

第13回 膜濾過-細孔モデルと濃度分極モデル

1. 対象とするプロセス1：膜濾過の溶質阻止率

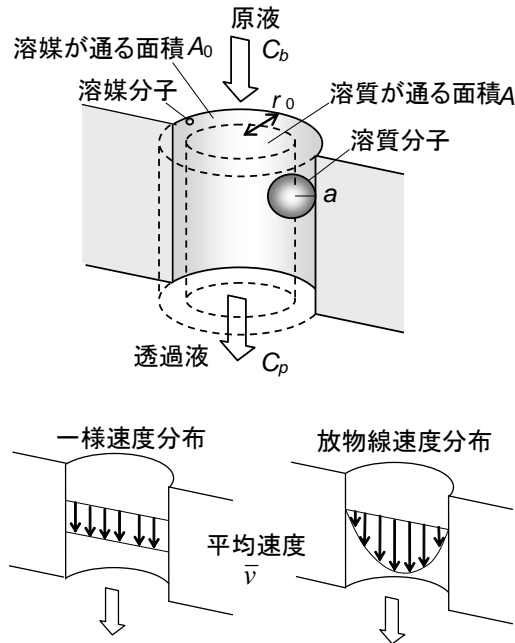


図1 膜濾過阻止率の細孔モデル

精密濾過(MF)や限外濾過(UF)では、多孔質膜により原液濃度 C_b を透過液濃度 C_p に低下させる。これら膜濾過における膜の溶質分離性能を阻止率 R :

$$R \equiv 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (1)$$

で定義する。もし溶質粒子(分子)の大きさが多孔質膜の細孔径より大きければ、溶質は透過せず、阻止率は1である。一方、細孔より小さい溶質粒子は全て細孔を通り阻止率が0かという、実際はそうではない。図2のUFの阻止率データのように、細孔径より小さい溶質の阻止率はS字状の分布を示す。これは膜の細孔径が均一でないということも一因であるが、仮に細孔径が均一でも阻止率に分布を生じることが以下のように示される。

2. 阻止率の細孔モデル

多孔質膜の細孔を半径 r_0 の細管で代表する。(図1)溶媒(水)はこの細管の全断面積 A_0 を通る。一方、溶質粒子の半径を a とすると、溶質は細孔壁の影響を受け、半径 $(r_0 - a)$ 、断面積 A の管路しか通れない。細孔内の流れを速度 \bar{v} の一様速度分布と

仮定した場合、溶媒透過量は $(A_0 \times \bar{v})$ であるのに対して、溶質の透過量は $(C_b \times A \times \bar{v})$ である。よって透過液の濃度 C_p は

$$C_p = \frac{C_b A \bar{v}}{A_0 \bar{v}} = \frac{(r_0 - a)^2}{r_0^2} C_b \quad (2)$$

となる。これより阻止率 R は次式となる。

$$R \equiv 1 - \frac{C_p}{C_b} = 1 - \frac{(r_0 - a)^2}{r_0^2} = 1 - \left(1 - \frac{a}{r_0}\right)^2 \quad (3)$$

これを仮に細孔径 $r_0 = 6 \text{ nm}$ として示したのが図2中の破線で、細孔径の半分の半径、 $a = 3 \text{ nm}$ の分子でも、阻止率が $R = 0.75$ であることが示される。

このモデルは細孔内の速度分布に放物線速度分布 $(v(r) = v_0(r_0^2 - r^2))$ を仮定して修正される。(図1)すると透過液濃度 C_p が

$$C_p = \frac{C_b \int_0^{r_0-a} 2\pi(r_0^2 - r^2) dr}{\int_0^{r_0} 2\pi(r_0^2 - r^2) dr} \quad (4)$$

$$= C_b \left[2\left(1 - \frac{a}{r_0}\right)^2 - \left(1 - \frac{a}{r_0}\right)^4 \right]$$

のようであり、これにより阻止率が次式となる。

$$R = 1 - 2\left(1 - \frac{a}{r_0}\right)^2 + \left(1 - \frac{a}{r_0}\right)^4 \quad (5)$$

これを Ferry-Renkin 式と呼ぶ¹⁾。図2の実線のように阻止率が実際に近いS字状の曲線で表せる。

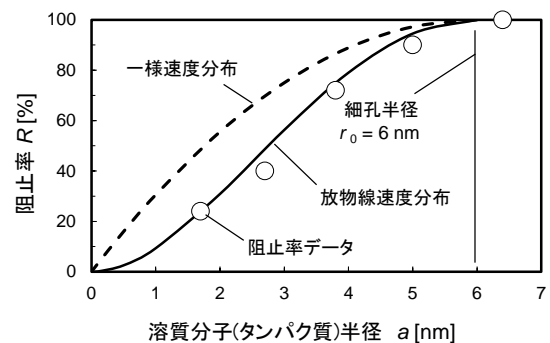


図2 各種タンパク質の阻止率と細孔モデル

これが膜濾過の細孔モデルであり、きわめて簡単なモデルでありながら実際の阻止率をうまく説明できる。限外濾過膜の細孔径の推定に用いることができ、実用的である。例えば、図2中にはある限外濾過膜による5種のマーカー分子(球形タンパク質)に

よる阻止率データ例を示している。このデータは細孔半径 $r_0=6$ nm とした細孔モデル(式(5))と一致している。よって、この限外濾過膜の理論細孔半径を 6 nm としてよいと言える。

3. 対象とするプロセス 2 : 膜面の濃度分極層

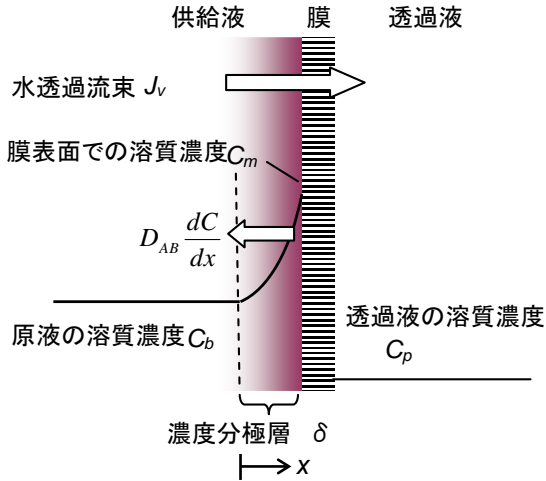


図3 膜面の濃度分極層

溶質濃度が高く阻止率が大きい膜濾過操作では、溶質が膜面で濃縮され、膜面溶質濃度 C_m が原液濃度 C_b より大きくなる。(図 3)この膜面近傍の溶質濃度の高い層を濃度分極層と言ひ、これが膜濾過の透過流束および阻止率に大きく影響する。濃度分極が生じる場合は、

$$\text{真の阻止率: } R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (6)$$

$$\text{見かけの阻止率: } R_{\text{obs}} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (7)$$

の 2 つを区別して扱う。真の阻止率は膜固有の分離性能であり、見かけの阻止率は実際の分離性能である。

4. 濃度分極層モデル

濃度分極層内の微小区間 dx における物質収支より溶質濃度 C に関して次式が成り立つ²⁾。

$$J_v C - D_{AB} \frac{dC}{dx} = J_v C_p \quad (8)$$

(J_v :透過流束, D_{AB} :溶質の拡散係数)濃度分極層の厚さを δ とし、

$$\text{境界条件: } x=0; C=C_b, x=\delta; C=C_m$$

でこれを解いて次式となる。

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad \left(k = \frac{D_{AB}}{\delta}\right) \quad (9)$$

ここで k [m/s] は物質移動係数である。なお、 $C_p=0$ とみなせる多くの場合は、

$$\frac{C_m}{C_b} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (10)$$

である。式(6), (9)から濃度分極が生じた場合の阻止率が次式となる。

$$R_{\text{obs}} = \frac{R}{R + (1-R)\exp(J_v/k)} \quad (11)$$

これより濃度分極が生じるとみかけの阻止率(分離性能)が低下することと、それにおよぼす透過流束と物質移動係数(濃度分極層厚さ)の影響が示された。これが濃度分極モデルである。

膜面濃度 C_m は、逆浸透で原液濃度 C_b の 2 倍以上程度、限外濾過では C_b の数十から数百倍になるのが普通である。また、濃度分極層の実際の厚さ δ は 10~100 μm 程度である。

濃度分極層は浸透圧を通じて透過流束に影響する。一般に逆浸透、限外濾過の透過流束は浸透圧 $\Delta\pi$ が関与する。

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \quad (12)$$

(L_p :純水透過係数, ΔP :濾過圧力)

例えばタンパク質水溶液の限外濾過を考える。タンパク質の浸透圧は濃度に対して指数関数的に増加する。($\Delta\pi = aC^n$)すると上式は

$$J_v = L_p(\Delta P - aC_m^n) \quad (13)$$

となりこれと濃度分極モデルの式(10)から、透過流束 J_v と圧力 ΔP の関係が次式となる。

$$J_v = L_p(\Delta P - aC_b^n \exp(nJ_v/k)) \quad (14)$$

この式により、以下の例題 26 の条件で、操作圧力 ΔP と透過流束 J_v の関係を計算すると図 4 (b) のようである。透過流束は圧力の低い範囲では圧力に比例して増加するが、ある程度の大きさになると濃度分極現象が進行し、膜面濃度が原液濃度の数百倍となる。(図 4 (a))するとタンパク質層の浸透圧が大きくなり、操作圧力 ΔP をキャンセルする程度の大きさになる。結果として濾過圧力を上げても、透過流束は増加しない。実際このことは限界透過流束として、限外濾過操作で重要な現象である。以上のモデルを限外濾過の浸透圧モデルと呼ぶ。

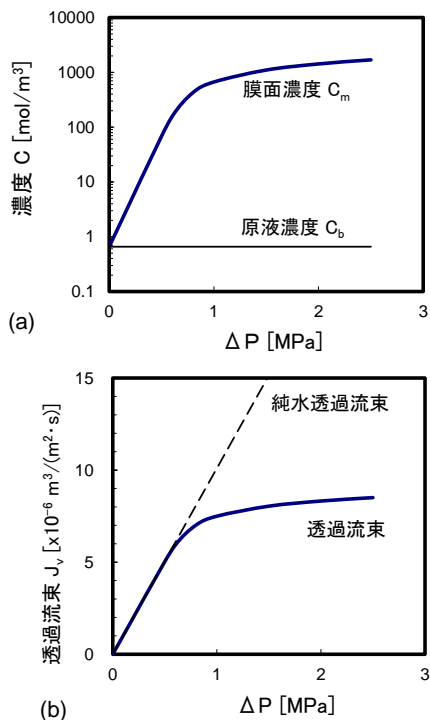


図4 限外濾過の浸透圧モデル, (a) 膜面濃度 (濃度分極), (b) 透過流束の圧力依存性

【例題 26】限外濾過の浸透圧モデル

<cem26.xlsx>

牛血清アルブミン(BSA)水溶液の浸透圧が

$\Delta\pi = aC^n$ ($a=5.8 \times 10^{-7}$, $n=2$) ($\Delta\pi$ [MPa], C [mol/m³]) であらわせる場合, 透過流束と操作圧力 ΔP との関係を求めよ。ただし, $C_b=0.658$ mol/m³, $k=1.08 \times 10^{-6}$ m³/(m²·s), $L_p=1.01 \times 10^{-5}$ m³/(m²·s·MPa) とする。

(解) ΔP を決めて, J_v に関する非線形方程式(式(14))を解く問題となる。結果を図4に示す。

参考文献

- 1) Baker, R.W.: Membrane Technology and Applications, 3rd ed., p. 76, Wiley (2012).
- 2) Henley, E.J., J.D. Seader, D.K. Roper: Separation Process Principles, 3rd ed., p. 596, Wiley (2011).
- 3) 関ら: 化学工学論文集, **38**, 90 (2012).

化学工学トリビア:

どう違う濃度分極層, ~境界層, ~境膜

濃度分極モデルは膜濾過に特有のモデルであるが, この濃度分極層と物質移動操作一般で用いられる濃度境界層, 濃度境膜との違いはどうかを例示してみる。

ホエイ (主成分は乳糖) のナノ濾過操作³⁾を想定して, 膜面での溶質の拡散流束 $D_{AB}(dC/dx)|_{x=0}$ が等しいことを基準にして図5に各濃度分布と厚さ δ を比較した。

①濃度境膜は直線濃度分布である。 $\delta=41$ μm であり, 濃度分極層より薄くなる。

②濃度境界層は99%位置を厚さとするとき, $\delta=64$ μm である。対流項を考慮しているため, 濃度分布はなめらかに溶液の溶質濃度に接続し, 最も現象に近い。

③濃度分極層は膜面から exp 型の分布であり, これを厚さ $\delta=53$ μm で溶液濃度 C_b で切った特徴的な濃度分布である。ただし濃度分極層では膜面へ向かう透過液の流束 J_v が常に存在することに注意する。

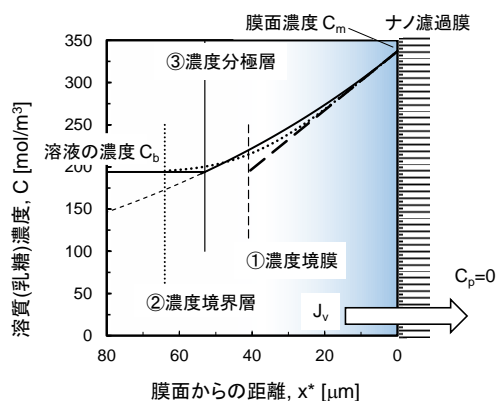


図5 濃度分極層, 境界層, 境膜の例 (ホエイのナノ濾過)