

(21) 高分子溶質による逆浸透膜面汚れに及ぼす共存塩類の影響

THE EFFECTS OF SALT ADDITION ON FOULING IN REVERSE OSMOSIS

○木曾祥秋*・北尾高嶺*

Yoshiaki Kiso* and Takane Kitao*

ABSTRACT ; The membrane fouling in reverse osmosis is a serious problem because it reduces solution flux (J_v) and rejection. In this work, the effects of salt addition on fouling of polymer solute were examined using cellulose acetate membrane. In the case of poly-nonelectrolyte solutions, it was found that J_v changed little and salt rejection was increased slightly due to gel-layer (fouling layer) on each case. In the case of poly-electrolyte solutions, both J_v and salt rejection decreased as the salt concentration increased.

The relationship between the permeability through the gel-layer of poly-electrolyte, CMC, (A_g) and the salt concentration (C_{eq}) was recognized as follows:

$$\ln(A_g/A_g^0) = -a\nu^* \ln(C_{eq}) + b \quad (\nu^* \text{ is valence of cation})$$

It was obtained that there were linear correlations between $\ln(1 - f_{obs})$ and logarithmic concentration ($\ln C$). The addition of multi-valence cation increased the permeation of Na^+ included in CMC.

These results seemed to be brought about by the deswelling of polymer gel-layer (fouling layer), which caused by the salt addition.

KEYWORDS ; reverse osmosis, membrane fouling, cellulose acetate membrane, salt effects on fouling, permeability through gel-layer

1. 緒 言

逆浸透法による溶質分離プロセスにおいては、安定した高い溶液透過流束および溶質分離度を維持することが強く要求される。この性質は最も基本的には逆浸透膜自体によって規定されるものであるが、操作条件としての温度、圧力、溶液の流速、フィード液や濃縮液の濃度（浸透圧）などの影響もきわめて大きい。さらに長期間の運転においては、膜の劣化とならんで膜面に形成される汚れ成分による膜性能の低下が重要な問題となっている。

フィード液中に含まれるSi, Fe, Alなどの水酸化物や有機高分子の存在が膜面汚れを引き起こすことは一般に予測される。実際の水処理過程における膜面汚れを構成する成分は複雑な混合成分系であり、処理対象によっても変化するため、その挙動はきわめて複雑なものであると予想される。したがって膜面汚れ形成とその影響に関する基礎的な検討を行うにあたり、その第1段階として、再現性のある安定した膜面汚れを形成するとともにその物理、化学的特性の把握しやすい試料として有機高分子溶液を用い、理想化された条件下での膜面汚れを取扱うこととした。有機高分子は分子コロイドであり、水酸化アルミニウムなどのような凝集コロイドではないため、溶液の濃度およびpHの変化による液性の変化は少ない。有機高分子溶質によるセル

ロースアセテート膜の汚れ現象についてはすでに以下のような知見を報告した¹⁾。高分子電解質では高い粘性にもかかわらず、濃度が約1wt%程度の高濃度領域に達しないと顕著な膜面汚れが認められなかった。一方、高分子非電解質では0.1wt%までの濃度領域でも顕著な膜面汚れを示すものが多く、この傾向は溶質の疎水性が高いほど著しかった。

本研究では、高分子溶質による膜面汚れが形成される条件下で無機塩類を添加し、膜面汚れに対する塩添加の影響および塩除去に及ぼす膜面汚れの影響について実験的検討を行った。さらに、膜面汚れ現象とダイナミック膜形成との類似性に着目して、イオン分離機構についても検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 半透膜

半透膜はセルロースアセテート膜（以下CA膜と略記する）で、セルロースアセテート（25wt%）、ホルムアミド（30wt%）、アセトン（45wt%）のドープ液を調整し、常法に従って製膜を行った²⁾。膜は77～86℃の所定の温度の水浴中で10分間熱処理を行った。実験に供する前にあらかじめ8.0 MPaの圧力下で2昼夜圧密化を行った。実験に供した膜のNaCl(20m mol/ℓ)の分離度(f_{NaCl})および実験を行った溶液系を表1に示す。

Table 1 Solution systems and salt rejection of membranes

Membr. No	f_{NaCl} *	Solution System
11	0.625	PEG
12	0.455	PVP(K-90)
21	0.798	MC-8000
22	0.937	CMC(NaCl)
23	0.966	CMC(MgCl ₂ , Na-Cit., Co ³⁺)
24	0.947	CMC(KCl, CaCl ₂ , SrCl ₂ , BaCl ₂)
25	0.968	PAA, CMC(LiCl)
31	0.980	CMC(Na ₂ SO ₄ , K ₃ [Fe(CN) ₆])
32	0.951	CMC(NaCl, CaCl ₂ , K ₄ [Fe(CN) ₆])

* condition ; NaCl(20 m mol/l), 4.0 MPa

2.2 透過試験

実験に供した逆浸透装置は既報²⁾と同一の回分式オートクレープで、容量は5ℓ、有効膜面積は9.0 cm²である。この装置ではフィード液量に比して透過液量が少ないため、実験時間内のフィード液濃度変化はきわめて小さい。操作圧は原則として4.0 MPaとし、温度は20℃または25℃で一定に保った。攪拌速度は通常500 r.p.m.とし、ポリアクリル酸ナトリウム溶液では1000 r.p.m.とした。

実験はまず純水を用いた透過試験を行った後、高分子溶液の透過試験を行った。高分子溶液の場合は、加圧開始後2時間以上経過し、溶液透過流束(J_v)が一定になったことを確かめて測定値とした。その後ひきつづいて塩添加実験を行った。添加塩の必要量を透過液の一部に溶解させてフィード液に加え、さらに残りの透過液も加えて、常圧下で約5分間攪拌してから加圧を開始した。加圧開始後2～4時間以上経過し、溶液透過流束(J_v)および透過液濃度が一定であることを確かめて測定値とした。溶質の見かけの分離度(f_{obs})は次式によって算出した。

$$f_{\text{obs}} = 1 - C_2/C_1 \quad C_1; \text{原液濃度 (m mol/ℓ)}, C_2; \text{透過液濃度 (m mol/ℓ)} \quad (1)$$

なお、透過液のTOCはすべて検出限界以下で、高分子溶質はほぼ完全に阻止されていた。

2.3 供試溶液

(1) 高分子溶液 — 高分子非電解質としては、ポリエチレングリコール(PEG 20,000)、ポリビニルピロリドン(PVP, K-90)、メチルセルロース(MC 8000)を市販品のまま用い、濃度は1.0 g/kgH₂Oとした。高分子電解質としてはカルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩(CMC)およびポリアクリル酸ナトリウム(PAA)を用いた。CMCは市販品をそのまま用いて、濃度は10g/kgH₂Oとした。PAA溶液の濃度は1.0g/kgH₂Oとし、さらにHCl, NaOH水溶液を用いて溶液のpHを3.20と8.52に調整した。

(2) 添加塩 — CMC溶液以外では主としてNaClを添加し、CMC溶液では次に示すものを市販品のまま用いた。NaCl, KCl, LiCl, クエン酸三ナトリウム(Na-Cit.), MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, AlCl₃, LaCl₃, Na₂SO₄, K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆]。これら添加塩の濃度は5～40m mol/ℓの範囲とした。3価カチオンを含む塩としてはヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物([Co(NH₃)₆]Cl₃)を合成し、2～10m mol/ℓの濃度範囲で塩

添加の影響を検討した。

(3) ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物の合成³⁾ — $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (70 g) と NH_4Cl (45 g) を 100 ml の水に溶解させた溶液に、活性炭 (2 g) を触媒として加え、さらに濃アンモニア水 140 ml を加えて、室温で約 6 時間空気酸化を行ってヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物を合成した。なお生成物は希塩酸を用いた再結晶法により精製した。生成物の確認は可視スペクトル (第 1 吸収帯; $\lambda_{\text{max}} = 476.9 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 47.9$, 第 2 吸収帯; $\lambda_{\text{max}} = 339.8 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 39.8$) および KBr 円板法による赤外吸収スペクトル (吸収帯: 1610 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} , 825 cm^{-1}) により行った。

2. 4 分 析

透過液の高分子溶質の濃度測定には TOC 分析計を用いた。また透過液のイオン濃度の分析には、イオンメーター (Na^+ , Cl^-), 原子吸光光度計, 炎光光度計を併用した。ヘキサアンミンコバルト(Ⅲ)塩化物の確認のために可視吸光光度計および赤外吸光光度計を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 種々の高分子溶液による膜面汚れに及ぼす NaCl , CaCl_2 添加の影響

高分子非電解質は低濃度においても膜面汚れを形成しやすく、PEG, PVP, MC それぞれ $1.0 \text{ g/kg H}_2\text{O}$ 溶液の溶液透過流束 (J_v : cm/sec) は純水透過流束 (J_w : cm/sec) の 90~40% に低下する。高分子電解質 CMC, PAA の $1.0 \text{ g/kg H}_2\text{O}$ での J_v はほとんど J_w に等しく膜面汚れは形成されない。しかし、CMC は $10 \text{ g/kg H}_2\text{O}$ と高濃度領域において、PAA は低 pH 領域において J_v が大きく減少し、膜面汚れ現象が顕著となる。このように J_v が著しく低下する場合には、実験終了後取り出した CA 膜面上にゲル層の付着が明らかに認められた。このように膜面汚れが形成された条件下で、 NaCl , CaCl_2 を添加した場合の分離特性の変化を、高分子非電解質については表 2 に、高分子電解質につい

Table 2 The effects of salt addition on poly-nonelectrolyte solution systems (20°C)

Polymer *	Salt & conc. **	J_v/J_v^0	f_{obs}	f_{CA}^{***}	Memb. No
PEG	NaCl 20	1.00	0.689	0.625	11
PVP(K-90)	NaCl 20	0.977	0.542	0.455	12
MC-8000	NaCl 40	1.12	0.865	0.798	21
MC-8000	CaCl_2 20	0.848	0.960	0.908	21
MC-8000	CaCl_2 40	0.85	0.961	0.908	21

* Polymer conc.; $1 \text{ g/kg H}_2\text{O}$, ** unit; m mol/l

*** Salt separation degree of CA membrane

ては図 1, 2 に示す。塩を添加しない場合の溶液透過流束を J_v^0 とし、塩添加系でのそれを J_v とし、その比 (J_v/J_v^0) を用いて溶液透過流束に及ぼす塩添加の影響を検討した。

高分子非電解質溶液系での J_v は塩添加の影響をほとんど受けなかった。一方、添加塩の分離度 (f_{obs}) は、添加塩単一成分系での CA 膜による分離度 (f_{CA}) に比べて高くなる傾向が認められた。

一般に膜面汚れを形成しているゲル層近傍においては、イオンの移動度は低下し、膜面汚れが存在しない場合に比べてイオンの濃度分極は大きくなると考えられる。表 2 に示すように膜面汚れの存在によってイオン分離度が増加していることから、汚れ層 (ゲル層) 自体がイオン排除特性を有していることを示している。すなわち、膜面汚れは CA 膜面上に形成される一種のダイナミック膜と見なすことができる。しかし、膜面汚れ現象ではダイナミック膜の支持体である CA 膜のイオン分離度が大きいので、イオンは CA 膜とゲル層の二重膜による排除を受けることとなる。

高分子電解質系では、塩添加によって J_v が低下し、塩濃度の増加とともにその程度が大きくなる傾向が認められた。PAA については塩添加の影響は CMC に比べて小さかったが、PAA 溶液濃度が $1.0 \text{ g/kg H}_2\text{O}$

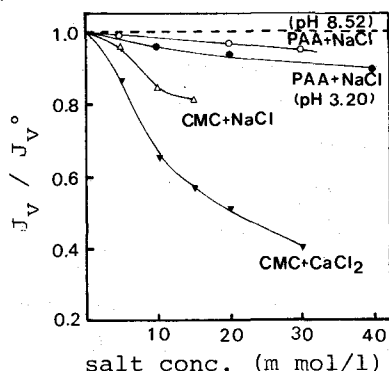


Fig. 1 The effect of salt addition on J_v of poly-electrolyte solution systems (20°C)

で、膜面汚れが必ずしも十分でない状態にあるためと考えられる。CMC溶液にNaCl, CaCl_2 を添加した系では J_v の低下が大きく、 CaCl_2 添加においてその効果は著しかった。

図2にPAA (pH 8.52) - NaCl, CMC - NaCl, CMC - CaCl_2 系における添加塩の見かけの分離度 (f_{obs})を示す。これらの系では添加塩濃度の増加にしたがって塩分離度が減少し、CA膜自体の分離度よりも低下することがあった。

以上のことから、高分子電解質または高分子非電解質による膜面汚れに及ぼす塩添加の影響は、 J_v および f_{obs} について対称的であり、かつ、高分子電解質による汚れ層に対する影響は膜分離特性を低下させる傾向が著しいと判断される。高分子電解質による膜面汚れに対する加塩効果についてCMCを用いてさらに検討を行った。

3.2 CMC溶液の J_v に及ぼす種々の添加塩の影響

CMC溶液に種々の塩類を添加し、溶液透過流束 (J_v)に及ぼす影響について検討を行った。図3には操作温度 20°C において、カチオンの価数が1～3価の塩化物を用いた場合の結果を示す。図4には操作温度 25°C において、アニオンの価数が1～4価のナトリウム塩またはカリウム塩を添加した場合の結果を示す。なお、図4には比較のために CaCl_2 を添加した場合の結果も示す。

すべての塩類において、添加濃度の増加にしたがって溶液透過流束 (J_v)は一様に減少した。図3に示す結果から、カチオンの価数が大きい塩ほど、 J_v の減少が著しいことが明らかとなった。図4よりアニオンの価数が大きくなると J_v の減少も大きくなるが、いずれも CaCl_2 添加系に比べるとわずかなものであり、アニオンの価数はカチオンの価数ほど J_v に及ぼす影響は大きくなかった。3価カチオンを含む塩として AlCl_3 , LaCl_3 を添加した場合、溶液中に白色沈殿が生成したため透過試験を行うことはできなかった。また、PAA(pH8.52)に CaCl_2 を添加した場合も同様に白色沈殿が生成した。したがってPAAに対するカチオン価数の影響はCMCに対するよりも著しいものと考えられる。

塩類の添加がCMC溶液系に及ぼす影響としては、(a)CMCの解離度の低下、(b)溶解度の低下、(c)溶液粘度の低下、(d)CA膜面上に形成されているゲル層の収縮などが考えられる。(a)によってCMCは非電解質の性質に近づき、CA膜との静電的反働が小さくなってゲル層の形成が促進される。(b)および(d)も J_v を低下させるように働く。一方、(c)はCA膜面近傍での濃度分極を低下させるので、 J_v を増加させる働きをもつ。これらの影響のうち、(a)～(c)は溶液のpHの変化によってより大きく変化する性質である。すでに報告したようにCMCのpHを3.27から6.85まで変化させた場合でも、 J_v の変化は1～4%程度であり、(a)～(c)の影響はきわめて小さいか、もしくは(a)(b)と(c)の作用が相殺されているものと考えられる。したがって、 J_v に及ぼす塩添加の影響は(d)のゲル層の収縮によるものの寄与が大きいも

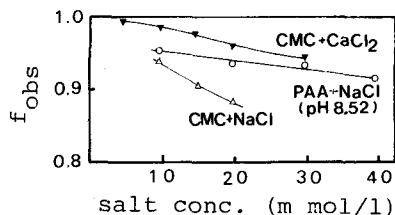


Fig. 2 The rejections of additive salts

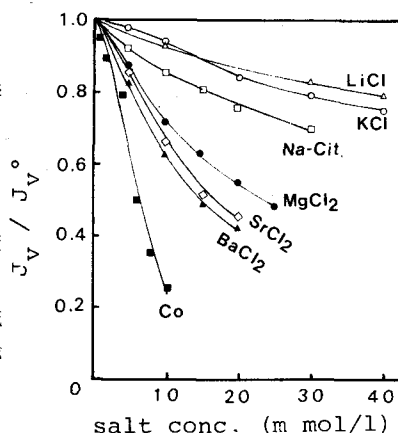


Fig. 3 The effect of salt addition on CMC solution system (20°C)

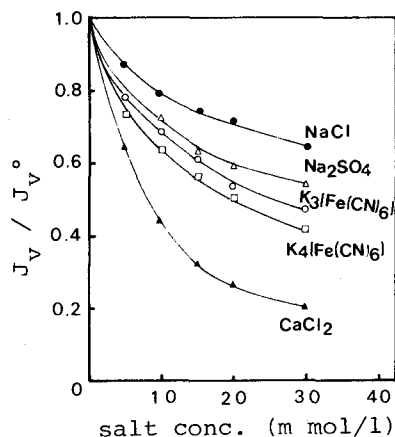


Fig. 4 The effect of salt addition on CMC solution system (25°C)

のと考えられる。

溶液透過流束がCA膜とゲル層の二重膜によって抵抗を受けるものとして、次式によってゲル層の透過係数 (A_G) を求めた。

$$\begin{cases} J_w = A_w \times \Delta P & (2) \\ J_v = A_G \times \Delta P_1 = A_w \times \Delta P_2 & (3) \\ \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 & (4) \end{cases}$$

J_w : CA膜の純水透過流束 (cm/sec)

J_v : CA膜—ゲル層二重膜の溶液透過流束 (cm/sec)

A_w : CA膜の純水透過係数 (cm/sec·Pa)

A_G : ゲル層の透過係数 (cm/sec·Pa)

ΔP_1 : ゲル層の両側の有効圧力差 (Pa)

ΔP_2 : CA膜の両側の有効圧力差 (Pa)

ΔP : 原液側と透過液側の有効圧力差 (Pa)

塩を添加しない場合のゲル層の透過係数を (A_G°) とし、塩を添加した場合のそれを (A_G) とすると、ゲル層に及ぼす塩添加の影響は (A_G/A_G°) で表わされる。 (A_G/A_G°) と添加塩濃度の関係を図5～7に示す。ここで、添加塩濃度は当量イオン濃度 (m equiv./l) で表わしてある。これらの結果から、 (A_G/A_G°) の対数と添加塩濃度の対数との間に直線関係が成り立つことが明らかとなった。KCl, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, Na_2SO_4 添加系の低濃度領域でのみ直線からのずれが認められたが、ゲル層に対する添加塩濃度の影響は次の実験式で整理された。

$$\ln(A_G/A_G^\circ) = -a \ln C_{eq} + b \quad (5)$$

C_{eq} : 添加塩の当量イオン濃度 (m equiv./l)

a, b: 正の定数

各添加塩に対す係数 a, b の値を表3に示すとともに、カチオンまたはアニオンの価数と係数 a との関係を図8に示す。ゲル層の透過係数 (A_G) の添加塩濃度依存性が、さらに塩のカチオンの価数に大きな影響を受け、係数 a はカチオンの価数にほぼ比例することが明らかとなった。したがって、 (A_G) と添加塩濃度の関係は、カチオン価数 (ν^+) を含む実験式で近似される。

$$\ln(A_G/A_G^\circ) = -a_0 \nu^+ \ln C_{eq} + b \quad (a_0: \text{正の定数}) \quad (6)$$

CMC による膜面汚れ層 (ゲル層) は、膨潤したアニオン高分子ゲルと考えられ、共存イオンとの間には Donnan 平衡が成り立つ。電解質ゲルの膨潤に関して、Flory⁴⁾ はゲル層での浸透圧とゲルの膨潤圧とが平衡すると考え、ゲルの膨潤比と共存する1価—1価電解質濃度の関係を導いた。ここで共存塩濃度の増加によってゲルの膨潤度が小さくなる、すなわち脱膨潤 (収縮) する関係が理論的に示された。一方、電解質溶液中のカチオン交換樹脂の膨潤度は、共存カチオンの価数が大きくなるほど低下することを Calman⁵⁾ は示している。

$$\ln(q_m/q_m^\circ) \propto -n \quad (7)$$

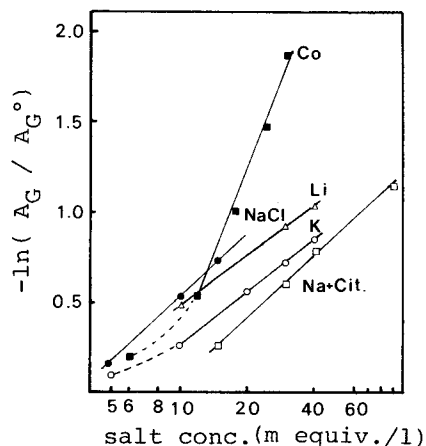


Fig. 5 The relationship between A_G and salt concentration (20°C)

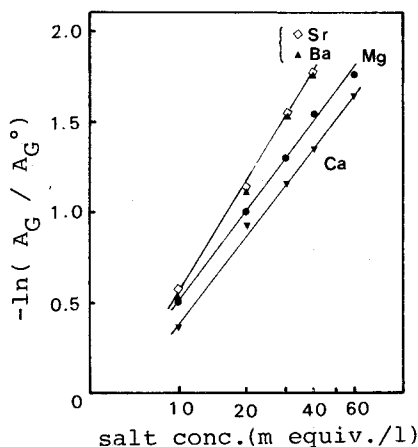


Fig. 6 The relationship between A_G and salt concentration (20°C)

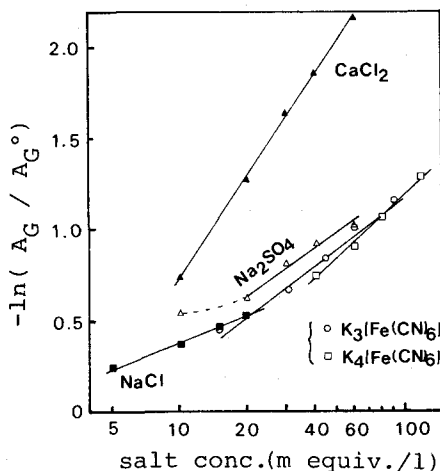


Fig. 7 The relationship between A_G and salt concentration (25°C)

q_m : 1価カチオンによる膨潤度

q_m : 多価カチオンによる膨潤度

n : カチオンの価数

これらの点から、高分子電解質による膜面汚れ層に対する添加塩の影響としては、添加塩による汚れ層（ゲル層）の脱膨潤によってゲル層が緻密化するため、ゲル層の透過係数が減少するものと考えられる。

3.3 CMC 溶液系における添加塩の分離度とイオンの選択透過性

高分子電解質溶液にNaCl, CaCl₂を添加した場合の添加塩の見かけの分離度は、すでに図2に示したように塩濃度の増加にしたがって低下する傾向が認められた。CMC ゲルによる膜面汚れ層は、カチオン交換性のダイナミック膜と考えられ、添加塩の排除機構はDonnan 平衡に支配されるものと言える。ゲル層の荷電密度を θ 、溶液側のイオン濃度を C_0 、ゲル層内のカチオンおよびアニオン濃度をそれぞれ C_+ , C_- とすると、希薄な1価-1価電解質溶液系での C_+ , C_- は次のように表わされる。⁶⁾

$$C_+ = \frac{1}{2} \left\{ \theta + \sqrt{\theta^2 + 4b_+b_-C_0} \right\} \quad (8)$$

$$C_- = \frac{1}{2} \left\{ -\theta + \sqrt{\theta^2 + 4b_+b_-C_0} \right\} \quad (9)$$

ただし、 b_+ , b_- はカチオンおよびアニオンのゲル層への分配係数を示す。ゲル層の塩の透過は C_- によって決まるので、塩の分離度 f は次式となる。

$$f = 1 - C_-/C_0 \quad (10)$$

ここで C_2 を消去すると分離度 f は次のように表わせる。

$$f = 1 + \frac{1}{2} \left\{ \left(\theta/C_0 \right) - \sqrt{\left(\theta/C_0 \right)^2 + 4b_+b_-} \right\} \quad (11)$$

今、 $\theta \gg C_0$ で、 $C_+ \approx \theta$ と近似すると、 f は次式のように簡略化される。

$$f = 1 - b_+b_- (C_0/\theta) \quad (12)$$

したがって、CA 膜の分離度が一定であれば、見かけの分離度と原液濃度との間にも上記直線関係が成立することになる。

添加塩の見かけの分離度を用いて、 $(1 - f_{obs})$ と濃度(C)との関係は上記直線関係は認められず、図9、10に示すように $\ln(1 - f_{obs})$ と $\ln C$ との直線関係が認められた。Igawaらもダイナミック膜の塩分離において同様な関係を報告している。このようなDonnan 平衡理論との不一致の理由として次の点が考えられる。(1) ダイナミック膜の支持体であるCA 膜の塩除去率が高く、二重膜による分離過程ではCA 膜-ゲル層界面における物質移動係数がゲル層の収縮等による影響を受ける。(2) 塩添加によるゲル層の収縮 (脱

Table 3 The values of parameter a and b in the equation (5)

Salt	a	b	r	Memb.No
LiCl	0.425	0.511	0.997	25
NaCl	0.516	0.679	0.999	22
KCl	0.427	0.737	0.999	24
Na-Cit.	0.491	1.07	0.999	23
CaCl ₂	0.715	1.27	0.997	24
MgCl ₂	0.773	1.29	0.999	23
SrCl ₂	0.894	1.52	0.999	24
BaCl ₂	0.864	1.41	0.998	24
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	1.43	3.06	0.994	23
Na ₂ SO ₄ *	0.398	0.556	0.992	31
K ₃ [Fe(CN) ₆]*	0.411	0.688	0.991	31
K ₄ [Fe(CN) ₆]*	0.425	0.783	0.990	32

condition: Temp. 20°C, Press. 4.0 MPa

*Temp. 25°C

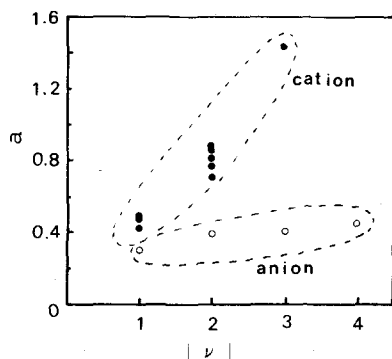


Fig. 8 The relationship between parameter a and valence of ion

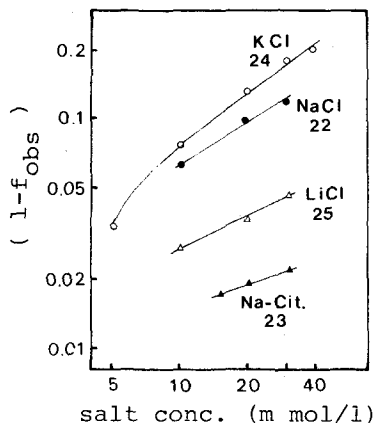


Fig. 9 The relationship between f_{obs} and salt concentration (numbers in figure are membrane numbers)

膨潤)によって、ゲル層の荷電密度(θ)および分配係数(b_+ , b_-)も変化を受ける。

CMC-塩共存系におけるイオン分離特性については、添加塩の分離度だけでなく、CMCに含まれている Na^+ の分離度についても着目する必要がある。添加塩のカチオンと、この Na^+ の膜透過性は競争的關係となる。図11, 12に各溶液系における Na^+ と添加カチオンの分離度(f_{obs})の關係を示す。1価カチオン(Li^+ , K^+)添加系における添加カチオンと Na^+ の分離度には大きな差が認められなかった。多価カチオン添加系における添加塩の分離度は高く維持されるが、共存する Na^+ の分離度は添加塩濃度の増加とともに著しく減少することが認められた。またこの傾向は、2価よりも3価カチオン添加系においてより顕著であった。CA膜自体の NaCl 分離度は0.947以上のものであり、図11, 12の結果では Na^+ の見かけの分離度が0.603まで低下する(Co^{3+} 添加系)場合があり、多価カチオン添加系では Na^+ が選択的に透過することが明らかとなった。

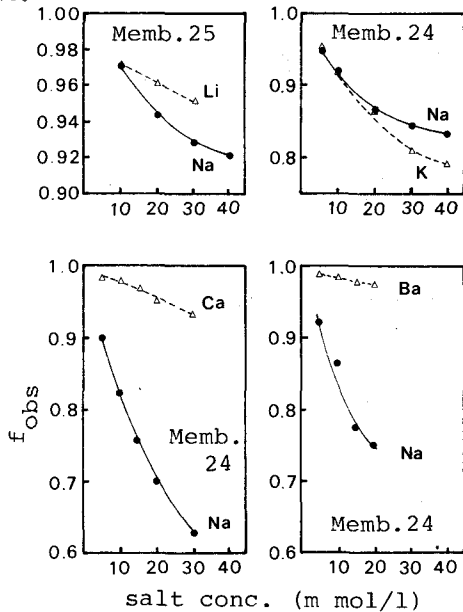


Fig. 11 The rejection of Na^+ and additive cation

電解質混合系における1価、2価カチオンの見かけの拡散係数は、それぞれの単一成分系における拡散係数に比べて、1価カチオンはより大きく、2価カチオンはより小さくなることの中垣らによって報告されており、逆浸透法においても同様の傾向が報告されている⁸⁾。しかし、その傾向は図11, 12に示されたほど大きなものとは言えない。2価、3価カチオンは1価カチオンに比べてCMCゲルとのクーロン力が強く働くため、ゲル中での拡散係数が小さくなったこと、CMCゲルによるカチオン交換によって Na^+ がCA膜により多く移行するようになることなどが考えられるが、今後さらに検討が必要であろう。なお、1価カチオン添加系においても、高濃度領域では Na^+ の分離度との差が大きくなり、カチオンの分離度は $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ の順となった¹⁰⁾。この傾向はCA膜による逆浸透法における分離度の傾向と同様であった。

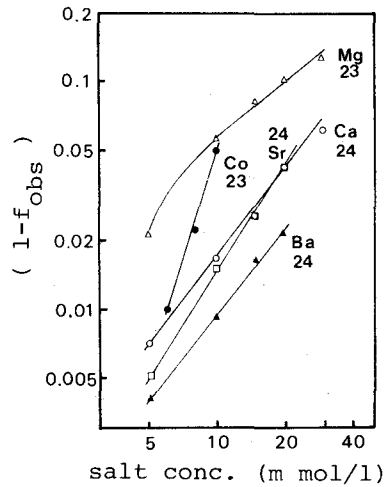


Fig. 10 The relationship between f_{obs} and salt concentration (numbers in figure are membrane numbers)

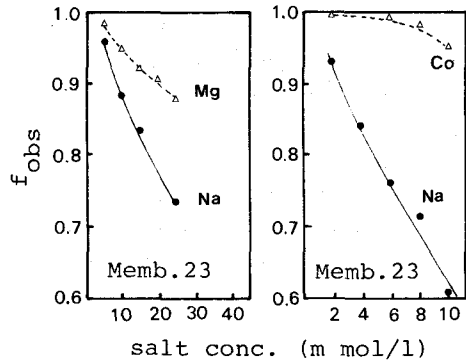


Fig. 12 The rejection of Na^+ and additive cation

4. 結 言

高分子溶質による膜面汚れに対する塩添加の影響について検討を行った結果は、次のようにまとめられる。

- (1) 高分子非電解質による膜面汚れでは、塩添加による J_v の変化はほとんどなく、添加塩の見かけの分離度は高くなった。すなわち、膜面汚れ層（ゲル層）によるイオン排除作用が認められた。
- (2) 高分子電解質による膜面汚れに対して塩を添加すると、添加塩濃度の増加にしたがって J_v が低下するとともに、添加塩の分離度も減少した。
- (3) CMC による膜面汚れ層（ゲル層）の透過係数（ A_0 ）と添加塩濃度および添加塩のカチオン価数との間に次に示す関係が得られ、塩添加が J_v に及ぼす影響はゲル層の脱膨潤（収縮）によるものと推察された。

$$\ln(A_0/A_0^0) = -a_0\nu \cdot \ln C_{eq} + b \quad (a, b > 0)$$

- (4) CMC 溶液系での添加塩の分離度（ f_{obs} ）については、 $\ln(1-f_{obs})$ と添加塩濃度（ C ）の対数との間に直線関係が認められた。したがって、イオン排除はゲル層におけるDonnan平衡に加えて、ゲル層の脱膨潤による影響も強く受けているものと推察された。
- (5) 2 価、3 価カチオン添加系においては、CMC に含まれる Na^+ の分離度の著しい低下が認められた。

<参考文献>

- 1) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 菅原正孝, 寺島泰; 日化, **1981**, 1805
- 2) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 大槻芳伸, 岩井重久; 日化, **1978**, 1
- 3) 日本化学会編, 「実験化学講座」11巻, P.18(1956)
- 4) Flory, P.J.; 岡小天, 金丸競訳, 「高分子化学」丸善, P. 529 (1956)
- 5) Calman, C.; *Anal. Chem.*, **24**, 1456 (1952)
- 6) 中垣正幸; 膜, **1**, 76 (1976)
- 7) Igawa, M., Seno, M., Takahashi, H., and Yamabe, T.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1607 (1978)
- 8) 中垣正幸, 小林征雄; 薬誌, **92**, 1204 (1972)
- 9) Agrowal, J.P., and Sourirajan, S.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **9**, 12 (1970)
- 10) Choi, K.W., and Bennion, D.N.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **14**, 296 (1975)