

限外濾過法によるカルボキシメチルセルロースの濃縮

小 山 憲 治
大 野 省 太 郎

Concentration of Carboxyl Methyl Cellulose by the Ultrafiltration Method

Kenji KOYAMA
Shotaro OHNO

The optimal operating conditions for concentrating carboxymethyl cellulose (CMC) solutions by ultrafiltration have been studied. The parameters which control the ultrafiltration rate are line velocity \bar{U} of a feed solution along the membrane face, applied pressure P and viscosity η of CMC solution. The dependence of flux J on P is comparatively small and essentially constant in the pressure region above ca. 3 bar. The inlet pressure rises due to the resulting increase of liquid viscosity, so it is necessary to pay attention to the power capacity of circulating pump. Under a given P , the increase of line velocity \bar{U} is quite effective to enhance J .

1. 諸 言

限外濾過法は、高分子やコロイドの水溶液を半透膜を用いて濃縮、脱塩する技術であるが、その省エネルギー性から、ここ10数年のあいだに急速に普及した分離技術である。限外濾過法は駆動力に通常 $0.5 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ の圧を用いるのみで熱は用いず、また分離時に相変化を起こさないことから、ドラム乾燥、スプレードライ、凍結乾燥に比較して省エネルギー的であるとともに、熱によって本来の性質を失い易い生理活性物質の処理に適している。

限外濾過法の最大の欠点は、常に目詰まりの問題が付きまとい透過流束が低下することである。しかしながら、この欠点は膜表面の被処理液に適当な線速を与えることにより、目詰まりを防ぎつつ濾過を継続することができる、いわゆるクロスフロー方式¹⁾を取ることである程度克服されてきた。

本報告は、クロスフロー方式の限外濾過によって、主鎖がフレキシブルでない多糖類のカルボキシメチルセルロース（以下 CMC と略す）を濃縮する際の、透過

速度に与える重要因子の圧力、膜面線速度、粘度の影響を調べた結果である。

2. 実 験

(1) 試料

CMC は、第一工業製薬(株)製のセロゲン7A²⁾を用いた。純水で希釈した。

(2) 限外濾過膜および装置

限外濾過膜は TS-10 (東洋曹達(株)製)を用いた。こ

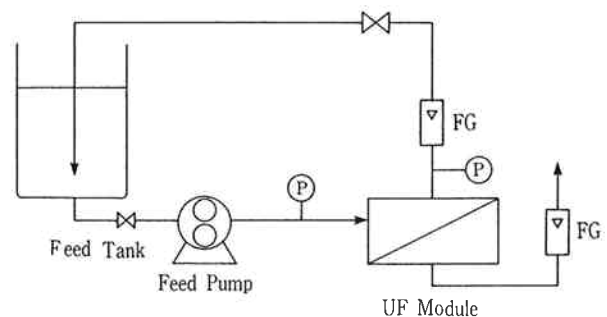


Fig. 1 Schematic diagram of ultrafiltration by TSK-UF system SC-20M.

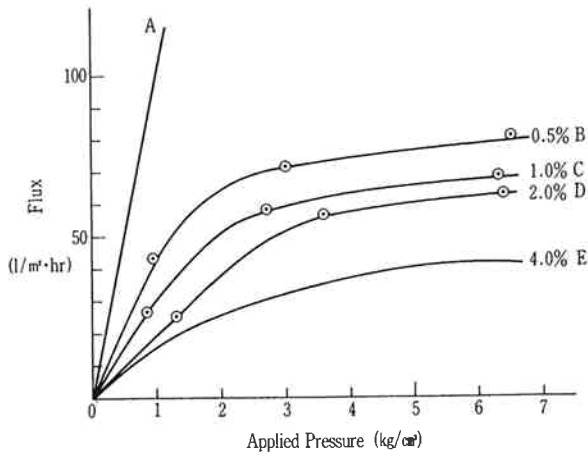


Fig. 2 Pressure dependence of flux J at line velocity 82 cm/sec.

の膜の公称分画分子量は 1×10^4 である。限外濾過装置は、TSK-UF システム SC-20M (東洋曹達^(株)製) を用いた。この装置のフローシートを Fig. 1 に示した。この装置は、有効膜面積が 0.2 m^2 の平膜を装着する薄層流路型セル、およびタンク、ポンプよりなる。濃縮温度は 25°C である。

〔3〕粘度測定

CMC の粘度は、B型粘度計で温度 25°C で測定した。

〔4〕その他

限外濾過膜およびシステムの洗浄は、200 ppm の次亜塩素酸ナトリウムを系内に循環することによった。純水の膜透過流束が膜汚染の前のその95%以上になるま

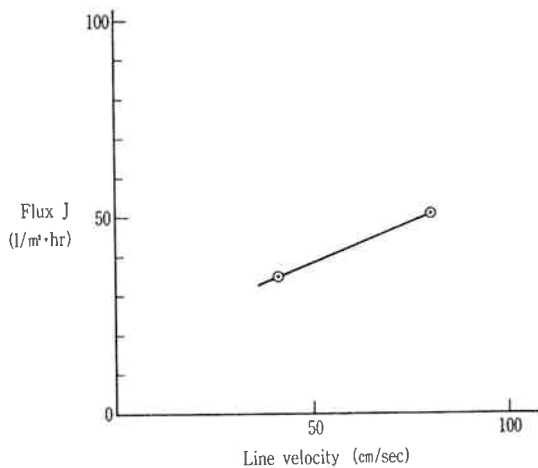


Fig. 3 Relationship between line velocity and flux J at applied pressure 3 kg/cm^2 .

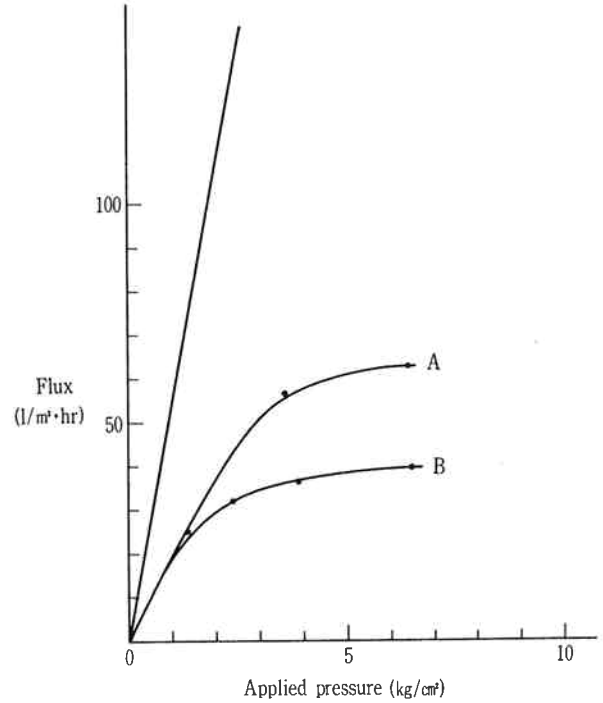


Fig. 4 Pressure dependence of flux J at line velocity 82 cm/sec and 41 cm/sec.

で洗浄した。限外濾過膜を通しての CMC のもれは、透過液の粘度測定によりチェックし、本研究に用いた TS-10 はもれはなかった。

3. 結果と考察

膜濃縮する際の経済性を表わす濃縮速度、すなわち透過流束 (以後 J と略す) を速めるには何が J を支配している因子かを実験から予想し、 J を速めるにはどんな方法をとればいいのかを判断する必要がある。

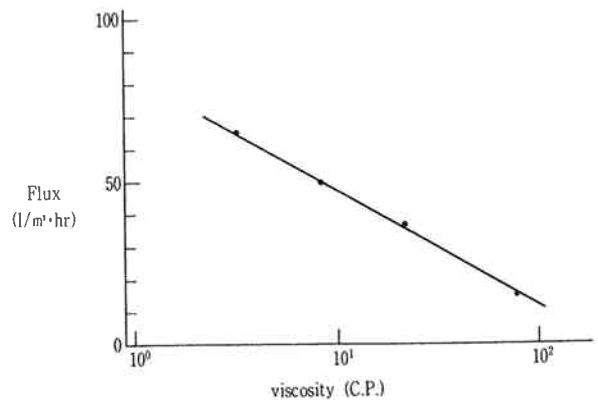


Fig. 5 Relationship between flux J and viscosity at applied pressure 2 kg/cm^2 .

限外濾過法では、水、塩は膜を素通りするが膜面で阻止される溶質が存在すると、その物質の濃度分極層ができ、 J が制限されてしまう。そして本研究の CMC のように主鎖がフレキシブルでない水溶性高分子は、膜表面の分極層が濃くなると、膜面にゲル層が二重膜³⁾として働く。

このような層ができたときの J に対する考察を Wang ら⁴⁾ は以下のように導いている。

$$J = A(\Delta P - \Delta \pi) = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{R_M + R_G} \quad (1-1)$$

と書くと

$$\frac{1}{J} = \frac{R_M + R_G}{\Delta P - \Delta \pi} = \frac{1}{\Delta P - \Delta \pi} (R_M + \beta P) \quad (1-2)$$

と書ける。ここで A , β は比例定数, ΔP は膜面の差圧, $\Delta \pi$ は処理液と透過液の浸透圧差, R_M , R_G は膜並びにゲル層の抵抗で P は積算透過液量である。

上式は J を速めるには $\Delta P - \Delta \pi$ (本研究では $\Delta \pi$ は無視できる) を大きく, R_M および R_G を小さくすればよいことがわかる。

〔1〕 J と圧力の関係

膜面線速度を 82 cm/sec に固定し, J の圧力依存性を調べたのが Fig. 2 である。処理液が水または塩では, Fig. 2-A のように J は加えた圧力に比例する。しかし, 処理液中に膜面に阻止されるものが存在すると, この関係が成立しなくなり, Fig. 2B~E のように J が期待値よりも小さく, もはや圧力に依存しなく一定値を示す。この際, CMC 濃度が高ければこの傾向は顕著に表われる。このことは, 膜面付近の CMC の濃度 (これは処理液中の CMC の濃度, 透過速度, CMC の拡散速度の三要素で定まる) が一定値をこす状態になると, 透過を著しく抑制する現象が生じることを示唆している。よって圧力は無用に上げないほうが経済的である。

〔2〕 J と膜面線速度の関係

(1-1) 式の R_G すなわちゲル層の抵抗を小さくする工夫は, Merson ら⁵⁾ の脈動流方式, Lowe ら⁶⁾ の膜面で流れを逆にしてそれによってゲル層をはがす方法, Bixler ら⁷⁾ のスポンジボール方式, 実験室装置であるが, アミコン社, バイオエンジニアリング社, 東洋濾紙社の膜面の近傍にかくはん子が付属している回転かくはん方式等種々ある。本研究に用いた, クロスフロー型モジュールでは, 被処理液に線速度を与えゲル層をはぎとることで J が大きく変化する。

Fig. 3 に 2% CMC 濃度, 平均圧力 3 kg/cm² に固定した場合の J と膜面線速度の関係を示した。膜面線速度の影響は顕著であり, 82 cm/sec と 41 cm/sec の場合, 前者が 1.5 倍も J が速い。

また, Fig. 4 に示すように J が圧力に依存しなく一定値を示す圧力が膜面線速度が高い方が高いのがわかる。膜面線速度が高い方がより効率よくゲル層をはぎとっているのが明らかである。

〔3〕 J と粘度の関係

膜濃縮する場合, 原液から滲液に伴われて, 膜面の方向へ向っている溶質と, 膜面上に形成されたゲル層から

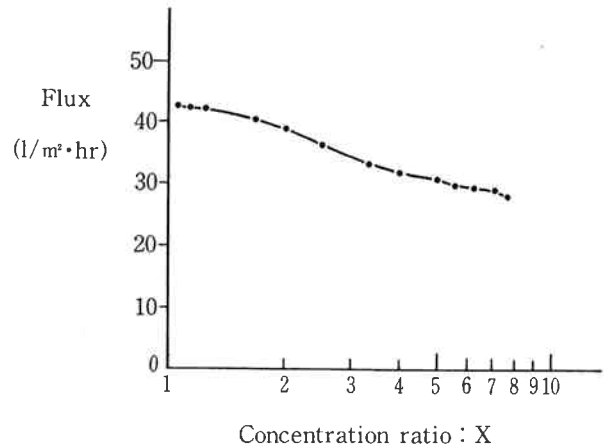


Fig. 6 Relationship between flux J and concentration ratio at line velocity 82 cm/sec.

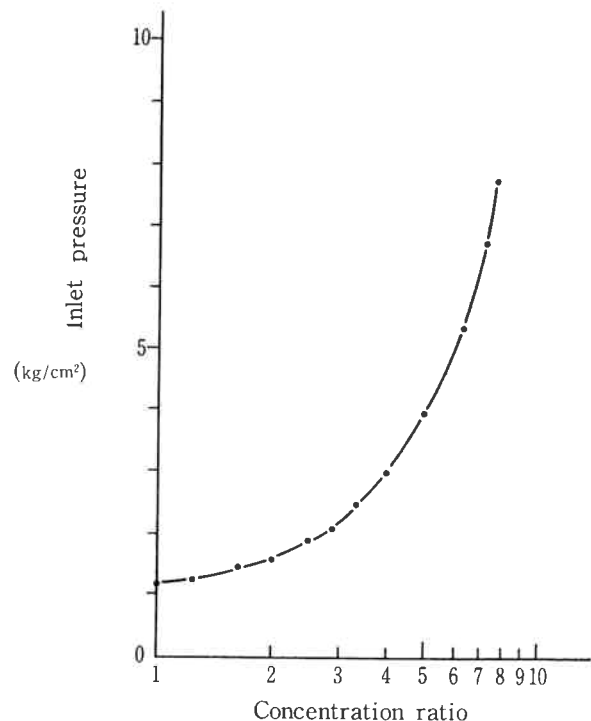


Fig. 7 Relationship between inlet pressure and concentration ratio.

濃度差によって原液側に拡散しひきもどされる溶質とがある。粘度増加に伴い、このひきもどされる溶質の拡散速度が遅くなりゲル層の厚みが増す事が予想される。Fig. 5 に平均圧力 2 kg/cm^2 に固定した場合の J と粘度の関係を示した。予想されるように、粘度が増すに伴い、 J は低下しているのがわかる。

このことは、同じ温度で濃縮を行ったとき、濃度に伴い粘度が上がり、そのために J が減少することを示している。

〔4〕濃縮の結果

0.5% CMC 溶液 10ℓ を線速度を 82 cm/sec に固定して8倍まで濃縮した。この場合、最終溶液濃度は4%に増加している。濃縮倍率と J の関係を Fig. 6 に示した。

予想されたように、濃縮倍率が増加すると濃度増加、及び粘度増加に伴い J は減少するのがわかる。

さらに、Fig. 7 に示すように濃縮すると伴に、入口圧が 1.2 kg/cm^2 から 7.8 kg/cm^2 にまで上昇する。本研究に用いた主鎖がフレキシブルでない CMC を濃縮する場合、粘度増加により圧力増加を伴うので耐圧構造を持つモジュールを適用しないとイケない。また、循環ポンプの馬力の決定には注意する必要がある。

4. 結 言

薄層流路型限外濾過装置を用いて、CMC の濃縮を試みた。得られた結果を挙げる。

(1) 圧力の限外濾過速度へ与える影響は、高圧側では著

しく減少し、一定値になる。CMC の濃縮には最初の圧力は 2 kg/cm^2 以下の運転で充分であるが、濃縮に伴い粘度が増加し圧力が著しく高くなるので、循環ポンプの馬力に注意を要する。

(2) 膜面線速度の限外濾過速度に与える影響は大きい。膜面線速度を高く保持することにより $20\sim 30 \text{ l/m}^2\text{hr}$ の透過速度は得られる。

(3) CMC のように主鎖がフレキシブルでない水溶性高分子は、膜面上でゲル層を形成しやすく、限外濾過法で濃縮するには温度を上げる等の工夫が必要である。

文 献

- 1) 清水；最新の膜処理技術とその応用，清水，西村編（フジテクノシステム社），p. 4 (1984).
- 2) 第一工業製薬；セロゲン物語，p. 205 (1969)
- 3) W.F. Blatt et al., *Membrane Science and Technology* (ed. J. E. Flinn), p. 55, Plenum Press, (1970).
- 4) D. I. C. Wang et. al., *Biotechnol. Bioeng.* 11, p. 987 (1969).
- 5) T. J. Kennedy and R. L. Merson et. al., *Chem. Eng. Sci.*, 29, p. 9 (1974).
- 6) E. Lowe and E. L. Durkee, *J. Food. Sci.*, 36, p. 31 (1971).
- 7) H. J. Bixler and G. C. Rappe, *U. S. Pat.*, 3, 541, 006 (1976).