

逆浸透法における操作因子および輸送 モデルに関する研究

MODEL AND OPERATING FACTORS FOR TRANSPORT PROPERTIES OF OSMOTIC MEMBRANE

岩井重久*・北尾高嶺**・菅原正孝***

By Shigehisa IWAI, Takane KITAO and Masataka SUGAWARA

1. 緒 言

逆浸透法は半透膜の有する選択透過性を利用し、圧力を推進力として、溶媒と溶質の間、あるいは溶質間の分離、濃縮をはかる膜分離法である。本法は、元来、海水の淡水化技術として研究開発されてきたものであるが、近年、本法の分離対象物質の多様性と分離性能の高度さなどの点から、脱塩だけでなく、他の多くの分野での応用研究も盛んになった。とくに、用・廃水処理技術の分野においては、廃水の高度処理プロセスとして、また、工場の水使用におけるクロードサイクルシステムのための単位操作の一つとして注目を集めている。

しかし、原液をたんに膜を通して加圧透過させるだけという非常に単純な操作にすぎないにもかかわらず、イオンなど数 Å 程度の粒径の溶質が高度に分離されることを理由づける透過機構に関する定説は、いまだに確立されていない。さらには、膜を介した物質輸送についてさえ、研究者間でかならずしも合意がえられた数式モデルが確立されているとは言えず、そのために逆浸透現象に関する解析方法も多岐にわたっている。

Merten らは¹⁾、水および塩は、まず膜内に溶解し、その後、低圧側に向かって膜内を拡散するとの仮定に基づいた物質輸送モデルを提案した。このモデルでは、物質の移動を引き起す推進力を膜の高圧側と低圧側の濃度差にあると仮定して、Fick の法則を適用している。したがって、本モデルによると溶質の移動速度は操作圧力にかかわらず一定となる。しかし、多くの研究者の報告にもみられるように^{2)~5)}、一般に溶質の移動速度は、操作圧力により変化するという特性を有していることから、現象を正しく表現していると認められない。さらに、水

と塩は、相互に干渉することなく、まったく独立に膜内を拡散するという仮定は、膜を均質な拡散障壁とみなしている点とも併せて、妥当性に乏しい。そこで、水と塩との相互作用を考慮したモデルとして、Spiegler らによる非平衡熱力学による取扱いがある⁶⁾。このモデルによれば、溶質の移動は、拡散項と移流項とで表示しうるので、操作圧力と溶質移動が関連づけられている。このように、溶解拡散モデルよりは溶質透過の現象をよりの確に表現しうる点では、Spiegler らのモデルは一步進んだ数式モデルと言える。

しかし、以上のモデルにおいては、いずれも膜の微細構造を考慮しないで、膜をたんなるブラックボックスとして扱っている。したがって、式中の係数の物理的な意味があいまいであるなど具体性に欠けるが、現象論的な輸送式としては、Spiegler らの式は有用である。

このように膜を均質媒体として取扱うのではなく、膜が実質部と空隙部より成るとして、物質移動現象のモデル化を試みている研究者も多い。その大部分は、溶質の輸送は、拡散流と粘性流の2つの流れに基づくと考えている点で共通しているが、これらのモデルの基本概念にはそれぞれ若干の違いがある。著者らも、膜が多孔性であるという見地に立っているが、本研究では、物質輸送のモデル式を提示し、その妥当性ならびに溶質移動を支配する操作因子に対して実験的な検討を加えた。

2. 物質輸送モデル

(1) 既応の多孔膜物質輸送モデル

膜を不均質、疎密の分布を有するものとみなして、物質輸送現象のモデル化がなされたものをいくつかあげて、それらの基本概念およびモデル式中の諸係数の物理化学的な意味を検討する。

Sherwood らは⁷⁾、水および溶質は、拡散流と細孔流

* 正会員 工博 京都大学教授 工学部衛生工学科

** 正会員 工博 京都大学助教授 工学部衛生工学科

*** 正会員 工修 京都大学助手 工学部衛生工学科

との両者を通じて膜内を移動するとの仮定のもとに、次式を提示した。

$$J_s = k_s M_s (C_h - C_l) + k_v M_s \Delta P_r C_h \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$J_w = k_w (\Delta P_r - \Delta \pi) + k_v M_w \Delta P_r C_h' \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに、 J_s は溶質の流束、 J_w は水の流束、 k_w 、 k_v 、 k_s はそれぞれ水の拡散、細孔流、溶質の拡散に対する膜係数、 C_h 、 C_h' は、高圧側膜面における溶質および水の濃度、 C_l は透過水の溶質濃度、 M_s 、 M_w は溶質および水の分子量、 ΔP_r は膜の両側の圧力差、 $\Delta \pi$ は膜の両側の液の浸透圧差である。このモデルでは、拡散は膜の実質部つまり膜の主成分である高分子物質が密に配列している結晶性部分にて起こり、細孔部においては、溶質濃度は変化せず同一濃度のまま膜内を通過するとしているが、これは細孔をたんに溶液が漏れ出てくる欠陥構造であると考え、その部分にまったく排除機能をもたせていない。したがって、水および溶質の相互干渉の仮定をも含めて、本モデルは、本質的には溶解拡散型のモデルと同じ考えに立つものと思われる。

Michaels らは²⁾、アルカリ金属塩を用いた実験結果から溶質の輸送モデルとして次式を提示し、諸係数の検討を行っている。

$$J_s = (a + b \Delta P_r) C_h \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 a 、 b はパラメーターである。これによると、イオンの移動は、実質部と細孔部の両者において起こり、前者は濃度差を推進力とした拡散流で占められているが、後者のうち孔径が分子オーダーの細孔では、圧力勾配と濃度差に支配される活性化拡散の存在を仮定しなければならないとしている。したがって、圧力に依存しない第一項は、実質部での移動量を表わしている。第二項は、たんなる体積流ではなく、パラメーター b の値は、イオンの水和半径に依存する。また、水は実質部のなかを分子拡散により輸送されるとした。

Yasuda らは³⁾、分子オーダーの孔は、定常的な孔ではなく、分子のよう動による孔と考え、自由体積理論によって物質輸送モデルを立てたが、拡散流だけの場合を完全な膜とし、粘性流には塩の排除機能を認めていないなど取り扱いそのものは溶解拡散型とほぼ同様である。

$$J_w = J_{w,f} + J_{w,d} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$J_s = [K_w - P_w v_w / RT] [(\Delta P_r - \Delta \pi) / \Delta X] C_h + P_s [(C_h - C_l) / \Delta X] \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここに、 $J_{w,f}$ 、 $J_{w,d}$ は水の粘性流および拡散流、 R は気体定数、 T は絶対温度、 ΔX は膜の有効厚さ、 P_s は塩の膜中拡散係数である。式(5)の第一項は粘性流、第二項は拡散流による塩の輸送を表わす。また、 K_w 、 P_w は、水の膜透過性に関して次のように定義される係数であり、 v_w は水のモル体積である。

$$J_{w,d} = P_w (\Delta C / \Delta X) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$J_{w,f} = K_w (\Delta P_r / \Delta X) \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに、 ΔC は膜の両側の濃度差である。したがって、塩の移動に関する圧力依存項は塩の種類によらず一定であり、水の膜透過性だけで決定される。

以上のモデルでは、膜中に細孔の存在を仮定しているが、物質の輸送は、細孔部および実質部のいずれの場合においても起こっているとして解析している。これらに対し、Sourirajan らは、その一連の研究を通じて、水、塩などの物質はすべて細孔部を通して輸送されるとした選択的吸着モデルを提示している⁴⁾。しかしながら、彼らの用いた具体的な数式モデルは、濃度分極現象を考慮しているが、本質的には Merten らの溶解拡散型とまったく同じのものであり、種々の実験データから判断しても、かならずしも輸送現象を的確に表現しているものとは考えにくい。

(2) モデルの概要

著者らは、膜を多孔性物質であるとして、水および溶質は Sourirajan らと同様に細孔部を通して輸送されると考えた。このように膜の構造を規定するとともに、水および溶質は、細孔内を膜の実質部との相互作用をうけつつ拡散流と粘性流により膜中を移動するとして、水透過速度 J_w と溶質透過速度 J_s を次のように表わした。

$$J_w = A (\Delta P_r - \Delta \pi) \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$J_s = P_s \frac{\Delta C}{\Delta X} + \epsilon J_w C_h \quad \dots\dots\dots (9)$$

ここに、 A は水透過係数、 ϵ はパラメーターである。このモデルでは、溶質の移動は、粘性流と拡散流に基づくとし、さらに粘性流は、膜や溶質の物理化学的特性、膜と溶質との相互作用などによって固有の濃度を有しており、また、易動性も異なる。拡散流についても同様な物理化学的特性により変化する。すなわち、溶質種によって P_s 、 ϵ 、 A の諸係数が変化すると考えた。

これらの係数値を規定する因子としては、溶質の物理化学的特性（電離度、イオン価、水和径など）、膜の物理化学的性質（細孔の大きさおよびその分布、膜の誘電率、電位、膜の有効厚さなど）、膜と溶質との親和性さらには共存する溶質や pH、温度などの液特性が考えられる。

本研究においては、式(8)、(9)の適用の可能性を検討し、水および溶質の膜透過に対する影響因子のいくつかを明らかにしようとした。

3. 実験装置および方法

実験には、2台の回分式のガス加圧型逆浸透装置を用いた。槽内には、膜面上での濃度分極を最小限にとどめる

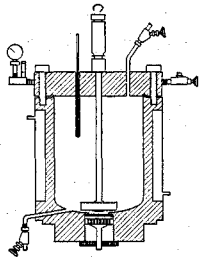


Fig. 1 Reverse osmosis apparatus (A-type).

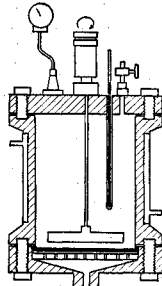


Fig. 2 Reverse osmosis apparatus (B-type).

Table 1 Outline of reverse osmosis apparatus.

	A-type	B-type
Feed solution volume (l)	5.0	1.4
Membrane area (cm ²)	9.0	67.2

ために、膜面のごく近傍に攪拌翼を設けてある。また、加圧には、圧縮窒素ガスを用いた。なお、Fig. 1, 2にそれぞれA型およびB型の装置の断面を示す。Table 1には各装置の概要を示す。

逆浸透装置の底部に取り付ける膜は、Loeb らの製法に準じて作製したもの⁹⁾、市販品 (Eastman 社製 KP-90) の 2 種類を使用した。前者の製膜工程は以下のとおりである。まず、セルロースアセテート (Eastman 社製, 398-3)、ホルムアミド、アセトンを 25:30:45 の重量比で混合したキャスト液をつくり、20~22°C の雰囲気のもとでガラス板に任意の厚さ (100~200 μm) の膜をひき、溶媒であるアセトンを 30 秒間蒸発させたのち、膜をガラス板とともに 2 時間以上 5°C 以下の冷水中に浸漬して溶媒を溶出させた。このようにしてつくった膜を 79±1°C の温水中で 10 分間熱処理した。さらに、実験に使用するまえに、膜の安定化を目的として、40~50 kg/cm² の圧力で 1 日以上 の圧密処理を施した。なお、実験に使用した膜のうち、このようにしてつくった私製膜には K、Eastman 社製膜には E という記号を使用し、膜番号の前につけて区別する。

実験に供した試料溶液は、特級試薬を蒸留水に溶解して作成した。溶液濃度は、浸透圧が無視しうる程度に保つため、ほとんどの場合約 10⁻³ mol/l に調整した。なお、金属塩の溶解との関連で問題になる溶液の pH は、本実験においては 3.4~6.3 の範囲にあった。

次に実験方法について述べる。まず、所定の温度に調整した原液試料を逆浸透装置の槽内に入れ、500~800 rpm で攪拌を続けながら、目的とする操作圧力をかけるためにポンプより窒素ガスを槽内に導入する。加圧後は透過水濃度がほぼ安定しはじめた時点から透過水を秤量ビンで採取する。一定時間間隔で 2~3 回採取する。ただし、これら採取時間や採取量などは、圧力や温度な

どの操作条件によりそれぞれ若干異なる。また、実験中の槽内試料温度を一定に保つために、恒温室で実験を行うとか、槽周辺に水温一定の循環水を通すなどの方法を用いた。採取した透過水は、化学天秤でその重量を測定して透過量を求めた。そして、最後に採取した試料を透過水の濃度測定に用いた。また、槽内の原水濃度は、実験中に徐々に高くなるので、実験終了時に槽内に残留している液を高圧側溶液とみなし、この液濃度を原水濃度として排除率などの計算に用いた。

溶液濃度の測定は、原子吸光分光光度計 (Jarrel Ash A-1) と電気電導度計 (TOA FU-22 A 型) による。

(2) 膜内拡散係数の測定

溶質の膜内拡散係数の測定には、Fig. 3 および Fig. 4 に示す A, B の 2 型式の拡散セルを用いた。A 型セルは、膜をはさんだ両室の各容量は約 9 ml であり、膜の有効断面積は 3.14 cm² である。B 型セルは、各室の容積は約 6 l と A 型セルとはその規模がまったく異なる。有効膜面積も 50.3 cm² と B 形式の逆浸透装置の有効膜断面積に匹敵する大きさである。B 型セルの各室には、攪拌子を投入して、マグネティックスターラーにて攪拌できるように工夫したが、A 型セルでは、とくに強制攪拌装置を取り付けていない。

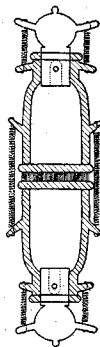


Fig. 3 Apparatus for diffusion test (A-type).

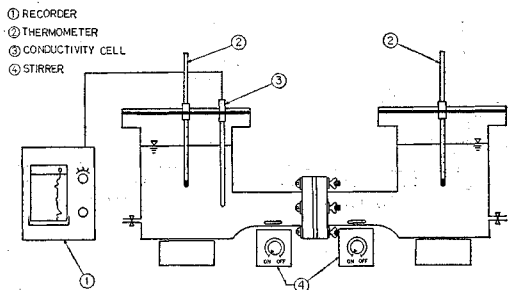


Fig. 4 Apparatus for diffusion test (B-type).

測定操作は、A 型と B 型とは異なる。A 型では、純水と溶液を各室に充滿させたのち、各室内の混合が速くに行われるように溶液側を上側、純水側を下側にして設置する。なお、本研究で用いた膜は非対称膜であるが、膜はそののち密層が溶液側になるように設定した。そして、一定の雰囲気温度条件下で任意時間 (通常 3~24 時間) 放置したのち溶液側と純水側の溶質濃度を原子吸光分光光度計にて測定する。一方、B 型セルにおいては、

純水と溶液を各室に 4 l ずつ入れて、攪拌子による混合を続行しながら、やはり同一雰囲気温度下で任意時間放置する。膜のち密層が溶液と接するように膜を設定するのは A 型の場合と同じである。そして、純水側の溶質濃度変化は、電気導度計にて連続記録させて求めたり、場合によっては、ある時間間隔ごとに各室より 5 ml ずつ採取して、原子吸光分光光度計にて金属濃度を測定する。

以上のようにして求めた時間と純水側の濃度などから次式により膜内拡散係数、 P_s (cm²/sec) を算出した。

$$P_s = \frac{V_p \Delta X}{(V_p/V_i + 1) A_m t} \ln \left\{ \frac{1 + (V_p/V_i)(C_p/C_i)}{1 - C_p/C_i} \right\} \quad \dots\dots\dots(10)$$

ここに、 V_i , V_p は、それぞれ溶液側、純水側の室容積 (cm³)、 C_i , C_p はそれぞれ時間、 t (sec) における溶液側、純水側の溶質濃度 (mol/l)、 ΔX は膜の有効厚さ (cm) および A_m は膜の有効断面積 (cm²) である。

なお、測定に用いた膜は、3.(1) で述べたものと同じである。膜厚は、マイクロメーターで計測し、数か所の測定値の平均値で表わした。

4. 実験結果および考察

(1) 水透過速度に及ぼす圧力および温度の影響

単位時間、単位面積あたりの透過水容積を水透過速度と定義して、各種金属塩の水溶液 (濃度は約 10⁻³ mol/l) に対する水透過速度と操作圧力との関係を Fig. 5 に示

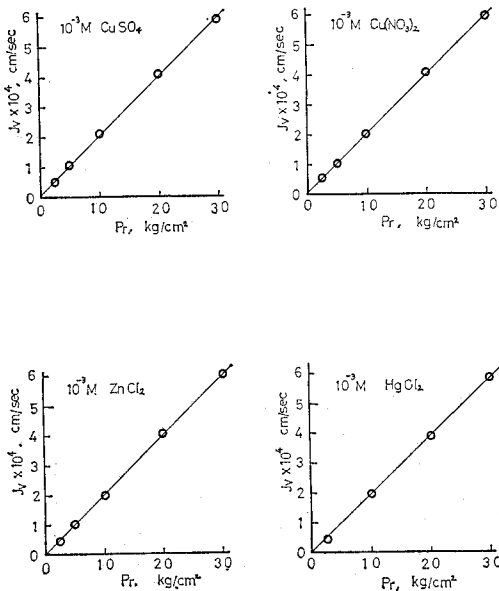


Fig. 5 Water flux vs. driving force at 22°C for E-902 membrane.

す。この図に示したように、本実験の操作圧力範囲では、水透過速度と操作圧力の間には、ほぼ比例的な関係が成立している。これは、用いた水溶液が希薄であるために、水溶液の浸透圧、 $\pi (=RTC)$ が約 0.05 kg/cm² であり、式 (8) において $4\pi \ll 4P_r$ となるので、結局次式で近似しうることになる。

$$J_v = AP_r \dots\dots\dots(11)$$

水透過係数、 A は本実験では、溶質の種類には依存しないようである。それよりも、 A の値は、温度の影響により強く受けると考えられる。そこで、操作圧力を 40 kg/cm² に固定し、液温を 4~30°C の間で数段階に変化させて、水透過速度、 J_v を求めるとともに、それぞれの温度における水透過係数、 A を算出した。水溶液ではなくて、純水に対する場合の A をとくに純水透過係数と呼ぶ。 A の値は、Table 2 に示したように、温度が高いほど大きくなるが、他方、各温度

Table 2 Water permeability at various temperature for membrane K-331.

Temperature (°C)	Water permeability (ml/sec·cm ² ·kg/cm ²)
4	9.60×10 ⁻⁶
10	1.18×10 ⁻⁵
15	1.35×10 ⁻⁵
20	1.52×10 ⁻⁵
25	1.63×10 ⁻⁵
30	1.94×10 ⁻⁵

における純水および水溶液の A 値と液の粘度、 η との積を求め、これを温度に対してプロットすると Fig. 6, 7 のようになる。ただし、水溶液の粘度は、その濃度が

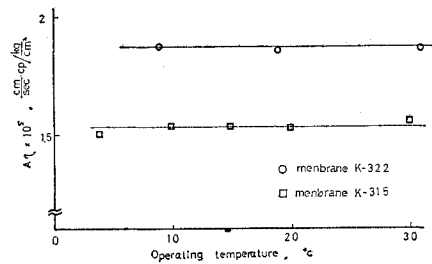


Fig. 6 Effect of temperature on pure water permeability.

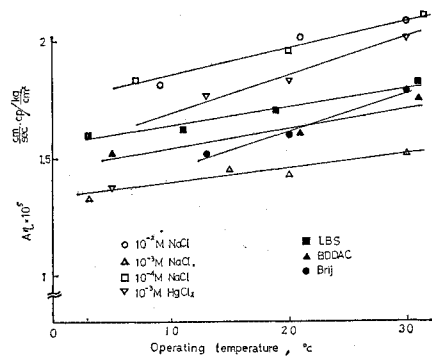


Fig. 7 Effect of temperature on water permeability (Membrane K-311).

10⁻³ mol/l 程度の希薄溶液であるので純水と同一であるものとして取扱ったが、とくに問題はないと思われる¹⁰⁾。これより、純水においては、A と η との間には、反比例の関係が成り立っていることがわかる。純水に関しては、すでに Govindan ら¹¹⁾ も同様の結果をセルロースアセテート膜に対して得ている。本実験では、とくに水溶液に対する A の温度依存特性に着目した結果、Fig. 7 で明らかなように、純水の場合と異なり、A と η との間には反比例の関係がかならずしも成立していない。しかも、Aη は低温から高温にかけて増加傾向を示す。また、その変化率も溶質によりやや異なる。本実験では、わずかの限られた種類の溶質であるが、電解質である。NaCl に比べて HgCl₂ といった非電解性の溶質のほうが、温度の影響を強く受けていると推察できる。なお、3種の界面活性剤の例も同時に図示した。金属塩と同様な傾向を示している。

水溶液に対する温度の影響については、Agrawal らの報告¹²⁾ があり、そこではとくに NaCl 溶液を対象にしている。それによると、0.5 mol/l の NaCl 溶液では、純水と同じく、Aη は一定であるが、2.0 mol/l の NaCl 溶液では、温度上昇につれて Aη は減少するという。そして、その原因を液の密度、粘度および浸透圧の変化に求めるとともに、おそらく膜の選択吸着性も温度により変化を受けているのではないかと述べている。これに対し本実験では、Agrawal らが対象とした濃度よりもさらに低い濃度領域の水溶液を用いた結果、Aη は一定値を示さず、またその値も温度上昇とともに増加するというように、高濃度域におけるのはまた違った透過特性があることがわかった。低濃度域におけるこうした傾向は、膜と溶液間の溶質の吸着平衡が、その温度特性などからも、大いに関与している結果として現われているのではないかと考えられる。そして、高濃度になるにつれて、浸透圧などの液性が主要因となった透過特性に変化していくものと思われる。

(2) 溶質透過の諸特性

a) 排除率

操作圧力と排除率に関する実験結果を Fig. 8 に示す。ここで、排除率を次のように定義する。

$$\text{排除率} = 1 - \frac{\text{透過水の濃度}}{\text{原液の濃度}}$$

Fig. 8 より、排除率の圧力依存性に関しては、圧力の増大につれて排除率が高くなる傾向があり、とりわけ低圧域における排除率が大きく変

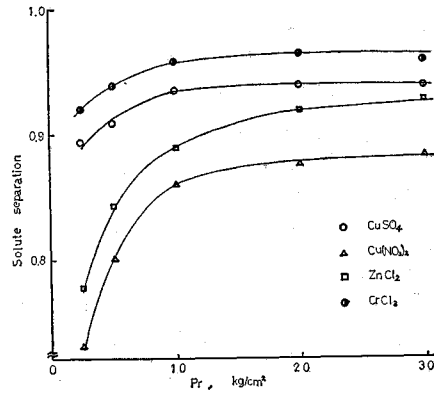


Fig. 8 Solute separation as a function of driving force at 22°C. Conditions: 10⁻³ M feed solution (Membrane E-902).

化すると言える。こうした排除率の圧力依存特性は、NaCl をはじめとする金属塩に対しても報告されている^{11), 13)}。

このように操作圧力によって溶質の排除率が変化することは、4.(1)の実験結果からわかるように、水透過速度が関与しているとも考えられる。このように仮定すると圧力以外の操作因子で水透過速度に変化をもたせて、その排除率特性を知ることは、溶質の輸送機構を論じる際にも有用な知見を与えることになるだろう。その因子としては、水の粘度を大きく左右する温度をまず最初にあげなければならない。こうした観点から、本節では排除率に及ぼす操作圧力と操作温度の影響を比較検討した。

Fig. 9 に操作温度を変数とした場合の操作圧力と排除率の関係を示す。対象とした溶液は、10⁻³ mol/l の

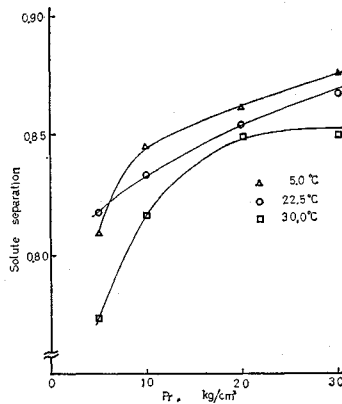


Fig. 9 Solute separation as a function of driving force at various operating temperature. Conditions: 10⁻³ M NaCl feed solution (Membrane K-311).

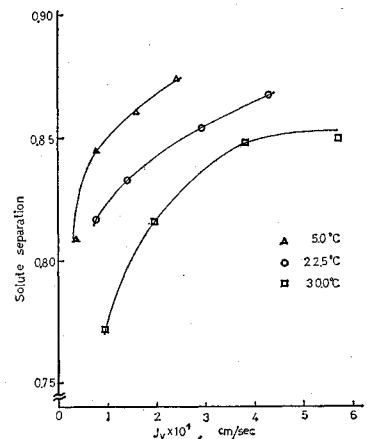


Fig. 10 Solute separation as a function of J_v at various operating temperature. Conditions: 10⁻³ M NaCl feed solution (Membrane K-311).

NaCl 溶液であり、温度範囲は 5.0 ~ 30.0°C である。操作圧力 5.0 kg/cm² における 22.5°C と 5.0°C とにおける排除率が逆転しているのを除けば、高温よりも低温におけるほうが排除率が高い。Fig. 9 の結果を操作圧力にかえて水透過速度をとって、排除率との関係を示したのが Fig. 10 である。このような変換を行うと、前述した低圧領域における排除率の逆転現象も解消して、操作温度と排除率との関係はよりいっそう明確になる。つまり同一水透過速度であっても、温度が高くなるにつれて排除率は低下する。

以上のように、結果的に同一の水透過速度を与える操作を行っても、その速度の変化を引き起す因子が圧力であるか、温度であるかによって排除率の変化に関してはまったく逆の傾向を示すということが明らかになった。この現象については、排除率よりも溶質透過速度の変化という点から論じた方が適切であると思われるので、その考察は次節で行う。なお、比較的高濃度な NaCl 溶液に対しては、前述の Agrawal らの研究があるが、希薄溶液については言及していない。

b) 溶質透過速度

前節では、溶質透過をたんに排除率で表示して、操作因子との関連を述べたが、溶質の膜輸送機構に検討を加える意味で、排除率と水透過速度の両者から定まる溶質透過速度に着目した。

一定温度条件下における 溶質透過速度と操作圧力 (5

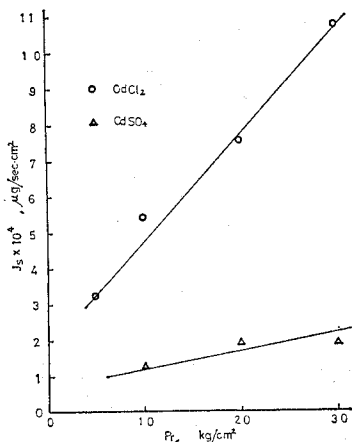


Fig. 11 J_s vs. P_r for Cd. Conditions: 10^{-3} M feed solution, temp. 22°C (Membrane K-402).

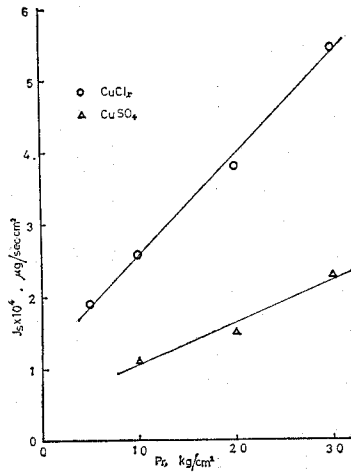


Fig. 12 J_s vs. P_r for Cu. Conditions: 10^{-3} M feed solution, temp. 22°C (Membrane K-402).

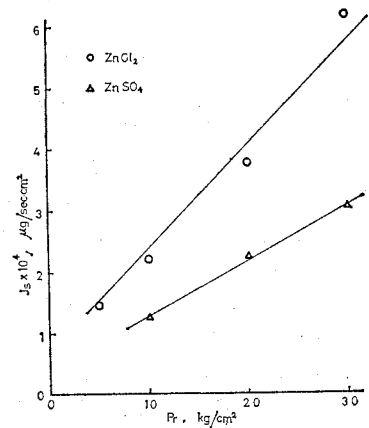


Fig. 13 J_s vs. P_r for Zn. Conditions: 10^{-3} M feed solution, temp. 22°C (Membrane K-402).

~30 kg/cm²) との関係種々の金属イオン、金属塩に対して求めた結果を Fig. 11~13 に示す。横軸は有効操作圧力、縦軸は溶質透過速度を表わす。これらの図よりわかるように、溶質透過速度と有効操作圧力とはほとんど直線関係を保っている。ということは、前述のように有効操作圧力と水透過速度が比例関係にあることとあわせて考えると、式 (9) でもって溶質透過速度を表示することができる。直線の傾きおよび縦軸切片ともに溶質によって異なる。同一金属種であっても、化合物形態により式 (9) の諸係数に差があり、硫酸塩に比較して塩化物の方が透過性が高い。

次に、溶質透過速度を操作温度の面からその特性を求

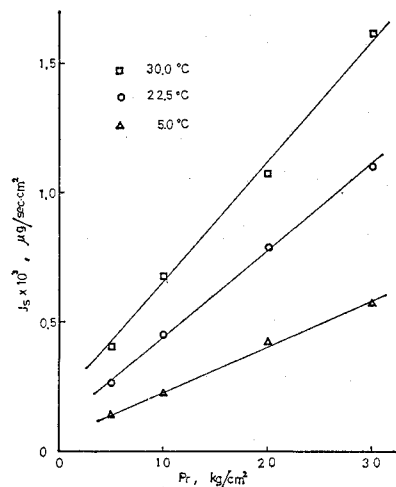


Fig. 14 J_s vs. P_r at various operating temperature. Conditions: 10^{-3} M NaCl feed solution (Membrane K-311).

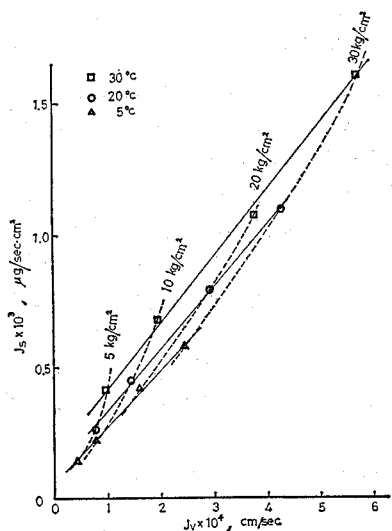


Fig. 15 J_s vs. J_0 at various operating temperature and pressure. Conditions: 10^{-3} M NaCl feed solution (Membrane K-311).

めた結果を述べる。対象とした溶液は、 10^{-3} mol/l の NaCl 溶液であり、温度範囲 $5\sim 35^\circ\text{C}$ 、操作圧力範囲 $5\sim 30$ kg/cm² における NaCl の透過速度を求めた。その結果を Fig. 14 に示すが、この図より、低温になるほど溶質透過速度が減少することが明らかである。また、Fig. 15 から、各操作温度における水透過速度に対する溶質透過速度の増加率は、操作温度により多少異なる。このように、水透過速度を変数としても、細孔流に依存する透過速度に差がみられるが、それ以上に、各操作温度における溶質透過速度の間に存在する差は、拡散速度の差がそのまま大きく寄与して現われたものである。

さらに、Fig. 15 における点線は、一定操作圧力のもとでの温度変化に伴う水透過速度と溶質透過速度の関係を表わしているが、この点線は、下に凹型の曲線を描いており、外挿すると縦軸上のほぼ同一点に集中する。

(3) 膜内拡散係数とその影響因子

a) 各種金属塩の膜内拡散係数

Table 3 P_s of metallic ion at 22°C for membrane E-902 (10^{-3} M solution)

Solute	P_s (cm ² /sec)
NaCl	5.41×10^{-9}
CuCl ₂	3.54×10^{-9}
ZnCl ₂	3.59×10^{-9}
FeCl ₃	2.16×10^{-10}
CrCl ₃	9.50×10^{-10}

(Cell type A)

膜内拡散係数の測定結果を Table 3~5 に示す。Table 3 には、塩化物溶液を対象として金属の膜内拡散係数値をあげた。総体的に 1 価 > 2 価 > 3 価の順に値が小さくなる。また、Table 4 には、アルカリ金属として Li, Na, K, Cs, Rb の塩化物溶液を用いて求めた金属塩の膜内拡散

Table 4 Diffusibility in water and membrane of 10^{-3} M alkali chloride (Membrane K-401).

Solute	Cation stokes radius (Å)	D_s^{10} (cm ² /sec) (25°C)	P_s (cm ² /sec) (22°C)
LiCl	2.54	1.345×10^{-5}	2.11×10^{-7}
NaCl	1.95	1.585×10^{-5}	2.54×10^{-7}
KCl	1.33	1.964×10^{-5}	2.75×10^{-7}
RbCl	1.27	2.024×10^{-5}	3.16×10^{-7}
CsCl	1.27	2.013×10^{-5}	2.96×10^{-7}

(Cell type B)

係数を示す。この結果、 $\text{Rb} > \text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ の順で、原子番号の一番小さい Li の透過性が最低である。透過性を金属イオンの物理化学的特性と対応させるために、Table 4 には、水中拡散係数、ストークス半径なども同時に載せた。これによると、電導度あるいはゼーン電気泳動によって得られた結果から算出された実効イオン半径(ストークス半径)の大きさとの対応関係がよいようである。さらに、水中拡散係数とはきわめてよく対応しており、拡散過程における金属と膜との相互作用に関しては、金属種間には透過順位が変わるほど大きな違いが存在しないものと推察される。このようなアルカリ金属塩の透過順位の特性は、塩化物に限らず硫酸塩や硝酸塩についても該当すると思われる (Table 6 参照)。

次に、同じ金属でも水に溶解させる場合の化合物形態により、金属の膜内拡散係数が変化するかどうかを明らかにするために、塩化物、硫酸塩、硝酸塩の3種の化合物について比較した。Table 5 から、全般的に透過性の順は、硝酸塩 > 塩化物 > 硫酸塩となる。とりわけ、アルカリ金属塩では、硫酸塩の透過が他の2つの塩にくらべてきわめて小さく、膜内拡散係数では他の塩のその1/10 以下という値である。これに対して、2 価の金属塩においては、硝酸塩と他の塩との差がとくに大きく、塩化物と硫酸塩との間には、アルカリ金属におけるほどの

Table 5 Diffusibility in water for heavy metal (5×10^{-3} M solution) at 22°C (Membrane K-402).

Solute	Compound	P_s (cm ² /sec) (by diffusion)	P_s (cm ² /sec) (by reverse osmosis)
Cu	CuCl ₂	5.29×10^{-9}	4.09×10^{-9}
Ni	NiCl ₂	2.33×10^{-9}	—
Zn	ZnCl ₂	4.02×10^{-9}	1.88×10^{-9}
Cd	CdCl ₂	3.60×10^{-9}	3.09×10^{-9}
Cu	CuSO ₄	2.61×10^{-9}	1.48×10^{-9}
Ni	NiSO ₄	3.04×10^{-9}	—
Zn	ZnSO ₄	2.39×10^{-9}	1.01×10^{-9}
Cd	CdSO ₄	1.30×10^{-9}	1.48×10^{-9}
Cu	Cu(NO ₃) ₂	10.57×10^{-9}	—
Ni	Ni(NO ₃) ₂	9.73×10^{-9}	—
Zn	Zn(NO ₃) ₂	8.88×10^{-9}	—
Cd	Cd(NO ₃) ₂	9.31×10^{-9}	—

(Cell type B)

Table 6 Diffusibility in water and membrane of 5×10^{-3} M alkali salts (Membrane K-403)

Solute	P_s (cm ² /sec) (22°C)	D_s^{10} (cm ² /sec) (25°C)
KCl	3.58×10^{-8}	1.933×10^{-8}
LiCl	2.94×10^{-8}	1.323×10^{-8}
K ₂ SO ₄	3.00×10^{-8}	—
Li ₂ SO ₄	2.20×10^{-8}	—
KNO ₃	1.14×10^{-7}	1.866×10^{-8}
LiNO ₃	7.87×10^{-8}	1.289×10^{-8}

(Cell type B)

のように、アルカリ金属塩の水中における拡散係数は、塩化物>硝酸塩であり、塩化物と硝酸塩については、その特性が膜内と水中とは異なり、膜中での硝酸イオンの透過が顕著である。

b) 濃度および温度の影響

膜内拡散係数を支配する影響因子として、濃度と温度とを欠かすことはできない。濃度依存特性は、LiCl, NaCl, KCl の各水溶液について求めた。濃度を 10^{-3} , 5×10^{-3} , 10^{-2} , 5×10^{-2} , 10^{-1} mol/l の 5 段階に変化させてえた膜内拡散係数を Fig. 16 に示す。低濃度域では濃度の影響を強く受けるが、 5×10^{-2} mol/l 以上になると、ほぼ一定値に近づく傾向がうかがわれる。また、

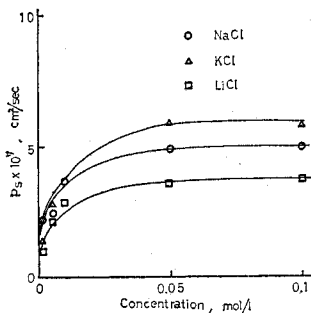


Fig. 16 Effect of concentration on P_s for salt at 22°C (K-403 Membrane).

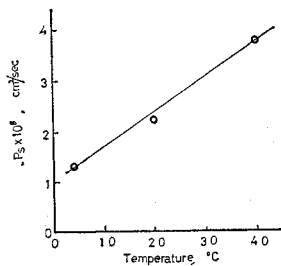


Fig. 17 Effect of temperature on P_s for Cd. Conditions: 10^{-3} M CdCl₂ solution (E-905 Membrane).

差はない。このように、金属種によらず、金属イオンあるいは金属塩の膜内拡散を規定する因子として陰イオンの果たす役割は大きい。

さらに、Table 6 に示した

ように、アルカリ金属塩の水中における拡散係数は、塩化物>硝酸塩であり、塩化物と硝酸塩については、その特性が膜内と水中とは異なり、膜中での硝酸イオンの透過が顕著である。

Fig. 17 には、5~40°C の温度範囲における温度と膜内拡散係数の関係を示す。温度の影響はかなり大きく、40°C での膜内拡散係数は、20°C でのその約 1.7 倍である。通常、液相での拡散係数の温度影響は、Eyring の式あるいは実験式を用いて知ることが

できるが、いずれの式でも 1°C の温度上昇につき拡散係数は約 3% 増加するという結果が得られている¹⁰⁾。膜内拡散係数の場合も、本実験結果からほぼ同様な関係が成立している

ものと思われる。

(4) 輸送式の圧力非依存項の検討

定性的には式 (9) で表示した溶質輸送式が成り立つことはすでに記した実験結果からほぼ明らかであるが、ここでは定量的な検討を一部行う。その一つの方法として水透過速度と溶質透過速度の実測値より外挿によって式 (9) の右辺第一項を求め、これより算出した膜内拡散係数と拡散セルを用いて求めた膜内拡散係数を比較する。Cu, Cd, Zn の 3 種の溶質に対する結果を Table 5 に示す。加圧時と非加圧時における膜の厚さの変化や膜面近傍における流動特性が逆浸透装置と拡散セルではすこし異なることなどを考慮しても、全体的に拡散セルで求めた膜内拡散係数のほうがやや大きくなるなど定量的にはまだ不十分なところが残る。

5. 結 言

本研究では、比較的単純な逆浸透モデルを提示し、あわせて低濃度の電解質金属塩を用いて実験を行った。ここで、低濃度溶液を対象にしたのは、浸透圧その他の溶液特性にかかわる因子の取扱いに対する複雑さを避けることができる点が大きな理由であり、また同様に主として電解質金属塩を用いたのも十分ではないがある程度これら金属塩の水中での存在状態や特性値などが知られていると考えたからである。したがって、対象とした溶質も単一金属塩であり、実廃水で問題となる多成分系については、一応本論文では扱わなかった。これについては今後の研究課題である。このような背景のもとに、従来はそれぞれ単独にしか議論されえなかった圧力と温度の 2 つの操作因子を中心に、それら因子と逆浸透膜特性との関連を明らかにしつつ、提示したモデルの妥当性にも巨視的な観点から検討を加えた結果、以下の知見がえられた。

(1) 本実験で用いた希薄溶液の場合、水の透過速度は基本的には、式 (11) にて表示することができる。水透過係数、 A は、温度によって変化する。この A 値は、純水の場合は、液温に対応する粘度との間に完全な反比例の関係が成り立っている。しかし、水溶液の場合には、この関係が成り立たず、この理由としては、吸着など温度の影響を受けやすい作用が膜と溶質あるいは溶液との間に生じているためと推察される。

(2) 排除率に及ぼす圧力と温度の 2 つの操作因子の影響が明らかになった。すなわち、圧力が低くなると排除率は低下し、また、温度が高くなると排除率が低下する。両因子は水透過速度を大きく左右する点で共通しているが、排除率に対しては、同一水透過速度であってもその効果は異なる。

(3) (2)の事項をさらに明確にするために、溶質透過速度と圧力および温度という2操作因子との関連性を水透過速度を通して求めた。この結果、圧力変化に対応する水透過速度と溶質透過速度の間には直線関係が成立するのに対して、温度変化に対応する水透過速度と溶質透過速度の間には、同様の関係はみられない。

(4) 溶質透過速度に占める圧力依存項の大きさは、溶質種によって異なり、とくに同一金属種でも化合物形態による相異が大きく、塩化物に比し、硫酸塩の非透過性は顕著である。また、定量的には不充分であるが、低圧領域における溶質透過速度は式(9)で表示しうる。

(5) 膜透過における拡散流の重要性にかんがみて、膜内拡散係数、 P_s を規定する主要な因子について、それらが P_s に及ぼす影響を明らかにした結果、温度に関しては、液相での拡散係数に対する Eyring の式などが適用しうることも、また、溶液濃度の影響に関しては、ある濃度以上になればほとんど影響を受けないことが判明した。

(6) 溶質種による膜内拡散係数、 P_s の違いを検討を加えた結果、金属では、1価>2価>3価の順で多価になるなど P_s は小さくなる。この中で金属イオン、とりわけアルカリ金属ではストークス半径がおおいに關与していることや、これらが水中の拡散係数の順位と合致している点、さらには同一金属では、塩化物と硝酸塩とでは水中と膜内の易動性の順位が逆転するなどの結果がえられた。

【記号】

A : 水透過係数
 A_m : 膜の断面積
 a : 式(3)のパラメーター
 b : 式(3)のパラメーター
 C : 溶質の濃度
 C' : 水の濃度
 ΔC : $C_h - C_l$
 D : 液相拡散係数
 J : 流束
 J_v : 透過水の流束
 K_w : 式(7)で定義される係数
 k_s : 溶質の拡散に対する膜係数
 k_v : 細孔流に対する膜係数
 k_w : 水の拡散に対する膜係数
 M : 分子量

P : 膜内拡散係数
 P_r : 圧力
 ΔP_r : 膜の高圧側と低圧側との圧力差
 R : 気体定数
 T : 絶対温度
 t : 時間
 V : 拡散セルの容量
 v_w : 水のモル体積
 ΔX : 膜の厚さ
 ε : 式(9)のパラメーター
 η : 溶液の粘度
 π : 浸透圧
 $\Delta\pi$: 膜の両側の液の浸透圧差

添字

s : 溶質
 w : 純水
 i : 拡散セルの溶液側
 p : 拡散セルの純水側
 d : 拡散流
 f : 粘性流
 h : 膜の高圧側
 l : 膜の低圧側

参考文献

- 1) Lonsdale, H.K., U. Merten and R.L. Riley : J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1341 (1965).
- 2) Michaels, A.S., H.J. Bixler and R.M. Hodges, Jr. : J. Colloid Sci., **20**, 1034 (1965).
- 3) Riley, R.L., H.K. Lonsdale, C.R. Lyons and U. Merten : J. Appl. Polymer Sci., **11**, 2143 (1967).
- 4) Sherwood, T.K., P.L.T. Brian and R.E. Fisher : Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **6**, 2 (1967).
- 5) 中根・石坂 : 日本海化学会誌, **26**, 11 (1972).
- 6) Spiegler, K.S. and O. Kedem : Desalination, **1**, 311 (1966).
- 7) Yasuda, H., C.E. Lamaze and A. Peterlin : J. Polymer Sci., **9**, 1117 (1971).
- 8) Sourirajan, S. : Reverse Osmosis, Logos Press (1970).
- 9) Merten, U. : Desalination by Reverse Osmosis, M.I. T. Press (1966).
- 10) 佐藤 : 物性定数推算法, 丸善 (1972).
- 11) Govindan, T.S. and S. Sourirajan : Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Develop., **5**, 422 (1966).
- 12) Agrawal, J.P. and S. Sourirajan : Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Develop., **8**, 439 (1969).
- 13) Reid, C.E. and E.J. Breton : J. Appl. Polymer Sci., **1**, 133 (1959).
- 14) 日本化学会編 : 化学便覧, 丸善.

(1976.8.19・受付)