

9017 モザイク膜システムによる新しい分離法に関する研究

井川 学(神奈川大学)

1. イオン交換膜は、海水から食塩を製造するプロセスと食塩電解プロセス以外ではほとんど使われないが、イオン交換膜の持つ高いイオン交換特性はさらに多様な用途に利用される可能性がある。本研究は陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を並べたマクロな意味でモザイクな次の3つの新しい分離法について報告するものである。すなわち、1)ドナン透析の原理を応用し、濃度差のみを駆動力とする新しい脱塩法である中和透析法、2)モザイク膜の原理をシステムとして新たに提案するマクロモザイクセル、3)電解質との特異的な反応を用いて非電解質をイオン交換膜によって分離する方法である。本研究は以上の課題について検討を進め、イオン交換膜を用いる新しい分離法の確立を計るものである。
2. 実験で使用したものは、厚さ3mmのシリコンシートに長方形の穴を設けてこれを各室とし、各室間を膜で隔てる形でシートを重ね、それぞれの溶液をチューブポンプを用いて各室に循環させた。膜は市販のイオン交換膜を用いるが、電子輸送とイオン輸送をカップリングするときは白金板を電子選択透過性膜として用いた。輸送速度はいずれかの室の濃度変化より求めた。
3. 第一の中和透析法は、両側の酸溶液室とアルカリ溶液室との間をそれぞれ陽イオン交換膜と陰イオン交換膜で隔てた部屋を脱塩室とし、膜を通してのプロトンと金属イオンとの交換および水酸化物イオンと陰イオンとの交換により脱塩されるというものであり、イオン交換樹脂法に代わる純水製造法として実用化される可能性がある。本研究では、塩濃度あるいは温度等の脱塩効率への影響を明らかにするとともに、弱酸、弱塩基に対して除去効率が高いことを明らかにした。第二の課題はマクロモザイクセルに関するものであるが、この系に電子選択透過性の膜を組み込むことによりイオン輸送と電子輸送つまり酸化還元反応をカップリングさせることができる。本研究では、輸送速度を支配している要因を明らかにするとともに、生体膜のように多段階の酸化還元反応を組み込むことにより、輸送効率が向上することを明らかにした。第三の課題は電解質との特異的な反応を用いて非電解質をイオン交換膜により分離するというものであるが、本研究ではホルムアルデヒドと亜硫酸水素イオンとの特異的な反応を用いて非電解質のアルデヒドを強電解質に変えてイオン交換膜を通して促進輸送させた。この機構に基づく様々なアルデヒドの輸送速度は、亜硫酸水素イオンとの付加物生成定数の大きさに対応し、条件によってはアルデヒドの透過側での濃縮も可能となった。これらの方法は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を並べた簡単な装置であるにもかかわらず、従来のモザイク膜に優るとも劣らない様々な輸送特性をもっている。さらに本法は、濃度勾配以外に外界からエネルギーを加えることのない省エネルギーの分離法であることから、今後の新しい展開が期待される。

9017 モザイク膜システムによる新しい分離法に関する研究

井川 学(神奈川大学)

1. 研究目的

イオン交換膜は、海水から食塩を製造するプロセスと食塩電解プロセス以外で使われることはほとんどない。しかしイオン交換膜の持つ高いイオン交換特性はさらに多様な用途に利用される可能性がある。イオン交換膜の用途が広がるなら、膜の低廉化や改良も容易となるであろう。本研究では陽イオン交換膜と陰イオン交換膜をを交互に並べたマクロな意味でモザイクな全く新しい分離システムを用いる3つの新しい分離法について研究する。

第一の課題はドナン透析¹⁾の原理を応用し、濃度差のみを駆動力とする新しい脱塩法である中和透析法^{2, 3)}に関するものである。この方法は両側の酸溶液室とアルカリ溶液室との間をそれぞれカチオン交換膜とアニオン交換膜で隔てた部屋を脱塩室とし、膜を通してのプロトンと金属イオンとの交換および水酸化物イオンと陰イオンとの交換により脱塩するというものである。このシステムをイオン交換樹脂塔に代わる純水製造装置として実用化するために、物質輸送を支配している要因を正確に把握して脱塩効率の向上を計る。第二の課題は圧透析の膜として有名なモザイク膜⁴⁾の原理をシステムとして新たに提案するマクロモザイクセル⁵⁾に関するものである。この方法によるなら、合成の困難なモザイク膜と同様の機能を、既存のイオン交換膜を使って容易に実現することができる。ここではさらに、最近われわれが提案している電子選択透過性の膜を組み込むことによりイオン輸送と電子輸送つまり酸化還元反応をカップリングさせるという全く新しいシステム⁶⁾についてその輸送機構を解明し、光合成類似反応を人工的に生起させるシステムへと発展させる。第三の課題は電解質との特異的な反応を用いて非電解質をイオン交換膜により分離するというものである。本研究ではホルムアルデヒドと亜硫酸水素イオンとの特異的な反応を用いて非電解質のアルデヒドを強電解質に変えてイオン交換膜を通して促進輸送させる^{7, 8)}が、膜内での反応機構とその輸送に影響する要因について詳細に検討し、このシステムの一般化を計る。

本研究では以上のような3つの課題について並行して検討を進め、イオン交換膜を用いる新しい分離法を確立するものである。

2. 中和透析法による脱塩

2.1 緒言

中和透析法^{2, 3)}は、図1に示すような3室型のモザイク膜システムにおいて、塩溶液を陽イオン交換膜により酸溶液と隔てることによって陽イオンと水素イオンが、また陰イオ

ン交換膜によりアルカリ溶液と隔てることによって陰イオンと水酸化物イオンがそれぞれ交換し、塩溶液中の塩が脱塩されると同時に中和反応により水が生じるというものである。図2に脱塩装置、図3に典型的な脱塩例を示すが、非常に短時間の内に脱塩され、中性有機物と電解質の分離も可能であることがわかる。純水製造過程において、これまでのイオン交換樹脂法では、間欠的な樹脂の再生が必要であったが、本法は連続的な脱塩方法として有効であり、イオン交換樹脂法にかわり得る脱塩法として期待されるものである。

本研究ではイオン交換膜の基礎的透過特性を明らかにするとともに、本法で得られる純水の比抵抗値の向上を試みた。

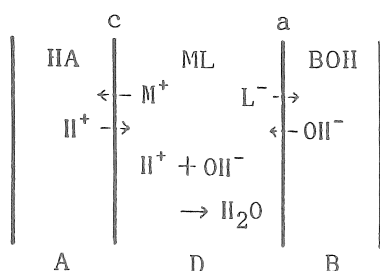


Fig. 1. Neutralization dialysis.
 a: anion exchange membrane; c: cation exchange membrane; A: compartment of acid solution; B: compartment of base solution. D: desalination compartment.

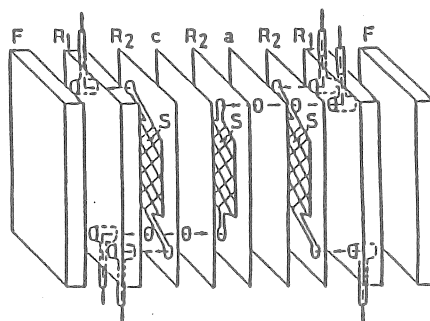


Fig. 2. Neutralization dialysis cell.
 a: anion exchange membrane; c: cation exchange membrane; R₁ and R₂: silicone rubber sheet; S: spacer; F: acrylic resin frame.

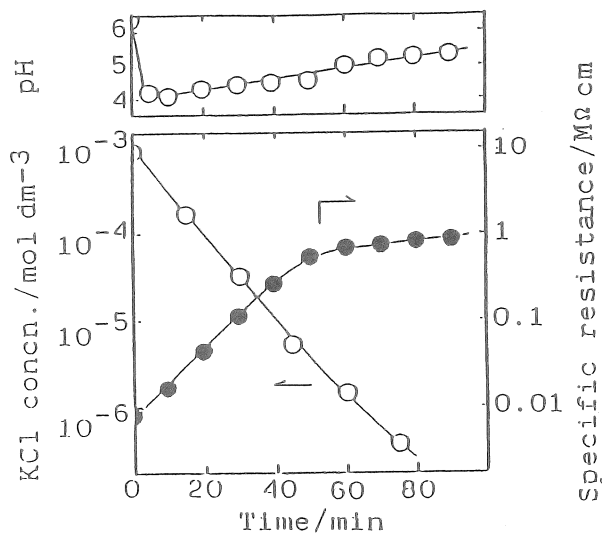


Fig. 3. Delonization by neutralization dialysis.
 Compartment A: 0.01 mol dm⁻³ H₂SO₄ (1 dm³).
 Compartment B: 0.01 mol dm⁻³ Ca(OH)₂ (1 dm³).
 Compartment D: 0.001 mol dm⁻³ KCl (75 cm³).

2. 2 実験

図2に示すように、塩溶液を陽イオン交換膜によって酸溶液と隔て、陰イオン交換膜によってアルカリ溶液と隔て、それぞれの溶液をチューブポンプで循環させる。セルは、膜面積 32.0cm^2 、膜間距離は 3.0mm であり、塩溶液の脱塩速度は、一定時間ごとに塩溶液の比抵抗を電導度比抵抗計で測定するか、あるいはそのイオン濃度を蛍光光度計及びイオンクロマトグラフを用いて測定することによって得た。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 イオン交換膜による塩の透過特性

中和透析法の原理を考えると、それぞれのイオン交換膜を介する交換速度がどのような要因により影響されているかを知ることは非常に重要である。そこでイオン交換膜を介して異なった濃度の酸・アルカリ溶液と一定濃度の塩溶液を隔てた場合と、一定濃度の酸・アルカリ溶液に対して塩濃度を変えた場合との2つの場合について拡散透析実験を行い、塩溶液室のカリウムイオン濃度変化からその流束を求めた。その結果、いずれの場合にも交換速度は濃度に対する依存性が高く、陽イオンの交換速度の方が陰イオンの交換速度より大きくなることが明らかとなった

(図4、5)。中和透析法では初期のpHが図3にも示されるように酸性側に傾く現象が見られ脱塩効率を低下させているが、交換速度の違いが原因であろう。また、脱塩初期と脱

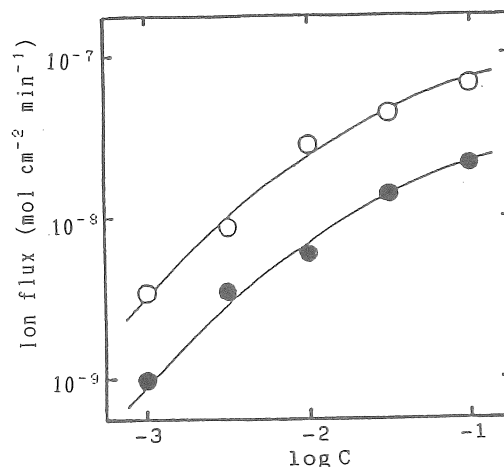


Fig. 4. Ion flux change with acid or alkaline concn.

○: ion flux of cation.
 Compartment I : $0.001\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}(100\text{ cm}^3)$
 Compartment II: $\text{HCl aq. soln.}(100\text{ cm}^3)$
 ●: ion flux of anion.
 Compartment I : $0.001\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}(100\text{ cm}^3)$
 Compartment II: $\text{NaOH aq. soln.}(100\text{ cm}^3)$

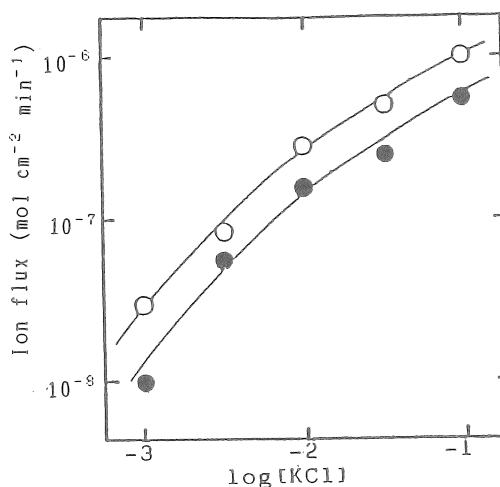


Fig. 5. Ion flux change with salt concn.

○: ion flux of cation.
 Compartment I : $\text{KCl aq. soln.}(100\text{ cm}^3)$
 Compartment II: $0.01\text{ mol dm}^{-3}\text{ HCl}(100\text{ cm}^3)$
 ●: ion flux of anion.
 Compartment I : $\text{KCl aq. soln.}(100\text{ cm}^3)$
 Compartment II: $0.01\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaOH}(100\text{ cm}^3)$

塩が進んだ段階で脱塩の流束が異なるので、これらの要因を考慮した透過式の作成が必要である。また交換速度は温度に依存し、高温になるにしたがって交換速度は上昇した(図6)。

2. 3. 2 弱酸・弱塩基の

脱塩挙動

実際の系では、弱酸・弱塩基の脱塩も課題となるので、これらの透過速度を測定した。弱酸・弱塩基は、膜界面が酸性あるいはアルカリ性に傾いているために解離して輸送される可能性がある。図7にいくつかの条件で酢酸の透過性について測定した結果を示す。これらの図に示すように酢酸イオンと塩化物イオンとの交換速度は、酢酸がわずかしか解離していないために遅いが、酢酸イオンと水酸化物イオンとの交換速度は、膜表面がアルカリ性になっているため酢酸が界面で解離し、輸送速度は極めて大きい。さらに、完全解離する酢酸ナトリウム中の酢酸イオンと水酸化物イオンとの交換速度を測定したところ、酢酸を用いた場合よりも輸送速度は小さかった。このことは、弱酸を対象とするときはイオン交換にともなって起こる中和反応のため、水酸化物イオンの大きな濃度勾配が保持されて輸送が促進されることを示している。弱アルカリを陽イオン交換膜で処理しても結果は同様であった。

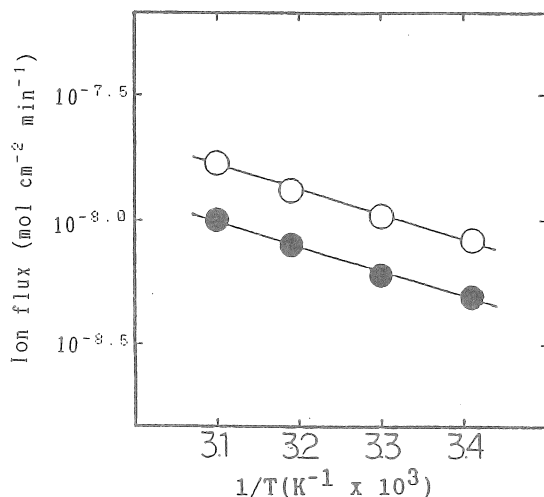


Fig. 6. Ion flux change with temperature.

○: ion flux of cation.
 Compartment I : 0.001 mol dm⁻³ KCl(100 cm³)
 Compartment II : 0.01 mol dm⁻³ HCl(100 cm³)
 ●: ion flux of anion.
 Compartment I : 0.001 mol dm⁻³ KCl(100 cm³)
 Compartment II : 0.01 mol dm⁻³ NaOH(100 cm³)

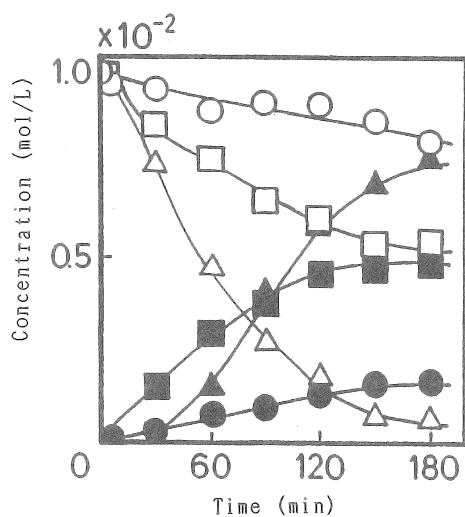


Fig. 7. Acetate ion concn. change with time.

Cl type anion-exchange membrane.
 ○: 0.01M CH₃COOH 0.1L; ●: 0.01M NaOH 0.1L;
 OH type anion-exchange membrane.
 △: 0.01M CH₃COOH 0.1L; ▲: 0.01M NaOH 0.1L;
 □: 0.01M CH₃COONa 0.1L; ■: 0.01M NaOH 0.1L.

以上のことから、弱酸、弱アルカリをイオン交換膜で除去するときは、膜表面での解離と透過にともなう中和反応のために、高い除去効率が得られることが明らかになった。

2. 3. 3 中和透析法による脱塩

一般に超純水の比抵抗値は $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ といわれているが、これまで本法で得られた脱イオン水の比抵抗は $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であった。この原因として、1. 膜からの共イオンのもれ、2. 配管等からの汚染、3. 二酸化炭素の吸収、4. 配管系統にデッドボリュームが存在し、その中の液がこがゆっくりと新しい液と交換するため、汚染源となること、5. 電荷を持つが分子量が大きいために膜透過せず系から除去されない物質の存在、等が考えられる。そこでまず空気中の CO_2 の溶け込みによる妨害を防ぐために脱塩室の溶液に N_2 ガスのバブリングを行ったところ、比抵抗は $1.3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ から $1.6\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ まで上昇した。また膜からの共イオンのもれを抑えるために、二価のイオン（硫酸と水酸化カルシウム）を用いた場合には約 $3\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の比抵抗の脱イオン水を得ることができた。さらにセル材質をこれまでのシリコンゴムから、より溶出の少ないバイトンゴムとしたところ、比抵抗値は $3.8\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ に達した。今後さらに詳細な検討により、この方法による超純水の製造は可能となるであろう。

3. マクロモザイクセルによるイオン輸送と電子輸送のカップリング

3. 1 緒言

1932年にSollnerは、1枚の膜中に陽イオン交換領域と陰イオン交換領域を近接してもつモザイク膜の概念を発表した⁴⁾。モザイク膜におけるイオン輸送メカニズムは、膜中の陽イオン交換領域を陽イオンが、陰イオン交換領域を陰イオンがイオン交換によって移動するというものであり、塩溶液をモザイク膜を介して純水と隔てると、それぞれのイオン交換領域を通してイオンが移動し、循環電流が発生する。モザイク膜の作成法についてはこれまで多くの研究があるが^{9,10)}、その多くは陽イオン交換領域と陰イオン交換領域を近傍かつ交互に作ることの技術的困難さにより研究段階にとどまっている。本研究では、モザイク膜の初期の研究においてモザイク膜は必ずしも1枚の膜ではなく、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を対として、外側を導線あるいは溶液で短絡させたものであったこと¹¹⁾に注目し、この形のモザイク膜システムにおけるイオン輸送を行い、さらにモザイク膜システムに酸化還元反応を導入することで、生体膜類似の電子輸送とイオン輸送のカップリングを実現した。図8(A)にモザイク膜のモデルを示すが、これと同様の機能をもつ膜システムとして、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列したシステム（図8(B)）を組み立て、このシステムをマクロモザイクセル⁵⁾と呼ぶ。このセルでI、III室に希薄塩溶液を、II、IV室に濃厚塩溶液を入れるとセル内に循環電流が発生し、大きなイオン流束を引き起こす。このセルを用いると塩の濃度勾配を駆動力とした脱塩を行うことも可能となる。さらに図8(C)に示すように、システム中の陰イオン交換膜の1枚を電子選択透過膜（白金板）に置き換え、膜の両側に酸化剤あるいは還元剤を導入すると膜の両側で酸化還元反応が生

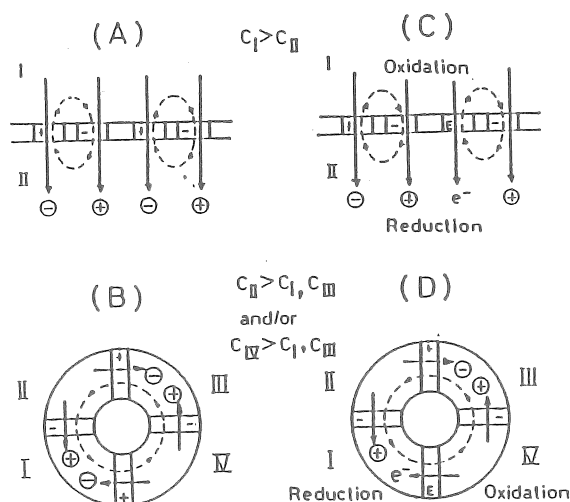


Fig. 8. Schematic circulating current in conventional mosaic membrane (A), in conventional macromosaic membrane system (B), and in novel mosaic membrane (C), in novel macromosaic membrane system (D): (+), anion exchange region or membrane; (-), cation exchange region or membrane; (E), electron transfer region or membrane; (---), circulating current; ⊕, cation flux; ⊖, anion flux; e^- , electron flux in membrane and net negative ion flux in bulk solution.

起する。さらにこの考え方を発展させると図8 (D)のような新しいモザイク膜が可能となるであろう⁽⁶⁾。

本研究においては、マクロモザイクセルによるイオン輸送と電子輸送のカップリングについて検討したが、中でも電子輸送の際に表面の過電圧等により効率が低下するのでこれを支配する諸要因の解明を試みた。

3. 2 実験方法

実験で使用したセルは、厚さ3mmのシリコンゴムシートに長方形の穴を設けてこれを各室とし、各室間を膜で隔てる形でシートを重ね、それぞれの溶液をチューブポンプを用いて各室に循環させ、塩溶液で短絡させることにより系内に循環電流を発生させるというものである。用いたイオン交換膜はフッ素系陽イオン交換膜Nafion 117および東ソー社製フッ素系陰イオン交換膜IE-SF 34-5であり、電子選択透過性膜としては白金板を用いた。酸化還元反応に基づく電子輸送はフェリシアン/フェロシアン系の組成の変化より求めたが、このためには420nmにおける吸光度よりヘキサシアノ鉄(III)酸イオン濃度を求め、全濃度より差し引いてヘキサシアノ鉄(II)酸イオン濃度を求めた。一方、イオン輸送はカリウムイオンと水素イオンの濃度変化より確認した。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 濃度勾配を駆動力とするイオン輸送と電子輸送のカップリング

イオン輸送と電子輸送のカップリングには、塩の濃度勾配を駆動力とする方法と酸化還元反応を駆動力とする方法が考えられる。濃度勾配を駆動力とする場合は、塩の濃度勾配により系に循環電流を発生させるが、陽イオン交換膜を介してのイオンの輸送を電氣的に中和するように白金板を介して電子が輸送され、電子輸送にともない白金板の両側で酸化還元反応が生起される。実験には4、6、8室型セルを用い、電子輸送に及ぼす駆動力の影響について検討した。図9に4室型セルを、図10に代表的な結果を示す。溶液としてはI、IV室に1.43mmol/Lヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムと1.43mmol/Lヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムの混合溶液、II室に100mmol/L塩化カリウム溶液、III室に10mmol/L塩化カリウム溶液を用いた。駆動力を

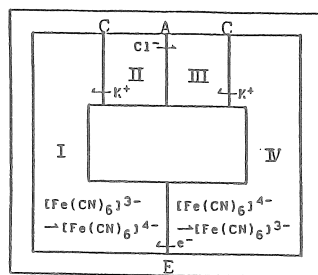


Fig. 9. Experimental cell composed of 4 compartments; C, cation-exchange membrane; A, anion-exchange membrane; E, electron transfer membrane.

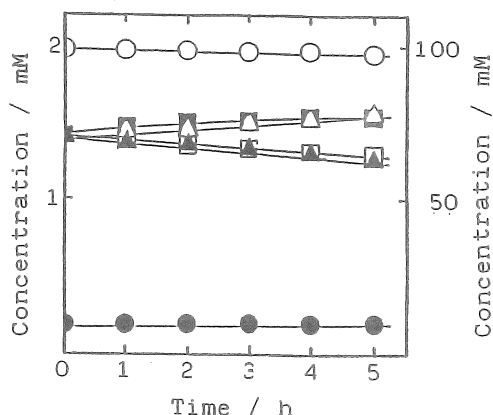


Fig. 10. Electron transfer coupled to ion transport.

○, K⁺ concentration in compartment II;
 ●, K⁺ concentration in compartment III;
 △, ▲, concentration in compartment I;
 □, ■, concentration in compartment IV;
 △, □, [Fe(CN)₆]⁴⁻; ▲, ■, [Fe(CN)₆]³⁻.

増すためには塩化カリウムの濃厚溶液と希薄溶液の濃度比を大きくするか、これらの対の数を増やせばよいが、ここでは4室型セルに濃厚溶液と希薄溶液の対を1組あるいは2組加えた6、8室型セルをつくり、4室型セルの結果と比較した。測定したヘキサシアノ鉄(III)酸イオンとヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの濃度変化量から流束が計算され、この流束から循環電流値が求められる。一方、塩溶液の比伝導度から求めた溶液抵抗に膜抵抗を加えて全抵抗として、起電力となる膜電位の理論値を全抵抗で割って理論電流値が求められるので、実験値と理論値との比を効率として定義し、様々な系の効率を比較した。表1に結果を示すが、室数を増やすことでその駆動力である膜電位は増加するが、効率は逆に減少することから、駆動力を増加させるだけでは電子輸送に不利となることがわかる。表に

Table 1 Coupling efficiencies of ion transport and electron transfer.

		4-compartment	6-compartment	8-compartment	8-compartment ^a
Ion flux	[mol cm ⁻² min ⁻¹]	2.83 × 10 ⁻⁹	1.98 × 10 ⁻⁸	1.85 × 10 ⁻⁸	2.08 × 10 ⁻⁸
Circulating current	[mA]	3.19 × 10 ⁻²	2.23 × 10 ⁻¹	2.08 × 10 ⁻¹	4.69 × 10 ⁻¹
Membrane potential	[mV]	118	236	355	118
Resistance	[Ω]	997	231	258	117
Theoretical current	[mA]	1.18 × 10 ¹	1.02	1.38	1.01
Efficiency	[%]	26.9	21.8	15.2	46.5

^aelectron transfer membrane: platinized platinum plate.

は同時に、白金板表面に白金黒をメッキすることの効果についても示しているが、白金板表面の過電圧の減少のために効率は大幅に増加している。

3. 3. 2 酸化還元電位差を駆動力とするイオン輸送と電子輸送のカップリング

酸化還元電位差を駆動力とするときは、酸化還元電位の異なる系を白金板を介して配置することにより電位差に基づいて電子を輸送させ、これを電氣的に中和するようにイオンを輸送させる。ここではまず4室型セルにおいて、酸化剤、還元剤の種類を変えて白金板で隔てられた2つの溶液の電位差の効率に及ぼす影響について検討を行った。I-IV室の組合せとしては電位差の大きい順にKMnO₄-K₂S₂O₈系、KMnO₄-K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆系、FeCl₂/FeCl₃-K₂S₂O₈系、K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆-K₂S₂O₈系の4種類について行った。その結果、図11に示すように電位差の増加にともなってその流束は大幅に増加するが、電位差が小さい方が効率は大きくなった。このように電子輸送の効率はその駆動力である電位差に大きく依存している。

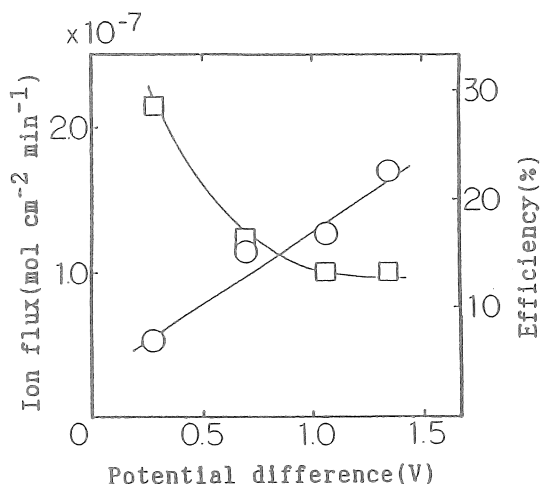


Fig. 11. Efficiency of ion transport and electron transfer.

O, ion flux at 30°C; □, efficiency.

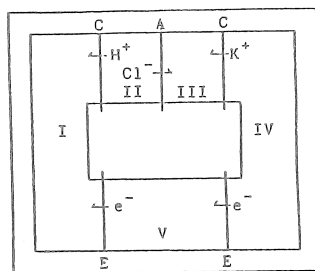


Fig. 12. Experimental cell composed of 5 compartments; C, cation-exchange membrane; A, anion-exchange membrane; E, electron transfer membrane.

そこで図12に示すような5室型セルを用いて、V室を導入し多段階の酸化還元反応を

組み合わせることを検討した。I室の溶液はI、IV、V室の中で最も高い標準酸化還元電位をもつ溶液であり、ここでは過マンガン酸カリウムの塩酸溶液、II室は塩酸溶液、III室は塩化カリウム溶液、IV室にはI、IV、V室の中で最も低い標準酸化還元電位をもつ溶

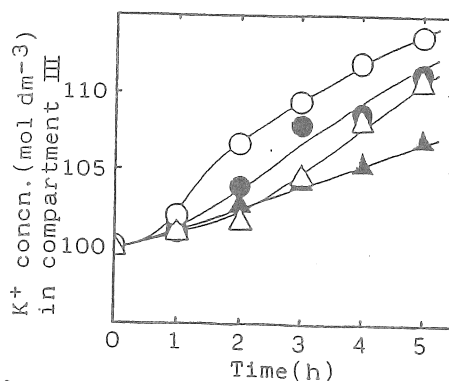


Fig. 13. Ion transport coupled to redox reaction.
 O, 5-compartment cell (75°C in compartment I); Δ , 5-compartment cell (room temperature in compartment I);
 ●, 4-compartment cell (75°C in compartment I); \blacktriangle , 4-compartment cell (room temperature in compartment I).

液、ここではチオ硫酸カリウム溶液、そしてV室にはI、IV室の間の標準酸化還元電位をもつ塩溶液としてここではヘキサシアノ鉄(III)酸カリウムとヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムの混合溶液を用いた。5室型セルにおける駆動力はI-IV室間の電位差であり、4室型の場合と同じであるが、これらを比較すると一枚の白金板ごとの電位差が小さい5室型の方が効率が高いことがわかる(図13)。この系は生体内の酸化還元反応と同様な多段階の酸化還元反応を駆動力とするイオン輸送といえる。また電子のキャリアーとなるV室の塩濃度の増加は酸化還元反応速度の増加に寄与し、その組成の変化も効率に大きく影響する。この組成の影響はI室の酸化還元反応速度がIV室の酸化還元反応速度よりも遅いため、V室の還元体のイオンの割合が多くなると系の効率が增加する。系の効率を支配していると思われるI室の酸化還元反応速度を増大させる目的でI室溶液を75°Cに加熱して同様の実験を行ったところ、図13に示す結果が得られた。5室型セルでは加熱によって初期の酸化還元反応速度が増加するために流束は増加しているが、一定時間後には室温における流束と同程度になる。一方、4室型セルでは加熱によって流束が大きく変化し、電子輸送の温度依存性が高いという結果が得られた。

4. 陰イオン交換膜を用いるアルデヒドの輸送

4. 1 緒言

金属イオンの膜透過の報告は多いが、有機非電解質の選択的透過についてはほとんど報告されていない。本研究では、アルデヒドが亜硫酸水素イオンと特異的に反応してヒドロキソアルコキシル酸(HASA)イオンとなることを利用してアルデヒドを識別したのち陰イオン交換膜によって選択的に輸送させる^{7,8)}ことを試み、種々の条件下のアルデヒドの透過挙動について解析し、透過機構の検討及びアルデヒドの濃度勾配に逆らった輸送、濃縮を行なった

ので結果を報告する。

4. 2 実験方法

透過実験には、原相溶液と受相溶液を陰イオン交換膜(旭硝子社製MBV10AMV)で隔てた2室型セルを用い、原相溶液100ml、受相溶液25mlをそれぞれポンプで循環させた。膜はあらかじめ塩化ナトリウムあるいは亜硫酸水素ナトリウム溶液に浸漬した後、純水で洗浄し、塩化物イオン型あるいは亜硫酸水素イオン型とした。セルの各室は面積 10cm^2 、厚さ1mmである。実験開始後、一定時間ごとに試料を採取し、アルデヒドと硫黄(IV)をそれぞれMBTH法およびパラロサニリンを用いた呈色法により定量した。

4. 3 結果と考察

図14にいくつかの条件下でのアルデヒドの輸送を示している。膜が塩化物イオン型の場合はホルムアルデヒドはほとんど輸送されないが、亜硫酸水素イオン型にすることにより、ホルムアルデヒドは膜内の亜硫酸水素イオンと反応してヒドロキシメタンスルホン酸イオン(HMSA)となり、HMSAの生成と分解をくり返しながら、濃度差に基づいてホッピング輸送される。ホルムアルデヒドの輸送をさらに促進させるため、受相中の亜硫酸水素イオンの濃度を 10mmol/L にすると、ホルムアルデヒド濃度が原相より受相で高くなり、ホルムアルデヒドは受相に濃縮

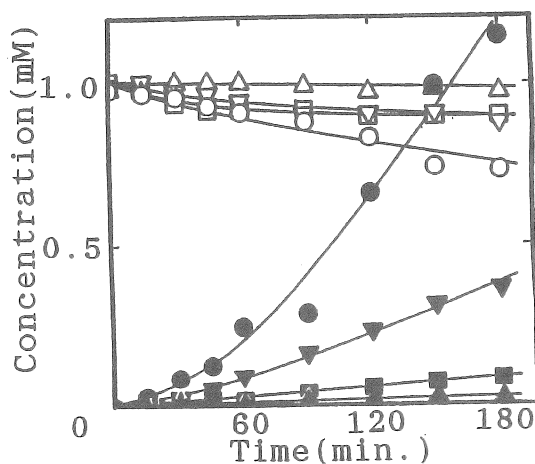


Fig. 14. Formaldehyde transport through anion exchange membrane: Membrane, Cl^- type (Δ \blacktriangle); HSO_3^- type (\square \blacksquare ∇ \blacktriangledown \circ \bullet); Source phase, 1mM HCHO (Δ \square ∇ \circ); Receiving phase, Pure water (\blacktriangle \blacksquare); 1mM NaHSO_3 (\blacktriangledown); 10mM NaHSO_3 (\bullet)

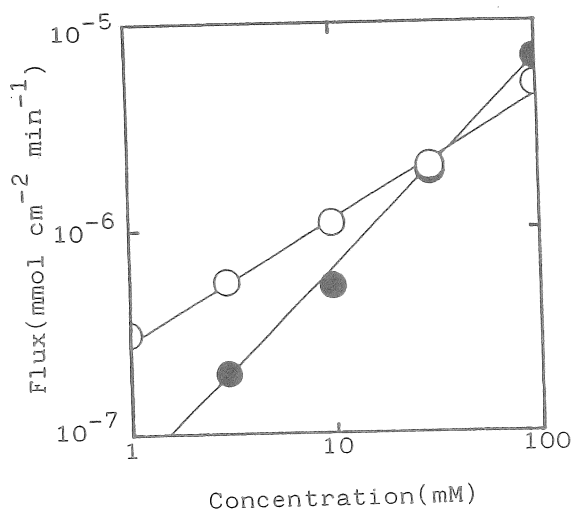


Fig. 15. Relationship between concentration of HCHO and flux: \circ , HSO_3^- type membrane; \bullet , Cl^- type membrane; Source phase, 1, 3, 10, 30, 100 mM HCHO; Receiving phase, pure water.

された。アルデヒドの濃度勾配に基づく輸送速度の濃度依存性を図15に示す。H₂SO₃型の膜の場合、流束は濃度との間に、 $J_s = P(\Delta C_{HCHO})^{0.6}$ の関係が成り立つが、膜をCl型とすると、アルデヒドは漏れによる輸送となり、流束は濃度差に比例した。受相溶液室に亜硫酸水素イオンを1mmol/L添加すると、膜内のHMSAイオンと受相の亜硫酸水素イオンとの間にイオン交換反応が起こるために輸送速度は大きく増大する。他のアルデヒドの輸送速度は図16のようであり、硫黄(IV)との付加物の安定

度定数の大きなアルデヒドほど輸送量は大きくなった。このように非電解質と電解質との特異的な反応を利用した膜透過システムにより、中性有機物質の選択的透過、濃縮が可能となった。

5. 今後の課題

本研究は、イオン交換膜を用いる3つの新しい分離法について研究するものである。すなわち、1) ドナン透析の原理を応用し、濃度差のみを駆動力とする新しい脱塩法である中和透析法と、2) 圧透析の膜として有名なモザイク膜の原理をシステムとして新たに提案するマクロモザイクセルと、3) 電解質との特異的な反応を用いて非電解質をドナン透析の原理によって分離する。これらの方法は、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に並べたモザイク膜システムは簡単な装置であるにもかかわらず、従来のモザイク膜に優るとも劣らない様々な輸送特性をもっている。さらに、濃度勾配以外に外界からエネルギーを加えることのない省エネルギーの分離法であることから、今後の新しい展開が期待される。

今後の課題としては、1) については、このシステムをイオン交換樹脂塔に代わる純水製造装置として実用化するために、物質輸送を支配している要因を正確に把握して脱塩効率の向上を計るとともに、実用化の際に問題となるフミン酸やシリカの膜透過性について明らかにしなければならない。2) については、生体膜と同様に多段階の酸化還元反応を組み合わせたときに効率が向上することがすでに明らかになっているが、そのメカニズムを明らかにするとともに、光エネルギーを駆動力としたイオン輸送と電子輸送のカップリングにも発展させていかねばならない。さらに、このシステムでは酸化還元反応やイオン輸送

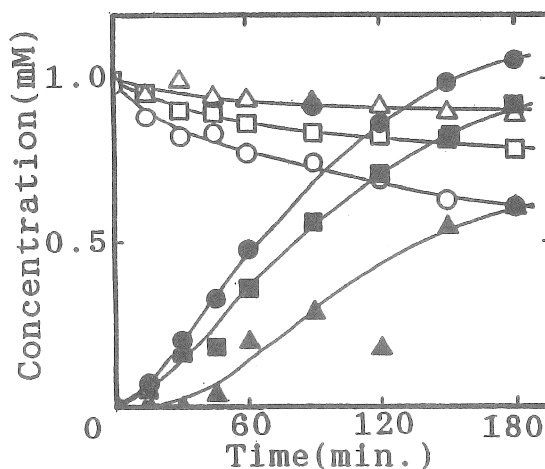


Fig. 16. Aldehyde transport through anion exchange membrane: Source phase, 1mM RCHO and 1mM NaHSO₃ mixed solution (R=H(○), CH₃(□), CH₃CH₂(△)); Receiving Phase, 10mM NaHSO₃(●▲■)

の駆動力として、高濃度の塩溶液が利用されるが、この目的のために海水を用いることができる。従ってこの研究の発展によって、海水を用いた反応プロセスが可能となり、さらに海水中の生物が自己の生命活動のために、いかに海水を利用しているか等も解明される可能性がある。3)については、膜内での反応機構とその輸送に影響する要因について引き続き検討を進め、その他の系、例えば糖とほう酸等についても検討し、このシステムの一般化を計っていく予定である。

文献

- 1) F.G.Donnan : Chem. Rev., 1, 73 (1924)
- 2) M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno : Chem. Lett. (1986) 237
- 3) M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita, M. Seno : Bull. Chem. Soc. Jpn., 60, 381 (1987).
- 4) K. Sollner : Biochem. Z. : 244, 370 (1932).
- 5) M. Igawa, T. Tachibana, I. Ueki, M. Tanaka, M. Seno : I&EC Fundamentals, 29, 485 (1985)
- 6) M. Igawa, M. Ichihara, T. Hayashita : Chem. Lett. (1989) 1409.
- 7) M. Igawa, M. R. Hoffmann : Chem. Lett. (1988) 597.
- 8) M. Igawa, Y. Fukushi, T. Hayashita, M. R. Hoffmann : I&EC Research, 29, 857 (1990)
- 9) J.N.Weinstein, S.R.Caplan : Science, 161, 70 (1968)
- 10) 吉田章一郎 : 日本海水学会誌, 36, 386 (1983).
- 11) R.Neihof, K. Sollner : J. Gen. Physiol., 38, 613 (1955).

NEW SEPARATION METHOD WITH CHARGE-MOSAIC MEMBRANE SYSTEM

Manabu Igawa

Faculty of Engineering, Kanagawa University,

Summary

We have developed a macromosaic membrane system, where anion-exchange membranes and cation-exchange membranes are alternately arranged, and we have realized the neutralization dialysis, the coupling of electron transfer to ion transport, and the selective transport of organic nonelectrolytes in the system.

The neutralization dialysis needs a pair of ion-exchange membranes and a cell similar to a macromosaic cell and is a very effective deionization method on the basis of Donnan dialysis. The ion-exchange rate across the membrane, which is the important factor governing the desalination efficiency, was affected by the salt, acid, and alkaline concentrations and the temperature and a pure water of 3 Mohm·cm specific resistance can be readily attained by this method.

If some of the anion exchange membranes in the system is replaced by electron transfer membranes where ions can not be permeated but electron can be permeated, electrons instead of anions are permeated across the membrane and a circulating current is generated. Redox reaction is an electron transfer phenomenon and it can be readily coupled to ion transport in the membrane system comprising multiple steps of redox reactions. Redox reaction causes ion transport or vice versa in this system as in biological systems.

Organic non-electrolytes can be readily transported through an ion-exchange membrane if they are converted to electrolytes in the membrane. Aldehydes react with bisulfite to form hydroxyalkanesulfonates (HASA), which are the conjugate bases of strong acids, and are able to be transported efficiently across an anion-exchange membrane. Aldehydes can be separated readily from other types of organic solutes via this method.