9006　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）

1．緒言　バイポーラ膜とは、異なる極性の荷電を層状に有する荷電膜であり、電気透析膜の１－２価イオン選択性の向上を目的として開発された。我々は、バイポーラ膜が逆浸透法においてもイオン分離に有効であることを明らかにしたが、選択性の発現には最適な製膜条件があった。[1,2,3] 海水の１－２価イオン分離への応用を目的として 1)バイポーラ膜の透過機構をモデル化し、2)逆浸透実験を行ったので報告する。

2．透過モデル[3]　直列型複合膜の透過モデルをバイポーラ膜に援用した。正(a層)と負の固定電荷層(b層)が直列に並び、その間に無限に薄い中性の中間層(i層)を考える。阻止性が、篩効果に依らず静電気効果のみで発現するとし、a, b層の開孔比と有効膜厚の比、荷電密度をそれぞれ $(A_k/\Delta x)_a$, CX_a, $(A_k/\Delta x)_b$, CX_b とし、各層において電気的中性・電流ゼロ・Donnan平衡・逆浸透条件を用い透過基礎式(extended Nernst-Planck式)を数値計算することで、電解質単成分・混合系の阻止率を求めることができる。

3．実験　スルホン化ポリエーテルスルホンを緻密層に有する荷電型逆浸透膜(NTR-7410, 7450膜:日東電工製)の上に、ポリエチレンイミン(PEI, 分子量70,000)を正の荷電層とするバイポーラ膜を製膜した。[1,2] バイポーラ膜のイオンの逆浸透分離性の評価のために、電解質単成分(NaCl, $MgCl_2$, Na_2SO_4)、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; Mg^{2+} 43; Cl^- 510; SO_4^{2-} 28 mol·m^{-3}）のイオン分離実験を行った。

4．結果と考察　海水相当の組成と濃度の溶液におけるモデル計算結果として、荷電層厚み比 r_t ($=\Delta x_a/\Delta x_b$)が 0.1 の場合について、荷電密度比 r_x ($=CX_a/CX_b$)に対するイオン阻止率をFig.1 に示す。正荷電層（a層）の荷電密度の増加とともに、２価カチオンの Mg^{2+}の阻止率は大きく上昇し、２価アニオンである SO_4^{2-}の阻止率は高い値を示したままである。一方、１価のアニオン・カチオンの阻止率はともに小さく、１－２価イオン分離がバイポーラ逆浸透膜で有効に行われることが示される。

Fig.2に人工海水のバイポーラ膜（PEI 100 ppm 処理）によるイオン阻止率を示す。２価イオンのSO_4^{2-}, Mg^{2+} は、１価イオンの Na^+, Cl^- よりも大きな阻止率を示した。一方 PEI で処理を行っていない負荷電のみの逆浸透膜は2価アニオンの SO_4^{2-} のみ高い阻止率を示す[4] ことから、バイポーラ膜が海水の１－２価イオンの分離に有効であることが示された。

文献　1)浦入ら,化学工学会23回秋期大会, M120(1990)　2)都留ら,膜シンポジウム'90(1990)　3)都留ら,化学工学会55年会要旨集C303(1991)　4)都留ら,海水学会41年会要旨集(10)(1990)

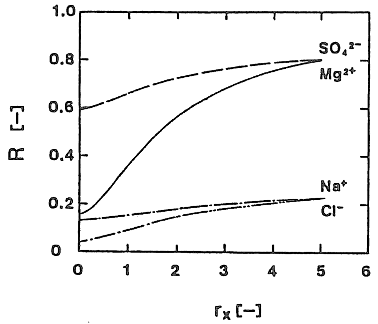

Fig.1 荷電密度比 r_x とイオン阻止率（人工海水 $J_v \cdot \Delta x_b/A_k$=5x10^{-10} m^2·s^{-1}, CX_b=-2000 mol·m^{-3}）

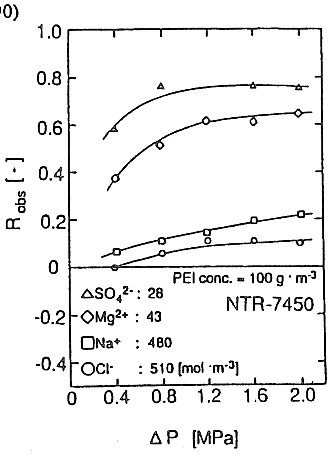

Fig.2 圧力に対するイオン阻止率（人工海水、NTR-7450）

9006　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）

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は重要な研究課題である。海水中に存在するカルシウム・マグネシウムイオンなどの２価カチオンと、硫酸イオン・炭酸イオンなどの２価アニオンにより生成する炭酸塩や硫酸塩が、スケールの主成分である。

本研究では、１価と２価イオンに透過性の差を持つと期待される荷電膜を用い、１価イオンとスケールの主成分である２価イオンの分離を逆浸透法で行うことを目的とする。これまでに、負荷電の低圧逆浸透膜を用い、以下のことを実験的に明らかにしてきた[3-5]。

単成分系の場合、

①カチオンが共通の場合、１価アニオンを含む溶質よりも２価アニオン溶質の阻止率が高い。

②アニオンの共通の場合、２価カチオンを含む溶質よりも１価カチオン溶質の阻止率が高い。

電解質混合溶液の場合、

③１価と２価の副イオンの阻止率の差は大きく、１－２価イオン選択性は良好である。
　また、１価副イオンは、ある操作条件では透過側で濃縮する場合がある。

④１価と２価の対イオンは、単成分系では阻止率の差は大きくとも、混合系での阻止率の差は小さい。

⑤海水相当の濃度の溶液に対しても、副イオン分離が可能である。

さらに、理論的な検討として、

⑥ extended Nernst-Planck 式を基礎式とし、荷電密度と膜構造因子をパラメーターとする輸送式を検討した結果、単成分、及び、混合系の実験結果を定量的に説明できる。

⑦荷電型逆浸透膜は、副イオンの価数選択性は良好であるが、対イオンの価数選択性は低いことを理論的にも明らかにした。

以上の結果から、負荷電の逆浸透膜だけでは１－２価イオン選択性を向上させることは不可能と考え、電気透析で１－２価イオン選択性を有する膜として知られているバイポーラ膜[2]を逆浸透法で用いること

検討する。 Fig. 1 に、負荷電膜（モノポーラ膜）とバイポーラ膜のイオンの逆浸透分離モデルを示す。静電気的な相互作用により、単一の荷電層（負荷電）の荷電膜は、副イオン（アニオン）の価数による分離性は良好であるが、対イオン（カチオン）の価数による分離は良好ではない。一方、バイポーラ膜（一層目＝正荷電、二層目＝負荷電）は、第一層目の荷電層で２価カチオンを強く阻止し、第二層目で２価アニオンを阻止し、膜全体として１－２価イオン選択性が発現すると期待される。

そこで、アニオン・カチオン両方に対して価数による選択性を有する、層状に異なる極性を有する逆浸透膜（バイポーラ膜）の開発、及び、そのイオン選択性を理論的に検討することを、本研究の目的とする。イオン交換膜の１価－２価イオンの選択性に関する研究はすでに行われている[2,3]が、荷電型逆浸透膜での研究例は少なく、バイポーラ膜を逆浸透法で用いた例はない。

１－２価イオンの選択が可能となれば、スケール成分の除去のみならず、有用な高価金属イオンの選択的回収など応用範囲は大きいと考えられる。加圧操作のみでイオンの相互分離が可能となれば、省エネルギー・効率的な分離プロセスになると考えられ、また応用範囲も広いもの考えられる。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と期待される。

２． 理論的研究

異なる極性の荷電層を２層に層状に持つ膜は、一般にバイポーラ膜と呼ばれる。おもに、イオン交換膜を用いて、膜電位や電気透析時のイオン選択性に関する研究が行なわれている。本研究で対象とするバイポーラ逆浸透膜は、溶質の透過流束の基礎式に体積透過流束の寄与を考慮すること（ extended Nernst－Planck 式を用いる）、及び、境界条件がバイポーラ膜の電気透析法・透析法と異なる点である。

２．１ 透過基礎式

本節で用いた透過モデル図を Fig. 2 に示す。Jagur-Grodzinski and Kedem[1]と同様な直列型複合膜を想定した。供給液側の荷電層（a 層）を正荷電、透過側の荷電層（b 層）を負荷電とし、その中間に無限に薄い中性の層（i 層）を考える。それぞれの層の荷電密度、膜厚を CX_a, CX_b, Δx_a, Δx_b とする。

計算に用いた諸式をまとめて以下に示す。

(1)透過基礎式

$$j_i = -RT\cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ell n a_i - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i j_v \qquad (2.1)$$

$$(i = 1, \ldots, n)$$

(2)電気的中性条件

膜内 $\sum_i (z_i c_i) + z_p X = 0$ (2.2) ； 外部溶液 $\sum_i (z_i C_i) = 0$ (2.3)

(3)電流ゼロ条件

$$I = \sum_i (z_i j_i) = 0 \tag{2.4}$$

(4)逆浸透条件

$$C_p = j_i / j_v \tag{2.5}$$

(5)膜界面での Donnan 平衡の仮定

$$\exp\left(-\frac{F}{RT}\Delta\psi^D\right) = \left(\frac{1}{k_i}\cdot\frac{a^m_i}{a^o_i}\right)^{1/z_i} = \left(\frac{1}{k_i}\cdot\frac{\gamma^m_i c^m_i}{\gamma^o_i C^o_i}\right)^{1/z_i} \tag{2.6}$$

(6)境界条件

バイポーラ膜の境界条件は、a，b 層に対して存在する。

$$\text{a 層}\quad x=0\quad C_i = C_{i,m}\qquad \text{b 層}\quad x=\Delta x_a\quad C_i = C_{i,i}$$
$$x=\Delta x_a\quad C_i = C_{i,i}\qquad x=\Delta x_a+\Delta x_b\quad C_i = C_{i,p} \tag{2.7}$$

本節ではモデル計算を行うため k_i，β_i，γ^m，$\gamma^o = 1$を仮定した。

２．２　計算条件

膜条件

a層（供給液側）　プラス　Δx_a　変化　　CX_a　変化

b層（透過液側）　マイナス　$\Delta x_b = 100\,\mu m$　　$CX_b = 100, 2000\ mol \cdot m^{-3}$

供給液濃度

単成分系　　$NaCl$ 30; Na_2SO_4, $MgCl_2$ 10 $mol \cdot m^{-3}$

海水　　Na^+ 500, Mg^{2+} 50, Cl^- 500, SO_4^{2-} 50 $mol \cdot m^{-3}$

（$NaCl$ 500, $MgSO_4$ 50 $mol \cdot m^{-3}$；海水とほぼ同組成）

透過流束　　$J_v = 0.1 \sim 500 \times 10^{-6}\ m/s$

計算結果は、a，b 層の荷電密比 r_x （$= CX_a/CX_b$）、膜厚比 r_t （$= \Delta x_a / \Delta x_b$）、b 層の荷電密度と供給液濃度の比である供給液濃度比 r_c （$= C_m / CX_b$）で整理した。

２．３　計算結果と考察

Fig. 3 に、バイポーラ膜の単成分の透過流束と阻止率の関係を示す。左向き、右向きの矢印が、負の膜（b層）単独、及び、正の膜（a層）単独での透過流束無限大における阻止率を示す。b層のみでは低い阻止率である $MgCl_2$ の阻止率が、バイポーラ膜では大きく上昇する。 一方、本来b層の阻止率の方が高い Na_2SO_4 も低透過流束域で高い阻止率を示す。また、１－１型の塩である $NaCl$ は、２価イオン電解質である $MgCl_2$, Na_2SO_4 よりも小さな阻止率を示すことが計算され、バイポーラ逆浸透膜の１－２価イオン分離の有効性が示される。

Na_2SO_4 阻止率は、透過流束の増大とともに極大値を示した後に、a層単独の阻止率へ漸近する。２層膜が阻止率に極大値を持つことは、b層が高い阻止率を持つ中性膜でも指摘されている[1]ことであるが、バイポーラ逆浸透膜でも同じ結果を示すことが示された。

Fig. 4 に単成分系での阻止率（R）と荷電密比 r_x の関係を示す。a層の荷電密度が上昇するにつれて、2価カチオン溶質の塩化マグネシウムの阻止率が急激に上昇する。一方、硫酸ナトリウムの阻止率は高い値を示したままであり、1－1型電解質の塩化ナトリウムは低い阻止率のままである。1－2価イオンの分離にバイポーラ膜が有効であることが示される。

Fig. 5 に阻止率と膜厚比の関係を示す。図中の矢印は、負荷電のみの阻止率を示す。a層の形成とともに2価カチオンの $MgCl_2$ の阻止率は急上昇し、Na_2SO_4 の阻止率は低下する。

膜厚比 r_t が大きくなると NaCl の阻止率は上昇し、Na_2SO_4 の阻止率が低下する。1－2価イオンの分離性が低下するのは、a層が膜全体の支配的な透過抵抗になり、膜全体の透過性がa層で決定されるからである（Fig. 4 で高透過流束の阻止挙動に相当する）。

透過流束にも依存しているが、グラフからa層とb層の荷電総量（膜厚x荷電密度）の比が 1／4～1／2 程度で、2価イオン電解質に対する阻止率が高いと考えられる。

Fig. 6 に、膜厚比に対する4イオン混合系（海水相当）の計算結果を示す。図中の矢印は、負荷電膜（b層）のみの阻止率を示す。海水相当の組成の供給液にも1－2価イオンの分離は良好であり、海水のイオン分離にもバイポーラ膜が有効であることが示唆される。

３．　実験[7)]

カチオン、アニオンの両方に対して1価－2価イオン選択性を有する逆浸透膜の製膜を目的として、負の固定電荷層と正荷電層からなる逆浸透膜（バイポーラ逆浸透膜）を作製した。スルホン化ポリエーテルスルホン膜を緻密層とする低圧型逆浸透膜（NTR-7410, 7450）の表面に、ポリエチレンイミン（PEI）または第4アミンからなる正荷電層を吸着法により形成することで、バイポーラ膜を製膜した。このバイポーラ膜を用いた電解質単成分の逆浸透実験結果から、1価－2価イオン選択性が向上することを明らかとした。すなわち、負荷電膜では2価アニオンのみ高い阻止性能を示したが、バイポーラ化することで2価カチオンの阻止性能も向上した。また、その1価－2価イオン選択性のためには、正・負の荷電量は最適値があった。また、人工海水の逆浸透実験でも、1価－2価イオン選択性が良好で、海水スケール成分の除去、2価イオンの除去に有効であると考えられる。

３．１　製膜

負の固定電荷層として、スルホン化ポリエーテルスルホンの緻密層を持つ低圧型逆浸透膜、NTR－7410, 7450（日東電工㈱製）を用いた。ポリエチレングリコールによって決定した分画分子量（MWCO）は、それぞれ 20,000－30,000, 10,000－20,000 である。正荷電層としてポリエチレンイミン（PEI, MW＝70,000; 和光純薬㈱製、繰り返しユニット当たりの分子量 43 ）水溶液または、第4アミノ基を有するオルフロック（MW＝20,000, オルガノ㈱製）を精製を行わずに用いた。

バイポーラ膜の製膜法は以下によった。平膜テストセル（膜面積;バッチ式: ULVAC 社製 13.2 cm^2，流通式:日東電工㈱製 C70F 型，(S)35.3，(L)40.7 cm^2）に、負荷電の逆浸透膜をセットし純水を 500 cm^3 通水洗浄する。PEI またはオルフロックをセルにいれて所定時間膜と接触し、吸着させた後純水で洗浄し正の荷電層を形成した。

製膜条件の検討として、PEI 濃度は 10，50，100，200，300 $g \cdot m^{-3}$、オルフロック濃度は 100 $g \cdot m^{-3}$、pH は 6 程度、時間は 0.5，1，2，4，8，24，48 hrs で行った。膜の MWCO よりいずれの高分子電解質は分子量は大きく、膜内に入らず表面にのみ存在していると考えられる。

３．２　透過実験

様々な条件で製膜した膜を用い、電解質単成分水溶液（NaCl，Na_2SO_4 及び $MgCl_2$: 30 $mol \cdot m^{-3}$）の透過実験を行った。バッチセルを使用し、圧力は 0.3 MPa とした。さらに、流通セルを用い、海水相当濃度と組成からなる４種イオン混合溶液（Na^+ 480，Mg^{2+} 43，Cl^- 510，$SO_4{}^{2-}$ 28 $mol \cdot m^{-3}$）のイオン分離実験（ΔP＝0.4〜2.0 MPa ）を行った。

実験に全循環流通セルの供給液線速は (S) 0.65、(L) 0.75 $m \cdot s^{-1}$ であり、透過液も供給タンクに戻すことで供給液濃度を一定に保った。バッチ式セルの場合、攪拌子(直径＝3.3cm)の回転数 600 rpm とした。単成分系の濃度分析には電気電導度計を用い、混合系のアニオンの濃度分析には高速イオンクロマトグラフィー（東ソー：TSK gel IC-Anion-PW_{XL}）、カチオンの濃度分析には原子吸光分光光度計（島津製作所：AA-646）を用いた。実験は 25 ℃で行った。

４．　実験結果と考察

４．１　製膜条件

単層の荷電型逆浸透膜は価数の高い副イオンを持つ電解質を阻止し、価数の高い対イオンを持つ電解質ほど阻止率は低い。供給液濃度が高くなる、即ちイオン強度が高くなると副イオンも Donnan 排除を受けず、荷電による阻止は小さくなる。また、一般に逆浸透膜・限外濾過膜にみられるような、阻止性能の透過流束依存性がある。

Fig. 7 に NTR-7450 の PEI 吸着平衡濃度と電解質単成分の阻止率の関係を示す。 PEI 吸着のない負荷電膜の状態での単成分の阻止率（図中の線）は、Na_2SO_4(0.82)〉NaCl(0.34)〉$MgCl_2$(0.14)である。２価アニオンをもつ電解質は１価アニオンをもつ電解質よりも大きな阻止率を示し、２価カチオンからなる電解質は１価カチオン電解質よりも小さな阻止率を示した。これは、膜の負の固定電荷とアニオンの静電気的相互作用（Donnan 排除）によると考えられる。

PEI 処理膜の阻止性能は、PEI 濃度の上昇と共に負荷電膜から正荷電膜に変化したと考えられる。即ち、PEI 濃度 10 $g \cdot m^{-3}$ では、Na_2SO_4 は $MgCl_2$ よりも大きな阻止率を示し、膜全体として負荷電性を示した

が、200 $g \cdot m^{-3}$ 以上では Na_2SO_4 の阻止率は大きく低下し、$MgCl_2$ の阻止率は上昇し正荷電性を示した。NaCl の阻止率は正の荷電層の形成によらず、ほぼ一定の値を示した。50～100 $g \cdot m^{-3}$ で１価－２価イオン選択性が発現し、バイポーラ膜が良好に形成されたと考えられる。J_v は PEI の吸着量、及び、電解質の種類による大きな変化はみられなかった。

Fig. 8 に NTR-7410 の結果を示すが、Fig. 7 とは異なり PEI の吸着によって 10 $g \cdot m^{-3}$ で中性膜の透過性を、100 $g \cdot m^{-3}$ では正荷電膜の透過性能を示した。NTR-7410 膜は負の固定電荷量が少ないために、PEI とのイオン交換で負の固定電荷が中和したものと考えられる。

これらのことより、１価－２価イオン選択性の発現には正と負の固定電荷には最適な組合せがあるものと考えられる。また、NTR-7450 膜の場合と同様に、J_v は PEI の吸着量、及び電解質の種類による大きな変化はみられなかった。

４．２　人工海水への応用

Fig. 9, 10 はそれぞれ NTR-7450 膜（未処理、及び 100 $g \cdot m^{-3}$ PEI 処理）の人工海水に対するイオンの阻止率の圧力依存性を示す。未処理膜は２価イオンの $SO_4{}^{2-}$ のみ阻止し(約80 %)、Mg^{2+} の阻止率は小さかった(30 %)。

PEI 処理膜は２価イオンの $SO_4{}^{2-}$(80 %)、Mg^{2+} イオン(65 %)共に、１価イオンの Na^+(20 %)、Cl^-(10 %)よりも大きな阻止率を示した。即ち、$SO_4{}^{2-}$ の阻止率はほぼ変わらず、Mg^{2+} の阻止率のみ上昇し、バイポーラ膜が海水相当濃度でも有効であることが示された。海水スケール成分の除去、２価イオンの除去に有効であると考えられる。

４．３　透過モデルとの対応

バイポーラ逆浸透膜モデルと NTR-7450 膜の実験値の比較を行った。Fig. 11 は、イオン交換特性をグラフに表わしたものである。測定法は、Sata[2] によった。図中の実線は、実験値の平均値を表わす。PEI の吸着平衡濃度と膜面積基準の吸着量（m1）、溶出されたカリウムイオン量(m2)、イオン交換されない自由な PEI（正荷電量 m3(＝m1－m2)）、負の荷電密度（m4(＝m0－m2)）を示す。 PEI 濃度の上昇とともに PEI の吸着量は増大し、Langumuir 型の吸着の傾向を示した。負の固定電荷量は PEI の吸着と共に低下し、 PEI は負の固定解離基とイオン交換することで吸着・固定化すると考えられる。 PEI 濃度 10 ppm でバイポーラ膜は全体として負の荷電性を、200 ppm では正の荷電性を有していることが示される。

高分子の固体表面への吸着状態は、低濃度では固体表面に直接付着したセグメント(Train 層）が多く、高濃度になるに従って溶液中に広がった部分（loop, tail 層）が大きくなると考えられている。

従って、a, b 層の荷電密度は PEI の吸着によらず一定であり、$(A_k/\Delta x)$が a 層では m3 に反比例し b 層では m4 に反比例すると考えられ、イオン交換量当たりの $A_k/\Delta x$ をそれぞれ k_a, k_b とすると次式で表わされる。

$$(A_k/\Delta x)_a = k_a/m3,\ CX_a = const;\ (A_k/\Delta x)_b = k_b/m4,\ CX_b = const \quad (4.1)$$

Fig. 11 の結果と上記の仮定を用い、フィティングパラメーターを CX_a, k_a として求めた阻止率と実験値との比較を Fig. 12 に示す。b層は NTR-7450 膜なので、計算に用いた k_b, CX_b はこれまでに得られた値[5)]を用いた。a層の有効荷電密度はイオン種によって異なると考えられるが、ここではすべての溶質に対して同一であるとした。

求めたパラメーターの値は $CX_a = 4000\ mol\cdot m^{-3}$ と大きな値であるが、PEI の電荷密度が $23\ meq\cdot g^{-1}$ なので約 17 wt% PEI に相当する。また、単位イオン交換量当たりの水透過係数の k_a は、NTR-7450 の値と比べるとかなり大きな値であるが、PEI のルースな構造に起因すると考えられる。

求めたパラメーターの値の妥当性は今後検討の余地があるものの、計算結果と実験値は比較的よく一致しており、透過モデルの妥当性を示すとともに、１－２価イオンの分離には最適な膜構造（荷電構造）があることが示唆される。

５．結言及び今後の課題

負の荷電を有する NTR－7410、7450 膜の表面に正の荷電を有する高分子電解質（ PEI 、オルフロック）を吸着させることで、バイポーラ逆浸透膜を作製した。

NTR－7450 膜の場合、 PEI 水溶液濃度 50～100 $g\cdot m^{-3}$ の場合、アニオン、カチオン共に２価イオンの阻止率を高く維持しつつ１価イオンの阻止率は低く、１価－２価イオンの分離に適当であった。膜の荷電基のイオン交換特性の測定結果は透過実験結果とよい一致を示した。また、本研究で製膜したバイポーラ膜は、海水相当濃度においても１価－２価イオン選択性が良好であった。

さらに、バイポーラ逆浸透膜の理論的な研究成果として

①１－２価イオン選択透過性をextended Nernst-Planck式に基づいたモデル化を行ない、

②イオン選択性と荷電構造（厚み、荷電密度）との関係を明らかにした。

今後の課題として、以下の項目が考えられる。

①本研究のバイポーラ膜の作成法は、 PEI と負荷電膜のイオン交換に基づく吸着法によった。本方法では、正荷電・負荷電の両方が中和してしまい、本来の荷電量よりも小さくなる。

従って、バイポーラ膜の製膜を、他の方法（積層法、共有結合の形成[3)]、グラフト法[8)]など）によって製膜する必要があろう。

②本研究では、分子サイズによる１－２価イオン選択性についての検討は行っていない。バイポーラ膜と複合することでさらに１－２価イオン選択性が向上することが期待される。

使用記号

A_k = surface porosity [-]
a = activity in external solutiuon [-]
a = activity in membrane [-]
C = external concentration [$mol \cdot m^{-3}$]
c = concentration in membrane [$mol \cdot m^{-3}$]
CX = fixed charge density [$mol \cdot m^{-3}$]
F = Faraday constant 96 485 [$C \cdot mol^{-1}$]
I = current density [$A \cdot m^{-2}$]
J_s = ion flux [$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]
J_v = volume flux [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]
k = distribution coefficient [-]
m_0 = negatively charged membrane's ion exchanged amount per unit area [$g \cdot m^{-2}$]
m_1 = PEI layer's ion excange amount [$eq \cdot m^{-2}$]
m_2 = ion amount desorbed by PEI [$eq \cdot m^{-2}$]
m_3 = effective positive charge [$eq \cdot m^{-2}$]
P = solute permeability or hydraulic pressure [$m \cdot s^{-1}$] [Pa]

ΔP = transmembrane pressure [Pa]
q = amount of absorbed PEI [$g \cdot m^{-2}$]
R = real rejection ($= 1 - C_p/C_m$) [-] or gas constant [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
R_{obs} = observed rejection ($= 1 - C_p/C_b$) [-]
$r_c = C_m/CX_b$ [-]
$r_t = \Delta x_a / \Delta x_b$ [-]
$r_x = C_a / CX_b$ [-]
T = temperature [K]
u = mobility [$C \cdot m^{-2} \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$]
x = distance across membrane [m]
Δx = membrane thickness [m]
z = valence of ion [-]

γ = activity coefficient [-]
ψ = electric potential [V]
ψ_D = Donnan potential at interface [V]

<subscripts>

a; a-layer(feed side layer)
b; bulk or b-layer(permeate side layer)
m; membrane surface
p; permeate
i; i-th ion or i-layer(intermediate layer)

<superscript>

b; mixed solution (blended solution)
D; Donnan salt
m; solution in membrane
o; free solution

引用文献

1) Jagur-Grodzinski J. and O. Kedem: Desalination, 1, 327-341 (1966)
2) Sata T.: J. Colloid and Interface Science, 44, 393-407 (1973)
3) Sata T., R.Izuo and K.Tanaka:J. Membrane Science, 45, 197-208 (1989)
4) Tsuru, T. et al.: J. Chemical Engineering of Japan, 23(5), 604-610 (1990)
5) Tsuru, T. et al.: J. Chemical Engineering of Japan, in press
6) Tsuru, T. et al.: J. Chemical Engineering of Japan, in press
7) Urairi M. et al.: J. Membrane Science, submitted
8) Yokoyama Y. et al.: J. Membrane Science, 43, 165-175 (1989)

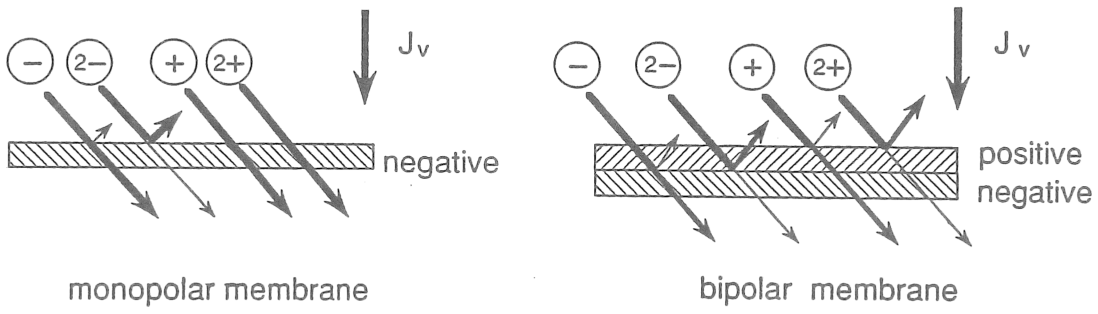

Fig. 1 Schematic ion separation model by mono- and bipolar reverse osmosis membranes

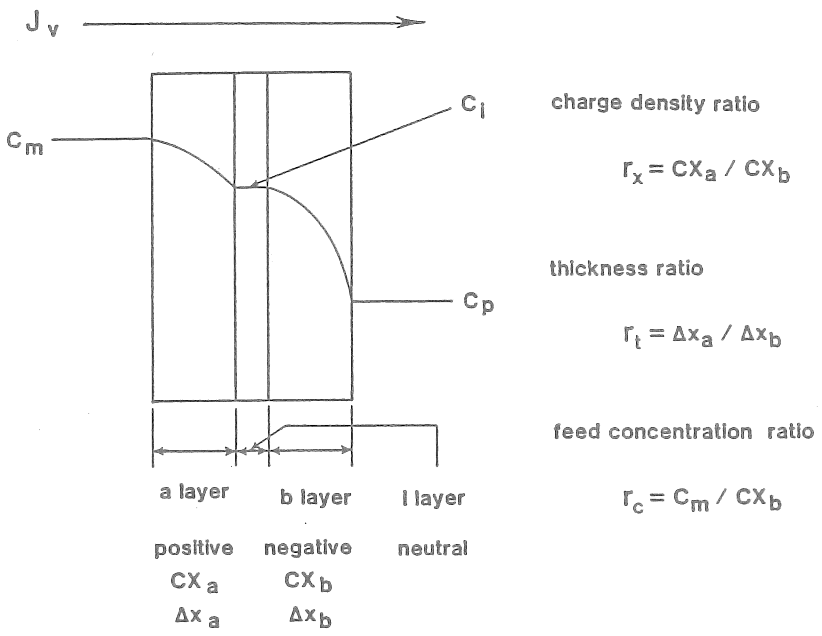

Fig. 2 Transport model of bipolar membranes

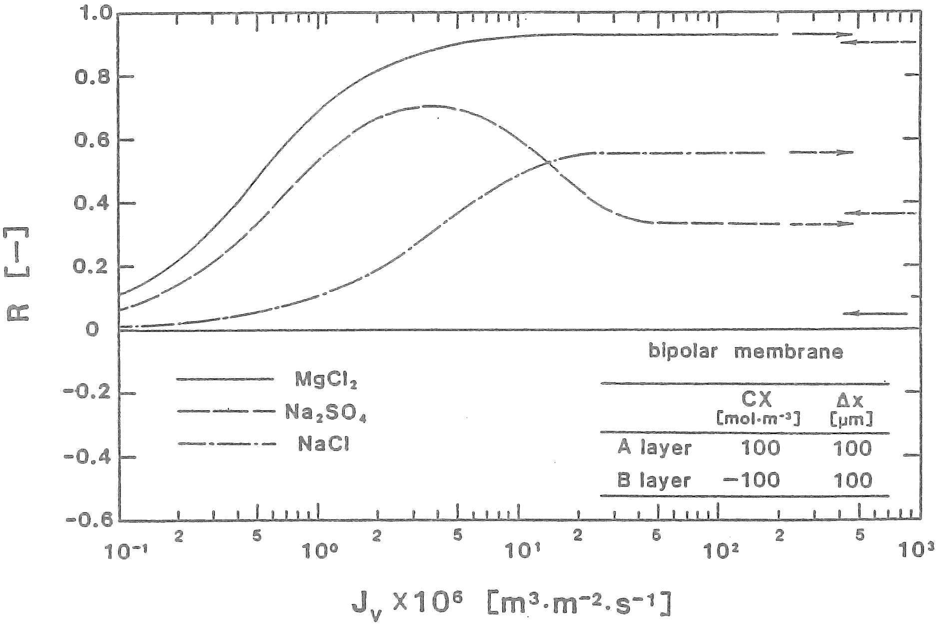

Fig. 3 Rejection as a fuction of permeate flux (Bipolar membranes)

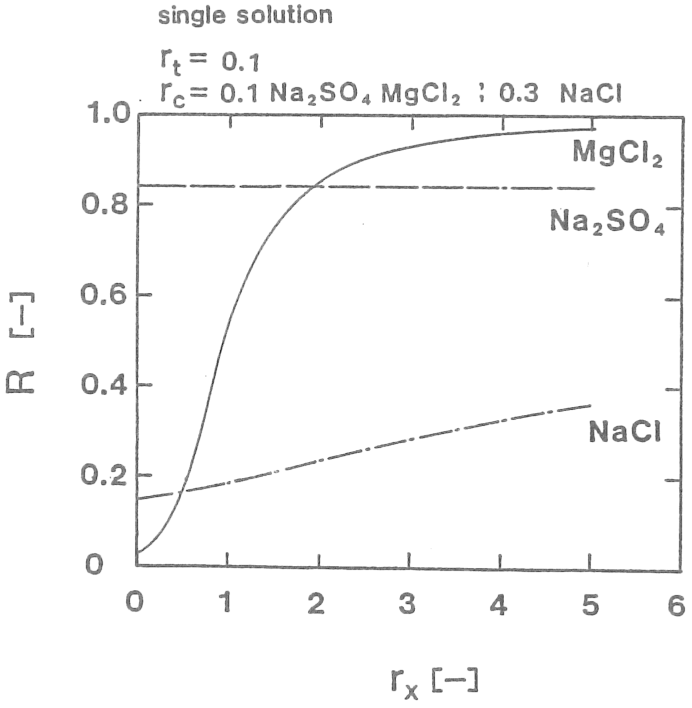

Fig.4 Rejection as a function of charge density ratio r_x (= CX_a/CX_b)
($J_v \cdot \Delta x_b / A_k = 5 \times 10^{-10}$ $m^2 \cdot s^{-1}$, $r_t = 0.1$, $r_c = 0.1$ for Na_2SO_4, $MgCl_2$ 0.3 for NaCl)

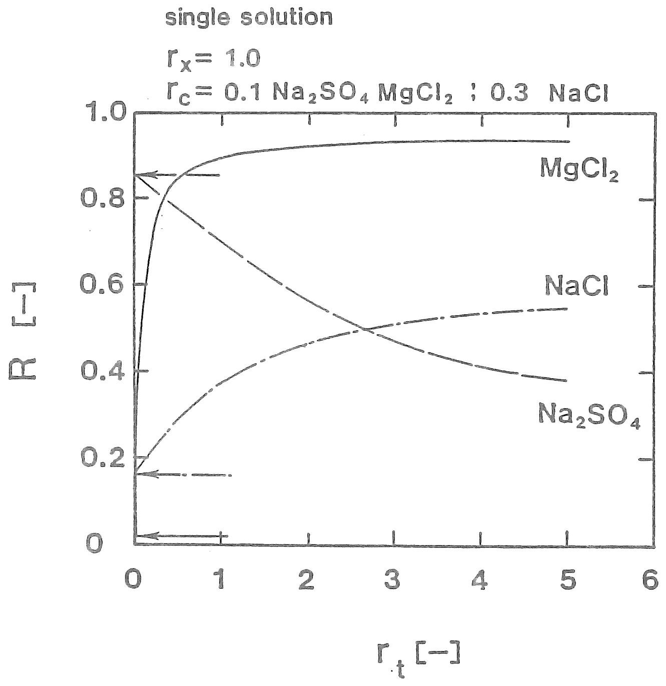

Fig. 5 Rejection as a function of thickness ratio r_t ($=\Delta x_a/\Delta x_b$)
($J_v \cdot \Delta x_b/A_k = 5\text{x}10^{-10}$ $m^2 \cdot s^{-1}$, $r_x = 1.0$, r_c=0.1 for Na_2SO_4, $MgCl_2$ 0.3 for NaCl)

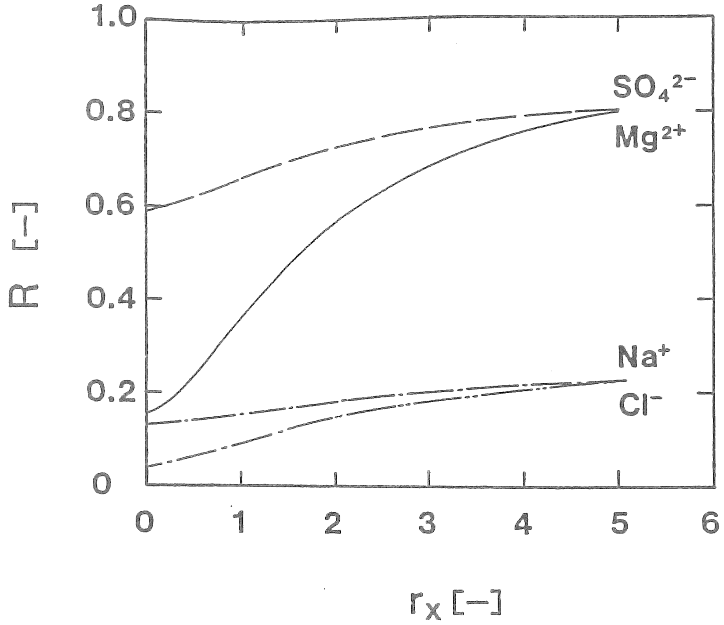

Fig. 6 Ion rejection as a function of charge density ratio r_x ($=CX_a/CX_b$)
(Seawater, $J_v \cdot \Delta x_b/A_k = 5\text{x}10^{-10}$ $m^2 \cdot s^{-1}$, $r_t = 1.0$; CX_b 2,000, NaCl 500, $MgSO_4$ 50 mol·m^{-3})

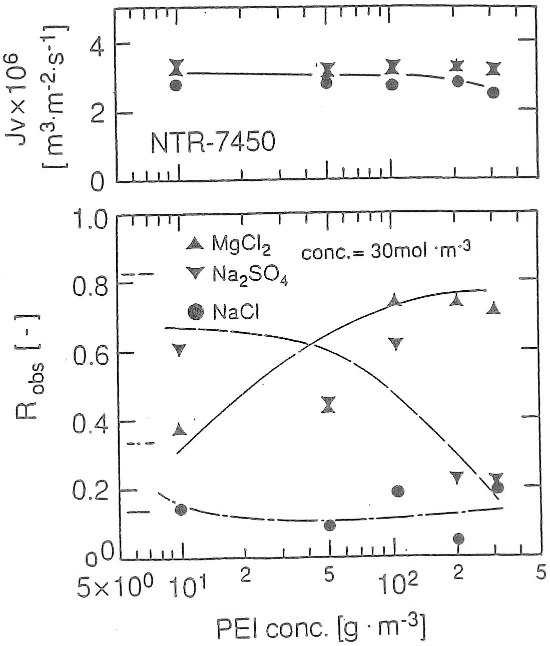

Fig. 7 Bipolar membrane performance as a function of PEI concentration (NTR-7450; lines indicate rejection of nontreated NTR-7450))

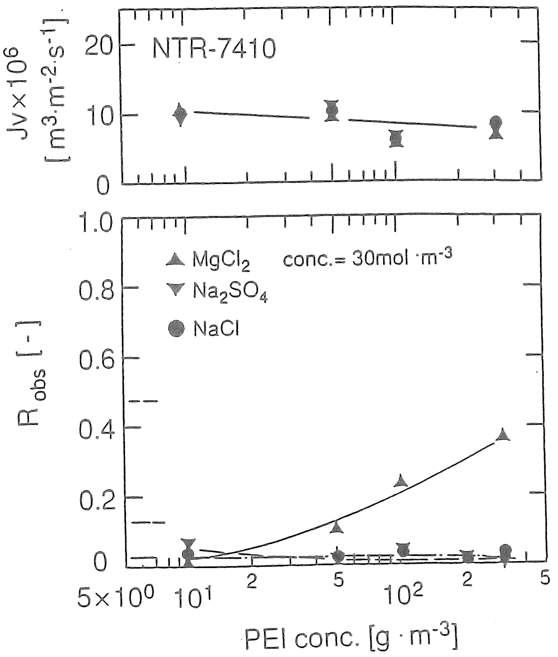

Fig. 8 Bipolar membrane performance as a function of PEI concentration (NTR-7410; lines indicate rejection of nontreated NTR-7410))

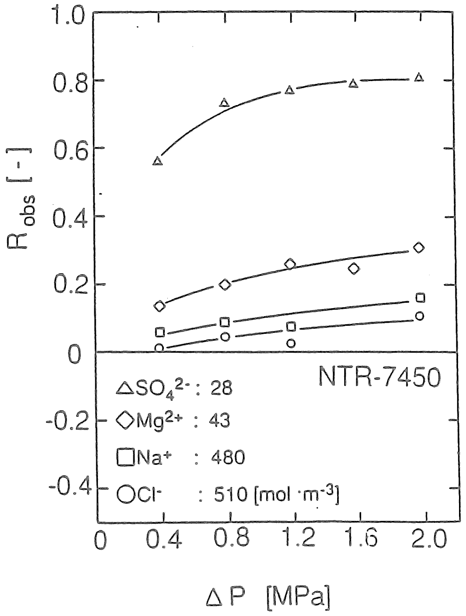

Fig. 9 Ion rejection of artificial seawater (NTR-7450 ; non-treatment with PEI)

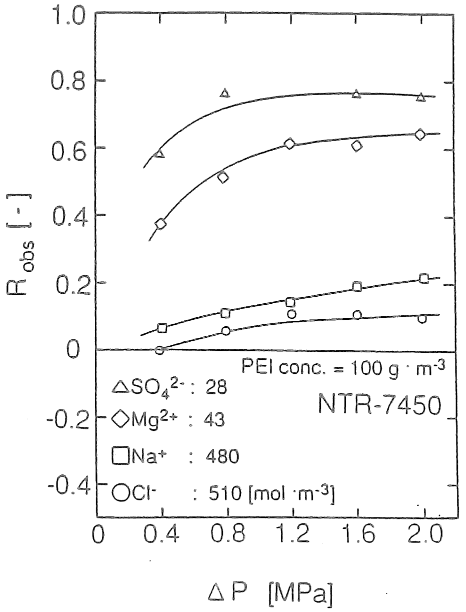

Fig. 10 Ion rejection of artificial seawater (NTR-7450 ; treated with 100 ppm PEI)

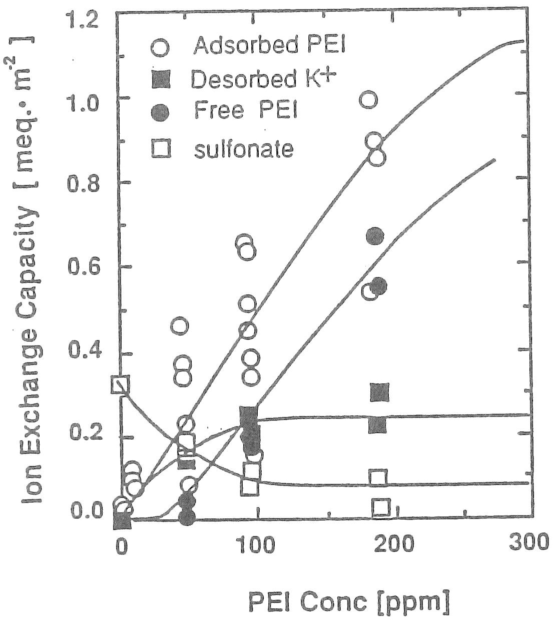

Fig. 11 Ion exchange characteristics of bipolar membranes versus PEI concentration

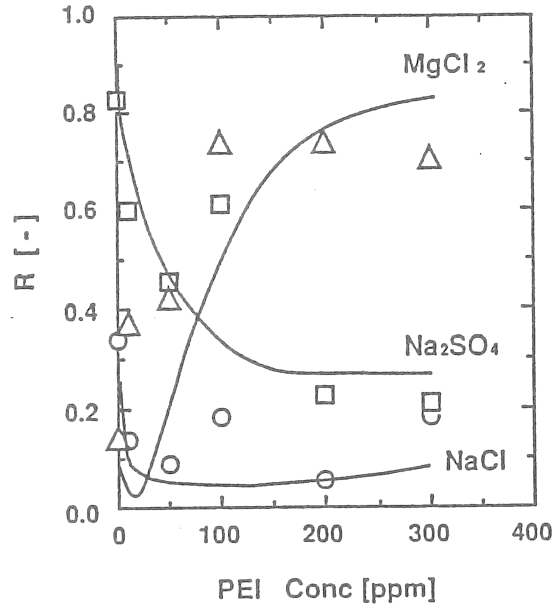

Fig. 12 Rejection as a fuction of PEI concentration (calculated lines; $k_a = 1x10^6$, $CX_a = 4000$, $k_b = 26x10^3$, $CX_b = -400$ (NaCl), -600 (Na_2SO_4), -1300 ($MgCl_2$))

Study of Scale Removal with Charged Reverse Osmosis Membranes

(Development of Bipolar Reverse Osmosis Membranes for the Separation of Mono- and Divalent Ions)

Tsuru Toshinori, Nakao Shin-ichi

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

Summary

In order to obtain monovalent ion-permselectivity in reverse osmosis, we developed double layer membranes which consist of positively and negatively charged layers (bipolar membranes). In this study, theoretical and experimental investigation have been carried out.

We have theoretically investigated the ion-selectivity of mono- and bipolar reverse osmosis membranes on the basis of the extended Nernst-Planck equation. Monopolar reverse osmosis membranes have high selectivity for coions according to ion valence, but not for counterions. On the other hand, bipolar membranes have high rejection for divalent cations and anions, and low rejection for monovalent cations and anions. Further more, it is suggested that bipolar membranes are effectively applied to ion separation of seawater.

Bipolar reverse osmosis membranes were made by the adsorption of positive polyelectrolytes on the surface of the negatively charged membranes (NTR-7410, 7450, Nitto Electric Industrial Co.).

Increasing the amount of adsorbed PEI on negatively charged membranes made rejection for magnesium chloride higher and that of sodium sulfate lower, but that of sodium chloride was almost constant. Bipolar membranes formed in PEI solution of 50 and 100 ppm showed good mono- and divalent ion-selectivity for both anions and cations.

The bipolar membranes formed at 100 ppm PEI solution were found to be effective for the separation of artificial seawater.