逆浸透膜における溶質の分配係数と膜内移動係数の実験的研究[†]

丹羽雅裕・大矢晴彦・原 達也・根岸洋一

横浜国立大学工学部 物質工学科^{††}

非対称性酢酸セルロース膜およびNS-100膜を用い、15種類の有機物水溶液の逆浸透分離実験を行った。液体クロマトグラフ法により、ポリマーへの溶質の分配係数を測定した。逆浸透実験データをSpiegler-Kedemの膜透過モデルが成り立つと仮定して解析を行った。溶質の差異による膜透過特性の差異を比較するため、供給液溶質濃度 O 、操作圧 O の溶質透過係数補外値を溶質の分配係数で除し、一定の膜構造における溶質（溶媒）の膜内移動係数を求めた。得られた膜内移動係数は、ストークス径の2乗と相関関係が確認された。一方、ポリマーへの溶質の分配係数は、溶質、水、ポリマーそれぞれの溶解度パラメータによって整理できた。

緒 言

逆浸透膜の透過機構に関して大別して3種のモデル（非可逆過程の熱力学に基づくモデル、細孔モデル、溶解拡散モデル）が提出され解析が行われている。例えば非可逆過程の熱力学に基づくPuschらの解析²²⁾、Spiegler-Kedemのモデル²³⁾などがある。また細孔モデルを利用したJohnsonらによる解析⁴⁾、さらに細孔壁から溶質に働く相互力のポテンシャルおよび溶質に働く摩擦力の関数を組み込んだMatsuura-Sourirajanの解析¹⁰⁾などがある。溶解拡散モデルによるLonsdaleの解析⁶⁾などがある。

各種の有機物水溶液の逆浸透分離に対して整理を行った解析はほとんどなく、Matsuura-Sourirajanによる解析^{8,9,10)}などがあるにとどまる。しかし、いずれも膜構造は不変として解析が行われてきた。

我々は、従来各種水溶液の逆浸透実験^{12~14,16~21)}を行いSpiegler-Kedemの膜透過モデル²³⁾による解析を行ってきた。解析の結果、溶質透過係数などは供給液溶質濃度および操作圧により変化し、その変化は溶質により異なることが明らかとなった。これは、膜活性層の圧密化によると考えられている。すなわち、膜定数（溶液、溶質透過係数）は膜構造変化によって変化すると考えられる。我々は、供給液溶質濃度 O 、操作圧 O の補外値を一定の膜構造における各種溶質透過係数として求めた。さらに、液体クロマトグラフィー法によって測定したポリマーへの溶質の分配係数で溶質透過係数の補外値を除し、溶質（溶媒）の膜内移動係数を求めた。これは、非対称膜では膜厚等が未知のため、膜活性層中の溶質膜内拡散係

数を別途に測定することが困難なためである。得られた膜内移動係数の溶質のストークス径との相関関係および、溶質のポリマーへの分配係数と溶質、水、ポリマーそれぞれの溶解度パラメータの関係について整理できたのでここに報告する。

1. 理 論

1.1 濃度分極式

膜面上の溶質濃度 C_2 が供給液の溶質濃度 C_1 より大きくなる濃度分極現象を生じる。この時の濃度関係は、Eq.(1)によって表現できる⁵⁾ことが知られている。

$$(C_2 - C_3) / (C_1 - C_3) = \exp(J_v' / k) \quad (1)$$

ここで物質移動係数 k は、Eq.(2)によって求めることができる⁵⁾。

$$N_{Sh} = 1.77 \cdot N_{Re}^{0.734} \cdot N_{Sc}^{0.33} \quad (2)$$

1.2 非可逆過程の熱力学による膜透過モデル

Spiegler-kedemの非可逆過程の熱力学²³⁾によれば溶液透過流束 J_v および溶質透過流束 J_s は、Eqs.(3),(4)によって表される。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v \bar{C}_s \quad (4)$$

彼らは、上式を膜断面方向に分割し微分形で表し、膜厚方向に積分することにより次式を導出している。

$$R_{int} = (C_2 - C_3) / C_2 = \sigma(1 - F) / (1 - \sigma F) \quad (5)$$

ここで

$$F = \exp \{ -(1 - \sigma) J_v' / P_s \} \quad (6)$$

$$P_s = RT \omega$$

である。すなわち、 $J_v' \rightarrow \infty$ とすれば、Eq.(6)より $F \rightarrow 0$ となり、Eq.(5)より $R_{int} \rightarrow \sigma$ となり、反射係数 σ を求めることができる。

[†] 1988年8月3日受理

^{††} 〒240 横浜保土ヶ谷区常盤台156

1.3 透過係数の操作圧及び供給液溶質濃度依存性

従来の研究^{12-14,16-21)}から操作圧および供給液溶質濃度変化によって、溶液、溶質の透過係数は変化することが知られている。操作圧、溶質濃度による圧密化係数をそれぞれ α 、 β とすると溶液、溶質の透過流束の操作圧および供給液溶質濃度による依存性は、Eqs.(7),(8)で表せることが知られている。

$$J_v = L_{p0} \exp\{-\alpha_v \Delta P - \beta_v \pi(C_2)\} (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (7)$$

$$J_s = \omega_0 \exp\{-\alpha_s \Delta P - \beta_s \pi(C_2)\} \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v' \bar{C}_s \quad (8)$$

操作圧、溶質濃度依存性は、膜の構造変化によるものと考えられている^{11,14,15)}。これは、操作圧増加にともなう膜への機械的圧力の増加、溶質濃度増加にともなう膜面上の浸透圧の増加によって、膜の膨潤圧が純水基準のそれに比して減少することにより膜が圧密化するため^{11,14)}と考えられる。

したがって、種々の溶質水溶液の逆浸透分離実験を行い、溶質の性質と透過係数間の関係を調べようとしても分離条件すなわち溶質濃度、操作圧に因って膜構造が変化するとすると関係を求めることはできない。種々の溶質の透過係数を比較するためには、膜構造に差異のない事が要求される。

ここで溶液透過係数 L_{p0} 、溶質透過係数 ω_0 は、供給液の溶質濃度 O 、操作圧 O のそれぞれの透過係数の補外値である。我々は、この補外値が純水に近い膜膨潤圧を持つ膜の示す透過係数であると考えた。この補外値を一定の膜構造（膜が純水中に存在する場合の膜構造を持つ）における透過係数と考え、溶質の性質と透過係数の関係を調べることにした。

1.4 液体クロマトグラフィー法による分配係数¹⁰⁾

溶質の保持容量 V_r は、移動相である水の容量 V_w と固定相であるポリマーの容量 V_p 、溶質の両相への分配係数 K および死容積 V_d でEq.(9)で表すことができる。

$$V_r = V_w + V_d + K V_p \quad (9)$$

ここで重水が固定相、移動相に等しく分配すると仮定する。すなわち重水で $K=1$ が成り立つと仮定すると $(V_r)_{\text{water}}$ はEq.(10)で表すことができる。

$$(V_r)_{\text{water}} = V_w + V_d + V_p \quad (10)$$

また、ポリマー中に全く分配しない、すなわち $K=0$ と考えられる¹⁰⁾溶質に対する保持容量 $(V_r)_{\text{min}}$ は、Eq.(11)で表すことができる。

$$(V_r)_{\text{min}} = V_w + V_d \quad (11)$$

したがって、ポリマー中への溶質の分配係数 K は、Eq.(12)で表すことができる。

$$K = \frac{(V_r)_s - (V_r)_{\text{min}}}{(V_r)_{\text{water}} - (V_r)_{\text{min}}} \quad (12)$$

1.5 非可逆過程の熱力学および溶解拡散説に基づく溶質透過係数の関係

各種膜透過モデルの溶液、溶質透過係数は、それぞれ相関性を持っている。Spiegler-Kedemの膜透過モデルは非可逆過程の熱力学によって導出され、さらに溶質、溶媒の膜との間の摩擦係数によって物理的に表現する試みもなされている。ここで、Einsteinの関係式が成り立つと仮定すると、膜との摩擦係数の逆数は、溶質、溶媒の膜内の拡散係数と考えられる。したがって、Spiegler-Kedemの膜透過モデルにおける溶液および溶質透過係数は、溶解拡散説の分配係数、拡散係数とEqs.(13),(14)になる関係を持つと考えられる。

$$L_p = \frac{\phi_w V_w}{f_{wm} \Delta x} = \frac{\mathcal{D}_{wm} C_{wm} V_w}{RT \Delta x} \quad (13)$$

$$\omega = \frac{K}{(f_{sw} + f_{sm}) \Delta x} = \frac{\mathcal{D}_{sm} K}{RT \Delta x} \quad (14)$$

ここで、膜への溶質の分配係数 K を別途に測定すれば膜内の溶質移動係数 $\mathcal{D}_{sm}/\Delta x$ を求める事ができる。これは、非対称膜中では膜厚 δ が未知のため、膜活性層中の溶質膜内拡散係数を別途に測定することが困難なためである。また、対称膜によって拡散係数を測定しても実際の非対称膜活性層と同じ膜構造を持っているとは、証明できない。

2. 実験

2.1 逆浸透濃縮実験

グリセロール水溶液に対して非対称性酢酸セルロース膜（以下CA膜と略す）およびNS-100膜を用い逆浸透濃縮実験を前報と同様の方法^{12-14,16-21)}で行った。CA膜は、Manjikianの標準処法⁷⁾によって製膜し、使用前に90℃の熱水中で10分間熱処理を行った。NS-100膜は、Cadotteの製膜方法²⁾に従い製膜した。支持膜は、UCC社製のポリスルホンP1700より製膜した限外ろ過膜である。

2.2 高分子中への溶質の分配係数の測定

液体クロマトグラフィー法によってCA中およびNS-100膜脱塩層の粉碎物中への溶質の分配係数を求めた。CA粉末はEastman Chemicals社製398-3を37-44 μm にふるい分けした。またNS-100は、ポリエチレンイミン（東京化成(株)一級品、平均分子量40000~50000)2wt%水溶液上に0.5wt%2,4-ジイソシアン酸トリレン（和光純薬一級品）-ヘキサン溶液を流入させ、界面に生じた界面重合膜を採取した。一週間以上、100℃のエアバス中で乾燥し、ボールミルを使用してドライアイスとともに粉碎し、37~44 μm にふるい分けすることにより、NS-100粉末を得た。この2種類の粉末を内径2mm、カラム長さ1mのステンレス管に充填した。キャリア溶媒として水

Fig. 1 Experimental data for CA(363) comparing with the calculated J_v and R_{app} using Eqs. (1), (7) and (8)

を使用し、キャリアを0.1cc/minの一定流量で流した。約1wt%の種々の溶質水溶液を試料として20 μ l導入した。示差屈折計（エルマ光学）を検出器として用い、保持容量(V_r)_s（保持時間×流量）を測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 逆浸透実験結果

グリセロール水溶液に対してCA膜を使用した場合の実験結果をFig. 1に示す。供給液の溶質濃度15, 20wt%の低圧条件下では実質的な透過流束は得られなかった。溶液透過流束は、操作圧にほぼ比例して増大し、供給液の溶質濃度増大にともない減少した。操作圧の増大および供給液の溶質濃度の減少に伴い分離率は、増大した。

3.2 膜定数（反射係数、溶液・溶質透過係数の操作圧 O 、濃度 O の補外値、圧密化係数）

3.2.1 反射係数 σ 濃度分極現象を考慮にいれた真の分離率 R_{int} と体積透過流束の逆数 $1/J_v^*$ との関係を示したのがFig. 2である。同図のY軸切片をカーブフィティング法によって求めることにより反射係数 σ を求めた。

3.2.2 操作圧および溶質濃度起因圧密化係数

上記のようにして求めた反射係数とEqs. (3), (4)を用い

Fig. 2 Estimation of reflection coefficient

て溶液透過係数 L_p および溶質透過係数 ω を求めた。ただし、膜内平均溶質濃度 $\bar{C}_s$ は、供給液と透過液の溶質濃度の対数平均濃度である。各係数を操作圧に対してプロットしたのがFig. 3(a), (b)である。それぞれの溶質濃度ごとに透過係数と操作圧の関係を調べ、縦軸接片を操作圧 O の補外値 L_p^0 、 ω^0 、傾きを操作圧起因の圧密化係数 α_v 、 α_s として求めた。両透過係数とも低溶質濃度では操作圧には因らず一定であることがわかった。高濃度域（溶質濃度15, 20wt%）では低濃度域と同様の依存性を示すと仮定し以下の解析を行った。この補外値を膜面上のグリセロール水溶液が示す浸透圧に対してプロットしたのが、Fig. 3(c), (d)である。同図の縦軸接片よりグリセロール濃度 O 、操作圧 O の各透過係数 L_{p0} 、 ω_0 、傾きより溶質濃度起因の圧密化係数 β_v 、 β_s として求め、他の有機物水溶液逆浸透分離実験の膜定数（溶液、溶質透過係数）と合わせてTable 1に示した(NS-100膜の結果は割愛する)。

Table 1に示した膜定数とEqs. (1), (7), (8)を用いて分離率および透過流束を推算し、実線としてFig. 1に併せて示した。合致は、良好と言える。

3.3 分配係数測定結果

Eq. (12)より求めた分配係数をTable 1と、Hildebrandらによる方法³⁾で求めた溶質の溶解度パラメーターをTable 1に示す。分配係数は、溶解度パラメーターが水(34.99 J^{1/2}·cm^{-2/3})より小さな溶質、換言すれば水より疎水性の溶質で1以上の値を示した。一般に溶解度パラメーターは、物質相互の溶解度の推定に用いられる。また、相互の溶解性は溶解度パラメーターの差が小さいほど大きいことを示している。したがって、溶質の水相とポリマー相への分配平衡は、水-溶質、ポリマー-溶質間の溶解度パラメーターの差を指標として表される。ここで液体クロマトグラフィー法で分配係数の指標とされ

Fig. 3 Dependency of hydraulic and solute permeabilities on operating pressure and osmotic pressure on the surface of the membrane

Table 1 Membrane Constants (reflection coefficient, hydraulic permeability, solute permeability, compaction coefficient.), Distribution Coefficients and Transfer Coefficients in the CA Membrane

Run No.	Solute	A_s [nm ²]	σ [-]	$L_{p0} \times 10^8$ [mol·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹]	$\omega_0 \times 10^{10}$ [mol·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹]	α_v [l·MPa ⁻¹]	α_s [l·MPa ⁻¹]	β_v [J ^{1/2} ·cm ^{-3/2}]	β_s [J ^{1/2} ·cm ^{-3/2}]	$\delta_s^{(3)}$ [-]	K	$\mathcal{D}_{sm}/\Delta x \times 10^7$ [m·m ⁻¹ ·s ⁻¹]
1	Methanol	.0573	.480	12.0	84.0	.086	-.280	.411	-.589	28.2	1.39	150
2	Ethanol	.0961	.525	4.79	13.1	0	0	.184	0	25.7	1.81	18.0
16	1-Propanol	-	-	-	-	-	-	-	-	24.2	3.83	-
3	2-Propanol	.137	.656	4.85	3.82	0	0	.235	0	24.2	2.93	2.47
4	1-Butanol	.180	.920	2.94	.751	.041	-.059	.370	.099	23.2	8.53	.218
17	2-Methylbutanol	-	-	-	-	-	-	-	-	22.0	15.18	-
18	1,2-Ethandiol	-	-	-	-	-	-	-	-	36.5	.90	-
5	Propanediol	.132	.981	.527	.956	0	0	.243	.184	27.1	1.15	2.06
6	1,2,3-Propanetriol	.186	.990	1.62	.0880	0	0	.261	.390	41.0	.65	.335
7	2-Propanone	.115	.886	1.63	3.91	0	0	.289	-.226	18.6	4.35	2.25
8	2-Butanone	.158	.880	1.23	1.10	0	0	.455	-.163	18.4	8.25	.331
9	Phenylamine	.224	.617	.688	.166	0	0	8.14	-6.17	22.2	7.27	.0344
10	Carbonyldiamine	.0855	.762	.924	1.80	0	0	.088	.0138	29.4	1.45	3.08
11	N,N-Dimethylformamide	.151	.791	1.18	.964	0	0	.0247	.0810	20.9	2.32	1.03
12	N,N-Dimethylacetoamide	.195	.965	1.40	.460	0	0	.347	.302	18.7	2.20	.518
13	Etylacetate	.158	.602	1.06	1.76	0	0	.894	.235	18.9	13.5	.323
14	Dimethylsulfoxide	.136	.979	1.21	.139	0	0	.069	-.160	24.9	.995	.347
15	Tetrahydrofurane	.165	.754	1.49	.903	0	0	1.19	-1.38	20.4	6.64	.337
19	Tricholomethane	-	-	-	-	-	-	-	-	17.8	187	-

ている $\ln[K]$ と $V_s [(\delta_s - \delta_w)^2 - (\delta_p - \delta_s)^2]$ の関係を示したのが Figs. 4, 5 である。同図は、それぞれ CA, NS-100 の結果である。同図から、分配係数と Hildebrand の溶解度パラメーターとの間には次の関係式が成立する。

$$\ln[K] = \frac{b \cdot V_s [(\delta_s - \delta_w)^2 - (\delta_p - \delta_s)^2]}{RT} \quad (15)$$

ここで、 b は理論値からのずれの補正係数である。

3.4 膜内移動係数

前述のように種々の膜内溶質透過機構モデルが提出されている。いずれの説においても、溶質の大きさと膜内細孔あるいは分子鎖間隙との関係、あるいは、溶質と水、溶質と膜間に働く力が溶質の膜透過を決定する第一の主眼点であると考えられる。

一方、高分子内の物質の拡散係数 $\mathcal{D}$ と活性化エネルギー

Fig. 4 Relationship between distribution coefficients and solubility parameter of solute, water and polymer (CA)

1. Methanol, 2. Ethanol, 3. 2-Propanol,
4. 1-Butanol, 5. Propanediol, 6. 1,2,3-Propanetriol, 7. 2-Propanone, 8. 2-Butanone,
9. Phenylamine, 10. Carbonyldiamine, 11. N,N-Dimethylformamide, 12. N,N-Dimethylacetamide, 13. Ethylacetate,
14. Dimethylsulfoxide, 15. Tetrahydrofuran
16. 1-Propanol, 17. 2-Methylbutanol, 18. 1,2-Ethanediol, 19. Trichloromethane,
20. Deuterium oxide

— E_D の間には次式が成り立つことが知られている。

$$\mathcal{D} = \mathcal{D}_0 \exp(-E_D/RT) \quad (16)$$

さらに、Brandtによれば¹⁾気体分離膜ではこの活性化エネルギー E_D は、高分子セグメント間の相互作用を引き離すための力と高分子セグメントを曲げて、気体分子が移動できるようにするため、高分子の剛直性による力に分けられる。また、前者は気体分子径に、後者は気体の分子径の2乗に関係することが知られている。

有機物の逆浸透膜内拡散現象について、上記の作用の他に、さらに分子の静電効果、立体効果等⁸⁾の影響を受けると考えられる。

ここで、我々は、逆浸透法に関して、溶質分子断面積が膜内の溶質拡散係数に最も影響を与えると仮定した。

Table 1 に、Eqs.(13),(14)より求めたCA膜使用時の膜内移動係数 $\mathcal{D}_{sm}/dx$ を示す。水溶液における分子径には様々な代表径がある。我々はEq.(17)よりStokes半径 r を求め溶質半径として採用した。ただし、水中の溶質拡散係数はWilke-Changの式²⁴⁾によった。

$$\mathcal{D}_{sw} = \frac{\kappa T}{6 \pi \eta r} \quad (17)$$

Figs. 6, 7 に溶質断面積 A_s と膜内移動係数との関係を示す。ただし、水の透過係数は、Eq.(13)から算出した。同図から逆浸透法に関して膜内移動係数と溶質断面積の関係は次式で表されることがわかった。

Fig. 5 Relationship between distribution coefficients and solubility parameter of solute, water and (solute No. are the same as Fig.4) polymer (active layer of NS-100 membrane)

Fig. 6 Relationship between transfer coefficients of solutes in the membrane and cross sectional area of solutes for CA membrane solute No. are the same as Fig. 4, except for 20. 20 is transfer coefficient of water calculated by Eq.(13).

$$\frac{\mathcal{D}_{sm}}{dx} = \frac{\mathcal{D}_0}{dx} \exp\left(-\frac{a \cdot A_s}{\pi RT}\right) \quad (18)$$

これは、活性化エネルギーが溶質分子のストークス半径の2乗と直線関係を持つことを示している。

Fig. 7 Relationship between transfer coefficients of solutes in the membrane and cross sectional area of solutes for NS-100 membrane (solute No. are the same as Fig. 6)

4. 結 言

- (1) 15種の有機物水溶液の逆浸透分離実験データを, Spiegler-Kedemの膜透過モデルを用いて解析を行った。
- (2) 供給液溶質濃度 O , 操作圧 O の透過係数の補外値を一定の膜構造における各種溶質の透過係数を求めた。
- (3) 液体クロマトグラフィー法によってポリマーへの溶質の分配係数を測定した。
- (4) ポリマーへの溶質の分配係数と水, ポリマー, 溶質のHildebrandの溶解度パラメーターとの間にはEq.(15)が成立する。
- (5) 供給液溶質濃度 O , 操作圧 O の溶液, 溶質透過係数の補外値を分配係数で除し, 溶質(溶媒)の膜内移動係数を求めた。
- (6) 逆浸透法に関して膜内移動係数と溶質断面積の関係はEq.(18)で表されることがわかった。

[謝 辞] 本研究は, 昭和62年度文部省科学研究, 重点領域研究「人間-環境系の変化と制御」N-13-01「水質源の質的安全性確保のための処理技術」によった。

Nomenclature

A_s = cross sectional area	$[m^2]$
a = proportionality factor	$[-]$
b = correction factor	$[-]$
C_i = molar concentration	$[mol \cdot m^{-3}]$
$\mathcal{D}$ = diffusivity	$[m^2 \cdot s^{-1}]$
E_D = activation energy	$[J \cdot mol^{-1}]$
F = quantity defined by Eq.(6)	$[-]$
f = friction coefficient	$[N \cdot s \cdot mol^{-1} \cdot m^{-1}]$
J_i = molar flux	$[mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$

J_i' = volume flux	$[m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}]$
K = partition coefficient	$[-]$
k = mass transfer coefficient	$[m \cdot s^{-1}]$
L_p = hydraulic molar permeability	$[mol \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}]$
L_p' = hydraulic volume permeability	$[m^3 \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}]$
N_{Re} = ud/ν	$[-]$
N_{Sc} = $\nu/\mathcal{D}$	$[-]$
N_{Sh} = $kd/\mathcal{D}$	$[-]$
P = operating pressure	$[Pa]$
$P_s = \omega RT$	$[m \cdot s^{-1}]$
R = gas constant	$[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$
R_{app} = separation $(C_1 - C_3)/C_1$	$[-]$
R_{int} = separation $(C_2 - C_3)/C_2$	$[-]$
T = temprature	$[K]$
V = retention volume	$[m^3]$
v_i = partial molar volume	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$

α = pressure induced compaction coefficient	$[Pa^{-1}]$
β = solute induced compaction coefficient	$[Pa^{-1}]$
η = viscosity	$[Pa \cdot s]$
Δ = difference	
Δx = active membrane thickness	$[m]$
δ = solubility parameter	$[J^{1/2} \cdot m^{-3/2}]$
κ = Boltzman constant	
π = osmotic pressure	$[Pa]$
σ = reflection coefficient	$[-]$
φ_w = weight fraction of water	$[-]$
ω = solute permeability	$[mol \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}]$

<Superscripts>

o = at zero pressure difference
$-$ = average

<Subscripts>

d = dead
m = membrane
min = solute observed least retention volume
p = polymer
s = solute
v = solution
$w, water$ = water
0 = value extrapolated at infinitesimal concentration
1 = bulk solution
2 = membrane-solution interface
3 = permeate

Literature cited

- 1) Brandt, W.W. : *J. Phys. Chem. Wash.*, **63**, 1080 (1959)
- 2) Cadotte, J.E. and L.T. Rozzele: *OSW R&DP Rept.*, No. **927** (1972)
- 3) Hildebrand, J.H. and R.L. Scott: "The solubility of Nonelectrolytes", Reinhold, Third Ed., p.123, New York (1950)
- 4) Jonnson, G. and C.E. Boesen: *Desalination*, **17**, 145 (1975)
- 5) Kimura, S. and S. Sourirajan: *AIChE J.*, **13**, 497 (1968)
- 6) Lonsdale, H.K.: "Desalination by Reverse Osmosis", p.93, U. Merten, Ed., The M.I.T. press, Cambridge, Massachusetts (1966)
- 7) Manjikiam, S.: *I&EC P.R.D.*, **6**, 23 (1967)
- 8) Matsuura, T.: *Yuuki Gosei Shi*, **311**, 717 (1973)
- 9) Matsuura, T. and S. Sourirajan: *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2531 (1972)
- 10) idem: *J. Colloid Interface Sci.*, **66**, 589 (1978)
- 11) Nakane, T. and S. Ishizaka: *Kagaku Gijutu Kenkyusyo Houkoku*, **76**, 407 (1981)
- 12) Niwa, M., H. Ohya, Y. Negishi and K. Matsumoto: *MEMBRANE*, **12**, 295 (1987)
- 13) Niwa, M., H. Ohya, E. Kuwahara and K. Matsumoto: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, 164 (1988)
- 14) Niwa, M., H. Ohya, H. Yaguchi and Y. Negishi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 497 (1988)
- 15) Ogawa, Y. and S. Suzuki: *Nihon Kaisui Gakkai Shi*, **14**, 77 (1987)
- 16) Ohya, H., E. Kazama and Y. Negishi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **8**, 144 (1982)
- 17) Ohya, H., M. Okada, K. Okuno and Y. Negishi: *MEMBRANE*, **10**, 282 (1984)
- 18) Ohya, H., E. Kuwahara, Y. Isizu, M. Niwa and Y. Negishi: *ibid.*, **10**, 187 (1985)
- 19) Ohya, H., M. Okada, K. Okuno, Y. Negishi and M. Niwa: *ibid.*, **10**, 313 (1985)
- 20) Ohya, H., M. Okada, K. Okuno and Y. Negishi: *ibid.*, **10**, 371 (1985)
- 21) Ohya, H., M. Niwa, M. Okada, K. Okuno, Y. Negishi and K. Matsumoto: *ibid.*, **11**, 115 (1986)
- 22) Pusch, W.: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, **81**, 854 (1977)
- 23) Spiegler, K.S. and O. Kedem: *Desalination*, **1**, 311 (1966)
- 24) Wilke, C.R. and P. Chang: *AIChE J.*, **1**, 264 (1955)

Experimental Studies of Solute Distribution Coefficient and Transfer Coefficient in Reverse Osmosis Membrane

Masahiro Niwa, Haruhiko Ohya, Tatsuya Hara
and Youichi Negishi

Department of Material Science & Chemical Engineering,
Yokohama National University, Yokohama 240

Key Words : Membrane Separation, Reverse Osmosis, Organic Compounds, Membrane Constants, Stokes Radius, Distribution Coefficient, transfer Coefficient

Reverse osmosis separations of 15 aqueous organic solutions were carried out by use of asymmetrical cellulose acetate membrane and NS-100 membrane. The measurements of distribution coefficients were performed by liquid chromatography. Membrane constants were calculated by assuming that the mechanism of membrane transport can be expressed by the Spiegler-Kedem model. Transfer coefficients of solutes through the active membrane layer were obtained from $\omega_0 = DK / \Delta x$, where ω_0 is the extrapolated value at zero solute concentration and zero operating pressure, and were found to be correlated with respect to second-order Stokes radius. Distribution coefficients obtained were described by an equation using solubility parameter.