セラミック膜による分離技術

脇田昌宏¹⁾*・鈴木憲次²⁾

1) 日本ガイシ(株) 産業プロセス事業部 営業部 新技術G

2) 日本ガイシ(株) 商品開発センター NCMプロジェクト

〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2-56

Ceramic Membrane Filter

Masahiro Wakita¹⁾* and Kenji Suzuki²⁾

1) New Products Development, Marketing and Sales Department, Industrial Process Division, NGK Insulators, Ltd.

2) NCM Project, New Products Development Center, NGK Insulators, Ltd.

2-56 Suda-cho, Mizuho, Nagoya 467-8530, Japan

Ceramic membrane filters, which are superior in resistance to heat, corrosion and dissolution, are widely used in filtering. The ceramic membrane maintains its performance for a long time, resulting in a long operation life. Zeolite has a meshlike crystalline structure with micropores of less than 1 nm. NGK is now developing zeolite membranes by forming films on porous ceramic membranes. We have successfully separated ethanol from ethanol aqueous solution using a silicalite membrane, and separated carbon dioxide from a mixture of carbon dioxide and methane using a DDR-type zeolite membrane.

Key words : ceramic membrane / zeolite membrane / molecular sieving / ethanol concentration / CO₂ separation

1. はじめに¹⁾

セラミック膜の歴史は1950年代にフランスおよびアメリカでウラン濃縮を目的に開発されたのが始まりである。その後、主としてヨーロッパの乳業を中心に実用化が進められてきた。20年程前の1990年頃より、日本においても精密ろ過(MF)・限外ろ過(UF)用のセラミック膜が開発され、食品・バイオ分野を中心に化学・機械分野などで適用が拡大してきた。また最近では、より分離細孔径の小さなナノフィルトレーション膜(NF)や分子ふるいが可能なゼオライト膜なども開発されてきており研究規模・産業用規模への適用が検討されている。

2. セラミック膜の特長¹⁾

セラミック材料は、一般的に耐熱性、耐食性、耐久性に優れており、高分子膜と比較して広範囲な条件での使用が可能である。一般的には以下のような特長を有しており、高分子膜と差異化されている。

- ① 各種の溶剤・薬品に優れた耐食性を有するため、非水系を含む多岐の用途および多様な化学洗浄が可能である。
- ② 耐熱性に優れ、熱変性が無いため高温での使用が可能である。
- ③ 剛性が強く、機械的強度が高いため、圧力による膜の変形や細孔径の変化がない。また、耐摩耗性に優れる。
- ④ 細孔径分布が高分子膜と比較しシャープであるため、分離精度が高い。
- ⑤ 微生物による変性を受けない。
- ⑥ 溶出物が無く、製品への着臭がない。

* Corresponding author

Tel : 052-872-7766

Fax : 052-872-7985

E-mail : mwakita@ngk.co.jp

Fig. 1 Appearance and cross-sectional view of ceramic membrane.

Table 1 Specifications of NGK's ceramic membranes

		MF	UF
細孔径		0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 μm	分画分子量 1万, 2万, 5万, 15万
材質	支持体	Al_2O_3	Al_2O_3
	膜	Al_2O_3	TiO_2
形状・寸法	管状膜	$\phi 10 \times \phi 7$, $\phi 30 \times \phi 22$	モノリス膜 $\phi 30 \times 1000\text{L}$ $\phi 4-19$ セル $\phi 3-37$ セル $\phi 2.5-61$ セル
	モノリス膜	$\phi 30 \times 1000\text{L}$ $\phi 4-19$ セル $\phi 3-37$ セル $\phi 2.5-61$ セル	
耐熱温度		$\leq 800^\circ\text{C}$	$\leq 300^\circ\text{C}$
内圧強度		$\phi 10$ 管状型 $\geq 6\text{MPa}$	モノリス型 $\geq 10\text{MPa}$
気孔率	35%	耐薬品性 pH 0~14	耐溶剤性 使用可能

日本ガイシ(株)製のセラミック膜 (MF・UF) の外観と断面構造をFig. 1に、諸特性をTable 1に示す。

3. MF・UF膜の適用用途

セラミック膜の用途は、現在、MF膜またはUF膜を利用する場合がほとんどである。これまで、食品、医薬 (バイオ) 分野を中心に用途展開が進んできたが、最近では、化学、機械、電子分野で耐食性、耐摩耗性の特長を活かし清澄化、濃縮、ろ過洗浄などに実用化が進められている。

Table 2にセラミック膜の代表的用途例を示す。

4. 使用方法と用途例

4.1 ろ過方法

一般的なろ過方法は、デッドエンドろ過とクロスフローろ過の2種類である (Fig. 2)。デッドエンドろ過は、ろ過対象液をセラミック膜で全量直接ろ過する方法であり、低濃度スラリー液やバッチプロセスに使用されている。一方、クロスフローろ過は、ろ過対象液をセラミック膜表面に平行に流しながらろ過を行い、堆積ケーキ層を平行流による剪断力により最小に保ち長期間安定したろ過を行う方法である。この方法は、低～高濃度スラリーまで幅広い対応が可能である。セラミック膜は、高強度を有するため、高いろ過圧力や循環流速でのクロスフローろ過が可能である。

Table 2 Examples of applications of ceramic membranes

	分野	用途	対象製品・プロセス
MF	食品	・除菌	ワイン、酒、醤油、ミネラルウォーター他
		・清澄化 (菌体分離)	食酢、各種調味料
		・清澄化	醤油オリ回収、果汁、活性炭除去
	医薬	・メンブレンバイオフィリアクター	高濃度培養
		・清澄化 (菌体分離)	酵素、抗生物質、ビタミン
	化学	・除菌	各種医薬品
		・清澄化	各種薬品
UF	機械・電子他	・濃縮	顔料、ポリマー、無機原料
	食品	・清澄化	各種研磨排水、エマルジョン除去
		・清澄化、精製	調味料のタンパク除去、生酒の酵素除去
		・濃縮	酵素、多糖類
		・濃縮	コロイダルシリカ、無機原料
UF	機械・電子他	・清澄化	各種研磨排水、エマルジョン除去

Fig. 2 Filtration process.

Fig. 3 Effect of pore size of membrane on flux.

4.2 用途例

医薬分野における醗酵液の菌体分離工程にセラミック膜を適用した例を以下に示す。Fig. 3にセラミック膜の細孔径がろ過速度に及ぼす影響を示す。使用するセラミック膜は、捕捉するSS物 (懸濁粒子) の粒径により適切な細孔径を選定しなければならない。ここで、図中のLVは循環流速を表す。Fig. 3に示すように、細孔径が捕捉に対し大きい場合は、ろ過速度 (Flux) も安定せず低い値となってしまう。これ

Fig. 4 Effect of linear velocity on flux.

Fig. 5 Effect of filtration pressure on filtration rate.

は捕捉物が膜内部に閉塞するろ過形態となっていることを示している。Fig. 4に循環流速とFluxとの関係を示す。循環流速が高い場合は、膜表面に堆積したケーキ層を剪断力により剥離していることを示している。Fig. 5にろ過圧力とFluxとの関係を示す。ろ過圧力が0.6 MPaを超えると、ケーキ層の圧密化によりFluxが低下していることが判る。このようにセラミック膜を使用する場合は、ろ過対象液の性状により最適な操作条件を探索することが肝要である。実装置の設計においては、ろ過試験により探索した操作条件とシステムの経済性を考慮し、最適化することが必要である。

5. ゼオライト分離膜²⁾

ゼオライトは、特異的な吸着分離能、固体酸性などを有し、触媒や吸着剤として工業的に広く利用されている。ゼオライトの結晶内には、1 nm未満のミ

Fig. 6 Drawings of pores of MFI zeolite.

Fig. 7 Schematic diagram of PV apparatus.

クロ孔が規則的に配列しており、膜化することで分子ふるい膜としての利用が期待できる。また結晶を構成する元素であるSiとAlとの比を変化させることで、親疎水性を制御できるといった特徴を持つ。Fig. 1のような管状あるいはモノリス状の多孔質のセラミック膜を支持体として利用し、その表面上にゼオライトを緻密に形成することで、ゼオライト膜が得られる。Si/Al比が低いゼオライトは親水的で、高い水吸着性を示すため、それを膜化することで、各種混合溶液からの脱水膜としての利用が可能であり、すでに一部実用化が進んでいる。日本ガイシ(株)では、高Si/Al組成のゼオライトが有する疎水性を利用して、低濃度エタノール水溶液からエタノールを分離する膜や共存する水蒸気の吸着の影響を受けにくいガス分離膜の研究開発を行っている。

5.1 MFI型ゼオライト膜（シリカライト膜）

疎水的なゼオライトとして、通称シリカライトと呼ばれるSiO₂組成のMFI型のゼオライトがある。その結晶内にはFig. 6に示すような0.5～0.6 nmのマイクロ孔が存在する³⁾。シリカライト膜によるエタノールの分離は、Fig. 7に示すように膜の透過側（支持体側）を真空ポンプにて減圧し、透過してきたエタノール蒸気を回収する浸透気化分離（PV）法で行う。Table 3に、PV法によるシリカライト膜のエタノール分離試験の結果の一例を示す。シリカライト膜によ

Table 3 Performance of silicalite membranes

支持体形状	エタノール濃度(vol%)		全膜透過量 (kg/m ² h)	透過側真空度 (torr)
	膜供給側	膜透過側		
チューブ (単管) (外径φ12-内径φ8)	10	90	3.6	<0.1
	10	88	2.7	10
	10	88	1.8	50
	15	93	3.4	<0.1
	15	92	3.0	10
モノリス (外径φ30-内径φ3, 37セル)	15	92	2.1	50
	3	59	1.5	10
	3	53	1.1	50
	7	82	1.7	10
	7	77	1.3	50
	10	85	2.2	50
	15	90	2.0	10
	15	89	2.0	50

Fig. 8 Drawings of pores of DDR zeolite.

り低濃度エタノールから高濃度エタノールが得られることがわかる。

5.2 DDR型ゼオライト膜

DDR型ゼオライトはシリカライト同様、SiO₂のみから成っており、最も疎水性の高いゼオライトの1種と言える。この結晶内にはFig. 8に示すようなかご型のマイクロ孔が存在し、その孔径は0.36×0.44 nmとなる³⁾。Fig. 9に単一組成ガスに対するDDR膜の透過性能を示す。DDR膜の孔径よりも大きな分子径を持つ分子はほとんど透過せず、高い分子ふるい性能を有することがわかる。特にCO₂が高い透過性能を示すのが特徴的である。Table 4に混合ガス透過試験結果を示す。いくつかの混合ガスにおいて実際に分離性能を発現しており、特にCO₂/CH₄混合ガスでは、高いCO₂選択透過性を示している。CO₂を多く含むバイオガスや天然ガス中のCH₄濃縮への適用が期待できる。

6. おわりに

セラミック膜は、有機高分子膜と比較して、耐熱性、耐圧性、耐久性に優れており、有機膜が使えない苛酷な条件でも使用できる可能性がある。近年、エネルギー負荷の高い蒸留や溶剤吸収法の代替とし

Fig. 9 Permeance of each gas through DDR zeolite membrane.

Table 4 Results of mixture gas permeation test

初期組成	透過速度 (nmol/m ² ·s·Pa)	分離係数 α	透過組成 (%)
H ₂ : CH ₄ = 50 : 50	7.93	126.0	H ₂ = 99.2
CO ₂ : CH ₄ = 50 : 50	90.07	373.0	CO ₂ = 99.7
O ₂ : N ₂ = 20 : 80	3.99	1.8	O ₂ = 31.0
C ₂ H ₄ : C ₂ H ₆ = 50 : 50	0.06	5.8	C ₂ H ₄ = 85.3

て、膜分離法が高く注目されている。特に、ゼオライト膜などの分子レベルでの分離機能を持つ新しい分離膜へのニーズは高く、今後、スケールアップ等実用化に向けて開発を加速したい。

文 献

- 1) 化学工学の進歩 第39集 粒子・流体系フロンティア 分離技術, 化学工学編
- 2) 喜多英敏, 膜 (MEMBRANE), **20** (3), 169 (1993)
- 3) <http://www.iza-structure.org/>

(Received 10 October 2008 ;

Accepted 10 November 2008)