

9209 圧力差を駆動力とした海水濃縮に関する基礎的研究

助成研究者:山内 昭(九州大学 理学部)

共同研究者:野村 和生(九州大学)

:平田 豊(佐世保高専)

:梁 元康(韓国東国大学)

1. 目的 海水から濃厚塩溶液を得るためのより効率的な方法として圧透析法の検討を基礎的な立場から行なっているが、今回は前年度の荷電膜-KCl水溶液系に続き他の異なった塩水溶液(CaCl_2 , MgSO_4)での検討を試みた。更に、この圧透析系で生じる流動電位を観測し、それより電気浸透係数を求めることを試みた。

2. 方法 膜内荷電状態の異なる3種類の膜、モザイク荷電膜(MM)、両性イオン交換膜(AM)、カチオン交換膜(CM)を選び、その膜-電解質系について浸透圧勾配下での体積流束、 J_v 及び塩流束、 J_s を種々の条件下で測定した。浸透圧は適当な濃度の蔗糖を塩水溶液に加え必要な圧力差を生じさせた。体積流はガラスセルに取り付けた目盛り付きのキャピラリーで読み取り、塩濃度はセルに挿入した電極型電導度計でその溶液の比電導度から求めた。流動電位の測定は上記と同じガラスセルの両側に一對の銀・塩化銀電極を取り付け、デジタル電位差計によって得られた値から膜電位を差し引き求めた。実験条件は流束測定と同じく、測定は適当な蔗糖濃度でつけた浸透圧勾配下で行なった。

3. 結果と考察 得られた体積流束と塩流束にKedem & Katchalskyによって提出された実用的現象論方程式を適用して、膜の特性値である濾過係数、 L_p 、反射係数、 σ 、塩透過係数、 ω を求めた。その結果はKClの場合と同様、モザイク荷電膜の σ が負の値を示し、それは圧透析効果を示唆するものであったが、その絶対値はKClに較べ小さかった。一方KClの場合の流動電位測定から求めた電気浸透係数、 β についてはその結果をTable 1に示した。この β は膜を介したイオン輸送に伴う水の移動を反映しており、モザイク荷電膜の場合はその値が小さく、塩濃縮効果が期待される結果を示した。これらの得られた値と塩輸送との相関性について検討した。

Table 1. Electroosmotic coefficients.

Membrane	$\beta / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ coul}^{-1}$
MM	1.05 ± 0.05
AM	1.88 ± 0.41
CM	3.86 ± 0.89

9209 圧力差を駆動力とした海水濃縮に関する基礎的研究

助成研究者：山内 昭(九州大学 理学部)

共同研究者：野村 和生(九州大学)

：平田 豊(佐世保高専)

：梁 元康(韓国東国大学)

1 研究目的

周囲を海に囲まれた我国の数少ない天然資源の一つはその豊富な海水である。恐らくこの日本列島に人々が棲みついて以来、海産物などの摂取を通してこの海水利用の長い歴史をもつと思われるが、近年イオン交換膜や逆浸透膜の開発により海水の淡水化や海水からの濃厚塩溶液の製造が工業的に可能となり一層の海水利用がなされてきた。現在もなおこの淡水化や食塩の採取のための新しい膜の開発や従来の膜の改良等の研究が行われているが、我国の優秀な膜技術はほぼ完成の域に達しつつあると言われている¹⁾。しかし現在の電気透析法などによる塩濃縮技術はエネルギー面からみて必ずしも満足なものではなく、新たな発想による更に効率的な方法に関する技術開発が期待されている。

そこで我々は平成3年4月より海水から濃厚塩溶液を得るためのより効率的な方法として圧透析法の検討を基礎的な立場から進めているが^{2,3)}、今回は前年度の荷電膜-KCl水溶液に続き、他の異なった塩水溶液(CaCl₂、MgSO₄)での流束の観測を試みた。これらの系に関する更に詳しい情報を得るため、この圧透析系に生じる流動電位を観測し、それより電気浸透係数を求めることを試みた。得られた結果について先の流束の結果と合わせて検討し、塩濃縮に関する基礎的知見を得ることを本研究の目的とする。

2 研究方法

2-1 測定条件

前回のKCl水溶液系と同様、濾過係数、 I_p 、反射係数、 σ 、溶質透過係数、 ω を求める条件は現象論方程式に基づき、次のように与えられる²⁻⁶⁾。

$$I_p = (J_v / \Delta P - \Delta \Pi)_{\Delta \pi_s, I} \quad (1)$$

$$\sigma = (1/I_p)(J_v / \Delta \Pi)_{\Delta P - \Delta \pi_s, I} \quad (2)$$

$$\omega = (J_s / \Delta \Pi)_{J_v, I} \quad (3)$$

ここで J_v は体積流束、 J_s は塩流束、 ΔP は機械的な圧力差、 $\Delta \Pi$ 及び $\Delta \Pi_s$ はそれぞれ不透過性、透過性物質の濃度差による浸透圧差である。

一方、電気浸透係数、 β はSaxenの関係により流動電位、 ψ と次式で関係づけられる。

$$\beta = (Jv/I)_{\Delta P \Delta \pi} = -(\psi / \Delta P - \Delta \Pi)_I \quad (4)$$

本研究では上式（1）－（3）の右辺の添字が零となるような系を設定し、 I_p 、 σ 、 ω を求め、 β は流動電位の測定から（4）式により求めた。

2-2 荷電膜

荷電構造の異なる3種類の膜、モザイク荷電膜、両性イオン交換膜、陽イオン交換膜を用い、それぞれについて得られた結果を比較検討した。モザイク荷電膜は東ソー（株）製ではほぼ当量の陽・陰イオン交換基が絶縁層を介して互いに並列に配列した膜である¹⁾。両性イオン交換膜は徳曹（株）製で膜内にほぼ当量、均一に分布している膜である⁷⁾。また陽イオン交換膜は徳曹（株）製のものをを用いた⁷⁾。

2-3 実験

2-3-1 流束測定

実験に用いたセルはガラス製で2つの対称な容積（ 2.5 cm^3 ）を持ち、温度一定の条件を満たすためその周りは恒温水が通せるように二重構造になっている。膜は溶液の漏れがないようにしっかりと2つのセルの間に装着された。体積流束の測定時にはセルの片方に目盛りのついたキャピラリーを取り付け、体積変化を一定時間毎に読み取った。塩流束測定はセルに電極型伝導度計を挿入し、伝導度変化より溶液中の濃度を知り塩流束を求めた。測定中、それぞれのセル室に入れたマグネチック・スターラーによって溶液は十分に攪拌された。

2-3-2 流動電位測定

流動電位は上記と同じガラスセルに一对の銀・塩化銀電極を取り付け、系に生じた起電力をデジタル電位差計で読み取った。種々の電解質濃度条件下での流動電位はその系の全起電力から濃淡電位を差引いて求めた。

2-3-3 浸透圧勾配

本実験では機械的圧力による駆動がない $\Delta P=0$ の条件下で、膜に不透過性な物質を片方の溶液中に入れ浸透圧勾配を起こし、そのときの流束変化及び流動電位を観測した。不透過性物質としてここではサッカロースを使用した。また電解質としてKCl、 CaCl_2 、 MgSO_4 を用い、溶液は全て二次蒸留水により調製した。

3 研究結果

3-1 濾過係数、 I_p

膜を介した一方の室（相Ⅰ）に蒸留水のみを入れ、他方（相Ⅱ）にサッカロース水溶液を置いたとき、体積流が相Ⅰから相Ⅱへと生じる。同一条件下で3種類の膜について得られた

体積変化の時間依存性の直線部分を定常状態に達したものとすると、その勾配を膜の有効面積で割った値が体積流束、 J_v となる。更にこの値を系に加えた浸透圧、 $\Delta \Pi$ で割ると膜を特徴づける濾過係数、 L_p が得られる。それらの値を表1に示した。ここでMM、AM、CMはそれぞれモザイク荷電膜、両性イオン交換膜、陽イオン交換膜を表す。

Table 1. Filtration coefficients

Membrane	$L_p / 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
MM	2.78
AM	3.04
CM	1.62

3-2 反射係数、 σ

相Iに0.01N CaCl_2 、相IIに0.1N CaCl_2 を置き、膜を介した濃度差を10倍にしたときの体積変化、 ΔV を時間の関数として得た。モザイク荷電膜の場合、その体積流束は浸透流と反対方向の流れを示し(相IIから相I)、他の2つの両性イオン交換膜及び陽イオン交換膜の場合とは異なった結果となった。また MgSO_4 の場合についても同様な結果が得られた。先に求めた濾過係数と同様、その直線部分の勾配から反射係数を求め、KCl系の値と共に表2に示した^{3,8)}。

Table 2. Reflection coefficients

Membrane	σ (KCl)	σ (CaCl_2)	σ (MgSO_4)
MM	-4.17	-0.72	-0.40
AM	0.73	0.13	0.20
CM	1.0	-	-

3-3 溶質透過係数、 ω

3-2と同様な CaCl_2 の10倍濃度差の系の相II側に0.5Mのサッカロースを加え、 $J_v = 0$ の条件を満足させるため相II側を密閉したときの相I側の CaCl_2 濃度変化を時間の関数として観

測した。前の濾過係数、反射係数と同様に直線の勾配より塩流束、 J_s を得た後、(3)式より溶質透過係数、 ω を求め、その結果をKClの場合と一緒に表3に示した^{3,8)}。

Table 3. Solute permeabilities

Membrane	ω (KCl)	ω (CaCl ₂)	ω (MgSO ₄)
	$10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		
MM	4.91	0.44	0.42
AM	0.21	0.10	0.03
CM	0	-	-

3-4 電気浸透係数、 β

実験的に観測された流動電位からその時の系の浸透圧を考慮すると(4)式から電気浸透係数、 β が得られる。各荷電膜について、KCl、及びCaCl₂水溶液系で求めた β を表4に示した。

Table 4. Electroosmotic coefficients

Membrane	β (KCl)	β (CaCl ₂)
	$10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ coul}^{-1}$	
MM	1.05	0.45
AM	1.88	0.81
CM	3.86	3.39

4 考察

4-1 L_p 、 σ 、 ω 、 β の評価

4-1-1 L_p

濾過係数、 L_p は膜系に単位圧力が加えられたときの溶媒透過能を示す尺度であり、従って

一般に膜の持つ孔径に大きく依存する。表1の各 L_p 値は文献値とほぼ同程度であったが^{5,9)}、ここでは膜の種類の違いが認められた。この差異はイオン交換膜のように膜骨格がかなり緻密な場合、むしろ膜孔径差以外の原因と考えたほうが妥当と思われる。ここでは溶媒である水の一部が膜内の高密度荷電領域でイオン化され、その荷電量は膜内イオン基の形態に依存するため、濾過係数の違いが生じたものと推測した。

4-1-2 σ

σ は膜中での溶質と溶媒の透過速度の比を反映した物理量である。 $\sigma = 1$ は溶質が膜によって完全に反射され、 $\sigma = 0$ は溶質と溶媒が同程度に膜を透過し、その間には選択性が無いことを意味する。表2に示された陽イオン交換膜の場合の σ の値は実験誤差の範囲内でほぼ1であった。このことは電解質が殆ど膜を透過していないことを意味している。両性イオン交換膜の σ は全ての溶質について1と0の間の値を示し、塩の透過が起こっていることを示した。モザイク荷電膜の場合は特に興味ある結果を得た。即ち、その σ の値はここで調べられた全ての電解質について負の値を示し、圧力勾配によって溶媒よりも溶質である電解質が優先的に駆動されることを示した。またその電解質間の透過量は1-1価型と2-1価あるいは2-2価型間に差異が認められ、1-1価型であるKClがより透過が起こり易いという選択性が見られた。

4-1-3 ω

表3から陽イオン交換膜は塩を殆ど透過せず、モザイク荷電膜はかなりの塩透過性を示し、塩濃縮効果が大きいことが示唆された。

4-1-4 β

一般にこの電気浸透係数、 β は膜をイオンが透過するとき、そのイオンに伴われて移動する相対的な水の量を反映した物理量である。この観点から表4を眺めると、モザイク荷電膜は塩の透過が大きい割に水の移動が少なく、一方陽イオン交換膜は移動するイオンが少ない割に水が透過することが判る。これよりモザイク荷電膜がより塩濃縮に効果的であることになる。

4-2 並列型荷電膜の取扱い

4-1の結果は膜内にある2種類のイオン交換基の形態と塩透過の間に何らかの関連性が窺われ、その辺りを少し検討してみることは興味あると思われる。そこでモザイク荷電膜と両性イオン交換膜の結果をKedem & Katchalskyの並列型荷電膜に対して導出された式に適用を試みた。その現象論方程式は次のように与えられる。

$$J_v = L_{pm}(\Delta P - \Delta \Pi) - \kappa(\beta a - \beta c)\Delta \Pi s / 4CsF \quad (5)$$

$$J_s = \kappa(\beta a - \beta c)(\Delta P - \Delta \Pi) / 4F + \kappa \Delta \Pi s / 4CsF^2 \quad (6)$$

これは膜内の2種類のイオン交換基が絶縁層を介して並列に配置しているとしたときの現象論方程式であるが、モザイク荷電膜はもとより、両性イオン交換膜もその荷電が微視的には互いに異なった要素（イオン交換基）が絶縁層と見なされる膜骨格を介して並行配列をとっていると考えるとその適用は妥当であると思われる。ここで κ 、 F はそれぞれ膜伝導度とファラデー定数であり、 L_{pm} と ω_m はそれぞれ並列型荷電膜の濾過係数と溶質透過係数で次式で与えられる。

$$L_{pm} = (L_{pa} + L_{pc})/2 + \kappa(\beta a - \beta c)^2/4 \quad (7)$$

$$\omega_m = (\omega_a + \omega_c)/2 + \kappa/4CSF^2 \quad (8)$$

この(8)式で右辺の第1項はそれぞれ単独では塩を透過しないので0とし、表3に与えられた ω を左辺に代入すると各膜の膜伝導度、 κ を得ることができる。KClとCaCl₂の場合の値を表5に示した。この値は膜が持つイオン交換容量と相関性があり、この値を可能なかぎり大きくすると塩透過性に富む膜が得られることが期待される。またこの値は膜系に生じる循環電流を反映すると予測される。

Table 5. Membrane conductances

Membrane	κ (KCl)	κ (CaCl ₂)
	$10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$	
MM	10.9	0.45
AM	0.45	0.10

4-3 キャピラリー・モデルによる検討

これまで得られた結果について電気化学的立場から検討してみることはまた興味があることと思われる。一般にイオン交換膜のような荷電膜は非多孔質膜として分類されているが、現実には水などの溶媒やイオンサイズの物質の透過が起こっており、膜内に仮想的なポアを考えるのはそれほど不合理なことではない。そこで現在の荷電膜に電気化学でよく知られているキャピラリー・モデルを導入し、イオン輸送をポアの壁面に固定電荷を持つ膜孔中の透過現象と想定し、考察を試みた。この議論によると、現在の膜系に生じる循環電流、 I_{loop} は次式で与えられる。

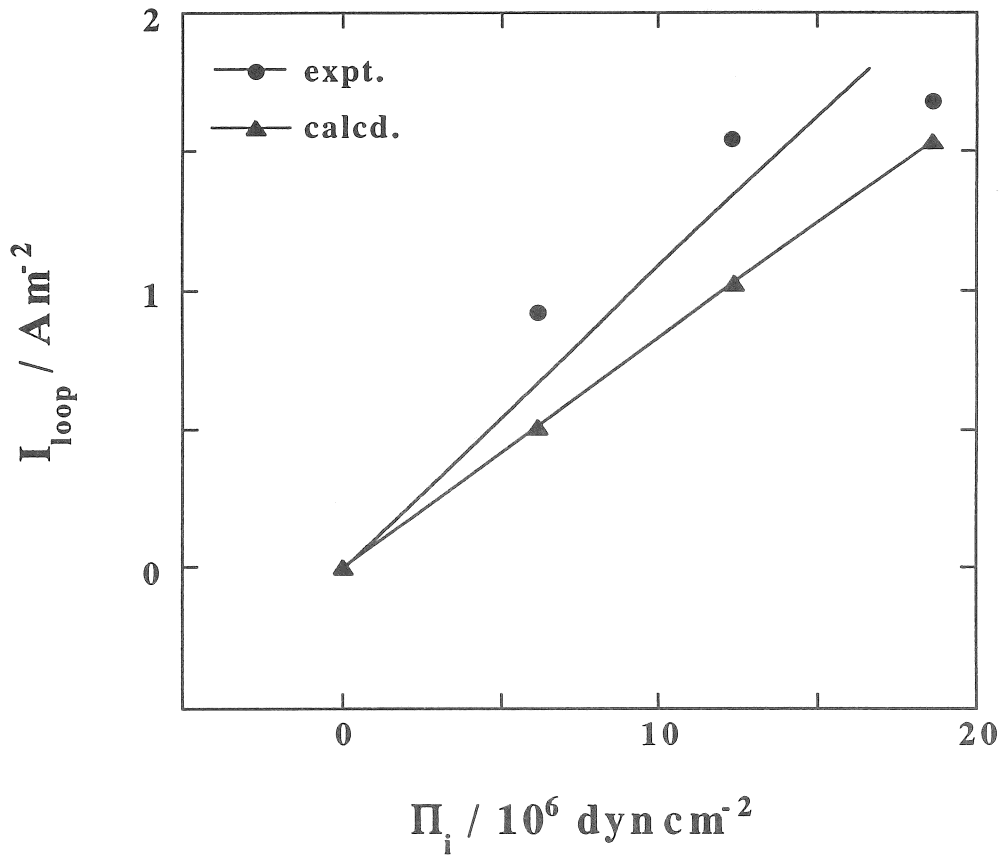


Fig. 1. I_{loop} vs. Π_i (MM)

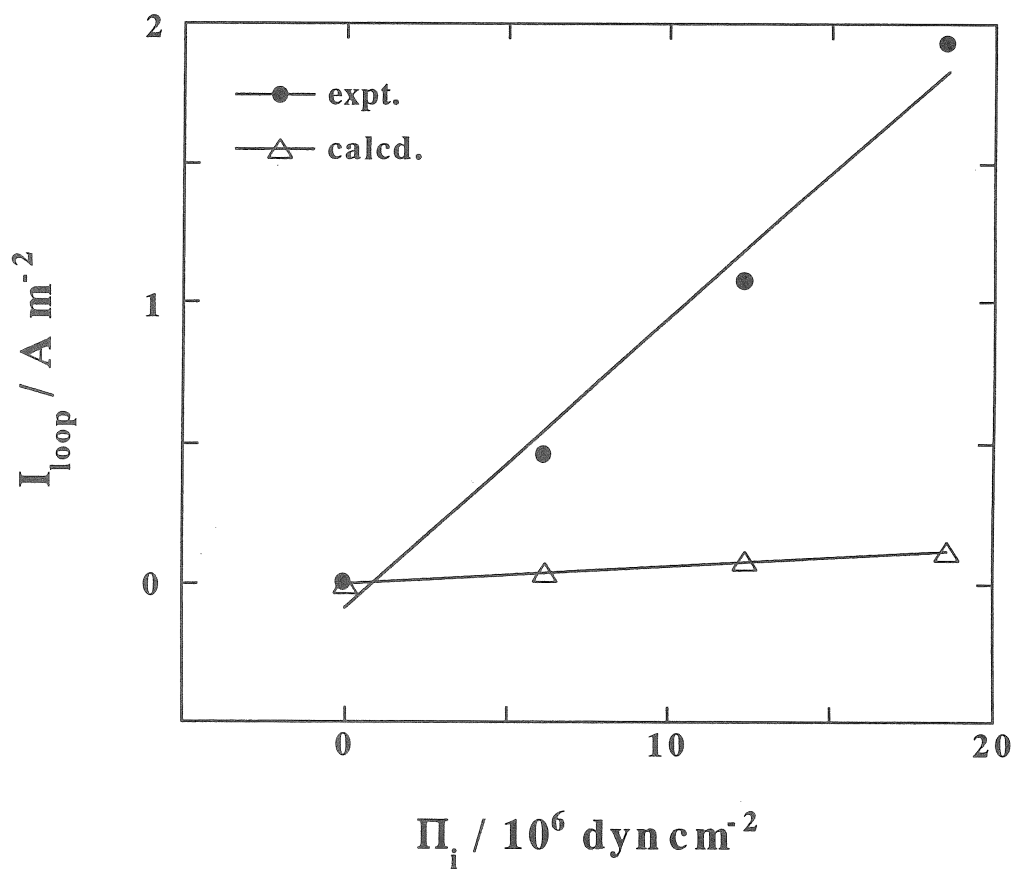


Fig. 2. I_{loop} vs. Π_i (AM)

$$FJs = I_{\text{loop}} = \varepsilon \cdot \zeta \cdot \Delta \Pi l / (\eta \cdot l) \quad (9)$$

ここで ζ はゼータ電位で、 η 、 ε 、 l はそれぞれ溶媒の粘性率と誘電率、膜孔の長さである。(9)式は不透過性物質で生じさせた浸透圧勾配下での循環電流は膜伝導度と電気浸透係数との積から得られるゼータ電位、 ζ で決まることを示している。一方、循環電流は塩流束、 J_s より得られる。図1、2は独立な実験として得られたKClの場合の各浸透圧と循環電流との関係を与えている。図1はモザイク荷電膜で、図2は両性イオン交換膜の系である。実測値と β を用いた(9)式による計算値との間のずれは膜孔の迂曲率の補正の必要性を示唆している。この迂回係数は両性イオン交換膜の方がより大きな値となることを予測しているが、このことは両荷電膜に並列型現象論式を適用する際に議論した荷電層の並列配置構造の違いを反映している。またこの迂回係数の違いが塩透過量を左右していると考えられ、ここでもモザイク荷電膜の効率的な塩濃縮の可能性を示していると言える。

5 今後の課題

以上3種類の荷電状態が異なる膜について、溶質としてKCl、CaCl₂、MgSO₄を用いた系で体積流束、塩流束及び流動電位の観測を行い、塩輸送に関する基礎的な知見を得た。今後の課題として次のような研究が必要と思われる。

今回の研究は全て機械的な圧力を加えないときの結果である。ここでは研究の初期段階として機械的圧力が零の条件のもと、サッカローズによって生じさせた浸透圧下での輸送現象を検討した。実際の海水濃縮やカン水の脱塩は機械的圧力を必要とするため、次の課題は機械的圧力下での検討が是非必要である。現在、その機械的圧力下での測定を実行中である。

6 文献

- 1) Y.Miyaki and T.Fujimoto, 膜, 8,212(1983).
- 2) A.Yamauchi, 平成3年度ソルト・サイエンス研究財団成果報告集
- 3) 山内 昭, 日本海水学会誌, 47,227(1993).
- 4) O.Kedem and A.Katchalsky, Trans.Faraday Soc., 59,1931(1963).
- 5) J.N.Weinstein, B.J.Bunow and S.R.Caplan, Desalination, 11,341(1972).
- 6) C.R.Gardner, J.N.Weinstein and S.R.Caplan, Desalination, 12,19(1973).
- 7) A.Yamauchi, Y.Okazaki, R.Kurosaki, Y.Hirata and H.Kimizuka, J.Memb.Sci., 32, 281(1987).
- 8) A.Yamauchi and Y.Tanaka, "EFFECTIVE MEMBRANE PROCESSES", 179(1993).

A BASIC STUDY ON CONCENTRATION OF SEA WATER DRIVEN BY PRESSURE DIFFERENCE(2)

Akira YAMAUCHI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

Summary

Though an electrodialysis using the ion exchange membranes is an excellent technology to get salts from sea water, the method consumes a large amount of electric power in the process. As more effective separation of salts from sea water, a pressure dialysis is attractive in respect that the technique drives the salts directly instead of a large quantity of solvent by using the pressure difference. Unfortunately, such a practical membrane suitable for the pressure dialysis has not been obtained to the present.

Our study aims to make a way to potential application through fundamental analysis of salt transport phenomena based on nonequilibrium thermodynamics.

In this work, 3 charged membranes, an amphoteric ion exchange membrane, a charged mosaic membrane and a cation exchange membrane which indicate the different charge morphologies within the membranes were investigated. Under the appropriate osmotic pressures which were generated by sucrose, the volume flux, J_v and salt flux, J_s were measured in the membrane-salt solution system. KCl, CaCl_2 , MgSO_4 solutions were used as the examined electrolyte solutions. The obtained J_v and J_s were analyzed by the practical phenomenological equation presented by Kedem & Katchalsky and the filtration coefficient, L_p , reflection coefficient, σ and solute permeability, ω which are characteristic of the membranes, were estimated. As an interesting result, σ in case of the charged mosaic membrane exhibited the negative value. This suggests that the membrane transports the salt in preference to the solvent. On the other hand, in order to get more detailed information concerning the systems, a streaming potential was measured by using silver-silver chloride electrode. From the results, the electroosmotic coefficient, β was estimated for each charged membrane. These parameters were discussed in relation to the salt and solvent transports.