

9210 高濃度塩水溶液の脱水濃縮を目的とする正負荷電積層膜による膜蒸留プロセス

助成研究者:須藤 雅夫(静岡大学 工学部)

緒言

疎水性 PTFE 膜を用いたパーバレーション¹⁾(以下 PV)及び膜蒸留²⁾による水蒸気透過の報告がされているように、水蒸気透過の PV 膜として疎水性多孔膜が多く用いられる。また膜表面または内部に固定電荷を有する親水性膜では、疎水性膜とは異なった水蒸気透過特性が見られる。LiBr 水溶液の PV 実験を疎水性多孔質膜、均質イオン交換膜、プラズマグラフト重合荷電膜等を用いて行い、水蒸気透過特性を比較検討した。

実験方法

<プラズマグラフト重合実験³⁾> 本実験では、基材として疎水性 PTFE 膜(日東電工製:膜厚 80 μ m, 孔径 0.2 μ m)を用いた。反応容器に基材を入れ減圧(10Pa)し、プラズマを照射した後、5%アクリル酸水溶液(溶存酸素を脱気したもの)を液相で接触させた。減圧したまま反応容器を恒温槽に入れ 60 $^{\circ}$ C でグラフト重合させた。上記の方法で製膜した膜を、1kmol \cdot m⁻³ NaOH 水溶液に一昼夜浸漬し加水分解させ、0.5kmol \cdot m⁻³ NaCl 水溶液に入れ保存した。膜物性として、含水膜厚、含水率、グラフト率、イオン交換容量等を測定した。

<パーバレーション実験> 本実験では、バキューム PV 法を用いた。LiBr 水溶液を恒温槽で加熱しセルに送り、減圧蒸気相を 1Torr(=0.13kPa)以下に減圧し、コールドトラップにより透過水蒸気を回収した。透過流量は一定時間に回収した透過水の重量から、その純度は電気伝導度の測定から求めた。

実験結果及び考察

プラズマ照射面には、アクリル酸が重合していて、グラフト面は親水性を呈していた。また、イオン交換容量の測定より、膜表面にマイナスの電荷を帯びていることが分かった。

PV 実験では、PTFE 膜、PTFE 重合荷電膜、N-117 を用いて、水蒸気透過特性を調べた。膜を介した原水と減圧蒸気相の飽和水蒸気圧差 Δp [kPa]と透過流量 Q [kg \cdot m⁻² \cdot s⁻¹]の関係及び透過水の電気伝導度 σ [mS \cdot m⁻¹]を Fig.1 に示した。この結果よりプラズマ処理前の疎水性 PTFE 膜の透過流量は溶液濃度に関係なく飽和水蒸気圧差に概ね比例したが、重合荷電膜ではイオン交換膜の N-117 膜と同様に、溶液濃度により透過特性が異なり、また PTFE 膜と比べ傾きが約 1/2 となった。これは、水蒸気透過メカニズムが溶解拡散に従っているために生じたものと思われる。

Fig. 2 に LiBr の濃度を変化させた時の水蒸気透過流量を示す。この曲線は、濃度と飽和蒸気圧の関係に類似していた。荷電膜の透過流量は基材の膜に比べ、全濃度で透過流量が大きくなった。これは、膜表面及び空孔部分が親水化されたことによって、空孔の中にわずかに水が入り膜厚 δ が実質減少したことや、膜表面に電荷を持ったことにより膜付近の溶液のイオンが排除(Donnan 排除)され、濃度が低くなり Δp が大きくなったこと等が推測される。

引用文献

- 1) 木村尚史, 野村剛志:日本海学会誌, 38(1),44(1984)
- 2) Kurokawa, H., Y. Koseki, A. Yamada, K. Ebara and S. Takahashi: *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, 14(3), 331(1988)
- 3) Hirotsu, T.: *Ind. Eng. Res.*, 26, 1287(1987)

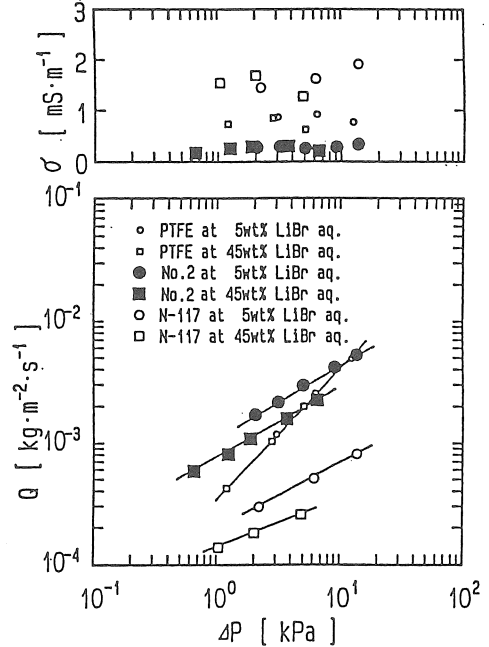


Fig. 1 蒸気圧差と透過流量の関係および透過水の電気伝導度

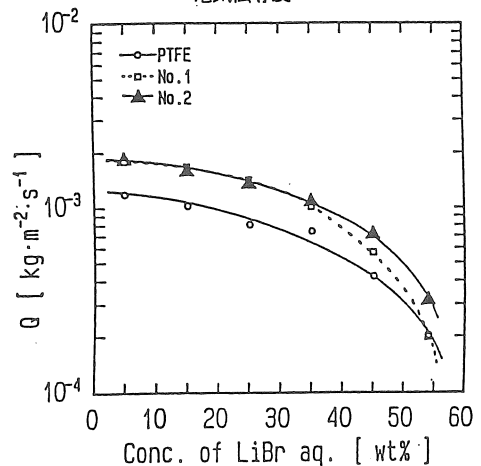


Fig. 2 LiBr 水溶液の濃度に対する透過流量の変化

9210 高濃度塩水溶液の脱水濃縮を目的とする正負荷電積層膜による膜蒸留プロセス

助成研究者：須藤 雅夫(静岡大学 工学部)

1 研究目的

近年、都市部を中心に急速に普及している蓄熱型空調機器は夜間の安価な電力を利用すると共に、昼間の過大な電力需要を低減するシステムとして注目されている。これは、臭化リチウム水溶液等の高沸点溶液を高濃度で濃縮・希釈操作を繰り返すことにより冷熱を発生させるもので、濃縮による蓄熱を夜間に、希釈による放熱を昼間に行うことにより出力を断続的に得るものである。しかし、蓄熱容積が大きくヒートポンプ効率が悪いという問題点を持っている。

そこで、装置の小型化とコスト低減を考え、ヒートポンプにおける吸収液濃縮プロセスの新しい方法としてパーバレーション法（以下PV）に注目した。

本研究では、臭化リチウム水溶液のPVによる水蒸気透過特性を調べると共に、高濃度溶液において高い透過特性を持つ膜の開発を目的とし、そこで、疎水性PTFE多孔質膜にアクリル酸をプラズマグラフト重合させ、その固定電荷の効果に注目し検討を行った。

疎水性多孔質膜を用いたPVでは、溶液が膜中へ溶解する割合が極めて低いので、膜自身の透過特性が透過蒸気にほとんど影響を与えない。ゆえに、溶液の流れが定常の時、透過流束は膜の両側の飽和水蒸気圧差に比例しフィックの拡散の式で表される。

$$Q = \frac{K}{\delta} \cdot \Delta P \quad (1)$$

疎水性多孔質膜のPVによる透過流束 Q は、膜厚 δ 、透過係数 K 、飽和蒸気圧差 ΔP に依存している。

2 研究方法

2.1 プラズマグラフト重合装置

Hirotsuの方法に習ったプラズマグラフト重合装置概略図をFig.1に示す。また、使用機器の主な仕様を以下に示す。

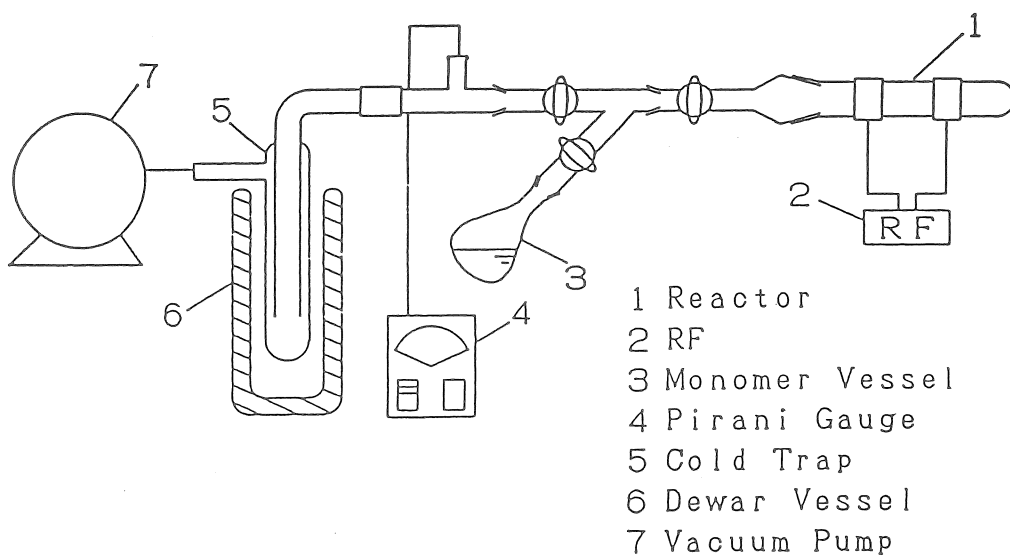


Fig.1 プラズマグラフト重合装置

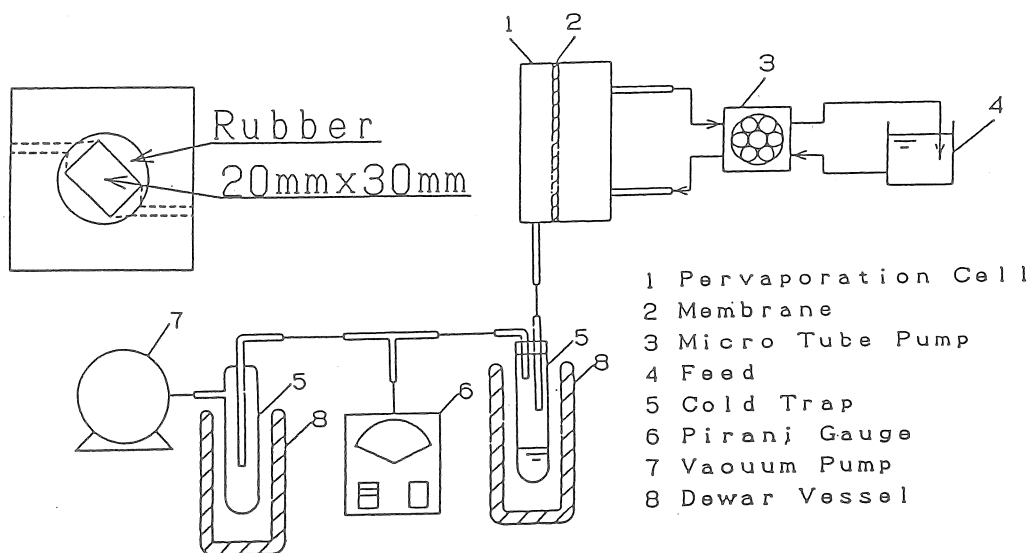


Fig.2 パーベーレーション装置

反応容器	PYREX, 内径 29 μ m
高周波電源	サムコ製, RFG-300
マッチングボックス	サムコ製, MU-2
モノマー容器	PYREX, 100mL
ピラニーゲージ	島津製作所製, PM-12A
真空ポンプ	ヤマト製, PD-201

2.2 プラズマグラフト重合製膜法

プラズマグラフト重合装置を使用した。反応容器に基材を入れ 10Pa 以下に減圧し、プラズマを照射しラジカルを発生させた後、モノマー容器中の 5% アクリル酸水溶液（減圧下で凍結、溶融を繰り返し溶存酸素を脱気したもの）を液相で接触させグラフト重合させた。減圧したまま反応容器を恒温槽に入れ、60 $^{\circ}$ C でグラフト重合させた。条件を Table 1 に示した。

プラズマグラフト重合で製膜した膜を、1kmol \cdot m $^{-3}$ NaOH 水溶液に一昼夜浸漬し、0.5kmol \cdot m $^{-3}$ NaCl 水溶液に入れ保存した。

膜物性として含水膜厚、含水率、グラフト率、固定電荷密度を測定した。

Table 1 プラズマグラフト重合条件

膜 No.	圧力 [Pa]	電力 [W]	照射時間 [min]	グラフト時間 [min]
No.1	10	10	1	0
No.2	10	10	1	5
No.3	10	10	1	30
No.4	10	10	1	60
No.5	10	10	1	180
No.6	10	50	1	0
No.7	10	50	1	15
No.8	10	50	1	60

基材：No.1 ~ No.8 疎水性 Polytetrafluoroethylene 膜 (PTFE)

(日東電工製：膜厚 80 μ m, 孔径 0.2 μ m)

2.3 パーペーパーレーション装置

PV 装置概略図を Fig.2 に示す。また、使用機器の主な仕様を以下に示す。

膜	直径 57mm
PV セル	有効膜面積 20mm \times 30mm
液送ポンプ	古江サイエンス製, RP-LV 150 ~ 1000mL \cdot min $^{-1}$
ピラニーゲージ	島津製作所製, PM-12A
真空ポンプ	ヤマト製, PD-201

2.4 パーベーパーレーション法

原水を分離するセルはステンレス製の積層構造で、原水相、減圧蒸気相からなる。原水相と減圧蒸気相の間に分離膜が位置している。セルの有効膜面積は $0.6 \times 10^{-3} \text{m}^2$ である。

原水を恒温槽で加温し液送ポンプでセルに送った。原水の温度はセルの入口と出口で測定し、飽和水蒸気圧差は出口温度基準である。ポンプによる原水流量は $3.67 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($Re=250$) である。溶液の温度と流れが一定になると、真空ポンプを作動させ、圧力が 1Torr (=0.13kPa) 以下に到達してから、液体窒素のコールドトラップをセットし透過水蒸気を回収した。水蒸気透過流束は一定時間に捕集した透過水の重量から、その純度は電気伝導度の測定より求めた。

本実験では、イオン交換膜である N-117 膜、疎水性 PTFE 多孔質膜、PTFE 重合荷電膜を用いた。

3 結果と考察

3.1 膜物性測定結果

Table 2 に重合膜の物性を示す。No.1, No.6 の膜を除いて、プラズマ照射面にはアクリル酸が重合していて、グラフト面は親水性を呈していた。また、固定電荷密度の測定より、膜表面にマイナスの電荷を帯びていることが分かった。

Table 2 の No.1 ~ No.8 の結果よりプラズマ照射電力が大きいほど、また、重合時間が長いほど含水膜厚、含水率、グラフト率がそれぞれ大きくなっている。しかしグラフト率については、製膜前の基材重量を基準にしているため、プラズマ照射により重量欠損がおきていることを考えると、実際はもう少し大きな値となることが考えられる。

固定電荷密度については、膜厚の増加に対して減少していく傾向が認められた。これは、重合反応の初期段階ではモノマーが密に重合するが、初期段階を過ぎると重合密度が疎になるためと思われる。

Table 2 重合膜物性

膜 No.	含水膜厚 [μm]	含水率 $\times 10^2 [\text{kg} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Dry Mem.}]$	グラフト率 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$]	固定電荷密度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
No.1	80	0.01	0	0
No.2	82	1.30	2.27×10^{-3}	26300
No.3	85	4.16	2.78×10^{-3}	16900
No.4	89	4.46	3.03×10^{-3}	9410
No.5	90	5.48	3.25×10^{-3}	8730
No.6	78	0.02	0	0
No.7	87	5.42	3.25×10^{-3}	12730
No.8	102	8.74	5.80×10^{-3}	6100

3.2 パーペーパーレーションの膜透過特性

3.2.1 透過流束の飽和水蒸気圧差依存性

<疎水性 PTFE 多孔質膜>

膜両側の飽和水蒸気圧差 ΔP と透過流束及び電気伝導度 σ の関係を Fig.3 に示す。疎水性 PTFE 多孔質膜の場合の水蒸気透過流束は、LiBr 水溶液濃度に関係なく溶液濃度と溶液温度から算出される飽和水蒸気圧と、減圧相側の水蒸気圧との差に概ね比例した。

< N-117 膜 >

Fig.3 に示したようにイオン交換膜である N-117 膜では、グラフの傾きが PTFE 膜と比べると約 1/2 の傾きを示し、水蒸気透過流束は飽和水蒸気圧差に比例しなかった。これは、イオン交換膜は膜中に溶液が溶解する割合が大きいため、透過流束は荷電膜内の蒸気圧差を駆動力とした溶解拡散に従っていると考えられ、また、溶液温度が低く飽和蒸気圧差が小さい場合でも、ドナン排除の影響により膜界面及び膜内部の溶液の飽和蒸気圧が大きくなるため、グラフの傾きが PTFE 膜に比べて小さくなるものと考えられる。

また、PTFE 膜では LiBr 水溶液の濃度に関わらず飽和水蒸気圧差と水蒸気透過流束の関係が一本の直線で表されるのに対し、N-117 膜では水溶液濃度によって異なった直線で表されることが分かった。これは、高濃度の塩水溶液にさらされることにより膜が収縮してしまうというナフィオン膜特有の現象により、水蒸気透過に対する抵抗が増大するためと考えられる。

< PTFE プラズマグラフト重合膜 >

Fig.3 に重合膜 No.7 による飽和水蒸気圧差 ΔP と水蒸気透過流束の関係を示す。重合膜の場合も N-117 膜と同様に、基材である PTFE 膜と比べ、溶液濃度により異なった特性を示し、また、傾きも約 1/2 となった。このことから、疎水性多孔質膜にアクリル酸モノマーをグラフト重合させ電荷をのせることにより、イオン交換膜と類似した傾向を示すことが分かった。しかし、N-117 膜と決定的に異なった点は水蒸気透過流束である。これは、N-117 膜の膜厚が $180\mu\text{m}$ と極めて厚い均質高分子荷電膜であるのに対して、重合膜は本実験で得られたものは膜厚 $80\mu\text{m}$ の基材の表面に数 μm から多くて $20\mu\text{m}$ の厚さにアクリル酸を重合させたにすぎず、実質的な溶解拡散領域が非常に薄いという点である。このため、基材自身の透過特性を殺すことなく、さらに電荷をのせドナン排除により透過流束を大きくすることができたと考えられる。しかし、溶液温度の高いとき、つまり ΔP が大ききとき、透過流束が PTFE と変わらない結果となった。この原因については今後の課題とする。

3.2.2 透過流束の溶液濃度依存性

<疎水性 PTFE 多孔質膜>

水蒸気透過流束の溶液濃度依存性を Fig.4 に示す。LiBr 水溶液が低濃度のときは、透過流束は溶液濃度の上昇に伴い緩やかに減少するが、高濃度のときは、透過流束の急激な落ち込みを見せ

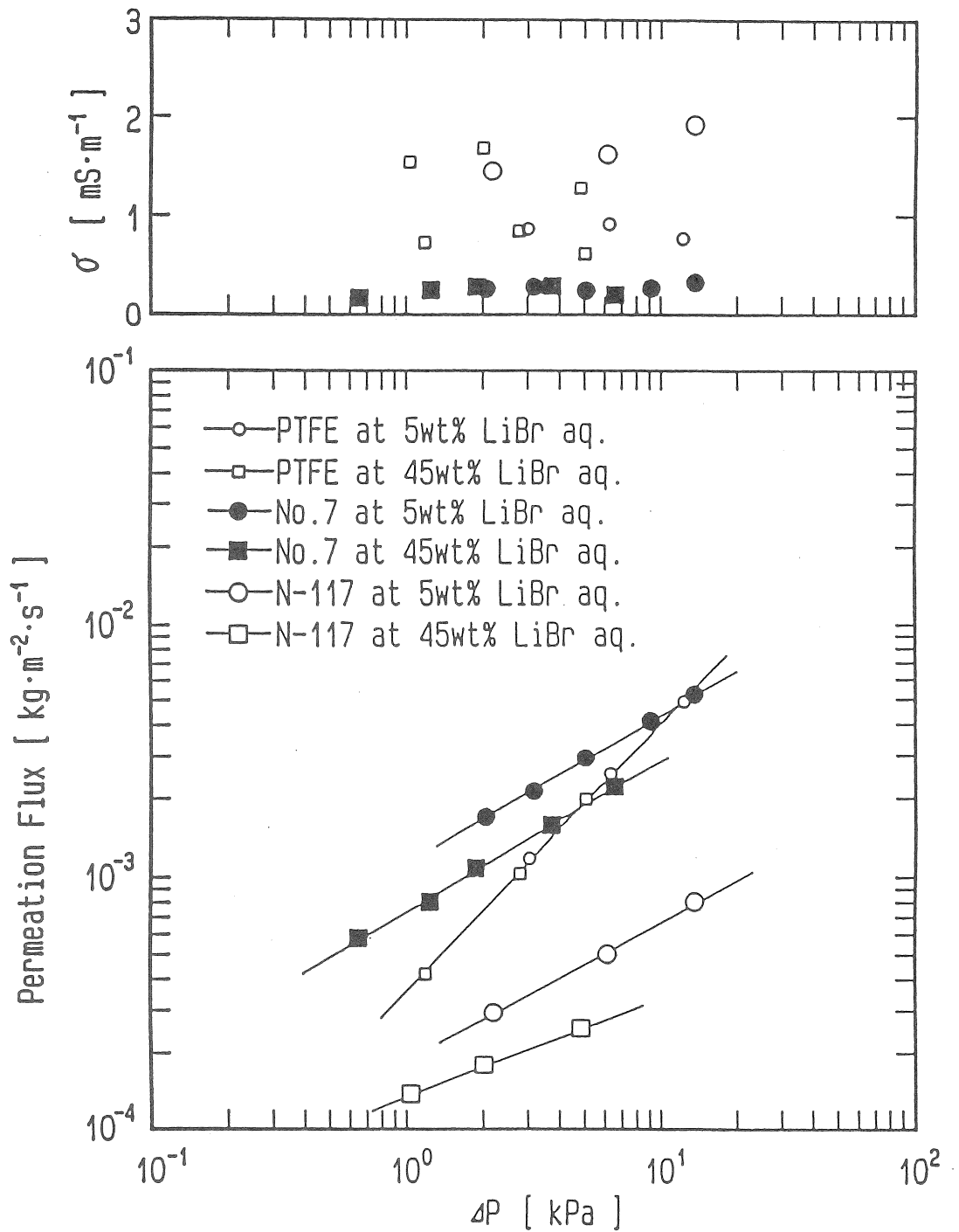


Fig.3 飽和水蒸気圧差 ΔP と透過流束及び電気伝導度 σ の関係 (Re=250)

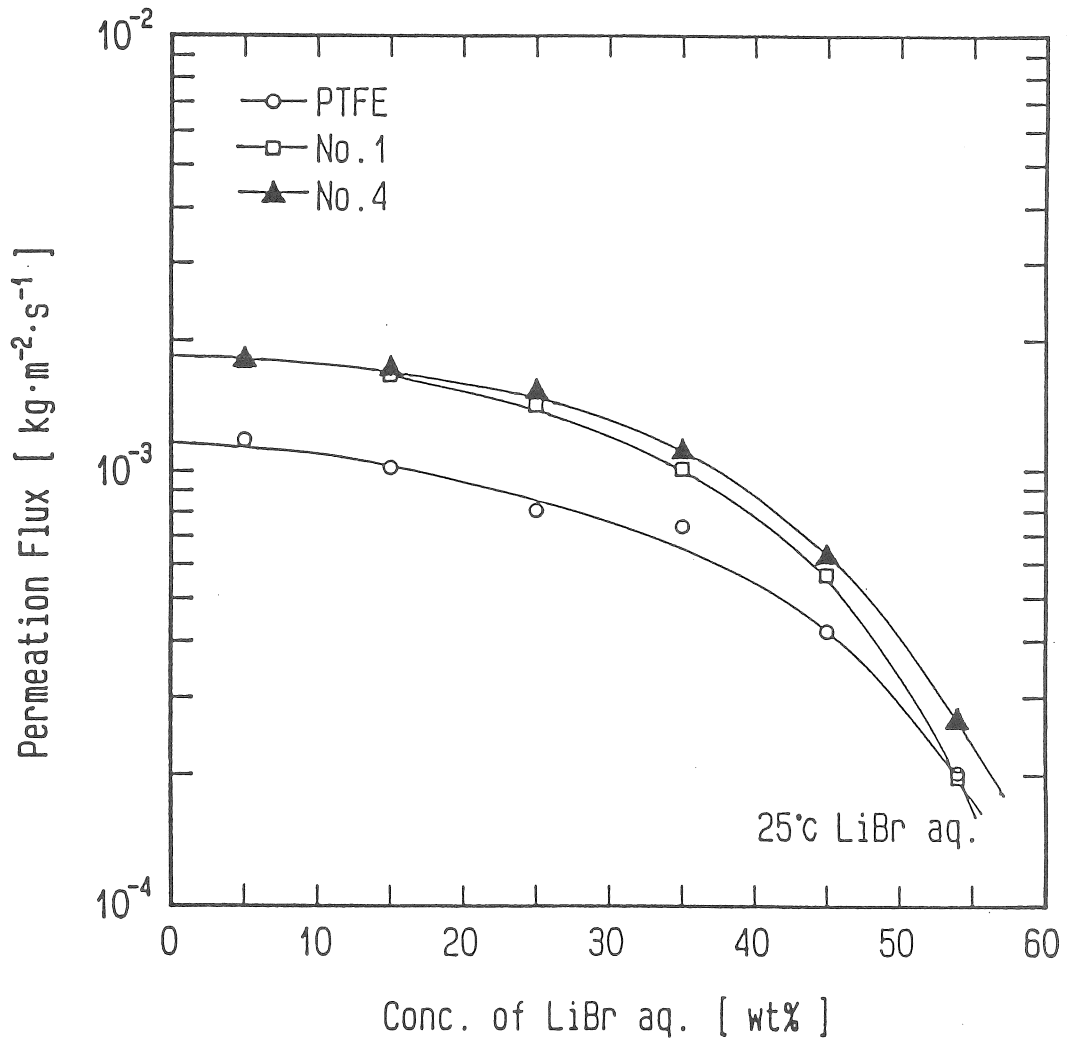


Fig.4 水蒸気透過流束の溶液濃度依存性 (Re=250)

た。この傾向は、溶液濃度とその溶液の飽和水蒸気圧差との関係と類似していた。このことから、疎水性 PTFE 多孔質膜では、水蒸気透過流束が飽和水蒸気圧差に比例することが分かった。

< PTFE プラズマグラフト重合膜 >

Fig.4 に No.1, No.4、Fig.5 に No.6, No.8 による水蒸気透過流束の溶液濃度依存性を示す。基材にプラズマを照射するに伴い膜の表面及び空孔内部が荒らされることが膜の重量欠損及び膜厚の減少から示唆されたが、その影響が特に低濃度領域において透過流束に大きな差となって表れた。これから、低濃度領域における水蒸気透過流束は膜の構造に左右されることが分かった。

プラズマ処理膜 No.1, No.6 に電荷をのせたものがそれぞれ No.4, No.8 である。電荷をのせることにより、プラズマ処理膜 No.1, No.6 に比べ重合膜 No.4, No.8 は、高濃度領域で透過流束に差が表れた。これは、ドナン排除による、膜表面の塩濃度の低下に伴う飽和水蒸気圧の上昇が、低濃度ではあまり起こらないため透過流速は変化せず、高濃度では微量の濃度変化で飽和水蒸気圧が大きく変化するため透過流束が増大すると考えられる。Fig.5 の低濃度領域において重合膜 No.7 の透過流束がプラズマ処理膜 No.6 より下回っているのは、前述のとおり低濃度のときは膜の構造が問題視されるという考えから、モノマー重合体が水蒸気透過の抵抗となっていると考えられる。

3.2.3 水蒸気透過のシミュレーション及び解析

< 疎水性 PTFE 多孔質膜 >

多孔質膜内の蒸気の透過は細孔流れや対流れが主である。この場合、膜を構成している高分子の熱振動に影響を与える物理、化学構造よりも孔径そのものが透過性に影響を与える。多孔質膜の孔の中を気体分子が移動する間に、次の気体分子に衝突する距離（平均自由行程） λ と孔径 r の比が気体の流れを規制する。もし、 r/λ が1よりも小さいときは気体分子はほかの気体分子と衝突するよりも、毛細管の壁と衝突するようになる。これを繰り返して毛細管の中を気体分子が移動していく現象がクヌーセン流れである。クヌーセン流れは、もともと、真空において、分子間の衝突が無視できるようなときの気体の流れであるが、多孔質膜の気体の透過には、この流れを表す(2)式が用いられる。

$$Q = \frac{4}{3} \cdot r \cdot M \cdot \left(\frac{2 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M} \right)^{0.5} \cdot \frac{\Delta P}{\delta \cdot R \cdot T} \quad (2)$$

このクヌーセン流れと分子拡散とを競合させて有効拡散係数を理論的に求めた。膜内の温度が溶液温度と同じであると仮定し、理論値及び実験値それぞれの有効拡散係数 D_e 及び D'_e を Table 3 に示す。ここで、 D'_e は実験より得られた透過流束 Q 及び(3)式より求めた。

$$Q = D_e \cdot M \cdot \frac{\Delta P}{\delta \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

このように、理論値及び実験値のそれぞれの有効拡散係数 D_e, D'_e は近い値となった。また、温度

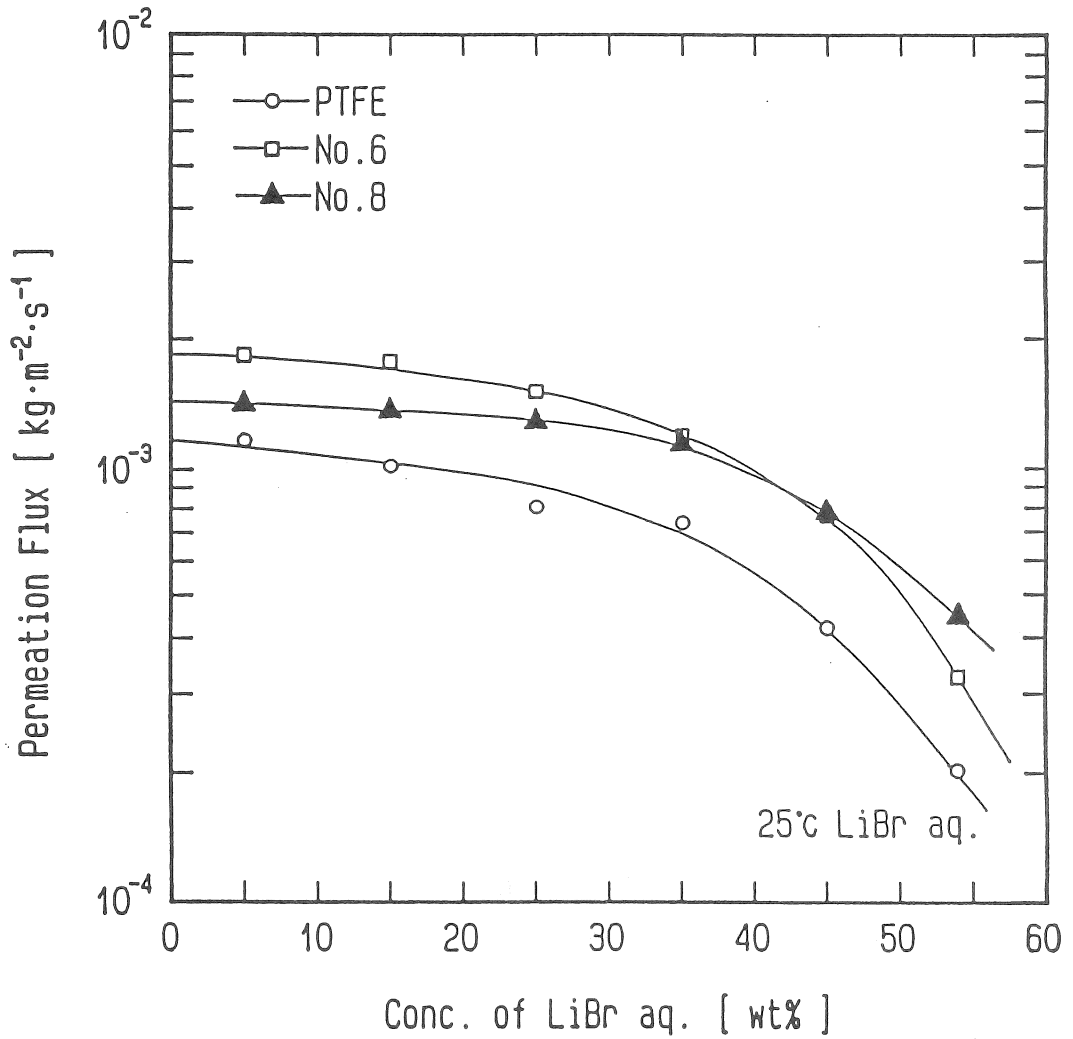


Fig.5 水蒸気透過流束の溶液濃度依存性 (Re=250)

の上昇にともない有効拡散係数も大きくなる事が分かった。このことから、疎水性 PTFE 膜での水蒸気透過はクヌーセン拡散と分子拡散が競合していると考えられる。Fig.6 に水蒸気透過流束の計算値と実験結果の比較を示す。

Table 3 有効拡散係数

温度	298K	313K	323K
$D_e[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	5.77×10^{-6}	6.11×10^{-6}	6.33×10^{-6}
$D'_e[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$	4.25×10^{-6}	4.57×10^{-6}	4.72×10^{-6}

< N-117 膜 >

Fig.7 に N-117 膜の膜内含水率分布を示す。これは膜を 5 枚重ね 25 °C の水及び 55wt%LiBr 水溶液でパーバレーションを行い、その後 1 枚ずつの含水率を測定したものである。これより、N-117 膜は減圧相側までかなり溶液を含んでおり、溶解拡散が適用されることが示唆された。

ここで、溶解拡散について説明する。多孔質膜のように膜自体にピンホール（空孔）が存在する場合は、前述のクヌーセン拡散、あるいは分子拡散が適用されるが、イオン交換膜のようにピンホールの存在しない均質な高分子膜では、高分子のセグメントの熱振動によって生じる間隙を縫って分子が移動すると考えられる。これを活性拡散という。

また、ピンホールの存在しない均質な高分子膜内の分子の透過性は、その膜に対する溶液の溶解度が影響してくる。そして、膜内に溶液の濃度分布が生じていると考えられる。このような考えを溶解拡散という。

ここで、P.Aptel etc. による溶解拡散モデルを適用する。

バキューム PV では含水膜内に含水率分布が生じている。この膜内の水の濃度勾配 dm/dx に透過流束 Q が比例しているとする、(4) 式が成り立つ。

$$Q = -D \cdot \frac{dm}{dx} \quad (4)$$

また、拡散係数 D は一般的に (5) 式で表される。

$$D = D_0 \cdot \exp(\gamma m) \quad (5)$$

(4),(5) 式より、透過流束は (6) 式で表される。

$$Q = \frac{D_0}{\gamma \delta} \{ \exp(\gamma m_0) - 1 \} \quad (6)$$

また、定常状態では $dQ/dx=0$ より、(7) 式のような膜内部の含水率分布の式が得られる。

$$m - m_0 = \frac{1}{\gamma} \cdot \ln \left[1 - \frac{x}{\delta} [1 - \exp\{\gamma(m_s - m_0)\}] \right] \quad (7)$$

この (7) 式より含水率分布を算出することができる。

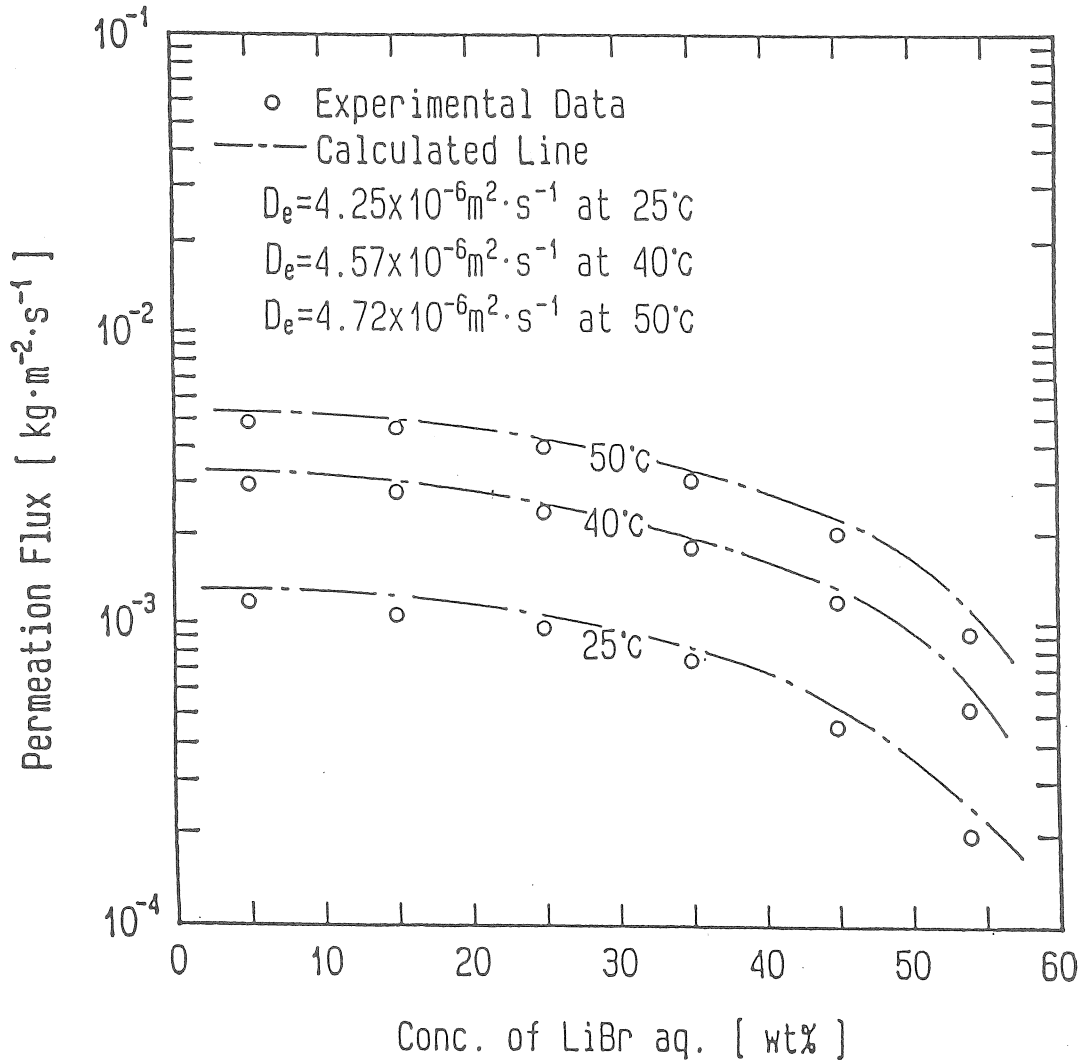


Fig.6 疎水性 PTFE 膜による水蒸気透過流束のシミュレーション結果

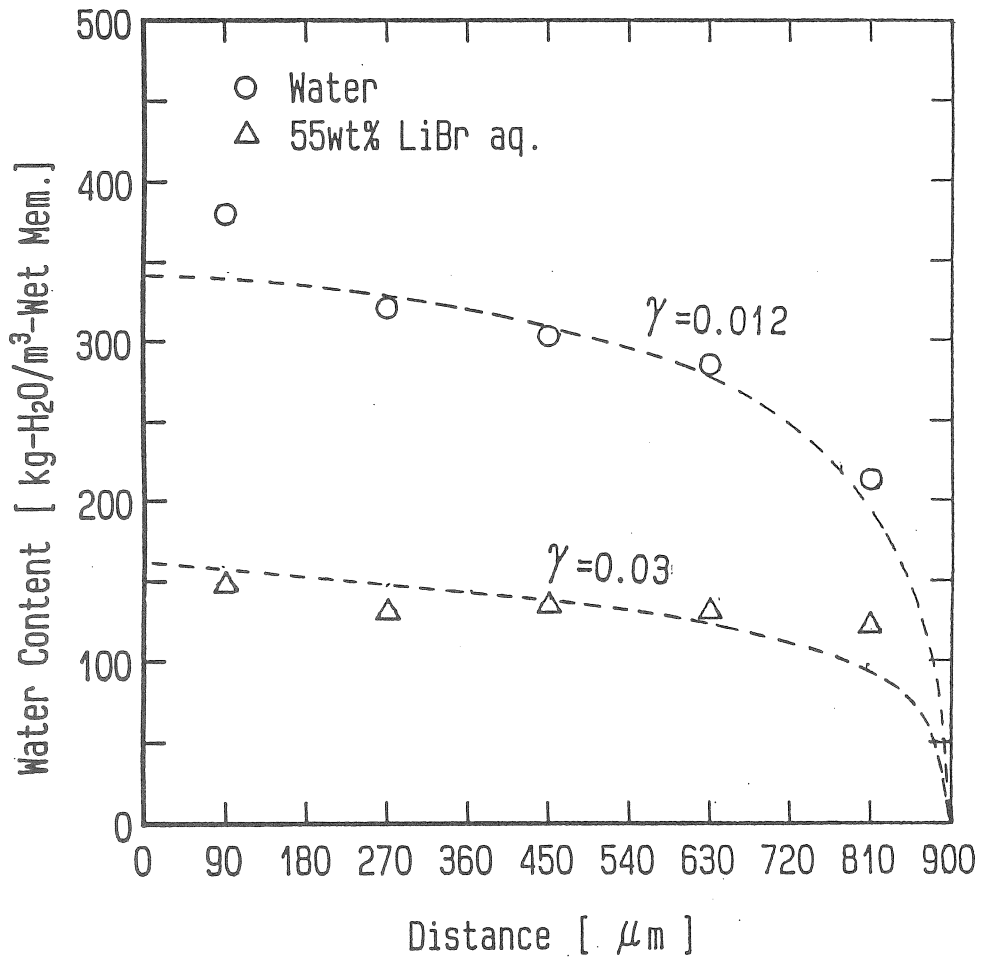


Fig.7 N-117 膜の含水率分布

以上の溶解拡散モデルを適用し N-117 膜の水蒸気透過の解析を試みた。以下の条件を仮定し (7) 式を用いて膜内含水率分布のシミュレーションを行った。

$$\begin{array}{cc} \text{Water} & 55\text{wt}\% \text{ LiBr}_{\text{aq.}} \\ \hline m_0=340\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} & m_0=160\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} \\ m_\delta=0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} & m_\delta=0\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} \end{array}$$

Fig.7 より、溶液が水および 55wt%LiBr 水溶液のとき、それぞれ $\gamma=0.012\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $\gamma=0.03\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ とした。また、実験の結果よりそれぞれの透過流束は $Q = 7.92 \times 10^{-5}\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $Q = 1.48 \times 10^{-5}\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ となった。これらと (6) 式を用いて拡散係数 D_0 を算出した。

$$\begin{aligned} D_0 &= 1.47 \times 10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}(\text{Water}) \\ D_0 &= 3.32 \times 10^{-12}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}(55\text{wt}\% \text{ LiBr}_{\text{aq.}}) \end{aligned}$$

これより、N-117 膜に溶解拡散モデルを適用すると溶液濃度によって拡散係数が異なることが分かった。これは、溶液濃度による膜への溶解の違いによって含水率分布の形が異なっているためと思われる。透過流束 Q が分かっているとき、(6) 式の指数項の γ 及び m_0 が拡散係数 D_0 に影響を及ぼすため、溶液が水の場合と 55wt% LiBr 水溶液の場合の拡散係数が異なった値になったと思われる。Fig.3 の N-117 膜の透過特性が濃度によって異なるのは、この拡散係数の違いからくるものではないかと推測できる。

< PTFE プラズマグラフト重合膜 >

荷電膜と溶液界面での電気化学ポテンシャルの平衡（ドナン平衡）において、電気的中性条件から、固定電荷によってイオン濃度を低下させることをドナン排除という。高濃度塩水溶液ではイオン濃度が高くなるため、ドナン排除は制限される。

ここで、ドナン排除による膜表面の濃度変化の計算方法を示す。

1. 水溶液の重量濃度 C [wt%] をモル濃度 C_0 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] に変換する。
2. (8) 式にモル濃度 C_0 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] 及び固定電荷密度 Q' [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] を代入して、ドナン収着濃度 C_B [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] を求める。

$$C_B = \frac{-Q' + (Q'^2 + 4C_0^2)^{0.5}}{2} \quad (8)$$

3. ドナン収着濃度 C_B [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$] を重量濃度 C' [wt%] に変換する。

上記の計算より求めた重量濃度 C' [wt%] における飽和水蒸気圧を算出し、(3) 式よりドナン排除の影響を考慮した透過流束が計算できる。この方法を使い、実際に透過流束をシミュレートした結果が Fig.8 である。

これは、No.8 の重合荷電膜をモデルにした結果である。実線が基材 PTFE 膜の透過流束、波線がドナン排除の影響を考慮した透過流束の推算値、一点鎖線が膜厚の減少を考慮した透過流束

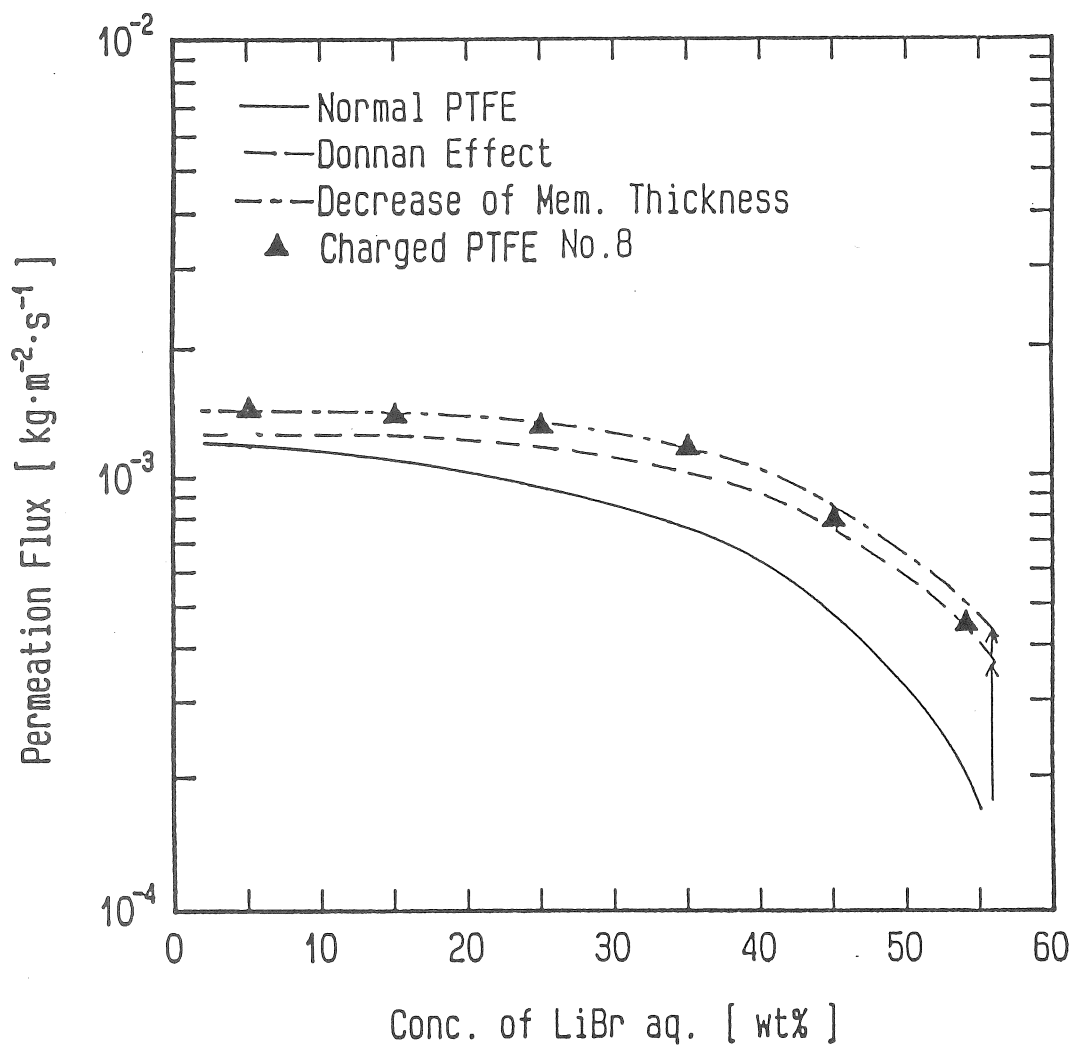


Fig.8 PTFE 重合荷電膜による透過流束のシミュレーション結果

の推算値、三角プロットが実験で得られた No.8 重合荷電膜の透過流束である。一点鎖線と三角プロットを比べると多少のずれが生じた。これは、ドナン排除や膜厚の減少の他に影響を及ぼす要因があることが推測される。アクリル酸の重合により膜の表面に高分子荷電膜相が形成され、イオン交換膜と疎水性多孔質膜の複合膜のようになったことが考えられる。この考えは、Fig.3 に示したように、重合荷電膜の特性が N-117 膜の特性に類似していることからわかる。つまり、重合荷電膜の特性の解析を行うにあたって、高分子荷電膜相の溶解拡散の影響の検討が必要であることが示唆された。

4 結言

1. 疎水性 PTFE 膜の水蒸気透過流束は、膜透過の駆動力となる、原水相の溶液温度、濃度より決まる飽和水蒸気圧と減圧蒸気相の水蒸気圧との差に比例することが分かった。
2. 疎水性 PTFE 膜にアクリル酸をプラズマグラフト重合するとドナン排除の影響により、プラズマ処理膜に比べ高濃度域で、また基材の PTFE 膜に比べ全濃度域で、それぞれ透過流束が大きくなることが分かった。
3. 疎水性 PTFE 膜にアクリル酸をプラズマグラフト重合した荷電膜は、飽和水蒸気圧差と水蒸気透過流束の関係より、イオン交換膜である N-117 膜と類似した水蒸気透過特性を示すことが分かった。また、イオン交換膜の透過メカニズムを解析することにより、重合荷電膜の透過メカニズムを解析できることが示唆された。

－以上－

5 使用記号

C	:LiBr 水溶液濃度	[wt%]
D	:拡散係数	[$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_A	:分子拡散係数	[$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_e	:有効拡散係数	[$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_k	:クヌーセン拡散係数	[$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_N	:総括拡散係数	[$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
G	:グラフト率	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$]
K	:透過係数	[s]
m	:重量濃度	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]
M	:分子量	[$\text{kg} \cdot \text{mol}$]
Pa	:圧力	[Pa]
ΔP	:飽和水蒸気圧差	[Pa]
Q	:水蒸気透過流束	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
Q'	:固定電荷密度	[$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
r	:膜の空孔半径	[m]
R	:気体定数	[$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
T	:絶対温度	[K]
W	:含水率	[$\text{kg-H}_2\text{O} \cdot \text{kg}^{-1}\text{-Dry Mem.}$]
Z	:ギャップ	[m]
γ	:定数	[$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]
δ	:膜厚	[m]
ϵ	:空隙率	[-]
σ	:電気伝導度	[$\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$]

Membrane distillation process with laminating membranes of positive and negative charges for evaporation of concentrated salt solutions

Masao SUDOH and Katsuhiko SUZUKI

*Department of Chemical Engineering
Shizuoka University, Hamamatsu 432 Japan*

Summary

The permeation flux of water in membrane distillation is affected by membrane properties, vapor pressure of the membrane and also operational conditions. Since the vapor pressure is related with the concentration of aqueous salt solution, the vapor flux through the pervaporation membrane is decreased with increasing concentration of the salt solution. The permeation characteristics using charged membranes prepared by plasma-grafted polymerization was compared with those using a hydrophobic PTFE film and ion-exchange membrane such as Nafion film.

The permeation flux using a hydrophobic PTFE membrane was linearly proportional to the difference in the vapor pressure of the opposite sides of the membrane. The transport properties of vapor through an ion-exchange membrane was analysed by a solution-diffusion model. In plasma polymerization, acrylic acid was grafted on the surface of the film. The resultant membrane had the grafting degree up to $5.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ and fixed charge density up to $26 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ -water in membrane. The Donnan exclusion by fixed charges of poly(acrylic acid) resulted in the increase in the vapor-permeation flux rather than the non-charged membrane.