

1. はじめに

海水の脱塩や废水の高度処理技術のひとつに逆浸透法があり、資源回収と可能にするプロセスとして注目される。従来、逆浸透法の基礎的研究においては有機・無機溶質ともに単一成分系に関するものがほとんどであった。水処理において処理対象水は一般に多くの溶質を含んでおり、混合溶質系における溶質分離特性についても検討する必要がある。無機イオン多成分系については、分離特性およびイオン間相互作用の検討が行われている。本研究では有機溶質と無機イオン共存系における溶質分離特性の検討を行うことを目的とした。有機溶質として、アミド、アルコール、芳香族炭化水素、界面活性剤を用い、NaClを添加した場合について溶質分離特性を把握し、単一成分系の溶質分離特性との比較検討を行った。

2. 実験

逆浸透膜はRoeb型セルロースアセテート膜(以下CA膜と略記する)で常法に従って作製した¹⁾。78~84℃の範囲で所定の温度で10分間熱処理し、70~80 kg/cm²で圧密化したものと実験に供した。CA膜のNaCl分離特性を表1に示す。透過試験には回分式オートクレーア(容量1.4L,有効膜面積67.2 cm²)を用いた。操作温度は30℃,操作圧力は40 kg/cm²とし、850 r.p.m.で攪拌を行った。実験に供した有機溶質を表2に示す。アミド、アルコールの濃度は10 mmol/Lとした。芳香族炭化水素は飽和溶液と調整し、それを約1/2に希釈したものを用いた。界面活性剤は臨界ミセル濃度(c.m.c.)以下および以上の2種類の濃度とした。NaCl濃度は通常10 mmol/Lとした。NaClの分析には電気伝導度計および蛍光光度計を併用した。有機溶質の分析にはTOC分析計または紫外分光光度計を用いた。溶質分離度(f)および溶質透過係数(D_{rel}/K_s)は次式により算出した。

$$f = 1 - C_2/C_1 \quad C_1: \text{原液濃度}, \quad C_2: \text{透過液濃度 (mmol/L)}$$

$$D_{rel}/K_s \approx J_v(1-f)/f \quad J_v: \text{溶液透過流速 (cm/sec)}$$

3. 結果

3.1 有機溶質単一成分系

非電解質であるアミド、アルコール、芳香族炭化水素の分離度はNaClの分離度に比べて低く、かつ溶質による差が大きかった。アミドの分離度は8.52~44.0%,アルコールの分離度は22.4~83.3%,芳香族炭化水素の分離度は2.6~88.0%であった。アミド、アルコールでは官能基に対する極性置換基効果と表わすTaft定数($\Sigma\sigma^*$)と $\ln(D_{rel}/K_s)$ との間に直線関係が認められ、既に報告したように $\Sigma\sigma^*$ の増加とともに $\ln(D_{rel}/K_s)$ が低下する傾向を示した。芳香族炭化水素は水に対する溶解度の低下とともに分離度が増加する傾向が認められた。界面活性剤の分離度はNaClより高く、c.m.c.以上で

表 1. CA膜のNaCl溶液分離特性

Memb. No.	f (%)	$\ln(D_{rel}/K_s)$	Memb. No.	f (%)	$\ln(D_{rel}/K_s)$
1	97.6	-11.3	4	83.9	-8.80
2	97.1	-11.4	5	98.0	-11.6
3	89.3	-8.94	6	91.6	-10.5

(*) NaCl: 10 mmol/L, 圧力: 40 kg/cm²

表 2. 有機溶質

Solute No.	Solute	Solute No.	Solute
1	ホルムアミド	12	ベンゼン
2	アセトアミド	13	クメン
3	ブチルアミド	14	クロロベンゼン
4	N,N-ジメチルホルムアミド	15	ビフェニル
5	N,N-ジブチルホルムアミド	16	トルエン
6	エタノール	17	オキソレン
7	n-プロパノール	18	ラウリル硫酸ナトリウム(SLS)
8	iso-プロパノール	19	ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LS)
9	n-ブタノール	20	トリメチルセチルアモニウムクロリド(TMCA)
10	iso-ブタノール		
11	tert-ブタノール		

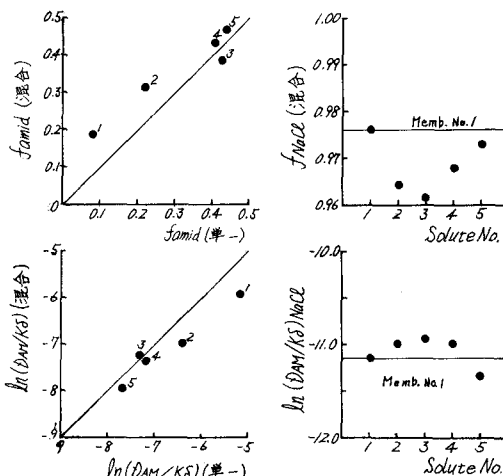


図 1 アミド類の分離特性

はより高い分離度を示した。

3.2 有機溶質-NaCl混合系

いずれの系においても溶液透過流速(J_v)は単一成分系より低下した。溶質分離度については各グループごとに以下にまとめる。

○アミド—混合系におけるアミド, NaClの分離度および溶質透過係数($D_{eff}/K\delta$)を、それぞれの単一成分系の結果と比較して図1に示す。アミドの分離度はNaCl添加によって増加し、その効果はホルムアミドにおいて最も大きかった。NaClの分離度はアミドの存在によってわずかに減少する傾向が見られた。NaCl濃度を0~30 mmol/lに変化させた場合のそれぞれの分離度を図2に示す。アセトアミドを除いて10 mmol/l以上の分離度の変化はわずかであった。

○アルコール—アルコール, NaClともに分離度の変化はほとんど認められなかった。

○芳香族炭化水素—結果を図3に示す。芳香族炭化水素の分離度はNaCl添加により減少し、ビフェニルにおいてその傾向は最も著しかった。逆にNaClの分離度は単一成分系に比べ増加し、ベンゼン共存系において最も顕著な傾向が認められた。これはアミドの場合とは逆の傾向であった。

○界面活性剤—結果を図4に示す。TMCA (c.m.c.以下)において分離度の低下が見られた他は、界面活性剤の分離度の変化は認められなかった。一方NaClの分離度は増加し、その程度は Memb. No. 6 (TMCA)において大きく、かつ、c.m.c.以上において著しかった。

4. 考察

有機溶質-NaCl混合系での分離特性はそれぞれの単一成分系の結果とは少し異なり、さらに、有機溶質の種類によって変化の傾向が異なることが明らかとなった。このような混合系での分離特性の変化は、主に有機溶質の膜透過機構および有機溶質-NaCl相互作用によるものと考えられる。NaClの添加は一般に有機物の溶解度を減少させる。このためにアミド類はCA膜細孔部への分配が抑制されたものと考えられる。芳香族炭化水素はCA膜に吸着して膜を透過する²⁾と言われるが、NaCl添加によりさらに助長されたものと考えられる。界面活性剤もc.m.c.以上ではCA膜に吸着し液体膜を形成する³⁾と言われ、このイオン性液体膜によってNaClの透過が阻止されたものと考えられる。

1) 木曾ら, 日化, 1972, 1, 2) T. Matsumura, et. al.; J. Appl. Polym. Sci., 17, 3683 (1973), 3) R.E. Kesting, et. al.; J. Colloid Interface Sci., 28, 156 (1968)

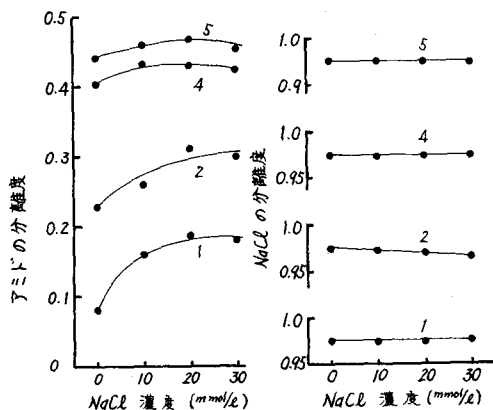


図2. アミド類の分離特性に及ぼすNaCl濃度の影響

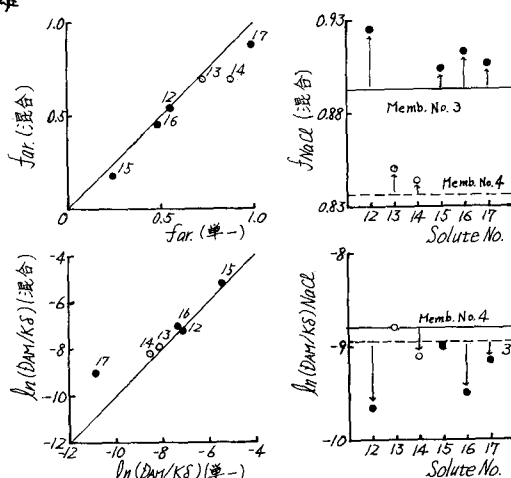


図3. 芳香族炭化水素の分離特性

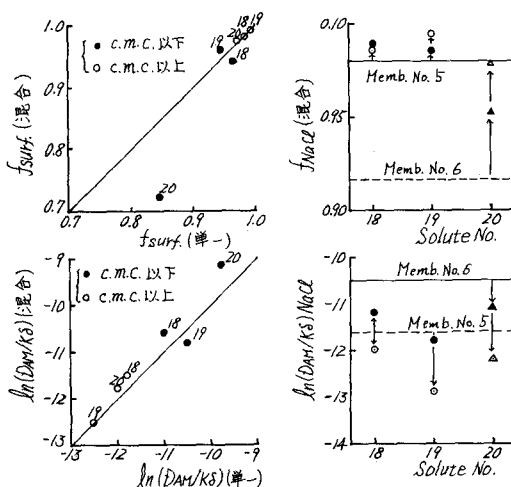


図4. 界面活性剤の分離特性