

論文の内容の要旨

論文題目 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

氏名 市村重俊

1. 研究背景と目的

限外濾過法 (ultrafiltration, UF) と精密濾過法 (microfiltration, MF) は、化学工業だけでなく食品や医薬品分野においても、製品の分離・精製、さらには純水製造や廃水処理で欠かすことのできない技術となっている。反面、ファウリングによる性能劣化の問題等、膜分離法には克服すべき課題も多い。また、膜性能 (透過性と選択性) は操作条件によって変化するため、正確な予測が可能となる透過モデルの確立の重要性も指摘されている。

UF と MF はいずれも多孔膜を利用した膜分離法であり、一般には、UF 膜の細孔径は 2 ~ 50 nm, MF 膜の細孔径は 50 nm ~ 数 μ m とされている。また、UF と MF では異なる濾過理論により膜の性能解析が行われている。これは、主に濾過の対象物質によって濾過現象が変化するためである (本論文では、この濾過現象の違いをもとに、高分子溶液の濾過を UF, 粒子懸濁液の濾過を MF と記す.)。一方、細孔径によらず多孔膜では、溶質と細孔のサイズの違いに基づいた篩い効果が選択性 (阻止性) を決定する重要なメカニズムとして挙げられる。

膜細孔による篩い効果を定量化した透過モデルとして細孔モデルが提案されている。すでに、UF 膜の構造評価に利用した研究が報告されているが、MF への適用が可能となれば

多孔膜全般の性能予測においても有効な手段となる。しかしながら、モデルの定量性については十分な結論は得られていない。

本研究では、UF 膜および MF 膜レベルの多孔膜の濾過特性を検討し、構造および性能評価への細孔モデルの適用性を明らかにし、多孔膜全般の透過理論の確立に必要な知見を得ることを目的とする。

2. 緒論

濃度差と圧力差を膜透過の駆動力とする場合、体積フラックス J_v と真の阻止率 R は、非平衡熱力学より以下の式で与えられる。

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (1)$$

$$R = \frac{\sigma(1-F)}{(1-\sigma F)} \quad \text{where } F = \exp\left\{-\frac{J_v(1-\sigma)}{P}\right\} \quad (2)$$

ここで、 ΔP は膜両側の圧力差、 $\Delta\pi$ は浸透圧差である。 L_p 、 σ および P はそれぞれ純水透過係数、反射係数、溶質透過係数と呼ばれる輸送係数である。輸送係数は、操作条件に依存せず分離系によって一義的に決まるため、膜性能を表す指標として最も望ましいものとされている。しかしながら、多孔膜の細孔構造に関する情報は得ることができない。

細孔モデルでは、膜細孔をキャピラリー状と仮定することによって、輸送係数を構造因子と関連付けることが可能となる。

$$L_p = \left(\frac{r_p^2}{8\eta}\right)\left(\frac{A_k}{\Delta x}\right) \quad (3)$$

$$\sigma = 1 - S_F g(q) \quad (4)$$

$$P = D_\infty S_D f(q) \left(\frac{A_k}{\Delta x}\right) \quad (5)$$

ここで、 A_k は膜の開孔比、 Δx は細孔長さ、 D_∞ は拡散係数、 η は粘度である。また、 S_F と S_D は立体障害因子、 $f(q)$ と $g(q)$ は壁補正係数であり、これらはいずれも溶質半径 r_s と細孔半径 r_p の比 (q) のみの関数である。細孔モデルは、膜の構造と性能を関連付けることができる唯一の透過モデルであるが、定量的な妥当性を明らかにすることによって初めて有効となる。そのため、濾過の対象物質の種類やサイズの影響等について検討する必要がある。ただし、懸濁粒子を対象とする MF においては、阻止特性評価に関する研究はほとんど行われておらず、評価法の確立と阻止メカニズムの解明が必要となる。

3. アルミニウム陽極酸化膜の限外濾過特性と細孔モデルによる解析

UF における細孔モデルの妥当性を検証するため、半径 20~30nm 程度の直円筒状の細孔が規則的に配列したアルミニウム陽極酸化膜 (AIAO 膜) を作製した。屈曲性の鎖状高分子である Dextran と PEG を溶質として濾過実験を行い、 R のフラックス依存性を測定した。さらに (2) 式を用いて σ と P を求めた。まず、 σ の実験結果と (4) 式の理論値との比較を行い、モデルの定量性を明らかとした。また、従来の流体力学半径ではなく回転半径による溶質サイズの評価が妥当であることを示した。一方 P については、(5) 式の理論値、さらには拡散実験の結果との比較を行い、良好な一致が確認された。以上の結果より、UF においては、細孔モデルを用いた輸送係数の定量的な記述が可能であるとの結論が得られた。

4. 多孔膜の限外濾過特性に対する細孔構造の影響

多孔質ガラス膜 (SPG 膜) を利用し、複雑な構造を有する多孔膜への細孔モデルの適用性を検討した。ここでは、鎖状高分子である Dextran と Pullulan を溶質とした。 R のフラックス依存性から、膜が二層構造を有することが示唆されたため、各層の σ と P を二層モデルを仮定して求めた。まず、 σ を用いて各層の細孔径を評価した。水銀圧入法の測定結果との比較から、細孔モデルによる内部層の構造評価の妥当性が支持された。さらに、 P を解析することにより、既存の手法では困難な表面層の厚みが評価できることを示した。以上の結果から、濾過特性に対する細孔構造の影響は、細孔モデルに対して適当な構造パラメータを導入することにより定量化が可能であることを示した。

5. 粒子懸濁液に対する多孔膜のデッドエンド精密濾過特性

多孔膜の粒子阻止特性の評価法を確立するためには、細孔閉塞およびケーキ層形成の抑制が必要となる。そこで、希薄な粒子懸濁液を利用した全濾過法による見かけの阻止率の測定法を提案した。その結果、様々な構造の膜に対して細孔径と粒子径に応じた粒子分画曲線が得られることが明らかとなった。一方、ポリメチルメタクリレート粒子とポリスチレン粒子では、阻止特性に違いが生じた。これは、篩い効果だけでなく、粒子の細孔への付着によって粒子が阻止されるためであることを、実験および DLVO 理論により明らかにした。さらに、比較的均一なキャピラリー状の細孔を有する TE-PC 膜の阻止特性に対し、

粒子の細孔内付着に起因する細孔閉塞モデルを提案し、見かけの阻止率の経時変化を予測することが可能になった。以上の結果から、希薄な粒子懸濁液を用いた阻止特性の評価法が、多孔膜の細孔径評価、さらには細孔閉塞（ファウリング）機構の推測に有効であるとの結論が得られた。

6. クロスフロー濾過法における精密濾過膜の粒子阻止特性

ここでは、UF で対象とする高分子溶質と同程度の懸濁粒子（ポリスチレン粒子）を用い、クロスフロー濾過特性の定量化を試みた。実験では、キャピラリー状の細孔を有する TE-PC 膜の見かけの阻止率が、操作圧力、膜面流速、電解質濃度（KCl）に応じて変化すること、また低電解質濃度においては細孔閉塞が生じにくいことが確認された。そこで、MF に対して初めて流速変化法を適用したところ、従来の無次元相関式に比べポリスチレン粒子が約 100 倍の物質移動係数を示すことが明らかとなった。さらに、見かけの阻止率のフラックス依存性を限外濾過理論（非平衡熱力学モデルと細孔モデル）により解析した。その結果、 σ の電解質濃度依存性が、粒子の細孔内への分配に対する静電的な影響によるものであることが示唆された。以上の結果から、MF においては、細孔モデルに対し粒子間および粒子-膜間の静電的な相互作用を考慮することによって、膜性能の定量化が可能になることを明らかにした。

7. 本研究の総括

細孔モデルは、多孔膜の構造と性能を関連付けることが可能となる唯一の透過モデルである。そこで、UF および MF に対する細孔モデルの適用性を主に実験的に検討した。高分子溶液を濾過対象とする UF においては、理想的な細孔構造を有する膜に対して、細孔モデルの定量性が確認された。さらに、複雑な構造を有する膜に対しては、適当な構造パラメータの導入により膜性能の定量化が可能になることを示した。一方、懸濁粒子を濾過対象とする MF においては、希薄懸濁液を用いることにより、様々な構造の膜に対して粒子分画曲線が得られること、またこの手法により、サブミクロン粒子の阻止メカニズムに関して有用な知見が得られることを明らかにした。さらに、クロスフロー濾過法により、MF に対しても UF 理論の適用が可能であること、篩い効果にさらに静電的な効果を考慮することによって輸送係数の定量化が可能であることを明らかにした。