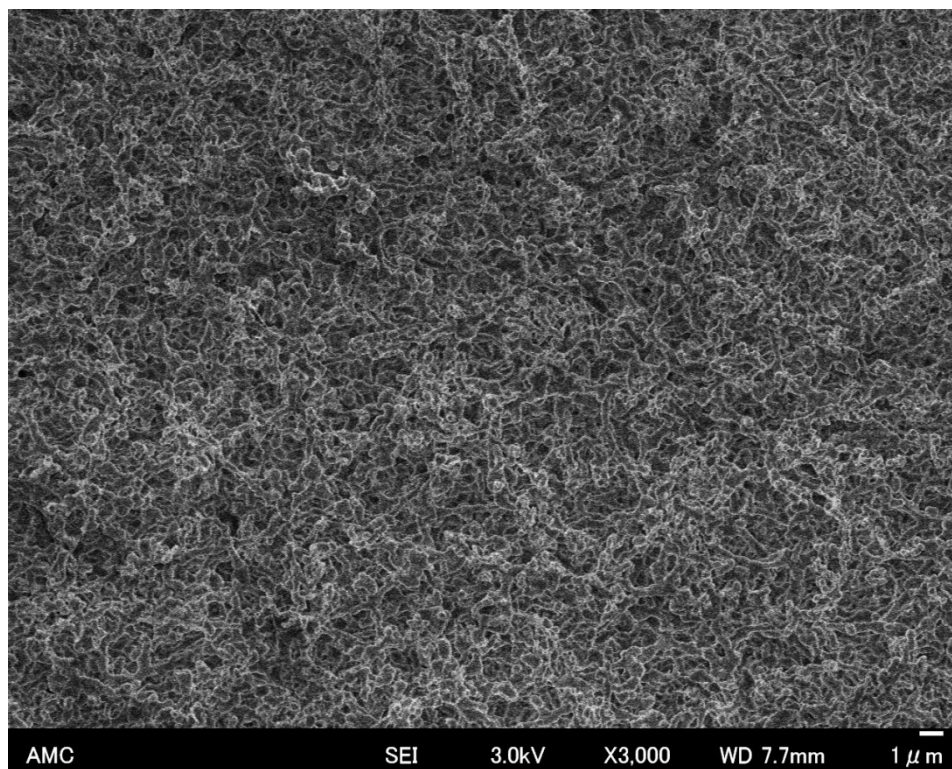


Fig. 5-3-2_8 細孔径 0.45 μm における実験後の膜面 SEM 画像

NaOH 0.1mM



With no salt

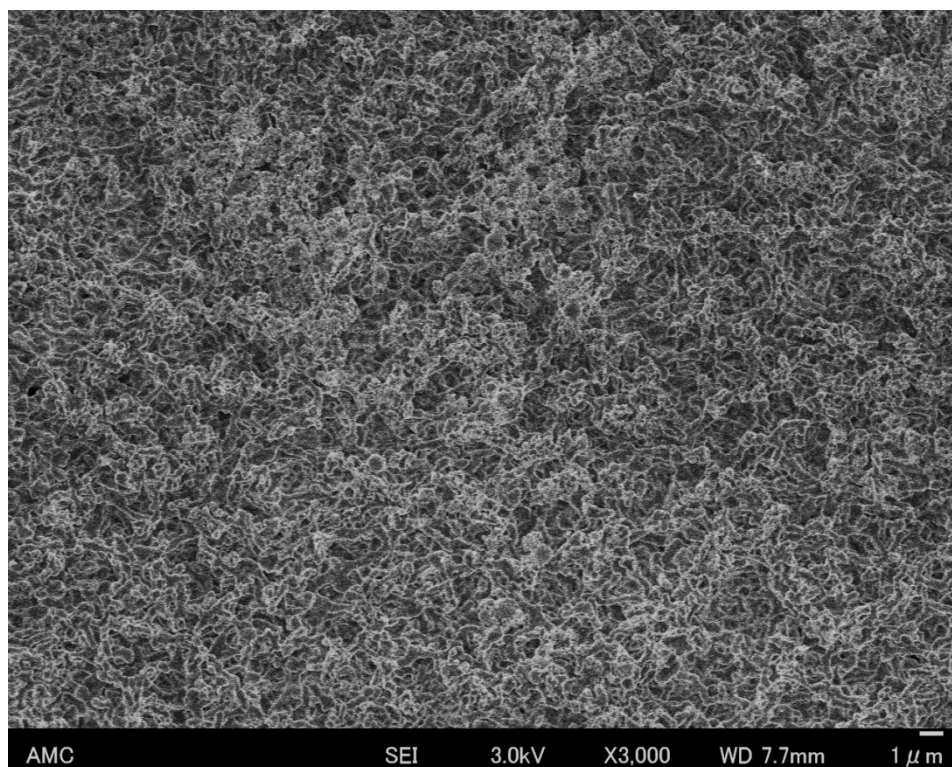
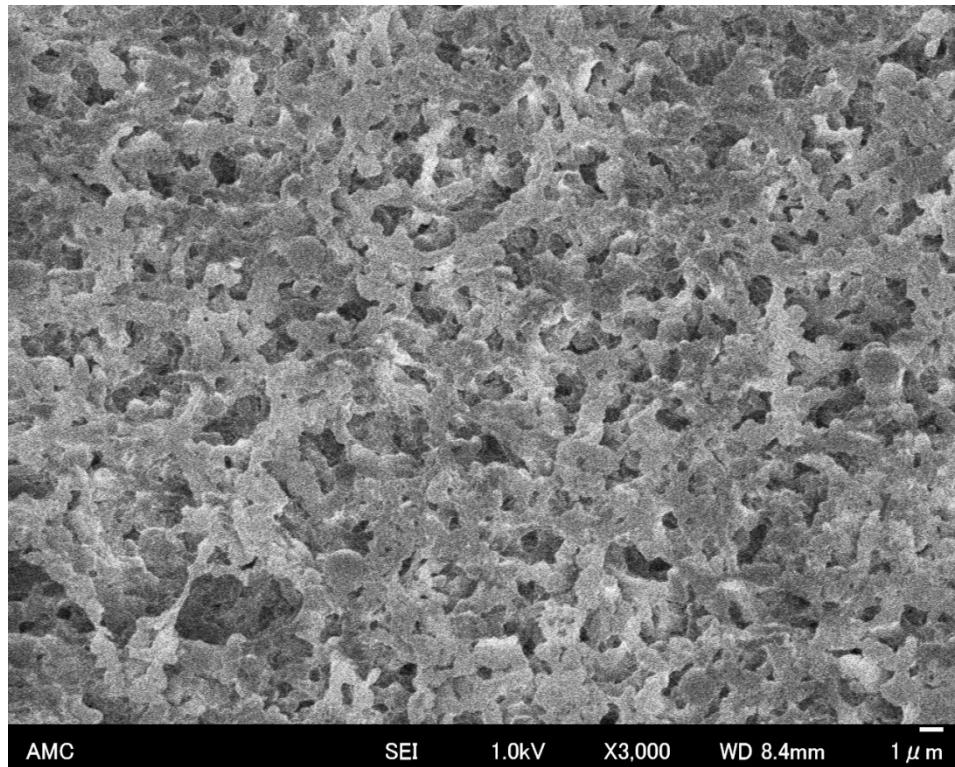


Fig. 5-3-2_9 細孔径 0.65 μm における実験後の膜面 SEM 画像

NaOH 0.1mM



With no salt

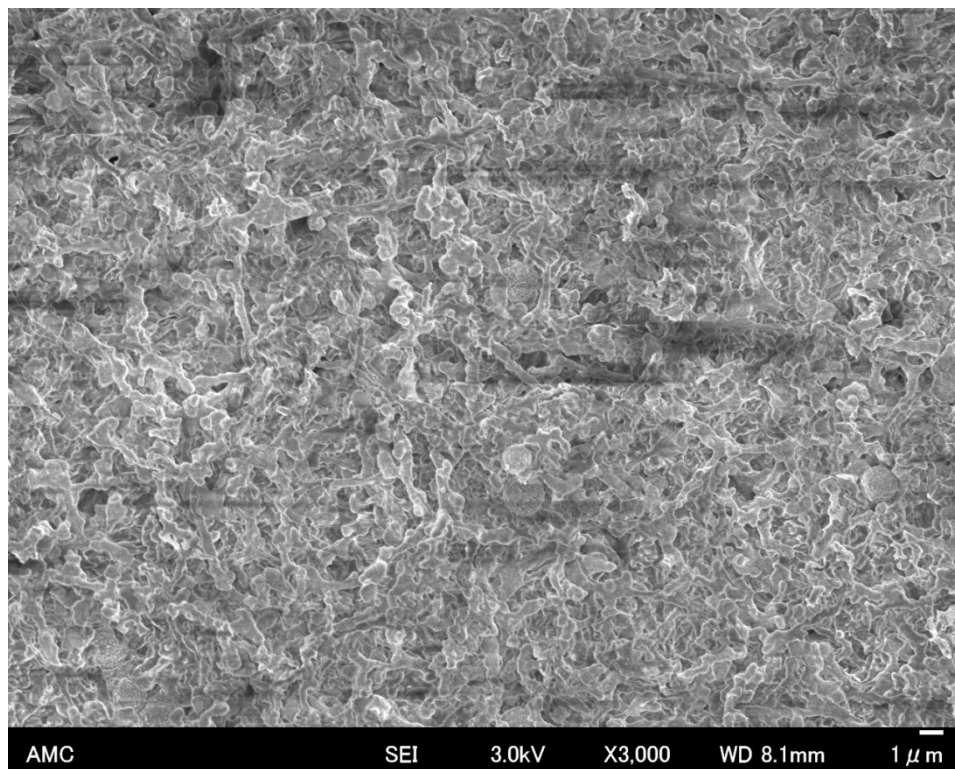


Fig. 5-3-2_10 細孔径 3.0 μ m における実験後の膜面 SEM 画像

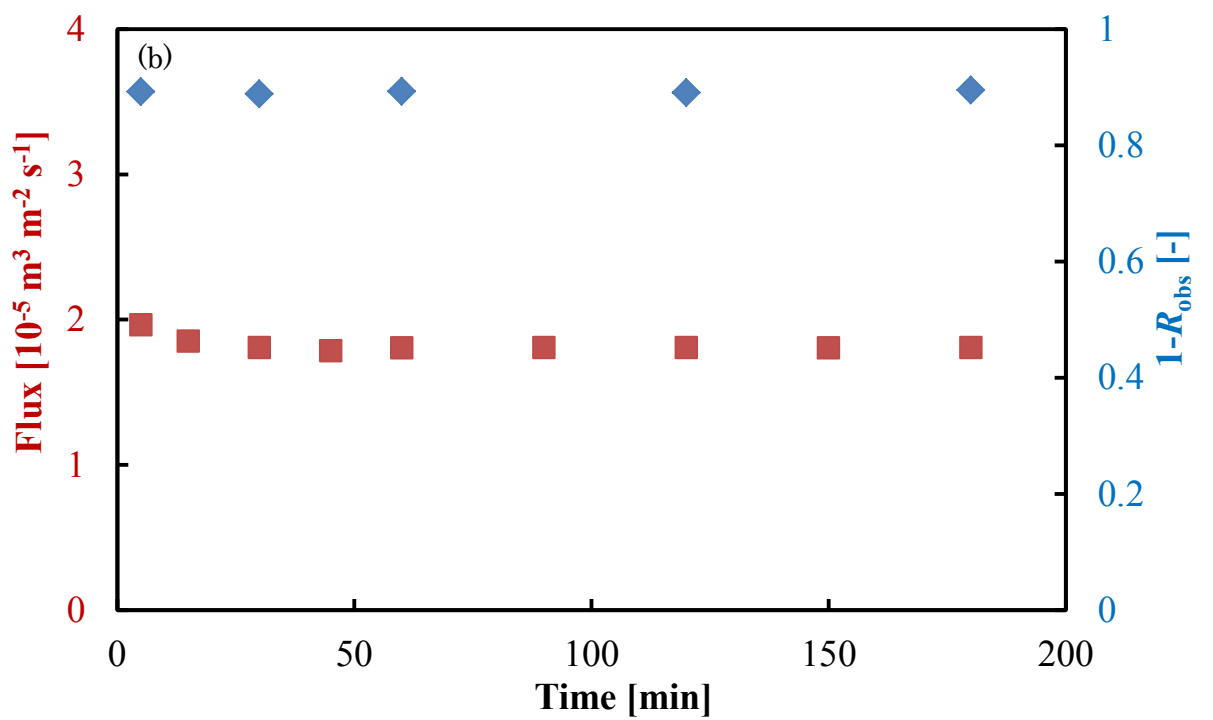
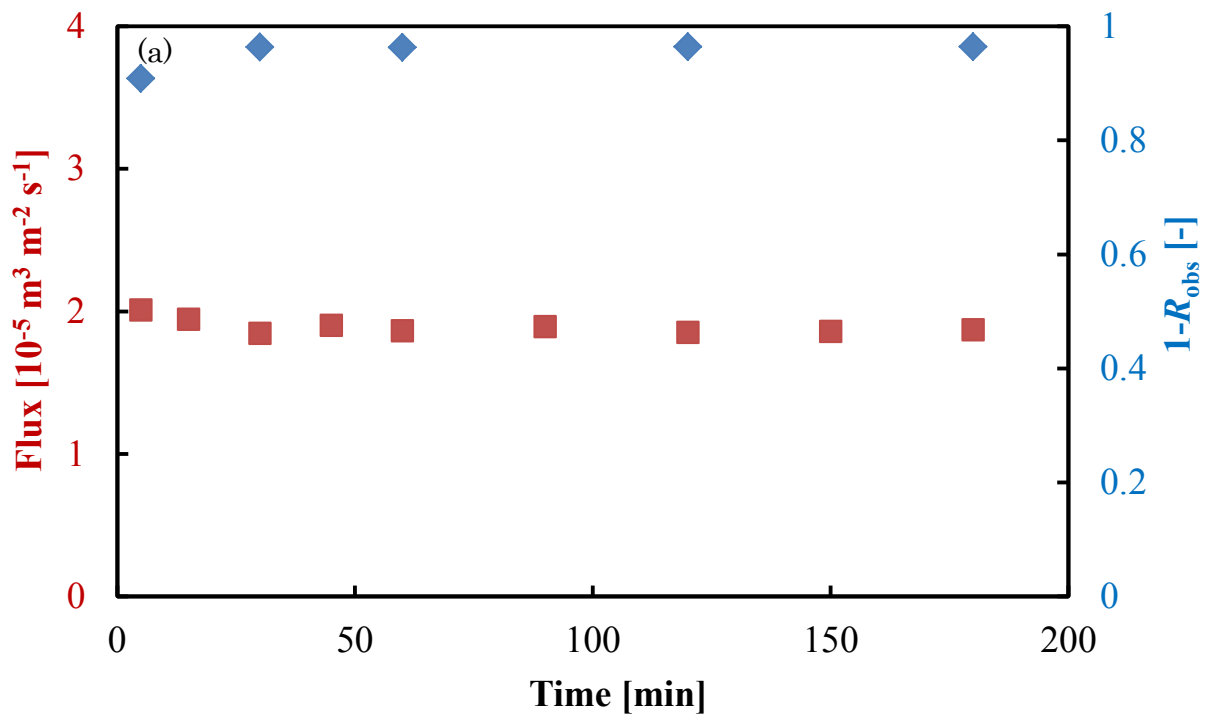
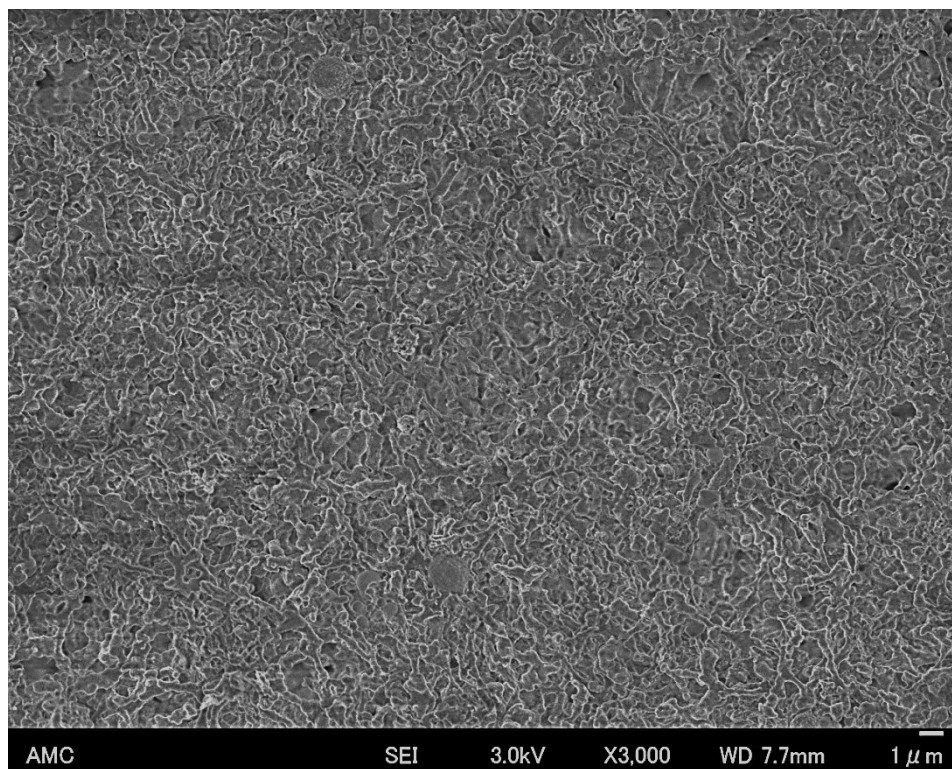


Fig. 5-3-3_1 多分散小粒子における流束と粒子透過率の経時変化
(a)NaOH 0.1mM (b)with no salt

NaOH 0.1 mM



With no salt

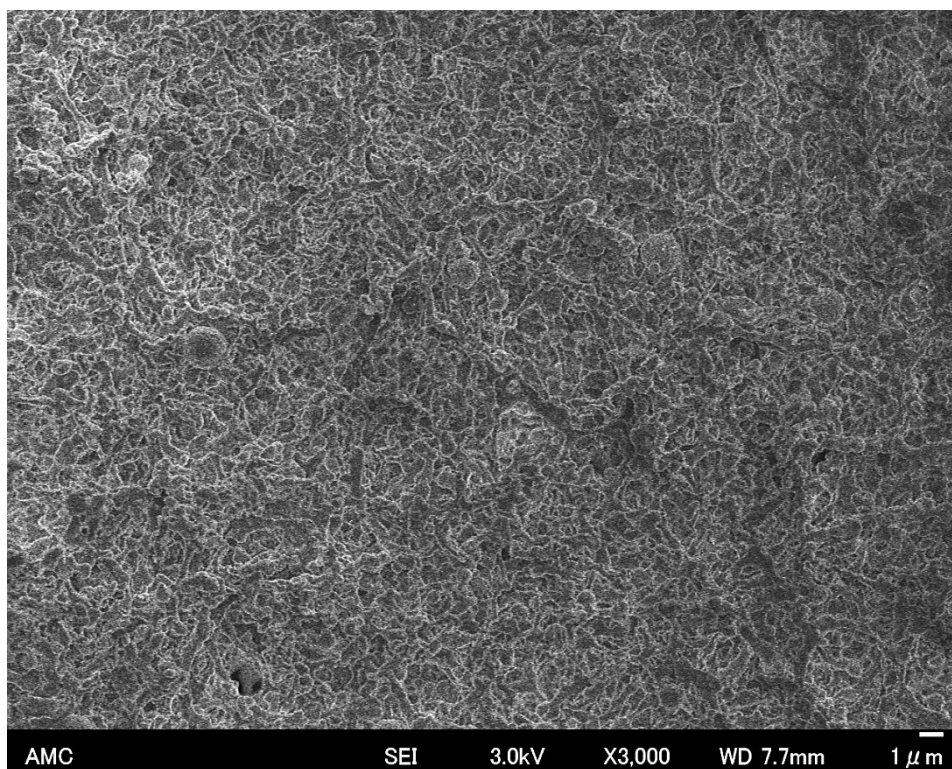


Fig. 5-3-3_2 多分散小粒子における実験後の膜面 SEM 画像

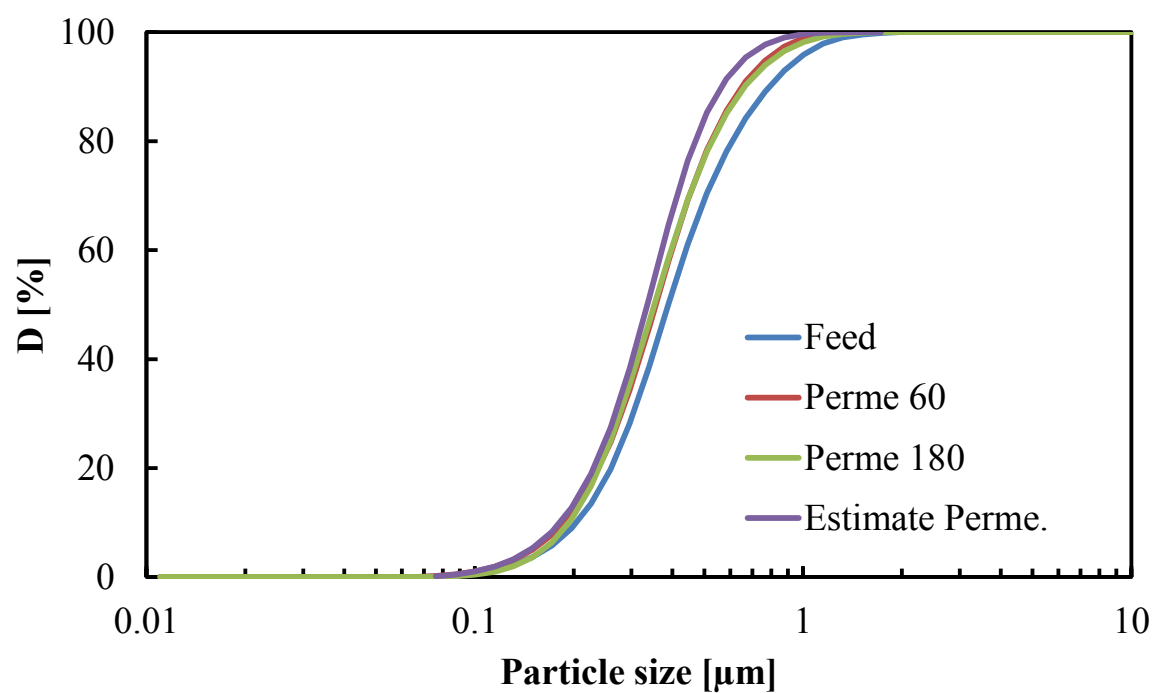
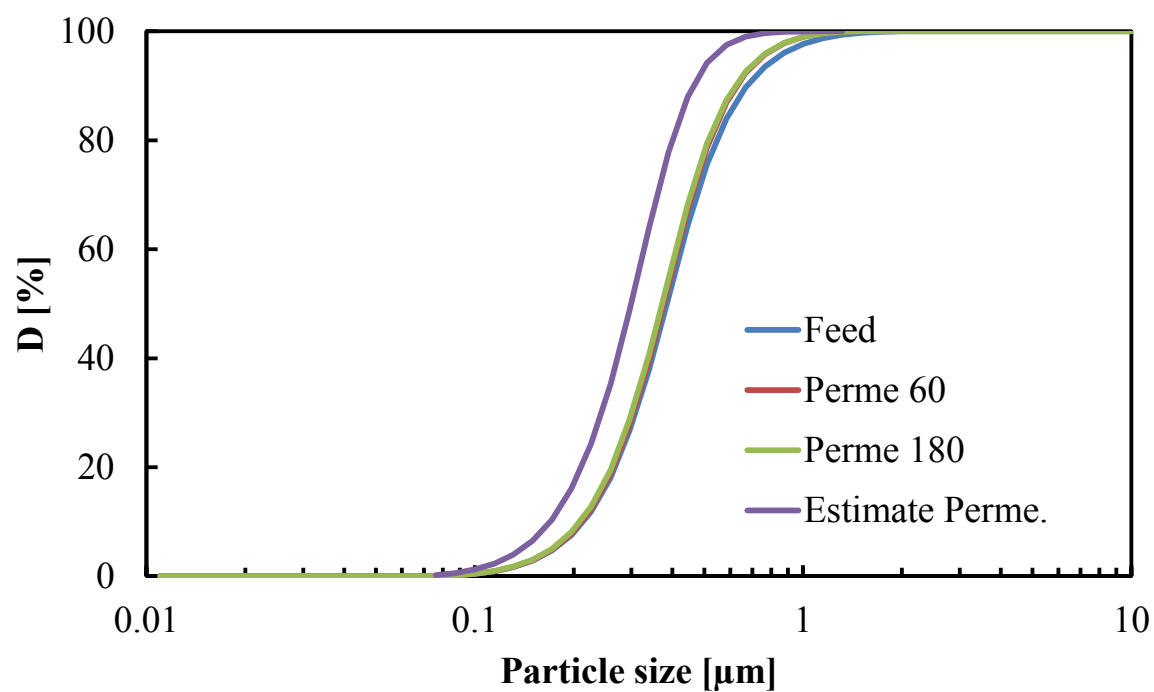


Fig. 5-3-3_3 多分散小粒子における供給液および透過液の粒度分布

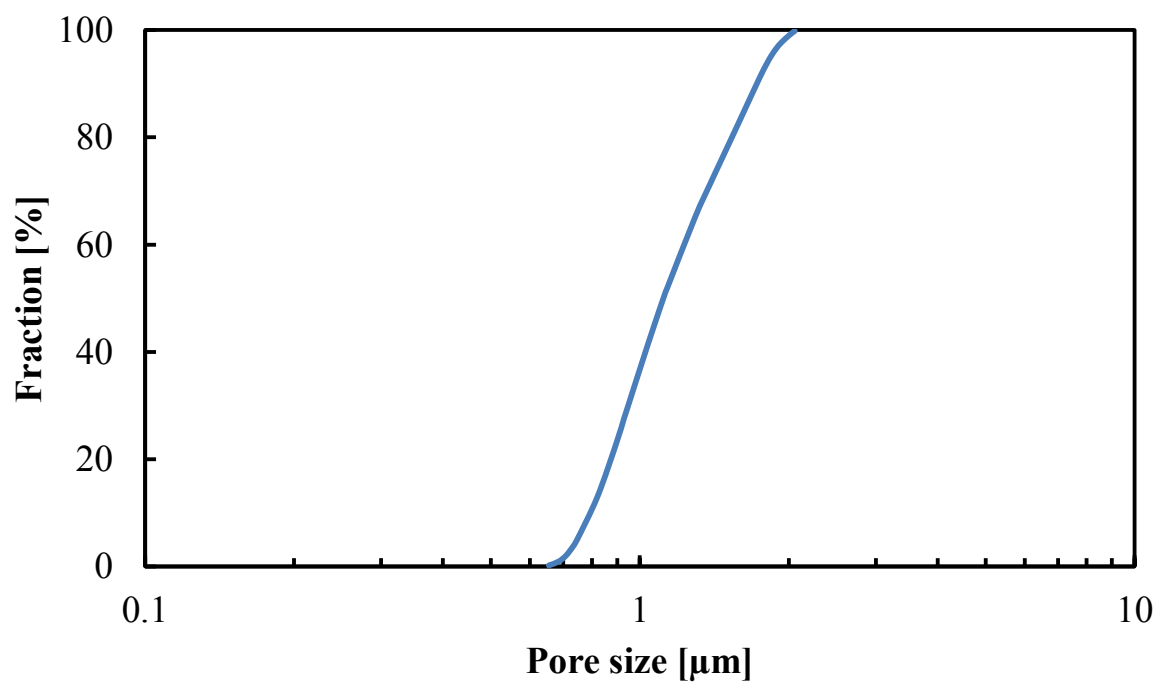


Fig. 5-3-3_4 公称孔径 3.0 μm セルローズ混合エステル膜の細孔径分布

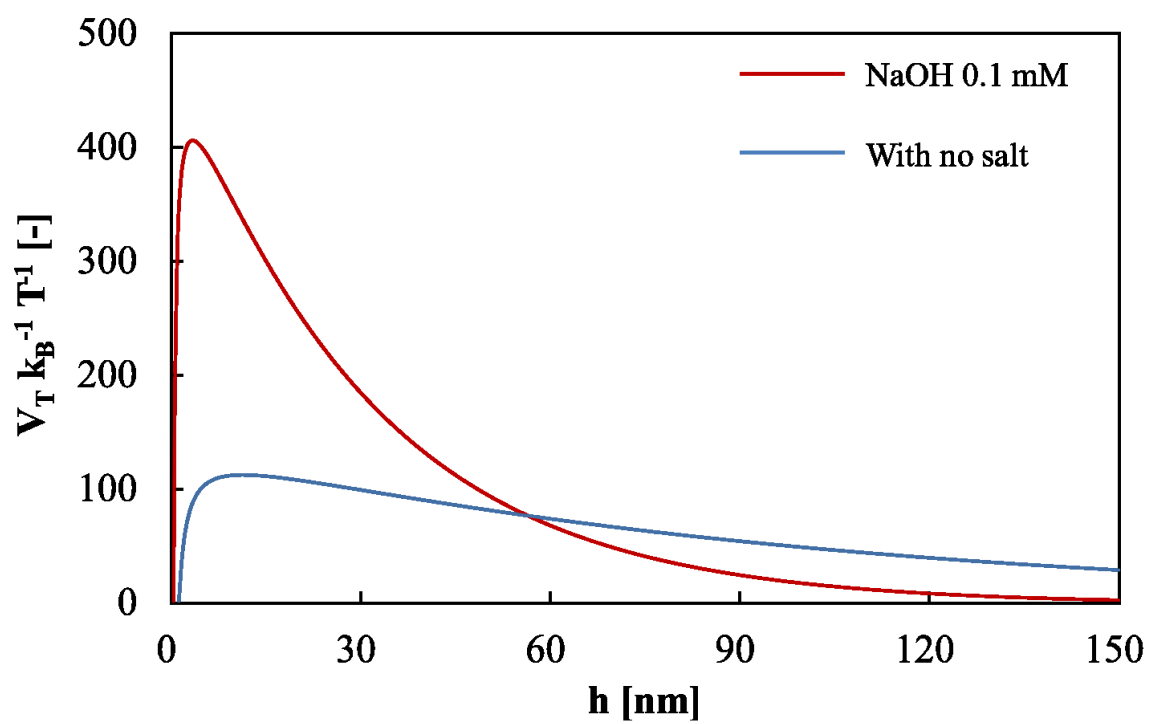


Fig. 5-3-3_5 膜-粒子間の DLVO ポテンシャルエネルギー

第 6 章

粒子のクロスフロー精密ろ過を用いた分級システムの開発

6-1 緒言

前章までに高流量低流速操作による大粒子の膜面堆積防止、電解質を供給液へ加えることによる粒子ゼータ電位制御と小粒子の膜透過性の向上を検討してきた。これらの検討により、大粒子が膜面堆積しないことによって細孔閉塞させない、小粒子が細孔内に堆積しないことによって細孔閉塞させない状態が制御可能となった。これにより細孔径は閉塞しないため、細孔径による粒子のふるい分けが可能となる。膜のふるい効果を利用することで確実に精密な分級が可能である。本章では、細孔による粒子分級の実証として、多分散粒子からより粒度分布の狭い粒子へ分級可能であることを確認する。また、分級システムの評価を目的としたダイアフィルトレーション、粒子分散液の濃縮の検討を行う。

分級システムの構成

食品、化粧品、触媒と言った分野において、粉体プロセスは重要な役割を果たしている[1 - 5]。近年ではサブミクロンオーダー粒子の利用量や用途が増大しており、粒子分級技術の開発も盛んに行われている。粒子分級技術とは、粒度分布を持つ粒子から粒子径毎に粒子をふるい分ける技術である。

多くの湿式分級では、数ミクロンよりも大きな粒子に適応されている。近年、サブミクロンからシングルミクロンの粒子に適応される分級技術として、溶媒中粒子の静電反発制御を利用した液体サイクロンにおいて粒子分離効率が向上することが報告されている[6, 7]。また、新しい分級技術として、特殊な構造を持ったマイクロチャネルにおける流体力(hydrodynamic force)を利用した Deterministic lateral displacement や Field-flow fractionation が研究されている[8 - 10]。

分散した粒子を精密ろ過膜の精密な細孔のふるい効果を利用して分級する新しい分級技術である粒子膜分級は以前から提案されてきた[11 - 15]。ふるい効果は、細孔径よりも大きな粒子は阻止し、細孔径よりも小さな粒子のみを透過液とともに透過させるものである。これにより粒子膜分級では、細孔による確実な分級が可能となり簡単な操作によって、サブミクロンからシングルミクロンオーダー粒子まで高い単分散性を有する粒子が得られる。しかし上記で述べた通り、細孔閉塞の問題からこれまでは粒子膜分級は成功していなかった。Meier ら[16]は、高いクロスフロー速度によって多分散粒子からより小さな粒子のみを膜面に堆積させ、逆洗によって粒子を回収する独自の粒子分級を提案している。膜を利用した粒子分級の報告であるが、本研究のように細孔径による粒子分級の報告はない。

本研究の分級システムのコンセプトを Fig. 6-1-1_1 に示す。粒子膜分級によって単分散な粒子を得るためには、最低で 2 回、粒子を膜透過させる必要がある。粒度分布に対して分級対象の大粒子と同じ細孔径の膜を使用してふるい分ける。このプロセス

によって、細孔径よりも大きな粒子が供給側で回収される。この際に、細孔径よりも大きな粒子を膜面に堆積させてしまうと透過液の粒度分布が継時的に変化してしまう。さらに分級プロセスとしては、細孔径よりも小さな粒子を完全に透過側で回収するために、ダイアフィルトレーションを行わなければならない。ダイアフィルトレーションとは、連続または断続的に透過液と同量の新しい溶媒を供給液へ追加することで、供給液中の細孔径よりも小さな粒子を透過液とともに完全に透過させる膜ろ過プロセス手法の一つである。本研究では、連続ダイアフィルトレーションを検討する。これによりダイアフィルトレーション操作後の全ての透過液は、希薄となる。最終的な分級システムとしては、濃縮プロセスも含まれる。Fig. 6-1-1_1 では、Pore 1 を透過し Pore 2 に阻止される粒子に対して濃縮プロセスを加えた。膜ろ過プロセスにおいて、ダイアフィルトレーションはイオンやタンパク質の供給液を精製するために用いるのが一般的である[17 - 20]。粒子膜分級におけるダイアフィルトレーションは、粒子分級を同時に行うことになる。粒子懸濁液を用いたダイアフィルトレーション操作が検証されたことはない。ダイアフィルトレーション後には、細孔径よりも大きな粒子のみと細孔径よりも小さな粒子のみを有する二種類の懸濁液にふり分けされる。

本章において、単分散粒子を混合した二分散粒子また三分散粒子の粒子分散液を用いた粒子分級性能の評価を行う。また、二分散粒子の粒子分散液を用いたダイアフィルトレーション操作と濃縮操作の検討、さらに、多分散粒子懸濁液を用いた粒子膜分級の性能を評価する。さらに、多分散粒子懸濁液のダイアフィルとレーションを行う。

6-2 実験

本研究では、以下の3種類の実験を行った。膜細孔径による粒子分級の性能評価を目的とした、全循環流通式による連続運転の分級実験。膜細孔径よりも大きな粒子と小さな粒子に粒子分級することを目的とした、透過液と同量の純水を加えながら連続運転するダイアフィルトレーション実験。透過液を回収しながら連続運転する濃縮実験。それぞれの実験装置図を Fig. 6-2_1 に示す。それぞれの実験における粒度分布測定には、レーザー回折式粒度分布測定装置 LA-950V2(堀場社製)を用いた。また、膜および粒子の観察には、走査型電子顕微 FE-SEM JSM-6701F(JEOL 社製)を用いた。粒子濃度測定には、単分散粒子では濁度計 2100N(HACH 社製)を用い、多分散粒子では粒子重量を測定し濃度を求めた。公称粒径 $0.05\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル膜(Millipore 社製)を用いて、懸濁液 5 mL をろ過し、ろ過前後の膜重量から粒子濃度を算出した。

6-2-1 二分散粒子を用いた分級実験

公称粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ および $1.5\ \mu\text{m}$ の単分散シリカ粒子(日本触媒社製)を重量基準比 1 : 9 で混合し、供給液粒子濃度が 1000 ppm となるように調整した。供給液流量を $30\ \text{L min}^{-1}$ とし、初期流束を $3.0 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ となるように圧力を設定した。膜は、公称孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル膜を使用した。

6-2-2 三分散粒子を用いた分級実験

公称粒径 $0.15\ \mu\text{m}$, $0.6\ \mu\text{m}$ および $1.5\ \mu\text{m}$ の単分散シリカ粒子(日本触媒社製)を重量基準比 $4.5 : 4.5 : 1$ で混合し, 供給液粒子濃度が $1000\ \text{ppm}$ となるように調整した. さらに NaOH を $0.1\ \text{mM}$ となるように加えた. 供給液流量を $26\ \text{L min}^{-1}$ とし, 初期流束を $2.0 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ となるように圧力を設定した. 膜は, 公称孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル膜を使用した.

6-2-3 二分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験

公称粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ および $1.5\ \mu\text{m}$ の単分散シリカ粒子(日本触媒社製)を混合し, 供給液粒子濃度が $1000\ \text{ppm}$ となるように調整した. 供給液量は $6\ \text{L}$ とし, 供給液粒度分布が Fig. 6-3-3_2 で示される粒子分散液を供給液流量 $30\ \text{L min}^{-1}$, 初期流束 $3.0 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ となるように設定し, 連続ダイアフィルトレーション実験を行った. 膜は, 公称孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル膜を使用した.

6-2-4 単分散粒子を用いた濃縮実験

公称粒径 $1.5\ \mu\text{m}$ の単分散シリカ粒子(日本触媒社製)を供給液粒子濃度が $4000\ \text{ppm}$ となるように調整した. 供給液量は $4\ \text{L}$ とした. 供給液流量 $30\ \text{L min}^{-1}$, 初期流束 $5.0 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ となるように設定し, 濃縮実験を行った. 膜は, 公称孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル膜を使用した.

6-2-5 多分散粒子を用いた分級実験

多分散シリカ粒子(アドマテックス社製)を供給液粒子濃度が $1000\ \text{ppm}$ となるように調整した. 供給液流量を $20, 24, 26$ または $28\ \text{L min}^{-1}$ とし, 初期流束を $2.0 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ となるように設定し, 分級実験を行った. 膜は, 公称孔径 $0.65\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル膜を使用した.

6-2-6 多分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験

多分散シリカ粒子(アドマテックス社製)を供給液粒子濃度が $1000\ \text{ppm}$ となるように調整した. 供給液量は $6\ \text{L}$ とした. 供給液流量を 20 または $28\ \text{L min}^{-1}$ とし, 初期流束を $2.0 \times 10^{-5}\ \text{m}^3\ \text{m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ となるように設定し, ダイアフィルトレーション実験を行った. 膜は, 公称孔径 $0.65\ \mu\text{m}$ のセルロース混合エステル膜を使用した.

6-3 実験結果および考察

6-3-1 二分散粒子を用いた分級実験

二分散粒子を用いた分級実験における透過流束と粒子透過率の経時変化を Fig. 6-3-1_1 に示す. また二分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の粒度分布を Fig. 6-3-1_2 に示す. 透過流束の経時変化より, 高流量低流束操作によって膜

面に粒子が堆積しないことで、透過流束が実験開始 3 時間変化しないことが確認された。公称粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ の単分散シリカ粒子は、ゼータ電位が $-68.4\ \text{mV}$ であったために細孔内で閉塞することなく安定した粒子透過率であった。また透過液の粒度分布より、小粒子のみが透過していることが確認された。さらに実験開始 60 分と 180 分でほぼ等しい粒度分布となった。これらのことから二分散粒子を用いた分級実験において、膜細孔径による粒子分級に成功したことが明らかである。

6-3-2 三分散粒子を用いた分級実験

三分散粒子を用いた分級実験における透過流束と粒子透過率の経時変化を Fig. 6-3-2_1 に示す。また三分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の粒度分布を Fig. 6-3-2_2 に示す。透過流束の経時変化より、三分散粒子においても二分散粒子と同様に安定した運転が行えたことが確認できる。また粒子透過率は、重量基準の混合比から予想される粒子透過率 90 % とほぼ一致した。供給液および透過液の粒度分布より、供給液中に含まれる $1.5\ \mu\text{m}$ 粒子が透過液の粒度分布では確認されなかった。さらに実験開始 15 分と 180 分でほぼ等しい透過液粒度分布が得られた。三分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液中の粒子 SEM 画像を Fig. 6-3-2_3 に示す。乾燥させた供給液および透過液から回収した粒子を比較すると供給液中に含まれている $1.5\ \mu\text{m}$ 粒子は、透過液には見られなかった。このことから、三分散粒子を用いた分級実験において、細孔径による細密な粒子分級に成功したことが確認された。

6-3-3 二分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験

二分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験における透過流束と透過液粒子濃度の経時変化を Fig. 6-3-3_1 に示す。透過流束は、初期流束から変化することなく安定した値が得られた。透過液粒子濃度は、ダイアフィルトレーションによって継時的に減少した。粒子透過率が一定であると仮定した場合に透過液粒子濃度は、単純なマスバランスによって次式より求めることができる。

$$C_f = C_{f0} \times \exp \left\{ -\frac{V_{\text{add}}}{V_f} (1 - R_{\text{obs}}) \right\} \quad (6-3-3-1)$$

ここで、 C_{f0} は初期の供給液粒子濃度、 V_{add} は追加した純水の総量、 V_f は初期の供給液量である。得られた透過液粒子濃度と算出した透過液粒子濃度は、良好に一致した。二分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験における供給液粒度分布の経時変化を Fig. 6-3-3_2 に示す。連続ダイアフィルトレーションによって小粒子のみが透過し続けたために、供給液中の小粒子割合が継時的に減少した。実験開始 16 時間後では、小粒子は確認されなかった。二分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における実験後の膜面および断面 SEM 画像を Fig. 6-3-3_3 に示す。実験後の膜面および断面 SEM 画像いずれにおいても細孔閉塞は確認されなかった。このことから

も連続ダイアフィルトレーションにおける粒子分級が成功したことが明らかとなった。

6-3-4 単分散粒子を用いた濃縮実験

単分散粒子を用いた濃縮実験における透過流束と供給液粒子濃度の経時変化を Fig. 6-3-4_1 に示す。また単分散粒子を用いた濃縮実験における実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 6-3-4_2 に示す。実験開始 30 分間、透過液を供給液へ戻す全循環式にて透過流束を測定した。その後、透過液を回収し供給液を濃縮した。実験開始 30 分以降の透過流束の経時変化より、濃縮によるファウリングは確認されなかった。実験開始後 210 分（濃縮開始 180 分）で粒子濃度は 3790 ppm から 10070 ppm となった。濃縮倍率は 2.7 倍であった。粒子濃度の経時変化は次式で表される。

$$C_f = C_{f0} \times \left\{ \frac{V_f}{V_f - V_{\text{Flux}}} \right\} \quad (6-3-4-1)$$

ここで、 C_{f0} は初期の供給液粒子濃度、 V_{Flux} は透過した純水の総量、 V_f は初期の供給液量である。算出した供給液粒子濃度は、得られた粒子濃度にほぼ一致した。粒子分級において、粒子濃度の設定は未だ解決されていない課題である。透過する粒子の量は、細孔に依存すると考えられ一定以上の粒子が同時に透過しようとするれば、必然として細孔閉塞となる。また粒子濃度の増加に伴い粘性も変化するため本研究においては、10000 ppm (1 wt%) を目標として濃縮実験を行った。本実験では、高流量低流束操作による粒子分散液の濃縮過程でファウリングすることなく、供給液粒子濃度を 10000 ppm 以上とすることに成功した。

6-3-5 多分散粒子を用いた分級実験

多分散粒子を用いた分級実験における透過流束および粒子透過率の経時変化を Fig. 6-3-5_1 に示す。多分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の粒度分布を Fig. 6-3-5_2 に示す。また、多分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の平均粒径および CV 値を Table 6-3-5_1 に示す。多分散粒子を用いた分級実験における実験後の膜面 SEM 画像を供給液流量 28, 26 L min⁻¹ および 24, 20 L min⁻¹ についてそれぞれ Fig. 6-3-5_3 および Fig. 6-3-5_4 に示す。供給液粒度分布から細孔径よりも小さな粒子は体積基準で 44 % であるため、細孔径よりも小さな粒子の透過率が 100% と仮定すると理想的な粒子透過率は 0.44 と考えられる。多分散粒子を用いた分級において、供給液流量 20 L min⁻¹ では、透過流束および粒子透過率が減少した。180 分の透過流束および粒子透過率は、 $0.51 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 0.34 であった。これに対して、供給液流量 28 L min⁻¹ では、細孔径よりも大きな粒子の膜面堆積が抑制され、透過流束の減少が抑制された。60 分から 180 分の平均透過流束および平均粒子透過率は、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 0.45 であった。供給液流量が大きほど、透過流束の減少が抑制された。供給液流量 24, 20 L min⁻¹ では、膜面へ粒子が堆積した。供給液流量 28, 26 L min⁻¹ では、膜面の粒子堆積はほとんど見られなかった。このことから多分散粒子の分級においても単分散

粒子を混合させた懸濁液の分級と同じように膜面への粒子堆積防止には、クロスフローによる流体力学的リフトフォースが有効であることが明らかとなった。供給液流量 28 L min^{-1} では、透過液の粒度分布は継時的に変化しなかった。供給液流量 $26, 24 \text{ L min}^{-1}$ でも、透過液の粒度分布がほとんど変化しなかった。しかし、供給液流量 28 L min^{-1} よりも供給液流量 $26, 24 \text{ L min}^{-1}$ における透過液の平均粒子径は、小さくなった。供給液流量 20 L min^{-1} における透過液の粒度分布は、30 分と 180 分で変化した。これは、クロスフローによる流体力学的リフトフォースが働かず、細孔が閉塞したためと考えられる。供給液流量 28 L min^{-1} における透過液粒度分布の変動係数は継時的に変化せず、180 分間、安定した透過液が得られたことが確認された。高流量低流束操作によるクロスフロー精密ろ過によって、多分散粒子の分級に成功した。

Table 6-3-5_1 多分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の平均粒径および CV 値

		28 L min^{-1}	26 L min^{-1}	24 L min^{-1}	20 L min^{-1}
Average particle diameter [μm]	Feed	0.94			
	30 min	0.36	0.27	0.24	0.27
	180 min	0.36	0.27	0.25	0.23
Coefficient of variation (CV) [%]	Feed	56			
	30 min	32	29	29	39
	180 min	32	40	29	42

6-3-6 多分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験

多分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーション実験における透過流束および透過液濃度の経時変化を Fig. 6-3-6_1 に示す。供給液流量 28 L min^{-1} における定常流束は、 $2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり、初期に若干の減少はあるが 24 時間ほぼ一定であった。供給液流量 20 L min^{-1} における透過流束は、実験開始直後に粒子堆積が起こり急激に減少した。実験開始 3 時間では $6.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった。供給液流量 28 L min^{-1} における透過液粒子濃度は、連続ダイアフィルトレーションによって継時的に減少していった。供給液流量 20 L min^{-1} における透過液粒子濃度は、急激に減少した。これは粒子が膜面へ堆積したためである。公称孔径よりも大きな粒子の体積分率は 48 %であった。この体積分率から、多分散粒子を用いたダイアフィルトレーションにおいても細孔径よりも小さな粒子が 100 %透過すると仮定した場合の透過液粒子濃度の予測値を、Fig. 6-3-6_1 に示した。供給液流量 28 L min^{-1} において、実験値と予測値は、ほぼ一致した。また、細孔径をフィッティングパラメータとして透過液粒子濃度の経時変化を予測した場合、細孔径は $0.58 \mu\text{m}$ で良好に一致した。公称孔径と実際の細孔径は、必ずしも一致しないので、実際に分級システムの運転条件を決定するためには、膜の細孔径や細孔径分布を正確に測定する必要があることが確認された。多分散粒子を用いたダイア

フィルトレーション実験における供給液粒度分布の経時変化を Fig. 6-3-6_2 に示す。また、多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における供給液の平均粒径と CV 値を Table 6-3-6_1 に示す。

Table 6-3-6_1 多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における供給液の平均粒径と CV 値

(a) 供給液流量 28 L min⁻¹

	0h	4h	8h	16h	24h
Average particle diameter [μm]	0.74	0.83	0.85	0.86	0.93
Coefficient of variation (CV) [%]	61	46	35	33	31

(b) 供給液流量 20 L min⁻¹

	0h	4h	8h	16h	24h
Average particle diameter [μm]	0.71	0.73	0.73	0.74	0.76
Coefficient of variation (CV) [%]	53	51	46	45	41

また、供給液流量 28 L min⁻¹における CV 値と平均粒径の実験値と推算値の経時変化を Fig. 6-3-6_3 に示す。CV 値および平均粒径の推算は、次式によって求めた。

$$CV = \frac{\sigma}{d_{ave}} \quad (6-3-6-1)$$

$$\sigma = \sqrt{\sum [(X(j) - d_{ave})^2 q(j)]} \quad (6-3-6-2)$$

$$d_{ave} = \sum \left\{ \frac{q(j)X(j)}{\sum q(j)} \right\} \quad (6-3-6-3)$$

$$q(J)_{n+1} = q(J)_n \frac{V_{p\ n}}{V_{p\ initial\ n}} \quad (6-3-6-4)$$

$$V_{P_n} = \text{Flux} \times \text{Area} \times \text{Time} \times C_{P_tank} \quad (6-3-6-5)$$

ここで、 σ は標準偏差、 d_{ave} は平均粒径、 $X(J)$ は J 番目の代表粒径、 $q(J)$ は頻度分布値、 $V_{p\ initial\ n}$ は小粒子の初期体積量、 C_{P_tank} は供給液タンク内の小粒子濃度である。Fig. 6-3-6_1 で示した通り、小粒子濃度はマスバランスによって推算できる。CV 値および平均粒径についても $q(J)$ はマスバランスによって推算できるとすれば上記の式で求めることができる。平均粒径の実験値と推算値が一致しているのに対して、CV の実験値と推算値は一致しなかった。これは、膜ハウジング内での小粒子の堆積があるためと考えられる。高流量操作によって大粒子が膜面および膜ハウジングの底層に接近できないのに対して小粒子は膜面および膜ハウジングの底層へ接近していく。膜面では透過流束によって粒子は膜を透過することができるが、膜ハウジングの底層では小粒子が堆積してしまう。膜面積を大きくするなどの改良が必要である。供給液粒度分布より明らかなように、継時的に供給液中の小粒子が減少したことで供給液中の大粒子比率が増加し、平均粒径が継時的に大きくなった。供給液流量 20 L min^{-1} では、供給液流量が低く流体力学的リフトフォースが小さかったために大粒子が膜面に堆積し、小粒子が膜を透過することができず、供給液粒度分布はほとんど変化しなかった。多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における実験後の膜面 SEM 画像を Fig. 6-3-6_4 に示す。SEM 画像より、ダイアフィルトレーション後の膜面で粒子の堆積は見られなかった。さらに多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における透過液粒度分布を Fig. 6-3-6_5 に示す。透過液粒度分布より、実験開始 1 時間と 24 時間では変化が見られなかった。供給液流量 20 L min^{-1} では、透過液粒度分布 28 L min^{-1} よりも平均粒径が小さく、実験開始 1 時間と 24 時間後ではより小さくなった。高流量低流束操作によって膜面に粒子が堆積することなくダイアフィルトレーションが行われ、安定した透過液が得られたことが確認された。膜面 SEM 画像より供給液流量 20 L min^{-1} では、粒子の堆積が確認でき、細孔径がファウリングによって変化したためと考えられる。多分散粒子のダイアフィルトレーションでは、二分散粒子のダイアフィルトレーションと同じように連続ダイアフィルトレーションが可能であることが明らかとなった。また、これらのことから供給液流量が低い条件では、安定したダイアフィルトレーションが行えないことが明らかとなった。

6-4 結言

本章では、膜細孔径による粒子分級を実現するために単分散粒子を混合した二分散粒子や三分散粒子および多分散粒子を用いた分級実験を行った。また、分級システムに必要なダイアフィルトレーションおよび濃縮実験を行った。二分散粒子、三分散粒子および多分散粒子においても高流量低流束操作を行うことで膜面に粒子を堆積さ

せることなく細孔径による粒子分級が可能であることを明らかにしてきた。また、二分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験において、連続ダイアフィルトレーションに成功し、二分散粒子は完全に小粒子と大粒子に分級することができた。多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験では、連続して小粒子を透過側で回収することで粒度分布の広がった粒子がより粒度分布の狭い粒子となった。さらに単分散粒子を用いた濃縮実験では希薄な粒子分散液から濃縮を行い、粘性の影響が低い 10000 ppm までの濃縮に成功した。

参考文献

- [1] A. Jaworek, Micro- and nanoparticle production by electrospraying, *Powder Technol.* 176 (2007) 18–35.
- [2] K. Tiede, A. B. A. Boxall, S. P. Tear, J. Lewis, H. David, M. Hassellöv, Detection and characterization of engineered nanoparticles in food and the environment, *Food Addit. Contam.* 25 (2008) 795–821.
- [3] A. Nel, T. Xia, L. Mädler, N. Li, Toxic Potential of Materials at the Nanolevel, *Science* 311 (2006) 622-627.
- [4] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1025-1102.
- [5] M.-C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.* 104 (2004) 293-346.
- [6] W. Pratarn, T. Wiwut, H. Yoshida, Classification of silica fine particles using a novel electric hydrocyclone, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 364-369.
- [7] H. Yoshida, Y. Hayase, K. Fukui, T. Yamamoto, Effect of conical length on separation performance of sub-micron particles by electrical hydro-cyclone, *Powder Technol.* 219 (2012) 29-36.
- [8] Y. S. Lubbersen, F. Fasaieia, P. Kroon, R. M. Boom, M. A. I. Schutyser, Particle suspension concentration with sparse obstacle arrays in a flow channel, *Chem. Eng. Process.* 95 (2015) 90–97.
- [9] S. Ye, X. Shao, Z. Yu, W. Yu, Effects of the particle deformability on the critical separation diameter in the deterministic lateral displacement device, *J. Fluid Mech.* 743 (2014) 60-74.
- [10] P. Reschiglian, A. Zattoni, B. Roda, E. Michelini, A. Roda, Field-flow fractionation and biotechnology, *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 475-483.
- [11] S.-I. Nakao, Determination of pore size and pore size sidtribution 3. Filtration membranes, *J. Membr. Sci.* 96 (1994) 131-165.

- [12] K. Akamatsu, F. Han, Y. Kaneko, S.-I. Nakao, Permeation properties of PMMA and silica particles through MF membranes in dead-end mode, *J. Chem. Eng. Jpn.* 44 (2011) 957-962.
- [13] A. Filippov, V. M. Starov, D. R. Lloyd, S. Chakravarti, S. Glaser, Sieve mechanism of microfiltration, *J. Membr. Sci.* 89 (1994) 199-213.
- [14] V. Starov, D. Lloyd, A. Filippov, S. Glaser, Sieve mechanism of microfiltration separation, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 51-59.
- [15] P. L. Hanks, C. A. Forscher, D. R. Lloyd, Sieve mechanism estimations for microfiltration membranes with elliptical pores, *J. Membr. Sci.* 322 (2008) 91-97.
- [16] J. Meier, G.-M. Klein, V. Kottke, Crossflow filtration as a new method of wet classification of ultrafine particles, *Sep. Purif. Technol.* 26 (2002) 43-50.
- [17] M. Fikar, Z. Kovács, P. Czermak, Dynamic optimization of batch diafiltration processes, *J. Membr. Sci.* 355 (2010) 168-174.
- [18] A. Venkiteshwaran, G. Belfort, Process optimization diagrams for membrane microfiltration, *J. Membr. Sci.* 357 (2010) 105-108.
- [19] M. Palencia, B. L. Rivas, E. Pereira, A. Hernández, P. Prádanos, Study of polymer–metal ion–membrane interactions in liquid-phase polymer-based retention (LPR) by continuous diafiltration, *J. Membr. Sci.* 336 (2009) 128-139.
- [20] S. Bhattacharje, C. Bhattacharje, S. Datta, Studies on the fractionation of β -lactoglobulin from casein whey using ultrafiltration and ion-exchange membrane chromatography, *J. Membr. Sci.* 275 (2006) 141-150.

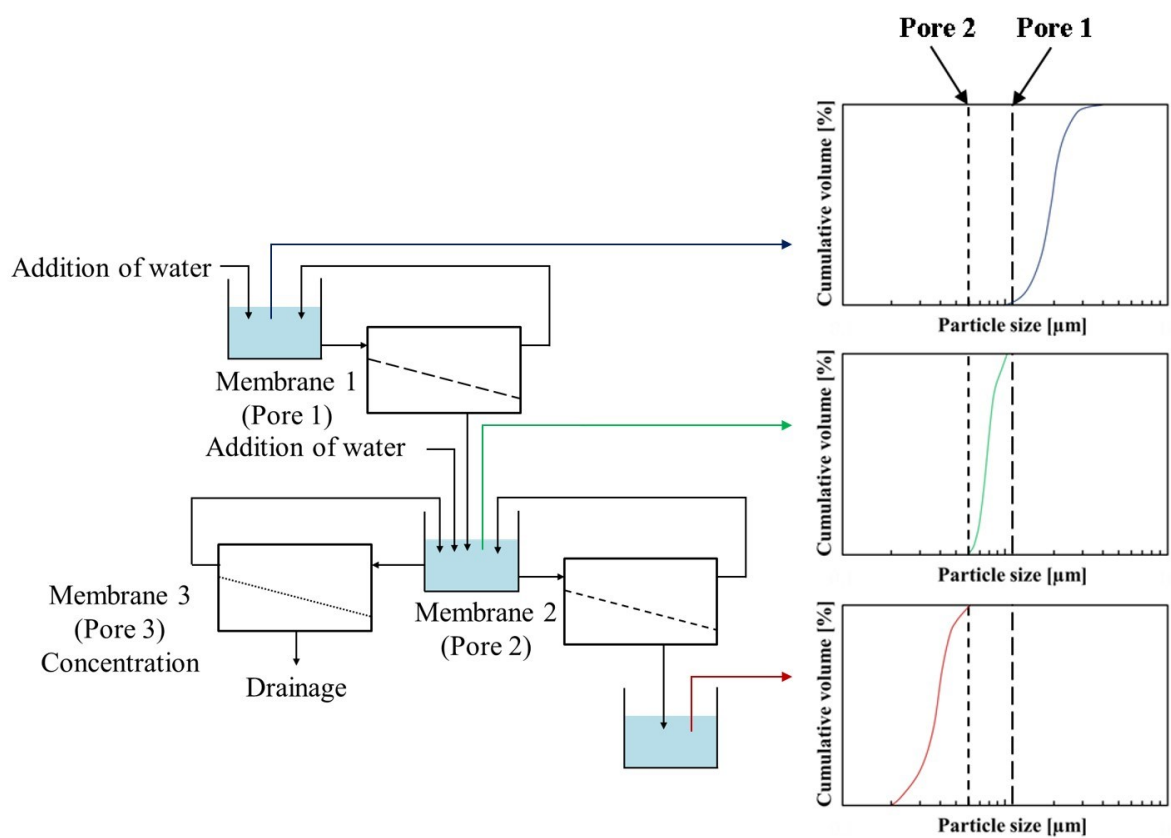
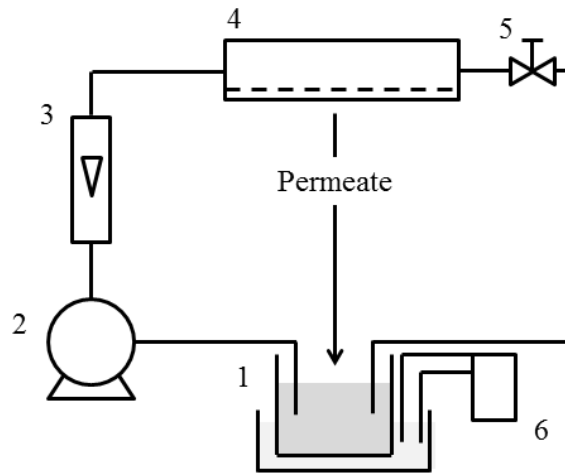
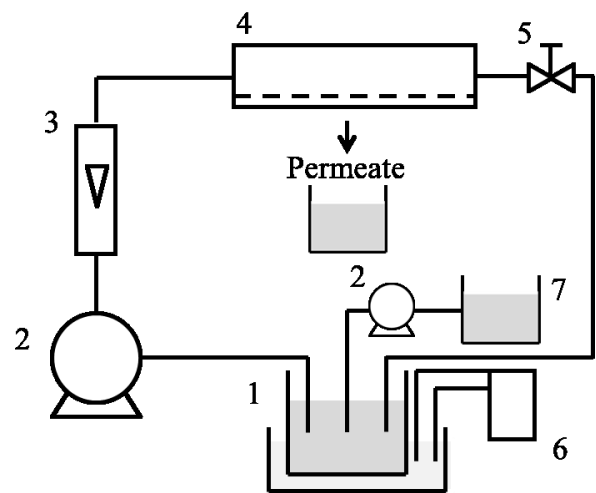


Fig. 6-1-1_1 分級システムのコンセプト

(a) Classification



(b) Diafiltration



(c) Concentration

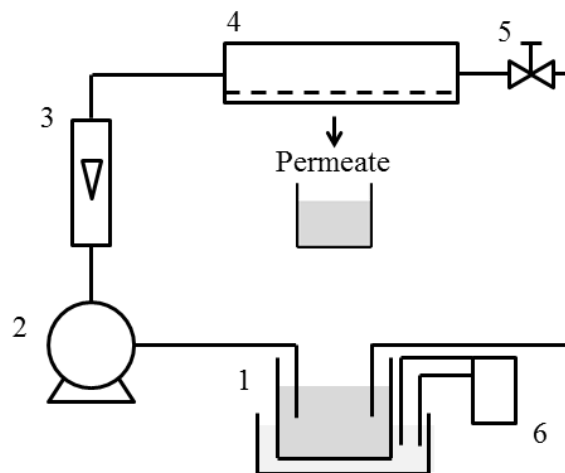


Fig. 6-2_1 実験装置

1. Feed tank, 2. Pump, 3. Flow meter, 4. Membrane housing,
5. Valve, 6. Thermostat, 7. Pure water tank

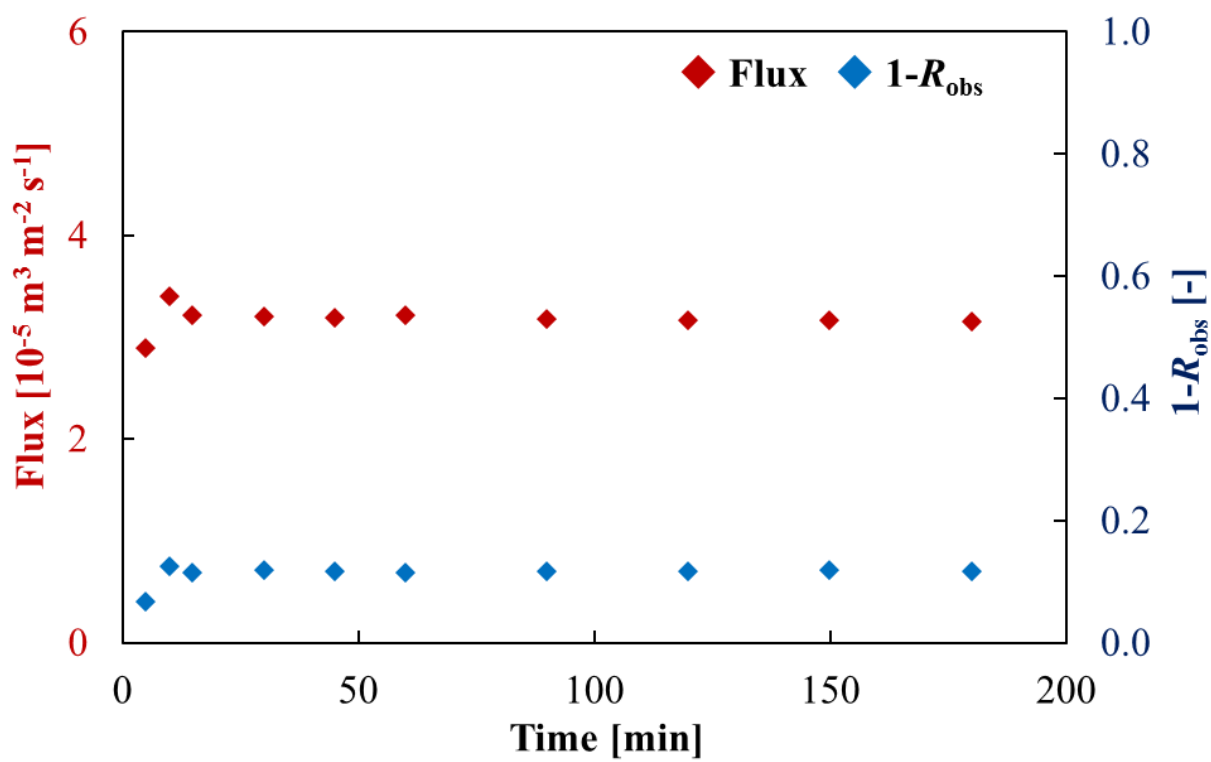


Fig. 6-3-1_1 二分散粒子を用いた分級実験における
透過流束および粒子透過率の経時変化

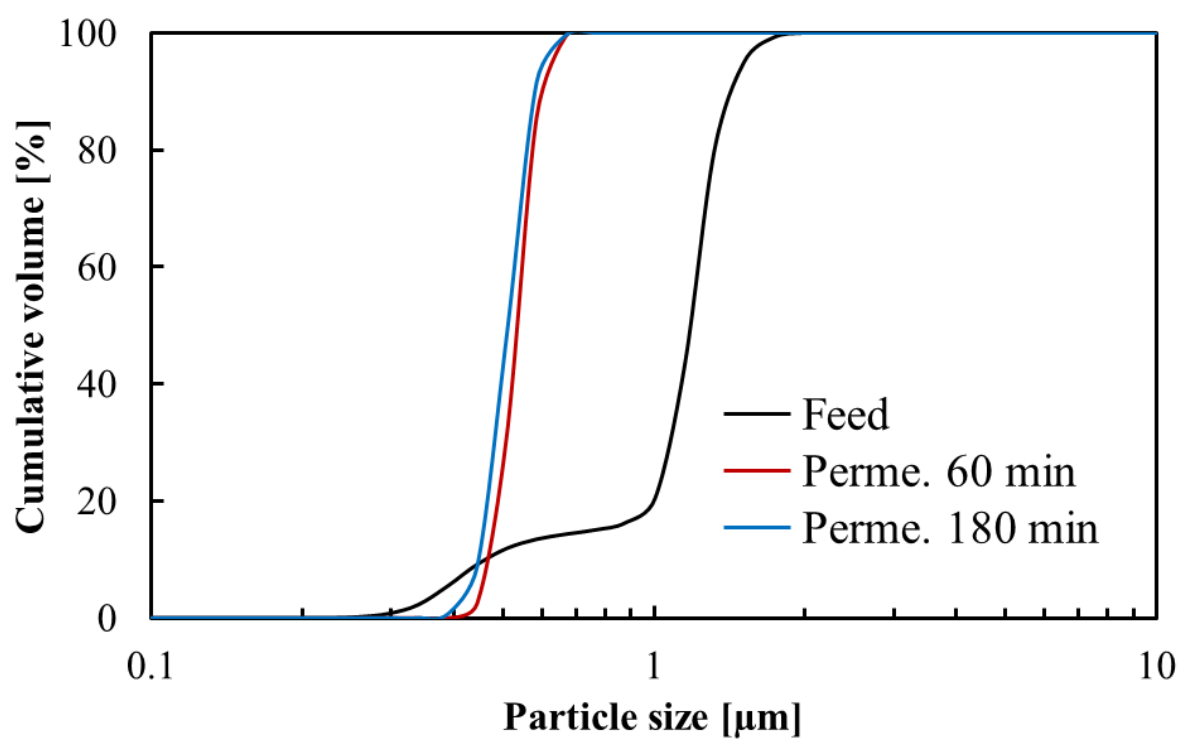


Fig. 6-3-1_2 二分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の粒度分布

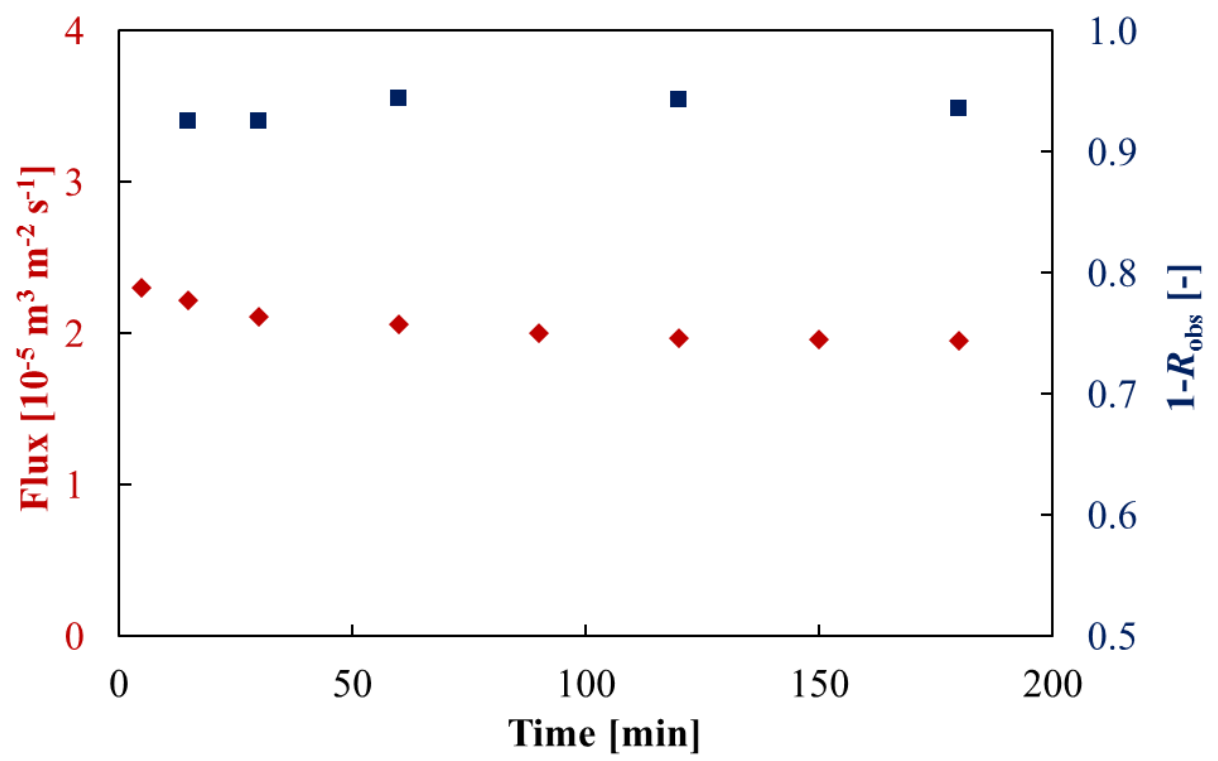


Fig. 6-3-2_1 三分散粒子を用いた分級実験における透過流束と粒子透過率の経時変化

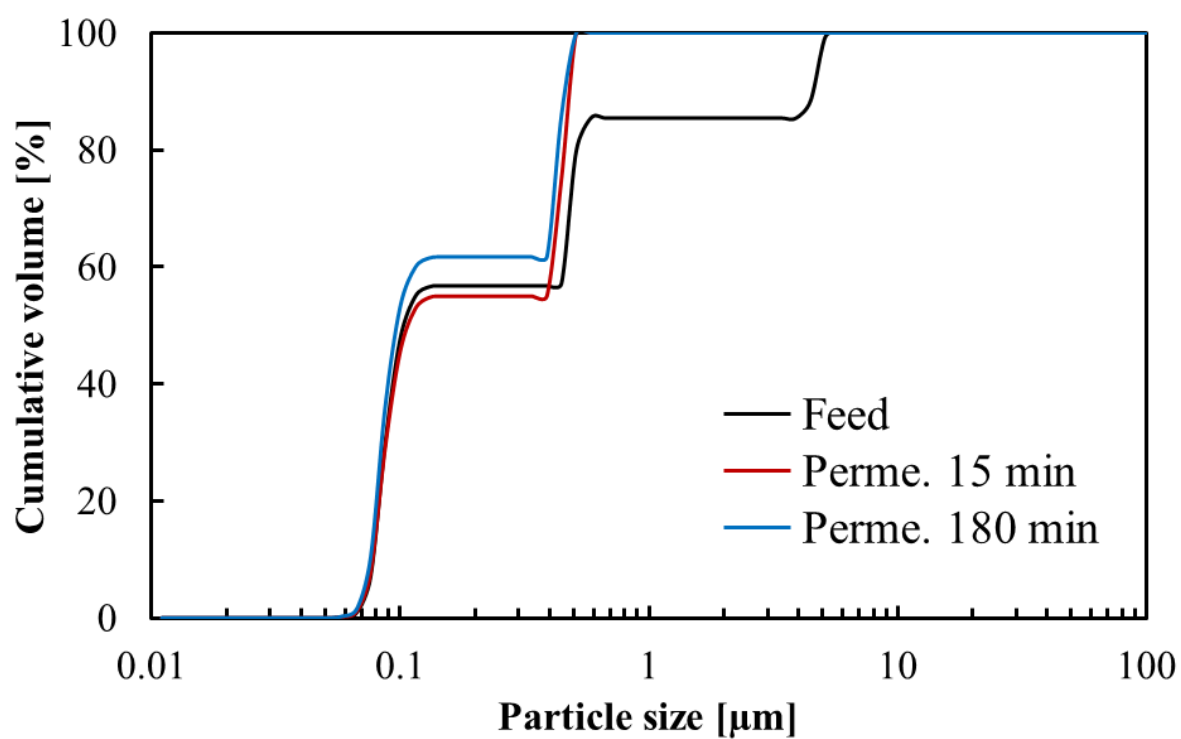


Fig. 6-3-2_2 三分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の粒度分布

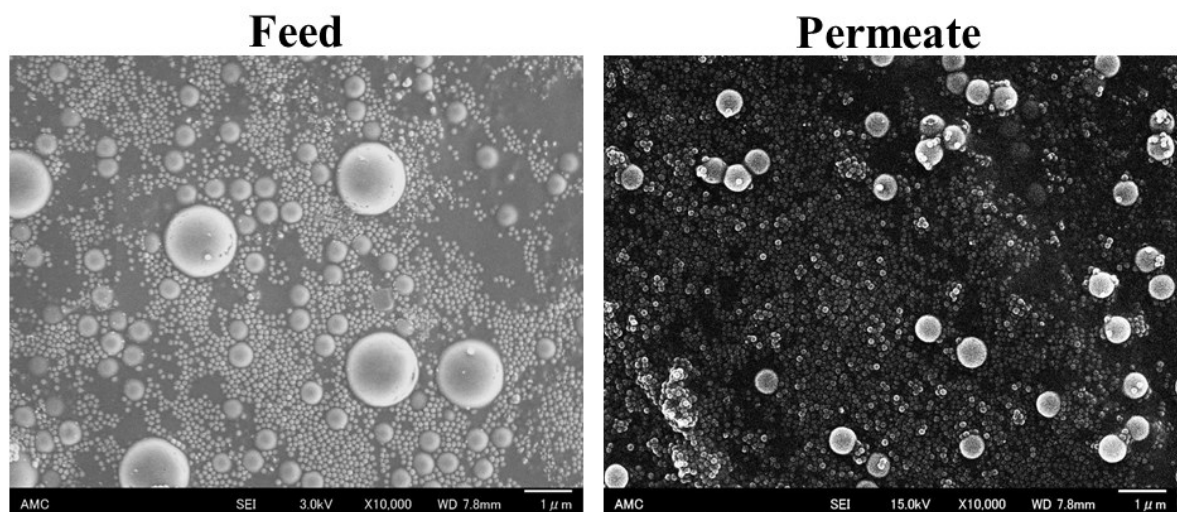


Fig. 6-3-2_3 三分散粒子を用いた分級実験における
供給液および透過液中の粒子 SEM 画像

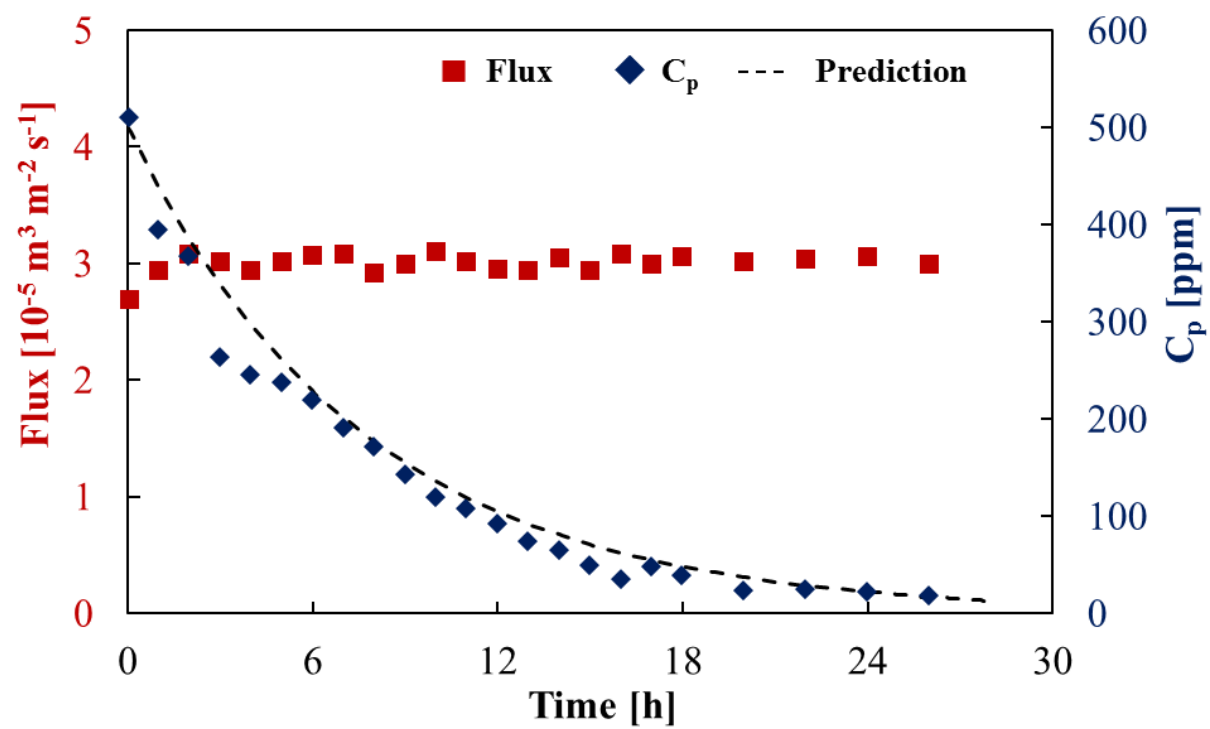


Fig. 6-3-3_1 二分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における
透過流束および透過液粒子濃度の経時変化

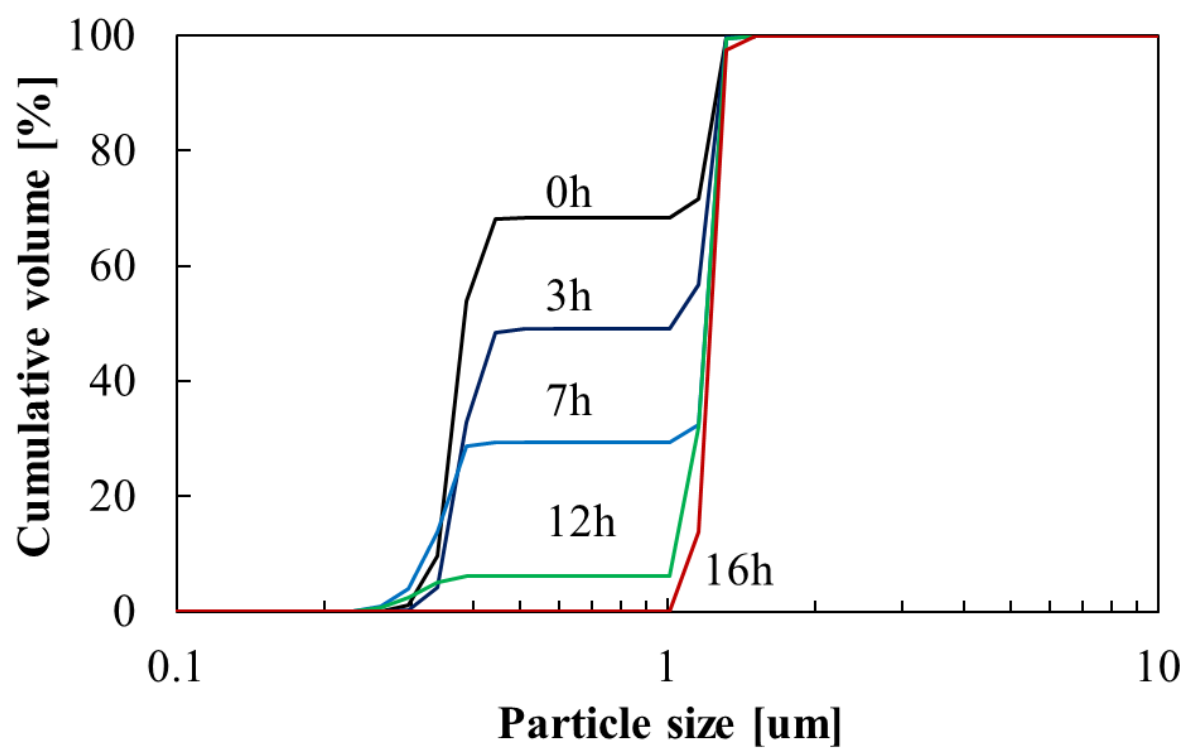
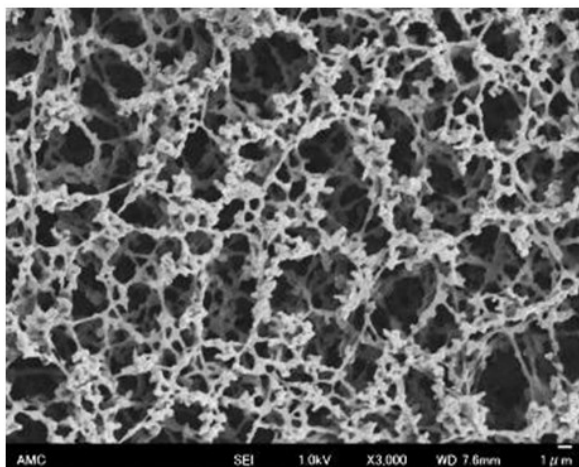


Fig. 6-3-3_2 二分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における
供給液粒度分布の経時変化

Surface



Cross section

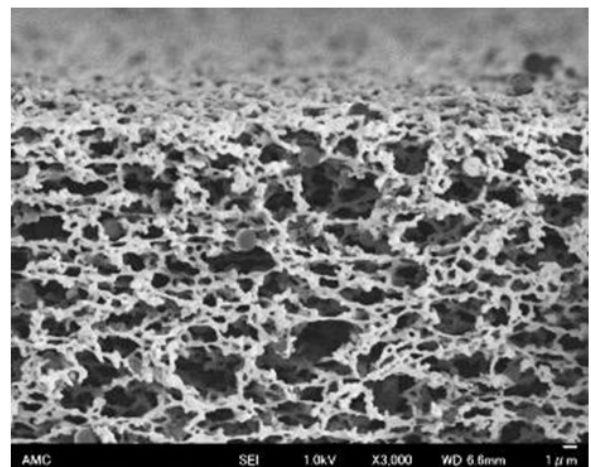


Fig. 6-3-3_3 二分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における
実験後の膜面および断面 SEM 画像

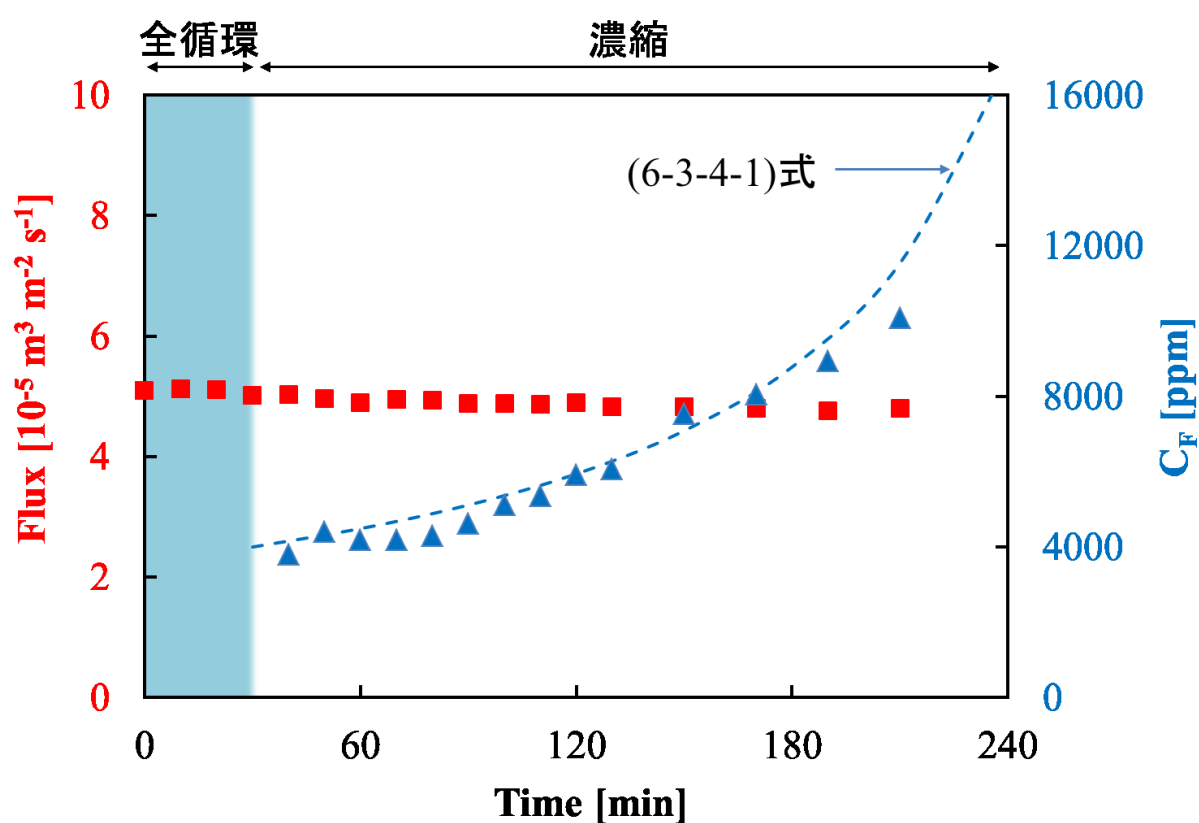


Fig. 6-3-4_1 単分散粒子を用いた濃縮実験における
透過流束および供給液粒子濃度の経時変化

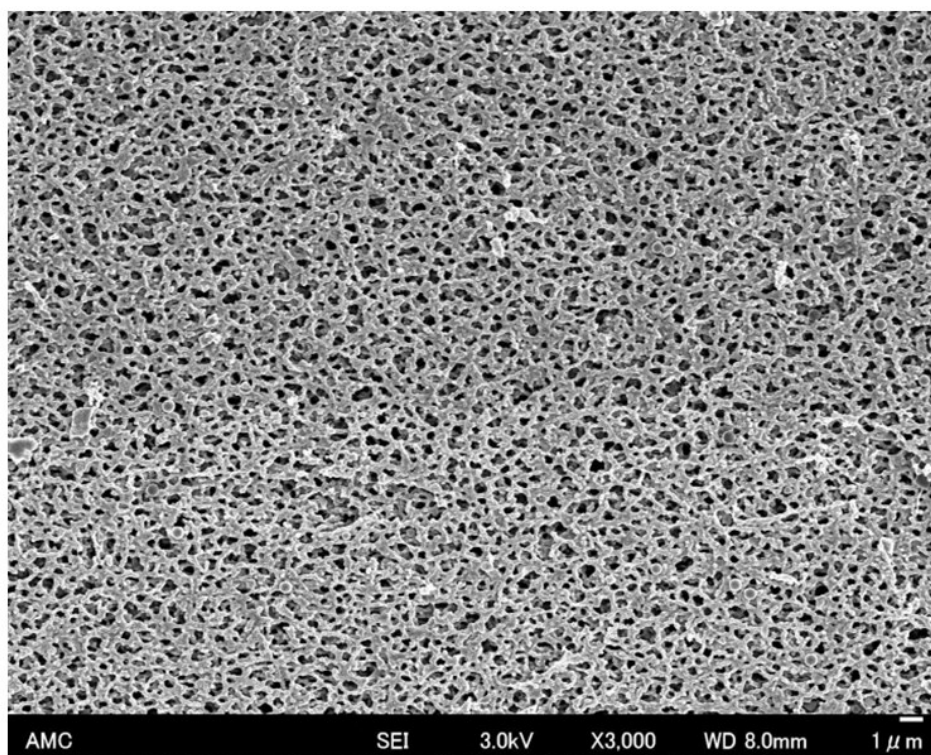


Fig. 6-3-4_2 単分散粒子を用いた濃縮実験における実験後の膜面 SEM 画像

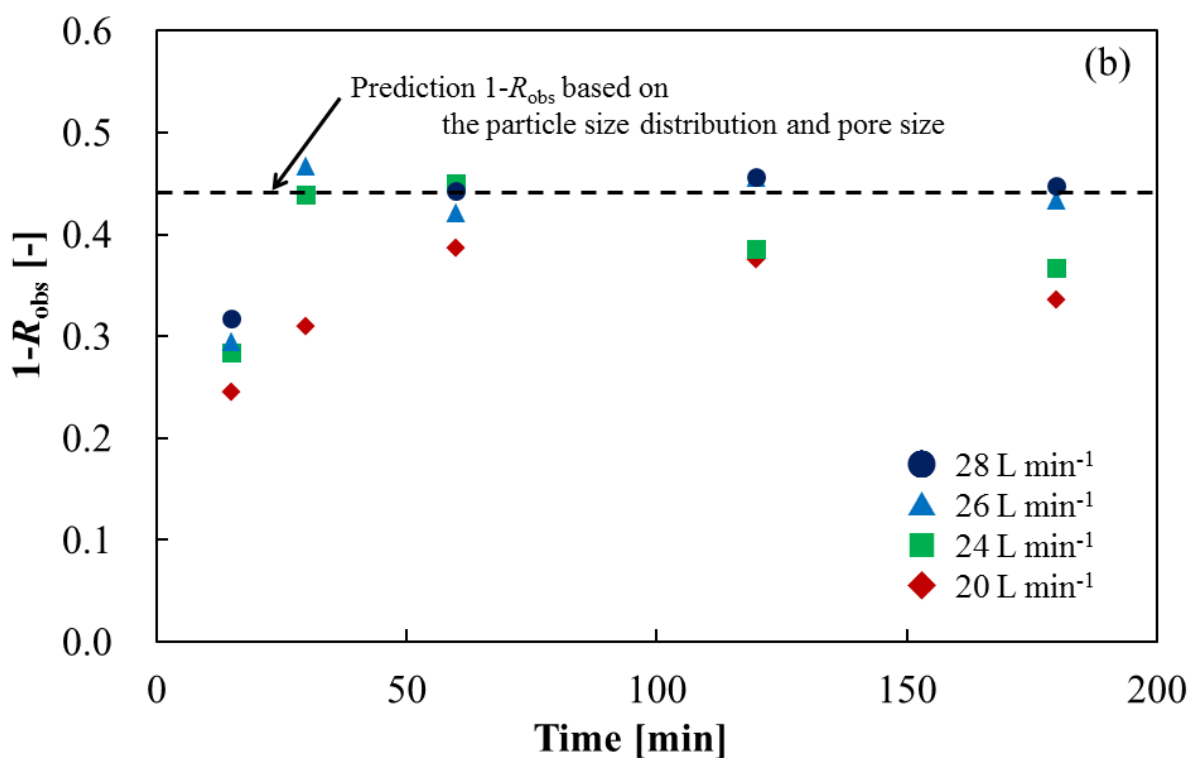
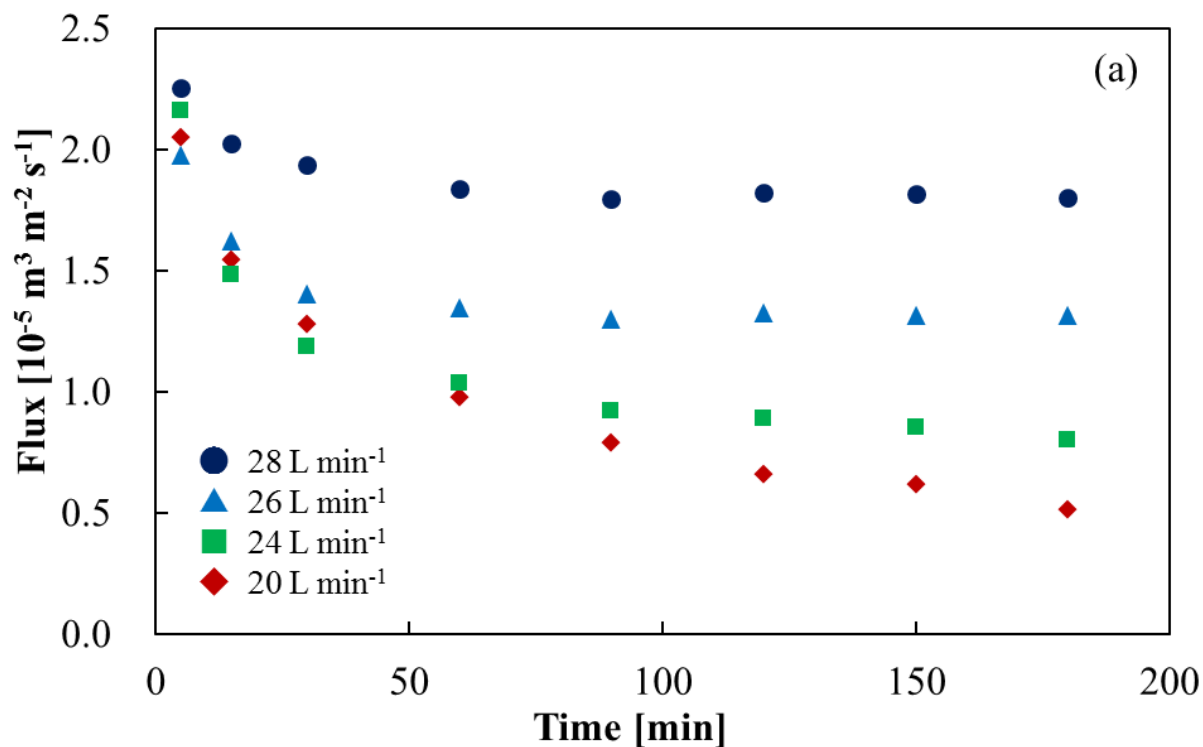


Fig. 6-3-5_1 多分散粒子を用いた分級実験における
透過流束および粒子透過率の経時変化

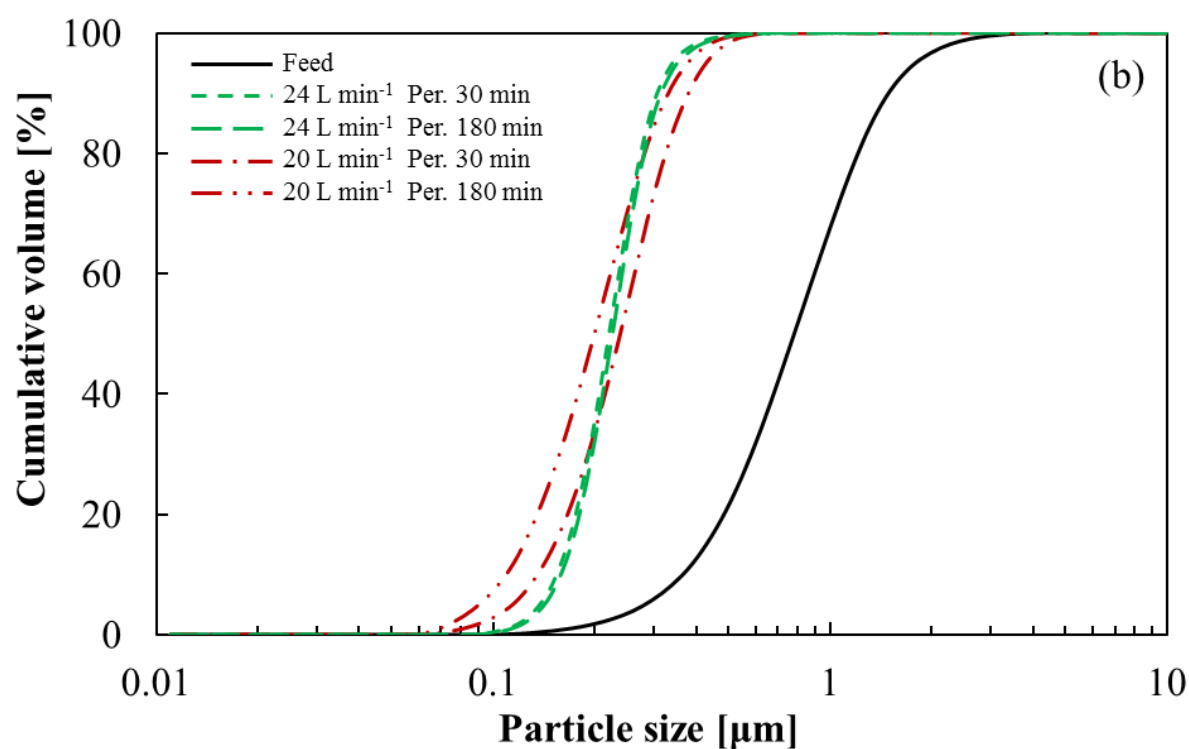
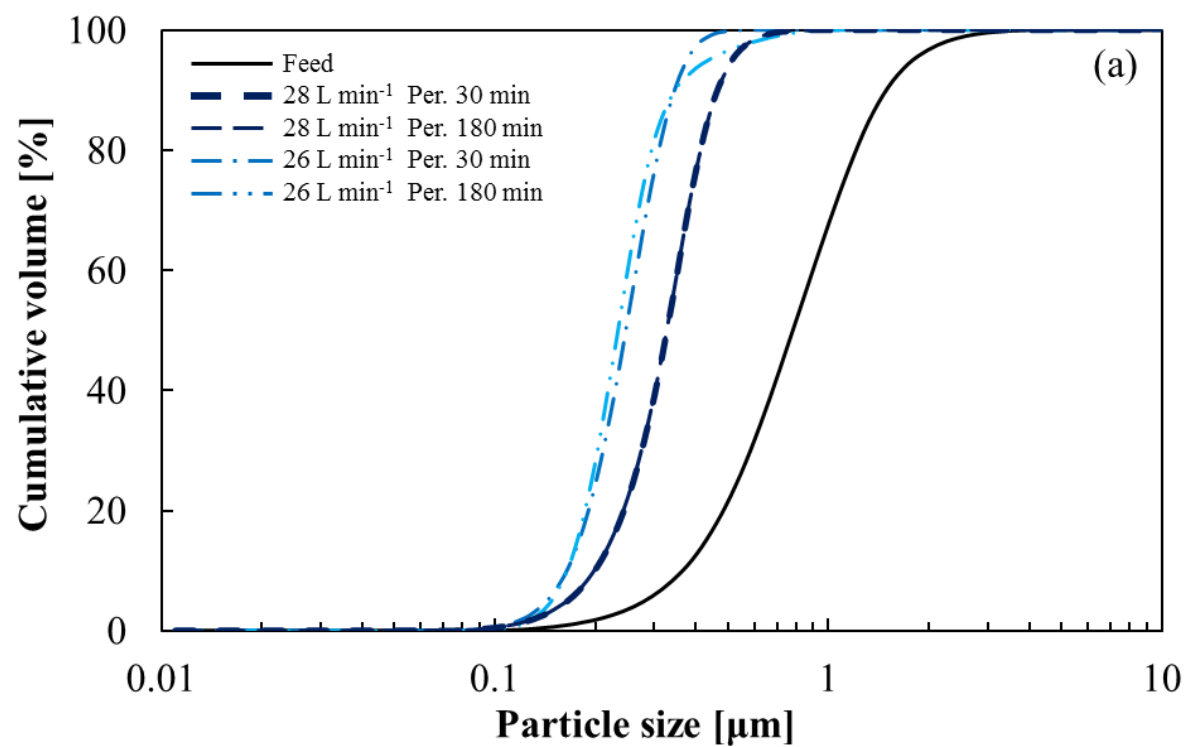


Fig. 6-3-5_2 多分散粒子を用いた分級実験における供給液および透過液の粒度分布

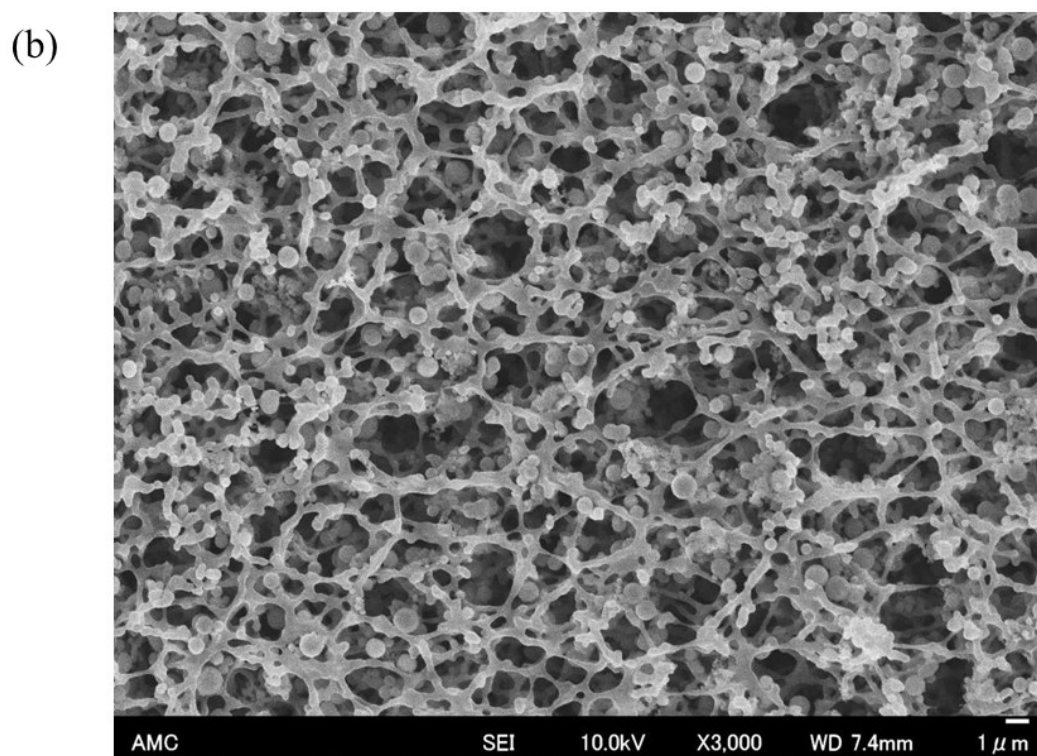
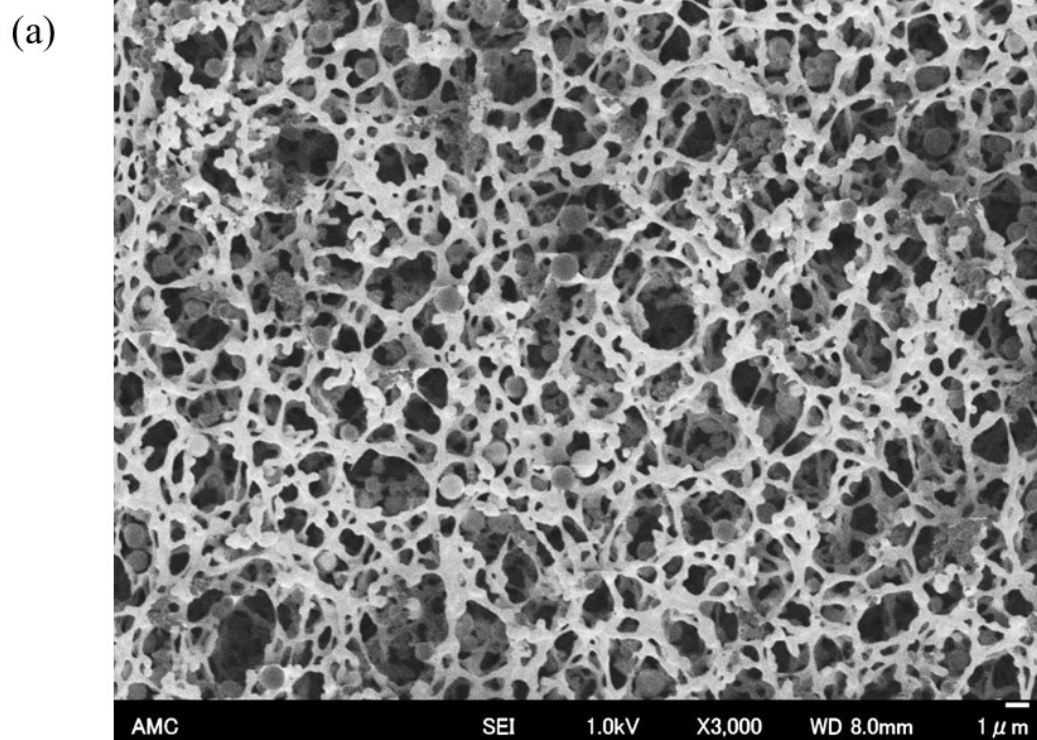


Fig. 6-3-5_3 多分散粒子を用いた分級実験における実験後の膜面 SEM 画像
(a)供給液流量 28 L min^{-1} (b)供給液流量 26 L min^{-1}

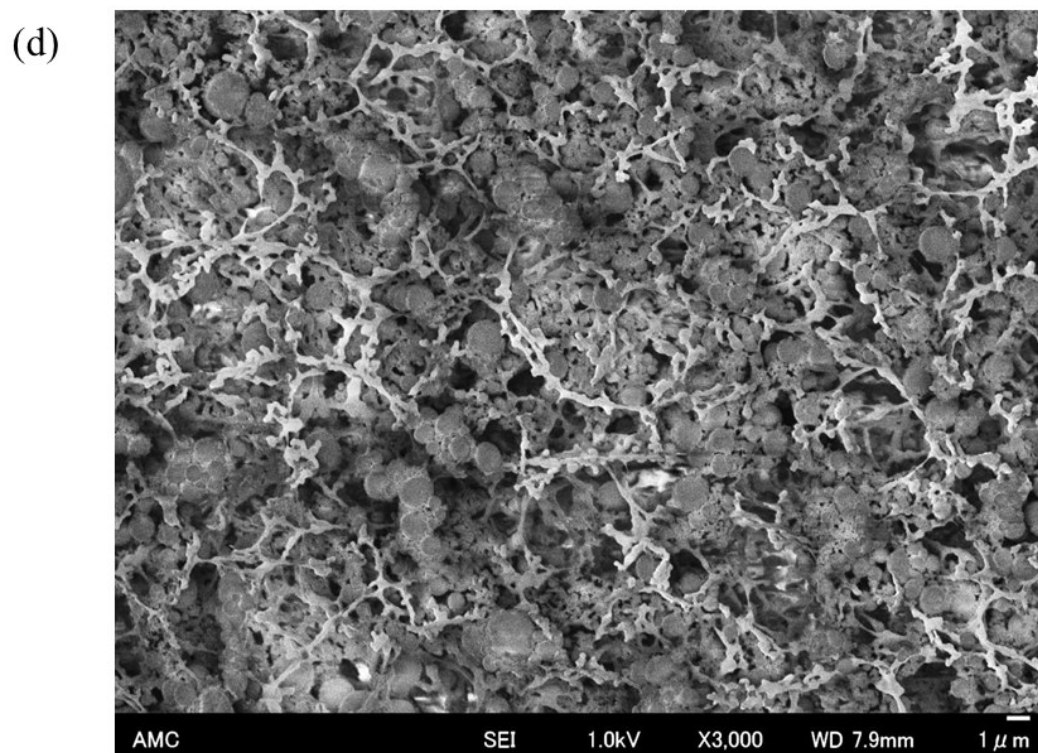
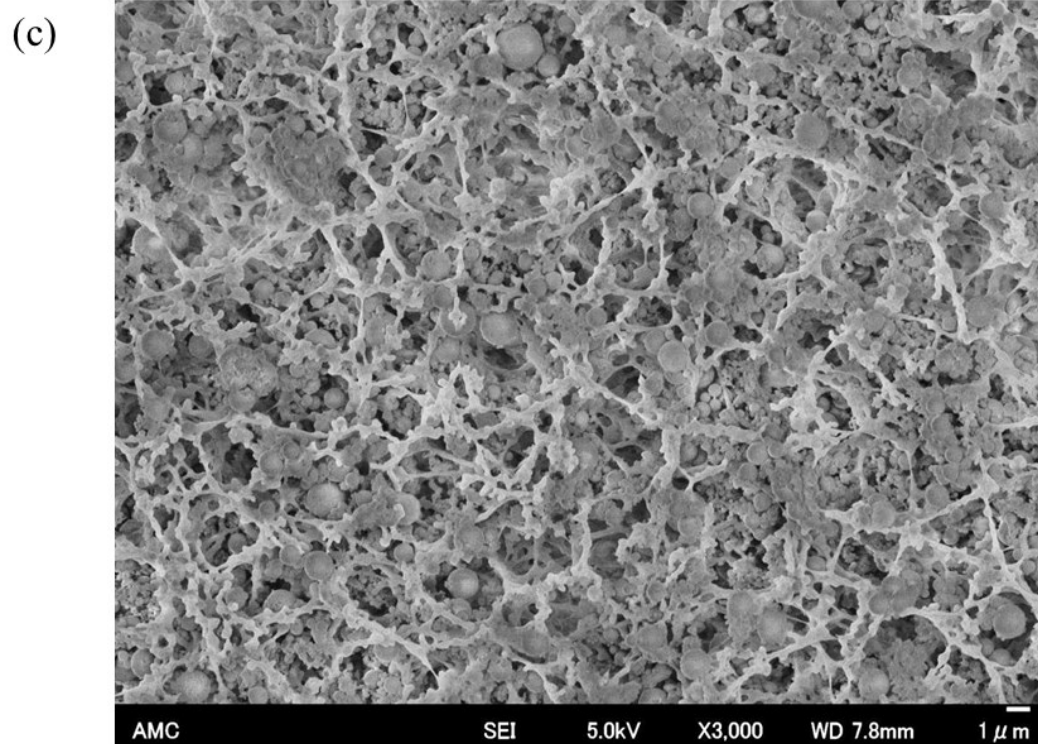
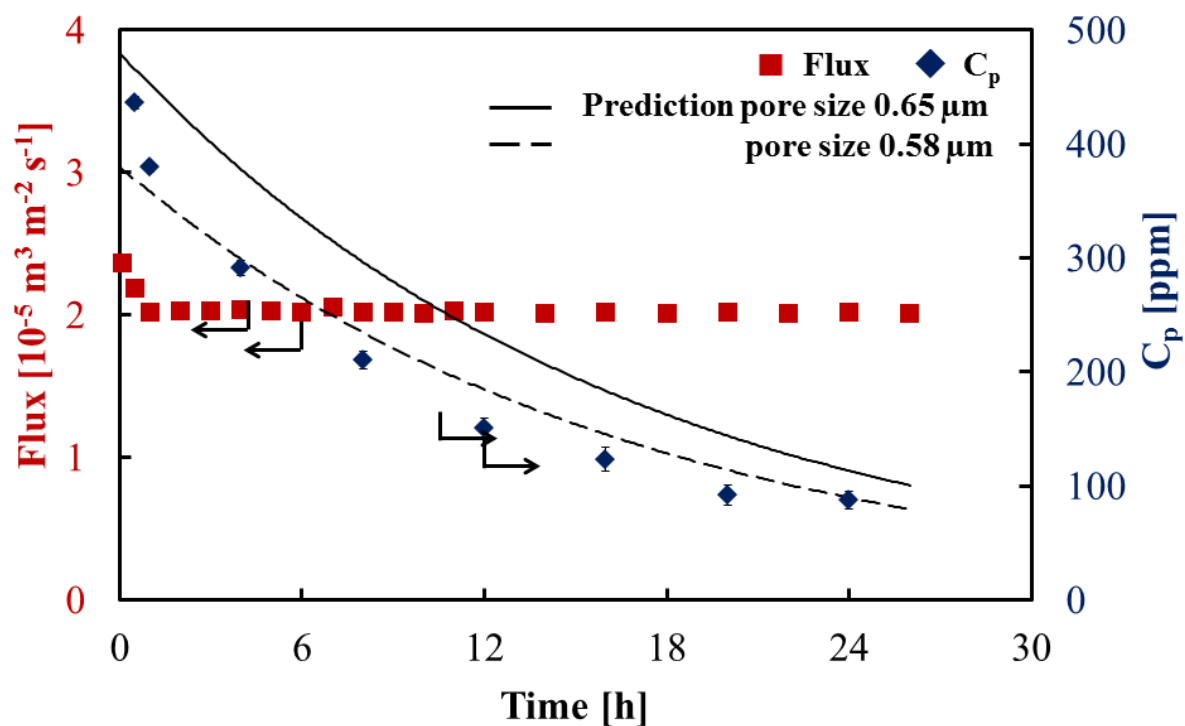


Fig. 6-3-5_4 多分散粒子を用いた分級実験における実験後の膜面 SEM 画像
(c)供給液流量 24 L min^{-1} (d)供給液流量 20 L min^{-1}

(a)



(b)

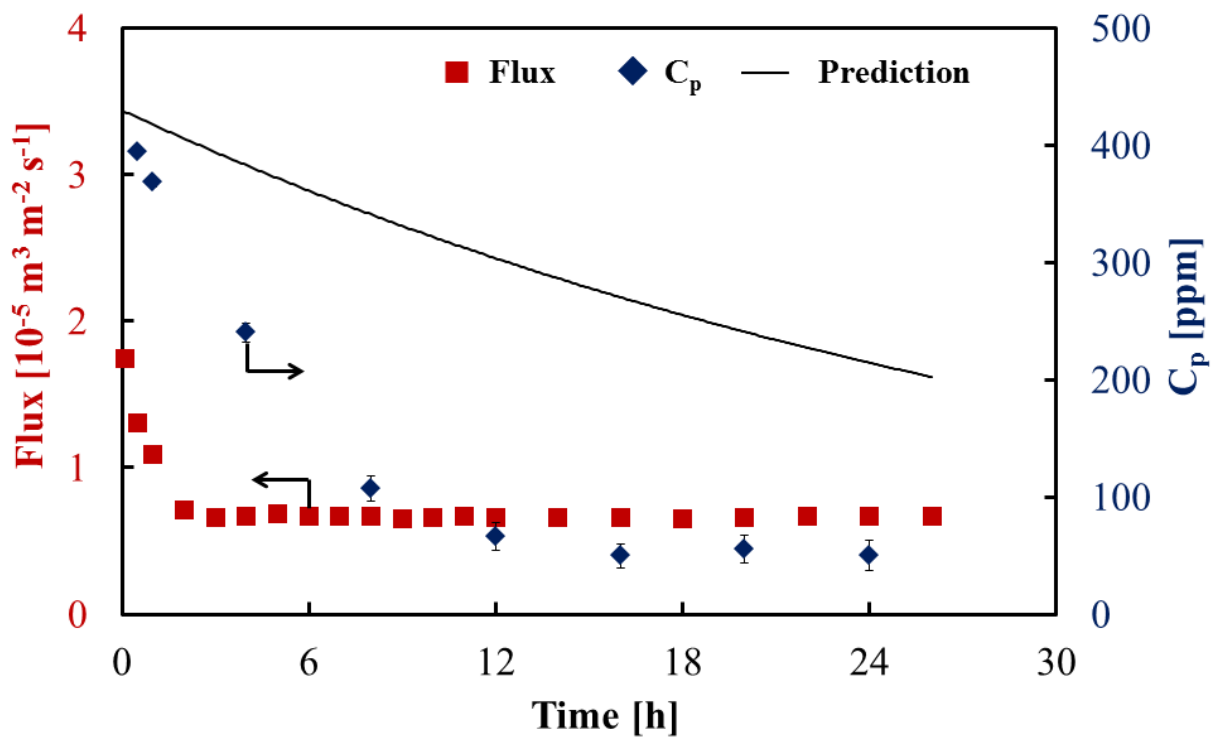
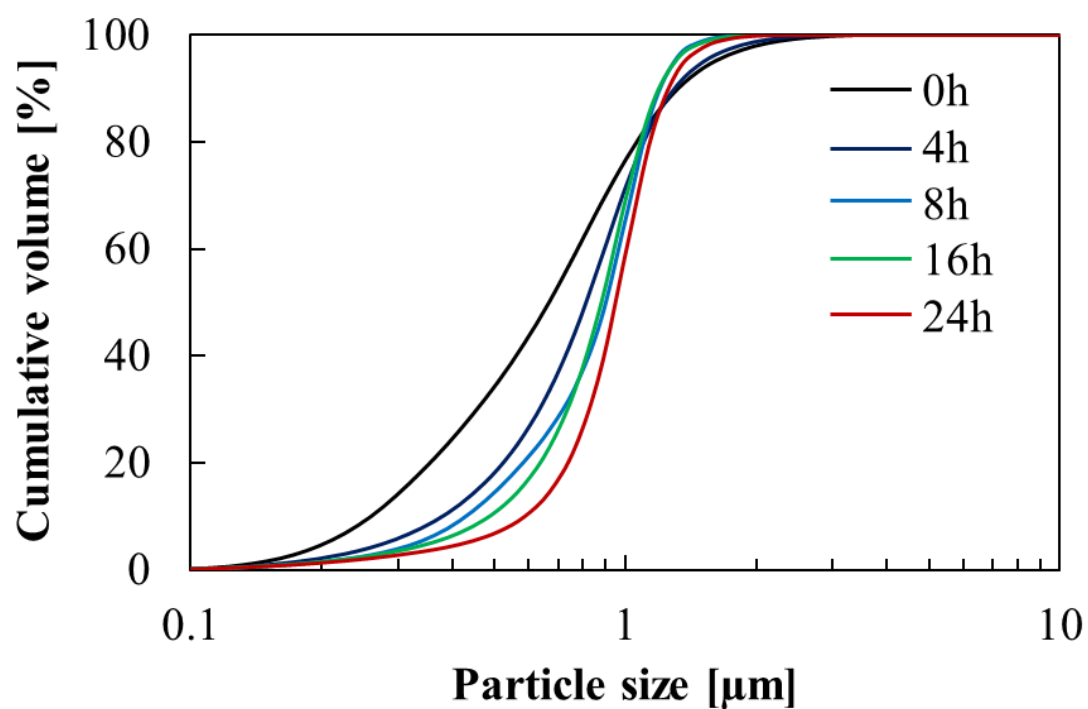


Fig. 6-3-6_1 多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における透過流束と粒子透過率の経時変化(a)供給液流量 28 L min^{-1} (b)供給液流量 20 L min^{-1}

(a)



(b)

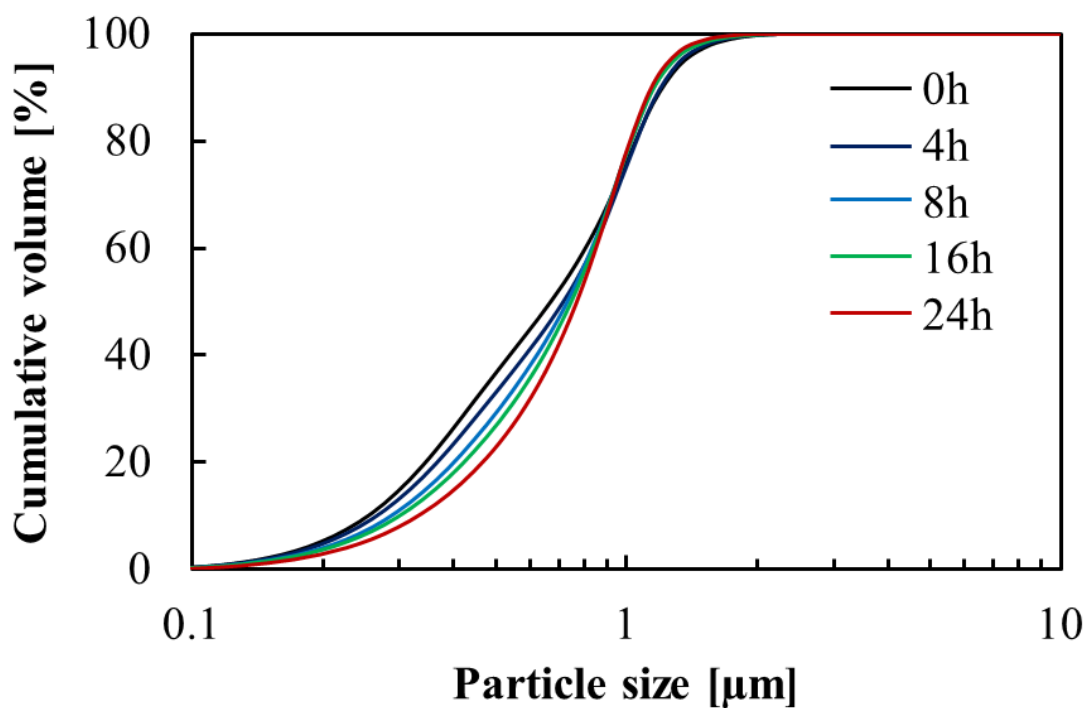


Fig. 6-3-6_2 多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における供給液粒度分布の経時変化(a)供給液流量 28 L min^{-1} (b)供給液流量 20 L min^{-1}

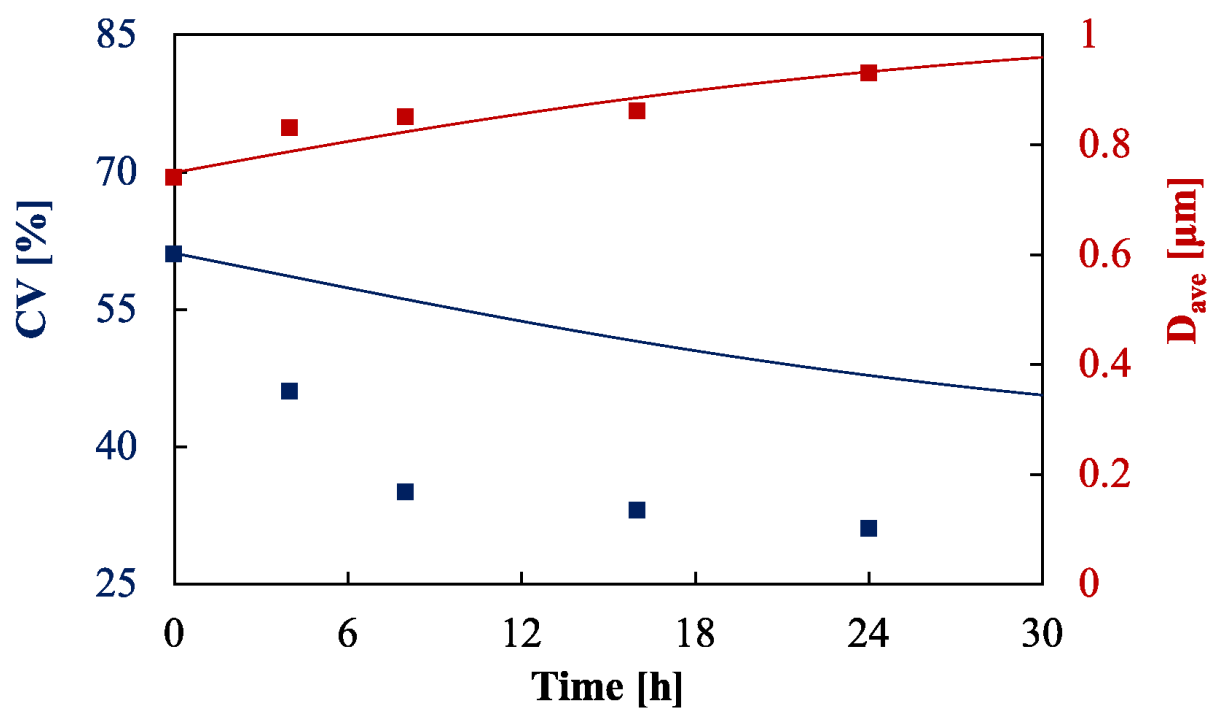
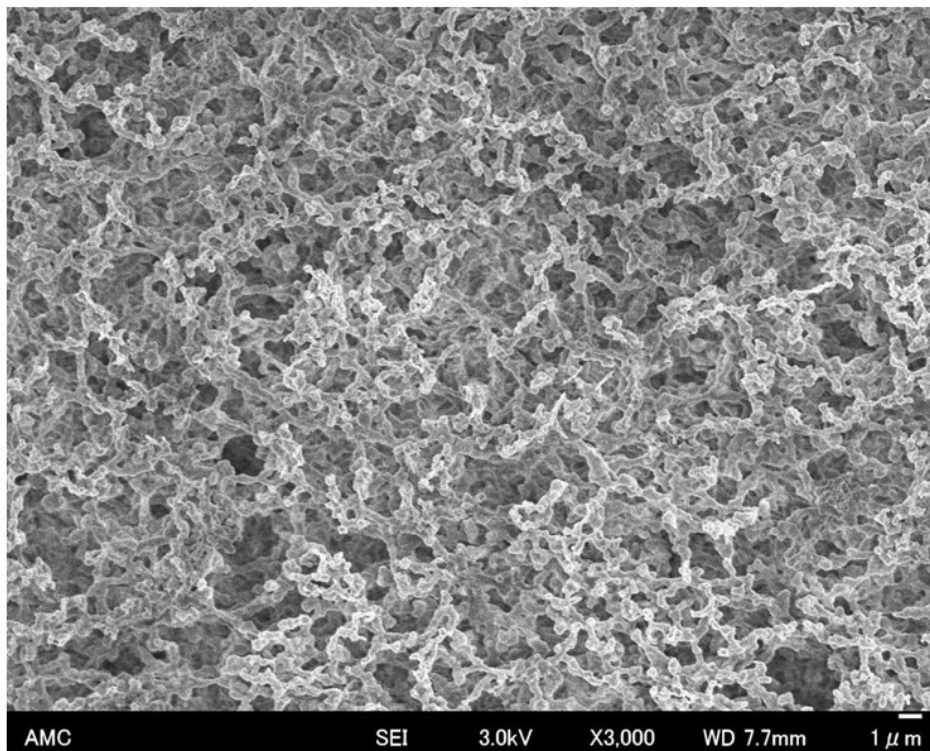


Fig. 6-3-6_3 供給液流量 28 L min^{-1} における CV 値と平均粒径の実験値と推算値の経時変化

(a)



(b)

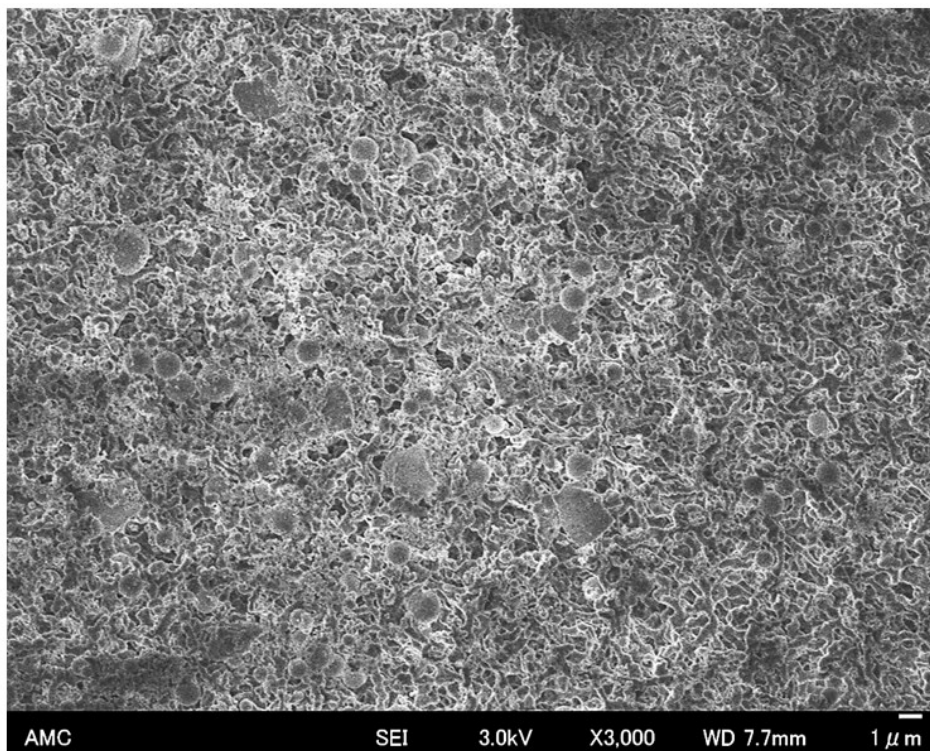


Fig. 6-3-6_4 多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における実験後の膜面 SEM 画像(a)供給液流量 28 L min^{-1} (b)供給液流量 20 L min^{-1}

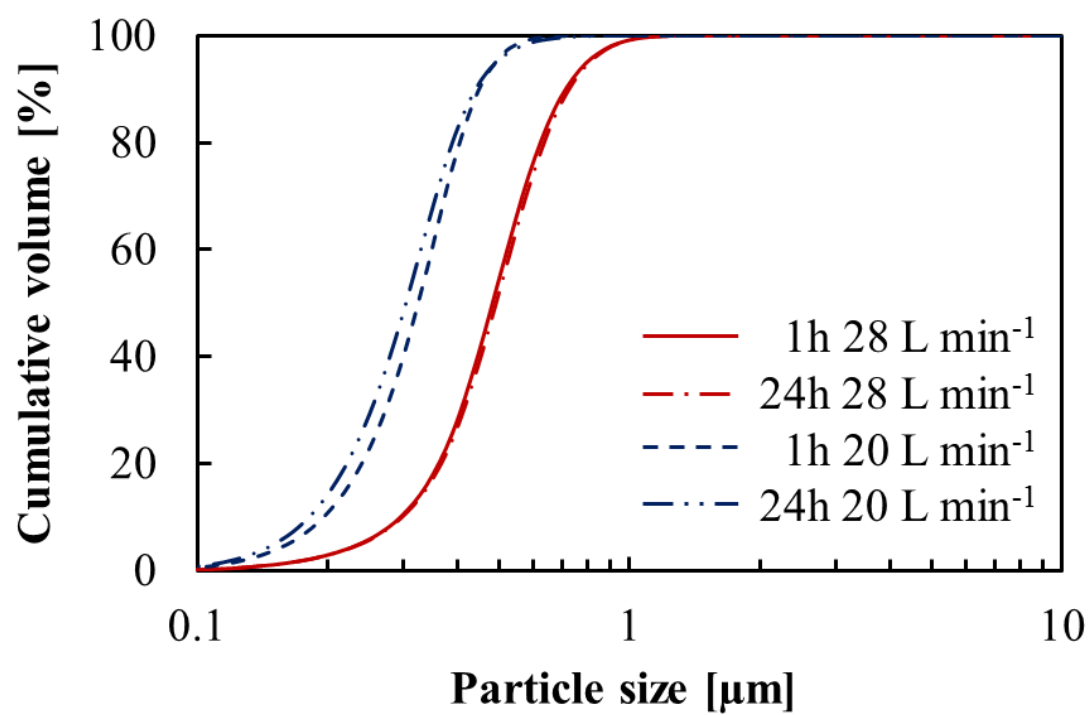


Fig. 6-3-6_5 多分散粒子を用いたダイアフィルトレーション実験における透過液粒度分布

第7章

本研究の総括と今後の展望

7-1 総括

本論文は、粒子の膜分級法の確立を目的に粒子のクロスフロー精密ろ過における粒子の膜面堆積防止、限界流束の推算、粒子の膜透過性について検討し、これらの検討結果を統合することで新たな膜利用法である粒子の膜分級システムを実証した。本章では、これまでの検討結果を総括する。

第1章では、膜を用いた粒子分級法の開発に向けて行われてきた既往の研究から課題を整理した。一般的に粒子のクロスフロー精密ろ過では、細孔径よりも大きな粒子はろ過開始直後に膜面へ堆積し、ケーキ層を形成する。このため膜のふり効果による粒子分級が実現しなかった。また、細孔径よりも小さな粒子が細孔内で目詰まりを起こすことによって連続的な粒子分級が実現しなかった。これらの課題に対して膜ろ過プロセスで広く用いられる逆洗が検討されたが、連続的な膜を用いた粒子分級は実現していない。細孔径よりも大きな粒子と小さな粒子に対するそれぞれの課題解決の方針を示した。

第2章では、粒子の膜面堆積防止を高流量低流束操作によって実証した。さまざまな供給液流量条件におけるクロスフローろ過実験を行い、透過流束の経時変化測定と実験後の膜面 SEM 観察から高流量低流束操作により粒子の膜面堆積防止が可能であることを明らかにした。さらに、粒子が堆積する低い供給液流量条件であっても透過流束をさらに低く設定することで粒子の膜面堆積防止が可能であることを確認した。

第3章では、粒子のクロスフロー精密ろ過における限界流束推算式を提案した。さまざまな流量、圧力、粒径および流路高さでのろ過実験を行い、定常流束、限界流束を求めた。粒子が堆積する膜面近傍における粒子周辺の流体状態から限界流束推算式を作成し、膜面近傍つまりは粘性底層域における粒子挙動が限界流束を決定していることを明らかにした。粒子に作用している Lift force と Drag force を粒子レイノルズ数で整理し、限界流束推算式が Force balance で解釈可能であることを示した。

第4章では、3次元膜透過シミュレータ SNAP-F を用いて限界流束推算式の理論的理解を行った。SNAP-F を用いて粒子に作用する流体力が 0 N となる透過流束を計算し、クロスフローおよび透過流束が Lift force および Drag force に与える影響を整理した。粒子に作用する流体力と限界流束との関係について粒子レイノルズ数を用いて評価し、ケーキ層最上部-粒子間距離が大きくなるにしたがって Re_{p_limit} と Re_{p_U0} の比例関係が 2 乗から 1.5 乗へ漸近することを明らかにした。

第5章では、細孔径よりも小さな粒子の膜透過性を評価した。細孔径よりも小さな粒子の透過は、粒子間相互作用および粒子-膜間相互作用の影響が大きいことを明らかにした。DLVO 力に着目し電解質の種類、電解質濃度が粒子の膜透過性へ与える影響を評価し、NaOH を加えた場合のゼータ電位の変動によって、粒子の膜透過性が向上することを確認した。さらに、さまざまな細孔径の膜を用いた粒子の透過実験にお

いても、NaOH を加えることで粒径と細孔径の比に関係なく粒子の膜透過性が向上することを明らかにした。

第 6 章では、単分散粒子を混合し調製した二分散粒子や三分散粒子および多分散粒子を用いた分級実験において、膜細孔径による粒子分級の連続運転が可能であることを確認した。また、分級システムに必要なダイアフィルトレーションにおいて、高流量低流束操作を行うことで膜面に粒子を堆積させることなく細孔径による粒子分級が連続的に行われ、小粒子が透過側で回収されることで粒度分布の広がった粒子がより粒度分布の狭い粒子となることを明らかにした。さらに単分散粒子を用いた濃縮実験において、希薄な粒子分散液から濃縮を行い、粘性の影響が低い 10000 ppm までの濃縮に成功した。これらにより、膜を用いた分級システムが実現可能であることを示した。

7-2 今後の展望

本研究によって粒子のクロスフロー精密ろ過における、限界流束が実験および数値計算から粘性底層における粒子挙動で決定していることを明らかにした。この粒子のクロスフロー精密ろ過における限界流束の推算は、工業分野におけるクロスフロー精密ろ過法の利用に大いに役立つものである。さらに、高流量操作および限界流束よりも低い透過流束において、膜を用いた多分散粒子の粒子分級を試み、膜のふり効果による粒子分級が実現可能であることを示した。これまで粒子の膜面堆積や細孔内目詰まりによる細孔径の変化によって実現することがなかった膜の新たな利用法である膜分級法を提案するに至った。

実用的なプロセスへ応用するためには、本研究で扱った真球粒子以外のさまざまな粒子形状に応じた Lift force および Drag force の関係をまとめる必要がある。またさまざまな粒子形状に応じた限界流束推算式の提案によって、真球粒子以外の限界流束の推算に対応できる。

粒子の膜透過性に関して、粒子のゼータ電位を電解質添加によって変動させるのではなく、電解質を添加することなく粒子の膜透過性を向上できる手法の確立が求められる。電解質を添加しなくても粒子がスムーズに膜を透過することが可能となれば、さまざまな材料の粒子に対応した技術となり得る。膜-粒子間の相互作用によって膜透過性が決定していることは確実であるため、膜のゼータ電位特性を調整することが有効と考える。最終的には粒子分級に適した精密ろ過膜の開発が重要となるだろう。粒子分級に適した膜は、薄膜かつ細孔径分布の狭い荷電精密ろ過膜である。新たなポリマー開発や膜開発が進むことで有効な膜が提案されることを期待する。本研究では希薄溶液を扱ったが、非常に優れた荷電膜があれば、高濃度粒子分級においても小粒子による Clogging が抑制可能となることが考えられる。さまざまな溶液条件での粒子分級が可能となり得る。

またさらに電場印加による粒子の電気泳動を利用することで、ブラウン運動が支配的となる 100 nm 以下のナノ粒子の膜分級が可能になると考えられる。ナノ粒子に対して一様せん断場における Lift force はほとんど作用しない。このため Lift force に代

わる力が必要となる．電場印加であれば膜への負担はなく，粒子のみに作用させることができる．新たな外力によってナノ粒子の膜分級法が実現することに期待する．本研究がこれらの研究開発における基礎となることを期待したい．さらには，膜工学の発展につながることを切望する．

謝辞

本論文は、工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻 中尾赤松研究室にて、2014年4月から2017年3月までの3年間に行った博士研究の成果をまとめたものです。様々な方々にご指導いただきました。この場を借りて、心からの感謝の言葉を述べたいと思います。

指導教員の工学院大学先進工学部環境化学科 中尾真一教授には学部4年の研究室配属から6年間、膜に関する基礎知識、膜分離評価法、研究に対する心構えに至るまで、さまざまなことをご指導いただきました。さまざまな面で自由な研究を行うことができ、本論文の成果が得られたのだと考えています。誠にありがとうございました。世界で活躍できるエンジニア・研究者となるべく、日々精進してまいります。

工学院大学先進工学部生命化学科 小山文隆教授、工学院大学先進工学部応用化学科 大倉利典教授には、本論文の審査を引き受けていただき、誠にありがとうございました。本論文をまとめる上で、大変参考になりました。

日本大学生産工学部機械工学科 安藤努教授には、私が修士の頃から様々な点に対してアドバイス頂き、さらに本論文の審査を引き受けていただきました。心より感謝しております。

工学院大学先進工学部環境化学科 赤松憲樹准教授には、日頃からご迷惑をお掛けしてばかりで申し訳ありませんでした。赤松先生にとって、私の存在が少しでもプラスになるように努めてまいりました。ご指導を賜り、膜分級法の基礎が形になったと感じています。今後の粒子の膜透過機構の追究、膜分級法の確立およびプロセスの構築が活発に行われていくことを期待しております。

一般社団法人プロダクト・イノベーション協会 小池修主任研究員、東京大学環境安全研究センター 辰巳玲特任助教には、シミュレーションに関するディスカッションだけでなく、本論文全体に対してディスカッションして頂き、大変感謝しております。

神奈川工科大学応用バイオ科学部応用バイオ科学科 市村重俊教授には、学会や合同談話会の場において様々な点でアドバイス頂きました。第5章における小粒子の膜透過性の向上は、市村先生の博士研究なくして達成することができなかったと感じています。感謝しております。

本研究における成果は主に化学工学会および日本膜学会にて口頭研究発表して参りました。その度に広島大学大学院工学研究院 都留稔了教授、神戸大学大学院工学研究科 松山秀人教授、工学院大学先進工学部環境化学科 高羽洋充教授、芝浦工業大

学工学部応用化学科 野村幹弘教授, 栗田工業株式会社 川勝孝博研究主幹, 東京農工大学工学研究院 (テニユアトラック推進機構) 大橋秀伯テニユアトラック特任准教授, 名古屋工業大学工学部生命・応用化学科 南雲亮助教, 神戸大学大学院工学研究科 三野泰志特命助教, 早稲田大学先進理工学部応用化学科 瀬下雅博助教から貴重なご意見, ディスカッションの機会を頂きました. 感謝しております.

中尾赤松研究室秘書の林康子氏には, さまざまな事務手続きをお任せしてしまいましたが, 研究に集中することができました. 誠に感謝しております.

研究室の皆様には, ご迷惑をお掛けすることが多々ありました. 申し訳ありませんでした. 皆様のおかげで無事に博士論文研究を終えることができました. 誠にありがとうございました.

平成 29 年 1 月 26 日
眞壁 良

参考

I. 審査付論文

1. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, Mitigation of particle deposition onto membrane surface in cross-flow microfiltration under high flow rate, Sep. Purif. Technol., 160 (2016) 98-105.
2. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, Classification and diafiltration of polydisperse particles using cross-flow microfiltration under high flow rate, J. Memb. Sci., 523 (2017) 8-14.
3. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, Study on limiting flux in cross-flow microfiltration of colloidal suspensions, in preparation.
4. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, Study on limiting flux in cross-flow microfiltration of colloidal suspensions using SNAP-F, in preparation.
5. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, Study on permeation of particles through microfiltration membranes in cross-flow, in preparation.

II. 口頭研究発表

<国内>

1. 眞壁良, 赤松憲樹, 中尾真一, 化学工学会第46回秋季大会, 福岡, 2014年9月17日-19日 発表題目「クロスフロー精密ろ過の大流量低圧操作による粒子の膜面堆積抑制」
2. 眞壁良, 赤松憲樹, 中尾真一, 日本膜学会膜シンポジウム2014, 兵庫, 2014年11月26日-27日 発表題目「精密ろ過膜を用いた膜分級技術の開発」
3. 眞壁良, 赤松憲樹, 中尾真一, 化学工学会第80年会, 東京, 2015年3月19日-21日 発表題目「クロスフロー精密ろ過の定常流束と粒子堆積状態に関する研究」
4. 眞壁良, 赤松憲樹, 中尾真一, 化学工学会第47回秋季大会, 北海道, 2015年9月9日-11日 発表題目「クロスフロー精密ろ過におけるチャネル高さが限界流束へ与える影響」
5. 眞壁良, 赤松憲樹, 中尾真一, 日本膜学会膜シンポジウム2015, 兵庫, 2015年11月25日-26日 発表題目「クロスフロー精密ろ過における粒子懸濁液の限界流束の推算」
6. 眞壁良, 赤松憲樹, 中尾真一, 化学工学会第81年会, 大阪, 2016年3月13日-15日 発表題目「クロスフロー精密ろ過における粘性底層域の粒子挙動と限界流束に関する研究」

7. 眞壁良, 赤松憲樹, 中尾真一, 日本膜学会年会, 東京, 2016年5月10日-11日 発表
題目「多分散粒子のダイアフィルトレーション膜分級」
8. 眞壁良, 赤松憲樹, 辰巳怜, 小池修, 中尾真一, 化学工学会第82年会, 東京, 2017
年3月6日-8日 発表題目「粒子のクロスフロー精密ろ過における限界流束に関する研究」

< 国際 >

1. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, ICOM2014, 中国・蘇州, 2014年7月21日-
25日 発表題目「Development of a novel technique for particle classification using
microfiltration membranes」
2. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, IFAEE, 日本・東京, 2014年11月1日-2日
発表題目「Particle classification using microfiltration membranes」
3. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, ISAT14th, 日本・東京, 2015年11月1日-2
日 発表題目「Study on limiting flux in cross-flow microfiltration of colloidal s-
uspensions」
4. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, AMS10, 日本・奈良, 2016年7月26日-29
日 発表題目「Study on Limiting Flux in Cross-Flow Microfiltration of Colloidal
Suspensions in Flat Sheet Membrane Cell」
5. R. Makabe, K. Akamatsu, S.-I. Nakao, AMS10, 日本・奈良, 2016年7月26日-29
日 発表題目「Diafiltration Membrane Classification for Polydispersed Particles」