電解質染料の吸着に伴う膜電位変化と膜透過挙動

増田 等・神沢千代志・大熊 直紀・杉山 修

化学技術研究所 日立プラント 三菱鉱業セメント
化学技術研究所 〒305 茨城県筑波郡谷田部町東1-1

Effect of Electrolytic Dye Adsorption on the Membrane Potential and Solute Permeation in Reverse Osmosis

Hitoshi Masuda, Chiyoshi Kamizawa, Naoki Okuma, Osamu Sugiyama

National Chemical Laboratory for Industry, Yatabe, Ibaraki 305, Japan

(Received Feb. 29, 1980)

In case a trace amount (1-10ppm) of an electrolyte having the affinity to cellulose acetate coexists in NaCl solution, the rejection of NaCl increases remarkably with a little loss of water flux. Concerning this fact it is speculated that the affinity substance is dominantly distributed in the membrane based on Donnan equilibrium and thereby densifies the membrane, thus promotes NaCl rejection by the membrane. In this report, in order to confirm above-mentioned Donnan effect, the adsorption amounts of affinity substances (acidic and basic dyes) to membrane and membrane potentials accompanied by the adsorption were measured and transference numbers of ions in the membrane were calculated. The results revealed that the dye having a negatively charged functional group accelerated the transference of a cation and vice versa. The change in transference number of anion depended on the adsorption amount of the dye. The experimental results showed that affinity substances influenced greatly Donnan effect even if the slight amount was added in the solution and thereby affected the semipermeability of the membrane.

緒 言

半透膜に接して膜に透過性のイオンと非透過性の同符合イオンを含む溶液があると、平衡状態で膜と溶液間に特別なイオン分布が生じる。これが Donnan の平衡である。混合溶液を原液とした逆浸透でも、膜界面と溶液との間に Donnan の平衡に基づくイオン分布が生じ、各溶質の分離率が左右していることが推測される。Donnan の平衡を考慮して、混合溶液の逆浸透透過を研究した報告には次のようなものがある。T. D. Hodgson¹⁾ は硝酸ナトリウムや塩化ナトリウム等の一般的な無機電解質の混合溶液を原液とした広範な逆浸透実験を行い、それらの結果と、溶解拡散の透過機構と Donnan の平衡論を基にして、各溶質の分離率を予測する式を出している。E. Hoffer と Kedem^{2,3)} は陰イオン交換性の膜を用いて、

($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$) あるいは、($\text{HCl} + \text{CuCl}_2$) の混合溶液を原液とした逆浸透実験をし、透過性の大きい H^+ イオンが負の分離率になることを示し、この現象を Teorell-Meyer-Sievers モデルで説明した。また H. K. Lonsdale⁴⁾ は三価の塩であるクエン酸ナトリウムと塩化ナトリウムの混合溶液の逆浸透を数種類の膜を用いて行い、塩素イオンが負の分離率になることを示した。M. E. Heyde^{5,6)} は硝酸ナトリウム等の数種の無機塩類溶液とアセチルセルロース膜間との溶質の分配を測定し、膜内へ取り込まれにくい溶質が共存する溶液では膜に取り込まれやすい溶質の膜内への移行が促され、逆浸透における分離率の低下を起すことを予測している。また井川⁷⁾ はアセチルセルロースなどの荷電量を測定するとともに、稀薄溶液を原液とした逆浸透において、溶液の pH 変化に伴って分離率が変化することを示した。また S. Hori-

gome ら⁹⁾あるいは N. Yui ら⁹⁾は、アセチルセルロース膜の膜電位測定から、膜中での各種イオンの易動度と逆浸透の分離率とは反対の順序になるという結果を出している。

一方増田は先の報告¹⁰⁾で、1～数十 ppm 濃度の膜親和性電解質を含む塩化ナトリウム溶液を原液とした逆浸透において、水の透過流速の僅かな減少を伴って、塩化ナトリウムの分離率が非常に高くなることを示した。

このような膜親和性電解質の効果について、つぎのような理由を推測した。1) 親和性溶質の吸着に伴って膜が緻密化され、膜の半透性が向上した。2) 膜親和性電解質が膜に解離状態で吸着され、膜が荷電を帯び、その静電反撥によって分離率が向上した。3) 膜親和性電解質の吸着は Donnan の平衡に基づくものであるから、脱塩された水の通路となっている膜内部での吸着は弱く、原液と接している膜界面だけに強く吸着されるから、吸着に伴う水の透過抵抗の増加は非常に小さい。このような推測からたとえ数 ppm という僅かな量であっても膜親和性が強く、しかも膜内拡散速度が小さければ、Donnan 排除の影響が他の塩の分離率に大きな影響を与えていると思われるので、吸着に伴う膜電位変化と膜性能の関係を調べた。また、先に限外濾過膜における染料の透過挙動を調べるのに用いた分子量の小さい酸性染料 Orange II と塩化ナトリウムとの混合溶液を逆浸透系にも用い、各溶質の透過挙動を調べた。

2. 式

2.1 膜電位式

膜を隔てた両側の溶液濃度と膜中でのイオンの輸率より定まる膜電位式は次式で表される。

$$E_m = -\frac{RT}{F} \sum \frac{\tau_i}{Z_i} d \ln a_i \quad (1)$$

ここで τ_i はイオンの膜中輸率、 a_i は i イオンの活量、 Z_i は価数である。ここで 1 価 1 価の塩化ナトリウム溶液について考える。各イオンの活量を塩化ナトリウムの平均活量で表せば次式を得る。

$$E_m = (2t_+ - 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad (2)$$

ここで t_+ は陽イオンの膜中での見掛けの輸率である。この式は膜の性質や外的条件などの影響をすべて膜内イオンの輸率 t_+ に含ませてあり、非常に簡単な式で、実験的に膜の特性を求めることができる。ここで輸率はイオンの移動のみに注目し、溶媒である水の移動¹¹⁾については考慮していない。実際には本研究に用いた膜は含水

性アセチルセルロース膜であり、水を透過させるための膜であることを考えると、測定した膜電位に対する水の移動の影響は非常に大きいものと考えられる。したがって測定した膜電位はかなり小さな値として示されていると思われるが、各イオンの相対的な挙動を見るには充分であろう。

2.2 アセチルセルロース膜に対する染料の等温吸着式

電解質染料は塩化ナトリウムなどの無機塩に比べ疎水性が非常に大きいので、疎水性のアセチルセルロースには溶液から正吸着される。本研究に用いた Orange II と BB-7 の等温吸着実験式は次のようである^{10,12)}。

$$\text{Orange II} \quad \log Q = 0.443 \log [\text{Na}^+]_s [\text{D}^-]_s + 3.303$$

$$\text{BB-7} \quad \log Q = 0.716 \log [\text{D}^+]_s [\text{Cl}^-]_s + 6.046$$

ここで Q は乾燥アセチルセルロース膜当りの吸着量で単位は [mg/g] である。 $[\text{Na}^+]_s$, $[\text{D}^-]_s$, $[\text{D}^+]_s$, $[\text{Cl}^-]_s$ は吸着平衡にある溶液の各イオン濃度 [mol/l] で、 D は染料基を表す。もし染料濃度が塩化ナトリウムの濃度に比べて非常に小さければ $[\text{Na}^+]_s$ あるいは $[\text{Cl}^-]_s$ は $[\text{NaCl}]_s$ で表すことができる。

3. 実験

3.1 膜の調製

膜はアセチルセルロース (Eastman 398-3), リン酸, アセトンの 25 : 10 : 70 の重量比よりなるキャスト液から製膜した。膜の半透性を変えるためこれらの膜をつぎのように熱処理した。

熱処理温度：未熱処理, 65, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78°C

ただし Orange II 添加時の膜電位測定には未熱処理, 74, 78°C 熱処理の三種類の膜を使用し、BB-7 添加時には 74°C の膜のみを用いた。なおその他限外濾過膜およびホルムアミドを添加剤として製膜した膜も 2, 3 用いた。

3.2 膜電位の測定

膜電位の測定はつぎのようなセルを用いて行った。

Ag-AgCl 電極 | 溶液(1) : 膜 : 溶液(2) |

Ag-AgCl 電極

測定装置は Fig. 1 に示す。

膜の両面に濃度差を与えて電位を測定するので、特に希薄溶液側から濃厚溶液側に水が浸透して濃厚液側界面が希釈され、いわゆる濃度分極が生じる。一方濃厚側から希薄溶液側には溶質が拡散する。このような膜近傍の濃度分極を避けるため、膜面に新しい液を流した。その

Fig. 1 Apparatus for Membrane Potential Measurement

A : Inlet of Soln.
B : Outlet of Soln.
C : Liquid Junction.
D : Ag · AgCl Electrode
E : Potentiometer
M : Membrane

Fig. 2 Effect of Flow Rate on Membran Potential.

流量は Fig. 2 より 10cc/min 以上とした。なお、膜は予め濃厚側の溶液と十分平衡にさせた後、膜の緻密層を濃厚溶液側に向くようにセットし、Fig. 1 の A 部より溶液を流入した。電極に東亜電波社製 HS-205C を用い東京理工製微小電位差計を用いて電位を測定した。

以下に NaCl 0.05N/0.01N とあるのは、溶液 (1) が 0.05N NaCl 溶液で、溶液 (2) が 0.01N NaCl 溶液であることを示したものである。

3.3 溶液および電解質染料

膜電位測定には NaCl 溶液を用いたが、膜両面の濃度

Table 1

Conc. Soln./Dilute Soln.	Concentration ratio
0.10N/0.01	10
0.10N/0.02	5
0.05N/0.01	5
0.10N/0.05	2

差が大きくなると、水の浸透などで正確な膜電位測定が困難なので、次のような濃度比の範囲で行った。

電解質染料は染料基が陰イオンの染料として酸性染料の Orange II を、染料基が陽イオンの染料として塩基性染料の BB-7 (Basic Blue 7, Victoria Pure Blue BOH) を用いた。

両染料の構造は次式で示される。

染料の添加量は、Orange II の場合吸着式からもわかるように吸着力が小さいので、以下に示すように、BB-7 に比べ、かなり高い濃度にして、膜電位への影響を調べた。

Orange II の添加量 5, 10, 20, 40, 80, 120 ppm

B-B-7 の添加量 0.5, 1, 2, 4, 6, 10 ppm

3.4 逆浸透実験

有効膜面積 12.56cm² の円形の膜 3 枚を直列に装着できるように連続式逆浸透装置を用い、原液を 250ml/min で圧送した。原液は 1000ppm 塩化ナトリウム溶液およびこれに Orange II を濃度が、5, 20, 50ppm になるように加えた混合溶液を用いた。操作圧力 40kg/cm²、温度 25°C で行った。溶質の分離率は次式で定義される。

$$\text{分離率}(\%) = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100$$

ここで c_1 は原液濃度、 c_2 は透過液濃度である。塩化ナトリウムの濃度は被検液を 25°C の恒温水槽に入れて、Radiometer 社製 CDM-3 の電導度計を用いて測定した。染料の分析は島津マルチパーパス自記分光光度計 MPS-50-L 型を用いて測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 染料の吸着と膜性能変化

NaCl-H₂O 系の逆浸透実験で原液に Orange II を添加した場合の塩化ナトリウムの分離率を Fig. 3 に示す。BB-7 の場合の添加効果は先に報告¹⁰⁾ した。Orange II

Fig. 3 Effect of Orange II Concentration on NaCl Rejection

Conditions
feed: 1000ppm NaCl soln.
o.p.: 40kg/cm²

の場合吸着式からも明らかなように BB-7 より膜との親和性が低いのでかなり原液に加えないと、その効果がみられない。しかし、透過性の異なる三種の膜とも添加量の増加とともに、塩化ナトリウムの分離率は大きくなっており、BB-7 の場合とまったく同じ傾向を示した。

Fig. 4 Effect of NaCl Concentration on Orange II Rejection

Conditions
feed: 20ppm Orange II + NaCl soln.
o.p.: 40kg/cm²

方、Orange II の分離率は吸着式から予想されるように、塩化ナトリウム濃度の増加に伴って吸着量が増すから、染料の透過が溶解拡散機構に従うなら、その透過量も増大し、分離率は低下するはずである。その結果が Fig. 4 に示されている。

塩化ナトリウム濃度を 1000ppm に一定にして、Orange II の濃度を、5, 20, 50 ppm と変化させたときの Orange II の分離率は膜性能の異なる、A, B, C 膜とも Orange II の濃度が高い程高い値を示している (Fig. 5)。

Fig. 5 Rejection versus Orange II Concentration

Conditions
feed: 1000ppm NaCl + Orange II soln.
o.p.: 40kg/cm²

Fig. 6 Effect of Orange II Concentration on Water Flux

Conditions
feed: 1000ppm NaCl + Orange II soln.
o.p.: 40kg/cm²

Table 2 Effect of Concentration on Transference Number.

Concentration Ratio	Activity Ratio	Membrane Potential (mV)	t_+	t_+
5	0.10N/0.02N	-6.3	0.42	0.385 in 0.1N Soln.
	0.05N/0.01N	-2.9	0.46	
	0.005N/0.001	+2.2	0.53	

この結果は限外透過における Dye-NaCl-H₂O を原液としたときの透過挙動とまったく同じ傾向であり、その理由もすでに記述¹²⁾した。つぎに Orange II 共存下における水の透過流速の減少結果を Fig. 6 に示す。この図と先に報告した BB-7 の場合の図と比較すると、Orange II の場合、染料の添加量が BB-7 の 6 倍くらいであるにもかかわらず、その透過流速の減少は非常に小さいことがわかる。これは吸着式にも示されているように、Orange II の親和性が BB-7 のそれより非常に小さく、Orange II の吸着による水の膜透過抵抗の増加が小さいためであると推定される。

4.2 染料未吸着の膜電位

4.2.1 膜両面の溶液濃度の影響

濃度比を一定にした場合の膜電位と、膜中の陽イオンの輸率を Table 2 に示す。この表で低濃度になるほど、膜電位が大きくなるのは、本来アセチルセルロースが僅かの負の固定イオンを持っているため、陽イオンの輸率

が大きくなり、膜電位が大きくなるものと推定される。一方高濃度になると、膜の固定イオン濃度が無視できるようになるため、溶液中の輸率に近づくことがわかる。

4.2.2 膜性能と膜電位の関係

濃厚溶液の逆浸透実験では、アセチルセルロースが本来もっている僅かな膜の固定イオンはほとんど影響しないが、稀薄溶液の場合には、分配される溶質がイオンであるため、膜の荷電の効果を考慮しなければならない。特に溶質の分配係数が小さい場合には、膜の僅かな荷電でも強調されて観察されることが理論的にも説明される¹³⁾。3.4 で試験した膜を用いて、膜の膜電位を、濃度比、5 (NaCl 0.05N/0.01N) で測定した結果を Table 3 と Fig. 7 に示す。膜の熱処理により、膜が緻密化され、それによって生じる膜の塩化ナトリウムの分離率の増大に伴い、膜電位も増加している。膜電位が -1.0mV 付近 (見かけの Na⁺ の膜中での輸率=0.49) から分離率の増加はゆるやかになる。ここで注意しなければなら

Table 3 Membrane Performance and Membrane Potential

No.	membrane	Curing Temp. (°C)	Rejection ⁴⁾ (%)	Water Flux ⁵⁾ m ³ /m ² /D	membrane Potential ⁶⁾ (mV)	No.	membrane	Curing Temp. (°C)	Rejection (%)	Water Flux m ³ /m ² /D	membrane Potential (mV)
1	UF ¹⁾	Unhtd	1.8	21.7	-3.4	13	P	76	95.5	1.00	-1.0
2	P ²⁾	"	18.8	4.53	-3.6	14	P	76	96.1	1.07	+1.2
3	UF	88	80.3	1.51	-2.0	15	P	78	96.4	0.84	+0.7
4	P	70	83.3	1.99	-1.5	16	P	77	96.5	0.91	-0.7
5	P	72	87.3	1.71	-1.3	17	P	78	96.6	0.85	-0.3
6	P	73	90.5	1.42	-1.4	18	P	76	96.7	1.00	-0.3
7	P	75	91.5	1.24	-1.0	19	P	77	96.9	0.92	+1.2
8	F ³⁾	80	92.5	1.20	-1.0	20	P	76	96.9	0.35	+1.9
9	P	75	93.7	1.16	-0.4	21	P	78	97.0	0.47	+0.3
10	P	76	94.7	0.85	-1.2	22	P	78	97.3	0.52	+1.0
11	P	78	95.3	0.76	-0.9	23	P	76	96.7	—	-0.6
12	P	76	95.4	1.10	-0.8	24	P	77	96.4	—	-0.6

(1) UF membrane

(2) H₃PO₄ as a additive

(3) Formamide as a additive

(4) feed: 5000ppm NaCl soln. Operating Press. 40kg/cm

(5) NaCl 0.05N/0.01N

Fig. 7 Relation between Membrane Performance and Membrane Potential

いことは、分離率は100%が限度であるので、膜電位が -1.0mV より大きな範囲では、塩の透過率の減少割合に注目しなければならない。膜の分離率が95%以下の膜では膜電位は徐々に低下し、限外透過膜では -3mV 以下となって溶液の液界電位に近づく。

Fig. 8 Membrane Potential Versus Logarithm of Dye Activity

4.3 染料が吸着した膜の膜電位

4.3.1 濃度比を変化した場合の膜電位

Orange II と BB-7 を添加した時の膜電位の変化を染料イオンのイオン積を横軸にして Fig. 8 に示す. Orange II の場合その色素基がアニオンであるため、膜電位は正の方向に増加し、膜がカチオン選択性膜になったことを示している. 一方 BB-7 が添加した場合、膜電位が負方向に増加しており、膜がアニオン選択性膜になったことを示している. 例えば塩化ナトリウム濃度が $0.10\text{N}/0.01\text{N}$ 比で Orange II 添加量 120ppm 、および BB-7 添加量 8ppm の時の膜電位はそれぞれ、 $+12.7\text{mV}$ および -14mV で、カチオンの輸率は 0.62 と 0.38 である. 特に BB-7 添加の場合僅かの添加で輸率が大きく変化している. 逆浸透において塩化ナトリウムの分離率が約95%の膜が、原液に数 ppm の BB-7 を添加することによって、99%以上の分離率になったことと符合する. この膜親和性の高い電解質染料の添加によって膜中輸率と、逆浸透における膜性能が大きく変化することを考え合わせると、膜の荷電が逆浸透膜性能に大きな影響を及ぼすことが解った. なお Fig. 8 図は膜電位を溶液中の染料濃度と塩化ナトリウム濃度の積の対数、すなわち吸着量の対数に対してプロットすると直線的な関係が得られることを示している.

Fig. 9 Membrane Potential versus Logarithm of Dye Activity for Two Different Acetyl Cellulose Membranes

4.3.2 膜の緻密度の影響

膜の熱処理温度の違いにより、膜の半透性すなわち緻密度が異なる。未熱処理膜と78°Cで熱処理した膜の2種類の膜を用いて、濃度比10/1のときの染料添加時の膜電位変化をFig. 9に示す。図より明らかなように未熱処理膜では染料の吸着による変化はほとんど見られないが、熱処理した膜ではOrange II濃度の増加、すなわち吸着量の増加に伴って、膜電位が増大し、膜が陽イオン透過性になる傾向がわかる。

5. ま と め

アセチルセルロース逆浸透膜の膜性能と膜電位の関係を調べた。特に電解質染料の吸着に伴う膜性能の向上の原因を膜電位測定から考察し、つぎのようなことが解った。

- 1) 各濃度における膜電位の測定により、膜中でのナトリウムイオンの見掛けの輸率を求めたところ、低濃度溶液になるほどナトリウムイオンの輸率は大きくなる。これはアセチルセルロース膜が本来もっているカチオン交換性の荷電に基づくものと推測される。
- 2) 膜性能と膜電位の関係は、溶質分離率の低い膜ほど低い膜電位を示すが、95%以上の塩化ナトリウム分離率をもつ膜の膜電位(NaCl 0.05N/0.01N)は-1.0mV以上であることがわかった。
- 3) 電解質染料を添加した3成分系においては、酸性染料を添加した場合には膜内の陽イオンの輸率は大きくなり、塩基性染料の場合は小さくなった。
- 4) 電解質染料の吸着に伴う膜電位変化は半透性の高い膜ほど大きく、未熱処理膜ではほとんどその変化が現れなかった。
- 5) 染料の吸着式や膜電位の変化などから判断すると、

微量の染料を含む三成分系の逆浸透における塩化ナトリウムの分離率の向上はDonnan効果の影響が大きいと考えられる。

6) 染料の膜への吸着量、逆浸透における分離率、膜電位の大きさは、対応する関係にあり、膜の荷電が膜性能に大きな影響を持つことがわかった。

7) BB-7のような大きな染料は膜へたとえ強く分配されても透過しないが、Orange IIのように幾分小さい分子だと、たとえ塩化ナトリウムの分離率が95%以上の膜でも透過し、その透過挙動は限外透過膜における染料の透過挙動と同じである。

文 献

- 1) T. D. Hodgson: *Desalination*, **8**, 99 (1970)
- 2) E. Hoffer, O. Kedem: *Desalination*, **2**, 25 (1967)
- 3) E. Hoffer, O. Kedem: *Desalination*, **5**, 167 (1968)
- 4) H. K. Lonsdale, W. Pusch, A. Walch: *Trans Farad. Soc.*, **71**, 501 (1974)
- 5) M. E. Heyde, J. E. Anderson: *J. Phys. Chem.*, **79**, No. 16, 1659 (1975)
- 6) M. E. Heyde, C. R. Peters, J. E. Anderson: *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 467 (1975)
- 7) 井川学, 吉田章一郎, 山辺武郎: 日本化学会誌, **10**, 1713 (1975)
- 8) S. Horigome, Y. Taniguchi: *J. Appl. Poly. Sci.*, **21**, 343 (1977)
- 9) N. Yui, Y. Kurokawa, K. Wakakuwa: 電化, **41** 685 (1973)
- 10) H. Masuda: Proceedings of the fifth International fresh water from the Sea, **4**, 109 (1976)
- 11) 織田外3名: 「輸率および電気浸透による水の移動について」電化, **24**, 168 (1856)
- 12) 増田等, 今村猶興, 井上進: 膜, **5**, 309 (1980)
- 13) 永沢満, 滝沢章監修: 「水処理の高分子化学と技術」(上), p. 173, 地人書館 (1975)