

低圧逆浸透膜の ζ -電位に及ぼす共存物質の影響

京都大学大学院地球環境学舎 学生会員

○池嶋 規人

京都大学大学院地球環境学舎 正会員

松井 三郎

大阪産業大学工学部 正会員 尾崎 博明、児戸 睦尚、深見 晃司

1.はじめに 著者らはこれまでに低圧逆浸透法による内分泌攪乱物質の分離において、共存物質の存在により阻止率が上昇する事¹⁾を示した。本研究では、溶質阻止の主な要因である膜の帯電性に対して共存物質が与える影響について検討を行う事を目的として、共存物質存在下における膜 ζ -電位の測定を行った。

2.実験装置と方法 本実験では流動電位測定装置として、ZETACAD(CAD Instrument(株)製)を用いた。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て、その時にセルの両端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、以下に示す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。

測定に使用した電解質溶液は、 10^{-2}M のNaCl、KCl、 CaCl_2 、 FeCl_3 溶液をそれぞれ用いた。溶液pHは0.1NHCl溶液及び0.1NNaOH溶液によって調整し、所定の値とした。共存させる有機物質として、Aldrich社製のフミン酸、または同フミン酸を基に作成したフルボ酸をTOC濃度で約1mg/Lとなるように調整した溶液を用いた。また、測定に供した

膜は、芳香族ポリアミド系の超低圧あるいは低圧逆浸透膜に属するES20(日東電工(株)製、公称NaCl阻止率99.7%)、UTC70UあるいはUTC60(共に東レ(株)製、公称NaCl阻止率は順に99.5%、55.0%)である。

3.実験結果と考察 図2に電解質溶液としてNaCl溶液を用いて各膜の ζ -電位を測定した結果を示す。各膜の ζ -電位は低pH領域ではいずれも正の値であったが、pHの上昇とともにその値が比較的急激に減少し、マイナス値に反転した後さらに低下し、アルカリ領域では緩やかに減少する傾向にあった。また、グラフを内挿して計算したそれぞれの膜の等電点は、ES20が3.96、UTC70Uが3.56、UTC60は2.59であった。

流動電位法によるES20の膜表面 ζ -電位の値はOzakiら²⁾により、手分析装置により測定されている。膜表面 ζ -電位の絶対値については用いる電解質の濃度などいくつかの因子により影響されるため議論が難しいところであるが、示された結果と、今回の測定においては原理的には同じであるが装置は全く異なるにもかかわらず、測定された電位はほぼ同じ値を示した。このことから、本装置を用いた測定値も多分に妥当性のあるものと言える。

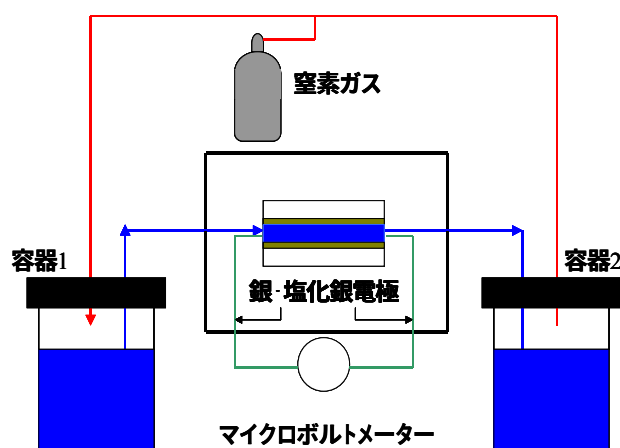


図1 ζ -電位測定装置(ZETACAD)の概要

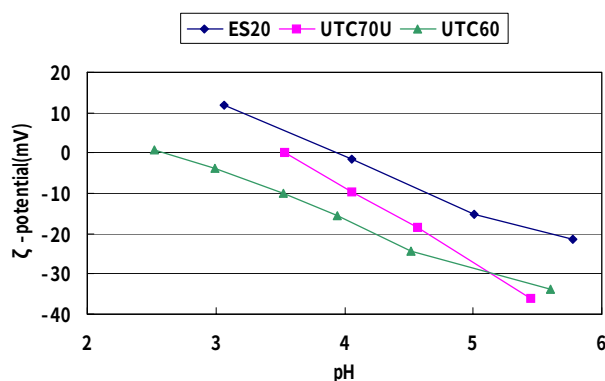


図2 膜 ζ -電位測定結果(NaCl 10^{-2}mol/L)

電解質溶液をそれぞれNaCl、KCl、CaCl₂、FeCl₃溶液として、膜の ζ -電位の測定を行った。図3にUTC60、図4にES20を用いた場合の結果をそれぞれ示す。

膜の ζ -電位の値は、イオンの価数が同じであれば種類によらずほぼ同じ値を示した。また、イオンの価数が増加するほど ζ -電位はプラス側へ移動しており、2価の陽イオンを用いた場合は、等電点が中性側へ移動していた。3価のイオンを用いた場合は ζ -電位が完全にプラスの値に反転した。これらの結果は、膜表面の親水基にこれらの多価陽イオンが吸着することによるものであると考えられる。これに対し、ES20では1価の陽イオンでの測定値と2価のイオンによる測定値での等電点の顕著な移動は見られなかった。いずれの膜も芳香族ポリアミド系であることから、無機多価イオンによる膜表面に対する影響は、材質だけではなく表面構造などにも左右されているものと考えられる。

図5に電解質をNaCl 10⁻²mol/Lとし、フミン酸(+HAと表記)あるいはフルボ酸(+FAと表記)をTOC濃度で約1mg/Lとなるように添加した溶液を用いてUTC60の膜表面 ζ -電位を測定した結果を示す。また、フミン酸10mg/L溶液について48時間分離実験を行った後のUTC60について ζ -電位を測定した結果(HA分離実験後と表記)も同時に示す。

フミン酸及びフルボ酸の共存により ζ -電位の絶対値が大きくなる傾向にあった。また、フルボ酸よりもフミン酸のほうがこの傾向が強く現れていた。フミン酸やフルボ酸はマイナスに帯電していることから、これらの物質が表面に吸着するなどした影響によりこのような結果になったものと考えられる。これに対し、フミン酸分離実験後の膜は中性からアルカリ性領域ではフミン酸共存下における測定値と差は見られなかったが、酸性領域では急激にプラスの帯電性を強め、等電点も中性側に近づく結果となっていた。この結果から、分離実験を行ったことによるフミン酸の吸着以外にも何らかの構造変化が起こっているものと考えら得るため、メカニズムについては今後解明していかなければならない。

4.結論 本報では流動電位法により膜表面 ζ -電位を測定し、共存物質が膜表面に対して与える影響について検討を行った。分離実験による影響については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)池嶋ら: 低圧逆浸透法による内分泌攪乱物質の分離における天然有機物質の影響、土木学会第59回年次学術講演会講演概要集、2004

2)OZAKI ら: The Role of Membrane ζ -Potential in Solute Rejection by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane, Wat. Sci. Tech.: Water Supply, Vol. 2, No. 5-6, 321-328, 2002.

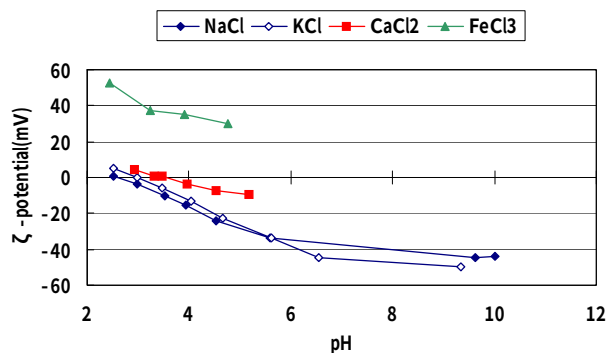


図3 膜 ζ -電位測定結果
(UTC60、電解質濃度 10⁻²mol/L)

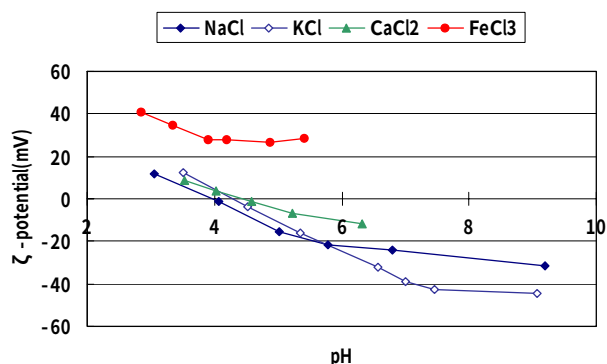


図4 膜 ζ -電位測定結果
(ES20、電解質濃度 10⁻²mol/L)

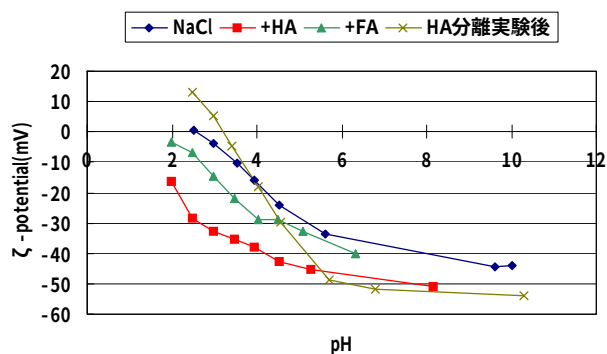


図5 有機物質共存下における膜 ζ -電位
(UTC60、電解質:NaCl 10⁻²mol/L、フミン酸・フルボ酸:
1mgTOC/L)