

低圧逆浸透膜の溶質分離に及ぼす膜 ζ -電位の影響

京都大学大学院工学研究科 学生会員 ○池嶋 規人

大阪産業大学

フェロー会員 寺島 泰、正会員 尾崎 博明

山口大学工学部

Li Huafang

岡山大学工学部

田里 伊佐雄、武田 真一

1.はじめに 低圧逆浸透膜の溶質阻止に対する主な要因としては、溶質の分子量と膜の帯電性が示唆されている¹⁾。溶質の分子量に関しては、低圧逆浸透膜 ES20(日東電工(株)製)の場合、分子量 150 以上の溶質に対してはその 90%以上が阻止される、という結果が報告されている²⁾。また、膜の帯電性は解離性溶質の阻止に対して影響を持つとされる。本報では、流動電位法を用いて低圧逆浸透膜の ζ -電位を計測するとともに、低圧逆浸透法による膜分離実験を行い、膜の ζ -電位が溶質分離に与える影響について検討した結果を報告する。

2.実験装置と方法 流動電位測定における実験装置の概要を図1に示す。この装置は窒素加圧により電解質溶液を流動させた時に膜表面に発生する電位差をマイクロボルトメーターによって測定する装置である。得られた電位差から、以下の Helmholtz-Smoluchowski の式を用いることにより膜の表面 ζ -電位を算出した。

$$\zeta = (4\pi\eta/\varepsilon) \times (1/\rho) \times (E/P)$$

ここで、 ζ : ζ -電位(mV)、 η :電解質の粘度(=0.01poise)、 ρ :水溶液の比抵抗($\Omega \cdot \text{cm}$)、 E/P :圧力に対する流動電位の傾き(mV/cmHg)である。

今回測定を行った膜は日東電工(株)製の 3 種の低圧逆浸透膜(ES20、LF10、NTR-729HF)である。これらの膜の公称 NaCl 阻止率はそれぞれ 99.7%、99.5%、92%である。

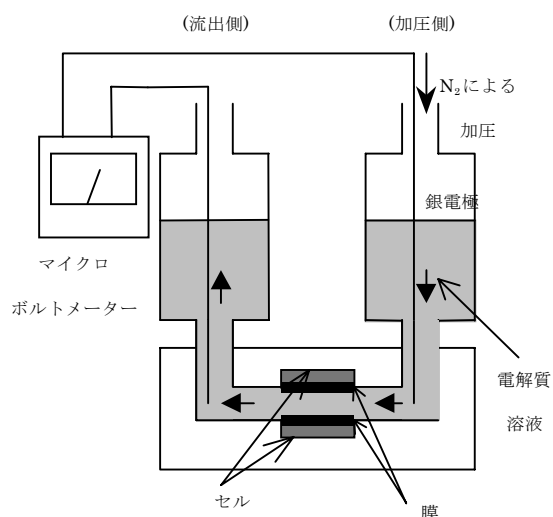


図1 流動電位測定装置の概要

また、膜分離実験ではアクリル樹脂製のテストセル C-10T(日東電工(株)製、有効膜面積 60cm²)を用いた。これは、ポンプ加圧の平膜型で、循環流により濃度分極と膜面汚れを防ぐ薄層流クロスフロー方式を採用している。低圧逆浸透膜 ES20 を用いて酢酸と p-Nitrophenol(ナトリウム塩)、及び Aniline に対して、圧力 0.3MPa、温度 25±2°C、濃度 10mg/L の操作条件の下でそれぞれの膜分離実験を行った。また、溶液の pH は HCl 溶液あるいは NaOH 溶液を用いて所定の値とした。

3.実験結果と考察 電解質溶液として 10⁻³M の NaCl 溶液を用いて各膜の ζ -電位を測定した結果を図2に示す。

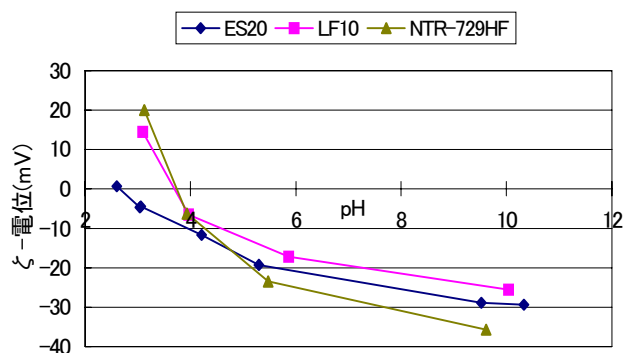


図2 膜の ζ -電位測定結果

キーワード:膜分離、低圧逆浸透膜、膜の ζ -電位、解離定数

〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻

Tel:075-753-5168

各膜の ζ -電位は低 pH 領域ではいずれもプラスであったが、pH の上昇とともにその値が減少し、マイナスに反転した後さらに値が低下した。

図 3 は NTR-729HF について、100mg/L の CaCl_2 溶液に 5 時間浸漬した後の膜の ζ -電位を 10^{-3}M の NaCl 溶液を用いて測定したものと、電解質溶液として 10^{-3}M の CaCl_2 溶液を用いて測定した結果である。この膜の ζ -電位は Ca^{2+} の影響によって、NaCl 溶液のみで測定したものに対してその絶対値が低下した。特に、電解質として CaCl_2 を用いたときはそれが顕著であった。 Ca^{2+} は膜面汚れを起こす物質とされているが、この結果より Ca^{2+} が膜に与える影響の一つとして、膜に吸着、あるいは配位することにより膜の ζ -電位を低下させる作用があることが示された。

図 4 は ES20 における酢酸と p-Nitrophenol、及び Aniline の阻止率の pH による変化である。これらの物質の解離定数(pKa)はそれぞれ 4.7、7.1、4.7 である。pH の上昇とともに酢酸と p-Nitrophenol の阻止率は増加し、Aniline の阻止率は低下した。解離定数より高い pH 領域では酢酸及び p-Nitrophenol は陰イオンとなる。解離する前では分子量が分離に影響を与えている¹⁾が、解離定数以上の pH では膜と溶質との間に電気化学的作用がはたらき、電気的反発力が生じたために阻止率が上昇したものと考えられる。また、高 pH 領域において阻止率が上昇しているのは、図 2 より膜の ζ -電位が pH 上昇とともに負の帯電性が強まっているために電気的反発力が強まったためと考えられる。逆に、Aniline の場合は解離して陽イオンとなるために膜に引きつられ、阻止率が pH 上昇とともに低下したものと考えられる。pH 上昇による阻止率の低下が比較的ゆるやかであるのは、Aniline の分子量が 93 であることから、阻止の要因として分子量が作用したためと考えられる。Aniline よりも分子量が小さい陽イオンに対する阻止率はこれよりも低下する可能性がある。

以上より、pH の上昇とともに解離性溶質の阻止率が変化することから膜の ζ -電位は正負だけではなく、その絶対値も影響要因であることがうかがえる。すなわち、低圧逆浸透膜の ζ -電位は解離性の溶質に対して膜分離効率に影響を与える一因であるといえる。

4. 結論 本報では膜の ζ -電位を流動電位法による計測するとともに、低圧逆浸透法による解離性溶質の分離を行うことにより、膜の ζ -電位の絶対値が解離性溶質の阻止に影響を与えることを示した。膜の ζ -電位が解離性溶質の分離に作用するメカニズムについてさらなる検討を行うことが今後の課題である。

(参考文献) 1) Ozaki ら, APPLICATION OF ULTRA LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS (ULPRO) MEMBRANE TO WATER AND WASTEWATER, Proc. of International Symposium on Development of Innovative Water and Wastewater Treatment Technologies for the 21st century (Hong Kong), pp.70-86, 1999

2) 尾崎ら, 超低圧逆浸透膜による有機化合物の分離特性, 土木学会第 55 回年次学術講演会講演概要集第 7 部, pp.78-79, 2000

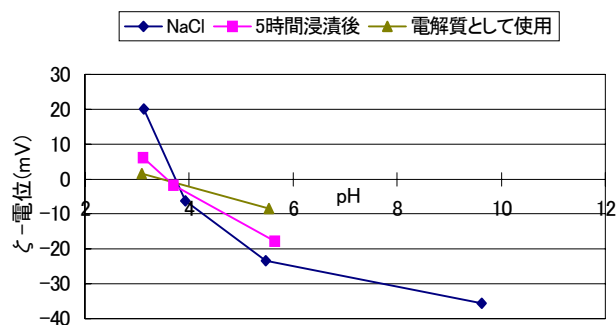


図 3 膜の ζ -電位の Ca^{2+} による影響(NTR-729HF)

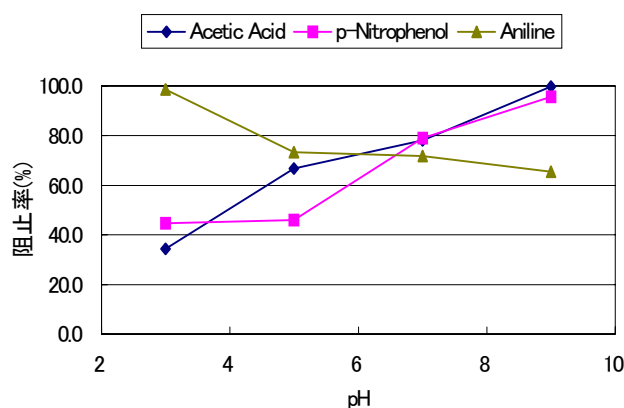


図 4 解離性溶質の分離結果(ES20)