【技術分類】2 - 1 - 3 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 透過性・ろ過性 【 FI】】C08J9 / 00*

【技術名称】2-1-3-1 透過速度(透過速度の測定)

【技術内容】

疎水性膜における液体の透過速度(Q)は、基本的には Q=k_ P/・L で示されるように、分離膜にかかる圧力(P)に比例し、粘度()および膜厚(L)に反比例するが、膜と液体との相互作用、或いは 膜の濡れの状態なども透過流量に大きな影響がある。

ここでは、PTFE(poly-tetrafluoroethylene)膜を分離膜とする有機液体の透過速度についての検討 結果を例として示す。

透過流量の測定に使用する実験装置を図1に示す。A装置では、膜の流出側も試験液に浸し、液面 (L_v)は膜と同じ高さに調整する。B装置では、液流出側は大気開放状態で、流出側膜表面の濡れの影響が検討できる。また、C装置では、膜の傾きの影響を検討することが出来る。

PTFE 製の孔径が 1,2 μm の延伸膜と 5,10 μm の多孔質膜の 4 種の膜を装置 A で検討した(図 2)。

何れの膜においても、n-hexadecaneの透過流量(Q)は P に対し原点を通る直線関係を示した。k_L は、多孔度 _mと細孔径 d_mの関数として、k_L=k· _m·d² として示され、膜構造が同じであれば定数 k は、 全て同じ値になることが予想されるが、実測では延伸膜のほうが 10 倍ほども大きい。製造法により膜 構造が異なり、透過流量も大きく異なることを示す。

固液界面の相互作用に影響する物理特性としての、膜物質と液体との間の界面張力_{SL}は、 Fawkes 式_{SL}= $_{l}$ + $_{s}$ -2($_{l}$ · $_{s}$)^{0.5}で示される($_{L}$ と $_{s}$ は各々液体と固体の表面張力を示す)。透過流量 を、相互作用パラメーターをとして Q= k P/ で示すと、炭化水素、アルコール、水を含む6種 の液体では、液体の種類に関係なく図3に示すような_{SL}との関係が得られ、固液界面の相互作用 が透過流量に大きな影響を及ぼすことが示された。

【図】

図 1 透過流量測定用実験装置



出典:「Liquid permeation through (poly)-tetrafluoroethylene (PTFE) membrane.」、「J Chem Eng Jpn VOL.20 NO.1」、1987年2月、UNNOH、TAGUCHIK、AKEHATAT著、社団法人化学工学会発行、52 頁 Fig.1 Experimental apparatus 1:PTFE membrane; 2:acrylic perforated plate; 3:o-ring; 4:acrylic colimn; 5:water jachet.

図1の説明:透過流量測定用実験装置で、1:PTFE 膜、2:アクリル性多孔質板、3:O-リング、4: アクリル筒、5:保温用水ジャケット を示す。



出典:「Liquid permeation through (poly)-tetrafluoroethylene (PTFE) membrane.」、「J Chem Eng Jpn VOL.20 NO.1」、1987年2月、UNNOH、TAGUCHIK、AKEHATAT著、社団法人化学工学会発行、53 頁 Fig.2 Permeation rate Q of n-hexadecane through various PTFE membranes by the apparatus of Fig.1(A)(T=293K).

図 2 の説明: PTFE 製の孔径が 1,2 µm の延伸膜と 5,10 µm の多孔質膜の 4 種の膜での n-hexadecane の透過流量を装置 A で測定した。 $k_L を、多孔度 _m と細孔径 d_m の関数として k_L=k・ _m \cdot d^2_m として示す$ と、膜構造が同じであれば定数 k は全て同じ値になることが予想される。しかし実測では、孔径の小さい延伸膜のほうが孔径の大きな多孔質膜よりも透過流量が大きく、k 値は 10 倍ほども大きい。製造法により膜構造が異なり、透過流量が大きく異なることを示す。

図 3 n-hexadiene の PTFE 膜透過速度



出典:「Liquid permeation through (poly)-tetrafluoroethylene (PTFE) membrane.」、「J Chem Eng Jpn VOL.20 NO.1」、1987年2月、UNNOH、TAGUCHIK、AKEHATAT著、社団法人化学工学会発行、55 頁 Fig.5 Relationship between interaction parameter and solid-liquid interfacial tension _{SL}.

図 3 の説明: 透過流量を Q= k P/ で示し、固液界面張力 s_L と との関係をプロットした。固液界面張力 s_L は、Fawkes 式 $s_L = \lfloor + \ s - 2(\ \lfloor \cdot \ s \end{pmatrix}^{0.5}$ で求めた。PTFE 膜の表面張力(s_L)は、

18.5mN/m、液体の表面張力(」)は測定した液体について、n-Decane:23.9mN/m、n-Dodecane:28.2mN/m、 n-Tetradecane:29.0mN/m、 n-Hexadecane:28.8mN/m、 n-Butanol:24.7mN/m、 n-Hexanol:24.5mN/m、 水:72.0mN/m。

【出典 / 参考資料】

「Liquid permeation through (poly)-tetrafluoroethylene (PTFE) membrane.」、「J Chem Eng Jpn VOL.20 NO.1」、1987年2月、UNNO H、TAGUCHI K、AKEHATA T 著、社団法人化学工学会発行、52-57 頁

「化学工学資料のページ」、新潟大学工学部化学システム工学科、

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html

【技術分類】2 - 1 - 3 有機高分子多孔質体の機能と物性/評価方法/透過性・ろ過性 【 FI】C08J9/00* 【技術名称】2 - 1 - 3 - 1 透過速度(透過流速と阻止率)

【技術内容】

逆浸透膜の性能は、水が透過する速度すなわち透過流束と溶質の阻止率の2つで表す。

透過流束 J_vは、逆浸透膜を透過する液体(純水)の体積を膜面積と時間で割って得られ、膜の供給 側と透過液側との間の圧力差から供給液の浸透圧を差し引いた実質的な圧力差に比例する(式(1))。

J_V =(透過液量[kg])/(膜面積[m²]×時間[h]) =A(P-) (1)

A:比例定数、 P:膜での圧力差、 :供給液の浸透圧

阻止率 R は膜を介した供給液側の溶質の濃度 C_b と透過液側の溶質濃度 C_p により式(2)で定義される。 $R = (1 - C_b / C_b)$ (2)

一方、塩の透過流束 $J_s \ge C_b$ は、下式で示され、 $J_s = B(C_b - C_p) = BC_b$ (3) $C_p = J_s / J_v$ (4) 阻止率 R は、R=(1-B/A(P-))で表される。

市販膜では 0.2%程度の NaCI 水溶液で透過試験をおこない、この NaCI についての阻止率を脱塩用逆 浸透膜の性能指標としている。図に各種素材による逆浸透膜の性能を、横軸に透過流束、縦軸に NaCI の阻止率で示す。逆浸透法において、3.5 wt%の塩濃度の海水を一段の膜透過操作により飲料水(塩濃 度 500 ppm 以下)にするには阻止率 99.3 %が指標とされている。現在では芳香族ポリアミド製の複合 膜が阻止率、透過流束ともに優れており、海水淡水化装置における逆浸透膜の大部分を占めている。

【図】



図1 各種逆浸透膜の水透過流速とNaCI 阻止率

出典:「化学工学資料のページ」、「on line」、新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日:2004 年 12月6日) 図 各種逆浸透膜の水透過流速とNaCI阻止率

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html、(膜分離工学 > 分離膜 > 分離膜の性能評価法)

図1の説明:材質及び製造方法により水透過流速とNaCI阻止率の異なる種々の逆浸透膜が製造されている。

【出典 / 参考資料】

【技術分類】2-1-3 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 透過性・ろ過性

[FI]C08J9/00*

【技術名称】2-1-3-2 フラックス(ガス透過係数)

【技術内容】

均質膜におけるガスの透過速度は、圧力差に比例し膜の厚みに反比例する。膜のガス透過係数は以 下のように定義される。

(透過流束) = (ガス透過係数)×(透過推進力=圧力差)÷(膜厚み)

ガス透過係数の単位は、[kmol・m/(s・m²・kPa)] または[cm³(STP)・cm/(s・cm²・cmHg)]となる。

ガス透過係数はガスの種類と膜素材の組み合わせによって異なる。

ポリイミド中空糸膜等のガラス状高分子膜では、透過分子の大きさが支配的で、分子量の小さいガ スほど透過性が大きくなる(図1)。ポリイミド膜は水素、二酸化炭素、水蒸気の透過性が大きいため これらの分離へ応用できる。

一方、シリコーンゴム膜等のゴム状高分子では透過成分の膜への溶解性が透過性を支配するので、 分子量の大きい、凝縮しやすい蒸気ほど透過性が大きくなる(図2)。

【図】

図1 ポリイミド中空糸膜の各種ガス透過係数



出典:「化学工学資料のページ」、「on line」、新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日:2004 年 12月6日) 図 ポリイミド中空糸膜の各種ガス透過係数

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html、(膜分離工学 > 分離膜 > 分離膜の性能評価法)

図1の説明:ポリイミド中空糸膜の無機ガス透過速度の温度依存性を示す。



出典:「化学工学資料のページ」、「on line」、新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日:2004 年 12月6日) 図 シリコーンゴム膜における各種有機蒸気の透過係数

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html、(膜分離工学 > 分離膜 > 分離膜の性能評価法)

図2の説明:シリコーンゴム膜における各種有機蒸気の透過係数を比較した。窒素に比較して、有 機蒸気は数百倍通りやすいので、この膜は蒸気の回収に使うことができる。

【出典 / 参考資料】

【技術分類】2 - 1 - 3 有機高分子多孔質体の機能と物性/評価方法/透過性・ろ過性 【 FI】C08J9/00* 【技術名称】2 - 1 - 3 - 2 フラックス(分画分子量)

【技術内容】

限外濾過膜による濾過では、1 nmから 100 nm(0.1 µm)の範囲の多孔質膜の微小な細孔により、水中のウイルス、高分子、コロイドから微粒子まで分離することができる。

限外濾過膜の細孔径は、電子顕微鏡でも観測・測定することは困難であり、また細孔径のばらつき もあるので、膜の分離性能を表すには膜の代表細孔径では不十分である。そこで限外濾過膜の分離性 能の指標として分画分子量が使われる。表1に例示するような分子量の異なる数種類のマーカー分子 を用いて阻止率を測定し、それを分子量に対してプロットすることにより、限外濾過膜の分画分子量 を決めることが出来る(図1)。この分画曲線から阻止率が90%の分子量をその膜の分画分子量とする。

このデータのように、限外濾過膜で分離できる対象物質の大きさは分画分子量の前後で明確に区切 られるものではなく、ある幅を持っている。

【図】



図1 各種マーカー分子を用いた分画分子数の評価

出典:「化学工学資料のページ」、「on line」、新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日:2004 年 12月6日) 図 各種マーカー分子を用いた分画分子数の評価

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html、(膜分離工学 > 分離膜 > 分離膜の性能評価法)

図 1 の説明:図の膜では、分子量 5,700 のインシュリンから分子量 65,000 のアルブミンまでの 4 種類のマーカー分子を使用して阻止率を測定する。このデータから阻止率の曲線(分画曲線)を描き、 阻止率 90%の分子量 40,000 がこの膜の分画分子量と決められる。なお、分子量 40,000 に相当する細 孔径は 5.3nm である。 表1 限外濾過膜の分離特性を調べるためのマーカー分子

	分子量	[g/mol]	分子径(推算)	[nm]
スクロース	340		1.1	
ラフィノース	590		1.3	
ビタミン B12	1,360		1.7	
Bacitracin	1,410		1.7	
インシュリン	5,700		2.7	
チトクロームC	13,400		3.8	
ミオグロビン	17,000		4.0	
-chymotrysinogene	25,000		4.6	
ペプシン	35,000		5.0	
オバアルブミン	43,000		5.6	
Bovine アルブミン	67,000		6.4	
aldolase	142,000		8.2	
グロブリン	150,000		8.4	

出典:「化学工学資料のページ」、「on line」、新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日:2004 年 12 月 6 日)、表 限外濾過膜の分離特性を調べるためのマーカー分子

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html、(膜分離工学 > 分離膜 > 分離膜の性能評価法)

表1の説明:限外濾過膜の分離特性を調べるためのマーカー分子の分子量および分子径の推算値を 示す。

【出典 / 参考資料】

【技術分類】2 - 1 - 3 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 透過性・ろ過性 【 FI】C08J9/00* 【技術名称】2 - 1 - 3 - 3 ファウリング (透過流速の経時変化)

【技術内容】

膜分離プロセスにおける透過流束および阻止率等の膜機能の経時的な低下現象は、ファウリングと 劣化に分類される。ファウリングは、膜表面の付着層(ケーク、ゲル、スケール)および膜細孔の目 詰まりによるもので、膜自体の構造は変化せず洗浄などでその機能が回復できる可逆的なものとされ る。一方、膜の劣化は物理的、化学的に膜の構造が変化することに原因があり、膜機能の低下は非可 逆的である。

図1に、逆浸透、限外濾過(UF)、精密濾過(MF)における透過流束の経時変化の特徴を示す。

海水淡水化などの逆浸透操作では、透過開始直後には浸透圧により支配される透過流束で始まり、 その後数ヶ月単位でゆっくりと透過流束の低下がおこる。これは原液に共存している微量成分の堆積 などによるファウリングの影響である。

高分子物質を含む原液を対象とする限外濾過では、膜面上にゲル層が形成されることにより先ず数 秒から数十秒で透過流束が低下し、その後定常透過流束となる。高分子物質からなるゲル層は高圧下 (圧密化)や温度の影響で変質しやすく、透過流束は数日単位での低下傾向を示す。ゲル層の変質が 進むと洗浄によっても透過流束が回復にくくなるので、通常は短い間隔で周期的洗浄を行う。

懸濁粒子を対象とする精密濾過では、初期の透過流束は純水の透過流束である。それが濾過の進行 に従い、膜表面にケーク層が形成され、その厚みに応じて透過流束が低下する。すなわち透過した液 量、濾液量に応じて透過流束が低下する。透過流束がある程度低下したところで洗浄ないし、膜モジ ュールの交換がおこなわれる。

【図】

図1 限外濾過膜の透過流速の経時変化



出典:「化学工学資料のページ」、「on line」、新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日:2004 年 12 月 6 日) 図 限外濾過膜の透過流速の経時変化

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html、(膜分離工学 > 膜分離プ ロセス解析 > 膜透過流束の経時変化)

図1の説明:逆浸透、限外濾過(UF)、精密濾過(MF)における透過流束の経時変化の特徴を示す。

【出典 / 参考資料】

【技術分類】2 - 1 - 3 有機高分子多孔質体の機能と物性 / 評価方法 / 透過性・ろ過性 【 FI】C08J9 / 00* 【技術名称】2 - 1 - 3 - 3 ファウリング(限界ろ過速度)

【技術内容】

膜分離プロセスにおける透過流束および阻止率等の膜機能の経時的な低下原因の一つとして、ファ ウリングとして分類される膜表面でのゲル層の生成による透過流量の低下現象がある。

タンパク質などの高分子溶質を含む溶液の限外濾過操作では、透過流束 J,は時間とともに減少し、 やがて定常値となる。この定常値は膜間差圧 Pが小さい範囲では Pとともに増加するが、 Pが 大きくなると圧力に依存しない一定値となり、これを限界透過流束という。限界透過流束は、溶質濃 度 C_bが大きいほど小さく、また供給液の膜面速度が速いほど大きくなり、ゲル分極モデルにより解析 される。

【図】



図1 限界濾過での純水の透過流速:ゲル分極モデル

出典:「化学工学資料のページ」、「on line」、新潟大学工学部化学システム工学科、(検索日:2004 年 12月6日) 図 限界濾過での純水の透過流速の差圧依存性

http://irws.eng.niigata-u.ac.jp/~chem/itou/resource/res_home.html、(膜分離工学 > 膜分離プ ロセス解析 > 透過流速のモデル)

図1の説明:限外濾過では膜面に溶質が濃縮される濃度分極現象が生じる。高い AP ではその濃度

分極の程度が大きくなり、膜表面の溶質濃度 *C_m* が原液の数十倍に達する。膜表面の溶質濃度は、濃縮 された溶質がゲル状態となるに従い最大値 *C_g* で一定となり、それ以上には濃度分極層の溶質濃度が上 がらない状態となる。このゲル化状態では、膜表面のゲル層の厚みは Δ*P* に比例して増加する。その 結果透過流束が Δ*P* に依存しなくなると考えられている。限界透過流束は

$$J_v = k \ln \frac{C_s}{C_k}$$

で記述される。このゲル分極モデルでは、ゲル層濃度 *C_g*は溶質のみにより決まる値であり、物質移動係数 k が供給液の膜面速度の影響をあらわす、操作条件に依存する値である。

【出典 / 参考資料】