限外ろ過膜分画特性の標準化

第 4 報 物質移動係数の算出法および分画特性に対するセルの形状の影響

大 矢 晴 彦・湯 沢 茂*
灰 尾 明 仁**・根 岸 洋 一・松 本 幹 治

横浜国立大学物質工学科 ☎ 240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

*日本酸素(株) ☎ 221 神奈川県川崎市川崎区小島町 6-2

**東燃石油化学(株) ☎ 210 神奈川県川崎市川崎区浮島町 7-1

Standard Method for Molecular Weight Cut-off Evaluation of Ultrafiltration Membranes. IV

The Influence of The Shape of Filter Cell for Measurement of Molecular
Weight Cut-off and Calculation of Mass Transfer Coefficients

Haruhiko Ohya, Shigeru Yuzawa*,
Akihito Haio**, Youichi Negishi, and Kanji Matsumoto

Department of Material Science and Chemical Engineering, Yokohama
National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

*Japan Oxygen, Co., 6-2 Kojima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 221

**Tonen Sekiyukagaku k.k, 7-1 Ukishima-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210

The purpose of this work was to develop a standard analytical technique for determining solute concentrations in a retention characterization of sheet ultrafiltration (UF) membranes. Three cells of different shape and area were used. And two different UF membranes were evaluated with three polyethylene glycols (PEG) of different average molecular weights, specifically 7500, 20000, and 50000. The experiments were done under the following conditions : 10-20 kPa of transmembrane pressure (TMP), 0.024~0.24 m/s linear velocity (u), and 100~300 mg/l feed concentration (C). The solutions with a single molecular weight solute were analyzed by a TOC analyzer, and a GPC analyzer was used for mixed molecular weight solutions.

It was observed that the shape of the cells did not influence either the molecular weight cut-off or the mass transfer coefficient as calculated by Leveque's equation.

Key words : Membrane, Ultrafiltration, Sheet, Standard Method, Molecular Weight Cut-off, Gel Permeation Chromatography

Table 1 Characteristics of membrane tested

Name of membrane	Cut off nominal molecular weight [-]	Material of membrane	Supplier
A	50,000	Polysulfone	A Co.
B	40,000	Polyether Sulfone	B L.T.D.

Table 2 Characteristics of Polyethylen Glycol

Name of solute	Nominal molecular weight Mw [-]
PEG # 6,000	7,500
PEG # 20,000	20,000
PEG # 50,000	50,000

1. 緒 言

限外ろ過膜の性能表示の一つに分画分子量がある。しかし、分画分子量の測定法は膜メーカーによりさまざまであり、統一した測定法は未だ存在していない。限外ろ過膜のもつ今日の課題の一つといえる。そこで、これまでわれわれは標準化を踏まえた、限外ろ過平膜についての性能評価方法に関する研究を行ってきた。溶質として安価である直鎖状高分子ポリエチレングリコール（以下、PEG と記す。）を用い、その混合水溶液の透過実験から膜の分画特性を測定し、真の阻止率で表示する方法を示した¹⁾。また、この真の阻止率を算出するときに必要な物質移動係数は、流速変化法により実測され、理論解である Leveque の式および境界層理論の式で代用できることを示した²⁾。そして、中空糸単糸についても研究中であり、同様に、混合水溶液の透過実験から膜の分画特性を測定し、真の阻止率で表示する有効性を得ている³⁾。しかし、これまで平膜の透過実験に使用したセルは、ステンレス製の自家製であり、一種類であった。標準化を考えると、評価セルの違いにより、結果が違うのでは問題を生じると考えられる。

そこで今回は、限外ろ過膜分画特性の標準化の第4報として、あらたに膜の形状および有効膜面積の異なるミリポア社および日東電工社製の市販の膜評価用のセルを用いて、セルの違いによる膜の分画特性および物質移動係数の算出法の影響を調べ、結果をここに報告する。

1 : Feed pump 2 : Cell 3 : Membrane 4 : Flow meter 5 : Mercury manometer 6 : Needle valve 7 : Temperature indicator 8 : Constant temperature water bath

Fig. 1 Schematic flow sheet of the evaluation system.

2. 実 験

2.1 限外ろ過膜

A社およびB社より提供された2種類の平膜、A膜（ポリサルホン製）およびB膜（ポリエーテルサルホン製）を用いた。それぞれの膜メーカーのカatalogから得られる膜特性を Table 1 に示した。

2.2 評価試料

Table 1 に示された限外ろ過膜の分画特性を測定するための溶質として Table 2 に示した分子量の異なる3種類の PEG（和光純薬1級）を用いた。純水透過流速の測定に用いた水は逆浸透膜透過水（以下、単に純水と記す。）を用いた。分画特性の測定に用いた溶液は PEG を蒸留水に溶かしたものをを用いた。

2.3 膜評価装置

2.3.1 概 要

Fig. 1 に膜評価装置のフローシートを示す。フィード部分はフィードタンク、フィードポンプ、温度制御お

Fig. 2 Flat view shape of channel.

Table 3 Dimension of cells

Name of cell	Length : L [mm]	Width : w [mm]	High : b [mm]	Effective membrane area : S [cm ²]
Type 1	61.5	7.0 × 9	0.4	38.7
Type 2	164	36.7	1.2	60.1
Type 3	79	4.0	0.7	3.2

Table 4 Pure water permeability (25°C)

Name of membrane	Name of cell	Catalog value [m ³ ·m ⁻² ·day ⁻¹ ·Pa ⁻¹]	Experimental value [m ³ ·m ⁻² ·day ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
A	Type 1	5.31 × 10 ⁻⁵	3.29 × 10 ⁻⁵
	Type 2		
B	Type 1	8.87 × 10 ⁻⁵	8.71 × 10 ⁻⁵
	Type 2		7.38 × 10 ⁻⁵

よび流量制御部から構成されている。フィード液は恒温槽により常に 25°C に保たれている。循環流量は流量計で測定した。また、セルの前後に水銀マンオメーターを設置し、操作圧力はセル出入口の平均圧力とした。循環流量を増大すると、圧力損失によりセル出入口の圧力差が増大する。そこで、循環流量は出入口の圧力差が 1 kPa を超えないように設定した。

2.3.2 セルの構造

ミリポア社製のセルは透明合成樹脂ルーサイトによりできており、その間に膜を装着する。膜とセルの間に Retentate Separator と呼ばれる流路を形成するものを挟み込み、セルを形成している。その形成が、Fig. 2 (1) に Type 1 として示してある。幅 7 mm の流路が並

列に 9 つ並んでいる。

また、日東電工社製のセルはアクリルよりできており、その間に膜を装着する。膜とセルの間には 1.2 mm の隙間があり、その間に網状のスペーサーが挿入されている。形状は、Fig. 2 (2) に Type 2 として示している。Type 2 の有効膜面積は Type 1 および Type 3 のそれぞれ約 1.5 倍および約 20 倍と大きい。

Fig. 2 (3) のセル Type 3 は自家製のセルで、ステンレス板上に流路を形成させている。構造の詳細および実験結果は前報²⁾に示している。3つのセルともに、ろ過システムはクロスフローろ過である。

最後に、これら 3 種のセルの流路寸法の詳細を Table 3 に示した。

Fig. 3 Change of flux and observed rejection of PEG # 20,000 with time elapsed
 (1) Using cell Type 1 and membrane B
 (2) Using cell Type 2 and membrane B
 (3) Using cell Type 2 and membrane A

2.4 実験方法

2.4.1 流速変化法による物質移動係数の測定

流速変化法により PEG # 50,000, # 20,000 および # 6,000 の物質移動係数を測定するために、循環流量を 4 点変えて以下のように透過実験を行った。

セルに膜を装着し、まず純水を用いて純水透過流束 J_w を測定した。ついで、濃度 100 ppm に調整した単一 PEG 水溶液を用いて、一定操作圧力下で 10~15 分毎に 5 回、透過流束 J_v を測定し、原液および供給液をサンプリングした。得られた原液および透過液中の PEG 濃度 C_b および C_p は全有機炭素分析機（島津製作所製 以下、単に TOC と記す。）を用いて測定した。そして、操作圧力、膜およびセルを変えて、同様に流速変化法により 3 種の各 PEG の物質移動係数を測定した。

また、操作条件を変えるたびに J_w を測定し、セルの圧力損失が増大するか、あるいは透過流束が時間とともに著しく減少する場合には、界面活性剤 1 wt% 水溶液で 5~6 時間洗浄し、ついで 5~6 時間純水で洗浄した。

2.4.2 混合 PEG 水溶液を用いた分画測定

膜の分画分子量を測定するために、3 種の PEG # 50,000, # 20,000 および # 6,000 を各 100 ppm 含んでいる混合水溶液（PEG 全濃度 300 ppm）を用いて透過実験し、原液および供給液をサンプリングした。得られた原液および透過液中の PEG の分子量分布はゲル・パーミエー

ション・クロマトグラフィー（島津製作所製 以下、単に GPC と記す。）を用いて測定した。

3. 実験結果

3.1 純水透過流束

純水透過流束は、操作圧力の上昇とともに直線的に増大した。膜の装着は良好と考えられる。Table 4 に A 膜、B 膜の純水透過係数のカタログ値と実験値を比較した。Table 2 のセルを用いて測定した A 膜の純水透過係数は、カタログ値の 62% を示した。また、Type 1 および 2 を用いて測定した B 膜の純水透過係数は、カタログ値のそれぞれ 98% および 83% を示した。

3.2 単一 PEG 水溶液

3.2.1 経時変化

Fig. 3 に、PEG # 20,000 の水溶液を処理したときの透過流束 J_v と見かけの阻止率 R_{obs} の経時変化を示した。B 膜を用いたとき、すなわち Fig. 3 (1) および (2) によれば、見かけの阻止率は時間の経過とともに減少する傾向を示した。これは初めのうち、PEG # 20,000 が膜 B へ吸着するために高い阻止率を示すが、吸着が終わると見かけの阻止率は一定になるものと考えられる。他の分子量をもつ PEG についても同様の結果となった。

Nomenclature

b	= channel height	[m]
C	= concentration of solute	[kg·m ⁻³]
D	= diffusivity	[m ² ·s ⁻¹]
dh	= equivalent hydraulic diameter	[m]
Jv	= volume flux through a membrane	[m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹]
Jw	= volume flux of pure water	[m ³ ·m ⁻² ·s ⁻¹]
k	= mass transfer coefficient	[m·s ⁻¹]
L	= channel length	[m]
Mw	= molecular weight	[-]
NRe	= Reynolds number = udh/ν	[-]
NSc	= Schmit number = ν/D	[-]
NSh	= Sherwood number = kdh/D	[-]
Q	= volumetric flow rate	[m ³ ·s ⁻¹]
R	= real rejection	[-]
Robs	= observed rejection	[-]
S	= effective membrane area	[m ²]
t	= time	[s]
w	= channel width	[m]
Greek Letters		
μ	= fluid viscosity	[Pa·s]
ν	= kinematic viscosity	[m ² ·s ⁻¹]
ρ	= fluid density	[kg·m ⁻³]
<Subscripts>		
b	= bulk	
m	= membrane interface	
p	= permeate	

一方、A膜を用いたときには、すなわち、Fig. 3 (3) によれば、Robsは経時変化にかかわらず一定値を示した。Type 1のセルを用いたとき、見かけの阻止率に対する操作圧力の影響はほとんどない。しかし、Type 2のセルを用いると、20 kPaのほうが10 kPaより見かけの阻止率は低く、PEG # 50,000 および PEG # 6,000 も同様の傾向を示した。

また、透過流束は時間によらず、ほぼ一定値を示した。

4. 解析方法

4.1 物質移動係数 k

一般に、濃度分極層内の PEG の物質移動係数 k の算出法に関して、以下の3通りが報告されている。1つは、流速変化法と呼ばれるもので、流速を変えて得られる見かけの阻止率および透過流束の実測データより、算出される⁴⁾。

流速変化法を用いると、

$$\ln (Robs/(1-Robs)) =$$

$$\ln (R/(1-R)) - Jv/(a \cdot u^n) \quad (1)$$

$$k = a \cdot u^n \quad n = 0.33 \quad (2)$$

また、以下の2つの式から理論解を算出することができる。

Leveque の式⁵⁾を用いると、

$$k = 0.816 (4 Q \cdot D^2 / (b^2 \cdot w \cdot L))^{0.33} \quad (3)$$

Fig. 4 Comparison of experimentally obtained mass transfer coefficient values with calculated based on Leveque's Eq. (---) and boundary layer theory values (—).

(1) Using cell Type 1 and membrane B

(2) Using cell Type 2 and membrane B

(3) Using cell Type 2 and membrane A

Table 5 Comparison of real rejection by the difference of calculation method of k

Operating pressure		10 kPa		20 kPa	
Solute	Calculation Method	$k \times 10^6$ [m/s]	R [%]	$k \times 10^6$ [m/s]	R [%]
(1) Membrane B, cell type 1, $u=0.083$ m/s					
PEG # 50,000	L.V.V.M	2.73	98.5	4.24	96.2
	Leveque	3.26	98.6	3.26	99.3
	B.L.T.	4.68	98.1	4.68	98.8
PEG # 20,000	L.V.V.M	2.82	91.2	4.51	94.3
	Leveque	4.36	85.8	4.36	94.1
	B.L.T.	6.27	82.4	6.27	90.0
PEG # 6,000	L.V.V.M	2.67	78.6	4.49	77.2
	Leveque	6.39	41.1	6.39	67.1
	B.L.T.	9.22	49.9	9.22	58.0
(2) Membrane B, type 2, $u=0.024$ m/s					
PEG # 50,000	L.V.V.M	2.63	99.1		
	Leveque	2.00	99.4		
	B.L.T.	3.41	98.9		
PEG # 20,000	L.V.V.M	2.37	98.0	3.56	96.0
	Leveque	2.67	99.1	2.67	97.8
	B.L.T.	4.58	96.6	4.58	94.4
PEG # 6,000	L.V.V.M			5.18	77.4
	Leveque			3.91	86.9
	B.L.T.			6.73	71.0
(3) Membrane A, type 2, $u=0.031$ m/s					
PEG # 50,000	L.V.V.M	2.36	97.7	2.54	99.2
	Leveque	2.17	98.5	2.17	99.6
	B.L.T.	3.87	95.5	3.87	97.1
PEG # 20,000	L.V.V.M	2.48	92.8	2.82	86.4
	Leveque	2.90	92.2	2.90	86.4
	B.L.T.	4.30	84.6	4.30	57.4

L.V.V.M was obtained by liquid velocity variation method.

Leveque was calculated by Leveque's equation.

B.L.T. was calculated by boundary layer theory.

であり、境界層理論⁶⁾を用いると、

$$N_{s,h} = k \cdot dh/D = 0.339 N_{R_e}^{1/2} \cdot N_{Sc}^{1/3} \quad (4)$$

となる。ここでDはPEGの無限少濃度における拡散係数⁷⁾であり、次式より求めた。

$$D = 8.76 \times 10^{-9} (Mw)^{-0.49} \quad (5)$$

Fig. 4 (1), (2) および (3) に、A膜およびB膜を用いて、流速変化法で測定した各PEGの物質移動係数kのセルおよび操作圧力の影響をプロットした。また、同

図に Leveque の推算値を一点鎖線で、境界層理論の推算値を実線で示した。B膜、Type 1 を用いた (Fig. 4 (1)) とき、流速変化法による測定値は、20 kPa で Leveque の推算値に一致している。B膜、Type 2 に用いた (Fig. 4 (2)) とき、10 kPa で Leveque の推算値に一致し、20 kPa で境界層理論の推算値に一致している。A膜、Type 2 を用いた (Fig. 4 (3)) ときでは、操作圧力によらず Leveque の推算値に合致している。

4.2 阻止率⁷⁾

4.2.1 見かけの阻止率

透過液の PEG 濃度 C_p 、および原液濃度 C_b より見かけの阻止率 R_{obs} は次式のように算出される。

$$R_{obs} = 1 - C_p/C_b \quad (6)$$

4.2.2 真の阻止率

真の阻止率は濃度分極モデルに基づいた濃度分極式 (7) を用いて、(8) 式のように算出することができる。

$$(C_m - C_p)/(C_b - C_p) = \exp(Jv/k) \quad (7)$$

$$R = 1 - C_p/C_m \quad (8)$$

5. 解析結果および考察

5.1 k の推定誤差による R の算出誤差

膜の分画特性の標準化を考えるうえで、濃度分極補正をできるだけ手軽に行うことが望ましいと考える。流速変化法は手間と時間を必要とするため、Leveque の式あるいは境界層理論による推算値が代用できると好ましい。これまで行ったセル Type 3 の実験結果によると、物質移動係数 k は PEG の違いにより、流速変化法の代わりに、Leveque の式および境界層理論による推算値を用いることができることを得ている。

しかし、Fig. 4 (1) および (2) をみる限り、実測値と理論値は必ずしも一致していない。しかし、算出した真の阻止率に差異がなければ標準化の手法として充分通用すると考える。そこで、Table 5 に物質移動係数 k の算出法の違いによる真の阻止率 R の違いを示す。Table 5 (1) および (2) はそれぞれセル Type 1 およびセル Type 2 を用いた膜 B の結果を示し、Table 5 (3) にセル Type 2 を用いた膜 A の結果を示した。操作圧力 10 kPa のとき、流速変化法で算出した PEG # 6,000 の真の阻止率は理論解の物質移動係数より算出した値と大きく異なった。しかし、その他の条件に流速変化法で算出した真の阻止率と理論解の物質移動係数より算出した値はよく一致する傾向を示した。とくに、Leveque の解で算出した結果とよく一致し、誤差は最大 10% であった。

さて、膜の分画特性の一つである分画分子量を考えるとき、真の阻止率 90% 前後の値が重要となる。つまり、膜の分画分子量に対して、高分子量の PEG にあたり、A 膜および B 膜においては PEG # 20,000 および PEG # 50,000 に相当する。Table 5 をみると、物質移動係数として Leveque の式による推算値を用いて真の阻止率

を算出すると、少なくとも、PEG # 20,000 および PEG # 50,000 については、流速変化法により求めた結果とよく一致し、分画分子量の測定には支障がないものと考えられる。

そこで、以下の解析結果における真の阻止率は、物質移動係数として、Leveque の式による推算値を用いて算出した。

5.2 解析結果

5.2.1 単一 PEG 水溶液の真の阻止率

Fig. 5 に各セルを用いて測定した A 膜および B 膜の単一 PEG の真の阻止率をプロットした。なお、セルにより、膜面上線流速は異なるが、真の阻止率の膜面上線流速の影響はない^{1, 2)} ため比較可能と考える。B 膜を用いたときは (Fig. 5 (1))、PEG の真の阻止率はセルによらずほぼ等しい値を示した。しかし、セル Type 1 が若干はずれる傾向を示した。これはセルの出入口の圧力差が 2 kPa 程度と大きい値を示し、分画特性に与える操作圧力の影響は大きく無視できないことから¹⁾、10 kPa において、この圧力損失が大きく影響したためであると考えられる。また、A 膜を用いたときは (Fig. 5 (2))、真の阻止率は同じ分子量でセルによらずほぼ等しい値を示した。

5.2.2 混合 PEG 水溶液真の阻止率

Fig. 6 に、混合 PEG 水溶液を用いて測定した A 膜および B 膜の分画特性に及ぼすセルの影響を示した。B 膜を用いた (Fig. 6 (1)) ととき A 膜を用いた (Fig. 6 (2)) ととき、ともに分画性能に及ぼすセルの形状の影響は操作圧力 10~20 kPa においてなく、同様の分画曲線が得られた。また、このときの誤差は最大で 10% 程度であった。

6. 結 言

- 1) 3 つの異なった形状および膜面積を持つセルを用いて、物質移動係数の算出法および分画特性に対するセルの影響を検討した。
- 2) PEG の物質移動係数は、セルによらず流速変化法により実測され、Leveque の式の推算値に代用することが可能である。
- 3) 混合 PEG 水溶液を用いて膜の分画特性を測定したところ、分画性能に及ぼすセルの影響はなかった。

Fig. 5 Effect of cell shape on real rejection using mono-PEG solution.
(1) Using membrane B
(2) Using membrane A

Fig. 6 Effect of cell shape on real rejection using mixed-PEG solution.
(1) Using membrane B
(2) Using membrane A

謝 辞

本研究は高分子膜分離技術振興協会、分画特性調査会の研究として行われた。また、ヒューマンサイエンス振興財団が行っている長寿関連基礎科学研究事業“医療・福祉・サービスの基礎としての医用材料の評価・改良・開発技術、高分子材料の有効性・安全性の指標となる試

験法の研究”の一環として行われた。

文 献

- 1) 大矢晴彦, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治: 膜 (審査中)
- 2) 大矢晴彦, 橋本智佳子, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治: 膜, 14 (1989)

- 3) 大矢晴彦, 浦山 豊, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治：膜（審査中）
4) S. Nakao and S. Kimura : J. Chem. Eng. Japan, 14, 32 (1981)
5) M. C. Porter : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 11, 234 (1972)
6) H. Schlichting : Boundary-Layer Theory 7th edition, p 291 McGraw-Hill (1979)
7) 木村尚史, 中尾真一：“膜プロセスの設計法”, P 37, 喜多見書房 (1985)
(受付 1990. 4. 3)

＜学会だより＞

極微に挑むマテリアルデザイン ——新しい微細構造体の創製と利用——

主 催：日本学術会議 化学工学研究連絡委員会

共 催：日本膜学会, 化学工学会, 日本化学会, ほか

日 時：1991年5月8日(水) Am 10:00~Pm 5:00

場 所：日本学術会議講堂 東京都港区六本木 7-22-34

(交通：地下鉄千代田線「乃木坂」下車。表参道駅方向出口より徒歩1分)

本委員会では、いろいろな研究者の間で共通の問題についての討論を促進するため、一つのキーワードとして「マテリアルデザイン」を取り上げ、一昨年講演会を開催して好評を得ました。

科学や技術の進歩が早い今日では、個別に興味ある事柄の研究に取り組むよりも、問題によってはいろいろな分野の研究者・技術者がグループで研究し、解決に当たる方が効果的なことも少なくないと思います。今回、「極微」をキーワードに加え、高度に構造の整った物質、あるいは高度の機能発現可能な物質の創製と、そのような極微細構造の調製ならびに同定（分析）などについて研究の最近の進歩に関する講演会を企画しました。奮ってご参加下さい。

定 員：300名（一般御来聴歓迎）

参加費：無料（ただし資料代3,000円）

参加方法：葉書大の用紙に（1）氏名、（2）所属、（3）連絡先（電話番号とも）を記入の上、資料代3,000円を添えて（現金書留または小為替）下記宛郵送下さい。資料は当日配布致します。

申込書送付先及び問合せ先：

〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

東北大学工学部 生物化学工学科内化学工学研究運営委員会

只木 楨力 (tel. 022-222-1800 (内) 4390 又は 4366)

プログラム

1. 総論 (10:05-10:35) 明大・理工・教授 竹内 雍氏
2. 原子及び分子オーダー物質の構造同定技術の現状 (10:40-11:30)
日立製作所・中研・主任研究員 市川昌和氏
3. 固体表面構造の調製と機能 (13:00-13:00) 東大・理・教授 岩澤康裕氏
4. 生体膜の機能と構造形成 (14:00-14:50) 自治医科大・教授 香川靖雄氏
5. 微生物分離膜の構造設計と調製 (15:00-15:50)
旭化成工業（株）・繊維本部・参事 真鍋征一氏
6. 新素材—アトム・クラスター (16:00-16:50)
近畿大・理工学総合研・教授 藤田広志氏