

## 膜構造の精密濾過性能に及ぼす効果 ——静電成膜法によるセラミック膜の濾過性能——

Effect of a membrane structure on microfiltration performance

——Microfiltration performance of a ceramic membrane formed by electrostatic method——

野村 剛志\*・山本 英夫\*

Tsuyoshi NOMURA and Hideo YAMAMOTO

### 1. 緒 言

懸濁物質を含む溶液濾過では、膜面にケーキ層が形成され、また不可避免的な膜の目詰まりを伴う。このため透過流速が著しく低下するほか、ケーキ層が分離機能を持つてくるため、膜固有の分画性能が阻害されることにもなる。この現象は膜による水処理、食品加工あるいは血液濾過など膜の応用に共通する困難な問題であるが、できるだけ効果的な濾過を行い、処理量を増すためには、膜モジュールの工夫と運転操作条件の選択が重要となる。同時に、膜の洗浄による透過流速の回復が不可欠である。

ところで、膜の洗浄にあたっては、膜の表面構造の違いが洗浄のしやすさに影響するとの指摘があり<sup>1)</sup>、実験でも膜によって洗浄性に差のすることはよく経験するところである。筆者らも膜の構造と洗浄性については興味を持って注目し、より理想的であると思われる膜の作成を検討してきた。その結果、静電成膜法<sup>2)~5)</sup>によるセラミック膜の構造がこれにきわめて近いものであると思われた。そこで、この膜と従来の膜とを用いて濾過試験を行い、その結果を比較しつつ洗浄性に優れた膜構造とはどのようなものかを検討した。

### 2. 膜 の 構 造

静電成膜法による膜の形成についてはすでに報告<sup>2)~5)</sup>してきたので省略するが、その概略は、気相反応法(CVD)で生成した直後の微粒子(0.01~0.5 $\mu\text{m}$ )を強制荷電し、これを直流電界で孔径の大きな多孔質支持体上に静電沈着させ、この微粒子堆積層をその場で焼結し、緻密な多孔質薄膜とするものである。微粒子の運動制御を静電気力で行い、電界中での微粒子の数珠玉形成現象を利用したものである。このようにして形成した焼結膜の表面構造の典型的な例を図1に示した。これは非対称膜の緻密層にあたる部分で、厚さ20~30 $\mu\text{m}$ 、1 $\mu\text{m}$ 程度

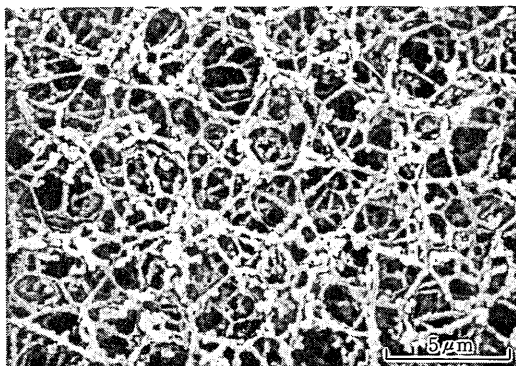


図1 膜の表面構造写真 (SEM)

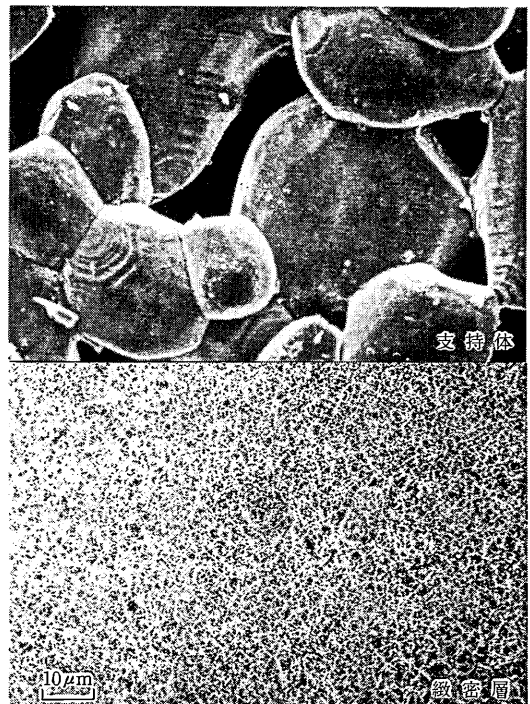


図2 膜の支持体表面と緻密層表面の等倍率写真

\*東京大学生産技術研究所 第4部

の孔径を有する窒化珪素膜であるが、3次元の網目構造をした特徴のある形状をしている。図2は支持体表面とこの緻密層とを等倍率で比較したSEM写真である。孔径が大きく、したがって、透過抵抗の小さい支持体の表面に、緻密ではあるが空隙率が大きい(80%以上)ために透過抵抗の小さい薄膜をコーティングしたもので、支持体を含めた膜全体の透過抵抗もきわめて小さなものとなっている<sup>3)</sup>。図3は今回の濾過試験で主に用いた市販のセラミック膜(孔径 $0.2\mu\text{m}$ )と静電成膜法によるセラミック膜(孔径 $0.2\mu\text{m}$ )の表面構造とを比較したものである。膜の形状およびその空隙率に顕著な相違があり、これが実際の濾過にあたってどのような効果を示すかを以下に検討した。

### 3. 濾過試験装置

濾過試験装置のフローシートを図4に示した。実験は外圧型 $10\text{mm}\phi$ のセラミックモジュールに対してクロスフロー方式で行った。使用したモジュールはアルミナ製で公称孔径 $0.2\mu\text{m}$ の市販のもの(a)、孔径 $15\mu\text{m}$ のアルミナ製支持体(b)および支持体bの表面に静電成膜法で窒化珪素膜をコーティングしたもので、ラテックス粒子を用いた分画試験による孔径 $0.2\mu\text{m}$ のもの(c)の三種類である。使用した溶質(粒子)は $0.8\mu\text{m}$ のPMMA粒子

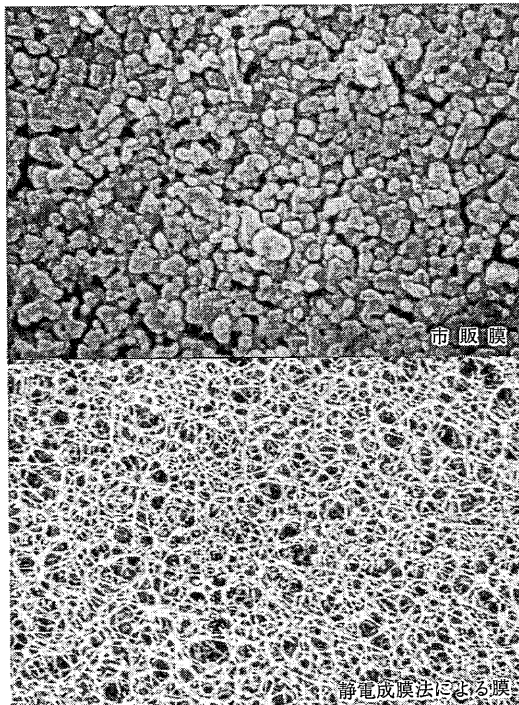


図3 膜の表面構造比較(平均孔径 $0.2\mu\text{m}$ )

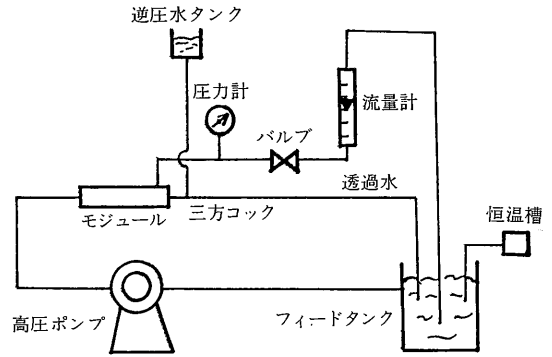


図4 濾過試験装置

およびドライイースト(オリエンタル酵母社)で、後者の場合は $0.9\%$ の食塩水にこれを分散させて使用した。濾過試験に用いた水は、すべてイオン交換水を $0.1\mu\text{m}$ 孔径のフィルターで濾過したものである。

濾過試験は操作圧力 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下、原液流速 $68\text{cm}/\text{s}$ 、液温 $25^\circ\text{C}$ 一定の条件下で行った。透過流束を回復させるための膜の洗浄方法は、断続的に送液ポンプを停止する方法<sup>2)</sup>およびこれに透過水による逆圧洗浄を併用する方法で行ったが詳細は各図中に示した。なお、膜の溶質阻止率については、膜の孔径に比べて溶質が十分に大きかったので測定しなかったが、支持体bの場合を除いて透過液は透明であった。

### 4. 実験結果および考察

#### 4.1 膜の純水透過流束

図5は濾過試験に先立って、市販膜(a)支持体(b)および静電成膜による膜(c)について、同一条件下で純水透過流束を測定し、これを比較したものである。この結果から、支持体上に孔径 $0.2\mu\text{m}$ 程度の緻密層を形成することによる透過流束の低下は、 $30\%$ 程度であることがわかる。支持体の孔径 $15\mu\text{m}$ に対し、緻密層の孔径は $0.2\mu\text{m}$ であり、実に75分の1と小さくなっている。しかるに、透過流束の低下が小さいのは緻密層の空隙率が $80\%$ 以上ときわめて大きい上に、その厚さが $20\sim 30\mu\text{m}$ と薄いためである。一方、これを同程度の孔径を有する市販膜(a)と透過流束について比較すると、静電成膜法により形成された膜(c)のそれは約40倍であり、膜の透過抵抗がいかに小さいかがわかる。これは両者の膜の間に緻密層の厚さと空隙率において大きな相違があるためである。

#### 4.2 膜の濾過試験および洗浄試験

図6は図5に示した各膜の純水透過流束と同一条件下、 $0.8\mu\text{m}$ のPMMA粒子を $0.1\text{wt}\%$ 溶液となるよう投入し、その濾過試験および洗浄による膜性能の回復状況を

研究速報

表1 洗浄による膜の回復率

膜	使用前のPWF ( $l/m^2 \cdot hr$ )	使用後のPWF ( $l/m^2 \cdot hr$ )	回復率 (%)
市販機 (a) 0.1kg/cm <sup>2</sup>	403	202	50.1
支持体 (b) 0.05kg/cm <sup>2</sup>	14879	12960	87.1
静電成膜 (c) 0.05kg/cm <sup>2</sup>	9612	9936	100

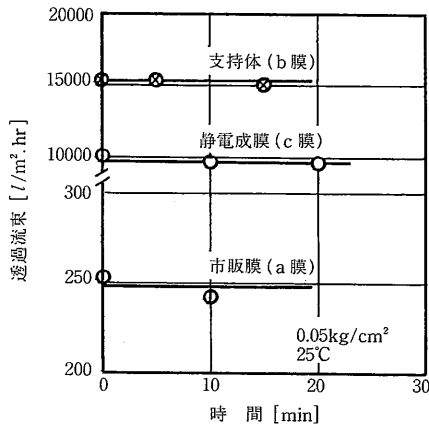


図5 膜の純水透過流束

観察したものである。この濾過条件下では、きわめて短時間（～3分程度）に透過流束が急激に減少し、その後も減少が続き60分程度で定常的な透過流束になっている。このときの透過流束はc膜>b膜>a膜の順であるが、各膜の間にはかなり大きな差がでていいる。これは原液の濃度が薄いためにいまだ透過流束がケーキ層律速になっていないためであると思われる。ここで注目される点の一つは、膜の孔径が15 $\mu$ mであるb膜においても、0.8 $\mu$ mと小さな粒子に対して濾過能力を持つようになることである。これは良く知られているように、粒子同志が架橋し、自己阻止型のダイナミック膜を支持体表面に形成し、あるいは膜内に粒子が沈着することによるものであると思われる。

つぎに、透過流束がおおむね定常に達した段階で、送液ポンプを停止することによる洗浄方法（停止による負圧を利用した逆圧洗浄）で、透過流束の回復を観察したところ、c膜では運転再開後透過流束は著しく回復し、しかも、透過液はきわめて透明なものであった。一方、a、b膜でもある程度の透過流束の回復は認められたが、c膜に比べると大きな差があった。b膜では濾過中に粒子の漏れが認められたが、特に運転再開時には濃厚な粒

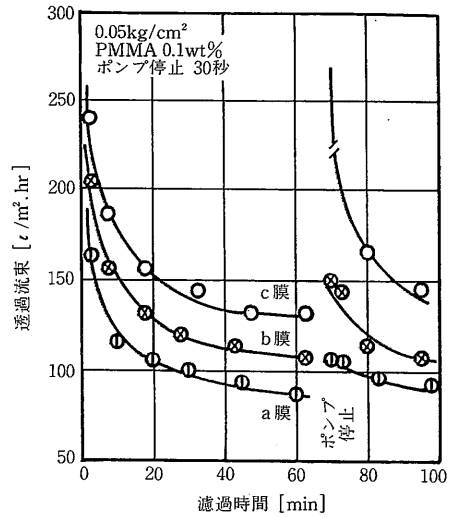


図6 膜の濾過および洗浄試験

子漏れがあり、粒子が膜内に多量に沈着していたものと思われた。

つぎに、濾過試験終了後に膜を取り出し、水道による逆圧洗浄およびスポンジによる膜表面の洗浄を行った後に純水の透過流束（PWF）を測定し、濾過試験前のそれとを比較し、洗浄効果を検討した。その結果を表1に示した。この方法においてもc膜の回復率は高く、洗浄しやすい膜構造であることがわかった。b膜では膜内への粒子の沈着は比較的多いと思われるが、膜自体の透過抵抗が小さいために、逆圧による洗浄効果がかなり有効に働くものと推定される。一方、a膜の回復率が低いのは緻密層の透過抵抗が大きいために、ケーキ層のはく離に働く有効圧力が減少し、洗浄効果が小さくなること为主要原因であると考えられる。

図7は濾過圧力0.3kg/cm<sup>2</sup>、PMMA粒子濃度0.3wt%とし、図6における操作条件に比べて濾過圧力、濃度も高くし、このときのa、c膜の濾過性能および透過水による逆圧洗浄の効果を比較したものである。b膜は圧力が高いため粒子の漏れが大きく、正しい濾過が行われなかったため結果は省略した。この図から、この濾過条件下では、運転開始後30～40分程度で透過流束が定常になっており、ケーキ層律速になることがわかる。そこで、濾過開始後60分後にポンプを停止すると同時に透過水による0.08kg/cm<sup>2</sup>の逆圧洗浄を1分間行って、その洗浄効果を検討した。図から明らかなように、a膜では洗浄効果がほとんどないのに対して、c膜では透過流束がほぼ完全に戻っており、洗浄効果の大きいことがわかる。

これらの結果から、c膜は洗浄効果の大きい膜構造で

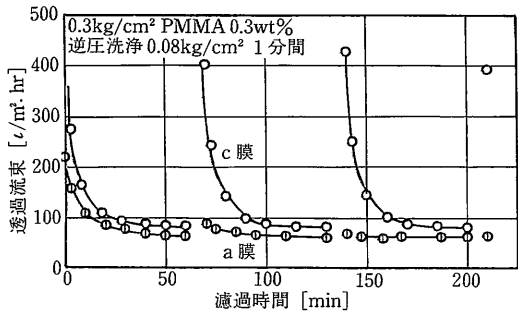


図 7 膜の逆圧洗浄試験

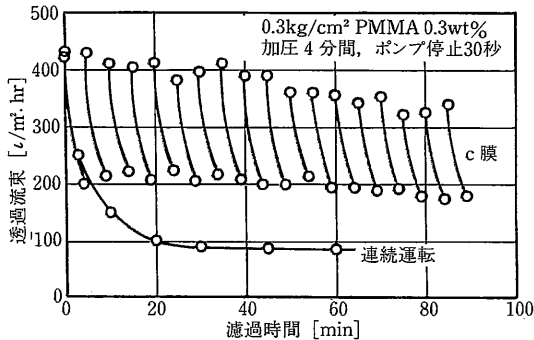


図 8 断続運転による膜の洗浄試験

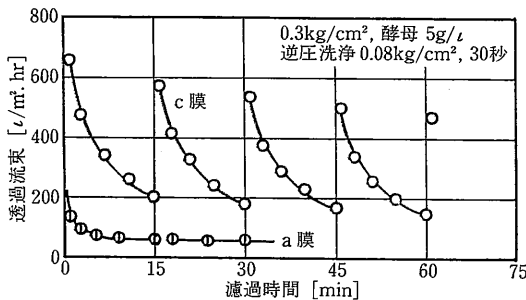


図 9 膜の逆圧洗浄試験

あることが明らかとなった。そこで、この c 膜を用いて濾過加圧 4 分間、ポンプ停止 30 秒の断続運転試験を試みた。その結果を図 8 に示した。なお、濾過条件は図 7 と同じである。時間と共に透過流量が若干低下してきており、ポンプの停止だけでは膜性能が完全には回復しないが、連続運転の場合に比べると高い透過流量が得られていることがわかる。同様な実験をドライイースト（パン酵母）を分散粒子として用いた試験を行い、a 膜と c 膜の比較として示したのが図 9 である。c 膜では PMMA 粒子の場合と同じような洗浄結果が得られたが、a 膜では洗浄効果は不十分であった。

今回行った濾過および膜の洗浄試験の結果、洗浄によ

る膜性能の回復あるいは膜の洗浄を行いながら高い透過流量を維持するのに適した膜の構造は、孔径が小さく、かつ、空隙率を大きくした透過抵抗の小さい膜であることが改めて明らかとなった。それではなぜこのような膜構造が洗浄性に優れているのであろうか。まず、膜内部への粒子の沈着は洗浄を著しく困難にする。したがって、これを防ぐには膜の孔径を粒子の大きさよりも十分に小さくする必要がある。さまざまな大きさの粒子が含まれていることが予想される実液の処理では、膜の孔径はできるだけ小さいものが望ましい。また、ケーキ層と膜との付着力は小さいほど洗浄しやすい。そのためには両者の接触面積を小さくするのが有効な方法であり、膜表面の空隙率を高めることはこの目的に合致することになる。さらに、有力な洗浄方法の一つである逆圧洗浄方式を有効に行うためには、逆圧がケーキ層のはく離に十分生かされなければならない。そのためには膜全体の透過抵抗を小さくする必要があり、膜の高空隙率化とその非対称性（緻密層の薄膜化）が要求される。さらに、膜の透過抵抗が小さければ濾過に当たって低圧操作が可能となり、これはケーキ層の密度を低下させるので洗浄しやすいことにもなる。

## 5. 結 言

表面構造の異なる膜を使って、ケーキ層の付着を伴う濾過を行い、洗浄方法でファウリングにより劣化した膜の性能回復を試みたところ、膜の表面構造の違いが洗浄のしやすさに大きく影響することがわかった。また、膜の洗浄を繰り返しながら高い透過流量を得るためには、できるだけ膜表面の孔径を小さくし、かつ、膜の空隙率を高めて、膜全体の透過抵抗を小さくした非対称膜が適していることが明らかとなった。

静電成膜法によって形成されたセラミック膜は、洗浄性に優れた構造をしており、今後、再現性のある安定した成膜条件が確立すれば、懸濁物質を含む溶液の濾過に効果的な膜が実現できるものと期待している。

## 謝 辞

濾過試験は東京大学工学部化学工学科木村研究室の装置を借用して行った。ここに謝意を表します。

(1991年1月21日受理)

## 参 考 文 献

- 1) 江藤ら：化工学会，第55年会要旨集 0310 (1990)
- 2) 大谷ら：化工協会，第35年会要旨集 A106 (1988)
- 3) 山本ら：生産研究，40(8)407 (1988)
- 4) 野村ら：化学工学シンポジウムシリーズ21 10 (1989)
- 5) Yamamoto et al: J. Electrostatics 25 125 (1990)