

発表番号 2 1 (0308)

膜ファウリングの光洗浄法に関する研究

助成研究者:都留稔了(広島大学大学院工学研究科物質化学シテム専攻)

1. 緒言

酸化チタン(チタニア)を用いた, 光触媒膜型反応システムを提案している(Fig.1)。本研究では, ナノ細孔を有する酸化チタン膜を作製し, 液相系における光触媒膜型反応の検討を行った。

2. 実験および方法

細孔径1, 3, 10nmの多孔性チタニア膜をゾルゲル法で作製し, 石英セルを用いブラックライトによる光触媒膜型反応実験に用いた。溶質として, メチレンブルー(分子量320)を用いた。

3. 結果と考察

Fig.2にM-10膜の供給および透過液濃度の経時変化を示す。透過液濃度は透過初期においてはほぼゼロに近い値を示し, その後徐々に増加し2.5ppmでほぼ一定の値を示した。ブラックライト照射を開始すると, 透過液濃度は徐々に減少し, 1.5ppmで一定値となった。さらに紫外線照射を中止すると, 照射前の透過液濃度まで回復した。Fig.3に供給液濃度を0.5-20ppmにおける光触媒膜型反応特性を示す。メチレンブルーの透過率に関しては, ブラックライト OFFでは本実験範囲では大きな濃度依存性を示さず, 0.3-0.5程度の透過率を示した。ブラックライト ONの場合, 透過率 T_{MB} は減少し, 低濃度において透過率5%以下, すなわち, 95%以上の阻止性を得ることが可能であり, 光触媒反応によって高度に清浄化された膜透過液を得る可能性が示された。

透過流束 J_v に関しては, ブラックライト OFFでは, 供給液濃度の増加とともに減少する傾向を示した。一方, ブラックライト ONでは, 供給液濃度にかかわらずほぼ一定の透過流束を示し, ほぼ純水透過流束と同程度の値となった。光照射によって膜ファウリング物質が分解されたため, 透過流束が向上したものと考えられる。

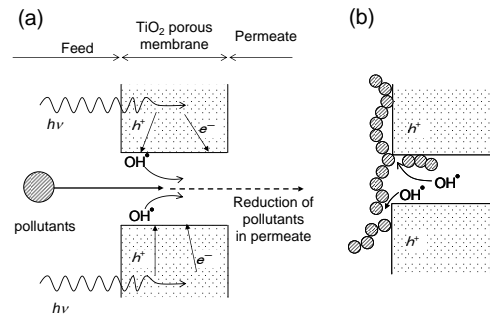


Figure 1 Schematic concept of photocatalytic membrane reactor. (a) organic pollutants are decomposed while permeating TiO₂ pores; (b) macromolecules deposited on the surface of TiO₂ membranes are decomposed.

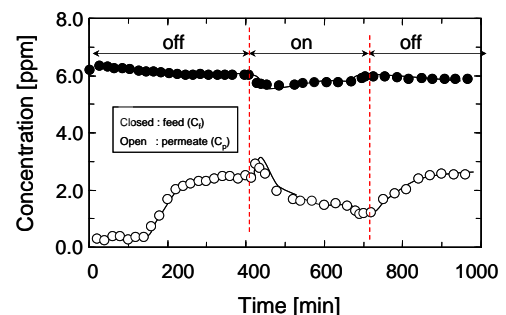


Fig. 2 Methylene blue concentration in feed and permeate as a function of elapsed time. (M-10 $J_v=8.9 \times 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$, $\Delta P=30 \text{ kPa}$, 25°C)

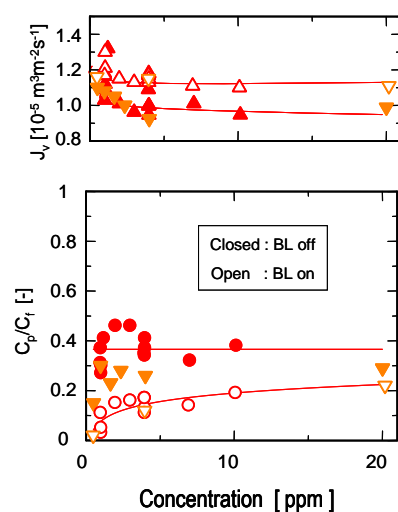


Fig. 3 Permeate volume flux, J_v , and normalized permeate concentration, C_p/C_f , as a function of feed concentration. (M-10, 25°C , $\Delta P=20 \text{ kPa}$)

7

助成番号 0307

膜におけるイオン輸送に及ぼす高次場の影響に関する研究

| | | |
|-------|------------------|-------|
| 助成研究者 | 東京工業大学・大学院理工学研究科 | 谷岡 明彦 |
| | | 皆川 美江 |
| | | 松本 英俊 |
| 共同研究者 | 九州大学・大学院理学研究院 | 山内 昭 |
| | 東京大学・生産技術研究所 | 吉田章一郎 |
| | 静岡大学・工学部 | 須藤 雅夫 |
| | 東海大学・開発工学部 | 岩本 和敏 |
| | 横浜国立大学・大学院工学研究科 | 太田健一郎 |

1. はじめに

膜中のイオンの輸送は、膜面に対して法線方向の力によって駆動される。一般的にこのときの駆動力として浸透圧差(濃度差)、電位差、静水圧差が利用されることが多いが、温度差、磁場等についても多くの検討がなされている。これらの駆動力を単独または複数の組み合わせで膜を介して物質の分離を行うことができる。我々は目的とする物質の輸送に直接関係する駆動力を一次的場と呼ぶことにする。一方このような因果関係の明確な駆動力とは別に、理論的に、また多くの実験的事実や経験的に物質の輸送や分離に効果的と考えられている様々な場が存在する。たとえば最近の理論では膜表面に平行な電場が界面分極の効果を低減し輸送や分離効率を上昇させたり、流れに直角方向の磁場が分離効率を上昇させるという経験則が報告されている。さらに超音波利用やレーザー照射による海水淡水化やジェット噴流による物質分離等これまでの分離や輸送現象に関する理論だけでは整理できない事実が多く報告されるようになった。我々はこれらの現象を支配する因子を高次場と呼ぶことにする。しかし高次場によりもたらされる現象には事実関係の明確でないものも多く、今後物資分離をさらに進める上で非常に大きな障害となっている。ここでは数種類の高次場に関してこれまで行われて来た実験結果を検討した後、イオンの透過性について影響を及ぼすと考えられる現象について実験を行いその影響を論じることとした。

2. 高次場について

イオンの輸送現象に影響を及ぼす高次場として一般的に考えられるものを次に示す。

1) アンフォテリック表面に平行な電場

- 2) 電磁波
- 3) 超音波
- 4) 低周波振動
- 5) レーザー光照射
- 6) ジェット噴流
- 7) 酸化チタン等の反応場
- 8) 微生物による反応場

アンフォテリック表面に平行な電場を印加すると、膜界面で渦電流が生じるとされている。このことは拡散電気二重層の領域を攪拌していることに対応している。電磁波に関しては影響について不明な点が多いが、ファウリング解消の可能性が考えられる。超音波に関しては界面の濃度分極の解消に有効であると考えられている。しかし膜劣化を誘引する可能性が指摘されている。低周波振動に関しては不明な点が多く今後の研究を待たなければならない。レーザー光照射に関しては海水淡水化に可能性があるとされているが不明な点が多い。ジェット噴流に関しては泥水から真水の分離が可能であるとされている。ジェット噴流に関しては膜の問題よりもチップ状粒子の影響と考えることができる。酸化チタンや微生物等の人工やバイオ触媒を反応場とすることは有機化合物と水の分離に大きな可能性を示している。反応場に関しては、有機化合物がイオン化された時に、他のイオンの輸送に影響を与えるものと考えられる。さらに、これらの高次場を概観すると、多くが膜におけるファウリング現象を回避するために加えられているものであることがわかる。

上記の高次場の中で低周波振動に関しては最も議論がなされていない領域である。低周波振動は膜におけるイオン輸送現象だけではなく、生体膜から成り立っている人体にも様々な影響を与えるとする説がある。そこで本研究ではイオンの膜透過現象に及ぼす低周波振動の影響について検討することとした。低周波の影響については比較的その効果を見るための実験を行い易く、またイオンの透過性へ及ぼす効果を検討する上で有意義であると考えられる。

3. 低周波振動の効果

3.1. 低周波振動研究の目的

低周波振動は人体のみならず各種機器や材料に至るまで様々な影響を及ぼすことが知られている。これらの影響を回避するために生体では保護膜等によるコーティングを行っていると考えられている。本研究では生体材料におけるコーティング材として知られているセリシン及び合成高分子でコーティング材として使用されている PVA を用いて膜を作製し、イオン等の膜輸送現象に及ぼす低周波振動の影響について検討を行った。

また市販のイオン交換膜においても同様の実験を行い、セリシンや PVA における結果と比較した。このことにより低周波振動が材料の界面現象に及ぼす影響の解明に対する一端が開かれるものと期待される。

3.2. 実験

3.2.1. 試料

試料として PVA / セリシンブレンド膜、PVA 膜、イオン交換膜を使用した。ここでセリシン単独膜は強度的に実験条件に耐えることができず、PVA と混合することにより製膜した。

製膜方法は 5 %PVA (和光純薬製) を完全溶解させた後 1 %セリシン (第一化学製) を加え完全に混合するまで加熱し、ガラス版上にキャストした。空冷後乾燥機中で加熱し実験用 PVA / セリシンブレンド膜とした。ここで 5 %PVA 溶液と 1 %セリシン溶液の重量比は 1:1 である。

また PVA 単独膜 5 %PVA (和光純薬製) を完全溶解させた後ガラス版上にキャストした。空冷後乾燥機中で加熱し実験用 PVA 膜とした。

さらに比較のために市販カチオン交換膜 (Aciplex-K101:旭化成製) を使用した。

またイオン透過実験には塩化ナトリウム (和光純薬製) 使用した。

3.2.2. 装置

< 低周波振動装置 >

イオンの透過実験中に膜に 40 ~ 50 Hz の低周波振動を連続的に照射するために、Fig.1 に示した攪拌用に使用されている低周波振動装置 (日本テクノ製) を用いた。本装置は数枚の平行版を振動させることにより水槽を攪拌することができる。

< 膜透過装置 >

膜を介して左右それぞれのセルからなっているガラス製の透過セルを使用した。本透過セルを攪拌機が作動している水槽中に入れ、低周波の影響が膜面に及ぶようにした。セル内の水溶液に外部からの低周波振動が伝播されるように膜に面したセルの部分を工夫した。

3.2.3. 透過実験

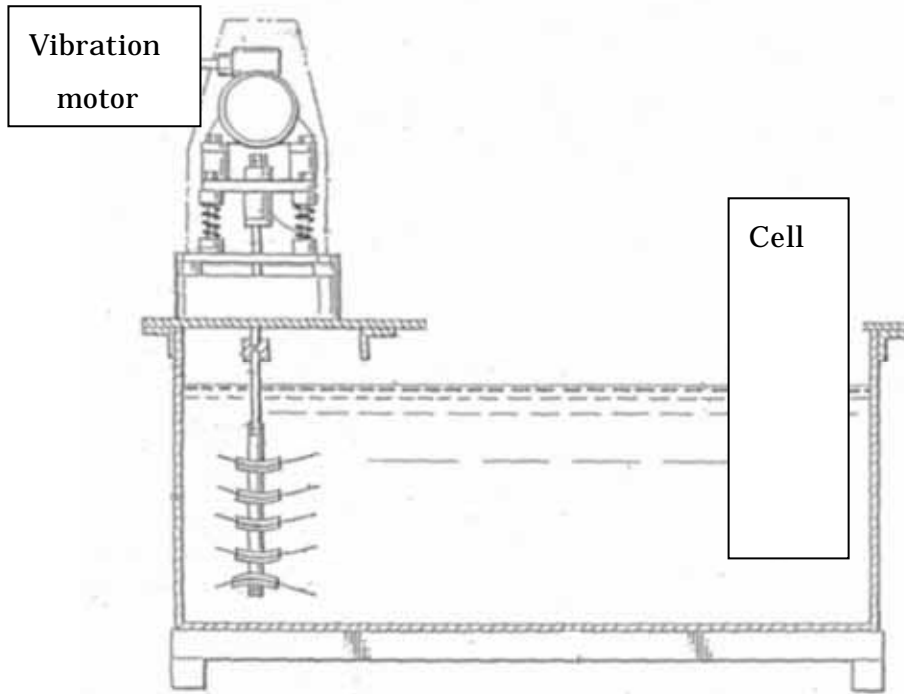
2室透過セルに膜を装着し、一方のセルに 0.5 MNaCl 溶液、もう一方のセルにイオン交換水を入れ、イオン交換水側に透過した電解質濃度の時間変化を電気伝導度計により測定した。

透過実験はまず両方のセルの溶液をスターラーでのみ攪拌して行った。次にスターラーによる攪拌は行わず、セルの高濃度側溶液方向から低周波の振動を与えることによりイオンの透過実験を行った。測定時間はイオンの透過量にも依存するが 100分 ~ 300分とした。

3.3. 結果と討論

Fig.2 に PVA / セリシンブレンド膜、PVA 膜、市販カチオン交換膜における NaCl の透過実験の結果を示す。Fig1(a)はスターラーによる攪拌の場合、(b)は低周波振動を与えた場合である。いずれの場合も膜種による違いが大きいが透過量は時間とともに増加した。実験(a)においては、NaCl の透過はほぼ測定直後からはじまり、透過量は時間と共に直線的に増加した。PVA 膜における透過係数がもっとも大きく、PVA / セリシンブレンド膜の透過係数が最も小さかった。PVA 膜は親水性ゲルから構成されており、透過係数が大きいものと考えられる。カチオン交換膜は直径数 nm のチャンネルから構成されておりイオンの透過が観察されるものと考えられる。PVA / セリシンブレンド膜はセリシンの混合により PVA の膨潤が抑制されており、イオンの透過が著しく低いものと考えられる。実験(b)の場合、透過量はある時間までは抑制され、遅れ時間が観察された。その後透過量が著しく増加することが明らかとなった。遅れ時間の最も短い膜はカチオン交換膜で最も長い膜が PVA / セリシンブレンド膜であった。PVA / セリシンブレンド膜はスターラー攪拌下では NaCl の透過はほとんど見られなかったが、低周波振動印加状態では長い遅れ時間のあと透過が見られた。定常状態における透過係数はカチオン交換膜よりブレンド膜の方が大きい。これらのことは低周波振動が膜の構造及び界面に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。今後さらにこれらの膜におけるイオン透過性に及ぼす低周波振動の影響について研究を進めなければならない。

Low-frequency Wave Generator



Cell System

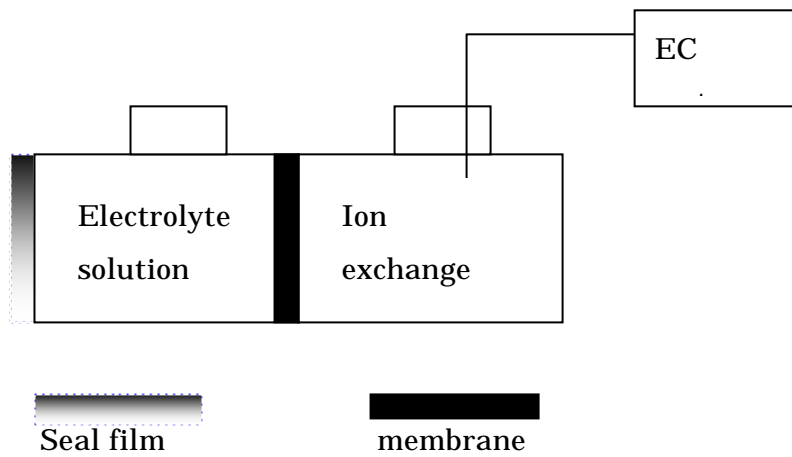
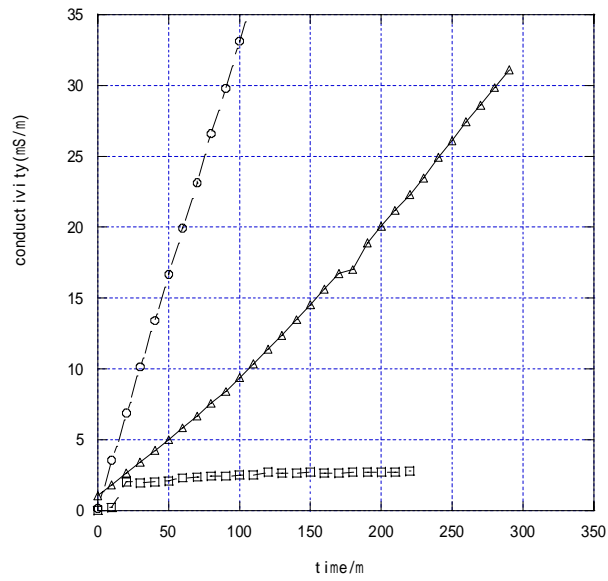


Fig.1 Apparatus for Low-frequency Wave Generation and Cell

a



b

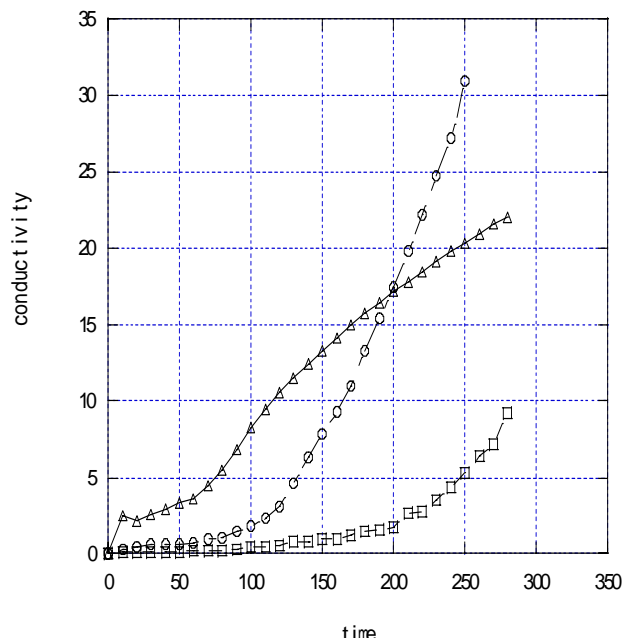


Fig. 2 . NaCl transport through Sericine/PVA blend(), PVA(), and K101() membranes under (a) stirring and (b) low-frequency wave

Study for Effect of a Higher-Order Field on Ionic Transport across a Membrane

Grand-aided researchers: Akihiko Tanioka, Mie Minagawa and Hidetoshi Matsumoto (Tokyo Institute of Technology)

Collaborators: Akira Yamauchi (Kyushu University), Shoichiro Yoshida (University of Tokyo), Masao Sudo (Shizuoka University), Kazutoshi Iwamoto (Tokai University), and Kenichiro Oota (Yokohama National University)

The higher-order field for membrane transport is considered as the field which is not concerning with the motive force of the membrane transport such as concentration, hydraulic pressure or electric field. The following cases are considered to be higher-order fields.

- 1) Electric field parallel to the amphoteric membrane surface
- 2) Electromagnetic field
- 3) Ultrasonic wave
- 4) Low-frequency wave
- 5) Laser
- 6) Jet flow
- 7) Reaction field by TiO_2
- 8) Reaction field by microorganism

In this study we focused on the field which is generated by the low-frequency wave because it has not been studied in the membrane transport phenomena. Three kinds of membranes are prepared, that is, pure PVA membrane, a PVA/Sericine-blended membrane, and commercial ion-exchange membrane (K101; Asahi Chemicals). The NaCl transports were measured across those membranes under the low-frequency wave field and without the field, and both cases were compared. In the case where the low-frequency wave is not applied, the membrane transport cell is stirred by stirrers. It was evidenced that two significant effects were observed if the low-frequency wave was applied. One is the observation of long time lag for all membranes and the other is the higher NaCl permeability coefficient across a PVA/Sericine-blended membrane. This study suggests the effect of a higher-order field (low-frequency wave) on ionic transport across a membrane.