

# 振動型膜分離装置の膜の阻止特性に及ぼす振動の影響

## Effect of vibration on rejection characteristic of membrane in Vibratory Shear Enhanced Processing



(技)研究開発部第3研究室  
谷 田 克 義  
Katsuyoshi Tanida  
高 田 一 貴  
Kazutaka Takata

振動型膜分離装置の振動が膜の阻止性能へ及ぼす影響を NaCl 水溶液をサンプルとして調査した。その結果、膜を振動させると阻止率が上昇することが分かった。そのメカニズムは、膜表面の濃度が低下し、濃度境界層が薄くなることによる。この特性を実際問題に適用するために飽和 CaSO<sub>4</sub> 溶液を用いて振動による膜表面へのスケーリング防止効果について検討を行った。その結果、振動なしでは透過流束が急激に低下するのに対して、膜を振動させた透過流束はほとんど低下せず、約 3 倍濃縮まで濃縮を行うことができた。これは振動により NaCl の阻止率と同様に膜表面の濃度が低下するため、CaSO<sub>4</sub> の析出限界濃度以下で操作できることによる。

Effect of vibration generated by Vibratory Shear Enhanced Processing on rejection characteristic of membrane was investigated using NaCl solution as a sample. The result shows that NaCl rejection was increased with vibration. The mechanism of increase of NaCl rejection is that concentration at membrane surface decreases and thickness of concentration boundary layer becomes thin by vibration of membrane. In order to apply this characteristics to an actual industrial application, effect of vibration on prevention of scaling to the surface of a membrane was investigated using saturated CaSO<sub>4</sub> solution. The result shows that permeate flux decreased rapidly by a cross-flow filtration without vibration. Compared with cross-flow filtration, permeate flux keeps high value and the solution could be concentrated to about 3 times concentration with vibration. This result is caused by a possibility of operation under limit deposited concentration of CaSO<sub>4</sub> because concentration at membrane surface decreases in the same mechanism as NaCl rejection by vibration.

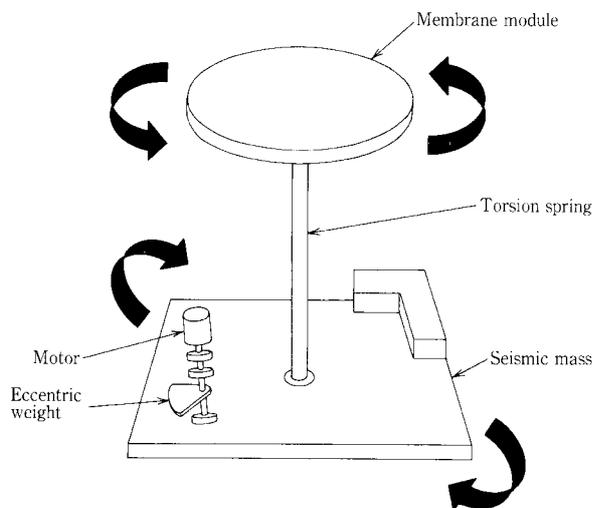
### Key Words :

膜 分 離	Membrane separation
振 動	Vibration
せん断速度	Shear rate
阻止特性	Rejection characteristic

## まえがき

膜分離法は相変化がないため省エネルギー、熱、薬品不安定物質の変性、失活がほとんど起こらない、装置、設備がシンプル、省スペース等の多くの利点のため、近年急速に発展しさまざまな分野への適用が行われている。膜分離法の利点は、ふるい分け効果により他の方法では困難な精密な分離が可能であること、膜の選択により固形物、溶解性の有機物、イオン等を用途に合わせて分離することが可能であること等が挙げられる。膜の阻止性能は膜の構造と操作圧力、溶液濃度等の操作条件によって変化するが、一般的に膜の構造が緻密になると膜の阻止性能は向上するが透過流束は減少する。しかし振動型膜分離装置ではラテックス<sup>1)</sup>やパン酵母培養廃液<sup>2)</sup>に対して、クロスフロー方式と同一の膜でも振動を与えることにより透過流束が増加する傾向が見られた。

振動型膜分離装置は独自の振動機構により、膜を水平方向に約50 Hzという高周波数で振動させ、従来の膜分離法に比べて遥かに大きなせん断速度を膜表面の流体に与えることができる。この大きなせん断速度により、膜へのファウリングを防止し、従来の膜分離法と比較して大きな透過流束を得ることができる。また、多くの固形物を含む液体はチキソトロピー性を有するため、膜表面では見かけの粘度が低下し流動性が向上する。これにより処理対象液を高速で流すことにより膜表面にせん断速度を発生させ膜モジュールの閉塞を防止している従来のクロスフロー方式の膜分離装置と比較して、非常に低流速で処理液を流すことができ、さらに従来法では困難な高濃縮が可能である。



第1図 振動システムの模式図  
Fig. 1 Schematic diagram of vibration system

膜の阻止性能は膜構造、操作圧力、溶液濃度により変化することはすでに述べたが、膜表面の流速、つまり膜表面のせん断速度の大きな影響も受ける。これまでの振動型膜分離装置の研究では振動が透過流束に及ぼす影響についてのみ評価を行ってきたため、振動が膜の阻止性能に与える影響については不明であった。そこで本報告では振動により発生するせん断速度が膜の阻止性能に及ぼす影響について検討を行った。

## 1. 理 論

### 1.1 せん断速度<sup>1),3),4)</sup>

振動型膜分離装置は第1図に示したような構造をしており、膜モジュール、サイズミックマス、トーションスプリング、偏心荷重、モーターにより構成されている。モーターにより偏心荷重を約50 Hzで回転させるとサイズミックマスが水平方向に往復振動を起こす。この往復振動がトーションスプリングのねじれにより膜モジュールに伝わり、膜モジュールがサイズミックマスと逆位相に振動する。

この独自の振動機構により発生する振動の膜分離への影響を評価する際は、膜表面に発生するせん断速度を定量的に求める必要がある。せん断速度は式(1)で表され、 $[s^{-1}]$ の次元を持つ。

$$(\text{せん断速度}) = (\text{代表速度}) / (\text{代表長さ}) \quad (1)$$

膜表面での流体の代表速度は振動速度と一致すると仮定すると、式(2)で表される。

$$\text{代表速度} = 2\omega P = 4\pi f P \quad (2)$$

代表長さは速度境界層の厚さとして与えられ、速度境界層での運動方程式を代表値で表すことにより式(3)で表される。

$$\delta = (\mu / \rho f)^{0.5} \quad (3)$$

式(2)を式(3)で除すことにより、膜表面の半径方向の任意の点のせん断速度が式(4)で与えられる。

$$\dot{\gamma} = \frac{4\pi f^{1.5} \rho^{0.5}}{\mu^{0.5}} P \quad (4)$$

振動型膜分離装置の膜は円形をしており、水平方向に振動する。式(4)より膜表面のせん断速度は振幅に比例するが、振幅は膜の外周部から中心部に向かって小さくなるため、膜表面の半径方向の任意の点で

第1表 せん断速度計算結果

Table 1 Results of calculation of shear rate

Amplitude at the rim of the membrane module [mm]	Frequency [Hz]	Average shear rate [s <sup>-1</sup> ]	Maximum shear rate [s <sup>-1</sup> ]	Minimum shear rate [s <sup>-1</sup> ]
6.35	57.71	21 200	28 600	11 200
12.70	58.43	42 800	57 800	22 700
19.05	58.69	64 800	87 600	34 300
25.4	58.84	86 800	117 400	46 000
Cross flow	0.1 m/s	210	—	—

せん断速度が異なる。よって膜表面のせん断速度は、膜面全体のせん断速度を半径方向に積分し、膜面積で除した平均値で評価を行う必要がある。平均せん断速度は式(5)で表される。

$$\dot{\gamma}_{Ave} = \frac{8\pi^2 f^{1.5} \rho^{0.5}}{\mu^{0.5}} \frac{P_2}{r_2} \frac{r_2^3 - r_1^3}{3A} \quad (5)$$

せん断速度の計算結果を第1表に示す。第1表の値は20℃の水の粘度と密度を使用して計算を行った。振動型膜分離装置の振動は装置の共振で発生するため、振幅が変わっても周波数はほとんど変化しない。そのため、せん断速度はほとんど振幅に比例すると考えてよい。

### 1.2 膜の阻止率

膜の阻止性能は通常、溶質の阻止率で評価する。阻止率とは原液中に含まれる着目成分の膜による阻止を示す指標であり、見かけの阻止率と真の阻止率がある。それぞれの阻止率は式(6)、式(7)で表される。

$$R = 1 - C_P / C_F \quad (6)$$

$$R_i = 1 - C_F / C_M \quad (7)$$

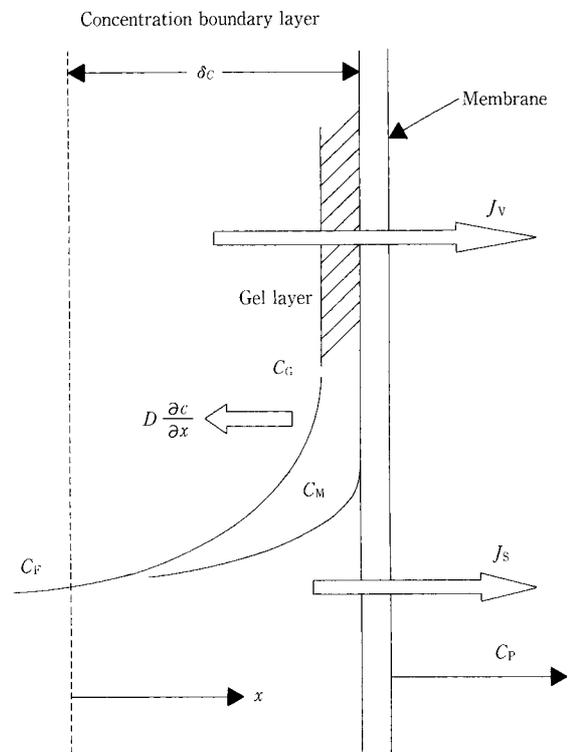
ここで、 $C_F$ 、 $C_P$ は原液と透過液中の着目成分の濃度であり、 $C_M$ は膜表面の濃度である。膜分離においては濃度分極が生じるため、 $C_F$ と $C_M$ は一致せず、よって見かけの阻止率と真の阻止率も一致しない。膜表面の濃度は測定できないため、通常、膜の阻止性能は見かけの阻止率で評価する。また見かけの阻止率は操作条件により変化するが、真の阻止率は膜固有のものであるので変化しない。

### 1.3 濃度境界層と速度境界層

1.2で述べたように膜分離では濃度分極が生じる。濃度分極とは、第2図に示すように膜表面近傍に存

在する流体中の着目成分の濃度が、膜表面とバルクで異なっている状態を意味する。濃度分極が生じたときに膜表面の濃度が高くなる部分を濃度境界層と呼ぶ。濃度境界層の厚さは速度境界層の影響を受け、速度境界層が薄くなると濃度境界層も薄くなる。振動型膜分離装置の速度境界層の厚さは式(3)で表され、振動周波数の0.5乗に比例する。クロスフローの速度境界層の厚さは式(8)で表される。

$$\delta = \frac{\mu}{\rho u} \frac{\sqrt{Re}}{5} = \frac{1}{5} \left( \frac{\mu l}{\rho u} \right)^{0.5} \quad (8)$$



第2図 濃度分極の概念図  
Fig. 2 Schematic diagram of concentration polarization

式(8)からクロスフローの速度境界層厚さは速度の0.5乗に反比例することが分かる。

膜表面の濃度と濃度境界層厚さは測定が不可能であるが、実験で得られる濃度と透過流束の関係から求めることができる。濃度境界層の物質収支式を解くことにより、濃度と透過流束の関係は式(9)で表される。

$$J_v = k \ln \left( \frac{C_M - C_P}{C_F - C_P} \right) \quad (9)$$

また式(9)を阻止率で表すと式(10)となる。

$$\ln \{(1-R)/R\} = \ln \{(1-R_1)/R_1\} + J_v/k \quad (10)$$

$J_v$  に対して  $\ln(C_F - C_P) \ln \{(1-R)/R\}$  をプロットすると直線が得られる。この直線の傾きから  $k$ 、切片から  $C_M(R_1)$  を得ることができる。

ここで、物質移動係数  $k$  は式(11)で表される。

$$k = D/\delta_c = a \cdot u^b \quad (11)$$

式(11)に示したように溶質の濃度境界層内での拡散係数が分かると濃度境界層厚さを求めることができる。また、物質移動係数は膜面流速に比例するので、膜面流束を変化させて見かけの阻止率と透過流束を実

験で求めることにより真の阻止率を求めることができる。

## 2. テスト方法

### 2.1 使用膜

膜の阻止率の評価が容易な NaCl を使用してテストを行ったため、NaCl が阻止可能な膜を選択した。NaCl を阻止可能な膜としては、NF 膜あるいは RO 膜が考えられるが、RO 膜は NaCl 阻止率が高く NaCl 阻止率の変化が分かりにくいいため、NaCl 阻止率の比較的低い NF 膜を使用した。第 2 表に使用した NF 膜の仕様を示す。

### 2.2 テスト条件

種々の操作条件での NaCl 阻止率の変化を測定するため、膜モジュールの振幅(せん断速度)、圧力、NaCl 濃度を変えてテストを行った。また操作温度は 20℃ 一定とした。第 3 表にテスト条件を示す。

### 2.3 テスト方法

テストには VSEP Series L を使用した。VSEP Series L は室内テスト用の振動型膜分離装置であり、膜面積は 0.045 m<sup>2</sup> である。また振動用モーターは 2.2 kW であり、インバーターで周波数を調整することにより膜モジュールの振幅を自由に設定可能である。装置は VSEP、ポンプ、原液タンクからなり、透過液、濃縮液ともに循環させる全循環方式でテストを行った。第 3 図にテストフローを示す。

第 2 表 NF 膜の仕様

Table 2 Specifications of NF membrane

Material	Backing	Membrane Class	Temperature [°C]	Pressure [MPa]	pH
SPS*	PS/PE**	50 % NaCl rejection***	40 (60)	3 (5)	2~11

SPS: Sulfonated Polysulfone    \*\*PS/PE: Polysulfone/Polyester    \*\*\*Catalogue Specifications

第 3 表 テスト条件

Table 3 Test conditions

Amplitude at the rim of the membrane module [mm]	Pressure [MPa]	NaCl Concentration [%]	Temperature [°C]	Flow rate [L/min]
0	0.35	0.2	20	3.5
6.35	0.69	0.4		
12.70	1.03	0.6		
19.05	1.38	0.8		
25.40		1.0		

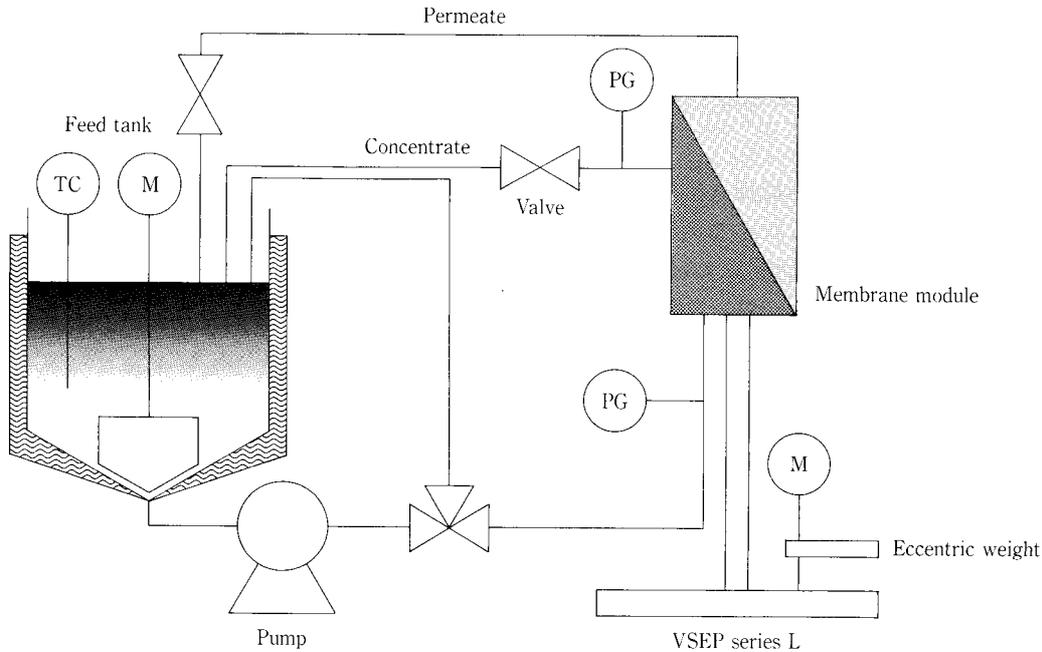
膜モジュール入口圧力はポンプ出口に設置した圧力調整弁で調整し、出口圧力は膜モジュール出口に設置したボールバルブで調整を行った。操作圧力は膜モジュール入口と出口の平均値とした。また原液タンク内の原液はジャケットで保温されており、原液タンク内の温度を測定し操作温度とした。原液は40 Lの純水に所定の濃度となるようにNaClを添

加して作成した。

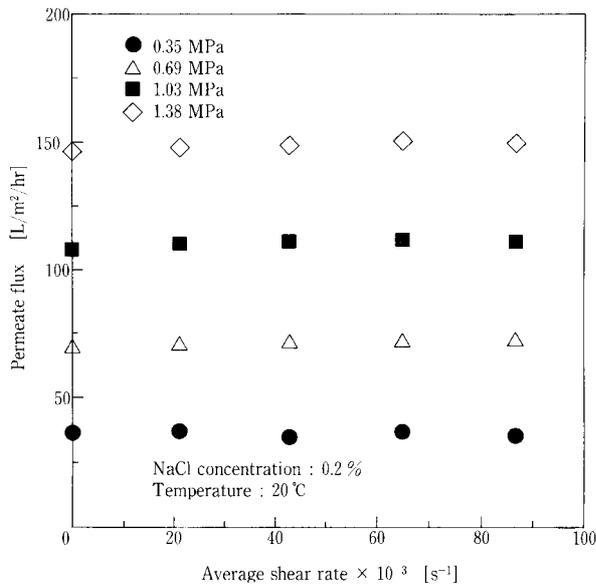
NaClの濃度は電気伝導度と比例関係にあるため、NaClの阻止率は原液と透過液の電気伝導度を測定し、式(6)にて算出した。

### 3. テスト結果

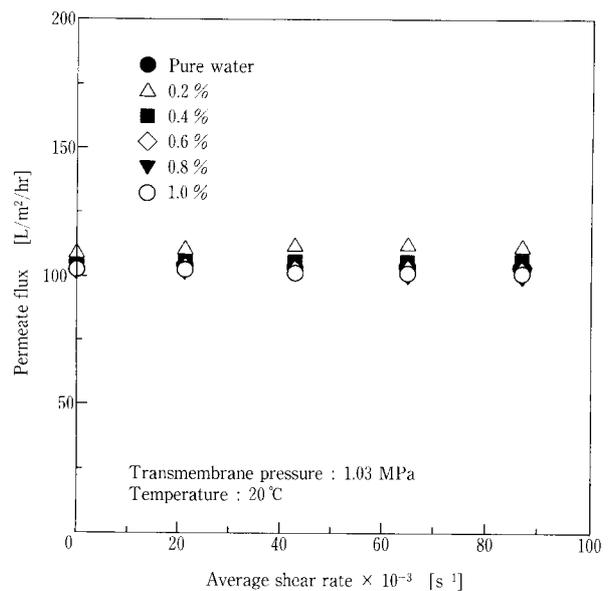
第4, 5図に透過流束の測定結果を示す。第4図はNaCl濃度一定での平均せん断速度に対する透過



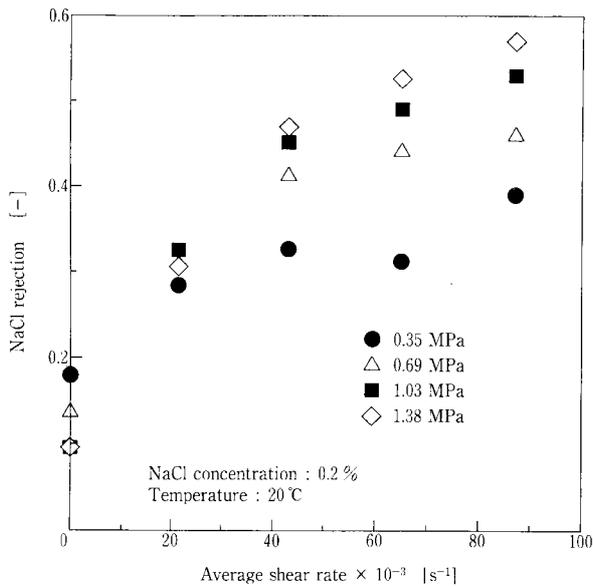
第3図 テストフロー  
Fig. 3 Block flow diagrams of test



第4図 透過流束測定結果(NaCl濃度一定)  
Fig. 4 Result of measurement of permeate flux (NaCl concentration constant)



第5図 透過流束測定結果(膜間差圧一定)  
Fig. 5 Result of measurement of permeate flux (Transmembrane pressure constant)



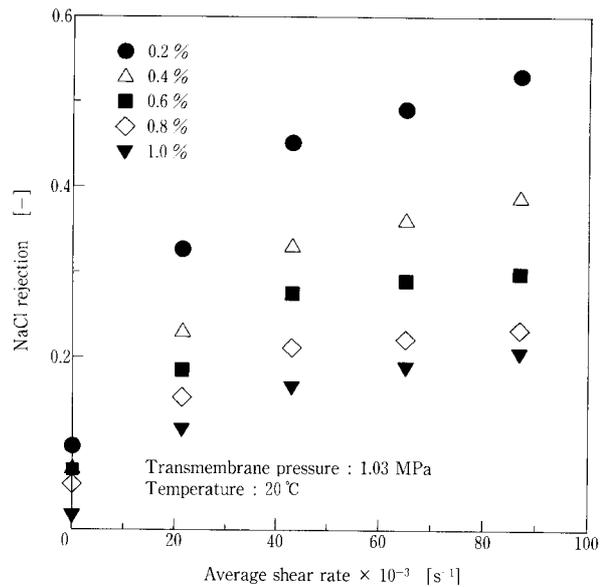
第6図 NaCl 阻止率測定結果(NaCl 濃度一定)  
Fig. 6 Result of measurement of NaCl rejection  
(NaCl concentration constant)

流速の変化であり、第5図は膜間差圧一定での平均せん断速度に対する透過流速の変化である。透過流速はせん断速度が上昇してもほとんど変化していない。これはNaClの濃度が低いため、振動による浸透圧の低減効果が小さいためと考えられる。また透過流速は膜間差圧の増加とともに増加し、濃度の上昇によりわずかに減少している。濃度の上昇により透過流速が減少するのは、濃度の上昇により浸透圧が上昇するためと考えられる。

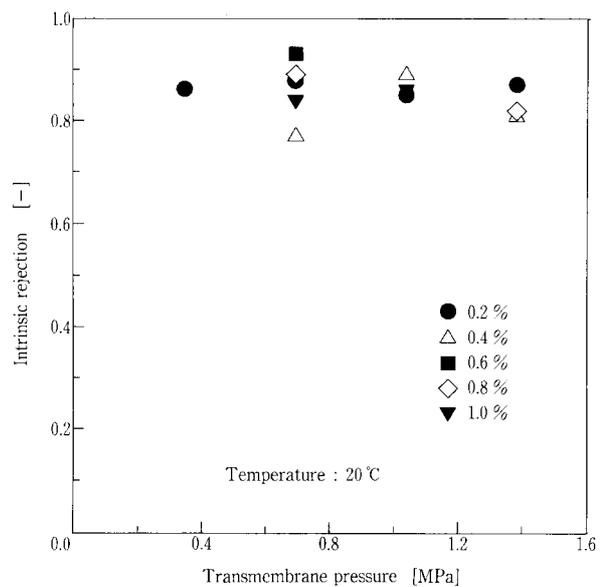
第6, 7図にNaClの阻止率の測定結果を示す。第6図はNaCl濃度一定での平均せん断速度に対するNaCl阻止率の変化であり、第7図は膜間差圧一定での平均せん断速度に対するNaCl阻止率の変化である。NaCl阻止率はせん断速度の上昇とともに増加する。またNaCl阻止率は圧力の上昇とともに増加し、濃度の上昇とともに減少する。次に操作条件の変化によるNaCl阻止率の変化について考察した結果を述べる。

#### 4. 阻止率向上のメカニズム

操作条件の変化によりNaCl阻止率が変化するのは膜表面の濃度と濃度境界層の厚さが関係すると考えられる。そこで式(10)、式(11)を用いてNaCl阻止率の測定結果から膜面の濃度と濃度境界層の厚さを求めた。式(11)を式(10)に代入し、 $J_v/u^b$  対  $\ln\{(1-R)/R\}$  のプロットが直線関係になるように $b$ を決定する。この直線の切片から真の阻止率、傾きから $1/a$ を求めることができる。得られた真の阻止率と透過

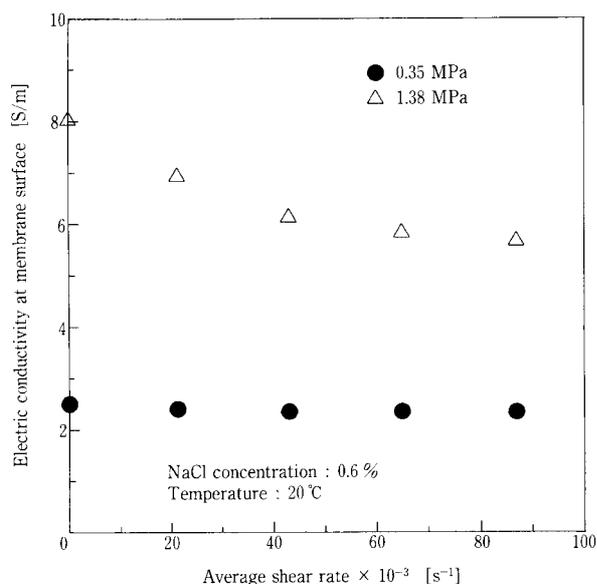


第7図 NaCl 阻止率測定結果(膜間差圧一定)  
Fig. 7 Result of measurement of NaCl rejection  
(Transmembrane pressure constant)

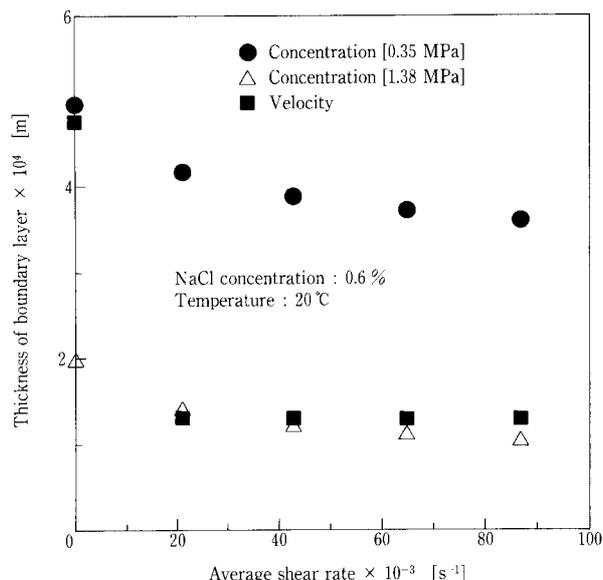


第8図 真の阻止率計算結果  
Fig. 8 Result of calculation of intrinsic rejection

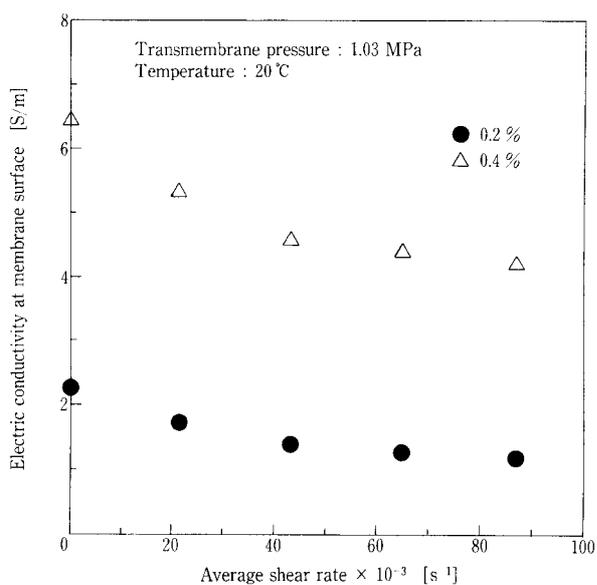
液濃度を式(7)に代入することにより膜面濃度 $C_M$ を求めることができる。また式(11)に得られた $a, b$ を代入することにより物質移動係数 $k$ を求めることができ、NaClの拡散係数( $D = 1.60 \times 10^{-9}$  m/s)を物質移動係数で除すことにより濃度境界層厚さ $\delta_c$ を求めることができる。ここで、式(11)を使用する際、振動による効果を考慮するため、膜面流速の代わりに平均せん断速度を使用した。



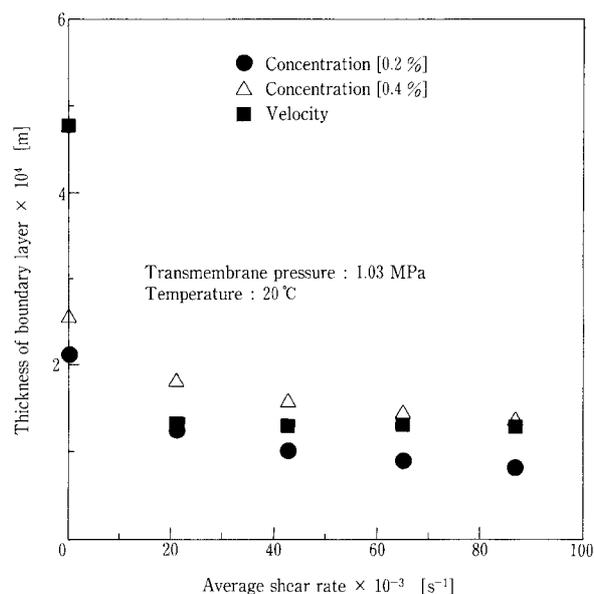
第9図 膜面濃度計算結果(NaCl濃度一定)  
Fig. 9 Result of calculation of concentration at membrane surface (NaCl concentration constant)



第11図 境界層厚さ計算結果(NaCl濃度一定)  
Fig.11 Result of calculation of thickness of boundary layer (NaCl concentration constant)



第10図 膜面濃度計算結果(膜間差圧一定)  
Fig.10 Result of calculation of concentration at membrane surface (Transmembrane pressure constant)



第12図 境界層厚さ計算結果(膜間差圧一定)  
Fig.12 Result of calculation of thickness of boundary layer (Transmembrane pressure constant)

第8図に真の阻止率の計算結果を示す。多少のばらつきはあるものの、各圧力、濃度で真の阻止率はほぼ0.8~0.9程度の値となっており、膜の真の阻止率は膜間差圧、溶質濃度といった操作条件の変化に影響されず一定であることが分かる。

第9、10図に膜面濃度の計算結果を、第11、12図に濃度境界層厚さの計算結果を示す。第9、11図は

濃度一定、第10、12図は圧力一定の場合である。ここで、膜面濃度は電気伝導度で示した。また濃度境界層厚さの計算結果との比較のため、第11、12図には速度境界層の計算結果も示した。

図からせん断速度が上昇すると速度境界層が薄くなり、このため膜面濃度が低下し、濃度境界層厚さも薄くなる。この効果によりせん断速度が上昇する

と NaCl 阻止率が上昇すると考えられる。

圧力が上昇すると膜面濃度は上昇するが、濃度境界層厚さは薄くなる。また透過流束も上昇するため、結果として透過液濃度が減少し NaCl 阻止率も上昇すると考えられる。

濃度が上昇すると膜面濃度が上昇し濃度境界層厚さも厚くなる。また透過流束も低下するため、結果として透過液濃度が増加し NaCl 阻止率も低下すると考えられる。

## 5. 適用事例

ここまでは振動が膜の阻止性能に及ぼす影響について述べてきた。膜の阻止性能の向上は振動により膜表面の濃度が減少し、濃度境界層の厚さが薄くなることに起因することが分かった。この膜表面の濃度を低減させる振動の効果により、飽和濃度のイオンを溶解した原液に対してスケーリングを低減することができると考えられる。次にスケーリング低減効果についての一例を示す。

第13図にスケーリング低減効果についてのテスト結果を示す。テストはサンプルとして純水に飽和濃度の硫酸カルシウムを溶解させたものを用い、濃縮液を循環することにより濃縮を行った。

図から膜の振動なしでは濃縮初期から透過流束が急激に低下しているのに対して、膜を振動させると約3倍濃縮まではほとんど透過流束低下が起こっていないことが分かる。これは振動により膜表面の硫酸カルシウム濃度が低下し膜表面での硫酸カルシウムの析出が抑制されたため、透過流束の低下が抑制されたと考えられる。

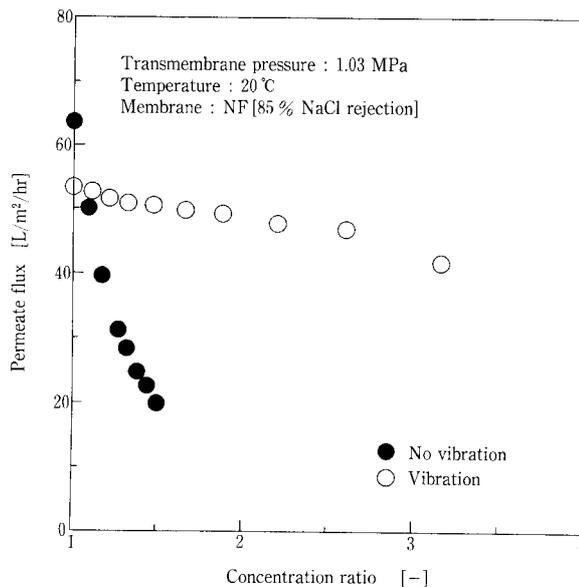
このように膜を振動させることにより飽和濃度のイオンを析出させずにろ過を行うことができるため、カルシウムを飽和濃度近くまで含む製紙排水からの水回収などクロスフロー方式では膜へのスケーリングのため高濃縮が困難な原水への振動型膜分離装置の適用が考えられる。

## むすび

振動型膜分離装置の膜の阻止性能向上に関して検討を行った結果、次に示す結論を得た。

1) 膜を振動させることにより膜表面での NaCl 濃度が低下し、濃度境界層が薄くなることにより NaCl の阻止率が上昇することが分かった。また圧力、濃度といった操作条件が変化しても NaCl 阻止率は変化するが、この変化も圧力、濃度の変化に対する膜面濃度、濃度境界層厚さの変化に起因していることが分かった。

2) 振動により膜面濃度を低減することができるこ



第13図 CaSO<sub>4</sub>濃縮テスト結果  
Fig.13 Result of CaSO<sub>4</sub> concentration test

とから、振動によるスケーリング防止効果についても検討を行った。その結果、振動なしでは透過流束が濃縮初期から急激に低下するのに対して、膜を振動させることにより約3倍濃縮までほとんど透過流束の低下を起さず濃縮を行うことができた。これにより、膜を振動させることによるスケーリング防止効果が確認できた。

また得られた結果から、次のような振動型膜分離装置の産業上のメリットが考えられる。

- 1) 従来方式の膜分離装置では NaCl 阻止率が50%の膜を使用しなければならない場合、振動型膜分離装置を使用することにより NaCl 阻止率が低く透過流束の大きい膜を使用することができるので、膜面積を低減することができる。
- 2) 振動によりスケーリングを防止できスケール防止剤を添加する必要がなくなるため、薬品代を低減することができる。

このように振動型膜分離装置には透過流束が大きい、高濃縮が可能といった利点のほかに膜の阻止率を向上させる効果があることから、膜分離プロセスの改良・改善が期待できる。

<記号の説明>

$a$	: 係数	[-]
$A$	: 膜面積	[m <sup>2</sup> ]
$b$	: 係数	[-]
$C_F$	: 原液濃度	[%]
$C_M$	: 膜表面濃度	[%]

