

京都大学工学部 正 岩井 重久
 京都大学工学部 正 菅原 正孝
 厚生省 岡崎 誠

1. はじめに 水透過性および溶質分離性のすぐれた逆浸透膜の開発のためには、膜透過機構を解明することとがとりわけ重要であると思われる。本研究では、通常の Loeb 型膜（主成分はセルロースアセテート）をとりあげ、それによる水および溶質の透過機構を明らかにすべく、従来とかく無視されがちであった膜構造および膜と溶質との相互作用を考慮した解析を行なった結果、定性的に 2, 3 の知見を得たので報告する。

2. 理論的検討 セルロースなど高分子物質の構造に関する知見から、逆浸透膜を通しての物質移動は、非結晶領域に相当するような高分子の密度が粗な部分を通過して行なわれるものと考えた。水の透過は、膜の両側の有効圧力差によって引き起これるが、同時に高分子膜の密度 ρ にも依存すると仮定すると、透過量 Q_w は、

$$Q_w = \int_s f(\rho) \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta x} dA \quad (1)$$

で表わされる。ここに、 ΔP , $\Delta \pi$ はそれぞれ膜両側の圧力差および溶液の浸透圧差、 Δx は膜の厚さ、 A は膜面積を示す。つぎに溶質の透過は、膜の両側の濃度差による膜中での拡散と、水とのカップリング流れの 2 つから成ると考える。粗な部分での拡散は、水中での拡散と比較して、高分子の存在によって幾何学的に拡散の場が減じられているのみならず、膜と溶質との相互作用（吸着、反発）により、さらに小さくなっている。他方、加圧下において、溶質は粘性流とともに透過するが、水分と溶質分子が同程度の大きさであっても、それらの膜との相互作用に因しては 2 わけて大きな差があるので、水が透過できる部分すべてを溶質が通ることはいえない。したがって、式 (1) の Q_w の大部分は、溶質を含んでいない純水の形で透過しており、膜上の濃度そのままの流れる溶液の透過量 Q_w' は、

$$Q_w' = \int_s f'(\rho) \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta x} dA \quad (2)$$

と表わすことができる。よって、溶質の透過 J_s は、

$$J_s = \frac{Q_w' C_o}{A} + P_2 \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (3)$$

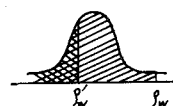


図-1 ρ の分布

となる。右辺第一項はカップリング流れ、第二項は拡散流れによる溶質透過を表わす。ただし、 C_o は膜面上の濃度、 P_2 は膜透過定数、 ΔC は膜の両側の溶液濃度差である。また、単位時間、単位面積あたりの水の流れとカップリング流れの流量は、それぞれ、

$$J_w = \frac{Q_w}{A} = \frac{1}{A} \int_s f(\rho) \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta x} dA \quad (4) \quad J_w' = \frac{Q_w'}{A} = \frac{1}{A} \int_s f'(\rho) \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta x} dA \quad (5)$$

ここで微分面積 dA での平均密度 ρ を考え、膜面全域にわたりその分布を図-1 のように表わせると仮定する。

式 (4), (5) で表わされるそれぞれの流れが透過可能な ρ の上限値を ρ_w , ρ_w' とすると、

$$\int_s f(\rho) \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta x} dA = 0 \quad (\rho_w < \rho), \quad \int_s f'(\rho) \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\Delta x} dA = 0 \quad (\rho_w' < \rho) \quad (6)$$

また、除水率を考えると一般には $\rho_w > \rho_w'$ である。ここで、簡略化のために、 ρ を代表するものとして ρ_w , ρ_w' を用い、さらにつぎの関係が成り立つものと仮定した。

$$\frac{\rho_w'}{\rho_w} = \frac{Q_w'}{Q_w} = \eta \quad (7)$$

ここに、 ρ_w' は膜面上の濃度のままで溶質がカップリングにより流れる時の透過可能な膜中の溶積、同様に ρ_w は水が透過可能な溶積を表わす。また、 η は水と溶液の透過量の比を示す。したがって、溶質の流量 J_s は

$$J_s = \eta J_w C_o + P_2 \frac{\Delta C}{\Delta x} \quad (8)$$

3. 実験装置および方法 逆浸透実験には、容量 5 l, 膜面積 12 cm² のガス加圧型の同分式装置を用い、膜は Loeb 型のイーストマン社製 KP-98 型膜を使用した。また、分配係数は、溶液と膜とを平衡に達するまで

(24 時間以上)接触させ、溶液濃度の減少から算出した。また、実験中、室温は一定(22℃)に保った。なお本研究の趣旨から、溶質としては、液中での物性が比較的知られているものとしておもに金属塩を用いた。

4. 結果および考察

(i) η の値について 式(8)より、 η の値は、濃度分極を無視すると、 J_w (圧力に比例している) 対 J_s のグラフにおける傾きから実験的に求まる。図-2には、一例として $ZnCl_2$ 溶液の透過結果を示すが、 η 値は、 η が一定値を示していると考えられる $10 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の領域における傾きから求めた。

(ii) η と溶質の物性 前述のモデルでは、 η は溶質ならびにそれと膜との相互作用(親和性)により異なると考えているが、それらを具体的に表わす因子として、溶質のストークス半径と膜-溶液間の分配係数を取りあげた。ここで用いたストークス半径、 r_s は、有限濃度でのゾーン移動度を測定し、それにストークスの法則を適用し算出したもので、水和したイオンの大きさを表わしていると思わせる。図-3に η と r_s の関係を示すが、 r_s の増加とともに η は減少している。これは、膜と溶質との相互作用で透過経路が狭められているとした広い意味でのふるい効果の影響が表われているものと解釈できる。さらに膜中の溶質濃度と溶液中の溶質濃度との比として定義した分配係数、 k に関しては、膜に対する溶質の吸着性がよいことが有効透過部分の減少を意味することから、図-4に示した η と k との関係は、本モデルと矛盾しないものである。

(iii) η と膜構造 操作圧力の変化に対する水透過速度と溶質透過速度の履歴を調べた結果が図-5である。使用した溶液(濃度 10^{-3} mol/l) の浸透圧は 0.05 atm 程度であるので、操作圧力にくらべて無視できる。したがって、水の透過速度は操作圧力にはほぼ比例するはずである。しかし、圧力を増加させていくと、 15 kg/cm^2 附近からやや直線性が失われ始める傾向にある。これは、圧力により膜の構造に何らかの歪み(水の透過にやや影響を及ぼす程度の)を生じ始めたためと推察される。ところが、減圧過程では、膜の非弾性的性質から応力を取り除いても歪みはすぐに消去しえらる、そのため増加過程とは違った経路をとるものと思われる。他方、溶質透過速度では、このような履歴現象はさらに顕著である。これは、膜の構造が不均一であるうえに、圧縮応用により連続的に変化しているために、溶質透過が可能な部分が変動していることを示している。しかも、水の透過よりも溶質の透過に対する影響の方が折達に大きいことも表わしている。以上のことは、本モデルの妥当性は膜構造の例からある程度裏付けているものと思われる。

以上、溶質の物性および膜-溶質間の親和性と膜構造と関連づけて解析した結果、電解質溶質においては、膜に対する吸着性がよいものほど、また水和半径が大きいものほど膜透過性が悪い、つまり分離され易い傾向にあることが明らかとなった。しかし、仮定事項に多少検討の余地が残っていることなどから、定量化はまだ十分なできていない。

<参考文献>

(1) たとえば、木曾義之、ゾーン電気泳動、P. 38 (南江堂)

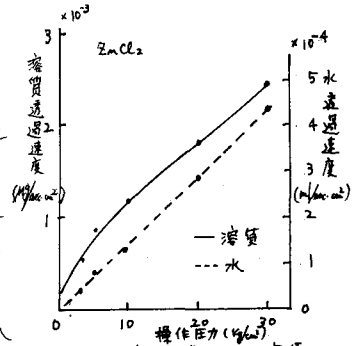


図-2 透過速度と操作圧力の関係

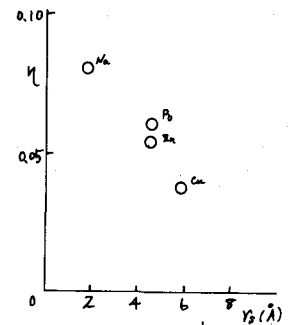


図-3 η と r_s の関係

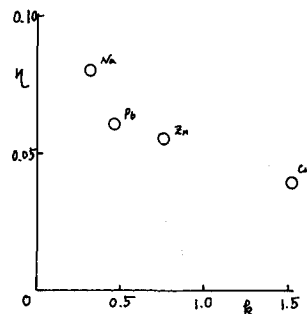


図-4 η と k の関係

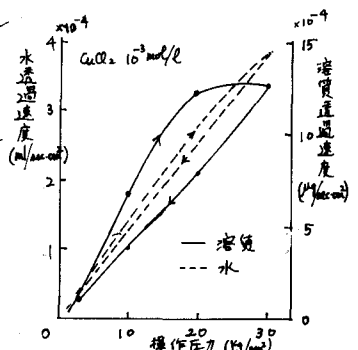


図-5 透過速度の履歴曲線