逆浸透膜の熱処理温度と現象論的係数

国眼 孝雄・小林 浩一・清水 賢

東京農工大学工学部化学工学科 〒184 東京都小金井市中町 2-24-16

Heat Treatment Temperature of Membrane and Phenomenological Coefficients for Reverse Osmotic Membrane

Takao KOKUGAN, Hirokazu KOBAYASHI and Masaru SHIMIZU

Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology, Koganei, Tokyo 184

In order to study phenomenologically the behavior of permeation through cellulose acetate membrane under reverse osmotic process, experiments were carried out with extensive range of heat treatment temperature and solution concentration. The following results were obtained.

(1) For high temperature treated membrane, reflection coefficient σ and solute permeability p are not affected by concentration. But for low temperature treated membrane σ has dependence of concentration in NaCl solution but not in Na₂SO₄ solution.

(2) Phenomenological coefficient $-L_{PD}$ is the product of a limit separation degree σ and flux coefficient L_P and it can be considered as separation efficiency. It has maximum value for heat treatment temperature. Osmotic flow can be estimated directly from the L_{PD} which depends on concentration for NaCl solution but not for Na₂SO₄ solution.

(3) Phenomenological coefficient L_D behaves same as solute permeability p for heat treatment temperature but it varies with concentration for lower temperature treated membrane and lower concentration.

Key words: Reverse osmosis, Heat treatment temperature, Phenomenological coefficients, Osmotic flow, Cellulose acetate membrane

1 緒 言

逆浸透 (RO) 分離は Loeb と Solirirajan^{1,2)} が脱塩分離に用いて以来, 実用可能な分離技術として急速に発展し, 最近では無機溶媒系, 有機溶媒系などへの種々の分野でその応用が拡大されつつある^{3~7)}. また高排除率指向の膜ばかりではなく, ある程度排除率を犠牲にしても高流束を指向する膜^{8,9)} など膜の多様化も進んでいる. このように一層の拡大が望まれている今日, 基本的な立場からの分離機構の検討が不可欠となる. 一般に, RO の分離特性は3つの透過係数, すなわち, 純水透過係数 L_P , 溶質透過係数 p , および反射係数 σ で表わされるが, これらの係数は熱力学的観点から現象論的係数の関数として定義される. したがって, RO 分離の機構を基本的

に検討するためには個々の現象論的係数の挙動を正確に知る必要がある. ところが, 透過係数については特に高排除率の膜に対し種々の条件下での検討は数多く報告され, かなり明らかにされてきたが, 低排除率, 高流束の膜の膜特性や現象論的係数についての検討は余り見受けられない. 一方, 現象論的係数と種々の操作条件における関係が明らかにできれば, 透析法における浸透流などの影響を直接予測することができる.

そこで本報では, RO 分離に最もよく用いられる酢酸セルロース (CA) 膜について, 分離に最も影響を与える要因の一つである熱処理温度と熱力学的観点から非常に重要なパラメータである溶質濃度を広範囲に変えた逆浸透分離実験を行い, 反射係数の低い膜から高い膜の特性

パラメータに関する濃度依存性について検討しいくつかの知見を得たので報告する。

2 理 論

一般に、膜の特性パラメータとして、純水透過係数 L_P 、溶質透過係数 p 、反射係数 σ の3つの透過係数が用いられ、これらの係数は現象論的係数の関数として定義される。

非平衡の熱力学における流れと力との間に成り立つ現象論的方程式は次式で表わされる。

$$J_V = L_P \Delta P + L_{PD} \Delta \Pi \quad (1)$$

$$J_D = L_{DP} \cdot \Delta P + L_D \Delta \Pi \quad (2)$$

$$L_{PD} = L_{DP} \quad (3)$$

式(3)はOnsagerの相反定理と呼ばれる。この線形の現象論的関係からKedem-Katchalsky¹⁰⁾はStaverman¹¹⁾によって定義された反射係数 σ を用いて次式を導いた。

$$J_V = L_P (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (4)$$

$$J_S = \omega \Delta \Pi + (1 - \sigma) J_V C_s \quad (5)$$

ここで、透過係数 L_P 、 ω 、 σ と現象論的係数との関係は次式で表わされる。

$$\omega = \bar{C}_s (L_P L_D - L_{PD}^2) / L_P \quad (6)$$

$$\sigma = -L_{PD} / L_P \quad (7)$$

Spiegler-Kedem¹²⁾は式(4)、(5)を膜の微小区間に適用し、次のような局所流束式を導いた。

$$J_V = -P_1 \left[\frac{dp}{dx} - \sigma \frac{d\Pi}{dx} \right] \quad (8)$$

$$J_S = -p \frac{dC_s}{dx} + (1 - \sigma) C_s J_V \quad (9)$$

更に式(8)、(9)を膜全体について積分して次式を得た。

$$R = \sigma(1-F)/(1-\sigma F) \quad (10)$$

$$F = \exp[-(1-\sigma)J_V/p] \quad (11)$$

$$p = \omega R_g T \quad (12)$$

3 実験装置および方法

使用したCA膜はEastman社製のCA(E 398-3)をManjikianの標準処法^{13, 14)}で製膜し、未処理から362 Kまでの熱処理温度 T_t で10分間熱処理した。ただし、製膜時の蒸発時間は30秒、熱処理後の膜厚は $75 \pm 15 \mu\text{m}$ であった。

実験装置はFig.1に示すように、298 Kの恒温槽内に置かれた連続式平膜型の逆浸透テストセル(有効膜面積 $15.55 \times 10^{-4} \text{ m}^2$)を用い、最大操作圧10 MPaで一定時間圧処理した後、溶質分離実験を行った。操作圧はブル

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus; 1. feed tank 2. double plunger pump 3. pressure gauge 4. pressure control valve 5. cell 6. thermostat(298K) 7. magnetic stirrer 8. pressure transducer 9. digital voltmeter 10. recorder 11. centrifugal pump 12. solution filter 13. precolumn

Fig.2 Effects of agitation Reynolds number N_{Re} on solute rejection R and volume flux J_V treated membrane for NaCl aqueous solution

ドン管式圧力計ならびに圧力変換器を用いて測定し、実験中、セル内は濃度分極の影響を取り除くためにマグネチックスターラーで十分に攪拌された。攪拌レイノルズ N_{Re} と排除率 R および流束 J_V との関係をFig.2に示す。 R は N_{Re} が約5000までは急激に増加し、約9000ま

ではほぼ一定となり、その後急激に減少する。一方、 J_v は N_{re} に関して高温で熱処理されたタイトな膜に対してはほぼ R と同じような関係を示すが、低温で熱処理されたルーズな膜に対してはほとんど影響を受けない。これはセル内が N_{re} が 5000~9000 でほぼ完全に近い状態で攪拌され、濃度分極が取り除かれた結果と思われる。 N_{re} が 9000 以上で急激に減少するのはセル内の回転子がスターラーの回転に追従できなかったためである。したがって、本研究では N_{re} を 8000 付近で以下の RO 分離実験を行った。また、溶液フィルター (30 μ) とプレカラム (2 μ) で試料中の微粒子の混入を防いだ。試料は塩化ナトリウム水溶液と特に分離特性のよいものとして前報¹⁵⁾の結果から硫酸ナトリウム水溶液を用いた。溶質濃度は 3.5~35.0 kg/m³ で、濃度分析は電気伝導度計で

行った。

4 実験結果および考察

4-1 排除率と操作圧の関係

Fig. 3, 4 は、各々、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム水溶液を用いて濃度をパラメータとしたときの高温熱処理膜および低温熱処理膜における排除率 R と操作圧 ΔP との関係を示したものである。図中で、 $1/\Delta P$ をゼロに外挿した点は式(10), (11)を用いたカーブフィッティング法によって求められた反射係数 σ の値である。高温熱処理膜ではどちらの溶質系でも σ の濃度依存性は小さく、その収束性は比較的良好だが、低温熱処理膜では σ は濃度に大きく依存し、濃度に対して平行な曲線になっている。また塩化ナトリウム水溶液に比べて分離しやすい硫酸ナ

Fig. 3-a Effect of operating pressure on solute rejection of high temperature treated membrane for NaCl aqueous solution

Fig. 3-b Effect of operating pressure on solute rejection of low temperature treated membrane for NaCl aqueous solution

Fig. 4-a Effect of operating pressure on solute rejection of high temperature treated membrane for Na₂SO₄ aqueous solution

Fig. 4-b Effect of operating pressure on solute rejection of low temperature treated membrane for Na₂SO₄ aqueous solution

トリウム水溶液の方が排除率はあまり濃度に依存せず、未処理の膜についても σ の濃度依存性は小さいことがわかる。塩化ナトリウム水溶液の高温熱処理膜のグラフ中で、黒抜きのプロットは木村¹⁶⁾のデータで σ の値は濃度に依存していないが、濃度が高くなるに従いまた操作圧が低いほど排除率が低くなるという傾向は両者ともに見られる。

Spiegler-Kedemの式(10)、(11)と式(4)から反射係数 σ が1に近い高排除性膜の場合には $1/J_v$ の変化に対し R は溶質透過係数 P に非常に影響を受けやすく、 $1/\Delta P$ に対しては浸透圧の影響でさらに顕著に現われる。また σ が1よりかなり小さくなると R は p の変化よりも σ の変化に直接影響され、 R が $1/\Delta P$ あるいは $1/J_v$ に対して平行に変化する場合には p はほとんど変化しなく σ だけの变化に対応する。したがって、Figs. 3, 4において高温熱処理膜の場合には σ は濃度にはほとんど依らずほぼ一定であるから p が変わらなければならないが、以上の理由から R は p が少ししか変化しなくても大きく変り得ることになる。

4-2 透過係数と溶質濃度の関係

Fig. 5は熱処理温度をパラメータとして溶質透過係数

Fig. 5 Relation between solute permeability and solute concentration

p と溶質濃度 C との関係を示したものである。この図から、高温熱処理膜での溶質透過係数の濃度依存性はあまり現われていない。木村ら^{17, 18)}は比較的高温熱処理(352~363K)CA膜に対して溶質透過係数 p ($\approx D_{AM}/K\delta$)と溶質濃度 C との関係を検討し、 p は C によらないとしている。これは σ が1に近いときには R はわずかな p の変化に対して、 $1/\Delta P$ に対し顕著に影響を受けること、 σ のわずかな変化が R の変化を吸収してしまった結果と考えることができる。一方、熱処理温度が低い場合($T_t < 340$ K)には予想されるようにFig. 3-bとFig. 4-bで濃度に対し平行に変化することから p は C によらないことが予想され、実験結果もほぼそのようになった。 p はいずれの理由であれ高温熱処理膜の場合にも、低温熱処理膜の場合にもいずれの系において溶質濃度にはほとんどよらないことが明らかになった。

次に反射係数 σ と溶質濃度 C との関係をFig. 6に示す。この図から塩化ナトリウム水溶液については高温熱処理膜では濃度に関係なくほぼ一定であるが、低温熱処理膜では濃度依存性が高い。RO分離性のよい硫酸ナトリウム水溶液についてはどの熱処理膜に対しても濃度に関係なくほぼ一定になる結果が得られた。

4-3 現象論的係数と熱処理温度および濃度依存性

2成分系の膜透過現象における現象論的係数は式(1)~(3)から明らかなように L_p , L_{pD} ($=L_{DP}$), および L_D の

Fig. 6 Relation between reflection coefficient and solute concentration
(Keys are the same as those in Fig. 5)

3種類である。現象論的係数 L_p は透過係数の中の純水透過係数と等しいからここでは L_{pd} と L_D の2種の現象論的係数について検討する。

4-3-1 現象論的係数 L_{PD}

濃度をパラメータにしたときの現象論的係数 L_{PD} と膜の熱処理温度 T_t との関係を図7に示す。Figs. 7-a は塩化ナトリウム水溶液の場合であり、Fig. 7-b は硫酸ナトリウム水溶液の場合である。両者とも熱処理温度が333~343 Kの範囲で最大値をもつ傾向がある。式(7)から $-L_{PD}$ は σ と L_p との積で表わされ、RO膜の極限での分離度を表わす σ と処理量を表わす L_p の積である $-L_{PD}$ は分離効率を表わす尺度と考えることができる。RO分離において σ と L_p は一般に相反する関係にあるから、 $-L_{PD}$ は最大値をとることが予想され、実験的にも明らかにされた。また L_{PD} は式(1)で操作圧 $\Delta P = 0$ の場合の浸透圧差、すなわち濃度差によって生じる浸透流の大きさを表わすパラメータであるから、浸透流に対しても最大値を呈する熱処理温度が存在することが現象論的係数から直接わかる。更に、現象論的係数が最大値を呈する熱処理温度は透過係数の変化が顕著に現われ始める範囲と一致していることは興味あることである。一方、 $-L_{PD}$ の濃度依存性については塩化ナトリウム水溶液が濃度の増加に伴って減少するのに対し、分離特性のよい硫酸ナトリウム水溶液にはその影響は見受けられない。

一般に現象論的係数は一定ではなく濃度の関数といわれており、例えば2成分系の拡散現象における現象論的係数はモル易動度と濃度の積で表わされる¹⁹⁾。このよ

うは考察から本RO分離における現象論的係数 L_{PD} の濃度依存性は排除率、すなわち熱処理温度にも影響を受けることがわかる。

4-3-2 現象論的係数 L_D

現象論的係数 L_D と熱処理温度 T_t との関係を濃度をパラメータにして示したものがFigs. 8である。Fig. 8-a は塩化ナトリウム水溶液の場合であり、Fig. 8-b は硫酸ナトリウム水溶液の場合である。 L_D は熱処理温度の増加に伴って急激に減少する手前(約340 K)で最大値をもつ傾向にあるが(特に硫酸ナトリウム系で著しい)、約340 Kまでは L_D の熱処理による影響は少ない。また L_D は式(2)で操作圧 $\Delta P = 0$ の場合の浸透圧差、すなわち濃度差によって生じる拡散流の大きさを表わすパラメータであるから透過係数の p や L_p と同様な挙動を呈するものと考えられる。しかし、 L_D の濃度依存性については溶質濃度が高くなると一般に減少する傾向がある。現象論的係数 L_D と溶質濃度 C との関係を図示したものがFig. 9である。図から両方の水溶液に対し、その傾向が明らかであるが溶質濃度が高くなるほど、また熱処理温度が高くなるほどその変化は少なくなる。

5 結 語

CA膜を用いた逆浸透法における透過の挙動を現象論的に検討するために熱処理温度や溶質濃度を広範囲に変えた分離実験を行い次のような結果を得た。

(1) 反射係数 σ や溶質透過係数 p は高温熱処理膜に対しては溶質濃度にはほとんど依存しないが、低温熱処理膜のように排除率の低い膜の場合には σ の濃度依存性は系に

Fig. 7-a Relation between phenomenological Coefficient L_{PD} and heat treatment temperature for NaCl aqueous solution

Fig. 7-b Relation between phenomenological coefficient L_{PD} and heat treatment temperature for Na₂SO₄ aqueous solution

Fig.8-a Relation between phenomenological coefficient L_D and heat treatment temperature for NaCl aqueous solution

Fig.8-b Relation between phenomenological coefficient L_D and heat treatment temperature for Na₂SO₄ aqueous solution

よって異なり塩化ナトリウム水溶液では濃度の増加に伴って減少し、硫酸ナトリウム水溶液の場合にはほとんど変化しない。一方、 p は高温熱処理膜の場合と同様に両者とも変化しない。

(2) 現象論的係数 L_{PD} ($= L_{DP}$) は分離度と処理量との

Fig.9 Relation between phenomenological coefficient L_D and solute concentration
(Keys are the same as those in Fig.5)

積で分離効率を表すパラメータと考えることができ、最大値を呈する熱処理温度が存在する。 L_{PD} の濃度依存性については塩化ナトリウム水溶液の場合には濃度の増加に伴って減少するが、分離性のよい硫酸ナトリウム水溶液の場合には変化せずほぼ一定である。また浸透流は L_{PD} を用いて直接求めることができる。

(3) 現象論的係数 L_D は熱処理温度に対して溶質透過係数 p と同じような挙動をするが、濃度については熱処理温度が低い膜ほど、また濃度が低いほど大きくなる。

Nomenclature

C	= solute concentration	[Kg/m³]
C_s	= solute concentration in membrane	[mol/m³]
$\bar{C}_s$	= average solute concentration on both sides of a membrane	[mol/m³]
D_{AM}	= diffusion coefficient in membrane	[m²/s]
d	= length of stirring bar	[m]
F	= value defined by Eq.(11)	[-]
J_D	= permeation flux of solute relative to solvent	[mol/(m²·s)]
J_s	= permeation flux of solute	[mol/(m²·s)]

J_v	= permeation volume flux of solution	$[m^3/(m^2 \cdot s)]$
K	= distribution coefficient	$[-]$
L_D, L_{DP}, L_P, L_{PD}	= phenomenological where L_P = hydraulic permeability	$[m^3/(m^2 \cdot s \cdot MPa)]$
N_{Re}	= agitation Reynolde number ($= d^2 \cdot n \cdot \rho / \mu$)	$[-]$
n	= agitation speed	$[s^{-1}]$
P_l	= intrinsic membrane permeability ($= L_P \cdot \delta$)	$[m^3/(m \cdot s \cdot MPa)]$
p	= solute permeability defined by Eq.(12)	$[m/s]$
$\bar{p}$	= specific hydraulic permeability ($= p \cdot \delta$)	$[m^2/s]$
ΔP	= operating pressure	$[MPa]$
R	= solute rejection	$[-]$
R_g	= gas constant	$[J/(mol \cdot K)]$
T	= temperature	$[K]$
Tt	= heat treatment temperature	$[K]$
$\Delta \Pi$	= difference of osmotic pressure	$[MPa]$
δ	= thickness of a dense layer	$[m]$
μ	= viscosity	$[Pa \cdot s]$
ρ	= density	$[Kg/m^3]$
σ	= reflection coefficient	$[-]$
ω	= solute permeability	$[mol/(m^2 \cdot s \cdot MPa)]$

Literature cited

- 1) S. Loeb, S. Sourirajan: *Advan. Chem. Ser.*, **38**, 117 (1963)
- 2) idem: U.S. Pat., 3, 133, 132, patented May 12 (1964)
- 3) A. Iwama: *Maku*, **7**, 341 (1982)
- 4) K. Yamamoto, H. Ohya: "Maku Riyougiyutsu", Kagaku Kogaku Kyokai(ed.), Gakkaisyuppan center. p.170 (1982)
- 5) H. Ohya, J. Taga, Y. Negishi: *Ronbunshu*, **9**, 283 (1983)
- 6) M. Okazaki, S. Kimura: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 192 (1984)
- 7) H. Yanagishita, T. Nakane, H. Yoshitome: *Maku*, **10**, 365 (1985)
- 8) H. Ohya.: *Maku*, **10**, 101 (1985)
- 9) M. Tamura: *Kagaku Kogaku*, **49**, 977 (1985)
- 10) O. Kedem, A. Katchalsky: *Biochim. Biophys. Acta*, **27**, 229 (1958)
- 11) A.J. Staverman: *Rec. tran. Chim.*, **70**, 344 (1951)
- 12) K.S. Spiegler, O. Kedem: *Desalination*, **1**, 311 (1966)
- 13) S. Manjikian: *Ind. Eng. Chem., Proc. Res. Develop.*, **6**, 23 (1967)
- 14) S. Manjikian, S. Loeb, J. W. McCutchan: Proc. First Intern. Symp. on Water Desalination, Washington, D.C., **2**, 159 (1965)
- 15) T. Kokugan, Y. Hirai, H. Kobayashi, M. Shimizu: *J. Chem. Eng. Japan*, **17**, 660 (1984)
- 16) S. Kimura: 4th International Symposium on Fresh Water from the Sea, **4**, 197 (1973)
- 17) S. Kimura, S. Sourirajan: *AIChE J.*, **13**, 497 (1967)
- 18) S. Sourirajan, S. Kimura: *Ind. Eng. Chem., Process Design & Develop.*, **6**, 504 (1967)
- 19) A. Katchalsky, P.F. Curran: "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard Univ. Press, 71 (1965)