酢酸セルロース膜を用いる有機物質の逆浸透除去*

油 井 敬 夫** 黒 川 洋 一** 進 藤 修 光***

Reverse Osmosis Rejection of Organic Solute from Aqueous Solution

(Cellulose Acetate Membrane)

by

Norio YUI, Yōichi KUROKAWA and Syūko SINDO

(Faculty of Engineering, Tōhoku University, Sendai)

In separation of organic solutes from aqueous solution by reverse osmosis, a solute which is strongly sorbed by the cellulose acetate membrane exhibits poor reverse osmosis rejection. Therefore, the separation is determined primarily by the distribution of a solute between the membrane and the aqueous solution, or the quantity defined as distribution coefficient. In the present study, the regular solution theory was applied to the treatment of this distribution under the condition that the membrane is an immiscible organic phase. From this approach, the following expression was derived.

$$RT \ln(1-R') = v_i \{ (\delta_w^2 - \delta_m^2) - 2\delta_i(\delta_w - \delta_m) \} + \ln v_w/v_m$$

where R' is solute rejection; v_i , molar volume of solute; δ , solubility parameter; v_w , molar volume of water; v_m , molar volume of gel membrane.

The suffixes i , w and m denote solute, aqueous phase and membrane, respectively. In this treatment, no specific mechanism was assumed, and the standard chemical potentials were chosen for the pure solutes in both phases. For the dissociated solute, the dissociation constant K_a was incorporated in the treatment of distribution coefficient.

As the result, in the case of high K_a , the relation of $\log(1-R') \propto pK_a$ was expected to hold. The order of solute separation corresponds to the order of solute dissociation in the feed solution. The relations described above were confirmed experimentally.

(Received Oct. 13, 1975)

1 緒 言

逆浸透法は海水淡水化の一方法として出発したので、現在でもこの方面での研究が数多く行われている。¹⁾しかし、単に淡水化の一方法に止まらず分離法の一つとして他の分野にも活用できるので、種々の廃水処理に対する研究も行われている。^{1,2)}有機物質の除去に関する研究は Sourirajan 等により研究が行われ、透過物質の物性との関係が調べられている。その結果、除去率と修正 small 定数、Taft 定数等の間に相関関係があることが認められている。^{3,4)}膜透過係数は溶質の膜中における拡散係数と溶液-膜間における溶質の分配係数の積で与えられる。膜中の拡散係数は測定のみずかしさもあってあまり測定されていない。

薬理作用の強度を比較する場合、水相→油相への溶

質の分配が大きなほど生体への吸収が大であるという。⁵⁾生体膜透過に対して Collander は溶質の膜への分配が支配的であるとして、分配係数との間に相関関係を認めている。⁶⁾Heyde らは電解質の逆浸透除去に対して、種々の電解質の酢酸セルロース膜-原液間における分配係数を求め、除去率との間に相関関係があることを認めている。⁷⁾このことは分配係数のみでも除去率の一応の目安になることを示している。逆浸透膜としてもっぱら用いられている酢酸セルロース膜は水を50%前後含むゲル体であり、含水率が高い点では生体系ゲルに近い。そこで酢酸セルロース膜を用いた有機物質の逆浸透法による除去に対して、分配係数のみでも除去率の相対的な大きさを表現できるものとして、正則溶液論による取扱いを試みた。

2 実 験

2・1 製膜

前報と同様に酢酸セルロース、アセトン、ホルムアミドを重量%で25:45:30の割合で混合したものをキ

* 本報を「逆浸透用膜材料に関する研究(第4報)」(Studies on Membrane Materials for Reverse Osmosis, IV)とする
原稿受理 昭和50年10月13日

** 正 会 員 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

*** 東北大学工学部 仙台市荒巻字青葉

キャスト液とした。試薬は和光純薬製のものを使用した。キャスト液をガラス板上に流延して2分間のアセトン蒸発ののち、氷水中にガラス板ごと浸せきしてゲル化した。つぎに温水中に浸せきして熱処理を行った。膜厚は電子マイクロメータで数箇所測定した値の平均を取った。

2・2 逆浸透

装置は Fig. 1 のようなバッチ型の装置を用いた。セル容量は 300 cm³ で膜面積は 20 cm² である。透過量は一定時間にメスシリンダにたまった量から算出した。液のかく拌はセル内に支えたかく拌子をマグネチックスターラでかく拌した。膜は 100 気圧で 2~3 時間安定化させたのち、50 気圧で操作した。液温は 23 ± 1℃ である。除去率は次式で求めた。

$$R' = 1 - \frac{(C_i)_p}{(C_i)_w} \quad (1)$$

ここで $(C_i)_w$ は原液濃度, $(C_i)_p$ は透過液濃度である。酸の濃度はアルカリ滴定法により求めた。

Fig. 1. Apparatus of reverse osmosis.

3 結果と考察

正則溶液論では溶質は単原子で球状であり、非極性であると仮定し、相互作用は分散力のみを考え、しかもそれを単純化して扱っている。このような仮定が実際の系にあてはまるとは思えない。しかし、溶解度、接着、反応等の扱いにおいて広く用いられており、汎用性に富んでいる。そこで、本論文でも逆浸透法による有機物質の除去に対して、正則溶液論が適用できるかどうかについて検討する。

ゲル膜を一種の溶媒として扱えると仮定し、Fig. 2 に示したようなモデルを考える。すなわち、膜中では溶質の濃度こう配はないとして平均濃度を取る。原液-膜間における i なる溶質の容量モル濃度尺度の分配係数 (K_e) とモル分率尺度の分配係数 (K_x) は溶質濃度が小のとき(2)式で関係づけられる。

$$K_e = \frac{(C_i)_m}{(C_i)_w} = K_x \frac{v_w}{v_m} \quad (2)$$

C_i : 溶質の容量モル濃度, v_w : 水の分子容, v_m : ゲ

Fig. 2. Model of concentration profile through the membrane.

ル膜の仮想的な分子容, m は膜, w は原液を示す正則溶液論によれば j なる溶媒における成分 i の活動度 a_i は(3)式で与えられる。

$$RT \ln a_i = RT \ln x_i + v_i \varphi_j^2 (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (3)$$

溶質と溶媒のモル容積の差を考慮してエントロピー項の補正を行うと(4)式となる。

$$RT \ln a_i = RT \left\{ \ln \varphi_i + \varphi_j \left(1 - \frac{v_i}{v_j} \right) \right\} + v_i \varphi_j^2 (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (4)$$

x : モル分率, φ : 容積分率, δ : 溶解度パラメータ

一方、逆浸透除去において除去率 R' は(1)式で与えられ、これは K_e と(5)式のように関係づけられる。

$$R' = 1 - \frac{(C_i)_p}{(C_i)_w} = 1 - \frac{(C_i)_m}{(C_i)_w} = 1 - K_e \quad (5)$$

また、成分 i の濃度が小のとき、近似的に(6)式のようにおける。

$$\varphi_w = 1, \varphi_w = 1, \frac{(\varphi_i)_m}{(\varphi_i)_w} = \frac{(C_i)_m}{(C_i)_w} \quad (6)$$

純物質を標準状態に選ぶと、分配平衡時においては成分 i の原液-膜系の両相における活動度は等しくなる。したがって、分配係数は両相における成分 i の活量係数の比で与えられることになる。^{*1} (2)~(6)式の関係を用いて除去率 R' との関係を求めると、分子の大きさの違いを考慮しないとき(7)式、考慮したときは(8)式が導かれる。

$$RT \ln(1 - R') = v_i \{ (\delta_w^2 - \delta_m^2) - 2\delta_i (\delta_w - \delta_m) \} + \ln v_w / v_m \quad (7)$$

$$RT \ln(1 - R') = v_i \{ (\delta_w^2 - \delta_m^2) - 2\delta_i (\delta_w - \delta_m) \} + RT \{ 1/v_m - 1/v_w \} \quad (8)$$

ゲル膜の溶解度パラメータ δ_m を算出する適当な方法がないので、混合溶媒系の溶解度パラメータ算出の場合と同様、次式により算出する。^{*2}

$$\delta_m = \delta_{cA} (1 - N) + \delta_w N \quad (9)$$

δ_{cA} : 酢酸セルロースの溶解度パラメータ

*1 (3), (4)式において右辺の濃度項 ($RT \ln x_i$, $RT \ln \varphi_i$) を除いた項が活量係数項となる。

*2 一定条件で製膜した膜では δ_m は一定と考えられるので、一列の溶質系について(7), (8)式の比例関係のみをみれば、 δ_m は任意の値でもよい。

N : 含水率

逆浸透膜として通常用いられているアセチル%39.8の δ_{CA} は与えられていないが、酢酸セルロースに対しては10.5、硝酸セルロースに対しては10.6という値が与えられているので $\delta_{CA}=10.5$ という値を取った。膜は緻密層と多孔層とからなる二層構造をしている。溶質の除去に対して有効な部分は緻密層なので、この部分の含水率を用いる必要がある。イーストマン製の酢酸セルロースを用いた膜では、相対湿度100%で膜全体の含水率は60%であると報告されている⁹⁾。また、光学法による反射率の測定では緻密層38%、多孔層62%である¹⁰⁾。実際に透過に関与している非晶質領域を考えれば、これより高い値となろう。この値は原料セルロースや製膜条件によって異なってくると考えられるので、ここでは緻密層の含水率を0.5とした。なお、膜に含まれている水も自由な水とは異なり、その水もセルロースの親水基に強く結合している水と、親水基よりはなれてあまり配向していない水の2種類にわけて論じられている¹¹⁾。

Hildebrandにより定義される溶解度パラメータ δ_i は次式の内容をもつ。

$$\delta_i = \sqrt{\frac{\Delta E_i}{v_i}} = \sqrt{\frac{\Delta H_i - RT}{v_i}} \quad (10)$$

ΔE_i と ΔH_i は溶質1モルの蒸発に伴う内部エネルギー変化とエンタルピー変化であり、 $\Delta E_i/v_i$ は溶質分子同志の凝集エネルギー密度である。 δ_i は文献¹²⁾から求めるか、蒸発潜熱の値を用いて¹³⁾(10)式より算出した。

酢酸セルロース膜に比べて疎水性であるポリアミド膜では炭化水素類の除去率は低い。類似のものはよくとけ合うことになり除去率も低いことになる。正則溶液論によれば膜の溶解度パラメータに近い溶解度パラメータを有する溶質ほど膜によくとけ、除去率が低いことになる。一定の製膜条件で作った膜では、(7)、(8)式で δ_m と v_w は一定となり、各種の溶質の除去に関して除去率の相対的な大きさは変化しない。(7)、(8)式で左辺の $\log(1-R')$ と右辺の溶解度パラメータを含む第一項は比例関係にある。もし正則溶液論が近似的にも成り立つとすれば、このような比例関係がみられるはずである。芳香族炭化水素について Fig. 3、環状炭化水素について Fig. 4、エーテルについて Fig. 5、ケトンについて Fig. 6、エステルについて Fig. 7に示す。また、鎖状炭化水素について Fig. 8、アルコールについて Fig. 9に示す。いくらかばらつきが認められるが、同族の溶質についてはほぼ比例関係が成り立っているといえる。しかし、直線の傾きと切片が異なる。その理由として、このような系に正則溶液論が成り立つとする大胆な仮定と、膜と溶質との相互作用を全体の溶解度パラメータを用いて表していることや、

Fig. 3. A plot of $\log(1-R')$ versus the first term of eq. (7) for aromatic hydrocarbon. Rejection data were taken from ref. 3). Solute numbers in the figure are the same as shown in ref. 3) and CA denotes cellulose acetate membrane.

Fig. 4. A plot of $\log(1-R')$ versus the first term of eq. (7) for cyclic hydrocarbon. Rejection data were taken from ref. 3).

Fig. 5. A plot of $\log(1-R')$ versus the first term of eq. (7) for ether. Rejection data were taken from ref. 3).

9 Diisopropylketone	12 Methyl ethyl ketone
10 Cyclopentanone	13 Acetone
11 Cyclohexanone	15 Acetophenone

Fig. 6. A plot of $\log(1-R')$ versus the first term of eq. (7) for ketone.

28 Ethylpropionate	31 Ethylacetate
29 n-Amylacetate	32 Methylacetate
30 Methylbutyrate	33 Methylbenzoate

Fig. 7. A plot of $\log(1-R')$ versus the first term of eq. (7) for ester. Rejection data were taken from ref. 3).

27 Isoprene
32 4-Methyl-1-pentene
33 cis-4-Methyl-2-pentene
34 trans-4-Methyl-2-pentene
36 Isopentane
37 2-Methyl-1-pentene
38 1-Hexene
39 n-Hexane

Fig. 8. A plot of $\log(1-R')$ versus the first term of eq. (7) for chain hydrocarbon. Rejection data were taken from ref. 3).

溶質の幾何学的な大きさを無視してすべて球状であるとしての分子容を用いている点などがあげられよう。溶解度パラメータは分散力、水素結合力、双極子力等の各成分から成り立っており、各溶質系によって溶解度パラメータの各成分の割合が異なる。したがって、

Fig. 9. A plot of $\log(1-R')$ versus the first term of eq. (7) for alcohol. Rejection data were taken from ref. 3).

膜との相互作用の仕方も各溶質系によって変わってくると考えられるので、透過に関与している成分を取り出して用いるべきであろう。しかし、これについては現在えられている知見だけでは不十分である。酢酸セルロース膜で熱処理温度をかえて処理すると、除去率の異なる膜がえられるが、これは熱処理により膜の含水率が異なり、したがって δ_m と v_m が変化するからだと考えられる。しかし、前述のように各溶質について除去率の相対的な大きさは変化しない。膜の含水率が減少すればゲル体というよりむしろ固体に近くなり、一種の溶媒としての扱いがなりたなくなる。

膜透過の扱いには膜に穴がないとして均質膜として扱う、いわゆる現象論的方法と膜に穴があいているとして不均質膜として扱う方法がある。前者の場合は膜の微細構造は考慮されていないので、係数も巨視的な意味しかもたないことになる。穴を有さないとしても、厳密には膜構成成分の分子間げきを通しての透過と考えられよう。しかし、実際の扱いでは溶質が膜に溶解して膜中を拡散していくという溶解-拡散理論が扱いやすいせいもあってよく利用される。膜が穴を有するとしての扱いでは、膜の微細構造を考慮するので係数の物理的意味ははっきりするが、その穴の内容が問題だし係数を独立に求めるのがむずかしい。このようにどちらの扱いにも一長一短があって、どちらがよりすぐれているとは一概にいけないように思われる。

カルボン酸のような解離性溶質に対しては除去率と酸解離定数 (K_a) との間には相関関係があることが報告されている。 K_a の大なるものほど、すなわちイオン解離の大きいものほど除去率は大きである。このような溶質に対しては非解離分子による効果と解離分子による効果(静電効果)を考慮する必要がある。 K_a が小さい場合は非解離分子による効果が大で、これは(7)、(8)式で近似できよう。解離性溶質に対しては原液-膜間における見掛けの分配係数 (K_{app}) は(11)式で与えられる。

$$K_{app} = \frac{(C_{HA})_m}{(C_{HA})_w + (C_{A^-})_w} = \frac{(C_{HA})_m / (C_{HA})_w}{1 + \sqrt{C_{HA}^0 K_a}} \quad (11)$$

C_{HA} : 非解離酸濃度, C_{HA}^0 : 酸の初濃度

C_{A^-} : 解離酸濃度, K_a : 酸解離定数

(5)式を用いると除去率との間に次の関係が導かれる。

$$\begin{aligned} RT \ln(1-R') &= RT \ln K_{app} \\ &= RT \ln K_{HA} - RT \ln(1 + \sqrt{C_{HA}^0 \cdot K_a}) \end{aligned} \quad (12)$$

$$K_{HA} = \frac{(C_{HA})_m}{(C_{HA})_w}$$

すなわち、第一項は(7)式と同じ内容をもつ非解離分子による効果、第二項が解離分子による効果となる。イオン解離の効果が大きい場合には近似的に(13)式の関係が予測される。種々のモノカルボン酸について(13)式の関係を Fig. 10 に示した。

Fig. 10. A plot of $\log(1-R')$ versus pK_a for carboxylic acid.

$$\ln(1-R') \propto -\log K_a (=pK_a) \quad (13)$$

pK_a が小さい場合には(13)式の関係がほぼ成り立っていることがわかる。 pK_a が大きい場合にはイオン解離による効果よりも非解離分子による効果の方が大きくなるので、(13)式の関係は成立しなくなる。酸解離定数については Hammett 則と Taft 則がある¹⁴⁾。前者はメタ、パラ置換ベンゼン誘導体に適用され、後者は脂肪族化合物に適用される。安息香酸水溶液の25℃における解離定数を K_a^0 とし、メタ、パラ置換安息香酸のそれを K_a として(14)式によって σ を定義すれば

$$\log K_a / K_a^0 = \sigma \quad (14)$$

それ以外の系については(15)式で表される。¹⁴⁾

$$\log K_a / K_a^0 = \rho \sigma \quad (15)$$

ここに ρ はその系に特有な定数で反応定数、 σ は置換基に特有な定数で置換基定数と呼ばれる。脂肪族化合物については酢酸を基準物質として上式の ρ , σ に対して ρ^* , σ^* が定義され Taft 定数と呼ばれる。有機酸の逆浸透除去に対して、除去率と σ または σ^* の相関性は(13), (15)式により相関づけられることになる。

以上、有機物質の逆浸透除去に対して、これまでえられたデータをもとに正則溶液理論による取扱いを検討した。その結果、不十分ながら現段階では取扱いうる可能性が示された。種々の溶質に対して種々の膜による逆浸透除去の結果が今後えられれば、なお検討を加える予定でいる。

(昭和50年10月17日 日本化学会第33秋季年会講演会にて講演)

参考文献

- 1) 油井敬夫, 黒川洋一, 化学の領域, **29**, 175 (1975).
- 2) 油井敬夫, 黒川洋一, 公害と対策, **11**, 421 (1975).
- 3) 松浦 剛, 有機合成化学協会誌, **31**, 717 (1973).
- 4) Matsuura, T., *et al.*, J. Appl. Polymer Sci., **18**, 567; 2829; 3671 (1974); **19**, 179 (1975); Fang, H. H. P., and E. S. K. Chian, **19**, 1347 (1975); Natsuura, T., *et al.*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **15**, 149 (1976).
- 5) 中垣正幸, 化学と工業, **24**, 157 (1971).
- 6) Collander, R., Acta Chem. Scand., **4**, 1085 (1950).
- 7) Heyde, M. E., C. R. Peters, and J. E. Anderson, J. Colloid Interface Sci., **50**, 467 (1975).
- 8) 篠田耕三著「溶液と溶解度」(1974) 丸善; Hildebrand, J. H., J. M. Prausnitz, and R. L. Scott, "Regular and Related Solutions" (1970) van Nostrand Reinhold Company
- 9) Lonsdale, H. K., *et al.*, J. Appl. Polymer Sci., **9**, 1341 (1965).
- 10) Trudelle, Y., and U. Nicolas, Desalination, **4**, 198 (1968).
- 11) 黒川洋一, 油井敬夫, 化学の領域, **29**, 12 (1975).
- 12) Hansen, C. M., J. Paint Tech., **39**, 104, 505 (1967); *ibem.*, Ind. Eng. Chem. Res. Develop., **8**, 2 (1969); Barton, A. F. M., Chem. Revs., **75**, 731 (1975).
- 13) Zwainki, B. J., and R. C. Wilhoit, "Handbook of Vapor Pressures and Heat of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds", API 44-IRC, 101 (1971).
- 14) Newman, M. S., Ed., "Steric Effects in Organic Chemistry" (1956) John Wiley & Sons, New York