

物質移動操作 2012 伊東担当分

4/13(金) 第1回 (谷口)説明, 気液平衡
 4/20(金) 第2回 (谷口)蒸留1
 4/27(木) 第3回 (谷口)蒸留2
 5/11(金) 第4回 (谷口)液液平衡, 液液抽出1
 5/16(水) 第5回 (谷口)液液抽出2
 5/25(金) 第6回 (谷口)ガス吸収1
 6/1(金) 第7回 (谷口) ガス吸収2
 6/8(金) 第8回 (谷口) 中間試験
 6/15(金) 第9回 (伊東) 膜分離1(伊東担当分は情報ネットワーク演習室 第1演習室(D))
 ■6/22(金) 第10回 伊東) 膜分離2
 6/29(金) 第11回 (伊東) 膜分離3
 7/6(金) 第12回 (Wiwut) 調湿2 Humidification 2(
 7/13(金) 第13回 (Wiwut) 調湿1 Humidification 1
 7/17(火) 第14回 (Wiwut) 乾燥1 Drying 1
 7/20(金) 第15回 (Wiwut) 乾燥2 Drying 2
 7/27(金) 期末試験

担当教官 谷口, 伊東, Wiwut

金曜 3, 4 限(13:20-14:50)

講義室:S422 および

南4号館 3階 情報ネットワーク演習室 第1演習室(D)

毎回筆記レポートと演習 Excel シートのプリントアウトレポートの2つを提出してもらいます。演習室に置いた提出 Box へ 15:05 までに提出。(以降は 18:00 までに, 南 1 421 伊東居室前の Box へ。)

演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下にあります。当日のフォルダ“bce_”をデスクトップにコピーして使ってください。

1. [エクスプローラ]

2. “¥¥nest2.g.gsic.titech.ac.jp¥home0”を入力

膜分離2 膜濾過プロセス

1 膜濾過プロセスの構成

実用の膜分離プロセスは膜モジュールにポンプや原液タンクを付属させ、それらを管およびバルブで接続することで構成されます。膜分離プロセスの構成法は各種ありますが、大きくは回分式と連続式に分類できます。ここでは3種の回分式操作を説明します。

1. 回分式濃縮操作(図1):原液中から水や低分子量成分を抜き出し、原液タンク中に特定成分を濃縮するには回分式濃縮操作が多く用いられます。原液タンクからポンプにより膜モジュールに原液を供給し、保持液側の背圧弁で濾過圧力を設定します。主に水の透過液は系外に取り出され、保持液は原液タンクに戻ります。目的成分はタンク中で C_{b0} から C_b に濃縮されます。この間タンク液量も V_0 から V に減ります。

この回分式濃縮操作は試験用のデッドエンド濾過操作(図2)と解析的取り扱いとはほぼ同じです。

回分式操作では膜の阻止率 R の関係で、原液の減少と C_b の濃縮度は同じではありません。(原液量 V が $1/2$ になっても、成分濃度 C_b は2倍にはなりません。)原液の微小膜透過流量 dV について、溶質の収支をとると式(1)です。この式を阻止率 R の定義(式(3))を考慮して変形すると式(4)になります。式(4)を濾過初期のタンク内原液量 V_0 、初期原液濃度 C_{b0} から濾過中の原液量 V 、濃度

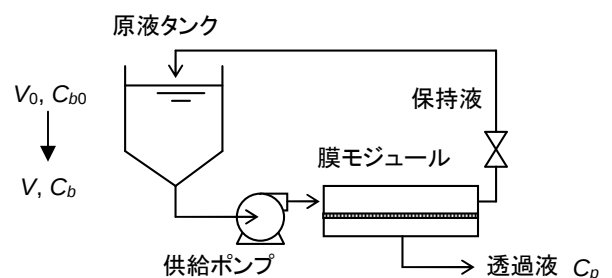


図1 回分式濃縮操作

回分式操作における阻止率 R

$$\text{溶質収支: } VC_b = (V - dV)(C_b - dC_b) + C_p dV \quad (1)$$

$$\frac{dV}{V} = \frac{dC_b}{C_p - C_b} \quad (2) \quad R = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (3)$$

$$\frac{dV}{V} = -\frac{1}{R} \frac{dC_b}{C_b} \quad (4)$$

$V_0, C_{b0} \rightarrow V, C_b$ で積分

$$R = \frac{\ln(C_{b0}/C_b)}{\ln(V/V_0)} \quad (5)$$

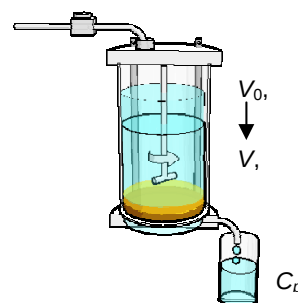


図2 デッドエンド濾過

C_b で積分すると式(5)になります。これが原液の減少率と成分濃縮倍率との関係です。逆にこの式により原液量と成分濃度の変化から膜の阻止率 R を簡便に求められます。

2. 内部循環を伴う回分式濃縮操作(図 3):膜モジュール内の流量を大きくしてファウリングを低減し、透過流束を維持するために、別にポンプを設置し、保持液を循環させる循環操作も多くおこなわれます。

3. 全循環操作:回分式濃縮プロセスで透過液を原液タンクに戻す場合です。膜透過の基礎測定でおこなわれる操作です。洗浄、殺菌時にも使用されます。

連続濃縮操作(シングルパス)(図 1)は原液をポンプにより連続的に供給し、保持液と透過液を連続的に取り出す形式です。逆浸透による海水淡水化、排水の濾過など、膜濾過で一般的な操作法です。回分式に比べて装置内に原液が滞留する時間が短いのが特徴のため、原液の変質や細菌繁殖が避けられるので、特に果汁の濃縮など食品にも多く適用されます。しかしこの形式では保持液出口側の膜モジュール内で溶質が濃縮されるので、この部分で透過流束が低下します。そのため必要な膜面積 A が大きくなる欠点もあります。例えばある膜濾過で溶質を 10 倍濃縮するには、回分式で $A=12 \text{ m}^2$ のところ、連続式では $A=22 \text{ m}^2$ となります。(表1)

実用の膜濾過プロセスはほとんど図 2 の形式のフィードアンドブリード形式でおこなわれています。このプロセスは連続操作に保持液のリサイクル流れと循環ポンプを加えたものです。循環ポンプにより膜モジュール内の液流速を上げることで、膜面の物質移動係数を制御して、膜本来の阻止率で分離操作がおこなえる利点があります。

しかしフィードアンドブリード形式では膜モジュール内の溶質濃度が目的濃縮度で均一であるため、膜透過流束が膜モジュール内全体で低下しま

す。このためこの形式で必要な膜面積は最大となります。(表 1 の例では $A=36 \text{ m}^2$ 。)

このことから実際の膜プロセスではフィードアンドブリード形式は多段の構成となります。(図 3)例えば表の 10 倍濃縮の例では、3 段の構成とすることで、全体の膜面積を 16 m^2 に少なくすることができます。このような構成上の工夫などにより、大規模な膜分離プロセスでは多段のフィードアンドブリード形式が

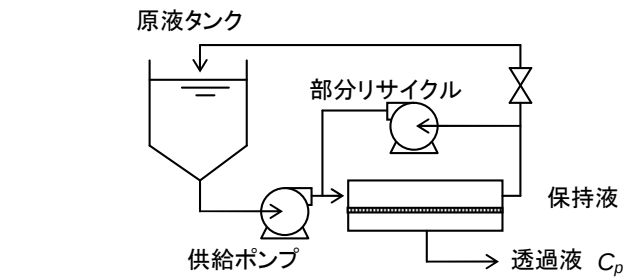


図 3 内部循環をともなう回分式濃縮操作

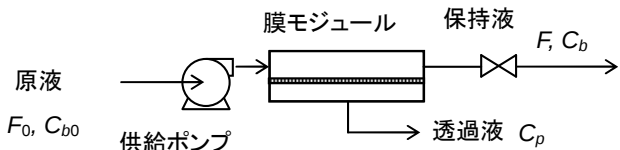


図 1 連続操作(シングルパス)

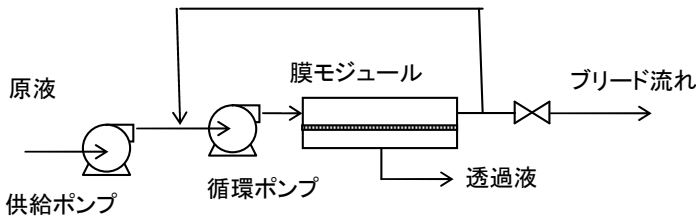


図 2 フィードアンドブリード操作

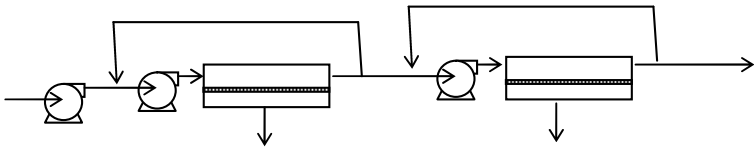


図 3 多段のフィードアンドブリード操作

表 1 各膜プロセスの比較 [R7, p. 388]

表1	膜面積(m^2)	処理液の滞留時間
連続操作(シングルパス)	中(22)	小
回分式	小(12)	大
フィード・アンド・ブリード	大(36)	小
多段のフィード・アンド・ブリード	小(16, (3 段))	小

最適となります。

ダイアフィルトレーション(透析濾過)はタンパク質や酵素精製など、工業的に多く行われる操作です。そのプロセス構成は図 1 のようで、回分式に原液への加水操作が加わります。

タンパク質の精製工程では溶液から低分子量の塩や糖類を除去する必要があります。普通の限外濾過の場合、仮に原液を 90% 膜透過させて原液中のタンパク質濃度を 10 倍濃縮したとしても、残りの 10% の原液中に初めの濃度分の低分子量成分が残っています。つまりタンパク質と低分子物質の分離が完全にはできません。(図 1, [R7, p. 391]) また実際には透過流束低下のためこのように高度に濃縮することは困難です。そこでダイアフィルトレーションでは原液に濾液流量 v_d [m³/s] 相当分の純水による加水をおこない、原液量 V_0 [m³] を一定に保ちます。このように原液を希釈することで透過流束の低下を防止するとともに低分子量成分を原液から完全に除去できます。

ダイアフィルトレーションで除去しようとする溶質の濃度を C_b とすると、物質収支より式(1)となります。膜モジュールの溶質阻止率 R の定義よりから $C_p = C_b(1 - R)$ なので式(2)になります。これを $t = 0$ で $C_b = C_{b0}$ として積分すると、濾過時間 t での溶質濃度が式(3)になります。

時間 t までの原液タンクへの追加水の積算値を V_d ($=v_d t$) とすると、これと原液の溶質濃度 C_b との関係式として式(4)が得られます。この式がダイアフィルトレーション操作の基礎式となります。

例えば限外濾過膜において低分子量溶質(塩)の阻止率が 0 の場合、追加水量 V_d が V_0 の 1 倍のとき、原液タンク中の除去すべき溶質の濃度は始めの 37% に減り、 V_d が V_0 の 2 倍となったとき 14% に減らせます。

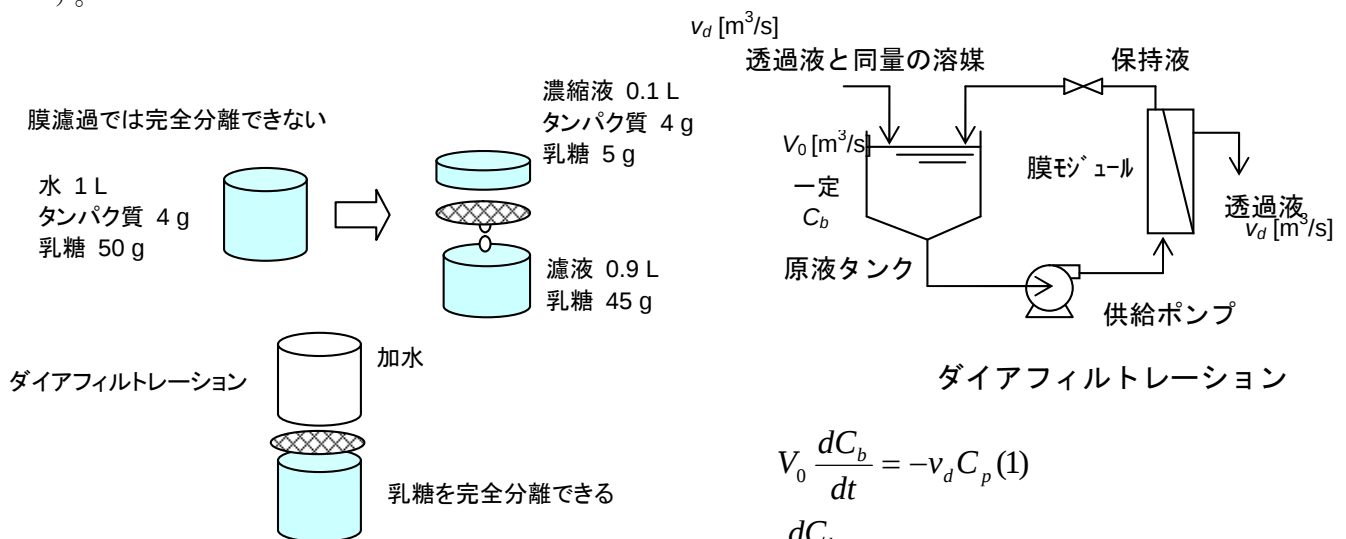


図 2 膜濾過とダイアフィルトレーション

$$V_0 \frac{dC_b}{dt} = -v_d C_p \quad (1)$$

$$V_0 \frac{dC_b}{dt} = v_d C_b (R - 1) \quad (2)$$

$$\frac{C_b}{C_{b0}} = \exp\left(\frac{v_d}{V_0} (R - 1)t\right) \quad (3)$$

$$\frac{C_b}{C_{b0}} = \exp\left(-\frac{V_d}{V_0} (1 - R)\right) \quad (4)$$

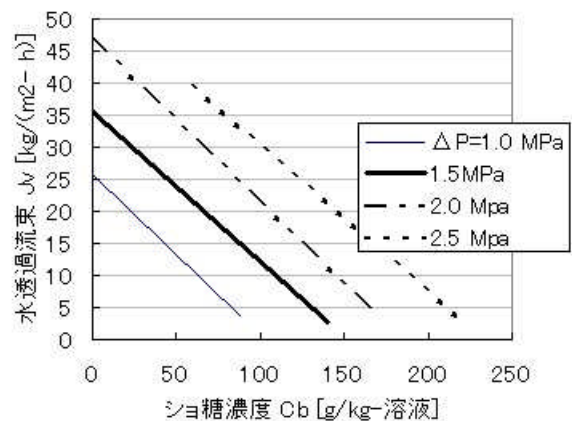
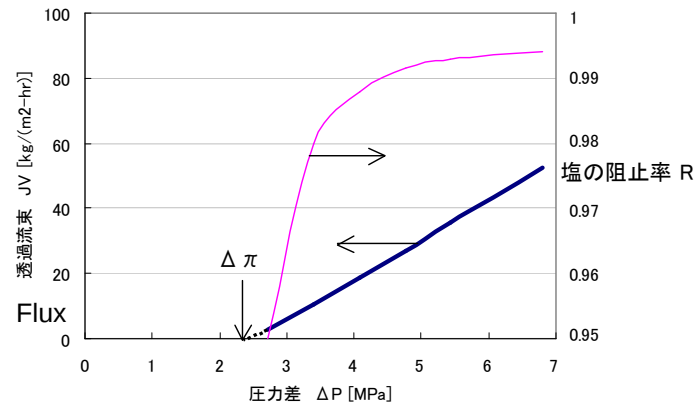
2 膜濾過プロセスのモデル

浸透圧支配の水透過流束(逆浸透): 逆浸透法では透過流束は加える圧力と図の関係にある。すなわち、加える圧力が溶液の浸透圧を越えて初めて水が透過し始め、その後は加える圧力に比例して透過流束が増加する。

$$J_v \approx J_w = L_p (\Delta P - \Delta \pi)$$

(J_v : Flux, J_w : Water flux, L_p : Permeability, $\square\square$: 溶液-透過液間の浸透圧差) 溶液の浸透圧は溶質濃度に比例するので、逆に濃度を変えた測定により浸透圧を求めることもできる。

【例】ショ糖水溶液の RO における濃度、圧力、透過流束の関係。



回分式濃縮操作: 膜濾過プロセスとは膜モジュールによる精密濾過, 限外濾過, 逆浸透操作を総称したものである。膜濾過プロセスの多くは原液タンク中の原液をポンプにより膜モジュールへ加圧・供給して、透過液を得て保持液は原液タンクに戻す形式で操作される。原液はタンク内で濃縮されるので、この形式を回分式濃縮操作という。

原液タンク中に液量 V [kg], 溶質濃度 C_b [kg-溶質/kg-溶液] の原液がある。これを膜面積 A [m²] の膜モジュールで、操作圧力 ΔP [MPa] で膜濾過操作をおこなう。(図 6.9) 透過液流量を v [kg/h], 透過液の溶質濃度を C_p とする。液量 V についての収支より、

$$\frac{dV}{dt} = -v = -AJ_v \quad (6.16)$$

である。(t は時間[h]) また阻止率を $R(=1 - C_p / C_b)$ として、溶質についての物質収支は次式となる。

$$\frac{d(V C_b)}{dt} = -v C_p = -v(1 - R) C_b \quad (6.17)$$

【例題1】回分式濃縮操作<memb25.xls>(<memb25_temp.xls>で実習)

膜面積 $A = 7.4$ m² の逆浸透膜モジュールにより、初期原液量 $V_0 = 400$ kg、初期濃度 $C_{b0} = 0.020$ kg-溶質/kg-溶液 の s ショ糖水溶液に対して濃縮操作をおこなう。操作圧力 $\Delta P = 1.5$ MPa、膜の阻止率は $R = 1$ である。タンク内原液濃度 C_b の経時変化を計算せよ。なお、あらかじめこの圧力で原液濃度 C_b を変化させて透過流束を測定したところ、 $C_b = 0$ では $J_v = 35$ kg/(m² h), $C_b = 0.15$ kg/kg では $J_v = 0$ であった。

(解) このデータで式(6.10)を考えると、 $C_b = 0$ すなわち $\Delta \pi = 0$ のとき $L_p = (J_v / \Delta P)$ より、 $L_p = 23.3$ kg/(m² h MPa)。また、 $J_v = 0$ のとき $\Delta P = \Delta \pi = C_1 C_b$ より、 $C_1 = 10.0$ 。よってこの膜プロセスの透過流束 J_v [kg/(m² h)] は次式であらわせるとする。

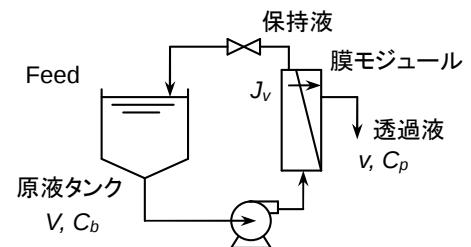


図 6.9 回分式濃縮操作

$$J_v = L_p (\Delta P - C_1 C_b) \quad (L_p = 23.3, C_1 = 10.0) \quad (6.18)$$

$R=1$ なので, 式(6.17)は $d(VC_b)/dt = 0$ であり, これは $C_b = C_{b0}V_0/V$ のことである。この関係と式(6.18)とから, 式(6.16)は,

$$\frac{dV}{dt} = -A[L_p(\Delta P - C_1 \frac{C_{b0}V_0}{V})] \quad (6.19)$$

のような V に関する微分方程式を, 初期条件 $V(0)=400$ で解くことになる。

図 6.10 は「微分方程式解法シート」である。セル B5 に式(6.19)を記述し, V の初期値を B12 に入れて, ボタンクリックで積分を実行する。得られた V と C_b の経時変化を図中のグラフで示す。

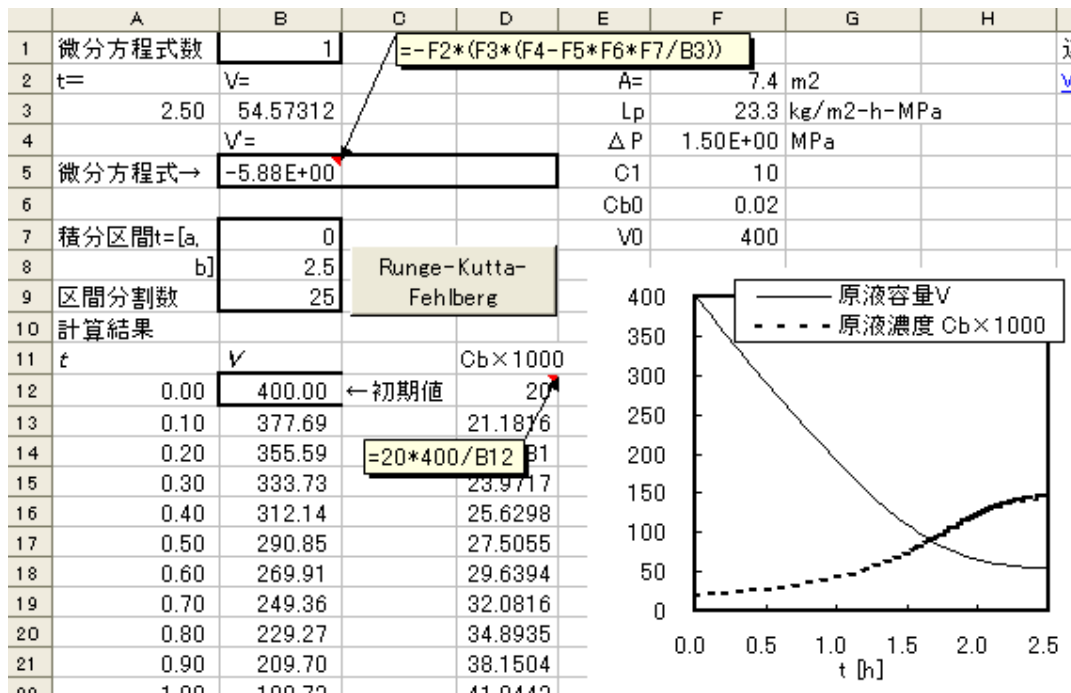


図 6.10 回分式濃縮操作<memb25.xls>

連続濃縮操作(逆浸透) 溶液の膜濃縮操作では膜モジュール出口の保持液をそのまま濃縮製品液として回収する操作も行われる。原液はシングルパスであり, これを連続濃縮操作と呼ぶ。連続濃縮操作において, 所定の濃縮をおこなうための膜面積を求める問題を考える。

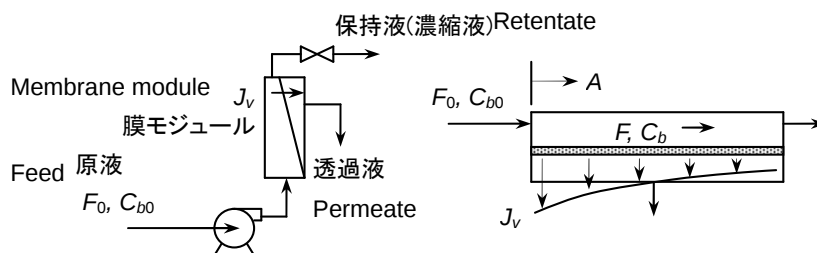


図 6.11 連続濃縮操作 Single-pass

単段の連続濃縮操作では供給液流量 F [kg/h]と溶質濃度 C_b がモジュール内の膜面積 A [m^2]により変化をしている。膜モジュール内微小膜面積における供給液収支が次式,

$$\frac{dF}{dA} = -J_v \quad (6.21)$$

であり, 溶質収支が次式となる。

$$\frac{d(FC_b)}{dA} = -J_v C_p = -J_v C_b (1-R) \quad (6.22)$$

【例題2】逆浸透の連続濃縮操作<memb26.xls>

例題 6.6 と同じ溶液・膜で単一膜モジュールでの連続濃縮操作をおこなう。膜モジュール内の膜面積 A に対する原液流量変化 F と濃縮の様子を示せ。 $F_0 = 800 \text{ kg/h}$, $C_{b0} = 0.020 \text{ kg/kg}$, $R=1$ とする。

(解) $R=1$ なので式(6.22)は, $d(FC_b)/dA = 0$ であり, これは $C_b = F_0 C_{b0} / F$ のことである。この関係と式(6.18)から式(6.21)は次式となる。

$$\frac{dF}{dA} = -[L_p(\Delta P - C_1 \frac{C_{b0} F_0}{F})] \quad (6.23)$$

すなわち,

$$\frac{dF}{dA} = \frac{a}{F} - b \quad (a=3728, b=35.0) \quad (6.24)$$

である。したがってこの微分方程式を初期条件 $F(0)=800$ で解く。この式は形式的に回分濃縮操作(例題 6.6)と同じである。

図 6.11 の「微分方程式解法シート」でセル B5 に式(6.24)を記述し, 積分区間等を指定してボタンクリックで積分を実行する。結果は F の経時変化が B13 以下に出力される。 F と C_b の膜面積 A による変化を図中のグラフで示した。

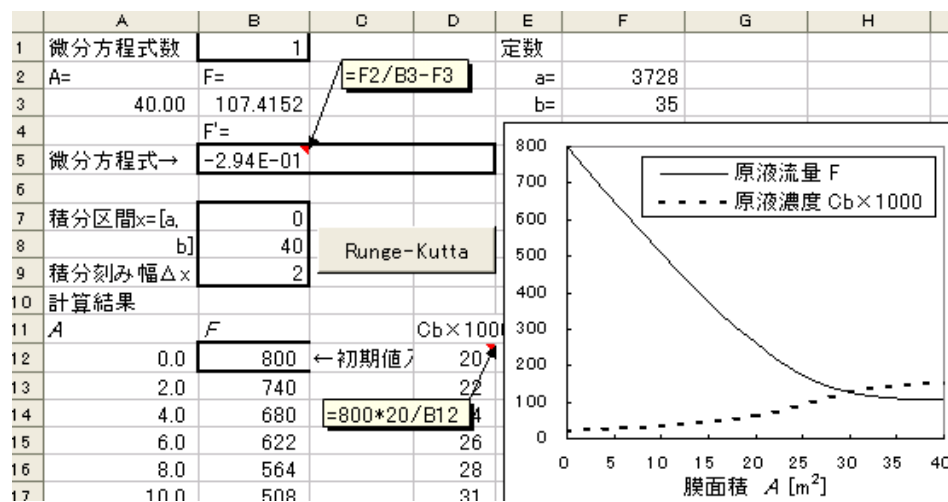


図 6.12 逆浸透の連続濃縮操作<memb26.xls>

連続濃縮操作(限外濾過) 限外濾過操作では濾過圧力を上げても透過流束が変化しない限界透過流束の状態になることが多い。このような操作については一般にゲル分極モデルが適用される。ゲル分極モデルでは圧力を上げると膜面濃度 C_m が溶質のゲル濃度 C_g に達して一定値になると仮定する。すると濃度分極モデル式(6.11)で C_m を C_g (一定値)に, また $C_p=0$ として次式となる。

$$J_v = k \ln \frac{C_g}{C_b} \quad (6.25)$$

物質移動係数 k は膜面流速 u のべき乗 n に依存するが, u は F に比例することから,

$$\frac{k}{k_0} = \left(\frac{F}{F_0}\right)^n \quad (6.26)$$

として, 式(6.21)の J_v に代入すると F に関する次式の微分方程式となる。

$$\frac{dF}{dA} = -J_v = -k \ln \left(\frac{C_g}{C_b}\right) = -k_0 \left(\frac{F}{F_0}\right)^n \ln \left(\frac{C_g}{C_b}\right) = -k_0 \left(\frac{F}{F_0}\right)^n \ln \left(\frac{C_g F}{F_0 C_{b0}}\right) \quad (6.27)$$

【例題3】限外濾過の連続濃縮操作<memb27.xls>

タンパク質水溶液の限外濾過操作において、 $n = 0.5$ 、 $C_g = 0.30 \text{ kg/kg}$ 、 $k_0 = 32.5$ であった。 $F_0 = 1000 \text{ kg/h}$ 、 $C_{b0} = 0.0136$ として式(6.27)を解いて、原液を 10 倍に濃縮するのに必要な膜面積を求めよ。

図 6.12 は「微分方程式解法シート」で、諸数値を G2:G6 に、式(6.27)を B5 に記述する。ボタンクリックで積分を実行する。結果を図中のグラフに示す。これより膜モジュール出口で溶質濃度を C_{b0} の 10 倍 ($C_b = 0.136$) まで濃縮するために必要な膜面積は $A = 22 \text{ m}^2$ と推算される。

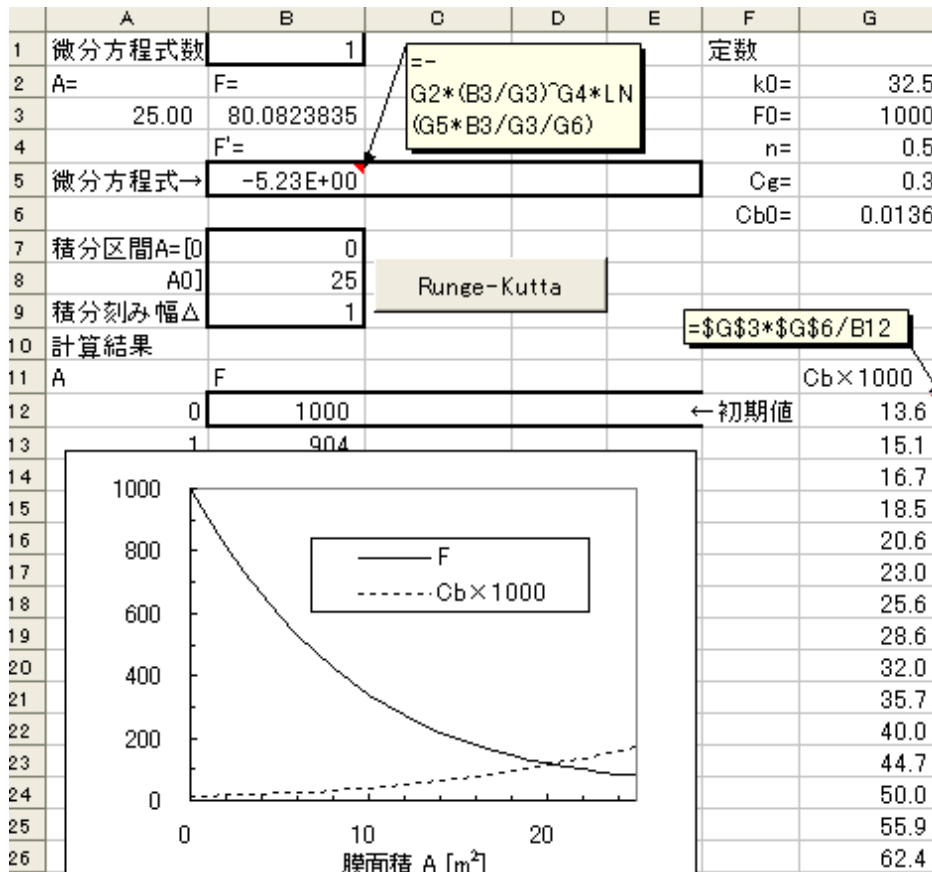


図 6.13 限外濾過の連続濃縮操作<memb27.xls>

【例題4】濃度分極モデルによるナノ濾過による濃縮操作<memb29.xls>

膜面積 $A = 7.4 \text{ m}^2$ のナノ濾過膜モジュールで操作圧 $\Delta P = 1.2 \text{ MPa}$ でチーズホエイを濃縮する。初期水量 $V = 0.10 \text{ m}^3$ 、溶質は乳糖を主成分としその量は $A = 12.7 \text{ mol}$ である。膜の阻止率は $R = 1$ なので、水のみ透過し、溶質は原液に濃縮される。原液溶質濃度 $C_b = A_r / V [\text{mol/m}^3]$ である。濃縮の過程を計算せよ。濃度分極モデルを適用し、膜面濃度 $C_m = C_b \exp(J/k)$ で求められる。ただし $J [\text{m}^3/\text{m}^2\text{-s}]$: 透過流束、 $k = 4.6 \times 10^{-6} \text{ m/s}$: 物質移動係数、である。また、膜面濃度 C_m における浸透圧はファンツホッフの式: $\Delta \pi = RTC_m$ により求められる。(ここで、 $R = 8.31 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{MPa/mol} \cdot \text{K}$: 気体定数、 $T = 283 \text{ K}$: 操作温度) 純水透過流束 $L_p = 9.25 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{water/m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}$ である。

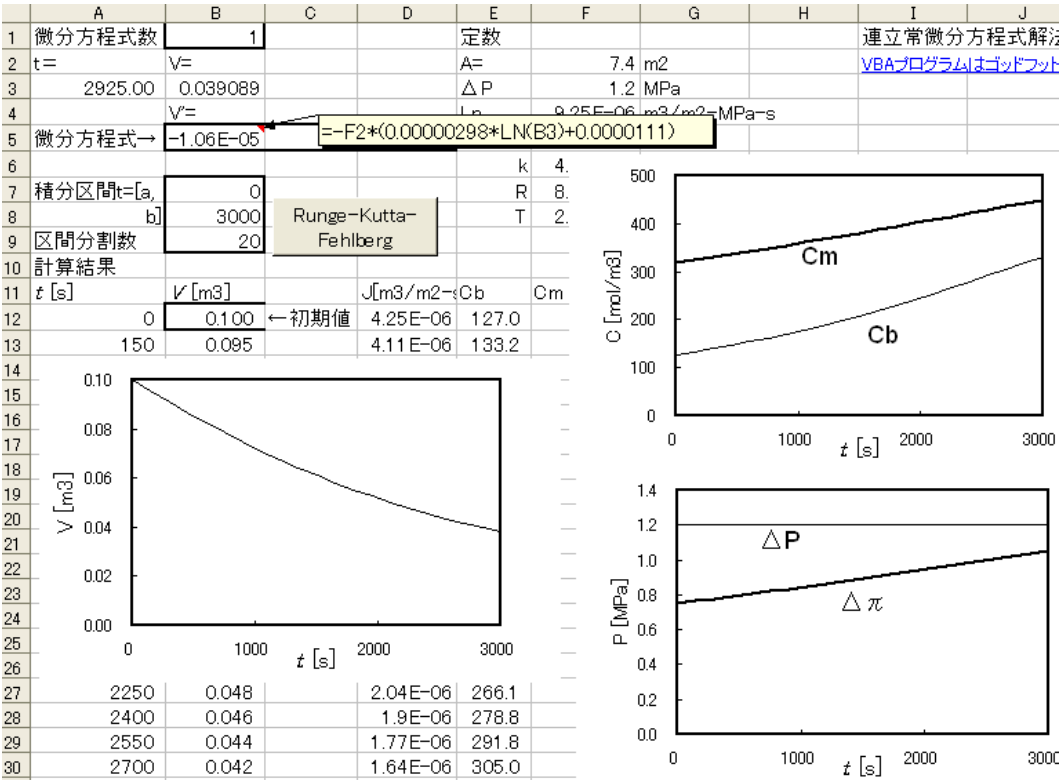
(解) これらの関係から透過流束 J の関係式は次式となる。

$$J = L_p(\Delta P - \Delta \pi) = L_p(\Delta P - RTC_m) = L_p(\Delta P - RTC_b \exp(J/k)) = L_p(\Delta P - RT(A_r/V) \exp(J/k))$$

これはこの操作における V と J の関係式であり、これを用いてあらかじめ V と J の関係を求めておく。この場合、

$$J = f_1(V) = 2.98 \times 10^{-6} \ln(V) + 1.11 \times 10^{-5}$$

であった。よって、 $\frac{dV}{dt} = -AJ = -Af_1(V)$ を積分することで、V, Cb, Cm などの経時変化が求められる。



【第 10 回筆記レポート課題】(グラフ用紙に手書きで提出)

以下の演習をおこなう。

【演習例題】

グルタミン酸 Na 水溶液の逆浸透操作において、差圧 $\Delta P = 1.5 \text{ MPa}$ のとき、溶質濃度毎の透過流束が表のようであった。差圧と浸透圧が同じになる溶質濃度を求めよ。また、2%水溶液の浸透圧を推定しなさい。

溶質濃度	透過流束
0%	13.5 kg/(m ² h)
1%	11.0
3%	6.0

【第 10 回 Excel 演習レポート課題】(作成した Excel シートの 1 ページ目をプリントアウトして提出)

例題1を $\Delta P = 2.5 \text{ MPa}$ の条件でおこなえ。