

国立公害研究所 正員 田井 慢吾
 〃 内藤 敦子
 〃 正員 合田 健

1. はじめに

水処理装置のような不可逆システムでは拡散、反応、熱伝導、摩擦などによって、補償されない熱すなわち内部エントロピー生成 (internal entropy production) がある。また、連続の水処理装置のような系では系の外部とエネルギーおよび物質の出入もともなう開放系である。

水処理技術の合理化をはかるうえで、省エネルギーの観点からも同一の成果を得るためにいかに不可逆性を小さくするか、いかにするといかに系内でのエントロピー生成を小さくすることが重要である。

本研究は水処理によって汚染した水のエントロピーをどのくらい下げうるか、そのためにはどのような内部エントロピー生成があるかを知るために、固液分離うちの膜透過を例に不可逆過程熱力学によって内部エントロピー生成を求めるものである。

2. 膜透過における内部エントロピー生成

物質とエネルギーの相対的な流れのある開放系における系内のエントロピー変化 dS は

$$dS = deS + diS \quad \text{--- ①}$$

を基本とする。 deS は系外からの熱と物質の移動によるエントロピーの変化であり系から見ると正にも負にもなりうる。一方、 diS は系内での不可逆変化によるエントロピー生成で常に正である。

ところで、系が定常状態に保たれているとすると、系でのエントロピーの時間変化はないから①式は

$$\frac{dS}{dt} = \frac{deS}{dt} + \frac{diS}{dt} = 0 \quad \text{--- ②}$$

となる。この $\frac{diS}{dt}$ は内部エントロピー生成速度と呼ばれ、局所平衡を仮定することによって一般化された力 (X) と流束 (J) の間に

$$\Phi = T \frac{diS}{dt} = \sum J_i X_i \quad \text{--- ③}$$

の関係がある。 Φ は散逸関数 (dissipation function) である。

熱の移動と化学反応がない場合、力と流束は物質のみによるから散逸関数は

$$\Phi = \sum_{i=1}^n J_i \cdot \text{grad}(-\tilde{\mu}_i) \quad \text{--- ④}$$

で表わされる。ここで、 J_i は i 成分の流束 (ベクトル) であり $\text{grad}(-\tilde{\mu}_i)$ は電気化ポテンシャルの勾配である。

膜を通して物質が移動する場合、単位膜面積当りの膜厚 $0 \sim \Delta x$ までの散逸関数は、力と流束を x 方向のみに考えればよいから、ベクトル表示をやめ、④式を積分して

$$\begin{aligned} \Phi' &= \int_0^{\Delta x} \Phi dx = \int_0^{\Delta x} \sum_{i=1}^n J_i \cdot \text{grad}(-\tilde{\mu}_i) dx = \sum_{i=1}^n J_i \int_0^{\Delta x} -\frac{d\tilde{\mu}_i}{dx} dx \\ &= \sum_{i=1}^n J_i (\tilde{\mu}_i^0 - \tilde{\mu}_i^{\Delta x}) = \sum_{i=1}^n J_i \Delta \tilde{\mu}_i \end{aligned} \quad \text{--- ⑤}$$

となる。⑤式 α_i 成分を水と溶質の2成分とすると散逸関数は

$$\Phi' = J_s \Delta \tilde{\mu}_s + J_w \Delta \tilde{\mu}_w \quad \text{--- ⑥}$$

さらに、 $\Delta \tilde{\mu}_s = \nu_1 \Delta \tilde{\mu}_1 + \nu_2 \Delta \tilde{\mu}_2$, $\sum \nu_1 + \sum \nu_2 = 0$, $J_s = J_i / \nu_i$, $E = \frac{\Delta \tilde{\mu}_i}{z_i F}$ であるから

$$\Phi' = J_s \Delta \mu_s + (\sum \nu_1 F J_s + \sum \nu_2 F J_2) E + J_w \Delta \mu_w \quad \text{--- ⑦}$$

となり、さらに $\sum \nu_1 F J_s + \sum \nu_2 F J_2 = I$ であるから

$$\Phi' = J_s \Delta \mu_s + I E + J_w \Delta \mu_w \quad \text{--- ⑧}$$

となる。 J_w を体積流束 J_v に置きかえ、浸透圧と溶質の濃度との関係から散逸関数は

$$\Phi' = J_v (\Delta P - \Delta \pi_s) + I E + J_s \frac{\Delta \pi_s}{C_s} \quad \text{--- ⑨}$$

と書きあらためることが出来る。⑨式で J_v は単位膜面積当りの水の透過量、 J_s は同じく溶質 α の透過量、 ΔP は透過あるいは透過に必要な圧力(操作圧力)、 $\Delta \pi_s$ は浸透圧、 C_s は $C_s^0 + C_s^{\infty} / 2$ であり膜両側の溶質平均濃度、 I は単位膜面積当りの電流(電流密度)、 E は電位差である。

膜透過はその駆動力の違いによって表-1のように分けられ、それぞれの散逸関数と内部エントロピー生成速度は⑨式から求めることができる。

3. 混合のエントロピー

物質を混合するとエントロピーが増大する(混合のエントロピー)。理想溶液の場合、溶液1モル当りの混合のエントロピーは

$$\Delta \bar{S}_{id} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad \text{--- ⑩}$$

とモル分率(X_i)によって表わすことができる。さらに分離操作での系全体のエントロピーの変化は原水1モルが処理水Aモルに分離されたとすると、

$$\Delta \bar{S} = -R \left\{ \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i - A \sum_{i=1}^n X_i' \ln X_i' - (1-A) \sum_{i=1}^n X_i'' \ln X_i'' \right\} \quad \text{--- ⑪}$$

で表わすことができる。なお、実在溶液の場合も希薄溶液では⑩式で表現できる。

4. 考察および要約

原水塩分濃度を1,000^{mg}/_l (NaCl)。同じく脱塩水、濃縮水濃度を100^{mg}/_l、9,100^{mg}/_l、 A を0.9、原水量を250^{mg}/_lとして逆浸透法と電気透析法の散逸関数と内部エントロピー生成速度および単位流量当りの混合のエントロピーを計算すると表-2のようになる。いずれの場合も混合のエントロピーの減少を得るために数百倍の内部エントロピー生成があり廃水のエントロピーを下げる一方では他に極めて大きなエントロピーの生成があることがわかる。不可逆過程熱力学によって水処理過程における内部エントロピー生成を知り、これによってそのプロセスの適正な評価を行なうとともに、エントロピーによって水環境における水処理の位置付け、あるいはあり方を思考することができると考えられる。なお、ここにおける内部エントロピー生成は流動に伴う摩擦、乱れによるものが含まれておらず、今後これを含めて検討を行なう予定である。

表-1

	Φ'	備考
透過	$J_v \Delta P$	$\Delta \pi_s = 0, IE = 0$
限外透過	$J_v (\Delta P - \Delta \pi_s) + J_s \frac{\Delta \pi_s}{C_s}$	$IE = 0$
浸透	$J_v \Delta \pi_s + J_s \frac{\Delta \pi_s}{C_s}$	$\Delta P = 0, IE = 0$
逆浸透	$J_v (\Delta P - \Delta \pi_s) + J_s \frac{\Delta \pi_s}{C_s}$	$IE = 0$
電気透析	$-J_s \Delta \pi_s + IE + J_s \frac{\Delta \pi_s}{C_s}$	$\Delta P = 0$

表-2

	Φ'	$\frac{d\bar{S}}{dt}$	$\frac{d\bar{S}}{dF}$	備考
逆浸透法	$\frac{J}{m^2}$ 1.52 × 10 ⁴	$\frac{J}{m^2 \cdot K}$ 50.7	$\frac{J}{m^2 \cdot K}$ 0.12	膜面積 500 ^m $\Delta P = 30 \text{ kg/cm}^2$
電気透析法	$\frac{J}{m^2}$ 2.50 × 10 ⁴	$\frac{J}{m^2 \cdot K}$ 83.3	$\frac{J}{m^2 \cdot K}$ 0.12	膜面積 200 ^m $I = 25^A, E = 20^V$