

9502 バイポーラ逆浸透膜によるイオンの選択分離に関する研究

助成研究者：都留 稔了(広島大学 工学部)

目的

ナノ濾過膜は、従来の逆浸透膜と限外濾過膜の中間の分画性能を有し、また、表面荷電に基づく分離性を発現する。このナノ濾過膜を基膜とし極性の異なる荷電層を形成することでバイポーラ膜とし逆浸透法で用いると、多価の正負イオンは大きく阻止されるが1価イオンはほとんど阻止されず、結果として1-2価イオンの選択性が向上することを実験的に明かにしてきた。このイオンの価数選択性は、バイポーラ膜の正負の荷電層の厚みや荷電密度に大きく依存すると考えられ、イオン分離に最適なバイポーラ膜の荷電構造を明かにしておく必要がある。

そこで本研究では、バイポーラ膜の逆浸透特性を明らかとするために、まず、バイポーラ膜のモデル化を行い、最適な1-2価イオン選択性を示す膜構造を明らかとした。さらに、バイポーラ膜の開発を目的として、無機ナノ濾過膜の作製を行った。

バイポーラ膜のイオン透過性

バイポーラ膜のイオン透過モデルとして、直列型複合荷電膜を想定した。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を考える。イオン流束式としてextended Nernst-Planck式を用いた。その他に、界面でのDonnan式、電気的中性条件、電流ゼロを用いた。計算結果は、膜の荷電構造を表わすパラメーター(a層とb層の荷電密度比、膜厚、および、b層の荷電密度と供給液濃度の比)で整理した。a層(正荷電)とb層(負荷電)の膜厚比を0.1、b層の荷電密度を供給液濃度に対して一定に保ち、a層の荷電密度を変化させた場合、a層の荷電密度が上昇するにつれて、2価カチオン溶質である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価-2価イオンの逆浸透分離にバイポーラ膜が有効であることが示される。種々の膜条件でシミュレーションを行った結果、荷電密度比が2~3、膜厚比が0.1~0.5で1-2価イオン選択性が最も発現することが示唆された。4イオン混合系(海水相当)の計算結果からも、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適用可能であることが示された。

無機ナノ濾過膜の開発

無機材料は、水溶液中でpHに応じて表面荷電を持つことが知られており、荷電膜として機能する。異なる種類のゾルを層状にコーティングすることで無機バイポーラ膜が創製可能となることが期待される。まず、耐水性の良好なシリカ-ジルコニア複合酸化物のゾルゲル法によるナノ濾過膜の作製を行った。テトラエトキシシラン、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシドを原料アルコキシドとして用い、エタノール溶媒中で適量の水と塩酸を加え、加水分解・縮合反応によって、ゾルの調製を行なった。多孔質 α -アルミナ管(孔径1 μ m)上にコーティング、乾燥・焼成することでシリカ-ジルコニア膜の作製を行なった。

電解質としてNaCl, Na₂SO₄, Ni(NO₃)₂を用い、供給液濃度1~1000mol m⁻³とした。流動電位測定および電気泳動により、等電点はpH4程度であることを明らかにした。pH5、供給液濃度1~10mol m⁻³で単成分透過実験を行った結果、阻止率は2価アニオンを有するNa₂SO₄は98%程度と最も高い阻止率を示し、NaCl, Ni(NO₃)₂の順であった。従って、表面荷電による分離性が発現しているものと考えられる。

9502 バイポーラ逆浸透膜によるイオンの選択分離に関する研究

助成研究者：都留 稔了（広島大学 工学部）

1. 研究目的

ナノ濾過膜は、従来の逆浸透膜と限外濾過膜の中間の分画性能を有し、その細孔径は約1nm程度と推定されている¹⁻³⁾。このようなナノオーダーの細孔径になると、細孔と表面特性と溶質の相互作用、特に、表面電荷と電解質溶質の電気的な相互作用に基づく分離性が発現する⁴⁻⁶⁾。たとえば、負荷電のナノ濾過膜を用いて、電解質溶質の透過性を評価すると、2価アニオンである硫酸イオン (SO_4^{2-})を持つ硫酸ナトリウムの阻止率は、1価アニオンである塩素イオン (Cl^-)を有する塩化ナトリウム (NaCl)の阻止率よりも大きい。また、カチオンで比較すると、塩化ナトリウムの阻止率は、2価カチオンであるマグネシウムイオン (Mg^{2+})を持つ塩化マグネシウムの阻止率よりも高い。また、イオン混合系の分離に関しては、アニオンの価数による分離性は良好であるが、カチオンの価数による分離は良好ではなかった。逆に、正荷電膜の場合はカチオン混合系の分離は良好であった。そこで、1-2価イオンの分離を目的として、単一の荷電層（モノポーラ膜）の上に、異なる極性の荷電層をコーティングすることで層状に2層の荷電層を有する膜（バイポーラ膜）を作製し、逆浸透法で用いることを提案し、1-2イオン選択性が向上することを、電解質単成分系、および、人工海水系で明らかにしてきた⁷⁾。このイオンの価数選択性は、バイポーラ膜の正負の荷電層の厚み、荷電密度に大きく依存すると考えられ、バイポーラ膜の荷電構造評価や海水イオン分離に最適な荷電構造を明かにしておく必要がある。そこで本研究では、バイポーラ膜の逆浸透特性を明らかとするために、まず、バイポーラ膜のモデル化を行い、最適な1-2イオン選択性を示す膜構造を明らかとした。

さらに、バイポーラ膜の開発を最終的な目的として、無機ナノ濾過膜の作製を行った。すなわち、耐熱性・耐薬品性に優れるセラミックを膜材料として用い、ゾルゲル法によりイオン分離を可能とするセラミック膜の開発を目的とした。無機材料は、溶液pHに応じて正または負の表面電位（ゼータ電位）を有する。酸化物ゾルの複合化あるいは混合によって分離層の表面電位を制御し、単極性膜、両性荷電膜、および、層状に異なる荷電を有するバイポーラ膜を作製を行なうことで、NF膜の荷電構造（荷電、厚みなど）を制御しイオン分離性能を向上させる可能性がある。また、セラミック膜は耐熱性・耐薬品性を有し、高温下での運転およびファウリング時の薬品洗浄性などで有機膜を大きく凌駕する可能性がある。

2. バイポーラ膜のイオン透過性

2. 1 透過モデルと基礎式

一層目が正荷電、二層目が負荷電のバイポーラ膜は、第一層目で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考

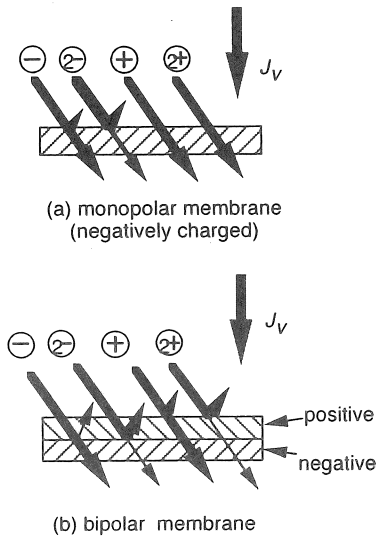


Fig.1 Rejection model of mono- and bipolar membranes in reverse osmosis

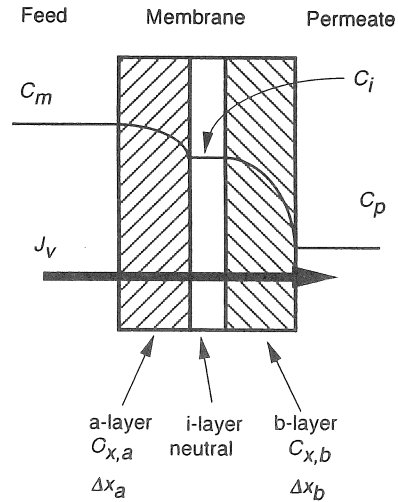


Fig.2 Schematic model of bipolar reverse osmosis membrane

えられる。モノポーラ膜、及び、バイポーラ膜の逆浸透法によるイオンの価数による分離モデルをFig. 1 に示す。

用いた透過モデルをFig.2に示す。Jagur-Grodzinski and Kedem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 $C_{x,a}$, $C_{x,b}$, Δx_a , Δx_b とする。中間層は、バイポーラ膜の機能の発現とは無関係であり、計算の便宜上（境界条件の明確化）与えたにすぎない。

荷電構造を以下の形で無次元化した。

$$\text{荷電密度比} \quad r_x = \frac{C_{x,a}}{C_{x,b}} \quad (1)$$

$$\text{膜厚比} \quad r_l = \frac{\Delta x_a}{\Delta x_b} \quad (2)$$

$$\text{濃度比} \quad r_c = \frac{C_m}{C_{x,b}} \quad (3)$$

電解質 $M_{v_1}X_{v_2}$ は次式にしたがって解離するものとした。



従って、イオン濃度 c_k は、溶質濃度 C を用いて $c_k = v_k C$ と表される。

イオンの膜透過はextended Nernst-Planck式で表されるとした。

$$\begin{aligned} j_k &= -RTc_k u_k \frac{d}{dx} \ln a_k - z_k u_k c_k F \frac{d}{dx} \psi + \beta_k c_k j_v \\ &= -RTc_k u_k \frac{d}{dx} \ln(\gamma_k c_k) - z_k u_k c_k F \frac{d}{dx} \psi + \beta_k c_k j_v \end{aligned} \quad (5)$$

β は体積透過流束への溶質のカップリング項を表すが、ここでは1と仮定した。

電気的中性条件は、次式で表される。

$$\text{外部溶液} \quad \sum_k (z_k c_k) = 0 \quad (6)$$

膜内
$$\sum_k (z_k c_k) + C_x = 0 \tag{7}$$

電気的中性条件は

$$I = \sum_k (z_k F j_k) = 0 \tag{8}$$

透過液濃度は、溶質流束で決定されるとする逆浸透条件で与えられる。

$$c_{p,k} = j_k / j_v \tag{9}$$

界面ではDonnan平衡を仮定する。(但し、活量係数は1を仮定した。)

$$\exp\left(\frac{F}{RT}(\psi_{l+1} - \psi_l)\right) = \left(\frac{\gamma_{l,k} c_{l,k}}{\gamma_{l+1,k} c_{l+1,k}}\right)^{|z_k|} \tag{10}$$

境界条件として、

a-layer	feed and a-layer	$x = 0$	$C = C_m$
	a-layer and i-layer	$x = \Delta x_a$	$C = C_i$
b-layer	i-layer and b-layer	$x = \Delta x_a$	$C = C_i$
	b-layer and permeate	$x = \Delta x_a + \Delta x_b$	$C = C_p$

を設定し、所定の微分方程式の境界値問題としてを数値解として得る。数値計算に用いたイオンの移動度をTable 1 に示す。

Table 1 Ionic mobilities used for model calculation (mobility is expressed in terms of $10^{-13} \text{ mol m}^2 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$.)

Na^+	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}
5.38	2.85	8.20	4.29

2. 2 研究結果と考察

Fig. 3 に、供給溶質NaCl, Na_2SO_4 , MgCl_2 の時の阻止率の透過流束依存性を正および負のモノポーラ膜について示す。モノポーラ膜の場合、副イオンが多価のイオンを含むときに大きな阻止率を示すが、対イオンが多価イオンの時は小さな阻止率を示す。

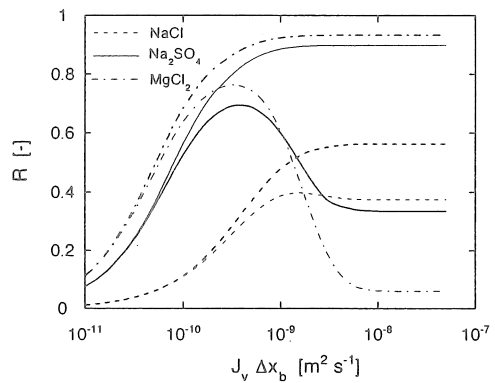
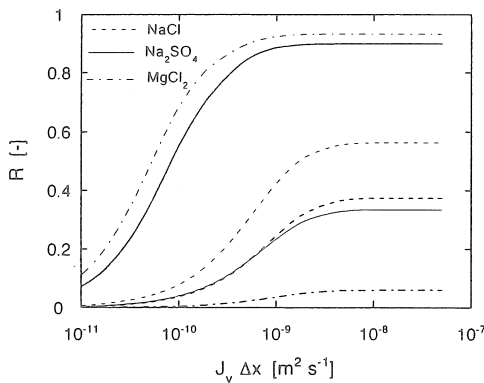


Fig. 3 Rejection of MgCl_2 , Na_2SO_4 and NaCl by monopolar membranes (bold curves=negative, thin curve= positive)

Fig. 4 Rejection of MgCl_2 , Na_2SO_4 and NaCl by bipolar membranes (bold curves=positive, thin curve= negative on positive)

計算ではイオン強度を一定に保つために、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 では $r_c=0.1$ 、 NaCl では 0.3 とした。Fig.4には、バイポーラ膜での阻止率を示す。図中には、正の荷電層が負荷電の上にある場合、及び、負荷電層が正荷電層の上にある場合の2種類の場合について示している。Fig.3中の負荷電膜の阻止率と、Fig.4中の負荷電膜の上に正荷電層を有するバイポーラ膜 (a層が正荷電)とを比較すると、2価カチオンである MgCl_2 の阻止率が大きく上昇することが分かる。一方、 Na_2SO_4 は低透過流束では負荷電モノポーラ膜と同様な阻止率を示すが、阻止率は最大値を示した後は透過流束の増大と共に低下し、a層である正荷電モノポーラ膜の阻止率に漸近して行く。この現象は、b層が Na_2SO_4 に対して大きな阻止率を示すために、a層中で濃度の蓄積が起こるために起こる現象と考えられる。従って、最大阻止率を示す透過流束までの範囲では、1-2価イオン選択性が向上すると考えることができる。一方、a層が負荷電層の場合の阻止率は、a層が正荷電層の場合の逆の傾向が見られた。

Fig.5に単成分電解質の阻止率をb層の膜厚 Δx_b で規格化した透過流束 $J_v \Delta x_b$ に対して、膜厚比 r_1 をパラメーターとしてプロットした。 $r_1=0$ は負荷電膜をモノポーラ膜で用いた場合に相当する。バイポーラ膜の場合、 $J_v \Delta x_b$ が無限に大きい場合の膜全体の阻止率はa層で決定されるようになる。また、 r_1 が大きくなるにつれて、a層が膜全体透過を支配するようになるために、 MgCl_2 の阻止率の向上および Na_2SO_4 の阻止率の低下が計算された。従って、a層とb層の厚みには、最適な値が存在すると考えられる。一定透過流束 $J_v \Delta x_b = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の場合の阻止率の膜厚比依存性をFig.6に示す。膜厚比の増加と共に、 MgCl_2 の阻止率は増加し、 Na_2SO_4 の阻止率は低下した。一方、1-1型電解質である塩化ナトリウムは緩やかに増加していった。比較的小さな膜厚比 r_1 では1-2イオン選択性が良好であるが、大きな膜厚比では硫酸ナトリウムの阻止率が低下するために、イオン選択性は逆に低下した。

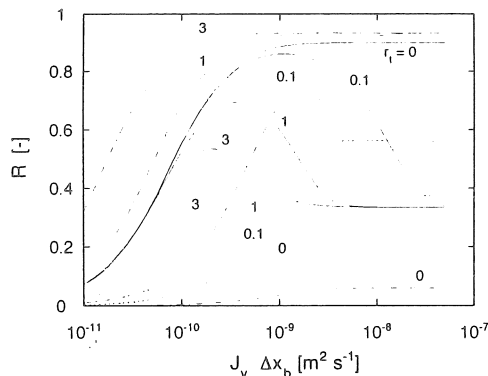


Fig. 5 Rejection as a function of normalized flux, $J_v \Delta x_b$ as a parameter of r_1 . NaCl (---), MgCl_2 (-·-), Na_2SO_4 (-). $r_c=0.1$ (MgCl_2 , Na_2SO_4), $r_c=0.3$ (NaCl)

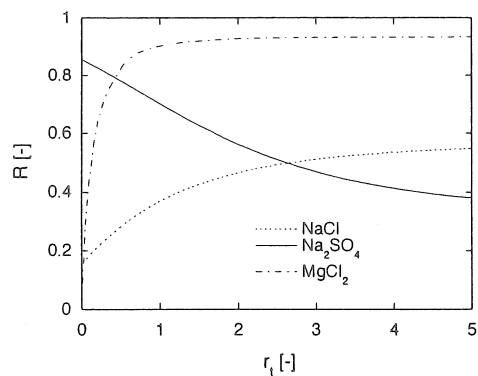


Fig.6 Rejection as a function of thickness ratio, r_1 . $J_v \Delta x_b = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. NaCl (---), MgCl_2 (-·-), Na_2SO_4 (-). $r_c=0.1$ (MgCl_2 , Na_2SO_4), $r_c=0.3$ (NaCl)

Fig. 7に単成分電解質の阻止率を $J_v \Delta x_b$ に対して、荷電密度比 r_x をパラメーターとしてプロットした。 $r_x=0$ は負荷電膜の上に、膜厚比0.1の阻止性能のない中性膜が積層された場合に相当し、この場合濃度分極層としてのみ機能する。従って、荷電密度比 $r_x=0$ の場合、高透過流束では濃度分極の発達により、阻止率がゼロに収斂する。 r_x の増加と共に、 $MgCl_2$ の阻止率は急激に増加する。一方、 Na_2SO_4 の阻止率は、 $J_v \Delta x_b$ が 1×10^{-9} 以下では荷電密度比によらず阻止率は透過流束と共に増加するが、阻止率は最大値を示した後に低下し、a層のみの阻止率に収斂するのはFig.5と同様である。一方、 $NaCl$ は r_x の増加と共に、阻止率は徐々に増加した。従って、荷電密度比にも最適値が存在すると考えられる。Fig.8にはFig.6と同様に、一定透過流束 $J_v \Delta x_b$ 下における阻止率の膜厚比依存性を纏めたものである。 $MgCl_2$ の阻止率は荷電密度比の増加と共に増加したが、これはa層の正荷電と2価カチオンとの強力なDonnan排除に起因するものと考えられる。一方、 Na_2SO_4 の阻止率は荷電密度比に関わらず、ほぼ一定であった。1-1型電解質の塩化ナトリウムの阻止率は、2価カチオンに比べて小さなDonnan排除のために、阻止率は緩やかに上昇した。従って、イオンの価数による分離が可能であることが示される。

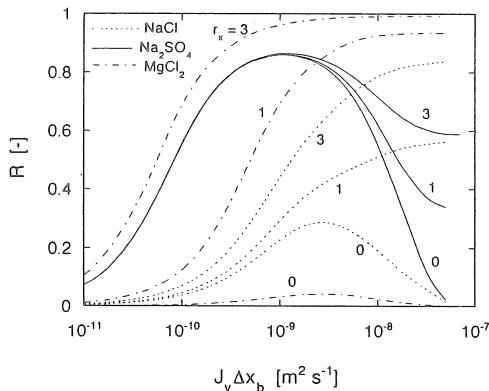


Fig. 7 Rejection as a function of $j_v \Delta x$ as a parameter of r_x . $r_i=0.1$.
 $r_c=0.1$ (Na_2SO_4 , $MgCl_2$), $r_c=0.3$ ($NaCl$)

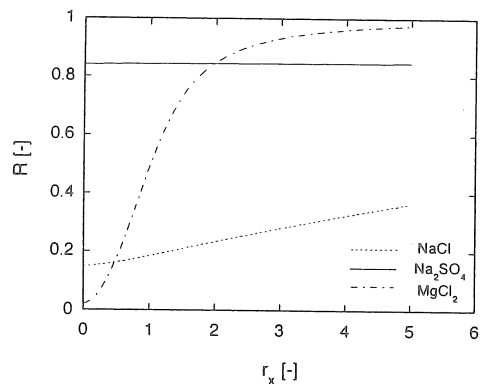


Fig. 8 Rejection as a function of charge density ratio r_x . $r_i=0.1$.
 $r_c=0.1$ (Na_2SO_4 , $MgCl_2$), $r_c=0.3$ ($NaCl$)

以上の結果より、イオン選択性は種々の計算条件に依存していると考えられるが、2価イオンに対する1価イオン選択透過性は、荷電密度が2~3、膜厚比が0.1~0.5程度で達成できると考えられる。

以上の結果を海水分離へ応用した結果をFig.9に示す。計算条件としては、海水は500 mol m^{-3} の塩化ナトリウムと、50 mol m^{-3} の硫酸ナトリウムの混合物と考えた。一方、膜荷電

密度として、市販ナノ濾過膜の推定値 $CX_b=2000 \text{ mol m}^{-3}$ を用い、膜厚比 $r_f=0.1$ で計算を行った。図中には、負荷電膜のモノポーラ膜の結果とバイポーラ膜の結果をあわせ示すが、モノポーラ膜では2価アニオンの硫酸イオンのみ大きな阻止率を示すが、バイポーラ膜とすると、2価カチオンであるマグネシウムイオンの阻止率が大きく上昇し、アニオン、カチオン両方に対して、1-2価イオン選択性が向上したことが示される。

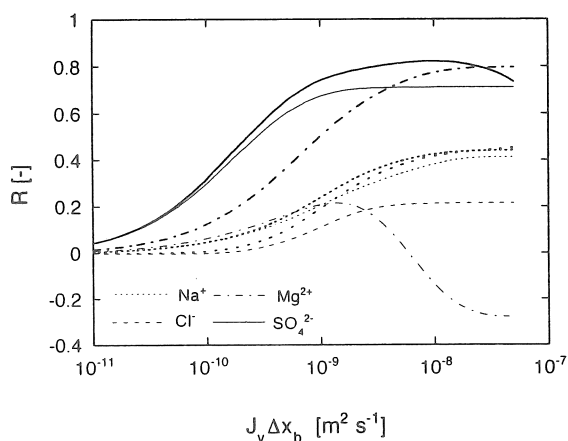


Fig. 9 Ion rejection of seawater. Bold and thin curves show rejection by a bipolar and a monopolar membrane, respectively. $C_b=2000 \text{ mol m}^{-3}$, $\Delta x_b=100 \text{ }\mu\text{m}$. $r_f=0.1$, $r_x=1$.

3. 無機ナノ濾過膜の作製

3. 1 シリカジルコニアコロイドの調製

耐水性、耐pH性に優れた特性を持つシリカ-ジルコニア系複合酸化物を膜材料としてナノフィルトレーション膜の作製を行った。シリカ-ジルコニアの出発原料として、テトラエトキシシラン (TEOS; MW=208.33), および、ジルコニウムテトラ-n-ブトキシド (ZrTB; MW=383.68) を原料アルコキシドとして用いた。TEOSとZrTBをエタノール溶媒中で十分混合した後、加水分解のための適量の水と触媒としての塩酸を加え、加水分解・縮合反応、および、煮沸・熟成の2段階法によって、5~100nmの範囲で粒径のそろったゾルの調製を行った。調

Table 2 Preparation of sol solution

	TEOS [g]	ZrTB [g]	EtOH [g]	H ₂ O [g]	d _p [nm]
sol A	6.23	1.27	100	2.99	42
sol B	3.32	0.68	100	1.59	18
sol C	2.49	0.51	100	1.20	8
sol D	1.24	0.25	100	0.59	-

製したゾルの粒径は、動的光散乱法 (大塚電子; ELS800) によって測定した。Table 2 に出発溶液の各成分量、及び、コロイド粒径の測定結果をあわせ示す。

3. 2 シリカ-ジルコニア製ナノフィルトレーション膜の作製

多孔質 α -アルミナ管 (孔径 $1 \text{ }\mu\text{m}$) を支持管とし、sol A~sol Dを大きさの順に段階的にコーティングし、乾燥・焼成することでシリカ-ジルコニア薄膜の作製を行なった。焼成は、温度 $570 \text{ }^\circ\text{C}$ 、時間 15 分 以上大気中にて行った。

3. 3 電解質透過実験

Fig. 10に、実験に用いた透過装置を示す。膜を透過セル中央に垂直に装着し、窒素ガス

によって供給液を加圧し透過液を得る、バッチ式セルを用いた。セルおよび配管材料は、アクリル樹脂またはポリエチレン樹脂で作製し、イオンの溶出を防いだ。セルのジャケットには恒温水を通水することで、供給液を25℃に保った。供給圧力は0～10barの範囲で実験を行った。また、セル内部をスターラーによって900rpmで攪拌することで、膜面での濃度分極を防いだ。

実験に用いた溶質は、1-1型電解質として塩化ナトリウム、1-2型として硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、および、2-1型として硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$) を用いた。供給液のpHは、塩酸または水酸化ナトリウムで調整した。電解質の供給液濃度を1～1000 mol m^{-3} の範囲で変化させた。電解質濃度の測定は、電気伝導度計を用いた。

3. 4 ゼータ電位測定

膜表面での荷電特性は、電解質の透過に対して非常に重要な因子と考えられる。ここでは、2通りの方法で荷電特性の評価を行った。一つは、シリカ-ジルコニアのゾル粒子の状態にて測定する電気泳動法(大塚電子; ELS-800)によった。測定液のpHは、塩酸または水酸化ナトリウムを用いて調整した。

また、膜形態のままでも測定可能な流動電位法により膜表面のゼータ電位の測定を行った。実験装置の概略をFig. 11に示す。

供給側に圧力を付与し、膜の間に発生する電位差(流動電位)を塩素イオンに対して可逆電極である銀/塩化銀電極で測定する。溶液のpHを塩酸で調整し、測定時のイオン強度は塩化カリウムで約100 mol m^{-3} に調整した。発生した流動電位から、ゼータ電位(ζ)を算出する関係式は、次式で示されるHelmholtz-Smoluchowski式を用いた。

$$\zeta = \frac{\mu\kappa}{\epsilon_0\epsilon_r} \frac{\Delta V}{\Delta P} \quad (11)$$

ここで、 ϵ_0 、 ϵ_r は真空の誘電率、及び、水の比誘電率、 κ は水溶液の電気伝導度、 η は水粘度、および、 ΔP は膜間に付与した圧力、 ΔV は発生した流動電位である。

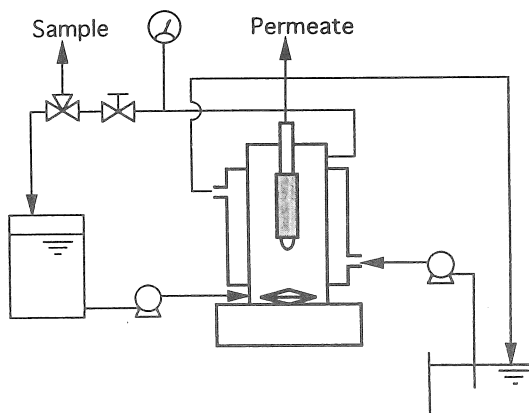


Fig. 10 Experimental apparatus for nanofiltration

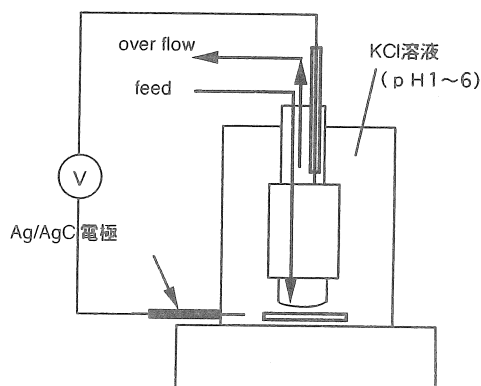


Fig. 11 Experimental apparatus for streaming potential measurement

3. 5 結果と考察

3. 5. 1 電解質単成分透過実験

作製した膜を用いて、圧力10bar、温度25℃で、硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硝酸ニッケルの阻止率および体積透過流束を測定した結果をFig.12に示す。供給液のpHは5に調整した。2価アニオンを含む硫酸ナトリウムが最も高い阻止率を示し、2価カチオンである硝酸ニッケルが最も低い阻止率を示し、1-1型である塩化ナトリウムはそれぞれの中間の値を示した。これらのことから、pH5では、シリカ-ジルコニアの表面荷電は負に帯電していることが予測される。また、3種類の電解質ともに、供給液濃度の上昇とともに阻止率は大きく低下した。たとえば、硫酸ナトリウムの阻止率は供給液濃度1~10mol m⁻³では約98%を示したが、濃度の上昇とともに低下し、供給液濃度が1000 mol m⁻³では20%程度まで低下した。これは、供給液濃度の上昇とともに膜荷電量が相対的に低下し、膜の荷電と電解質の静電的相互作用による電解質の排除（ドナン排除）が小さくなるからであると考えられる。阻止率の値および濃度依存性はスルホン酸基を持つナノフィルトレーション膜（負荷電膜）とほぼ同等⁹⁾であり、無機ナノフィルトレーション膜でもイオン分離が可能であることを明らかとした。これまでに、セラミック製ナノフィルトレーション膜で電解質の阻止が可能であることが示されているのは、耐水性に乏しいとされるγアルミナ膜⁹⁾のみであり、本研究によってシリカ-ジルコニア製ナノフィルトレーション膜でも電解質の阻止が可能なが示された。また、電解質水溶液の透過流束から、作製した膜の純水透過係数は約 0.2 [10⁻¹¹ m³m⁻²s⁻¹Pa⁻¹]であった。

3. 5. 2 圧力変化実験

電解質阻止率の圧力依存性をFig. 13, 14 に示す。いずれの電解質においても、供給圧力の上昇とともに阻止率は増大した。これは、低圧力では体積透過流束が小さく、電解質流束に対する拡散の寄与が大きいいため阻止率が小さいと考えられる。体積透過流束の増加とともに、膜本来の阻止率（反発係数）に近づいてゆくと考えられる。

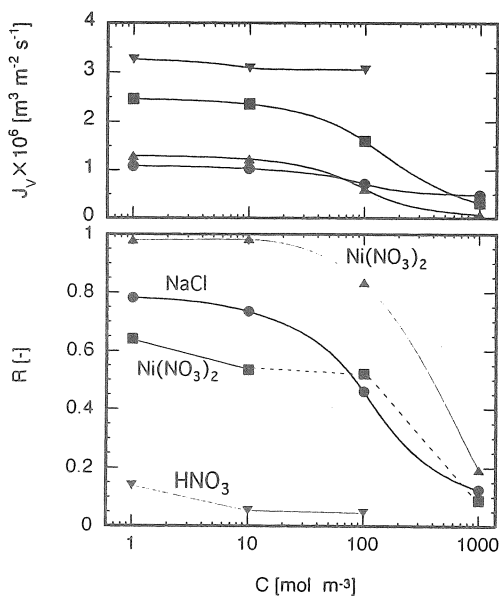


Fig. 12 Rejection and volume flux against feed concentration

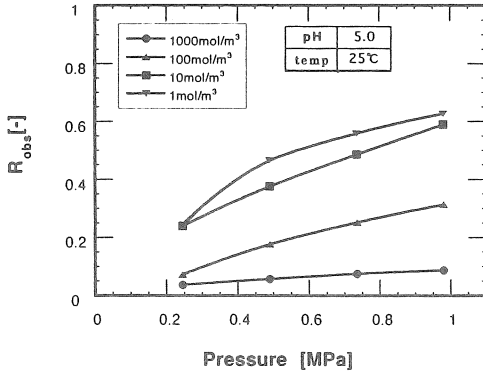


Fig. 13 Rejection as a function of applied pressure (NaCl)

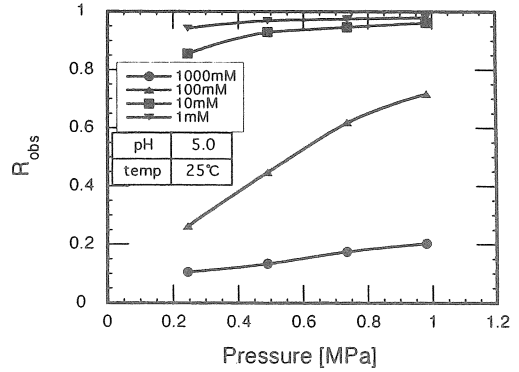


Fig. 14 Rejection as a function of applied pressure (Na₂SO₄)

3. 5. 3 ゼータ電位測定

低いpH領域では、圧力を付与するとともに負の流動電位を示した。これは、膜細孔表面は正に帯電していることを示す。一方、高いpH領域では、正の流動電位を示し、細孔表面は負に帯電していることを示す。流動電位からHelmholtz-Smoluchowski式を用いて求めたゼータ電位をFig.15に示す。また、コーティングするゾル粒子を、粒子の状態のまま電気泳動法によって測定したゼータ電位も合わせ示す。両者は良い一致を示し、ゼータ電位が零を示す等電点をpH3~4程度に持つことが示される。すなわち、pH4以上ではシリカ-ジルコニア膜は負荷電膜として機能し、pH3以下では正荷電膜として機能することが示唆される。この結果はFig. 12での種々の電解質の阻止率の順序ともよく一致した傾向である。

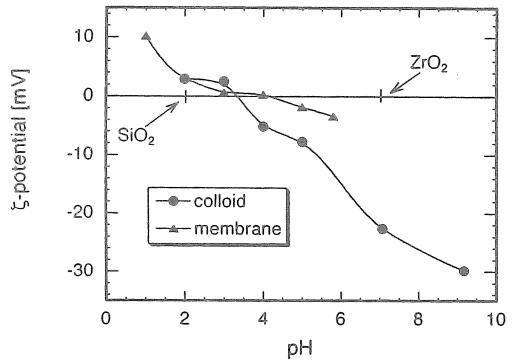


Fig. 15 Zeta potential against pH

4. 結論

バイポーラ膜のイオン透過モデルとして、直列型複合荷電膜を想定した。膜の荷電構造を表わすパラメーター（a層とb層の荷電密度比、膜厚、および、b層の荷電密度と供給液濃度の比）で計算結果を整理した。種々の膜構造でのシミュレーションを行った結果、荷電密度比が2～3、膜厚比が0.1～0.5で1-2価イオン選択性が最も発現することが示唆された。4イオン混合系（海水相当）の計算結果からも、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適用可能であることが示された。

一方、バイポーラ膜の開発を目的として、ゾルゲル法により多孔性シリカ-ジルコニアナノ濾過膜の作製を行った。膜の表面電位の測定を行い、シリカ-ジルコニア膜の等電点が、pH3～4であることを明らかにした。作製したシリカ-ジルコニア膜が負のゼータ電位を有すると考えられるpH5で電解質単成分の透過実験を行い、2価アニオンを含む溶質である硫酸ナトリウムの阻止率は、1価アニオン溶質である塩化ナトリウムよりも高いことを明らかにした。また、2価カチオンを含む硝酸ニッケルの阻止率は、1価カチオンの塩化ナトリウム阻止率よりも小さいことを明らかにした。電解質阻止率は、供給液濃度の上昇とともに低下し、操作圧力の増大とともに上昇した。硫酸ナトリウムの阻止率は、操作圧10bar、供給液濃度1～10molm⁻³で98%の阻止率を示した。今後、等電点の異なる材料（チタニア（等電点≒7）、ジルコニア（等電点≒7））を用いて、シリカ-ジルコニア製ナノ濾過膜の上にコーティングすることで、セラミックを膜材料とするバイポーラ膜の創製が可能となろう。

引用文献

- 1) 都留, 中尾, 材料科学, 30 (1993) 299 ; 都留, 分離技術, 25(1995)67
- 2) R. J. Petersen, J. Membrane Sci., 83 (1993) 81
- 3) R. Rautenbach and A. Groschl, Desalination, 77 (1990) 73
- 4) T. Tsuru et al., J. Chem. Eng. Japan, 24 (1991) 518
- 5) T. Tsuru et al., Desalination, 81 (1991) 219
- 6) T. Tsuru et al., J. Chem. Eng. Japan, 24 (1991) 511
- 7) M. Urairi et al., J. Membrane Sci., 70 (1992) 153
- 8) S. Alami-Younssi et al., J. Membrane Sci., 102 (1994) 123

No. 9502

Study on ion separation by bipolar membranes in reverse osmosis

Toshinori Tsuru

Department of Chemical Engineering, Hiroshima University

Summary

Nanofiltration (NF) membranes, which have molecular weight cut-off between conventional reverse osmosis and ultrafiltration membranes, have separation mechanism based on charged effect because of their surface charge. Bipolar membranes which consists of two layers having fixed positive and negative charge in series, can be prepared on the NF membranes. It has been verified experimentally that bipolar reverse membranes are effective to separate ions according to their valence types. The selectivity is thought to be affected by charge structural parameters such as thickness of each layer and the charge density.

The purpose of the present study is to discuss theoretically the separation ability of a bipolar membranes in reverse osmosis to improve the separation performance. Furthermore, inorganic NF membranes were prepared for finally developing inorganic bipolar membrane.

The extended Nernst-Planck equation including the contribution of volume flux to salt permeation is used as the basic equation to describe the transport through bipolar membranes in reverse osmosis, together with electroneutrality, Donnan equilibrium and reverse osmosis conditions. By model calculation of single-electrolyte solutions, monopolar membranes show high rejection for electrolytes having divalent cations; that is, a negatively charged membrane rejects sodium sulfate much more than other electrolytes such as sodium chloride and magnesium chloride, while a positively charged membrane rejects magnesium chloride more than sodium sulfate. On the other hand, bipolar membranes reject electrolytes having divalent ions for both cation and anions more than mono-monovalent electrolytes; both sodium sulfate and magnesium chloride are rejected more than mono-monovalent electrolytes such as sodium chloride. Calculation of ion rejection in mixed electrolytes reveals that a bipolar membrane effectively separates ions according to their valences; divalent ions are rejected more than monovalent ones in mixtures.

Porous silica-zirconia membranes were prepared by coating α -alumina tubes with silica-zirconia sols which were controlled to have various particle size ranging from 100 to 10 nm. The membrane pore diameter was estimated to be less than 1 nm based on the dynamic permeation method of wet air. Streaming potential measurements of KCl solution at various pH showed that the iso-electric point of the obtained silica-zirconia membrane was around pH 4; Permeation experiments of various kinds of electrolytes at pH 5 where the membrane was negatively charged, show that sodium sulfate having sulfate ion of divalent anion rejected more than nickel nitrate having nickel ion of divalent cation. The rejection of sodium chlorides was in-between. Rejection decreased with an increase in feed concentration, and increased with an increase in applied pressure. Rejection of sodium sulfate was more than 98 % for the feed concentration ranging from 1 to 10 mol m⁻³, and was almost in the same order of commercial polymeric NFs of negative charge.