

3. 電荷膜によるスケール成分の除去に関する研究 (No.8903)

中尾 真一 (東京大学)

1. 緒言 海水の淡水化、製塩などの海水利用工学において、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に、1価イオンと2価イオンとに異なる透過性を有する。^{1,2)}本研究では、負の固定電荷を有する低圧型逆浸透膜を用い、海水相当の濃度の供給液の逆浸透実験を行い、スケールの主成分となる2価イオンと1価イオンの分離性について検討した。

2. 実験 負の固定電荷を有する低圧型逆浸透膜 (NTR-7410, 7450; 日東電工製) を用い、圧力0.2~2.0 MPaで全循環濾過形式で逆浸透実験を行った。アニオンを共通イオンとするカチオン混合系 (NaCl-MgCl₂: 供給液濃度 30 mol·m⁻³)、及び、海水相当の濃度と組成を持つ4イオン混合溶液 (Na⁺ 480; Mg²⁺ 43; Cl⁻ 510; SO₄²⁻ 28 mol·m⁻³) のイオン分離実験を行った。

3. 結果と考察 カチオン混合系における各カチオン阻止率の供給液モル分率依存性・圧力依存性の実験から、前報¹⁾のアニオン混合系とは異なり、1-2価カチオンの分離性は良好ではないことが示された。海水相当濃度の溶液を供給液とした場合における、NTR-7410、NTR-7450膜の各イオン阻止率と圧力の関係をそれぞれFig.1、2に示す。2価アニオンである硫酸イオンは、1価アニオンの塩素イオンの阻止率より大きかった。特にNTR-7450膜は、硫酸イオンに対して高い阻止率を有し、圧力の増加とともにイオンの阻止率は増加し、2 MPaでは80%程度の阻止率を示した。カチオンの分離性については、単成分系の場合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¹⁾が、2価カチオンのマグネシウムイオンの阻止率は、1価のナトリウムイオンより大きかったが、その差は小さく、カチオン分離性は良好ではない。NTR-7410膜は、全イオン種に対して小さい阻止率を示したが、NTR-7450膜は海水相当濃度の溶液に対しても、1-2価アニオンの分離が十分可能であることが示された。

イオン透過流束に体積流の寄与を考慮したextended Nernst-Planck式²⁾に基づき、カチオン混合系の阻止率の解析を行なった結果、有効荷電密度と有効膜厚をパラメーターとすることで、各イオンの阻止率の挙動を表すことが可能であった。

文献

- 1) 都留ら, 海水学会40年要旨集16(1989)
- 2) 都留ら, 化工22回秋季大会要旨集0309(1989)

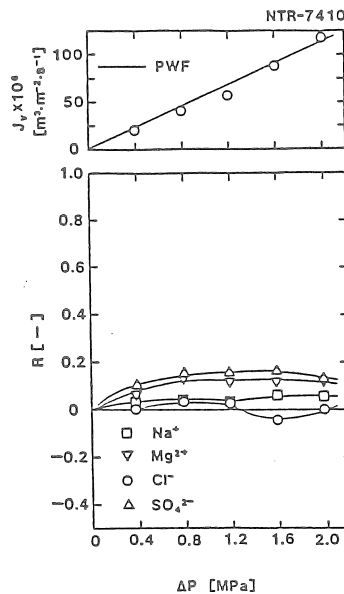


Fig.1 阻止率と圧力の関係
(NTR-7410膜)

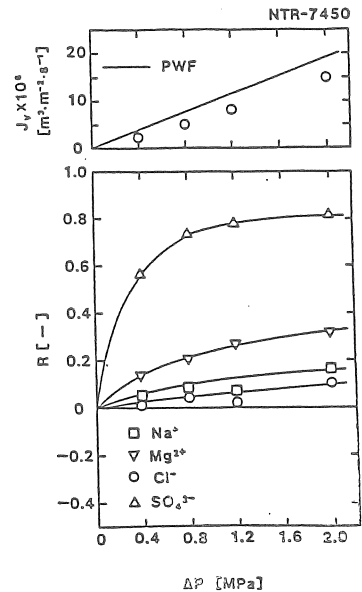


Fig.2 阻止率と圧力の関係
(NTR-7450膜)

3. 荷電膜によるスケール成分の除去に関する研究 (No.8903)

中尾真一(東京大学)

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研究課題である。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は、海水中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等の2価イオンなどを構成成分とする、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溶液のpHを中性付近にコントロールし、溶液中の炭酸イオンを炭酸ガスとして追い出す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、実用化されているが、いずれも何らかの添加剤・薬剤を加えており、経済性や運転管理上問題があると考えられる。

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。逆浸透法でイオン分離が可能となれば、添加物を加えることなく、連続的にスケール成分を除去することが可能となろう。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。荷電型逆浸透膜法を用いることでイオン分離が可能となれば、溶液に酸やスケール防止剤などを添加することなく、連続的にスケール成分が除去できるものと期待される。

本報告では、市販の荷電型低圧逆浸透膜を用い、①電解質混合溶液の透過実験②海水模擬溶液での透過実験結果③extended Nernst-Planck式に基づいた実験値の解析結果について報告する。

2. 実験

2. 1. 使用膜および実験装置

負の固定電荷を有する低圧逆浸透膜（日東電工㈱製 NTR-7410,7450）を実験に用いた。NTR-7410, 7450は、 $0.3\mu\text{m}$ のスルホン化ポリエーテルスルホン（イオン交換容量 $1.0\text{ mol}\cdot(\text{kg}\text{-polymer})^{-1}$ ）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。

透過実験は全循環流通方式で行なった。透過液を再びフィードタンクに戻す全循環濾過法のため、供給液濃度は一定に保たれる。供給液温度を $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、原液流速 $6\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ 、圧力を $0\sim 2\text{ MPa}$ の範囲で圧力変化実験を行った。膜モジュールは、流通型平膜セル（日東電工㈱、Co-70F、膜面積 35.5 cm^2 ）を使用した。

2. 2. カチオン混合溶液の分離実験

負に帯電した膜に対し、共通のアニオンを持つカチオン混合液として $\text{NaCl}\text{-MgCl}_2$ 混合溶液のカチオン分離実験を行った。供給液濃度を $30\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ で一定とし、モル分率（ $0\sim 1.0$ ）、操作圧力を変化させ、各イオンの阻止率を求めた。透過液濃度の分析は、原子吸光（島津製作所；AA-646）を用いた。

2. 3. 海水模擬液でのイオン分離実験

海水模擬液として、海水とほぼ同程度のイオン強度・組成を持つ溶液2種類をイオン分離実験に用いた。カチオン1種（ナトリウムイオン）とアニオン2種類（塩素、硫酸イオン）を含む模擬液A、及び、カチオン2種類（ナトリウム、マグネシウムイオン）アニオン2種類（塩素、硫酸イオン）を含む模擬液Bの2種類を調整した。模擬液のイオン種・濃度を表1に示す。

表1. 海水模擬溶液の組成

	模擬溶液 A			模擬溶液 B	
	M.W.	濃度		濃度	
		$[\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$[\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$[\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}]$	$[\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}]$
Na^+	22.99	589.0	13.54	480.0	11.03
Mg^{2+}	24.30	0	0	42.5	1.03
Cl^-	35.45	534.0	18.93	509.8	18.07
SO_4^{2-}	96.06	27.6	2.65	27.6	2.65

また、構成イオン種の見かけの阻止率 R_{obs} は、次式で定義した。

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

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。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。

3. 実験結果

3. 1. カチオン混合溶液の分離実験

NaCl-MgCl₂混合溶液における、阻止率及び透過流速と圧力との関係を Fig.1 にNTR-7410膜の結果を、Fig.2にNTR-7450膜の結果を示す。ナトリウム、マグネシウムイオンの阻止率の差は大きくなかったので別々のグラフで表わした。

単独系では、1価カチオンであるナトリウムイオンの方が、2価カチオンのマグネシウムイオンより大きな阻止率を示したが、これは膜の持つ負の固定電荷とカチオンの電気的な相互作用(Donnan平衡)から容易に推測される。しかし、混合溶液では、いずれのモル分率においても2価カチオンであるマグネシウムイオンの方がやや大きな阻止率を示したが、両者の差は大きくない。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。

3. 2. 海水模擬液でのイオン分離実験

Fig.3に模擬液Aの結果を、Fig.4に模擬液Bの結果を、NTR-7410、7450膜の結果をそれぞれ示す。

3種イオン混合溶液であるA液の場合、2価アニオンである硫酸イオンは、1価アニオンの塩素イオンの阻止率より大きかった。特にNTR-7450膜は、硫酸イオンに対して高い阻止率を有し、圧力の増加とともにイオンの阻止率は増加し、2 MPaでは90%程度の阻止率を示した。NTR-7410膜は、全イオン種に対して小さい阻止率を示したが、NTR-7450膜は海水相当濃度の溶液に対しても、1-2価アニオンの分離が十分可能であることが明らかになった。

4種イオン混合溶液であるB液においても、アニオンの分離性は3種イオン混合溶液A液と同様の挙動を示した。カチオンの分離性については、30 mol・m⁻³のカチオン混合溶液と同様に、2価カチオンのマグネシウムイオンの阻止率は、1価のナトリウムイオンより大きかったが、その差は小さくカチオン分離性は良好ではない。

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

基礎式として用いたextended Nernst-Planck式は、(1)式で表わされる。

$$j_i = -c_i u_i \cdot (d\tilde{\mu}_i/dx) + \beta_i c_i j_v \quad (1)$$

ここで $\tilde{\mu}_i$ は*i*種イオンの電気化学ポテンシャルを表わし、(2)式で表わせる。

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i^c + F z_i \psi \quad (2)$$

$$= \mu_i^* + RT \cdot \ln a_i + \bar{v}_i \cdot P + z_i F \psi$$

(1)式は、*i*種イオンの透過流束は、電気化学ポテンシャルの勾配による項と体積流束の寄与の和で表わせることを示す。 β は、Dresner³⁾によって導入された体積流束と溶質流束のカップリングを表わす係数であり、非平衡熱力学に基づいた透過流束式では、 $(1 - \sigma)$ に相当する。限外濾過で用いられる細孔理論では、 $\sigma (= 1 - \beta)$ は膜細孔径と溶質径の差による立体的形状に基づいた摩擦によって解析されている。

(1)式は、荷電を持った高分子電解質溶液中を溶質が透過するというモデルを想定しており、細孔理論のように、ある細孔径と膜厚を有する膜の中をある大きさを持ったイオンが透過するというモデルではないが、(1)式を荷電表面を持つ細孔モデルへ拡張することは可能であり、現在検討中である。すなわち、表面に荷電基を持った細孔を膜が有していると考え、細孔内の半径方向に濃度・電位分布が存在すると考える。その際、 β は、細孔径と溶質径といった立体的な形状だけでなく、半径方向の距離の関数となるが、Debye長さが細孔径に比べて長いときは、細孔内の濃度分布や電位分布は均一と考えることができる⁸⁾ことが示されており、上記のモデルでイオンの透過流束を記述可能である。今回用いた膜は細孔半径が約3nmであり、イオン半径よりもずっと大きいことから立体的な摩擦を考慮する必要のないこと、また、濃度が10mMでのDebye長さはNaClで3nmであるので、細孔内の濃度分布ら電位分布はほぼ均一と仮定できることから、 β を1と考えて実験データを解析可能である。

(2)式を(1)式に代入することで、基礎式(3)を得る。

$$j_i = -RT \cdot c_i u_i \cdot (d \ln a_i / dx) - z_i c_i u_i F \cdot (d\psi / dx) + c_i j_v \quad (3)$$

膜内外での電気的中性条件は、(4)式で表わされる。

$$\begin{aligned}\sum z_i C_i &= 0 && \text{(膜外)} \\ \sum z_i c_i &= X && \text{(膜内)}\end{aligned}\tag{4}$$

外部電流を流していないので、電気的中性条件が成立する。

$$I = 0 = \sum z_i j_i \tag{5}$$

透過流束は、膜内の各所に於て定常状態なので

$$\frac{d}{dx} j_i = 0 \tag{6}$$

となる。

境界条件は、膜厚を Δx とすると次式で表わせる。

$$\begin{aligned}x = 0 &; C_i = C_{i,m} \\ x = \Delta x &; C_i = C_{i,p}\end{aligned}\tag{7}$$

逆浸透条件から、透過液濃度は次式で表わせる。

$$C_{i,p} = j_i / j_v \tag{8}$$

界面でのイオンの分配に、Donnan平衡を仮定する。

$$\left(\frac{c_i}{C_i} \right)^{1/z_i} = \exp \left(- \frac{F}{RT} \Delta \psi \right) \tag{9}$$

以上が、荷電膜でのイオンの透過流束を表わす基礎式となる。また、実際の膜透過では、膜固定電荷密度 X は、必ずしも熱力学的に有効でないことが明らかにされており、有効荷電密度を考慮する必要がある。⁹⁾

② 計算方法

基礎式を逆浸透法に於いて実際的に用いるためには、阻止率を透過流束・供給液濃度・有効荷電密度の関数として基礎式を解く必要がある。基礎式(3)式の電位勾配 $d\psi/dx$ は各イオンに共通なので(3)式に z_i/u_i を掛けて膜内での中性条件を用いることで電位勾配項を導くことが可能であり、(3)式に代入することで(10)式を得る。

$$u_i RT \frac{d}{dx} c_i = -j_i + c_i j_v + z_i c_i u_i \cdot \frac{\sum \left(\frac{z_i}{u_i} (j_i - c_i j_v) \right)}{\sum (z_i c_i)} \tag{10}$$

(10)式は、 i 種イオンの濃度分布は、濃度 c_i および透過流束 j_i の関数として表わされており、濃度の境界条件と透過流束 j が決まれば、膜内の濃度分布を決定できることを示す。実際の計算では、(10)式をRunge-Kutta-Gill法を用いて計算し、境界条件(7)(8)式を満たすような透過液濃度 C_p を試行錯誤法によって求めた。

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。基礎式の透過流束は膜中水基準のため、実際の透過実験値(膜断面積基準の透過流束 J_i 、 J_v)と比較するためには、膜表面開孔比 A_k を考慮する必要がある。また、膜の有効厚みとして Δx を積分範囲とした。阻止率の計算値は、有効荷電密度 ϕX と膜構造因子 $\Delta x / A_k$ をパラメーターとすることで表わせることが、種々の条件に於ける計算結果から明かとなった。

4. 2. 解析結果

今回の解析では、単成分の透過実験データから多成分系の透過実験データを予測する手法の検討を行った。

①膜パラメーターである ϕX 、 $\Delta x / A_k$ を、単成分の透過実験から求める。

但し、 $\Delta x / A_k$ は、膜の構造的なパラメーターなのでイオン種・イオン種の濃度によらず同一の値をとり、 ϕX には、溶質・濃度依存性があることを考慮する。

②混合系での阻止率の計算は、単成分系から算出した求めた $\Delta x / A_k$ および混合溶液の有効荷電密度((11)式)を算出する。

$$(\phi X)_{\text{mix}} = \sum_s (\phi X)_s^0 \cdot x_s \quad (11)$$

(11)式は、単成分での有効荷電密度 $(\phi X)_s^0$ にモル分率 x_s を掛け、全イオン種に対して和をとることで、混合時の有効荷電密度が表わせるとする、有効荷電密度の相加性を仮定した。

Fig.5に、昨年度報告したアニオン混合系でのイオン阻止率と透過流束の解析結果を示す。図中の実線は計算線を表わす。実験値と計算線の一致は良好であり、塩素イオンが負の阻止率(透過側で濃縮)を示し、透過流束の上昇とともに阻止率が負から正に増加する実験データも定量的に示された。

Figs.1, 2の実線が、カチオン混合溶液のイオン阻止率の計算線を表わす。透過実験では、単成分では、1価カチオンのナトリウムイオンの方が2価カチオンのマグネシウムイオンより大きな阻止率を示し、混合溶液では、いずれのモル分率においても2価カチオンであるマグネシウムイオンの方が大きな阻止率を示すという実験結果が得られたが、extended Nernst-Planck式に基づき解析した結果、これらのイオン阻止率の挙動も十分説明できることが明らかになった。

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性について検討した結果、extended Nernst-Planck式で荷電型逆浸透膜中のイオンの輸送現象が表現できることが明らかになった。カチオンの阻止率の差は、アニオンに比べて小さく、負の固定電荷を有する逆浸透膜は、1-2価アニオンの分離は効率的に行えるが、1-2価カチオン分離には適さないことが示された。

5. 今後の課題

これまでに、負の固定電荷を有する低圧型の荷電型逆浸透膜を用い、以下のことを明らかにした。

単成分系の透過実験から、①カチオンが共通イオンの場合、1価アニオン溶質よりも2価アニオン溶質の阻止率が高い。②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高い。

1-2価アニオン混合系の分離実験から、1価アニオンと2価アニオンの阻止率の差は大きく、1-2価の分離性は良好であった。また、1価アニオンは、ある操作条件では透過側で濃縮する場合があった。また、アニオン共通の場合、1価と2価のカチオンは、単成分系ではその阻止率の差は大きくとも、混合系では阻止率の差は小さいことを実験的に明らかにした。

また、さらに、海水相当の濃度の溶液に対しても、イオン分離が可能であることを実験的に明らかにした。

これまでの研究成果をふまえて、今年度は、以下を研究課題とする。

1) 層状に異なる極性の荷電層を有する荷電型逆浸透膜の作成と物性評価

負の固定電荷を有する逆浸透膜は、アニオンの分離には効率的に行えるが、カチオン分離には適さないことが実験的・理論的にも示されるので、カチオン・アニオン両方に対して1-2価イオンの分離が効率的に行えるように、層状に異なる極性の荷電層を有する2層膜(複極性膜-バイポーラ膜)の作成を目的とする。層状に荷電層を持つ膜は、電気透析膜で1-2価イオン分離の向上を目的として開発されているが、逆浸透膜においてもイオン選択性に有効かどうかについて検討を加えた例はない。

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下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。

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., Johanson, J. S., Chapter 8 in Principles 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、喜多見書房(1985)
- 6) 都留ら、日本海水学会第40年会、16(1989)
- 7) 都留ら、化学工学協会22回秋季大会要旨集0309(1989)
- 8) Probst, R. F., A. A. Sonin and D. Yung: Desalination, 13, 303 (1973)
- 9) Tsuru T., S. Nakao and S. Kimura: J. Chem Eng. Japan, accepted

<Nomenclature>

- A_k = surface porosity [-]
 C = concentration [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
 c = concentration in membrane [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
 F = Faraday constant 96 485 [$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$]
 I = current density [$\text{A}\cdot\text{m}^2$]
 j_s = solute flux based on membrane pore area [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
 J_s = solute flux based on membrane area [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
 j_v = volume flux based on membrane pore area [$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
 J_v = volume flux [$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
 ΔP = applied pressure [Pa]
 R = real rejection [-]
or gas constant [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
 T = temperature [K]
 u_i = mobility [$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$]
 X = charge density [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
 ϕX = effective charge density [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
 Δx = membrane thickness [m]
 z_i = valence of ion
- β = convective coupling coefficient [-]
 ξ = concentration ratio [-]
 σ = reflection coefficient [-]
 ϕ = effective charge density coefficient [-]
 ψ = electric potential [V]
 $\Delta\psi$ = Donna potential at interface [V]

<subscripts>

- b; bulk
m; membrane surface
p; permeate
mix; mixture
+; cation
-; anion

<Superscript>

- o; free solution or single

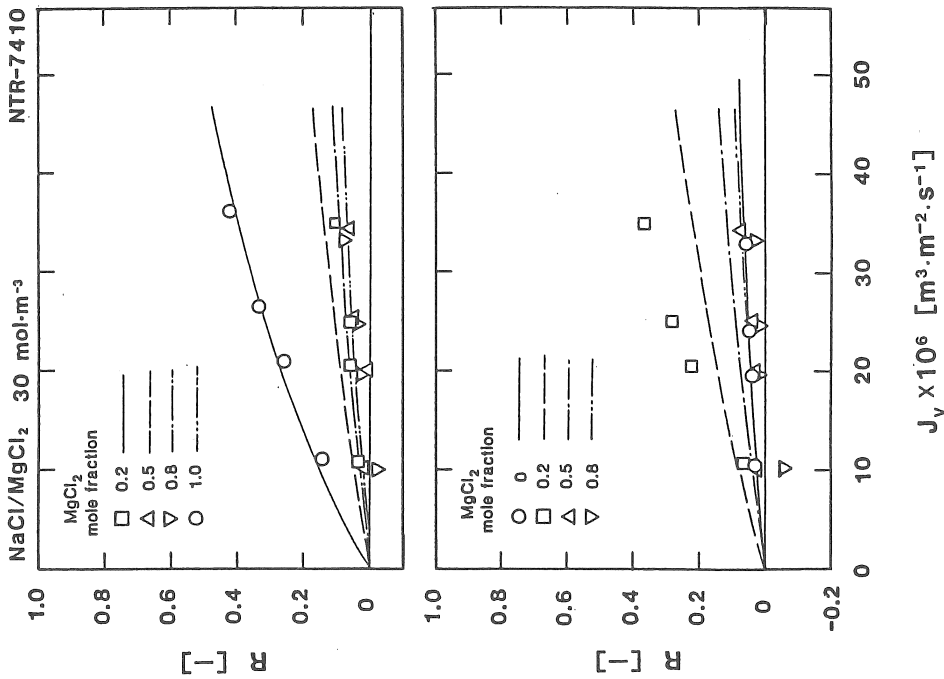


Fig. 1 阻止率と透過流束の関係
 (NaMgCl₂混合系 30 mol·m⁻³
 NTR-7410膜、図中の線は計算線)

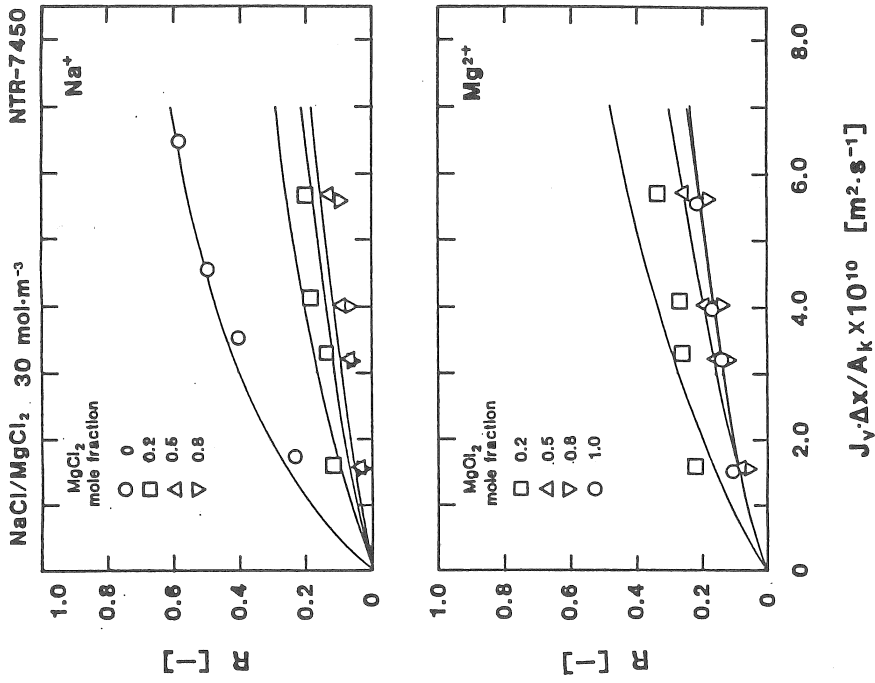


Fig. 2 阻止率と透過流束の関係
 (NaCl-MgCl₂混合系 30 mol·m⁻³
 NTR-7450膜、図中の線は計算線
 A_k/Δx = 84·10⁻⁶m)

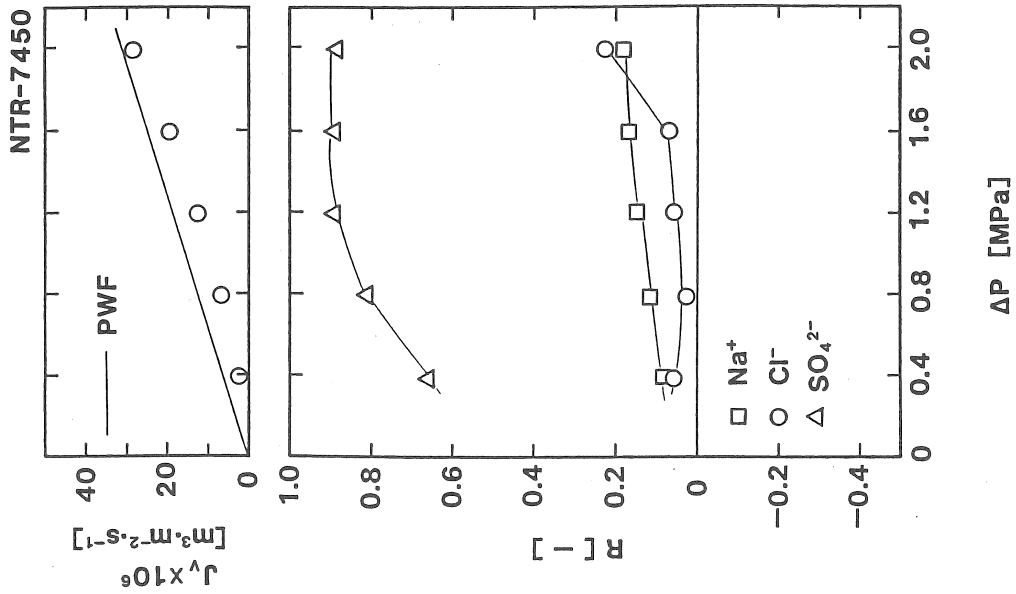


Fig. 3-b 阻止率と透過流束の圧力依存性
(海水模擬液 A, NTR-7450)

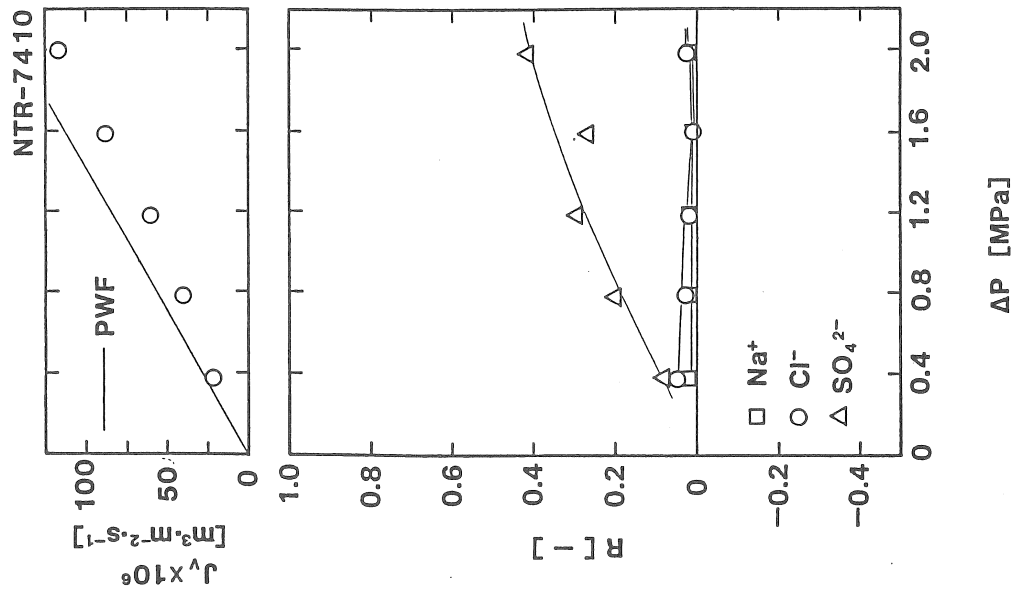


Fig. 3-a 阻止率と透過流束の圧力依存性
(海水模擬液 A, NTR-7410)

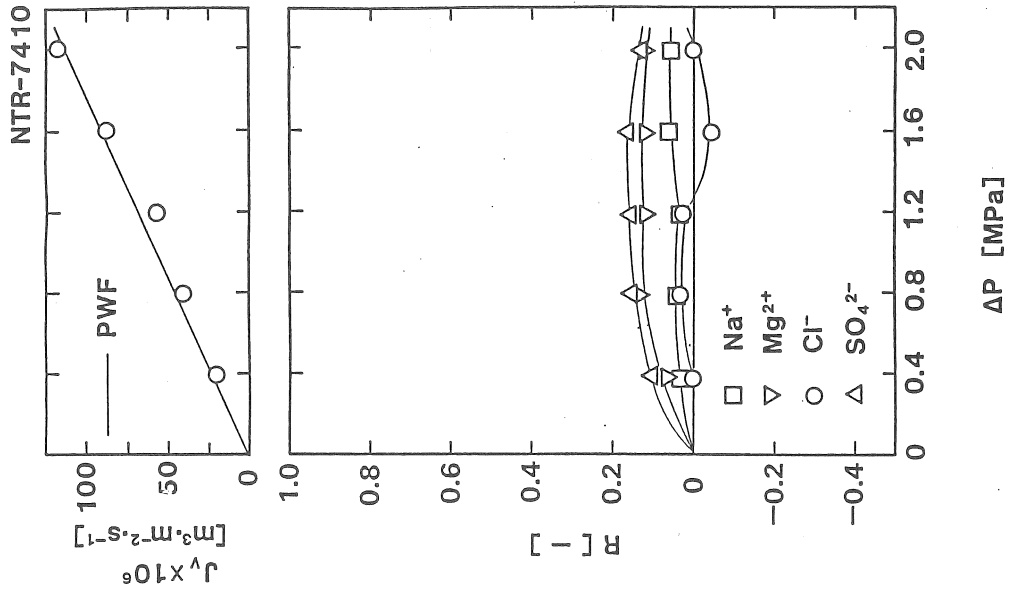


Fig. 4-b 阻止率と透過流束の圧力依存性
(海水模擬液B、NTR-7450)

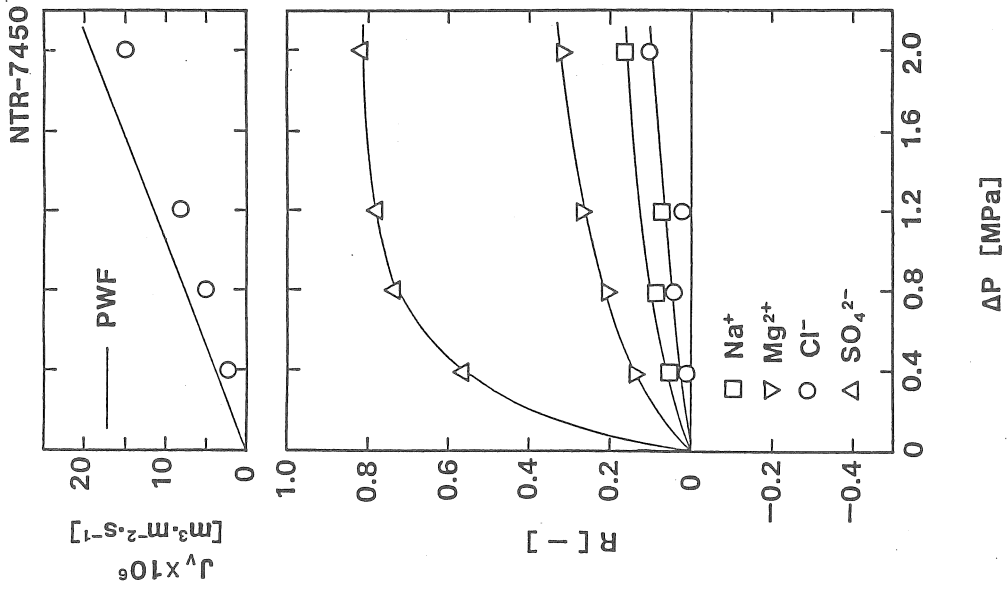


Fig. 4-a 阻止率と透過流束の圧力依存性
(海水模擬液B、NTR-7410)

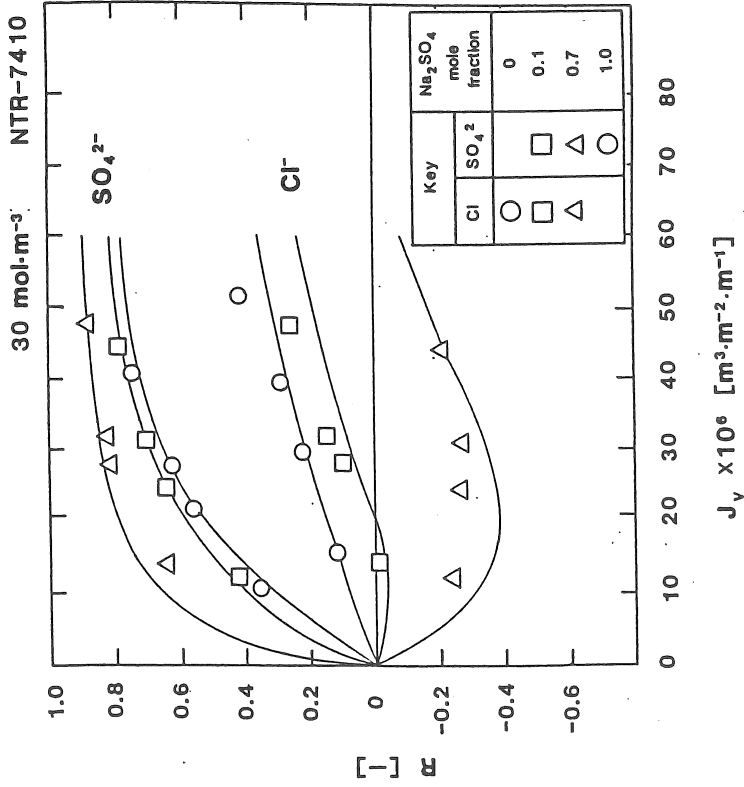


Fig. 5-b 阻止率の透過流束依存性
(NaCl-Na₂SO₄混合溶液、30 mol·m⁻³
NTR-7410膜、図中の線は計算線)

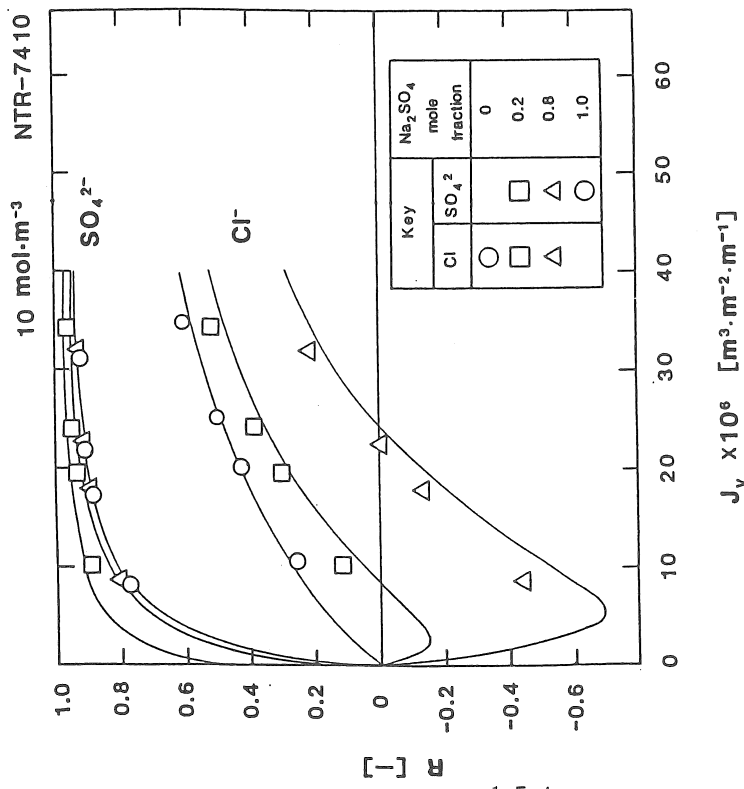


Fig. 5-a 阻止率の透過流束依存性
(NaCl-Na₂SO₄混合溶液、10 mol·m⁻³
NTR-7410膜、図中の線は計算線)

Study of Scale Removal with Charged Membranes

Nakao Shin-ichi and Tsuru Toshinori

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan

Summary

To prevent scale forming is a key technology to make use of sea water to various industrial field. Divalent ions such as calcium, carbonate and sulfate ion are principal ingredients which form scales (precipitation fouling). The purpose of this study is to verify the separation ability of monovalent ions and divalent ions with charged reverse osmosis membranes experimentally and theoretically. The extended Nernst-Planck equation is applied by considering the effective charge densities to analyze the separation ability of single and mixed electrolyte solutions. Low pressure type of reverse osmosis membranes were used to separate coion mixture (sodium chloride/ sodium sulfate) , counterion mixtures (sodium chloride/ magnesium chloride) and artificial sea water. Uni- and divalent ion in coion mixtures was found to be separated effectively. Especially, monovalent ion (chloride ion) showed negative rejection. Those in counter- ion mixtures were not separated so efficiently as in coion mixtures. Uni- and divalent coions in artificial sea water was efficiently separated. By applying the extended Nernst-Planck equation, two transport parameters (effective charge density and structural parameters) were obtained from the experimental data of the single electrolyte solution. Rejection in mixtures is found to be able to predicted by using the transport parameters obtained from of the single electrolyte experiment.