透 析 法 の 研 究

——種々の溶質に対する膜性能と膜性能に及ぼす流量の影響——

湯 本 恵 祝*・大 矢 晴 彦

横浜国立大学工学部 化学工学科†

中空繊維型透析膜を用いて、6種類の電解質と3種類の分子量の異なるポリエチレングリコールの総括物質移動係数 U_0 を測定した。

その結果、電解質については拡散係数により、ポリエチレングリコールについては分子量によって U_0 が整理されることがわかった。

さらに、中空繊維内外の液流量の変化にともなう U_0 の変化を測定したところ、中空繊維外側の境膜物質移動係数 k^f と外側液流量 q_{out} の間には、 $(1/k^f) \propto (1/q_{out})^{0.8}$ の関係が得られた。一方、内側液流量 q_{in} が比較的大きな領域において、 q_{in} の増加にともない U_0 が減少する結果が得られた。これは q_{in} の変化が水の浸透量に影響を及ぼしていることを示唆している。

緒 言

最近になって逆浸透法、限外濾過法など高分子膜を用いた膜分離技術の発達は著しい。特に海水の淡水化を中心にその応用分野が広がりとつある。一方、膜分離法としては最も古い技術である透析法は、逆浸透法、限外濾過法のかげに隠れた感があった。ところで、近年になり新しいタイプの中空繊維型透析膜が出現した。これにより、装置が小型化され、また、単位体積当たりの膜面積も大幅に増大してコストダウンに結びついた。このように透析法は現在、血液透析の分野のみならず工業的応用面も広げ著しい効果をあげつつある。

透析法とは、高濃度溶液と低濃度溶液を選択透過性をもつ膜により隔て、濃度差による拡散によって分離するものである。一般には、被処理液中に存在するいくつかの成分のうち、ある目的成分を膜の選択性と溶質の拡散速度の差を利用して溶媒側に分離回収する。

現在、透析法の主な応用分野は血液透析と廃水中の電解質物質の分離回収である。血液透析¹⁾では、膜としては古くはコロジオン膜、動物の漿膜などが用いられていたが、現在では再生セルロース膜が主流となっている。血液透析装置としては、前述の中空繊維型の他にチューブ型、コイル型、積層平板型などがある。

一方、廃水中の電解質物質の分離回収の分野では、古くはレーヨン・パルプ圧搾液からのカセイソーダの回収が行われていた²⁾。装置としては、硫酸紙を用いたフィルタープレス型のものであった。しかしながら、平膜では膜面積が小さくどうしても装置が大型になってしまい

工業的には満足できるものではない。そこで、血液透析同様にこの方面でも近年になり中空繊維型透析装置が開発され、様々な分野で電解質の分離回収が試みられている。泰平ら³⁾は、ポリビニルアルコールを膜素材とした中空繊維型透析膜を開発し、前述のレーヨン・パルプ圧搾液からのカセイソーダの回収に著しい効果をあげている。さらに、合成繊維製造におけるアルカリ処理液からのカセイソーダの回収、メッキ工業では脱脂廃液からのカセイソーダの回収、鋼板酸洗廃液からの酸の回収、食品工業の分野では魚介類の煮汁などからの脱塩、牛乳の脱灰分、醤油の脱塩などにその応用が期待されている。

そこで本研究では、まず中空繊維型透析膜の膜性能を把握する意味で、6種類の電解質と分子量の異なる3種類のポリエチレングリコールの総括物質移動係数を測定した。そして、これらの膜および溶質による差異について検討した。一方、透析装置を運転する際の重要な操作条件のひとつに、高濃度液と低濃度液の流量の設定があげられる。そこで、操作条件が膜性能に及ぼす影響として、中空繊維内外の液流量と総括物質移動係数の関係についても考察した。なお、この場合の理論的取り扱いについては次報に譲ることとする。

1. 水、溶質の移動現象

水、溶質の移動状態を Fig. 1 に示した。透析における溶質の移動過程は、高濃度側液境膜内の移動、膜中の拡散、低濃度側液境膜内の移動の順に3段階に分割される。一方、水は溶質とは逆方向に浸透圧差によって低濃度側から高濃度側へと浸透する。溶質の流束 J_s は、Eqs. (1)~(3) によって与えられる。

高濃度側液境膜について、

† 〒240 横浜市長谷区常盤台

* 日東電工(株)

Fig. 1 Concentration distribution, schematic

$$J_s = k^f(C_1^f - C_2^f) \quad (1)$$

膜中について

$$J_s = U_m(C_2^f - C_2^p) \quad (2)$$

低濃度側液境膜について

$$J_s = k^p(C_2^p - C_1^p) \quad (3)$$

Eqs. (1)~(3) の全過程をまとめると、

$$J_s = U_0(C_1^f - C_1^p) \quad (4)$$

となる。ここに、物質移動の抵抗が直列につながっているととして次式が成立する。

$$\frac{1}{U_0} = \frac{1}{k^f} + \frac{1}{U_m} + \frac{1}{k^p} \quad (5)$$

2. 実験装置および実験方法

本研究では2種類の実験を行った。一つは実験に用いた3種類の膜の性能を測定するものである。この場合、溶質および膜による総括物質移動係数の相違について検討した。いま一つは操作条件について検討する実験である。この場合には、総括物質移動係数に対する中空繊維内外の液流量の影響について調べた。

実験に用いた透析モジュールは、クラレ製KL型ラボ用透析モジュールで、詳細を Fig. 2 に示した。ポリビニルアルコールを膜素材とした外径 350 μ 、内径 250 μ の中空繊維が 55 本アクリル円筒内に充填されている。有効膜面積は 400 cm² である。また、これら中空繊維は両端部を束ねてシールされており、モジュール構造は多管円筒形熱交換器のそれと類似しているものである。なお、実験には次に示す3種類の膜を使用した。(A): 限外圧過膜に近いルーズな膜、(C): 逆浸透膜に近いタイトな膜、(B): (A) と (C) との中間的な膜。

次にモジュール内の液の流れの様子を Fig. 2 にしたがって説明する。モジュールは縦に使用し、原液は液取り出し口 (b) から入って中空繊維の外側を下から上へと

Fig. 2 Detail of dialysis module

① water tank	② feed tank
③④ pump	⑤ heat exchanger
⑥⑦ valve	⑧ filter
⑨⑩ flow rate control valve	⑪⑫ flow meter
⑬ dialysis module	⑭⑮ thermometer

Fig. 3 Schematic flow sheet of experimental apparatus

流れ (d) から抜ける。一方、水は (c) より入って中空繊維内を上から下へと流れ (a) から抜ける。このように原液と水とは膜を介して向流に流れる。

膜性能を測定する実験では、前述の3種類の膜を使用して溶質には電解質として、NaCl, KCl, NH₄Cl, CaCl₂, MgCl₂, CH₃COONa の6種類、非電解質としてポリエチレングリコールの #200, #4,000, #20,000 (平均分子量がそれぞれ 200, 3,000, 20,000) の3種類、合計9種類の溶質を用いた。なお、原液濃度は約2%であった。実験装置全体のフローシート Fig. 3 にしたがって操作手順を説明する。タンク①, ②には水道水、原液をそれぞれ満たしポンプ③, ④によりモジュール⑬へそれぞれ送液する。流量が多い場合にはバイパスを使って一部をタンクに戻す。また、水は中空繊維の内側を流れるので中空繊維内の閉塞を防ぐため3 μ カットのメンブレンフィルターを通し、水道水中の懸濁物質をあらかじめ除去した。まず、バルブ⑨, ⑩を全開にして両液を流し、中空繊維内外の気泡を完全に取り除く。次にオリフィス流量計⑪, ⑫の水位差を読みとり、あらかじめ作成しておいた検量線から中空繊維内側、外側液流量が 15 ml/min になるようにバルブ⑨, ⑩を調節する。その後、系が定常状態になるまで約1時間放置する。そこで、モジュールを通り抜けた原液 (dialyzate) および水 (diffusate) を、5~30 分間ピーカーにサンプリングした。

一方、操作条件について検討する実験は、溶質として

Fig. 4 Solute and solvent transfer across a membrane

Fig. 5 Relationship between over-all mass transfer coefficient and diffusion coefficient

は NaCl のみについて行った。まず、水の流量を 5.4 ml/min に固定して原液流量を 2~30 ml/min の範囲で変化させ、中空繊維の外側液流量の影響を調べた。次に、原液流量を 5.9 ml/min 一定で水の流量を同じく 2~30 ml/min の範囲で変化させ、中空繊維の内側液流量の影響を調べた。操作手順は、液流量の設定以外は膜性能の測定と同じである。

なお、原液と配管材料との反応を防ぐため、装置、配管はすべてガラスと塩化ビニルホースにより作製した。

最後に、試料濃度の測定には電解質水溶液は Radiometer 社製 CDM-3 の電導度計、ポリエチレングリコール水溶液には、東芝ベックマン製 Model 102 全有機炭素分析計をそれぞれ使用した。また、dialyzate と diffusate の重量は重量法によって測定した。

3. 実験結果と考察

3・1 実験結果の整理方法

Lane ら²⁾は Fick の拡散方程式を用いて透析現象を説明する際に、次に示す二つの仮定を設けている。(i) 膜を介して溶質および溶媒は相互拡散するものとし、このときの推進力は溶質、溶媒について等しい。(ii) 拡散方程式中の溶質および溶媒の濃度は重量濃度によって表せる。Lane ら²⁾は Fig. 4 に示す溶質および溶媒の移動を仮定して、膜の微小部分について溶質、溶媒それぞれ

に Fick の法則を適用した。そこで、物質収支関係から最終的に Eq. (6) を総括物質移動係数を与える基礎式として提唱した。

$$\frac{U_0 A}{X_i^f - X_o^f} = \left(\frac{W_o^p - W_i^f}{G - B} \right) \left[\frac{2.3 \log(\Delta C_1 / \Delta C_2)}{\Delta C_1 - \Delta C_2} + \frac{1 - Q}{2} \left\{ \frac{G(W_o^p + W_i^f) - B(W_o^f + W_i^f)}{(W_o^p - W_i^f)^2} \right\} \right] \quad (6)$$

$$B = QX_i^f + Y_i^f = QX_o^f + Y_o^f \quad (7)$$

$$G = QX_o^p + X_o^p = QX_i^p + Y_i^p \quad (8)$$

ここで、 ΔC_1 、 ΔC_2 はモジュール出入口での高濃度液と低濃度液との濃度差をそれぞれ表す。 $(X_i^f - X_o^f)$ は高濃度側から低濃度側への溶質の移動量、A は膜面積である。

Eq. (6) において $Q=1$ すなわち膜を介して溶質と溶媒の移動量が等しいとした場合、Eq. (6) は次式となる。

$$\frac{U_0 A}{X_i^f - X_o^f} = \frac{2.3 \log(\Delta C_1 / \Delta C_2)}{\Delta C_1 - \Delta C_2} \quad (9)$$

溶質濃度が希薄な場合には、溶質の移動量が少なくなり、Eq. (6) は Eq. (9) によって近似できる。本実験においても両式から求めた U_0 の値の差は3% 以内で、誤差範囲内であったため Eq. (9) より求めた U_0 を採用した。

3・2 膜性能の測定結果

電解質溶液の総括物質移動係数 U_0 と拡散係数 D ³⁾ との関係を Fig. 5 に示した。図から明らかなように、膜がタイトになるにしたがって U_0 は小さくなり、直線の勾配も緩やかになっている。また、 D が大きいほど U_0 も大きくなっている。このように、特に A, B 膜では溶質の透過が拡散支配になっていることがわかる。

しかしながら C 膜では、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 CH_3COONa の U_0 が直線からはずれて小さな値を示している。これは、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CH_3COO^- のような水和数の大きなイオンに対して、C 膜のように細孔径の小さな膜は、ふるい効果を発揮するためと考えられる。このように電解質についても Lane ら²⁾が提唱しているように、拡散係数によって U_0 が整理されることがわかった。

次に NaCl と分子量の異なる 3 種類のポリエチレングリコールについて、分子量と U_0 の関係を Fig. 6 に示した。これも Fig. 5 同様に膜がタイトになるにつれて U_0 も小さくなっている。また、分子量が大きくなるにつれ、 U_0 は小さくなり、この傾向はタイトな膜ほど顕著である。これは拡散係数の場合とは逆の傾向であるが、溶質の分子量が大きくなるにつれ、膜のふるい効果が大きくなるためと思われる。

これらの結果をもとに、処理液中の溶質の拡散係数または分子量が知れば、目的成分の回収率、分離性を設定して Figs. 5, 6 を用いて使用するべき膜グレードを決定することが可能となる。たとえば、分離性をある程度犠牲にしても回収率を向上させたい場合にはルーズな膜

Fig. 6 Relationship between over-all mass transfer coefficient and molecular weight

を用いればよい。逆に、きわめて高い分離性が要求される場合にはタイトな膜を使用することになる。

3・3 中空繊維外側液流量 q_{OUT} 、内側液流量 q_{IN} と U_0 との関係

q_{OUT} と U_0 の関係を Fig. 7 に示した。 q_{OUT} が小さくなるにつれ U_0 もしだいに減少し、 $1/U_0$ が一定値に漸近している。これは、 q_{OUT} が小さくなるにつれ Eq. (5) の k^f が減少しその結果 U_0 も減少するためである。なお、Fig. 7 の結果を Wilson Plot したものが Fig. 8 である。これより、 $1/k^f \propto (1/q_{OUT})^{0.3}$ なる関係が得られた。

次に、 q_{IN} と U_0 との関係を Fig. 9 に示した。 $1/U_0$ が $1/q_{IN}$ に対して極小値を示している。極小値を境とした右側については Fig. 7 同様に q_{IN} が小さくなるにつれて U_0 が減少するという関係から説明される。しかしながら、左側では q_{IN} が大きくなるにつれて U_0 が減少している。この現象は単なる流速と境膜厚さとの関係からでは説明することはできない。透析法においては、水の浸透流が無視し得ない重要な因子であることを示唆している。

従来、透析法では浸透流の影響は無視するか、補正してデータを整理している。しかしながら厳密には浸透流を考慮する必要がある。浸透流を考慮した場合の解析法の詳細は次報に譲るが、前述の現象は定性的には次のように説明することができる。 q_{IN} が大きくなるにつれ k^p が増加し、Eq. (3) 中の界面濃度 C_2^p が減少する。そこで、高濃度側と低濃度側の界面濃度差が大きくなり、浸透圧差が増加して浸透量が増加する。この結果、膜を透過する溶質が反対方向からの浸透流によって原液側に押しもどされることになり、 U_0 が減少するものと考えられる。

Fig. 7 Relationship between over-all mass transfer coefficient and outside flow rate of capillary

Fig. 8 Wilson plot of outside flow rate of capillary to over-all mass transfer coefficient

Fig. 9 Relationship between over-all mass transfer coefficient and inside flow rate of capillary

結 言

中空繊維型透析膜を使って、種々の電解質と分子量の異なるポリエチレングリコールの U_0 を測定した。さらに、 U_0 に対する中空繊維内外の液流量の影響についても検討した。このような二つの実験から次の結論を得た。

1) U_0 は、電解質については拡散係数により、ポリエチレングリコールについては分子量によって整理されることがわかった。

2) q_{OUT} と k^f の間には、 $1/k^f \propto (1/q_{OUT})^{0.3}$ なる関係が得られたが、 q_{IN} が比較的大きな領域において q_{IN} の増加にともなう U_0 の減少がみられた。これは、 q_{IN} が

増加することによって水の浸透量も増加し、この浸透圧が反対方向から膜を透過してくる溶質を一部押し戻すために U_0 が減少するものと考えられる。

Nomenclature

A	= membrane area	[cm ²]
B	= value defined by Eq. (7)	[g/s]
C	= concentration	[g/cc]
ΔC_1	= average concentration difference between outlet wash and inlet feed solutions	[g/cc]
ΔC_2	= average concentration difference between inlet wash and outlet feed solutions	[g/cc]
D	= diffusion coefficient	[cm ² /s]
G	= value defined by Eq. (8)	[g/s]
J_s	= permeate flux of solute	[mol/cm ² ·s]
J_w	= osmotic flow of water	[cm ³ /cm ² ·s]
k	= mass transfer coefficient in diffusion film	[cm/s]
l	= membrane thickness	[cm]
Q	= ratio of dialysis coefficient of solvent to that of solute	[—]
q_{OUT}	= outside flow rate of capillary	[g/min]
q_{IN}	= inside flow rate of capillary	[g/min]
U_0	= over-all mass transfer coefficient for dialysis	[cm/s]
U_m	= permeation coefficient of solute in membrane	[cm/s]
W_i^f	= total weight of solution flown into dialyzer per unit time	[g/s]

W_o^f	= total weight of solution flown out of dialyzer per unit time	[g/s]
W_i^p	= total weight of wash flown into dialyzer per unit time	[g/s]
W_o^p	= total weight of wash flown out of dialyzer per unit time	[g/s]
X	= grams of solute in solution in dialyzer	[g/s]
Y	= grams of solvent in solution in dialyzer	[g/s]
z	= distance	[cm]
<Subscripts>		
1	= bulk	
2	= membrane surface	
i	= inlet condition	
m	= in membrane	
o	= outlet condition	
<Superscripts>		
f	= solution side	
p	= wash or product side	

Literature cited

- 1) Yasuhira, N.: "Makuriyōgijutsu Handbook", p. 763, Saiwaishobō, Tokyo (1978)
- 2) Lane, J. A. and J. W. Riggle: *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, 55, 127 (1959)
- 3) "International Critical Tables", vol. V, McGraw-Hill, New York (1933)
- 4) Louis, E. L.: *Trans. Elec. Chem. Soc.*, 73, 163 (1938)
- 5) Kimura, S.: *Kagakukōgaku*, 33, 962 (1969)

(1981 年 2 月 9 日受理; 化学工学協会第 44 年会 (東京, 1979 年 4 月) にて発表)

Studies of Dialysis

—Membrane performance for various solutes and effect of flow rate on membrane performance—

Satoshi Yumoto* and Haruhiko Ohya

Dept. of Chem. Eng., Yokohama Natl. Univ. Yokohama 240

Dialysis experiments were carried out to determine an over-all mass transfer coefficient U_0 for dialysis. Six electrolytes and three kinds of polyethylene glycols of different molecular weight were used for dialysis material. The dialyzer consists of capillary membranes.

It was found that U_0 of electrolytes can be estimated from a diffusion coefficient and U_0 of polyethylene glycols can be obtained from a molecular weight.

The method of velocity variation was employed to determine the relationship between mass transfer coefficient and outside flow rate q_{OUT} , or inside rate q_{IN} of membrane.

For the mass transfer coefficient in a outside diffusion film k^f and q_{OUT} , the relation $(1/k^f) \propto (1/q_{OUT})^{0.3}$ is obtained by means of a Wilson plot of $1/U_0$ vs. $1/q_{OUT}$. For U_0 and q_{IN} , experimental data showed that U_0 decreased with increase of q_{IN} in the range above 7 ml/min.

This phenomenon can't be explained by a relation between a flow rate and a diffusion film thickness. This suggests that osmotic flow of water may increase with q_{IN} .

* Nitto Elec. Ind. Co., Ltd.