

平成 29 年 1 月 16 日

論文審査要旨

化学応用学専攻 主査 中尾真一
副査 小山文隆
大倉利典
安藤 努

化学応用学専攻博士課程 3 年の眞壁良氏より申請のあった学位請求論文「粒子の膜分級に関する研究」に対し、平成 29 年 1 月 11 日に、主査中尾真一、副査小山文隆、大倉利典、安藤努(日本大学)出席のもと、公開発表会を行い、眞壁良氏より、口頭による研究内容の発表があり、その後質疑を行った。

本研究は、現在、需要が急速に高まってきている粒径 0.1 から 10 μm の範囲の粒子を、そのサイズに基づき、細孔径 0.1 から 10 μm の範囲の細孔を有する精密ろ過膜を用いて分級する新しい膜分級法を提案するものである。実際の分級に際して問題となる、膜細孔より大きな粒子の膜面堆積の防止方法、膜細孔より小さな粒子の膜透過阻害を解決する方法を見出し、これらの結果に基づき、実際に多分散粒子の膜分級を世界で初めて実現している。

論文は全 7 章で構成され、第 1 章は緒論で、粒径 0.1 から 10 μm の単分散粒子の需要の高まり、この粒径範囲の粒子に対する実用的な分級法が未だ確立されていないことを述べている。また、膜を用いた粒子懸濁液のろ過に関してはすでに多くの研究がなされており、その結果を紹介しているが、これらの研究は懸濁粒子と溶媒を分離する、いわゆるろ過の研究で、本研究が目的とする粒子の分級についてはほとんど研究が報告されていないことを述べている。この理由として、既往の粒子ろ過に関する研究から、膜による粒子のろ過では膜面に膜細孔径よりも大きな粒子が堆積し、細孔より小さな粒子の膜透過を阻害すること、堆積層がなくても細孔より小さな粒子そのものの膜透過が十分ではないことなどが分級に際して問題となることを指摘し、これら問題を解決し多分散粒子の膜分級法を確立することを本研究の目的としている。

第 2 章では、膜細孔よりも大きな粒子の膜面堆積防止法について述べている。膜ろ過法にはデッドエンドろ過法とクロスフローろ過法とがあるが、粒子の膜面堆積を防止するにはクロスフローろ過法が適しており、ろ過条件の一つである供給液のクロスフロー流量を大きくしていくと膜面粒子堆積は防止できることを実験的に示している。ろ過後の膜面の SEM 写真からも、大きなクロスフロー流量でろ過した際には、膜面にはまったく粒子の堆積がないことが確認されている。さらに、同じクロスフロー流量では膜透過流束を小さくしていくと粒子堆積が防止できることも明らかにしている。以上のことより、ろ過条件を適切に選択することで、粒子の膜面堆積を完全に防止できると結論付けている。

分級において粒子の膜面堆積を防止できる最小流量を決定することは分級プロセスを設

計する際に必須となる。この最小流量を決定するには限界流束の値を知ることが必要となるので、第 3 章では、種々のろ過条件、粒子条件の下でろ過実験を行い限界流束の推算式を検討している。4 種類の粒径、3 種類の供給液流路高さ、4 種類の供給液流量による実験結果から、粘性低層の流速で定義した粒子レイノルズ数と限界流束で定義した粒子レイノルズ数との間には良好な相関関係が得られることを明らかにしている。

第 4 章では、第 3 章で得られた相関式の理論的裏付けを行っている。流体中の粒子の動きをシミュレートできる数値流体計算モデル (SNAP-F) を改良することで、粘性低層中の粒子に膜面から離れる方向に働く揚力と、膜透過流束により揚力と反対方向に働く膜面方向への引力とのバランスを計算することで、第 3 章で得られた相関式をよく説明できることを明らかにしている。これより、粒径 0.1 から 10 μm の範囲の粒子のろ過では、粒子の動きは揚力と引力とで決まることが明らかとなっている。

第 5 章では、膜細孔よりも小さな粒子の膜透過阻害を防止する方法として、粒子のゼータ電位に着目し、添加する塩の種類、濃度を調整することで粒子のゼータ電位を大きく変化させることに成功し、その結果として、粒子-膜間の静電反発を利用することで粒子の膜細孔透過性を維持することに成功している。

第 6 章では、これまでの成果を統合して多分散粒子の分級条件を決定し、その条件下で粒子の分級実験を行い、世界で初めて多分散粒子の膜分級に成功している。

第 7 章は、本論文のまとめで、さらに今後の検討課題などについても述べている。

以上要するに、本論文ではサブミクロンからミクロンオーダーの多分散粒子の膜による分級法を新たに提案し、分級条件を決定する際必須となる限界流束推算式も実験的および理論的に確立し、膜細孔径より小さな粒子の膜透過阻害防止法も明らかにしており、さらにこれらの結果に基づいて多分散粒子の膜分級を世界で初めて成功させている。これらの成果は化学工学における分離工学の発展に大きく貢献するものであると同時に、ナノテクノロジーをはじめとするナノ粒子を利用する産業に大いに寄与するものである。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に合格するものと判断できる。

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。

Study on membrane classification of particles

*the Applied Chemistry and Chemical Engineering Program
in the Graduate School of Engineering, Kogakuin University
BD-14004 Ryo Makabe*

This thesis describes development of a novel particle classification system by utilizing pores of microfiltration membranes as a sieve, which is composed of 7 chapters. In this system, particles smaller than the pores of membranes are intended to be collected in the permeate, and at the same time those larger than the pores are intended to be collected in the retentate. The issues that should be addressed for the development of this system are cake layer formation mainly by larger particles and pore clogging mainly by smaller particles. Such phenomena would make it impossible for pores to work as a sieve. Therefore, my research work aimed to develop the novel particle classification system with addressing the two major issues mentioned above. First the suppression of cake layer formation was demonstrated by changing the cross-flow rate, and the complete prevention of fouling by larger particles in cross-flow microfiltration under high flow rates was successfully demonstrated. In addition, both the experimental studies and numerical simulation studies on the effects of the operation parameters in cross-flow microfiltration on the limiting flux were carried out systematically, and the balance between drag force and lift force was shown to be a crucial factor that determines the limiting flux. Based on the understandings, an estimation equation of limiting flux in cross-flow microfiltration was successfully derived. This estimation also helps us determine the operation condition in cross-flow microfiltration with complete prevention of fouling. Next, the permeability of particles smaller than the pore was studied by adding various salts with different concentration, which changed the zeta potential of the particles. Throughout the study, higher zeta potential of the particles was an essential factor to prevent pore-clogging and to improve their permeability. Finally, based on the achievements, the novel particle classification system by utilizing pores of microfiltration membranes as a sieve was demonstrated for the first time in the world.