精密ろ過膜による加工液のろ過*

(第1報, 膜面上の乱れと膜透過流束について)

佐藤 秀明^{*1}, 土井 雅博^{*1}, 笠原 英司^{*1}

Filtration of Machining Fluids by Microfiltration Membranes

(1st Report, Relationships between the Turbulence on the Surface of the Membrane and the Permeation Flux)

Hideaki SATO, Masahiro DOI and Eiji KASAHARA

Membrane methods have been used to separate substances from solutions. However, in these cases, it is very difficult to avoid the growing of gel layers or cake layers, and the concentration polarization on the surface of the membrane. These phenomena decrease the effect of the filtration. Creating a turbulence on the surface of the membrane is one of the more effective ways to prevent these problems. However, there are few reports which provide details about them. In this report, a fundamental analysis is carried out experimentally about the influence of turbulence on the surface of the membrane on the permeation flux. A stirring bar, as the type of turbulence promoter, is set on the surface of the membrane. Filtrations of machining fluids are carried out with three cellulose-nitrate-type membranes for microfiltration, which have respective pore diameters of 0.1, 0.2 and 0.45 μm . The effects of revolution of the stirring bar, feed concentration and pore diameter on permeation flux and solute rejection are examined. The behavior of this flux is analyzed by resistance of the membrane itself, the plugging and the cake layer.

Key Words: Fluid Dynamics, Chemical Engineering, Membrane Separation, Microfiltration, Permeation Flux, Machining Fluids, Chip, Turbulence, Turbulence Promoter, Stirring Bar

1. 緒 論

加工液を用いる機械加工法の中で, 近年, セラミックスの精密研削加工の技術の進歩はめざましいが, その反面研削液中に浮遊するセラミックスの切りくずが加工面にスクラッチを発生させ, 仕上面粗さ精度の低下などを招くという問題が生じている。すなわち, セラミックスの切りくずが金属のそれとは異なり非磁性体で微細であり, 形状も粒状のものが多くまた比重も小さい。このため従来のろ過方式では切りくずの除去が非常に困難となっている。さらに現在研削盤などに標準的装置として装備されているペーパーフィルタ方式では, 除去可能なセラミックスの粒径には限界がある。また, セラミックスの切りくずはペーパーフィルタなどに対しては通過してしまったり, あるいはペーパーの内部に侵入してしまい, 目づまりをおこしやすい性質を持っている。

同様に, 半導体などの硬脆性材料の加工に用いられるスライディングマシンや放電加工機においても, 加工液中に含まれる切りくずが, 表面品位や加工精度およ

び加工能率に悪影響を及ぼすため, 加工液から切りくずを除去するためのろ過装置が設けられているが, このような加工液のろ過装置に関しては, 工作機械の付属部品という認識とろ過装置の多様性およびその複雑さが原因となってその研究が等かん視されている。しかし, セラミックスの加工の機会が増大している現在, 早急に解決しなければならない問題の一つであると思われる。

一般にろ過の際に, 膜面における濃度分極あるいはゲル層の生成は避けられず, これらの生成は, いわゆる目づまりをおこして, 溶媒の透過を妨げ, ろ過効率を低下させる⁽¹⁾⁽²⁾。このため, この効率を高めまたは維持するために, いろいろな方法が考えられている⁽¹⁾⁽²⁾。その一つに処理液に乱れを与えて膜面上のたまり物を除去し, 濃度分極を防止する方法がある。この乱れを与えるものとして, 工業的にはタービュレンスプロモータ(乱流促進体)が多く用いられている。著者らは, ろ過装置の設計の際に必要な基礎資料を得ることを目的として, タービュレンスプロモータのまわりの流れについて報告してきた^{(3)~(5)}。また, タービュレンスプロモータを, ろ過効率向上を目的として使用した例は, いくつか報告されているが^{(6)~(8)}, 限外ろ過膜や逆浸透膜を用いて溶質がタンパク質などの高分

* 原稿受付 平成3年7月25日。

^{*1} 正員, 武蔵工業大学工学部 (〒158 東京都世田谷区玉堤1-28-1)。

子溶液のろ過に関する報告がほとんどであり、精密ろ過膜に関する報告は少ない⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

他方、加工液のろ過に関する報告としては、超精密加工液のろ過技術に関する報告として、三橋ら⁽¹¹⁾による特殊フィルタを使用したろ過装置の開発、鈴木ら⁽¹²⁾⁽¹³⁾によるセラミックス研削油剤へのろ過補助剤の添加にともなう、粒子の粗大化およびフロック化に関する報告が見られる程度である。

そこで、本研究は、微細な切りくずを含む加工液のろ過効率向上のための基礎研究として、半導体製造における最終洗浄用水のろ過、スライシングマシンの加工液のろ過などに使用されている精密ろ過膜を用いて、加工液のろ過に関する検討を行う。

すなわち、精密ろ過膜を用いて加工液のろ過を行い、操作条件や膜孔径が膜透過流束に及ぼす影響について検討する。また、限外ろ過膜のろ過効率を高める方法と同様に、処理液に乱れを与える方法が精密ろ過膜のろ過効率に及ぼす影響についても検討する。

2. 記 号

- A: 膜面積
 C: 加工液の濃度
 C_0 : 原液の濃度
 C_p : 透過液の濃度
 J: 膜透過流束 $= V/AT$
 J_m : 平均膜透過流束 $= V_T/AT$
 J_w : 純水の膜透過流束
 J_w' : 膜面へ付着した層を膜面から除去した後の純水の膜透過流束
 N: かくはん子の回転数
 P: 操作圧力
 R_g : 膜面へ付着した層の抵抗
 R_m : 膜自体の抵抗
 R_{obs} : 見掛けの阻止率
 R_p : 膜細孔内への目づまり抵抗
 R_T : 膜の全透過抵抗
 T: ろ過時間
 V: 透過液量
 V_T : 通算透過液量
 $\Delta\pi$: 浸透圧
 σ : 反発係数⁽¹⁾⁽⁹⁾

3. 理 論

膜の分離特性は、一般に溶液の膜透過流束と溶質の阻止率とによって表現される。ここで膜透過流束は実験により測定することができ、阻止率については測定

可能な溶液濃度が原液および透過液の濃度であることから、通常、式(1)で表される見掛けの阻止率 R_{obs} が用いられる。

$$R_{obs} = 1 - C_p/C_0 \quad \dots\dots\dots (1)$$

一方、膜透過抵抗を用いると、膜透過流束は次式で表される。

$$J = (P - \sigma \cdot \Delta\pi) / R_T \quad \dots\dots\dots (2)$$

浸透圧 $\Delta\pi$ (ただし、 σ : 反発係数⁽¹⁾⁽⁹⁾) が操作圧力 P に比べて十分小さい場合には、式(2)は次のように書ける。

$$J = P / R_T \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、全透過抵抗 R_T は、膜自体の抵抗 R_m 、膜面へ付着した層の抵抗 R_g および膜細孔内への目づまり抵抗 R_p の和として与えられる。

$$R_T = R_m + R_g + R_p \quad \dots\dots\dots (4)$$

したがって、式(3)は次式のように書ける。

$$J = P / (R_m + R_g + R_p) \quad \dots\dots\dots (5)$$

実験においては、 R_m は純水の膜透過流束 J_w から次式により求めることができる。

$$R_m = P / J_w \quad \dots\dots\dots (6)$$

また、膜面へ付着した層を膜面から除去した後の純水の膜透過流束 J_w' を測定することで、次式を用いて膜面へ付着した層の抵抗 R_g を求めることができる。

$$R_g = R_T - P / J_w' \quad \dots\dots\dots (7)$$

したがって、式(3)、(4)、(6)、(7)から、膜細孔内への目づまり抵抗 R_p を求めることができ、膜面へ付着した層の透過抵抗と膜細孔内への目づまりによる透過抵抗との関係を知ることが可能となる。

4. 実験装置および方法

4.1 実験装置 図1に実験装置の概略を示す。使用した膜は、ニトロセルロース製の精密ろ過膜 (東洋濾紙株式会社製)⁽¹⁴⁾ であり、外径 75 mm、膜面積 $A = 40.6 \text{ cm}^2$ の平膜である。実験には、孔径 0.1, 0.2, 0.45 μm の3種類の膜を使用した。この膜をアクリル製の円筒の底部に装着してモジュールとする。また、図2に示すように、膜面上にはマグネチックスターラのかくはん子が軸受に取付けられており、これを回転させることにより、加工液をかくはんし、膜面上に乱れを与えることができる。

4.2 実験方法 加工液には WA 砥粒 (Al_2O_3 の微粉、粒度番号 # 800、平均粒径 14 μm) を水に加えて用い、濃度 $C = 1, 2, 4 \text{ g/L}$ 、液温は 25°C とした。

実験は希釈ろ過とを別々に繰返す回分操作⁽²⁾で行った。膜をモジュールに取付けた後、初めに加工液を 600 mL モジュールに加えて、500 mL ろ過し、ろ

過時間 T を測定する。次回以降は加工液を 500 mL モジュールに加えて希釈し、500 mL ろ過し、ろ過時間 T を測定する操作を繰返す方式で行い、膜透過流束 J を算出した。操作圧力 $P=58.8$ kPa とし、コンプレッサで加圧し、圧力は精密ブルドン管式圧力計で測定した。加工液のかくはんには、モジュール全体をマグネチックスターラの上に載せ、かくはん子を回転させることにより行った。かくはん子の回転数は $N=0, 250, 350, 450$ rpm である。また、透過液の濃度の測定は分光光度計 (島津製作所 UV-190) を用いて行った。

5. 実験結果および考察

5.1 純水の膜透過流束 図3は圧力 P と実験に使用した膜の純水の膜透過流束 J_w との関係を示す。実験を行った圧力の範囲では、圧力が大きくなると、純水の膜透過流束は大きくなり、その関係は、ほぼ直線で表される。操作圧力 $P=58.8$ kPa において、純水の膜透過流束 J_w は、膜の孔径が $0.1 \mu\text{m}$ の場合、 $1.26 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ 、膜の孔径が $0.2 \mu\text{m}$ の場合、 $6.27 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ 、膜の孔径が $0.45 \mu\text{m}$ の場合、 $9.16 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}$ である。

5.2 平均膜透過流束の経時変化 図4～6には、

孔径が $0.1, 0.2, 0.45 \mu\text{m}$ の膜を用いて濃度 $C=2 \text{ g/L}$ の加工液をろ過した場合の、平均膜透過流束の経時変化を示す。横軸はろ過時間 T 、縦軸は平均膜透過流束 J_m である。パラメータはかくはん子の回転数 N である。

図3 圧力と純水の膜透過流束の関係

図1 実験装置概略

図2 かくはん子の取付状態

図4 平均膜透過流束の経時変化 (膜の孔径 $0.1 \mu\text{m}$)

図5 平均膜透過流束の経時変化 (膜の孔径 $0.2 \mu\text{m}$)

これより、回転数に関係なく、ろ過時間 T が経過するほど平均膜透過流束 J_m は減少していき、一定の値に近づくようになる。ろ過時間 T の経過にともなう平均膜透過流束 J_m の変化は、ろ過時間 T が初期におけるほど大きい。また、かくはん子を回転させない場合よりも回転させた場合のほうが、平均膜透過流束 J_m は大きく、回転数 N が増加するほど、平均膜透過流束 J_m は増加していく。いずれの条件においてもろ過時間 $T=5$ h において、平均膜透過流束 J_m はほぼ一定の値になっている。また、他の条件においても同様な結果が得られたので、以後はろ過時間 $T=5$ h における膜透過流束を定常流束として使用した。また、透過液の濃度を測定するために、分光光度計（島津製作所 UV-190）を用いて、透過液の吸光度を測定した。本実験の範囲では、透過液の吸光度は純水の吸光度とほぼ一致しており、これより見掛けの阻止率はほぼ 100% であった。

5.3 かくはん子の回転数と平均膜透過流束の関係

図 7 はかくはん子の回転数 N と平均膜透過流束 J_m の

図 6 平均膜透過流束の経時変化（膜の孔径 0.45 μm ）

図 7 かくはん子の回転数と平均膜透過流束の関係

関係を示す。ここで縦軸はろ過時間 $T=5$ h における平均膜透過流束 J_m である。図 7 より、膜の孔径、濃度に関係なく、回転数 N が増加すると、平均膜透過流束 J_m は増加していくことがわかる。これは、回転数が増加するほど、膜面上に、大きいせん断力が発生し、膜面に付着する層を形成しにくくするために⁽¹⁾、膜透過流束が増加するものと考えられる。また膜の孔径が一定の場合、回転数に関係なく、濃度 C が低くなるほど平均膜透過流束 J_m は増加していく。

5.4 かくはん子の回転数とろ過時間の関係

図 8 はかくはん子の回転数 N とろ過時間 T の関係を示したもので、膜の孔径が 0.2, 0.45 μm の場合の結果である。ろ過時間 T は、透過液量 $V=10$ L が得られる時間とした。これより、膜の孔径が一定の場合、回転数 N が高くなっていくとろ過時間 T は短くなっていく

図 8 かくはん子の回転数とろ過時間の関係（膜の孔径 0.2, 0.45 μm ）

図 9 濃度と膜透過流束の関係（膜の孔径 0.45 μm ）

が、その短くなる割合は濃度 C が高いものほど大きい。膜の孔径が $0.2\ \mu\text{m}$ 、濃度 $C=4\ \text{g/L}$ の場合、回転数 $N=0\ \text{rpm}$ の場合のろ過時間と比較すると、回転数 $N=250\ \text{rpm}$ の場合は約 42 min (12%)、回転数 $N=350\ \text{rpm}$ の場合は約 59 min (17%)、回転数 $N=450\ \text{rpm}$ の場合は約 81 min (23%)、ろ過時間をそれぞれ短縮することができた。

5.5 濃度と膜透過流束の関係 図 9 は濃度 C と膜透過流束 J との関係を示す。これより濃度 C が高くなると膜透過流束 J はほぼ直線的に減少していく。このように限外ろ過膜において従来より報告されているゲル分極式⁽²⁾⁽⁹⁾で表されるような関係が、濃度と膜透過流束との間に、成立していることが確認できた。図 9 は膜の孔径が $0.45\ \mu\text{m}$ の場合の結果であるが、他の孔径の膜についてもほぼ同様な結果となった。

5.6 膜自体の抵抗、膜面へ付着した層の抵抗および膜細孔内への目づまり抵抗 図 10~12 には、孔径が $0.1, 0.2, 0.45\ \mu\text{m}$ の膜を用いて濃度 $C=2\ \text{g/L}$ の加工液をろ過した場合の、かくはん子の回転数 N と、全透過抵抗 R_T に対する膜自体の抵抗 R_m 、膜面へ付着した層の抵抗 R_p および膜細孔内への目づまり抵抗 R_g それぞれの比率を示す。各抵抗の成分は、ろ過時間 $T=5\ \text{h}$ において膜面をスポンジを用いて洗浄し、膜面へ付着した層を除去した後の純水の膜透過流束 J_w' を測定することにより算出した。

これより、膜の孔径に関係なく、回転数 N が増加していくと R_m/R_T は漸増する。これは R_m は回転数 N に関係なく一定の値であるが、全透過抵抗 R_T は回転数 N が増加していくと減少していくためである。

R_g/R_T は、回転数 N が増加していくと、増加していくが、その大きくなる割合は、孔径が大きいものほど大きい。 R_p/R_T は、回転数 N が増加していくと、減少していく。これは、回転数 N が増加していくほど目づまりしにくいことを示す結果である。すなわち、 R_p が小さく目づまりが少ない場合、膜面へ付着した層を除去すれば膜の再利用に有効であると考えられる。

また、回転数 N が一定の場合、膜の孔径が大きい条件ほど R_m/R_T および R_p/R_T は減少し、 R_g/R_T は増加する。このように、回転数および膜の孔径の違いにより、全透過抵抗に対する各抵抗の割合すなわち目づまりの状態が異なり、その結果として膜透過流束に差が

図 11 かくはん子の回転数と R_m/R_T 、 R_g/R_T および R_p/R_T の関係 (膜の孔径 $0.2\ \mu\text{m}$)

図 10 かくはん子の回転数と R_m/R_T 、 R_g/R_T および R_p/R_T の関係 (膜の孔径 $0.1\ \mu\text{m}$)

図 12 かくはん子の回転数と R_m/R_T 、 R_g/R_T および R_p/R_T の関係 (膜の孔径 $0.45\ \mu\text{m}$)

図 13 膜の孔径と R_p/R_t の関係

生じてくるものと考えられる。

図 13 は膜の孔径と、全透過抵抗 R_t に対する膜細孔内への目づまり抵抗 R_p の比率との関係を示す。図 13 より明らかなように、膜の孔径が増加していくと、濃度 C およびかくはん子の回転数 N に関係なく、 R_p/R_t は減少していき、目づまりしにくいことがわかる。回転数 $N=0$ rpm の場合、濃度による相違はほとんどなく、 R_p/R_t はほぼ同じ値である。回転数 $N=450$ rpm と増加すると、濃度による相違が表れ、膜の孔径が大きい場合 R_p/R_t はほぼ同じ値であるが、膜の孔径が減少していくと、濃度が高いものほど R_p/R_t は増加していく。

6. 結 言

微細な切りくずを含む加工液のろ過効率向上のための基礎研究を目的として、異なる孔径を持つ 3 種類のニトロセルロース製の精密ろ過膜を用いて、加工液のろ過を行った。高分子溶液の限外ろ過の効率を高める方法と同様に、処理液に乱れを与える場合のろ過効率に及ぼす影響を明らかにし、加工液のろ過装置の設計に必要な基礎資料として次の結論を得た。

(1) 平均膜透過流束の経時変化を明らかにした。本実験の範囲では、平均膜透過流速はほぼ 5 h で定常値に達する。

(2) 平均膜透過流束は、かくはん子の回転数が増加するほど、また加工液の濃度が低い場合ほど増加し、高分子溶液の限外ろ過の場合と同様な挙動を示した。

(3) 膜の全透過抵抗 R_t を膜自体の抵抗 R_m 、膜面へ付着した層の抵抗 R_p および膜細孔内への目づまり抵抗 R_c とに分けて測定した。膜の孔径に関係なく、かくはん子の回転数が増加すると膜面へ付着した層の抵抗の比率は増加していくが、目づまり抵抗の比率は減少していき、回転数が増加するほど、目づまりしにくくなる。

(4) 膜の孔径が増加していくと、濃度およびかくはん子の回転数に関係なく、目づまり抵抗の比率は減少していく。回転数が $N=450$ rpm と高くなると、濃度による相違が表れ、膜の孔径が大きい場合目づまり抵抗の比率はほぼ同じ値であるが、膜の孔径が減少していくと、濃度が高いものほど目づまり抵抗の比率は増加していく。

本研究の結果、処理液に乱れを与える方法は、精密ろ過膜を用いて加工液をろ過する場合のろ過効率の向上に有効である。またかくはん子の回転数が増加するほど目づまりしにくくなり、この場合膜面へ付着した層を除去すれば膜の再利用に有効であると考えられる。

終わりに、本研究に対し、終始ご指導、ご協力していただいた、武蔵工業大学工学部 綾日出教教授、安味貞正助教授、藤田実講師、東急建設(株)土木技術部 持田悦夫氏、および当時の卒研究生、現在セイコーエプソン(株) 小山守氏に深く謝意を表す。

文 献

- (1) 日本膜学会編, 膜技術の基礎, (1983), 41, 喜多見書房。
- (2) 荻原・橋本, 膜による分離法, (1988), 13, 講談社。
- (3) 川嶋・笠原・佐藤, 機論, 54-500, B(1988), 812。
- (4) 川嶋・佐藤・笠原, 機論, 54-507, B(1988), 3022。
- (5) 川嶋・佐藤・笠原, 機論, 56-523, B(1990), 564。
- (6) Thomas, D. G. and Watson, J. S., *I&EC Process Des. Develop.*, 7-3(1968), 397。
- (7) Thomas, D. G., Griffith, W. L. and Keller, R. M., *Desalination*, 9(1971), 33。
- (8) Pitera, E. W. and Middleman, S., *I&EC Process Des. Develop.*, 12-1(1973), 52。
- (9) 松本・中尾・木村, 化学工学論文集, 13-1(1987), 100。
- (10) 松本・戸塚・坂田・東登・高橋, 化学工学論文集, 14-4(1988), 462。
- (11) 三橋・江田・貴志・小宅・富田, 精密工学会誌, 53(1987), 1128。
- (12) 鈴木・赤司, 砥粒加工学会誌, 32-2(1989), 14。
- (13) 脇本・赤司・鈴木, 1990 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (1990-3), 995。
- (14) ADVANTEC 総合カタログ, 45(1986), 79。