

助成番号 0901

有機物と懸濁粒子が共存する模擬海水の限外ろ過特性に関する研究

赤松 憲樹

東京大学大学院工学系研究科

概要 本研究では、2種類の単分散PMMA粒子(平均粒径:1.5 μm, 5.0 μm)を用いて、マイクロオーダー粒子懸濁液の限外ろ過特性を検討した。さらにDextran(Mw: 70,000)をモデル有機物として用い、これとマイクロオーダーの懸濁成分の混合液の限外ろ過特性を検討した。

粒子懸濁液の限外ろ過を行った場合、高分子水溶液の限外ろ過の場合と同様に定常フラックスが発現することが明らかとなった。「粒子が受けるリフト速度と比較して低いイニシャルフラックスでオペレーションするなら、透過フラックスで膜面へ運ばれる粒子速度は粒子が受けるリフト速度と比べて小さいため、膜面に粒子は堆積しない」という仮説が正しい可能性が示唆された。ただし、リフト速度の算出方法の確立には至っていない。また粒径依存性やフィード濃度依存性など、更なる詳細な検討が必要である。

有機物と懸濁粒子の混合液の限外ろ過を行った場合、粒子のリフト速度が現状のフラックスレベルより高い条件に限っては、粒子は膜面へ移動することができないため、粒子成分の抵抗は有機物成分の抵抗に比べて小さく、浸透圧モデルで記述できる可能性が示唆された。ただし、この仮定が成り立たない場合の限外ろ過特性は更なる検討が必要である。

1. 研究目的

RO(Reverse Osmosis; 逆浸透法)による海水淡水化や下水高度処理において長期に安定した運転を実現するため、UF(UltraFiltration; 限外ろ過法)による前処理技術と組み合わせたシステムが有望視されている。このときUF膜には主に、高分子に代表されるような有機物成分と粒子のような懸濁成分の除去の役割が求められている。高分子溶液の限外ろ過特性は1980年代に中尾・木村により盛んに研究され、そのろ過特性およびクロスフロー操作における定常フラックスの予測が可能となっている。しかしながら粒子懸濁液の限外ろ過特性は明らかでない点も多い。またこれらの混合系における限外ろ過特性は全く解明されていないと言ってよい。

本研究では、マイクロオーダーの粒子懸濁液の限外ろ過特性、さらに有機物とマイクロオーダーの懸濁成分の混合液の限外ろ過特性を系統的に調べ、ろ過特性を明らかにすることを目的とした。これは学術的にも非常に重要であり、また海水淡水化システムの運転管理へフィードバック

クをかけることが可能となり工学的にも意義深い。

2. 研究成果

2.1 粒子懸濁液の限外ろ過特性

2.1.1 背景

たんぱく質などの高分子水溶液の限外ろ過特性に関する研究は1980年代に盛んに研究されたが、これに従い粒子懸濁液の限外ろ過において定常時の膜近傍の境界での物質収支を考えると、Figure 1のようになり、次式のように表現できると考えられる。

$$J_v C_b - D \frac{dC}{dx} = J_v C_p \quad (1)$$

ここで、マイクロオーダーの粒子を考えると、UF膜には100% 阻止されると考えてよいので、 $C_p=0$ としてよい。また拡散係数 D も非常に小さく、拡散による寄与もほとんど無視できるレベルである。このとき Eq.(1) に齟齬が生じる。従って、拡散以外の原液側への逆輸送機構の解明が求められている。

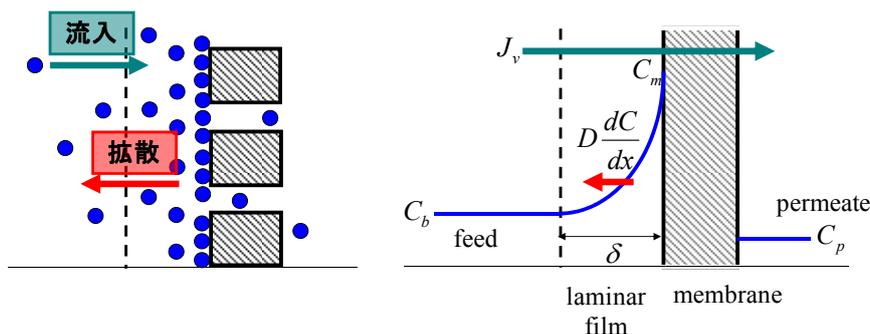


Figure 1. 膜近傍の境膜での物質移動

一方で限外ろ過における逆輸送に相当するものとして、粒子の側方移動が考えられてきた。粒子の側方移動とは、粒子が速度勾配のある流体中を流れるときにせん断方向に移動する現象のことを言う。粒子の側方移動は揚力によるものと考えられるため、膜ろ過の分野では、その力はリフトフォースと呼ばれる。また、リフトフォースによる粒子の移動速度をリフト速度と呼ぶ。ミクロンオーダーの粒子の限外ろ過を考えると、粒子は100% 阻止される。よってフラックス J_v とリフト速度 V_L は定常状態では釣り合うと考えられる。言い換えれば、リフト速度が予測できれば、これが定常フラックスの予測になると考えられる。Belfort ら^[1]によると、せん断場における単一の球状粒子のリフト速度は

$$V_L = \frac{b\rho a^3 \gamma^2}{16\mu} \quad (2)$$

と表現される。ここで、 b は定数(管状流路の場合 1.3)、 ρ は密度、 a は粒径、 γ はせん断速度、 μ は粘度である。

ここで1つの仮説が立てられる。すなわち、粒子が受けるリフト速度と比較して低いイニシャルフラックスでオペレーションするなら、透過フラックスで膜面へ運ばれる粒子速度は粒子が受けるリフト速度と比べて小さいため、膜面に粒子は堆積しない。言い換えると、粒子のリフト速度と比較して低フラックスで運転する場合、粒子によるファウリングは起こらずフラックスは経時的に変化しない。

しかしながらこのような仮説の検証は未だ行われていない。また Eq.(2) は単一粒子のリフト速度とされており、希薄濃度という仮定が成り立たないと考えられる領域では、リフト速度は減少することが研究代表者らの既往の研究により明らかになっている^[2]。よってリフト速度の算出方法も確立されていないと言える。

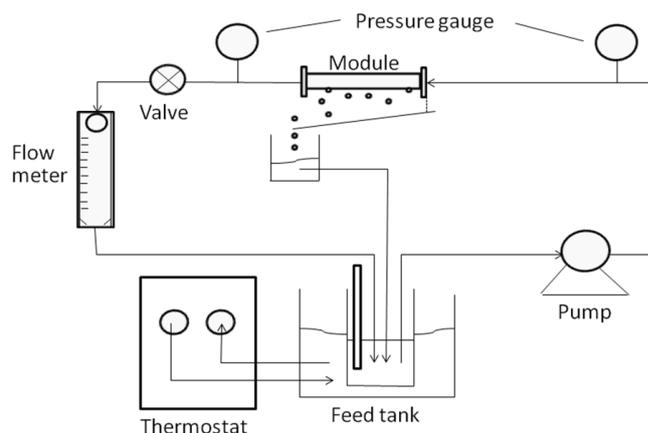


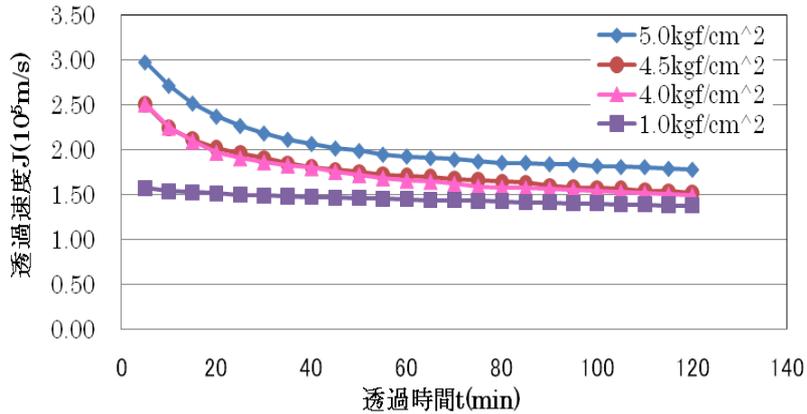
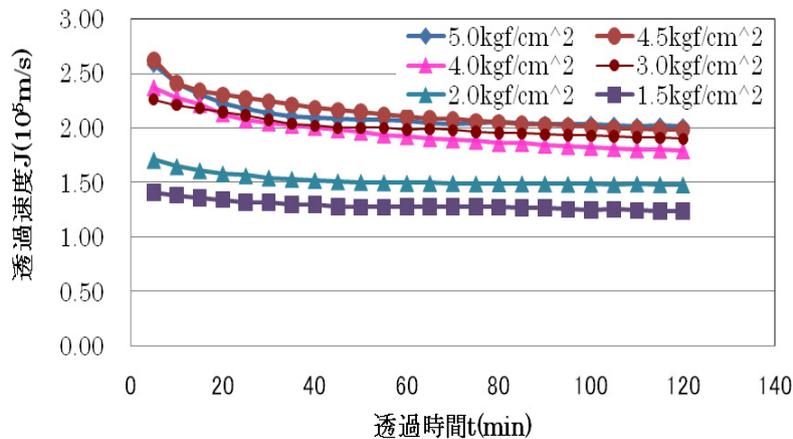
Figure 2. 作製した流通循環型 UF 試験装置

2. 1. 2 実験

Figure 2 に示すような流通循環型透過試験装置を製作し、実験を行った。用いた管状膜はダイセン・メンブレン・システムズ社製のポリオレフィン系UF膜である。またモデル粒子として、粒径の異なる2種類の単分散PMMA粒子(平均粒径: 1.5 μm , 5.0 μm , 綜研化学社製)を用いた。フィードの粒子濃度は 1,000 ppm とし、温度は 25°C、流量は 3.0 L min⁻¹ とした。このとき Reynolds 数は 7.1×10^3 となる。

2. 1. 3 結果および考察

平均粒径 1.5 μm の粒子を用いたときの、透過フラックスの経時変化を Figure 3 に示す。印加圧力を 5.0 kgf cm⁻²、4.5 kgf cm⁻²、4.0 kgf cm⁻² としたとき、いずれも透過試験開始後フラックスは減少し、60 分~120 分後に定常フラックスが発現した。またこのときの定常フラックスは $1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。印加圧力が 1.0 kgf cm⁻² のときはフラックスの初期の減少はほとんど認められず、同様に 1.5×10^{-5}

Figure 3. PMMA (平均粒径 1.5 μm) の透過試験結果Figure 4. PMMA (平均粒径 5.0 μm) の透過試験結果

$\text{m}^3 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ で定常フラックスが発現した。これはフラックスとリフト速度がほぼ同じであったためであると考えられる。さらにこれらの定常フラックスは圧力に依存していないことが分かる。これは Eq.(2) を見ても妥当な結果であるといえる。

また、平均粒径 5.0 μm の粒子を用いたときの、透過フラックスの経時変化を Figure 4 に示す。印加圧力を 5.0 kgf cm^{-2} 、4.5 kgf cm^{-2} 、4.0 kgf cm^{-2} 、3.0 kgf cm^{-2} としたとき、いずれも透過試験開始後フラックスは減少し、60 分～120 分後に定常フラックスが発現した。またこのときの定常フラックスは $1.85 \times 10^{-5} \text{m}^3 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ であった。印加圧力が 1.5 kgf cm^{-2} 、1.0 kgf cm^{-2} のときはフラックスの初期の減少はほとんど認められず、それぞれ $1.5 \times 10^{-5} \text{m}^3 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、 $1.3 \times 10^{-5} \text{m}^3 \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ の定常フラックスを示した。これは、フラックスがリフト速度に比べ小さかったため、ほとんどフラックスが変わ

らなかったものと考えられる。

以上まとめると、「粒子が受けるリフト速度と比較して低いイニシャルフラックスでオペレーションするなら、透過フラックスで膜面へ運ばれる粒子速度は粒子が受けるリフト速度と比べて小さいため、膜面に粒子は堆積しない」という正しい可能性が示唆された。ただし、リフトフォースを計算するにあたって必要なせん断速度を求める際、せん断速度は膜面からの距離に依存する値となる。よって膜面からの距離としてどのような値を与えることが適切かについて、今後詳細な検討が必要となる。

2. 2 有機物と懸濁成分の混合液の限外ろ過特性

2. 2. 1 背景

溶質が高分子のみの場合、限外ろ過においては一般に濃度分極の効果が大きく、浸透圧による実効圧力の低下が無視できない。特に高分子溶質が完全に阻止される

ような場合、フラックスは以下のように記述される。

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (3)$$

ここで、 L_p は純水透過係数、 ΔP は圧力差、 $\Delta\pi$ は浸透圧差である。また高分子溶液の浸透圧は通常、次式の形で表わされる。

$$\Delta\pi = A_1 C_m + A_2 C_m^2 + A_3 C_m^3 \quad \text{with} \quad C_m = C_b \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (4)$$

ここで、 A_1, A_2, A_3 は浸透圧係数でありいずれも高分子種に依る定数である。Eq.(3)、Eq.(4)を用いると、 ΔP と J_v の関係がEq.(5)で表わされることが分かる。

しかしながら、高分子水溶液にミクロンオーダーの粒子成分が混合されたケースにおいて、どのような限外ろ過特性を示すかは、現在までのところ明らかとなっていない。

2.2.2 実験

Figure 2 に示した流通循環型透過試験装置で、以下に述べる2種類の膜を直列に接続することにより実験を行

った。用いた管状膜は、分画分子量の異なる2種類のダイセン・メンブレン・システムズ社製のポリオレフィン系UF膜(分画分子量:20k, 100k)である。有機物としてはDextran T70 (Mw: 70,000)を用いた。フィード濃度は10,000 ppm、20,000 ppmとした。また粒子は粒径が1.5 μm の単分散PMMA粒子(綜研化学社製)を用いた。フィード濃度は10,000 ppmとした。温度は25°Cで、流量は3.0 L min^{-1} とした。

2.2.3 結果および考察

純水、および10,000 ppmのDextran T70単独で透過試験を行った結果をFigure 5に示す。

純水を用いた場合は圧力に対して比例してフラックスが大きくなり、溶質としてDextranを加えた場合は圧力が増加するにつれ、純水の場合の直線からずれてくる様子が認められ、妥当な結果が得られたと言える。

またFigure 5にはEq.(5)を用いて得られたフラックス予測値も同時に示している。ここで、物質移動係数 k はSherwood数より求めているが、Sherwood数を計算するた

$$\Delta P = \frac{J_v}{L_p} + A_1 \cdot C_b \cdot \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) + A_2 \cdot C_b^2 \cdot \exp\left(2 \cdot \frac{J_v}{k}\right) + A_3 \cdot C_b^3 \cdot \exp\left(3 \cdot \frac{J_v}{k}\right) \quad (5)$$

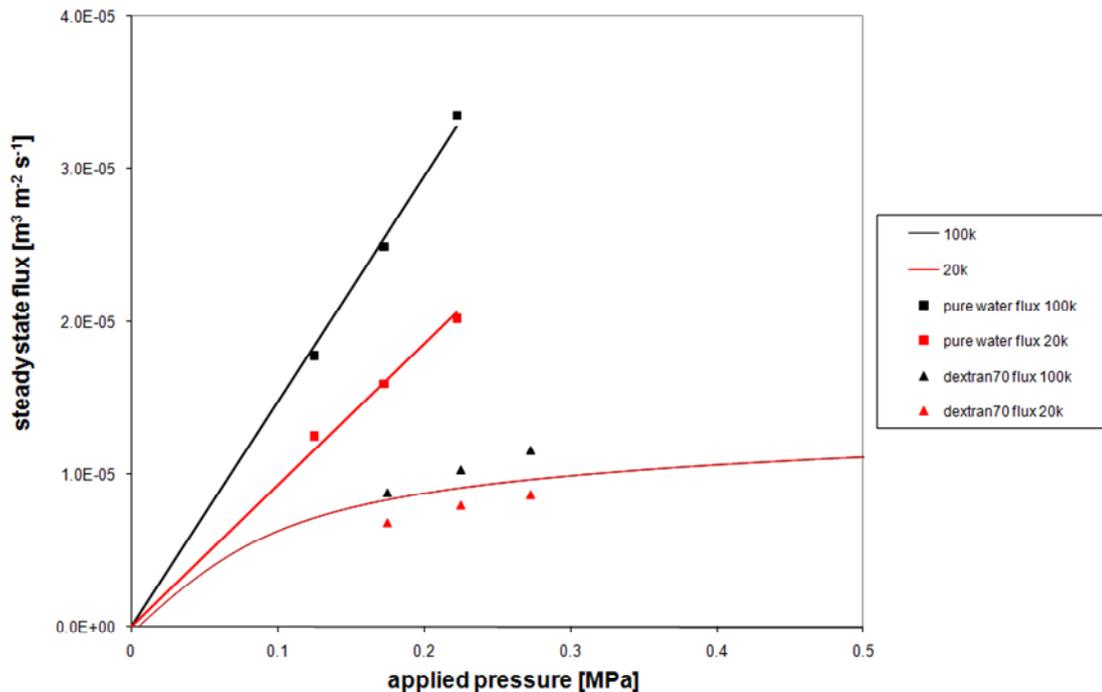


Figure 5. Dextran T70 の透過試験結果

めに必要な Dextran T70 の拡散係数は既往の研究^[3]で報告されている次の経験式を用いた。

$$D = 5.96 \cdot 10^{-11} + 2.12 \cdot 10^{-11} \cdot \tanh(28.4 \cdot C_b - 1.491) \quad (6)$$

さらに Dextran T70 の浸透圧係数 A_1, A_2, A_3 も既往の研究^[3]で報告されている値として、 $A_1=0.375, A_2=7.52, A_3=76.4$ を用いた。このとき濃度は $[g \text{ cm}^{-3}]$ の単位で、浸透圧は $[10^5 \text{ Pa}]$ の単位で用いられる。Figure 5 から明らかのように、Eq.(6) を用いて得られたフラックス予測値は、実験値を概ね正しく予測できていることが示された。さらに、20,000 ppm の Dextran T70 を溶質として用いた水溶液の透過試験も行い、同様に Eq.(6) を用いて、実験値を概ね正しく予測できていることが示された。

Figure 6、Figure 7 にそれぞれ、PMMA 10,000 ppm と Dextran 10,000 ppm の混合液、PMMA 10,000 ppm と Dextran 20,000 ppm の混合液の透過試験結果を示す。

Figure 6、Figure 7 から、Dextran 単独の限外ろ過特性と PMMA を加えた混合液の限外ろ過特性はほとんど違いが認められなかった。これは 2. 1項での検討と併せて考えると、PMMA のリフト速度が現状のフラックスレベルより高い今回のようなケースは、粒子は膜面へ堆積することがないため混合してもろ過抵抗になり得ず、よって混合液の限外ろ過特性は Dextran 単独の限外ろ過特性とほぼ一致するという可能性が挙げられる。ただし、有機物と混合しても粒子のリフト速度より高いフラックスレベルを示すケースでは、粒子のろ過に対する抵抗がどのようになるか、などはまだ不明であり、更なる検討が必要である。

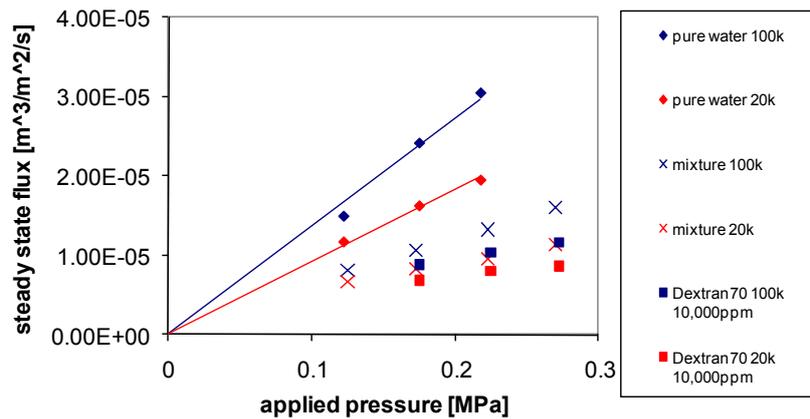


Figure 6. 10,000 ppm の PMMA と 10,000 ppm の Dextran の混合液の透過試験結果

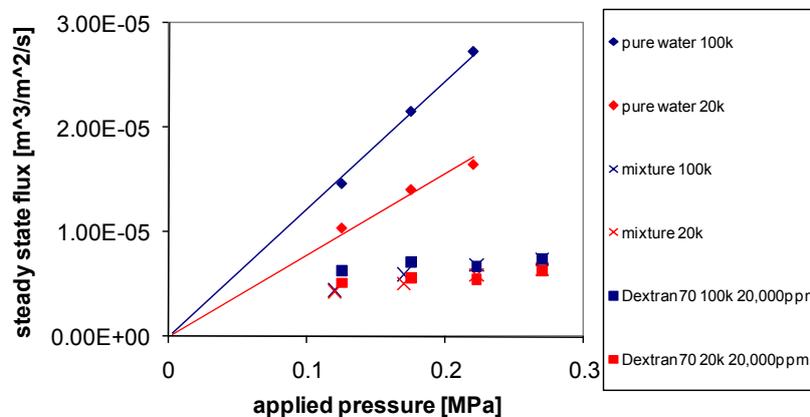


Figure 7. 10,000 ppm の PMMA と 20,000 ppm の Dextran の混合液の透過試験結果

3. まとめ

本研究では、2種類の単分散PMMA粒子(平均粒径: 1.5 μm , 5.0 μm)を用いて、ミクロンオーダー粒子懸濁液の限外ろ過特性を検討した。さらにDextran (Mw: 70,000)をモデル有機物として用い、これとミクロンオーダーの懸濁成分の混合液の限外ろ過特性を検討した。

粒子懸濁液の限外ろ過を行った場合、高分子水溶液の限外ろ過の場合と同様に定常フラックスが発現することが明らかとなった。また「粒子が受けるリフト速度と比較して低いイニシャルフラックスでオペレーションするなら、透過フラックスで膜面へ運ばれる粒子速度は粒子が受けるリフト速度と比べて小さいため、膜面に粒子は堆積しない」という仮説が正しい可能性が示唆された。ただし、リフト速度の算出方法の確立には至っていない。また粒径依存性やフィード濃度依存性など、更なる詳細な検討が必要である。

有機物と懸濁粒子の混合液の限外ろ過を行った場合、

粒子のリフト速度が現状のフラックスレベルより高い条件に限っては、粒子は膜面へ移動することができないため、粒子成分の抵抗は有機物成分の抵抗に比べて小さく、浸透圧モデルで記述できる可能性が示唆された。ただし、この仮定が成り立たない場合の限外ろ過特性は更なる検討が必要である。

引用文献

- [1] G. Belfort, R. H. Davis, A. L. Zydney, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.*, 96, 1-58 (1994)
- [2] K. Oda, K. Akamatsu, M. Fujita, S. Nakao, Two-dimensional simulation of lift velocities of spherical particles in crossflow microfiltration, *J. Chem. Eng. Japan*, 42, 884-892 (2009)
- [3] 日本膜学会編, 膜分離プロセスの設計法, pp37-49 (1984)

No. 0901

Study on Ultra-Filtration Performance of Simulated Seawater Containing Organic Compounds and Suspended Particles

Kazuki Akamatsu

School of Engineering, The University of Tokyo

Summary

The ultrafiltration (UF) properties of two monodispersed PMMA particles (average diameter: 1.5 μm , 5.0 μm) were investigated. Additionally, using dextran (Mw: 70,000) as a model organic compounds, the UF property of the mixture of the dextran and the PMMA particles were also investigated in this study.

In the case of the UF of the monodispersed PMMA particles suspensions, the steady state flux was observed, just as the case of the UF of aqueous solution containing macromolecules. In addition, the assumption that the flux did not change with time in the case where the lift velocity of the particles is larger than the flux was examined using PMMA particles with 1.5 μm or 5.0 μm , and this assumption seemed to be valid. However the method to calculate the lift velocity has not been established. In concrete, the lift velocity equation by Belfort *et al.* needs the shear rate for calculating it, however it depends on the distance from the membrane surface. It remains unsolved how to decide the distance for calculating the lift velocity. Furthermore we should continue studying the effects of particle diameter or feed concentration on the lift velocities.

In the case of the UF of the mixture of the dextran and the PMMA particles suspensions, the filtration resistance due to the PMMA particles was smaller than that due to the organic solutes, which resulted in that the steady state flux was proved to be expressed by using the osmotic pressure model. However we conducted the experiments only in the case of the situation where the lift velocity was higher than the filtration flux, so we need more studies in the case where the assumption is not valid.