

ポリビニルアルコール膜の調製条件と塩透過性
Salt Permeability and Preparation Conditions of PVA Membranes

9830118 清木 彩子
Ayako SEIKI

1. 目的

膜分離, 現在これは無価値な混合物から高付加価値のものを生み出す技術として重要視されている。海水からの食用塩や飲料水の製造なども膜分離で行われる。河川, 海洋, 大気汚染などの大きな社会問題も工業廃水や排気から有害物質を分離除去する事で最近では大幅に軽減されている。また, 人工腎臓による老廃物の分離除去は, 腎機能に障害がある人の命を支えている。膜分離は他の方法と比べると, 高エネルギー効率で精密な分離ができるため, 様々なプロセスで最近広範囲に应用されている。本研究室では従来より完全鹼化型負電荷ポリビニルアルコール(PVA)膜を扱ってきた。一般には荷電膜中での塩の透過挙動は TMS 理論を用いた解析が行われているが, 膜の選択透過性の発現機構は複雑でまだ明らかになっていない部分が多い。そこで, 本研究では膜の選択透過性に大きな影響がある含水率を変化させた膜を調製し, 各種塩に対し透過係数, 収着量の測定を行い, 選択透過性について検討した。

2. 実験

PVA ベース膜の調製

重合度 2000, 鹼化度 98% の PVA の 10, 12wt% 水溶液をガラス板に流延, 乾燥し, ベース膜を調製した。ベース膜に 150~200°C で 2 分間熱処理, グルタルアルデヒド(0.036wt%) による架橋処理, 膜に負電荷を持たせるための過酸化水素(9.3wt%) 処理を行った。ここでは, 架橋, 過酸化水素処理共に 50°C 4 時間で行った膜を A 膜, 架橋 50°C 4 時間, 過酸化水素処理 60°C 4 時間で行った膜を B 膜と呼ぶことにする。

含水率測定

含水膜試料の重量 W_w を測定した。誤差が生じやすいので 5 回測定して平均値を用いた。次に, 試料を真空乾燥器中で 100°C で 8 時間乾燥した。再び秤量し, これを乾燥膜の重量 W_d とした。含水率 ϕ は以下の式を用いて算出した。

$$\phi = (W_w - W_d) / W_w$$

膜厚測定

ろ紙でブロットした膜を 2 枚のスライドガラスに挟み, 5 カ所についてマイクロメーターで測定した。測定値を平均し, その値から 2 枚のスライドガラスの厚さを差し引き膜厚とした。

密度測定

比重瓶を用いて水膨潤時の膜の密度を測定した。

塩収着・透過実験

得られた膜を用いて NaCl, LiCl, Na₂SO₄, SrCl₂, MgCl₂, CaCl₂ の収着量と透過係数を測定した。測定は 25°C の恒温槽中で行った。

(1) 塩収着実験

塩収着量は脱着法により決定した。塩濃度は 0.05~0.2mol/dm³ で行った。約 25 または 50ml の塩溶液の中に約 0.04~0.05g の膜 1 枚を 5 時間浸漬させ塩を収着させた。その後, ろ紙でブロットし, 蒸留水 25 または 50ml 中に約 19 時間浸して, 塩を脱着させた。脱着水の電気伝導度を測定し, あらかじめ作成しておいた検量線から塩濃度を決定し, 膜の塩収着量を算出した。

(2) 塩透過実験

透過測定装置には, ガラス製 2 室型セルを用いた。供給側に濃度 C_0 の塩溶液 (0.005~0.1mol/dm³) を, 流出側に蒸留水を入れ攪拌し, 流出側溶液の電気伝導度の時間変化から塩流束 J を求め, 塩透過係数 P を, $P = J \cdot d / C_0$ (d は膜厚) から算出した。

3. 結果と考察

膜の含水率と架橋, 過酸化水素処理条件

調製した膜の熱処理温度と含水率を Fig.1 に示す。なお架橋処理 (50°C 4 時間) はすべての膜に対して行っており, 過酸化水素処理は 50°C 4 時間のものである。

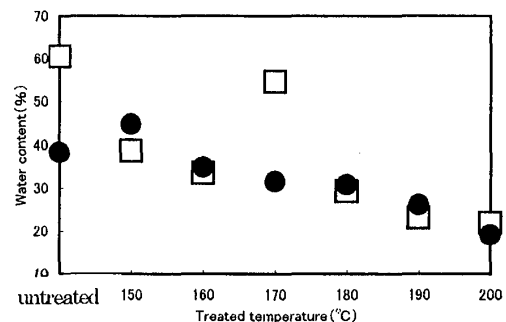


Fig.1 Plots of water content of the membranes vs. temperature; PVA concentration (□) 10%, (●) 12%.

未処理と熱処理 170°C を除いて 10, 12wt% PVA 膜共にほぼ同じ含水率になっている。未処理膜は非晶部分が多く膜自体が非常に不安定であるために均一に処理されず, 170°C は膜調製時における膜厚の差が架橋が均一に入らなかったためと考えられる。

よってPVA濃度による含水率の差はないと考えた。また、膜の調製条件で含水率35%前後のPVA膜ができることが分かった。

塩収着・透過実験

NaCl, LiCl, Na₂SO₄, SrCl₂, MgCl₂, CaCl₂ について塩収着実験と透過実験を、含水率約35%のA膜(170°C熱処理, 50°C4時間架橋, 過酸化水素処理)と、これと比較するためにより含水率の高いB膜(170°C熱処理, 50°C4時間架橋, 60°C4時間過酸化水素処理)に対して行った。

(1) 塩収着結果

含水膜 1kg 当たりの塩収着量と膜の密度を用いて含水膜 1dm³当たりの収着量 Csm(mol/dm³)を求めた。横軸を外部溶液の塩濃度Co, 縦軸を Csm としたそれぞれの膜に対する各塩の収着等温線を Figs.2, 3 に示す。収着等温線は, A,B 膜共にすべての塩において分配型を示した。また, 以下の式から含水膜の体積を基準とした塩の分配係数Ksmを算出した。 $Ksm=Csm/Co$

収着量は, いずれの膜でも NaCl, LiCl, CaCl₂, SrCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, の順に多くなっており, また同じ塩では含水率の高いB膜でより多くなった。

(2) 塩透過係数

塩透過係数を供給側塩濃度Coに対してプロットした曲線は, 塩の型により2つのパターンに分類できた。Figs. 4, 5に6種類の塩について示す。同じ塩ではA,B膜は共に同じ型を示し, 透過係数は含水率の高いB膜の方が約5倍高い値を示した。また, 同じ膜では透過係数は, NaCl, LiCl, CaCl₂, SrCl₂, MgCl₂, Na₂SO₄, の順となり, 塩の型で見るとほぼ, 同じ順になっている。なお, 1-2型塩は他の塩に比べ透過係数が約3~5倍低い結果となった。TMS 固定電荷膜理論によると, 塩濃度が高くなるにつれて Donnan 排除が低下して透過係数は増加し, 高濃度ではほぼ一定値をとる。1-1型塩, 1-2型塩では理論予測通りの濃度依存を示したが, 2-1型塩では, 低濃度側において, 塩濃度が増加するにつれ透過係数が減少し, 高濃度側ではほぼ一定値をとるという理論とは異なる傾向が見られた。これは, 膜に収縮がおこっている, あるいは, Donnan 型ではない二元型の収着機構が関与しているものと考えられる。同じCl系の1-1型塩では透過係数の減少はおこっていない。2-1型に見られる傾向は2価の陽イオンと膜の負電荷による相互作用ではないかと考えている。

(指導教官 仲西 正)

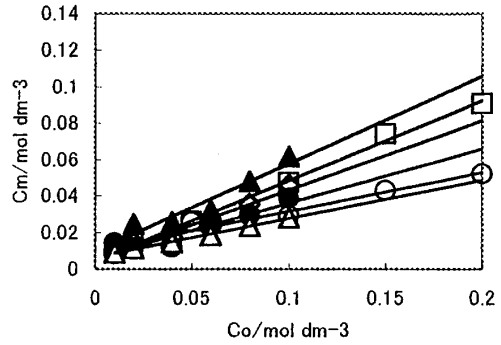


Fig.2 Sorption isotherms for A membrane.

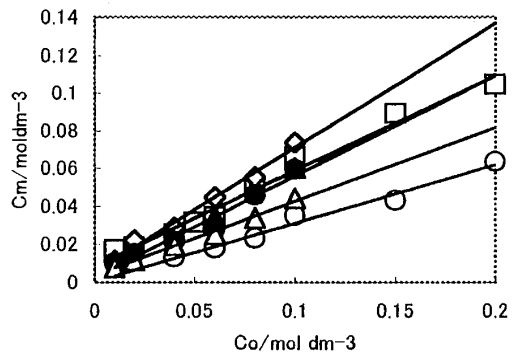


Fig.3 Sorption isotherms for B membrane.

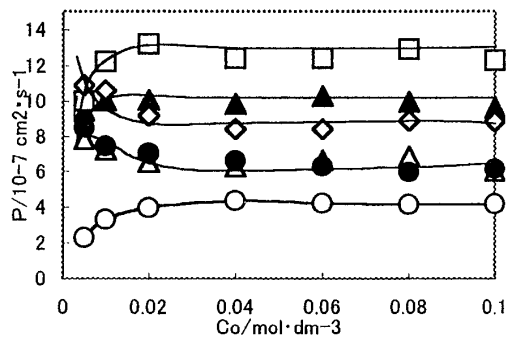


Fig.4 Plots of P vs. Co for A membrane.

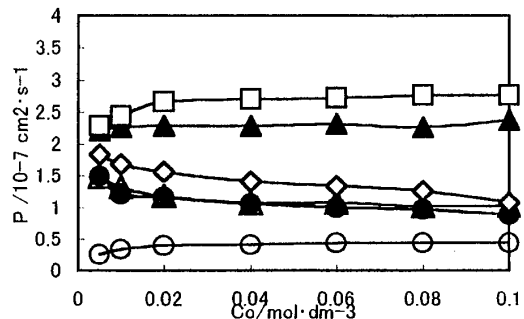


Fig.5 Plots of P vs. Co for B membrane.

Fig. 2~Fig. 5では全て, □ NaCl, ▲ LiCl, ○ Na₂SO₄, ◇ CaCl₂, △ SrCl₂, ● MgCl₂ である。