

## 中空糸型正浸透膜の性能の評価

野中俊希\*・林秀千人\*・奥村哲也\*・寺嶋真伍\*

松山慧\*\*・入江守裕\*\*・坂井秀之\*\*

## Performance of Hollow Fiber Membrane in Forward Osmosis

by

Toshiki NONAKA\*, Hidechito HAYASHI\* Tetuya OKUMURA\* Shingo TERASHIMA\*  
Kei MATSUYAMA\*\*, Morihito IRIE\*\*, Hideyuki SAKAI\*\*

The hollow fiber membrane performance is examined in Forward Osmosis (FO). The original test apparatus is made to avoid the influence of concentration polarization, deviation flow and reduction of effective membrane area. A few hollow fibers are used in experiments of the permeation performance. It is cleared that the concentration polarization is very large influenced to the performance, about 40% reduction of performance. The performance of the conventional module model is about 1/2.5 of the hollow fiber that there exist the deviation flow and reduction of the effective membrane area.

**Key words** : Osmosis, FO, experiments, permeation flow rate, Mini-Module, Membrane Module

## 1. 諸言

下水や河川水などから浄水を作る、あるいは海水から淡水を作るために、逆浸透膜が利用されている。一方、最近では動力削減から FO (正浸透) による淡水化や、再生可能エネルギーのひとつとして、浸透圧発電 (PRO) の開発など、正浸透による浸透膜の利用が注目されている。このような浸透膜の利用では、酢酸セルロース製の中空糸型の浸透膜が用いられることが多く、実際には中空糸を多数編みこんだ膜モジュールという形で利用される。しかしながら、中空糸膜モジュールは他の形状のものとは比べ膜面積が大きく広く使われている一方で、①濃度分極、②偏流、③有効膜面積の減少などによって、十分な浸透流量が得られない問題がある。

ここで、①濃度分極とは膜面近傍や膜内部に濃度勾配が生じることにより浸透流量を決定づける実行浸透圧差が小さくなることを指す。濃度分極については様々な研究が行われてきた<sup>1)~5)</sup>が、いずれもシミュレーションによるもの、平膜に関するもの、逆浸透条件下、モジュール規模で物であり正浸透条件下で中空糸膜単体に関するものは少ない。②偏流とは中空糸膜モジュール内部での水の流れ、主に塩水の流れが偏り充填されている中空糸膜の全体を有効利用できていないことを指し、これまでにシミュレーションによ

る解析が行われてきた<sup>6)</sup>。③有効膜面積の減少とは中空糸膜同士の重なりにより浸透に貢献できない部分が多く生じることで、先ほど述べたように中空糸膜モジュールには数十万本~数百万本もの中空糸が編み込まれておりかなりの重なり部分があり膜が浸透に貢献できていないと考えられる。

このように、中空糸膜モジュールには様々な要因による性能の低下が挙げられるが、これらの要因の膜性能への影響については、まだ十分には明らかにされていない。

本稿では、先ほど挙げた中空糸膜モジュールの性能向上を目指して、低下の要因がない状態の中空糸膜を実験的に調べ評価した。

## 2. 浸透理論・評価方法

浸透流量の理論式を (1) 式に示す。

$$J_w = A(\Delta\pi - \Delta P)S \quad (1)$$

ここで、 $J_w$  は浸透流量 [l/s]、 $A$  は水の透過係数 [m/sMPa]、 $\Delta\pi$  は塩水と淡水の浸透圧差 [MPa]、 $\Delta P$  は流体力学的圧力 [MPa] である。浸透圧  $\Delta\pi$  は式 (2) のファンツ・ホッフの式より算出される。

$$\Delta\pi = iCRT \quad (2)$$

平成29年6月19日受理

\* 長崎大学工学研究科 (Dept. engineering, Nagasaki-university)

\*\* 協和機電工業株式会社 (Kyowa-Kiden Co.,Ltd.)

ここで、 $i$ はファント・ホッフ係数で溶質のイオン価数を表し塩水の場合は2となる。また、 $C$ はモル濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ],  $R$ は気体定数 [ $\text{kg} \cdot \text{m}^2/(\text{s}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{K})$ ],  $T$ は絶対温度 [ $\text{K}$ ]である。

### 3. 実験装置

#### 3.1 試験装置概要

本試験では、中空糸同士の干渉による性能低下の影響を避けるため中空糸膜数本での実験を行った。この場合、淡水の流入量や浸透流量が非常に小さくなるため、通常の流量計での計測は困難であると考え重量法による性的な測定方法を採用した。また、淡水を中空糸に圧入する際ポンプによる加圧・流量設定では脈動等変動により正確な計測が難しくなる懸念があるため位置ヘッドを利用した静水圧による流れの設定を行った。

Fig. 1 にミニモジュールの概略図を示す。

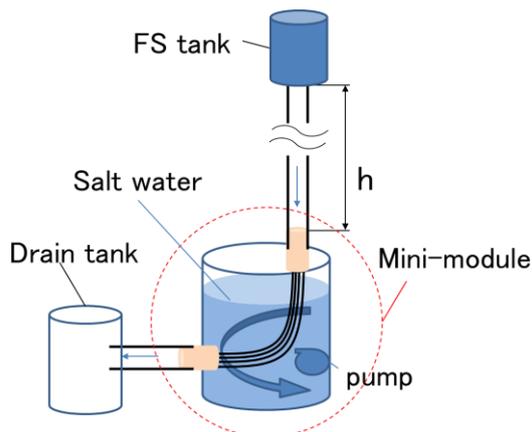


Fig.1 schematics of Mini-module

試験装置は淡水タンク (FS tank), ミニモジュール (Mini-module), 未浸透水タンク (Drain tank) から成り立っており, ミニモジュールは塩水容器 (Salt water tank) と中空糸束 (Hollow Fibers) で構成される。塩水容器内には攪拌のため循環ポンプが設置されている。塩水は大気圧とし, 淡水は水柱高さ  $h$  [m] を利用して中空糸束入口から中空糸 1 本 1 本へと淡水を圧入する。淡水は途中で正浸透しながら中空糸内を流れ浸透しなかった淡水が未浸透水タンクに集められる。

この試験装置を設計するにあたり考慮すべき点として浸透流量が計測可能であること, 実験中に一定の条件が保たれること, が挙げられる。これらを満たすために中空糸本数, 長さ・実験時間・淡水側入口高さを決定していく。

中空糸長さは塩水に浸される部分で大きめに見積もって 0.5 [m] 程度とする。その時中空糸 1 本から塩水への浸透流量と淡水の入口流量が等しくなるように圧力をを損失として, 淡水タンクの高さを見積もった。

$$\rho gh = \Delta P = \lambda \frac{l}{d} \frac{1}{2} \rho \left( \frac{Q_{in}}{a} \right)^2 \quad (3)$$

ここで  $a$  [ $\text{m}^2$ ] は中空糸内の断面積である。また式 (3) より算出した入口高さ  $h=3.5$  [m] である。本試験ではここで利用した透過性能より良い性能が予想されるため, 試験装置の淡水入口高さを 7 [m] とする。

次に中空糸本数・実験時間について, 浸透流量を計測可能な量に設定しかつ変動等による誤差を避けるために実験時間を 1 時間とする。その時の浸透流量が数 g 程度になるように中空糸本数を決定する。中空糸 10 本のとき浸透流量が 7g と見積もった。このとき, Mini-module 内の塩水容器に 2% 塩水を 2 [l] 用意すると実験終了時の塩水濃度は 1.999 [%] となり, 濃度変化は無視できると考える。また, 淡水タンク部の水位の変化による, 中空糸の淡水側流路圧力の変化を調べると, 実験前後で水面高さの変化は 20 [cm] 程度となり, 流量の測定には十分な精度を得ることができる。また, この高さの変化は, 全体高さの 2% となり, 淡水が和 中空糸に掛かる圧力の変化は無視できる。

#### 3.2 中空糸束作成方法

本節ではミニモジュールの中でも中心部となる中空糸束の作成方法について説明する。中空糸束とは中空糸膜 (Hollow Fiber : HF) の束の両端を樹脂で固め一体としたものであり, Fig. 2 に示す。

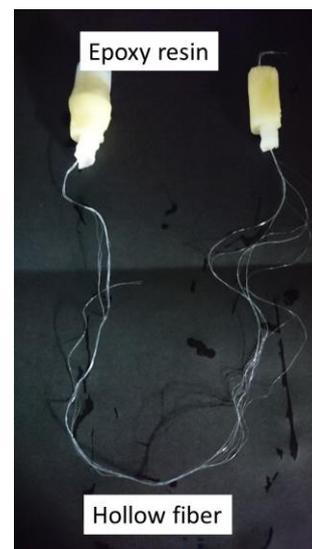
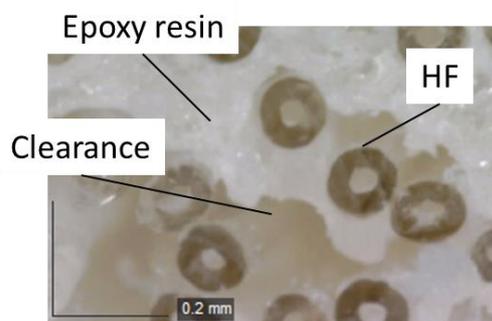


Fig.2 bundle of hollow fiber

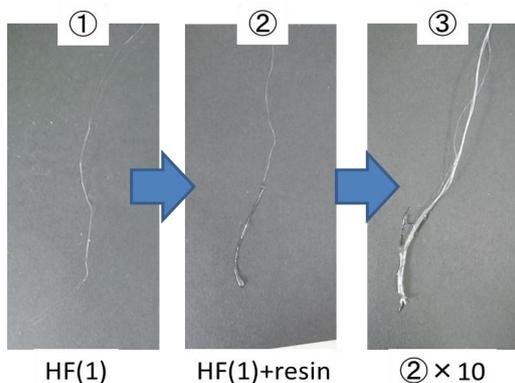
この中空糸束を作成する際に満たすべき条件として以下のものが挙げられる。

- ①中空糸の各淡水流路が確保されること。
- ②中空糸開口が得られること。
- ③水漏れがないこと。
- ④乾燥による中空糸膜の浸透性が損なわれないこと。
- ⑤有効本数の確認が可能であること。
- ⑥中空糸膜浸透部が短すぎないこと。

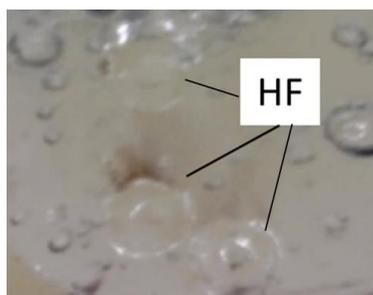
これらの条件を満たすように作成方法を提案した。少ない中空糸数本をまとめて、エポキシ樹脂で固め一体物とする。中空糸をエポキシ樹脂で固める際に、中空糸膜は外形  $170\ \mu\text{m}$  と非常に小さいため一度に最終形状を製作すると、Fig. 3(a)のように中空糸同士の間で微小な隙間ができ、そこから水漏れする可能性がある。エポキシ樹脂は流動性が低く中空糸間の隙間のよ



(a) cross-section of Hollow Fiber(HF) and resin ( $\times 250$ )



(b) HF and epoxy resin



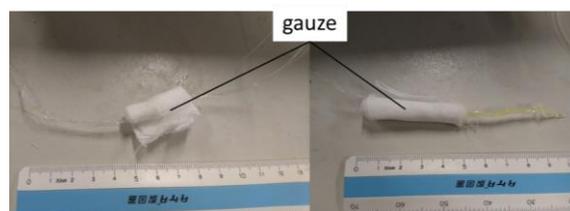
(c) cross-section of HF and resin( $\times 250$ )

Fig.3 1st Step of end part molding of bundle of HF

うな狭い部分には入り込まない。そのため Fig. 3(b)のように中空糸膜 1 本ずつにエポキシ樹脂を塗りそれらを合わせることで Fig. 3. (c)のように中空糸間の隙間を埋めることができ、水漏れを防ぐことができる。

中空糸膜は乾燥することで浸透性能を失うため、ミニモジュール作成時や保存時には常に中空糸膜を水中に浸けて保湿状態を保つ必要がある。一方で、樹脂は水に漬けると固まりにくい。そこで、中空糸束を作る際は中空糸膜を水に浸し作業部分となる両端のみを持ち上げた状態で作業していく必要がある。また、中空糸膜に微生物等が付着し浸透低能を低下させるファウリングという現象を防ぐため作業中は中空糸膜を素手で触れることのないよう留意する。

次に、エポキシ樹脂で固めた中空糸束と淡水流路となるホースを接続するために、さらにホース系に合わせてエポキシ樹脂を端部に充填し、Fig. 2 の出来上がりのような形状にする。その際、中空糸膜浸透部とエ



(a) End part covered with gauze  
(left: outlet, right: inlet)



(b) Mold of end part



(c) Finished parts of HF( hollow fibers)

Fig.4 2nd Step of end part molding of bundle of HF

ポキシ樹脂の境目では中空糸膜が折れ易いため Fig. 4(a)のようにガーゼを巻き保護することで淡水水路を確保する。次にホースを型とした土台(Fig. 4(b))に中空糸膜・ガーゼをセットしエポキシ樹脂を流し込む。土台は、プラスチックプレートの中央に穴をあけ、型となるホースを接着し水を張ったバットにセットされる。この土台にエポキシ樹脂を流し込む。その際に入出力となる部分は樹脂がつかないように注意し、Fig. 4(c)のように両端が数センチは樹脂に埋まらないように樹脂を流し込む。数時間後、樹脂が完全に硬化したらホース・プラスチックプレートを中空糸束から外す。最後に中空糸膜の開口を得るため両端をカミソリで切断する。切断の際は中空糸膜の中空部をつぶさないよう鋭い刃で引きながら切るようにする。

最後に、中空糸膜の性能を評価するために必要な膜面積を確認するために、Fig. 5 のように中空糸束出口端では中空糸膜 1 本ずつの流出を確認した。



Fig. 5 Check flow condition of bundle of HF

#### 4. 実験方法

本実験では中空糸膜の透過係数を(1)式から求める。浸透流量を求める際は淡水側の流入量と未浸透水の重量を電子天秤(株式会社エーアンドデイ, EJ-610, 分解能 1/12,000~1/60,000, 最小単位:0.01g)を用いて計測し、その差から浸透流量を求める。淡水流入流量は、実験開始時と終了時に水面高さの差相当分の水を同量実験後に電子天秤で計測する。

一方、ミニモジュール出口側は photo11 のように中空糸膜が外部に出ており未浸透水が流出する。この未浸透水をカップに集め、実験終了後電子天秤にて重量を計測する。実験は 60 分間行ない、その間の水の蒸発等を防ぐために蓋をしている。

ここで計測した淡水の流入量から未浸透水流量を引くことで浸透流量を求め透過係数  $A[m/(s MPa)]$  を、式(4)より算出する。

$$A = \frac{J_w}{(\Delta\pi - \Delta P)S} \quad (4)$$

#### 5. 実験条件

Table1 specific of bundle of hollow fiber

Mini-module No.	HF inner diameter [ $\mu m$ ]	HF outer diameter [ $\mu m$ ]	Length [m]
A	120	170	0.40
B			0.45

Table2 experimental condition

experimental No.	Salt conc. [%]	Mixing
1	1.0	○
2	1.0	-
3	1.5	○
4	1.5	-
5	2.0	○
6	2.0	-

Table3 experimental condition

Experimental No.	Fresh water Inlet pressure [MPa]	Temperature [°C]	Num [-]
a-1	0.07	18	6
a-2		18	6
a-3		14	6
a-4		14	6
a-5		14	7
a-6		13	3
b-1		14	4
b-2		14	4
b-3		14	4
b-4		14	4
b-5		14	4
b-6		14	4

今回使用した中空糸膜は内径 120[ $\mu m$ ]、外形 170[ $\mu m$ ]で、2 種類のミニモジュールに対して試験を行った。Mini-module a は浸透部長さが 0.4[m], mini-module b は浸透部長さが 0.45[m]と長くなっている。両モジュールにおいて table2 に示す 3 パターンの塩分濃度についてそれぞれに攪拌の有無の計 6 パターンの試験を行った。

Table3 に示すのは各実験時の水温と試験中に中空糸出口で流出が確認でき有効とみなした中空糸の本数である。

## 6. 実験結果・考察

### 6-1 流量の比較

Fig. 4~6 に各条件下での淡水入口流量, 未浸透水流量の計測値, およびそれらから得た浸透流量を示す。

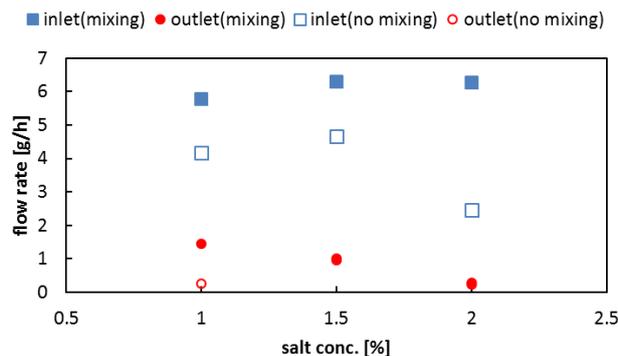


Fig. 4 inlet and outlet flow rate (Mini-Module a)

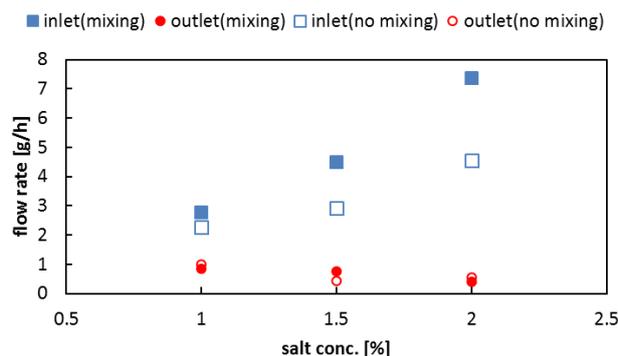


Fig. 5 inlet and outlet flow rate (Mini-Module b)

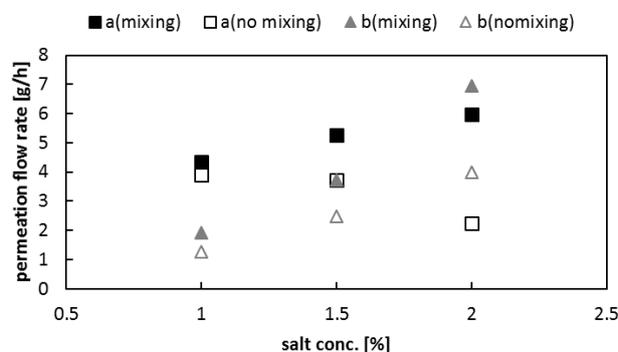


Fig. 6 permeation flow rate

いずれの条件下でも淡水入口流量・浸透流量ともに,

攪拌有りのときが多いことが分かる。浸透流量に関しては時節で述べる濃度分極の影響が考えられる。また, mini-module a では流量のばらつきが大きく有効本数も1つ序ではないことから, 中空糸の途中で淡水が浸透しきってしまう淡水の消失が起こっている可能性がある。mini-module b は中空糸の有効本数が常に4本で一定である。このモジュールの結果から塩分濃度にほぼ比例して流量が増加している。これは, 浸透流量が増すことで中空糸内での淡水の流れ抵抗が減少し, その結果流入量が増加したと考えられる。

### 6-2 濃度分極の影響

実験より求めた浸透流量を(1)~(3)式を用いて透過係数  $A$  [m/(s MPa)] へと換算する。

$$Jw = A(\Delta\pi - \Delta P)S \quad (1)$$

$$\Delta\pi = iCRT \quad (2)$$

透過性能は温度に依存するため標準温度への校正を式(3)により行った。

$$Jw_{25} = \frac{jw_T}{1 + \alpha(T - 25)} \quad (\alpha = 0.01601) \quad (3)$$

(3)式は著者らがこれまでに中空糸膜モジュールに対して行った実験結果から得られたものである。以上の式から求めた透過係数を fig. 7 に示す。

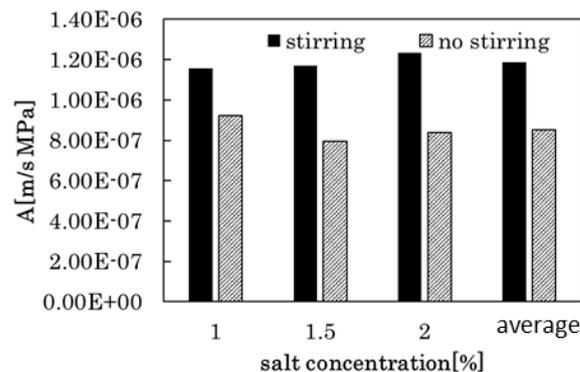


Fig. 7 permeation coefficient of mini-module

これらの結果から, いずれの実験条件下でも透過係数が塩水容器内の攪拌により向上していることが分かる。さらに, この結果を攪拌の有無について平均すると fig. 7 のようになる。透過係数は塩水容器内の攪拌により平均して約4割の向上がみられた。これは攪拌により fig. 8 で示す塩水側膜面近傍の濃度勾配が緩和され実効浸透圧差が増加したためだと考えられる。

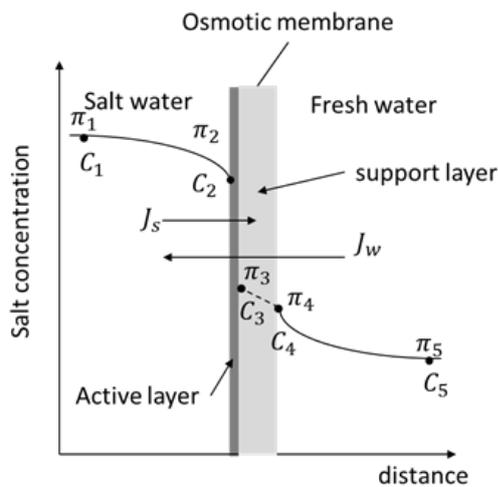


Fig. 8 schematics of concentration polarization

### 6-3 中空糸膜本数による影響

中空糸膜同士の干渉による性能低下の影響を調べるため、本実験により得られた中空糸膜単体での透過係数と比嘉・松山らにより行われた実験<sup>1)2)</sup>、および筆者らが東洋紡製 5inch 膜モジュールでの実験により得た透過係数<sup>7)8)</sup>とを比較した。

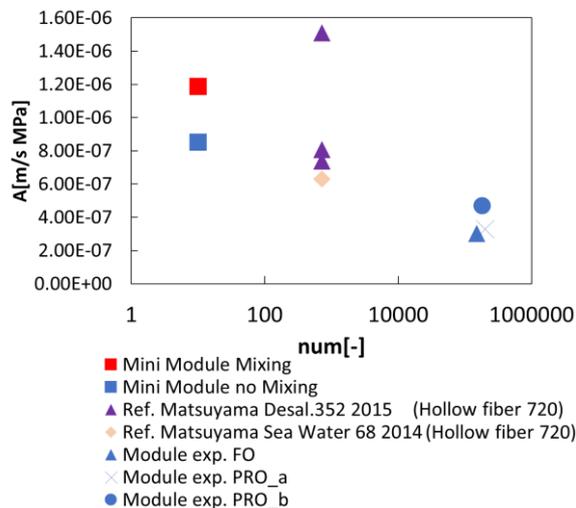


Fig. 9 permeation coefficient of each module

上のグラフは中空糸膜モジュールの透過係数を中空糸本数についてまとめたもので、横軸が対数目盛となっている。左側のプロットが今回の中空糸膜 10 本での実験結果を攪拌の有無についてまとめたものである。真ん中のプロットは中空糸膜本数が 720 本である。右側のプロットは 5inch 膜モジュールでの実験から得たデータで中空糸の中空糸膜本数は 20 万本程度である。

ここで 5inch 膜モジュール内の塩水流速は 1[mm/s]程度と非常に遅く攪拌無しの状態と見なす。

グラフから、透過係数と中空糸本数の対数は負の相関関係にあり、ほぼ比例することが分かる。これは中空糸本数が増えるにつれ膜の重なりの影響で有効膜面積が減少するためだと考えられる。さらに 10 本のときは 5inch 膜モジュールでの透過係数と比較して 2.5 倍近くもの透過係数を有している。つまり、中空糸膜の性能はモジュール規模になると、本来中空糸膜が持つ性能の半分以下にまで落ちることが分かる。

## 7. 結言

中空糸膜の濃度分極・偏流・有効膜面積の減少がない状態での性能について、ミニモジュールを作製し実験的に評価し以下の結論を得た。

- ・塩水側の攪拌により、浸透性能に約 4 割の向上が見られた。
- ・現行の中空糸膜モジュールでは十分な性能が発揮されておらず、中空糸膜単体での性能と比較すると半分以下の性能となった。

## 参考文献

- 1) Shibua.M , Yasukawa.M , Takahashi.T , Miyoshi.T , Higa.M , Matsuyama.H ” effect of operating conditions on osmosis-driven membrane performances of cellulose triacetate forward osmosis hollow fiber membrane” Desalination 362 (2015) 34-42
- 2) yasukawa.M , Higa.M , Matsuyama.H ” Development of Analysis Method Forward Osmosis Hollow Fiber Membrane Performance ” Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 68, 94-101 (2014)
- 3) Chien Hsiang , How Yong Ng “ Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polazizations “ Journal of Membrane Science 324(2008) 209-219
- 4)J.Fernández-Sempere,F.Ruiz-Beviá ”Experrimental study of concentratioin polarization in a crossflow reverse osmosis system using Digital Holographic Interferometry ” Desalination 257(2010)36-45
- 5) Shobuya M. Yasukawa M. “Experimental and theoretical study of a forward osmosis hollow fiber membrane module with a cross-wound configuraatioin” Journal of Membrane Science 504(2016)10-19
- 6) Hidechito H. “Flow characteristic in Hollow fiber Membrane Module for Forward Osmosis” Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 69, 343-348 (2015)
- 7) Hidechito H. Tetsuya O. “Evaluate of a Hollow Fiber type forward osmosis membrane” Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 71, No.3 (2017)
- 8) Hidechito H. Tetsuya O. “Characteristics of PRO module for sea water power generation” 日本機械学会九州支部講演論文集 No.178-1 409 (2017)