

(18) 低圧逆浸透膜による有機性溶質の分離とその特性

Separation characteristics of organic solutes on low pressure reverse osmosis membrane

金 時浚* 尾崎 博明* 寺島 泰* 荻野 正博*

Shijun GHIM*, Hiroaki OZAKI*, Yutaka TERASHIMA*, Masahiro OGINO*

Abstract : Low pressure reverse osmosis (LPRO) is considered as a possible tertiary treatment process providing good water quality, high permeation of water and high rejection of solutes. It is very important separation process of not only inorganic substances as calcium and chloride but also organic substances as recalcitrant substances including aromatic compounds. The development of new-generation LPRO as thin film composite membranes has provided the possibility to separate substances selectively under lower operating pressures than those obtained with the traditional ones. However, little information is obtained on the operation of the LPRO in separating organic and inorganic solutes under very low pressure.

In this research, the LPRO experiments were made with solutions of organic substances in different pH levels. The experimental results showed that the solute separation in LPRO depends on molecular weight, pH and pKa in many cases.

Keywords : LPRO, aromatic compounds, molecular weight, pKa, pH

1. 緒論

膜分離は溶解性物質、高分子物質、懸濁物質などを分離対象として、最近用途が増々広がりつつある。その中でも低圧逆浸透膜は、ある程度溶質を阻止可能であるとともに比較的多量の透過フラックスが得られるという、通常の逆浸透膜と限外ろ過膜の中間の性能を有するため、水処理工分野においても産業廃水処理、浄水処理などのいくつかの分野で注目され、応用開発が進められている。低圧逆浸透膜における溶質の膜透過（阻止）は、膜の物理的構造と溶質の大きさ（分子量）がかかわる物理的機構のほか、膜と溶質のそれぞれの化学的性質に基づく両者の相互作用が非常に重要な支配因子として関与するものと考えられる^{1),2),3),4)}。

神山⁵⁾は、アルコールなどの一部の溶質を除き通常の逆浸透膜に近い溶質分離性能を示す低圧逆浸透膜を開発、実用化し、いくつかの溶質について単一系における高い溶質阻止率を報告している。また、山本⁶⁾は低圧逆浸透膜による低濃度での混合陰イオンの阻止性能を調べ、1価イオンより多価イオンの方が阻止率がよく、また操作圧力によって阻止率に差がみられることを報告している。また、著者ら^{7),8)}は低圧逆浸透膜による無機性溶質の溶質分離特性を調べ、Na⁺、Ca²⁺およびMg²⁺などの無機性溶質については、原液濃度が高くなるにしたがって溶質阻止性能が低下し、無機性溶質の混合系では、2価カチオンの膜への吸着およびそれによる膜電位の低下による1価カチオンの溶質阻止性能の低下が著しいことを報告している。しかし、低圧逆浸透膜は最近急速に開発されてきた膜であり、各種溶質、とくに有機性溶質に関する基本的な分離特性や分離機構についてはあまり検討されていないのが現状である。

本研究では、特性の異なる各種有機性溶質を用いてその低圧逆浸透膜による溶質分離特性について実験的に検討を行い、その有機性溶質の分離に関与する因子と溶質透過（阻止）機構について考究した。

2. 実験装置と方法

2.1 使用膜

開発されている低圧逆浸透膜には種々あるが、ここでは各種溶質阻止性能がほぼ90 %以上であること、また

* 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻 (Dept of Environ & Sanitary Eng Kyoto University)

透過フラックスが他の膜より大きいことを基準に膜を選択し、NTR - 729 HF（日東電工製）を用いることとした。同膜は限外ろ過膜と逆浸透膜の中間の性能を持つ膜であり、ポリビニルアルコールを荷電層とするピペラジン系の界面重合法により製膜された複合膜で、スキン層と支持層からなっている。この膜の公称溶質阻止性能をTable 1に示す。この時の評価条件は、原液濃度1500 mg/L、操作圧力15 kgf/cm²、操作温度25 °Cである。同膜は、その化学的構造からpH<5ではポリアミンの影響によりカチオン性を有し、pH>5では-COOH基によりアニオン性を有すると言われている。したがって、溶質分離性能は膜の荷電性に大きく影響を受けると予想され、この傾向は、同様によく用いられるポリアミド系膜にも共通している。

Table 1 Official rejection of solutes by LPRO

component	rejection (%)
NaCl (58)	90
MgCl ₂ (94)	90
Ethyl alcohol (46)	25
Glucose (180)	90

Table 2 Molecular weights of ethylene glycols

component	m.w.
ethylene glycol	62
triethylene glycol	150
PEG # 1000	950 - 1050
PEG # 2000	1850 - 2150
PEG # 4000	2700 - 3500
PEG # 6000	7300 - 9000
PEG # 20000	15000 - 25000

2.2 膜分離装置と操作

実験に用いた膜分離装置（日東電工製、C-10T）の概要をFigure 1に示す。膜モジュールはポンプ加圧の平膜型（有効膜面積；60cm²）であり、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ろ過方式を採用している。操作圧力はできるだけ低圧力を指向して3 kgf/cm²とし、温度は20°C一定にした。Figure 1の膜分離装置に2.3で記述する各種試料溶液（1L）をに通水し、透過液を得た。実験中の試料溶液のpHは、pH コントローラー（BIONICS INSTRUMENT Co.、model PL-7000）を用い、0.01N NaOH水溶液と0.01N HCl水溶液により所定値に保った。膜分離装置は循環型のため、初期には装置内に保持されている水が原液に加わることから、透過

$$\text{Rejection} = (C_1 - C_2) \times 100 / C_1$$

ここで、 C_1 ：原液濃度
 C_2 ：透過液濃度

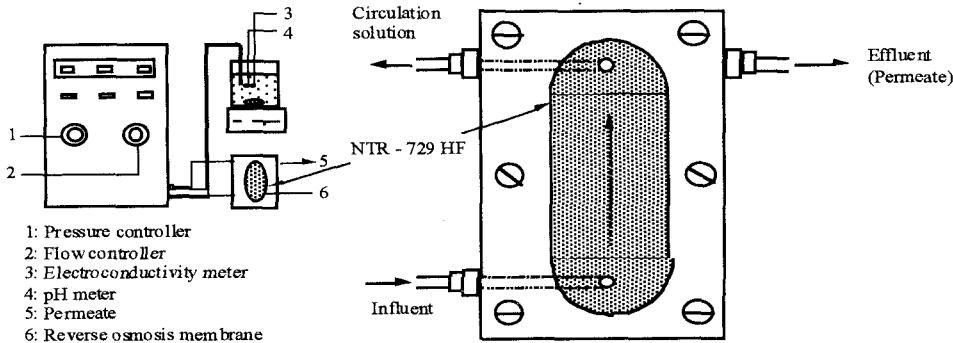


Figure 1 Schematic diagram of LPRO unit

液は通水開始30分後から採水し、30～60分、60～90分、90～120分のコンボジットサンプルを分析に供することとし、ここでは90～120分の透過液の結果を表示した。原液濃度、pHは通水開始30分以後に測定し、以下の式より阻止率を計算した。

2.3 供試試料

2.3.1 エチレングリコール類

実験に用いたエチレングリコール類をTable 2に示す。それぞれの濃度がTOCとして1000 mg/Lになるように作成し、pHを3.0±0.1、5.0±0.1、7.0±0.1および9.0±0.1に調整して、膜分離操作に供した。試料水のTOCは全有機炭素計（島津製作所社製 TOC - 5000A）を用いて測定した。

2.3.2 芳香族系有機化合物

実験に供した芳香族系有機化合物をそれらの分子量、pKaの値とともにTable 3に、また、それらの化学構造をFigure 2に示す。クロロフェノール類およびニトロフェノール類の濃度は10 mg/Lとし、溶液pHを3.0±0.1、5.0±0.1、7.0±0.1および9.0±0.1に調整した。膜分離操作により得た透過液中の各溶質濃度は分光光度計（島津製作所製 UV - 2500PC）を用い、220 nmの波長でそれぞれの測定を行った。また2,4 - Dなどの芳香族系農薬の各溶質濃度は10 mg/Lとし膜分離操作により得た各透過液中のDNOC（2 - methyl - 4,6 - dinitrophenol sodium salt）、2,4 - D（[2,4 - dichlorophenoxy] acetic acid）、MCPA（[4 - chloro - o - tolyloxy] acetic acid）および2,4,5 - T（[2,4,5 - trichlorophenoxy] acetic acid）は分光光度計（島津製作所製 UV - 2500PC）を用い、220 nmの波長でそれぞれの測定を行った。Metolachlor（2-chloro-6'-ethyl-N-[2 methoxy-1-methylethyl] acetic-o-toluidide）は全有機炭素計（島津製作所社製 TOC - 5000A）、Propanil（3',4' - dichloropropionanide）はHPLC（ヤナコ社製 L - 5000）によりそれぞれ測定を行った。

Table 3 Characteristics of aromatic compounds

component	formula	m.w.	pKa
4 - chlorophenol	C ₆ H ₄ OCl	128	9.4
2,3 - dichlorophenol	C ₆ H ₄ OCl ₂	163	7.7
2,4 - dichlorophenol	C ₆ H ₄ OCl ₂	163	7.9
2,6 - dichlorophenol	C ₆ H ₄ OCl ₂	163	6.8
2,4,5 - trichlorophenol	C ₆ H ₄ OCl ₃ Na	219	6.7
pentachlorophenol	C ₆ OCl ₅ Na	288	4.7
o - nitrophenol	C ₆ H ₅ O ₃ N	107	7.2
p - nitrophenol	C ₆ H ₄ O ₃ NNa	129	7.1
2,4 - dinitrophenol	C ₆ H ₄ O ₅ N ₂	183	4.1
anilin	C ₆ H ₇ N	93	4.7
2,4 - D	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃	221	3.8
MCPA	C ₉ H ₉ ClO	200	3.1
Metolachlor	C ₅ H ₂₂ ClNO ₂	284	-
DNOC	C ₇ H ₅ N ₂ O ₅ Na	220	3.3
2,4,5 - T	C ₈ H ₅ Cl ₃ O ₃	225	-
Propanil	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	218	-

また、KClを用い、濃度を各々100 mg/Lとし、pHを7.0±0.1に調整して原液および透過液中のイオン存在量に関する実験を行った。膜分離操作により得た各透過溶液中のK⁺、Na⁺は原子吸光度計（日本ジャーレルアッシュ社製 AA-11型）、Cl⁻は硝酸銀法（下水試験方法）により測定を行った。

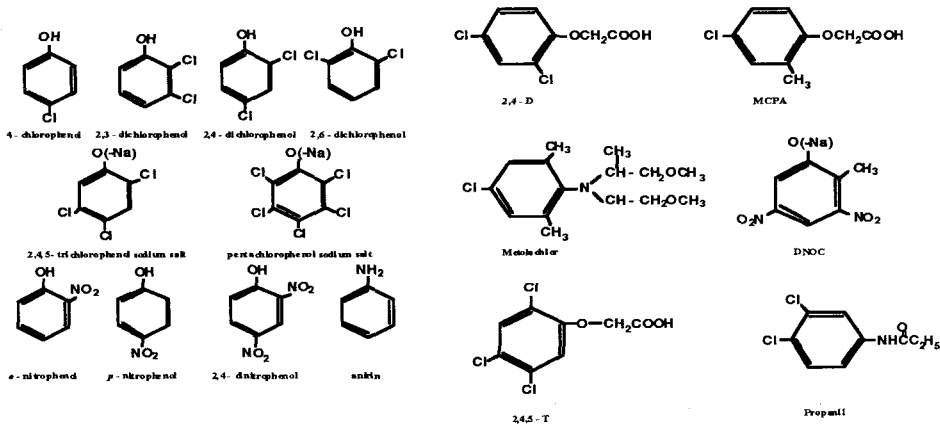


Figure 2 Chemical structures of aromatic compounds

3. 実験結果

エチレングリコール類の溶質分離特性（阻止率のpH依存性）をFigure 3に示す。またクロロフェノール類、ニトロフェノール類およびアニリン、芳香族系農薬のそれぞれの溶質分離特性を同様にFigure 4～Figure 6に示す。エチレングリコール類は分子量が小さいほど低い阻止率を示している。クロロフェノール類の各有機化合物について、強酸性領域あるいは弱酸性領域での阻止率に差はほとんどなく、アルカリ性領域における阻止率と比較して相対的に低い値を示している。ニトロフェノール類の阻止率もクロロフェノール類のと類似した傾向を示しているが、アニリンはクロロフェノール類およびニトロフェノール類とは逆に酸性領域で相対的に高い阻止率を示している。MCPA、2,4-Dなどの芳香族系農薬類の阻止率は、アニリンと同様の傾向を示している。Metolachlorを除いて、クロロフェノール類とニトロフェノールと類似した傾向を示した。

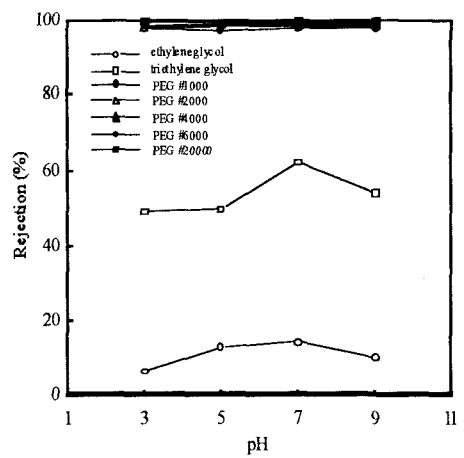


Figure 3 Separation of ethylene glycols by LPRO

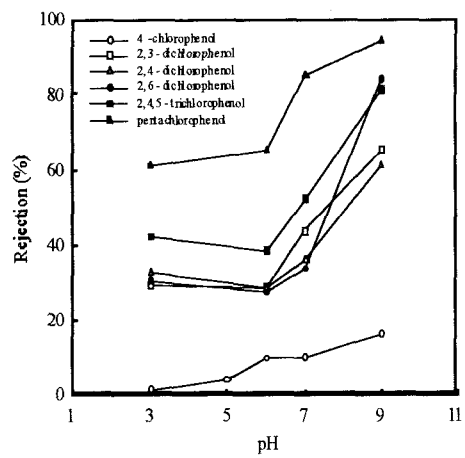


Figure 4 Separation of chlorophenols by LPRO

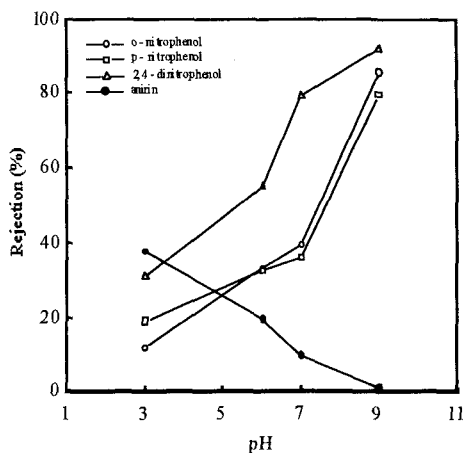


Figure 5 Separation of nitrophenols and anilin by LPRO

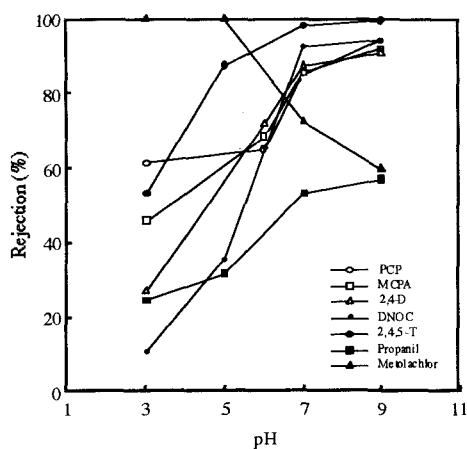


Figure 6 Separation of pesticides by LPRO

4. 考察

4.1 溶質分離の及ぼす影響因子

4.1.1 溶質分離に及ぼす分子量の影響

エチレングリコール類、クロロフェノール類、ニトロフェノール類および芳香族系農薬についてFigure 3～Figure 6の結果をもとに、各溶質の分子量と阻止率の関係を整理した結果をFigure 7に示す。横軸には各溶質の分子量を縦軸には阻止率をとっている。エチレングリコール (m.w. = 62、図中○、■; A) とトリエチレングリコール (m.w. = 150、図中○、■; F) の阻止率はpH 6とpH 9の場合にはその差はほとんどなく60 %以下であった。別の実験より、グルコース (m.w. = 180、図中○、■; U) の阻止率は93 %以下、サッカロース (m.w. = 342) の阻止率は95 %以下であるという結果⁷⁾を得ており、これらより、非解離性溶質の阻止率はpH変化にあまり依存せず、分子量の大きさによって影響を受けるものと考えられる。また、4-クロロフェノール (m.w. = 124、図中○、●; D)、2,4-ジクロロフェノール (m.w. = 163、図中○、●; I)、2,4-ニトロフェノール (m.w. = 183、図中○、●; J)、MCPA (m.w. = 200、図中○、●; K)、DNOC (m.w. = 220、図中○、●; N) および2,4-D (m.w. = 225、図中○、●; O) などの解離性溶質も分子量が大きいほど阻止率は高くなり、pH 9

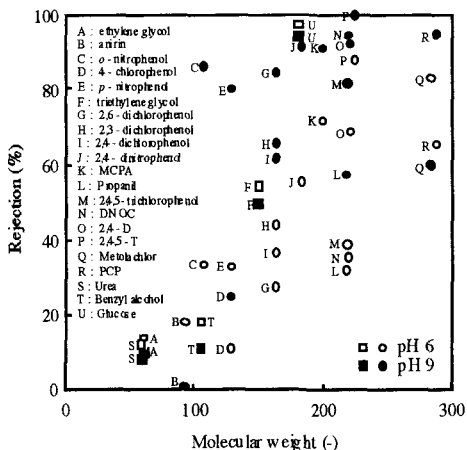


Figure 7 Effect of molecular weight on solute separation

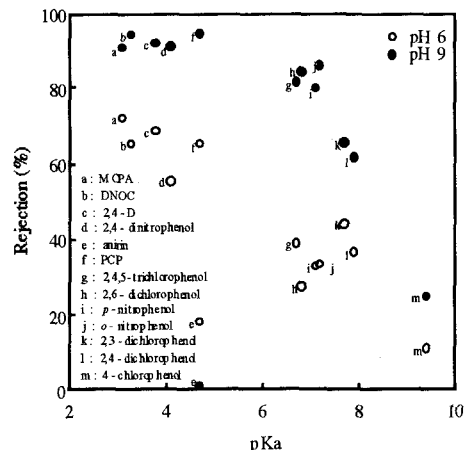


Figure 8 Effect of pKa on solute separation

では分子量180程度以上で約90%以上の阻止率が得られた。これにより、解離性溶質についても分子量に依存することが明らかになった。ただし、解離性溶質の阻止率の分子量依存性にはpHによる影響が認められ、これについては次節のpKaの影響と関連づけられる。

4.1.2 溶質分離に及ぼすpKaとpHの影響

クロロフェノール類、ニトロフェノール類と2,4-Dなどの芳香族系農薬はFigure 4～Figure 6に示したようにpHの上昇とともに阻止率も増加した。これらの有機化合物は解離状態では負電荷を持ち、pHの上昇とともに解離した溶質が増加するが、 $\text{pH} > 5$ の範囲における膜は負に帯電し、上記の結果は電気的な反発力から溶質の透過が妨げられることによると考えられる。一方、 $\text{pH} < 5$ の範囲では膜は正に帯電し、上記のような解離した溶質はむしろ膜を透過しやすくなると予測される。DNOC ($\text{pKa} = 3.3$ 、図中b)、2,4-D ($\text{pKa} = 3.8$ 、図中c)、2,4,5-トリクロロフェノール ($\text{pKa} = 6.7$ 、図中g)などの比較的pKaの低い有機化合物の阻止率がpH 5以下で低減することはこのことを反映していると考えられる。2,3-ジクロロフェノール ($\text{pKa} = 7.7$ 、図中k)と2,4-ジクロロフェノール ($\text{pKa} = 7.9$ 、図中l)のようにpKaの値が比較的大きな有機化合物については、pH 3とpH 5の阻止率が同程度となっており、これは、これらのpH下では分子が非解離の状態にあり、膜の荷電に依存しない結果と判断される。また、*p*-ニトロフェノール ($\text{pKa} = 7.1$ 、図中i)と4-クロロフェノール ($\text{pKa} = 9.4$ 、図中m)のように分子量が類似している場合でもpKaの値により阻止率の差が生じることもわかった。しかし、*o*-ニトロフェノール ($\text{pKa} = 7.2$ 、図中j)のように合致しない例もあり、これについてはさらに検討を要する。なお、アニリン (図中e)とMetolachlorについては解離した溶質が正に帯電することからpHの上昇とともに阻止率は低下しており、これらの挙動は膜と溶質の荷電性から上記と同様に説明が可能である。

クロロフェノール類、ニトロフェノール類および芳香族系農薬について、Figure 4～Figure 6の結果とともに、各溶質のpKaと阻止率の関係を整理した結果をFigure 8に示す。横軸には各溶質のpKaを縦軸には阻止率をとっている。ここでは、中性付近での結果としてpH 6とpH 9の場合について示している。MCPA ($\text{pKa} = 3.1$)および2,4-D ($\text{pKa} = 3.8$)のように相対的にpKaの小さい溶質は2,4-ジクロロフェノール ($\text{pKa} = 7.9$)、4-クロロフェノール ($\text{pKa} = 9.4$)のようにpKaの大きい溶質に比べて高い阻止率となることがわかる。これは、pKaが小さいほど両領域、とくにアルカリ領域では解離している溶質の割合がより多いことに起因している。また2,4-D ($\text{pKa} = 3.8$)と2,4-ジニトロフェノール ($\text{pKa} = 4.1$)のように化学構造が異なってもpKaが類似しておればある程度同様の阻止率となる結果も得られた。以上により、各pHにおける解離性溶質の阻止率はpKaによって比較的良好に整理され、pKaはこれら溶質の分離特性を知るための有力なパラメータとなると考えられる。

4.1.3 溶質分離に及ぼす官能基の影響

Figure 4とFigure 5の結果をもとに、官能基と溶質阻止率の関係を溶質の解離がもっとも進むpH 9を例に整理した結果をFigure 9に示す。横軸には各溶質の官能基数を縦軸には阻止率をとっている。この図より、2,3-ジクロロフェノール (図中T)と2,4-ジニトロフェノール (図中U)あるいは*o*-ニトロフェノール (図中X)と*p*-ニトロフェノール (図中Y)にみられるように少なくとも官能基の位置による影響は認められない。また、官能基数が増加すると溶質阻止率が増加していることから、官能基数が阻止率に影響を及ぼす可能性もある。しかし、官能基数の増加は分子量の増加とも対応しており、その影響については本実験からは明らかでない。ニトロフェノール類の阻止率がクロロフェノール類の結果から予想される以上に高い理由については、ニトロ基 ($-\text{NO}_2$) がきわめて強い電子吸引基であることが関与している可能性がある。なお、アニリンにみられるアミン基 ($-\text{NH}_2$) は逆に電子供与基として作用することが知られており、前節で記述したようにクロロフェノール類とは逆のpH依存性を示す。このように、芳香族系有機化合物の膜分離には官能基の電子吸引基あるいは電子供与基が関与する可能性があり、さらに検討を要する。

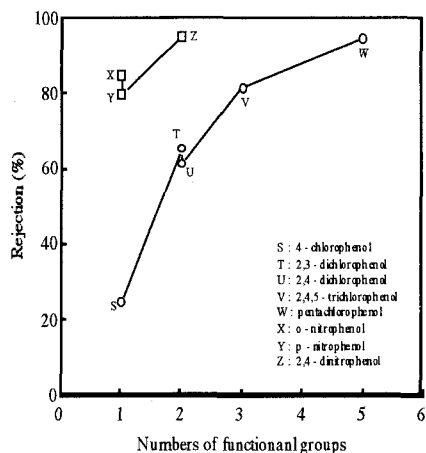


Figure 9 Effect of functional groups on solute separation (pH 9)

Table 4 Charge balance of LPRO

	KCl		
	(+) ion	(-) ion	(+) ion / (-) ion
bulk (meq/L)	1.90	2.01	0.95
permeate (meq/L)	0.35	0.51	0.69

4.2 膜と溶質の荷電性と溶質の膜透過

前項における検討から、本研究で用いた低压逆浸透膜の溶質透過（阻止）では、膜と溶質の荷電性が重要な因子であることが明らかとなった。この際、有機性溶質が解離してイオン性を有する系においては、少なくともバルク液および透過液中では解離した溶質も含め、イオンの電荷は中性を保つことが要求される。Table 4はKCl溶液（100 mg/L）のpHをNaOH溶液とHCl溶液を用いて 7.0 ± 0.1 に調整して膜分離操作を行ったときの、バルク液および透過液中の陽イオンと陰イオンを測定した結果である。ただし、陽イオンとしては Na^+ と K^+ を陰イオンとしては Cl^- のみを取り上げて表示している。Table 4の(+) ion / (-) ionの値をみると、透過液中のその値はバルク液中の値と比較して小さくなっていた。透過液のpHを正確に知ることは容易ではないが、かなり低下しており、これらの結果からイオンの膜透過については次のことが言える。すなわち、pH 7.0では膜は負に帯電しており、バルク液中で電気的中性を保っている各イオンはDonnan平衡⁹⁾にしたがって膜相内に分配される。膜相内では膜の負荷電を加えた電気的中性の条件（陽イオン数>陰イオン数）を保ちながら各イオンは拡散により移動し、再びDonnan平衡を保ちながら膜外へ放出される。ここで、膜は負に帯電していることから、膜内には陽イオンが過剰にあり、陰イオンのカウンターイオンとしての陽イオンのみでなく水素イオンが加わり、透過液側のpHが低下すると考えられる。

解離性の有機化合物についても同様の挙動が考えられるが、非解離分子もあり、解離した溶質は全体イオンと同様の挙動をとるとともに、非解離分子（とくに分子量の小さいもの）は膜内を単に拡散移動していく機構が考えられる。ただし、溶質の膜分離機構はきわめて複雑であり、より定量的な説明を加えるためにさらに詳細な検討が必要である。

5. 結論

本研究では、特性の異なる各種有機性溶質を用いてその低压逆浸透膜による溶質分離特性について実験的に検討を行い、その有機性溶質の分離に関与する因子と溶質透過（阻止）機構について考究した。得られた主要な知見は以下の通りである。

1) エチレングリコール類などの非解離性溶質の阻止率は溶液pHには依存せず、分子量が大きくなるとともに

増加した。クロロフェノール類、ニトロフェノール類などの解離性溶質の阻止率についても分子量が大きくなるとともに増加したが、これらはpH依存性を示した。

- 2) クロロフェノール類、ニトロフェノール類のような解離状態は負電荷を有する有機化合物は、とくにアルカリ領域ではpHの上昇とともに阻止率が増加した。これは、 $\text{pH} > 5$ の範囲では膜は負に帯電し、溶質と膜との電気的な反発力から溶質の透過が妨げられる効果と考えられる。アニリンとMetolachlorについては解離した溶質が正に帯電することから、逆にpHの上昇とともに阻止率は低下した。このように阻止率のpH依存性は膜と溶質の荷電性から説明が可能であった。
- 3) pK_a の小さい解離性溶質は、 pK_a の大きい溶質に比較して、特にアルカリ領域で解離している溶質の割合が多くなることに起因して高い阻止率を示した。また、溶質の化学構造が異なっても pK_a が類似している場合はある程度同様の阻止率を示したことから、 pK_a は解離性溶質の分離性能を知るための有力なパラメータであると考えられる。
- 4) pK_a の影響と関連して、解離性溶質の官能基の電子吸引力あるいは電子供与性が阻止率に影響を及ぼし、ニトロ基のように電子吸引力を有する基をもつ有機化合物の阻止率は高くなる可能性が認められた。官能基の数の増加により阻止率が高くなる傾向はあったが、分子量の増加とも対応しており、その影響は明確ではなかった。また、官能基の位置は阻止率に影響しないことがわかった。

[参考文献]

- 1) 松浦 剛 (1973) 逆浸透圧法による水溶液溶質の分離, 有機合成化学, Vol. 31, No. 9, pp. 8-16
- 2) H. K. Lonsdale, U. Merten, and M. Tagami (1967) Phenol transport in cellulose acetate membranes, J. Appl. Poly. Sci., Vol. 11, pp. 1807-1820
- 3) C. Kamizawa, H. Masuda, and S. Isizaka (1972) Study on reverse osmosis. The permeation behavior of amino acid solutions through cellulose acetate membranes, Bulletin of the chemical society of japan, Vol. 45, pp. 2964-2966
- 4) T. Matsuura, S. Sourirajan (1972) J. Appl. Poly. Sci., 16, pp. 2531
- 5) 神山義康 (1993) 逆浸透複合膜の新展開, 日東電工技報, Vol. 31, No. 5, pp. 66-76
- 6) K. Yamamoto, C. Ratanatamskul, T. Urase, S. Ohgaki and N. Kamiko : Rejection of anions by LPRO every low pressure as tertiary treatment for wastewater reclamation, 土木学会第49回年次学術講演会講演集, pp. 1054 - 1055 (1994)
- 7) 尾崎博明, 金時浚, 寺島泰, 山田佳子 (1995) 低圧逆浸透法における溶質分離特性と焼却灰模擬浸出液の処理, 環境工学研究論文集, Vol. 32, pp. 39-48
- 8) 金時浚, 尾崎博明, 寺島泰 (1995) 低圧逆浸透膜の単一無機成分系における膜透過機構, 土木学会第50回年次学術講演会講演概要集, pp.1092-1093
- 9) 花井哲也 (1978) 膜とイオンー物質移動の理論と計算ー, 化学同人, pp. 162-226