

膜の詰まりのメカニズム

はじめに

フィルトレーション(ろ過)は、ウェーハ欠陥を減少させるとともに、全体的な設備効率(OEE)を向上させることに重要です。マイクロエレクトロニクス産業がより微細なパターンサイズに向かうにつれて、重大な欠陥サイズも同様により小さくなります。それゆえ、これらの微小な粒子を捕捉するために、ますます微細なフィルター孔径が要求されます。しかし、そこに支障が全く無いとは言えません。通常、孔径の微細化に伴って圧力損失は上昇します。さらに、膜の詰まり(閉塞)によってフィルター寿命が短くなり、プロセスの稼働時間に対し、負の影響を与えます。

フィルター寿命の延ばすには、粒子捕捉と圧力損失とのバランスをとる必要があります。それゆえ、フィルターに流れる流体中の粒子濃度を理解することが大切です。一般的に、エレクトロニクスグレードの薬品は、メーカーによってパッケージにされた時には低い粒子レベルを保っていますが、様々な事由によって流体が汚染されることがあります。幾つかのケースを以下に列記します。

- 薬品が現場まで移送される途中
- ボトルやドラム、あるいはタンク車からシステム配管に接続する途中
- 流体が配管やバルブ、ポンプ、レギュレータなどを経由する途中。流体は粒子で汚染、或いは化学変化が生じることがあります(特にフォトレジスト)。
- 循環槽におけるウェーハ工程中(例: 洗浄槽)
- システムの立上げ中

ウェーハ処理工程は、ポンプや配管を経由する度に汚染されますが、プロセス流体の汚染レベルや汚染物質の種類は一概ではありません。フィルターは粒子を捕らえて保持するにつれて、その孔構造が閉塞されます。これにより、圧力損失の上昇(流量一定のシステム)、もしくは流量の低下(圧力一定のシステム)、或いはこの2つの組合せが生じます。

このアプリケーションノートの目的は、詰まりのメカニズムを理解することです。また、このメカニズムを理解することにより、フィルターのライフタイムを延ばすための適切な孔径の選択とフィルター構成に役立ちます。

膜の閉塞モデル

このアプリケーションノートでは、膜の詰まりのメカニズムを理解するために3つのモデルを定義します。3つのモデルとは、ケーキ形成(Cake Formation)、完全閉塞(Complete Pore Plugging)、そして標準閉塞(Gradual Pore Plugging)です。これらのモデルは、各セクションの中に示される特性方程式によって記述されますが、そこで使用される記号は Appendix A で説明されています。特性方程式で実際のデータを算出することによって、詰まりのモードを知るとともに、フィルターの寿命を延ばしスループット(処理能力)を向上させるための解決案を考察します。

次のセクションでは、フィルターの処理能力性能を特徴づけるための方程式が示されます。それらの方程式で用いられる記号は以下のように定義されます:

- ΔP 膜による圧力損失
 t 時間
 V フィルターを通過するろ過体積
 C 定数

その他の記号は Appendix A に定義されています。

ケーキ形成モデル Cake Formation Model

ケーキの形成は、通常は、平均孔径より大きな粒子が膜表面に堆積することにより“ケーキ(固まり)”が形成されます (Figure 1 参照)。このケーキは、液体が通過することができる付加的な多孔性の面をもたらします。その結果、ケーキはフィルターの粒子捕捉効果を向上させることがあります。しかしながら、それは同時にフィルターの抵抗を増加させます。

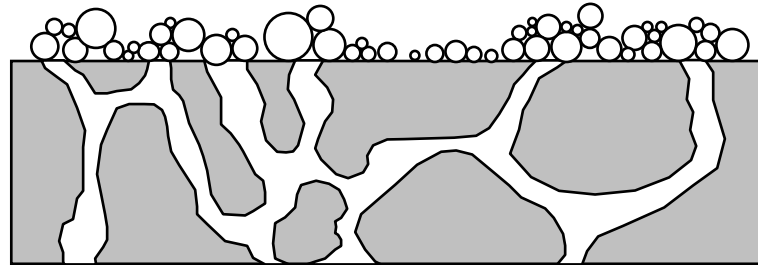


Figure 1. ケーキ形成の模式図

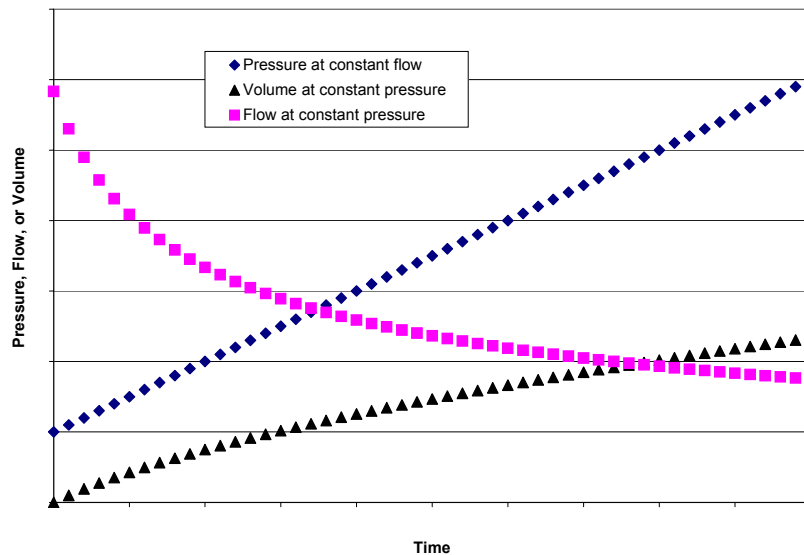


Figure 2. 典型的なケーキ形成によるシステム特性グラフ

ケーキ形成を特徴づける典型的なシステム特性グラフを Figure 2 に示します。このグラフでは、圧力一定の場合と流量一定の場合の各特性が示されています。流量一定の場合、圧力損失が時間の経過に比例して上昇しています。圧力一定の場合、流量はプロセスの初期に大幅に低下します。より良い理解を得るためには、Darcy の方程式によって導かれた特性方程式を使用して、Figure 2 のようなグラフをプロットしてみる必要があります。方程式の出所は Appendix A に記述されています。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P A}{\mu \left(\frac{\alpha \beta V}{A} + R_m \right)}$$

Darcy の方程式は、流量は表面積と圧力損失に比例するが、粘度と膜抵抗に反比例することを示しています。したがって、粒子負荷やケーキの形成によってシステム抵抗が増加すると、圧力損失または流量に影響します。

圧力一定のシステムの場合、Darcy の方程式から次の特性方程式を導くことができます (Appendix A、方程式5)。

$$\frac{t}{V} = C_1 V + C_2$$

この方程式は、体積 V を流すのに必要な時間は、膜を通過する流体の体積に定数を掛けた値に正比例することを示しています。

流量一定のシステムの場合、Darcy の方程式から次の特性方程式を導くことができます (Appendix A、方程式 7)。

$$\Delta P = C_3 t + C_4$$

この方程式は、圧力損失は時間に比例することを示しています。

これらの 2 つの方程式で示されるように、ケーキ形成の特性方程式は両方とも直線です。後のセクションでは、閉塞モデルを確認するために、上記の 2 つの特性方程式を用いて Figure 2 に示されるようなグラフを、試験データを用いてプロットしてみます。

完全閉塞モデル Complete Pore Plugging Model

Figure 3 は完全閉塞モデルの模式図です。それは典型的に、粒子サイズが孔径に近い場合に生じます。このモデルでは、粒子が個々の孔を密閉します。個々の孔が塞がれるとともに、流体の流れは他の孔に移り、その孔はまた引き続き塞がれます。その結果、利用可能な膜面積が狭くなり、膜の抵抗が増加します。

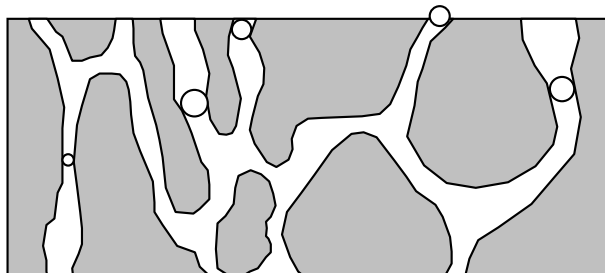


Figure 3. 完全な孔の閉塞の模式図

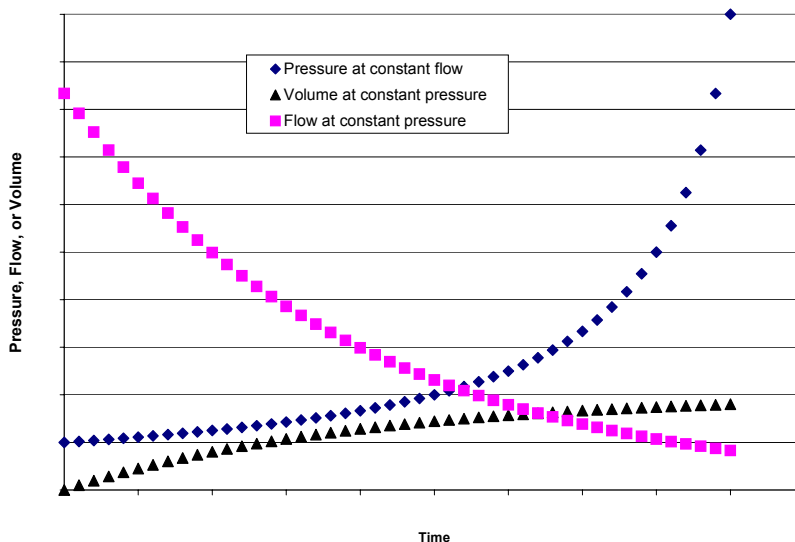


Figure 4. 典型的な完全な孔の閉塞によるシステム特性グラフ

Figure 4 は、典型的な完全閉塞によるシステム特性グラフの例を示します。このグラフは、圧力一定と流量一定の両方のプロセスを示しています。ケーキ形成とは異なり、グラフは直線ではありません。フィルターが寿命に近づくと、圧力損失が急激に上昇します。詰まりのモデルを確認するためには、特性方程式を使用して、Figure 4 のようなグラフをプロットして見る必要があります。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi\Delta PA}{8\mu L} r_p^4 N'_{p0} - \frac{\pi\Delta P}{8\mu L} r_p^4 k_2 V$$

完全閉塞の場合、Poiseuille の法則から特性方程式が導かれます。Poiseuille の法則は、流量が圧力損失および孔径の 4 乗、それから空いている孔の数に比例し、粘度と膜の厚さに反比例することを示しています。この場合、孔が閉塞されるのにつれて、空いている孔の数は減少します。その結果、流量が低下する、或いは圧力損失が高くなります。

圧力一定のシステムの場合、Poiseuille の法則からはとても難しい特性方程式が導き出されず (Appendix A、方程式 11)。Poiseuille の法則を展開する途中のステップで、もっと易しい方程式が導き出されます (Appendix A、方程式 10)。

$$\frac{dV}{dt} = C_5 - C_6 V$$

この方程式は、流量はろ過される体積の1次減少関数であることを示しています。

流量一定のシステムの場合、Poiseuilleの法則から次の特性方程式が導き出されます (Appendix A、方程式12)。

$$\frac{1}{\Delta P} = C_7 - C_8 t$$

この方程式は、圧力損失が時間に反比例することを示しています。時間が増加すると、方程式の右側は小さくなり、その結果、圧力損失は急激に上昇します。

お分かりのように、流量一定の方程式だけが時間に対し直線になります。V を求めると、圧力一定の方程式の形式は対数になります。しかしながら、圧力一定の条件下で体積に対して流量 (dV/dt) をプロットすれば、生じるプロットは直線になります。

標準閉塞モデル Gradual Pore Plugging Model

捕捉される粒子が孔径より小さい場合、標準閉塞が最も支配的です。それはよく、吸着性の付着と呼ばれます。この場合、流体中の粒子は膜に接近し、孔に入り、そして孔の壁に付着します。このメカニズムは Figure 5 に図示されます。完全閉塞モデルとは異なり、孔の完全な閉鎖はありません。この場合、壁への粒子の付着は利用可能な孔の径を小さくして、膜の抵抗を増加させます。

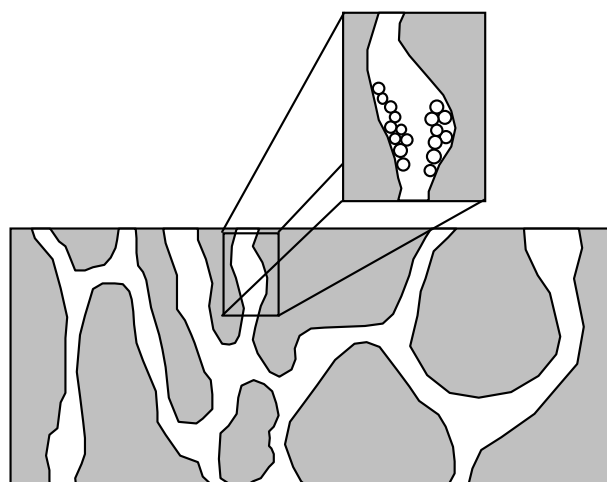


Figure 5. 標準的な孔の閉塞の模式図

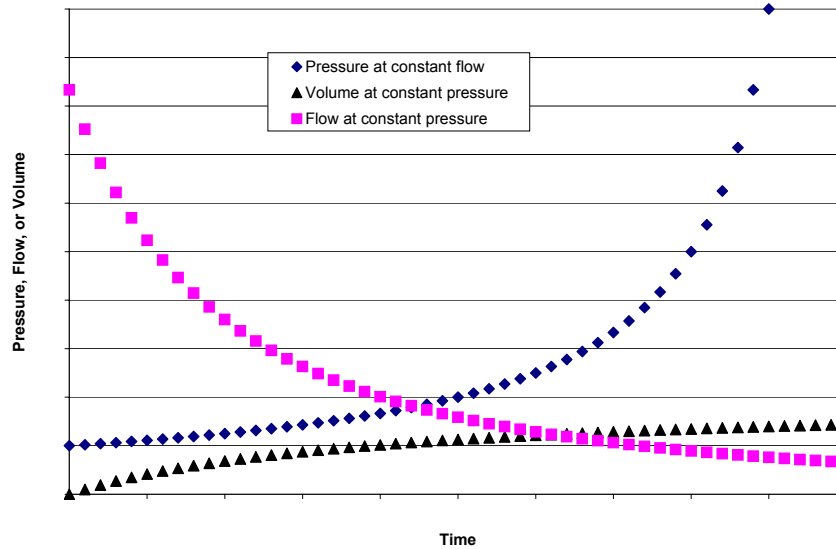


Figure 6. 典型的な標準的な孔の閉塞によるシステム特性グラフ

Figure 6 に示される典型的なテストデータから、フィルターが完全閉塞かそれとも標準閉塞かを判断することは非常に困難です。なぜなら、これらのグラフもまた直線ではないからです。完全閉塞と同様に、フィルターが寿命に近づくと圧力損失は急激に上昇します。より良い理解を得るためには、特性方程式を使用して、Figure 6 のようなグラフをプロットして見る必要があります。

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \Delta P A}{8 \mu L} r_p^4 N_p'$$

$$\beta V = \rho_8 \pi L A N_p' (r_o^2 - r_p^2)$$

標準閉塞の場合もまた、Poiseuille の法則から特性方程式が導かれます。しかしながら、標準閉塞モデルにおいては、流体が流ることができる孔の数は一定のままで孔の径が小さくなります。孔の断面の減少は、孔へ運ばれた充填物の体積を基にして計算することができます。Poiseuille の法則では、孔径は 4 乗になって現われます。その結果、孔径の僅かな変化は、流量あるいは圧力損失のいずれかへの大きな変化に帰着します。

圧力一定のシステムの場合、標準閉塞を想定して Poiseuille の法則から次の特性方程式が導き出されず (Appendix A、方程式 16)。

$$\frac{t}{V} = C_9 t + C_{10}$$

この方程式は、総体積を流すのに必要な時間 (平均流量の逆数) は、時間に正比例することを示しています。

流量一定のシステムの場合、Poiseuille の法則から次の特性方程式が導き出されず (Appendix A、方程式 18)。

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta P}} = C_{11} - C_{12} t$$

時間が増加すると、式の右側は小さくなります。しかし、完全閉塞モデルの線形とは異なり、この圧力損失は非常に急激に増加します。

繰り返しになりますが、これらの特性方程式の 1 つだけが直線です。他の閉塞モデルと同様に、上記の 2 つの特性方程式を使用して Figure 6 のようなグラフを実際のデータでプロットしてみます。

特性方程式のまとめ

異なる3つのモデルの特性方程式を Table 1 に示します。この表および前述の方程式において、 C_x は定数を表します。これらの定数の定義に関しては、個々の方程式と Appendix A を参照してください。この表中の方程式はデータ分析のために次のセクションの中で使用されます。

Table 1. 特性方程式のまとめ

モデル	特性方程式	圧力一定	流量一定
ケーキ形成	$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta PA}{\mu \left(\frac{\alpha \beta V}{A} + R_m \right)}$	$\frac{t}{V} = C_1 V + C_2$	$\Delta P = C_3 t + C_4$
完全閉塞	$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \Delta P A}{8 \mu L} r_p^4 N_p' - \frac{\pi \Delta P}{8 \mu L} r_p^4 k_2 V$	$\frac{dV}{dt} = C_5 - C_6 V$	$\frac{1}{\Delta P} = C_7 - C_8 t$
標準閉塞	$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi \Delta P A}{8 \mu L} r_p^4 N_p'$ $\beta V = \rho_8 \pi L A N_p' (r_o^2 - r_p^2)$	$\frac{t}{V} = C_9 t + C_{10}$	$\frac{1}{\sqrt{\Delta P}} = C_{11} - C_{12} t$

圧力一定のシステム:

- ケーキ形成と標準閉塞の両方のモデルにおいて、特性方程式は直線です。体積および時間の両方に対し t/V をプロットすることにより、2つのどちらのモデルが実際のプロセスにより正確に反映するかを知ることができます。通常は、グラフの視覚的な診断によって、どの方法が最も真っ直ぐなラインを生むか見ます。しかしながら、近似曲線を描くことにより、さらに多くの確信を得るでしょう。近似曲線を描く場合は、測定エラーが含まれているかも知れない場合は最初の数ポイントを削除する必要があるかもしれません。
- 完全閉塞もまた、特性方程式は直線です。このモデルがより正確にプロセスを反映するかどうかを知るためには、体積に対する流量 (dV/dt) をプロットして下さい。完全閉塞が支配的な方法である場合、体積対流量は減少の傾斜をもった直線になるはずでず。

流量一定のシステム。

- 特性方程式はすべて直線です。時間に対して ΔP 、 ΔP^{-1} 、 $\Delta P^{-1/2}$ をプロットすることにより、どのモデルがより正確に実際のプロセスに反映するかを知ることができます。通常は、グラフの視覚的な診断によって、どの方法が最も真っ直ぐなラインを生むか見ます。繰り返しになりますが、近似曲線を描くことにより、さらに強い確信を得るでしょう。

モデルと試験結果との比較

Table 2 は、限外ろ過膜(分子量のカットオフ値が約 200,000 ダルトン)を用いた試験によって得られたデータを示します。この試験は、47 mm のディスクを使用して圧力一定で行なわれました。また、超純水をチャレンジしました。Figure 7 は、Table 2 のデータをグラフ化したものです。このデータの閉塞モデルを知るために、前のセクションで導き出された特性方程式を用いて考察します。

Table 2. 試験データ#1

時間(hours)	体積(L)
0.25	2
0.5	5
1	7
2	13
4	20
12	40
24	60
32	70
48	88
72	110

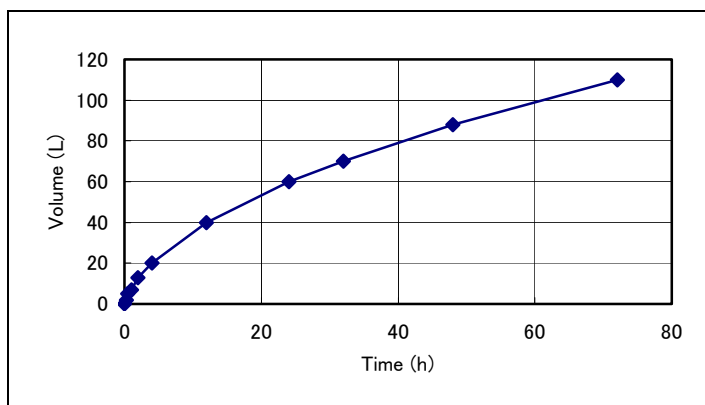


Figure 7. 試験データ#1 のグラフ

Figure 8 は、Table 2 のデータがケーキ形成モデルに該当するかどうかを判定するために、V に対する t/V をプロットしたものです。データに対する近似曲線と、該当する方程式と R^2 相関係数を合わせて表示しました。相関係数が高いことから、フィルターがケーキ形成によって最も閉塞されることを示しています。

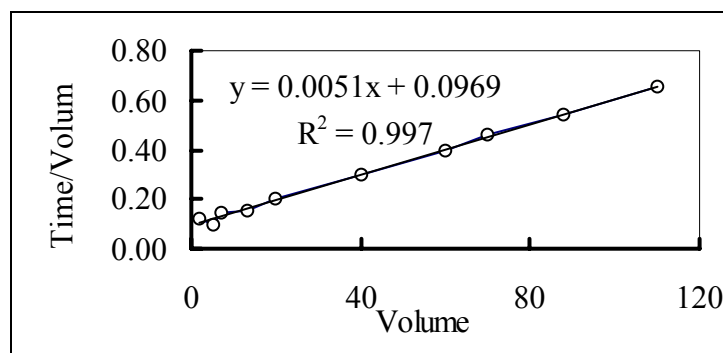


Figure 8. ケーキ形成モデルの診断

Figure 9 は、Table 2 のデータが標準閉塞に該当するかどうかを判定するために、 t に対する t/V をプロットしたものです。データに対する近似曲線と、該当する方程式と R^2 相関係数を合わせて表示しました。相関係数が低いこととデータの軌跡が弧を描いていることから、ある程度標準閉塞は生じているかもしれないが、ケーキ形成がより支配的であることを示します。

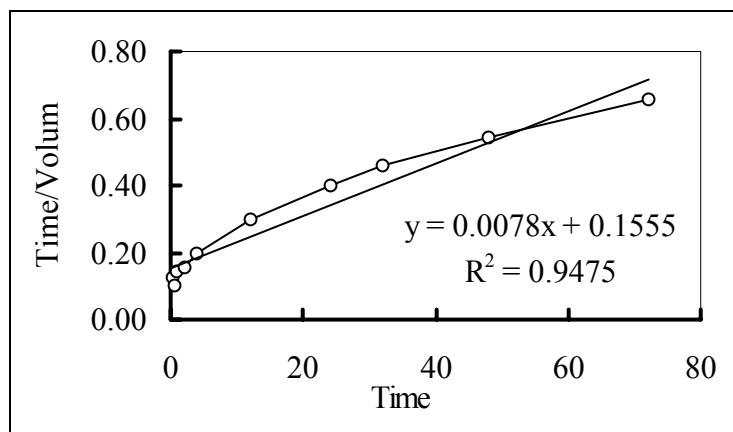


Figure 9. 標準的な孔の閉塞モデルの診断

Figure 10 は、Table 2 のデータが完全閉塞モデルに該当するかどうかを判定するために、ろ過体積に対する流量をプロットしたものです。データに対する近似曲線と、該当する方程式と R^2 相関係数を合わせて表示しました。相関係数が低いこととデータの軌跡が非線形であることから、完全閉塞が要因であるとは思われないことを示しています。

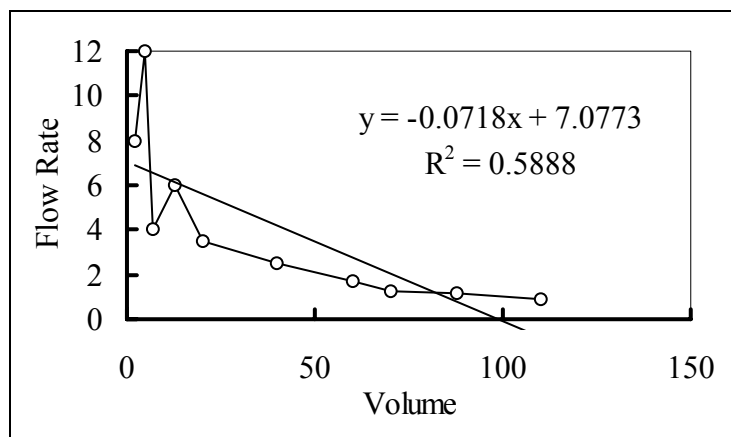


Figure 10. 完全な孔の閉塞モデルの診断

要約すると、この例はケーキ形成によって孔が閉塞されるモデルになることが予測されることを示しています。非常に小さな孔径を備えた限外ろ過膜については、膜の上流側に微粒子が堆積することにより、ケーキ形成モデルによって閉塞されることが予測されます。

別の例として、異なる2つの膜の試験で得られたデータを Table 3 に示します。Sample#1 は $0.1\mu\text{m}$ の超高分子量ポリエチレン膜(UPE)で、Sample#2 は $0.1\mu\text{m}$ のトラックエッチ膜です。テストは 47mm のディスクを使用して圧力一定で行なわれました。また、I線のフォトレジストをチャレンジ媒体として使用しました。Figure 11 は、Table 3 のデータをグラフ化したものです。

Table 3 試験データ#2

時間 (min)	Sample#1 体積 (mL)	Sample#2 体積 (mL)
10	30	16
20	56	28
30	82	36
40	101	41
50	123	43
60	145	45
70	167	46
80	186	46.5
90	209	47
100	230	47.5
110	244	48
120	262	49
130	277	51
140	292	
150	308	
160	326	
170	342	
180	359	
190	374	
200	387	
210	400	
220	413	
230	429	
240	443	
250	456	

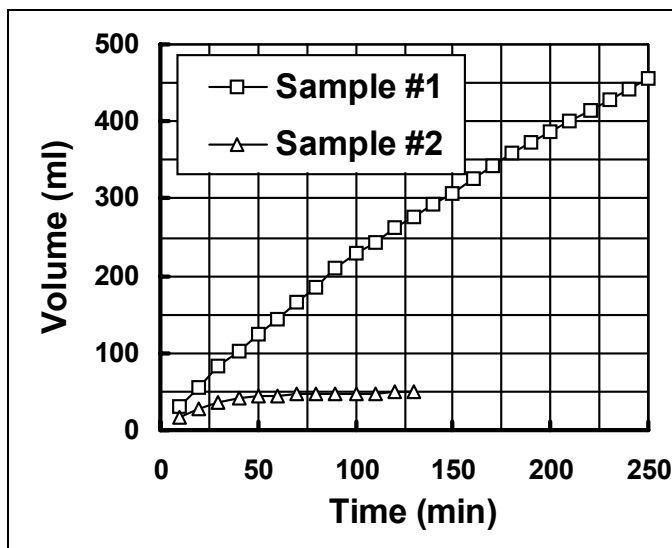


Figure 11. 試験データ#2のグラフ

前の例と同様な分析を実行して得られた近似曲線相関係数を、Table 4 に示します。この例は、膜が異なれば同じ流体でも異なる形式で閉塞されることを示します。Table 4 で示されるように、トラックエッチ膜はケーキを形成しません。閉塞は孔の内部で生じます。アイソポア膜(ミリポア社製)は円筒状の孔構造を有するので、これは予期された結果であり、全ての流れは孔に注がれます。他方で、UPE 膜はより多孔性で、アイソポア膜のような流れにはなりません。UPE 膜の場合は、ケーキ形成と標準閉塞が複合しており、微粒子が膜表面に堆積することを示しています。

Table 4. 各閉塞モデルの近似曲線相関係数

閉塞モデル	Sample#1 (マイクロガード)	Sample#2 (アイソポア)
ケーキ形成	0.9877	0.6655
標準閉塞	0.9739	0.9954
完全閉塞	0.7754	0.9540

スループットの向上

分析結果と例題から、特定の膜と流体の組合せによって生じる閉塞のタイプを識別することができます。この情報によって、何ができるでしょうか？どのようにして、ろ過の改善とフィルターのライフタイムを向上させることができるでしょうか？膜面積を増やすかプレフィルターを追加することが、スループットを向上させるための常套手段です。しかし、閉塞のタイプを知ることによって、膜面積を追加することによる効果の大きさを予測することができ、また、どのタイプをプレフィルターに使うべきかの指標となります。

ろ過面積

ケーキ形成によって閉塞されるシステムにおいて、フィルターのろ過面積を増やすことは、スループットに劇的な効果があります。ろ過面積を増やすことには2つの効果があります。1つは、ケーキがより大きな面積に広がることによりケーキ層が薄くなること、もう1つは、膜を通過する流体の速度とケーキが抑制されることです。ケーキ形成モデルの特性方程式は Appendix A の方程式 4 です。膜の通過抵抗と比較してケーキ層の通過抵抗が大きい場合、スループットは面積の2乗の関数になります。ろ過面積が2倍になればスループットは4倍向上することになります。許容圧力損失の増加があまり大きくない場合、初期の圧力損失からの2つの因数を仮定し、最終のケーキ抵抗は膜抵抗と等しくなります。この場合、面積が2倍になるとスループットが6倍向上することになります。ケーキ形成モデルにおいてろ過面積を増やすことは、いかなる状況においてもよい手段です。ろ過体積当たりろ過のコストは、ろ過面積の増加に伴い減少します。

ケーキ形成モデルにおいて、ろ過面積を増やすことによる更なる利点は、面速度が減少することです。より低い速度は、小さな粒子がケーキ形成のメカニズムに取り込まれることなく、フィルターを通過して進む機会を与えます。例えて言うと、大勢の人が1つのドアを通過して部屋を出るようなものです。もし彼らが流れ出そうとすれば、人々が戸口に群れを成して密閉してしまうでしょう。同じようなことが粒子の集中で起きます。もし粒子の集中を半分にすることができれば、2倍以上の体積をろ過することができます。

完全にフィルターが閉塞する限界状態においては、完全閉塞と標準閉塞は両者とも、面積を増加させることはスループットに対し直線的な効果があります。面積を2倍にすると孔の数が2倍になるので、膜が完全に閉塞される場合は、処理能力は2つの因数に依って単純に増加します。ろ過面積を増やすことにより、プロセスが完了させることを可能にするかもしれませんが、ろ過のコストは減少しません。

完全に閉塞されることが許されないシステムの場合、完全閉塞と標準閉塞は両者とも、面積を増加させることにより直線的な効果以上のものが得られることがあります。例えば、完全閉塞システムにおける初期圧損は0.007MPaで、許容最終圧損は0.014MPaとします。孔の半分は閉塞されるとします。この条件でろ過面積を2倍にすると、スループットが3倍になります。増加分の面積の孔は全て、最終圧損の0.014MPaに達する前に閉塞することを可能にします。

プレフィルター

プレフィルターとは、ファイナルフィルターの前に置かれる一般的により粗いフィルターです。それらは通常、ファイナルフィルターほど高価ではなく、粒子負荷を軽減することによりファイナルフィルターの寿命を延ばすように設計されています。ファイナルフィルターの閉塞メカニズムは、プレフィルターに望まれる特性を示唆します。

ファイナルフィルターが標準閉塞メカニズムによって閉塞される場合、粒子は小さく、吸着のメカニズムによって除去されます。プレフィルターの表面は、ファイナルフィルターに類似した性質であるべきですが、孔径はより大きくあるべきです。プレフィルターは、粒子の滞留時間を長くすることによって粒子を除去する機会を得るように、比較的厚みがあるべきです。孔径が大きいので、粒子を吸着した層における孔径の縮小は、圧力損失には重大な影響を与えません。

ケーキ形成と標準閉塞においては、より粗いプレフィルターがファイナルフィルターの性能を改善します。プレフィルターは最大の粒子を除去し、 β (ろ過体積当たりの粒子質量)を減少させます。プレフィルターは大きい粒子である β を減少させますが、粒子数においては少数で、なお著しい多量の粒子が存在します。ろ過粒子サイズ分布は、粒子径に対する粒子濃度^{*1}として対数グラフに直線にプロットされます。この直線の傾きは典型的に-2と-3の間です。代表的な流体例を Figure 12 に示します。フィルターのライフタイムが長くなる、またはスループットが向上しますが、向上度合は直線的ではなく、ろ過面積を増大するほどの効果は得られません。

ケーキ形成による閉塞においては、プレフィルタは β を減少させますが、同時に α (ケーキの通過抵抗)が増大することを知らることが重要です。Carman-Kozeny の公式は、 α がケーキ中の平均粒子径の 2 乗に反比例することを示しています*²。大きな粒子が除去されるとともに、平均粒子径は減少し、そしてその結果、 α は指数関数的に増加します。これは、ケーキの通過抵抗を増大させるという意図しない効果があります。しかしながら、大きな粒子が除去されるとことにより、 α の増大よりも急速に β が減少します。これは α と β の正味の減少に帰着します。例として、 β を 80%縮小すると α は 36%増大することになりますが、正味の結果は 73%の減少に帰着します。

完全閉塞の場合、吸着によって粒子を除去するより粗いプレフィルタを加えることが、唯一の現実的な解決手段です。粒子サイズがファイナルフィルタの孔径と同じですので、完全閉塞が生じるプレフィルタはファイナルフィルタと全くおなじものになります。さらに、より孔径がより小さい「タイト」なプレフィルタ(はケーキ形成で閉塞するので)を使用することはありえないでしょう。タイトなプレフィルタを、現実的に選択するのであれば非常に低コストでなければなりません。したがって、残る選択肢は標準閉塞が生じる、粗いプレフィルタです。ファイナルフィルタが完全閉塞によって除去される場合、プレフィルタは吸着のメカニズムによって粒子が除去されるようにするのが、最良の選択です。

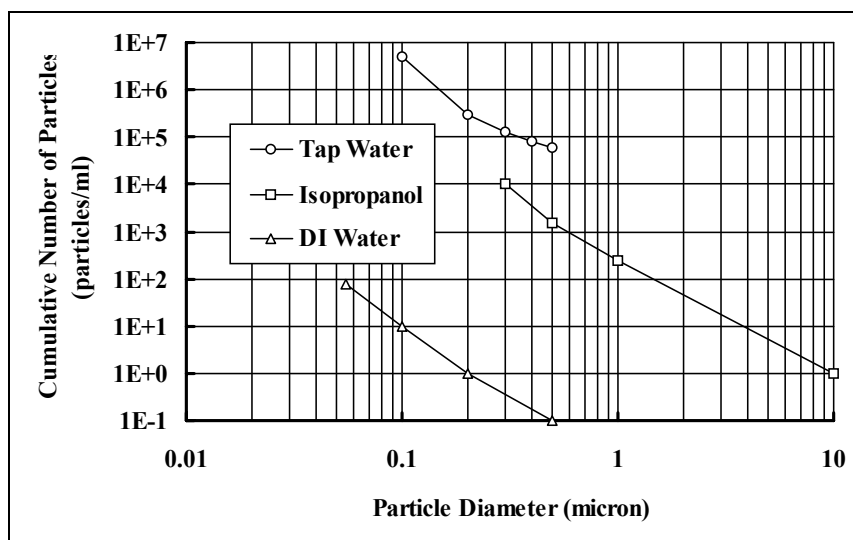


Figure 12. 液体中の粒子サイズ分布*³

まとめ

このアプリケーションノートでは、3 つの膜閉塞モデルが示されました。次に、特性方程式を使って閉塞方式を確認するために試験データを分析しました。閉塞方式を理解するとともに、フィルタのスループットを向上するための推薦を提示しました。

*¹ Lee, J., et al., "Filtration of Real-World Particles in Liquids by Microporous Membrane Filters," *Journal of the IES*, May/June 1995, p. 20.

*² Ho, W.S. and Sirkar, K., *Membrane Handbook*, 1992. p. 463.

*³ Lee, J., et al., "Filtration of Real-World Particles in Liquids by Microporous Membrane Filters," *Journal of the IES*, May/June 1995, p. 20.

Millipore® and Isopore® are trademarks of Millipore Corporation
Mykrolis® and Microgard™ are trademarks of Entegris, Inc.

© Nihon Entegris K.K. All rights reserved.

日本インテグリス株式会社

東京 / TEL (03) 5442-9718 FAX (03) 5442-9738 〒108-0073 東京都港区三田 1-4-28 三田国際ビルディング
大阪 / TEL (06) 6390-0594 FAX (06) 6390-3110 〒532-0011 大阪市淀川区西中島 6-1-1 新大阪プライムタワー
九州 / TEL (092) 471-8133 FAX (092) 471-8134 〒812-0013 福岡市博多区博多駅東 1-13-9 博多駅東 113 ビル
米沢工場 / 〒992-1128 山形県米沢市八幡原 2-4736-3 (第1工場) 山形県米沢市八幡原 3-3145-5 (第2工場)
URL: <http://www.Entegris.com/nihon>

Appendix A 特性方程式の出所

記号の定義

A	表面積 (m ²)
k₂	ろ過体積当たりの閉塞粒子数 (m ⁻³)
L	膜の厚み (m)
M₀	システムの初期流量 (m ³ /sec)
N_p	閉塞していない孔の数 (-)
N_{p0}	未使用フィルターの孔の数
N'_{p0}	孔の数/未使用フィルターのろ過面積 (#/m ²)
ΔP	膜による圧力損失 (N/m ²)
ΔP₀	膜による初期圧損 (N/m ²)
R_m	膜抵抗 (m ⁻¹)
r_p	平均孔径 (m)
t	時間 (sec)
V	フィルターを通してろ過される体積 (m ³)
μ	流体粘度 (Ns/m ²)
α	膜表面に形成されるケーキの特定抵抗 (m/kg)
β	ろ過体積当たりの粒子質量 (kg/m ³)
ρ_s	閉塞する粒子の質量密度 (kg/m ³)

ケーキろ過モデル Cake Filtration Model ^{*4,5}

前提:

1. 粒子は固く、生じるケーキは圧縮不可能です(つまり、ケーキ孔隙率および抵抗は圧力損失に依存しません)。粒子タイプ(固いか柔らかいか)はケーキ形成に大きく影響します^{*6}。固い粒子は、箱の中のボールのようにケーキを形成します。粒子は互いに接触しますが、流体が流れる未使用のスペースが粒子の周りにあります。その結果、フィルターの差圧はケーキが形成されるにつれて徐々に確実に増加します。他方では、変形可能な粒子は異なる結果を引き起こします。最初は、柔らかい粒子は固い粒子と同様に作用します。しかしながら、ケーキ形成とともに、ケーキと膜による差圧が増加するため、粒子は変形します。粒子が変形するとともに、ケーキは流路となる粒子間の隙間を圧縮し縮小します。このことによりシステムの差圧が増加し、閉塞に結びつく災難な繰り返しへと、さらにケーキを圧縮します。柔らかい粒子は、モデル化することが非常に困難です。そこでこのモデルについては、粒子が固くケーキが圧縮不可能なことを仮定します。
2. 流体はニュートンの法則に従います(つまり、粘度は剪断変形に依存しません)。
3. 全ての粒子は表面上で保持され、他の閉塞メカニズムは生じません(即ち、粒子は孔の中に入りません)。

展開:

ケーキ形成モデルの基本は Darcy の方程式によって与えられます。この方程式は、膜を通過してろ過される体積は、システム圧力と膜抵抗に関係することを示しています。これは方程式(1)に示されます:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta PA}{\mu R_m} \quad (1)$$

ある時間 t を特定する場合、方程式(1)は以下のように修正することができます:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta PA}{\mu R_t} \quad (2)$$

方程式(2)において、 R_t は膜抵抗と微粒子によって形成されたケーキ抵抗の合計です。 R_t を求めるための公式は方程式(3)に示されます。

$$R_t = \frac{\alpha\beta V}{A} + R_m \quad (3)$$

方程式(2)へ方程式(3)を代入すると次の方程式に結びつきます:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta PA}{\mu \left(\frac{\alpha\beta V}{A} + R_m \right)} \quad (4)$$

圧力が一定のシステムの場合、方程式(4)は以下の特性方程式を導き出します:

$$\frac{t}{V} = \frac{\alpha\beta\mu}{2\Delta PA^2} V + \frac{\mu R_m}{\Delta PA} = \frac{\alpha\beta\mu}{2\Delta PA^2} V + \frac{1}{M_0} \quad (5)$$

あるいは、

ここで、

$$V = -\frac{\psi}{M_0} + \sqrt{\left(\frac{\psi}{M_0} \right)^2 + 2\psi t} \quad (6) \quad \psi = \frac{\Delta PA^2}{\alpha\beta\mu}$$

流量一定のシステムの場合、 dV/dt は一定(記号 M_0)で $V = M_0 t$ となります。これらの2つの関係を使うと、方程式(4)は以下の特性方程式を導き出します:

$$\Delta P = \frac{M_0 \mu R_m}{A} + \frac{M_0^2 \mu \alpha \beta}{A^2} t = \Delta P_0 + \frac{M_0^2 \mu \alpha \beta}{A^2} t \quad (7)$$

完全閉塞モデル Complete Pore Plugging Model ^{*4,5}

前提:

閉塞プロセスにおける各粒子は、それぞれ 1 つの孔の密閉し、一度孔が密閉されたならば他の粒子はその孔に入らずにその粒子の上に置かれます。

ケーキの形成は生じません。

流体はニュートンの法則に従います(つまり、粘度は剪断変形に依存しません)。

展開:

完全閉塞モデルの基本は Poiseuille の法則です。方程式(8)に示されるように、ろ過体積は膜の圧損と物理的性質に関係します:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi\Delta P}{8\mu L} r_p^4 N_p \quad (8)$$

しかしながら、方程式(9)の中で示されるように、空いている孔の数は初期の空孔数とろ過体積当たりの閉塞粒子数の関数になります:

$$N_p = N_{p0} - k_2 V \quad (9)$$

圧力一定のシステムの場合、方程式(9)へ方程式(8)を代入して方程式(10)になります:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi\Delta P}{8\mu L} r_p^4 N_{p0} - \frac{\pi\Delta P}{8\mu L} r_p^4 k_2 V \quad (10)$$

時間を考慮しながら体積をまとめると次の特性方程式に結びつきます:

$$V = \frac{N_{p0}}{k_2} (1 - e^{-bt}) \quad (11)$$

ここで、

$$b = \frac{\pi r_p^4 \Delta P k_2}{8\mu L}$$

流量一定のシステムの場合、 dV/dt は一定(記号 M_0)で、 $V=M_0t$ となります。これらの2つの関係を使うと、方程式(10)は以下の特性方程式に簡素化されます:

$$\frac{1}{\Delta P} = \frac{\pi r_p^4 N_{p0}}{8\mu L M_0} - \frac{\pi k_2 r_p^4}{8\mu L} t = \frac{1}{\Delta P_0} - \frac{\pi k_2 r_p^4}{8\mu L} t \quad (12)$$

または、

$$\Delta P = \frac{\Delta P_0}{1 - \frac{M_0 k_2 t}{N_{p0}}} \quad (13)$$

^{*4} Hermia, J., "Constant Pressure Blocking Filtration Laws - Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids," *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, Vol. 60, 1982, p.183-187.

^{*5} Granger, J., et al., "Filtration of Low Concentrations of Latex Particles on Membrane Filters," *Filtration & Separation*, January/February 1895, p. 58-60.

^{*6} Ho, W.S. and Sirkar, K., *Membrane Handbook*, 1992. p. 463.

標準閉塞 Gradual Pore Plugging ^{*4,5}

前提:

1. 流体はニュートンの法則に従います(つまり、粘度は剪断変形に依存しません)。

展開:

完全閉塞モデルに似ているので、標準閉塞モデルの基本は Poiseuille の法則(方程式(8)のモディファイです。この場合、しかしながら、粒子が孔の壁に付着するので、孔の数が一定のままで孔径 r_p が小さくなります。孔径の縮小を知るために、質量バランスを単一の孔で計算することができます。その後、孔径の縮小する付着粒子の合計質量に関連する孔の数を掛けることができます。生じる質量バランスは、方程式(14)に示されます:

$$\beta dV = -\rho_s L N_p 2\pi r dr \quad (14)$$

方程式(14)をまとめると次式が求められます:

$$\beta V = \rho_s \pi L N_p (r_0^2 - r_p^2) \quad (15)$$

圧力一定のシステムの場合、方程式(15)を方程式(8)に代入し次の特性方程式が導き出されます:

$$\frac{t}{V} = Gt + \frac{1}{M_0} \quad (16)$$

または、

$$V = \frac{M_0 t}{1 + M_0 G t} \quad (17)$$

ここで、

$$G = \frac{\beta}{\pi L \rho_s} \left(\frac{\pi}{8\mu L} \right)^{1/2} \left(\frac{\Delta P}{M_0 N_p} \right)^{1/2}$$

速度一定のシステムの場合、 dV/dt は一定(記号 M_0)で $V = M_0 t$ となります。これらの2つの関係を方程式(8)と(15)に代入すると、以下の特性方程式に簡素化されます:

$$\frac{1}{\sqrt{\Delta P}} = \frac{1}{\sqrt{\Delta P_0}} - Ct \quad (18)$$

または、

$$\Delta P = \frac{\Delta P_0}{(1 - \sqrt{\Delta P_0} Ct)^2} \quad (19)$$

ここで、

$$C = \frac{\beta}{\rho_s \pi L} \left(\frac{M_0 \pi}{8\mu L N_p} \right)^{1/2}$$