

氏 名	木 會 祥 秋 き そ よし あき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 606 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 衛 生 工 学 専 攻
学位論文題目	逆浸透法による有機溶質の分離に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 岩井重久 教授 寺島 泰 教授 筒井天尊

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、セルロースアセテート膜による逆浸透法を廃水処理に適用するうえで、いまだ十分には知見が得られていない有機化合物の分離特性に関して、とくに低分子有機溶質の透過性と、高分子有機溶質による膜面汚れ現象との基礎的な問題について実験的研究を行い、溶質の分子構造と化学的特性とに基いて考察・検討を加えた結果を論述したものであって、7章からなっている。

第1章では、逆浸透法の機能と特性とに基いて、廃水処理への適用上の有効性を指摘するとともに、有機溶質の分離に関する研究の現状と問題点とについて論じ、本研究の目的と意義とを示している。

第2章では、有機イオンの膜透過特性の究明を目的とし、水溶液中で完全分離する有機電解質として、ベンゼンスルホン酸誘導体、四級アンモニウム塩などの計24種の化合物をとりあげ、これらの膜分離特性を把握し、イオンの化学構造を考察するとともに、無機電解質の分離特性との関連についても検討を加えている。その結果、ベンゼンスルホン酸誘導体では、電子供与性基を置換基として持つものほど分離度が高くなるが、溶質のこうした膜透過特性は置換基効果として説明しうることを示し、ベンゼンスルホン酸については溶質透過パラメーターと Hammett の置換基定数の間の定量的な関係を見出している。四級アンモニウム塩については、膜透過性をイオンの水和状態との関連について検討し、水構造破壊性のイオンの分離度は低く、水構造形成性のイオンの場合には高くなることを見出している。さらに、これらの電解質のなかでも、界面活性を持つスルホン酸塩や四級アンモニウム塩の分離特性は、他のイオンのそれとは異なることを認めたが、この特異な現象は、界面活性を持つイオンがセルロースアセテート膜に吸着し、細孔内壁を表面流によって透過すると考えることによって説明できることを明らかにしている。

第3章では、水溶性非電解質有機化合物としてアミド化合物、尿素化合物の計22種をとりあげ、その分離特性を調べ、溶質分子の官能基の塩基性や分子の親水性との関連について検討を加えている。その結果、これらの化合物はイオンに比べてきわめて分離され難いが、親水性が高いものほど分離度が低下する傾向があり、溶質の水和構造が透過性に影響することを明らかにしている。また溶質の透過性を置換基効果として表わすことを試み、溶質透過パラメーターと Taft の置換基定数の間に線形関係が成り立つことを示

している。さらに、アミド化合物と塩化ナトリウムの混合溶液系における分離特性についても検討を加えている。

第4章では、12種の有機高分子溶液の分離特性と溶液透過性とを把握し、主として高分子溶質による膜面汚れ現象について検討を加えている。すなわち、溶質分子量の大きいものほど膜面ゲル形成能が高くなる傾向が認められるものの、高分子電解質は溶液粘度が高いにもかかわらず膜面汚れは起り難く、主としてpHに依存し、非電解質高分子では疎水性の強いものほどゲル層を形成し易い、などの結果を得て、膜面汚れ形成の機作として、溶質高分子と膜間の静電作用や疎水結合による吸着、高分子相互の疎水性に起因する凝集などが主要な因子であると推定している。さらにゲル層の圧密により溶液透過速度が低下することなど、加圧操作の合理化についての知見をえている。

第5章は、高分子溶質により形成された膜面汚れおよび膜の系と、無機電解質との相互の影響について、溶液透過速度と無機電解質の分離度との2つの観点から検討を加えている。まずゲルを形成する高分子溶質が非電解質の場合には、無機電解質共存の影響は小さく、電解質の場合には大きいことを示し、後者の場合についての溶液透過速度の減少が、溶液中無機電解質の濃度およびイオン価数に依存することから、この現象を高分子ゲルの膨潤理論と関連づけて説明することを試みている。無機電解質の分離特性については、見かけの分離度と塩濃度との間に定量的な関係を見出し、ゲルと共存イオン、共存イオン相互間に働く作用因子について考察している。また高分子非電解質にアニオン性界面活性剤を添加した場合には、膜面汚れが起り難いことを見出し、その作用機構についても検討している。

第6章では、前章までの結果をふまえ、低分子有機溶質の透過現象と高分子有機溶質による膜面汚れ現象とを合理的に説明しうる定性的膜透過モデルについて検討している。すなわち、溶質の透過過程を吸着過程と分配過程とに分け、溶質の膜への吸着は疎水結合によるものであって、疎水性の溶質は前者の過程をとり、疎水性によって透過性が支配され、親水性の溶質は後者の過程をとるが、透過特性は分子やイオンの水和構造に依ると推論している。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果を要約したものである。

論文審査の結果の要旨

逆浸透法は、廃水の高度処理のために有効に適用可能な技術として注目されているが、含有有機溶質のうちにはきわめて分離されにくいものがあることや、巨大分子やコロイド物質が存在する場合には処理水量が低下するなどの問題もあり、現象を統一的に説明しうる理論はもちろん、高度処理技術としても十分に確立されるには到っていない。

本論文は、セルロースアセテート膜による逆浸透法を廃水処理へ合理的に適用するための基礎として、有機溶質の分離性を把握し、その分子構造や化学的特性から考察を加え、溶質透過機構ならびに膜面汚れの形成・機構を検討したものであって、得られた主要な成果は次のとおりである。

(1) 完全解離性の有機電解質であるベンゼンスルホン酸誘導体と四級アンモニウム塩との分離特性を系統的に把握し、これらの透過性は置換基および水和構造に依存することを見出した。また、界面活性をもつ溶質に認められる特異な分離性は、膜への吸着を伴う透過機構により合理的に説明しうることを示した。

(2) 水溶性非電解質のアミド類や尿素化合物の透過性が電解質に比べてきわめて高いことを見出し、これらの透過性は溶質分子の親水性に依存することを明らかにした。また官能基の影響について、溶質透過パラメーターと Taft の置換基定数が定量的に関係づけられることを示し、極性化合物の分離度の推定を可能とした。

(3) 高分子溶質による膜面汚れ現象と溶液透過速度の低下とは、膜面上でのゲル層の形成に起因することを確認するとともに、高分子電解質では溶液粘度が高いにもかかわらず膜面汚れは生じ難く、高分子非電解質では疎水性の高いものほどそれが生じ易いことを見出した。またゲル層の圧密によって溶液透過速度が低下することから、高操作圧は必ずしも有効でないこと、さらにゲル層形成に対する攪拌や高分子溶質濃度の影響などについても明らかにした。

(4) 高分子非電解質による膜面汚れの形成に対し、陰イオン界面活性剤が抑制作用を示すこと、ならびに高分子電解質では溶液の pH によって膜面汚れが変化することを明らかにした。これらの事実は、溶質の界面化学的性質を変化させることによる膜面汚れの制御の可能性を示すものとして注目される。

(5) 高分子溶質と無機電解質が共存する系において、高分子が非電解質の場合は溶液透過速度や無機電解質の分離性に対する影響は小さく、電解質の場合には影響が大きいことを見出し、溶液透過速度の低下は膜面ゲルの脱膜潤として、分離率の低下は Donnan 平衡条件に基づき、それぞれ理論的に説明しうることを示した。

(6) 以上の研究成果と従来成果とに基づき、膜透過現象における溶媒としての水分子の機能を考察、再評価し、既存の定性的膜透過モデルに検討を加えた結果、疎水性分子については吸着過程を、親水性分子については分配過程をとる透過モデルにより、本研究における有機溶質の膜透過現象や膜面汚れ現象をより合理的に説明しうることを示した。

以上を要するに、本論文はセルロースアセテート膜逆浸透法による有機溶質の分離に関し、各種の有機溶質の分離率を系統的に求め、溶質の化学的特性に基づいて分離特性を把握し、溶質透過機構ならびに膜面汚れの形成機構を説明しうる根拠を提示するとともに、膜面汚れの制御に関しても知見を加えたものであって、これらの成果は、逆浸透法の廃水処理への適用を合理的に行うための基礎を与えるものであり、学術上、実際上に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。