

9106 圧力差を駆動力とする海水濃縮に関する基礎的研究

山内 昭(九州大学)

1. 目的 海水からの食塩の採取は現在主に電気透析法によって行われているが、この方法はかなりの電気エネルギーを消費するためこれに替わる更に効率のよい方法の研究・開発が期待されている。圧力差を駆動力とした圧透析法は溶液中にある大量の溶媒でなく少量の塩を移動させようとする点で魅力的方法といえる。圧透析において、膜を介して置かれた異なる濃度の塩水溶液系に加えられた機械的圧力は塩の濃度差によって生じる浸透圧差と密接な関係にある。本研究では第一段階として浸透圧勾配下での塩の膜透過現象の基礎的検討を試みた。

2. 方法 膜内荷電状態の異なる3種類の膜、両性イオン交換膜、モザイク荷電膜、カチオン交換膜を選び、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伝導度計でその溶液の比伝導度から求めた。

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¹⁾。その結果をTable 1に示した。モザイク荷電膜の σ が負の値を示し、圧透析効果を示唆するものとして興味ある結果が得られた。更に膜内に互いに異なるイオン交換基が絶縁層を介して配列した並列型荷電膜に関する取扱い及び電気化学的立場に基づいたキャピラリーモデルによる考察を行い、膜伝導度、 κ 、電気浸透係数、 β 、ゼータ電位、 ζ 等を求めた。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. Filtration Coefficient, Reflection Coefficient and Solute Permeability

Membrane	L_p		ω	
	$10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		$10^{-15} \text{ mole} \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	
		σ		
AM	3.40	0.73	0.21	
MM	2.78	-4.17	4.91	
CM	1.62	1.0	0	

1) O.Kedem and A.Katchalsky, Trans.Faraday Soc.,59,1918,1931(1963).

9106 圧力差を駆動力とする海水濃縮に関する基礎的研究

山内 昭(九州大学)

1 研究目的

膜法による海水からの塩濃縮やカン水からの純水製造は現在主に電気透析法や逆浸透法によって行われているが、これらの方法はかなりの電気エネルギーを消費するため、これにかわる更に効率の良い方法の研究・開発が期待されている。圧力を駆動力とした逆浸透法は膜を介して溶液中の大量の溶媒を圧力によって押し出すのであるが、逆に少量の塩を回収するほうがより効果的であると考えられる。この塩を圧力差を駆動力として積極的に回収する方法を圧透析法と呼んでいるが、残念ながらこれはまだ実用化に至っていない。

この圧透析の先駆的研究として、1932年にSolinerは膜内にカチオン、アニオンの2種類のイオン交換基を有する場合、単一イオン交換膜と比べて特異な膜現象を発生することを指摘し¹⁾、更にKedemとKatchalskyが非平衡熱力学に基づく線形現象論方程式の解析を行い、塩流束に伴う環電流の存在を予測した²⁾。その後、この理論を背景に、実験室段階での両性膜やモザイク荷電膜などの試作、理論の改良等がなされてきたが³⁻⁶⁾、先に述べたように圧透析による塩水溶液の濃縮は報告されていない。

しかしながら、この圧透析による海水濃縮は我国のように資源には恵まれていないが海水は豊富に得られる環境では非常に魅力的な研究課題である。そこで本研究ではその圧透析の実現に向けて物理化学の立場からその基礎研究を行うことにした。

具体的には、塩の膜透過現象を知るため、まず各々荷電状態の異なる3種類の荷電膜、両性イオン交換膜⁷⁾、モザイク荷電膜⁸⁾、カチオン交換膜⁹⁾を選び、不透過性物質及び透過性物質により生じさせた浸透圧勾配下での塩流束を観測する。その結果について、非平衡熱力学及び電気化学の立場からの考察を行い、海水濃縮やカン水の脱塩の可能性を追求することを研究目的とする^{10, 11)}。

2 研究方法

2.1 現象論方程式

一般に電解質水溶液-膜系で膜を介して生じる定常状態での体積流束と塩流束は、全電流 $I = 0$ 、温度一定の条件下で次式のような実用的現象論方程式として記述される²⁾。

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \Pi_i) - \sigma L_p \Delta \Pi_s \quad (1)$$

$$J_s = C_s (1 - \sigma) J_v + \omega \Delta \Pi_s \quad (2)$$

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、 $\Delta \Pi_i$ 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、 C_s は平均対数濃度である。

(1)、(2)式において、一つの駆動力を消去することにより膜を特徴づける係数である濾過係数、 L_p 、反射係数、 σ 、溶質透過係数、 ω が次のように求められる²⁾。

$$L_p = (J_v / \Delta P - \Delta \Pi_i) \pi_{s, I} \quad (3)$$

$$\sigma = (1 / L_p) (J_v / \Delta \Pi_s) p - \pi_{i, I} \quad (4)$$

$$\omega = (J_s / \Delta \Pi_s)_{J_v, I} \quad (5)$$

本研究ではこれらの L_p 、 σ 、 ω を得るため、それぞれに対応する系の条件を設定した。なお、今回は機械的圧力差を加えない $\Delta P = 0$ の条件下での膜現象を検討した。

2.2 荷電膜

荷電状態のそれぞれ異なる3種類の膜、即ち両性イオン交換膜（徳山曹達）、モザイク荷電膜（東ソー）、カチオン交換膜（徳山曹達）についてその塩透過現象を調べた。それぞれの膜の物性値をTable 1に示した。

Table 1. Characteristics of membranes

Membranes	Amphoteric ion exchange	Charged Mozaic	Cation exchange
Ion exchange capacities(meq./g)	0.192(cation) 0.183(anion)	1.06(cation) 1.04(anion)	1.63
Water content (gH ₂ O/g)	0.21	—	0.30
Thickness(mm)	0.12	0.14	0.16

なお、この膜のカチオン交換基はスルフォン酸型、アニオン交換基は第4級アミン型からなっており、それぞれ製作された場所は異なるが取扱いを簡単にするためその交換基の化学的性質は正・負の違いを除いて同一として解析した。

2.3 実験

2.3.1 セル

実験に用いたセルはガラス製で、2つの対称な容積（25 cm³）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。膜は漏れが無いようにしっかりと2つのセルの間に固定された。体積流束の測定時にはセルに目盛りのついたキャピラリーを取り付け、体積変化を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、伝導度変化より濃度変化量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。

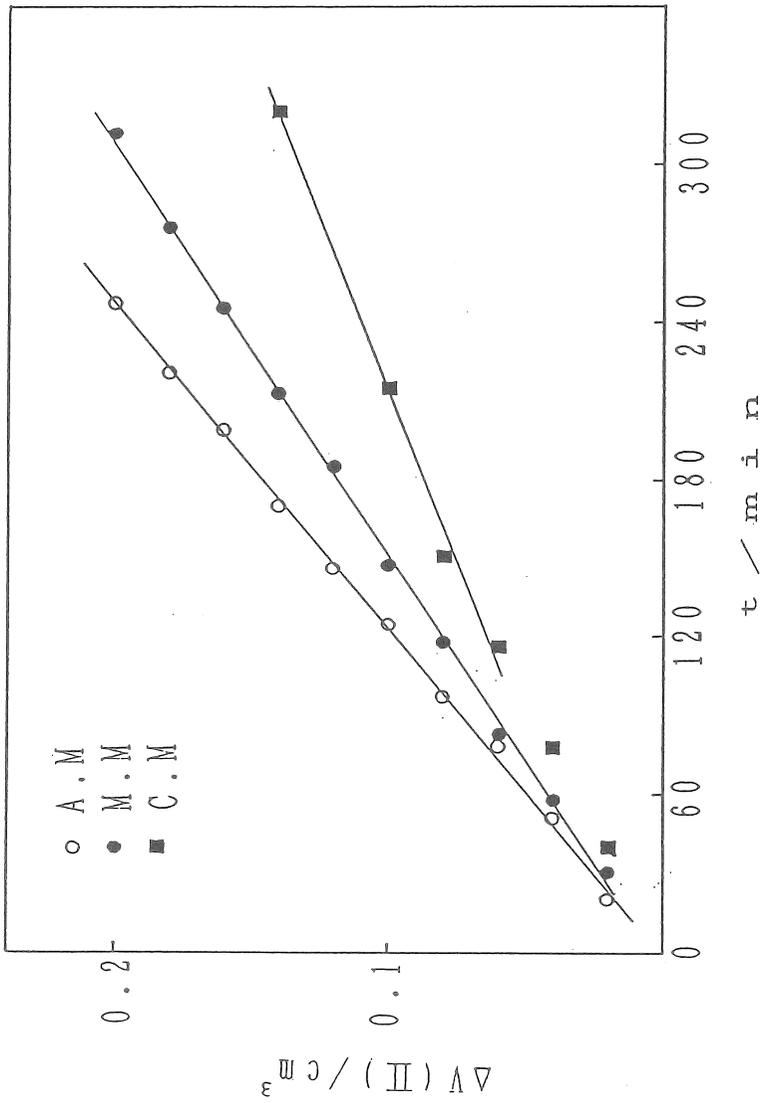


Fig. 1 Volume changes vs. time in W (I) : 0.5M SA (II) system

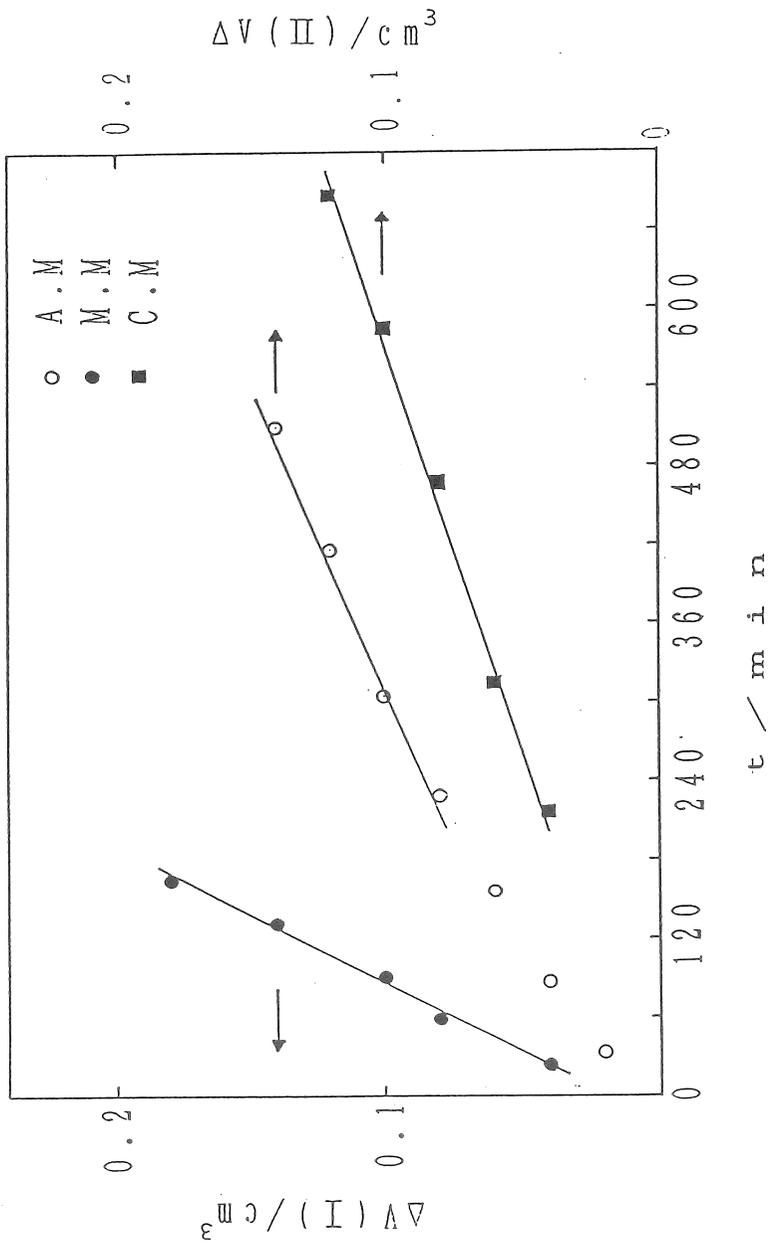


Fig. 2 Volume changes vs. time in 0.01M KCl (I) : 0.1M KCl (II) system

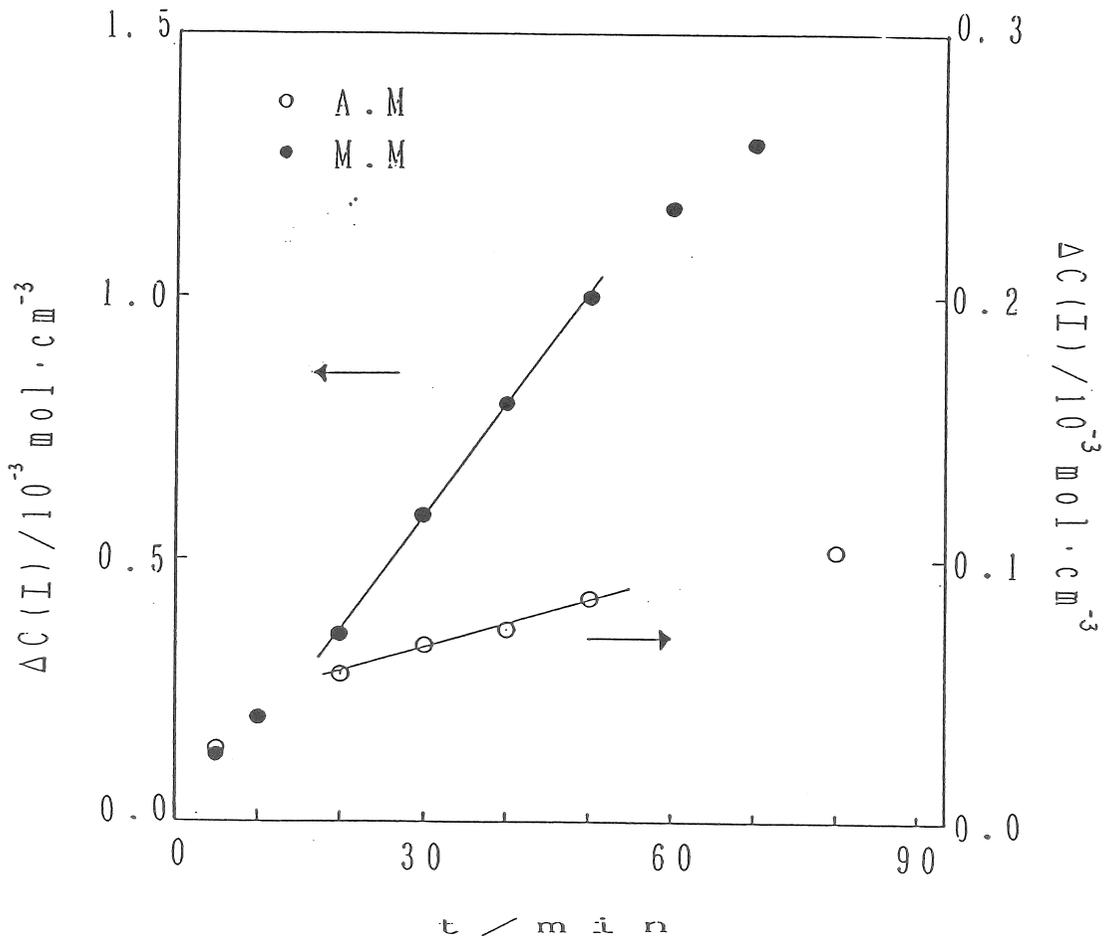


Fig. 3 Salt concentration changes vs. time in 0.01M KCl (I) :
 0.1M KCl (II) + 0.5M SA (II)

2. 3. 2 浸透圧勾配

今回の実験では機械的圧力による駆動を行わない、即ち $\Delta P = 0$ の条件下で、不透過性物質による浸透圧勾配を起こし、そのときの体積変化及び塩透過現象を観測した。不透過性物質としてここではサッカロースを使用した。また電解質としては塩化カリウムを用い、溶液は二次蒸留水により調製された。

3 研究結果

(1) - (5) 式より濾過係数、反射係数、溶質透過係数を求めるための条件は $I = 0$ のとき、それぞれ $\Delta \Pi_s = 0$ 、 $\Delta \Pi_i = 0$ 、及び $J_v = 0$ である。この条件に沿った系を設定し実験を行った。その結果について次に述べる。

3. 1 濾過係数

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。Fig.1は同条件下で3種類の膜について得られた体積変化の時間依存性を示している。こ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除した値が体積流束、 J_v となる。更にこの値を系に加えた浸透圧 $\Delta \Pi_i$ でわると膜を特徴づける濾過係数、 L_p が得られる。それらの値は他の値と共にTable 2に示した。ここでAM、MM、CMはそれぞれ両性イオン交換膜、モザイク荷電膜、カチオン交換膜を表す。

Table 2. Filtration Coefficient, Reflection Coefficient and Solute Permeability

Membrane	L_p	σ	ω
	$10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$		$10^{-15} \text{ mole} \cdot \text{dyn}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$
AM	3.40	0.73	0.21
MM	2.78	-4.17	4.91
CM	1.62	1.0	0

3. 2 反射係数

相Iに0.01MKCl、相IIに0.1MKCl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Fig.2に示した。モザイク荷電膜(MM)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つの膜と異なった結果を与えた。濾過係数と同様直線部分の勾配から(4)式を用いて反射係数、 σ が求められ、その結果はTable 2に与えられた。

3. 3 溶質透過係数

Fig.3は3.2と同様なKCl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KCl濃度変化を時間の関数として観測した結果である。カチオン交換膜の結果は値が余りに小さいためこの図中では省略した。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(5)式から溶質透過係数、 ω を求め、Table 2に示した。

4 考察

4.1 L_p 、 σ 、 ω 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膜の溶媒透過能を示す尺度であり、従って一般に膜の孔径に大きく依存する。Table 2の各 L_p 値は文献値とほぼ同程度であったが⁴⁾、ここでは膜の種類による違いがみられた。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の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に関する($J_s / J_v = C_s (1 - \sigma)$)。 $\sigma = 1$ 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、その間に選択性がないことを意味する。Table 2に示されたカチオン交換膜の σ は実験誤差の範囲内でほぼ1で、これは溶質であるKClが殆ど透過していないことを意味する。両性イオン交換膜の σ は零と1の間の値を示し、塩の透過が起こっていることを示した。最後のモザイク荷電膜であるが、興味あることにその σ は負の値となり、圧力によって溶媒よりも溶質KClが優先的に駆動されることを示した。

4.1.3 ω

3種類の膜についてこの溶質透過係数、 ω は σ の値から予測される結果を示した。即ち、カチ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が起こることが示された。

4.2 並列型荷電膜の取扱い

4.1の考察の結果、膜内のカチオン交換基とアニオン交換基の分布状態と透過性にある相関関係があることが窺われ、またそのような相関性は定量的に解析出来るとすれば大変興味深い。そこで、4.1の両性イオン交換膜とモザイク荷電膜の結果をKedemとKatchalskyの取扱いに適用し更に詳細な検討を行った。これは膜内の2種類のイオン交換要素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り、モザイク荷電膜はもとより、両性イオン交換膜も微視的には互いに異なった二つの要素が並行配列していると考えられる。その場合の現象論方程式は次式で与えられる²⁾。

$$J_v = L_p m (\Delta P - \Delta \Pi_i) - \kappa (\beta a - \beta c) \Delta \Pi_s / 4 C_s F \quad (6)$$

$$J_s = -\kappa (\beta a - \beta c) (\Delta P - \Delta \Pi_i) / 4 F + \kappa \Delta \Pi_s / 4 C_s F^2 \quad (7)$$

ここで κ 、 β 、 F はそれぞれ膜伝導度、電気浸透係数、ファラデー定数である。 L_{pm} と ω_m はそれぞれ並列型荷電膜としたときの濾過係数と溶質透過係数で次式で与えられる。

$$L_{pm} = (L_{pc} + L_{pa}) / 2 + \kappa (\beta_a - \beta_c)^2 / 4 \quad (8)$$

$$\omega_m = (\omega_c + \omega_a) / 2 + \kappa / 4 C_s F^2 \quad (9)$$

この (8)、(9) 式より Table 2 の L_p 、 ω を用いて膜伝導度、 κ と電気浸透係数、 β を求め、Table 3 に示した。その際、膜内の要素についての単独の L_p に関する情報が無いので $L_{pc} = L_{pa}$ としてカチオン交換膜のそれを用い、また各要素の β の絶対値は等しいとおいた。更に (9) 式の右辺第一項はそれぞれ単独では塩を透過しないので零とした。得られた膜伝導度、 κ は Table 2 の塩透過係数、 ω に対応し膜に生じる循環電流を反映していると考えられる。またこの値は膜のイオン交換容量と相関性を持ち、膜内へのイオン交換要素の導入の目安となることが判った。即ちイオン交換容量を可能なかぎり大きくするとその塩透過性に富む膜が得られることが期待される。電気浸透係数、 β は単位電気量当たりの水の移動を表わしているが、言い換えると透過するイオンに伴って動く水の量であり、これはモザイク荷電膜のほうが小さく、両性イオン交換膜に比べて効率の良い塩輸送が期待出来ることが判る。またこの値は Table 2 の L_p が両性イオン交換膜で大きいことと対応し、そこでの推測を裏付ける結果となった。

4. 3 キャピラリーモデルによる検討

電気化学的立場に基づき、膜を介したイオン輸送を壁面に固定荷電を持ったキャピラリーモデルで近似し、4. 2 の結果を考察した。それによると塩流束、 J_s と浸透圧 $\Delta \Pi_i$ の関係は次式で与えられる。

$$F J_s = I_{loop} = \epsilon \cdot \zeta \cdot \Delta \Pi_i / (\eta \cdot l) \quad (10)$$

ここで ζ 、 η 、 ϵ 、 l はそれぞれゼータ電位、溶液の粘性率と誘電率、膜厚で、 I_{loop} は塩の透過による環電流である。(10) 式より壁面とイオンを伴った流動層との間に生じるゼータ電位が求められ、その値も Table 3 に示された。(10) 式から判るようにこの値が大きい程、大きな環電流が得られ、結果として塩をよく透過することになる。本研究の結果ではモザイク荷電膜が比較的大きなゼータ電位を示し、また両性イオン交換膜も塩輸送の可能性が充分期待出来ると思われる。

Table 3. Membrane conductance, Electroosmotic permeability and ζ -Potential

	κ	β	ζ
	$10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$	$10^{-2} \text{cm}^3 \text{coul}^{-1}$	10^{-4}V
A. M	0.446	2.01	1.28
M. M	10.9	0.326	5.15

5 今後の課題

以上3種類の荷電状態を異にした膜について、溶質としてKClとサッカロースを用いた系でその体積流束及び塩流束の観測から膜を介した塩輸送の基礎的知見が得られたが、この研究はまだその緒についたばかりであり、多くの未解決な問題点が今後の課題として挙げられる。

- 1) ここでは透過性溶質をKClに限っているが、他の電解質、例えば1価-2価型や2価-2価型などについての検討が必要である。
- 2) (6) - (9) 式中の電気浸透係数、 β は浸透圧勾配下の系の膜電位を精度良く測定することにより直接得られる。これに関する知見が実験的に得られると更にイオンの移動に伴った膜内の水の挙動がより理解できることになる。現在この膜電位測定のため、銀・塩化銀電極を製作中である。
- 3) キャピラリーモデルで得られた塩流束と浸透圧との関係は現在一定圧力でのみ実験結果を満足している。更に広範囲に圧力を変化させた系においても実験的に検証する必要がある。
- 4) 本研究では全て機械的な圧力を加えないときの結果である。現在まだ第一段階であるので、まず機械的な圧力零の条件のもとで蔗糖によって生じさせた浸透圧下での輸送現象を検討した。実際の海水の圧透析による濃縮やカン水の脱塩は機械的圧力を必要とする。そこで上記の実験的検討後は機械的圧力下での検討を試みる必要があり、その予定である。この点に関して現在加圧装置を発注し、その準備を進めている。

6 文献

- 1) K.Sollner, *Biochem.Z.*, 244,370(1932).
- 2) O.Kedem and A.Katchalsky, *Trans.Faraday Soc.*, 59,1918,1931(1963).
- 3) J.N.Weinstein, B.J.Bunow and S.R.Caplan, *Desalination*, 11,341(1972).
- 4) C.R.Gardner, J.N.Weinstein, and S.R.Caplan, *Desalination*, 12,19(1973).
- 5) J.Shorr and F.B.Leitz, *Desalination*, 14,11(1974).
- 6) Y.Miyaki and T.Fujimoto, *膜*, 8,212(1983).
- 7) A.Yamauchi, Y.Okazaki, R.Kurosaki, Y.Hirata and H.Kimizuka, *J.Memb.Sci.*, 32,281(1987).
- 8) Y.Matsushita, H.Choshi, T.Fujimoto and M.Nagasawa, *Macromolecules*, 13,1053(1980).
- 9) Y.Nagata, K.Kohara, W.Yang, A.Yamauchi and H.Kimizuka, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 59,2689(1986).
- 10) A.Yamauchi and Y.Tanaka, 日本膜学会第14年会、講演要旨集、p60(1992).
- 11) A.Yamauchi and Y.Tanaka, 日本海水学会第43年会、講演要旨集、p33(1992).

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

Akira YAMAUCHI, Kazuo NOMURA* , Yutaka HIRATA ** and WongKang YANG***

Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University

* Laboratory of Chemistry, College of General Education, Kyushu University

** Department of Industrial Chemistry, Sasebo of Technology

*** Department of Chemistry, College of Natural Science, Dongguk 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 salts 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 mozaic 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-KCl salt solution system. 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 mozaic membrane exhibited the negative value. This suggests that the membrane transports the salt in preference to the solvent. According to the detailed analysis with respect to the parallel array of two different charged groups within membrane, the membrane conductance, κ and the electroosmotic permeability, β were estimated. Furthermore, from electrochemical basis, ζ -potential generated in membrane pore were introduced. These parameters were discussed in relation to the salt and solvent transports.