

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

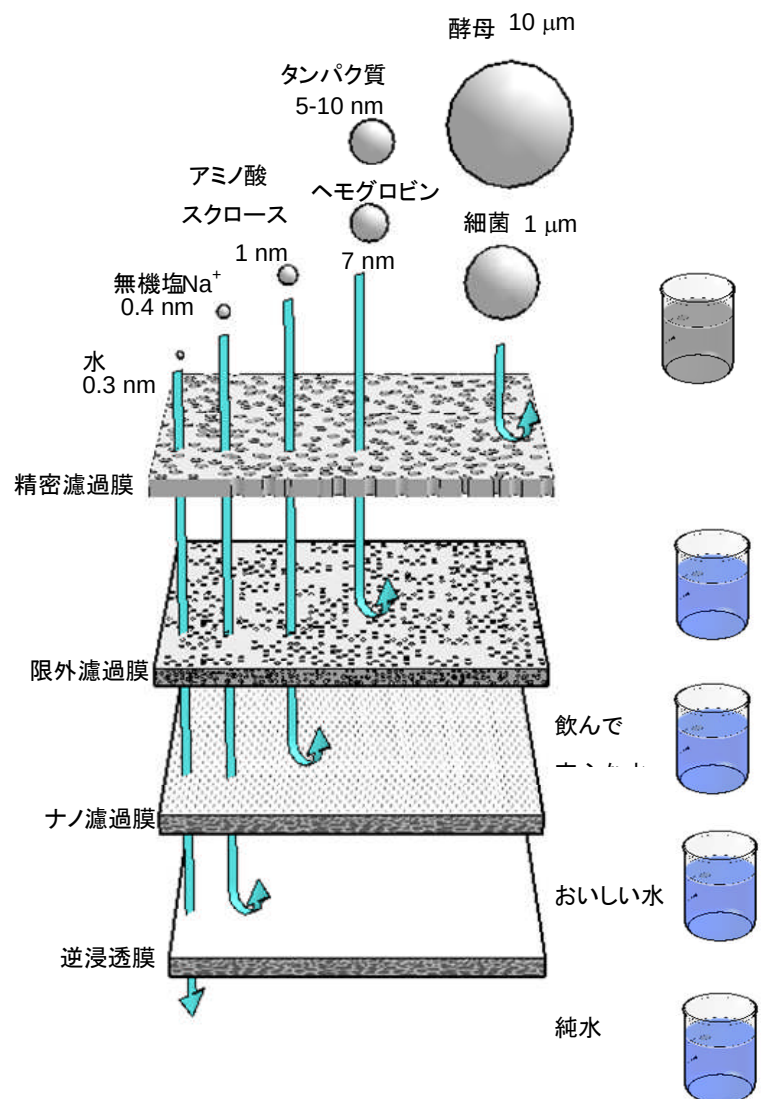
膜分離1 膜濾過

1. 膜濾過法の分類

膜分離で用いる分離膜とは一定の大きさの細孔が開いているフィルムです。水の中にはいろいろなものが溶けています。それらはサビ, カビの粒子のように目に見えるものから, 目に見えない細菌, 分子レベルで溶けているタンパク質, 糖, 無機塩などまで広い範囲の大きさで存在します。これら大きさの異なる各種成分を細孔の大きさの違いで分けることができるのが分離膜です。

分離膜は分ける対象とする物質の大きさ順に, 精密濾過膜(MF 膜), 限外濾過膜(UF 膜), ナノ濾過膜(NF 膜), 逆浸透膜(RO 膜)があり, 膜の細孔径が $10\text{ }\mu\text{m}$ からその一万分の1の 1 nm まで順に小さくなります。

例えば分離膜を使って川の水を濾過し, 飲み水にする場合を考えます。川の水を先ず精密濾過膜(MF 膜)に通すことで, 大きさが $0.2\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ の細菌と微粒子が除去され, 飲むことができる「安全な水」になります。次に限外濾過膜(UF 膜)を通すことで水に溶解している有機物, ウィルス(粒子径 $20\text{--}100\text{ nm}$), タンパク質(溶解時の粒子径 $5\text{--}10\text{ nm}$)や着色成分がとれ, 清澄な,



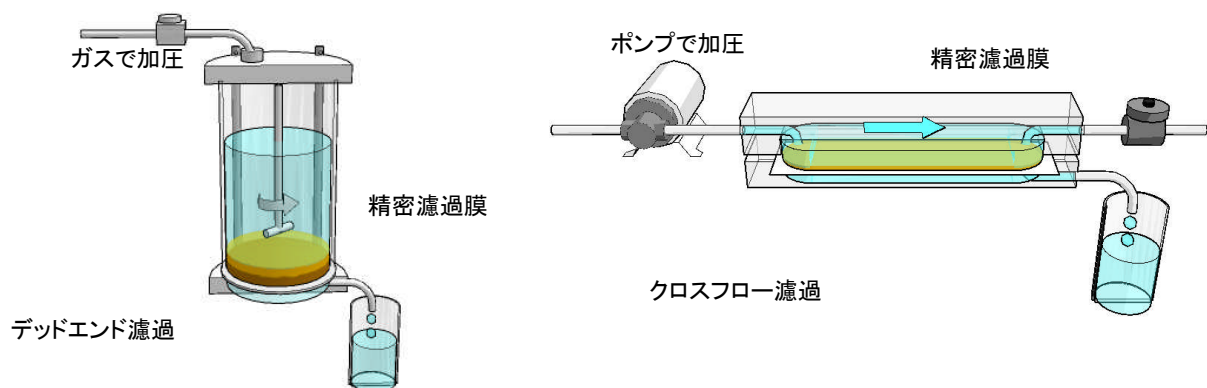
水の濾過と分離膜の種類

飲んで「安心な水」になります。しかしこの水には未だ塩分や小さい有機物分子は残っています。分子レベルの細孔を持つナノ濾過膜(NF 膜)を通すことで有機物がとれ、ミネラル分の成分が調整されます。水の味を変えることもでき、「おいしい水」になります。最終的に逆浸透膜(RO 膜)を通せば、ミネラル成分(塩イオン)も除去され、水以外の成分はほとんど含まれない「純水」になります。このように使う分離膜の細孔が小さくなるに従い、膜を通る水の純度が上がってゆきます。

しかし、我々が普段飲んでいる水も純水というわけではありません。純水はかえっておいしくないとも言われます。原水中の多様な成分をどのレベルまで除去するかは水の使い方によります。膜分離では水の使用目的に応じて適切な分離膜を選ぶ必要があります。

2. デッドエンド濾過とクロスフロー濾過

膜濾過法(精密濾過, 限外濾過)には原液を保持液と透過液に分離するクロスフロー濾過と、通常の濾過のように透過液のみ取り出すデッドエンド濾過がある。



3. 膜濾過の透過流束を支配する各種要因

表に実際の膜濾過処理例と操作条件, 透過流束を比較します。実際の操作での透過流束は $10 \sim 100 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ の範囲でおこなわれており, 前項で述べた膜の純水透過流束よりかなり小さくなっています。同じ差圧で比較した場合, 逆浸透操作の透過流束は膜の純水透過流束の $1/2$, 限外濾過では $1/10$, 精密濾過膜では $1/100$ 程度です。同じ圧力で透過流束が小さいということは, 膜以外の要因で膜濾過の抵抗が大きくなっていることです。その濾過抵抗の要因は膜プロセス毎に異なり, 概略図のようです。

先ず逆浸透, ナノ濾過では, 原液と透過液(水)間の浸透圧が膜濾過抵抗の主因です。加えて濃度分極層が浸透圧の変化を通じて影響する場合もあります。

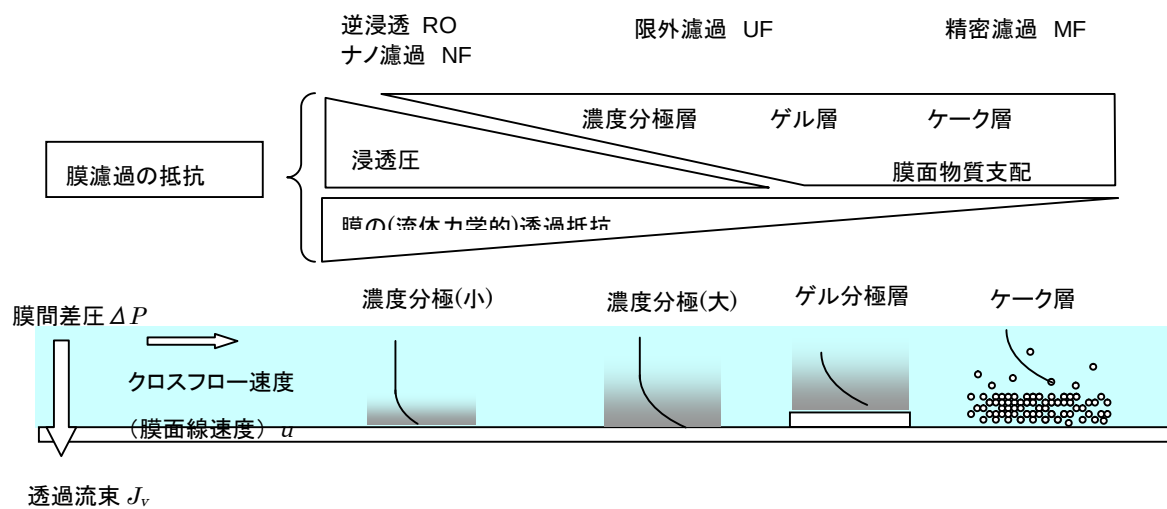
限外濾過では浸透圧と, 膜面の濃度分極層およびゲル層の透過抵抗が複合的に関わります。限外濾過における膜面堆積層の状態は, 濃度分極層からゲル層へ連続的に変化してゆきます。

精密濾過では原液中の溶質・粒子が膜面上にケーキ層と呼ぶ粒子の層を形成し, これが膜濾過抵抗の主因となります。ケーキ層は粒子の堆積層であり, これを通る水の流体力学的抵抗はその厚さと粒子径に支配されます。

全体として膜自身の流体力学的透過抵抗は逆浸透から精密濾過へ割合が小さくなります。

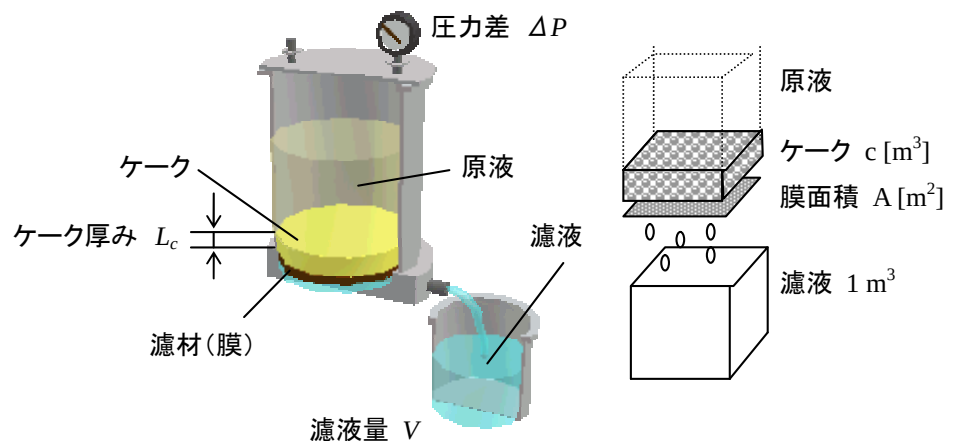
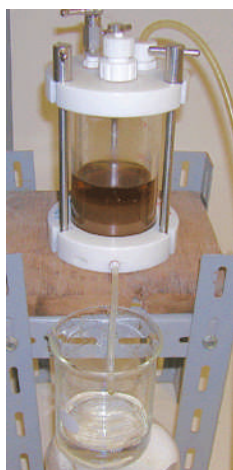
そして, これら膜面上の溶質堆積層の厚さは膜面上の供給液の流速(クロスフロー流速, 膜面速度, u)が支配します。膜濾過では原液の供給で膜面速度は存在するのですが, 膜面速度を積極的に増やしたり, スペーサーメッシュにより流れを乱流にするなどして, 膜面上の濃度分極層, ケーキ層厚さの制御をすることが実用上重要です。

	処理液(溶質濃度 C_b [kg/(m ³)])	透過流束 J_v [kg/(m ² ·h)] / 膜間差圧 ΔP [MPa]	膜自身の純水透過流束 / 膜間差圧	細孔径 / 膜厚み
逆浸透	海水(35)	51 / 6.9	110 / 6.9	- / 0.2 μm (活性層)
逆浸透	チーズホエー(62)	22 / 4.0	108 / 1.0	同上
限外濾過	タンパク質(アルブミン)(0.04)	50 / 0.15	65 / 0.05	分画分子量 10,000
限外濾過	ラテックス粒子(電着塗料)(100)	68 / 0.41	122 / 0.14	
精密濾過	リンゴ果汁	10-50 / 0.2		セラミック膜 0.1 μm / -
精密濾過	野菜ジュース希釈液(5)	12 / 0.1	480 / 0.1	PES 多孔質膜 0.2 μm / 160 μm



4. ケーク濾過モデルルースの濾過方程式ー

デッドエンド形式の精密濾過操作では透過液量に比例して膜面上にケーク層が形成される。その透過流束の経時変化は、一般のケーク濾過同様、以下の Ruth の式でモデル化される。



原液(粒子懸濁液)中の粒子濃度を、単位濾液量に対して得られる湿潤ケーキ(粒子層)の体積で表し、 C_b [m^3 -ケーキ/ m^3 -濾液]とする。濾過の膜面積を $A[\text{m}^2]$ とすると、得られた濾液量 $V [\text{m}^3]$ に対してケーキ厚さ $L_c [\text{m}]$ は、

$$L_c = VC_b / A \quad (6.1)$$

である。Darcy 則によると、次式のように粒子層を通る水の流束 J_v [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{ s})$] は圧力差 ΔP に比例し、水の粘性係数 μ および粒子層の厚さ L に反比例する。

$$J_v = \frac{k\Delta P}{\mu} \frac{1}{L_c + L_m} \quad (6.2)$$

($J_v[\text{m}^3\text{-水}/(\text{m}^2 \text{ s})]$: 水の透過流束, $\Delta P[\text{Pa}]$: 圧力差, k : ケーキの抵抗, μ : 水の粘度, L_c : ケーキ厚さ) ここで, L_m が濾材(膜)の透過抵抗を、相当するケーキ厚さに換算したものであり、Ruth 式の着眼点である。濾液量 V と水の透過流束は、

$$\frac{dV}{dt} = J_v A \quad (6.3)$$

の関係なので、式(6.2)は、

$$\frac{dV}{dt} = \frac{Ak\Delta P}{\mu} \frac{1}{L_c + L_m} \quad (6.4)$$

である。濾材の抵抗相当のケーキ厚さ L_m ができるための濾液量を V_0 とすると、 $L_m = V_0 C_b / A$ なので、

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A^2 k \Delta P}{C_b \mu} \frac{1}{V + V_0} = \frac{K}{2(V + V_0)} \quad (6.5)$$

である。この式は V に関する微分方程式である。これを初期条件で解くと、

$$(V + V_0)^2 = K(t + t_0) \quad (t_0 = V_0^2 / K) \quad (6.6)$$

すなわち次式となる。

$$V = \sqrt{Kt + V_0^2} - V_0 \quad (6.7)$$

式(6.6)をルース Ruth の濾過方程式といい、 K , V_0 を濾過定数という。ケーキの濾過抵抗である K と濾材(膜)の濾過抵抗に關係する V_0 がわかれば、濾過の過程をモデル的にあらわせる。ただし K の中に圧力差 ΔP が含まれているので、この式は圧力が一定の濾過すなわち「定圧濾過」に適用される。

【例題1】Ruth の濾過方程式<memb21.xls>(<temp.xls>で実習)

例題 6.1 のパラメータにより基礎式(6.5)を積分して V の経時変化を求めよ。

(解) 図 6.3 が「微分方程式解法シート」である。濾過定数をセル G2:G3 に記入し、セル B5 に微分方程式(6.5)を記述する。積分区間、刻み幅を設定し、ボタンクリックで積分が実行され、 V が得られる。図中のグラフでデッドエンド濾過における V の経時変化と、透過流束変化(式(6.3))を示す。

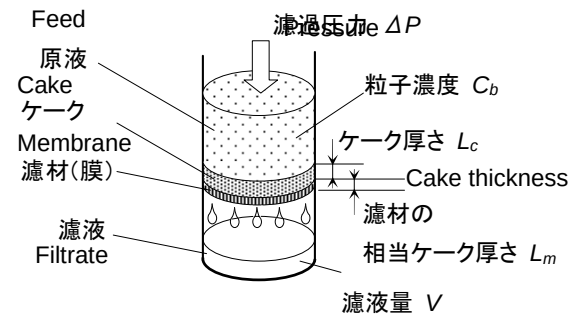


図 6.1 デッドエンド濾過

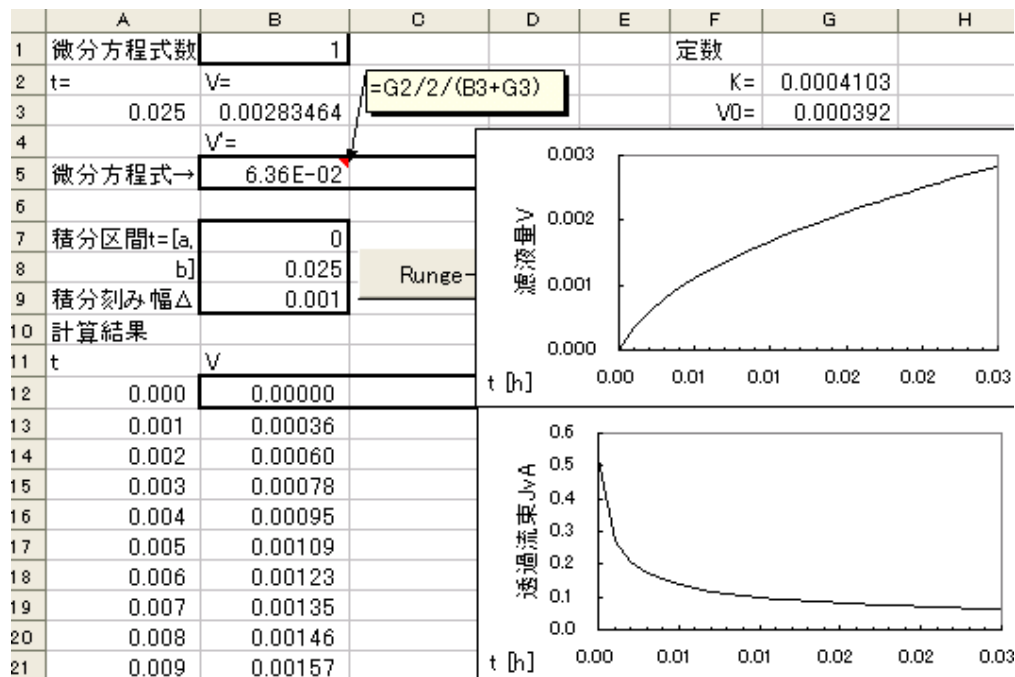
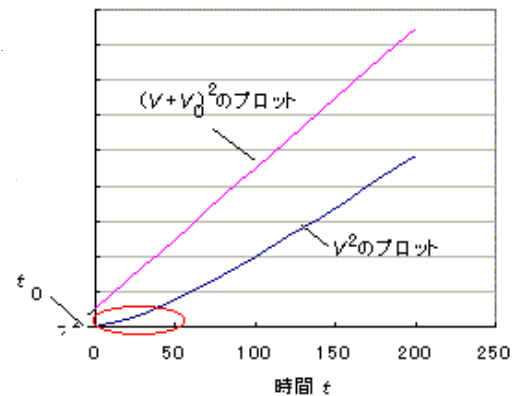
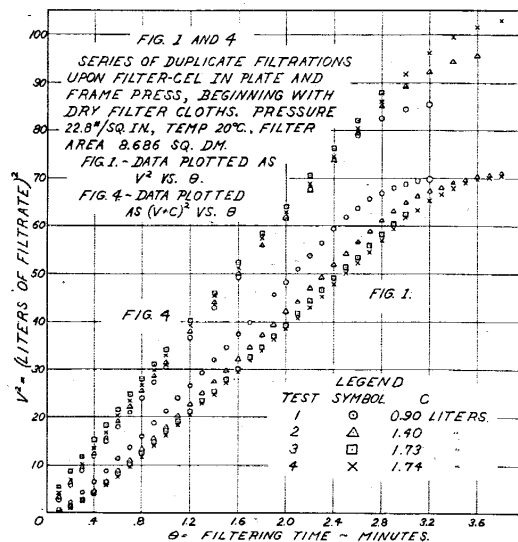
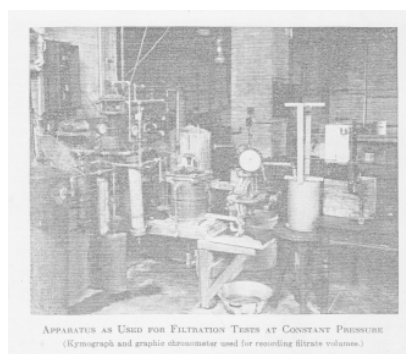


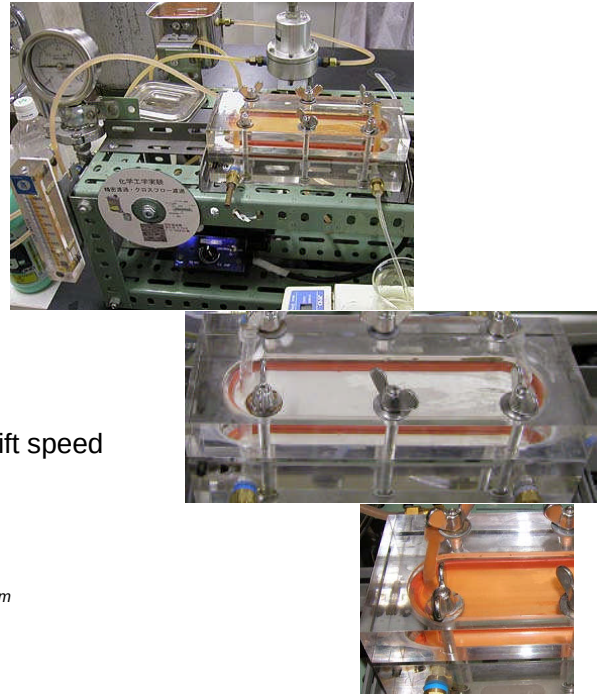
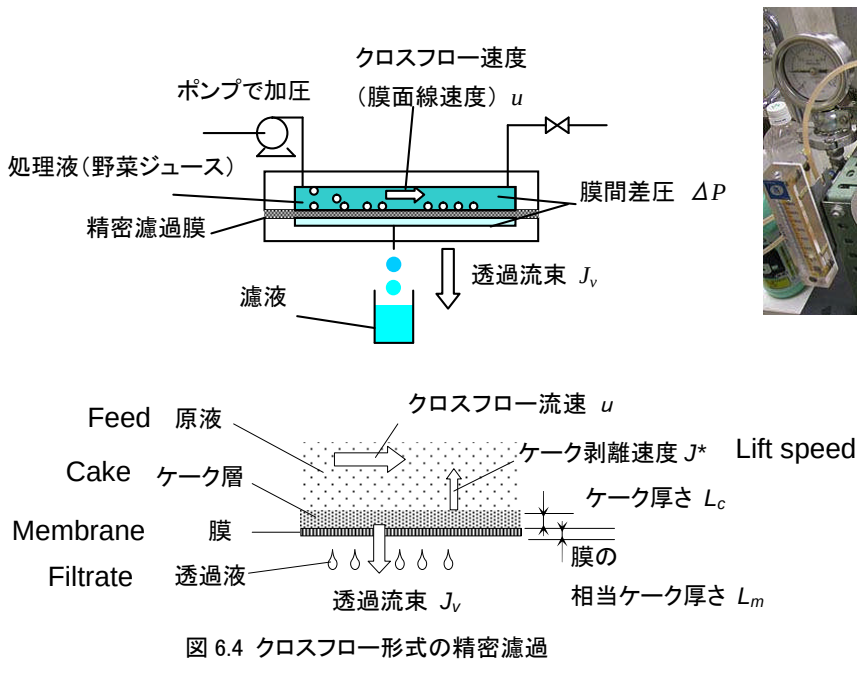
図 6.3 デッドエンド濾過のモデル計算<memb21.xls>

注) 実際には、Ruth は濾過実験のデータ解析により、先ず実験値をあらわせるものとしてこの式を発見し、その後理論的に導いている。当時からケーキ濾過では濾液量 V に関して V^2 が時間 t に比例することはわかっていて、これに対して、Ruth は V^2 のプロットにおける時間初期の「直線からのズレ」に着目し、データを $(V+V_0)^2$ でプロットすれば直線が得られることを見いだしたのである。(B.F. Ruth: Ind. Eng. Chem., 25(2), 153 (1933)) (<mf02.xls>で実習)



5 クロスフロー濾過のモデル

次にクロスフロー形式の精密濾過における透過流束を, Ruth の濾過方程式を基礎にして考える。(図 6.4)



原液の粒子濃度を C_b [$\text{m}^3\text{-固体}/\text{m}^3\text{-水}$] とする。ケーキ層の厚さを L_c 、圧力差を ΔP とすると、透過流束 J_v はデッドエンド濾過と同様に式(6.2)である。このケーキ層の厚さ L_c の時間変化は透過流束によるケーキの堆積速度 $J_v C_b$ とクロスフローによるケーキのはく離速度 (lift force リフト速度) $J^* C_b$ [$\text{m}^3\text{-固体}/(\text{m}^2 \text{ s})$] により、次のように表せる¹²⁾。

$$\frac{dL_c}{dt} = J_v C_b - J^* C_b \quad (6.8)$$

式(6.2)により J_v を消去すると、ケーキ厚さ L_c の時間変化に関する次式の微分方程式が得られる。

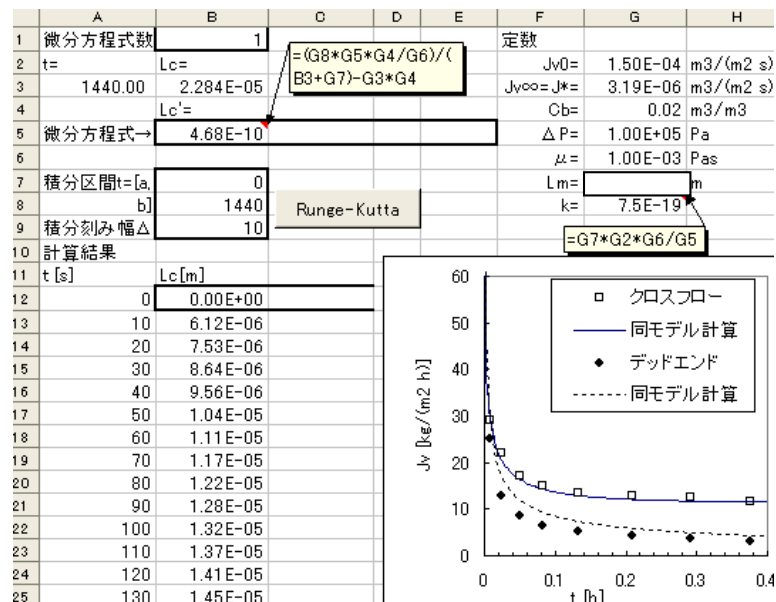
$$\frac{dL_c}{dt} = \left(\frac{k \Delta P C_b}{\mu} \right) \left(\frac{1}{L_c + L_m} \right) - J^* C_b \quad (6.9)$$

ここで、透過流束の定常値 $J_{v\infty}$ には $J_{v\infty} C_b = J^* C_b$ の関係がある。この微分方程式によりクロスフロー濾過におけるケーキ厚さと透過流束の経時変化が計算できる。

$$\text{なお解析解は次式: } -\frac{L_c}{J^* C_b} - \frac{C_1}{(J^* C_b)^2} \ln \left(\frac{J^* C_b L_c + J^* C_b L_m - C_1}{J^* C_b L_m - C_1} \right) = t \quad (C_1 = k \Delta P C_b / \mu)$$

【例題2】クロスフロー濾過<memb22.xls>(<temp.xls>で実習)

細孔径 0.2 μm の精密濾過膜により、膜面積 60 cm^2 の平膜セルで野菜ジュースのクロスフロー濾過をおこなったところ、透過流束の経時変化が図 6.5 のグラフ中に示すデータのようにであった。 $\Delta P = 0.10 \text{ MPa}$ 、純水の透過流束 $J_{v0} = 540 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s})$ 、定常透過流束 $J_{v\infty} = 11.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h}) = 3.19 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ s})$ 、 $C_b = 0.02 \text{ m}^3/\text{m}^3$ としてモデル式(6.8)と比較せよ。



(解) パラメータのうち L_m を仮定して計算し、データと比較する。図 6.5 のシートは「微分方程式解法シート」である。G2:G8 に定数を、B5 に微分方程式を書き、ボタンクリックで積分を実行する。(このシートでは流束の単位は $[m^3/(m^2 \cdot s)]$ としている。) L_m の値を試行しデータと一致させる。

結果を図中のグラフで示す。このモデルでは透過流束の定常値はリフト速度に支配され、操作圧力にはよらない。また、 $J_{v\infty}=0$ として計算するとデッドエンド濾過の計算となるので、これも併せて示した。

6 限外濾過のゲル分極モデル

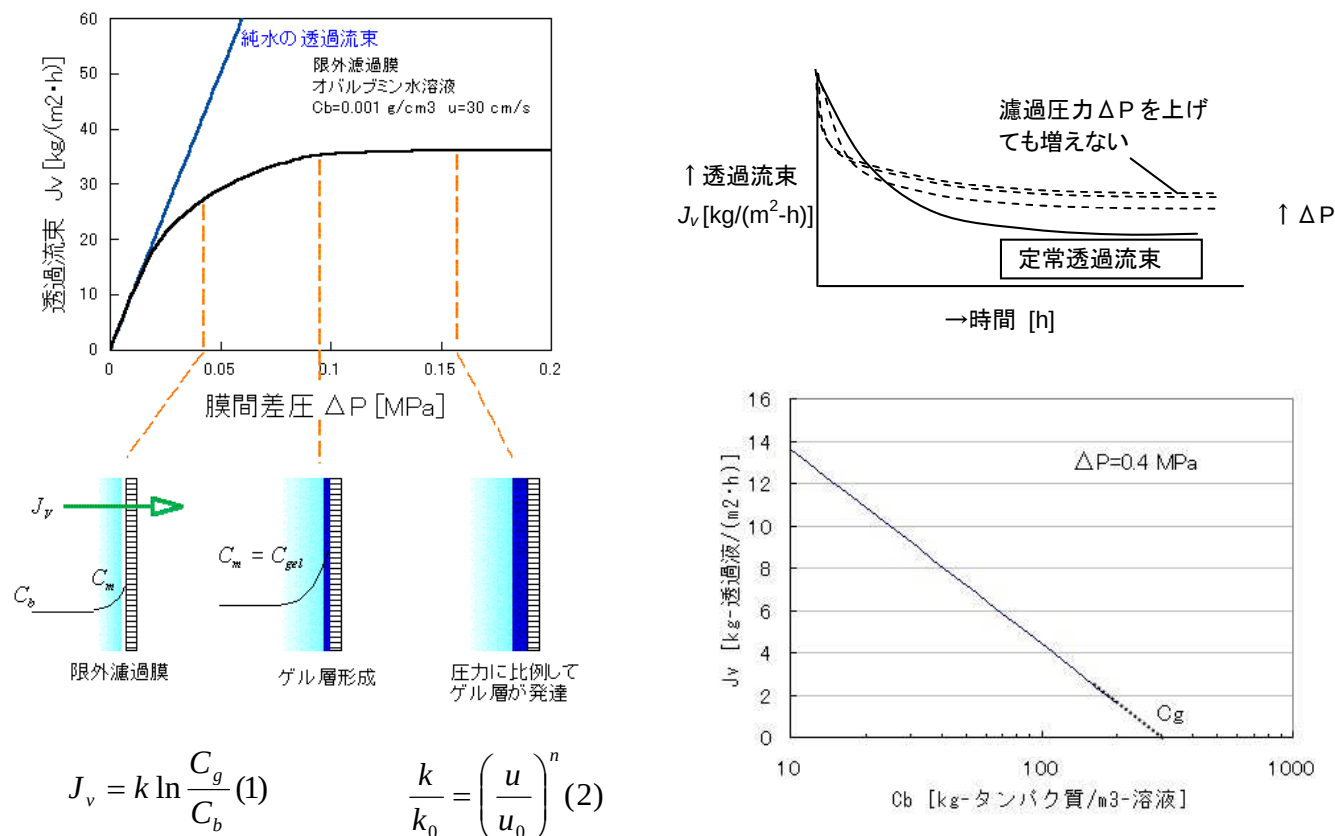
限外濾過操作の透過流束 J_v は濾過開始から減少しますが、やがてほぼ定常値となります。(図 1)【51】この定常透過流束は膜間差圧 ΔP が小さい範囲では ΔP とともに増加しますが、 ΔP が大きくなると増えなくなります。(図 2)この現象はタンパク質など高分子量の溶質の限外濾過操作で一般的なもの です。

前項では濃度分極と浸透圧により限界透過流束を考えました。(浸透圧モデル)これとは別の解析法として、以下のゲル分極モデルも重要です。

透過流束が大きくなると濃度分極現象により、膜面の溶質濃度 C_m が上昇します。しかし、この膜表面の溶質濃度の上昇はやがてゲル濃度 C_g で一定となると考えられています。これは濃縮されたタンパク質などが固まる現象で、ゲル化と呼ばれます。膜面で溶質のゲル化が生じると、それ以上膜面溶質濃度は上がらず、その後はゲル層の厚みだけが ΔP に比例して増加します。その結果圧力の増加と濾過抵抗の増加が比例するため、透過流束が ΔP に依存しなくなります。

このモデルがゲル分極モデルで、阻止率 1 の膜では式(1)で記述されます。ここで k は物質移動係数であり、供給側のクロスフロー速度 u の影響をあらわします。ゲル分極モデルではゲル層濃度 C_g は溶質成分で決まる値であり、物質移動係数 k が操作条件に依存する値です。物質移動係数 k は膜面流速 u $[m/s]$ に依存しおよそ式(2)の関係があります。(添字 0 が基準の値。)タンパク質水溶液では n の値が 0.3 から 0.8 です。

図 3 はタンパク質水溶液(ホエー)の限外濾過における透過流束(限界透過流束)と原液濃度 C_b との関係の例です。横軸の溶質濃度を対数にとることで透過流束値が直線となり、ゲル分極モデルに従うことがわかります。この場合 $k=4$, $C_g = 300 \text{ kg/m}^3$ がゲル分極モデル(式(1))の定数です。

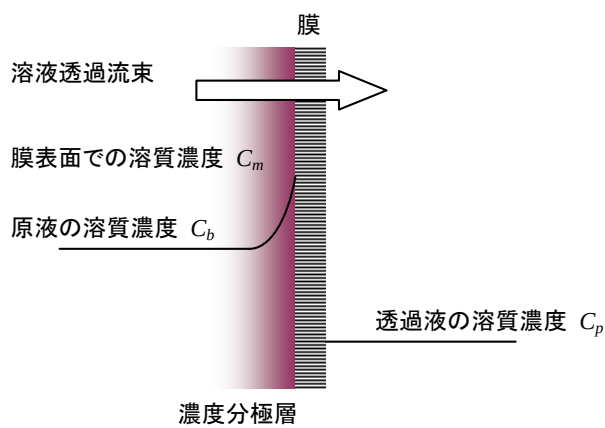


7 逆浸透, ナノ濾過, 限外濾過の濃度分極モデル

逆浸透および限外濾過では膜面で阻止された溶質成分が膜面で濃縮され, 膜面濃度 C_m となります。この膜面の層のことを濃度分極層と言い, これが膜濾過の透過流束および阻止率に大きく影響します。

濃度分極の程度は, 逆浸透で C_m が原液濃度 C_b の 2 倍以内程度, 限外濾過では C_b の数十から数百倍になるのが普通です。この膜面濃度 C_m により原液濃度より過剰の浸透圧が発生し, 式(1)のように, 濾過圧力と逆に働くことで, 透過流束が減少します。

この濃度分極層の厚さ δ は実際には $10\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 程度で, クロスフロー流速 u に依存します。ある厚さ δ の濃度分極層について溶質流束の収支をとると, 式(2)の簡単な微分方程式になります。これを δ で積分すると式(3)となり, 濃度分極の程度を表す基礎式となります。これにより膜面濃度 C_m は J_v および境膜厚さ δ が大きいほど高くなります。



濃度分極式

濃度境膜内の物質収支より次式が成り立つ 4)。

$$J_v C - D \frac{dC}{dx} = J_v C_p \quad (2)$$

(D : 拡散係数, J_v : 透過流束)これを境界条件

$$x = 0; C = C_b, x = \delta, C = C_m$$

で解いて, 次式となる。

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp \frac{J_v}{k}, \quad k = \frac{D}{\delta} \quad (3)$$

なお $C_p=0$ の場合

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp \left(\frac{J_v}{k} \right) \quad (4)$$

【第 12 回筆記レポート課題】(A4 レポート用紙に手書きで提出)

【問題】ホエー(乳清)のナノ濾過において, 非透過成分の乳糖の原液濃度 $C_b = 186\ \text{mol/m}^3$, 透過液濃度 $C_p = 0$, である。

(1) 膜面上の物質移動係数 $k = 4.53 \times 10^{-6}\ \text{m/s}$, 水透過流束 $J_v = 2.6 \times 10^{-6}\ \text{m/s}$ のとき, 膜面濃度 C_m を求めよ。

(2) 拡散係数 $D = 3.9 \times 10^{-10}\ \text{m}^2/\text{s}$ として, 濃度分極層厚さ $\delta\ [\text{m}]$ を求めよ。

【第 12 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2】<memb22_temp.xls>を完成して, 計算をおこなえ。