

9304 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)

共同研究者: 鈴木 克大(静岡大学)

1. 緒言

疎水性 PTFE 多孔質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質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。そこで今回は、LiBr 水溶液の PV 実験を Nafion・PTFE 積層複合膜を用いて行い、水蒸気透過機構を解析したので報告する。

2. 複合膜の水蒸気透過

複合荷電膜の場合、荷電層への水溶液の溶解拡散³⁾、荷電層から疎水性多孔質膜の空孔への水の蒸発、疎水性多孔質膜空孔内の水蒸気拡散を経て水蒸気が透過すると考えられる。これらの過程を以下の式で表す。

$$\text{溶解拡散 } F_c = \frac{D_c}{\gamma \delta_c} \{ \exp(\gamma m_0) - \exp(\gamma m_{\delta_c}) \} \quad (1)$$

$$\text{蒸発 } F_v = k_v m_{\delta_c} (p_s^* - p_{sh}) \quad (2)$$

$$\text{水蒸気拡散 } F_p = \frac{D_p M}{\delta_p R T} (p_{sh} - p_{st}) \quad (3)$$

また、固定電荷が存在することで、Donnan 吸着濃度式(4)に従って Donnan 排除が起り、水溶液濃度が低下し、結果として水蒸気圧 p_s^* が LiBr 水溶液の水蒸気圧に比べ上昇すると考えられる。

$$C'_m = \frac{1}{2} (-Q' + \sqrt{Q'^2 + 4C_0^2}) \quad (4)$$

3. 実験方法、結果及び考察

膜厚 10 μ m の Nafion 薄膜を製膜し、PTFE 膜との複合膜として V-PV を行った。また、(1),(2),(3) 式を用いて、薄層 Nafion・PTFE 複合膜の水蒸気透過流束を計算した。

計算結果を Fig.1 に示す。図中の 1,10,20,180 μ m は、それぞれ Nafion・PTFE 複合膜の Nafion 層の膜厚である。基材 PTFE 膜に比べて、Nafion 層 180 μ m のときは水蒸気透過流束がかなり下回っているが、20 μ m のとき低濃度においては下回っているが高濃度では上回った。これは、高濃度では Nafion 層の膜厚の影響よりも Donnan 排除の効果の方が大きく、また低濃度ではその逆であることが考えられる。Nafion 層の膜厚を 10 μ m, 1 μ m と小さくすると、Nafion 層の膜厚の影響がほとんどなくなり低濃度では PTFE 膜と同等の透過流束を示し、高濃度では Donnan 排除の効果は膜厚による制限を受けなくなるため、透過流束が上昇すると考えられる。

次に、Nafion 層 10 μ m の複合膜による V-PV 結果を Fig.2 に示す。実験結果が計算結果とよく一致しており、PTFE 膜のような疎水性多孔質膜の表面に薄く電荷を固定することにより、水蒸気透過流束が上昇することが、実験と解析の両方から確認できた。

また、ポリアクリル酸複合膜の方が Nafion 複合膜より透過流束が大きくなったが、これは膜内含水率(乾燥膜重量基準)が、Nafion の場合 20% であるのに対してポリア

クリル酸の場合 100% 以上であり、(1) 式の膜内含水率 m の違いによるものと考えられる。

4. 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 Kogaku Ronbunshu*, 14 (3), 331 (1988)
- 3) Aptel, P. et al.: *J. Applied Polymer Sci.*, 18, 365 (1974)

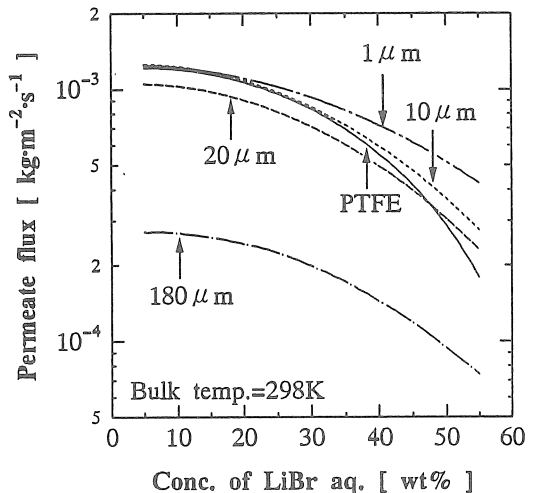


Fig.1 複合膜の水蒸気透過流束シミュレーション

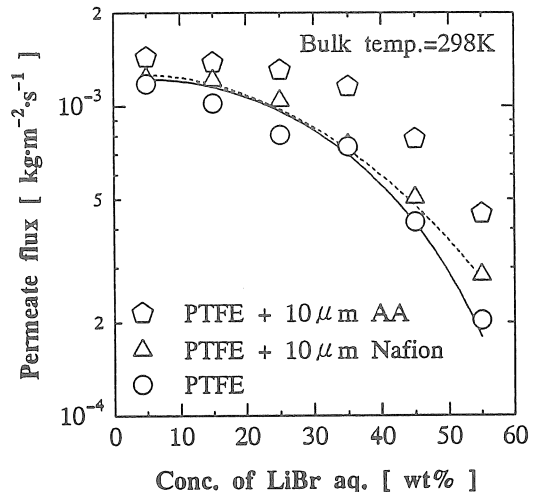


Fig.2 Nafion・PTFE複合膜の水蒸気透過流束

9304 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)

共同研究者: 鈴木 克大(静岡大学)

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の冷熱蓄熱システムは、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ベーパーレション法に注目した。

本研究では、臭化リチウム水溶液のパーベーパーレションによる水蒸気透過特性を調べると共に、高濃度塩水溶液において高い水蒸気透過特性を持つ膜の開発を目的とした。

前回の報告では、Fig.1 に示すように、ポリアクリル酸・PTFE 複合膜の場合、PTFE 膜の水蒸気透過流束を上回り、このことから、疎水性多孔質膜の片側表面に電荷を固定することにより水蒸気透過特性が向上することが明らかとなった。しかし、このような複合荷電膜の水蒸気透過機構については明らかにされていない。

そこで今回は、イオン交換膜として多く用いられている Nafion 膜を用いて、複合荷電膜の水蒸気透過機構を解析したので報告する。

2 研究方法

2.1 パーベーパーレション装置

パーベーパーレション装置概略図を 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 60mm
セル	有効膜断面積 20mm×30mm
液送ポンプ	古江サイエンス製 RP-LV 150 ~ 1000mL・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

2.2 パーベーパーレション膜

Table 1 にパーベーパーレションに使用した膜を示す。

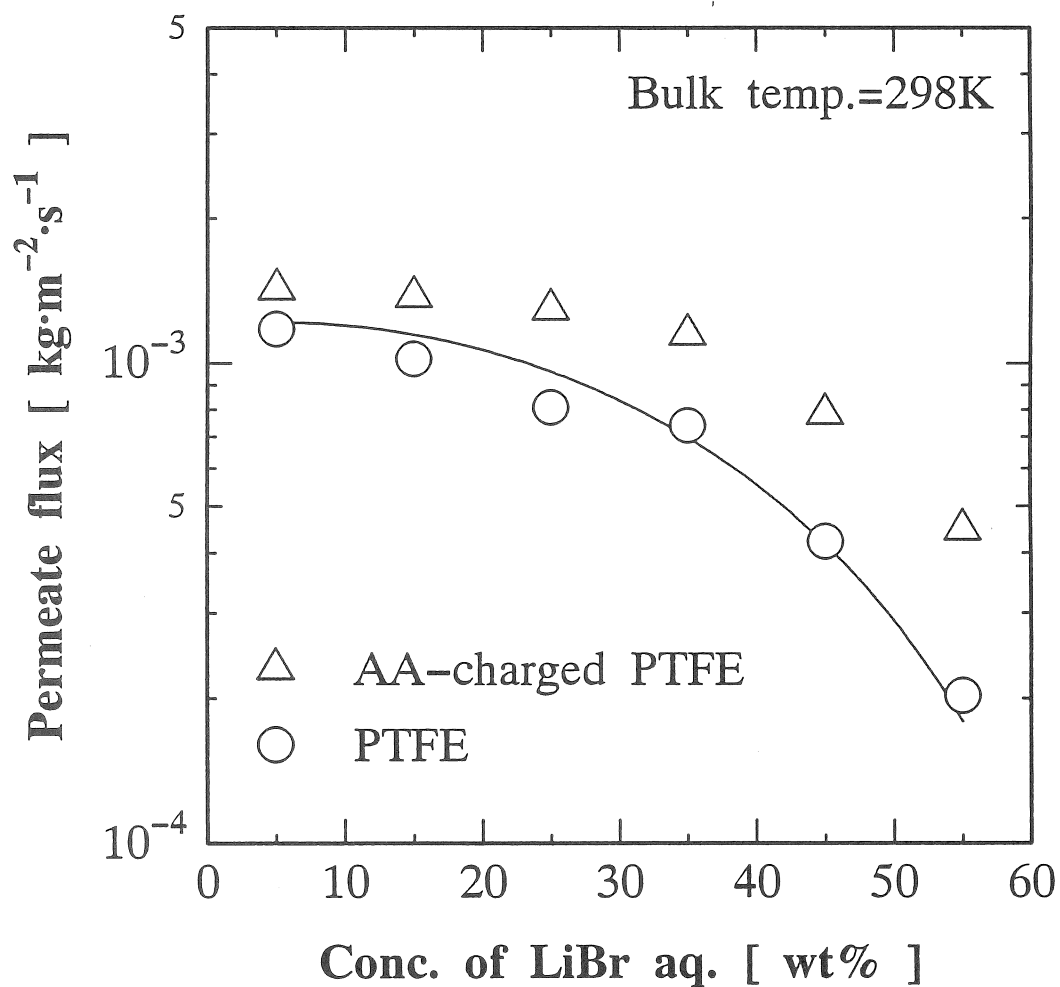
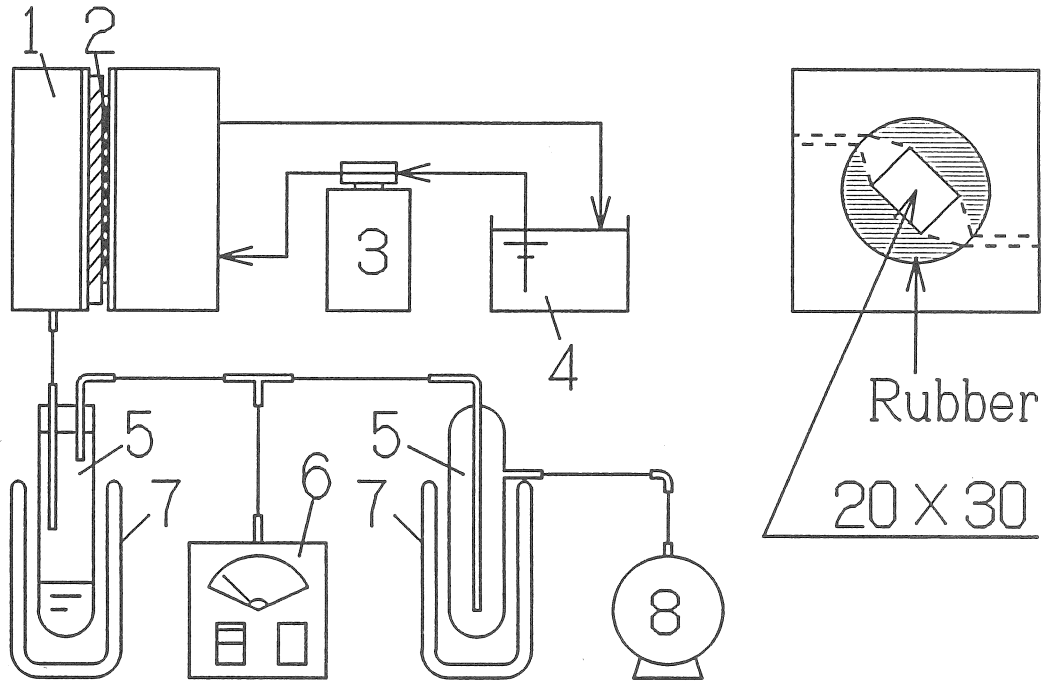


Fig.1 アクリル酸・PTFE複合膜の水蒸気透過流束



- 1. Pervaporation Cell
- 2. Membrane
- 3. Tube Pump
- 4. Feed
- 5. Cold Trap
- 6. Pirani Gauge
- 7. Dewar Vessel
- 8. Vacuum Pump

Fig.2 パーベーパーレーション装置概略図

Table 1 パーベーパーレーション膜

PTFE	疎水性 Polytetrafluoroethylene 多孔質膜 膜厚 80 μm , 孔径 0.2 μm
N-117	Nafion 膜 膜厚 180 μm , 交換容量 0.91eq $\cdot\text{kg}^{-1}$
N-117 \cdot PTFE	N-117 \cdot PTFE 複合膜
Nafion \cdot PTFE	Nafion 薄膜 \cdot PTFE 複合膜

2.3 Nafion \cdot PTFE 複合膜製膜法

基材として、膜厚 80 μm 、孔径 0.2 μm の疎水性 PTFE 多孔質膜を用いた。また、モノマーとして、完全フッ素化イオン交換樹脂 (5wt% Nafion 溶液) を用いた。

硬質テフロンシート上に 5wt% Nafion 溶液 1mL を薄く延ばし、80 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分間、乾燥器内で架橋した。架橋した Nafion 薄膜に、エタノールを染み込ませた疎水性 PTFE 多孔質膜を貼り合わせ、再び 80 $^{\circ}\text{C}$ で 60 分間乾燥させ接着した。乾燥器から取り出し、膜が十分冷えてから、テフロンシートから複合膜を剝した。

2.4 パーベーパーレーション法

原水 (LiBr 水溶液) を分離するセルはステンレス製の積層構造で、原水相と減圧蒸気相からなる。原水相と減圧蒸気相の間にパーベーパーレーション膜が位置している。

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り口と出口で測定し、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 $3.67 \times 10^{-6} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ($\text{Re}=250$) である。原水の温度と流れが一定になってから、真空ポンプを作動させ、圧力が 1Torr (=130Pa) 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。水蒸気透過流量は一定時間に捕集した透過水の重量から求めた。

3 結果と考察

3.1 複合荷電膜の水蒸気透過機構

結果を示す前に、複合荷電膜の水蒸気透過機構 (Fig.3 参照) について説明する。

ここで言う複合荷電膜は、イオン交換膜 (Nafion 膜) と疎水性多孔質膜 (PTFE 膜) からなるものである。この様な複合荷電膜の場合、1) 荷電層への水溶液の溶解および荷電層内での溶解拡散、2) 荷電層から疎水性多孔質膜への水の蒸発、3) 疎水性多孔質膜内の水蒸気拡散、以上の過程を経て水蒸気が膜を透過すると考えられる。こられの過程を以下の式で表す。

$$\text{溶解拡散} \quad F_c = \frac{D_c}{\gamma \delta_c} \{ \exp(\gamma m_0) - \exp(\gamma m_{\delta_c}) \} \quad (1)$$

$$\text{蒸発} \quad F_v = k_v m_{\delta_c} (p_s^* - p_{sh}) \quad (2)$$

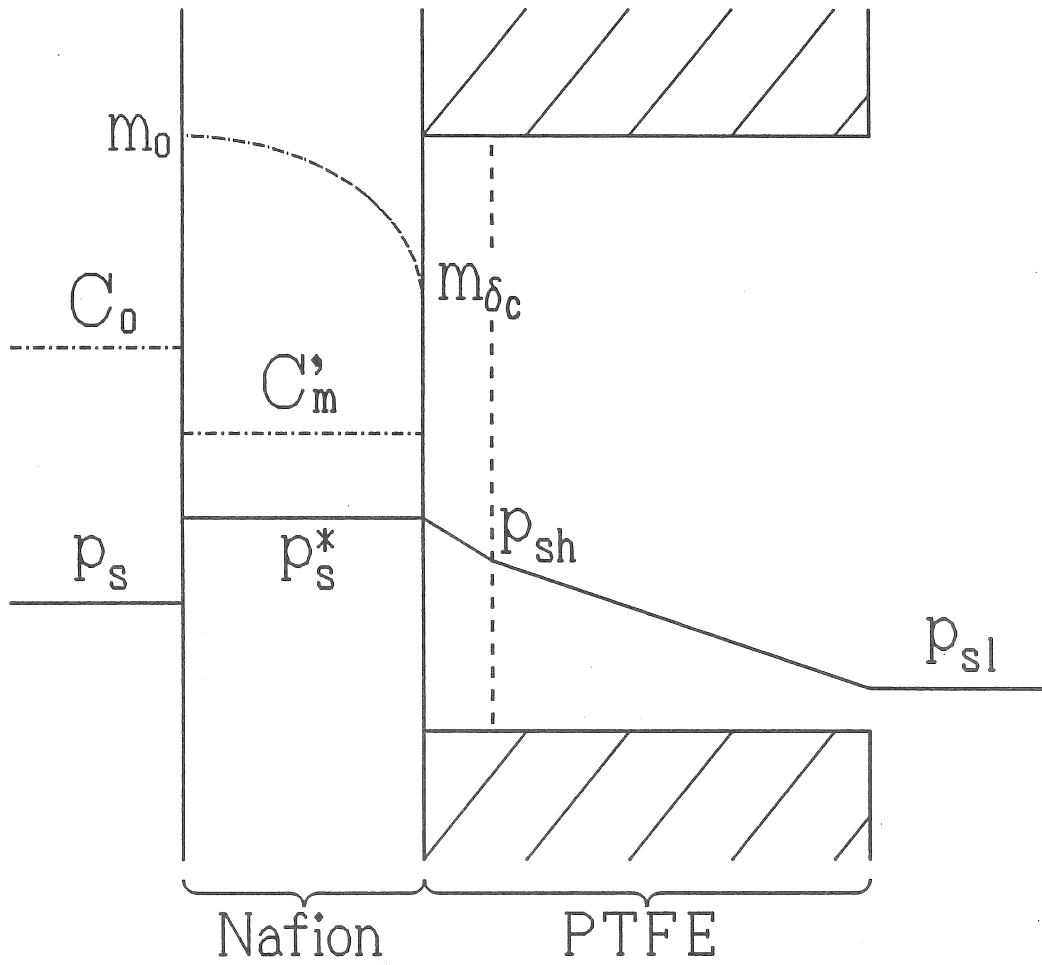


Fig.3 水蒸気透過概略図

$$\text{水蒸気拡散 } F_p = \frac{D_p M}{\delta_p R T} (p_{sh} - p_{sl}) \quad (3)$$

3.2 溶解拡散パラメータの決定

N-117 膜を 5 枚重ね合わせパーベーパレーションを行い、1 枚ずつ含水率を測定した。

一方、(1) 式において定常状態 $dF_c/dx = 0$ を仮定すると、膜内含水率分布を表す (1) 式が得られる。

$$m = m_0 + \frac{1}{\gamma} \ln \left[1 - \frac{x}{\delta_c} \{ 1 - \exp \gamma (m_{\delta_c} - m_0) \} \right] \quad (4)$$

膜内含水率の実験結果から (4) 式の m_0, m_{δ_c} を決定し、(4) 式から算出される含水率分布曲線を実験結果と一致させることにより可塑効果定数 γ を決定した。Fig.4 に N-117 膜内含水率分布の実験結果および (4) 式による計算結果を示す。

5wt%, 55wt% LiBr 水溶液どちらの場合も、膜の液相側 ($x = 0$) から減圧蒸気相側 ($x = 1$) に行くに従って、膜内含水率が低下していくことが分かった。また、このときの溶解拡散パラメータを Table 2 に示す。ここで、溶解拡散係数 D_c は (1) 式より求めた。

Table 2 溶解拡散パラメータ

(Solution Temp.=298K)		
D_c	$1.47 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
γ	$0.012 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	at 5wt%
	$0.023 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	at 55wt%
m_0	$350 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	at 5wt%
	$150 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	at 55wt%
m_{δ_c}	$140 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	at 5wt%
	$70 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	at 55wt%

3.3 N-117 膜による溶解拡散モデルの確立

Table 2 に示した溶解拡散パラメータを用いて N-117 膜の水蒸気透過流束を計算し、N-117 膜のパーベーパレーション実験結果と比較した。計算結果および実験結果を Fig.5 に示す。

実験結果 (丸プロット) が計算結果 (実線) とよく一致しており、N-117 膜の水蒸気透過が溶解拡散で説明できることを確認した。

3.4 N-117・PTFE 複合膜の水蒸気透過モデルの確立

N-117 膜の水の透過が溶解拡散に従うことが明らかとなった。また、疎水性 PTFE 多孔質膜では、水蒸気拡散に従って水蒸気が透過する。N-117・PTFE 複合膜の場合、溶解拡散と水蒸気拡散が直列になっており、さらに、この二つの拡散の間で水の蒸発が起こっている。これら溶解拡散、蒸発、水蒸気拡散が直列に連なっており、定常状態においては、これら三つの透過流束が等しく、(1),(2),(3) 式において $F_c = F_v = F_p$ が成り立たなければならない。

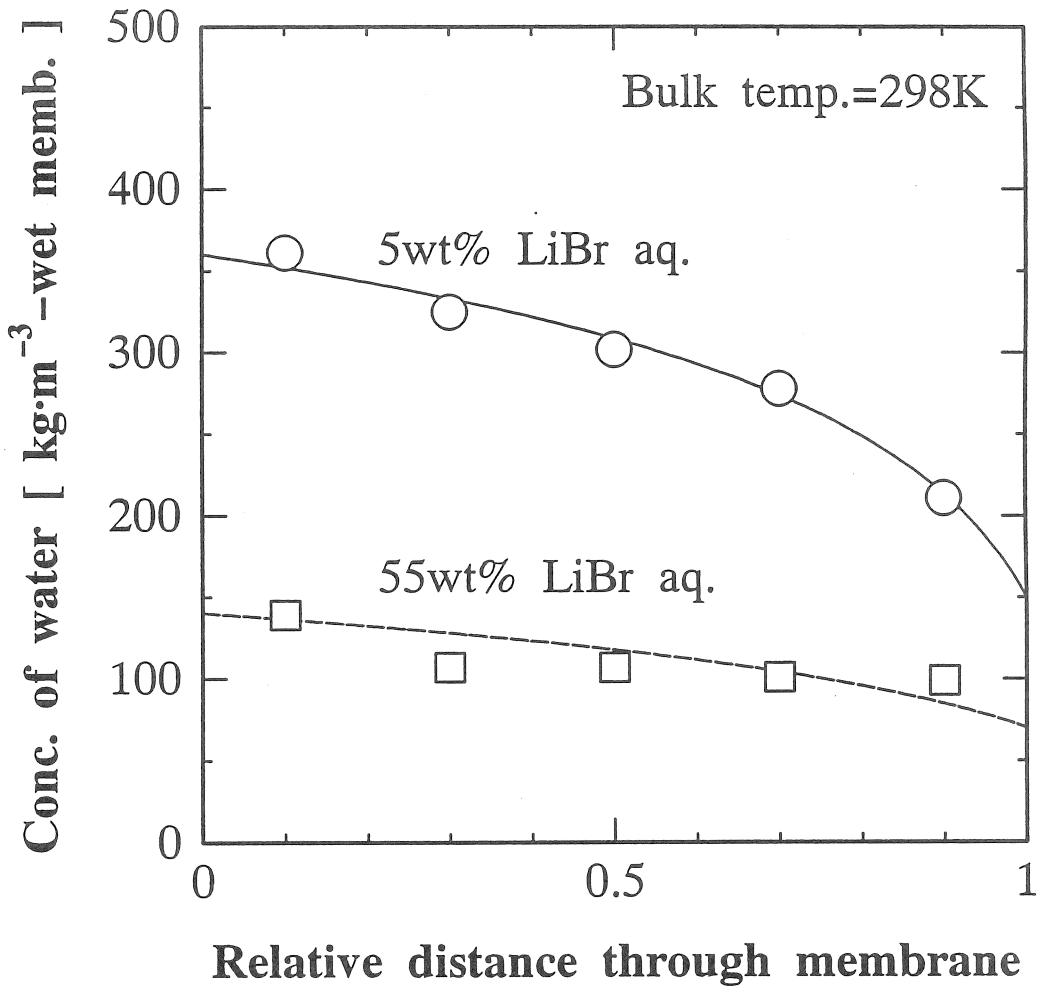


Fig.4 N-117膜内含水率分布

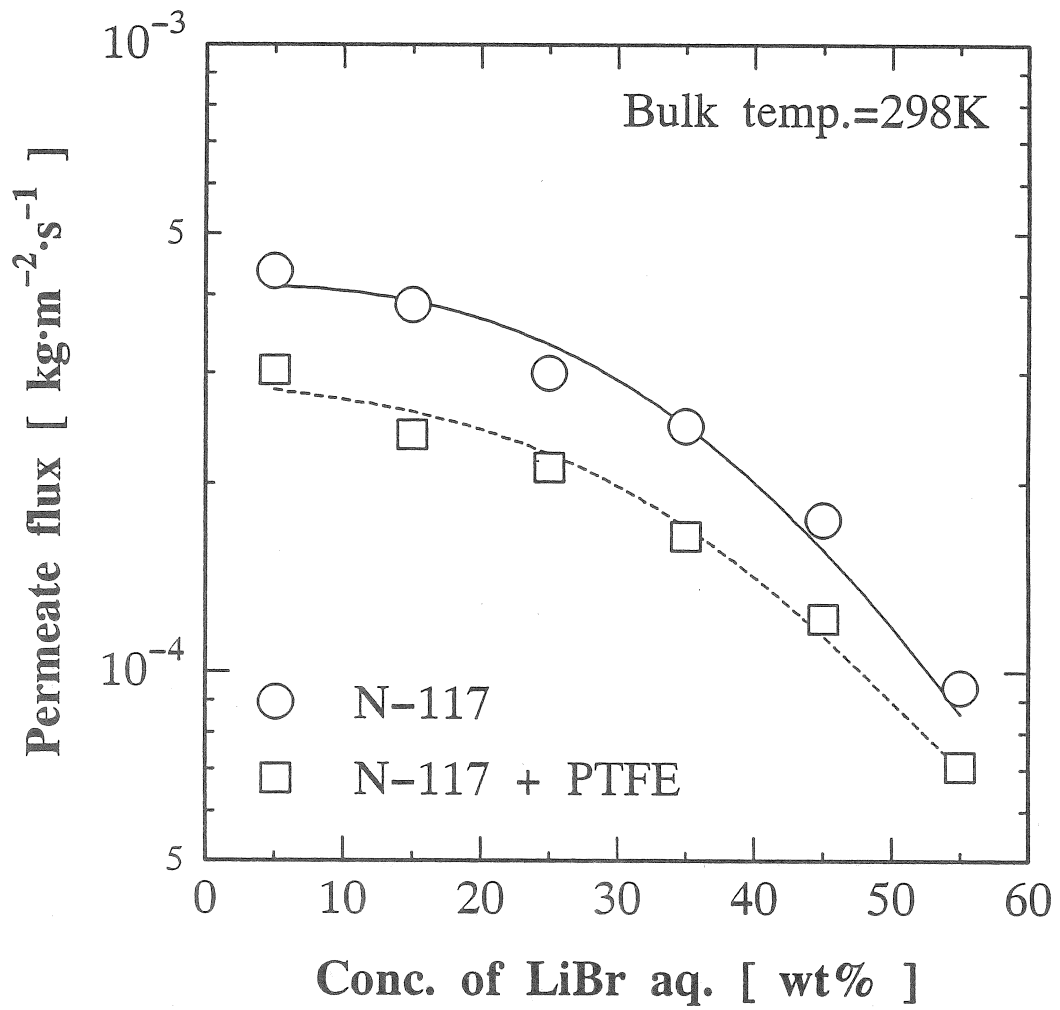


Fig.5 N-117及び複合膜の水蒸気透過流束

また、複合膜には固定電荷が存在するため、バルクと膜の間で電気的中性条件 (Donnan 平衡) が成り立ち、膜内のイオン濃度は Donnan 収着濃度式 (5) に従いバルクのイオン濃度 C_0 から C'_m に低下する (Fig.3 参照)。

$$C'_m = \frac{1}{2}(-Q' + \sqrt{Q'^2 + 4C_0^2}) \quad (5)$$

$$p_s^* = f(C'_m) \quad (6)$$

膜内イオン濃度が低下したことにより、膜内の水蒸気圧はバルクの水蒸気圧 p_s から p_s^* に上昇する (Fig.3 参照)。よって、PTFE 膜単体の場合より推進力である水蒸気圧差が増加するため、複合膜における水蒸気透過流束は PTFE 膜の場合よりも大きくなると考えられる。そこで、(1),(2),(3),(5) 式を用いて N-117・PTFE 複合膜の水蒸気透過流束を計算し、パーベーパレーション実験の結果と比較した。結果を Fig.5 に示す。

実験結果 (四角プロット) と計算結果 (破線) とが一致しており、複合荷電膜の水蒸気透過機構が (1),(2),(3),(5) 式で説明できることを確認した。また、水蒸気透過流束については、N-117 膜よりも小さな結果を示した。これは、Fig.1 の PTFE 膜の結果と比べて Fig.5 に示す N-117 膜の水蒸気透過流束がかなり小さいことが原因として考えられる。つまり、N-117・PTFE 複合膜の場合、N-117 膜の膜厚が $180\mu\text{m}$ とかなり厚いため、これが水蒸気透過の律速になってしまったと考えられる。逆に言えば、N-117 膜の代わりに膜厚の薄い Nafion 膜を複合膜に用いれば、PTFE 膜の透過流束を上回る可能性があることが推測できる。

3.5 Nafion・PTFE 複合膜

複合膜の Nafion 層を薄くすれば、PTFE 膜の透過流束を上回ることができる。そこで、Nafion・PTFE 複合膜の Nafion の膜厚を変えて、(1),(2),(3),(5) 式より水蒸気透過流束を計算した。結果を Fig.6 に示す。

図中の 1,10,20,180 μm は Nafion・PTFE 複合膜の Nafion の膜厚である ($180\mu\text{m} = \text{N-117 膜}$)。Nafion の膜厚を $180\mu\text{m}$ よりも薄くすると、1,10 μm のときでは、低濃度では PTFE と同等の透過流束を示し、高濃度では透過流束の上昇がはっきりと確認できる。20 μm のときは、低濃度においては PTFE 膜の水蒸気透過流束を下回っているものの、高濃度においては水蒸気透過流束の上昇が見られた。これは、低濃度では固定電荷による Donnan 排除効果よりも Nafion の膜厚の影響が大きく、高濃度ではその逆であると考えられる。そこで、低濃度と高濃度での Donnan 排除効果の違いを明らかにするために、Fig.7 に Nafion 膜内の Donnan 収着濃度、また Fig.8 に Donnan 排除効果による Nafion 膜内の水蒸気圧の上昇を示す。

Fig.7 に示すように、固定電荷が無い場合と比べ固定電荷が存在すると、Donnan 排除効果により Nafion 膜内のイオン濃度が低下する。この濃度から水蒸気圧を計算すると、Fig.8 に示した破線のように低濃度ではほとんど Donnan 排除による効果が表れないが、高濃度では水蒸気圧の上昇が顕著に表れるため、高濃度水溶液ほど水蒸気透過流束が上昇すると考えられる。

次に、Nafion・PTFE 複合膜によるパーベーパレーション実験の結果を Fig.9 に示す。計算結果とよく一致しており、PTFE 膜の様な疎水性多孔質膜の表面に固定電荷を薄く固定することにより水蒸気透過流束が上昇することが、実験と解析の両方から確認できた。ここで、ポリアクリル酸複合膜のパーベーパレーション結果と比較すると、ポリアクリル酸複合膜の方が Nafion・PTFE

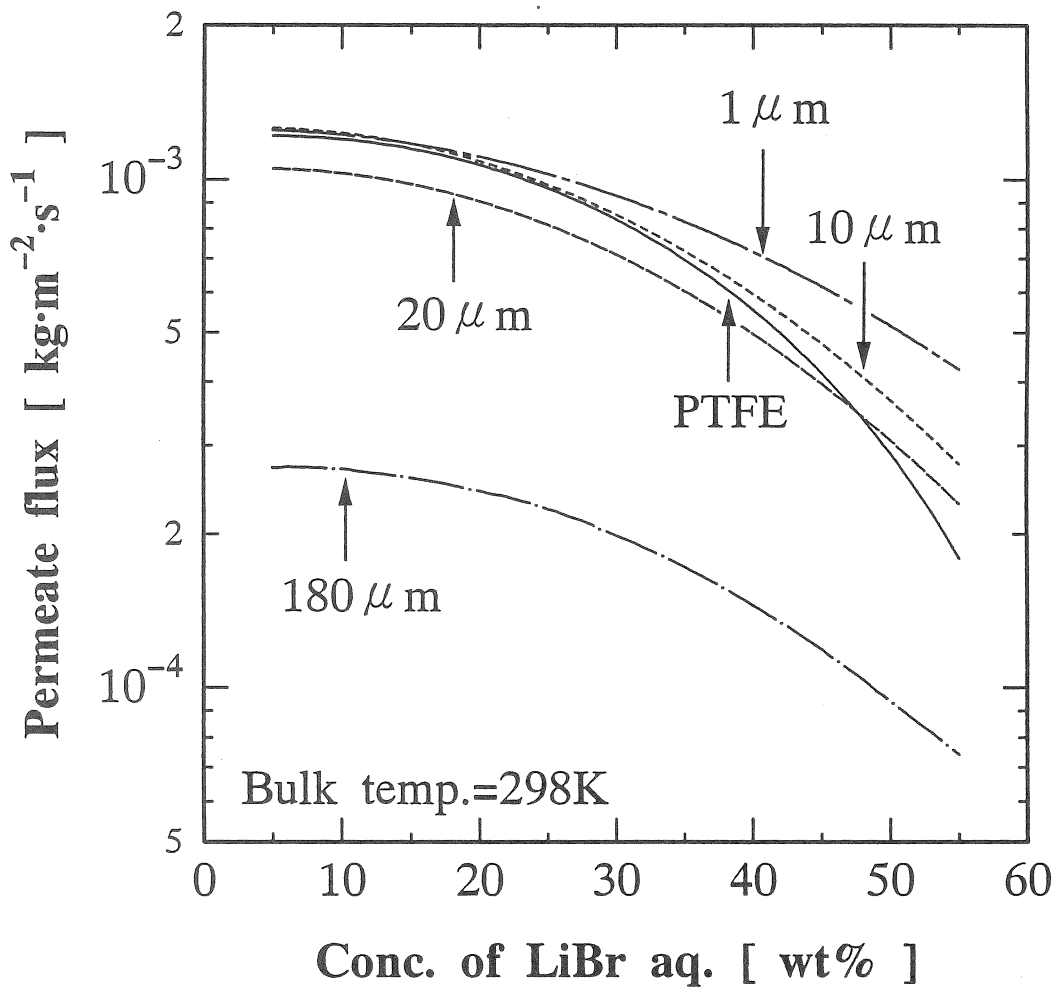


Fig.6 複合膜の水蒸気透過流束シミュレーション

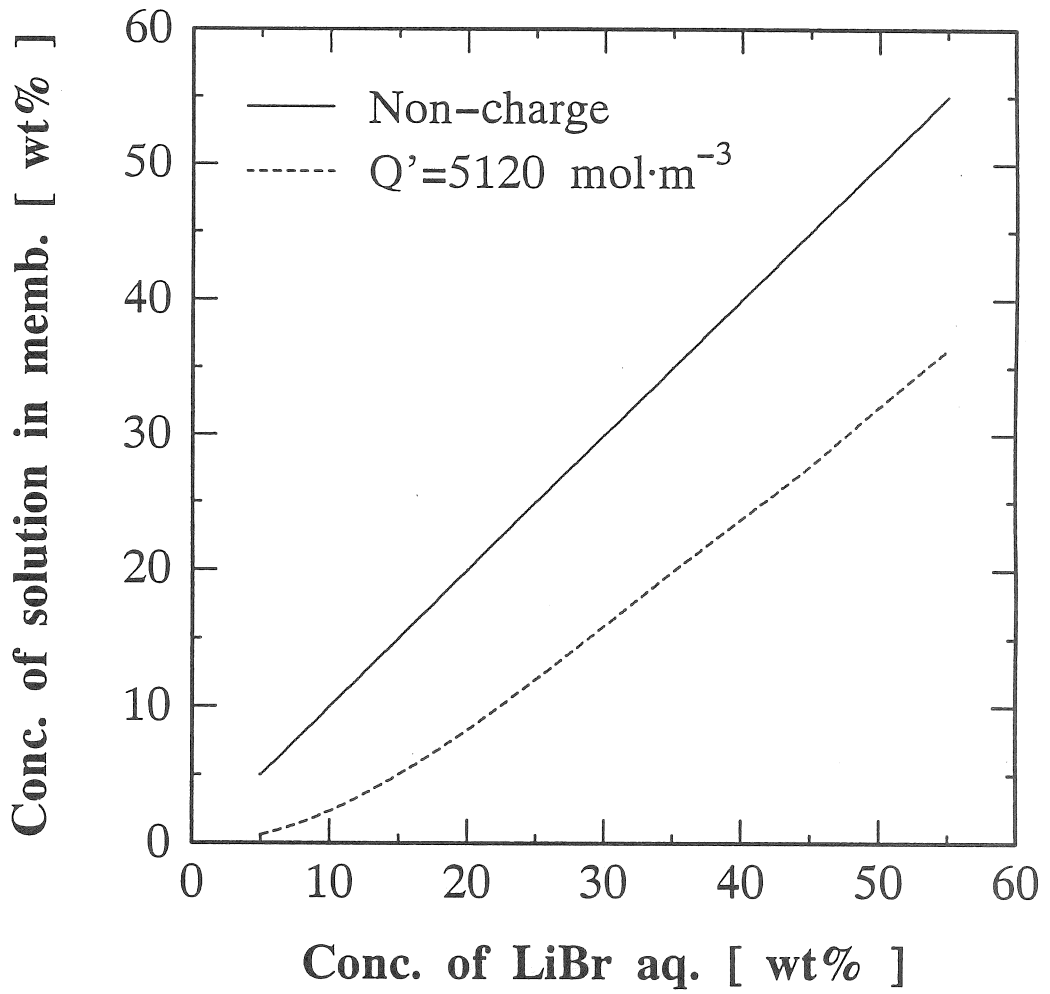


Fig.7 Donnan収着濃度

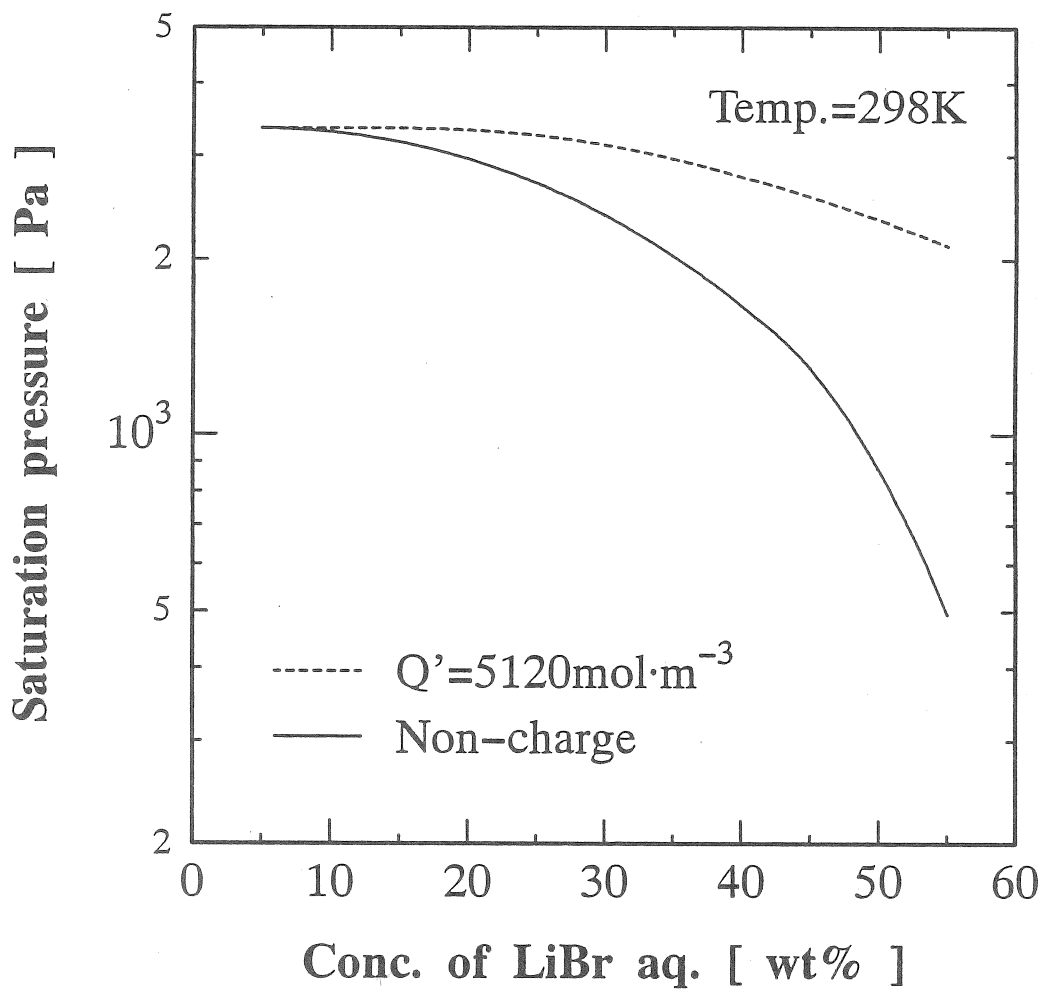


Fig.8 Donnan排除による水蒸気圧の上昇

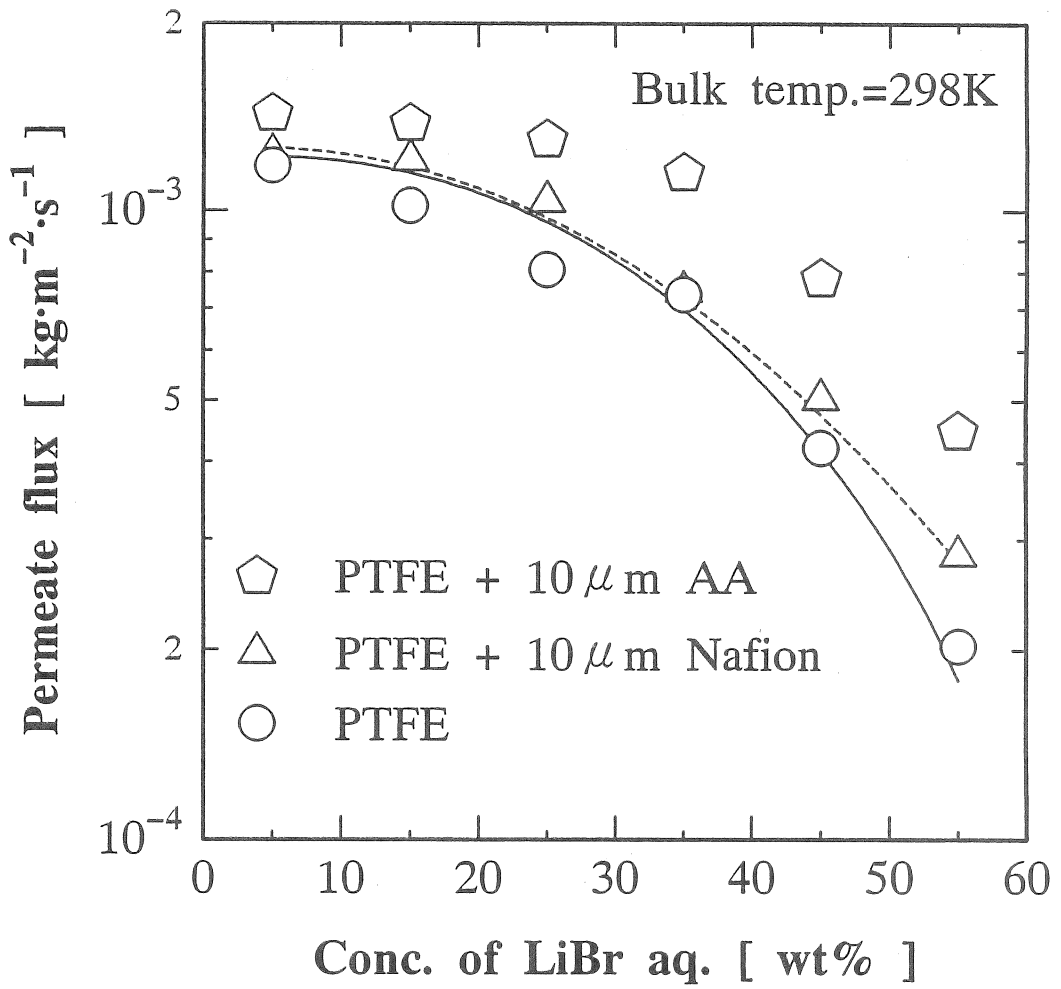


Fig.9 Nafion·PTFE複合膜の水蒸気透過流束

複合膜よりも透過流束が大きい結果となった。これは、ポリアクリル酸と Nafion の含水率の違いが最も大きな要因と考えられる。

4 結言

1. パーバレーションにおいて、親水性の Nafion 膜の膜内含水率分布は、Fig.4 に示すように減圧蒸気相側ほど含水率が低く (4) 式で表される事が分かった。また、このときの水の透過は、膜内含水率の勾配が推進力となる溶解拡散に支配されており、(1) 式で表されることが分かった。
2. Figs.6,9 から、Nafion・PTFE 複合荷電膜の水蒸気透過は、溶解拡散と水蒸気拡散とそれらの間で起こる水の蒸発が直列に複合しており、(1),(2),(3) 式で表されることが分かった。また、Figs.7,8 から複合荷電膜の Nafion 層が薄いとき、高濃度水溶液のときほど Donnan 排除効果が顕著に表れ、水蒸気透過流束が増大することが分かった。
3. 疎水性 PTFE 多孔質膜の片側表面に、Nafion 薄膜層を形成することにより電荷を固定すると、Donnan 排除効果により PTFE 膜に比べて水蒸気透過流束が増加することが、実験と解析の両方から確認できた。

5 使用記号

C_0	:LiBr 水溶液濃度	[mol·m ⁻³]
C'_m	:Donnan 収着濃度	[mol·m ⁻³]
D_c	:溶解拡散係数	[m ² ·s ⁻¹]
D_p	:水蒸気拡散係数	[m ² ·s ⁻¹]
F	:水蒸気透過流束	[kg·m ⁻² ·s ⁻¹]
k_v	:蒸発速度定数	[m·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹]
M	:水蒸気分子量	[kg·mol ⁻¹]
m	:膜内含水率	[kg·m ⁻³]
p	:水蒸気圧	[Pa]
Q'	:固定イオン濃度	[mol·m ⁻³]
R	:気体定数	[J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
T	:温度	[K]
x	:膜の溶液側表面からの距離	[m]
γ	:可塑効果定数	[m ³ ·kg ⁻¹]
δ_c	:荷電層厚	[m]
δ_p	:疎水性多孔質層厚	[m]

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 vapor 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 membrane having a hydrophilic Nafion film and a hydrophobic PTFE film was experimentally compared with those using a PTFE film, and was analysed by a composite-membrane model.

The transport properties of water vapor through a Nafion film was analysed by a solution-diffusion model, and those of vapor through a Nafion-PTFE membrane was analysed by a composite model consisted of a solution-diffusion model in Nafion film and a vapor-diffusion model in PTFE film. When a Nafion layer of the Nafion-PTFE membrane was $10\mu\text{m}$ thickness, the permeation flux of water vapor in the Nafion-PTFE membrane was higher than that by a PTFE film at a high LiBr concentration. Since fixed charges of a thin Nafion layer laminated on PTFE film resulted in Donnan exclusion effect, the vapor permeation flux of a composite-membrane was increased rather than that of non-charged membrane.