

イオン交換膜の膜汚染機構の解明と高い耐膜汚染性を有する膜の開発

比嘉 充¹, 堀 憲次¹, 上村 明男², 遠藤 宣隆¹

¹山口大学大学院理工学研究科, ²山口大学大学院医学研究科

概要 【研究目的】 電気透析(ED)は海水からの製塩や淡水化、食品の脱塩など幅広い分野において応用されている。この中で特に食品分野などにおいて ED 装置を運転する場合、膜汚染(ファウリング)が問題となっている。そこで本研究では、耐ファウリング性に優れた膜の開発や電気透析条件の最適化のために、様々な膜構造を有するスチレンージビニルベンゼン系市販陰イオン交換膜を用いて有機汚染物質の汚染挙動について検討する。

【実験】 市販陰イオン交換膜(Neosepta AMX, ASM, ASM-F 膜)の膜含水率、膜抵抗、動的輸率を既存の測定方法で評価した。またドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)を膜汚染物質として含む NaCl 溶液を使用した電気透析中の電極間電位の経時変化とその温度依存性、および界面活性剤の膜透過量の測定を行った。

【結果と考察】 本研究で使用した膜では AMX 膜が最も高い電極間電位の上昇率を示した。これは AMX 膜が ASM 膜や ASM-F 膜よりも低い耐有機汚染性を有するためであると考えられる。また ASM 膜よりも ASM-F 膜は電位上昇が低い値を示した。この理由として ASM-F 膜は、ASM 膜表面に膜の固定荷電と反対荷電層が形成した構造をしているため膜表面の反対荷電層によって汚染物質が反発し、膜への吸着が妨げられたと考えられる。

これらの膜における電極間電位の上昇率は電気透析測定温度が上昇すると低下した。これは温度上昇により塩化物イオンの拡散係数が高くなると共に、温度上昇により膜が膨潤し、DBS イオンが膜を透過しやすくなることで相対的に膜表面や膜内部への DBS イオンの吸着量が低下したためであると考えられる。

汚染物質である DBS イオンの ASM 膜と ASM-F 膜における透過量は電気透析温度の上昇に比例して増加し、ASM 膜の透過量が ASM-F 膜と比較して高い値を示した。以上の結果から今回使用した 3 種類の膜の中では、ASM-F 膜が最も優れた耐有機汚染性を示す膜であると考えられる。

本研究において、構造や電気透析の測定温度により電気透析中の電極間電位の上昇率やファウラント透過量は変化することが判明した。この結果から、膜構造の制御や電気透析条件の検討を行うことで、さらに耐ファウリング性の高い膜作製や電気透析操作の最適化が期待できる。

1. 研究目的

電気透析(ED)は海水からの製塩や淡水化、食品の脱塩など幅広い分野において応用されている¹⁻¹²⁾。この中で特に食品分野などにおいて ED 装置を運転する場合、時間とともに印加電圧の上昇や電流効率の低下が生じることが多い。これは被処理液中の不純物による膜面の汚れが原因で膜抵抗が上がるためである。膜面の汚れには、スケール発生や、コロイド粒子などの有機酸が膜面に付着や閉塞を起こす有機ファウリングがある。このような膜汚

染は機構の違いにより区別され、多価イオンや高分子量イオンの膜への不可逆的吸着や閉塞による汚染を「poisoning」、コロイド粒子や泥状物の膜面への付着による汚染を「fouling」と呼ばれている。スケールは陽イオン交換膜に、有機物ファウリングは陰イオン交換膜に多く生じる。しかしながら実際の膜汚染では、いずれの機構に基づく汚染も同時に存在すると考えられる。そこでここでは膜汚染をファウリングと呼ぶ。このようなファウリングが発生すると、重度の場合は膜の再生は不可能となるが、軽度

の場合は分解して物理的に除去すると膜抵抗が低下する。

Fig. 1 にファウリング現象の模式図を示す。

前述のように膜のファウリングの原因は、水溶液中の電解質、界面活性剤、微生物、また微生物由来の糖タンパク質など様々な物質が膜に吸着することで起こる。イオン交換膜におけるファウリング対策として、膜表面の改質、薬液の投与、機械的除去等のアイデアが提案されたが未だファウリングによる問題解決が十分になされたとは言えない¹²⁻²⁰⁾。

そこで本研究では、耐ファウリング性に優れた膜の開発や電気透析条件の最適化のために、様々な膜構造を有するスチレン-ジビニルベンゼン系市販陰イオン交換膜を用いて有機汚染物質の汚染挙動について検討する。具体的にはこれらの膜における膜含水率、電気透析中の電極間電位の経時変化とその温度依存性、および界面活性剤の膜透過量の測定を行い、膜構造や電気透析温度が有機汚染物質のファウリング特性に与える影響について検討する。

2. 研究方法

2.1 使用試薬

Sodium Chloride [NaCl: ナカライテスク(株)]

Sodium linear-Alkyl-benzensulfonate [DBS: 和光純薬工業(株)]

2.2 使用膜

Neosepta AMX [AMX: (株)アストム]

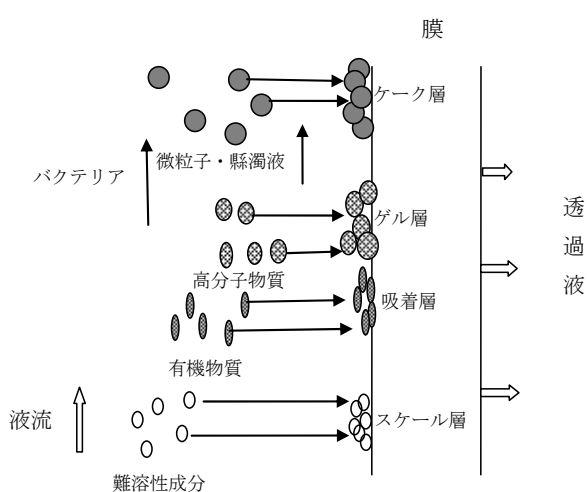


Fig. 1. Suggested mechanism of fouling on an ion exchange membrane

Neosepta ASM [ASM: (株)アストム]

Neosepta ASM-F [ASM-F: (株)アストム]

2.3 膜含水率測定

AMX、ASM、ASM-F 膜を 25°C で、 0.5 mol dm^{-3} NaCl 溶液に 24 h 浸漬させた。それらの膜を NaCl を取り除くために一度脱イオン水に浸漬させる。脱イオン水から取り出した膜表面の水分をろ紙でふき取り、膜湿潤重量 W_a (g) を測定した。その後、膜を 60°C で 24 時間乾燥させ膜の乾燥重量 W_b (g) を測定した。膜含水率 $W(-)$ は (1) 式から求めた。

$$W = \left(\frac{W_a - W_b}{W_b} \right) \quad (1)$$

2.4 膜抵抗

測定する膜を有効膜面積 (1 cm^2) に切り取り、 0.5 mol dm^{-3} NaCl 溶液に 2 h 浸漬させた。その後膜を Fig. 2 に電気抵抗測定セルに示す白金黒電極間にはさみ、25°C 雰囲気下で測定抵抗値 (r_1) を測定した。その後膜を戻し、ブランク抵抗値 (r_0) を測定した。これらの値から式 (2) から膜抵抗 R_m を算出した。

$$R_m = r_1 - r_0 \quad (2)$$

2.5 動的輸率

動的輸率は、Fig. 3 に示される有効膜面積が 8.0 cm^2 である装置内に自作のセルを用いて測定膜を挟み、所定時間 t 、所定電流密度 J (10 mA cm^{-2}) の電流密度で電気透析を行った。その後、測定溶液を取り出し、その溶液を

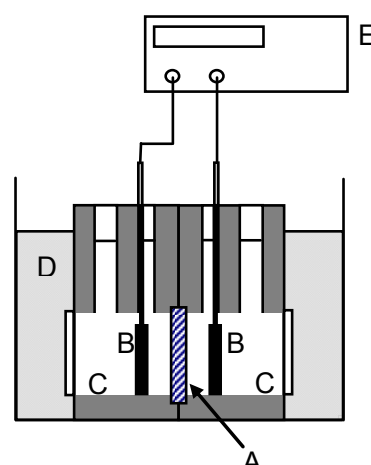


Fig. 2. Apparatus for membrane resistance. A, sample membrane; B, Pt electrodes; C, NaCl solution; D, water bath; E, LCR meter. The effective area of the cell is 1.0 cm^2 .

300 ml メスフラスコにて希釈した。希釈溶液の伝導度を伝導度計にて測定し、得られた伝導度から式 (3) に代入することで動的輸率 t を算出した²¹⁾。

$$t = \Delta m / Ea \quad (3)$$

t : 動的輸率, Ea : 理論当量 $= I \cdot t / F$, Δm : 移動当量,
 F : Faraday 定数

2. 6 電気透析実験

電気透析測定装置図を Fig. 4 に示す。上記の 4 種類の市販陰イオン交換膜を、銀-塩化銀電極のついた 2 室セル間に挟み、陽極側に 0.1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液を、陰極側に所定量のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (DBS; Fig. 5) と 0.1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液の混合液と 0.1 mol dm⁻³ NaCl 水溶液の混合液を入れ、電流密度 10 mA cm⁻² で電気透析を行った。所定温度で、膜表面近くに固定された白金プローブ電極を用いて電極間電位の経時変化を測定した。

2. 7 吸光光度測定実験

電気透析による、有機汚染物質 (DBS) の濃縮溶液側への透過量を測定するために吸光光度測定を行った。所定時間に濃縮溶液側のセル内の溶液をビーカーに移し攪拌させ、その溶液濃度を吸光光度計で測定した。その吸光度から有機汚染物質の透過係数 (P_{DBS}) を求めた。使用した吸光光度計と測定条件を以下に示す。

吸光度測定条件

吸光光度計: 島津紫外可視分光光度計 UV-1600

波長 (λ): 262 nm

ブランク溶液: 0.1 mol dm⁻³ NaCl

また、DBS の透過量 P_{DBS} は次式より算出した。

$$P_{DBS} = \frac{\Delta CVd}{\Delta C_0 t S} \quad (4)$$

P_{DBS} : DBS の透過係数 [m² s⁻¹]

C : DBS の透過量 [ppm]

V : 体積 [dm³]

d : 膜厚 [mm]

C_0 : DBS の初期濃度 [ppm]

t : 測定時間 [s]

S : 有効膜面積 [cm²]

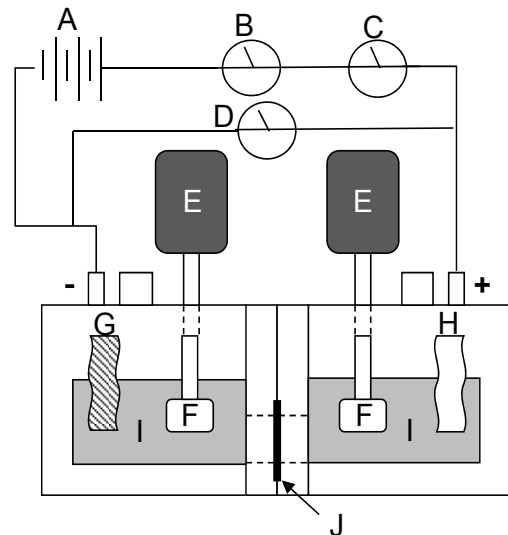


Fig. 3. Apparatus for measuring transport number. A, power supply; B, ampere meter; C, coulomb meter; D, voltmeter; E, motor; F, stirrer; G, cathode electrode; H, anode electrode; I, 0.5 mol/dm³ NaCl solution; J, sample membrane. The effective area of the cell is 8.0 cm².

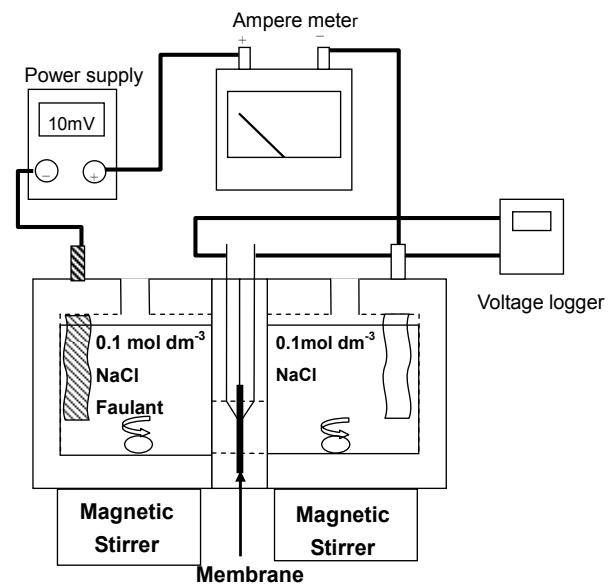


Fig. 4. Apparatus for electro dialysis experiment. One chamber of the cell was filled with a solution of 0.1 mol dm⁻³ NaCl and the other was filled with a mixed solution of 0.1 mol dm⁻³ NaCl and faulant.

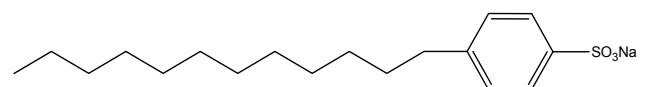


Fig. 5. Chemical structure of DBS

3. 研究結果と考察

3.1 陰イオン交換膜の構造とファウリング挙動の関係

Fig. 6 に AMX(▲)、ASM(●)、ASM-F(○)膜の 500 ppm DBS を含む溶液で電気透析を行った時のプローブ電極間電位の時間変化を示す。ここで、電気透析は定電流条件下で行っているため、電気透析中の膜の電極間電位の増加は汚染物質の吸着により起きる膜抵抗の増加に対応する。そのため膜抵抗の増加率が低いほど膜の耐ファウリング性は高いと考えられる。Fig. 7 に、本研究で用いたそれぞれの膜のファウリング挙動の模式図を示す。

Fig. 6 より、AMX 膜の電位上昇に対し、ASM 膜、ASM-F 膜の電位上昇は小さい。これは、Fig. 7 に示すように AMX 膜よりも他の膜が高い含水率と低い膜抵抗を有し、高い耐有機汚染性を有するためであると考えられる。また ASM 膜よりも ASM-F 膜の電位上昇率は抑えられた。これは ASM-F 膜は、ASM 膜表面に膜の固定荷電とは反対荷電層が形成した構造をしているため Donnan 平衡により膜表面の反対荷電層に DBS の分配が抑えられ、膜への吸着が妨げられた結果と考えられる。以上より今回使用した3種類の膜の中では、ASM-F 膜が最も優れた耐有機汚染性を示す膜であると考えられる。

3.2 基礎特性とファウリング挙動の関係

Table 1 に、AMX、ASM、ASM-F 膜の膜含水率、膜抵抗、膜厚、動的輸率を示す。

Table 1、Fig. 6 より、AMX、ASM 膜は膜含水率が増加し、膜抵抗が減少するとともに電極間電位の上昇が抑えられた。膜含水率の高い膜ほど、ルーズな膜の構造になり、ファウラントであるドデシルベンゼンスルホン酸イオンの膜

透過性が向上したと考えられる。そのため、膜抵抗は低くなり電極間電位の上昇率は抑制されたと考えられる。ASM-F 膜においては、ASM 膜と同様な膜含水率であるが、電極間電位の上昇率は低い。これは、ASM-F 膜は膜表面に膜の固定荷電と反対の荷電層を形成していることから膜含水率に依存せず、反対荷電層によって電極間電位の上昇が抑えられたと考えられる。また、ASM-F の膜抵抗は、膜表面の反対荷電層があるにもかかわらず ASM 膜とほぼ同じである。これは、実際の反対荷電層の厚さが十分に薄いためであると考えられる。これらの結果から、膜含水率や膜抵抗と電極間電位の上昇率の関係においては、膜含水率が高く膜抵抗の低い膜ほど電極間電位の上昇が抑制されることが判明した。

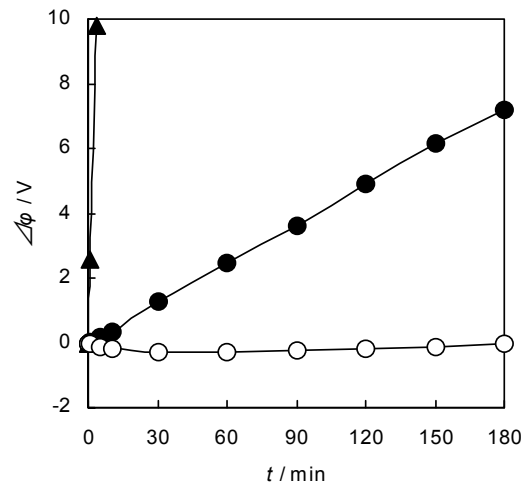


Fig. 6. Electric potential between the probe electrodes, $\Delta\phi$, as a function of measuring time, t . Current density: 10 mA cm^{-2} . Sample membrane: ▲, AMX; ●, ASM; ○, ASM-F.

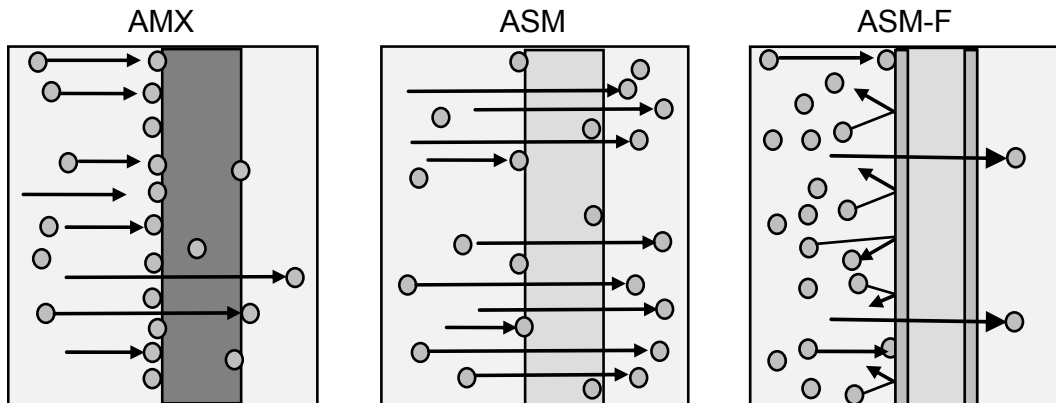


Fig. 7. Fouling behavior of DBS on the sample membranes

Table 1. Water content, H , membrane resistance, R_m , membrane thickness, d , transport number, t_+ , of anion exchange membranes

Sample	$H[-]$	$R_m[\Omega \text{ cm}^2]$	$d[\mu\text{m}]$	$t_+[-]$
AMX	0.24	2.3	140	0.98
ASM	0.38	1.4	160	0.98
ASM-F	0.38	1.3	170	0.98

3. 3 市販膜のファウリング挙動と温度依存性²²⁾

Fig. 8 に、AMX 膜、ASM 膜、ASM-F 膜での 20°C(△)、25°C(▲)、30°C(○)、40°C(●)の各温度で 500 ppm DBS を含む溶液で電気透析を行った時のプローブ電極間電位の時間変化を示す。上述したように電気透析中の膜の電極間電位は、膜抵抗と比例し、膜抵抗の増加率が低いほど膜の耐ファウリング性は高いと考えられる。

AMX 膜では Fig. 8(a) に示すように、時間と共に急激に電位が上昇している。これは Fig. 6 の結果と同じように電気透析中においてこの膜の表面に DBS の吸着が生じたためであると考えられる。また ASM 膜においても Fig. 8(a) に示すように時間と共に電極間電位は増加している。この増加率は AMX 膜よりは低く、また温度上昇に伴って電位の上昇率が低下した。これは ASM 膜が AMX 膜より耐ファウリング性に優れていることを示している。また温度上昇により電極電位の上昇率が低下するのは、温度上昇により膜が膨潤し、ファウラントであるドデシルベンゼンスルホン酸イオンが膜を透過することが考えられる。ASM-F 膜は他の2つの膜と比較して著しく電極間電位の上昇率が低い。これはこの膜が優れた耐ファウリング性を有していることを示している。この膜では他の2つの膜と異なり、時間経過と共に電極間電位の低下が起きている。また 20°Cでは時間経過と共に電位の低下が起きているが、40°Cでは電極間電位の増加がみられる。この原因については不明であり、現在検討中である。

3. 4 有機汚染物質の膜透過性と温度の関係

Fig. 9 に、ASM(●)、ASM-F(○)膜の電気透析中の DBS の膜透過量と電気透析中の測定温度の関係を示す。AMX 膜は Fig. 8(a) に示すようにファウリングによって急速に電位が上昇するので、透過係数を測定することは困難であるので DVS の透過測定は行っていない。Fig. 9 より、

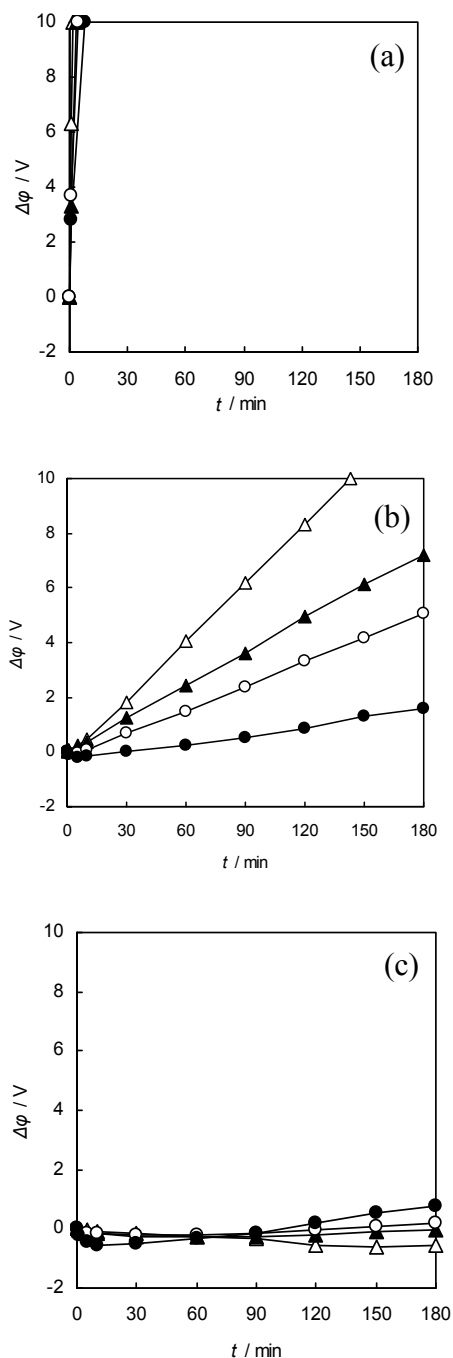


Fig. 8. Electric potential between the probe electrodes, $\Delta\phi$, as a function of measuring time, t , of the membranes: (a) AMX, (b) ASM and (c) ASM-F. Measuring temperatures: △, 20°C; ▲, 25°C; ○, 30°C; ●, 40°C.

ASM 膜及び ASM-F 膜は共に膜を透過した DBS の透過係数は、温度が上昇すると増加する。そして全ての測定温度において ASM 膜の透過係数が ASM-F 膜よりも高い値を示している。Fig. 10 にこれらの膜における温度変化

によるファウリング挙動変化の模式図を示す。Fig. 8 に示すように温度増加に伴い電極間電位の上昇率は増加した。これは Fig. 9 において DBS の透過係数が温度上昇と共に増加していることから温度上昇により膜が膨潤し、アニオン性ファウラントであるドデシルベンゼンスルホン酸イオンの膜の透過量が増加し、相対的に膜表面あるいは内部に吸着して塩化物イオンの移動を妨げる DBS の量が低下したためであると考えられる。また ASM-F はどの温度においても ASM よりも低い透過係数を示した。透過係数は拡散係数と分配係数の積である。ASM-F 膜は ASM 膜の表面に非常に薄い負荷電層を形成した構造を有しているため、この両者内部での DBS イオンの拡散係数に大きな違いはないと考えられる。そのため ASM-F 膜が低い透過係数を示す原因は ASM-F の薄い負荷電層により DBS イオンの膜内への分配係数が低下したためであると考えられ

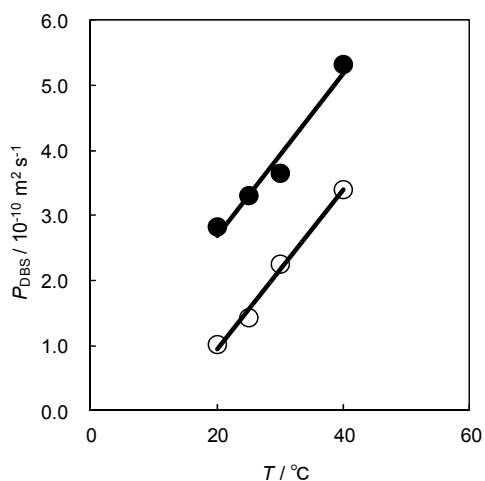


Fig. 9. Permeability coefficient of DBS, P_{DBS} , as a function of measuring temperatures, T . Samples: ●, ASM; ○, ASM-F.

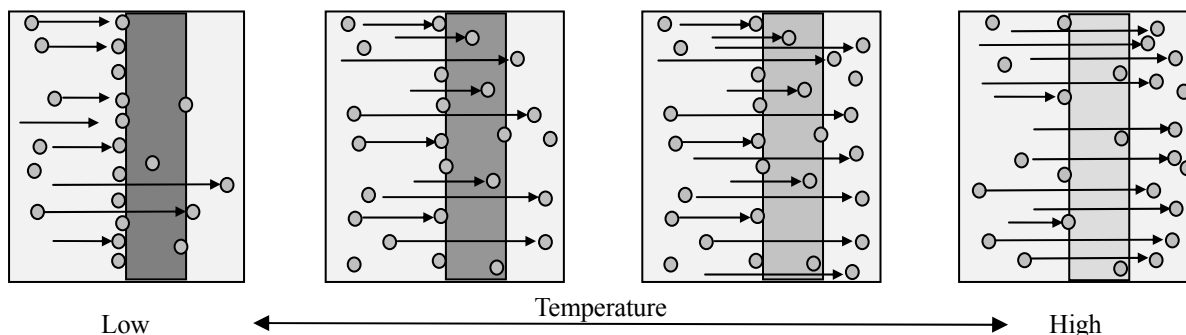


Fig. 10. Fouling behavior of membranes with temperature change

る。

4. 結 言

本研究では、様々な膜構造を有するスチレンージビニルベンゼン系市販陰イオン交換膜で有機汚染物質の汚染挙動について検討した。これらの膜における膜含水率、電気透析中の電極間電位の経時変化とその温度依存性、および界面活性剤の膜透過量の評価を行い、市販陰イオン交換膜の膜構造が有機汚染物質のファウリング特性に与える影響について検討した。本研究で使用した膜では AMX 膜が最も高い電極間電位の上昇率を示した。これは AMX 膜が ASM 膜や ASM-F 膜よりも低い耐有機汚染性を有するためであると考えられる。また ASM 膜と比較して ASM-F 膜は電位上昇が抑制された。この理由として ASM-F 膜は、ASM 膜表面に膜の固定荷電と反対荷電層が形成した構造をしている。そのため膜表面の反対荷電層によって汚染物質が反発し、膜への吸着が妨げられた結果と考えられる。

これらの膜における電極間電位の上昇率は電気透析測定温度が上昇すると低下した。これは温度上昇により塩化物イオンの拡散係数が高くなると共に、温度上昇により膜が膨潤し、DBS イオンが膜を透過しやすくなることで相対的に膜表面や膜内部への DBS イオンの吸着量が低下したためであると考えられる。

ASM 膜と ASM-F 膜の汚染物質である DBS イオンの透過量は電気透析温度の上昇に比例して増加し、ASM 膜の透過量が ASM-F 膜と比較して多いことが判明した。以上の結果から今回使用した 3 種類の膜の中では、ASM-F 膜が最も優れた耐有機汚染性を示す膜であると考えられる。

ファウリングを防ぐ方法として膜の孔サイズを大きくすること、膜表面に膜の固定荷電と反対の荷電層を形成させる方法がある。本研究において、構造や電気透析の測定温度によって電気透析中の電極間電位の上昇率やフアウラント透過量は変化することが判明した。このことから、膜構造の制御や電気透析条件の検討を行うことでさらに耐ファウリング性の高い膜作成や電気透析操作の最適化が期待できる。

参考文献

- 1) K. Yoshie, *MRC News*, 36 (2006) 33-35.
- 2) M. Iwahara, C. Taniguchi and E. Asada, *Japan patent*, JP 4284452 (2009).
- 3) N. Tanaka, *MRC News*, 40 (2008) 72-73.
- 4) N. Tanaka, K. Yoshie, T. Aritomi, N. Kanayama and H. Kanayama, *Japan patent*, JP 2008-295330 (2008).
- 5) Y. Kuboi, *Hyomengijyutsu*, 50, 8 (1999) 678-682.
- 6) A. Pujadas, *Pint. Acabados Ind.*, 38, 230 (1996) 25-31.
- 7) U. B. Ogutveren, S. Koparal and E. Ozel, *J. Environ. Sci. Eng. Toxic Hazard. Subst. Control*, A32, 3 (1997) 749-761.
- 8) R. Takeshita, M. Niimoto, T. Aritomi and T. Kobayashi, *Japan patent*, JP 2009-39672 (2009).
- 9) K. Steenivasarao, F. Patsiogiannis and J. N. Hryn, *Light Met. (Warrendale Pa.)* (1997) 1153-1158.
- 10) Y. Akai, K. Fujii, and S. Seki, *Japan patent*, JP H09-271781 (1997).
- 11) C. Ueno and M. Sagara, *Japan patent*, JP H09-262588 (1997).
- 12) Y. Hirose, *Japan patent*, JP H08-299962 (1996).
- 13) R. B. Hodgdon, E. Witt and S.S. Alexander, *Desalination*, 13 (1973) 105-127.
- 14) K. Kusumoto, H. Ihara and Y. Mizutani, *J. Appl. Polym. Sci.* 20 (1976) 3207-3213.
- 15) K. Kusumoto, T. Sata and Y. Mizutani, *4th International Symposium on Fresh Water from the Sea*, Vol 3 (1973) 111-118.
- 16) K. Kusumoto and Y. Mizutani, *Desalination*, 17 (1975) 111-120.
- 17) K. Kusumoto, Y. Mizumoto and Y. Mizutani, *Desalination*, 17 (1975) 303-311.
- 18) T. Sata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14 (1993) 1122-1124.
- 19) T. Sata, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 6920-6923.
- 20) D. Elyanow, R.G. Parent and J.R. Mahoney, *Desalination*, 38 (1981) 549-565.
- 21) T. Sata, "Ion Exchange Membrane", *The Royal Society of Chemistry* (2004), Chap. 4.2, pp.89-117.
- 22) N. Tanaka, M. Nagase and M. Higa, *Desalination and Water Treatment*, 17 (2010) 248-254.

Examination of Fouling Mechanism on Ion-Exchange Membranes and Development of Ion-Exchange Membranes with High Anti-Fouling Properties

Mitsuru Higa ¹, Kenji Hori ¹, Akio Kamimura ² and Nobutaka Endo ¹

¹ Applied Fine Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

² Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

Summary

Fouling of an ion-exchange membrane is one of the most serious problems in their application to many industrial fields such as water treatment, food industry, medical supplies and waste water treatment. In case that electro dialysis consisting of an ion-exchange membrane and aqueous solutions of salts containing organic substances, particularly macromolecules, organic fouling of the membrane occurs and deteriorates a performance of the membrane.

In this study, organic fouling behavior of commercially available anion-exchange membranes, AMX, ASM and ASM-F was examined in an electro dialysis system consisting of one of the membranes and NaCl solutions containing sodium dodecylbenzene-sulfonate (DBS) solution as an organic foulant. During electro dialysis at a current density of 10 mA/cm², a change of voltage between the membrane surfaces was measured by using platinum wire electrodes fixed near to both surfaces of the membrane, changing temperature of the system. The increase in the voltage between the probe electrodes means that the organic fouling occurs during the electro dialysis. After the electro dialysis, the concentration of DBS in the solution of anode chamber was determined with an ultraviolet detector. Permeability coefficient of the foulant for each membrane was calculated from the time-concentration curves of the foulant.

The slope of the time-voltage curves through ASM decreases with increasing temperature. This means the organic fouling was suppressed when temperature increase. The change in the time-voltage curves through ASM-F is lowest in all the membranes. The permeability coefficient of DBS through all the membranes increases with increasing temperature because of the increase in the water content of the membranes. ASM-F has lower permeability coefficient of DBS than ASM at all the temperatures. This means that ASM-F has higher barrier property against DBS than ASM. ASM-F has the highest anti-organic fouling property in all the membranes because of its loose network structure and thin charged layers on the membrane surfaces with the same in sign as the charged group of DBS.