

9701 イオン交換膜における水移動と高度塩濃縮に関する研究

助成研究者：谷岡 明彦 (東京工業大学 工学部)

現在、塩製造過程において、イオン交換膜により海水の5倍程度に濃縮された後、蒸発工程にかけられているが、従来より高効率で塩を得るためには、海水を8～9倍に濃縮し飽和溶液に近い状態から蒸発工程にかけることが望まれている。しかしながら、このためには(1)膜中の対イオン濃度を著しく高めることや、(2)浸透圧差による水の体積流束を防ぐ必要がある。このためには、従来のイオン交換膜にはない特性を付与しなければならない。基本的には膜中の含水率を下げれば良いが、膜の有効固定荷電密度(見かけのイオン交換容量)が低下し、イオンの膜内の移動度が減少する。そこで、本研究ではまず水分量が非常に低い荷電膜における固定荷電基と対イオンとの相互作用について検討し、膜構造とイオンの挙動との関係を論じる。

一般的に荷電膜において膜中の固定荷電基は均一に分布していると考え、ドナン平衡が成り立つ。しかしながら電解質濃度が非常に低いときまたは固定荷電密度が非常に高いとき、膜中のイオンの活量係数は理想ドナン平衡から仮定される量よりも著しく小さくなる。このことは膜中の固定荷電基が不均一に分布することに起因すると考えられてきた。膜中の含水量が高いときこのような考え方は妥当であるが、低くなると当てはまらなくなる。そこで本研究では含水量の少ない荷電した高分子膜に関して、ドナン平衡下における対イオン-膜固定荷電基間のイオンペアの効果について理論式を組み立て、対イオン移動度と誘電率、固定電荷/対イオン間距離、曲路率との関係を求めた。

上記の理論的予測を確認するために誘電率が低い膜系で実験を行った。含水率の極めて低いイオン交換膜(<5%)を準備することは非常に困難であるから、メタノール($\epsilon_2 = 33.64$)を用いて水より低い誘電率の系を得た。メタノールはLiClを広範な濃度範囲で溶解させ、本研究に最適な条件を得ることができる。試料としてスルホン酸基を有するスチレン-ジビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜及び4級アンモニウム基を有するスチレン-ブタジエン共重合体からなるアニオン交換膜を用いた。

メタノールの重量分率が増加するに従って膜の有効荷電密度及び膜中のイオン移動度が減少することがわかった。メタノールの誘電率が水より小さいから、メタノール-水混合溶液系において対イオンと固定荷電基がイオンペアを形成しやすい。その結果メタノールの重量分率が増加するに従ってイオンペアの数も増加し、膜の有効荷電密度及び膜中のイオン移動度が減少するものと考えられる。

このこと回避するには膜内の誘電率をあげるために高分子材料を改質しなければならない。以上のことを考慮して今後取り組む課題として次ぎの点が上げられる。

(1) 低含水率のイオン交換膜を作成し同様の実験を行いイオンペア理論が成立するかどうか検討する。

(2) 低含水率にもかかわらず高いイオン流束を有する膜構造を設計する。

9701 イオン交換膜における水移動と高度塩濃縮に関する研究

助成研究者：谷岡 明彦 (東京工業大学 工学部)

1、目的

食用塩のみならず工業塩の製造工業を輸出産業として成立させることは夢であるかもしれないが決して実現不可能な事ではない。本研究は、現在利用されている製塩用のイオン交換膜における問題点を明らかにし、高度塩濃縮のための理論的解析とイオン交換膜の材料設計により、優れた膜材料の開発を行うと共に今後の開発の指針を与える原理を見いだすことを目的とする。

現在、製塩過程において、まずイオン交換膜により海水の5倍程度に濃縮された後、蒸発工程にかけられているが、従来より高効率で塩を得るためには、海水の8~9倍に濃縮し、飽和溶液に近い状態から蒸発工程にかけることが望まれている。しかしながら、このためには次の事を行わなければならない。

- (1) 膜中の対イオン濃度を著しく高める。
- (2) 浸透圧差による水の体積流速を防ぐ
- (3) 多価イオンの水酸化物の析出を抑える。

このことは、従来のイオン交換膜にはない特性を付与しなければならないことを示唆している。本研究では(1)(2)について主として取り上げる。これらの問題の解決に対して、従来からの非常に多くの試みがなされてきたが、工業的観点から必ずしも成功していない。そこで新たに(1)(2)に対してどのような問題点が生じているのか考察を加えたい。基本的には膜中の含水率を下げれば良いが、その結果次のような問題が生じると考えられる。

- (a) 膜の有効固定荷電密度(みかけのイオン交換容量)が低下する。
- (b) イオンの膜内の移動度が低下する。

(a)、(b)両者の問題は密接に関連しているが、これらについての理論的裏付けや体系的な実験結果が得られているわけではない。本研究ではまず(a)の問題から取り上げることにする。このためには、水分量が非常に低い荷電膜における固定荷電基と対イオンとの相互作用及び対イオンの活量係数について検討し、膜構造とイオンの挙動との関係を論じなければならない。そこで水分量が極めて低下した時の膜中のイオンの挙動についてモデルをたて理論式を作る。次に実験を行い、本理論が妥当かどうか検証し、最後に本理論を基に高度塩濃縮に対して考察する。

2、方法

2、1 理論

一般に荷電膜において膜中の固定荷電基は均一に分布していると考え、ドナン平衡が成り立つとされている。しかしながら電解質濃度が非常に低い時、または固定荷電密度

は非常に高い時、膜中のイオンの活量係数は理想ドナン平衡から仮定される量よりも著しく小さくなる。このことは膜中の固定荷電基が不均一に分布することに起因すると考えられてきた。膜中の含水量が高い時このような考え方は妥当であるが、低くなると当てはまらなくなる。そこで本研究ではFig.1に示すような含水量の少ない荷電した高分子膜に関して、ドナン平衡下における対イオン-膜固定荷電基間のペアの効果について理論式を組立てた。まず膜中の全荷電密度は次式で定義される[1]。

$$C_X = C_{Xb} + C_{Xi} \quad (1)$$

ここで、 C_{Xb} は対イオンペアを作る固定電荷の密度、 C_{Xi} は自由な膜固定荷電密度すなわち有効荷電密度である。従って膜中の電気中性条件は次式となる。

$$c_+ = c + C_{Xi} \quad (2)$$

またイオンペアの見かけの結合定数 K'_A は次式となる。

$$K'_A = C_{Xb}/C_{Xi}c_+ \quad (3)$$

ところでカチオン交換膜中のカチオン γ_{+m} 及びアニオン γ_{-m} の活量係数は次式で表される。

$$\gamma_{+m} \doteq \gamma_{\pm s} \frac{c + \phi C_X}{c + C_X} \quad (4)$$

$$\gamma_{-m} \doteq \gamma_{\pm s} \quad (5)$$

また膜中のカチオン ω_{+m} 及び ω_{-m} の移動度は次式で表される。

$$\omega_{+m} \doteq \omega_{\pm s} \frac{c + \phi C_X}{c + C_X} \quad (6)$$

$$\omega_{-m} \doteq \omega_s \quad (7)$$

ここで $\omega_{\pm s}$ 及び ω_s はそれぞれ溶液中のカチオン及びアニオンの移動度、または ϕ は次で与えられる。

$$\phi = C_{Xb}/C_X \quad (8)$$

Fig.1で示される系にFuossの理論[2]を適用すると結合定数は次式となる

$$K_A = \left(\frac{4\pi 10^{-24} N_A a^3 \exp(b)}{3} \right) \quad (9)$$

ここで

$$b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_1\epsilon_0akT} \quad (10)$$

N_A はアボガドロ数、 e は電荷、 ϵ_1 は局所誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 a はFig.1における接触距離である。さらに非希薄溶液であることから b を $b/(1+ka)$ と置き換え、イオンペア形成の際のエントロピー変化を考慮に入れると K_A

は次式となる

$$K_A = \left(\frac{4\pi 10^{-24} N_A a^3 \epsilon \exp\left[\frac{b}{1 + \kappa a} - 3 \ln \frac{(1/C_X N_A)^{1/3}}{2a}\right]}{3} \right) \quad (11)$$

$$= \frac{1 - \phi}{\phi \left\{ (\phi C_X / 2) + \left[(\phi C_X / 2)^2 + c_s^2 \right]^{1/2} \right\}} \quad (12)$$

ここで

$$\kappa^{-1} = \left\{ \frac{\epsilon_1 \epsilon_0 RT}{2F^2 \left[(\phi C_X / 2)^2 + c_s^2 \right]^{1/2}} \right\}^{1/2} \quad (13)$$

膜中のイオンの流速はNernst-Planckによると次式で表すことができる。

$$J_i = -\omega_i RT \frac{dc_i}{dx} - z_i F \omega_i c_i \frac{d\phi}{dx} \quad (14)$$

膜界面におけるドナン平衡を仮定すると本膜中における電解質の透過係数は次式となる。

$$P = \frac{\omega_+ RT C_X}{(r+1)d(C_s^+ - C_s^-)} \left[\frac{2}{C_X} (c_+^+ - c_+^-) + \frac{r-1}{r+1} \frac{z_X}{z_+} \ln \frac{(r+1)c_+^+ + \frac{z_X}{z_+} C_X}{(r+1)c_+^- + \frac{z_X}{z_+} C_X} \right] \quad (15)$$

ここで

$$r = \omega_+ / \omega_- \quad (16)$$

また、 d は膜厚、 C_s^+ は膜の左側の外部溶液濃度、 C_s^- は膜の右側の外部溶液濃度、 c_+^+ は膜左側界面のカチオン濃度、 c_+^- は膜右側界面のカチオン濃度、 z_+ はカチオンの価数、 z_X は膜固定電荷の価数である。

ところで膜固定電荷とイオンペアを形成し、不動化したイオンの濃度 c_{im} は拡散可能な自由イオンの濃度 c_f に比例する[3]。

$$c_{im} = R c_f \quad (17)$$

化学反応を伴った拡散理論によると、見かけの拡散係数 D_a と実際の拡散係数 D' の間には次の関係がある。

$$D_a = \frac{1}{R+1} D' \quad (18)$$

ここで R は膜内の固定荷電基とイオンペアを形成する時の結合定数と同様の物理的意味を有している。従って、 R と K_A の間には次の関係が得られる。

$$R = \beta K_A \quad (19)$$

ここで β は膜中の対イオンの移動度に及ぼす結合定数の効果を示している。(18)式を考慮すると膜中の対イオンの移動度 $\bar{\omega}_{\text{counterion}}$ と結合定数 K_A との間には次の関係が成立する。

$$\bar{\omega}_{\text{counterion}} = \omega_{\text{counterion},1}x_1 + \omega_{\text{counterion},2}x_2 \quad (20)$$

ここで q は曲路率、 $\omega_{\text{counterion}}$ は外部溶液中の対イオンの移動度である。明らかにイオンペアの形成により膜中の対イオンの移動度は減少する。 K_A が無限大の時は膜中の対イオンの移動度はゼロとなり、 K_A がゼロの時はイオンの移動を阻害する因子は曲路率のみとなる。混合溶液中で対イオンの移動度が溶媒の濃度と共に線形に変化すると仮定すると、

$$\bar{\omega}_{\text{counterion}} = \omega_{\text{counterion},1}x_1 + \omega_{\text{counterion},2}x_2 \quad (21)$$

ここで x_1 及び x_2 はそれぞれ溶媒1と2における塩のモル分率である。また混合溶媒中の誘電率がOsterの混合則に従うとすると[4]、

$$\epsilon_s = \epsilon_1 + [(\epsilon_2 - 1)(2\epsilon_2 + 1)/2\epsilon_2 - (\epsilon_1 - 1)]x_2V_2/V \quad (22)$$

ここで ϵ_1 と ϵ_2 は溶媒1と2の誘電率、 V は混合溶媒の部分モル体積で次式となる。

$$V = x_1V_1 + x_2V_2 \quad (23)$$

ここで V_1 と V_2 は溶媒1と2の部分モル体積である。(10)(11)(21)をエントロピー項を無視して(20)に代入すると次式となる[5]。

$$\bar{\omega}_{\text{counterion}} = \frac{(\omega_{\text{counterion},1}x_1 + \omega_{\text{counterion},2}x_2)/q^2}{\frac{4\pi N_A}{3 \times 10^{-3}} \beta a^3 \exp\left[\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a k T (\epsilon_1 + \Delta\epsilon x_2 V_2/V)}\right]} + 1 \quad (24)$$

ここで

$$\Delta\epsilon = (\epsilon_2 - 1)(2\epsilon_2 + 1)/2\epsilon_2 - (\epsilon_1 - 1) \quad (25)$$

以上の結果を総合すると膜中の水分率が減少すると膜の誘電率は高分子の誘電率に近づき、対イオンと固定電荷の間でイオンペアを形成しやすくなり有効なイオン交換容量が減少することになる。また対イオンの移動度も影響をうけ、イオンの選択透過性が変化する。そこで次にこれらの理論的結果を実験的に評価することを試みた。

2、2、実験

上記の理論的予測を確認するために誘電率が低い膜系で実験を行った。含水率の極めて低いイオン交換膜 (<5%) を準備することは非常に困難であるから、メタノール ($\epsilon_2 = 33.64$) を用いて水より低い誘電率の系を得た。メタノールはLiClを広範な濃度範囲で溶解させることができるから本研究に最適な条件を得る事ができる。

2、2、1、試料

スルホン酸基を有するスチレンージビニルベンゼン共重合体からなるカチオン交換膜

(K-171: 旭化成製)及び4級アンモニウム基を有するスチレン-ブタジエン共重合体からなるアニオン交換膜(A-201: 旭化成製)を試料として用いた。膜の特性をTable 1に示す。

2、2、2、膜電位測定

上記の荷電膜を使用してLiCl/メタノール-水混合溶液系における膜電位の測定を行った。本実験では膜の右側セルに0.001mol/l、左側セルに0.001~4.0mol/lのLiCl溶液を入れ、電位差を測定した。さらにメタノール/水の割合を変えて同様な実験を行った。

得られた膜電位はTeorell-Meyer-Sievers(TMS)理論によって求められたDonnan電位 $\Delta \phi_{\text{Don}(1 \rightarrow r)}$ 及び拡散電位 $\Delta \phi_{\text{diff}}$ は次式で表される[6,7,8]。

$$\Delta \phi_{\text{Don}(1 \rightarrow r)} = - \frac{RT}{z_+ F} \ln \left[\frac{\gamma_{\pm}^{\text{II}} C_s^{\text{II}} c_+^{\text{I}}}{\gamma_{\pm}^{\text{I}} C_s^{\text{I}} c_+^{\text{II}}} \right] \quad (26)$$

$$\Delta \phi_{\text{diff}} = - \frac{RT}{z_+ F} \frac{r-1}{r+1} \ln \left[\frac{(r+1)c_+^{\text{I}} + \frac{z_x}{z_+} C_x}{(r+1)c_+^{\text{II}} + \frac{z_x}{z_+} C_x} \right] \quad (27)$$

ここで膜電位 $\Delta \phi$ は次式となる。

$$\Delta \phi = \Delta \phi_{\text{Don}(1 \rightarrow r)} + \Delta \phi_{\text{diff}} \quad (28)$$

2、2、3 塩透過係数の測定

荷電膜/LiCl/メタノール-水混合溶液系におけるLiClの透過実験を行った。この実験では膜の右側のセルにイオン交換水、左のセルに0.01~2.0 mol/lのLiCl溶液を入れ、右側セルに透過したLiClの量を時間変化を電導度計(東亜:CM-20E)により測定し透過係数を求めた。

3、結果と討論

荷電膜/LiCl/メタノール-水混合溶液系における膜電位の測定結果をFig.2.3に示す。実線は(28)式による計算結果である。非線形回帰によって求められた膜の有効荷電密度 QC_x 及び膜内カチオン対アニオンの移動度の比 r の値をTable 2に示す。

荷電膜/LiCl/メタノール-水混合溶液系における透過係数の測定結果をFig.4.5に示す。実線は(15)式による計算結果である。非線形回帰によって求められた膜内イオンの移動度 \bar{w} をFig.6に示す。膜中の実線は(24)による計算結果である。

Fig.2-5により有機溶媒-水混合溶液においてもTMS理論が適用できることが明らかになった。またTable 2及びFig.6によると、メタノールの重量分率が増加するに従って膜有効荷電密度及び膜内イオンの移動度が減少する。

4、結論

メタノールの重量分率が増加するに従って膜の有効荷電密度及び膜中のイオン移動度が減少することがわかった。この原因はメタノールの誘電率が水より小さいから、メタ

ノールー水混合溶液系において対イオンと固定荷電基がイオンペアを形成しやすい。その結果メタノールの重量分率が増加するに従ってイオンペアの数も増加し、膜の有効荷電密度及び膜中のイオン移動度が減少するものと考えられる。これらの結果はいずれもイオンペアの理論を支持するものである。

5、今後の課題

含水率が低下すると膜のイオン交換基と対イオンがペアを作る。このことは有効イオン交換容量が減少し膜のイオン選択透過性を低下させるだけでなく拡散性をも低下させてしまう。このこと回避するには膜内の誘電率をあげるために高分子材料を改質しなければならない。以上のことを考慮して今後取り組む課題として次ぎの点が上げられる。

(1) 低含水率のイオン交換膜を作成し同様の実験を行いイオンペア理論が成立するかどうか検討する。

(2) 低含水率にもかかわらず高いイオン流束を有する膜構造を設計する。

以上のことから高度塩濃縮に優れた膜の開発を進めたい。

6、参考文献

- 1, Mafe S., Ramirez P., Tanioka A., Pellicer J., J. Phys. Chem. B, 101, 1851 (1997)
- 2, Fuoss, R. M., J. Am. Chem. Soc., 80, 5059 (1958)
- 3, Crank, J., The Mathematics of diffusion, 2nd ed.; Clarendon Press: Oxford, 1975
- 4, Franks, F. Water, a Comprehensive Treatise; Plenum Press: New York, 1973; Vol. 2
- 5, Chou T.-J., and Tanioka A., J. Phys. Chem. B., 102, 129 (1998)
- 6, Lakshiminarayanaiah, N., Equations of Membrane Biophysica; Academic Press: Orlando, FL, 1984
- 7, Higa, M., Tanioka, A. and Miyasaka, K., J. Membrane Sci., 49, 145 (1990)
- 8, Chou T.-J., and Tanioka A., J. Membrane Sci. (1998) in press

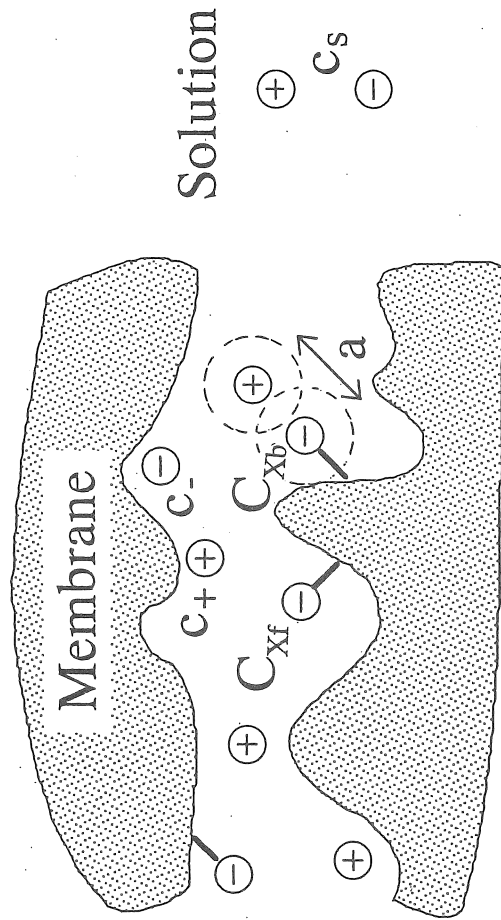


Fig.1 Simplified view of the membrane and external solutions. The ion pairing phenomenon between the membrane fixed charge group and the free counterion is schematically shown.

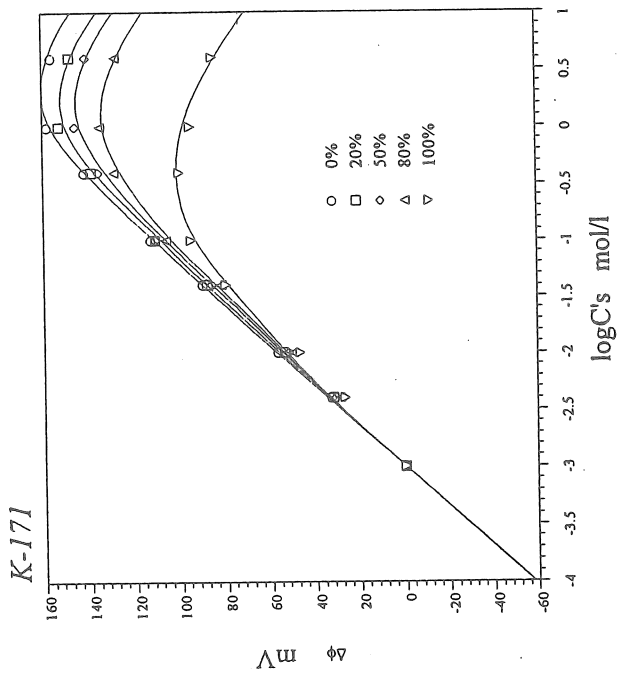


Fig.2 Membrane potential of cation-exchange membrane in LiCl solutions for the various weight fractions of methanol from 0% to 100%. Solid lines are the theoretical results made by fitting the experimental data to eqn.(28)

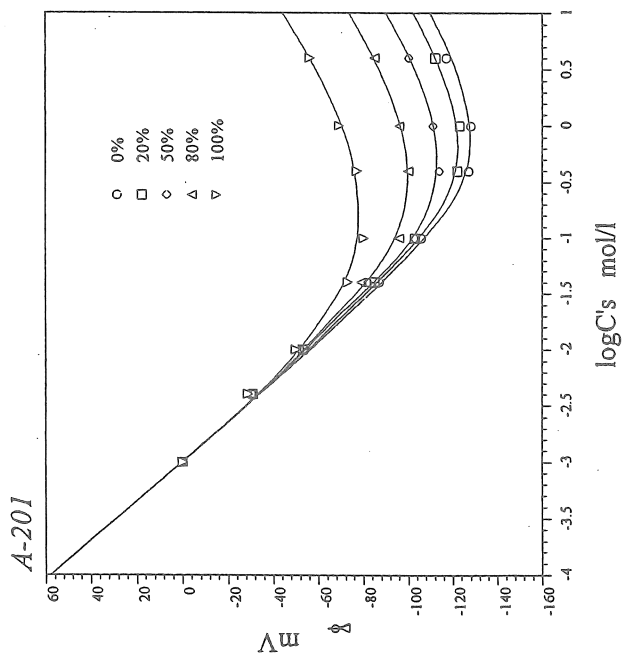


Fig.3 Membrane potential of anion-exchange membrane in LiCl solutions for the various weight fractions of methanol from 0% to 100%. Solid lines are the theoretical results made by fitting the experimental data to eqn.(28)

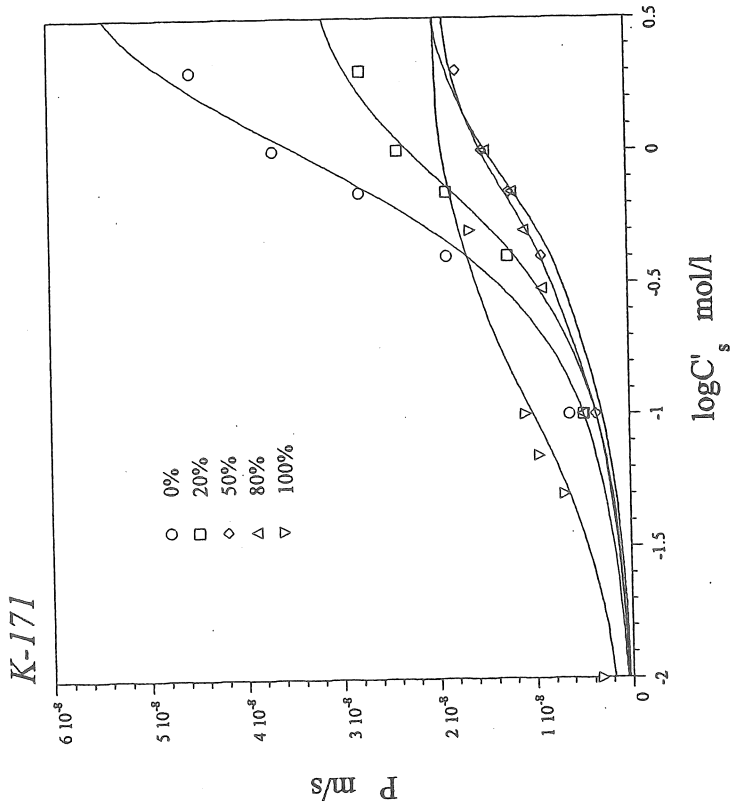


Fig.4 LiCl permeability coefficient of cation-exchange membrane for the various weight fractions of methanol from 0% to 100%. Solid lines are the theoretical results made by fitting the experimental data to eqn.(15)

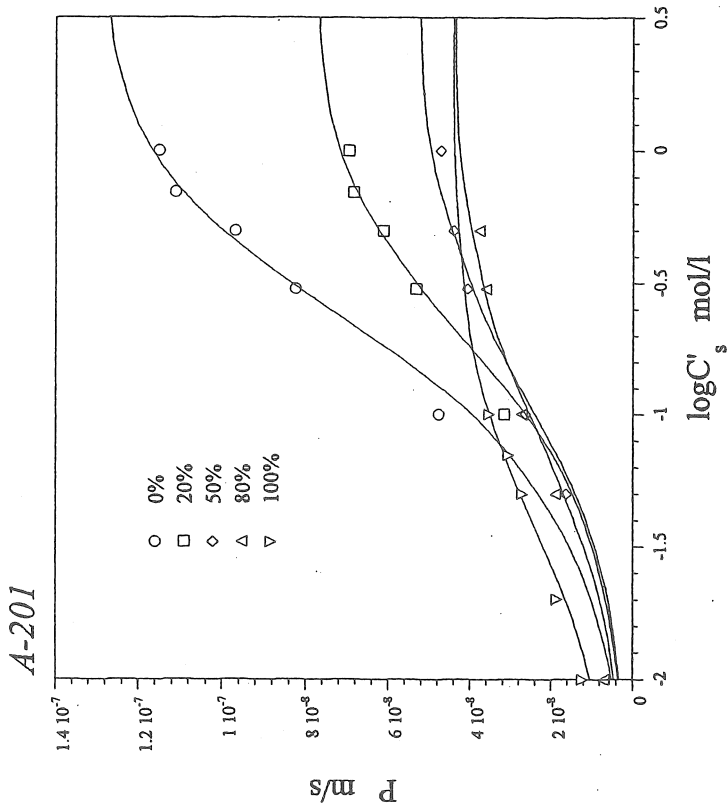


Fig.5 LiCl permeability coefficient of anion-exchange membrane for the various weigh the fractions of methanol from 0% to 100%. Solid lines are the theoretical results made by fitting the experimental data to eqn.(15)

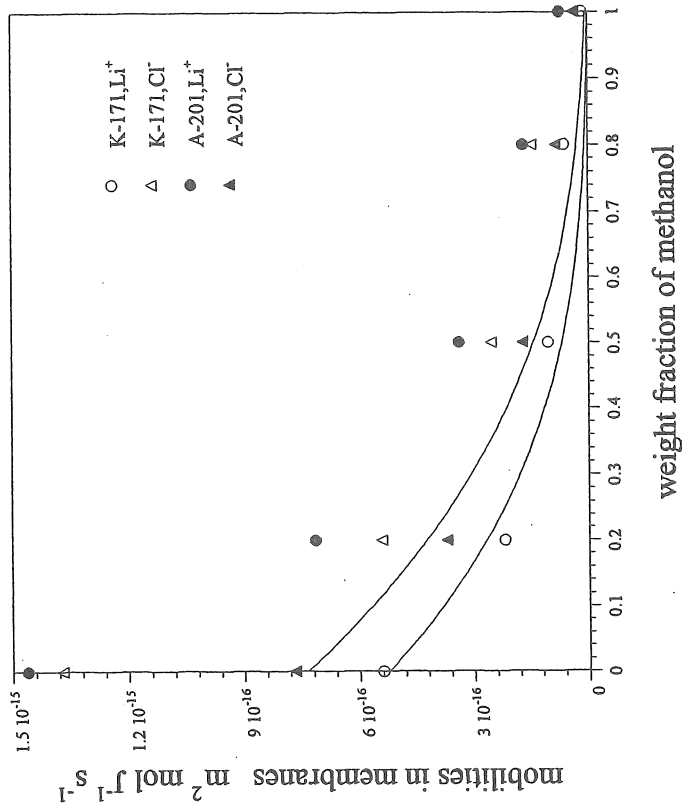


Fig.6 Mobility of ions in cation-exchange membrane and anion exchange membrane with the various weight fractions of methanol. Solid lines are the theoretical results obtained by fitting the data to eqn.(24)

Table 1 Physicochemical properties of the studied ion-exchange membranes

membrane	thickness (mm)	water content (wt.%)	ion-exchange capacity (meq/g)
K-171	0.11-0.13	20-23	1.5-1.6
A-201	0.22-0.24	26-27	1.4-1.6

Table 2 The values of the effective membrane charge densities and the cation-to-anion mobility ratios in a membrane for the various weight fractions of methanol from 0% to 100%

weight fractions of methanol	cation-exchange membrane		anion-exchange membrane	
	QC_x mol/l	r	QC_x mol/l	r
0%	-1.638	0.393	0.351	1.900
20%	-1.135	0.405	0.282	1.922
50%	-0.855	0.415	0.195	1.958
80%	-0.530	0.424	0.116	1.985
100%	-0.139	0.434	0.049	2.024

Study on Water Transport and Highly Concentrating Sea Water through Ion-exchange Membrane

Akihiko Tanioka

Tokyo Institute of Technology

Department of Organic and Polymeric Materials

Summary

In the salt production process sea water concentration is increased by about 5 times through ion-exchange membrane before evaporation. If the salt should be obtained in the higher efficiency it is necessary to concentrate the sea water by 8 or 9 times. However, we have following problems to be solved before completing this project.

- (1) How can we increase the counterion concentration in the membrane.
- (2) How can we prevent the water volume flux caused by osmotic pressure difference.

Reducing the water content in the membrane is one of the solutions for this problems. However, it decreases the fixed charge density and the ionic mobility in the membrane. In this study, the effect of ion pairing between fixed charge groups and counterions on the effective charge density and the ionic mobility in the low water content, theoretically and experimentally.

The formal relationship between the ionic activity coefficients in the membrane and the membrane effective charge density is established by comparing the results obtained from a model based on the ideal Donnan equilibrium extended to account for the ion pairing effect with the results obtained from a thermodynamic formalism including ionic activities instead of concentrations. We calculate the membrane effective charge density and the ionic activity coefficients by using a simple model of ion pairing based on the Fuoss approach for contact ion pairs in electrolyte solutions with a correction term for the entropy change of the counterion undergoing ion pairing.

The membrane potential and the permeability coefficients across cation- and anion-exchange membrane was measured for LiCl methanol-water solution. The experimental data were analyzed on the basis of the Donnan equilibrium and the Nernst-Planck equation of ion flux considering the effect of mean activity coefficient of electrolyte in external solution, and the theoretical predictions agreed well with the experimental data. The effective charge density and the mobility of ions in the membrane would decrease with the increase of the weight fraction of methanol. It is postulated that the counter-ions prefer to make ion pairs with the fixed charge groups in the mixed solvent system since the dielectric constant of methanol is smaller than water. Thus the ion pairs between the counter-ions and fixed charge groups will increase with the increase in low water content, and the effective charge density and the mobilities of the counterions will decrease.