

逆 浸 透 法 に つ い て

On the Reverse Osmosis

—I. 逆 浸 透 法 の 原 理—

—Principle of Reverse Osmosis—

山 辺 武 郎*

Takeo YAMABE

塩水淡水化の一法として登場してきた逆浸透法は同時に膜分離法の一つとして他の分野たとえば廃液処理などにも有望視されている。本解説は2編に分け、本説は逆浸透法の原理について、第一に塩水淡水化における膜法および逆浸透法の意義を述べ、ついで膜法における浸透と透析の意義さらに圧力差を駆動力とする膜法の理論的考察を行ない、最後に逆浸透法について原理、水と塩の透過性、境膜現象について述べた。

1. 塩水淡水化と逆浸透法¹⁾

(1) 塩水淡水化と膜法

塩水淡水化 (saline water desalination) は海水淡水化 (sea water desalination) を広義に考えたもので、対象となる原水は (i) 海水、(ii) brackish water の2種類が考えられる。

海水は約3%の塩分を含み、場所によって濃淡はあるが、その主成分 (Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, Br⁻) 間の割合は一定といわれる。

brackish water は無理に訳せば「希薄塩水」とでもいえる水で、1,000~5,000 ppm 程度の塩分を有し、希薄ではあるがなお用水として使用できない水である。brackish water は海水と違って成分が一定でないため、取扱いが面倒な点もある。

塩水淡水化の方法を大別すると²⁻⁴⁾ (i) 蒸留法 (distillation process), (ii) 膜法 (membrane process), (iii) 結晶化法 (crystallization process) の3種類となる。蒸留法は蒸留によって得た蒸気を凝縮して淡水を得る方法で、結晶化法は塩水から氷あるいは水を多量に含む結晶をつくり、それを融解して淡水を得る方法である。製品である淡水 (fresh water) は普通は500 ppm 以下の水として得られる。

蒸留法は海水を原料とした大型プラントすなわち少なくとも数千 t/day 以上の淡水化プラントとして最も有用で、膜法はこれに対し brackish water の処理に最適の方法とされている^{5,6)}。結晶化法の評価は定まっていない。

(2) 膜法の意義

膜法は膜を物質が透過する速度の差を利用して、分離濃縮、脱塩などを行なう方法である。

溶液を用いる膜法は (i) 透析法 (dialysis process), (ii) 浸透法 (osmosis process) の2方法に大別される。

透析法は膜をイオンあるいは溶質を透過させる方法

で、たとえば *i* 成分の透過する速度 (flux, 流束) を J_i (単位は mol/cm²·sec) で表わして比較する。

浸透法は膜を溶媒主として水を透過させる方法で、この場合の flux は \bar{J}_w (単位は cm³/cm²·sec) で表わして比較する。

J_i 、あるいは \bar{J}_w を生ぜしめる駆動力として、温度差、電位差、圧力差、濃度差 (熱力学的には化学ポテンシャル差) が考えられる。この関係は表1のように整理される。

表 1 透析と浸透

駆動力	透 析	浸 透
電位差	電気透析 (electrodialysis)	電気浸透 (electro-osmosis)
圧力差	圧透析 (piezodialysis)	逆浸透 (reverse osmosis)
濃度差	透 析 (dialysis)	浸 透 (osmosis)
温度差	熱透析 (thermodialysis)	熱浸透 (thermo-osmosis)

選択性を持つ膜として (i) ion-excluding membrane と (ii) ion-selective membrane の2種類が考えられる⁷⁾。ion-excluding membrane は親水性基を持ち、陽イオンと陰イオンの両方に高い抵抗を示す。この膜は溶媒を通すが溶質は通さないで、半透膜 (semipermeable membrane) という。この膜は無荷電膜である。ion-selective membrane は荷電を持ち、陽イオンあるいは陰イオンの何れかのみ高い抵抗を示す。この膜は荷電膜 (charged membrane) というが、またイオン交換性を示すのでイオン交換膜 (ion-exchange membrane) という。

表1で最も重要な方法は電気透析と逆浸透⁸⁻¹²⁾で、電気透析は電位差を駆動力とし ion-selective membrane を用いる方法、逆浸透は圧力差を駆動力とし、主として ion-excluding membrane を用いる方法である。しかし同じく圧力差を駆動力とし、陽イオンにも陰イオンにもあるいは一般に溶質に対し高い抵抗を示さない特殊な膜を用いる圧透析も研究されている¹³⁾。

用語としては hyperfiltration は逆浸透と同意義に用

* 東京大学生産技術研究所 第4部

い⁹⁾, ultrafiltration は初めは逆浸透のことも含めていたが、今日ではコロイド程度の粒子を膜によりフルイ分けることをいっている。なお逆浸透膜は溶質をフルイ分ける作用は示さない。

(3) 逆浸透法の発展

塩水淡水化の推進のために、1952年アメリカ合衆国の内務省に塩水局 (Office of Saline Water, OSW と略称する) が設置された。

1953年 Florida 大学の Reid は逆浸透法が淡水化あるいは脱塩 (desalination) に応用できる可能性を指摘し、逆浸透膜としてアセチルセルロースが優れた性質のあることを見出し、ドナン膜平衡によるイオン排除で塩の透過をさまたげる性質のあるイオン交換膜は水の透過が小さく有利でないと論じた¹⁴⁾。

California 大学 (Los Angeles にあり, UCLA と略称) の Loeb, Sourirajan はアセチルセルロースを処理して、水透過率がよく、かつ塩排除率も大で、実用上半透膜と見なしうる膜をつくり、逆浸透法が有望になった (1960)¹⁵⁾。そして California 州の Coalinga でパイロットプラントによる6カ月の試験が行なわれ、好成績を得たと報じられている。

Loeb らのつくった浸透槽はチューブ型であるが、ほかにスパイラル型の浸透槽も発展している。brackish water の脱塩にはスパイラル型がよいといわれているが、将来もし逆浸透法による海水の淡水化が行なわれるならばチューブ型が有利であろうといわれている。

新しい浸透槽としてホロー・ファイバー型が提案され、それに用いる逆浸透膜としてポリアミド系の膜が考えられている。

アセチルセルロース系逆浸透膜は十分な前処理のもとに brackish water の淡水化には一応成功しているが、高圧 (60気圧以上) が用いられないので海水淡水化は今のところ困難である。

日本における逆浸透法の研究と開発は現在進展中で、ここ数年のうちに相当の成果が収められるであろう。

2. 膜法の理論的考察

(1) 現象方程式

膜透過現象には不可逆過程の熱力学が適用される¹⁶⁾。不可逆性のエントロピー変化を $d_i S$ とするとエントロピー生成速度 σ は式 (1) で示される。

$$\sigma = \frac{d_i S}{dt} > 0 \quad (1)$$

簡単のために等温系 ($dT=0$) を考えると、

$$T\sigma = \sum_i J_i X_i > 0 \quad (2)$$

式 (2) となる。ここに J は流束 (flux), X はそれを引きおこす力で、 i は物質の成分を示す。

膜透過の現象方程式は式 (3) で示される。

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad (3)$$

駆動力 X_k は電気化学ポテンシャルで表わることができるので式 (4) が成立する^{17,18)}。

$$J_i = \sum_k L_{ik} \left(-\bar{v}_k \frac{dp}{dx} - \frac{d\mu_k}{dx} - z_k F \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (4)$$

ここに、 z_k はイオン価 (正負を考慮する), F はファラデー定数, ϕ は電位, \bar{v}_k は部分モル容積 (cm^3/mol), p は圧力, μ_k は化学ポテンシャルである。また x は膜に直角な方向の距離 (cm) である。

L_{ik} は現象係数で式 (5) の Onsager の相反定理が成立する。

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (5)$$

μ_k の変化 $d\mu_k$ は式 (6) で示される。

$$d\mu_k = RT d \ln a_k \quad (6)$$

ここに a は活量であるが、この総説を通じて $a_k \doteq C_k$ (C_k は濃度, mol/cm^3) であるので式 (7) が成立する。

$$d\mu_k = RT d \ln C_k \quad (7)$$

さらに d を正の差と考へ、圧力などが膜に直角に直線的に変化するものとするとき式 (8) で表わしうる。

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{\Delta p}{\Delta x} \quad (8)$$

ここに Δx は膜の厚み (cm) である。

(2) 浸透と透析

図1は浸透と透析のモデルを示したもので、 C_r の濃度の液が、境膜で C_f あるいは C_f' の濃度となり、界面 f (厚みは0である) で浸透のときは $C_f \rightarrow \bar{C}_f$ と下り、透析のときは $C_f' \rightarrow \bar{C}_f'$ と上る。透過液は最後に C_p (浸透), あるいは C_p' (透析) の濃度となる。膜を透過しない液はバルク溶液における流出液と境膜における流出液とがあるが、これらを総合して流出液 (i) とすると、原液 (r), 透過液 (p) との間に式 (9), (10) が成立する。

$$V_r = V_i + V_p \quad (9)$$

$$C_r V_r = C_i V_i + C_p V_p \quad (10)$$

ここに V は容積である。

分配係数 (K_i) は理論的には界面 f における濃度比であるが、普通は (11), (12) 式で表わされる。

$$K_i = \frac{\bar{C}_f}{C_r} < 1 \quad (11)$$

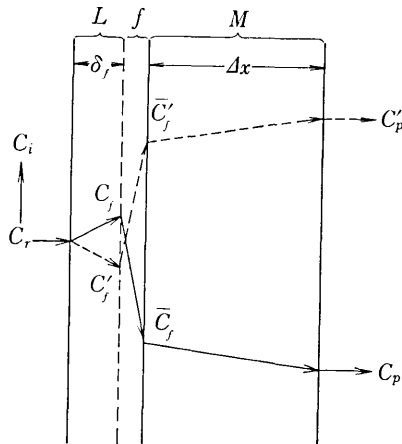
$$K_i = \frac{\bar{C}_f'}{C_r} > 1 \quad (12)$$

$K_i < 1$ は浸透で、 $K_i > 1$ は透析である。

また $C_p(C_p')$ はともに式 (13) で示される。

$$C_p(C_p') = \frac{J_i}{J_o} \quad (13)$$

ここに s は塩を表わす。



--- 透析 M: 膜、 Δx =膜の厚み
 —— 浸透 f: 界面(厚みは0)
 L: 境界膜、 δ_f =境界膜の厚み

図 1 浸透と透析のモデル

浸透と浸透圧との関係は図2に示すように半透膜をはさんで希薄溶液と濃厚溶液とをおくと、水は半透膜を透過して希薄溶液から濃厚溶液に動く。この現象は濃度差を駆動力とするもので浸透(狭義)と称し、これを止めるために図2のように濃厚溶液側に圧力をかけて、流れ(flow)を止めたときの平衡圧(希薄溶液と濃厚溶液との圧力差)を浸透圧(osmotic pressure)という。

浸透圧は式(14)で示される。

$$\pi \bar{v}_w = RT \ln \left(\frac{C_w^\circ}{C_w} \right) \quad (14)$$

ここに π は浸透圧、 C_w は水の濃度を示し、 C_w° は普通純水の濃度をとる。

また簡単な計算から式(15)が得られる。

$$\pi = i C_s R T \quad (15)$$

ここに i は van't Hoff の係数 ($i \geq 1$)、 C_s は溶質(塩)濃度である。海水の場合 $i=2$ 、 $C_s=0.5 \text{ mol/l}$ 、 $RT=25 \text{ l}\cdot\text{atm/mol}$ (25°C) から $\pi=24.8 \text{ atm}$ となる。もし NaCl 濃度 $W_w(\%)$ とすると式(16)となり、

$$\pi \approx 8.2 W_w \quad (16)$$

5,000 ppm (0.5%) のとき $\pi \approx 4.1 \text{ atm}$ である。

分配係数 K_s は膜透過において透析となるか、浸透となるかを定める重要な係数である。この係数は無荷電膜は吸着平衡から推察され、荷電膜ではドナン膜平衡により考察される^{19,20}。

荷電膜をゲル構造模型と考え、ドナン膜平衡を適用する。膜の内外の電気化学ポテンシャルが等しいと考え、簡単のため1価-1価の電解質(NaCl)を考えると

$$\ln \left[\frac{a_{Na} \cdot a_{Cl}}{\bar{a}_{Na} \cdot \bar{a}_{Cl}} \right] = \frac{\bar{v}_{NaCl}}{\bar{v}_w} \ln \left(\frac{a_w}{\bar{a}_w} \right) \quad (17)$$

式(17)となる。ここにバーは膜相を表わす。

簡単のため右辺を0と考え、活量を濃度で近似し、溶液はNaClのみを考えその濃度を C_s とし膜を陽イオン交換膜とし、その固定イオン濃度を \bar{C}_R とすると、

$$\bar{C}_{Na} \cdot \bar{C}_{Cl} = C_s^2 \quad (18)$$

式(18)が成立し、式(19)の関係を考えると、

$$\bar{C}_{Na} = \bar{C}_R + \bar{C}_{Cl} \quad (19)$$

式(20)の係数 k_i を用い

$$k_i = \frac{\bar{C}_R}{C_s} \quad (20)$$

式(21)、(22)が得られる。

$$\bar{C}_{Na} = \frac{\bar{C}_R}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{k_i^2}} + 1 \right) \quad (21)$$

$$\bar{C}_{Cl} = \frac{\bar{C}_R}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4}{k_i^2}} - 1 \right) \quad (22)$$

式(22)から $k_i \rightarrow \infty$ となると $\bar{C}_{Cl}=0$ となり、膜を溶質が透過しなくなる。この現象はイオン排除であり浸透が行なわれる。 k_i が無限大でなくても相当に大であれば近似的に式(23)となり

$$\bar{C}_{Cl} = \frac{C_s}{k_i} \quad (23)$$

希薄溶液では \bar{C}_{Cl} すなわち溶質濃度が小となる。したがって K_s は式(24)で示される。

$$K_s = \frac{\bar{C}_{Cl}}{C_s} = \frac{1}{k_i} \quad (24)$$

図3はアセチルセルロースへの溶質の吸着状況を示したもので、カルボン酸は正吸着を示し透析となり、塩化ナトリウムあるいはカルボン酸塩は負吸着を示し浸透となる。

(3) 圧力差を駆動力とする膜法

圧力差を駆動力とする膜透過を考察するために、無荷電膜を考え、式(4)を変形すると、 $d\phi/dx=0$ から

$$J_i = - \left(\sum_k^n L_{ik} \bar{v}_k \frac{dP}{dx} + \sum_k^n L_{ik} \frac{d\mu_k}{dx} \right) \quad (25)$$

式(25)を得る。

成分として溶媒(w)、溶質(s)をとり、水の透過には容積流束を考えると式(26)、(27)を得る。

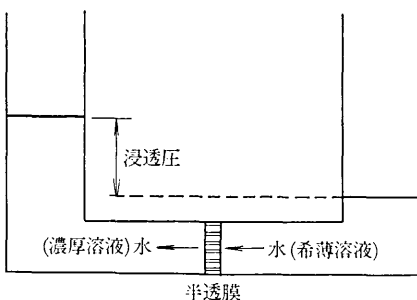


図 2 浸透と浸透圧

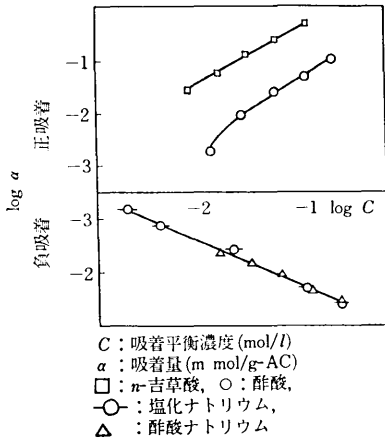


図3 アセチルセルロースへの溶質の吸着状況

$$\bar{J}_\omega = -\bar{v}_\omega(L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega + L_{\omega s}\bar{v}_s)\frac{d\bar{p}}{dx} - \bar{v}_\omega\left(L_{\omega\omega}\frac{d\mu_\omega}{dx} + L_{\omega s}\frac{d\mu_s}{dx}\right) \quad (26)$$

$$J_s = -(L_{ss}\bar{v}_s + L_{s\omega}\bar{v}_\omega)\frac{d\bar{p}}{dx} - \left(L_{ss}\frac{d\mu_s}{dx} + L_{s\omega}\frac{d\mu_\omega}{dx}\right) \quad (27)$$

一般に圧力差を駆動力とする膜透過では塩の膜透過の圧力差による影響は小さくて²¹⁾, 式 (28) が成立する.

$$L_{\omega\omega} > L_{\omega s} > L_{ss} \quad (28)$$

一方水 1,000 g に NaCl 1 モルを溶解した溶液では $\bar{v}_\omega = 18.0248$, $\bar{v}_s = 19.5248$, また水 1,000 g に NaCl 0.1 モルを溶解した溶液では $\bar{v}_\omega = 18.0248$, $\bar{v}_s = 17.4900$ であり, 一般に $\bar{v}_\omega \approx \bar{v}_s$, と考えられるので式 (29) が成立し,

$$L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega > L_{\omega s}\bar{v}_s, \quad L_{s\omega}\bar{v}_\omega > L_{ss}\bar{v}_s \quad (29)$$

式 (30), (31) となる.

$$\bar{J}_\omega = -L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega^2\frac{d\bar{p}}{dx} - \left(L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega\frac{d\mu_\omega}{dx} + L_{\omega s}\bar{v}_\omega\frac{d\mu_s}{dx}\right) \quad (30)$$

$$J_s = -L_{s\omega}\bar{v}_\omega\frac{d\bar{p}}{dx} - \left(L_{ss}\frac{d\mu_s}{dx} + L_{s\omega}\frac{d\mu_\omega}{dx}\right) \quad (31)$$

式 (7) から式 (32), (33) をうる.

$$\frac{d\mu_\omega}{dx} = \frac{RT}{\bar{C}_\omega}\frac{d\bar{C}_\omega}{dx} \quad (32)$$

$$\frac{d\mu_s}{dx} = \frac{RT}{\bar{C}_s}\frac{d\bar{C}_s}{dx} \quad (33)$$

塩, 水の拡散係数を D_ω, D_s (cm²/sec) とすると, 圧力差が無く, かつ水と塩の相互作用 ($L_{\omega s}$ の項) がないときの流束を考えると式 (34) から

$$L_{ss}\frac{d\mu_s}{dx} = \bar{D}_s\frac{d\bar{C}_s}{dx} \quad (34)$$

式 (35) が得られる.

$$L_{ss} = \frac{\bar{D}_s\bar{C}_s}{RT} \quad (35)$$

同様にして

$$L_{\omega\omega} = \frac{\bar{D}_\omega\bar{C}_\omega}{RT} \quad (36)$$

また π と濃度との関係は式 (14) から式 (37)

$$\frac{d\bar{C}_\omega}{dx} = -\frac{\bar{v}_\omega\bar{C}_\omega}{RT}\frac{d\pi}{dx} \quad (37)$$

式 (15) から ($i=1$) として式 (38) をうる.

$$\frac{d\bar{C}_s}{dx} = \frac{1}{RT}\frac{d\pi}{dx} \quad (38)$$

式 (30) に式 (32), (37), (33), (38) を代入すると

$$\bar{J}_\omega = -L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega^2\left(\frac{d\bar{p}}{dx} - \frac{d\pi}{dx} + \frac{L_{\omega s}}{L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega\bar{C}_s}\frac{d\pi}{dx}\right) \quad (39)$$

式 (39) が得られる.

一般に式 (40) が得られる.

$$\bar{v}_\omega\bar{C}_\omega + \bar{v}_s\bar{C}_s = 1 \quad (40)$$

しかしこの総説のような希薄溶液では式 (41) となる.

$$\bar{v}_\omega\bar{C}_\omega \approx 1 \quad (41)$$

式 (41) を考慮すると式 (39) は式 (42) となる.

$$\bar{J}_\omega = -L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega^2\left(\frac{d\bar{p}}{dx} - \frac{d\pi}{dx} + \frac{L_{\omega s}}{L_{\omega\omega}\bar{C}_s}\frac{d\pi}{dx}\right) \quad (42)$$

reflection coefficient (σ_m) を式 (43) で示すと

$$\sigma_m = 1 - \frac{L_{\omega s}\bar{C}_\omega}{L_{\omega\omega}\bar{C}_s} \quad (43)$$

σ_m は膜の半透膜性を示す係数で $\sigma_m = 1$ のとき半透膜となる. 式 (43) を式 (42) に代入すれば式 (44) となる.

$$\bar{J}_\omega = -L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega^2\left(\frac{d\bar{p}}{dx} - \sigma_m\frac{d\pi}{dx}\right) \quad (44)$$

式 (44) に式 (45) の L_ω を導入すると, 式 (8) を考慮して,

$$\frac{L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega^2}{\Delta x} = L_\omega \quad (45)$$

式 (46) が得られ

$$\bar{J}_\omega = L_\omega(\Delta\bar{p} - \sigma_m\Delta\pi) \quad (46)$$

式 (36) に式 (41) を考慮すると式 (46) は式 (47) となる²²⁾.

$$\bar{J}_\omega = \frac{\bar{D}_\omega\bar{C}_\omega}{RT\Delta x}(\Delta\bar{p} - \sigma_m\Delta\pi) \quad (47)$$

普通は $\sigma_m = 1$ とし係数を A とし式 (48) で表わすか,

$$\bar{J}_\omega = A(\Delta\bar{p} - \Delta\pi) \quad (48)$$

$\Delta\bar{p}e$ (有効圧力差) = $\Delta\bar{p} - \Delta\pi$ を入れ, 式 (49) とする²³⁾.

$$\bar{J}_\omega = A\Delta\bar{p}e \quad (49)$$

一方塩の透過 (J_s) は式 (31) に式 (33), (38), (32), (37) を代入し, さらに式 (5) を考慮し, 式 (50) を得る.

$$J_s = -\left(\frac{L_{ss}}{\bar{C}_s} - L_{s\omega}\bar{v}_\omega\right)\frac{d\pi}{dx} - L_{s\omega}\bar{v}_\omega\frac{d\bar{p}}{dx} \quad (50)$$

また式 (44) から, 式 (51) を得.

$$\frac{d\bar{p}}{dx} = \sigma_m\frac{d\pi}{dx} - \frac{\bar{J}_\omega}{L_{\omega\omega}\bar{v}_\omega^2}$$

$$= \frac{d\pi}{dx} \frac{L_{\omega_s} \bar{C}_\omega}{L_{\omega\omega} \bar{C}_s} \frac{d\pi}{dx} - \frac{\bar{J}_\omega}{L_{\omega\omega} \bar{v}_\omega^2} \quad (51)$$

式 (50) に代入し、式 (52) を得る。

$$J_s = - \left(\frac{L_{s,s}}{\bar{C}_s} - \frac{L_{\omega_s}^2}{L_{\omega\omega} \bar{C}_s} \right) \frac{d\pi}{dx} + \frac{L_{\omega_s} \bar{J}_\omega}{L_{\omega\omega} \bar{v}_\omega} \\ = - \frac{1}{\bar{C}_s} \left(L_{s,s} - \frac{L_{\omega_s}^2}{L_{\omega\omega}} \right) \frac{d\pi}{dx} + (1 - \sigma_m) \bar{C}_s \cdot \bar{J}_\omega \quad (52)$$

ω を式 (53) で表わせば式 (52) は式 (54) となる。

$$\omega = \frac{(L_{s,s} - (L_{\omega_s}^2/L_{\omega\omega}))}{\bar{C}_s \cdot \Delta x} \quad (53)$$

$$J_s = \omega \Delta\pi + (1 - \sigma_m) \bar{C}_s \bar{J}_\omega \doteq B \Delta\pi (\sigma_m \doteq 1) \quad (54)$$

$\sigma_m \doteq 1$ とし、 $L_{s,s} > (L_{\omega_s}^2/L_{\omega\omega})$ とすると式 (35), (38), (11) を考慮して式 (55) となる。

$$J_s = \frac{\bar{D}_s \cdot K_s}{\Delta x} \cdot \Delta C_s \quad (55)$$

3. 逆浸透法の理論的考察

(1) 逆浸透法の原理

図2で浸透と浸透圧との関係を述べたが、濃厚溶液に浸透圧以上の圧力を与えると図4のように水のみが濃厚溶液から希薄溶液に移り脱塩される。このように圧力を加えることにより濃度差を駆動力として起る浸透の方向と逆方向に水を移動させる膜法を逆浸透法という。

(2) 水と塩の透過性

水の透過性は式 (48) または (49) で示される。

$$\bar{J}_\omega = A(\Delta p - \Delta\pi) \quad (48)$$

$$\bar{J}_\omega = A \Delta p e \quad (49)$$

塩の透過性も式 (54) あるいは (55) で表わしてもよいが普通は式 (56) の排除率 (R_s) (%) あるいは (57) の排除分率 (R_s') で表わすことが多い。

$$J_s = B \Delta\pi \quad (54)$$

$$J_s = \frac{\bar{D}_s \cdot K_s}{\Delta x} \cdot \Delta C_s \quad (55)$$

$$R_s = \left(1 - \frac{C_p}{C_r} \right) \times 100 \quad (56)$$

$$R_s' = 1 - \frac{C_p}{C_r} \quad (57)$$

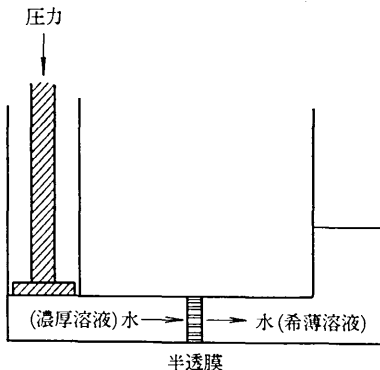


図4 逆浸透の原理

ここに C_r は原液濃度、 C_p は透過液濃度である。

逆浸透膜が塩を排除する機構については塩の分配係数が著しく小さいこと、水が配位水あるいは結合水となって透過すると考えられる。

表2 種々の膜を通しての水と塩の透過性 (膜の厚み: 0.1 mm)

	ポリビニルアルコール+メチルビニルエーテル、無水マレイン酸共重合体	イオン交換膜	アセチルセルロース膜
塩水濃度 (g/l)	NaCl 32	NaCl 58	NaCl 55
圧力差 (Δp) (atm)	55	68	102
有効圧力差 (Δp_e) (atm)	30	33	54
排除率 (%)	95	73	98~99
水透過率 (A)			
$\frac{l}{m^2 \cdot \Delta p e \cdot \text{day}}$	0.10	0.028	6.0

表2は種々の膜を通しての水と塩の透過性を示したもので、アセチルセルロース膜が水透過率が大きき排除率も大ききであり、これに反しイオン交換膜などは劣ることが示されている。

アセチルセルロースなど荷電のない官能基をもつ高分子は溶液との界面で水が配位構造をもっているといわれ²⁴⁾、イオンは配位水には溶解しないので塩が排除されるといわれている^{25,26)}、一方自由水はイオンを含むので界面に自由水が多くなると排除率が下る。

図5はアセチルセルロースに含まれる水を NMR におけるシグナルの位置から自由水 (アセトンから 3.3 ppm) とそれより高磁場側にシフトとした配位水とを示したもので水の量が多くなると自由水が多くなる²⁷⁾。このようにアセチルセルロースでは自由水と配位水との二

表3 各種ナイロンの NMR

	半値幅の最初の変曲点 (ml/g)	ケミカルシフト (ppm)	
		純水	0.5N-NaCl
ナイロン 4	2.3	1.8	2.1
ナイロン 6	1.3	1.85	2.1
ナイロン 66	1.8	1.9	2.2
ナイロン 610	1.4	2.1	2.2
ナイロン 12	なし	2.4	2.5

つのシグナルが観測されたがナイロンでは常に一本のシグナルしか観測されなかった²⁸⁾。これはアセチルセルロースの方が水の配位が強きことを示し逆浸透膜として優れていることを示している。表3のケミカルシフトは加えた水の量を0に外挿して得られた各種ナイロンの値である。

NMR スペクトルの半値幅と添加量との関係からも高分子における水の配位状態を考察できる。図6はナイロン4の測定例を示したものである。ナイロン表面の水の一次構造がこわれる最初の変曲点に達するまでの添加量

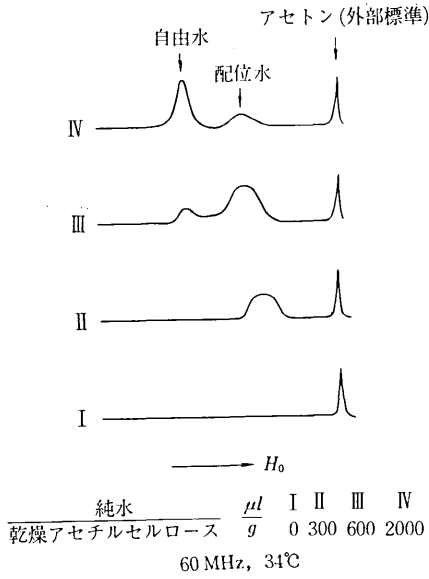
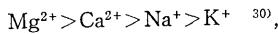
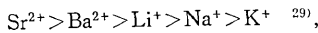


図 5 アセチルセルロースにおける水の NMR スペクトル

が大なる程水に対する配位が強いことを示している。表 3 の結果ナイロンに対し 0.5 N NaCl より純水の方が水の結合が強く、またナイロンではナイロン 4>ナイロン 6>ナイロン 66>ナイロン 610>ナイロン 12 の順序に水の結合が強く、逆浸透膜としてはナイロン 4 が最も適していることがわかる²⁸⁾。

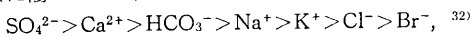
つぎにアセチルセルロース膜に対し各種イオンおよび分子の透過性について述べる。イオンではイオン価が大なる程、裸のイオンの半径の小さいほどよく排除できる。またイオンの方が分子よりもよく排除される。イオンの排除の順位は次のようである。



クエン酸イオン>酒石酸イオン=硫酸イオン>酢酸イオン>塩素イオン>臭素イオン>硝酸イオン
>ヨウ素イオン>チオシアン酸イオン, ³¹⁾

またリン酸イオンは pH で異なり、pH 大で排除率大であった。

また陽イオンと陰イオンとを合わせた排除の順位は



である。

しかし水素結合を生ずるイオンや分子、 H_3O^+ 、 NH_3 、 F^- 、 H_3BO_3 などをよく透過する。

分子はよく透過し、カルボン酸などは透析されることが知られている¹²⁾。これらの分子の透過性は

酢酸>アセトン>エタノール>アセトアルデヒド

である。

(3) 境膜現象

逆浸透では透過液は希薄溶液であるから界面液濃度が

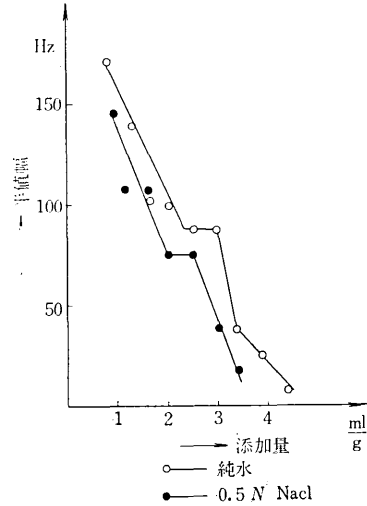


図 6 ナイロン 4 における半値幅と添加量との関係

大となる。この現象を境膜現象という³³⁻³⁶⁾。図 7 は原液が乱流状態にある^{37, 38)} ときに film-theory model により境膜現象を示したものである。図で ρ は塩濃度 (g/cm^3)、 r は原液、 f は界面で、この結果 ρ_f が大となるため、有効圧力差を小にし、水透過量を小とし、逆に塩透過量は大となり、排除率を小とする。

濃度の単位が違う (g/cm^3) ため $J_s'(\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$ を流束とすると式 (58) (59) が成立する。

$$J_s' = D_s \frac{d\rho_s}{dy} + \frac{\bar{J}_w}{\rho_w} \rho_s \quad (58)$$

$$J_s' = (1 - R_s') \frac{\bar{J}_w}{\rho_w} \rho_f \quad (59)$$

ただし $\bar{J}_w' = \bar{J}_w$ と考えた。

式 (58), (59) から式 (60) が得られる。

$$\frac{d\rho_s}{dy} = -\frac{\bar{J}_w}{D_s \rho_w} [\rho_s - (1 - R_s') \rho_f] \quad (60)$$

$\rho_m = \rho_s - (1 - R_s') \rho_f$ を変数にとれば式 (60) は

$$\frac{d\rho_m}{dy} = -\frac{\bar{J}_w}{D_s \rho_w} \rho_m \quad (61)$$

式 (61) となる。

境界条件として、 $y=0$ のとき $\rho_m = R_s' \rho_f$ 、 $y=\delta_f$ のとき $\rho_m = \rho_f - (1 - R_s') \rho_f$ を入れて式 (61) を解けば

$$\frac{\rho_f}{\rho_s} = \frac{\exp(\bar{J}_w \delta_f / D_s \rho_w)}{R_s' + (1 - R_s') \exp(\bar{J}_w \delta_f / D_s \rho_w)} \quad (62)$$

式 (62) となる。

物質移動係数 (D_s / δ_f) は式 (63) で表わされる。

$$\frac{D_s}{\delta_f} = \frac{U_r \cdot f}{2N_{s,c}^{2/3}} \quad (63)$$

ここに U_r はバルク溶液の原液流速、 f は Fanning の摩擦係数、 $N_{s,c} = \nu / D_s$ はシュミット数 (ν は動粘性係数 cm^2/sec) である。

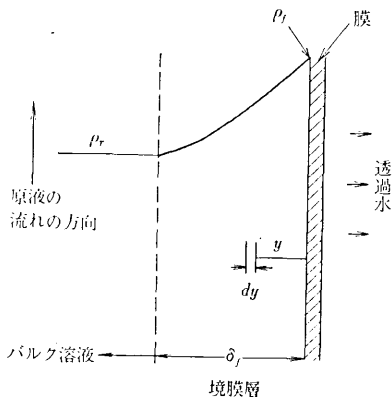


図 7 film-theory model

式 (63) を式 (62) に代入して式 (64) をうる。

$$\frac{\rho_f}{\rho_r} = \frac{\exp(\bar{J}_w/k_f)}{R_s' + (1-R_s') \exp(\bar{J}_w/k_f)} \quad (64)$$

ここに $k_f = \rho_w U_r f / 2 N_s \nu^{2/3}$ である。

一方 R_s' は式 (65) で示され、

$$R_s' = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (65)$$

したがって式 (66) をうる。

$$\frac{\rho_f - \rho_p}{\rho_f - \rho_r} = \exp\left(\frac{\bar{J}_w}{k_f}\right) \quad (66)$$

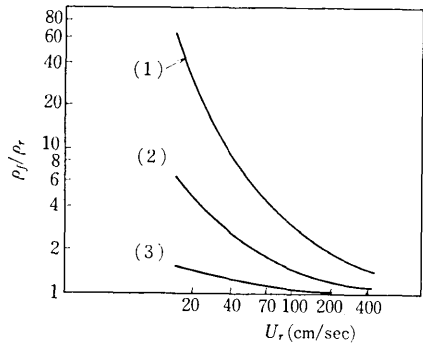
ここに p は透過液を示す。

図 8 は原液流速 U_r を変えたとき (k_f に比例する) の ρ_f/ρ_r の計算値を示したもので、 U_r したがって k_f の小のとき、透過水量が大になると、境膜塩濃度 (界面は ρ_f) が著しく増大することがわかる。 (以下次編)

(1972年5月30日受理)

参考文献

- 1) 山辺武郎, 表面, **9**, 65 (1971)
- 2) K.S. Spiegler, "Salt-Water Purification" (1962) John Wiley & Sons, Inc., New York
- 3) 山辺武郎, 生産研究, **20**, 84 (1968)
- 4) 山辺武郎, 海水誌, **25**, 8 (1971)
- 5) 山辺武郎, 海水誌, **19**, 311 (1966)
- 6) U. Merten, 海水誌, **23**, 206 (1970)
- 7) C.E. Reid, H.G. Spencer, J. Appl. Polym. Sci., **4**, 354 (1960)
- 8) U. Merten ed., "Desalination by Reverse Osmosis" (1966) The M.I.T. Press, Cambridge, Mass.
- 9) J.S. Johnson Jr., L. Dresner, K.A. Kraus, "Principles of Desalination", K.S. Spiegler ed. p. 345 (1966) Hyperfiltration (Reverse Osmosis), Academic Press
- 10) 石坂誠一, 化学工業資料, **33**, 269 (1966)
- 11) 岡本速雄, 海水誌, **22**, 125 (1968)
- 12) 鈴木彰, 海水誌, **23**, 209 (1970)
- 13) 山辺武郎, 吉田章一郎, 高井信治, 工化, **74**, 2410 (1971)
- 14) C.E. Reid, E.J. Breton, J. Appl. Polym. Sci. **1**, 133 (1959)
- 15) S. Loeb, S. Sourirajan, University of California,



- 透過水量 (1) $170 \frac{l}{m^2 \cdot hr}$
 (2) $68 \frac{l}{m^2 \cdot hr}$
 (3) $17 \frac{l}{m^2 \cdot hr}$

図 8 塩水が円筒状半透膜を乱流で流れたさいの膜面での塩分の濃縮とバルク液原液流速との関係

Los Angeles, Department of Engineering Report 60-60 (1960)

- 16) 鈴木喬, 妹尾学, 山辺武郎, 生産研究, **16**, 444 (1964); 同誌, **17**, 60 (1965)
- 17) 山辺武郎, 高分子, **17**, 306 (1968)
- 18) 妹尾学, 化学工学, **34**, 348 (1970)
- 19) J.G. McKelvey, Jr., K.S. Spiegler, M.R.J. Wylie, J. Phys. Chem. **61**, 174 (1957)
- 20) L. Dresner, K.A. Kraus, J. Phys. Chem. **67**, 990 (1963)
- 21) W.E. Clark, Science, **138**, 148 (1962)
- 22) K.S. Spiegler, O. Kedem, Desalination, **1**, 311 (1966)
- 23) U. Merten, I&EC Fundamentals, **2**, 229 (1963)
- 24) W. Drost-Hansen, Ind. Eng. Chem. **61**, No. 11, 10 (1969)
- 25) C.E. Reid, H.G. Spencer, J. Phys. Chem. **64**, 1587 (1960)
- 26) A.L. Vincent, M.K. Barsh, R.E. Kesting, J. Appl. Polym. Sci., **9**, 2363 (1965)
- 27) 山辺武郎, 高井信治, 逆浸透に関する基礎的研究, 日本海水学会第21年会, 東京 (1970. 6. 3)
- 28) 山辺武郎, 梅沢香代子, 関山繁利, 高井信治, 海水誌 **25**, 259 (1972)
- 29) S. Sourirajan, I & EC Fundamentals, **2**, 51 (1963)
- 30) 岡本速雄, 山本秀夫, 斎藤博, **21**, 245 (1968)
- 31) S. Sourirajan, I & EC Fundamentals **3**, 206 (1964)
- 32) D.L. Erickson, J. Glater, J.W. McCutchan, I & EC Product Res. Develop. **5**, 205 (1966)
- 33) U. Merten, H.K. Lonsdale, R.L. Riley, I & EC Fundamentals, **3**, 210 (1964)
- 34) S. Kimura, S. Sourirajan, I & EC Process Des. Develop. **7**, 41 (1968)
- 35) W.N. Gill, C. Tien, D.W. Zeh, I & EC Fundamentals **4**, 433 (1965)
- 36) P.L.T. Brian, I & EC Fundamentals, **4**, 439 (1965)
- 37) T.K. Sherwood, P.L.T. Brian, R.E. Fisher, L. Dresner, I & EC Fundamentals, **4**, 113 (1965)
- 38) J. Rosenfeld, S. Loeb, I & EC Process Des. Develop. **6**, 122 (1967)