●製品&技術

ケラセップ-アルミナ／チタニア系モノリス型 セラミック膜モジュール

日 笠 勝

三井石油化学工業株式会社 加工品企画管理室 UFグループ

KERASEP- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Based Monolithic Ceramic Membrane Modules

Masaru Hikasa

KERASEP, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ based monolithic ceramic membrane modules for MF and UF uses, has been developed by TECH-SEP. It has special features in membrane and support materials, and membrane structure. Market development of KERASEP in Japan has been commenced in water purification application by joining the MAC 21 Project.

Key words : alumina/titania, monolithic membrane

1. はじめに

有機膜に無い優れた特性を持つ膜素材としてフランス製のアルミナ系セラミック膜が日本に導入されてから10年近くが経過した。その間、輸入品だけでなく国産のセラミック膜も開発され、セラミック膜は有機膜と競合しながら応用分野の拡大を図ってきた。セラミック膜しか適用できないビッグ・マーケットは未だに見出されていないようであるが、セラミック膜の本格的な実用化への道はこれから開かれるものと予想されていて、今後の期待は大きい。

フランスのテクセップ社は、有機膜平膜型限外濾過モジュール（プレイアード）と炭素系管型セラミック膜モジュール（カーボセップ）をこれまで日本で販売してきたが、最近アルミナ／チタニア系モノリス型セラミック膜モジュール（ケラセップ）の日本における市場開拓を開始したので、その概要を紹介したい。

2. 膜

膜は多孔質の支持体に、7つまたは19の穴をあけたモノリス型構造をとっている。穴の表面に薄膜濾過層を形成し、処理液は穴の内部を高流速で流されて（クロスフロー濾過）、濾液はモノリスの外部に滲み出る。分画、分子量30万の限外濾過膜の断面の電子顕微鏡写真を図

1に示す。支持体はアルミナ（ Al_2O_3 ）とチタニア（ TiO_2 ）の混合物で、支持体の表面にチタニアとジルコニアの2層がコーティングされている。

ケラセップ膜を他のセラミック膜と比較した時、最大の特徴はこの支持体にある。チタニアを混ぜたことにより、通常の高純度アルミナ支持体のものに比べ、

- 1) 空隙率が高い（40～45％）。
 - 2) 孔径が小さい（平均10 μ ）。
 - 3) チタニアが濾過面となり、チタニアのゼータ電位効果が期待される。
 - 4) 表面コーティング層の数が1層少ない。
 - 5) 以上の総合的效果としてフラックスが高い。
- という特徴を有している。

膜の銘柄を表1に示す。精密濾過膜3種類と限外濾過膜2種類の合計5銘柄がある。孔径0.2 μ と0.45 μ の精密濾過膜の膜材質はチタニアであり、孔径0.1 μ の精密濾過膜と分画分子量1.5万、30万の限外濾過膜の膜材質はジルコニアである。支持体だけでなく膜材質もアルミナであるセラミック膜が殆どであるなかで、膜材質の点でもケラセップは特徴を持っている。

3. モジュール

モジュールの型式を表2に示す。モノリスにはA型（直径20mm×長さ856mm）とB型（直径25mm×

図1. 膜断面の電子顕微鏡写真。膜は分画分子量30万の限外濾過膜

長さ1178 mm)の2種類あり、これらのモノリス膜を1~99本ステンレス金属容器に納めてモジュールを構成する。研究室用から大型工業用まで、膜面積0.085~24.30 m²の様々な型式が揃っている。B型のモノリスの開発によって、モノリス1本当たりの膜面積が増加し、膜製造コストの低減を図っている。

膜モジュールの使用条件は次の通りである。

- 1) 破裂圧 50kg/cm²
- 2) 運転圧 12kg/cm² 以下
- 3) 使用pH 0~14
- 4) 運転温度 350℃ 以下
- 5) 滅菌 121℃ 蒸気滅菌可。酸化剤による滅菌も可
- 6) 耐薬品性 溶剤による影響を受けない。薬品による影響を受けない。弗化水素(HF)には侵される

4. 応用分野

フランスでのこれまでの納入実績を分野別に見ると、食品分野(乳加工、果汁・ワイン・飲料の清澄化)が全体の約60%を占めている。これまで珪藻土濾過が清澄化に主に使用されてきたが、珪藻土濾過が膜分離に置き変わるのは時代の趨勢である。テクセップ社が市場開拓に注力している新しい応用分野は、ミネラルウォーター

表1. 膜の銘柄

種類	孔径又は分画分子量	膜材質
精密濾過膜	孔径	0.45 μ
		0.2 μ
		0.1 μ
限外濾過膜	分画分子量	30万
		1.5万
		ZrO ₂

表2 モジュールの型式

型式	穴数	孔径(mm)	モノリス数(本)	膜面積(m ²)
A型モノリス				
K01A-X	7	4.5	1	0.085
K01A-W	19	2.5	1	0.125
K09A-X	7	4.5	9	0.765
K09A-W	19	2.5	9	1.15
K99A-X	7	4.5	99	8.41
K99A-W	19	2.5	99	12.70
B型モノリス				
K01B-X	7	6.0	1	0.155
K01B-W	19	3.5	1	0.245
K07B-X	7	6.0	7	1.08
K07B-W	19	3.5	7	1.72
K19B-X	7	6.0	19	2.95
K19B-W	19	3.5	19	4.67
K37B-X	7	6.0	37	5.73
K37B-W	19	3.5	37	9.10
K99B-X	7	6.0	99	15.30
K99B-W	19	3.5	99	24.30

の濾過と上水濾過(浄水処理)である。

ミネラルウォーターの濾過は、精密濾過膜を用いて濁度、バクテリア、大腸菌、および鉄分を除去し、ミネラル成分には影響を与えないことが大切である。フランスのミネラルウォーター・メーカーが水質の悪い水源の濾過に採用している。

フランスの浄水場で、干ばつ期の水不足を補うために図2に示すようなケラセップ浄水プラントが利用されている。河川表流水に凝集剤(硫酸アルミニウム)を注入後、孔径0.2 μ の精密濾過膜でクロスフロー濾過している。4モジュールを使用し12~20 m³/hrの濾液流量を得ている。図3に濾液流量の経時変化を示す。原水を直接膜濾過したのでは濾液流量は急激に減少するが、凝集剤を添加することによって高いフラックスを維持できることが判る。

図2. ケラセップを使用した上水濾過システム

図3. 濾液流量の経時変化

日本でも、1993年9月から1994年3月までの半年間、厚生省が主催する膜利用型水道浄水システム開発研究(MAC 21計画)の第3期実証試験に参加し、ケラセップの上水分野への適性を確認した。ここでは、原水の江戸川表流水の水質があまり良くないことから、分画分子量30万の限外濾過膜をテストに用いた。図3の結果とは逆に、凝集剤(ポリ塩化アルミニウム)を注入しない方が濾過性能が良い傾向が見られた。上水分野以外では、食品、飲料などの分野で検討を始めたところであるが、これまで扱ってきた有機膜平膜型限外濾過モ

ジュール(プレイアード)とはかなり違った応用展開ができるものと期待している。

5. おわりに

これまで述べてきたように、ケラセップは従来のセラミック膜モジュールにないユニークな特性を持っているように思われる。その特性を生かした市場開拓をユーザーやエンジニアリング会社のご協力・ご指導の下に今後進めて行きたいものと考えている。

(受付 1994年4月20日)