

Development of Testing Method of Performance of Membrane Filters for Dilute Liquidborne Particles

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-11-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 江見, 準, Emi, Hitoshi メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00048949

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



KAKEN
1997
12

金沢大学

液中低濃度微粒子に対するメンブレン フィルター性能試験法の開発

(課題番号 08455366)

平成8年度～平成9年度科学研究費補助金（基盤研究(B)(2)）
研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 江見 準

(金沢大学工学部教授)



KAKEN
1998
12

液中低濃度微粒子に対するメンブレン フィルター性能試験法の開発

(課題番号 08455366)

平成8年度～平成9年度科学研究費補助金 (基盤研究(B)(2))
研究成果報告書

平成10年3月

研究代表者 江見 準

(金沢大学工学部教授)



8000-60035-8

金沢大学附属図書館

は し が き

電子産業や医薬品産業の分野では、純水あるいは様々な化学薬液が使用されており、これら液体中の微粒子の除去が重要な課題となっている。半導体製品の製造を例に挙げると、フォトレジスト、エッチング、CVDなどの工程間では必ずウエハの洗浄が行われており、超純水や酸などの様々な洗浄液が使用されている。洗浄液の汚染は製品の表面汚染に直結するため、洗浄液の再利用のためにも液中の微粒子の除去は重要な問題である。このような液中の微粒子の除去には、一般にテフロン系のメンブレンフィルターが使用されている。しかし、半導体製品の高集積化に伴い、洗浄液にもさらに高い清浄度が要求されるようになり、除去対象となる粒子のサイズも $0.1\mu\text{m}$ 以下へと非常に小さくなっている。このため、メンブレンフィルターのミクロン以下の微粒子に対する除去性能に疑問が投げかけられている。その主な原因として、メンブレンフィルターによる各種液中微粒子の除去機構が十分理解されていないこと、低濃度での液中微粒子の測定法が確立されていないことが挙げられる。各種薬液のろ過に対して適切なフィルターを選定するためにも、正確なフィルター性能の評価法およびその表示法の検討は不可欠である。

液中の微粒子は、ろ材表面と接触しても粒子と捕集体との間に付着力が働かなければ、液中へ再浮遊し捕集されない。この付着力は、液体の種類、粒子・ろ材の表面特性などによって大きく変化するため、メンブレンフィルターでは、一般に付着力が全く働かない場合に対して、フィルターの孔の大きさを性能を表示し、この孔径よりも大きな粒子は孔を通過できず除去されるという最小限の性能を表示しているのが現状である。

メンブレンフィルターは種々の素材から構成され、その構造も繊維状のものから多孔板状のものまで多様であり、孔径にも大きな分布があるため、たとえば、孔径 $1\mu\text{m}$ のフィルターで $1\mu\text{m}$ 以上の粒子は除去できても、 $1\mu\text{m}$ 以下の粒子の除去率は全く予測できないのが現状である。そこで本研究では、粒子、フィルターの条件を種々に変化させてろ過効率を測定し、フィルター孔径よりも小さな粒子の除去機構を明らかにするとともに、実際に各種液体に対してそのフィルターを使用した際の性能を正確に表す試験法および試験装置を提案することを目的とする。

研究組織

研究代表者： 江 見 準 (金沢大学工学部教授)
研究分担者： 大 谷 吉 生 (金沢大学工学部助教授)
研究分担者： 並 木 則 和 (金沢大学工学部助手)

研究経費

平成8年度	4,500	千円
平成9年度	800	千円
計	5,300	千円

研究発表

(1). 学会誌等

- 1) 江見 準, 大谷吉生: "ポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルタによる純水中微粒子の分離", 日東技報, Vol.34, No.1, 1996

(2). 口頭発表

- 1) 並木則和, 大谷吉生, 松村進一, 江見 準: "液中メンブレンフィルタによるろ過", 第14回空気清浄とコンタミネーションコントロール研究大会, 日本空気清浄協会, 東京, 1996.4
- 2) H. Haga, Y. Otani, N. Namiki and H. Emi : "Collection mechanism of Nuclepore filters for submicron particles suspended in liquid", 化学工学会第30回秋季大会, 化学工学会, 福岡, 1997.9

目次

第 1 章 既往の研究

- 1.1 フィルタ孔径評価法に関する研究 (1)
- 1.2 二物体間の表面間力に関する研究 (3)

第 2 章 粒子透過率と表面物性の測定

- 2.1 粒子透過率の測定 (6)
 - 2.1.1 実験装置 (6)
 - 2.1.2 実験条件 (10)
 - 2.1.3 実験方法 (10)
- 2.2 フィルタの Zeta 電位の測定 (13)
 - 2.2.1 流動電位法 (13)
 - 2.2.2 実験装置及び方法 (13)
- 2.3 粒子の Zeta 電位の測定 (16)
 - 2.3.1 電気泳動法 (16)
 - 2.3.2 実験装置及び方法 (17)

第 3 章 多孔状メンブレンフィルタの粒子除去機構

- 3.1 粒子捕集効率の数値計算 (21)
 - 3.1.1 単一孔モデル (21)
 - 3.1.2 単一孔モデルの流れの計算 (21)
 - 3.1.3 粒子捕集効率の計算と解析結果 (24)
- 3.2 実験結果及び考察 (33)
 - 3.2.1 さえぎり効果が粒子透過率に及ぼす影響 (33)
 - 3.2.2 濾過速度が粒子透過率に及ぼす影響 (36)
 - 3.2.3 考察 (37)

第4章 PTFE メンブレンフィルタの粒子除去機構	
4.1 PTFE メンブレンフィルタ	(40)
4.2 実験結果及び考察	(40)
4.2.1 粒子の表面特性と粒子透過率の関係	(40)
4.2.2 フィルタ構造と粒子透過率の濾過速度依存性	(45)
4.2.3 繊維状メンブレンフィルタの内部構造と粒子透過率の関係	(55)
結論	(60)
Nomenclature	(62)
Reference	(64)
Appendix I DLVO 理論	(65)
Appendix II ポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルタによる純水中微粒子の分離 (日東技報、Vol.34、No.31、1996)	(71)

第1章 既往の研究

液中微粒子のろ過における、メンブレンフィルタの粒子除去機構は主にふるい効果である。ふるい効果とは、フィルタ孔径より大きい粒子を機械的に除去するという効果である。また、フィルタ孔径より小さい粒子については、粒子がフィルタに接触し、このときフィルタと粒子間に働く付着力が大きければ、メンブレンフィルタにより除去することができる。本章では、フィルタ孔径より大きい粒子の除去に重要な、フィルタ孔径を評価する孔径評価法に関する研究と、フィルタ孔径より小さい粒子の除去に重要な、フィルタと粒子間に作用する表面間力に関する研究について紹介する。

1.1 フィルタ孔径評価法に関する研究

メンブレンフィルタは非常に複雑な微細構造を有するため、性能指標となるフィルタ孔径を評価するための様々な評価法がある。以下に、フィルタ孔径評価法について紹介する。

バブルポイント法は、ASTM(American Society for Testing Method)で採用されているフィルタ孔径評価法¹⁾²⁾で、もっとも広く用いられている方法である。この試験法の原理は、メンブレン内部にある毛細管状の流路内に液体を保持しようとする表面張力と、この液体を押し出すために必要な最低圧力との関係より求められる。その方法は、あらかじめ十分濡らされたフィルタに空気圧をかけていき、フィルタを通過する気泡を観認する事によって行われる。その気泡が連続的に現れはじめる圧力がバブルポイント圧で、これより最大孔径(バブルポイント径)を次式から求めることができる。

$$D = \frac{4K_c \sigma \cos \theta}{P} \quad (1-1)$$

ここで、Dはバブルポイント径、 K_c はフィルタの形状係数、 σ は表面張力、 θ はフィルタと液体との接触角である。また、平均流量相当径測定法(Mean flow pore size measurement)もバブルポイント法と同様に、ASTMに孔径評価法として記載されて

いる^{1) 2)}。これは、乾燥状態のフィルタと湿潤状態のフィルタに空気圧をかけ、その流量より孔径分布、及び平均流量相当径を求める方法である。

ディフュージョン法³⁾はろ過面積が大きく、かつ大流量のろ過システムに用いられる。その原理は Fick's の拡散法則に基づいて、バブルポイント圧以下では滞れたフィルタの細孔を通してガスが拡散するということを利用したものである。ディフュージョン試験では、一般的に、バブルポイント圧の 80%の圧力で行われ、拡散したガス量は排出された液体の量で測定される。

バクテリアチャレンジ法^{3) 4)}は、定格菌と呼ばれるある定められた微生物菌種を含んだ液ろ過し、フィルタがその菌を完全に捕捉できるかどうかを試験する方法である。このことを、HIMA (Health Industry Manufacturers Association) や FDA は、最低 10^7 個/cm² の濃度の *Pseudomonas diminuta* 菌をろ過した時、その菌を完全に捕集できるフィルタを 0.2 μm の滅菌フィルタと定格している。しかしながら、この試験法で 0.2 μm と定格付けされたフィルタは、0.2 μm の孔があるというフィルタではない。実際、定格菌の *Pseudomonas diminuta* 菌は直径 0.2 ~ 0.3 μm 、長さ 1 μm 程度である。この試験法は主に、製薬工程に使用される滅菌フィルタの性能評価に用いられる。

標準粒子試験法³⁾は単分散の PSL(Polystyrene Latex)粒子を試験粒子として用いた方法で、制御性及び再現性の高い試験法である。この試験法の場合、ふるい効果によって完全に捕集される粒子は流量、圧力、PH、粘性など液の状態に無関係だが、フィルタ孔径より小さい粒子の場合、これらのろ液の状態によって大きく影響される。しかしながら、液の状態を「もっとも悪い状態」に制御することによって、フィルタの最低性能を評価することができる。

電子顕微鏡法³⁾はフィルタの孔の状態を直接観察する唯一の方法で、SEM(Scanning Electron Microscope)と TEM(Transmission Electron Microscope)を用いることで2つに区別される。SEM を用いる方法ではフィルタの表、裏、断面を外から観察することができるが、フィルタのサンプルを乾燥およびコーティングさせる必要がある。TEM ではより高い解像度を得ることができるが、メンブレンフィルタのような厚いサンプルを観察するのは難しい。このため、メンブレンフィルタを観察するには、レプリカを作成する必要がある。レプリカはまず、フーリーズエッチングユニットを用いてカーボンコーティングされた後、さらにプラチナでコーテ

ィングされる。このレプリカを薬品で表面処理した後、TEMを用いて観察する。

以上に示すような方法で、メンブレンフィルタの孔径は評価され、各フィルタメーカーはこれを基にフィルタの公称径を決定する。しかしながら、これらの評価法で決定されたフィルタ孔径についていくつか異議が唱えられている。そこで以下に、評価されたフィルタ孔径の妥当性に関する研究について紹介する。

John A. Simonetti ら⁵⁾は、バクテリアチャレンジ試験法によって定格されるフィルタ孔径に疑問を投げかけている。そして彼らは、標準粒子である PSL (Polystyrene latex) 粒子を用いた、フィルタ試験に関するいくつかの研究をまとめ、バブルポイント法やバクテリアチャレンジ試験法によって決められた孔径が無意味であることと、標準粒子を用いた粒子透過試験の必要性について指摘している。Kevin T. Pate ら⁶⁾は、同じ孔径（公称径）の PTFE (Polytetrafluoroethylene) メンブレンフィルタに対して、それぞれ粒子透過試験を行った。その結果、孔径より大きい粒子はどのフィルタも完全に捕集することができたが、孔径とほぼ同じ大きさの粒子の場合、フィルタにより捕集効率に差が生じた。これより、各フィルタメーカーがフィルタ孔径の決定に用いているバブルポイント法の問題点が示された。Bower ら⁷⁾は、バクテリアチャレンジ試験法で 0.1 μm と定格された滅菌用ニトロセルロース製メンブレンフィルタを用いて、0.1 μm の定格菌である *Acholaplasma laidlawii* と 0.107 μm の PSL 粒子の透過率の比較を行った。その結果、両方とも、フィルタの空気透過係数と LRV (Log Reduction Value) との相関は得られたが、LRV は *Acholaplasma laidlawii* の方が高い値を示した。この結果を、*Acholaplasma laidlawii* の高い吸着性と疎水性相互作用のためであると説明している。

1.2 二物体間の表面間力に関する研究

液中において、二物体間に作用する表面間力に関する研究は、静的な場において盛んに行われている。しかし、液ろ過のような動的な場において、その表面間力がどのように作用するかについては、ほとんどなされていない。以下では、静的な場における二物体間の表面間力に関する研究を紹介する。

これまでの研究で様々な表面間力が報告されているが、その最も代表的なものに、van der Waals 力 (van der Waals attractive force) と電気二重層による相互作用力 (electrostatic double layer interaction force) がある。van der Waals 力とは電氣的に中性な物体でも分子や原子と同様、電子雲の瞬間的な揺らぎにより物体表面に分極が生じ、これが近接した物体に分極を生じさせ、これにより生じる物体間に静電的な引力または反発力である。電気二重層による相互作用力とは、二つの帯電した物体が外力や熱運動によって接近し、電気二重層が重なり合うときに作用する二物体間に反発力及び引力である。

電気二重層が重なり合うときの二物体間の相互作用力について、Derjugin - Landan の旧ソ連グループ⁸⁾と Verwey - Overbeek のオランダのグループ⁹⁾らは、それぞれ研究を行った。その結果、それらを合わせた DLVO 理論 (DLVO theory) が完成した。これは、電気二重層による相互作用力と van der Waals 力とから、コロイド粒子の凝集、分散を、定性的かつ定量的に説明したはじめての理論である (Appendix 参照)。この理論は同形同種粒子間の相互作用について論じたものであるが、この DLVO 理論を拡張した、ヘテロ凝集理論は、異種異形の物体間の相互作用について論じたものである。

Tabor と Israelachvili¹⁰⁾らは、表面間力測定装置を開発した。そして Pashley^{11) 12)}らは雲母表面間の表面間力を測定し、DLVO 理論に基づく相互作用ポテンシャルと実測値を比較検討している。その結果、希薄電解質濃度下 (KCl 濃度 5×10^{-5} mol/l 以下) で、表面間距離が 5nm 以上においては DLVO 理論で実測値を十分説明できることがわかった。

また、KCl 濃度が 10^{-3} mol/l 以上で、実測値と理論値にずれが生じるのは、雲母表面に吸着した、水和金属イオン間の水和力に基づくことを示唆した。ここで水和力とは、親水性の固体表面を水溶液に浸漬すると、その表面は水分子と水素結合により水和層を形成する。水和層中の水分子は通常バルク水より低いエネルギー状態で安定するために、二つの水和した表面を接近させていくと、水分子は水和層からバルク層へ移行するので、このためのエネルギーが必要になり、この結果、表面間に生じる反発力である。この水和力について詳しく調べた結果、表面間力が 1.7nm 以下になると、この反発力が作用して表面間が付着しないという結果を得た。また、高電解質濃度 (KCl 濃度 1 mol/l) の、電気二重層による相互作用力を無視することがで

きる条件下で同様の実験を行い、この水和力の定量化も行っている。

J.N.Israelachvili¹³⁾らは、疎水化させた雲母へき開面を用い、疎水性引力の測定を試みている。ここで疎水性引力とは、疎水性表面が水に濡れにくいために、その表面の疎水基の周囲の水分子が iceberg 構造の水素結合によってエネルギー的に安定化しようとするとき、水のエントロピーを低下させ、結果的に系の自由エネルギーを増加させることになり、これを避けるために疎水性分子は水分子との接触から逃れて互いに会合しようとする力である。この疎水性引力については、例えば、距離依存性などは全くわかっていないが、Israelachvili らの実験結果から、疎水性引力は、表面間距離が約 10nm から作用を開始し、8nm 以下になると、van der Waals 力よりはるかに強い引力として作用し、表面間距離に対して指数関数的に変化する。さらに、PH、電解質濃度などの系の影響を受けにくいとしている。

J.K.Lee らは¹⁶⁾、非イオン性界面活性剤の添加による影響について検討した結果、非イオン性界面活性剤を疎水性コロイドに添加した場合、界面活性剤分子の疎水基が強い疎水性引力によって粒子の疎水性表面に吸着し、厚さ 1nm~10nm の界面活性剤の吸着層が形成する。このために、界面活性剤分子で覆われた粒子同士が接近したとき、この吸着層内で反発力が生じ、あたかも、電気二重層に覆われた二物体が接近したときと同じような振る舞いをする。この反発力を立体性反発力 (Steric interaction repulsive force) という。

以上、代表的な表面間力について述べたが、この他にも高分子吸着膜で表面が覆われた場合など、様々な条件下における相互作用力についても研究されている。

第2章 粒子透過率と Zeta 電位の測定

本章では、基礎的なデータとなる粒子透過率を測定する実験装置及び方法と実験条件について述べる。また、フィルタ及び粒子の代表的な物性値である Zeta 電位の測定方法についても述べる。

2.1 粒子透過率の測定

2.1.1 実験装置

Fig.2-1 に透過率測定装置のフローチャートを示す。タンクには、蒸留水を原水とし、超純水製造装置（ミリ Q-ラボ、ミリポア（株））により作られた超純水が貯められている。系内の汚染物を最小限にするため、タンクを外界と遮断し、清浄乾燥空気を送り込んでいる。これにより、大気中では粒子濃度が約 $10^4 \sim 10^5 \text{ particles/cm}^3$ であるが、タンク内を $0.5 \text{ particles/cm}^3$ の空間に保つことができる。タンクに貯められた超純水をポンプ（model LK-32、イワキ（株））により系内を循環させている。系内に侵入する汚染物を防ぎ、透過率測定の際のブランクを取るために、PTFE 製の公称径 $0.1 \mu\text{m}$ のプレフィルタ及びファイナルフィルタを用いた。また、実験以外のときも系内の水を循環させることにより、微生物の繁殖を防止し系内を清浄に保った。流量は、ポンプのストロークと流量計の上流にあるバルブで調節した。なお、管路系からのイオンや粒子の溶出等を防ぐために、PTFE 系 PFA 樹脂の管を使用し、できる限り配管の長さを短くした。

Fig.2-2 にフィルタテスト部のフローチャートを示す。系内の気泡抜きを容易にするため、超純水を下方から上方へと流した。テスト粒子はシリンジポンプ（model KZ-30S、リオン（株））によって加圧超純水中に送られ、オリフィスの拡大縮小流れによって十分混合させた後、テストフィルタに送り込まれる。レーザーパーティクルカウンタ（model KL-24、リオン（株））により、フィルタ前後の全粒子数を測定し、これより粒子透過率を求めた。このカウンタは、サンプリング流量は 10 ml/min 、検出効率は 25%、同時通過損失は 4800 個/ml の場合は 5% である。フィルタホルダには、PFA 樹脂製 $\phi 47 \text{ mm}$ （SAVILLEX Co.）のものをを用いた。

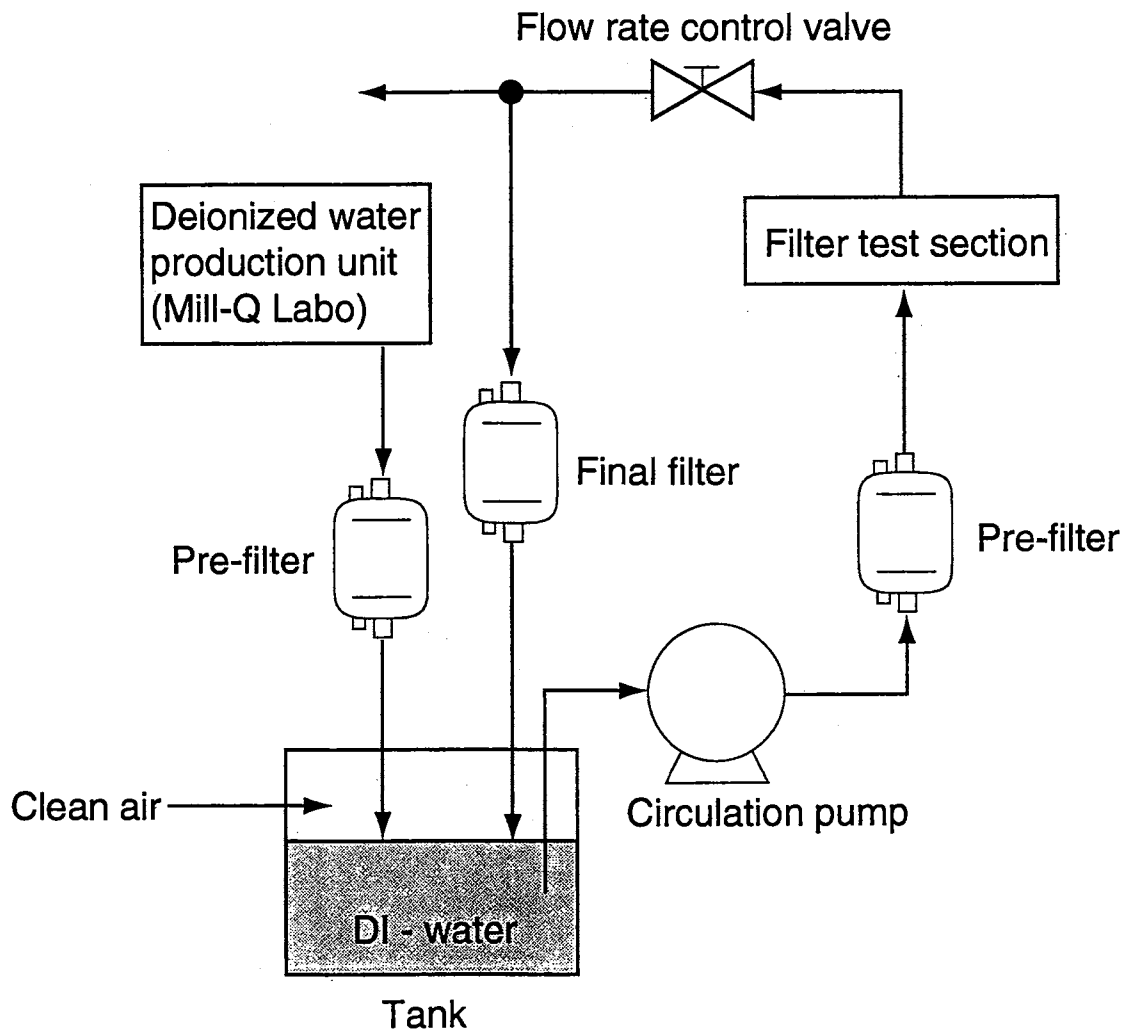


Fig.2-1 Schematic diagram of experimental system for filtration testing.

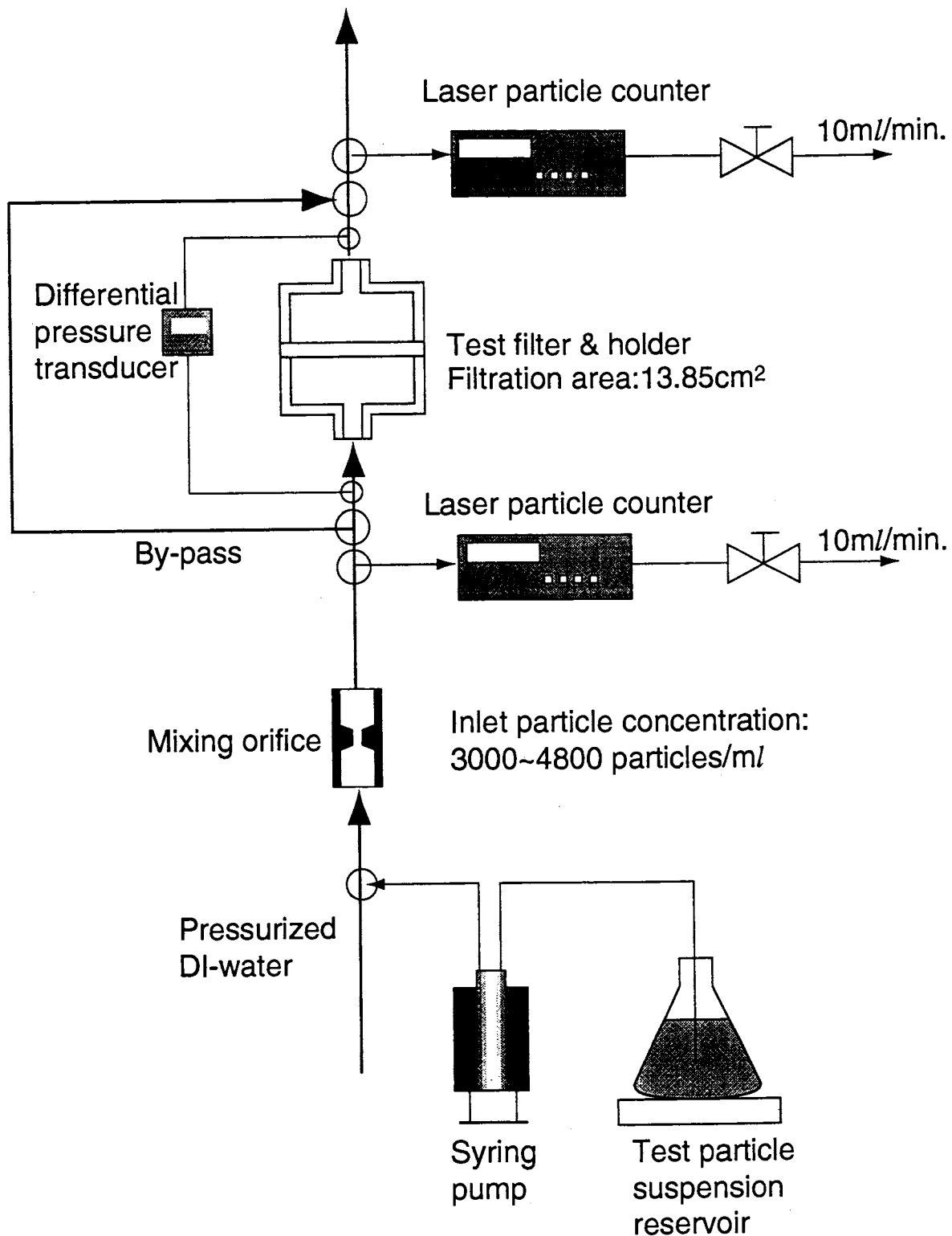


Fig.2-2 Experimental set-up for filtration testing

テストフィルタ

テストフィルタとして、多孔板状のポリカーボネート (Polycarbonate) 製メンブレンフィルタである、ニュークリポアフィルタと PTFE(Polytetrafluoroethylene)製メンブレンフィルタを使用した。Table2-1 に使用したフィルタの物性を示す。なお、ここで示す Zeta 電位は本研究室で作成した表面電位測定装置で測定したものである。

Table 2-1 Physical properties of various membrane filters

Filter type	Nominal pore size[μm]	Thickness [μm]	Porosity [-]	Zeta potential in DI water [mV]	Hydrophobic / Hydrophilic
Nuclepore	3	10	0.13	-7.05	Hydrophobic
Nuclepore	5	10	0.05	-9.58	Hydrophobic
Fiber-like	5	97	0.80	-	Hydrophobic
Fiber-like	3	71	0.83	-	Hydrophobic
Fiber-like	1	94	0.80	-	Hydrophobic
Fiber-like	3	84	0.83	-	Hydrophilic
Pore-like*	5	160	0.52	-	Hydrophobic

*日本ミリポア (株)、1997 LABORATORY CATALOGUE より

テスト粒子

テスト粒子として疎水性の単分散 PSL (polystyrenelatex) 粒子 ($d_p=0.208\sim 2.906\mu\text{m}$ 、日本合成ゴム (株)) を、親水性の単分散シリカ粒子 ($d_p=0.25\sim 0.8\mu\text{m}$ 、(株) トクヤマ) とガラスビーズ ($d_p=1.5\mu\text{m}$ 、Duke Scientific Co.) を使用した。また、電気泳動法により超純水中での Zeta 電位を測定した。その測定結果を平均値として、Table 2-2 に示す。文献値に比べ、やや小さい値を示しているが、電気泳動法による Zeta 電位の測定は、再現性を得ることが非常に難しく、例えば、同じ試料でも測定機器や、測定者が異なるだけでも、測定値がばらつくことがあるという報告¹⁴⁾がある。そういうことを加味すると、本研究で得られた値も十分満足できると考えられる。

Table 2-2 Zeta potential of particle used in this work

Particle	Zeta potential in DI water
PSL	-50 mV
SiO ₂	-79 mV
Glass	-50 mV

2.1.2 実験条件

Table 2-3 に実験条件として流入粒子濃度、有効濾過面積を示す。実験はケーキ濾過にならない希薄な流入粒子濃度で行い、初期透過率を測定した。

Table 2-3 Filtration conditions

Inlet particle concentration [Particles/ml]	3000~4800
Filtration area [cm ²]	13.85
Filtration velocity [mm/s]	0.2~4.0

2.1.3 実験方法

粒子透過率の測定実験を以下に示す手順で行った。

1) テストフィルタの取り付け

フィルタホルダにテストフィルタを取り付ける。水は表面張力が大きく、フィルタ及びフィルタホルダに馴染みにくいので、フィルタホルダ内を表面張力の小さいイソプロパノール (Isopropylalcohol) で満たす。ホルダ内に気泡が残っていないことを確認した後、フィルタテスト部に取り付ける。このとき気泡のホルダ内への混入に十分注意を払う。そしてバイパス側に流してある超純水をテストフィルタ側に切り換え、ホルダ内のイソプロパノールを超純水で置換する。このときイソプロパノールが系内に残らないように排水を 20 分程度行う。

2) 流量の確認

流量はポンプのストロークと流量計の上流についているバルブで調節し、その後流量が一定になっていることを流量計で確認する。またパーティクルカウンタのサンプリング流量が 10ml/min であることを一定時間液を採取し秤量して確かめる。

3) テスト粒子の調製

テスト粒子は実験直前に約 20 分間、超音波洗浄器を用い十分分散させておく。粒子濃度は粒子個数測定時にパーティクルカウンタでの同時通過損失を避けるため、バイパス側に粒子を流し、4800 個/ml 以下であることを確認する。

4) パーティクルカウンタの器差の補正

テストフィルタの上流と下流に、パーティクルカウンタを 2 台設置しているため器差の補正する必要がある。各パーティクルカウンタに流入する全粒子個数を等しくするため、バイパス側に流れを切り換え、2 台のパーティクルカウンタのサンプリング流量が同じであることを確認した上で、テスト粒子を注入する。パーティクルカウンタに流入する全粒子数を測定するために、粒子をシリンジポンプで系内へ注入すると同時に 2 台とも測定を開始する。測定は 10 分間行い、得られた全粒子個数より補正を行う。

5) ブランクの確認

粒子透過率の測定値に影響のないように PSL 粒子を注入しない状態で系内に検出限界以上の粒子がないことを確認する。

6) フィルタの試験

超純水の流れをテストフィルタ側に切り替える。再び 2 台のカウンタのサンプリング流量が同じであることを確認し、またブランクも確認した後、テスト粒子を注入する。Fig.2-3 はシリンジポンプで 1 回テスト粒子を注入したときのフィルタ上流側と下流側の粒子濃度の変化を波高分析器により測定したものである。フィルタホルダ内で粒子が混合するために、上流側では粒子濃度が一定となる領域があるが、下流側ではこのような領域は存在しない。このため、粒子注入と同時に 2 器のカウンタを作動させ、流入する全粒子数を測定（測定時間 10 分間）することにより、粒子透過率を求める。続く測定の前にもブランクを確認する。濾過速度が小さい場合、測定時間が 10 分間ではフィルタ下流側に全粒子数が流出しないこともある。この場合は測定時間を 15 分間にして測定を行う。なお、透過率測定実験中においては、濾液の状態、特に電気伝導度の変化に注意する。伝導度に変化が生じたとき

は、超純水製造装置から超純水を足すなどして調整した。

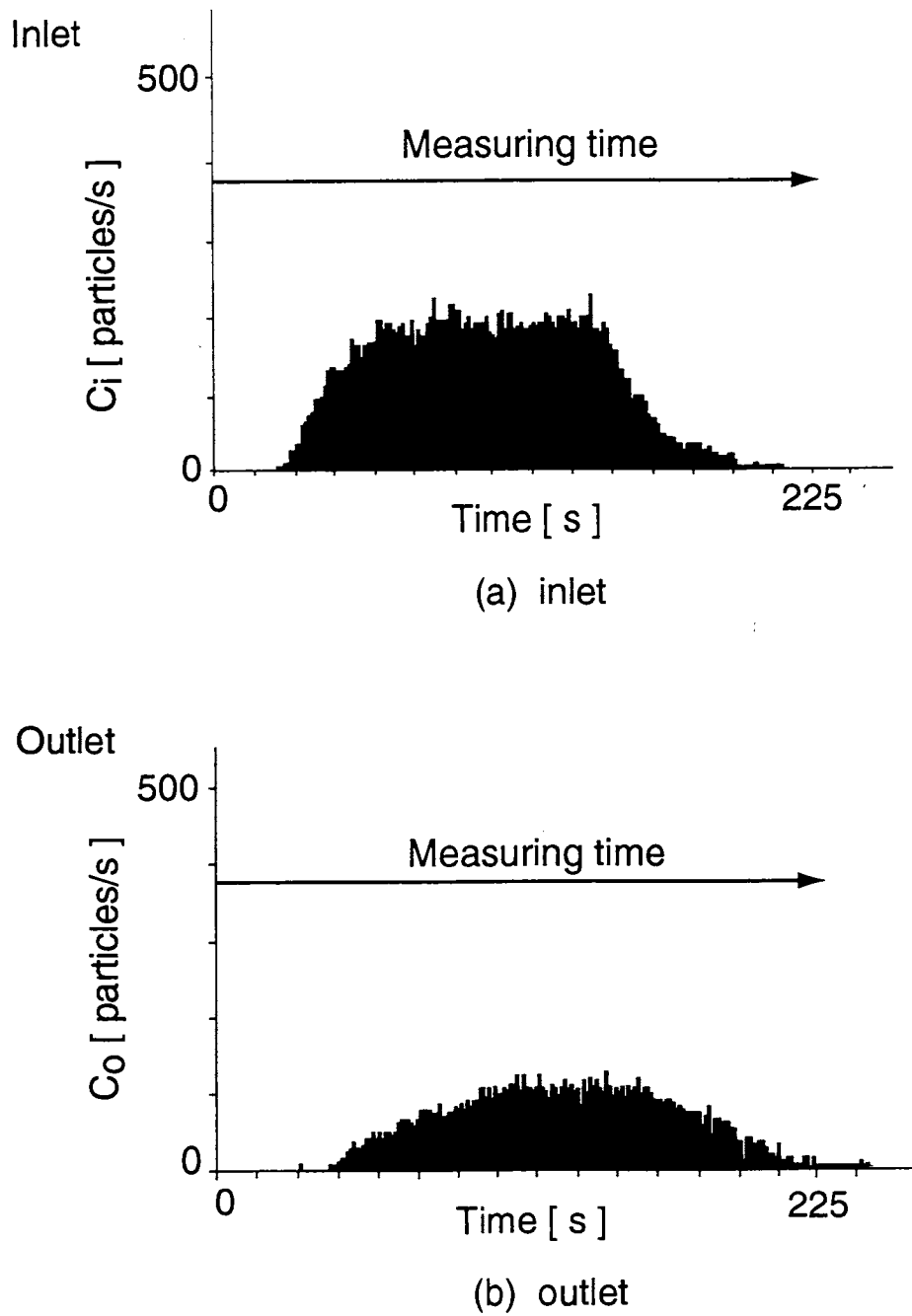


Fig.2-3 Change in particle concentration with time.

2.2 フィルタの Zeta 電位の測定

2.2.1 流動電位

膜の両面に圧力差が存在すると、膜を通して液体の流れが起こる。この流れは電気二重層内のイオンを運ぶので、膜の両面で電位差が発生する。このとき発生した電位差によって、液の流れとは反対方向に電流が生じ、やがてこの二つは平衡する。そして定常状態では、圧力差 Δp に比例する運搬電流と、生じた電位差 E_s に比例する伝導電流が等しくなり、流動電位と圧力差とは比例することになる。流動電位と圧力差の関係は次式で表される。

(Helmholtz -Smoluchowski の式)

$$E_s = \frac{\epsilon \zeta_f}{\mu \lambda} \Delta p \quad (2-1)$$

ここで、 ζ_f はフィルタの Zeta 電位、 μ 、 λ 、 ϵ は、それぞれ、ろ液の粘度、電気伝導度、誘電率である。

また、この関係は膜の孔径などには無関係であるが、以下の条件が満足されている必要がある。

- 1) 流れが層流である
- 2) 孔の曲率半径は二重層の厚さよりはるかに大きい
- 3) 表面伝導が無視できる

Eq.2-1 より、フィルタの Zeta 電位 ζ_f は次式で表される。

$$\zeta_f = \frac{\mu \lambda}{\epsilon} \frac{E_s}{\Delta p} \quad (2-2)$$

2.2.2 実験装置及び方法

(a) 実験装置

フィルタの両面に圧力差 Δp を加えたときに、電気二重層の可動イオンの運動に伴って軸方向に発生した流動電位 E を測定することにより、Eq.2-2 からフィルタの Zeta 電位を求めることができる。Fig.2-4 に流動電位の測定に使用した装置のプロ

ーチャートを示す。純水を下方から上方へ流し、その時テストフィルタを挟み込む1対のステンレス製メッシュ電極を通してフィルタの両端に発生した電位差を直流電圧計で測定した。同時に圧力トランスデューサー (model DP15, Validyne 社) によりフィルタ前後の圧力差を測定した。

(b) 実験方法

フィルタの表面電位を、以下に示す手順で測定した。

- 1) テストフィルタを流動電位測定用のフィルタホルダに取り付ける。水は表面張力が大きく、フィルタおよび電極に馴染みにくいので、フィルタホルダ内を表面張力の小さいイソプロパノールで満たす。次にホルダ内、特に電極間に気泡が残っていないかを確認した後、ホルダを装置のフィルタテスト部に取り付ける。そして、バイパス側に流してある超純水を、テストフィルタ側に切り換え、ホルダ内のイソプロパノールを超純水で置換する。このとき、イソプロパノールが系内に残らないように、排水を20分程度行う。
- 2) 直流電圧計を流動電位測定用のフィルタホルダに取り付ける。超純水の流れをバイパス側にしフィルタに液を流さずに、フィルタ両面の電位差が安定していることを確認した後、電位差を測定する。
- 3) 超純水の流れをフィルタ側に切り換え、その後直ちに、直流電圧計で電位差を測定し、同時に圧力トランスデューサーで圧力損失を測定する。
- 4) この操作を濾過速度を変えて繰り返す。超純水の電気伝導度及び温度は流動電位測定の前後に電気伝導度計で測定する。

以上の方法でフィルタの表面電位の測定を行った。一例としてニュークリポアフィルタ前後の圧力差と流動電位の関係を **Fig.2-5** に示す。

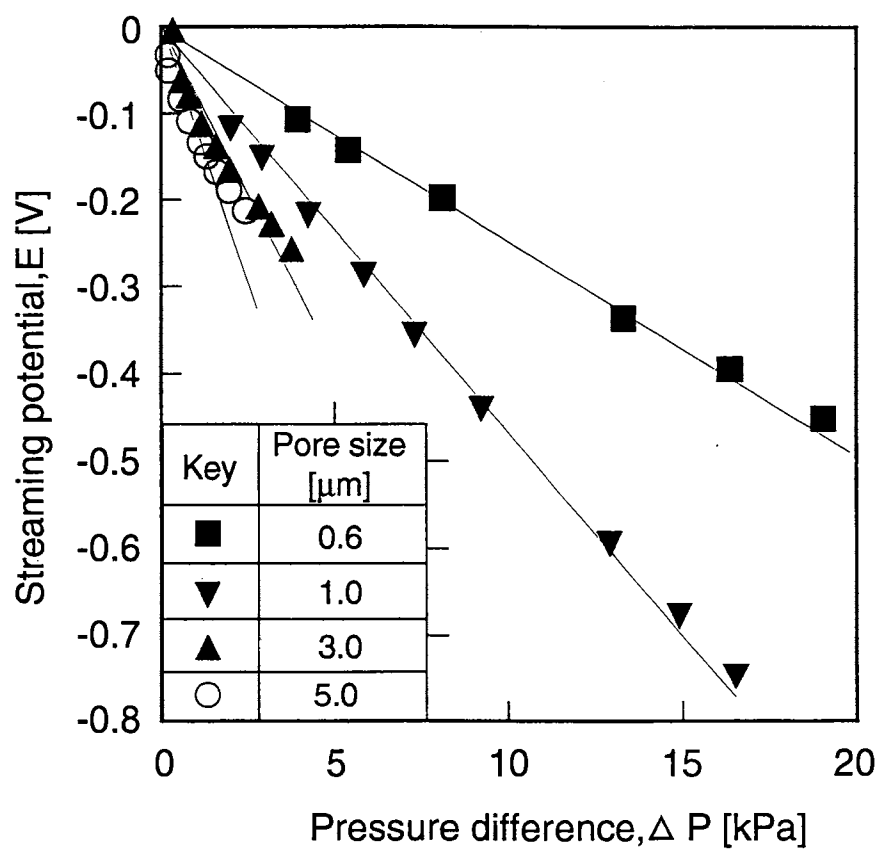


Fig.2-5 Relationship between pressure difference and streaming potential for various pore size membrane filter.

2.3 粒子の Zeta 電位の測定

2.3.1 電気泳動

帯電した粒子が液中に存在するときに、外部から電場 $E[\text{V/m}]$ をかけると、この電場から力を受けて動き出す。粒子は次第に速度を上げるが、やがて流体から受ける抗力とつりあい、定常状態で等速運動するようになる。これが、電気泳動という現象である。そして、このときの粒子の速度を電気泳動速度という。この電気泳動速度 V_p は、電場の強さ E に比例する。従って、電気泳動移動度 $u=V_p/E$ で表すほうが便利である。

この電気泳動移動度 u を厳密に表す式は非常に複雑である。そこでまず、粒子の半径 a が電気二重層厚さ $1/\kappa$ に比べて非常に大きいとき ($a \gg 1/\kappa$)、次式に示す Smoluchowski の式が適用できる。

(Smoluchowski の式)

$$u_e = \frac{\epsilon}{\mu} \zeta_p \quad (2-3)$$

また、粒子の半径が電気二重層厚さに比べ非常に小さいとき ($a \ll 1/\kappa$)、Hückel の式が適用できる。

(Hückel の式)

$$u_e = \frac{2\epsilon}{3\mu} \zeta_p \quad (2-4)$$

上に示した Smoluchowski の式と Hückel の式を比較すると、因子 $2/3$ の違いはあるが、外部電場の歪みや、粒子が泳動する際に生じる緩和効果の影響を無視している。Henry は外部電場の歪みに対する影響を考慮にするために、この二つの式を極限に与えるような式を Hückel の式に対する補正という形で導き出した。

(Henry の式)

$$u_e = \frac{\epsilon}{\mu} \zeta_p f(\kappa a) \quad (2-5)$$

ここで、 $f(\kappa a)$ は Henry 係数と呼ばれ、Fig.2-6 に示すような値をとる。

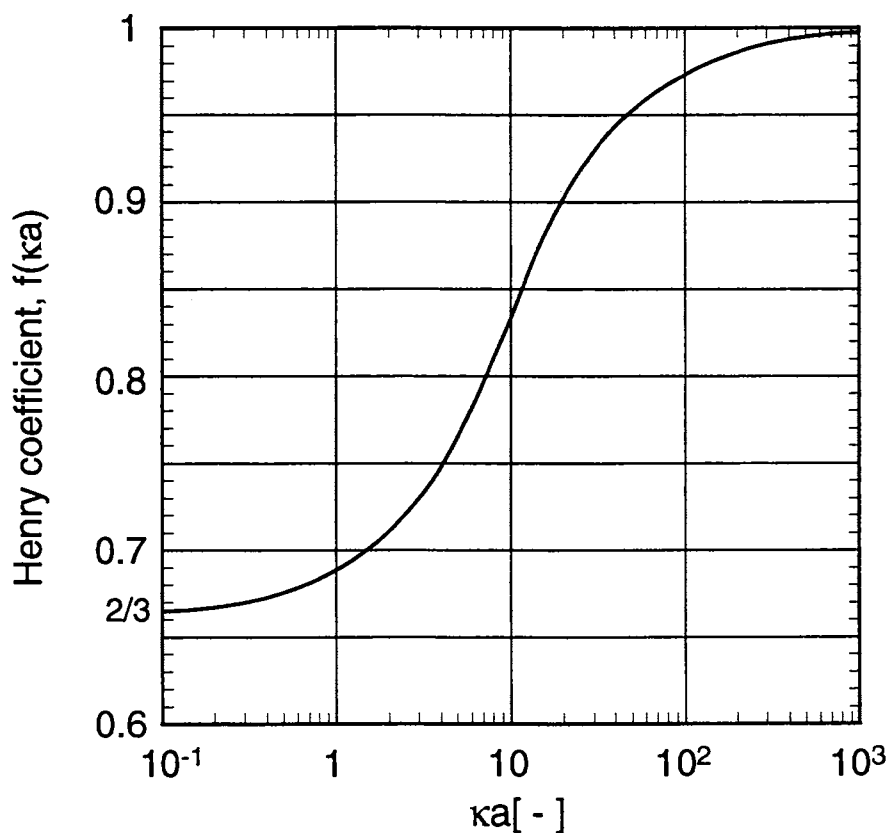


Fig.2-6 Relationship between κa and Henry coefficient, $f(\kappa a)$.

2.3.2 実験装置及び方法

(a) 実験装置

Fig.2-7 に実験装置の概略を示す。水平式電気泳動セル（三田村理研工業（株））の両端に 100V～200V の電圧をかけ、セル内を電気泳動する粒子の移動速度（電気泳動速度）をマイクロスコープ（キーエンス（株））で測定する。電極には、Hg/HgCl の可逆電極とし、実際には白金電極を水銀で覆い、飽和塩化水銀（HgCl）水溶液を電極の首部まで入れ、その上を寒天で満たした。粒子懸濁液の電気伝導度測定は、横河電気製の伝導度計（Model SC82）を使用し、pH の測定は、ハンナ製の pH 計（Model 8242）を使用した。

Fig.2-8 は、水平式泳動セルの側面から中の液の動きの状態を示したものである。図に示すように、セルガラス壁面と液層との間に電気二重層ができる。セルの両端に電位差を与えると、二重層中の対イオンに対する電場の影響によって、ガラス壁面に沿って液体の流れが起こる電気浸透 (electro osmosis) 現象が起こり、閉鎖されたセル中では環流が生じ、壁面近くと中心部では、逆向きの液の流れになる。また、どちらにも流れない静止帯が存在する。いま、観測される粒子の速度を V_{OBV} 、液体の流速を V_w とすると、粒子の泳動速度 V_p とは次式のような関係がある。

$$V_{OBV} = V_w + V_p \quad (2-6)$$

ここで $V_w=0$ の所は静止帯であり、このとき $V_{OBV} = V_p$ となる。したがって、Zeta 電位の計算には静止帯での測定値を用いる必要がある。Table2-4 に水平式測定セルの寸法、および上部壁面からの静止帯距離を示す。

Table 2-4 Characteristics of electrophoretic cell

Width	22.5mm
Depth	736 μ m
Upper stationary level	149.9 μ m
Lower stationary level	586.1 μ m

Zeta 電位の計算には次式で表される Henry の式 (Eq.2-5) を用いた。

$$\zeta_p = \frac{\mu}{\epsilon f(\kappa a)} \frac{V_p}{E} \quad (2-7)$$

ここで、電場の強さ E [V/m]は、セルを流れる電流を I [A]、セル断面積を S [m²]、粒子懸濁液の電気伝導度 λ [S/m]とおくと、次式で表される。

$$E = \frac{I}{\lambda S} \quad (2-8)$$

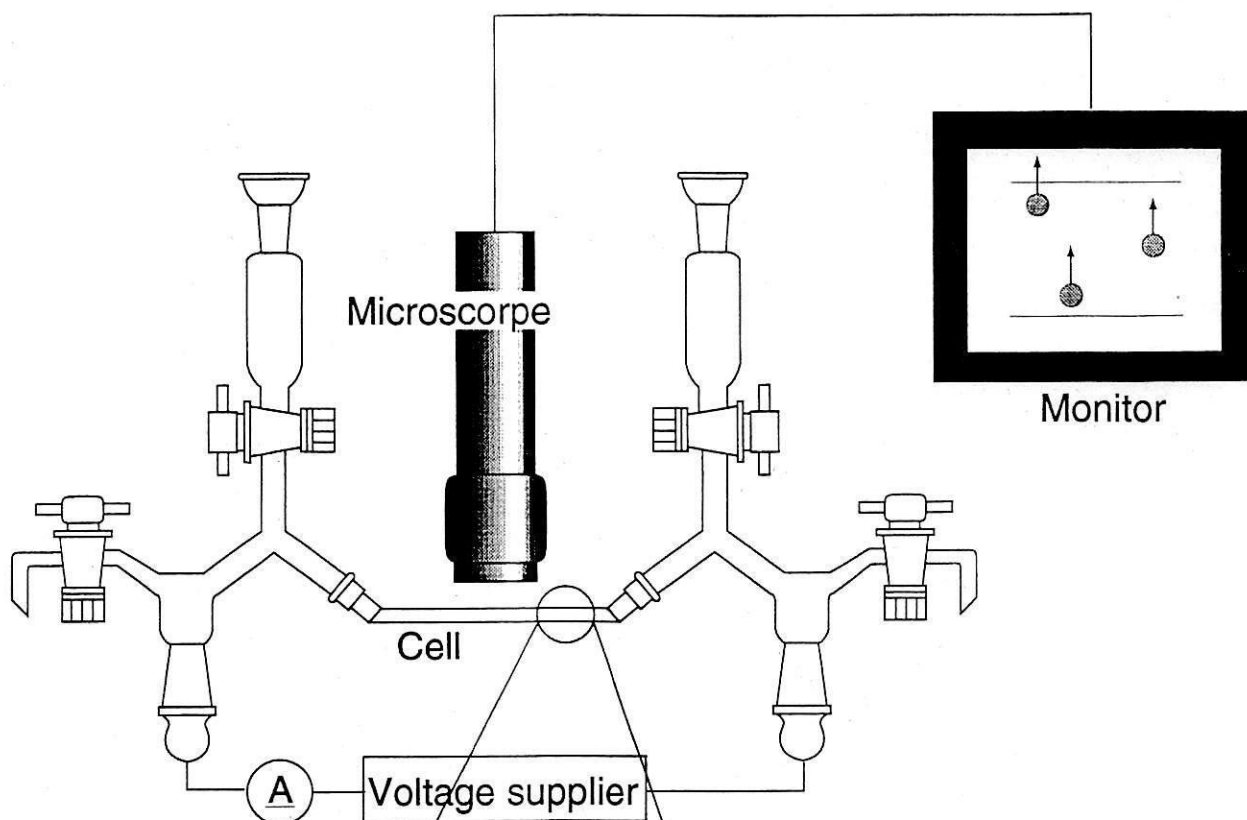


Fig.2-7 Schematic diagram for measuring zeta potential by electrophoretic cell.

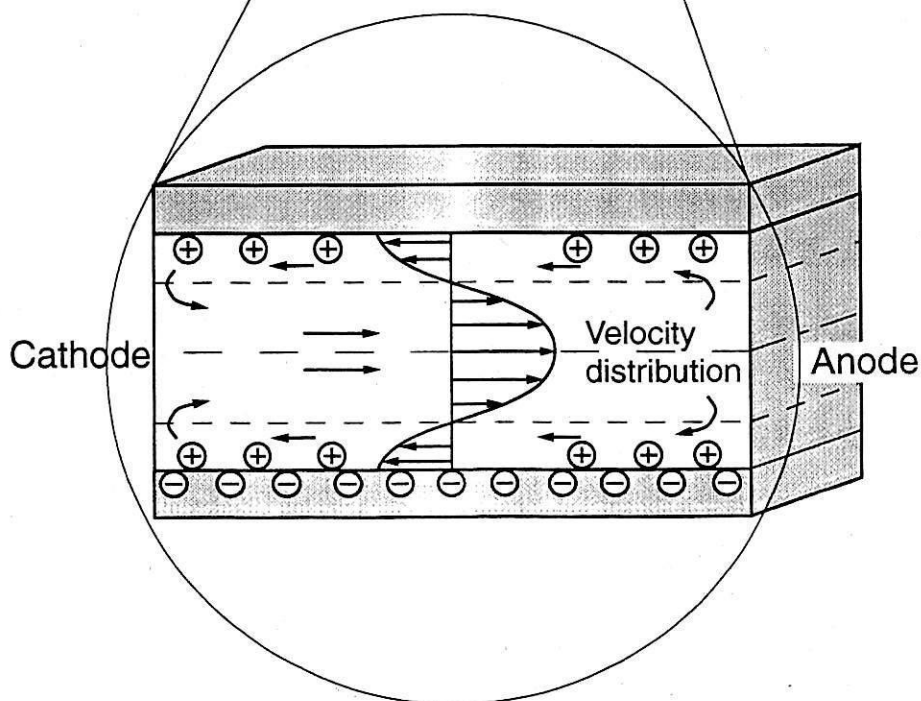


Fig.2-8 Schematic diagram of electro-osmotic flow profile inside the cell.

従って、粒子の Zeta 電位は、静止体での泳動速度 V_p 、電流値 I 、電気伝導度 κ より求めることができる。

(b) 実験方法

粒子の Zeta 電位を、以下に示す手順で行った。

1) 試料の調製

試料液となる粒子懸濁液は透過率測定の時と同様に、実験直前に超音波洗浄器を用い、十分に分散させておく。この時、試料の量は、実験に必要な量より十分多く調製する。これは実験中に、試料液の電気伝導度の変化をなるべく抑えるためである。また試料液の濃度は、観察時に凝集粒子の個数が多いときや、粒子個数が少ないために実験時間が長引くときなどは、随時調製し直した。

2) 微動ステージの位置の調節

微動ステージに設置してあるマイクروسコープの焦点を、電気泳動セルの上面の刻線に合わせる。その後、微動ステージを上下に移動させることによって、焦点をセルの静止帯に合わせる。

3) 試料の置換

電極保存用として満たしてある、KCl 水溶液を試料液で十分に置換する。この時の目安としては、置換後に電圧をかけたときに、その電流値が一定の値を示すまで置換する。

4) 電気泳動速度の測定

100~200V の電圧をかけ、モニタ上の一定距離を移動する粒子の移動時間を測定する。この時、移動時間が短すぎると測定誤差が大きくなるので、移動時間が 5~10 秒になるよう電圧を調節する。測定する粒子個数は各位置で 10 個としたが、測定時間が長くなると、電流値が変わることがあるので注意する。

第3章 多孔板状メンブレンフィルタの粒子除去機構

本章では、比較的構造の簡単な、多孔板状メンブレンフィルタであるニュークリポアフィルタの粒子除去機構について検討するため、まず、単一孔モデルによりその粒子捕集効率の数値計算を行った。そして、その数値計算の結果と PSL 粒子をテスト粒子として用いた透過率とを比較検討した。

3.1 粒子捕集効率の数値計算

3.1.1 単一孔モデル

多孔板状メンブレンフィルタであるニュークリポアフィルタは、ポリカーボネート (Polycarbonate) フィルム表面に、無数の均一な孔がフィルム表面に対して直角に開いたフィルタである (Fig.3-1)。このようなフィルタの捕集効率を推定するために、Fig.3-2 に示すようなモデル化を行った。このモデルは、均一な孔が等間隔で、フィルタ面に対して直角に開いた細孔群である。このようなモデル化を行うことによって、フィルタは正六角形の形をした個々のセルに置き換えることができる。この正六角形を、面積の等しい円に置き換えることによって、一つの孔に入ってくる流体の範囲が求まる。数値解析はこのようにモデル化した、単一孔モデルに対して行った。本研究では、このような単一孔モデルに対して、まず流れの解析を行い、その数値解析の結果に基づき、粒子の運動方程式及び対流拡散方程式を解き、これより単一孔モデルに対する捕集効率を求め、実験値との比較を行った。

3.1.2 単一孔モデルの流れの計算

単一孔モデルを通る流れは、軸対称、非圧縮性、層流、定常流であるから、連続の式、運動量の式 (Navier-Stokes の式) は次式で与えられる。

連続の式

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{\partial}{\partial z} (u_z) = 0 \quad (3-1)$$

運動量の式 (Navier-Stokes の式)

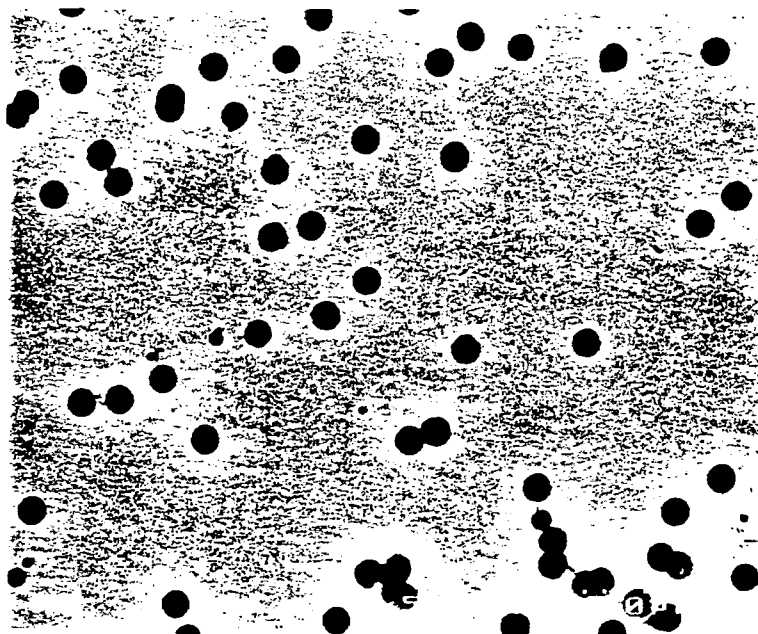


Fig.3-1 Scanning electron microscope photograph of Nuclepore filter.

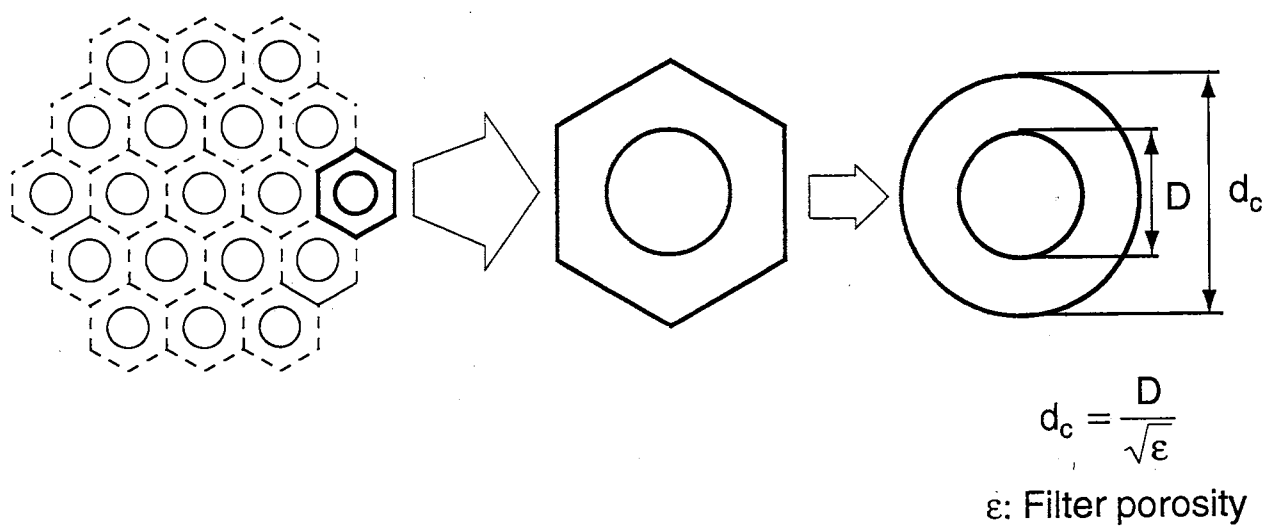


Fig.3-2 Single pore model for Nuclepore filter.

r 方向

$$\rho_f \left(u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial r} + \mu \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r u_r) \right) + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right] \quad (3-2)$$

z 方向

$$\rho_f \left(u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} + \mu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right] \quad (3-3)$$

ここで、 ρ_f は流体の密度、 μ は流体の粘度である。

また、これらの式を代表長さとしてフィルタ孔径 D 、代表速度としてフィルタより十分上流の流体速度 u_0 を選び、無次元化するとそれぞれ次式で得られる。

連続の式

$$\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* u_r^*) + \frac{\partial u_z^*}{\partial z^*} = 0 \quad (3-4)$$

運動量の式 (Navier-Stokes の式)

r 方向

$$u_r^* \frac{\partial u_r^*}{\partial r^*} + u_z^* \frac{\partial u_r^*}{\partial z^*} = -\frac{\partial p^*}{\partial r^*} + \frac{1}{Re} \left[\frac{\partial}{\partial r^*} \left(\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} (r^* u_r^*) + \frac{\partial^2 u_r^*}{\partial z^{*2}} \right) \right] \quad (3-5)$$

z 方向

$$u_r^* \frac{\partial u_z^*}{\partial r^*} + u_z^* \frac{\partial u_z^*}{\partial z^*} = -\frac{\partial p^*}{\partial z^*} + \frac{1}{Re} \left[\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial u_z^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 u_z^*}{\partial z^{*2}} \right] \quad (3-6)$$

ここで、 $u_r^* = u_r / u_0$ 、 $u_z^* = u_z / u_0$ 、 $r^* = r / D$ 、 $z^* = z / D$ 、 $p^* = p / \rho u_0^2$ 、 $Re = \rho_f u_0 D / \mu$ である。

境界条件を Fig.3-3 に示す。入口 (inlet, AF) をフィルタより十分上流 (無次元

距離 50) にとり、そこでの流れを一様流れとし、 $u_z^*=1$ を与えた。また、対称軸 (AB) 及び、単一孔に流入する流体の境界面 (CD、EF) では $u_r^*=0$ とした。フィルタ表面では u_z^* 、 u_r^* とも 0 とした。これらの境界条件を整理すると次のようになる。

入口 (AF) : $u_r^*=0, u_z^*=1$

対称軸 (AB) : $u_r^*=0$

流体境界面 (CD、EF) : $u_r^*=0$

フィルタ表面: $u_r^*=0, u_z^*=0$

数値計算は、流体の流れの解析を目的とする汎用プログラムであり、有限要素法を基本としている、FDI 社 (Fluid Dynamics International, Inc.) の FIDAP (Fluid Dynamics Analysis Package) を使用した。次に、計算メッシュの一例 (孔径 $D=1\mu\text{m}$ 、空隙率 $\varepsilon=0.11$) を Fig.3-4 に示す。単一孔の壁近傍で速度勾配が大きくなるため、壁近傍でメッシュが密になるようにした。なお、後に行う限界粒子軌跡の計算及び粒子の濃度分布の計算にも、同じメッシュを用いた。

3.1.3 粒子捕集効率の計算と解析結果

1) 孔入口部におけるさえぎりによる捕集効率

孔入口部におけるさえぎり捕集効率 η_R は、Fig.3-5 に示すように捕集体 (単一孔モデル) の十分上流において、単一孔へ流入する粒子量と、限界粒子軌跡の外側に流入する粒子量の比で定義され、次式で与えられる。

$$\eta_R = \frac{d_c^2 - d_e^2}{d_c^2} \quad (3-7)$$

慣性及びさえぎりを考慮した限界粒子軌跡は、粒子の運動方程式を解くことによって求めることができ、その運動方程式は次式で与えられる。

r 方向

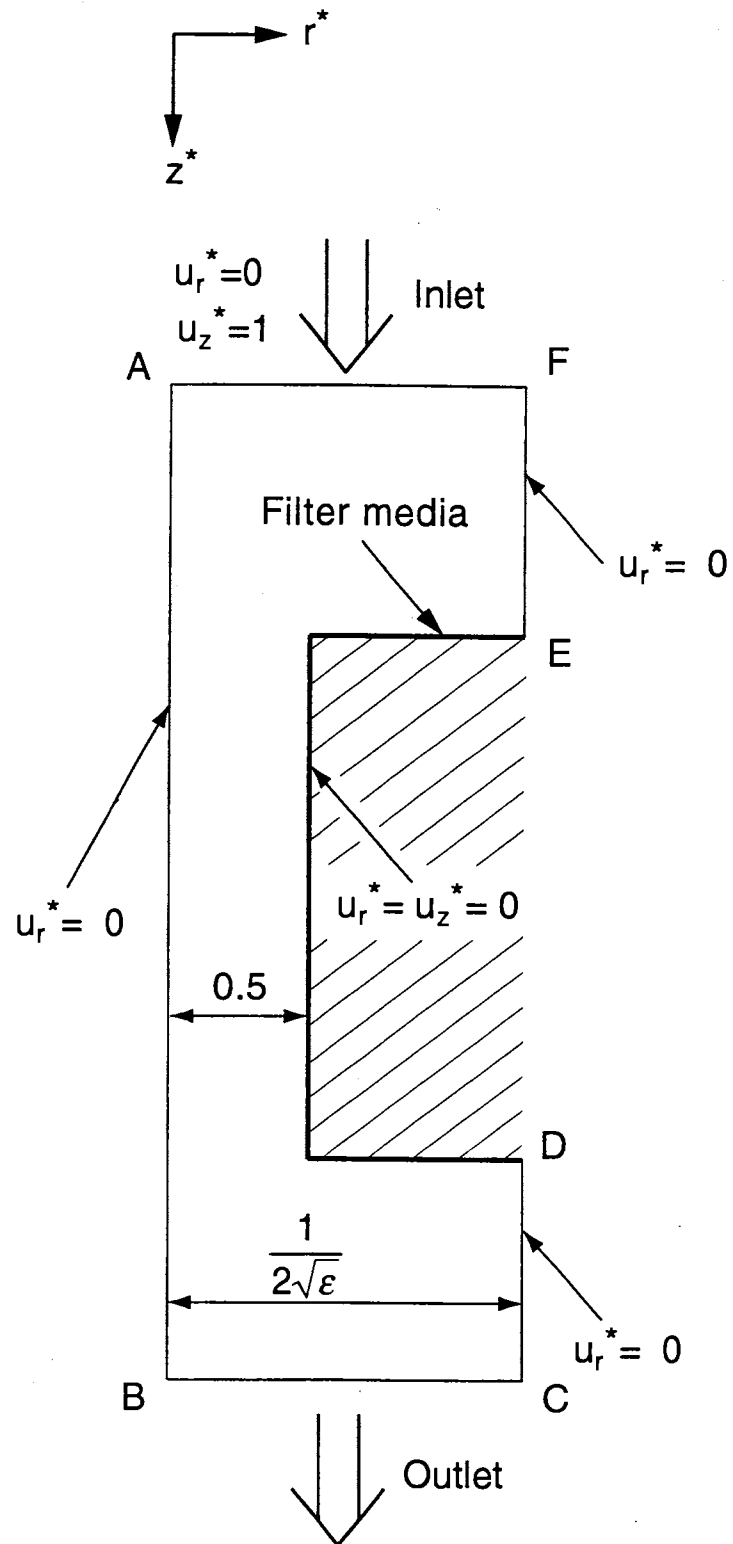


Fig.3-3 Boundary conditions for flow calculation.

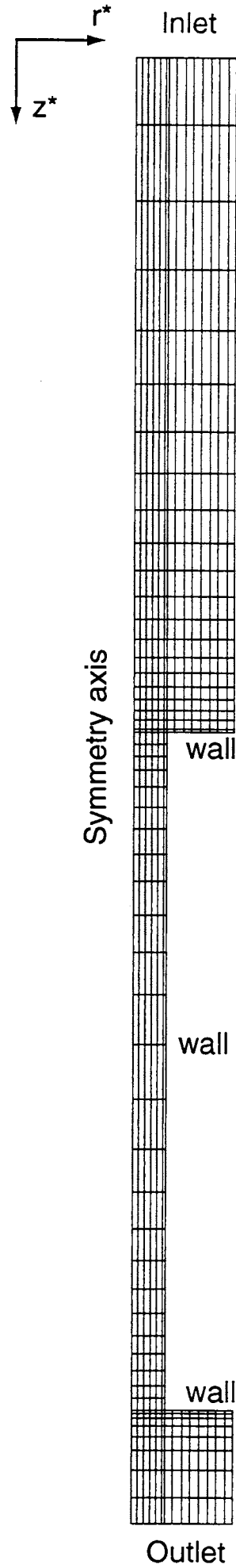


Fig.3-4 Mesh configuration for numerical calculations.

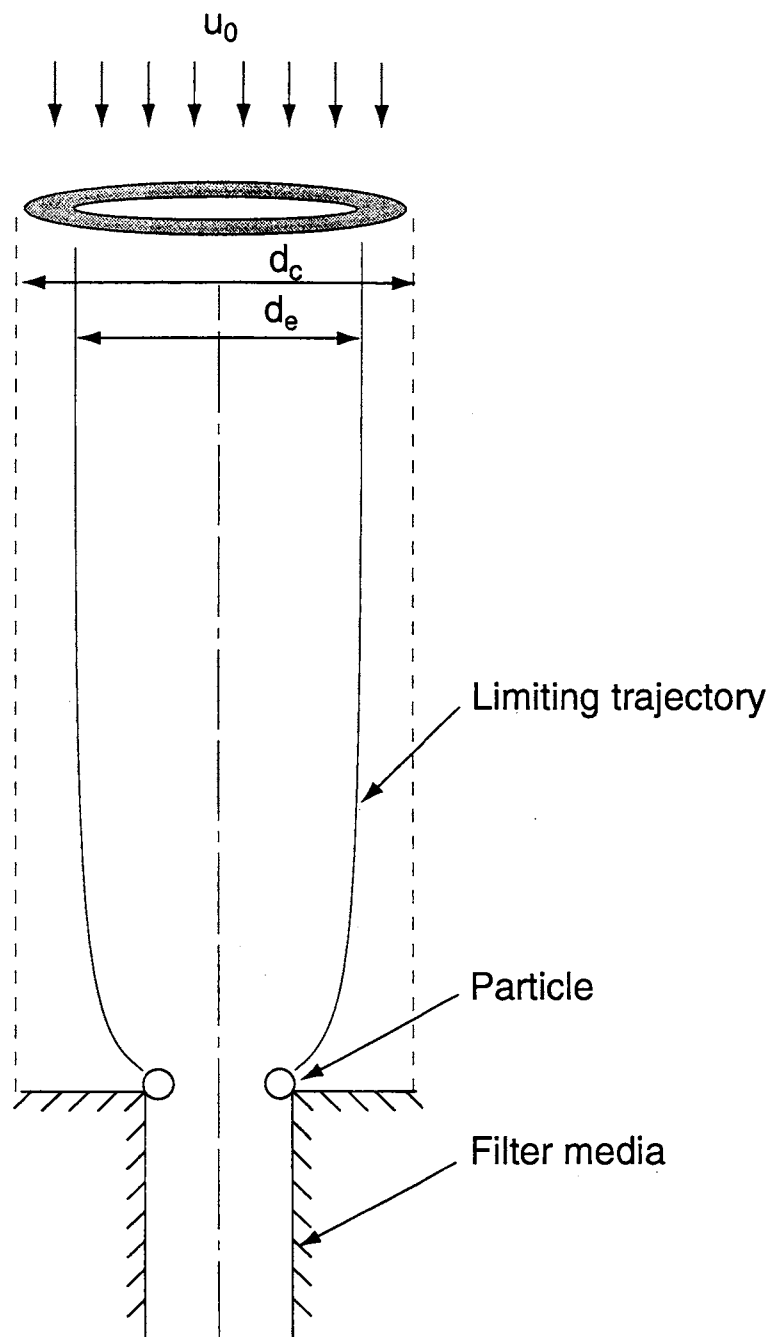


Fig.3-5 Definition of collection efficiency of single pore model.

$$m \frac{dv_r}{dt} = 3\pi\mu d_p (u_r - v_r) \quad (3-8)$$

z 方向

$$m \frac{dv_z}{dt} = 3\pi\mu d_p (u_z - v_z) \quad (3-9)$$

ここで、 m は粒子の質量、 u は流体の速度、 v 粒子の速度を表す。上式を流体の代表速度 u_0 、代表長さとしてフィルタ孔径 D で無次元化すると次式が得られる。

r 方向

$$Stk \frac{d^2 r^*}{dt^{*2}} + \frac{dr^*}{dt^*} - u_r^* = 0 \quad (3-10)$$

z 方向

$$Stk \frac{d^2 z^*}{dt^{*2}} + \frac{dz^*}{dt^*} - u_z^* = 0 \quad (3-11)$$

ここで、 $v_r^* = v_r / u_0$ 、 $v_z^* = v_z / u_0$ 、 $r^* = r / D$ 、 $z^* = z / D$ である。また、 Stk は Stokes 数を示し次式で定義される。

$$Stk = \frac{\rho_p d_p^2 u_0}{9\mu D} \quad (3-12)$$

ここで、 ρ_p は粒子の密度、 d_p は粒径である。なお、この数値計算においても、先に述べた流体解析プログラムである FIDAP を用いた。この計算によって求められた孔入口部でのさえぎりによる捕集効率を Fig.3-6 に示す。計算はまず空隙率 $\varepsilon=0.13$ のフィルタに対して、レイノルズ数 (Re 数) を 0.01、0.1、1 と変化させて行ったが、ほぼ変わらない結果を得た。また、 $\varepsilon=0.05$ の場合についても同様の計算を行ったが、 $\varepsilon=0.13$ の場合とほぼ変わらない結果を得た。以上より、Re 数が 0.01 から 1、空隙率が 0.05 から 0.13 の範囲では、捕集効率はさえぎりパラメータ R のみの関数

として与えられる。

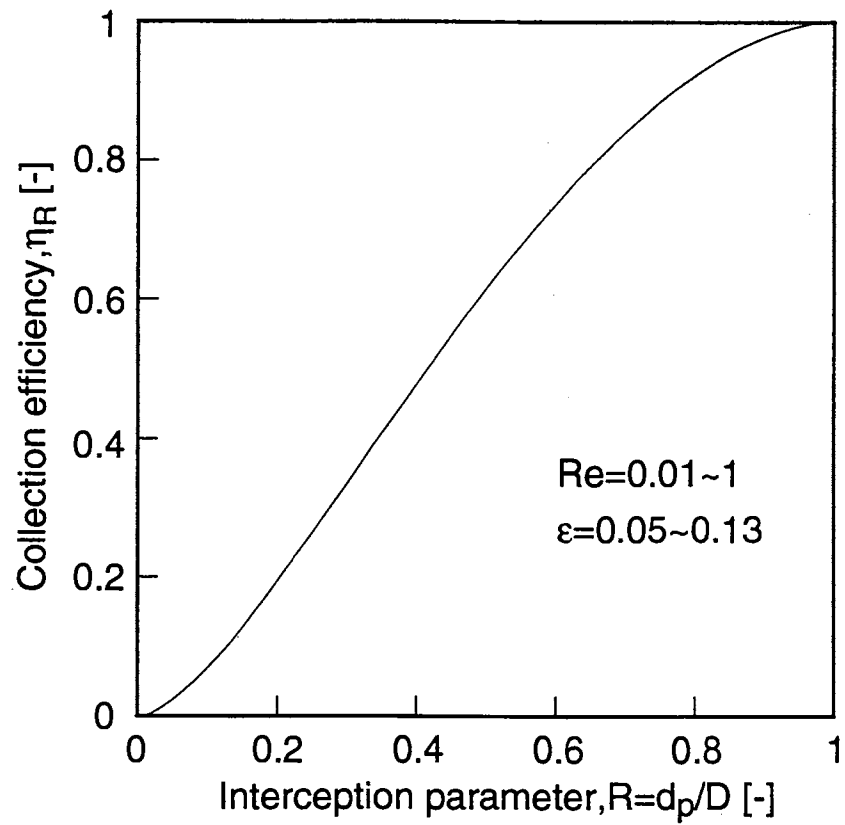


Fig.3-6 Interception efficiency at pore entrance.

2) 拡散による捕集効率

単一孔モデル内部の粒子濃度分布は、先に求めた単一孔モデルの流れの解析結果を用い、対流拡散方程式を解くことで求められる。無次元化された対流拡散方程式は次式で与えられる。

$$u_r^* \frac{\partial c^*}{\partial r^*} + u_z^* \frac{\partial c^*}{\partial z^*} = \frac{1}{Pe} \left[\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left(r^* \frac{\partial c^*}{\partial r^*} \right) + \frac{\partial^2 c^*}{\partial z^{*2}} \right] \quad (3-13)$$

ここで Pe はペクレ数 (Peclet number) $Pe = u_0 D / D_B$ 、 D_B はブラウン拡散係数 (Brownian diffusion coefficient)、 $c^* = c/c_p$ 、 $r^* = r/D$ 、 $z^* = z/D$ である。拡散による捕集効率は単一孔に流入する全粒子量とフィルタに沈着する粒子量の比で求められる。

次にこれを解くための境界条件を Fig.3-7 に示す。フィルタより十分上流で粒子濃度は一様とし無次元濃度 1 を与えた。またさえぎりを考慮するためにフィルタ表面より粒子の半径分離れた点での濃度を 0 とした。

なお、この数値計算においても、先に述べた流体解析プログラムである FIDAP を用いた。Fig.3-8 はさえぎりパラメータ $R=0$ とした、純粋な拡散による捕集効率を示す。図中の実線は単一孔全体の捕集効率 η_D 、破線は孔内部のみでの捕集効率 η_p を示す。孔表面での捕集効率 η_s を用いると、 η_D は次式で表せる。

$$\eta_D = \eta_s + \eta_p \quad (3-14)$$

図より、 Pe 数が大きくなると実線の値の方が顕著に大きくなっていることから、この Pe 数の範囲では、孔表面での捕集がよく効くことがわかる。

また、Fig.3-9 は単一孔モデル全体に対し、拡散による捕集にさえぎり効果を考慮した、さえぎり拡散による捕集効率を示す。図より、さえぎりパラメータ R が大きくなると、 Pe 数に対する捕集効率の変化が小さくなり、また、 Pe 数が大きくなると孔表面でのさえぎりによる捕集効率に収束するような結果を得た。これより、パラメータ R が大きくなると、捕集機構として拡散より孔表面でのさえぎり効果が効くことがわかる。

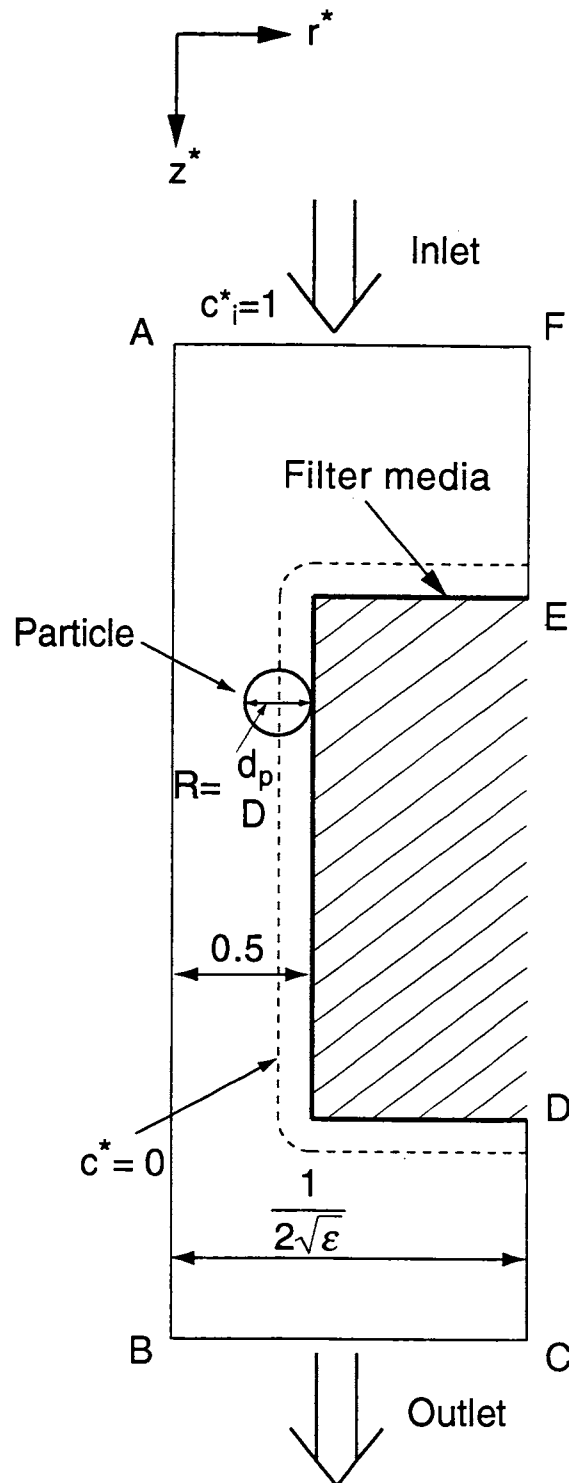


Fig.3-7 Boundary conditions for concentration calculation.

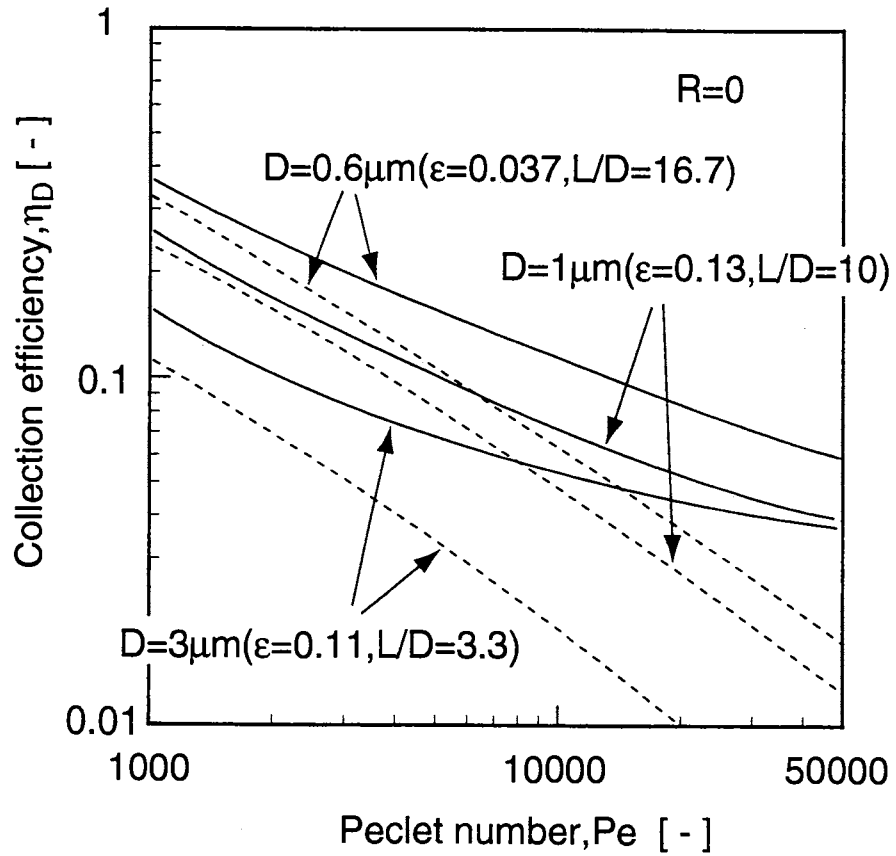


Fig.3-8 Collection efficiency of various pore size filters by pure diffusion

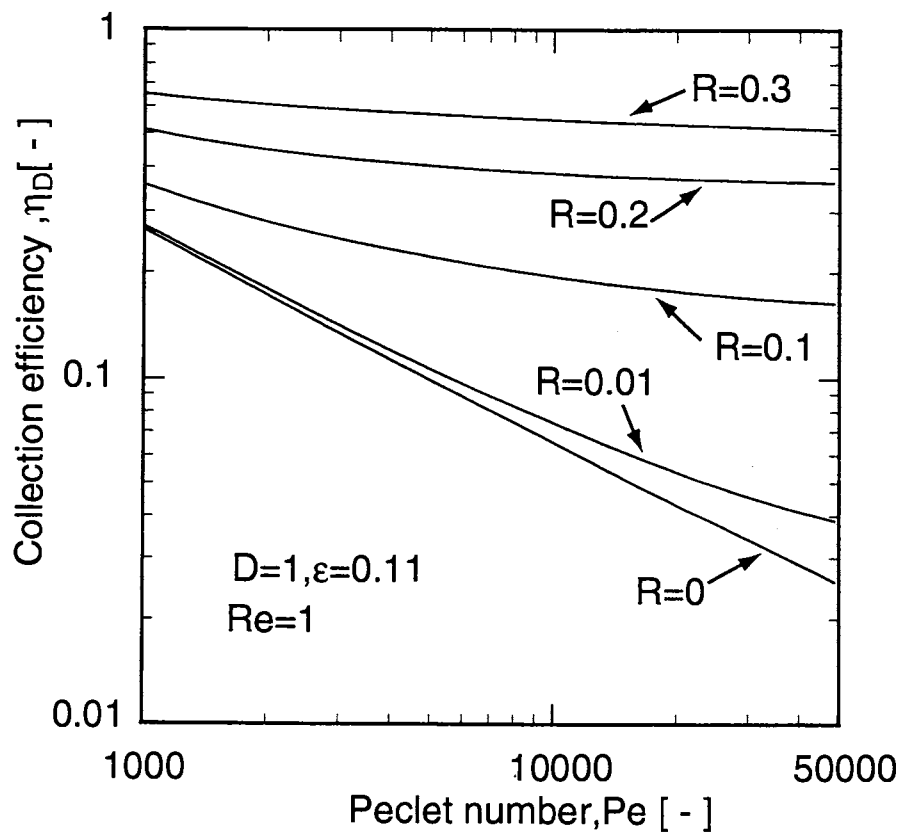


Fig.3-9 Influence of interception parameter on collection efficiency by diffusion on single pore model.

3.2 実験結果及び考察

3.2.1 さえぎり効果が粒子透過率に及ぼす影響

ここでは、これまでほとんど行われていない、さえぎりパラメータ d_p/D が 1 以下のニュークリポアフィルタの粒子透過率の測定において、さえぎり効果が粒子透過率に及ぼす影響について検討した。

テストフィルタは、孔径が $3\mu\text{m}$ と $5\mu\text{m}$ のニュークリポアフィルタを用いて、粒径と濾過速度を変化させて粒子透過率を測定した。その結果をそれぞれ Fig.3-10、Fig.3-11 に示す。この図より、さえぎりパラメータが 1 以下においても、粒径が大きいほど粒子がよく捕集されており、粒子の捕集にさえぎり効果が効いていることがわかる。また、濾過速度が小さいほど粒子透過率が小さくなっている。

次に Fig.3-10,11 の結果を、さえぎりパラメータ d_p/D の関数として示し、数値計算で求めた理論値と比較検討した。その結果を Fig.3-12 に示す。図中の実線はそれぞれのフィルタの孔入口部でのさえぎりによる捕集効率の数値計算の結果である。この図より、わずかであるがさえぎりパラメータが同じであっても孔径 $5\mu\text{m}$ のフィルタの方が $3\mu\text{m}$ のフィルタより粒子透過率が大きくなることがわかる。これより、粒子透過率はさえぎりパラメータ及び濾過速度だけで決定しないことがわかった。また、理論値と実験値を比較すると、理論値の粒子透過率は実験値よりも極端に小さくなっている。これは、数値計算では、フィルタに接触した粒子は必ず捕集されるという条件、つまり付着効率を 1 として計算した結果であるが、実験ではこの付着効率が 1 以下になるためと考えられる。そこで、孔径 $3\mu\text{m}$ のフィルタで濾過速度が 0.52mm/s の実験条件で、電解質である KCl を液に添加し、電解質濃度 0.01mol/l の条件で、同様の実験を行った。その結果、超純水中よりも粒子透過率が小さくなっている。ことから、超純水中では、フィルター粒子間に働く電気二重層による反発力のため、粒子が捕集されにくくなっていると言える。

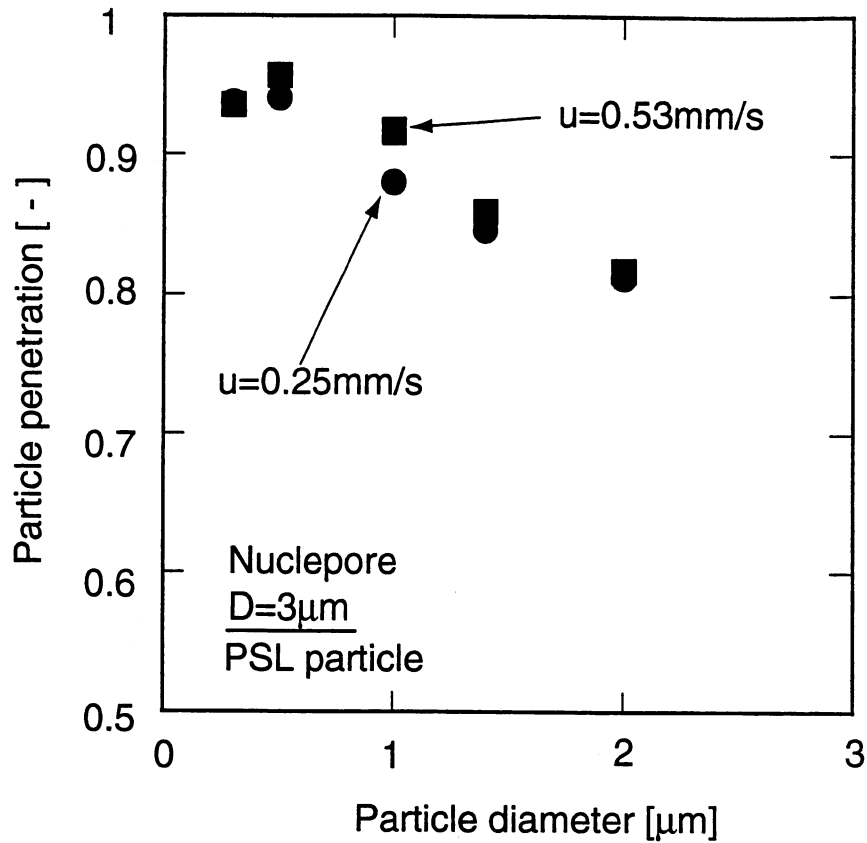


Fig.3-10 Particle penetration on 3µm pore size filter as a function of particle size.

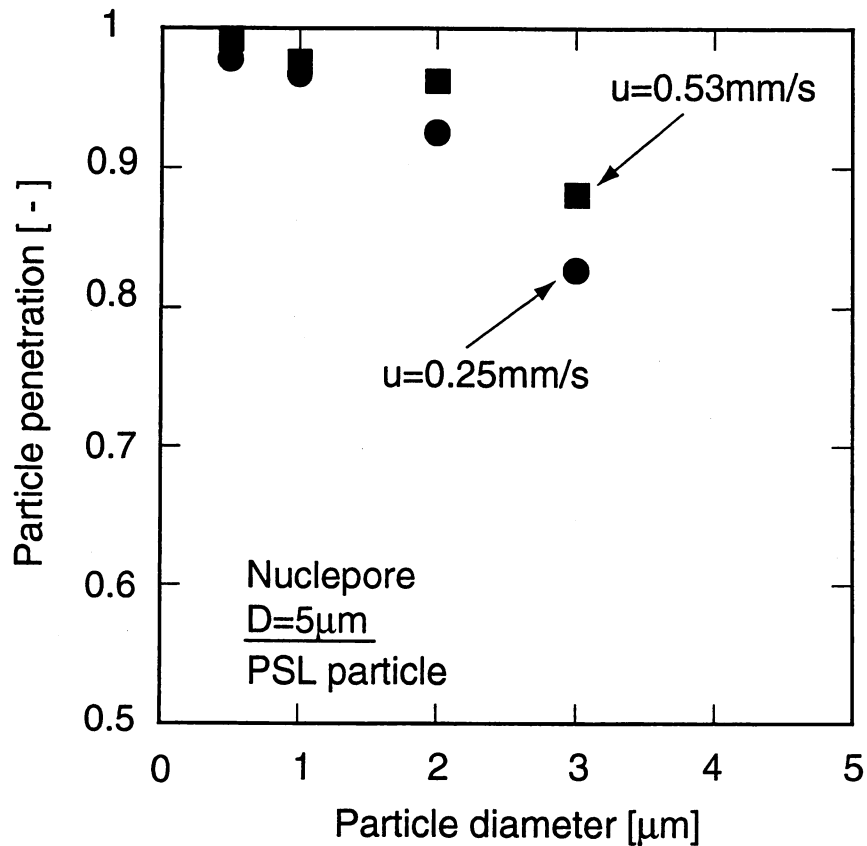


Fig.3-11 Particle penetration on 5µm pore size filter as a function of particle size.

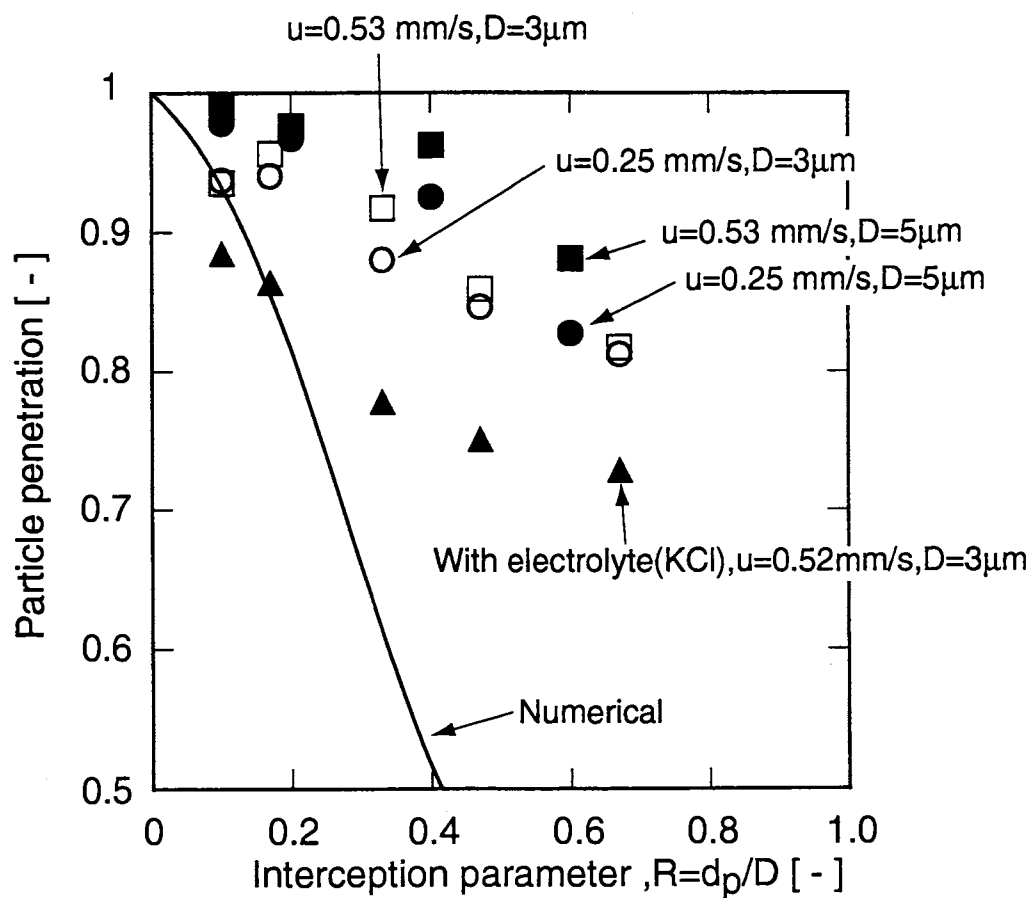


Fig.3-12 Comparison between experimental data and numerical one as a function of interception parameter, R .

3.2.2 濾過速度が粒子透過率に及ぼす影響

ここでは、濾過速度が粒子透過率に及ぼす影響を調べるために、濾過速度を大きく変化させて透過率の測定を行った。また、超純水に電解質を添加して同様の実験を行った。フィルタには孔径 $3\mu\text{m}$ 、粒子には $2.1\mu\text{m}$ の単分散 PSL 粒子を用いた。その結果を Fig.3-13 に示す。図の実線は、さえぎりによる捕集効率の数値計算の結果である。この図より、どの濾過速度の範囲においても、超純水中の方が電解質添加時より粒子透過率が大きいことがわかる。しかし、濾過速度が大きくなると電解質添加の有無に関わらず、粒子透過率が大きくなり 1 に近づき、粒子は捕集されにくくなる。逆に、濾過速度が小さくなると透過率は理論値に近づくことがわかった。

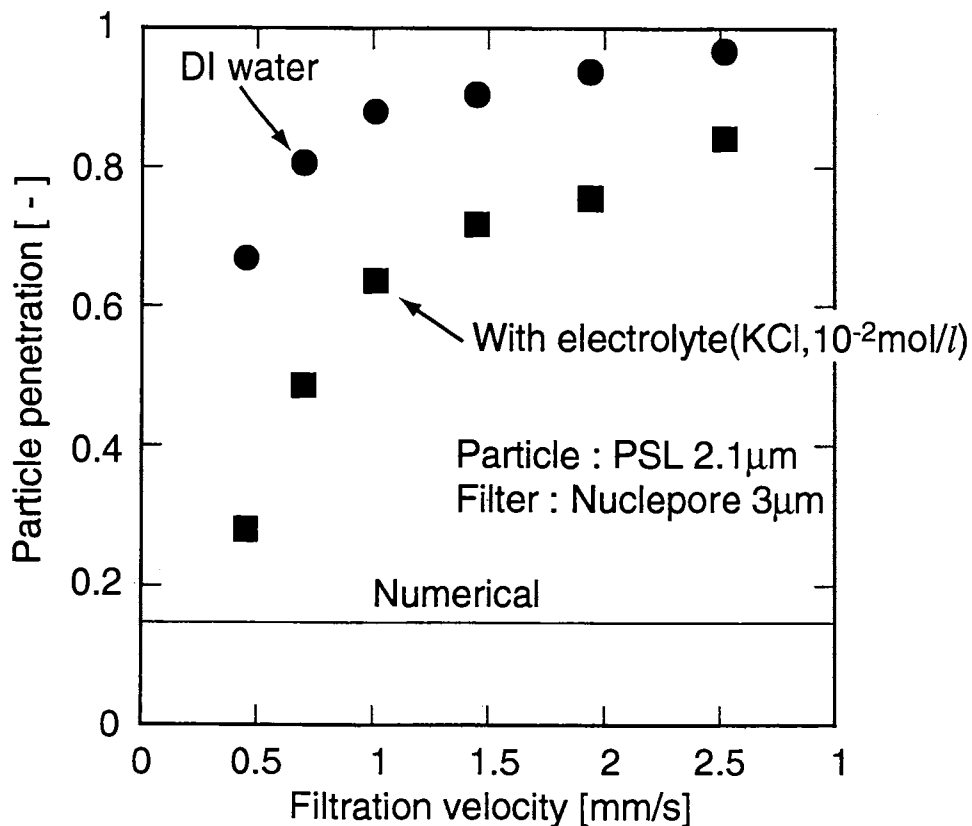


Fig.3-13 Influence of electrolyte and filtration velocity on particle penetration .

3.2.3 考察

フィルタ孔径より小さい粒子の捕集は、粒子がフィルタへ接触するまでの輸送過程（衝突効率）と粒子がそこで安定に付着するかどうかを決める付着過程（付着効率）に分けられる。従って、フィルタの捕集効率 η_t は粒子のフィルタへの衝突効率 η_c と、粒子の付着効率 η_a の積で表される。

$$\eta_t = \eta_c \cdot \eta_a \quad (3-15)$$

ニュークリポアフィルタにおける、さえぎりパラメータ 1 以下の粒子捕集において、さえぎりパラメータが大きいほど粒子透過率が小さくなることから、さえぎり効果が粒子のフィルタへの輸送過程として支配的であることがわかった。しかし、さえぎりパラメータが同じでも、フィルタ孔径によって粒子透過率が異なるのは、フィルタと粒子間に働く付着力、及び粒子が流体から受ける流体抵抗の差の相互作用によるものと考えられる。そのうち前者は、第 2 章の Table2-1 に示すように、 $3\mu\text{m}$ と $5\mu\text{m}$ のフィルタでは表面電位に違いがあるため、フィルタと粒子間に働く電気二重層による反発力に差によるもので、後者は、さえぎりパラメータが同じでも用いた粒子の粒径が異なるために、粒子に働く流体抵抗に生じる差である。また、超純水に電解質を添加した結果、粒径、濾過速度に関わらず、粒子透過率は超純水に比べ小さくなった。電解質として KCl を用いた場合、電離した K^+ 、 Cl^- はニュークリポアフィルタ（ポリカーボネートフィルム）及び PSL 粒子に対して、その表面電位決定と無関係イオンである。このようなとき、DLVO 理論によると電解質の添加によりイオン濃度が高くなっても、付着力はほとんど変わらない。このことから、超純水中で粒子透過率が大きくなるのは、超純水中ではイオン濃度が約 10^{-6}mol/l と低く、フィルタ及び粒子周りの電気二重層の厚さが大きいと、電気二重層による反発力が遠距離間力として働くために、粒子がフィルタ表面へ接近しにくくなり衝突効率 η_c が下がるためであると考えられる。また、電解質添加の有無に関わらず、濾過速度が小さいほど粒子透過率が小さくなるのは、フィルタに接触した粒子の付着効率の問題で、特にニュークリポアフィルタの場合、粒子が流体から受ける抗力の大きさによって、安定に保持されるかどうかが決まるためであると考えられる。この原因を調べるために、二物体間の相互作用力を考慮していない、単一

孔付近での粒子の軌跡と流体の速度を FIDAP を用いた数値計算で調べた。Fig.3-14 に粒子の軌跡、Fig.3-15 に流体の速度分布を示す。粒子の軌跡計算の結果から、さえぎり効果により捕集される粒子のほとんどが単一孔の入口近傍であることがわかる。また、流体の速度分布図から、流体の速度は孔入り口付近で急速に大きくなることがわかる。そこで、実際に、ニュークリポアフィルタの粒子の付着状態を SEM で観察した。その結果 (Fig.3-16)、数値計算の結果と同様に、粒子はフィルタ孔の縁付近で付着していることがわかった。以上より、ニュークリポアフィルタの場合、濾過速度が大きくなるほど粒子透過率が大きくなるのは、粒子は流体の速度が大きくなる孔入り口近傍で捕集されるためであると考えられる。

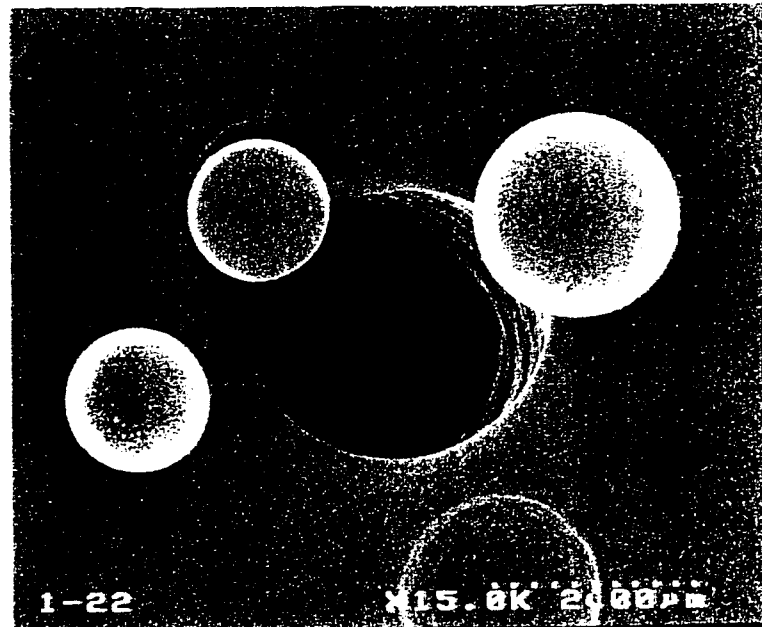


Fig.3-16 Condition of deposited particles on Nuclepore filter.

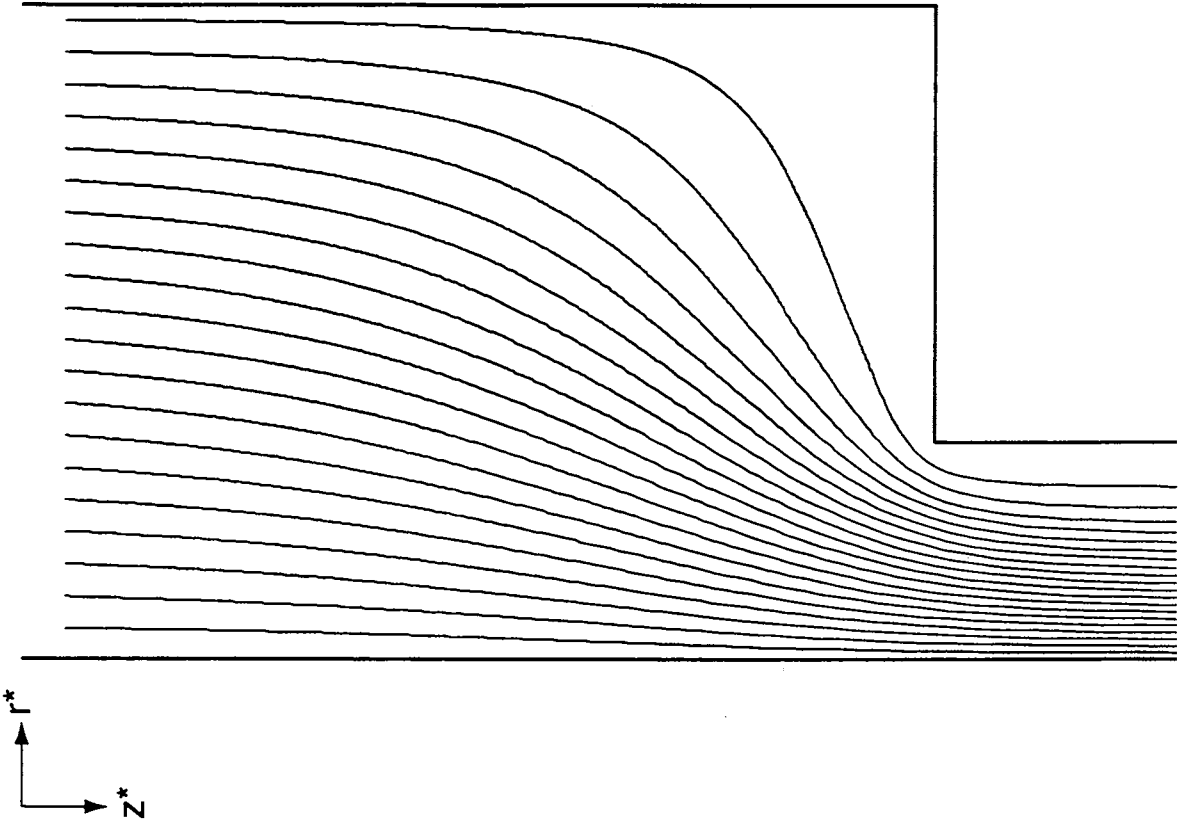


Fig.3-14 Particle trajectory at pore entrance.

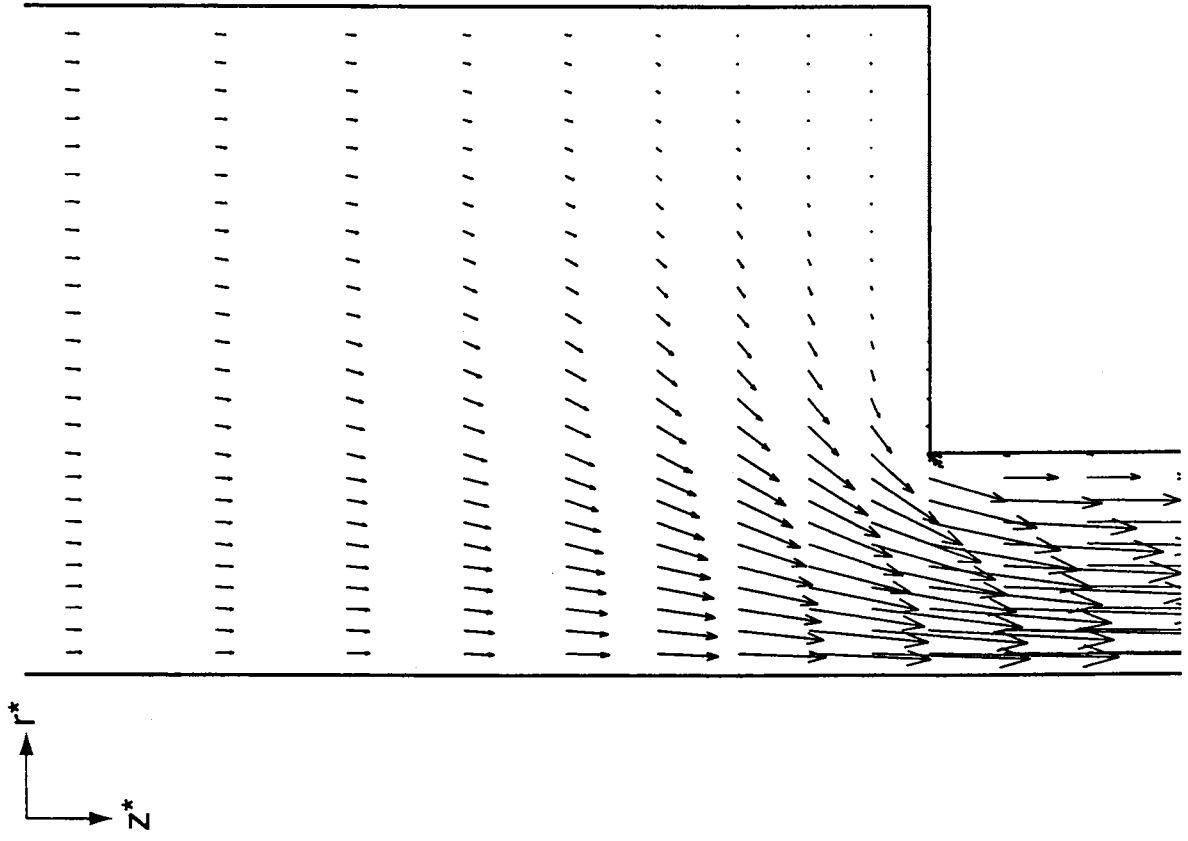


Fig.3-15 Velocity distribution at pore entrance.

第4章 PTFE メンブレンフィルタの粒子除去機構

本章では、数種類の PTFE メンブレンフィルタをテストフィルタとして用い、表面特性及び構造の違いが粒子除去に及ぼす影響について検討した。また、濾過速度と粒子透過率の関係についても同時に検討を行った。

4.1 PTFE メンブレンフィルタ

Fig.4-1 に構造の違う 2 種類の PTFE メンブレンフィルタの SEM (Scanning Electron Microscope) 写真を示す。写真に示すように、明らかに構造が異なっているのがわかる。本研究では、(a) を繊維状 (Fiber-like) (b) を孔状 (Pore-like) と呼ぶことにする。実験には、疎水性及び親水性の繊維状フィルタ 2 種類と疎水性の孔状フィルタ 1 種類の合計 3 種類の PTFE メンブレンフィルタを用いた。これらの物性値は第 2 章の Table 2-1 に示す。

4.2 実験結果及び考察

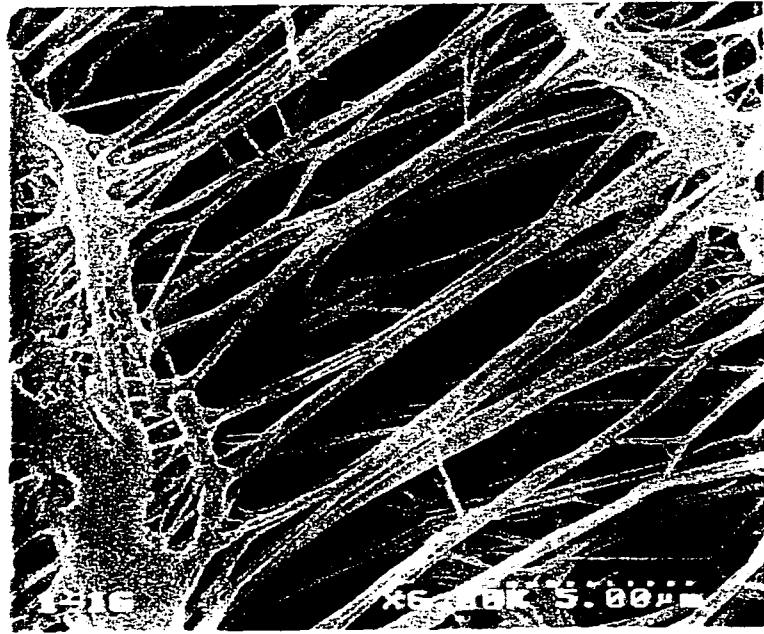
4.2.1 粒子の表面特性と粒子透過率の関係

二物体間の相互作用の一つに、疎水性相互作用力がある。これは第 1 章で述べたように、疎水性表面を持つ物質同士が互いに引き合う力である。しかしながら、この疎水性引力と粒子除去率との関係については、はっきりわかっておらず、特にその粒径依存性に関する研究は、ほとんどなされていない。ここでは、粒子の表面特性の違いと粒子透過率との関係について検討した。

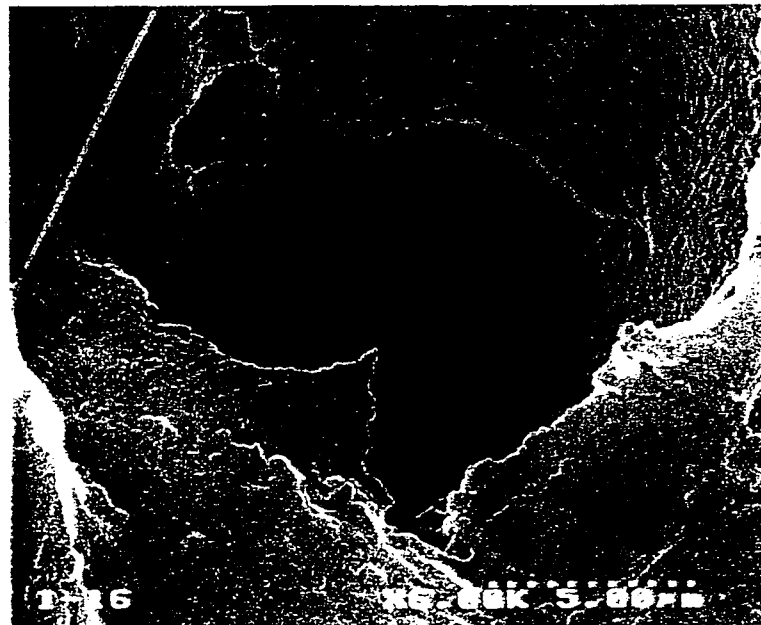
1) 粒子の表面特性の影響

疎水性表面を持つ粒子と親水性表面を持つ粒子の透過率を測定するために、疎水性粒子として単分散の PSL 粒子 ($d_p=0.2\sim 0.8\mu\text{m}$) と親水性粒子として単分散のシリカ (SiO_2) 粒子 ($d_p=0.25\sim 0.85\mu\text{m}$) を用いた。粒子の Zeta 電位は第 2 章の Table 2-2 に示す。

本研究では、粒子濃度を測定するためにレーザーパーティクルカウンタを用いているが、これは PSL 粒子により校正されているため、計測される粒径は PSL 粒子相当径となる。そこで、波高分析器 (model KH-02A、リオン (株)) を用いて、



(a)Fiber - like



(b) Pore - like

Fig.4-1 Scanning electron microscope photograph of two type of PTFE membrane filter.

各粒径におけるシリカ粒子及びPSL粒子の波高値を測定した。その結果を Fig.4-2 に示す。図に示すように、粒径が同じでもシリカ粒子の方が波高値が小さくなっている。これは、PSL粒子とシリカ粒子の屈折率の違いによるものであるが、これより、シリカ粒子を測定するときには、PSL粒子と同じ粒径のレンジで測定することができないことがわかった。そこで Fig.4-2 の結果を踏まえて、シリカ粒子の透過率を測定するときには、0.85、0.6、0.4 μm の粒子はパーティクルカウンタの0.2 μm のレンジを、0.25 μm は0.15 μm のレンジを用いることにした。

次に、粒子透過率の測定結果を Fig.4-3 に示す。その結果、PSL粒子とシリカ粒子の透過率に有為な差は見られなかった。しかしながら、これまで本研究室において、1.4 μm の単分散PSL粒子と平均粒径1.5 μm のガラスビーズをテスト粒子に、テストフィルタに公称径10 μm のPTFE繊維状フィルタを用い、粒子透過率測定を濾過速度を変化させて行い、比較検討している¹⁵⁾。その結果、疎水性引力のためにPSL粒子の方がガラスビーズより、よく捕集されるという知見を得てきた。そこで今回、PSL粒子に比べ粒径に分布がある、この1.5 μm のガラスビーズを多分散粒子として用い、PSL粒子と比較検討した。このガラスビーズを多分散として扱うため、0.5 μm 以下の粒子透過率は、パーティクルカウンタの各レンジ間の中央径の値として求めた。また、0.5 μm 以上は1.5 μm とした。なお、PSL粒子とガラスビーズの屈折率はほぼ同じなので、その補正は行わなかった。Fig.4-4に実験結果を示す。その結果、1.5 μm のガラスビーズだけが、PSL粒子に比べ、粒子透過率が大きくなっている。そこで、ガラスビーズのSEM写真を撮り、それより0.4 μm 以上の粒径分布を求めた。その結果を Fig.4-5 に示す。図より明らかに、粒径分布は1.5 μm より小さい方に広く分布を持っていることがわかる。このことから、1.5 μm のガラスビーズの透過率が大きくなったのは、疎水効果の影響というよりむしろ、ガラスビーズの粒径分布が小さい方に広く分布しているため、1.5 μm より小さい粒子の透過率が0.5 μm 以上の粒子全体の透過率に、影響を与えたためと考えられる。

以上の結果より、PTFEメンブレンフィルタによる液中微粒子の濾過において、疎水性粒子と親水性粒子の透過率に差が生じないことから、疎水性引力は粒子除去に効果的に作用せず、超純水中での粒子透過率は粒径によって決まることがわかった。

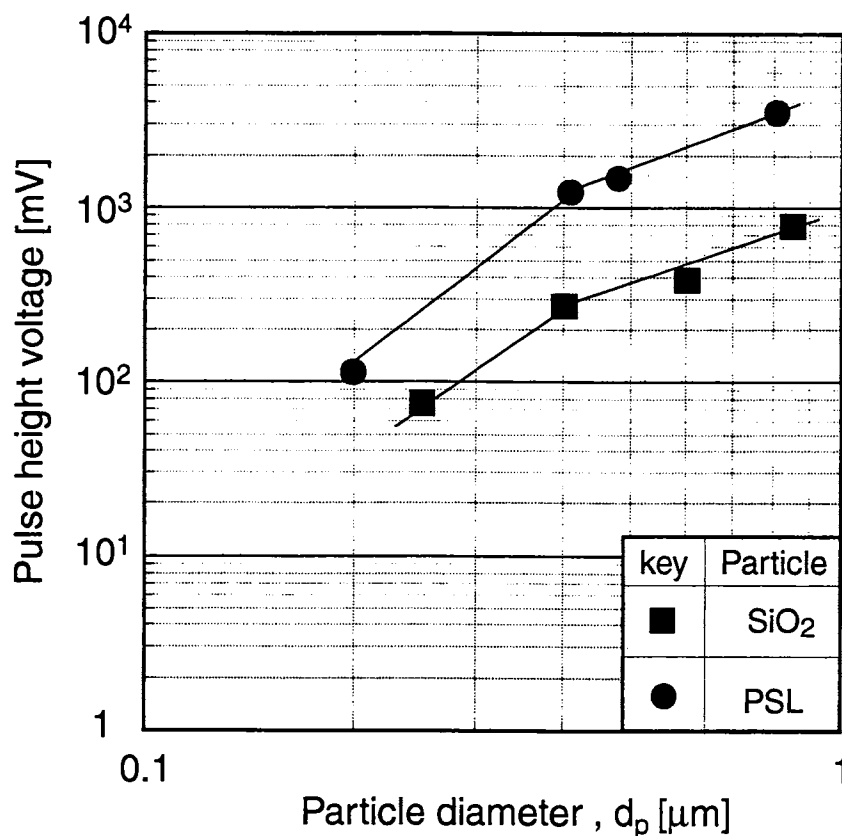


Fig.4-2 Pulse high voltage of PSL and SiO_2 particle in DI water.

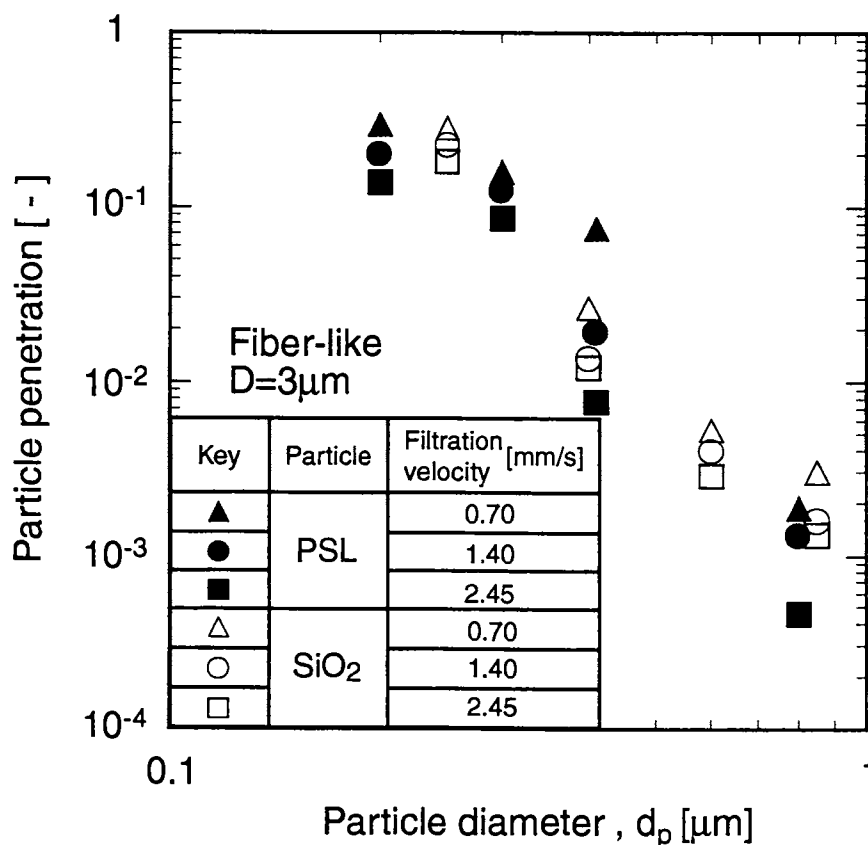


Fig.4-3 Comparison between PSL and SiO_2 particle on particle penetration of fiber-like membrane filter.

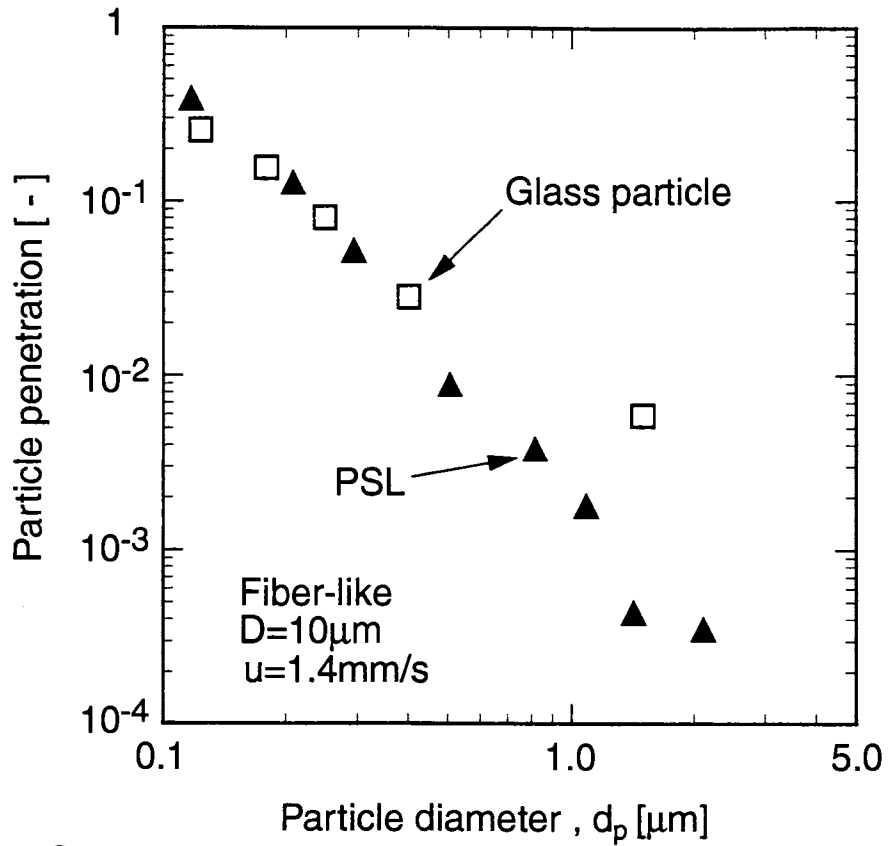


Fig.4-4 Comparison between PSL and glass particle in particle penetration of $10\mu\text{m}$ pore size rated fiber-like membrane filter.

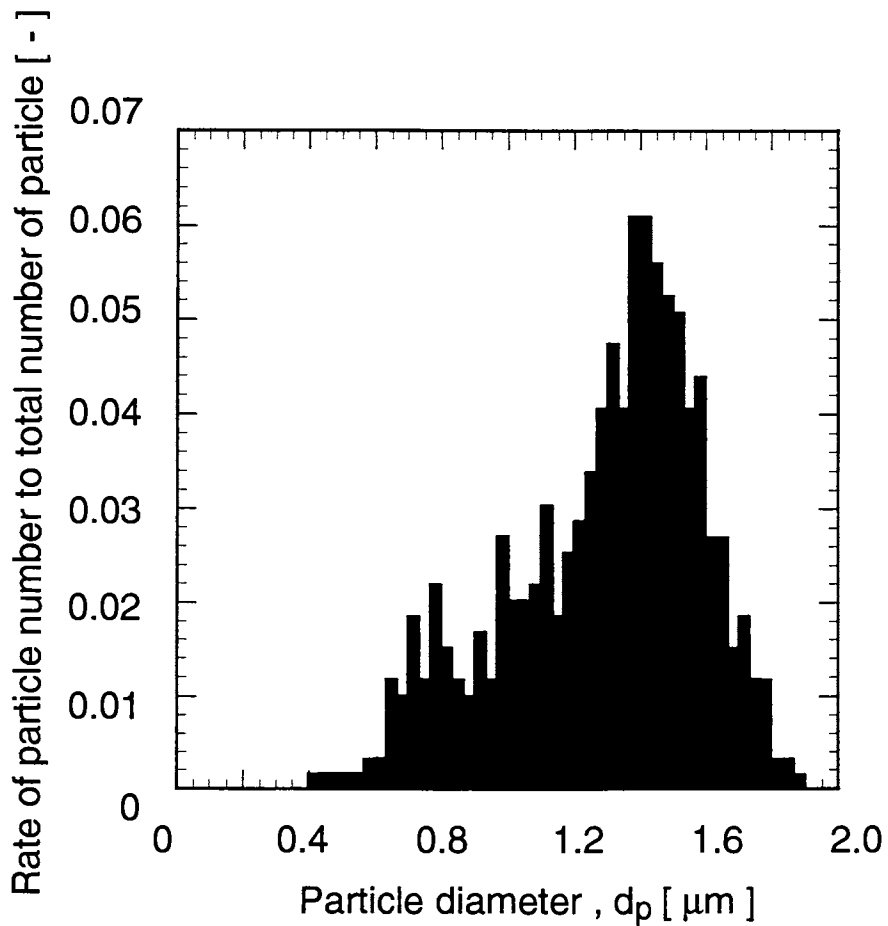


Fig.4-5 Particle size distribution of glass particle larger than $0.4\mu\text{m}$.

4.2.2 フィルタ構造と粒子透過率の濾過速度依存性の関係

本研究室では、これまで繊維状 PTFE メンブレンフィルタ濾過機構について検討してきたが、他の構造の PTFE 製メンブレンフィルタについては行っていない。本研究では、新たに、孔状の PTFE メンブレンフィルタ (Fig.4-1(b)) を用いることによって、構造の違いが粒子透過率に及ぼす影響について検討した。

1) 繊維状フィルタ

まず、フィルタ公称径の影響を調べるため、公称径 $3\mu\text{m}$ と $1\mu\text{m}$ の疎水性繊維状フィルタを用い、粒径と濾過速度を変えて、粒子透過率の測定を行った。その結果を、Fig.4-6,4-7に示す。Fig.4-6は公称径 $3\mu\text{m}$ 、Fig.4-7は公称径 $1\mu\text{m}$ のデータである。この2つの図より、超純水中ではフィルタ公称径に関わらず、濾過速度が大きいほど、粒子透過率は小さくなることがわかる。また、粒径の違いにより、粒子透過率の濾過速度依存性が異なることがわかった。しかしながら、超純水に非イオン性界面活性剤 (Triton-x-100) を添加し、フィルタと粒子間の付着力をなくした場合、粒子透過率は大きくなり、その濾過速度依存性の傾向はなくなった。

つぎに、表面を親水化処理した繊維状フィルタについて同様の実験を行った。この親水化処理は、フィルタをアルコール蒸気雰囲気中に置き、プラズマを照射することにより、アルコールの-OH基をフィルタ表面に導入することによって施された。親水化の度合いは、フィルタの耐水圧によって評価されるが、親水化処理されたものは 0.15 kg/cm^2 、未処理のフィルタは 0.32 kg/cm^2 と明らかにその差がわかる。実験結果を Fig.4-8 示す。フィルタの公称径は $3\mu\text{m}$ で、データは超純水中のものである。図より、表面に親水化処理を施しても、濾過速度に対して同様の傾向が得られた。

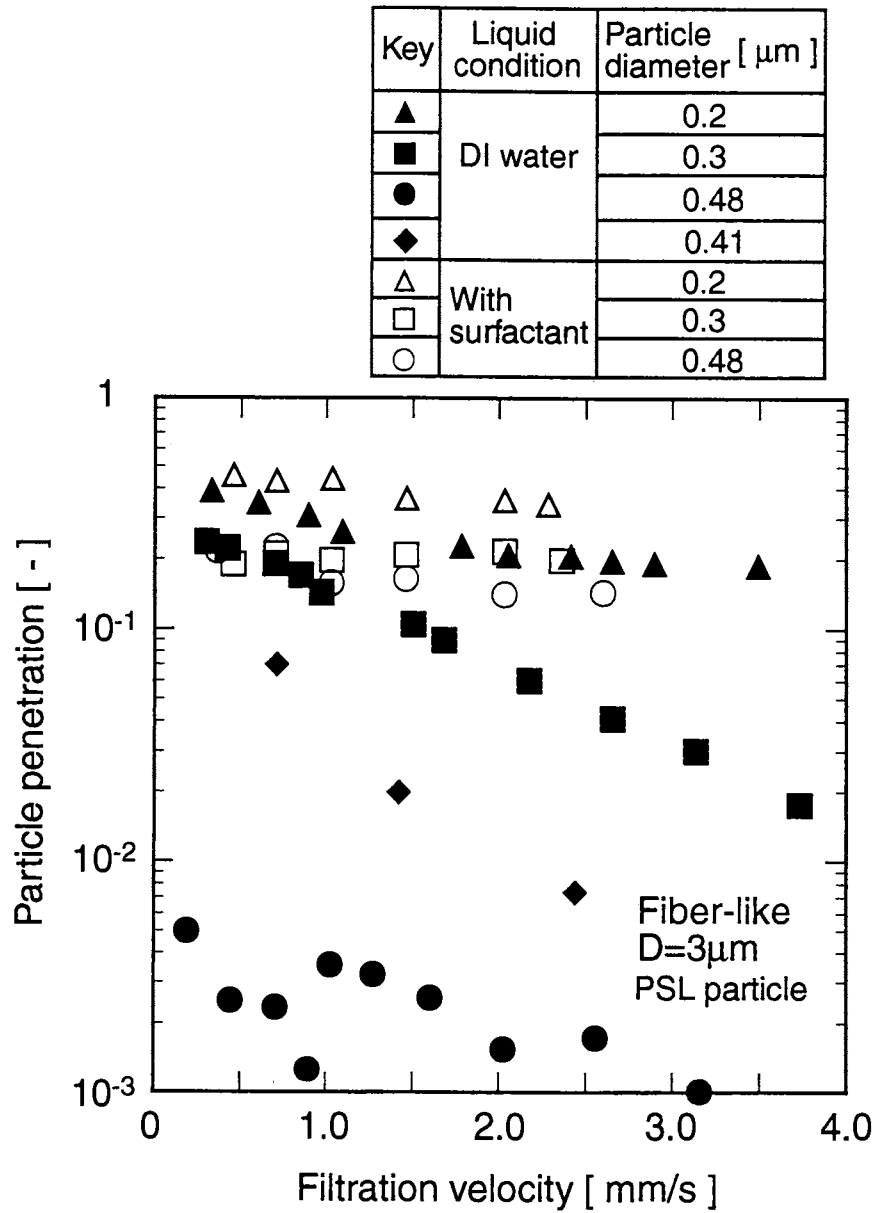


Fig.4-6 Particle penetration of 3 μm pore size rated membrane filter as a function of filtration velocity and particle size.

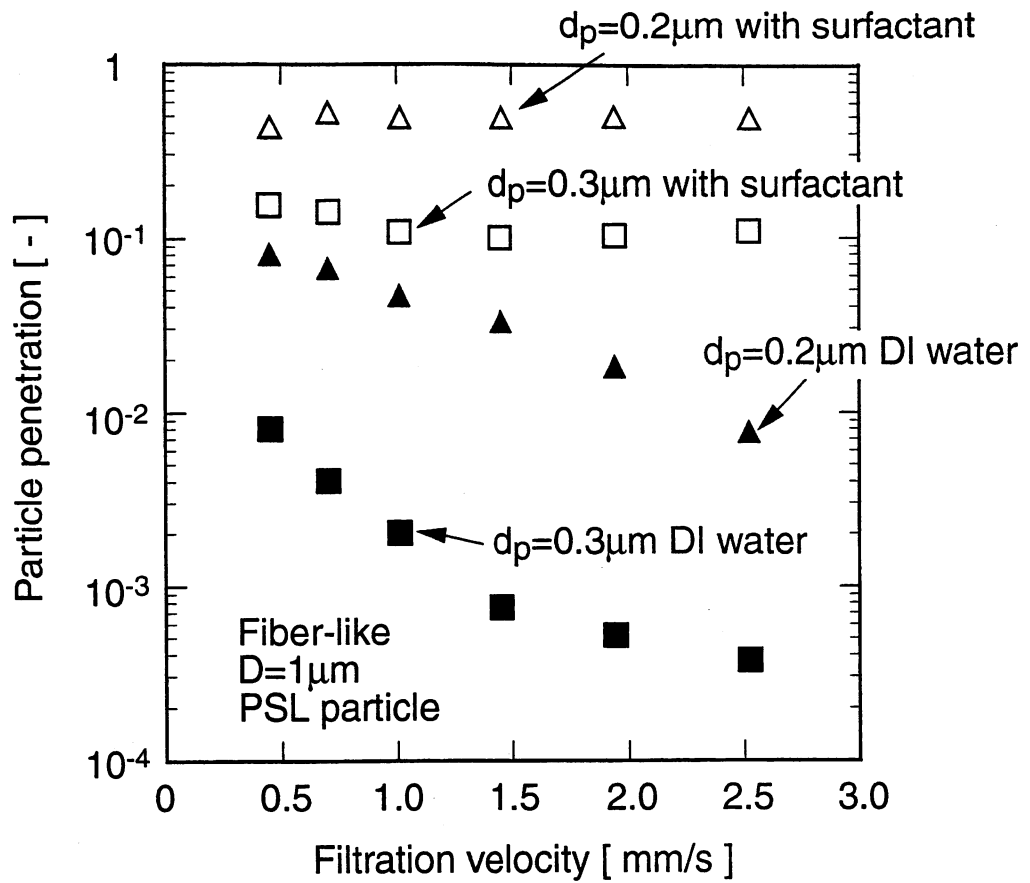


Fig.4-7 Particle penetration of 1µm pore size rated membrane filter as a function of filtration velocity.

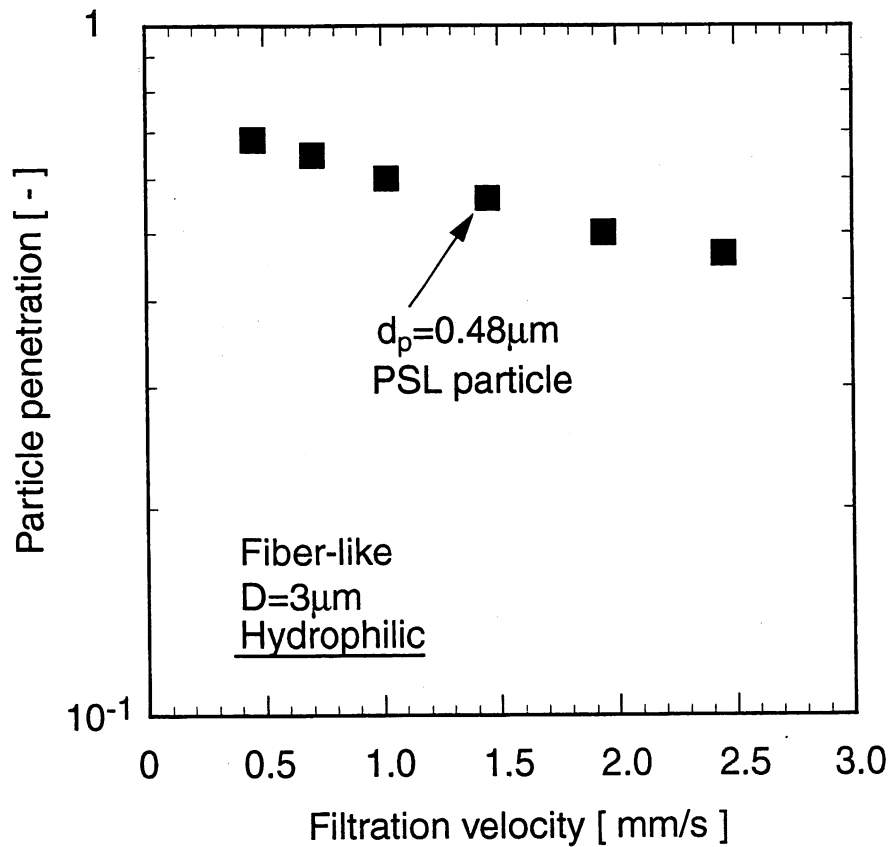


Fig.4-8 Particle penetration of hydrophilic membrane filter as a function of filtration velocity.

次に、電気二重層の厚さと粒子透過率の濾過速度依存性との関係を調べるために、PTFE メンブレンフィルタ及び PSL 粒子に対して、その表面電位決定と無関係イオンである塩化カリウム (KCl) を添加し、同様の実験を行った。電気二重層厚さと電解質濃度の関係は次式で表される。

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{2N_a C e^2 z^2}{\epsilon k T} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4-1)$$

ここで、 $1/\kappa$ は電気二重層厚さ、 C は対イオン濃度、 N_a はアボガドロ数、 e は電気素量、 z はイオン価数、 ϵ は溶液の誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。上式に示すように、電気二重層厚さは対イオン濃度の $1/2$ 乗に反比例する。次に実験結果を Fig.4-9 に示す。テストフィルタは公称径 $5\mu\text{m}$ の繊維状フィルタ、粒子は $0.3\mu\text{m}$ の PSL 粒子を用いた。図より、電解質濃度が高くなるにつれて、粒子透過率が小さくなることがわかる。また、電解質濃度が 0.1mol/l のとき、粒子透過率の濾過速度依存性は、超純水中に比べほとんどみられなくなった。

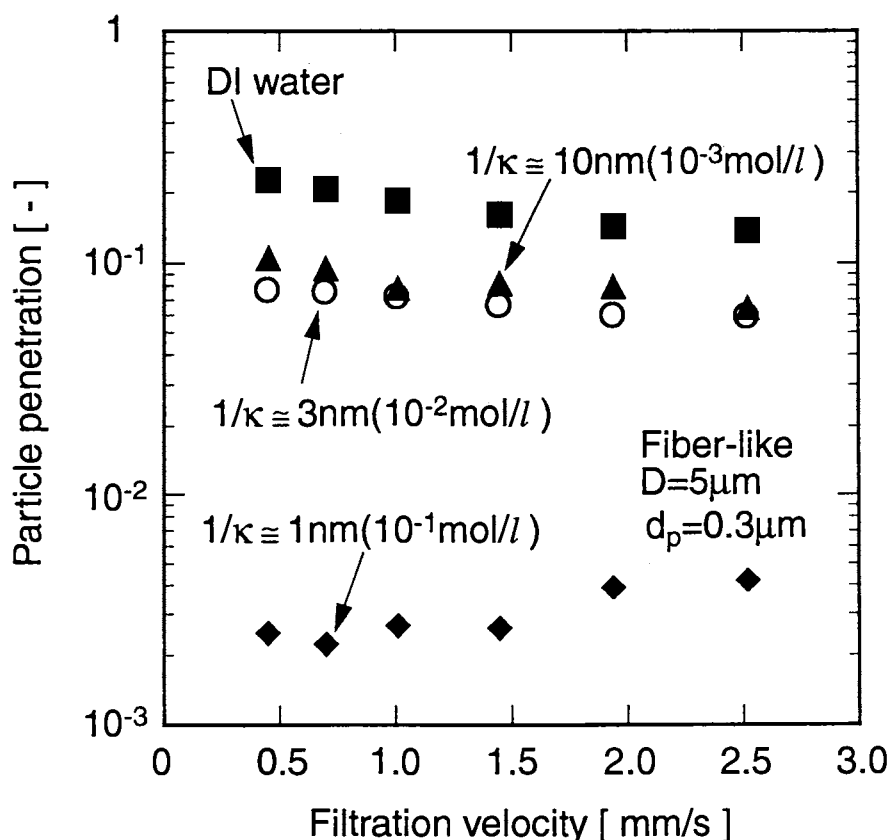


Fig.4-9 Influence of the thickness of electrostatic double layer on particle penetration.

2) 孔状フィルタ

1) では繊維状フィルタの粒子透過率と濾過速度の関係について調べたが、ここでは、公称径 $5\mu\text{m}$ の孔状 PTFE メンブレンフィルタを用い、構造の違いが粒子透過率に及ぼす影響について調べた。Fig.4-10 にその結果を示す。図を見てわかるように、各粒径において、濾過速度を変化させても粒子透過率に変化は見られなかった。また、界面活性剤を添加した場合、繊維状フィルタと同様に、粒子透過率は大きくなり、濾過速度による粒子透過率の変化はなかった。

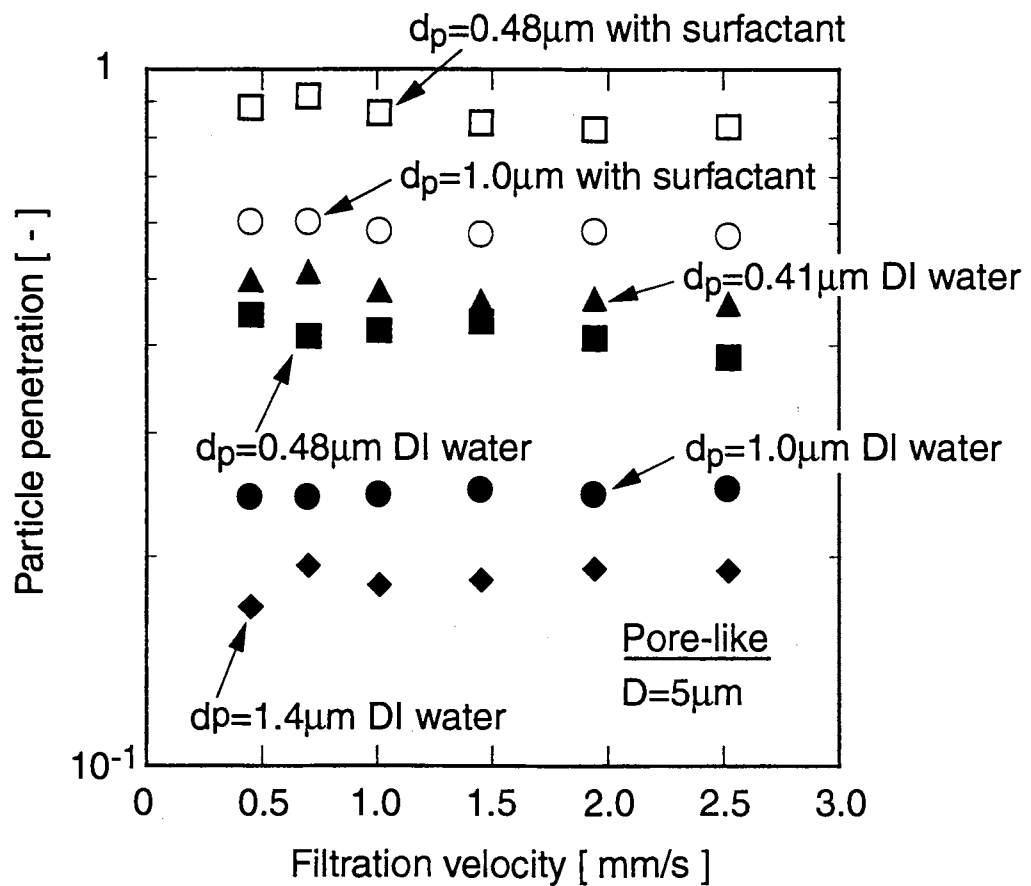
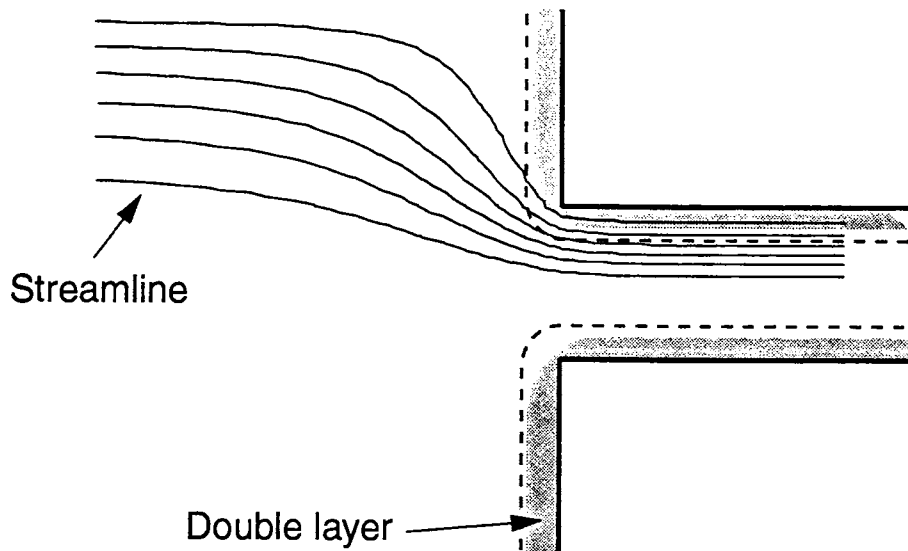


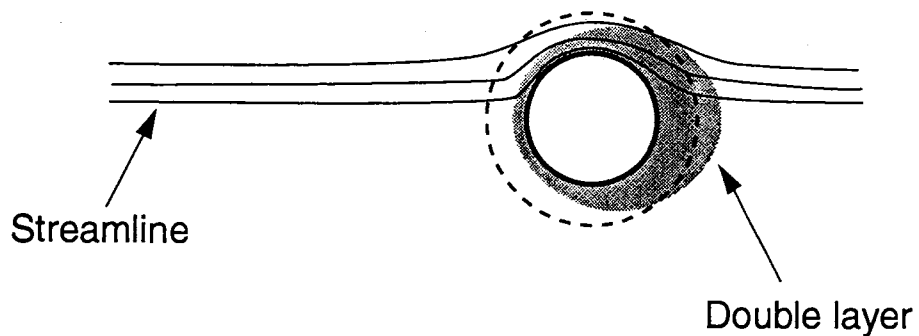
Fig.4-10 Particle penetration of pore-like membrane filter.

以上、構造の違う2種類のPTFEメンブレンフィルタを用い、超純水中における粒子透過率の濾過速度依存性について調べた結果、孔状フィルタでは濾過速度が変化しても粒子透過率に変化は見られず、繊維状フィルタだけが表面の濡れ性に関わらず、濾過速度が大きくなるほど粒子透過率小さくなることがわかり、フィルタ構造の違い及びフィルタの空隙率が粒子透過率の濾過速度依存性と関係しているものと考えられる。さらに、この繊維状フィルタ対して、電気二重層厚さと粒子透過率の濾過速度依存性との関係を調べた結果、電解質濃度が0.1mol/lのとき、この濾過速度依存性は見られなくなった。これより、PTFE繊維状フィルタによる液中微粒子の濾過において、濾過速度が大きいほど粒子透過率が大きくなるのは、超純水中のように電解質濃度が低く、電気二重層厚さが大きいときに顕著にみられる現象であることがわかった。以上の結果から、フィルタ構造、フィルタの空隙率、そしてそれと同時に、その捕集体周りの電気二重層厚さも、繊維状フィルタの濾過速度依存性に影響していると考えられる。そこで、これらの影響について以下で考察した。

まず、フィルタ構造及びフィルタの空隙率については、これらが、フィルタ内部の流れの形態に影響を及ぼすと考えられる。そして、その流れの形態は大きく分けて2つの場合に分けられると考えられる。一つは流体の流れが捕集体に対して内部流れになる場合 (Internal flow) で、もう一つは外部流れになる場合 (External flow) である。この流れの形態はフィルタの空隙率で決まり、例えば、本研究で用いた多孔板状のニュークリポアフィルタの様に、空隙率が小さいフィルタの場合、その内部の流れは前者となり、空隙率の高い、繊維状フィルタの場合、その流れは後者となる。これら、Internal flow モデルと external flow モデルを Fig.4-11 に示す。Internal flow モデル (a) の場合、フィルタの表面近傍の流体の速度は非常に遅くなるので、フィルタ表面の大部分の電気二重層は流体の流れから影響を受けにくい。また、実際に捕集体となる孔の入り口近傍では、電気二重層は薄くなり、二重層による反発力が小さくなるが、第3章でも述べたように、孔入り口付近では流速が急激に速くなるので、粒子が受ける流体抵抗の影響の方が大きくなり、濾過速度が大きくなったとき、フィルタに捕集されにくくなったと考えられる。一方、External flow モデル (b) の場合、濾過速度とほぼ同じ速度を持った流体が捕集体の近傍を通るような流れとなる。従って、捕集体周りの電気二重層は、流体の流れの影響を受け、図



(a) Internal flow model (Low porosity filter corresponding to Nuclepore filter).



(b) External flow model (High porosity filter corresponding to fiber-like filter).

Fig.4-11 Difference of streamline and double layer around the collector in DI water.

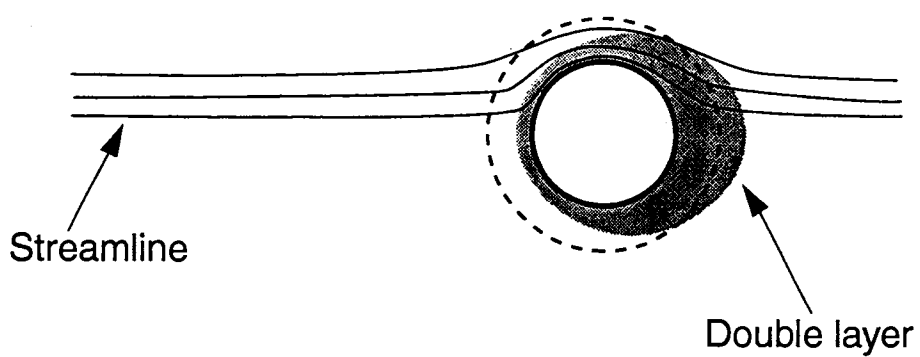
に示すように捕集体周りのイオンは流れに捕集体に追従することができず、電気二重層はすべり面を境に歪みが生じ、特に、捕集体前面の二重層が薄くなる様な形状をとる。そして、これは流速が速いほどより薄くなると考えられる。粒子は捕集体の前面でさえぎりによって捕集されるので、濾過速度が大きいとき、電気二重層による反発力が遠距離間力として作用しなくなるので、粒子が捕集体に接近しやすくなり、van der Waals の近距離間力によって捕集されやすくなると考えられる。

次に、濾液の電解質濃度の違いによる、捕集体周りの電気二重層の概念図を Fig.4-12 に示す。図に示すように、電解質濃度が高くなると電気二重層は圧縮される。フィルタ表面及び粒子表面の電位が、電解質が電離した際に生じるイオンの濃度によって変化しないとき、つまり、そのイオンが表面電位決定イオンでないとき、電解質濃度が高くなると、DLVO 理論に基づくフィルター粒子間のポテンシャル曲線は、Fig.4-13 に示すように変化する。なお、このポテンシャル曲線は粒子-平板間モデルの式を適用した。計算に用いた物性値は Table4-1 に示す。

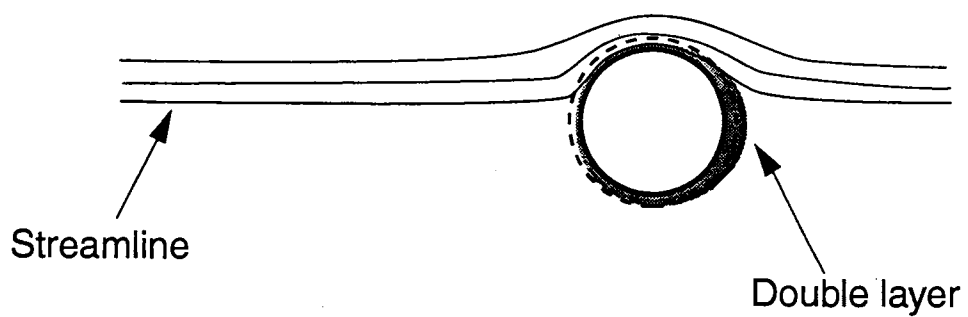
Table 4-1 Physical properties used in calculation

Hamaker const. [$\times 10^{-22} \text{J}$]	Surface potential of filter[mV]	Surface potential of particle[mV]	Particle size [μm]
7.45	-10	-50	0.3

計算結果から、ポテンシャルの障壁の高さは小さくなり、その極大値の位置もフィルタ表面に近くなることがわかる。このポテンシャル曲線から考察すると、電解質濃度が高いとき、電気二重層による反発力が遠距離間力として作用しなくなるため、粒子はフィルタ表面に接近し易くなる。このため、粒子のフィルタへの衝突効率が上がり、粒子透過率が小さくなると考えられる。また、これと同時に、電気二重層が圧縮されているため、捕集体周りの流れによる電気二重層の歪みは小さくなる。従って、電解質濃度が高いとき、濾過速度を変えても捕集体前面の電気二重層は圧縮されないため、粒子透過率は濾過速度に対して変化しないと考えられる。



(a) Low ion concentration.



(b) High ion concentration.

Fig.4-12 Difference of aspect of double layer around the collector by ion concentration.

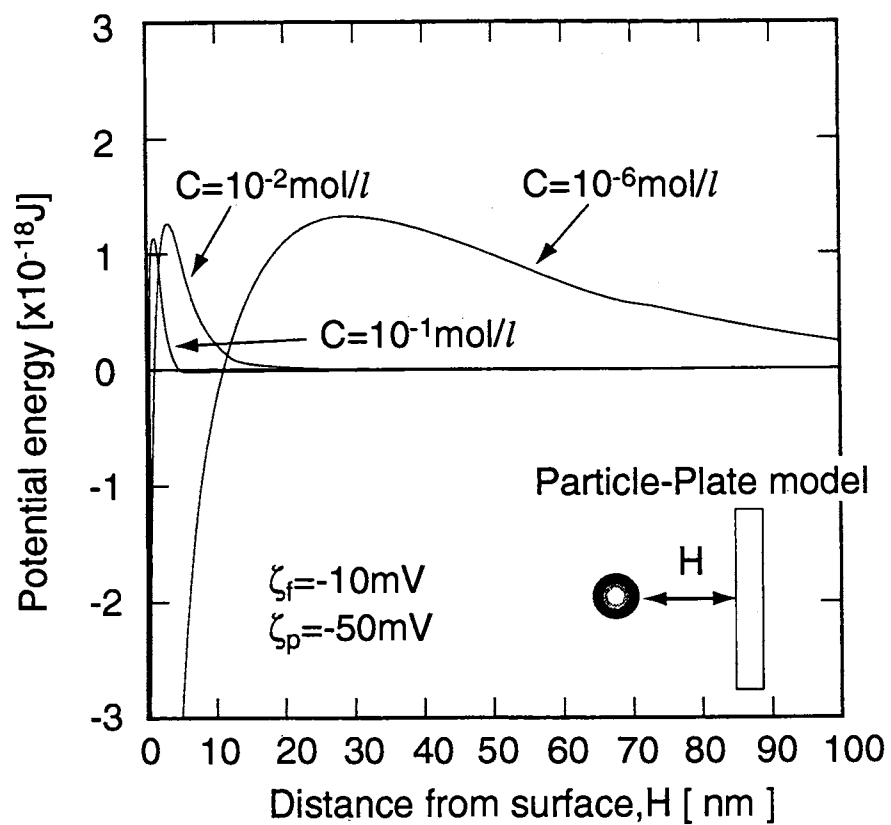


Fig.4-14 Surface interaction potential energy between filter and particle as a function of electrolyte concentration.

4.2.3 繊維状メンブレンフィルタの内部構造と粒子透過率の関係

本研究室でのこれまでの研究において、界面活性剤添加しフィルタ粒子間の付着力を無くした場合、粒子はふるい効果のみでしか捕集されないことが分かっている。そこで、前節の Fig.4-6 と Fig.4-7 を比較すると、界面活性剤を添加時における、フィルタ公称径より十分に小さい粒子の透過率は、フィルタ公称径が異なっても、ほとんど差が見られなかった。これは、メンブレンフィルタの公称径はふるい効果により完全に捕集できる粒径の目安でしかないため、付着力が作用しないとき、フィルタ公称径よりも十分に小さい粒子の濾過においては、フィルタの公称径は、ほとんど無意味になると考えられる。

しかしながら、超純水中のように、フィルタと粒子の間に付着力が作用する場合、0.3 μm 及び 0.2 μm の PSL 粒子の粒子透過率をフィルタ公称径の違いで比較すると、次の Fig.4-15 及び Fig.4-16 に示すように、フィルタ公称径の違いによって粒子透過率に大きな差があることが分かる。そこで本節では、繊維状フィルタの超純水中での粒子透過率をそのフィルタ公称径の大きさを評価せず、フィルタの充填率 α 及び平均繊維径 \bar{d}_f などのフィルタ内部構造の違いに着目し、それらがフィルタ公称径より十分に小さい粒子の捕集に及ぼす影響について検討した。

そこで、繊維状フィルタの内部構造の影響を調べるために、上に挙げたフィルタ物性の測定を行った。繊維状 PTFE メンブレンフィルタは Fig.4-1 (a) の写真に示すように、繊維状部分と PTFE の塊状部分の大きく分けて二つに分けることができる。本研究では、平均繊維径 \bar{d}_f の測定の際には、フィルタ表面の任意の位置を SEM を用いて倍率 10000 倍で数十枚撮影し、繊維状部分のみの繊維径を約 200~300 本測定した。そして、その篩い下累積頻度を対数確率紙にプロットし、次式より平均繊維径 \bar{d}_f を求めた。

$$\bar{d}_f = d_{fg} \cdot \exp(0.5 \ln^2 \sigma_g) \quad (4-2)$$

$$\sigma = \exp(\ln^2 \sigma_g) - 1 \quad (4-3)$$

ここで、 d_{fg} 、 σ_g はそれぞれ幾何平均径および幾何標準偏差である。

また、フィルタ厚さは、フィルタ断面の SEM 写真より測定した。充填率 α については、面積及び厚さ既知のフィルタの重さを測定し、次式より求めた。

$$\alpha = \frac{w}{\rho ah} \quad (4-4)$$

ここで、 w はフィルタの重さ、 ρ はフィルタ材質の密度（ここでは、PTFE の密度 2.00g/cm^3 ）、 a はフィルタ面積である。それぞれのフィルタの充填率、平均繊維径およびフィルタ厚さを Table 4-2 に示す。

Table 4-2 Physical properties of various fiber-like PTFE membrane filters.

Nominal pore size D [μm]	Packing density α [-]	Mean fiber diameter \bar{d}_f [μm]	Thickness h [μm]
1	0.20	0.29	94
3	0.17	0.32	97
5	0.20	0.59	71

表に示すように、実験に用いたフィルタは、厚さ、充填率、が異なっていることが分かった。

次に、各フィルタの圧力損失の測定を行った。その結果を Fig.4-17 に示す。この図より、公称径が小さいほど圧力損失は大きくなっているが、例えば、公称径 $1\mu\text{m}$ と $3\mu\text{m}$ のフィルタを比較すると、物性値の違いから推定される以上に、圧力損失に差があることがわかった。

以上、フィルタ物性を調べた結果、繊維状 PTFE メンブレンフィルタの充填率、平均繊維径、厚さなどの内部構造は、フィルタ公称径により異なることがわかった。しかし、各フィルタの圧力損失を調べた結果、測定した物性値から推定される以上に、公称径の違いによって圧力損失に差があることがわかった。これは、繊維状フィルタの内部構造は、Fig4-1(a)の SEM 写真に示すように非常に複雑で、全てが繊

維状部分ではなく PTFE の塊状の部分も存在し、特に、フィルタの圧力損失に寄与する、繊維状部分の物性を正確に測定できていないためであると考えられる。そして、捕集される粒子のほとんどはこの繊維状部分で捕集されると考えられるため、本研究の方法で調べた物性値のみから、フィルタの公称径の違いによる、粒子透過率の差を説明することはできず、今後、圧力損失及び粒子の捕集に影響を与える繊維状部分の物性を、正確に測定する方法を考えなければならない。

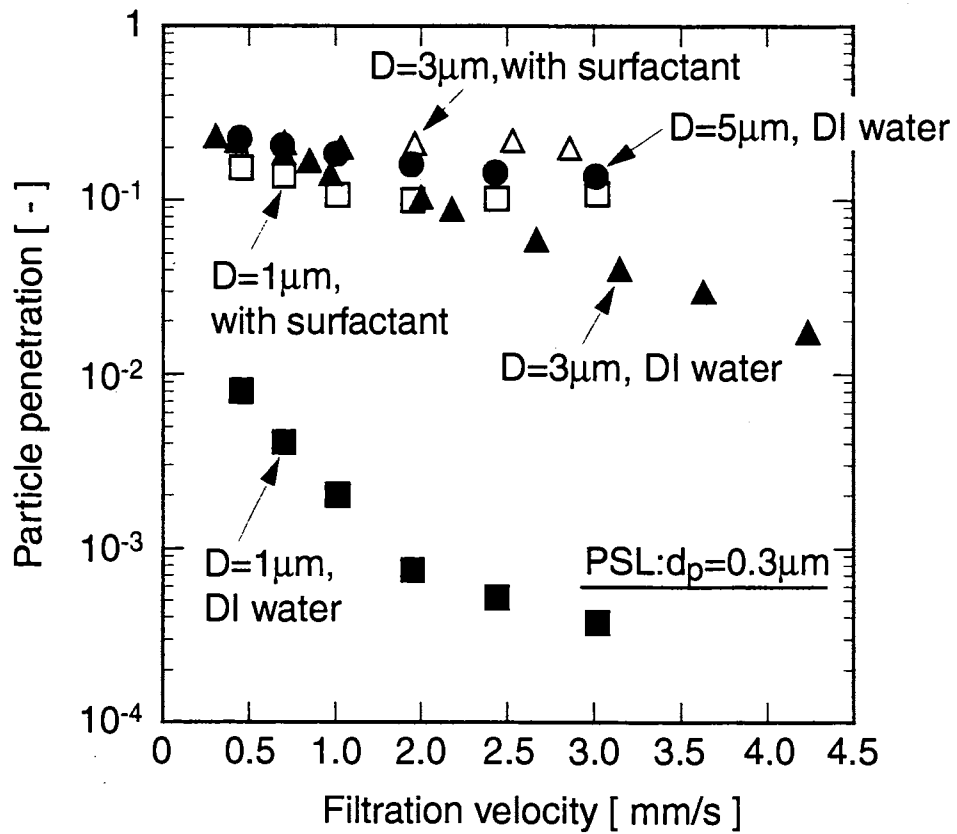


Fig. 4-15 Particle penetration of various pore size filter with $0.3\mu\text{m}$ PSL particle.

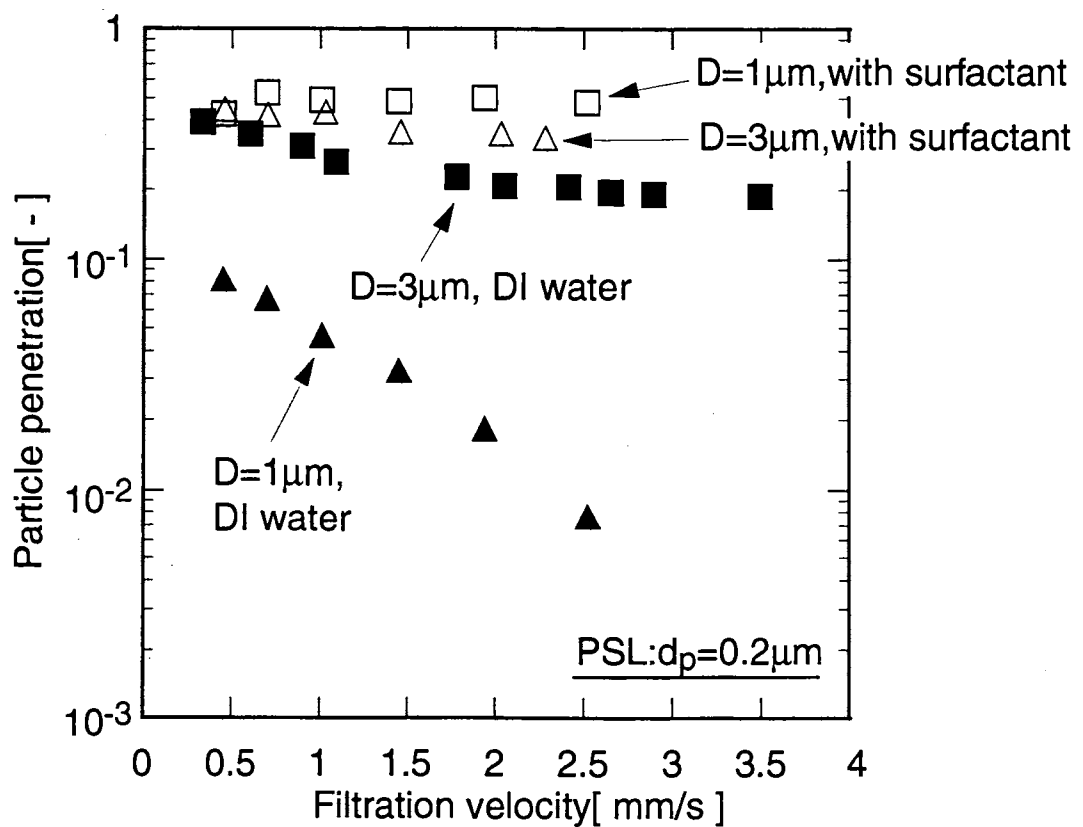


Fig. 4-16 Particle penetration of various pore size filter with $0.2\mu\text{m}$ PSL particle.

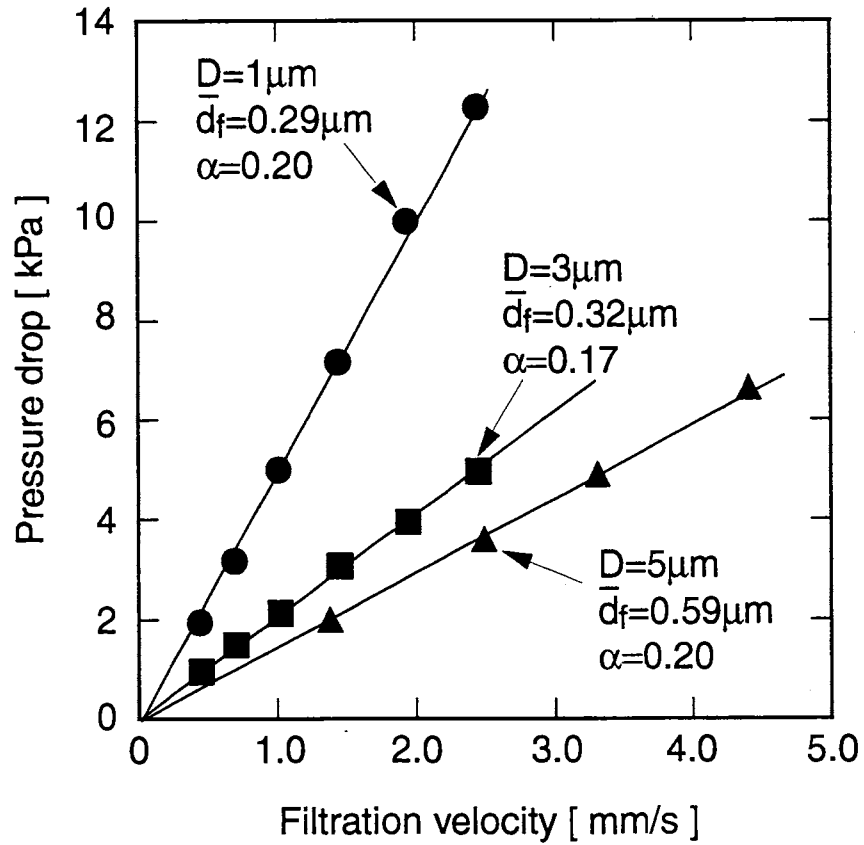


Fig.4-17 Pressure drop as a function of filtration velocity for fiber-like membrane filter.

結論

多孔板状メンブレンフィルタであるニュークリポアフィルタと繊維状、孔状の二種類の PTFE メンブレンフィルタを用いて、そのフィルタ公称径より小さい粒子の透過率測定実験を濾過速度や濾液の電解質濃度を変化させて行い、フィルタ構造の違いが粒子透過率に及ぼす影響について検討した。また、粒子の表面特性（濡れ性）と粒子透過率との関係についても検討した。本研究により、得られた知見を以下に示す。

(1) 本研究で用いた、全てのフィルタにおいて、さえぎりパラメータが大きくなるほど粒子透過率が小さくなることから、フィルタ孔径より小さい粒子についても、さえぎり効果が粒子捕集に効くことがわかった。しかし、ニュークリポアフィルタにおいて、さえぎりパラメータが同じでも、フィルタ孔径によって粒子透過率が異なることから、粒子透過率はさえぎりパラメータの他に、フィルター粒子間に働く付着力や粒子に働く流体抵抗なども同時に考慮する必要がある。

(2) ニュークリポアフィルタでは、粒子は流速が速くなるフィルタ孔の入り口近傍で捕集される。従って、濾過速度が大きくなると粒子はフィルタに安定に保持されなくなるため、フィルタの粒子捕集効率は低くなる。

(3) 疎水性の PSL 粒子と親水性のシリカ粒子の粒子透過率を比較した結果、フィルター粒子間に働く疎水性引力は粒子の捕集に効果的に作用せず、超純水中での粒子透過率は粒径で決まる。

(4) 各種メンブレンフィルタを用い、フィルタ構造が粒子透過率に及ぼす影響について検討した結果、超純水中では、フィルタの空隙率の違いが、捕集体周りの電気二重層の形状に影響を与え、それより粒子透過率の濾過速度依存が異なることがわかった。

(5) 濾液のイオン濃度を変化させ、電気二重層厚さが粒子透過率に及ぼす影響に

ついて調べた結果、イオン濃度が高くなり、捕集体周りの二重層が圧縮されるほど、粒子はフィルタに接近しやすくなり、粒子はフィルタに捕集されやすくなる。

(6) 繊維状 PTFE メンブレンフィルタのフィルタ物性（充填率、厚み、平均繊維径）を測定し、フィルタ公称径より十分小さい粒子の透過率を測定した結果、超純水中のように、フィルタと粒子間に付着力が作用する場合、その公称径の違いにより粒子透過率が大きく異なるのは、繊維状フィルタの繊維状部分の物性の違いが影響していると考えられるが、本研究の方法で調べた物性値のみから、そのことを説明することはできない。

Nomenclature

A	: Hamaker constant	[J]
C	: counter ion concentration	[mol/l]
d_p	: particle diameter	[m]
D	: nominal filter pore size	[m]
D_B	: Brownian diffusion coefficient	[m^2/s]
e	: elementary charge	[C]
E	: strength of electric field	[V/m]
E_s	: streaming potential	[V]
H	: distance between two surfaces	[m]
k	: Boltzmann constant	[J/K]
I	: current	[A]
K_c	: capillary constant	[-]
N_A	: Avogadro's constant	[mol^{-1}]
Δp	: pressure difference	[Pa]
P	: Particle penetration	[-]
Pe	: Peclet number	[-]
R	: interception parameter	[-]
Re	: Reynolds number	[-]
S	: Sectional area of electrophoretic cell	[m^2]
Stk	: Stokes number	[-]
T	: absolute temperature	[K]
u	: filtration velocity	[m/s]
V_p	: electrophoretic velocity	[m/s]
V	: potential energy	[J]
z	: ionic charge number	[-]

Greek

σ	: surface tension	[N/m]
----------	-------------------	---------

ξ	: zeta potential	[V]
κ	: Debye's parameter	[m ⁻¹]
θ	: contact angle	[radian]
μ	: viscosity	[Pa · s]
λ	: electric conductivity	[S/m]
ϵ	: dielectric constant	[F/m] [-]
ρ	: density	[kg/m ³]
η	: collection efficiency	[-]
ψ	: potential	[V]
subscript		
p	: particle	
f	: fluid or filter	

References

- 1) ASTM Designation : F316-70,p424-430
- 2)ASTM Designation : F316-86,p251-256
- 3)Scott, K. : “Handbook of Industrial membranes” ,1st Ed.,Elsevier Advanced Echnology,UK(1995)
- 4)Ohsumi, M.,N.Yamada,M.Toya : Pharm. tech. Japan,7,p1289-1295(1991)
- 5)Simonetti,J.A.,H.G.Schroeder,T.H.Meltzer : ULTRAPURE WATER, JULY/AUGUST,p47-51(1986)
- 6)Pate,K.T. : PROCEEDINGS-Institute Environmental Sci.,p70-77(1994)
- 7)Bower,J.P : ASTM special technical publication, p51-58(1986)
- 8)Darjabuin,B.V.,L.Landau : Acta Phys. Chim. URSS,14(1941)
- 9)Verwey,E.J.W.,J.Th.G.Overbeek, “Theory of the Stability of Lyophobic Colloid , Elsevier Amsterdam (1948)
- 10)Israelachvili,J.N.,R.N.Tandon,L.R.White : J. Colloid Interface Sci. ,78,p430-443(1980)
- 11)Pashley,R.M.,J.N.Israelachvili, : J. Colloid Interface Sci.,97,p446-455(1984)
- 12) Pashley,R.M.,J.N.Israelachvili : J. Colloid Interface Sci.,101,p511-523(1984)
- 13) Israelachvili,J.N.,R.M.Pashley : J. Colloid Interface Sci.,98,p501-515(1984)
- 14)Kitahara, F., K. Furusawa, M. Ozaki, H. Ohsima, : “ ZETA DENI ” ,SAIENTISUTOSHA, Japan(1995)
- 15)Matsumuta,S. : Master’s dissertation , Kanazawa Univ.(1996)
- 16)Lee,J. K.,K.L.Rubow,B. Y.H.Liu,J.G.Zahka : Proccedings of the 38th Annual Technical Meeting Institute of Environmental Science,(1992)

Appendix I DLVO 理論

A1.1 DLVO 理論

DLVO 理論は、van der Waals 力と電気二重層の重なりによって生じる反発力を、二粒子の表面間距離の関数としてそれぞれ計算し、その和を全相互作用エネルギーとして与えてくれる。理論的計算は二つの無限平板間についてと、二つの同形の球の表面間の相互作用力について行われた。その後この理論を拡張し、異種、異形粒子間の相互作用力についても行われた。ここでは、粒子とフィルタ間の相互作用力を計算するために粒子-平板間モデルについて述べる。

A1.2 van der waals 力による相互作用ポテンシャル

van der Waals 力による粒子-平板間のポテンシャル V_a は次式で表される。

$$V_a = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{d_p}{2H} + \frac{d_p}{2(H+d_p)} + \ln \frac{H}{H+d_p} \right\} \quad (\text{A1-1})$$

$d_p \gg H$ の場合、すなわち表面間距離が小さいとき、上式は次式のように簡単化される。

$$V_a = -\frac{Ad_p}{12H} \quad (\text{A1-2})$$

ここで、 A は Hamaker 定数、 H は表面間距離である。異種物体間の Hamaker 定数を求めるために、異種の二物体にそれぞれ 1、2、媒質に 3 の添え字をつけると、媒質 3 中にある物質 1-2 間の Hamaker 定数 A_{132} は、

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - (A_{13} + A_{23}) \quad (\text{A1-3})$$

と与えられる。ここで、 A_{ii} は真空中（空气中）での Hamaker 定数であり、 A_{ij} は次式で与えられる。

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}} \quad (\text{A1-4})$$

上式を eq. (A1-3) に代入すると次式で表される。

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (\text{A1-5})$$

また、van der Waals ポテンシャルの式 V_a を表面間距離 H で微分することによって van der Waals 力を求めることができ、次式で与えられる。

$$F_a = -\frac{\partial V_a}{\partial H} = -\frac{A}{6} \left\{ \frac{d_p}{2H^2} + \frac{d_p}{2(H+d_p)^2} - \frac{1}{H} + \frac{1}{H+d_p} \right\} \quad (\text{A1-6})$$

$d_p \gg H$ の場合、

$$F_a = -\frac{Ad_p}{12H^2} \quad (\text{A1-7})$$

となる。

A1.3 電気二重層による相互作用ポテンシャル

A1.3.1 電気二重層

液中では、多くの物質の表面が正または負に帯電している。その帯電機構は表面基の電離、イオンの溶解などがある。このように帯電した物質が液中に存在すると、表面電荷と反対符号のイオン（対イオン）が静電的に表面に引き

寄せられる一方、それ自身の熱運動によって溶液中に拡散しようとする。その結果、固-液界面に電気二重層が形成される。この電気二重層は一般に Fig. A1-1 に示すように、シュテルン層 (Stern layer) と拡散層 (diffusion layer) から形成されている。また、Zeta 電位とはすべり面 (slipping plane) での電位である。対称型電解質水溶液中で、拡散層中の電位 ψ が Poisson-Boltzmann 分布に従うとすると、球状界面では、次式の関係が与えられる。

$$\nabla^2 \psi = \frac{2ze n_0}{\epsilon} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (\text{A1-8})$$

ここで、 z はイオン価数、 n_0 は対イオンの総電荷量、 e は電気素量、 ϵ は液体の誘電率、 T は絶対温度である。この式の二回積分により電位 ψ は次式で表される。

$$\psi = \frac{2kT}{ze} \ln \left\{ \frac{1 + \gamma \exp(-\kappa x)}{1 - \gamma \exp(-\kappa x)} \right\}$$

where

$$\gamma = \frac{\exp(ze\psi_0/2kT) - 1}{\exp(ze\psi_0/2kT) + 1} \quad (\text{A1-9})$$

$$\kappa = \left(\frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon kT} \right)$$

ここで、 x は固体表面からの距離、 ψ_0 は固体表面 ($x=0$) での電位、 k の逆数は $1/k$ は電気二重層厚さと呼ばれ、イオン雰囲気の影響の広がり又は電気二重層効果の広がりの目安となる。

eq. (A1-9) は $ze\psi_0/2kT \ll 1$ を満足する場合、具体的には表面電位 $\psi_0 \ll 25\text{mV}$ を満たす場合、Debye-Hückel 近似が適用でき次式のように簡略化される。

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{A1-10})$$

界面がこのような電位分布を持つとき、Zeta 電位は各種イオンの添加によって

様々に変化する。この一例を Fig. A1-2 に示す。(a) は表面電位決定と無関係イオンの添加の場合を、(b) は電位決定イオンを添加の場合で、そのイオンの増加に伴い表面電位が小さくなる場合をそれぞれ示す。

図に示すように、(a) の場合、イオン濃度の増加によって電気二重層が圧縮され、それに伴い Zeta 電位は小さくなることがわかる。(b) の場合も、イオン濃度の増加に伴い Zeta 電位は小さくなり、ある濃度で電位 0 を示す等電位点を示すようになる。

A1.3.2 電気二重層によるポテンシャル

電位一定モデルでの粒子-平板間の電気二重層によるポテンシャル V_r 次式で与えられる。

$$V_r = \frac{\pi \epsilon d_p}{2} \left[2\psi_1 \psi_2 \ln \left\{ \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right\} + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln \{1 - \exp(-2\kappa H)\} \right] \quad (\text{A1-11})$$

ただし ψ_1 及び ψ_2 は粒子または平板の表面電位、 d_p は粒径である。

上式を粒子-平板間の距離 H で微分することにより電気二重層による相互作用力 F_r が求めることができ次式で表される。

$$F_r = -\frac{\partial V_r}{\partial H} = -\frac{\pi \epsilon d_p}{2} \left[2\psi_1 \psi_2 \frac{-2\exp(-\kappa H)}{\{1 + \exp(-\kappa H)\}\{1 - \exp(-\kappa H)\}} + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \frac{2\kappa \exp(-2\kappa H)}{1 - \exp(-2\kappa H)} \right] \quad (\text{A1-12})$$

A1.4 全相互作用ポテンシャル曲線

DLVO 理論による全相互作用ポテンシャル V_t は van der Waals 力による相互作用ポテンシャル V_a と電気二重層による相互作用ポテンシャル V_r の和で表される。

$$V_t = V_a + V_r \quad (\text{A1-13})$$

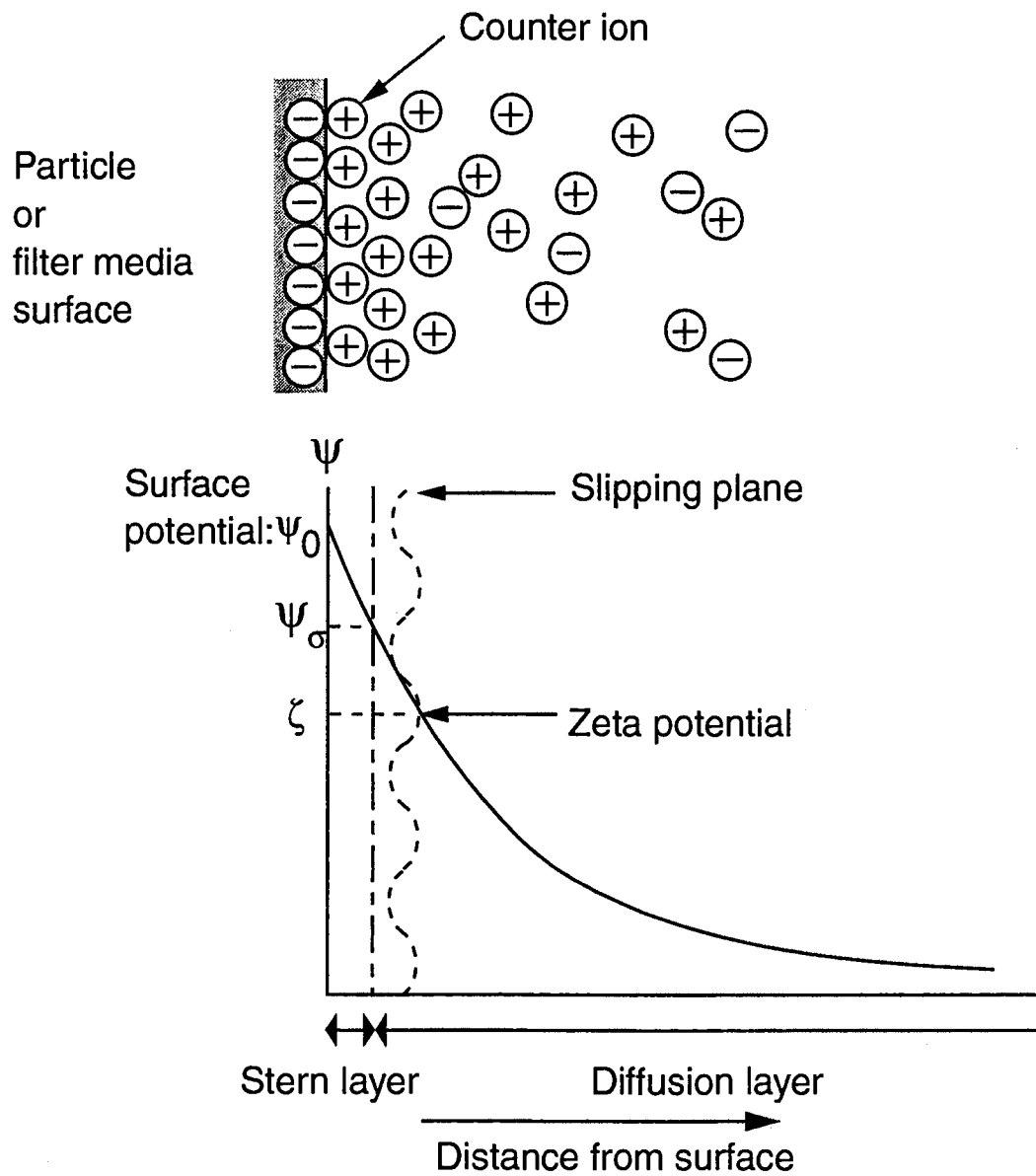
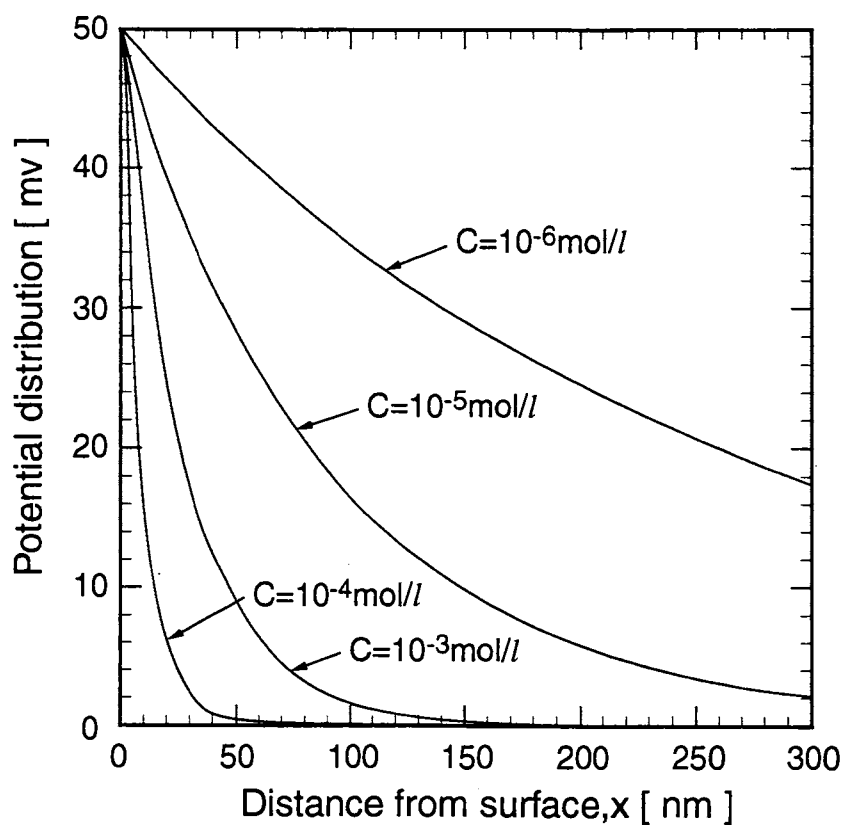
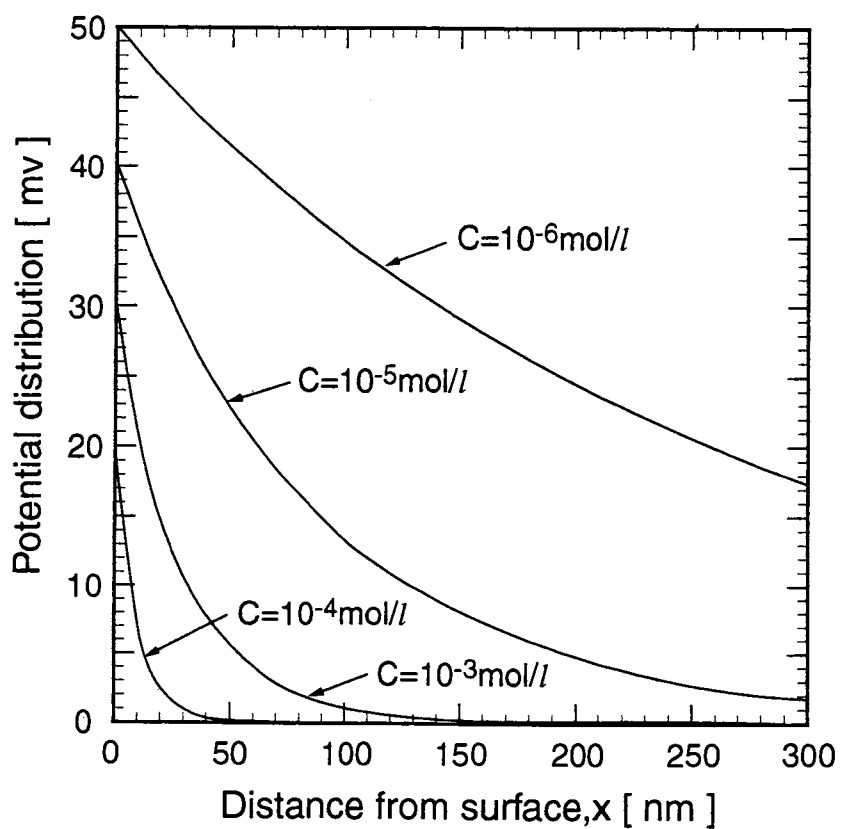


Fig.A1-1 Electrostatic double layer and zeta potential of charged surface.



(a) With potential non-determination ion.



(b) With potential determination ion.

Fig.A1-2 Change in potential distribution of various counter ion concentration.