

II - 546

低圧逆浸透膜の単一無機成分系における膜透過機構について

京都大学工学部 学生会員 金 時浚

正会員 尾崎博明

正会員 寺島 泰

(株) 日立製作所 正会員 山田佳子

1. はじめに

荷電膜は膜中に多数の固定解離基を有し、電荷をもつ溶質との間に電気的な力が作用するために、1価イオンは2価イオンと異なる透過性能を示す。本研究では、このような膜透過機構を明らかにするために、荷電性のある低圧逆浸透膜について、1価および2価の無機イオンの分離性能を調べたので報告する。

2. 実験装置と方法

低圧逆浸透膜には比較的高い溶質阻止性能と溶媒透過性能を有するNTR-729HF膜を用いた。同膜はポリビニルアルコールを荷電層とするヒペラジン系の界面重合法により製膜された。用いた膜処理実験装置（日東電工（株）製、C-10T）は平膜型の薄層流クロスフロー過方式のものであり、有効膜面積は60cm²である。この膜の公称溶質阻止性能は、塩化ナトリウム濃度1500mg/L、操作圧力10kgf/cm²の評価条件で阻止率90%以上とされてる。膜分離実験は表1に示す無機溶液個々について、成分濃度あるいはpHを異ならせて行った。この際、操作圧力は3kgf/cm²、温度は20℃と一定にした。なお、図1に示すように用いた低圧逆浸透膜の溶媒透過フラックスの変化は印加圧力とともに比例した。分析は陽イオンについては原子吸光法、塩素イオンについては硝酸銀法によった。

3. 結果及び考察

3-1 単一無機成分系における溶質分離性能の濃度依存性について

pHを7.0±0.1に維持しながらモル濃度の異なる塩化ナトリウム・塩化カルシウム水溶液の低圧逆浸透膜による分離実験を行った結果を図2に示す。たて軸には透過液中のイオン濃度をとっている。透過液中のカチオンとアニオンの濃度は高濃度域では近づくが、低濃度域では両者の濃度差が大きくなっていく。これは、膜中に存在する固定イオンの影響によるドナン効果の影響¹⁾であり、膜の荷電性は溶質の膜への吸着性や低濃度イオンの阻止性能に大きく影響を与えと考えられる。

図3に単一無機成分系における溶質分離性能の濃度依存性を示す。各イオンの濃度が高くなるに従って阻止率が減少していくことがわかる。特に1価イオンの阻止率の減少は2価イオンの阻止率の減少に比べて大きい。また低濃度では1価イオン及び2価イオン

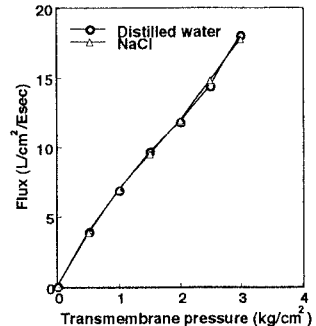


図1 NTR-729HF膜の透過フラックス

表1 無機成分試料の濃度

Composition	Concentration (mg/L)
NaCl	10 - 5000 mg Na ⁺ /L 100 - 5000 mg Cl ⁻ /L
KCl	10 - 2000 mg K ⁺ /L
CaCl ₂	10 - 5000 mg Ca ²⁺ /L 100 - 5000 mg Cl ⁻ /L
MgCl ₂	10 - 2000 mg Mg ²⁺ /L

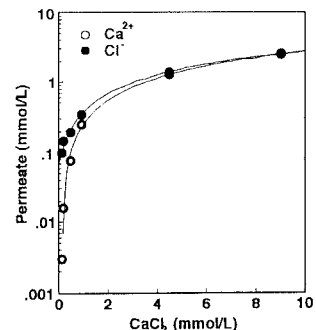
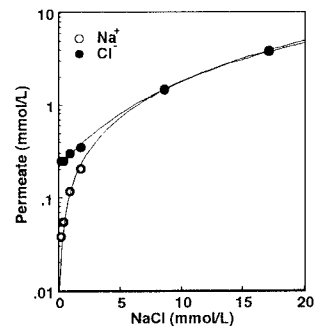


図2 低圧逆浸透膜NTR-729HRによる単一無機成分系の阻止性能

とも阻止率の変化は小さいが、濃度が 10 mmol/L 以上で各イオンの阻止率は $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ の順になっている。これは逆浸透膜について報告されている透過性の序列によく一致している。

3-2 単一无機成分系における溶質分離性能のpH依存性について

塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム水溶液の濃度を各々100mg/Lに、pHを 3.0 ± 0.1 、 5.0 ± 0.1 、 7.0 ± 0.1 および 9.0 ± 0.1 にそれぞれ調整して実験を行った。図3に単一无機成分系における溶質分離性能のpH依存性を示す。1価のカチオンであるナトリウムとカリウムはpH5でもっとも阻止率が低く30%から50%、pH3では40%から70%、pH7およびpH9ではその差は小さく80%程度である。NTR-729HF膜は酸性側ではカチオン性を有し、アルカリ性側では膜中の $-COO$ 基によってアニオン性を有すると言われている。したがって酸性領域ではナトリウムおよびカリウムは膜に接近することが妨げられ、阻止率が高くなると考えられる。pH5のとき阻止率がもっとも低いのはこの膜がpH5付近で等電点をもち、イオンが膜との相互作用のない状態で透過すると考えられる。一方、アルカリ側は逆にナトリウムおよびカリウムが膜に接近し吸着されやすい領域で阻止率が低下すると予想されるが、それに反した結果となっており、荷電性以外の要因を考える必要がある。2価カチオンにおいては1価カチオンとは異なった挙動を示している。pH3のときに両イオンとも高い阻止率を示し、pHが高くなるに従って阻止率は低くなっている。アルカリ側での挙動については、この膜がアルカリ側でカチオン性を有するため、膜表面の固定吸着層近傍にカルシウムやマグネシウムが接近あるいは吸着し、2価カチオンが吸着席を移動しながら膜を通過する機構や、吸着した2価イオンが細孔壁面近くを流れる表面流とともに移動する機構が考えられる。

4. まとめ

1. ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムおよび塩素イオンの単一无機成分系においては、水溶液濃度が高くなるにしたがって阻止率は減少する。
2. 1価カチオンはpH5付近で阻止率がもっとも低く、それより酸性側およびアルカリ側では阻止率は高い。2価カチオンの阻止率はpHが高いほど阻止率は低く、この傾向は膜のpH変化にともなうイオン性によってある程度の説明が可能であるが、1価アニオンの酸性およびアルカリ側の挙動については十分に説明できない。

5. 参考文献

1. 神山義康：逆浸透複合膜の新展開、表面、31(5), pp 66 - 76 (1933)

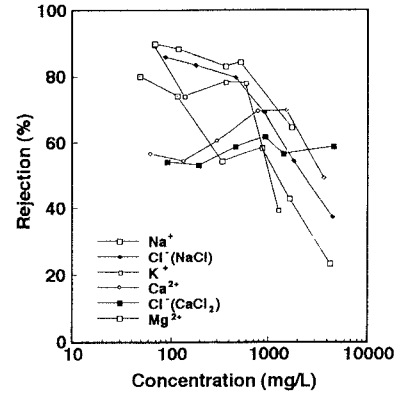


図3 単一无機成分系における溶質分離性能の濃度依存性

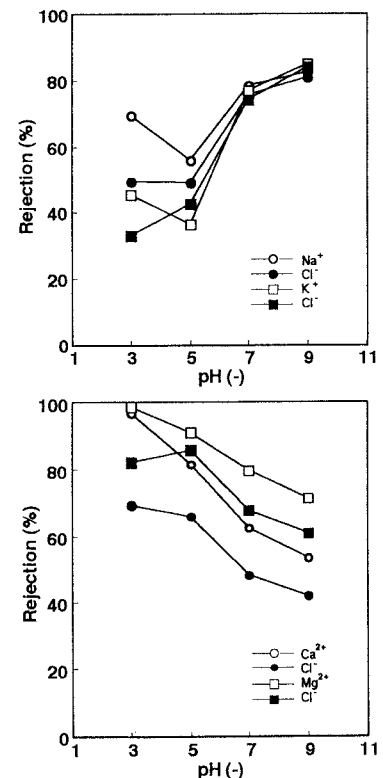


図4 単一无機成分系における溶質分離性能のpH依存性