

# 粒子の膜分級法に関する研究

工学院大学大学院工学研究科化学応用学専攻博士後期課程  
BD-14004 眞壁 良

本論文は、膜細孔のふるい効果に着目した粒子分級技術の開発に関する研究である。膜を用いた粒子分級における課題は、細孔径よりも大きな粒子と小さな粒子による細孔閉塞である。細孔閉塞によって処理性能が低下し、透過する粒子の透過阻害が起こるため、連続して分級することができていない。このため本論文の目的は、細孔径よりも大きな粒子によるケーキ形成の防止と限界流束の推算、細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まりの防止、多分散粒子の粒子分級性を評価することによって膜を用いた粒子分級法を開発することである。これらの検討から、細孔径よりも大きな粒子は、高流量低流束操作によって膜面への堆積が防止できることを明らかにした。さらに粒子の膜面堆積防止を可能とする透過流束の推算に必要な限界流束推算式を提案した。また細孔径よりも小さな粒子の膜透過性は、電解質濃度の調整によって粒子のゼータ電位が制御され、粒子の膜透過性が向上することを明らかにした。これらの検討結果から粒子の細孔閉塞を防止し、多分散粒子の膜分級システムを実証した。本論文では以上の内容を、以下の7章で構成した。

- 第1章 緒論
- 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
- 第3章 クロスフロー精密ろ過における限界流束の推算
- 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
- 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
- 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
- 第7章 本研究の総括および今後の展望

## 第1章 緒論

現在、ナノ粒子の応用技術が発展するとともに分級技術の微小化が要求されている。既存の粒子分級技術における分級限界粒径は、ハイドロサイクロンでは  $5\ \mu\text{m}$ 、遠心分離では  $0.5\ \mu\text{m}$  程度とされており、ナノ粒子の分級技術は確立されていない。ナノ粒子分級を可能とするアプリケーションとして、精密ろ過膜が考えられてきた。精密ろ過膜の細孔径は、 $0.1$  から  $10\ \mu\text{m}$  に制御可能であり、これを目の細かい“ふるい”と見なすことができる。このふるいによって、細孔径よりも大きな粒子と小さな粒子にふるい分けできると考えられる。しかしながら膜細孔のふるい効果に着目した粒子分級は、細孔径よりも大きな粒子による細孔閉塞および膜面への粒子堆積層(ケーキ層)形成と、細孔径よりも小さな粒子による細孔目詰まり等の問題により、未だ実用化されていない。本研究では、これらの問題を解決し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、粒子が膜面へ接近できない条件を明らかにする。また、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、粒子の透過性が向上する条件を明らかにする。これらの課題解決を利用して多分散粒子の膜を用いた粒子分級を行い、分級プロセスを開発する。

## 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

本章では、高流量低流束操作によって大粒子の膜面堆積防止が可能であることを検討した。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、経時的な透過流束の変化を測定した。実験後の膜面 SEM 観察から粒子の膜面堆積状態を観察した。さらに、粒子が堆積する供給液流量条件において、さまざまな初期透過流束での透過流束の経時変化測定を行った。これらの検討から、高流量低流束操作によって大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、初期透過流束を低く設定することで粒子の膜面堆積が防止できることを示した。これは供給液流れによる流体力学的 Lift force と透過流束による Drag force の関係によって、粒子が膜面へ運ばれることを防止できるためと考えられる。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ことを示した。

## 第3章 クロスフロー精密ろ過における限界流束の推算

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が、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明らかに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、推算式を確立することを目的とする。さまざまな流量、圧力、粒径および流路高さにおけるろ過実験を行った。実験結果の定常流束より、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。しかしながら、これらの関係で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に着目し、限界流束を代表速度とする粒子レイノルズ数( $Re_{P-Jlimit}$ )と乱流域と粘性底層域の境界の速度を代表速度とする粒子レイノルズ数( $Re_{P-U\delta}$ )の関係から限界流束推算式を作成した。

$$Re_{P-Jlimit} = 1.7 \times 10^{-4} Re_{P-U\delta}^{1.5}$$

膜面近傍は、粘性底層域と考えられるために一定のせん断速度が粒子に作用していると考えられる。せん断速度によって Lift force、透過流束によって Drag force が生じる。それぞれの解析解から  $Re_{P-Jlimit}$  は  $Re_{P-U\delta}$  の 1.5 乗に比例することになり、限界流束推算式と一致した。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結論できた。

## 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

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 を用い粒子が流体から受ける流体力(F)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いて F が 0 N となる透過流束を求め、Drag force および Lift force の関係をまとめた。その結果、クロスフローろ過における粒子の流体力は、Drag force および Lift force の線形和で表されることが明らかとなった。さらに、F が 0 N となる条件での透過流束を限界流束と仮定し、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-粒子間距離が長い場合に  $Re_{P-Jlimit}$  と  $Re_{P-U\delta}$  の比例関係が 1.5 乗となった。これは、第 3 章において実験から確立した限界流束推算式と一致した。

## 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

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。本章では、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。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と考えられ、粒子のゼータ電位を電解質の種類、電解質濃度によって制御し、粒子の膜透過性へ与える影響を粒子の透過実験から検討した。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、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示した。さらに、多分散粒子においても NaOH を加えることにより、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、短い粒子-膜間距離に対しては、静電反発力の強い条件が有効であることを明らかにした。

## 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

本章では、前章までに得られた検討結果から、高流量低流束条件および粒子-膜間の静電反発力の強い条件における粒子の膜分級を実証する。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た。また、二分散粒子を用いた連続ダイアフィルトレーションを行うことで、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させ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。

## 第7章 本研究の総括および今後の展望

本研究では、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、粒子の膜透過性の向上について検討してきた。粒子の膜面堆積防止は、高流量低流束操作によって実現できた。また、粒子の膜面堆積が防止される条件は、限界流束よりも低い透過流束であることが明らかとなった。限界流束推算式は、供給液流れによる Lift force と透過流束による Drag force の関係に基づいて、確立した。さらに、粒子のゼータ電位に着目した粒子の膜透過性を検討し、NaOH を加えることによって、小粒子の膜透過性を向上させることに成功した。これらの検討に基づき、新たな膜利用法である粒子の膜分級に初めて成功した。今後、膜を用いた粒子分級技術を確立するには、経時的な粒度分布の予測モデルを確立する必要がある。また荷電特性を有する新規膜開発によって、高濃度条件に適用することが期待される。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。