

京都大学工学部 正会員 岩井重久
 京都大学工学部 正会員 北尾高嶺
 京都大学工学部 正会員 菅原正孝

1. はじめに

逆浸透における溶質の膜透過機構については、従来、多くの研究者によりそれぞれ違った観点から種々の仮説が提出されているが、膜透過のあらゆる現象を包括的に取扱いうる説は現在のところ提示されていない。そこで本研究においては、溶質の膜透過が、基本的には膜の実質部における拡散と微細孔部における体積流に起因すると考えて、透過機構の解析を試みた。

2. 実験方法

2-1. 試料および分析法 実験に供した試料は、 CdCl_2 、 HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ をおのおの蒸留水に溶かして濃度を 10^{-3} mol/l に調整したものである。なお、これら試料の浸透圧は、 $2.44 \times 10^{-2} \text{ atm}$ とおわめて低い。重金屬の分析は、原子吸収分光光度法による。

2-2. 見かけの膜透過係数の測定法 図-1に示すようなセルの中央を半透膜で区切り、セルの一方に試料溶液、他方に溶媒(蒸留水)を入れる。そして、恒温槽に一定時間、 $t(\text{sec})$ 放置した後、試料側および溶媒側の濃度をそれぞれ $C_{21}(\text{mol/l})$ および $C_{22}(\text{mol/l})$ とし、また、セルの容積をそれぞれ $V_1(\text{cm}^3)$ および $V_2(\text{cm}^3)$ とする。膜を通過する溶質の拡散が Fick の法則にしたがうとすると、見かけの膜透過係数、 $P_2(\text{cm}^2/\text{sec})$ は次式で与えられる。

$$P_2 = - \frac{V_2 \Delta X}{\left(\frac{V_2}{V_1} + 1\right) A t} \ln \left\{ \frac{1 - \left(\frac{C_{22}}{C_{21}}\right)}{1 + \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \left(\frac{C_{22}}{C_{21}}\right)} \right\} \quad \text{----- (1)}$$

なお、 ΔX は膜の厚さ (cm)、 A は膜面積 (cm^2) を表わすが、本実験の場合は、 $\Delta X = 0.006 \text{ cm}$ 、 $A = 3.14 \text{ cm}^2$ である。

2-3. 水中における拡散係数の測定法 図-1のセルにおいて、半透膜の代りにガラス多孔板を用いて、これを拡散係数測定用セルとした。膜透過係数の場合と同じ方法で、拡散係数、 $D_2(\text{cm}^2/\text{sec})$ を求める式として次式をうる。

$$D_2 = - \frac{1}{K t} \ln \left\{ \frac{1 - \left(\frac{C_{22}}{C_{21}}\right)}{1 + \left(\frac{V_2}{V_1}\right) \left(\frac{C_{22}}{C_{21}}\right)} \right\} \quad \text{----- (2)}$$

ただし、 K はセル固有の値であり、本実験で用いたセルでは、 $K = 0.404 (\text{l}/\text{cm}^2)$ であった。

2-4. 逆浸透実験法 逆浸透実験に用いた装置は、容量 5 l、有効膜面積 12 cm^2 の窒素加圧型同分式装置である。半透膜は、セルロースアセートを主成分とする Eastman 社製 KP-98 型を使用した。実験は、 20°C の恒温槽にて行なった。操作圧力を 5~30 atm の範囲で変化させ、透過水量および透過水濃度を測定した。運転時間は、それらの操作圧力について 50 分間としたが、定常になるまでの時間として 20 分間みこんでいるために、実質の運転時間は 30 分間である。

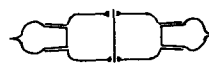


図-1 膜透過係数測定用セル

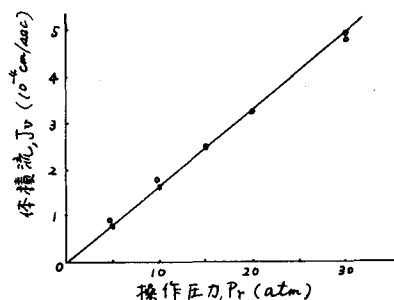


図-2 体積流と操作圧力の関係

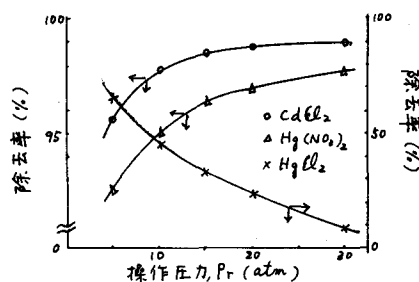


図-3 操作圧力と除去率の関係

3. 実験結果

3-1. 見かけの膜透過係数および拡散係数 結果を表-1に示す。
 HgCl_2 の膜透過係数, P_2 が他のそれに比べて著しく大きい。水中の拡散係数, D_2 についても HgCl_2 が他と大きく異なることがわかる。

3-2. 操作圧力と体積流の関係 本実験の操作圧力範囲では、図-2に示したように、溶液の浸透圧が非常に小さいため体積流と操作圧力の間にはほぼ比例関係が成り立っているとみなせる。

$$J_v = 0.0585 P_r \quad (3)$$

ただし, J_v : 体積流 (cm^3/sec), P_r : 操作圧力 (atm)

3-3. 操作圧力が除水率および容積流に及ぼす影響 図-3に、操作圧力による金属除水率の変化を示す。 CaCl_2 および $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液では、操作圧力の増加とともに除水率が増加する傾向が認められる。これは、 NaCl , NH_4 などに対しても見られるごく一般的な圧力-除水特性である。しかしながら、 HgCl_2 の場合、操作圧力がある一定値より高くなるにつれて、除水率が低下するという、従来の概念ではかなり特異と考えらるであろう傾向を示している。このように、溶質によって除水特性に差が出てくるのは、水溶液中における溶質の物性の相違、さらにはそれが溶質と膜との親和性に密接に関連しているためと推察される。なお、容積流と操作圧力の関係を図-4に示す。

4. モデル解析および考察

半透膜が実質部と微細孔部から構成されているとすると、容積流, J_v ($\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) は次式で表示しうる。

$$J_v = -P_2 \frac{\Delta C}{\Delta x} + \epsilon \cdot C \cdot J_v \quad (4)$$

ここに, ΔC : 膜の両側に接する溶液の濃度差 (mol/cm^3), Δx : 膜厚 (cm), C : 高圧側膜面上の溶液濃度 (mol/cm^3), ϵ : 膜面積に占める微細孔面積の割合。

ここで、膜内における溶質の透過係数は、実質部、微細孔部のいかんを問わず水状態においては、水中における溶質の拡散係数に等しいと仮定すると、 P_2/D_2 は、溶液の膜面上への濃縮あるいは希釈係数と考えることができ。このように考えると、溶質と膜との相互作用、親和性を膜面上での吸着という形である程度定量化しうるであろう。また、容積流と体積流の関係図から微細孔の比率, ϵ を求めることが可能である。

本実験で対象とした溶液の P_2/D_2 を表-1に示す。いずれの溶液も $P_2/D_2 < 1$ であるので、いわゆる負の吸着が生じていることがわかる。また、同表には、図-4における直線の切片から求めた見かけの膜透過係数, P_2^* も示すが P_2 とほぼ一致している。さらに、図-4の直線勾配から ϵ を算出した結果、 CaCl_2 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ では 10^{-4} , HgCl_2 では 10^{-3} のオーダーであった。溶質によって差が生じるのは、微細孔の孔径がある分布を有しており、それと溶質の大きさなどの相対的な関係に起因するものと推察される。

なお、ある一定操作圧力以上になると容積除水率が低下するという傾向は、(4)式では解析しえないが、この傾向は HgCl_2 に特有のものではなく、物性定数の相違によって現れる位置がずれているだけで、いわゆる一般的な傾向であることは、図-5に示すモデルを使用することによって数式的にうまく説明することができ。ただし、実験的な裏付けがまだ不十分のため、今後の課題として研究を進めたい。

最後に、本研究を遂行するに際し、実験の労を煩わした面田社一即君に感謝いたします。

表-1 20°Cにおける見かけの膜透過係数と拡散係数

溶質	D_2 ($10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$)	P_2 ($10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$)	P_2/D_2	P_2^* ($10^5 \text{ cm}^2/\text{sec}$)
CaCl_2	0.297	0.0023	0.0077	0.0018
HgCl_2	0.495	0.0480	0.0970	—
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	0.347	0.0040	0.0115	0.0030

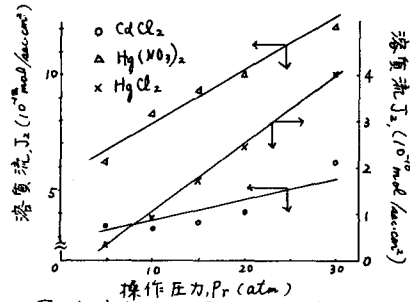


図-4 溶質流と操作圧力の関係

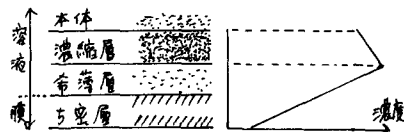


図-5 境界膜モデル