

9303 圧力差を駆動力とした海水濃縮に関する基礎的研究(3)

助成研究者:山内 昭(九州大学 理学部)

共同研究者:William Lee(東京大学)

1. 目的 より効率的な海水濃縮方法と考えられる圧透析法の検討を基礎的な立場から行なうことが本研究の主目的である。現在まで膜内荷電構造の異なる3種類の荷電膜(モザイク荷電膜、両性イオン交換膜、陽イオン交換膜)についてサッカロースで惹起した浸透圧勾配下での体積流束と塩流束を観測し、それより膜を特徴づける膜パラメーターである水透過係数(ろ過係数)、 L_p 、塩透過係数、 ω 、及び反射係数、 σ を求め、塩輸送との相関性を議論してきた。特にモザイク荷電膜の場合、溶媒に比べ溶質の優先的透過を示唆する σ の負の値が得られ、海水濃縮の可能性が高いことを報告してきた。一方同じ圧透析系の浸透圧差によって駆動される流動電位から得られる電気浸透係数、 β は膜を介してのイオンと水の相対的な輸送を反映する膜パラメーターであり、上述の水透過係数、塩透過係数及び反射係数等と密接な関連がある。そこで今回電気浸透係数、 β のアルカリ金属イオンによる違いを調べることにした。

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(AmM)、カチオン交換膜(CM)を選び、その膜-電解質系に適当な濃度のサッカロースを添加し浸透圧勾配を惹起させ、そのときの膜電位を測定した。膜電位の測定はガラスセルの両側に取付けた一対の銀・塩化銀電極を通してデジタル電位差計によって求めた。流動電位は膜の両側の電解質濃度が等しい($10^{-2}M$)条件下でサッカロースがあるときとないときの膜電位差として求めた。Clイオンを共通にもつ4種類のアルカリ金属イオンについての各電気浸透係数、 β を浸透圧依存性より求めた。

3. 結果と考察 電気浸透係数、 β のカチオン交換膜とモザイク荷電膜についての結果を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	$\beta / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ coul}^{-1}$			
	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
CM	4.7	4.7	3.9	3.7
MM	0.6	1.1	1.1	1.0

9303 圧力差を駆動力とした海水濃縮に関する基礎的研究(3)

助成研究者:山内 昭(九州大学 理学部)

共同研究者:William Lee(東京大学)

1 研究目的

より効率的な海水濃縮方法と考えられる圧透析法の検討を基礎的な立場から行なうことが本研究の主目的である¹⁾。現在まで膜内荷電構造の異なる3種類の荷電膜(モザイク荷電膜、両性イオン交換膜、陽イオン交換膜)についてサッカロースで惹起した浸透圧勾配下での体積流束と塩流束を観測し、それより膜を特徴づける膜パラメーターである水透過係数(ろ過係数)、 L_p 、塩透過係数、 ω 、及び反射係数、 σ を求め、塩輸送との相関性を議論してきた。特にモザイク荷電膜の場合、溶媒に比べ溶質の優先的透過を示唆する σ の負の値が得られ、海水濃縮の可能性が高いことを報告してきた²⁻⁵⁾。一方同じ圧透析系の浸透圧差によって駆動される流動電位、 Ψ から得られる電気浸透係数、 β は膜を介してのイオンと水の相対的な輸送を反映する膜パラメーターであり、上述の水透過係数、塩透過係数及び反射係数等と密接な関連がある。この圧透析系の外部電解質溶液としてKClを用いた場合についての流動電位は既に得ているが、他のイオン種、例えばアルカリ金属イオンによる流動電位や電気浸透係数の系統的变化はこの系に関する新たな情報を提供すると予想され、それ故、これらの点に関し本研究で検討することにした。これらの結果をイオンの水和数や水和イオン半径などの物理化学的パラメーターと対比させ、先の透過実験による結果と合わせて総合的な理解を得ることを研究目的とした。

2 研究方法

2-1 測定条件

本研究で求めようとする電気浸透係数、 β は流動電位、 Ψ の圧力依存性から得られる。一般に現在の圧透析系についての非平衡熱力学的記述は次のように与えられる⁶⁻⁸⁾。

$$J_v = L_{11} (\Delta P - \Delta \Pi_i) + L_{12} \Delta \Psi \quad (1)$$

$$I = L_{21} (\Delta P - \Delta \Pi_i) + L_{22} \Delta \Psi \quad (2)$$

ここで ΔP は機械的圧力差であり、 $\Delta \Pi_i$ はサッカロースによって惹起される浸透圧差である。圧力差・電位差をそれぞれ0としたとき、(1)、(2)式は

$$(J_v / I)_{\Delta P - \Delta \Pi_i = 0} = L_{12} / L_{22} \quad (3)$$

$$(\Delta \Psi / (\Delta P - \Delta \Pi))_{I=0} = -L_{21} / L_{22} \quad (4)$$

ここでOnsagerの相反定理が成り立つとすると、その現象論係数は $L_{12} = L_{21}$ となり、次のSaxcnの関係式が得られる。

$$\beta = (J_v / I)_{\Delta P - \Delta \Pi = 0} = -(\Delta \Psi / (\Delta P - \Delta \Pi))_{I=0} \quad (5)$$

この(5)式の関係によると、電気浸透係数、 β は荷電膜を介した塩輸送の際の単位電気量当たりの水の移動量を表すことになる。更に β にFaraday定数と水の部分モル体積を考慮すると水の輸率、 t_w は次式のように与えられる。

$$t_w = \beta F / V_w \quad (6)$$

以上に示されたように、ここでは全て流動電位の測定が出発点となっている。この流動電位が機械的圧力、 $\Delta P = 0$ での浸透圧勾配下の条件で測定されると、(5)、(6)式によってそれぞれ β と t_w が求まることになる。

またカチオン輸率、 t_+ は濃淡電位と電解質水溶液の活量の関係を与える次式の勾配から求められる⁹⁾。

$$E_m = (2 t_+ - 1) (RT / F) \ln (a^1 / a^2) \quad (7)$$

ここで E_m は系にサッカロースが含まれないとき及び含まれるときの濃淡電位、 a は電解質の平均活量である。

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(MM)、両性イオン交換膜(AmM)、陽イオン交換膜(CM)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⁹⁾。また陽イオン交換膜は徳曹(株)製のものを用いた⁹⁾。

2-3 実験

2-3-1 銀・塩化銀電極

一般に圧力差によって生じる流動電位はその絶対値が微小であると予測されるので電位計測用電極として液間電位を伴わない銀・塩化銀電極を選んだ。容積 20 cm^3 のガラスセルに直径 1 cm の白金を固定した半セルを2個準備し、それぞれに $1\% \text{ KAg}(\text{CN})_2$ 水溶

液を満たし、白金線を対極として 0.2 mA/cm^2 の電流密度で30分間銀メッキした。その後、1NKCl水溶液中で塩素化を行ない安定な且つ精度よい電極を得た。

2-3-2 膜電位測定セル

前述の銀・塩化銀電極を固定したガラスセルはその周囲に 25°C の恒温水を循環させるため2重構造になっており、一対のセルの間に目的の荷電膜を挟み、左右のセル室に電解質水溶液を入れ、その系に発生する起電力をデジタルポテンシオメーターで計測した。測定中、温度は 25°C に保ち、電解質溶液はマグネチックスタラーにより充分に攪拌された。

2-3-3 浸透圧勾配

前述の電解質水溶液-荷電膜系の片側水溶液中に膜に不透過性物質、ここではサッカロースを入れ浸透圧勾配を起こした。このサッカロースが電極に与える影響は濃淡膜電位測定からの輸率にサッカロースの有無による差異が認められないことから無視できるとした。

2-3-4 流動電位

左右のセル室の電解質濃度が等しいとき、具体的にここでは 10^{-2}M のとき、サッカロースを含まないときの電位（通常はこの電位は零）を基準にして、サッカロースによる電位変化の増減分を流動電位とした。流動電位の浸透圧依存性を知るため、サッカロースの濃度を 0.25 , 0.50 , 0.75M と変え、そのときの電位を測定した。

3 研究結果

3-1 膜電位

ガラスセルの中央に装着した荷電膜を介して一方に一定の 10^{-2}M 電解質水溶液を置き、他方の電解質濃度を 10^{-3}M から 10^{-1}M まで変化させたときの膜電位と活量との関係をFig. 1に示した。更に電解質濃度を固定した側に3種類の濃度のサッカロースを添加したときの電位変化も同様に示された。これは代表例としてKCl-陽イオン交換膜系についての結果であるが、いずれの系でも膜電位と活量の対数との間の関係は良好な直線となった。その勾配より(7)式によって各系の輸率を求め、Table 1に示した。

3-2 流動電位

Fig. 1において添加したサッカロースの濃度の増加に従い膜電位の値は下方にシフトした。一般に流動電位、 Ψ は荷電膜の両側電解質濃度が等しいとき、圧力差により駆動される電位として定義される。ここでは 10^{-2}M 電解質濃度での濃淡系の膜電位からの差を流動電位値とし、加えた圧力についてFig. 2に示した。横軸はサッカロースの濃度をVan't Hoffの式により圧力に換算した値が用いられた。ここでは代表例としてKCl-陽イオン交換膜系についての結果を示した。

3-3 電気浸透係数

(5)式を考慮すると、Fig. 2で得られた流動電位、 Ψ と浸透圧、 $\Delta\Pi$ との間の勾配が

電気浸透係数、 β となる。本研究で得られた全ての結果はTable 2にまとめられ、アルカリ金属イオンの水和パラメーターの関数としてFig. 3に図示された。

3-4 水の輸率

(6)式によると水の輸率（水の電気浸透量）、 t_w は β から計算することができる。その結果をTable 3に示した。

3-5 β のKCl濃度依存性

KCl-モザイク荷電膜について β の電解質依存性を調べ、Fig. 4にKCl濃度の関数として示した。

4. 考察

4-1 カチオンの輸率

Table 1に与えられた3種類の荷電膜と4種類のアルカリ金属の塩化物についての輸率が文献値と良好な一致を示した⁹⁾。更に3種類のサッカロースの濃度についてもカチオンの輸率がサッカロースを含まないときの値と一致していることから、この銀・塩化銀電極がサッカロースの影響を受けず、また生じた浸透圧勾配下でイオンの活量が濃淡系でのそれと同じものと同様に良いと考えられる。従ってこの電極は満足に精度よく機能していることが保証された。

カチオンの輸率について、陽イオン交換膜の場合その膜内の輸率が理想的には1であるが結果はそれに近い値を示している。モザイク荷電膜の場合、各カチオン種についての膜内輸率が溶液中の輸率に対応した値を示したことは興味深い。これは膜内に2種類の交換基が存在するため正・負のイオンが塩の溶液中の輸率に応じて膜内を透過していることを意味している。一方両性イオン交換膜が示した輸率が1に近い値のはこれについて以前議論したように膜内の交換基濃度の僅かな偏りが電位的に大きく輸率に反映されたものと考えられる。しかしながらこれによって塩としての透過が完全に否定されることはないと思われる¹⁰⁾。

4-2 電気浸透係数及び水の輸率の評価

一般に電気浸透係数は(5)式から理解されるようにSaxcnの関係を考慮すると、膜を介した単位電気量当たりの水の相対的移動量を反映しており、換言するとイオンがどの位の水を伴って膜中を透過するかの目安となる膜パラメーターである。Table 2の結果は調べられた荷電膜に関して β はモザイク荷電膜が最も小さく、陽イオン交換膜がより大きな値となり、両性イオン交換膜がその中間の値を示した。即ちモザイク荷電膜がこの場合最もイオンが伴う水が少なく塩濃縮としてはより好都合であることを示唆している。陽イオン交換膜の場合得られた β の大きな値は換言すればイオンの透過量がかなり少ないことが推測される。ここで透過するイオン自身の性質、例えばその水和数や水和半径と β との関係について見るためにFig. 3に水和パラメーターの関数としてその結果が図示された。横軸の数値は

C. B. Monkによって評価されたCsイオンを基準にした水和数パラメーターである。荷電膜の種類による違いは前述のように相対的なイオン透過量によって決まるようである。イオン種の違いによる効果は陽イオン交換膜についての結果のように強い水和力をもつイオンほど大きな β 値を期待したが、モザイク荷電膜に関してLiイオンで最小の β 値を示した。この傾向はTable 1のカチオンの輸率がイオン種によって変化する傾向と同じであった。定性的には膜内でのイオンの動きの遅さが水輸送をも低下させているものと思われる。両性イオン交換膜についてもその膜中のLiイオンでの僅かな輸率の低下が β に反映されているものと現段階では推測している。Table 3はこの β について水の部分モル体積を考慮した(6)式の関係から見積もられる水の電気浸透量（あるいは水の輸率）の値である。全体として傾向はFig. 3と同じであるが陽イオン交換膜についての t_w の値が文献値の2倍ほどを示しているのは塩としての透過が極端に小さいためであろうと思われる。

4-3 電気浸透係数、 β のKCl濃度依存性

Fig. 4はモザイク荷電膜における β がKClの濃度によってどのように変化するかを調べた結果である。予想されるようにKCl濃度の増加により β 値は減少した。これは外部電解質溶液から膜内へのドナン塩の侵入により β 値の低下が生じたものと思われる。従って圧透析を行なう条件としては出来るだけ高濃度の条件下での操作が望ましいと考えられる。

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、溶質としてアルカリ金属の塩化物を用いた系で膜電位と流動電位の観測を行い、それより得られる電気浸透係数と水の電気浸透量の値を通して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考えられる。

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。

Table 1 Transport Numbers

MCl	Memb.	t_+			
		0M	0.25M	0.50M	0.75M
LiCl	CM	0.99	0.98	0.98	0.99
	AmM	0.97	0.96	0.96	0.96
	MM	0.32	0.32	0.33	0.33
NaCl	CM	0.97	1.0	0.98	0.98
	AmM	0.99	0.99	0.98	0.98
	MM	0.43	0.43	0.43	0.42
KCl	CM	0.98	1.0	0.99	0.99
	AmM	0.98	0.98	0.97	1.0
	MM	0.51	0.51	0.51	0.50
CsCl	CM	0.99	1.0	0.99	0.99
	AmM	0.99	0.99	0.98	0.99
	MM	0.52	0.52	0.51	0.50

Table 2 Electroosmotic coefficients

MCl	$\beta / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ coul}^{-1}$		
	CM	AmM	MM
LiCl	4.7 ± 0.5	1.5 ± 0.1	0.64 ± 0.01
NaCl	4.7 ± 0.2	2.6 ± 0.1	1.1 ± 0.1
KCl	3.9 ± 0.9	1.9 ± 0.2	1.1 ± 0.1
CsCl	3.7 ± 0.1	1.5 ± 0.2	1.0 ± 0.2

Table 3 Water Transport Numbers

MCl	t_w / F^{-1}		
	CM	AmM	MM
LiCl	25 ± 3	8.1 ± 0.5	3.4 ± 0.1
NaCl	25 ± 1	14 ± 1	5.9 ± 1.6
KCl	21 ± 5	10 ± 1	5.9 ± 0.6
CsCl	20 ± 1	8.1 ± 1.1	5.4 ± 1.1

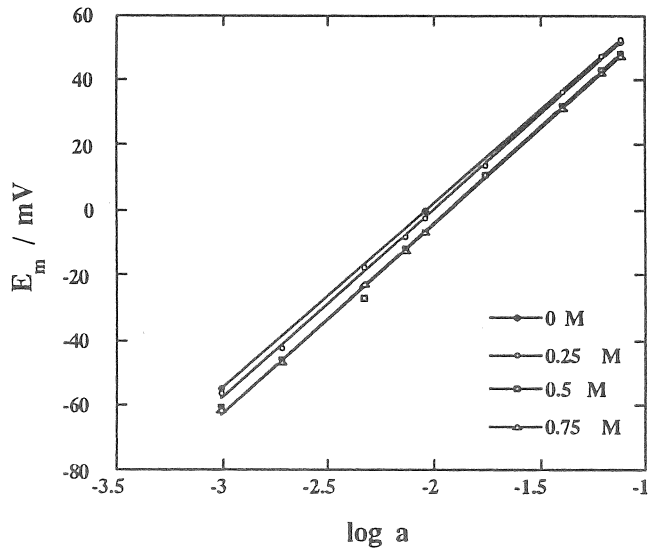


Fig.1 E vs log a at KCl - CM system

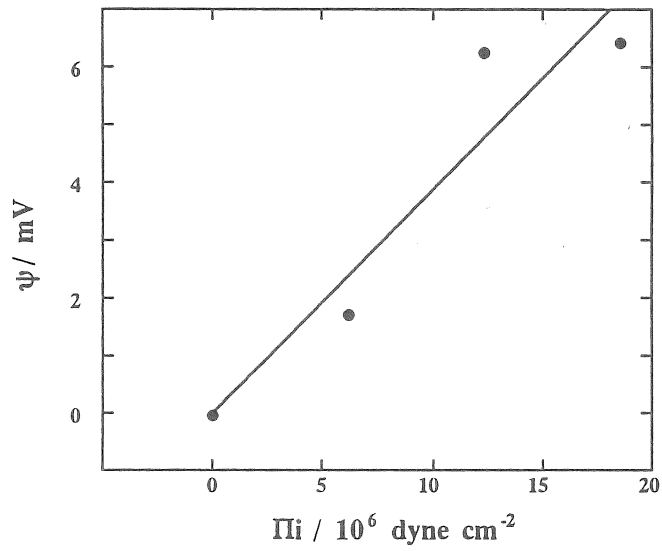


Fig.2 ψ vs Π_i at KCl - CM system

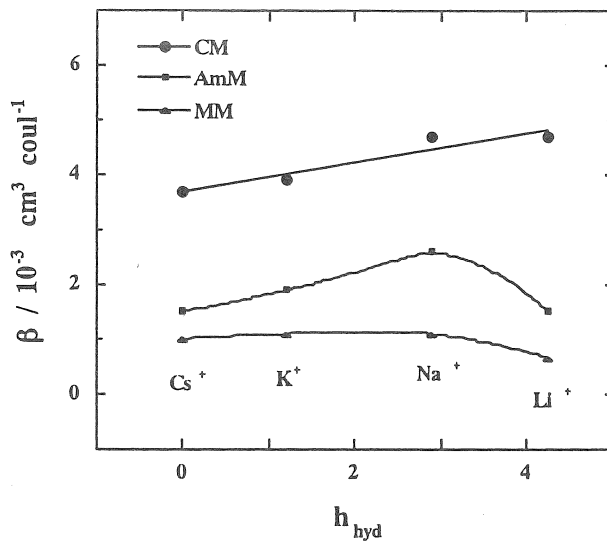


Fig.3 β vs. h_{hyd}

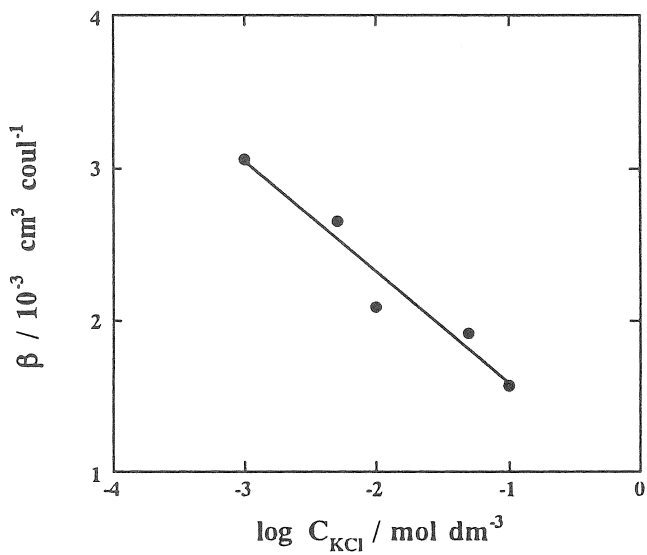


Fig.4 β vs $\log C_{\text{KCl}}$ at KCl - CM system

6 文献

- 1) Y.Miyaki and T.Fujimoto, 膜、8,212(1983).
- 2) 山内 昭、平成3年度ソルト・サイエンス研究財団成果報告集I, p 119.
- 3) 山内 昭、平成4年度ソルト・サイエンス研究財団成果報告集I, p 149.
- 4) A.Yamauchi and Y.Tanaka, "EFFECTIVE MEMBRANE PROCESSES", 179(1993).
- 5) 山内 昭、日本海水学会誌、47,227(1993).
- 6) O.Kedem and A.Katchalsky, Trans.Faraday Soc., 59,1931(1963).
- 7) J.N.Weinstein, B.J.Bunow and S.R.Caplan, Desalination, 11,341(1972).
- 8) C.R.Gardner, J.N.Weinstein and S.R.Caplan, Desalination, 12,19(1973).
- 9) A.Yamauchi, Y.Okazaki, R.Kurosaki, Y.Hirata and H.Kim izuka, J.Memb.Sci., 32, 281(1987).
- 10) 山内 昭、材料科学、30(6),287(1993).

A BASIC STUDY ON CONCENTRATION OF SEA WATER DRIVEN
BY PRESSURE DIFFERENCE(3)

Akira YAMAUCHI

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

Summary

A pressure dialysis is an attractive salt separation method from sea water. Our aims are to get fundamental understanding of salt transport phenomena and to make a way to potential application through the analysis based on nonequilibrium thermodynamics. Up to the present, we have estimated the membrane parameters such as filtration coefficient, L_p , reflection coefficient, σ , and solute permeability, ω characterized by the charged membranes. In particular, σ in the charged mosaic membrane indicated the negative value and suggested preferential salt transport. On the other hand, a streaming potential, Ψ produced under the same condition is closely related to these membrane parameters and the electroosmotic coefficient, β which can be obtained from the streaming potential provides the information concerning salt transport.

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 for the streaming potential. Under the appropriate osmotic pressures which were generated by sucrose, the streaming potentials were measured. A pair of Ag/AgCl electrodes were used as the electromotive force measurements and alkali metal chloride solution-the charged membrane systems were investigated. The obtained streaming potentials were analyzed as a function of osmotic pressure differences and the electroosmotic coefficients, β , were estimated for different alkali metal chlorides.

As an interesting result, β in case of the charged mosaic membrane exhibited the smallest value in the three charged membranes. This suggests that the charged mosaic membrane enables the salt to transport in preference to the solvent. In the same charged mosaic membrane, Li ion indicated low electroosmotic coefficient. These parameters together with the previous results were discussed in relation to the salt and solvent transports.