

# 放射状多孔性材料中の物質移動の定量化

齋藤 満里子\*

## Mathematical Description of Mass Transfer in Radial Porous Material

Mariko Saito

**要 旨** 中空糸膜はマカロニ状の繊維であり、それを束にして詰めた中空糸膜モジュールは、単位容積当たりの接触面積が大きいので、さまざまな物質を分離する膜の装置としてきわめて有用である。浄水器、人工透析器、油水分離器などに使用されている。中空糸膜は多くの細孔を備えた放射状多孔性材料である。中空糸膜の内側と外側に圧力差を与えると膜中の多孔部に流体(液やガス)の流れが起きる。液やガスがその孔に滞留している間に流体中に含まれる有害成分や悪臭成分を除去できるならば、中空糸膜はさらに有効な材料となる。そのため、内部の孔表面にそれらを捕捉することのできる化学構造を導入しようとする試みがなされている。このような新しい考え方に基づいた中空糸膜を機能性中空糸膜とよぶこととする。

ここでは、このような機能性中空糸膜を想定して、その多孔部での物質の移動を定量的に扱うためのモデルを考え、それを記述する基礎方程式を導いた。さらに、それを解くための数学的取扱いを容易にする手法を提案した。放射状多孔性材料と平膜状多孔性材料の比較を行い、数学的には同等であることを示した。

### 1. はじめに

きれいな水や空気に対するニーズに対応して、家庭用の浄水器や脱臭器が多くのメーカーから市販されている。例えば、浄水器は有機物を吸着除去する活性炭の詰められた層と菌などを濾過捕捉する中空糸膜フィルターを充填した層からできている。図1に携帯用の浄水器の構造の一例を示した<sup>1)</sup>。

中空糸膜はマカロニ状の繊維であり、それを束にして装置(モジュールとよばれる)に詰めたとき中空糸膜内側を lumen 側、中空糸膜外側を shell 側とよぶ。中空糸膜モジュールは、単位容積当たりの接触面積が大きいので、さまざまな物質を分離する膜の装置としてきわめて有用である。浄水器だけでなく人工透析器、油水分離器、気体分離膜モジュールなどはすでに実用化されている。

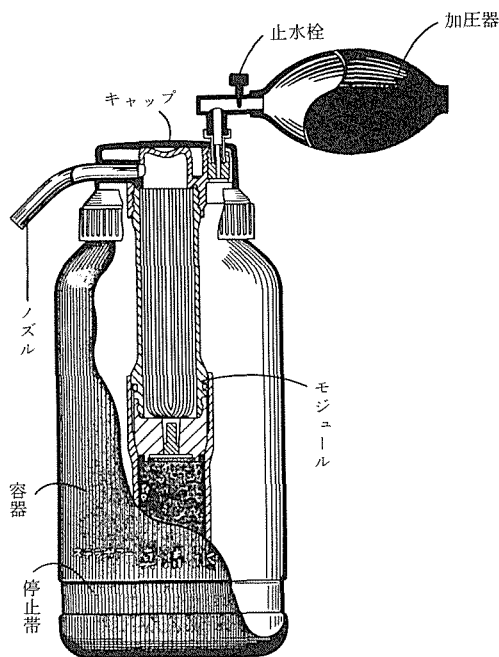


図1 浄水器の構造の例

\* 本学講師 化学・生物学

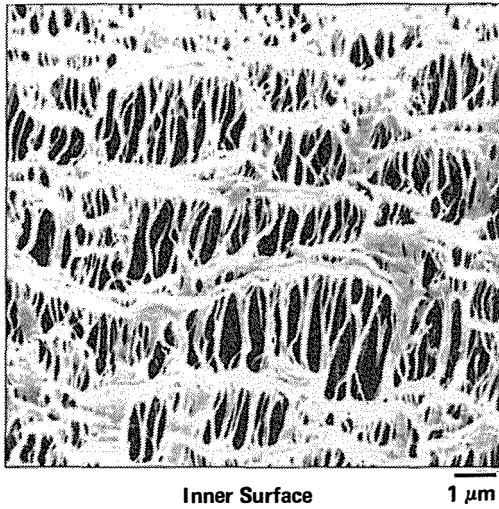


図2 中空糸膜のもつ細孔の電子顕微鏡写真

中空糸膜は言い換えれば、放射状多孔性材料である。材料としては有機材料（高分子）あるいは無機材料（セラミックス）が使われている。中空糸膜は図2に示すような多くの細孔を備えている。この場合、細孔の直径は0.1ミクロン程度である。また、膜全体に対する細孔の占める割合は70%くらいである。このような構造を多孔性構造とよぶ<sup>2)</sup>。中空糸膜の内側と外側に圧力差を与えると膜中の多孔部に流体（液やガス）の流れが起きる。図3にその流れの様子を示した。図中の膜内部の孔の数や形状については、モデルとして描くために簡素化した。図左の側面図では、液が中空糸膜の内面から外面に向かって膜内の孔を流れる様子を示し、また図右の上面図では、液が膜内部の孔を放射状に流れる様子を示した。本研究では、膜の内径が270  $\mu\text{m}$ 、外径380  $\mu\text{m}$ 、平均孔径0.1  $\mu\text{m}$ の中空糸膜を想定している<sup>3)</sup>。液やガスがその孔に滞留している間に流体中に含まれる有害成分や悪臭成分を除去できるならば、中空糸膜はさらに有効な材料となる。そのため、内部の孔表面にそれらを捕捉することのできる化学構造(官能基)を導入しようとする研究が進んでいる<sup>4)</sup>。このような新しい考え方に基づいた中空糸膜を機能性中空糸膜とよぶこととする。

ここでは、このような機能性中空糸膜を想定して、その多孔部での物質の移動を定量的に扱うためのモデルを考え、基礎方程式を導き、さらにそれを解くための数学的扱いを述べたい。

## 2. モデルおよび定式化

放射状多孔性材料（以下、中空糸膜と略記）中の流れと着目成分の移動の挙動を明らかにするために、微小要素内で収支式をたてる。図3の上面図に対応する微小要素を図4に示した。微小要素の内径は $r$ 、外径は $r+\Delta r$ である。液は中空糸膜の内側から外側に流れるとする。すなわち、中空糸膜の内側を加圧、あるいは外側

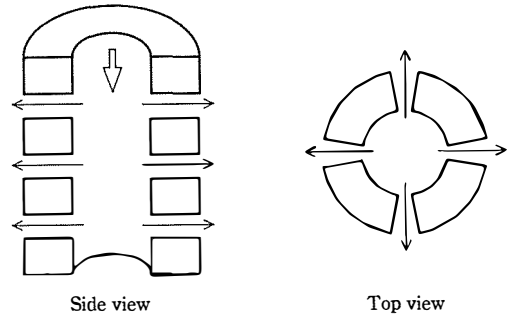


図3 中空糸膜の構造と流れ

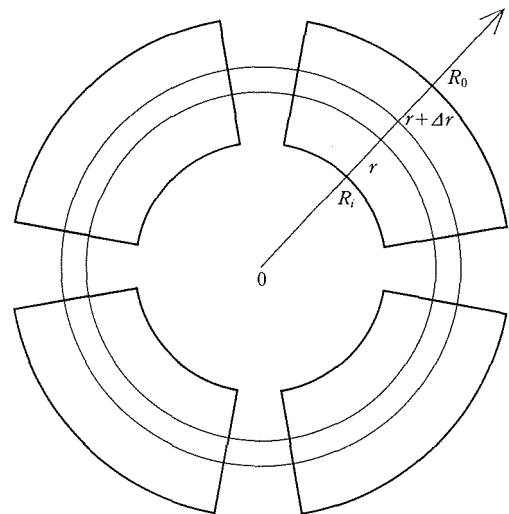


図4 解析のための微小要素

を減圧にする。中空糸膜の内径、外径を  $R_i, R_0$ , 長さを  $L$  とする。

まず、流れについて

$$2\pi R_i L u_i = 2\pi r L u \quad (1)$$

これより、

$$u = u_i R_i / r \quad (2)$$

ここで、 $u_i$  は膜内面積基準の流速、 $u$  は  $r=r$  の位置での流速である。式(2)は内側から外側に液が流れるとき断面積が増加するので、その分流速が  $r$  方向に減少することを示している。

次に、着目成分(A成分)の収支式をたてる。このとき次の二つの仮定をおく。(1)内部の孔表面までの着目成分Aの移動速度  $N_A$  (kg/m<sup>2</sup>s) は、本体濃度  $C$  (kg/m<sup>3</sup>) と表面濃度  $C_s$  (kg/m<sup>3</sup>) との差に比例する。

$$N_A = k_f (C - C_s) \quad (3)$$

ここで、 $k_f$  はその比例定数 (m/s) である。(2)着目成分Aは内部の孔表面に次の平衡関係になるまで吸着できる。

$$q = K C_s \quad (4)$$

ここで、 $q$  は吸着量 (kg/m<sup>3</sup>)、 $K$  は比例定数 (-) である。

このとき、 $r$  と  $r+\Delta r$  の間の微小要素内で

$$2\pi r L u C|_r - (2\pi r L \Delta r) \times \left( \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + a_v N_A \right) = 2\pi (r+\Delta r) L u C|_{r+\Delta r} \quad (5)$$

ここで、左辺第一項は要素内に流れ込む成分Aの量、第二項、第三項はそれぞれ要素内の液中に蓄積する成分Aの量、要素内の表面に吸着される成分Aの量であり、右辺の項は要素から流れ出る成分Aの量をそれぞれ表している。また、 $\varepsilon$  は膜全体積に占める細孔の体積比 (-)、 $a_v$  は膜単位体積あたりの表面積 (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) である。

式(2)を代入後、変形して、要素の体積、すなわち  $2\pi r L \Delta r$  で両辺を割って、さらにその体積を無限に小さくすると式(7)が得られる。

$$2\pi L \left\{ (urC)|_{r+\Delta r} - (urC)|_r \right\} + 2\pi r L \Delta r \left\{ \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + a_v k_f (C - C_s) \right\} = 0 \quad (6)$$

これより、

$$\frac{u_i R_i}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + a_v k_f (C - C_s) = 0 \quad (7)$$

式(2)と式(7)を解けば未知数である流速と濃度の時間的変化と中空糸膜内での分布を知ることができる。もちろん、式中のパラメータである  $k_f, K$  などは材料の種類や操作条件から与えられるとする。

また、これらの微分方程式を解くには、対応する境界条件 (Boundary Condition, B.C.) および初期条件 (Initial Condition, I.C.) が必要である。この場合はつぎのように与える。

$$\begin{aligned} \text{I.C.} \quad C &= 0, C_s = 0 \\ &\text{at } t=0, R_i < r < R_0 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \text{B.C.} \quad C &= C_i \\ &\text{at } r=R_i \end{aligned} \quad (9)$$

式(8)は液を流し始める時点で膜の中の液中および孔表面に着目成分が存在していないことを示している。また、式(9)は膜の内面、すなわち  $r=R_i$  で液の着目成分はつねに一定の入口濃度  $C_i$  であることをさしている。

上述のように、中空糸膜に有害成分や悪臭成分を捕捉除去できる化学構造を与えることができるならば、その出口すなわち中空糸膜の外面 ( $r=R_0$ ) での着目成分の濃度を減らすことができる。そして、その出口濃度を式(7)を解くことにより求めることができる。その値が許容範囲に入るような操作を行えばよいことになる。

### 3. 平板状多孔性材料との比較

#### 3.1 平板状の基礎式

平板状の多孔性材料についても同じような解析を行う。平膜の上面から下面へ流体を流し、膜内の多孔部を通過する間に着目成分を吸着除去する現象を考える。この場合、中空糸膜とは異なり、断面積  $S$  の変化はないので、膜の厚さ方向 ( $z$ ) への流速  $u$  は一定である。

また、 $z$  と  $z+\Delta z$  との間の微小要素内での成分  $A$  の収支式は

$$\begin{aligned} SuC|_z - S\Delta z \left( \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + a_v N_A \right) \\ = SuC|_{z+\Delta z} \end{aligned} \quad (10)$$

この式の各項の内容は式(5)と同様である。両辺を微小要素の体積  $S\Delta z$  で割って、その体積を無限小にすると、

$$\begin{aligned} Su(C|_{z+\Delta z} - C|_z) + S\Delta z \left\{ \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} \right. \\ \left. + a_v k_f (C - C_s) \right\} = 0 \end{aligned}$$

これより、

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + a_v k_f (C - C_s) = 0 \quad (11)$$

境界条件、初期条件はそれぞれ

$$\begin{aligned} \text{I.C.} \quad C=0, C_s=0 \\ \text{at } t=0, 0 < z < L \end{aligned} \quad (12)$$

$$\text{B.C.} \quad C=C_i \text{ at } z=0 \quad (13)$$

平板状多孔性材料について得られたこれらの基礎方程式群の解法については、既往の研究から次のような変数変換が数学的取扱いを簡単にするときに有効であると報告されている<sup>5)</sup>。

$$\xi = k_f a_v z / u \quad (14)$$

$$\tau = k_f a_v (t - \varepsilon z / u) \quad (15)$$

という二つの無次元変数  $\xi$  および  $\tau$  を定義すると、偏微分の各項は次のように変形できる。

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial z}$$

$$= \frac{k_f a_v}{u} \frac{\partial}{\partial \xi} + \left( -\frac{k_f a_v \varepsilon}{u} \right) \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial t}$$

$$= 0 \frac{\partial}{\partial \xi} + k_f a_v \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (17)$$

そこで、これらを式(11)に代入すると

$$u \left( \frac{k_f a_v}{u} \frac{\partial C}{\partial \xi} - \frac{k_f a_v \varepsilon}{u} \frac{\partial C}{\partial \tau} \right) + \varepsilon k_f a_v \frac{\partial C}{\partial \tau}$$

$$+ a_v k_f (C - C_s) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} + (C - C_s) = 0 \quad (18)$$

このように式(11)は式(18)となり、式の形がきわめて簡単になる。

また、境界条件、初期条件は

$$\begin{aligned} \text{I.C.} \quad C=0, C_s=0 \\ \text{at } \tau = k_f (0 - \varepsilon z / u) \end{aligned} \quad (19)$$

$$\text{B.C.} \quad C=C_i \text{ at } \xi=0 \quad (20)$$

#### 3.2 放射状材料への拡張

ここで、こうした扱いを放射状多孔性材料(機能性中空糸膜)内での現象を記述する方程式にも適用することを考察する。これまでこうした研究例はない。無次元距離  $\xi$  および無次元時間  $\tau$  については係数について試行錯誤を繰り返して、次のように定義した。

$$\xi = k_f a_v r^2 / 2u_i R_i \quad (21)$$

$$\tau = k_f a_v (t - \varepsilon r^2 / 2u_i R_i) \quad (22)$$

このとき、偏微分項は

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial r}$$

$$= k_f a_v r \frac{1}{u_i R_i} \frac{\partial}{\partial \xi} + \left( -k_f a_v \varepsilon \frac{r}{u_i R_i} \right) \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial \tau}{\partial t}$$

$$= 0 \frac{\partial}{\partial \xi} + k_f a_v \frac{\partial}{\partial \tau} \quad (24)$$

式(7)へ代入して

$$\frac{u_i R_i}{r} \left( \frac{k_f a_v r}{u_i R_i} \frac{\partial C}{\partial \xi} - \frac{k_f a_v \varepsilon r}{u_i R_i} \frac{\partial C}{\partial \tau} \right)$$

$$+\varepsilon k_f a_v \frac{\partial C}{\partial \tau} + a_v k_f (C - C_s) = 0$$

$$\frac{\partial C}{\partial \xi} + (C - C_s) = 0 \quad (25)$$

境界条件, 初期条件は

$$\text{I.C.} \quad C = 0, C_s = 0 \\ \text{at } \tau = k_f(0 - \varepsilon z/u) \quad (26)$$

$$\text{B.C.} \quad C = C_i \text{ at } \xi = 0 \quad (27)$$

このように中空糸膜についても適当な変数変換法を導入して数学的取扱いを容易にすることができるようになった。また, 放射状および平膜状という二つの形状にもかかわらず, 得られる式(25), (18)は数学的には同等の式である。これは物理的現象が同等で, 形状が違うだけであるから当然の結果とも言える。

#### 4. ま と め

新しい形状の材料, すなわち機能性中空糸膜

の物質移動の現象を記述するモデルをたてて方程式を導出した。また, それらの数学的取扱いを容易にする手法を提案した。

本研究では, 機能性中空糸膜の物質移動の理論的解析に力点を置いた。機能性中空糸膜を用いて流体中に含まれる有害成分や悪臭成分を除去する実験は行われつつあり, その実験データへの本研究で提案した解析法の適用が今後の課題である。

#### 参 考 文 献

- 1) 三菱レーヨン(株)“クリンスイ”カタログ(1989)
- 2) 鎌田健資, 吉田晴彦“超純水製造システムに用いられる膜”高分子加工, 34巻10号, 10(1985)
- 3) 三菱レーヨン(株)“ポリオレフィン中空糸膜”カタログ(1989)
- 4) 山岸秀之ら“気相および液相放射線グラフト重合法が多孔性中空糸膜の透水性能におよぼす効果”日本化学会誌, 212(1988)
- 5) 慶伊富長“吸着”p. 168, 共立出版(1965)