透 析 法 の 研 究

——水の浸透流を考慮した場合の総括物質移動係数の推算——

湯 本 恵 視*・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透析実験を行ったところ、中空繊維内側液流量 q_{IN} が 7 ml/min 以上の範囲において、 q_{IN} の増加に伴い総括物質移動係数 U_0 が減少するという結果を得た。そこで、溶質の膜内移動について水の浸透流を考慮した Maxwell-Stephan 型拡散方程式を導き、透過機構について検討したところ上述の現象を説明することができた。

さらに、流速変化法により実測した境膜物質移動係数と従来の推算式とを比較し、これら物質移動係数と水の浸透量から膜内の濃度分布を計算したところ、ほぼ直線的な分布が得られた。また、水と塩化ナトリウムの膜透過係数により実験に用いた透析膜と酢酸セルロース逆浸透膜を比較したところ、透析膜の水透過係数が酢酸セルロース膜のそれに比べて極めて小さいことがわかった。最後に、塩化ナトリウムによる実験データをもとにして U_0 と q_{IN} の関係を、種々の電解質について推算した。

緒 言

透析法は慢性腎不全患者の治療法としては欠くことのできないものである。一方、工業的には廃水中の電解質物質の分離回収¹⁾などの分野で特に注目されている。しかしながら、透析法には二つの問題点が残されているといえる。一つは膜の問題である。透析膜の研究は逆浸透膜、限外濾過膜に比べて遅れている感があり、いまだセルロース系膜が主流を占め、膜の透過性、耐薬品性に乏しいなどがあげられる。例えば、血液透析では分子量が 500 から 2000 程度と推定される毒性を有する中間分子量物質の体外除去が従来の膜では困難であり、その改善が急がれている。いま一つは操作条件の影響が逆浸透法、限外濾過法に比べて不明点が多いことである。最も重要な操作条件として、原液および回収液の流量設定があげられる。この流量により分離性、回収率、必要膜面積が決定されるのである。しかしながら、従来、この分野の研究はあまり行われていない。また、透析法では、溶質の移動方向とは逆に回収液側から原液側に水の浸透流が生じ、これにより原液が常に希釈されるという厄介な問題がある。著者らは前報²⁾で、回収液流量と水の浸透量についての関係を報告した。そこで本報では、前報で述べた中空繊維内側液流量の増加に伴う総括物質移動係数の減少という化学工学的には不可解な現象を、水の浸透流を考慮して解明した。

次に既往の研究についてその概略を簡単に述べることにする。Oldenburg ら³⁾は、原液と回収液の流量を設定

して、コンピュータープログラムにより不純物の除去率と製品のロス率、必要膜面積を計算しているが、浸透流の影響については言及していない。一方、Lane ら⁴⁾は、浸透流に注目して平膜を用いた透析実験から膜透過係数を決定する際に、水の浸透流を考慮した基礎式を導いている。それによると、原液濃度が濃厚な場合には水の浸透流を考慮すべきであり、例えば、浸透流がないとして得られた膜透過係数から算出した filter press type の透析装置の膜面積は、浸透流を考慮した場合の 50% 以上も小さくなることを指摘している。さらに Lane らは透過機構についても言及しており、溶質は膜中のキャピラリー中を移動するものとして、膜透過係数は溶質の分子拡散係数、溶質分子がキャピラリーの壁から受ける摩擦抵抗、曲路率、および含水率などの膜物性によって決定されると報告している。一方、Vromen¹⁰⁾は透析における透過機構は、溶質と膜との相互作用によって決定される溶質のもつ膜内拡散係数と水の浸透流による影響を考えるべきだとして、Lane らのモデルが不十分であることを指摘している。

本報では、中空繊維型透析膜を用いて実験を行い、結果を Lane らの方法により整理した。さらに、原液、回収液、dialysate (モジュールを通り抜けた原液)、diffusate (モジュールを通り抜けた回収液)の流量および溶質濃度をそれぞれ測定して、物質収支関係から水の浸透量を求めた。溶質の膜内移動については、水の浸透量を考慮した Maxwell-Stephan 型拡散方程式を導いて膜透過係数を推算し、境膜物質移動係数については流速変化法により求めたものと、従来提唱されている推算式とを比較検討した。最後にこのようにして推算した総括物

* 〒240 横浜市長谷区常盤台

† 日東電工 (株)

Fig. 1 Concentration distribution, schematic

質移動係数と実測値との比較を行い、透析における膜透過機構について検討した。なお、実験はNaCl水溶液についてのみ行った。

1. 解 析

1・1 水、溶質の移動

前報¹²⁾に示したように、溶質は高濃度側溶液から低濃度側溶液へ移動し、逆に水は低濃度側から高濃度側へ浸透する。Fig. 1の移動現象に従って溶質の流束 J_s は、次のように表される。

高濃度側液境膜

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

膜中

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

低濃度側液境膜

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

全体として

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

物質移動係数の間には

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

が成立する。

1・2 境膜物質移動係数 k^f , k^p

中空繊維内側の低濃度側液境膜における物質移動係数 k^f は、層流域での平行平板流れに関するLebequeの解を木村ら³⁾が修正し、さらに円筒膜に応用した次式より推算される。

$$N_{Sh} = 1.30 (N_{Re} \cdot N_{Sc} \cdot d_i / L)^{1/3} \quad (6)$$

一方、中空繊維外側の高濃度側液境膜での物質移動係数 k^p については報告がみあたらないが、佐野⁹⁾は、繊維状ポリマー流の紡糸過程における温度変化を算出するための伝熱係数についてまとめている。その中で紹介されて

いる単一細線についての例を、物質移動の場合に応用すると、次式を得る。

$$N_{Sh} = 0.615 N_{Re}^{0.10} \cdot N_{Sc}^{1/8} \quad (7)$$

また、流速変化法により実測した k^f , k^p とEqs. (6), (7)をそれぞれ比較検討した。

1・3 溶質の膜透過係数 U_m

溶質の透過と逆方向に生じる浸透流を考慮して、膜中の濃度分布を求めると、次に示すMaxwell-Stephan型の拡散方程式が得られる。

$$J_s = J_w C_m - D_M \frac{dC_m}{dz} \quad (8)$$

J_s は溶質の透過流束、 C_m は膜中濃度、 D_M は膜内における溶質の拡散係数をそれぞれ表す。ここで、高濃度側膜界面において $z=0$ とする。 J_w は浸透流を表しEq. (8)では負の値をもつものとする。Eq. (8)をB.C. $z=0$, $C_m = C_m^f$ のもとに解くと、膜内の濃度分布が次式により得られる。

$$C_m = \frac{J_s}{J_w} + \left(C_m^f - \frac{J_s}{J_w} \right) \exp \left(\frac{J_w}{D_M} \cdot z \right) \quad (9)$$

ここで、 J_w はベクトルであり正負が明確でないので、その絶対値を用い、さらに $z=l$ で $C_m = C_m^p$ なる条件からEq. (9)を整理すると J_s と $|J_w|$ の関係について次式を得る。

$$J_s = \frac{C_m^f \exp\{-|J_w|/(D_M/l)\} - C_m^p}{1 - \exp\{-|J_w|/(D_M/l)\}} |J_w| \quad (10)$$

一方、不可逆過程の熱力学¹⁾によれば体積流束 J_v は次のように表される。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (11)$$

ここで、 L_p は水の膜透過係数、 ΔP は操作圧力、 σ は反射係数、 $\Delta \pi$ は膜間の浸透圧差をそれぞれ表す。拡散透析法では、 $\Delta P=0$ とみなしてよいからEq. (11)は J_v を $|J_w|$ に書き直すと

$$|J_w| = L_p \cdot \sigma \Delta \pi \quad (12)$$

となる。ここで、Eq. (12)中の浸透圧差 $\Delta \pi$ は、溶質のモル分率に比例するものとして推算した⁹⁾。一方、分配係数 K を用いて膜内濃度を表現すると

$$C_m^f = K \cdot C_2^f, \quad C_m^p = K \cdot C_2^p \quad (13)$$

となる。そこで、Eqs. (2), (10), (12), (13)を U_m について解くと

$$U_m = \frac{L_p \cdot K \cdot \sigma \Delta \pi \left[C_2^f \exp \left\{ \frac{-|J_w|}{D_M/l} \right\} - C_2^p \right]}{(C_2^f - C_2^p) \left[1 - \exp \left\{ \frac{-|J_w|}{D_M/l} \right\} \right]} \quad (14)$$

を得る。ここで、Eq. (14)より U_m を算出する際、膜内拡散係数 D_M を直接測定することは極めて困難である。そこで、原液濃度が希薄な系で透析実験を行えば、浸透流 $J_w \approx 0$ を仮定することができ、Eq. (14)右辺の D_M を含む項は

Fig. 2 Detail of dialysis module

$$\exp\left(\frac{-|J_w|}{D_M/l}\right) = 1 - \frac{|J_w|}{D_M/l} \quad (15)$$

と展開され、Eq. (15) を用いて Eq. (10) を書き直す

$$J_s = \frac{D_M}{l} K (C_2^f - C_2^p) \quad (16)$$

となり、 D_M/l が求まることになる。

2. 実験装置と方法

2.1 透析実験

実験装置と方法は前報¹²⁾に示したとおりである。また、実験に用いた透析膜も、前報と同一で、次に示す3種類のものを使用した。(A): 限外透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

2.2 水の透過係数 L_p の測定

実験方法を Fig. 2 に従って説明する。中空繊維の内外に水を満たし完全に気泡を追い出す。液取り出し口 (a), (b) を密封し、モジュールが置かれている位置より 2m 上方に水を満たしたタンクを静置し、タンクのコックをビニルホースを用いて液取り出し口 (c) に接続する。このようにして、5~7 日間放置し水圧によって膜を透過した水を液取り出し口 (d) から採取した。また、実験期間中の室温を熱電対温度計により連続的に測定した。 L_p の求め方は、Eq. (11) で $\Delta\pi=0$ として

$$J_v = L_p \cdot \Delta P \quad (17)$$

となる。そこで、水位差を ΔP に換算し透過流束 J_v を粘性流体として温度補正して Eq. (17) より L_p を算出した。

2.3 分配係数 K の測定

膜をモジュール内から取り出し、イオン交換水で充分洗浄する。水に湿らせた濾紙にはさんで膜面に付着している水分を取り除きモジュール内に装填する。次に、気泡を追い出しながら中空繊維内外に一定量の 2% 食塩水を満たす。時折、モジュールを振盪しながら 2 昼夜放置する。2 日後に、モジュール内の食塩水を取り出し原液とともにモル法により Cl^- イオン濃度を定量した。また分配係数 K は次式により定義した。

$$K = \frac{\text{膜内溶質濃度 } [\text{mol}/\text{cm}^3]}{\text{外液溶質濃度 } [\text{mol}/\text{cm}^3]} \quad (18)$$

Fig. 3 Comparison of mass transfer coefficient between experimental and calculated values using the correlations

なお、C膜については原液とモジュール内の食塩水濃度の差が得られなかったため、 K が求められなかった。

3. 結果と考察

3.1 境膜物質移動係数 k^p , k^f の検討

流速変化法により測定した k^p , k^f をシャーウッド数 N_{Sh} とレイノルズ数 N_{Re} で整理し、Eqs. (6), (7) とそれぞれ比較した結果を Fig. 3 に示した。 k^p については、実測した N_{Sh} 数の方が Eq. (6) から得られるそれよりも大きな値を示し、この傾向は N_{Re} 数が大きくなるほど著しい。このような結果は、中空繊維内側液境膜が浸透流の影響により乱流に近い状態になっており、浸透量の多い高 N_{Re} 数域ほど境膜内での物質移動抵抗が減少するためであると考えられる。次に、 k^f に関しては k^p とは逆に実測した N_{Sh} 数の方が Eq. (7) からそれよりも小さくなっている。このような結果は、Eq.(7) が単一細線についての実験式であるのに対して、モジュール内には 55 本の繊維が比較的密に装填されており、繊維が一部絡み合っている状態なので原液の流れにムラが生じて、境膜での物質移動抵抗が増加するものと考えられる。

3.2 D_M および K

原液の食塩濃度が 0.5 wt% 以下の条件で得られた結果から Eq. (16) に従って D_M/l を求め、 D_M を算出した。ここで l は、中空繊維の外径 d_o 、内径 d_i を用いて次式で表した。

$$l = \frac{d_o - d_i}{2} \quad (19)$$

Table 1 に、 D_M/l , D_M および 2.3 の方法により測定した K の値を示した。Lonsdale ら⁶⁾ は desorption method により酢酸セルロース膜についてアセチル化度と分配係数、膜内拡散係数の関係を発表している。ここでは、食塩を溶質に選んだ結果を Table 1 にあわせて示した。ルーズな A 膜の D_M が B 膜のそれより少し

Table 1 Characteristics of dialysis and cellulose acetate membranes

	Distribution Coefficient K [—]		Diffusion Coefficient in membrane D_M [cm^2/s]	D_M/l [cm/s]
Acetyl Content [%]	33.6	0.17	$2.9 \pm 0.6 \times 10^{-8}$	—
	37.6	0.06	$4.3 \pm 2.0 \times 10^{-9}$	—
Membrane A	—	0.46	1.12×10^{-6}	2.24×10^{-4}
Membrane B	—	0.18	1.64×10^{-6}	3.27×10^{-4}

Fig. 4 Relationship between over-all mass transfer coefficient and inside flow rate of capillary membrane

小さめにしているが、実験条件が Eq. (15) を満足するには充分ではないことを考えれば、ほぼ同じ値といえる。また、酢酸セルロース膜に比べて D_M がかなり大きくなっており分子拡散係数に近い値を示している。一方、A 膜の K は B 膜の約 3 倍の値となっており D_M に比べて、はっきりとした差異が認められる。したがって、A、B 膜の溶質透過の相違には、溶質の膜への分配が大きく影響しているものと考えられる。また、B 膜とアセチル化度 33.6 wt% の酢酸セルロース膜の K はほぼ同じであるが、B 膜の D_M の方が 2 オーダー大きくなっており、透析膜では膜内での拡散が極めてすみやかなことがわかる。このような透析膜と酢酸セルロース膜の相違は、膜素材の点だけでなく、実験に用いた透析膜が均一膜である点も影響しているものと考えられる。

3.3 U_0 の推定

3.2 で求めた D_M/l の値と Eq. (14) から U_m を算出するわけであるが、ここで問題となるのは Eq. (14) 中の σ の値である。 σ は反射係数と呼ばれ、 σ が 1 であれば完全な半透膜であり、 σ が 0 であれば選択性のない膜を意味し、実際の膜は 0 から 1 の間の値をもつ。そこで、 σ を 0 から 1 まで変化させ Eq. (14) より U_m を算出し、さらに Eq. (5) から U_0 を求めて実測した U_0 に対して curve fitting を行い σ を決定した。その結果、A 膜では $\sigma=0.30$ 、B 膜では $\sigma=0.49$ がそれぞれ得られた。なお、C 膜については、分配係数 K が求まらないため U_m を算出できなかった。A 膜について curve fitting したものを Fig. 4 に示した。これより、 q_{IN} に対して U_0 が極大値をもつ曲線が得られ、前報¹²⁾で示した

Fig. 5 Concentration distribution in radial direction in a capillary membrane

q_{IN} の増加に伴う U_0 の減少を説明することができる。また、Eq. (5) 中の k^f は実測値を用いたが、 k^p には実測値でも Eq. (6) を用いても U_0 にはほとんど差があらわれなかった。これは、溶質の物質移動抵抗の大部分が膜中の拡散にあたるためである。

3.4 溶質の膜内濃度分布

実測された J_S 、 J_W 、および K と k^f より推算した C_f^m 、さらに 3.2 で推算した D_M を用いて Eq. (9) から膜内濃度分布を求めた。 $q_{OUT}=6.1$ ml/min、 $q_{IN}=13.0$ ml/min の場合についての結果を Fig. 5 に示した。図から明らかなように高濃度側から低濃度側へほぼ直線的に減少しているのがわかる。また、 q_{IN} が大きくなると直線の傾きが多少大きくなる傾向はあるものの q_{IN} による濃度分布の差はほとんどみられなかった。なお Fig. 5 は A 膜についての結果であるが B 膜についても同様の結果が得られた。

3.5 逆浸透膜との比較

L_p の値を Table 2 に示した。最もルーズな A 膜においても逆浸透膜よりも小さな L_p 値を示している。そこで、実験に用いた透析膜を逆浸透膜の特性としてしばしば用いられる A 、 $D_{AM}/K\delta$ ²³⁾ によって評価してみた。ここで、 A 、 $D_{AM}/K\delta$ は水および溶質の膜透過係数をそれぞれ表す。 L_p は A 値を示すものであり、Eq. (14) より得られる U_m を $D_{AM}/K\delta$ 値とした。この値も Table 2 に示した。このようにして求めた A 、 $D_{AM}/K\delta$ を典型的な酢酸セルロース逆浸透膜⁷⁾と比較したものが Fig. 6 である。図から明らかなように、実験に用いた透析膜の A 値は酢酸セルロース膜のそれに比べて極めて小さいこ

Table 2 Characteristics of dialysis and cellulose acetate membranes

	A	B	C
L_p [cm ³ /cm ² ·atm·s] × 10 ⁶	2.00	0.80	0.27
U_m [cm/s] × 10 ⁴	1.08	0.61	—

とがわかる。このことは、透析法では逆浸透法に比べて、水の透過量が少ないことを意味している。工業用透析では、低濃度側から高濃度側への水の浸透流により原液が常に希釈されてしまう点が問題になる場合が多く、したがって、A 値が小さいことは浸透流を少なくおさえる意味において透析膜の必要条件といえよう。

3・6 電解質の U_0 推定

ここまでは溶質として、NaCl に限定して論じてきた。そこで、NaCl の実験データをもとにして他の電解質を用いた場合の U_0 と q_{IN} の関係を、A 膜について推定した。ここで、次の事項を仮定した。i) 溶質の移動量 J_s および膜内拡散係数 D_M は、溶質の水溶液中での拡散係数に比例する。ii) A 膜の反射係数 σ 、分配係数 K は溶質によらず一定であり、NaCl の場合と同じ値とする。iii) 操作条件は、NaCl の場合と同一条件とする。これらの仮定のもとに、NH₄Cl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ について、3・1, 3・3 の解析を試みた。結果を Fig. 7 に示す。Fig. 4 の NaCl の結果もあわせて示した。図から明らかなように、溶質の拡散係数の差異による推定曲線が NaCl 同様に得られた。

結 言

透析の透過機構について検討したところ次の結論を得た。

1) 溶質の膜内移動に関して水の浸透流を考慮した Maxwell-stephan 型拡散方程式を導くことにより、 q_{IN} の増加に伴う U_0 の減少を説明することができた。

2) 膜内の濃度分布はほぼ直線的な分布であることが推定された。

3) 工業用透析膜は逆浸透膜に比べて、水の膜透過係数が極めて小さいことがわかった。

4) 塩化ナトリウムを用いた場合の実験データをもとにして、1) に述べた U_0 と q_{IN} の関係を、種々の電解質についても推算した。

Nomenclature

A	= pure water permeability	[g·mol H ₂ O/cm ² ·atm·s]
C	= concentration	[mol/ml]
D	= diffusion coefficient in water	[cm ² /s]
D_M	= diffusion coefficient in membrane	[cm ² /s]
$D_{AM}/K\delta$	= solute transport constant	[cm/s]
d_i	= inside diameter of capillary membrane	[cm]

Fig. 6 Relationship between A and $D_{AM}/K\delta$ for dialysis and CA membranes, respectively

Fig. 7 Estimated relationship between over-all mass transfer coefficient and inside flow rate of capillary membrane for electrolytes

d_o	= outside diameter of capillary membrane	[cm]
J_s	= permeate flux of solute	[mol/cm ² ·s]
J_v	= permeate volume flux	[cm ³ /cm ² ·s]
J_w	= osmotic flow of water	[cm ³ /cm ² ·s]
K	= distribution coefficient	[—]
k	= mass transfer coefficient in diffusion film	[cm/s]
L	= length of capillary membrane	[cm]
L_p	= permeation coefficient of water	[cm ³ /cm ² ·atm·s]
l	= value defined by Eq. (19)	[cm]
N_{Re}	= Reynolds number	[—]
N_{Sc}	= Schmidt number	[—]
N_{Sh}	= Sherwood number	[—]
Δp	= operating pressure difference	[atm]
q_{IN}	= inside flow rate of capillary membrane	[g/min]
q_{OUT}	= outside flow rate of capillary membrane	[g/min]
U_0	= over-all mass transfer coefficient	[cm/s]
U_m	= permeation coefficient of solute in membrane	[cm/s]
z	= displacement in radial direction in capillary membrane	[cm]
σ	= reflection coefficient	[—]
$\Delta\pi$	= osmotic pressure difference	[atm]
<Subscripts>		
1	= bulk	
2	= membrane surface	
m	= in membrane	

<Superscripts>

f = solution side

p = wash or product side

Literature cited

- 1) Kedem, O. and A. Katchalsky: *Biochim. et Biophys. Acta*, 27, 229 (1958)
- 2) Kimura, S. and S. Sourirajan: *AIChE J.*, 13, 497 (1967)
- 3) Kimura, S. and S. Sourirajan: *Ind. Eng. Chem. Process Design Development*, 7, 539 (1968)
- 4) Lane, J. A. and J. W. Riggle: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, 55 (24), 127 (1959)
- 5) Lonsdale, H. K., U. Merten and R. L. Riley: *J. Appl. Poly. Sci.*, 9, 1341 (1965)

- 6) Ohya, H.: "Gyakushintoho Gengairokaho I. Riron", p. 11, Saiwaishobo, Tokyo (1976)
- 7) Ohya, H.: "Gyakushintoho Gengairokaho I. Riron", p. 236, Saiwaishobo, Tokyo (1976)
- 8) Oldenburg, C. C.: *Ind. Eng. Chem. Process Design and Development*, 6, 111 (1967)
- 9) Sano, Y.: "Kagaku Zokan", 39 Kagakudojin, Tokyo (1969)
- 10) Vromen, B. H.: *Ind. Eng. Chem.*, 54, 20 (1962)
- 11) Yasuhira, N.: "Makuriyogijutsu Handbook", p. 763, Saiwaishobo, Tokyo (1978)
- 12) Yumoto, S. and H. Ohya: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 8, 150 (1982)

(1982 年 4 月 8 日受理; 化学工学協会第 13 回秋季大会 (名古屋, 1979 年 10 月) にて発表)

Studies of Dialysis

—Estimation of an over-all mass transfer coefficient for dialysis in the case that osmotic flow of water is taken account of—

Satoshi Yumoto* and Haruhiko Ohya

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

Dialysis experiments were carried out using a dialyzer with capillary membranes. It was found that the over-all mass transfer coefficient for dialysis U_0 decreased with increasing inside flow rate of membrane q_{IN} in the region above 7 ml/min. This phenomenon could be explained by the mechanism of a solute and water transport across a membrane which became clear by deriving a diffusion equation of Maxwell-Stephan type taking account of the osmotic flow of water.

Mass transfer coefficients in diffusion films obtained by the method of velocity variation were compared with those of the usual correlations. An almost linear concentration distribution was calculated by the mass transfer coefficients and the osmotic flow of water.

Comparing the water or salt permeability of the used dialysis membrane with that of a typical cellulose acetate reverse osmosis membrane, respectively, it was found that the water permeability of the dialysis membrane was much smaller than that of a cellulose acetate membrane.

The relationship between U_0 and q_{IN} for some electrolytes could be estimated from that of U_0 vs. q_{IN} for sodium chloride.

* Nitto Elec. Ind. Co., Ltd.