

HiRes-EIS を使った膜、及び膜汚染の特性に関する研究

Hans G. L. COSTER and Terry C. CHILCOTT
School of Chemical and Biomolecular Engineering
University of Sydney

要旨

一般的に分離膜は多孔性で厚い基準層を担体とする薄い表層を持っています。分離のプロセスで表層に続く拡散分極層が作成されます。これらの各層では、電気コンダクタンスと荷電(キャパシタンス)の蓄積特性とが相関しています。

交流電流 (AC) をこのような系に流すと、その基礎構造と拡散分極層によって系の総体的なキャパシタンスとコンダクタンスが、広い周波数帯域にわたって分散することが明らかになります。

もし、流したAC電流の周波数帯域の広い範囲で系の総体的なキャパシタンス (C) とコンダクタンス (G) を満足すべき精度で測定できれば、全体のインピーダンスの分散を解析することで個々の層に存在する電気的なパラメータ (キャパシタンス とコンダクタンス) の違いを知ることができます。

層のキャパシタンスは二つのプロセスで生じます：

- 誘電体では、キャパシタンスは電気的分極率 (誘電率) と層の厚さによって決まる荷電蓄積性に相関します。
- 拡散分極層においては、輸送効果が現象論的なキャパシタンスを生み、拡散の限定的なプロセスで誘導されるフェーズシフトが起こります。このタイプの現象論的なキャパシタンスは、極めて低い周波数に現れます。

最初のケースでは、キャパシタンスは素材の構造に直接関与し、それに対応するコンダクタンスはその層内のイオンの浸透性に関係します。二番目のケースでは、極めて低い周波数においてキャパシタンスに顕著な分散が現れ、拡散分極層に関する情報を提供してくれます。

ナノ濾過 (NF) 膜に汚染が生ずると、拡散分極層と同様に表層 (孔隙を含む) の電気的なパラメータが変化します。これにより順次、広い周波数帯域にわたりキャパシタンスとコンダクタンスの総体的なバリエーションの変動が進みます。



脱塩プラントで使われている市販の逆浸透膜ユニット

逆浸透 (RO) 膜においては、付着物の影響は拡散分極層での変化として現れます。表層では何も変動は起きません。繰り返しますが、周波数に対する C と G の総体的な分散を分析することにより、汚染の影響が検出できます。

はじめに

水処理プラント [1] にとって膜の汚れは結果として消費電力の増加や膜の耐用年数の減少を伴いますので、機能的にも経済的にも重大な問題と見なされています。

従来は、一定の作動条件下で浸透する流量が減少することから膜の汚れを検出していました。

汚れの早期検出は重要です。汚染の兆候は臨界流量[2, 3, 4, 5]で起こりますが、この臨界流量を事前に予知することは困難です。高流量の逆浸透システムを扱う場合、特に高回収率で低い塩濃度を処理するシステムでは流量は測定モジュール [1] 全体にわたって低下し、流量の低下による膜の汚染は重大な問題を引き起こします。

膜製造メーカーが膜分離システムの機能を改良する開発の現場では、分離モジュール内に膜を組み込む技術的な改良以上に、今では運用戦略を向上させることに力を注いでいるのが現状です。従って、汚染をモニターすることが適切な戦略を構築する上で大変重要な条件になっています。

膜の電気インピーダンス・スペクトロスコピー

電気インピーダンス・スペクトロスコピーは微細膜や限外濾過膜 [6] の構造解析に大変有効なことが証明されています。またこの技法はイオン交換膜 [7] の汚染に関する研究にも応用されています。電気インピーダンス・スペクトロスコピーを使った膜に関

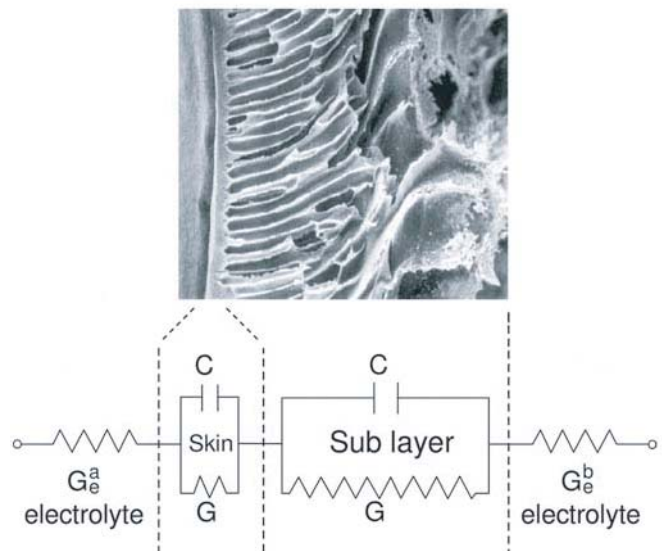


図-1. 上：微細多孔質濾過膜の電子顕微鏡の断面写真。この膜は明確に二つの層から成っています(表層と下部層)。下：電解溶液に接するこのような膜成分を含む膜の等価回路のモデル。

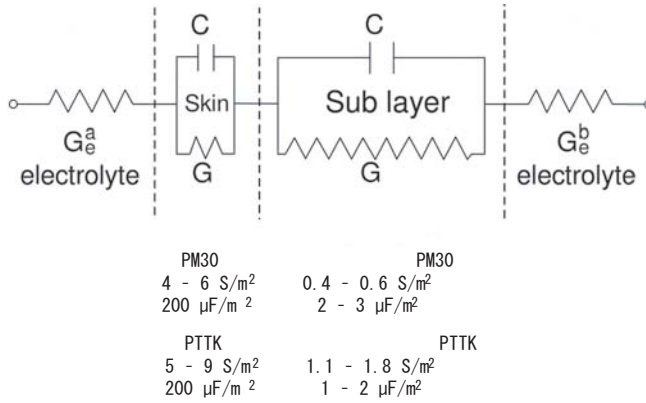


図-2. PM30及びPTTK膜の誘電パラメータをINPHAZE HiRes-EISを使って測定。

する他の研究でも、多孔隙内の汚れ以上に膜表の汚染が速やかに検出できることを示しています。従って、この技法は逆浸透膜の汚れを測定するための重要な指針を与えます。

高度なインピーダンス・スペクトロスコピー法を使えば、膜内の様々な下部構造層や膜表層の個々の誘電特性を解明することができます。

この解析のスキームを図-1に示します。ここでは膜の構造は表層と下部層とに分かれており、各層をINPHAZE HiRes-EIS (高分解電気インピーダンス・スペクトロメータ) を使ってそれぞれの特性を測りました。

ここでは基準層と表層はそれぞれキャパシタンスCとコンダクタンス経路Gの並列連結回路として表されています。キャパシタンスは素材の誘電分率を表す一方、コンダクタンス成分はイオンの電気拡散から誘導されます。このような二層構造(基準層と表層)が並列になると、キャパシタンスとコンダクタンスはその成分構造の特性を反映して周波数の違いによって変化します。このため広い範囲の周波数帯域にわたってキャパシタンスとコンダクタンスを測定することによって、個々の膜層のパラメータを推測することができます。

このようにして求めた二種類の微細濾過膜の誘電パラメータを図-2に示しました。

分離膜に於ける汚染

稼働時、特に高流量では膜表面にも拡散分極層ができます。この‘層’自体はコンダクタンスとキャパシタンスの並列結合によって説明できます。とりわけ汚染が生ずると、この拡散分極層が緩和され、インピーダンス・スペクトラムに明らかな変動が起こります。

膜に汚れが生ずると、誘導パラメータが変わり、その変動はインピーダンス・スペクトロスコピー測定法によって膜を作動させながらそのままの状態を検出できます。取得したデータ形式の中から、ナノ濾過及び逆浸透膜の例を以下に記載します。

逆浸透膜の汚染

INPHAZE HiRes-EIS システムを使って、逆浸透膜の汚染を0.1 Hzから100 kHzの周波数帯域 [11] で測定しました [10]。

逆浸透膜が凝結した二価の塩によって僅かな量でも汚染されると、コンダクタンスとインピーダンスに顕著な変動が見られます。

汚染膜と未汚染膜のインピーダンス・スペクトラムは三種類の異なるエレメントを表わします：表層；膜下部層；及び拡散分極層。

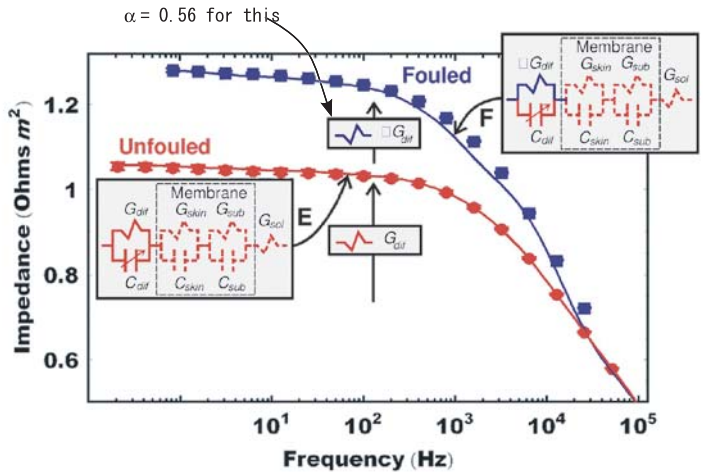


図-3a. 逆浸透膜システムを炭酸カルシウム (CaCO₃) で汚染する前、及び後の周波数の関数としたインピーダンス・アンプリチュード。伝導エレメントと同様に電導成分と容量成分を膜の表層、及び下部層のモデル化に用い、フィードリテンションを直列に組み合わせて表表示 (電導度はそれぞれ 0.41 S/m と 0.033 S/m)。

挿入図は電気的な等価回路を示しています。拡散分極層をモデル化するのに用いるコンダクタンスとキャパシタンス成分は、周波数に影響されます。汚染は拡散分極層内のコンダクタンスのスケールンクファクター (i.e. $\alpha = 0.56$) を減少させます。

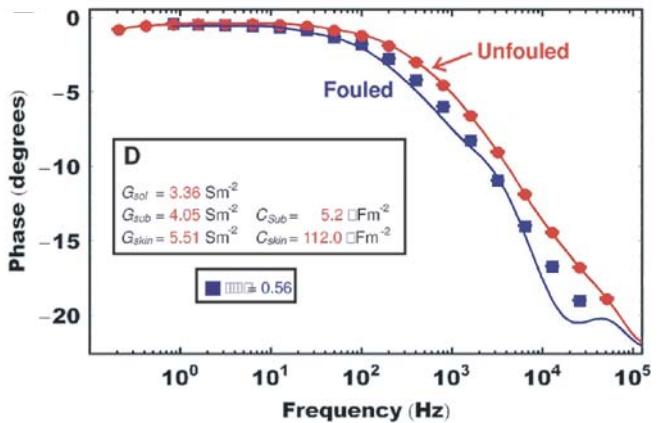


図-3b. CaCO₃ 汚染前後の逆浸透膜システムの周波数関数としてのフェーズアングル。図-3aのように、コンダクタンスとキャパシタンス成分を膜の表層と下部層のモデル化に使用します。

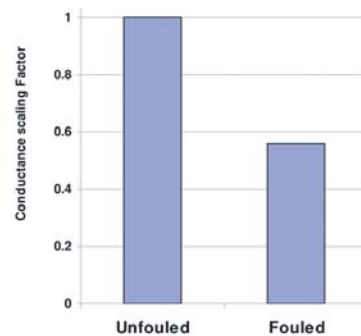


図-4. 汚染、及び未汚染の逆浸透膜の界面分極コンダクタンスのスケールンクファクター

汚染、及び未汚染膜のインピーダンスのデータ例が図-3aと図-3bに示してあります。図中の実線でプロットしたものが、三つの基本的なインピーダンスエレメントのデータを換算処理して得たものです。データ整理のプロセスでは、界面拡散分極層を周波数に影響されない一連のインピーダンス成分(コンダクタンスとキャパシタンス)を使ってモデル化します。

データの換算処理によって基本的な膜のエレメント(表層と下部層)は汚染では変動しないことが判りますが、界面拡散分極層を説明するパ

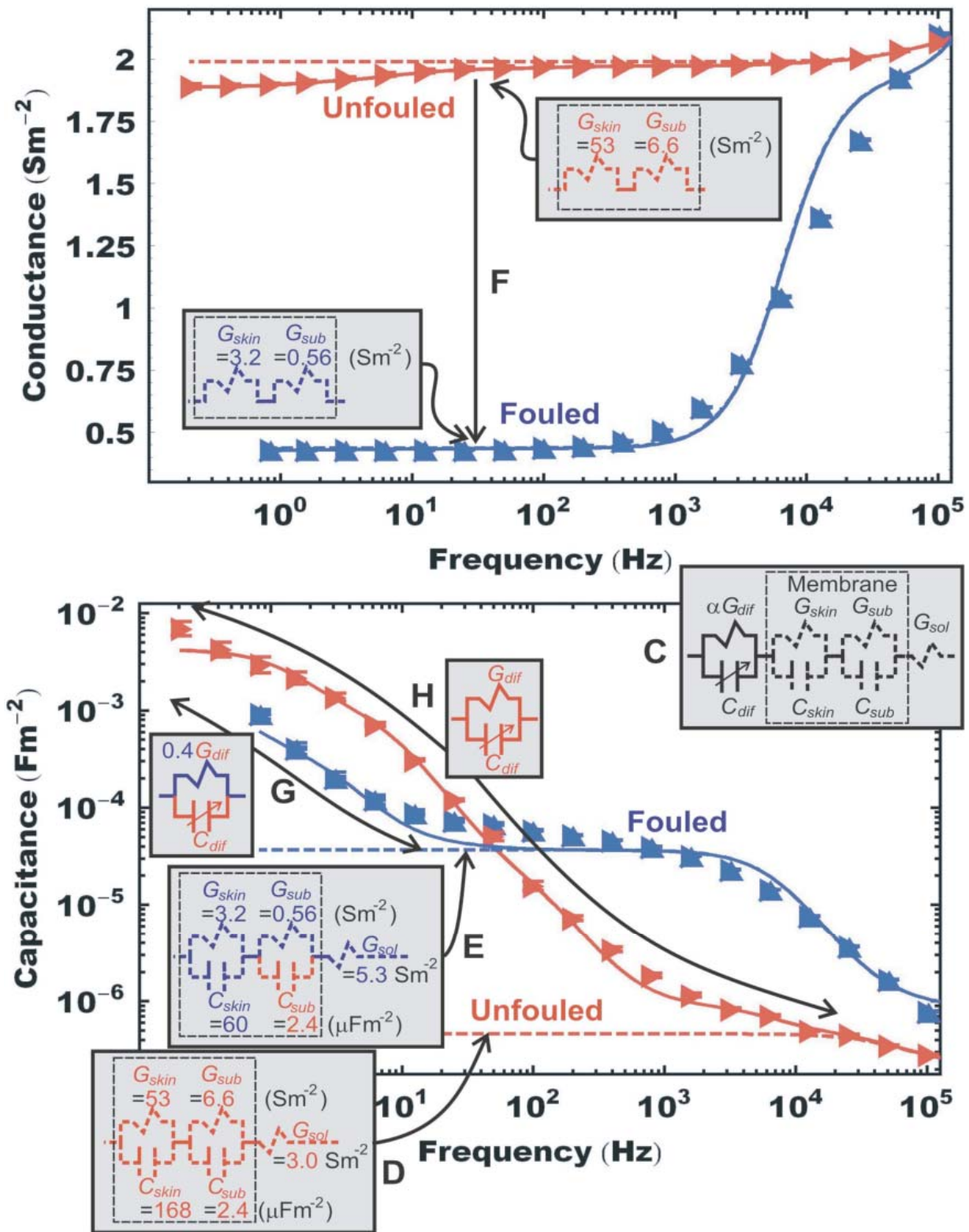


図-5a. CaCO_3 [10] 汚染前、及び後のナノ濾過膜のコンダクタンスとキャパシタンス。モデル化した表層、下部層、拡散分極層、及び溶液。汚染は原則的に表層、下部層、及び拡散分極層のコンダクタンスを減少させ (F)、拡散分極キャパシタンスを低周波数域にシフトさせる特性があります (G & H)。

ラーメータは汚染に拠って明確な変動が見られ、コンダクタンスのスケールリングファクターは汚染で 0.56 までになります。

コメント：逆浸透膜には目立った孔隙は存在しません。従って、基本的な膜のエリメント (表層と下部層) は汚染に拠っては大きな変化を被りません。しかし表面にファウリング (汚れ) 層が形成されると、拡散分極が起こる膜-溶液間の接触面に顕著な変動を来すと予想されます。

従って、界面分極層ではコンダクタンスのスケールリングファクターから膜の汚れが簡単に説明できます。基本的な誘電パラメータの特性でこのデータを換算処理すると、直接膜の汚れの状態が判明します。

ナノ濾過膜の汚れ

ナノ濾過膜は逆浸透膜と違って、はっきりとした孔隙があります。この膜にはナノサイズの孔隙を含む表層と下部層とがあり、作動時には界面分極層も現れます。従って汚れは膜のパラメータ自体に変化をもたらし、界面分極層にも同様な変動を起こさせると予想されます。

汚染、及び未汚染膜のインピーダンスのデータ例 [10] を 図-5a と-5b に示してあります。図中の実線プロットは、三つの基本的なエリメントに関してデータを換算処理したものです。このプロセスでは、界面拡散分極層は周波数に影響されない一連のインピーダンス成分 (コンダクタンスとキャパシタンス)

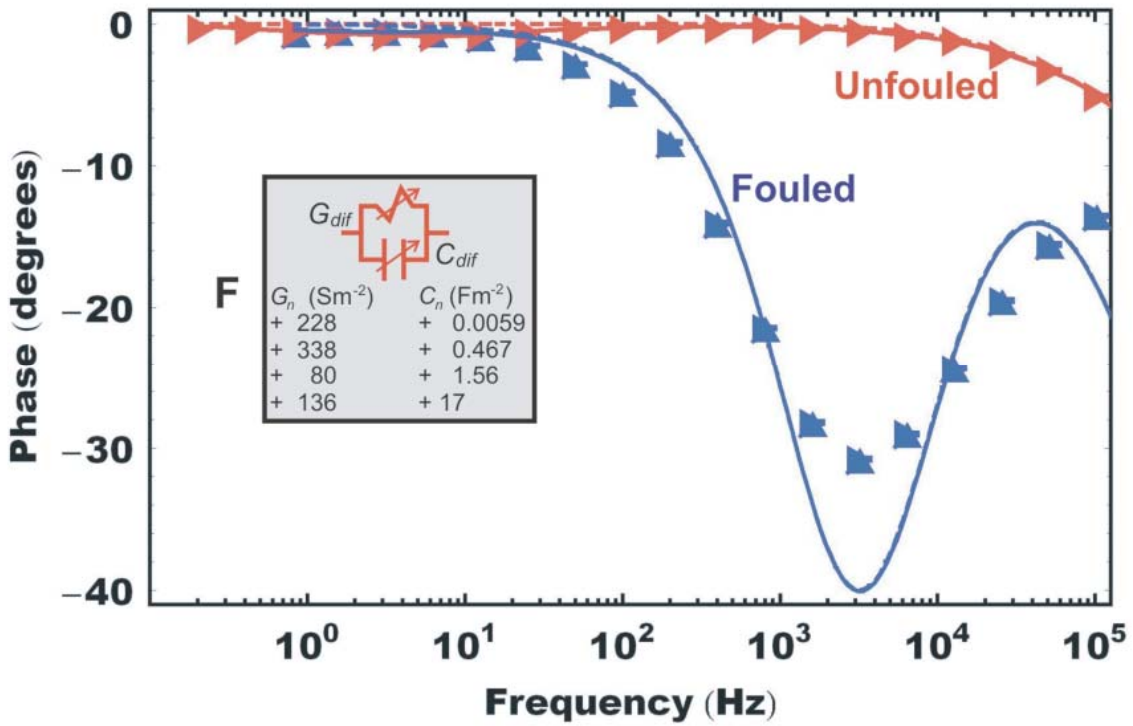
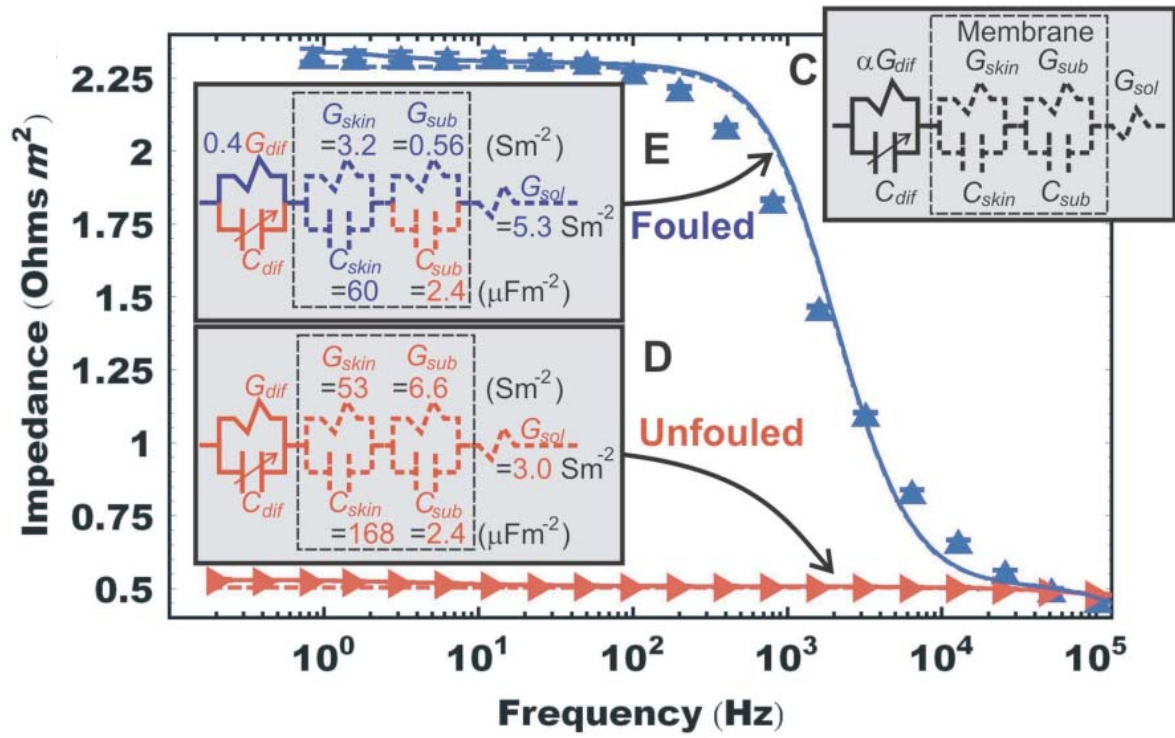


図-5b. CaCO_3 汚染前、及び後のナノ濾過膜システムのインピーダンス・マグニチュードとフェーズ (位相)。注：膜の汚染に伴い周波数に対応しインピーダンスの顕著な増加とフェーズの明らかな変化に注目してください。

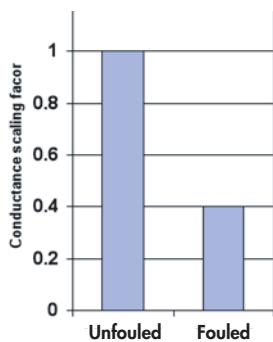


図-6a. 汚染、及び未汚染のナノ濾過膜の界面分極コンダクタンス・スケーリングファクター

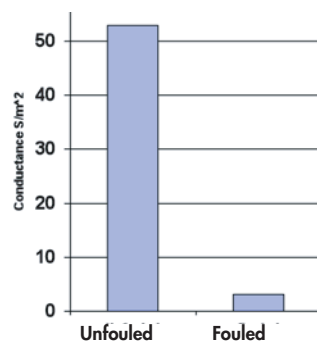


図-6b. 汚染、及び未汚染のナノ濾過膜の表層コンダクタンス

を使ってモデル化します。この換算処理したデータは基本的な膜のエリメント (表層と下部層) が汚染によって変化することを示しています。汚染は表層を説明するパラメータに極めて重大な変化 (膜の下部層の範囲を狭めるため) を起こします。同様に界面分極層にも大きな変化を与え、汚染のためにコンダクタンスのスケールファクターが 0.4 までにもなります (図-6a、-6b 参照)。

コメント：ナノ濾過膜にははっきりとした孔隙があります。基本的な膜のエリメント (表層と下部層) は、汚染に拠って明らかに変化を起こし、さらに膜に汚れが生ずると界面分極層にも変化が現れます。

従って膜の汚れは、表層のインピーダンスエリメントの変化に加え、界面分極層のコンダクタンスのスケールファクターの観点からも説明できます。

汚れのインディケータとしては表層のキャパシタンスや下部層のコンダクタンスの変化なども、汚れによる界面分極層や表層内の変化によって起こることが確認できます。

要約

高分解能インピーダンス・スペクトロスコピーは分離膜の基礎構造エリメントの迅速な測定を可能にし、膜が汚染される過程でこれらのパラメータに生ずる変化をモニターすることができます。またオンラインでのデータの換算処理法によって、界面分極層のコンダクタンス・スケールファクターや表層のコンダクタンス・パラメータなどのシンプルなパラメータの変化が推測できます。

Acknowledgements

The authors would like to thank Dr. J. Kavanagh and Mr. S. Hasein for discussions, intellectual and technical input to the study of membrane fouling using electrical impedance spectroscopy.

参考文献

1. Tay, K.G. and Song, L., (2005) A more effective method for fouling characterization in a full-scale reverse osmosis process. *Desalination*, 177, 95-107.
2. Madaeni, S, Fane, A. G. and Wiley, D. (1999) Factors influencing critical flux in filtration of activated sludge. *J. Chem Tech Biotech* 74; 539-543.

3. Li, H., A.G. Fane, H.G.L. Coster and S. Vigneswaran. (1998), Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*. 149 pp. 83-97.
4. Zhang, Y.P. Fane, A.G. and Law, A.W.K. (2006) Critical flux and particle deposition of bidisperse suspensions during crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*. 282; 189-197
5. Kwon, D.Y., Vigneswaran, S. Fane A.G. and Ben Aim R., (2000), Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration, *Separation and Purification. Technology*, 19 pp. 169-181
6. Coster, H.G.L., Kim, K.J., Dahlan, K., Smith J.R., and Fell, C.J.D., (1992) Characterisation of ultrafiltration membranes by impedance spectroscopy. I. Determination of the separate electrical parameters and porosity of the skin and sublayers *Journal of Membrane Science*, 66, 19-26
7. Park, J.-S., Chilcott, T.C., Coster, H.G.L., and Moon, S.-H, (2005). Characterization of BSA-fouling of ion-exchange membrane systems using a subtraction technique for lumped data, *Journal of Membrane Science*, 246, 137-144
8. Chilcott, T.C., Chan, M., Gaedt, L., Nantawisarakul, T., Fane, A.G., and Coster H.G.L., (2002). Electrical impedance spectroscopy characterization of conducting membranes I. Theory *Journal of Membrane Science*, 195, 153-167
9. Gaedt, L., Chilcott, T.C., Chan, M., Nantawisarakul, T., Fane, A.G., and Coster. H.G.L., (2002) Electrical impedance spectroscopy characterization of conducting membranes II. Experimental *Journal of Membrane Science*, 195, 169-180
10. Kavanagh J.M., Hussein, S., Chilcott, T. C. and Coster, H. G. L. (2009). Monitoring Fouling of Reverse Osmosis Membranes using Electrical Impedance Spectroscopy *Desalination* 236; 187-193
11. Coster, H.G.L. and Chilcott, T.C. (2007a) A system for complex impedance measurement INPHAZE PCT 2006903255

注意：INPHAZE ハードウェアユニットには2年間の品質保証が付いています。

www. eDAQ. jp

輸入元：



バイオリサーチセンター株式会社 eDAQ 事業部

〒461-0001 名古屋市東区泉 2-28-24 Tel:052-932-6421

e-mail: info@eDAQ.jp

Document Number: MINP03a-1109

Copyright © eDAQ 2009