

No.8802 荷電膜によるスケール成分の除去に関する研究

中尾 真一 (東京大学工学部)

1. 緒言

海水の淡水化、製塩などの海水利用工業において、スケールの生成防止は重要な研究課題である。荷電膜は、電気的な相互作用が働くため、1価イオンと2価イオンとに異なる透過性を有するものと考えられる¹⁻³⁾。本研究では、低圧型の荷電型逆浸透膜を用い、1価イオンとスケール成分の主成分となる2価イオンとの分離性について検討を行なった。

2. 実験

逆浸透膜として、負の荷電を有する複合膜(NTR-7410,7450:日東電工(株)製)を用いた。無機塩単成分系(NaCl, KCl, Na₂SO₄, MgCl₂, MgSO₄:供給液濃度 2~1000mM)、2成分混合系(NaCl-Na₂SO₄:供給液濃度10, 30, 50mM)の逆浸透実験を圧力0.2~1.0MPaで全循環濾過形式で行なった。

3. 結果と考察

単成分系における阻止率の供給液濃度依存性を Fig.1に示す。カチオン共通の場合、2価アニオン溶質の方が1価アニオン溶質の阻止率より大きかった。アニオン共通の場合、1価カチオン溶質の方が2価カチオン溶質の阻止率より大きかった。また、顕著な温度依存性がみられ、供給液濃度の上昇とともに阻止率は低下した。

Fig.2に、NaCl-Na₂SO₄ 混合系における、各イオンの阻止率と Na₂SO₄モル分率との関係(NTR-7410膜、操作圧力 0.72 MPa)を示す。混合系での阻止率は、単成分系と同様に、圧力(透過流束)依存性、供給液濃度依存性があった。2価アニオンである硫酸イオンの阻止率は1価イオンの塩素イオンよりも大きく、2価イオンと1価イオンの分離が可能であることが示された。また、硫酸イオンの阻止率は常に正を示し、Na₂SO₄モル分率の増加につれて減少した。塩素イオンは負の阻止率(透過側で濃縮)を示す実験条件があり、阻止率はNa₂SO₄モル分率の増加とともに正から負となる場合(供給液濃度50mM)と、正の値を示す場合(10mM)があった。

各イオンの透過流束に体積流束の寄与を考慮したextended Nernst-Planck式¹⁾に基づいた解析を行なった結果、各イオンの阻止率の挙動(濃度依存性、透過流束依存性、モル分率依存性)は、実験結果の傾向とよく一致し、荷電溶質の透過機構をextended Nernst-Planck式で表わせる可能性が示唆された。

《引用文献》

- 1)都留ら、化学工学協会21回秋季大会要旨集L202(1988)
- 2)浦入ら、化学工学協会54年会要旨集K303(1989)
- 3)都留ら、日本海水学会第40年会要旨集、p16(1989)

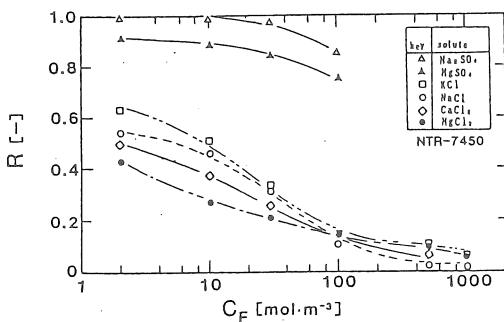


Fig.1 阻止率と供給液濃度の関係(単成分系)

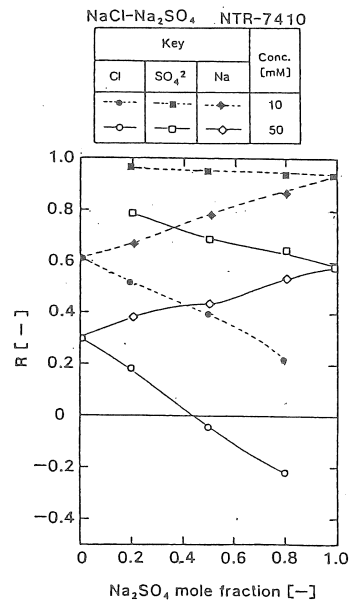


Fig.2 イオンの阻止率とNa₂SO₄モル分率の関係(NTR-7410、操作圧力 0.72 MPa)

No.8802 荷電膜によるスケール成分の除去に関する研究

中尾 真一 (東京大学工学部)

1. 研究目的

海水の淡水化、製塩などの海水利用工業に於て、スケールの生成防止に関する研究は重要な課題である。蒸発法、逆浸透法による海水の淡水化、電気透析法による製塩において、スケール発生は、蒸発法では熱交換器の伝熱係数の低下、逆浸透法では膜面上へのスケール発生による膜透過流束の低下・膜寿命の短縮、電気透析法では膜の選択性の低下・電流効率の悪化といった問題を引き起こす。

海水の淡水化、製塩時において伝熱面、膜面上に析出するスケール成分は、海水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等の2価イオンなどからなる、炭酸塩(CaCO_3 など)、硫酸塩(CaSO_4 など)、及び水酸化物($\text{Mg}(\text{OH})_2$ など)であり、その主要成分は炭酸カルシウムと硫酸カルシウムである。

スケールの防止法としては、フィード溶液に酸を加えて溶液のpHを中性付近にコントロールするpHコントロール法、間欠的に酸を加えてスケールの核を取り除く酸間欠注入法、有機リン酸塩等のスケール防止剤添加によりスケールの発生を抑える限界処理法などがある。

本研究では、1価イオンと2価イオンの透過性の差を持つと期待される荷電型逆浸透膜を用い、スケールの主成分である2価イオンと1価イオンを逆浸透法で分離することを目的とする。荷電を有する膜としては、製塩や食塩電解の分野においてイオン交換膜が既に実用化されている。イオン交換膜を用いた電気透析法や拡散透析法では、1価-2価イオンの選択性に関する研究も行われている¹⁾が、荷電型逆浸透膜によるイオンの分離性や選択性の研究例²⁻⁴⁾は少なく、電解質溶質の透過性・分離性と操作条件(膜荷電密度、操作圧力など)の関係について詳細に検討した例はない。

まず、逆浸透膜に荷電基を導入した荷電型逆浸透膜を用い、低圧力での脱塩性能及び1価-2価イオンの分離性について検討する。更に、イオン交換膜の透過理論を援用し、荷電型逆浸透膜のスケール成分の除去機構を定量的に解析し、より高機能な膜の開発指針を得る。また、効率のよいシステムの運転条件についても検討する。荷電型逆浸透膜法を用いることで、溶液に酸やスケール防止剤などを添加することなく、連続的なスケール成分除去が可能になるものと期待される。

本報告では、市販の荷電型逆浸透膜を用い、ポリエチレングリコールによる分画分子量の測定結果、無機塩溶質の単成分及び混合溶液の透過実験の結果、及び、extended Nernst-Planck式に基づいた数値計算の結果について報告する。

2. 研究方法

1) 使用膜

負の固定電荷を有する荷電型複合膜(日東電工(株)製NTR-7410, 7450)を実験に用いた。NTR-7410, 7450は、0.3 μ mのスルホン化ポリエーテルスルホン(イオン交換容量 1.0 meq./g-polymer)をスキン層とし、ポリスルホンを支持層とする低圧型逆浸透膜である。NTR-7410、NTR-7450膜の透過特性を表1に示す。

表1. NTR-7410、NTR-7450の透過特性

	NTR-7410	NTR-7450
NaCl		
阻止率(%)	10	50
透過流束($m^3/m^2/d$)	6.7	2.2
($10^{-4}cm^3/cm^2/s$)	77.2	25.2
評価条件		
圧力(Kg/cm^2)	5	10
濃度(ppm)	2000	2000

2) 実験装置及び分画分子量測定

図1に示す実験装置を用い、全循環流通方式で透過実験を行なった。透過液を再びフィードタンクに戻す全循環濾過のため、供給液濃度は一定に保たれる。透過実験は、供給液温度を25 $^{\circ}$ C、原液流速6 l/minを実験条件の標準とした。膜モジュールは、流通型平膜テストセル(日東電工(株)製Co-70F、膜面積35.5 cm^2)を使用した。

また、NTR-7410、7450の分画分子量の測定は、種々の分子量のポリエチレングリコール(PEG)シリーズを溶質として用い、供給液濃度100 ppm、圧力2 Kg/cm^2 で行った。

3) 無機電解質単成分の透過実験

無機塩の単成分透過実験の溶質として、NaCl、KCl、CaCl₂、MgSO₄、Na₂SO₄、

MgCl₂の6種類を用いた。各溶質濃度を2~1000 mmol/l、操作圧力を0.2~1.0 MPaの範囲で変化させ、透過流速と阻止率に及ぼす影響について実験を行った。無機塩単成分の供給液、透過液濃度は、電気伝導度計で測定し、阻止率を算出した。見かけの阻止率 R_{obs} は、(1)式で定義した。

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \quad (1)$$

R_{obs} が、正の値をとるときは透過液は供給液よりも低い濃度であり、負の値を示すときは透過液は濃縮していることを示す。

また、膜面での濃度分極を物質移動係数を用いて補正する⁵⁾ことで、見かけの阻止率 R_{obs} から、膜面濃度 C_m を基準の濃度とする真の阻止率 R を算出した。

4) 2成分混合溶液の分離実験

負に帯電した膜に対して、カチオンを共通して含む2成分溶質 NaCl-Na₂SO₄混合溶液で分離実験を行った。

供給液濃度を10、30、50 mmol/lで一定とし、モル分率(0~1.0)、操作圧力を変化させ、各イオンの阻止率との関係について実験を行った。透過液濃度は、イオンクロマトグラフィー(東ソー(株):カラムTSK gel IC-Anion-PWXL、溶離液:グルコン酸緩衝液、カラム温度40°C)で測定した。

3. 研究結果

1) 分画分子量測定

PEGによる透過実験結果を図2に示す。NTR-7410、7450の分画分子量は、それぞれ10,000と20,000程度であった。PEGの分子量10,000、20,000のストークス半径は、それぞれ約23 Å、33 Å程度である。

実験に使用した無機電解質のイオンの水和半径を、表2に示す。表に示したように、イオンのストークス半径や水和イオン半径は、高々数Åであり、溶質が中性物質であるならば膜を自由に透過できる大きさであるので、もし塩の透過が阻止されるならば、膜の固定電荷との相互作用のためと考えられる。

表2. 実験に使用したイオンの諸半径

イオン	結晶半径 [Å]	水和半径 [Å]	ストークス 半径 [Å]
Na ⁺	0.95	3.58	1.84
K ⁺	1.33	3.31	1.25
Mg ²⁺	0.65	4.28	3.47
Ca ²⁺	0.99	4.12	3.10
Cl ⁻	1.81	3.32	1.21
SO ₄ ²⁻	2.90	3.79	2.30

2) 電解質水溶液単成分系

図3～8に、NaCl、KCl、Na₂SO₄、MgSO₄、MgCl₂、CaCl₂単成分系での真の阻止率Rおよび透過流束J_vと操作圧力ΔPとの関係を示す。透過流束の圧力依存性のグラフの中の実線は、純水透過流束(PWF)を表わす。いずれの溶質においても共通して、圧力の上昇とともに阻止率が大きくなった。また、阻止率は顕著な供給液濃度依存性を示し、供給液濃度の増加とともに阻止率が低下した。中性膜と比較すると、阻止率の圧力依存性は同様の傾向を示したが、供給液濃度依存性を中性膜はほとんど示さないのに対して、荷電型逆浸透膜の場合は顕著な濃度依存性を示し、この点が荷電型逆浸透膜の特徴である。

NTR-7410膜よりもNTR-7450膜は高い阻止率を示したが、これは緻密層における荷電密度がNTR-7450の方が高いためと考えられる。

図9にNTR-7450膜において、透過流束J_vが5×10⁻⁶ m/sの場合の供給液濃度と真の阻止率Rの関係を示す。供給液濃度が高くなるにつれて膜の持つ固定電荷の効果が小さくなり電解質の阻止率は低下し、供給液濃度が1 mol/l程度になると阻止率は0に漸近する。

表3に、供給液濃度が2 mmol/l、操作圧力が0.6MPaでの阻止率を示した。阻止率が、最も高いのが1価カチオンと2価アニオンからなる1-2型の電解質であり、最も低いのが2-1型の電解質であった。カチオン共通の場合、2価アニオン溶質の方が1価アニオンを含む溶質よりも高い阻止率を示した。アニオンが共通の場合、1価カチオン溶質の方が2価カチオン溶質よりも高い阻止率を示した。これは、膜の有する負の固定電荷とアニオンとの電気的な反発力が2価アニオンの方が大きいからであると考えられる。また、カチオン2価の場合は、固定電荷と対イオンとの電気的引力が作用し膜への分配が大きくなるために阻止率が小さくなったものと考えられる。

表3. 各電解質の阻止率

型	溶質	真の阻止率[%]	
		NTR-7410	NTR-7450
1-1	NaCl	68	75
1-1	KCl	61	75
2-1	CaCl ₂	14	49
2-1	MgCl ₂	31	48
1-2	Na ₂ SO ₄	96	99
2-2	MgSO ₄	66	92

また、各電解質溶質の透過実験終了前後の純水の透過流束を比較すると溶質の種類によらずほぼ同一の値を示し、対イオンの種類に依存しないことも明らかとなった。

3) 電解質2成分系の分離実験

供給液濃度が 30 mmol/lでの分離実験結果を図10、11に示す。阻止率及び透過流束と圧力との関係を図10に示した。図11は、供給液のNa₂SO₄のモル分率で整理したものである。NTR-7410膜、NTR-7450膜において、Cl⁻、SO₄²⁻の両イオンともに圧力の上昇とともに阻止率は増加した。これは単成分での実験結果の傾向と同様である。

Cl⁻の阻止率は、Na₂SO₄モル分率の増加とともに単成分の値よりも小さくなり、モル分率と操作圧力によっては、負の阻止率を示した。Na₂SO₄のモル分率が 0.9の時、NTR-7410膜の場合、Cl⁻の阻止率が-0.4と負の値(透過側で濃縮)を示し、圧力にほとんど依存しないのに対し、NTR-7450では 0.2 MPaでの阻止率は -0.6程度であるが、圧力の上昇とともに阻止率は増加してゆき 0.7 MPaではほぼ 0 となった。

一方、SO₄²⁻の阻止率は、NaClと混合することで増加した。

供給液濃度 10 mmol/lの場合について、図12に阻止率とモル分率の関係を示した。NTR-7410、7450膜ともに Cl⁻の阻止率は圧力依存性を示し、圧力の上昇とともに阻止率は増加した。また、NTR-7450膜では負の阻止率をほとんど示さず、30 mmol/lの場合とは阻止の挙動が大きく異なった。

図13に供給液濃度が50 mmol/lの場合について、阻止率とモル分率の関係を示した。30 mmol/lの場合とほぼ同様の結果を示した。

いずれの溶質濃度及びモル分率に於いても、 SO_4^{2-} イオンは Cl^- イオンよりも高い阻止率を示し、イオンの相互分離が可能であることが明かとなった。これらのイオン種、及び供給液溶質濃度による分離挙動の違いは、膜の有する固定電荷とイオンの相互作用、固定電荷密度と供給液濃度によるものと考えられる。

4. 考察

研究結果で述べたように、荷電型逆浸透膜の電解質溶質のイオン透過性は、イオン種及び供給液濃度と固定電荷密度の関係に依存している。これらの現象を定量的に解析するために荷電膜の透過機構を extended Nernst-Planck式に基づき考察を行った。

4. 1 透過式の検討^{6,7)}

①基礎式について

extended Nernst-Planck 式による透過式は

$$J_i = -c_i u_i / F \cdot (d\mu_{Ei} / dx) + c_i J_v \quad (4.1)$$

$$= -RT / F \cdot u_i \cdot (dc_i / dx) + z_i u_i c_i \cdot (d\psi / dx) + c_i J_v$$

(4.2)

で表される。extended Nernst-Planck 式とは、通常の Nernst-Planck 式に体積流束によるイオンの輸送の寄与 ($c_i J_v$) を考慮した透過式³⁾である。ここで、 c_i 、 u_i は、 i 種イオンの濃度、移動度である。 μ_{Ei} は電気的化学ポテンシャルであり、

$$\begin{aligned} \mu_{Ei} &= \mu_o + RT \cdot \ln c_i + V_i \cdot P + z_i F \psi \\ &= \mu_i + F z_i \psi \end{aligned}$$

と表せる。(4.1)で、右辺の第一項は電気化学ポテンシャルの勾配によって輸送される i 種イオンの透過流束を示し、第2項は体積流束による寄与を示す。

extended Nernst-Planck式で、単成分電解質溶質系の場合は解析解を導けるが、2成分系などの多成分系は、解析解を得ることは困難である。そこで extended Nernst-Planck式を、数値的に解くことを行った。今回、1-1溶質系、及び1-1溶質と1-2溶質の混合系での計算を行った。

②計算方法

Na⁺を共通イオンとして持つNaCl-Na₂SO₄系での計算法を述べる。

extended Nernst-Planck式(4.2)が、溶液中に存在するイオン種Na⁺、Cl⁻、SO₄²⁻の透過を表す式と考える。すなわち、膜中のイオンの透過流束に対して

$$J_{Na^+} = -RT/F \cdot u_{Na^+} \cdot (dc_{Na^+}/dx) + c_{Na^+} u_{Na^+} (d\psi/dx) + c_{Na^+} J_v \quad (4.3)$$

$$J_{Cl^-} = -RT/F \cdot u_{Cl^-} \cdot (dc_{Cl^-}/dx) + c_{Cl^-} u_{Cl^-} (d\psi/dx) + c_{Cl^-} J_v \quad (4.4)$$

$$J_{SO_4^{2-}} = -RT/F \cdot u_{SO_4^{2-}} \cdot (dc_{SO_4^{2-}}/dx) + 2c_{SO_4^{2-}} u_{SO_4^{2-}} (d\psi/dx) + c_{SO_4^{2-}} J_v \quad (4.5)$$

を得る。

また、膜中では中性条件及び電流0の条件が成り立つと考え

$$c_{Na^+} = c_{Cl^-} + 2c_{SO_4^{2-}} + X' \quad (4.6)$$

$$J_{Na^+} = J_{Cl^-} + 2J_{SO_4^{2-}}$$

膜と溶液との界面においては、Donnan平衡が成り立つの考えると

$$\begin{aligned} F/RT \cdot \Delta\psi_1 &= -\ln(k_{Na^+} c_{Na^+} / c_{Na^+}) \\ &= \ln(k_{Cl^-} c_{Cl^-} / c_{Cl^-}) \\ &= 1/2 \cdot \ln(k_{SO_4^{2-}} c_{SO_4^{2-}} / c_{SO_4^{2-}}) \end{aligned} \quad (4.7)$$

但し外部溶液中では

$$c_{Na^+} = c_{Cl^-} + 2c_{SO_4^{2-}} \quad (4.8)$$

が成立すると考える。

境界条件としてフィード側の溶質濃度を用いる。

$$\begin{aligned} X=0 \quad c_{Na_2SO_4} &= c_{Na_2SO_4,m} \\ c_{NaCl} &= c_{Na_2SO_4,m} \end{aligned}$$

以上が、数値解を得るのに必要な基礎式である。(4.3)～(4.5)を用いることで、膜中の濃度分布及び電位分布を各イオン種に対して微分形で得ることが出来るので、あるJ_vにおける膜内濃度分布をRunge-Kutta-Gill法を用いて計算し、透過側の溶質濃度c_{Na₂SO₄,p}、c_{NaCl,p}について収束計算を行った。

計算において使用したイオンのモル移動度は、無限希釈時の値を用いた。また、この計算に用いた膜の物性値(固定電荷密度、イオン濃度など)はすべて膜内の水基準とした。透過流束J_vは膜の水相基準であるため、実際の透過実験と比較する場合は、膜含水率φ_wを考慮する必要がある。また、膜の有効厚みとして膜屈曲度を考慮してk²ΔXを積分範囲とした。

4. 2 解析結果

extended Nernst-Planck式に基づいた計算では、供給液濃度 C_m と膜の有効電荷密度 X' の比 $r (= X' / C_m)$ で塩の阻止率を整理することができる。ここで膜の荷電密度として固定電荷密度を用いず有効荷電密度を用いたのは、限外濾過、透析に於いて荷電膜を用いた場合、膜の固定電荷はすべて有効に働いているわけではないことが指摘されているからである。実際の塩の透過・分離には、膜の有効荷電密度 X' を考慮する必要がある。

図14に、NaCl、Na₂SO₄単成分系において、 r が1、5、10の時の、阻止率と透過流束の関係を示す。この計算に於いて $k^2 \Delta X / \phi_w$ の値は、0.015cm とした。いずれの塩においても、 r が大きくなるに従い、阻止率は上昇した。イオンの型によって、阻止率は大きく異なり、1-1型塩であるNaClの阻止率よりも1-2型塩であるNa₂SO₄の阻止率の方が大きくなった。また、透過流束の上昇にともない阻止率は上昇し、透過流束が無大では一定値に漸近して行く。

この一定値に漸近した阻止率 (R_∞) について、種々の塩について濃度依存性をまとめたものが図15である。一般的に電解質単成分の阻止率は、1-2型 (Na₂SO₄など)、1-1型、2-1型の順に小さくなって行くことが分かる。また、いずれの電解質溶質も r の増加 (膜荷電密度の上昇、溶質濃度の低下) とともに阻止率が増加する。また、同じ型の電解質では輸率の大きいカチオン溶質の方が阻止率が高い。例えば、HClはNaClに比べて高い阻止率を示すが、NaOHは r の小さい領域では負の阻止率を示した。これは、膜内の電場の方向とイオンの移動度によるものと考えられる。膜の固定電荷が負の場合、膜内の電場はアニオンを加速しカチオンを減速する方向に形成されるために、移動度の大きなOH⁻イオンの移動にともない電気的中性が成立するように膜内に大量に存在する対イオンのNa⁺が移動する結果、透過液側でNaOHが濃縮したものと考えられる。また、有効荷電密度が大きくなるに従い、イオンの膜への進入自体が阻止されるために阻止率が負から正へと変化するものと考えられる。

図15の結果は、単成分系の透過実験結果 (図9) と傾向がよく一致しており、荷電型逆浸透膜の透過機構がextended Nernst-Planck式で表現できることが示唆される。

図16に、NaCl/Na₂SO₄ 2成分系において、 $r = 2$ での計算結果を示す。図中の数字はNa₂SO₄のモル分率を示す。Na₂SO₄モル分率の増加とともにNaClの阻止率は減少した。また、Na₂SO₄の阻止率は単成分での値よりも大きくなった。阻止率の透過流束依存性は、単成分系と同様であり、透過流束の増加とともに阻止率は大きくなった。それぞれのイオンの阻止率の傾向は、分離実験で全溶質濃度を30 mmol/lの時のNTR-7410膜での結果 (図10a, 11a) と50 mmol/lのNTR-7410での結果 (図13a) とよく一致している。負の阻止率を示すモル分率では透過流束によらず阻止率は一定値を示した。図17に、 $r = 5$ での計算結果を示す。モル分率が0.8の場合、低透過流束では負の阻止率を示したが、透過流束の増加に伴い正の阻止率となる。全溶質濃度を10 mol/lとしたときの結

果(図12a, b)、30 mmol/lの時のNTR-7450の結果(図10b, 11b)とよく一致した。

NTR-7410膜とNTR-7450膜の透過挙動の違いは、膜の固定電荷密度の大きさによるものと考えられる。

単成分系、混合系ともに、extended Nernst-Planck式に基づいてイオンの透過を計算した結果、extended Nernst-Planck式で輸送現象が表現できることが示唆された。

5. 今後の課題

extended Nernst-Planck式を輸送式として用いることで、電解質溶質の荷電型逆浸透膜の透過を表現できることが示唆され、また、荷電型逆浸透膜を用いてイオンの分離が可能であることが実験的にも理論的にも示された。今後、イオンの分離性を正確に評価するためにも、膜の物性値を用いて理論式をより詳細に検討する必要がある。また、透過モデルに基づき、1-2価イオン分離に適した膜構造、および操作条件について、検討を加えて行く。具体的には、以下の事を課題とする。

1) 荷電型逆浸透膜の作成と物性評価

膜の物性と透過モデルとの関係を検証するためには、製膜条件を変化させて物性の異なる膜を製膜し、透過実験の結果と理論計算とを関連づける。

2) 透過モデルの検討

extended Nernst-Planck式は、イオン同士のカップリングが無視できる条件で有効な輸送式であるが、細孔径が小さくなった場合やイオン同士のカップリングが無視できない場合などには、再検討する必要がある。また、カチオン共通系の検討も必要であろう。

3) システムの評価

荷電型逆浸透膜の実験結果と製膜条件を検討することで、また、透過機構に関する詳細な検討を行うことで、イオン分離膜としての最適な製膜条件及び膜構造に関する知見を得る。また、従来の限界処理法、pHコントロール法によるスケール成分の除去と本法との比較検討を行う。

[引用文献]

- 1)八幡屋 正、エンジニアのためのイオン交換膜、共立出版(1982)
- 2)Hoffer,E., and Kedem,O.,Ind.Eng.Chem.Process Des. Dev.,11(1972)226
- 3)Dresner,L.,Johoson,J.S.,Chapter 8 in Princoples of Desalination,Part B ,2nd ed,edited by Spiegler,K.S.,and Laird,A.D.,Academic Press,New York,N Y,1980,p401-560
- 4)Dresner,L.,Desalination,15(1974)39
- 5)中尾真一、膜分離プロセスの設計法、喜多看書房(1985)
- 6)都留ら、化学工学協会 21 回秋季大会要旨集L202(1988)
- 7)浦入ら、化学工学協会 54 年会要旨集K303(1989)

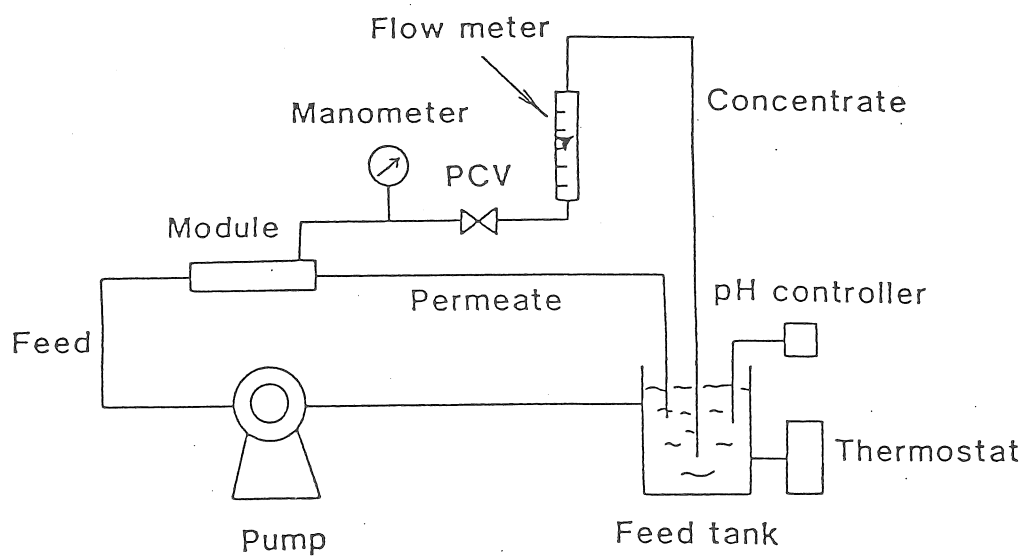


図 1 実験装置図

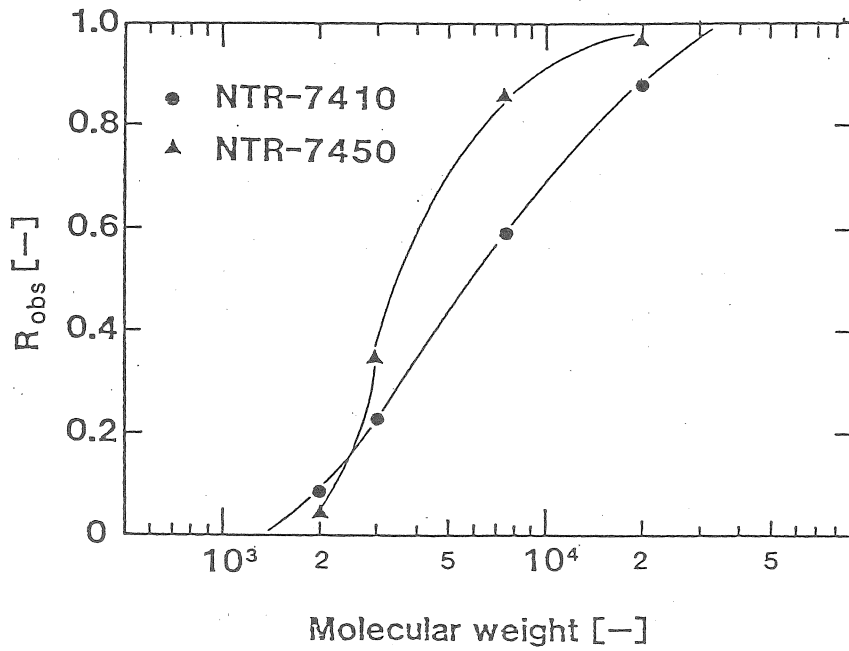


図2 分画分子量の測定結果

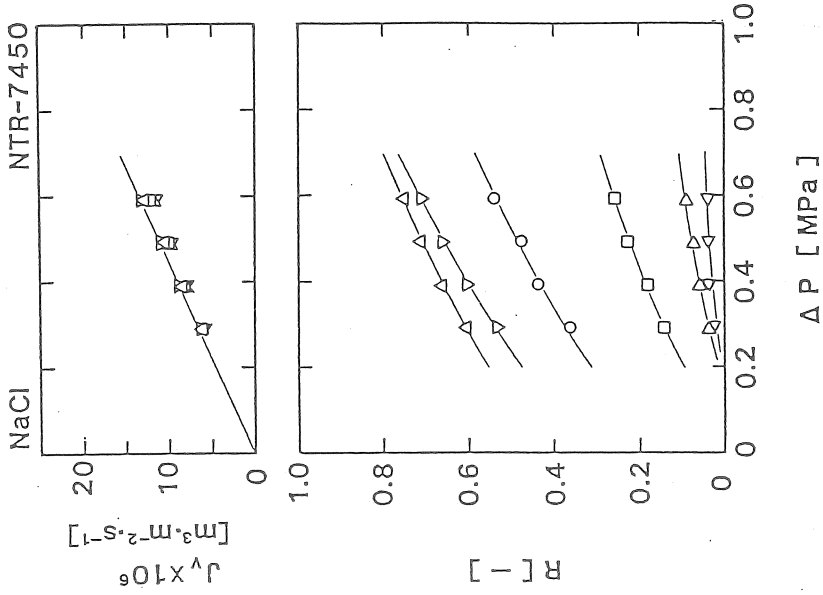


図 3 b NaCl透過実験 (NTR-7450)

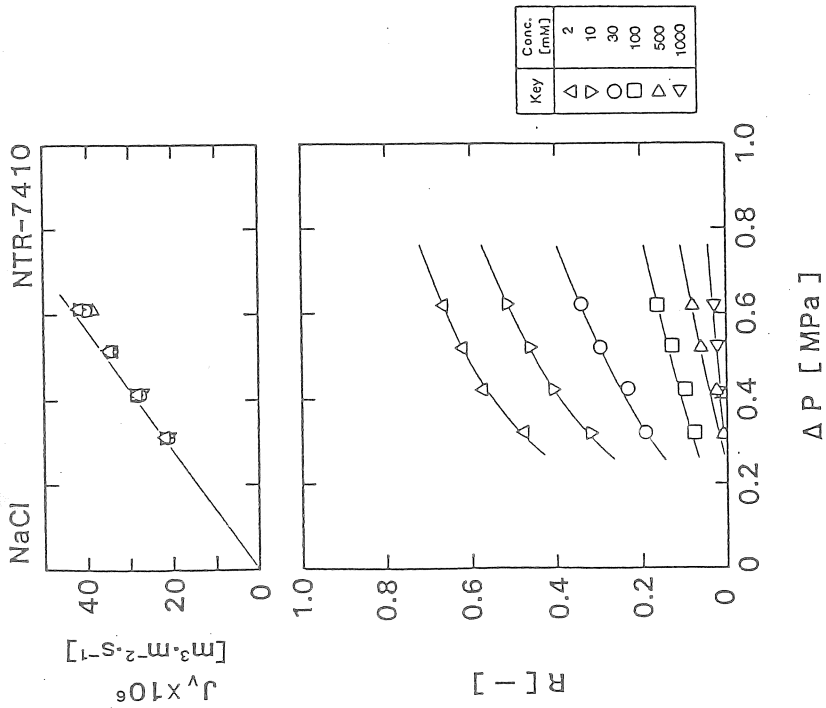


図 3 a NaCl透過実験 (NTR-7410)

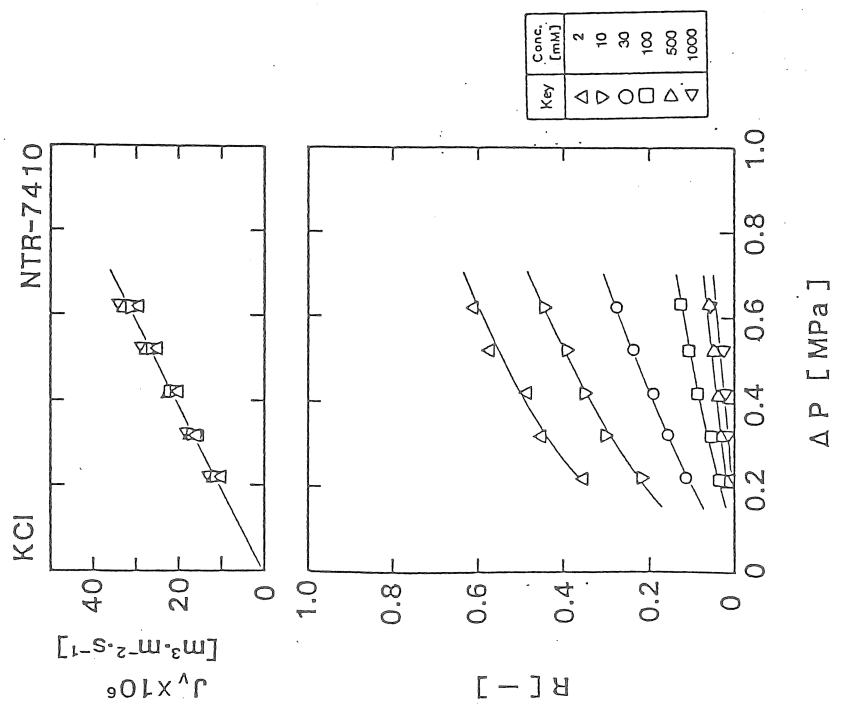


図 4 a KCl透過実験 (NTR-7410)

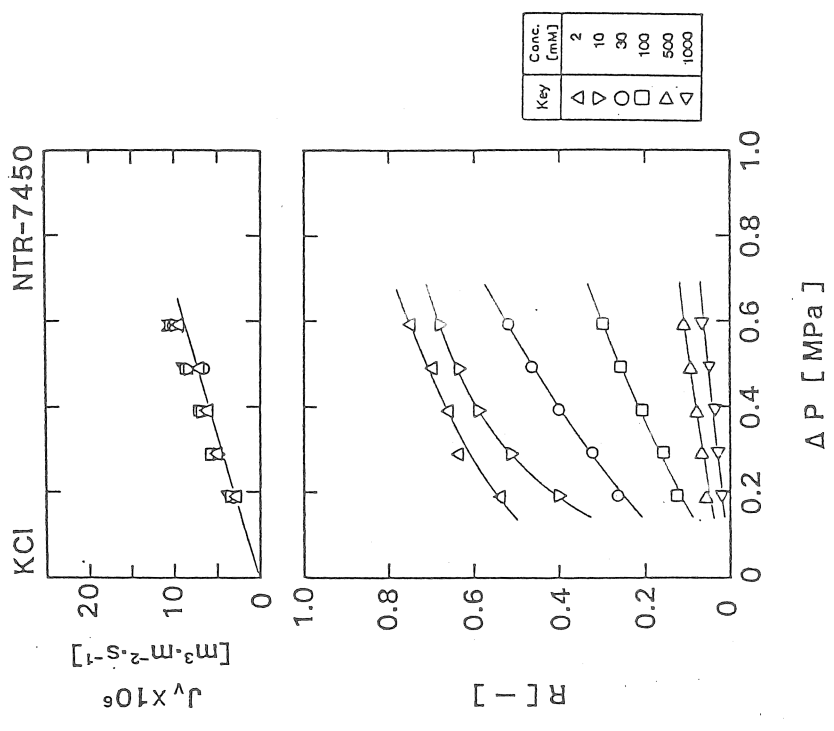


図 4 b KCl透過実験 (NTR-7450)

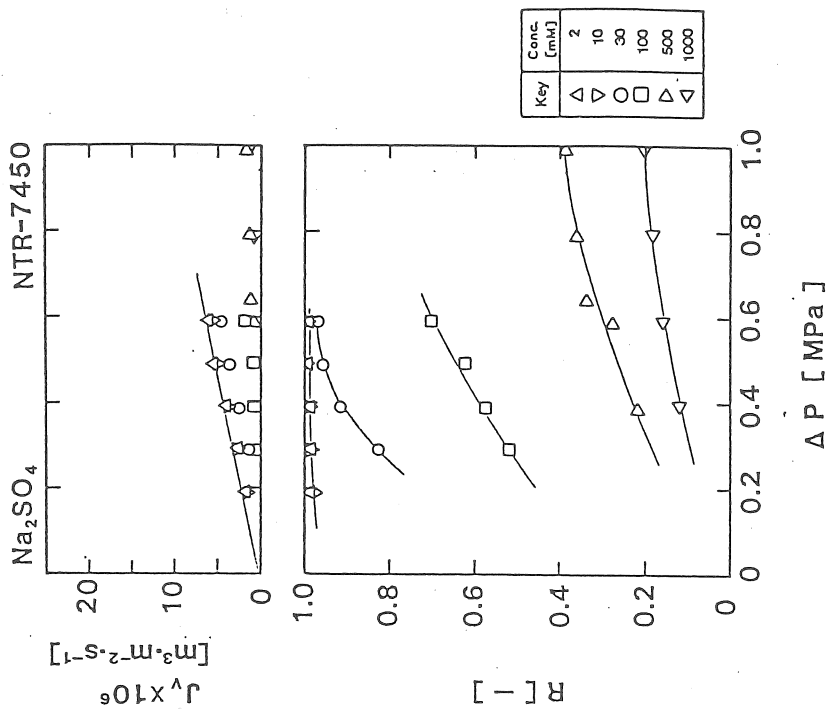


図 5 b Na_2SO_4 透過実験 (NTR-7450)

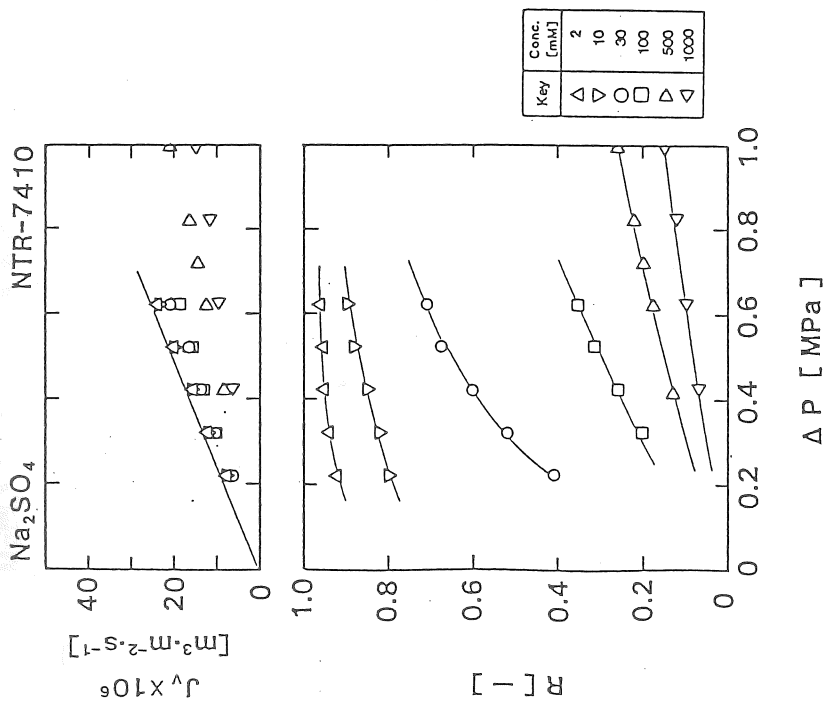


図 5 a Na_2SO_4 透過実験 (NTR-7410)

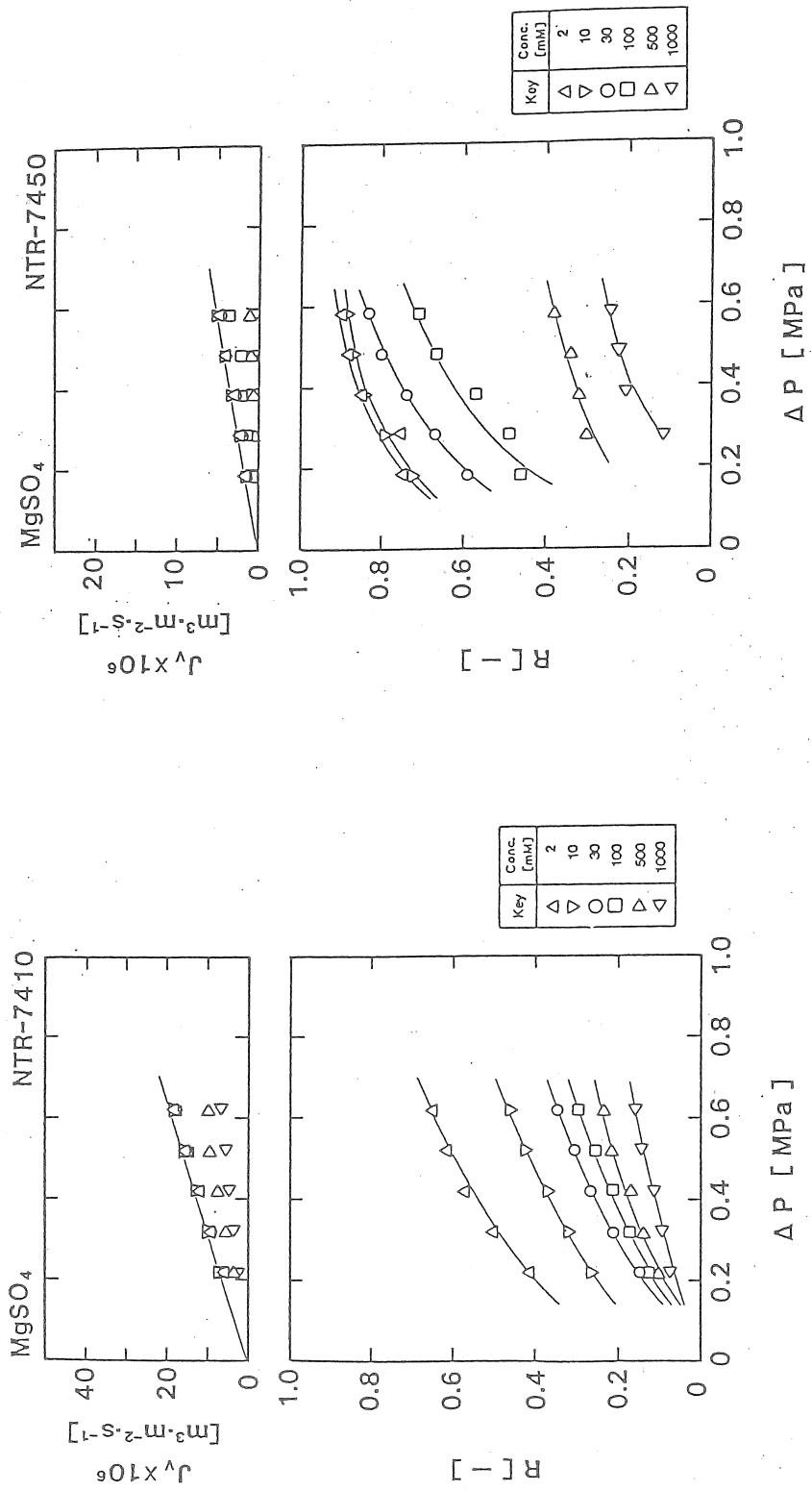


図 6 a MgSO_4 透過実験 (NTR-7410)

図 6 b MgSO_4 透過実験 (NTR-7450)

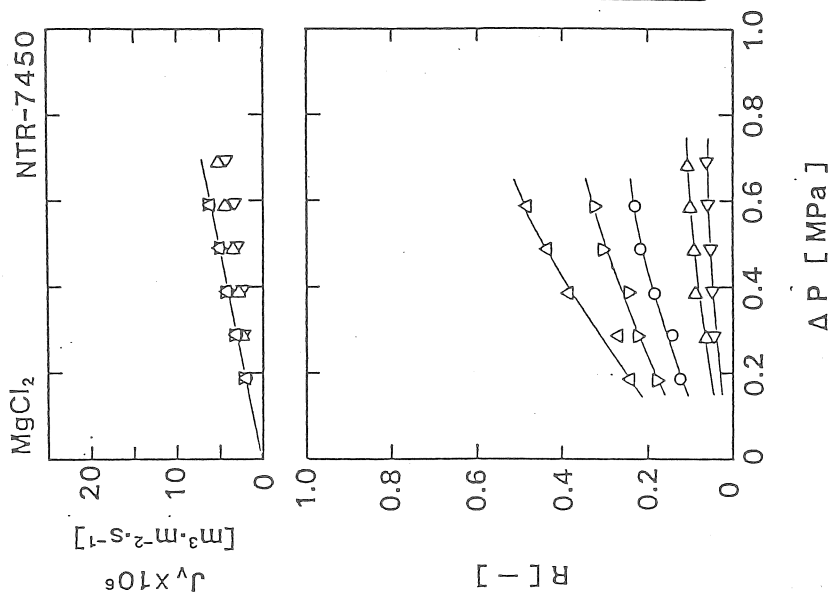


図 7 b MgCl₂透過実験 (NTR-7450)

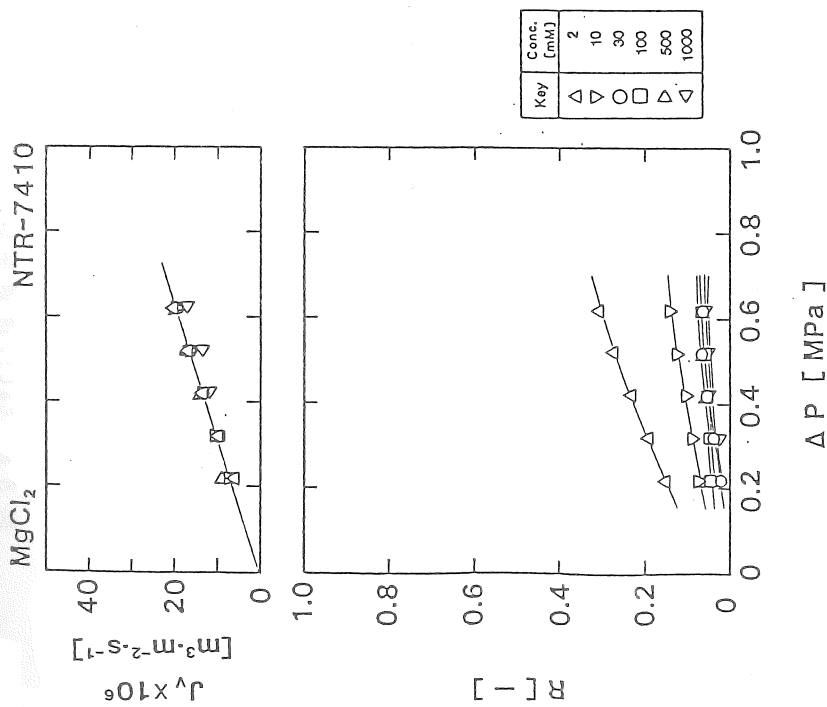


図 7 a MgCl₂透過実験 (NTR-7410)

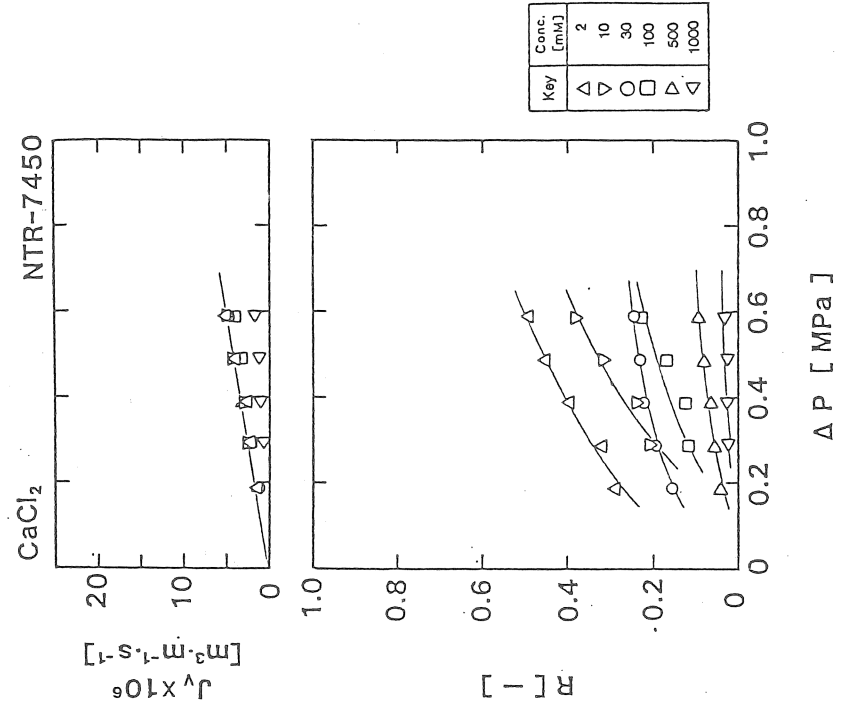


図 8 a CaCl₂透過実験 (NTR-7410)

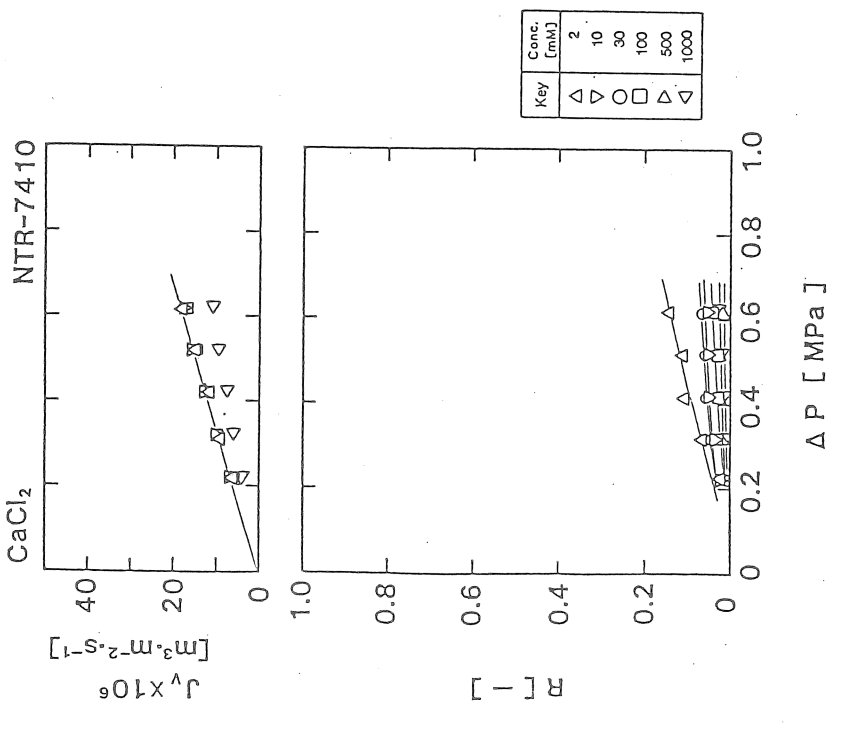


図 8 b CaCl₂透過実験 (NTR-7450)

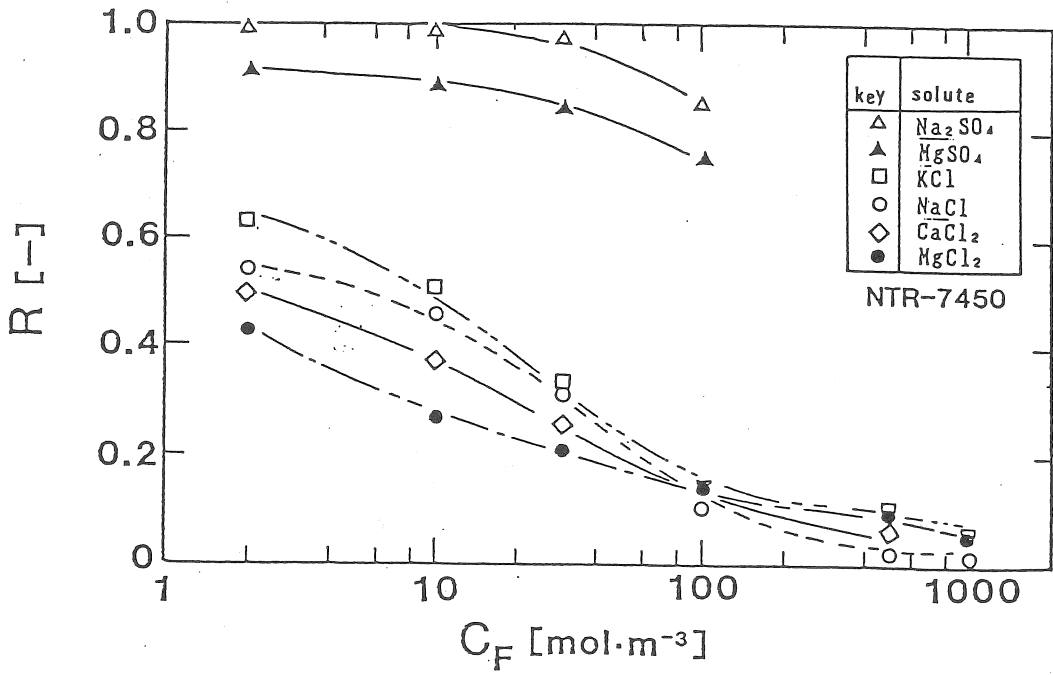


図 9 阻止率と供給液濃度の関係 (単成分系)

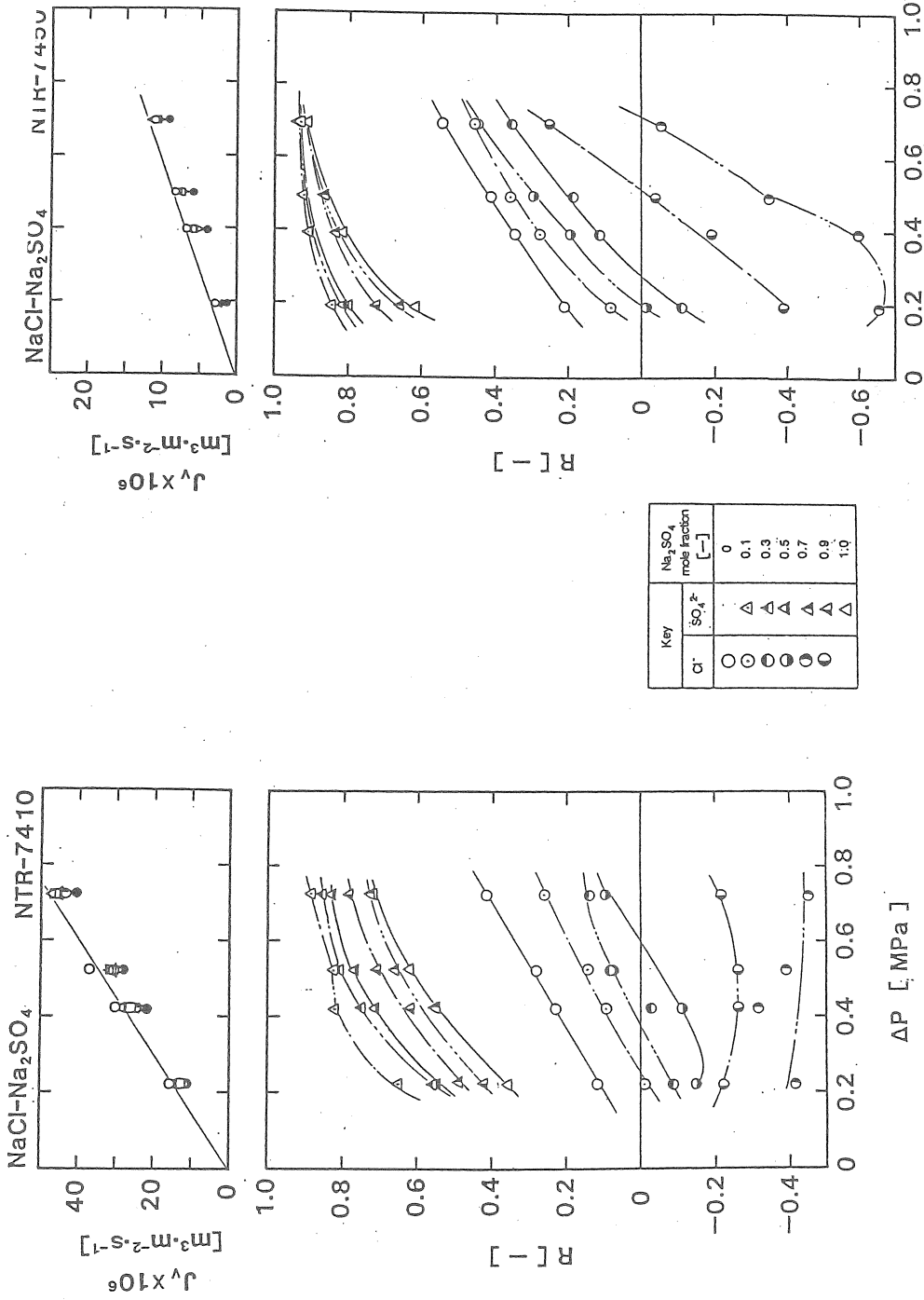


図 10 a NaCl-Na₂SO₄ の分離実験結果
(供給液濃度 30 mM)

図 10 b NaCl-Na₂SO₄ の分離実験結果
(供給液濃度 30 mM)

Key		ΔP [MPa]
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
○	□	0.69
●	◻	0.49
○	◻	0.39
●	◻	0.19

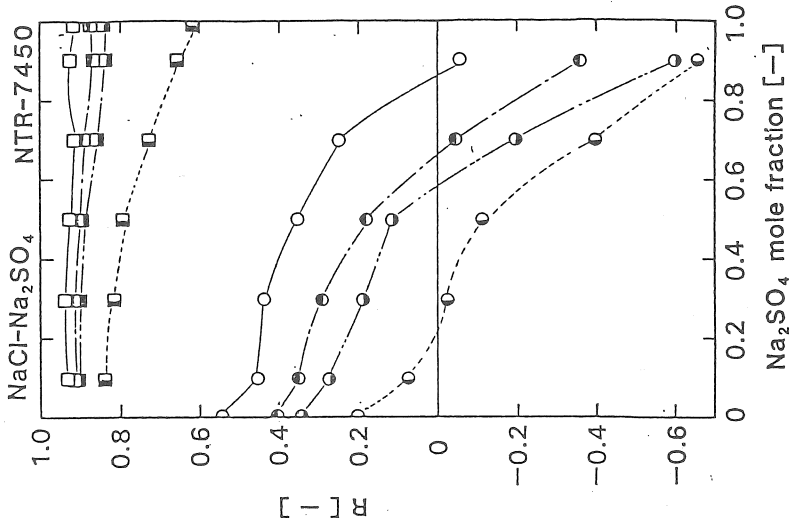


図 1 1 b NaCl-Na₂SO₄の分離実験結果
(供給液温度 30mm)

Key		ΔP [MPa]
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
○	□	0.72
●	◻	0.52
○	◻	0.42
●	◻	0.22

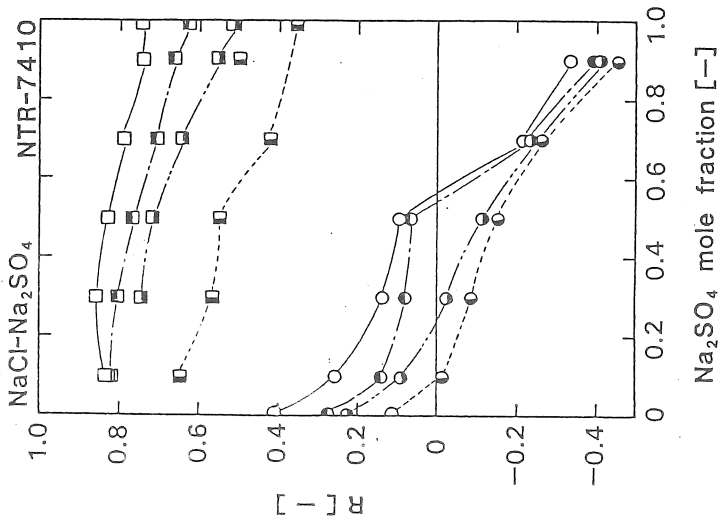


図 1 1 a NaCl-Na₂SO₄の分離実験結果
(供給液温度 30mm)

Key		ΔP [MPa]
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
○	□	0.69
●	■	0.49
○	□	0.39
●	■	0.19

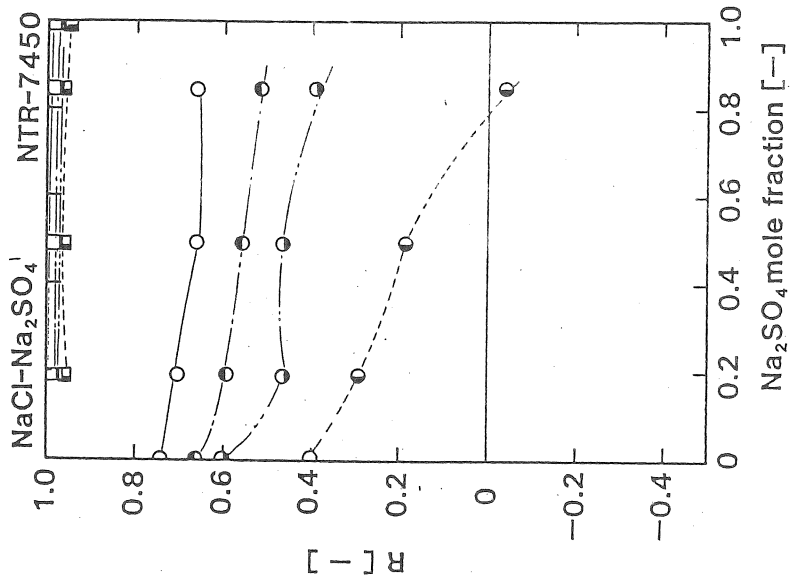


図 1 2 b NaCl-Na₂SO₄の分離実験結果
(供給液濃度 10mM)

Key		ΔP [MPa]
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
○	□	0.72
●	■	0.52
○	□	0.42
●	■	0.22

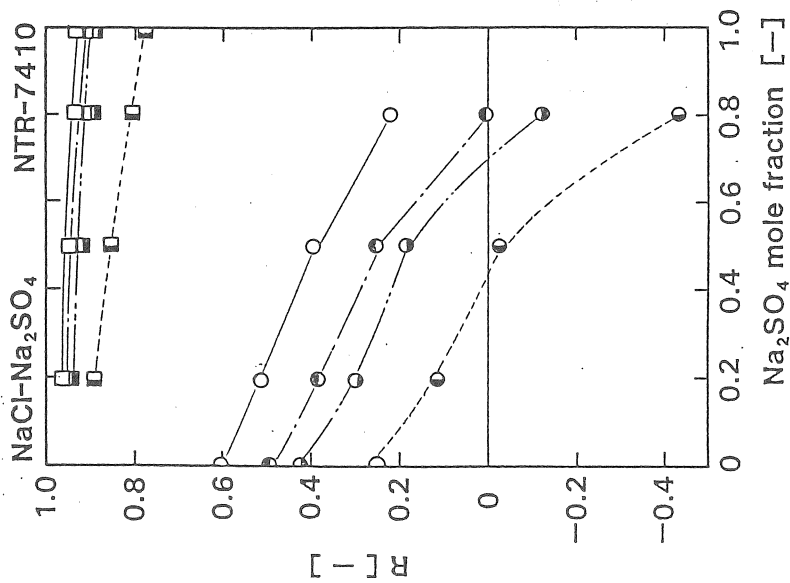


図 1 2 a NaCl-Na₂SO₄の分離実験結果
(供給液濃度 10mM)

Key		ΔP [MPa]
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
○	□	0.69
●	◻	0.49
○	◻	0.39
●	◻	0.19

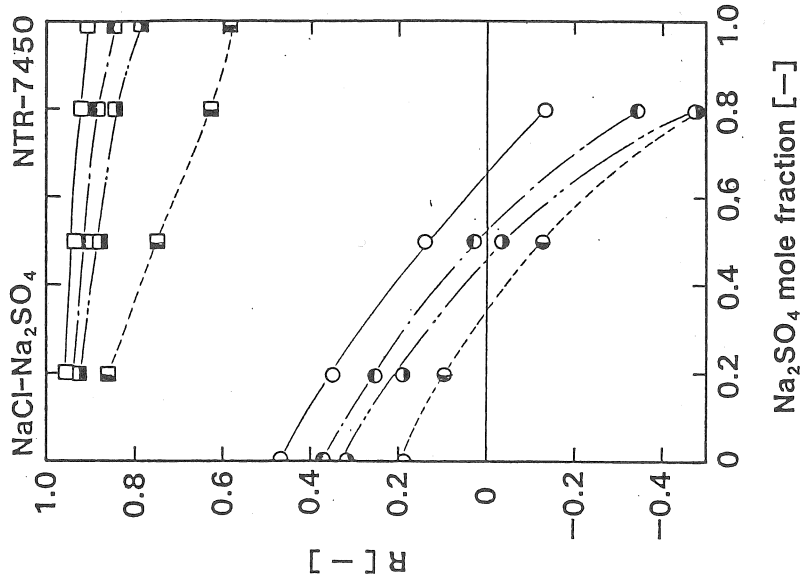


図 1 3 b NaCl-Na₂SO₄ の分離実験結果
(供給液濃度 50mM)

Key		ΔP [MPa]
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
○	□	0.72
●	◻	0.52
○	◻	0.42
●	◻	0.22

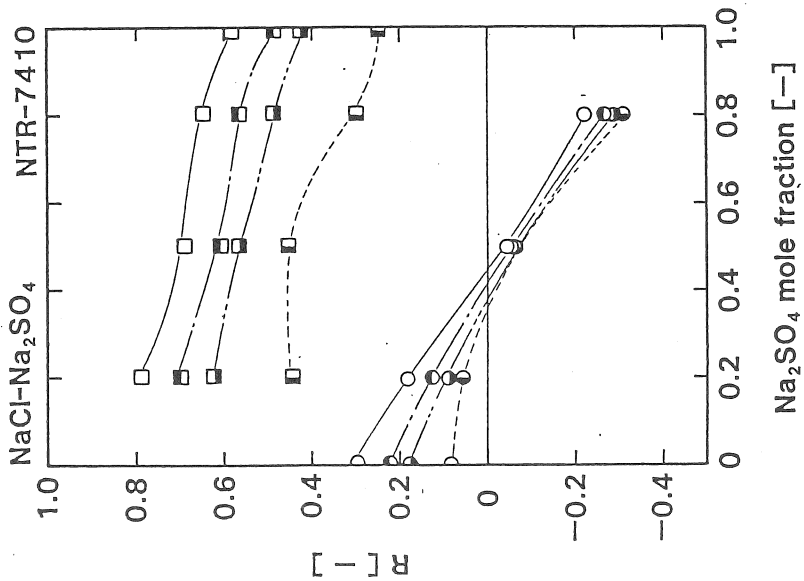


図 1 3 a NaCl-Na₂SO₄ の分離実験結果
(供給液濃度 50mM)

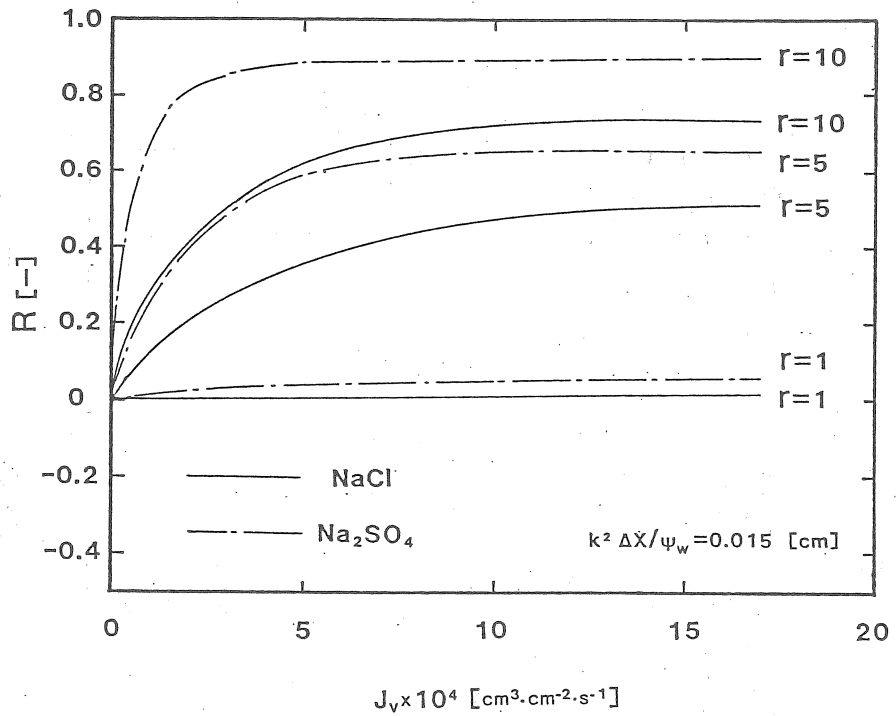


図 1.4 阻止率の流束依存性 (計算値)

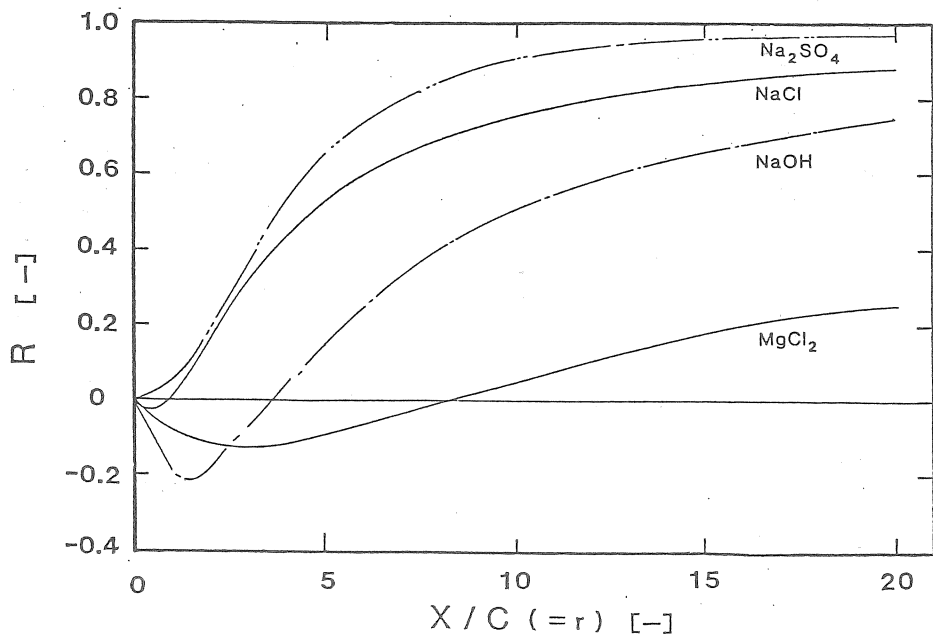


図 1.5 種々の電解質溶質の阻止率 (計算値)

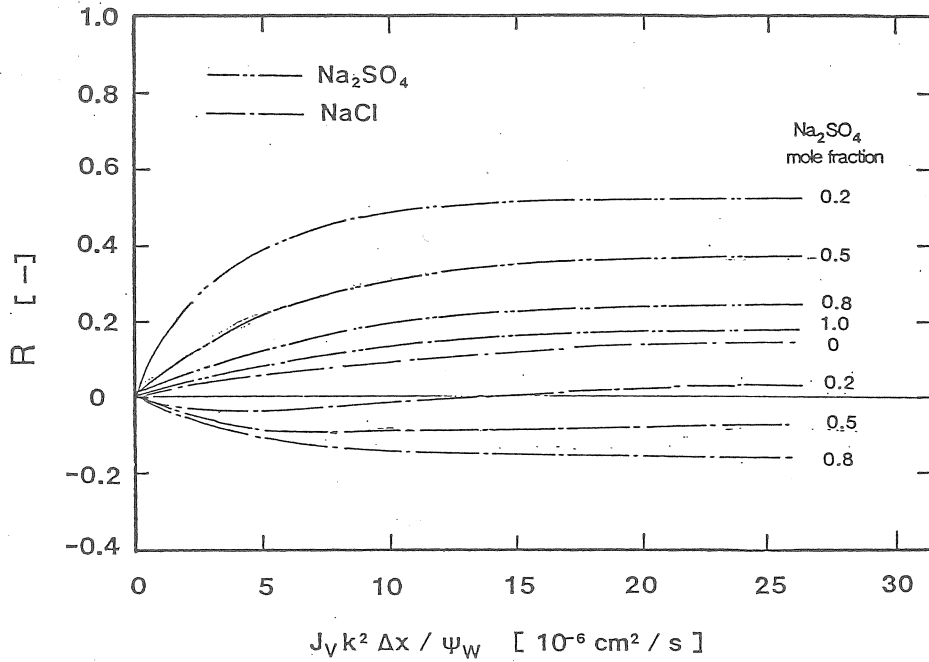


図 1 6 NaCl-Na₂SO₄混合系での阻止率と透過流束の関係 ($r = 2$ 、計算値)

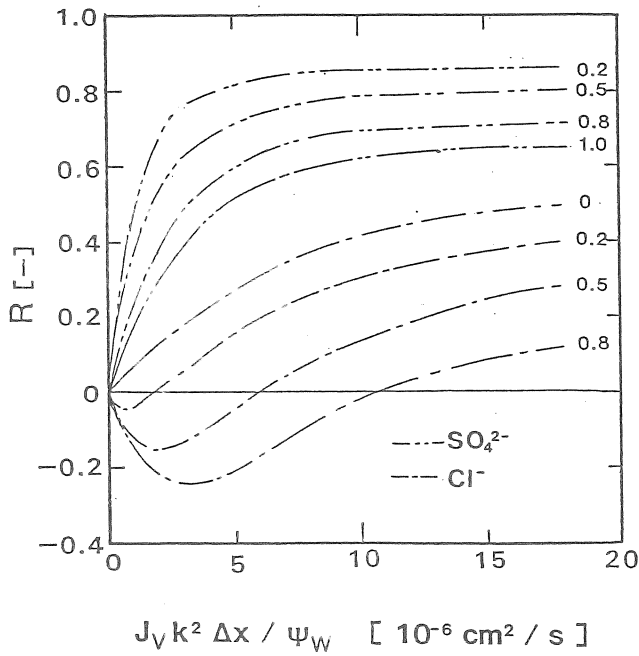


図 1 7 NaCl-Na₂SO₄混合系での阻止率と透過流束の関係 ($r = 5$ 、計算値)