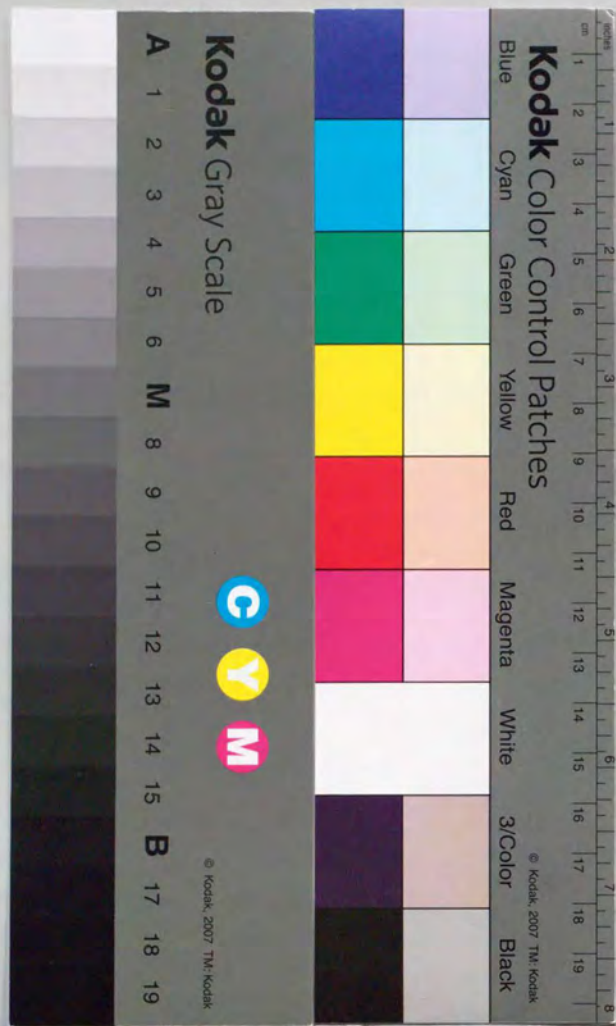


荷電膜による電解質の逆浸透分離

都留総了





①

荷電膜による  
電解質の逆浸透分離

都留 稔了

# 目次

第一章 研究の背景と目的	・・・ 1
第二章 荷電膜の立体構造と荷電特性	
2.1 序論	・・・ 5
2.2 既往の研究	・・・ 6
2.3 理論	・・・ 12
2.4 実験	・・・ 14
2.5 結果と考察	・・・ 15
2.6 結言	・・・ 17
第三章 荷電膜の逆浸透特性 —単成分系—	
3.1 序論	・・・ 25
3.2 既往の研究	・・・ 25
3.3 透過理論	・・・ 26
3.4 他の透過モデルとの比較	・・・ 33
3.5 実験	・・・ 43
3.6 考察	・・・ 43
3.7 結言	・・・ 47
第四章 荷電膜の逆浸透特性 —混合成分系—	
4.1 序論	・・・ 57
4.2 既往の研究	・・・ 57
4.3 透過理論	・・・ 60
4.4 実験	・・・ 66
4.5 結果と考察	・・・ 67
4.6 結言	・・・ 72



## 第五章 一定電位勾配の仮定の有効性

5.1 序論	・ ・ ・ 89
5.2 既往の研究	・ ・ ・ 89
5.3 理論	・ ・ ・ 97
5.4 結果と考察	・ ・ ・ 101
5.5 結言	・ ・ ・ 104

第六章 荷電構造を制御した荷電型逆浸透膜の開発  
—バイポーラ逆浸透膜—

6.1 序論	・ ・ ・ 113
6.2 既往の研究	・ ・ ・ 113
6.3 透過理論	・ ・ ・ 121
6.4 実験	・ ・ ・ 124
6.5 結果と考察	・ ・ ・ 126
6.6 結言	・ ・ ・ 130

## 第七章 本研究の総括

・ ・ ・ 153

## 使用記号

・ ・ ・ 155

## 引用文献

・ ・ ・ 157

## 参考

・ ・ ・ 164

## 謝辞

・ ・ ・ 166

## 第一章 研究の背景と目的

荷電膜を、イオン性の解離基を有する膜と定義することにする。荷電膜の中には、電気透析や透析を目的とするイオン交換膜を含むことになろう。本研究では、圧力を分離の駆動力とする逆浸透法で荷電膜を用いる荷電型逆浸透膜を研究対象とする。

元来、荷電膜の理論は、生物物理学者や生理学者によって研究が進められてきた。電気化学や熱力学的なアプローチで、生体膜の機能を明らかにしようとした。たとえば、細胞内の高度濃度カリウムイオンの存在の解明、細胞膜を介して発生する電位（興奮電位）の解明などを研究の対象としていた。生体膜のモデル膜として、荷電膜が研究対象となった。

工業的なイオン交換膜の製造法が、1949年に Juda によって開発され、その後の研究の進展はめざましく、透析・電気透析法などのイオン交換膜の開発・理論研究が数多くなされた。製塩・電解ソーダ法に用いられている電気透析膜は工業的にも大きな成功を納め、その透過理論も完成の域に達しつつある感がある。（電気）透析の分離の駆動力は電位差や濃度勾配であり、分離した溶質が希釈されないように、溶質のみを透過し溶媒透過（浸透）のない膜の開発が目的とされてきた。

一方、1953 年に Reid が、半透膜を隔てた溶液に浸透圧以上の機械的な圧力を加えることで純水を取り出すという逆浸透法の概念を提案し、1960 年 Loeb-Sourirajan によって非対称膜が開発されてから本格的な逆浸透膜の研究が始まった。素材として主にセルロース・トリ・アセテートが用いられ、高透過流束・高阻止率膜の開発が行われ、現在では海水の脱塩・半導体用の超純水の製造など、その進展はめざましいものがある。荷電を持った逆浸透膜は、篩効果で電解質を阻止する中性逆浸透膜よりも低い圧力で脱塩できるであろうというアイディアは、逆浸透膜が開発された当初からあった。しかし、実用的な荷電型逆浸透膜の出現は 1980 年代まで待たなければならなかった。

歴史的な背景からも分かるように、透析・電気透析法には理論的・実験的な検討が十分加えられてきた。膜両側の濃度が通常既知であり、その場合の溶質透過流束や膜電位が主な研究対象となっている。荷電型逆浸透法は、溶媒の透過を伴うという点で電気透析法・透析法と根本的に異なると考えられるが、荷電膜を分離の場とする基礎理論は同一であると考えられる。しかし、大きな体積流束を伴う荷電型逆浸透膜の透過については、実験的にも理論的にも研究例が少ない。逆浸透法では溶質透過流束の基礎式に体積透過流束の寄与項を含み、さらに、膜透過側の濃度が体積透過流束によって変化する。従って、最もシンプルなモデルであると考えられる extended Nernst-Planck 式ですら、荷電型逆浸透法の理論の検証例は非常に少なく、著者が調べた限りでは混合系の逆浸透分離実験値と透過理論を定量的に比較した例は皆無であった。最近まで一般に使用可能な荷電型逆浸透膜を入手することは困難であったことも、実験的な検証例の少ない原因であろう。



分画分子量が逆浸透膜と限外濾過膜の中間程度である低圧逆浸透膜が 1980 年代半ばに開発され、様々な応用分野で大きな注目を浴びている。この低圧型逆浸透膜の緻密層は高分子電解質であることが知られており、荷電膜としての分離機能も期待される。従って、荷電膜を逆浸透法として用いた場合の透過性能・分離性能を系統的に検討を加えておくことは、非常に意義深いものと考えられる。

荷電型逆浸透膜の分離機構は、二つの大きなメカニズム、すなわち、静電的な効果と立体的な篩いの効果に基づくと考えられる。Fig. 1.1 に、荷電膜による分離概念図を示す。電気透析とは異なり、逆浸透法の分離駆動力は圧力であり、その圧力によって体積透過流束（溶媒の透過）が引き起こされる。溶質は、体積透過流束によって膜面に運ばれ、膜との相互作用によって分離が行われる。溶質分離に影響を与える因子としては、荷電（溶質、膜）とサイズ（溶質、膜細孔径）が、最も大きな因子と考えられる。

本研究では、荷電型逆浸透膜の透過機構、特に、膜荷電と電解質溶質の静電的な相互作用に基づく逆浸透法での分離機構を明らかにすることを目的とし、主に 1-2 価イオン分離に着目した。具体的には、以下の項目について研究を行った。

- ① 多種類にわたる電解質の単成分透過実験・混合液分離実験を系統的に行い、荷電型逆浸透膜のイオン阻止性能の濃度依存性・流速依存性・混合の依存性を実験的に明らかにする。
- ② 荷電型逆浸透膜の透過実験データと透過理論を定量的に対応づけることで、荷電型逆浸透膜の透過理論を検討する。
- ③ 透過理論に基づきイオン選択性が向上する荷電構造を有する荷電型逆浸透膜を提案し、その有効性を実験的に検証する。

本論文は、大きく 5 つの内容に分けられる。

第二章では、これまでに提案されている非平衡熱力学から導出された荷電型逆浸透膜の透過理論を用い、逆浸透実験の実験を解析した。逆浸透法の透過理論の中でパラメーターとして取り扱われていた有効荷電密度と膜構造因子を、透過実験以外の実験手法から求め、透過実験から得られた値との比較を行った。その結果、両者が比較的良好に一致することを示した。

第三章では、多成分イオン系へ理論の拡張が容易な extended Nernst-Planck 式を基礎式として、電解質単成分の透過の検討を行った。extended Nernst-Planck 式と非平衡モデルとの数値的な比較を行い、両者は比較的一致していることを示した。また、荷電型逆浸透膜は、多価の副イオンを含む電解質溶質に対しては高い阻止率を示すが、多価の対イオン溶質に対しては低い阻止率を示すことを実験的・理論的に確かめた。

第四章では、多成分イオン混合溶液の実験的・理論的な検討を行った。荷電型逆浸透膜は、多価の副イオンと 1 価の副イオンの阻止率の差は大きく、副イオンに対しては価数による選択性が発現するが、対イオン

に対しては価数の選択性が低いことを実験的に明らかにしただけでなく理論的にも明らかにした。また、副イオン混合系では、1 価イオンは実験条件によっては透過側で濃縮することも示した。さらに、extended Nernst-Planck 式を基礎式として用い、単成分の透過実験から多成分系の透過実験結果が予測できることを示した。

第五章では、extended Nernst-Planck 式の簡易解析法について検討した。第三、四章では、膜内の電気的な中性条件を仮定して数値的に阻止率を求めたが、より簡易的に阻止率を求める方法を示した。

第六章では、荷電型逆浸透膜に新たな分離機能（1-2 価イオン選択性）を付与する研究を行った。第四章で、荷電型逆浸透膜は、副イオンに対してのみ価数による選択性があることが実験的・理論的に示された。そこで、副イオン・対イオン両方に対して価数選択性を有する荷電型逆浸透膜の開発として、異なる極性の荷電層を層状に有する膜（バイポーラ逆浸透膜）の開発に関する基礎的な検討を行った。また、理論的に 1-2 価イオン選択が向上することを示した。

なお、限外濾過法と逆浸透法はその境界が明確ではないので、本論文では両者を区別せず、同一の内容を表す用語として用いている。



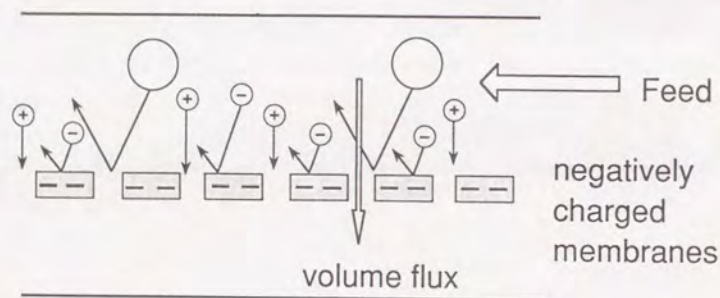


Fig. 1.1 荷電膜の逆浸透による溶質分離概念図

## 第二章 荷電膜の立体構造と荷電特性に関する研究

### 2. 1 序論

荷電膜はスルホン酸基や4級アミノ基などのイオン性官能基を持ち、同符号の荷電を持つ溶質に対して電気的な反発力を有し、荷電性に基づいた特異な選択透過性を有する。最近開発された、逆浸透膜と限外濾過膜の中間の分画分子量を持つ低圧逆浸透膜も、その緻密層が高分子電解質からなる荷電膜であることが知られている。逆浸透膜や限外濾過膜の分離の駆動力は静水圧力であり、中性膜の分離の機構は篩効果であると考えられている。一方、荷電膜の場合、膜荷電と溶質の電気的な相互作用が働くため、細孔径よりもずっと小さなサイズの電解質溶質を阻止することが可能となる。しかし、細孔径よりもずっと小さな中性溶質を阻止することはできない。従って、荷電溶質と非荷電溶質の分離が可能となる。当研究室では、これまでに、スルホン化ポリスルホン膜が膜細孔径よりも小さな溶質を阻止できること、アミノ酸・タンパク質の等電点分離が可能なることを明らかにしてきた。(Jitsuhara and Kimura, 1983 1984; Kimura and Tamano 1986; Nakao et al. 1988)

分離駆動力を静水圧力とする荷電型逆浸透・限外濾過法に関する研究は、電位差や濃度差を駆動力とする電気透析・拡散透析法に比べて少ない。これまでに提案されてきた主な透過モデルは、

- ①溶解拡散モデル (Lonsdale et al. 1975)
- ②摩擦モデル (Hoffer and Kedem 1967, 1968, 1972; Jitsuhara and Kimura 1983)
- ③extended Nernst-Planck 式モデル (Schlögl 1966; Dresner 1972)
- ④荷電円筒膜モデル (Probstein et al. 1972, 1973)

である。これらの理論では、荷電密度（もしくは表面荷電密度）が重要な透過の物性値となるが、荷電密度を実際に測定し、透過理論式と比較検討した例はない。

荷電膜中のイオンは、膜固定解離基との強い静電的な相互作用によって、非理想的な挙動を示すことが指摘されている (Kobatake and Kamo 1973; Tasaka et al. 1975)。これらのイオンの非理想性は、活量に関する“相加律”によって説明がなされている。“相加律”とは高分子電解質の研究分野で一般的に受け入れられている理論であり、低分子塩を含んだ高分子電解質溶液における対イオンの活量は、高分子電解質自体に由来する対イオンの活量と、添加した低分子塩の活量の和で表わされるとする理論である。Kobatake and Kamo (1973) は、この相加律を高分子電解質が固定されている荷電膜に応用し、化学量論的な荷電密度に対して、熱力学的に有効な荷電密度（有効荷電密度）を導入した。固定解離基のうちの一部は、対イオンが強く固定化し実質的に解離していないと考え、熱力学的に有効な荷電密度は解離したイオン性官能基によると考えるものである。この有効荷電密度には、濃度依存性・溶質依存性があることが指摘されている (Kobatake and Kamo 1973; Tasaka et al. 1975)。従って、有効荷電密度を考慮した透過理論を定式化する必要があると考えられる。



当研究室では、有効荷電密度を考慮し、非平衡熱力学に基礎をおいた摩擦理論に基づいた透過式を提案している (Jitsuhara and Kimura 1983)。この透過式では、有効荷電密度と膜構造 (含水率、膜厚、屈曲率) が透過パラメーターであるが、これらの値は限外濾過透過実験データを透過式で解析することにより、パラメーターとして求められているにとどまり、限外濾過実験以外の実験から求めた値と比較されていなかった。

本章では、荷電膜の基本的な特性であると考えられる有効荷電密度と立体構造因子を、逆浸透実験以外の手法を用いて決定して荷電膜の基本的特性を把握するとともに、逆浸透実験結果を輸送式を用いて解析することで得られる値と比較することを目的とする。

## 2. 2 既往の研究

荷電膜を限外濾過または逆浸透法で用いて、電解質溶質の透過を理論的・実験的に取り扱った研究例は、透析法・電気透析法に比べると非常に少ない。体積透過流束の寄与を考慮した溶質透過流束式の理論的な取扱い、extended Nernst-Planck 式という形で Schlögl (1966) によって統一的に定式化された。しかし、膜電位・透析速度・膜抵抗などの理論・実験に比べて、限外濾過・逆浸透の理論化・実験的な検証の面では大きく遅れていると考えられる。低圧力での脱塩を目的とする荷電型限外濾過・逆浸透法での理論化は、逆浸透膜が現実化された 1970 年前後から主な理論が提出された。しかし、実験に適した膜が存在しなかったために実験的検証が遅れていたと考える。

ここでは、本章で用いた透過理論、及び、体積透過流束を伴わない透析法などで一般に用いられる理論を概説する。

### 2. 2. 1 非平衡熱力学モデル

中性溶質の非荷電膜の輸送式として、非平衡熱力学の立場から導出された Kedem-Katchalsky の式が一般に用いられている (Kedem-Katchalsky 1961)。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (2.2.1.1)$$

$$J_s = P \Delta C + (1 - \sigma) C J_v \quad (2.2.1.2)$$

Kedem-Katchalsky の式の  $L_p$ ,  $P$ ,  $\sigma$  は、それぞれ純水透過係数、溶質透過係数、反発係数と呼ばれる膜定数である。反発係数  $\sigma$  は、通常 0-1 の間の値をとる。溶質透過流束を表す (2.2.1.2) 式のうち、体積透過流束によって運ばれる平均濃度  $C$  として、対数平均濃度 ( $C = (C_m - C_p) / \ln(C_m/C_p)$ ) が用いられている。

Spiegler and Kedem (1966) は、供給液と透過液濃度差の大きい時、(2.2.1.1) 式の平均濃度に対数平均濃度を用いることは疑問であるとして、 $J_v$ ,  $J_s$  を微分することで局所的な透過流束式を次のように導いた。

$$J_v = L_p \left( - \frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\pi}{dx} \right) \quad (2.2.1.3)$$

$$J_s = P \frac{d}{dx} C + (1 - \sigma) C J_v \quad (2.2.1.4)$$

ここで、 $L_p$ ,  $P$  は局所的な膜定数を表わし、膜厚  $\Delta x$  を用いることで膜全体の膜定数と関連づけることができる。 $(L_p = L_p \cdot \Delta x, P = P \cdot \Delta x)$

さらに、膜定数が膜透過方向に対して一定であると仮定し、膜の両面に渡って (2.2.1.4) 式を積分することで、阻止率  $R$  と透過流束  $J_v$  の関係を次式で与えた。

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} = \frac{\sigma (1 - F)}{1 - \sigma F} \quad (2.2.1.5)$$

但し

$$F = \exp \left( - \frac{(1 - \sigma) \cdot J_v}{P} \right) \quad (2.2.1.6)$$

以上の基礎式は中性溶質の系で導出された。非平衡モデルは膜をブラック・ボックスとして取り扱うために、膜のイメージ・膜定数の物理的意味を持ちにくい。そこで、熱力学的な駆動力が、定常状態では“力学的な摩擦力”と釣り合うとする摩擦論を用いて、膜定数の解析が行われた。(Spiegler 1958)

荷電膜と電解質溶質の組み合わせにおいては、Kedem and Katchalsky (1961) が摩擦論に基づき、1-1 価型電解質について ①膜荷電密度が供給液濃度と比べて非常に大きい場合の  $\sigma$ ,  $P$  ②同程度の場合の  $\sigma$  の解析を行った。さらに、Hoffer and Kedem (1967) が、摩擦論に基づき 1-1, 1-2 型電解質について供給液界面の局所的な  $\sigma$ ,  $P$  の導出を行った。

Jitsuhara and Kimura (1983) は、負の荷電型逆浸透膜と 1-1 型電解質 (1-カチオン; 2-アニオン) の  $\sigma$ ,  $P$  を摩擦論に基づき以下のように解析した。

イオンの透過流束は等しく、電流ゼロ条件が成立する。

$$J_1 = J_2 \quad (2.2.1.7)$$

摩擦モデルでは、熱力学的な駆動力 (電気化学ポテンシャル  $\mu^E$  の勾配) と力学的な摩擦力が定常状態ではバランスし、それらの総和はゼロであると考ええる。電解質の化学ポテンシャルは、構成イオン種の 1, 2 の電気化学ポテンシャルの和となり、

$$- \frac{d\mu}{dx} = - \frac{d}{dx} \mu^E_1 - \frac{d}{dx} \mu^E_2 \quad (2.2.1.8)$$

$$= \sum_{i=1}^2 \{ f_{1i} (v_i - v_w) + f_{2i} (v_i - v_m) \} \quad (2.2.1.9)$$

$f_{ij}$  は  $i$  種と  $j$  種の間に働く摩擦係数を表わし、1 モルの  $i$  と無限量の  $j$  との間の摩擦係数で定義され



ている。ここで、イオン間同士の摩擦は、膜内の対イオン濃度は小さいため無視できる程度に小さい ( $f_{12} = 0$ )、また、膜との摩擦は働かないと仮定した ( $f_{1m} = 0$ )。v を膜を基準とする移動速度とすると  $v_m = 0$  であり、膜内濃度 (膜体積基準)  $c$  を用いて  $v$  と  $J$  とは次のように関連づけられる。

$$v_1 = J_1/c_1, \quad v_w = J_w/c_w \quad (2.2.1.10)$$

以上から、溶質に働く力のバランスは

$$\frac{d}{dx} \mu_w = J_1 \left( \frac{f_{1w}}{c_1} + \frac{f_{2w}}{c_2} \right) - J_w \left( \frac{f_{1w} + f_{2w}}{c_w} \right) \quad (2.2.1.11)$$

水に対する力のバランスは、

$$\frac{d}{dx} \mu_w = -J_1 \left( \frac{f_{1w} + f_{2w}}{c_w} \right) + \frac{J_w}{c_w} \left( f_{wm} + \frac{c_1 f_{1w} + c_2 f_{2w}}{c_w} \right) \quad (2.2.1.12)$$

と表わせる。膜固定電荷  $X$  の負荷電膜での外部溶液濃度  $C$  におけるアニオン・カチオンの膜内濃度 (膜体積基準)  $c_2, c_1$  は Donnan 平衡を仮定した。

$$\gamma^{m_1} \gamma^{m_2} c_1 c_2 = \gamma^{v_1} \gamma^{v_2} C^2 \phi_w^2 \quad (2.2.1.13)$$

また、膜内の対イオン活量の非理想性の補正のために、次式で表わされる熱力学的有効濃度を導入した。

$$\bar{c}_1 = c_1 + \phi X, \quad \bar{c}_2 = c_2 \quad (2.2.1.14)$$

以上を基礎式とし、以下のように膜定数の解析を行った。

#### 【反発係数 $\sigma$ の導出】

$J_w = 0$  とすることで、(2.2.1.11), (2.2.1.12) 式は、それぞれ以下のように書き換えることができる。

$$-c_2 \frac{d}{dx} \mu_w = J_1 \left\{ f_{2w} + f_{1w} \frac{\bar{c}_2}{c_2 + \phi X} \right\} \quad (2.2.1.15)$$

$$c_w \frac{d}{dx} \mu_w = -J_1 (f_{1w} + f_{2w}) \quad (2.2.1.16)$$

これら2式を組み合わせて、

$$\frac{d\mu_w}{d\mu_w} = \frac{V_w C_2}{c_2 / \phi_w + \phi X \cdot f_{2w} / (f_{1w} + f_{2w})} \quad (2.2.1.17)$$

$$\frac{V_w C_2}{c_2 / \phi_w + \phi X \cdot \alpha} \quad (2.2.1.18)$$

$$\text{但し, } X = X / \phi_w, \quad c_w V_w = \phi_w \quad (2.2.1.19)$$

$$\alpha = f_{2w} / (f_{1w} + f_{2w}) = u_1 / (u_1 + u_2) \quad (2.2.1.20)$$

(2.2.1.20) 式では、摩擦係数はイオン移動度の逆数に比例すると仮定している。さて、供給液側から透過側に積分を行うが、

$$d\mu_w = 2RT / C \cdot dC \quad (2.2.1.21)$$

を用い、 $\Delta\mu_w = \mu_{wm} - \mu_{wv}$  とすると、 $\Delta\mu_w$  は次式となる。

$$\Delta\mu_w = \int_{\mu_w}^{\mu_w} \frac{V_w C_2}{c_2 / \phi_w + \alpha \phi X} d\mu_w \quad (2.2.1.22)$$

$$= \int_{C_m}^{C_v} \frac{C_2}{(Z(C) - \phi X) / (2\phi_w) + \alpha \phi X} dC \quad (2.2.1.23)$$

$$= V_w RT \left\{ Z(C_v) - Z(C_m) - (2\alpha - 1) \phi X \cdot 2\pi \frac{Z(C_v) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X} \right\} \quad (2.2.1.24)$$

$$\text{但し, } Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5} \quad (2.2.1.25)$$

ここで、 $\Delta\mu_w = \mu_{wm} - \mu_{wv}$

$$= V_w (\Delta P - \Delta \Pi_w) \quad (2.2.1.26)$$

$$\Delta \Pi_w = 2RT \Delta C = 2RT (C_m - C_v) \quad (2.2.1.27)$$

であるので、反発係数  $\sigma$  は以下のように表わされる。

$$\sigma = \left( \frac{\Delta P}{\Delta \Pi_w} \right)_{J_v=0} \approx \left( \frac{\Delta P}{\Delta \Pi_w} \right)_{J_w=0} \quad (2.2.1.28)$$

$$= 1 - \frac{1}{\Delta C} \left\{ Z(C_m) - Z(C_v) - (2\alpha - 1) \phi X \cdot 2\pi \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_v) + (2\alpha - 1) \phi X} \right) \right\} \quad (2.2.1.29)$$

#### 【溶質透過係数 $P$ の導出】

$\sigma$  の導出と同様に  $J_v = 0$  の条件で溶質透過流束  $J_2$  を求め、濃度分布を直線近似することで  $P$  を求めた。

$$P = \left( \frac{J_2}{\Delta C_2} \right)_{J_v=0} \approx \left( \frac{J_2}{\Delta C_2} \right)_{J_w=0} \quad (2.2.1.30)$$

$$= \frac{RT \cdot \phi X \cdot \phi_v \int_{C_m}^{C_v} \{ (Z(C) - \phi X) / \phi X \} dC}{F^2 \cdot k^2 \Delta x \int_{C_v}^{C_v} \left\{ \frac{Z(C)}{Z(C) + \phi X} \cdot \frac{1}{\lambda^{(v)}} + \frac{1}{\lambda^{(v)}} \right\} dC} \quad (2.2.1.31)$$



膜定数  $\sigma$ ,  $P$  の解析式から、膜定数は膜有効荷電密度  $\phi X$ 、供給液及び透過液濃度  $C_m$ ,  $C_p$  に依存していることが示される。有効荷電密度は量論的な荷電密度とは異なり、膜内の対イオンの固定化を考慮した熱力学的に有効な固定電荷密度を表わす。負の荷電膜を用いて、無機塩の透過実験結果の解析結果の一例を Fig. 2.2.1 に示す。供給液濃度の増大とともに塩の阻止率は減少した。また、 $\sigma$ ,  $P$  には供給液濃度依存性があることが示されるが、有効荷電密度にも濃度依存性があった (M2)。解析に用いた有効荷電密度はパラメータとして求めているが、この理論の検証を行うためには、透過実験と異なる手法で有効荷電密度を測定し相互に比較することが必要であると考えられる。

## 2.2.2 小畠らの研究

小畠ら (Kobatake and Kamo 1973) は、負荷電膜の電解質の輸送現象を精緻に検討した。小畠らは、以下に示す様な基礎式から出発した。

$$J_1 = -c_1 u_1 \frac{d}{dx} \mu_1 + c_1 U_m \quad (2.2.2.1)$$

(注：原報での移動度の定義は、電気化学的移動度 (electrochemical mobility) [ $C \cdot m^2 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$ ] で行われているが、他との整合性のためにモル移動度 (molar mobility) [ $mol \cdot m^2 \cdot J^{-1} \cdot s^{-1}$ ] を用いた。)

ここで、 $U_m$  は膜に対する局所重心速度を表わし、希薄溶液では重心速度と体積透過流速はほぼ同じ値を与える。溶質透過流速式は、電気化学ポテンシャル項と重心移動項の和で表わされることを示す。

これらの基礎式から膜厚  $L$  の膜の透過流速と膜電位は、以下のように与えられた。

$$j_x = \frac{RT}{L} \int_0^L \left( \frac{u_1 c_1 + u_1 c}{u_1 c_1 + u_1 c} \cdot \frac{d}{dx} \ln a \right) dx + \frac{U_m}{L} \int_0^L \left( \frac{u_1 c_1 c^* + u_1 c \cdot c^*}{u_1 c_1 + u_1 c} \right) dx \quad (2.2.2.2)$$

$$\psi = \frac{RT}{L} \int_0^L \left( \frac{u_1 c_1 + u_1 c}{u_1 c_1 + u_1 c} \cdot \frac{d}{dx} \ln a \right) dx + U_m \int_0^L \left( \frac{c^* + c^*}{u_1 c_1 + u_1 c} \right) dx \quad (2.2.2.3)$$

$c^*$  は、重心移動によって運ばれるイオン濃度を表わす。膜内の活量係数を、重心速度項を無視できる実験条件下でのイオンの分配実験から求めた。膜内イオン移動度は、アイソトープを用いた拡散実験、及び、膜電位と拡散流速の関係式から求めた。その結果、膜内活量係数・移動度は次式で記述できることを示した。

カチオンに対して

$$\begin{aligned} c^+ &= X + c^+ \\ a^+ &= \gamma^+ \cdot (\phi X + c^+) \\ \gamma^+ &= \gamma^+ \cdot (\phi X + c^+) / (X + c^+) \\ u^+ &= u^+ \cdot (\phi X + c^+) / (X + c^+) \end{aligned} \quad (2.2.2.4)$$

アニオンに対して

$$\begin{aligned} c^- &= c^- \\ a^- &= \gamma^- \cdot c^- \\ \gamma^- &= \gamma^- \\ u^- &= u^- \end{aligned} \quad (2.2.2.5)$$

ここで、上付きの  $^m, ^o$  は、それぞれ膜内、外液を表わす。 $c^o$  は、膜内の Donnan 塩 (膜固定解離基の対イオン以外の膜に進入した塩) を示す。

これらの関係式は、副イオンの活量係数・移動度は外部溶液と同一であるが、対イオンは固定解離基との強い静電的作用によって、膜に固定化され自由に動くことができなくなり、膜内での活量係数が小さくなることを示す。 $(\phi)$  は、一般に  $\phi < 1$  )

量論的な膜電荷密度  $X$  の固定解離基に対イオンの固定化 (binding) が起こり、固定荷電が電気的に中和された結果、膜の有効な荷電密度が  $\phi X$  まで低下したと考えることができる。固定解離基の  $(1 - \phi)$  が対イオンによるイオンの固定化 (binding) の割合を示し、 $\phi$  が実際に解離している割合を表わす。一方、対イオン濃度も量論的には  $(X + c^o)$  であるが、可動なイオン濃度は  $(\phi X + c^o)$  であると考えられる。

これらの関係式は、高分子電解質溶液に低分子塩を加えたときの低分子イオンの活量の非理想性を表わす "相対律" が、高分子電解質が固定化された膜系にも応用可能であると考えて導かれたものである。

以上の関係式を、 $U_m = 0$  として流速式に代入し、外液での活量係数  $\gamma^o, \gamma^- = 1$  として整理することで、膜両側の溶液濃度  $C_1, C_2$  で発生する膜電位 ( $\Delta\psi = \psi_2 - \psi_1$ ) は、次式で与えられる。

$$\Delta\psi = -\frac{RT}{F} \left\{ \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \cdot \frac{Z(C_1) + \phi X}{Z(C_2) + \phi X} \right) + (2\alpha - 1) \cdot \ln \left( \frac{Z(C_2) + (2\alpha - 1) \cdot \phi X}{Z(C_1) + (2\alpha - 1) \cdot \phi X} \right) \right\} \quad (2.2.2.6)$$

$$Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5}, \quad \alpha = \text{カチオン輸率} \quad (2.2.2.7)$$

(2.2.2.6) 式で、 $\phi$  が 1 の時が Teorell-Meyer-Sievers の式 (TMS 式) に相当する。(2.2.2.6) 式は膜固定電荷密度が  $\phi X$  の膜に発生する TMS 式に相当する。ある膜-溶液系の組合せでの膜電位の測定値から、(2.2.2.6) 式を数値的に解くことで有効荷電密度  $\phi X$  を求めることは可能であるが、小畠らはさらに簡便に有効荷電密度を求める方法として、以下の方法を導出した。

見かけのアニオン輸率  $\tau_{app}$  を、両側の濃度比  $\beta$  ( $C_2/C_1$ ) 時の膜電位  $\Delta\psi$  ( $\psi_2 - \psi_1$ ) から次のように定義した。

$$\Delta\psi = \frac{RT}{F} \cdot (1 - 2\tau_{app}) \cdot \ln \left( \frac{C_2}{C_1} \right) = \frac{RT}{F} \cdot (1 - 2\tau_{app}) \cdot \ln \beta \quad (2.2.2.8)$$

完全なカチオン半透膜であれば  $\tau_{app} = 0$  となり (2.2.2.8) 式は Nernst 式と一致する。また、アニオンの



輸率が 0.5 よりも小さい(カチオン選択性膜-負荷電膜)とき、 $\beta < 1$  で膜電位は正の値となり、高濃度側の溶液の方が低い電位となる。逆に、膜が正荷電でアニオンに対して選択性を有する( $\tau_{app} > 0.5$ ) ならば、高濃度側が高い電位となる。

両側の濃度比  $\beta$  が 1 に近いときの輸率  $\tau$  は、膜両側の平均濃度  $C = (C_1 + C_2)/2$  と膜中濃度  $c_i$ 、 $c$  を用いて、(2.2.2.9)式(もしくは、(2.2.2.10))で示される。さらに、 $\beta$  が 1 に近い場合  $\tau = \tau_{app}$  とすることが可能であり、(2.2.2.11)式を得る。

$$\tau = \frac{u c}{u c + u_i c_i} \quad (2.2.2.9)$$

$$1 - \alpha = \frac{Z(C) + \phi X}{Z(C) + (2\alpha - 1) \cdot \phi X} \quad (2.2.2.10)$$

$$\phi X = C \frac{\frac{1 - \tau_{app}}{\alpha} - 1}{\tau_{app} \cdot \left( \frac{1 - \tau_{app}}{\alpha} - 1 + \tau_{app} \right)^{0.5}} \quad (2.2.2.11)$$

膜電位の測定値から(2.2.2.8)式を用いて  $\tau_{app}$  を算出し、次に(2.2.2.11)式に代入し有効荷電密度  $\phi X$  を算出できることが示されている。

## 2. 3 理論

本章では、既往の理論を基礎式として実験の解析に用いた。解析に用いた理論をまとめておく。

### 2. 3. 1 透過式

荷電型限外濾過の透過式は、Jitsuhara and Kimura(1983)によった。以下にその概要を記す。

解析に用いた式は、Spiegler-Kedem 式である。

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (2.3.1)$$

但し

$$F = \exp\left(-\frac{(1-\sigma) \cdot J_v}{P}\right) \quad (2.3.2)$$

これらの式において、 $\sigma$ 、 $P$  はそれぞれ反発係数、溶質透過係数と呼ばれる膜定数であり、一般に膜に固有の値である。所定の溶液での透過実験を圧力を変えながら行い(圧力変化実験)、実験的に得られた阻止率  $R$  と透過流束  $J_v$  をカーブフィティングすることで、 $\sigma$ 、 $P$  を求めることができる。

Jitsuhara and Kimura(1983)は、摩擦論を用いて 1-1 型の電解質溶質に対する膜定数の導出を行なった。解析式は、以下の式で表わされている。

$$\sigma = \left( \frac{\Delta P}{\Delta \Pi} \right)_{J_v=0}$$

$$1 - \frac{1}{\alpha} \left\{ \frac{Z(C_m) - Z(C_p)}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \cdot \phi X} \right\} \quad (2.3.3)$$

$$P = \left( \frac{J_v}{\Delta C} \right)_{J_v=0} \approx \left( \frac{J_v}{\Delta C} \right)_{J_w=0} \quad (2.3.4)$$

$$RT \cdot \phi X \cdot \phi_v \int_{C_p}^{C_m} \left\{ \frac{Z(C) - \phi X}{Z(C) + \phi X} \right\} d \ln C \quad (2.3.5)$$

$$= \frac{F^2 \cdot k^2 \Delta x}{C_p} \int_{C_p}^{C_m} \left\{ \frac{Z(C) - \phi X}{Z(C) + \phi X} \cdot \frac{1}{\lambda^+} + \frac{1}{\lambda^-} \right\} dC \quad (2.3.6)$$

これらの式は、膜定数が膜有効荷電密度  $\phi X$ 、供給液及び透過液濃度  $C_m$ 、 $C_p$  に依存していることを示す。限外濾過実験から得られた膜定数  $\sigma$ 、 $P$  と実験値  $C_m$ 、 $C_p$  から、(2.3.3)、(2.3.5)式を用いて、透過パラメータとしての有効荷電密度  $\phi X$ 、構造因子  $\phi_v/k^2 \Delta x$  を決定することが可能である。

### 2. 3. 2 有効荷電密度の算出

限外濾過の透過式において、膜有効荷電密度が透過の重要なパラメータとなっている。その有効荷電密度を求める方法は、膜電位測定(Kobatake and Kamo 1973)によった。

両側の濃度比  $\beta (= C_2/C_1)$  の時の膜電位式 ( $\Delta \psi = \psi_2 - \psi_1$ )

$$\Delta \psi = - \frac{RT}{F} \cdot (1 - 2\tau_{app}) \cdot \ln \beta \quad (2.3.7)$$

を用いて、見かけのアニオン輸率  $\tau_{app}$  を求めた。次に、平均濃度  $C = (C_1 + C_2)/2$  での有効荷電密度は、次式に代入することで求めた。

$$\phi X = C \frac{\frac{1 - \tau_{app}}{\alpha} - 1}{\tau_{app} \cdot \left( \frac{1 - \tau_{app}}{\alpha} - 1 + \tau_{app} \right)^{0.5}} \quad (2.3.8)$$



## 2. 4 実験

### 2. 4. 1 使用膜

スルホン化試薬として三酸化硫黄/トリエチル磷酸 (2/1)を用い、ジクロロエタン溶液中 30 °Cでポリスルホン (Udel P-1700, Union Carbide) のスルホン化を行った (Jitsuhara and Kimura 1983)。スルホン化ポリスルホン (SPS) のナトリウム型は、ナトリウムメチラートで中和させることで得た。酸塩基滴定で求めたイオン交換容量 (IEC) は、 $1.08 \text{ mol} \cdot (\text{kg-polymer})^{-1}$  であった。

管状膜 (内径 1.26 cm) は、ガラス管の内側にキャスト用ドーブ (SPS/ N-methyl-2 pyrrolidone/  $\text{LiNO}_3$ ) をキャストし、溶媒を 65 °Cで所定時間蒸発した後に、ガラス管ごと 4 °Cの水中に浸すことでゲル化することによって製膜した。2種類の管状膜を製膜し実験に用いた。製膜条件を Table 2.4.1 に示す。

### 2. 4. 2 膜電位の測定

膜電位の測定法は、Kobatake and Kamo (1973) によった。測定セルを Fig. 2.4.1 に示す。測定セルの膜直径は 14 mm で、左右それぞれのセル体積は  $15 \text{ cm}^3$  である。用いた塩は NaCl と KCl である。 $C_2$  (低濃度側) の濃度は、濃度比  $\beta = (C_2/C_1)$  を 0.5 に保ちながら  $1 \sim 100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  の範囲とした。対イオンを置き換える場合は、測定する塩の濃厚溶液に少なくとも 24 hr 以上浸漬し、純水で十分洗浄したのちに、膜電位の測定に用いた。

膜には、左右から所定濃度の溶液を  $10 \text{ l} \cdot \text{hr}^{-1}$  で供給した。 $10 \text{ l} \cdot \text{hr}^{-1}$  で安定な膜電位を示したが、これは濃度分極の低減によるものと考えられた。測定は、水浴中で行い 25.0 °Cに保った。膜電位測定に用いた電極は、市販の比較電極 (銀/塩化銀電極, HS-205C, TOA Electronics Ltd.) である。塩橋と同様、この電極は飽和塩化カリウム溶液を接液部としているので、液間電位は無視できる。2本の電極間に発生する電位差は、電位差計 (HM-18ET, TOA Electronics Ltd.) を用いて測定した。

### 2. 4. 3 限外濾過実験

限外濾過実験用の装置を、Fig. 2.4.2 に示す。実験に使用した電解質は、塩化ナトリウムと塩化カリウムであり、その濃度範囲は  $1 \sim 30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  とした。

細孔径を推定するために、様々な分子量のポリエチレングリコール (PEG) を用いた。用いた PEG は、PEG-1540 (M.W. 1,500), PEG-4000 (3,000), PEG-6000 (7,500), PEG-20000 (20,000) である。供給濃度は、 $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  である。

限外濾過の実験条件は、温度 25 °C、流量  $260 \text{ l} \cdot \text{hr}^{-1}$ 、膜間差圧は、0.1-0.6 MPa とした。

### 2. 4. 4 拡散実験

屈曲率を決定するために拡散実験を行った。電気的に中性であり、膜との電気的な相互作用がないと考えられるグリセリン (MW 92) を拡散実験の溶質として用いた。膜外側の境膜物質移動抵抗が膜の透過抵抗に対して無視できる様に、セルの両側をマグネチック・スターラーで 900 rpm で攪拌した。供給液側の溶質濃度は  $5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 、透過側は純水とした。溶質透過流束は、透過側濃度の上昇速度から算出した。

## 2. 5 結果と考察

### 2. 5. 1 膜の構造の評価

膜の特性値を Table 2.4.1 に示した。膜固定電荷密度は、IEC と含水率から求めた。屈曲率は、拡散実験から求めた。強く攪拌することで、境膜物質移動抵抗が膜の移動抵抗よりもずっと小さい実験条件で拡散実験を行ったので、膜の溶質透過係数  $P$  は次式によって求めた。

$$P = J_s / \Delta C \quad (2.5.1)$$

また、細孔径に対して溶質径がずっと小さい場合、透過係数  $P$  は次式で表わせる。(膜定数  $P$  の解析式で  $\phi X = 0$  とすることで導出可能。)

$$P = \phi_v \cdot D^0 \cdot (k^2 \Delta x)^{-1} \quad (2.5.2)$$

従って、屈曲率  $k^2$  は (2.5.1), (2.5.2) 式から求めることが可能である。

PEG の限外濾過実験結果を steric hindrance model (Nakao 1986) で解析した結果を Fig. 2.5.1 に示す。図には、反発係数  $\sigma$  と PEG のストークス半径の関係を示した。M1, M2 膜の平均細孔径は、それぞれ 3.7, 3.0 nm であった。ナトリウムイオン、カリウムイオン、塩素イオンの水和イオン半径は約 0.3 nm であることから、篩い効果が電解質の阻止の原因であるとするには、細孔半径は大きすぎるものと考えられる。

### 2. 5. 2 膜電位

Fig. 2.5.2 に、膜固定電荷密度と平均濃度  $((C_1 + C_2)/2)$  との比に対する M1, M2 膜 - 塩化ナトリウムの膜電位をプロットした。測定した膜電位の誤差は、 $\pm 0.2 \text{ mV}$  以内であった。図中の実線は、(2.2.2.6) 式で  $\phi$  を 1.0, 0.1, 0.01 とした時の計算線である。 $\phi$  が 1 の時の膜電位が Teorell-Meyer-Sievers 式による膜電位を表わす。明らかに  $\phi$  は 1 ではなく、また、一定値ともならず、濃度依存性を示した。

濃度の上昇に伴い膜電位は 0 に漸近したが、これは負荷電膜のカチオンに対する選択性が低下したことを示す。

### 2. 5. 3 限外濾過実験

Fig. 2.5.3 に、膜 M1 の塩化カリウムに対する阻止率を  $1/J_v$  に対してプロットした。膜を構成する硫酸基と塩素イオンの静電的な反発力によって、電解質溶質は細孔径がずっと大きいにも関わらず阻止されている。阻止率は透過流束の増加とともに増大したが、これは中性膜と同様の傾向である。阻止率は供給液濃度に依存しており、供給液濃度の増大とともに阻止率は減少した。この阻止挙動は、中性膜である C A 膜などでは見られない、荷電膜に特徴的な挙動である。図中の実線は、best-fit した  $\sigma, P$  を用いた Spiegler-Kedem 式による計算線である。供給液濃度の増大とともに、 $\sigma$  は減少し  $P$  は大きくなった。得られた膜定数の値を Tabel 2.5.1 に示す。



## 2.5.4 有効荷電密度

Fig. 2.5.4, 2.5.5 に、膜電位測定から求めた有効荷電密度  $(\phi X)_{MF}$  と限外濾過実験から求めた  $(\phi X)_{UF}$  を示す。 $(\phi X)_{UF}$  は、各供給液濃度に対して求めた膜定数  $\sigma$  を、(2.3.3) 式に諸値を代入することで求めた。 $(\phi X)_{UF}$  は膜面濃度に対してプロットしており、 $(\phi X)_{MF}$  は膜両側の算術平均濃度に対してプロットした。

$(\phi X)_{UF}$  と  $(\phi X)_{MF}$  は、両方の膜と溶質に対して良い一致を示した。有効荷電密度は Table 2.4.1 に示された固定電荷密度  $X$  よりも小さな値を示した。有効荷電密度の係数  $\phi$  は、膜を構成する SPS の硫酸基のうちの解離した割合を表わすが、1 よりも小さな値を示した。 $\phi$  には大きな濃度依存性があり、0.01~0.2 の範囲であった。この濃度依存性については他の研究者 (Yasuda et al. 1968; Kamo et al. 1971; Ueda et al. 1972; Kobatake and Kamo 1972; Tasaka et al. 1975; Kinoshita et al. 1983) にも指摘されていることであり、 $\phi$  の値は 0.01~0.4 の範囲である。現在のところ、これらの濃度依存性・絶対値については明かにされていない。

固定解離基への対イオンの固定化に関する研究は、主に高分子電解質溶液論の分野で行われている。高分子電解質は高密度に固定解離基を有するため、強い静電場が解離基の周辺に形成される。解離基の周辺に集まった対イオンの一部は解離基に補足され自由度を失う (固定化される) とされており、一般に対イオンの“凝縮”現象と呼ばれている。Oosawa (1971) や Manning によって提唱されたイオンの凝縮理論 (counterion condensation) では、高分子の解離基に由来する対イオンを自由なイオンと凝縮したイオンの2つに分け、それらの間に熱力学的な平衡が成立するとして理論化されているが、その理論では凝縮対イオンの割合は添加塩濃度依存性はないとされている。

一方、Gueron ら (1980) は、Poisson-Boltzmann 式を高分子電解質溶液に適用し、イオン分布・電位分布を数値計算で求め、凝縮理論との比較を行った。彼らは、高分子近傍の領域を、①強い束縛層②緩い束縛層③自由層の3つに分類し、領域①が凝縮層に相当するとした。高分子に由来する対イオンの凝縮率の添加塩濃度依存性の具体的な数値的検討は行っていないが、その依存性は小さいだろうとしている。

荷電ラテックス粒子 (高分子電解質が溶液状態ではなく、固定化された系で存在する) について、同様の検討がなされた (Alexander et al. 1984)。添加塩濃度が上昇するに従い、解離率がわずかながら大きくなる計算結果が得られた。高分子電荷質が膜に形成されたときの検討はまだなされていないようであるが、荷電粒子での理論計算結果と本実験結果の傾向は一致していると考えられる。

## 2.5.5 膜構造因子の決定

透過パラメータとして、膜有効荷電密度  $\phi X$  と構造因子  $\phi_v/(k^2\Delta x)$  がある。 $\phi_v/(k^2\Delta x)$  は、 $\sigma$  の解析式から決定された  $\phi X$  を用いて、 $P$  の解析式と実験値の  $P$  を比較することで決定することが可能である。Fig. 2.5.6 に  $\phi_v/(k^2\Delta x)$  の供給液濃度依存性を示す。 $\phi_v/(k^2\Delta x)$  は、低分子量溶質の拡散実験からも求めることが可能である。図中には、グリセリンの拡散実験から求めた  $\phi_v/(k^2\Delta x)$  を実線で示した。両者の一致は良好であった。特に高濃度側での両者の一致は良好であった。

低濃度では限外濾過実験から求めた値の方が小さな値を示した。この原因は明確ではないが、いくつかの理由が考えられる。

一つは、 $\sigma$ 、 $P$  の決定の正確さである。低濃度では、阻止率も高く大きな  $\sigma$  を示すが、わずかな  $\sigma$ 、 $P$  の変化は、 $\phi_v/(k^2\Delta x)$  を基礎式 (2.3.3) (2.3.5) 式に従って求める際に、比較的大きな変化量を与える。また、阻止率の小さな場合 (高濃度側) は、カーブフィット (非線形最小自乗法) で決定される  $\sigma$ 、 $P$  の許容範囲が大きくなり、正確に決定することが困難になる。従って、 $\sigma$ 、 $P$  の濃度依存性を正確に議論するためには、測定点をより増やすなどして、 $\sigma$ 、 $P$  をより正確に決定する必要がある。このことは、第3章 (3.4.2.12) 式から、膜構造パラメータ  $\phi_v/(k^2\Delta x)$  ( $A_k/\Delta x$ ) は、拡散係数  $D^*$  (一定) を用い

$$\frac{A_k}{\Delta x} = \frac{1}{D^*} \cdot \frac{P}{(1-\sigma)} \quad (2.5.3)$$

と解析されることから理解される。

次に、解析に用いた (2.3.3) (2.3.5) 式は、有効荷電密度が膜厚方向に一定であると仮定して導出されている点である。有効荷電密度は外部溶液濃度によって変化することが、膜電位測定実験からも明らかである。限外濾過実験では、低濃度で比較的高い阻止率を示すが、この場合透過側濃度は供給液濃度よりも小さな値となっており、膜厚方向に有効荷電密度の変化が無視できなくなっていると考えられる。一方、高濃度では阻止率は比較的小さく、有効荷電密度の膜厚方向の変化は大きくないと考えられる。以上の考えに基づき、有効荷電密度の濃度依存性を考慮した  $\sigma$ 、 $P$  の解析を行ったが、膜構造パラメータの濃度依存性は十分説明されなかった。

今後、膜透過基礎式を含め検討してゆく必要があろう。

## 2.6 結言

電解質の透過理論式から求めた二つの輸送パラメータ、有効荷電密度と構造パラメータ  $A_k/\Delta x$  を、他の異なる実験から求めた値と比較した。有効荷電密度は膜電位の測定から求め、拡散実験から構造パラメータを求めた。有効荷電密度は外部溶液濃度に依存していたが、透過実験から求めた有効荷電密度と膜電位測定から求めた有効荷電密度は、良く一致していた。また、拡散実験から求めた構造パラメータは、透過実験から求めた値と良く一致していた。荷電型逆浸透の輸送式の有効性を示すとともに、膜電位の測定と拡散実験を行うことで荷電膜の透過性が予測できることが示された。

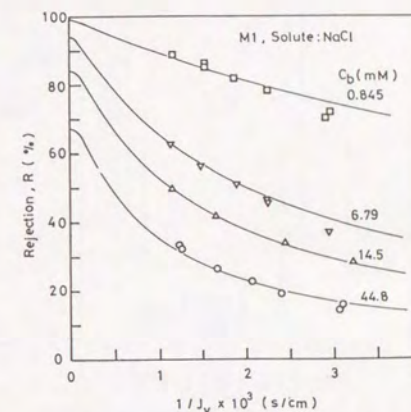


Table 2.4.1 使用膜の製膜条件と膜特性値

Membrane	M1	M2
SPS/ NMP/ LiNO <sub>3</sub>	1/ 6/ 0.2	1/ 5.5/ 0.2
Evaporation Time [min]	15	20
Thickness [ $\mu$ m]	27	26
$\phi_v$ [-]	0.61	0.58
Charge Density [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	950	1090
$L_p \times 10^{11}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ ]	1.7	1.1
Tortuosity [-]	3.5	3.1
Pore radius [nm]	3.7	3.0

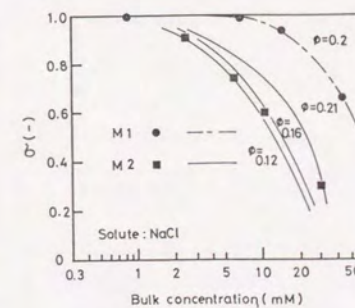
Table 2.5.1 反発係数と溶質透過係数

Solute Concentration [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	M1		M2	
	$\sigma$ [-]	$P \times 10^6$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	$\sigma$ [-]	$P \times 10^6$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
NaCl				
1	0.83	1.1	0.88	0.55
3	0.74	3.0	0.80	1.6
10	0.64	4.5	0.72	3.7
30	0.39	8.0	0.50	3.9
KCl				
1	0.85	0.48	0.93	0.30
3	0.81	2.1	0.87	1.2
10	0.63	4.0	0.77	2.6
30	0.49	8.2	0.59	5.5



Plot of  $R$  vs.  $1/J_v$  for NaCl with membrane M1.

Fig. 2.2.1 a  $R$  vs.  $1/J_v$  プロット (NaCl) (Jitsuhara and Kimura 1983)



Comparison between curve-fitting results and calculated reflection coefficients for NaCl.

Fig. 2.2.1 b  $\sigma$  の濃度依存性 (図中の実線は、 $\sigma$  の計算線) (Jitsuhara and Kimura 1983)



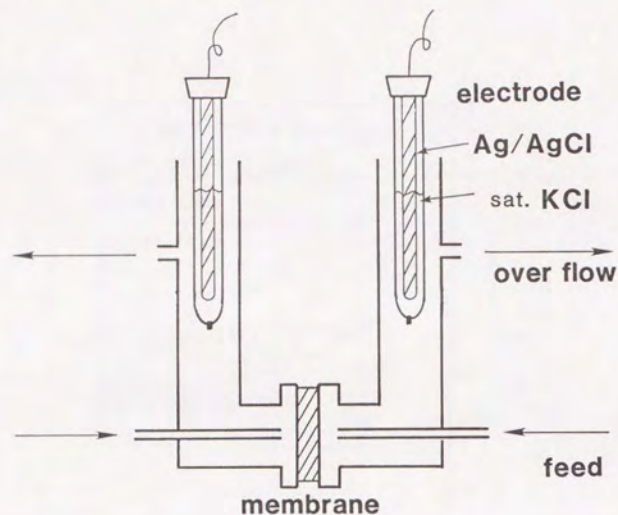


Fig. 2.4.1 膜電位測定セル

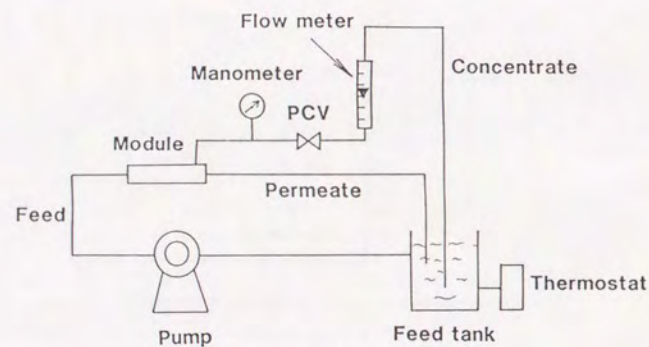


Fig. 2.4.2 透過実験装置

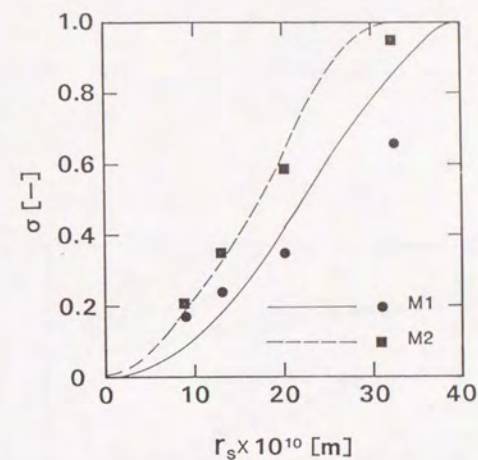


Fig. 2.5.1 膜定数 $\sigma$ とストークス半径の関係 (図中の線は、Steric hindrance pore mode による計算線：  
PEG-1500 ( $r_s = 9.4 \text{ nm}$ ), PEG-4000 ( $r_s = 13 \text{ nm}$ ) PEG-6000 ( $r_s = 20 \text{ nm}$ ), PEG-20000 ( $r_s = 32 \text{ nm}$ ))

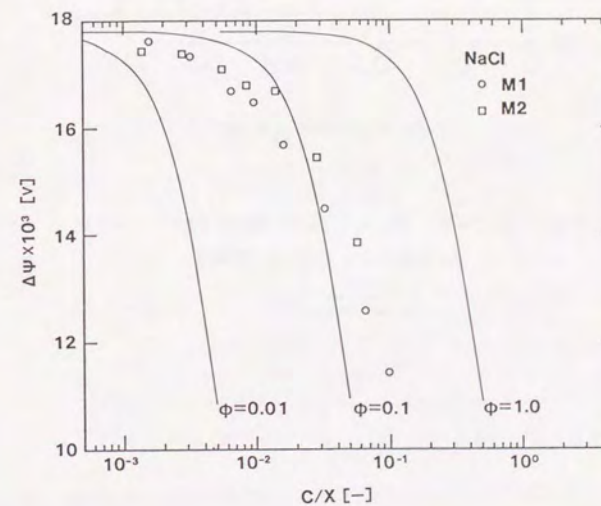


Fig. 2.5.2 膜電位の濃度依存性 (NaCl, 図中の線は (2.2.2.6) 式による計算線)



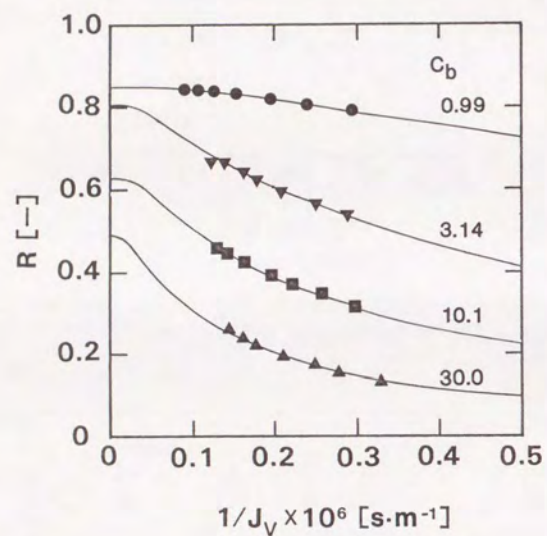


Fig. 2.5.3  $R$  vs  $1/J_v$  プロット (M1, KCl: 図中の実線は、best-fit した  $\sigma$ ,  $P$  を用いた Spiegler-Kedem 式による計算線)

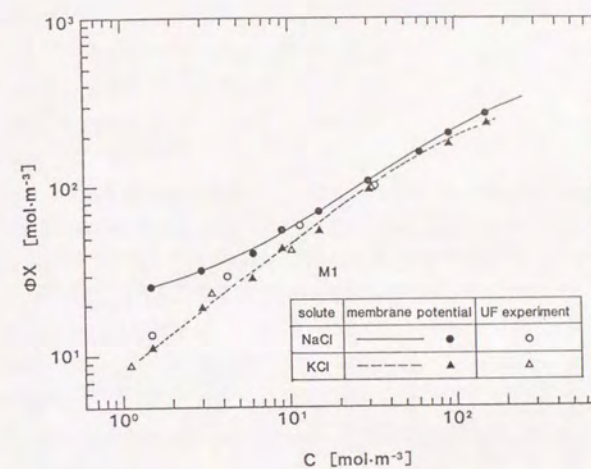


Fig. 2.5.4 透過実験から得た有効荷電密度と膜電位測定から得た有効荷電密度の比較 (M1)

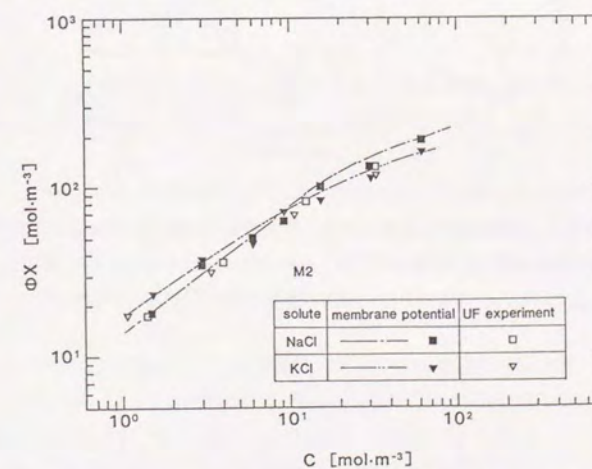


Fig. 2.5.5 透過実験から得た有効荷電密度と膜電位測定から得た有効荷電密度の比較 (M2)



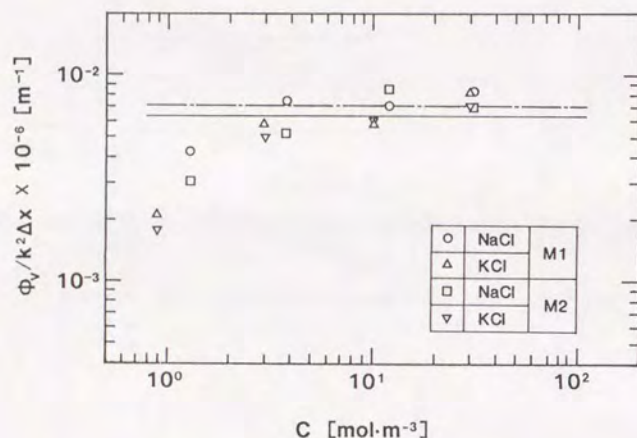


Fig. 2.5.6 透過実験から得た  $\phi_v/k^2\Delta x$  と拡散実験から得た  $\phi_v/k^2\Delta x$  の比較  
(図中の線は拡散実験から求めた値、——— M1: - - - - M2)

### 第三章 荷電膜の逆浸透特性 — 単成分系 —

#### 3. 1 序論

第二章では、非平衡熱力学モデルを基礎とした透過式を用いて、電解質単成分の透過実験値の解析を行ったが、第三章では extended Nernst-Planck 式を基礎式とする透過理論について記述する。非平衡熱力学による荷電膜の透過モデルでは、単成分電解質の場合の膜定数  $\sigma$ ,  $P$  は解析されているが、混合系の場合は解析されておらず、また、多成分系への拡張は困難と考えられた。そこで本章では、混合系への拡張を念頭におき、多成分系への拡張が容易な extended Nernst-Planck 式を基礎式として、電解質単成分溶液における extended Nernst-Planck 式と非平衡熱力学モデルとの比較、及び、extended Nernst-Planck 式によって実験結果の解析を行うことを目的とする。混合系の解析は第四章で行う。

まず、既往の研究を紹介した後、extended Nernst-Planck 式による解析法、非平衡モデルとの比較、及び、実験について記述した。

#### 3. 2 既往の研究

セルロースアセテート膜 (CA 膜) による逆浸透法で海水の脱塩が可能であることが示された後、選択吸着細孔流れモデル、溶解拡散モデルなど選択性の原理の解明の研究や、海水などへの応用を目的とする研究が行われた。

その後、低圧力での脱塩の可能性を求めて、荷電型逆浸透膜の研究が開始されたといつてよいであろう。荷電膜の研究の初期段階では、高分子を素材とする研究は比較的少なく、主にダイナミックメンブレンが荷電膜として用いられた。理論的な取扱いに関しては、1970 年代に主な荷電型逆浸透膜の透過理論が提出された。しかし、当時は適当な荷電型逆浸透膜が存在しなかったため、実験的に理論を検証する研究は遅れていたと考えられる。

最近、限外濾過膜と逆浸透膜の中間の分画性能を有する低圧型逆浸透膜が開発され、従来の膜では不可能であった生理活性物質のような低分子量物質の分離・分画など、新しい応用分野が期待されている。また、多くの低圧型逆浸透膜の緻密層は、界面重合法により作成したポリアミドであり、アミノ残基またはカルボキシ残基が存在するため、荷電膜としての分離機能をも有することが明らかとされており、低分子量物質の荷電性に基づく分離特性が注目を集めており、発表される論文の数も増えつつある。



## 3.2.1 Dresner (1972) の研究

最初 Schlögl (1966) が導き、後に Dresner (1972) が拡張した extended Nernst-Planck 式は、次式で示される。

$$J_i = -c_i u_i \frac{d}{dx} \mu_i + \beta_i c_i J_v \quad (3.2.1)$$

この式は、イオン透過流束は電気化学ポテンシャル ( $\mu_i$ ) の勾配項と体積透過流束項の和で表わせることを示し、体積透過流束項の係数  $\beta$  は体積透過流束とイオン流束のカップリングを表わす。

Dresner は、extended Nernst-Planck 式を非平衡熱力学から適当な変数変換で導出可能であることを示している。また、小畠ら (1973) も extended Nernst-Planck 式と非平衡熱力学の関係式を導出しており、基礎式 (3.2.1) は、非平衡熱力学の流束式と適当な変数変換を行うことによって等価であると考えられる。3.4.3 で、摩擦モデルとの対応について論じた。

電気化学ポテンシャルは、通常の化学ポテンシャル  $\mu_i$  と電場  $\psi$  へ電荷  $z_i F$  が入ることによる自由エネルギー増加量の和で表わされる。

$$\mu_i = \mu_i^0 + z_i F \psi \quad (3.2.2)$$

$$= \mu_i^0 + RT \ln a_i + \bar{v}_i P + z_i F \psi \quad (3.2.3)$$

(3.2.3) を (3.2.1) に代入することで、

$$J_i = -RT \cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ln a_i - \bar{v}_i P - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i J_v \quad (3.2.4)$$

$$= -RT \cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ln a_i - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i J_v \quad (3.2.5)$$

(3.2.4) 式で、圧力勾配の化学ポテンシャル勾配への寄与は小さく、通常無視できるので (3.2.5) 式となる。

Schlögl は、イオンの荷電膜透過の理論的な枠組みをつくり、様々な系 (溶質透過流束、膜電位、電気透析など) での定式化を行ったが、逆浸透法への適用は行っていない。Dresner は、Schlögl の基礎式を拡張した上で逆浸透法への理論的展開を行ったが、実際の逆浸透膜への適用については定性的な検討にとどまっている。

## 3.3 透過理論

本章では、extended Nernst-Planck 式を基礎式として、電荷質単成分系の透過機構を記述する。

これまでに、Jitsuhara and Kimura (1983) が、非平衡熱力学モデルに基づき電解質単成分系での荷電型逆浸透膜の透過パラメータの導出を行ったが、単成分系の場合のみで定式化されており、混合系への拡張は困難と考えられた。そのため、多成分系への拡張が容易な extended Nernst-Planck 式を基礎式として用い、まず単成分系での非平衡熱力学モデルとの比較を行った。

## 3.3.1 基礎式

本章では、以下のような荷電膜を想定した。

- ① 固定解離基は、膜内液相に均一に分散している。
- ② 電位分布・濃度分布は、膜透過方向 (膜厚方向) のみに存在し、膜平面方向には存在しない。
- ③ 膜の構造は非常に粗であり、篩効果・立体的な効果などによる分離機構は作用しない。
- ④ 膜面に垂直で均一な径の細孔を有する。

①~③は、いわゆるゲル構造の膜を想定することになる。④はイオンのみを考えると必要ではないが、中性溶質を用いて細孔径の評価を行う際に必要となるが、細孔構造の仮定でありゲル構造の仮定とは矛盾する。細孔構造を仮定すれば、厳密には膜の内壁からの電位・濃度はイオンの拡散構造に基づいた Boltzmann 分布であることが界面動電現象の理論では示されており、その分布を考慮する必要がある。しかし、膜細孔径が Debye 長さと同じ程度かそれ以下のときには、細孔内の濃度・電位分布は一定とみなせることが示されている (Gross and Osterle 1968; Martines et al. 1987, 1988, 1989, Probst et al. 1972, 1973)。従って、ゲル構造と細孔構造の両方の仮定が同時に成立するものと考えた。

膜透過の基礎式として、Dresner と同様に extended Nernst-Planck 式を用い、膜内の微視的な中性条件、電流ゼロ条件、界面での Donnan 平衡を仮定した。

## (1) 透過基礎式

Dresner の提案した extended Nernst-Planck 式を透過基礎式として用いた。

$$J_i = -c_i u_i \frac{d}{dx} \mu_i + \beta_i c_i J_v$$

$$= -RT \cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ln a_i - c_i u_i \bar{v}_i P - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i J_v \quad (3.3.1.1)$$

$$= -RT \cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ln a_i - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i J_v \quad (3.3.1.2)$$

( i = 1, 2 )

(3.3.1.1) 式の中で、圧力勾配による透過流束の寄与は他の項に比べて非常に小さく無視することが可能で



あり、(3.3.1.2)式となる。(3.3.1.2)式の右辺第1項が濃度拡散項を表わし、第2項が電位勾配、第3項が対流項を表わす対流の寄与を表わす。第3項が、通常の Nernst-Planck 式と異なる点である。逆浸透法の分離駆動力である圧力の寄与は、体積透過流束  $j_v$  の存在で表わされる。

## (2) 電気的中性条件

膜内各所に於ける微視的な電気的中性条件を仮定した。Nernst-Planck 式から流束式や膜電位を求める方法として、①一定濃度勾配の仮定②一定電位勾配の仮定 (Goldman 仮定) がなされているが、ここではより一般的であると考えられる中性条件を用いた。荷電膜の中で実際に微視的に中性条件が成立しているかどうかは、議論を要するところである。例えば、完全に中性条件が成立していれば電荷の偏在がなくなり、発生する電位はなくなるはずである。これらの適用性については、第五章で議論する。

価数  $z_i$ 、荷電密度  $X$  の固定解離基を有する荷電膜内での中性条件は、膜内濃度  $c_i$ 、価数  $z_i$  を用いて次式で表わされる。

$$\sum_i (z_i c_i) + z_p X = 0 \quad (3.3.1.3)$$

膜の外部溶液中の中性条件は、膜外濃度  $C_i$  を用いて

$$\sum_i (z_i C_i) = 0 \quad (3.3.1.4)$$

となる。以下の取扱いは、スルホン酸基をもつ負の荷電膜を想定し、 $z_p = -1$  とした。

## (3) 電流ゼロ条件

荷電膜の両側に濃度差の異なる電解質溶液が存在する場合、濃淡電池が構成され、膜の両側で膜電位が発生することになる。膜電位は、界面で発生する Donnan 電位とイオンの拡散速度差に起因する拡散電位の和で表わされる。逆浸透法においては、外部から電圧をかけることもないため、膜を通過して流れる電流はなく、アニオンとカチオンが同じ速度で移動し、イオンではなく中性の溶質として膜を透過することになる。

電流ゼロ条件は、次式で表わされる。

$$I = \sum_i (z_i j_i) = 0 \quad (3.3.1.5)$$

## (4) 逆浸透条件

透過液濃度は、溶質透過流束  $j_i$  と体積透過流束  $j_v$  で決定されとする条件であり、

$$C_i = j_i / j_v \quad (3.3.1.6)$$

となる。

透析や電気透析法では膜の両側の濃度は実験条件で規定されており、その場合の透過流束や膜電位を議論する研究がほとんどである。逆浸透法では濾し出された液が透過液であると考える点が、透析法と大きく異なる点である。

## (5) 膜界面での Donnan 平衡の仮定

荷電膜と外部溶液では、Donnan 平衡を仮定した。電気化学ポテンシャルの式を、膜相と外部溶液相に用いる。

### i 種イオンに対して

$$\text{外部溶液: } \mu_i^o = \mu_i^o + RT \ln a_i^o + z_i F \psi^o + v_i P^o \quad (3.3.1.7)$$

$$\text{膜相: } \mu_i^m = \mu_i^m + RT \ln a_i^m + z_i F \psi^m + v_i P^m \quad (3.3.1.8)$$

### 水に対して

$$\text{外部溶液: } \mu_w^o = \mu_w^o + RT \ln a_w^o + v_w P^o \quad (3.3.1.9)$$

$$\text{膜相: } \mu_w^m = \mu_w^m + RT \ln a_w^m + v_w P^m \quad (3.3.1.10)$$

式の上付きの  $^m, ^o$  は、それぞれ膜内部、外部溶液を表わす。標準電気化学ポテンシャル  $\mu_i^o, \mu_i^m$  は、濃度・電位などによらない一定値であり、各相での差をとり、

$$(\mu_i^m - \mu_i^o) = -RT \ln k_i \quad (3.3.1.11)$$

$$(\mu_w^m - \mu_w^o) = -RT \ln k_w \quad (3.3.1.12)$$

と定義する。 $k_i$  が、膜に固定電荷のないときの分配係数になり、また、定義から荷電状態によらずイオン種に対して一定の値である。 $k_w$  は膜への水の分配係数を表わし、水の化学ポテンシャルの連続性から界面で発生する浸透圧は次式で示される。

$$\Delta \Pi = P_m - P_o = \frac{RT}{v_w} \ln \left( k_w \frac{a_w^o}{a_w^m} \right) \quad (3.3.1.13)$$

$$= \frac{RT}{v_w} (\sum C_i - \sum c_i) \quad (k_w = 1, \text{希薄系}) \quad (3.3.1.14)$$

イオン交換膜の外部溶液による膨潤・収縮の説明が、界面で働く浸透圧で説明されている。

イオンの化学ポテンシャルへの浸透圧差  $\Delta \Pi$  の寄与は、他の項に比べて非常に小さく無視することが可能である。従って、界面でのイオンの電気化学ポテンシャルの連続性から界面電位  $\Delta \psi^0$  ( $= \psi^m - \psi^o$ ) は、

$$-z_i F \Delta \psi^0 = (\mu_i^m - \mu_i^o) + RT \ln (a_i^m / a_i^o) \quad (3.3.1.15)$$

$$= RT \ln \left( \frac{1}{k_i} \frac{a_i^m}{a_i^o} \right) \quad (3.3.1.16)$$

となる。また、界面電位は、イオン種によらず同一であるので、

$$\exp \left( -\frac{F}{RT} \Delta \psi^0 \right) = \left( \frac{1}{k_i} \frac{a_i^m}{a_i^o} \right)^{1/z_i} = \left( \frac{1}{k_i} \frac{\gamma_i^m c_i^m}{\gamma_i^o C_i^o} \right)^{1/z_i} \quad (3.3.1.17)$$



が成立する。

本章では、非常に粗な構造を持つ荷電膜を仮定しているので、 $k_1 = 1$  とした。

#### (6) 境界条件

膜厚を  $\Delta x$  とすると、供給液側と透過液側の境界条件は

$$\begin{aligned} x=0 \quad C_i &= C_{i,m} \\ x=\Delta x \quad C_i &= C_{i,p} \end{aligned} \quad (3.3.1.18)$$

である。

### 3.3.2 膜内の活量係数・移動度の補正

荷電膜内での活量係数、移動度の補正方法は小島ら(1973)の方法に従った。負の固定電荷を有する膜内の濃度と活量の関係・イオン移動度は次式で表わされている。

カチオンに対して

$$\begin{aligned} c^m_+ &= X + c^D \\ a^m_+ &= \gamma^o_+ \cdot (\phi X + c^D) \\ \gamma^m_+ &= \gamma^o_+ \cdot (\phi X + c^D) / (X + c^D) \\ u^m_+ &= u^o_+ \cdot (\phi X + c^D) / (X + c^D) \end{aligned} \quad (3.3.2.1)$$

アニオンに対して

$$\begin{aligned} c^m_- &= c^D \\ a^m_- &= \gamma^o_- \cdot c^D \\ \gamma^m_- &= \gamma^o_- \\ u^m_- &= u^o_- \end{aligned} \quad (3.3.2.2)$$

また、外部溶液の平均活量係数は以下の式で表わせるとした。

$$\gamma^o_+ = \gamma^o_- \quad ; \quad \gamma^o_+ \cdot \gamma^o_- = 1 \quad (3.3.2.3)$$

さらに、体積流束のカップリング  $\beta_i$  も、活量係数、移動度と相似の補正方法が成立すると仮定した。

$$\frac{\gamma^m_i}{\gamma^o_i} = \frac{u^m_i}{u^o_i} = \beta_i \quad (3.3.2.4)$$

この仮定から、extended Nernst-Planck 式のイオン活量  $a_i$ 、移動度  $c_i u_i$ 、体積透過流束で輸送される濃度  $\beta_i c_i$  に対して次の関係式が成立することになる。

カチオンに対して

$$\begin{aligned} a^m_+ &= \gamma^o_+ \cdot (\phi X + c^D) \\ c^m_+ u^m_+ &= u^o_+ \cdot (\phi X + c^D) \\ \beta_+ c^m_+ &= (\phi X + c^D) \end{aligned} \quad (3.3.2.5)$$

アニオンに対して

$$\begin{aligned} a^m_- &= \gamma^o_- \cdot c^D \\ c^m_- u^m_- &= u^o_- \cdot c^D \\ \beta_- c^m_- &= c^D \end{aligned} \quad (3.3.2.6)$$

この補正法は、膜固定解離基に固定化されて不動化されたイオンは、拡散や対流で移動せず透過流束に寄与しないことを意味する。また解離したイオンのみ考慮することで荷電膜中のイオン輸送が記述でき、その場合膜中の活量係数、イオン移動度は外部溶液中と等しいとみなすことが可能であることを意味する。

以上の補正を行うことによって、基礎式は次のようにまとめられる。

#### (1) 透過基礎式

$$\begin{aligned} j_i &= -RTu^o_i \frac{d}{dx} c_i - z_i u^o_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + c_i j_v \\ (i &= 1, 2) \end{aligned} \quad (3.3.2.7)$$

#### (2) 電気的中性条件

$$\text{膜内} \quad \sum_i (z_i c_i) - \phi X = 0 \quad (3.3.2.8)$$

$$\text{外部溶液} \quad \sum_i (z_i C_i) = 0 \quad (3.3.2.9)$$

#### (3) 電流ゼロ条件

$$I = \sum_i (z_i j_i) = 0 \quad (3.3.2.10)$$

#### (4) 逆浸透条件

$$C_p = j_i / j_v \quad (3.3.2.11)$$

#### (5) 膜界面での Donnan 平衡の仮定

$$\exp \left( -\frac{F}{RT} \Delta \psi^D \right) = \left( \frac{c^m_i}{C^o_i} \right)^{1/z_i} \quad (3.3.2.12)$$

#### (6) 境界条件

$$\begin{aligned} x=0 \quad C_i &= C_{i,m} \\ x=\Delta x \quad C_i &= C_{i,p} \end{aligned} \quad (3.3.2.13)$$



## 3.3.3 基礎式の解法

電解質のカチオン、アニオンをそれぞれ添え字 +, - で表わすと、基礎式は6個の変数 ( $c_+$ ,  $c_-$ ,  $j_+$ ,  $j_-$ ,  $\psi$ ,  $1$ ) を含むが、2個の extended Nernst-Planck 式、2個の逆浸透条件式、電流ゼロ条件、及び、膜内の電気的中性条件を用いて、所定の条件 ( $j_+$ ,  $\phi X$ ) と境界条件下での膜内の濃度分布・電位分布を求めることが可能となる。(以下の式では、外部溶液のイオン移動度を表わす上付きの添え字  $^0$  を省略する。)

1-1型の電解質では、 $j_+ = j_- = j$  とすることで電位勾配式(3.3.3.1)を得ることができ、さらに電位項を再代入することで透過流束式(3.3.3.2)を得る。

$$\frac{d}{dx} \psi = \frac{RT/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} \left( u_+ c_+ \frac{d}{dx} (u_+ c_+ - u_- c_-) + u_- c_- \frac{d}{dx} (u_+ c_+ - u_- c_-) \right) + \frac{\phi X/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot j_v \quad (3.3.3.1)$$

$$j_v = \frac{RT}{u_+ c_+ + u_- c_-} \frac{d}{dx} (u_+ c_+ - u_- c_-) + \frac{u_+ + u_-}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot c_+ c_- \cdot j_v \quad (3.3.3.2)$$

膜内のカチオン・アニオン濃度は、外部溶液濃度  $C$  を用いて以下で表わされる。

$$\begin{aligned} c_+ &= (Z(C) + \phi X)/2 \\ c_- &= (Z(C) - \phi X)/2 \end{aligned} \quad (3.3.3.3)$$

$$\text{但し、} Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5}$$

この外部濃度  $C$  は膜内濃度  $c_+$ ,  $c_-$  とは異なり、膜内濃度と平衡にある外部溶液濃度(仮想濃度)に相当し、膜両界面においては実際に存在する濃度となる。

$$c_+ c_- = C^2, \quad C = \{ (Z(C)^2 - (\phi X)^2)/4 \}^{1/2} \text{ から、}$$

$$\frac{d}{dx} (u_+ c_+ - u_- c_-) = \frac{d}{dx} (2 - 2nC) = \frac{d}{dx} \left( \frac{Z(C)}{Z(C)^2 - (\phi X)^2} \right) \frac{dZ}{dx} \quad (3.3.3.4)$$

$$u_+ c_+ + u_- c_- = (u_+ + u_-) (Z(C) - (1 - 2\alpha)\phi X) / 2 \quad (3.3.3.5)$$

であり、さらに  $j_v = C_+ j_v$  として、(3.3.3.2)式は次式のように変形される。

$$\frac{j_v}{D} \frac{dx}{D} = \frac{Z dZ}{Z^2 - 2C_+ Z + 2(1 - 2\alpha)C_+ \phi X - (\phi X)^2} \quad (3.3.3.6)$$

(3.3.3.6)式を膜内側 ( $x = 0 \sim \Delta x$ ) に渡って積分した結果は、

$$j_v \cdot \Delta x = \frac{D_0}{2} \left\{ \frac{Z(C_p)^2 - 2C_p Z(C_p) + A}{Z(C_m)^2 - 2C_p Z(C_m) + A} + \frac{C_p}{B} \left( \frac{Z(C_p) - C_p - B}{Z(C_p) - C_p + B} \frac{Z(C_m) - C_p + B}{Z(C_m) - C_p - B} \right) \right\} \quad (3.3.3.7)$$

ここに

$$Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5} \quad (3.3.3.8)$$

$$A = 2(1 - 2\alpha)C_p \phi X - (\phi X)^2 \quad (3.3.3.9)$$

$$B = \{ (\phi X - C_p)^2 + 4\alpha \phi X C_p \}^{0.5} \quad (3.3.3.10)$$

$$\alpha = u^0_+ / (u^0_+ + u^0_-) \quad (3.3.3.11)$$

$$D_0 = 2RT \frac{u^0_+ \cdot u^0_-}{u^0_+ + u^0_-} \quad (3.3.3.12)$$

となる。

ただし、上記の透過流束  $j$  は細孔内面積基準なので、実験値との比較を行うには、膜面積基準の透過流束  $J$  に変換する必要があり、次式によった。

$$j = J / A_k \quad (3.3.3.13)$$

以上の式から阻止率  $R$  と透過流束  $J_v$  の関係を、膜内の濃度分布を仮定せずに導くことが可能となる。(3.3.3.7)式で、有効荷電密度  $\phi X$  と膜構造因子  $\Delta x / A_k$  が透過のパラメーターとなる。その2つのパラメーターは、一定供給液濃度での圧力変化実験値 ( $C_m$ ,  $C_p$ ,  $J_v$ ) を(3.3.3.7)式にフィティングすることで求めることができる。

他の型の電解質については解析式を導くことができず、すべて数値計算で阻止率を求めた。

Fig. 3.3.1 に、負荷電膜の逆浸透法での濃度・電位・静圧分布を概念的に示した。

逆浸透法の通常の操作条件では、透過液濃度は供給液濃度よりも低い。膜外部溶液ではアニオンとカチオン濃度は等しいが、膜内ではカチオンがアニオンよりも固定電荷密度だけ濃度が高い。濃度分布は透過流束に依存しており、低透過流束ではほぼ直線的な分布を示すが、透過流束が増大するに従って徐々に直線分布からずれる。

負荷電膜で発生する Donnan 電位(界面電位)は、外部溶液に比べ膜内側が低電位となる。膜内で発生する電位(拡散電位+流動電位)は透過方向に正の傾きを持ち、対イオンであるカチオン(高濃度)の移動を遅くし、副イオンであるアニオン(低濃度)の移動を加速する。一方、電気透析法の電位勾配は外部印可電圧の方向で決定され、透析法では膜内イオン種の拡散方向で決定される。

## 3.4 他の透過モデルとの比較

## 3.4.1 非平衡熱力学モデルの膜定数の比較

次式で示される、非平衡熱力学の立場から導出された Kedem-Katchalsky (1961) の式が、中性溶質の非荷電膜の透過式として一般に用いられている。



$$J_v = L_p \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (3.4.1.1)$$

$$J_n = P \cdot \Delta C + (1 - \sigma) \cdot C \cdot J_v \quad (3.4.1.2)$$

溶質透過流束を表わす(3.4.1.2)式のうち、体積透過流束によって運ばれる平均濃度  $\bar{C}$  として対数平均濃度が用いられる。 $\sigma$  は、均一濃度の場合水と溶質の相対速度を表わし、 $\sigma = 1$  は理想的な半透膜であり溶質は膜を透過できない。 $P$  は、溶質の透過係数を表わす。

Spiegler-Kedem は、 $J_n$  の式を微分することで局所的な透過流束式を導き、膜定数が膜透過方向に対して一定と仮定し膜の両面に渡って積分することで、阻止率  $R$  と体積透過流束  $J_v$  の関係を次式で与えた。

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \quad (3.4.1.3)$$

$$\text{但し} \quad F = \exp\left(-\frac{(1-\sigma) \cdot J_v}{P}\right) \quad (3.4.1.4)$$

荷電型限外濾過（もしくは逆浸透）法での膜定数  $\sigma$ 、 $P$  の解析式が、Jitsuhara and Kimura(1983)によって次式のように与えられている。（導出法は、第二章に記載）

$$\sigma = \left(\frac{\Delta P}{\Delta \Pi_n}\right)_{J_v=0} \\ = 1 - \frac{1}{\Delta C} \left\{ Z(C_m) - Z(C_p) - (2\alpha - 1) \phi X \cdot 2n \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \cdot \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \cdot \phi X} \right) \right\} \quad (3.4.1.5)$$

$$P = \left(\frac{J_n}{\Delta C_n}\right)_{J_v=0} \approx \left(\frac{J_n}{\Delta C_n}\right)_{J_w=0} \quad (3.4.1.6)$$

$$RT \cdot \phi X \cdot \phi_v \int_{C_p}^{C_m} \left\{ \frac{Z(C) - \phi X}{Z(C) + \phi X} \right\} d \ln C \quad (3.4.1.7)$$

$$= \frac{F^2 \cdot k^2 \Delta x}{Z(C)} \int_{C_p}^{C_m} \left\{ \frac{Z(C) - \phi X}{Z(C) + \phi X} \cdot \frac{1}{\lambda^+} + \frac{1}{\lambda^-} \right\} dC \quad (3.4.1.8)$$

$$Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5}$$

これらの式は、膜定数が膜有効荷電密度  $\phi X$ 、供給液及び透過液濃度  $C_m$ 、 $C_p$  に依存していることを示す。

### 3.4.2 extended Nernst-Planck 式による膜定数の導出

extended Nernst-Planck 式を基礎式として、Kedem-Katchalsky の(3.4.1.1)式、または(3.4.1.2)式と比較することで  $\sigma$ 、 $P$  の解析を行うことも可能である。extended Nernst-Planck 式は、電位項以外のイオン同士のカップリングを考慮しておらず、非平衡熱力学とは根本的に出発点異なるので、この両者を比較することには物理的な意味が希薄であると考えられる。しかし、膜定数  $\sigma$ 、 $P$  の形で与えておけば他の中性膜との比較が可能となり、また、(3.4.1.3) (3.4.1.4) 式を用いて容易に阻止率を求めることができる。以下に導出法を記述する。

#### 3.4.2.1 $\sigma$ の導出 - $J_v$ から求める方法 ( $\sigma_v$ 法)

Schlögl(1966)によって、体積透過流束式は次式で与えられている。（原式のまま引用する）

$$v = d_n \left( -\frac{d}{dx} P - \rho_e \frac{d}{dx} \psi \right) \quad (3.4.2.1)$$

$v (= j_v)$  は膜面積基準の体積透過流束を表わし、 $d_n (= 1/P = L_p \Delta x)$  は水力学的透過係数、 $\rho_e (= F \phi X)$  は空間電荷量(electrical space charge)を表わす。膜中の溶液に働く力としては、電気力勾配、静水圧力勾配、透過流束の流体抵抗があり、電気力と圧力項の和が流体抵抗とバランスしていることを示す。式中に濃度項がないのは、溶液中の Gibbs-Duhem 式から導かれる。

(3.4.2.1) 式は、荷電膜内側のみで成立するので、積分範囲を  $x = 0_+ \sim \Delta x_-$  として積分する。（積分範囲などの概念図は Fig. 3.3.1 参照）

$$\text{左辺} = \int_{0_+}^{\Delta x_-} j_v dx = j_v \Delta x \quad (3.4.2.2)$$

$$\text{右辺} = 1_p \int_{0_+}^{\Delta x_-} -\frac{d}{dx} P dx + 1_p \int_{0_+}^{\Delta x_-} -F \phi X \frac{d}{dx} \psi dx \quad (3.4.2.3)$$

膜両側で付与した静水圧差を  $\Delta P (= P_m - P_p)$  とすると、界面での浸透圧 (Donnan 平衡を仮定) を考慮して、

(3.4.2.3) 式の右辺の静水圧の項は、次のように表わすことができる。

$$\begin{aligned} \int_{0_+}^{\Delta x_-} -dP &= \int_{\Delta x_-}^{0_+} dP = \int_{\Delta x_+}^{0_-} dP + \int_{0_-}^{0_+} dP + \int_{\Delta x_-}^{\Delta x_+} dP \\ &= (P(0_-) - P(\Delta x_+)) + (P(0_+) - P(0_-)) + (P(\Delta x_+) - P(\Delta x_-)) \\ &= \Delta P + (\Pi(0_+) - \Pi(0_-)) + (\Pi(\Delta x_+) - \Pi(\Delta x_-)) \\ &= \Delta P + (RTZ(C_m) - 2RTC_m) + (2RTC_p - RTZ(C_p)) \\ &= \Delta P - RT\{2\Delta C - Z(C_m) + Z(C_p)\} \end{aligned} \quad (3.4.2.4)$$

但し、 $Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5}$  ;  $\Delta C = C_m - C_p$



(3.4.2.3) 式の電位勾配項 (膜内で発生する拡散電位・流動電位に相当する) は (3.3.3.1) 式で与えられているので、膜内に渡って積分する。

$$\begin{aligned} & \int_{0_+}^{\Delta x} \frac{d}{dx} \psi dx = \int_{\Delta x}^{0_-} \frac{d}{dx} \psi dx \\ & \int_{\Delta x}^{0_+} \frac{RT/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} (u_+ c_+ \frac{d}{dx} \ln c_+ - u_- c_- \frac{d}{dx} \ln c_-) dx + \int_{\Delta x}^{0_+} \frac{\phi X/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot j_v dx \\ & = \frac{RT}{F} \int_{C_p}^{C_m} \frac{(u_+ - u_-) dZ(C)}{(u_+ - u_-) \phi X + (u_+ + u_-) Z(C)} + \int_{\Delta x}^{0_+} \frac{\phi X/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot j_v dx \\ & = \frac{RT}{F} \int_{C_p}^{C_m} \frac{(2\alpha - 1) dZ(C)}{Z(C) + (2\alpha - 1) \phi X} + \int_{\Delta x}^{0_+} \frac{\phi X/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot j_v dx \\ & = - (2\alpha - 1) \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right) + \int_{\Delta x}^{0_+} \frac{\phi X/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot j_v dx \quad (3.4.2.5) \end{aligned}$$

但し、 $c_+ = (Z(C) - \phi X)/2$ ;  $c_- = (Z(C) + \phi X)/2$ ;  $Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5}$   
 $dc_+ = dZ(C)/2$ ;  $dc_- = dZ(C)/2$ ;  $C$  は界面で連続であることを用いた。

(3.4.2.5) 式の右辺第1項目は (3.3.3.2) の積分法と同様な手法で積分可能であるが、第2項目は膜内濃度分布未知なので積分できない。

以上から、

$$\begin{aligned} j_v \frac{\Delta x}{l_p} &= \Delta P - RT \{ 2\Delta C - Z(C_m) + Z(C_p) \} \\ &+ F \phi X \left\{ - (2\alpha - 1) \ln \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right) - \int_{0_+}^{\Delta x} \frac{\phi X/F}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot j_v dx \right\} \quad (3.4.2.6) \end{aligned}$$

$j_v$  で整理すると

$$\begin{aligned} j_v \left\{ 1 + \frac{1_p}{\Delta x} \left( \phi X \right)^2 \int_{0_+}^{\Delta x} \frac{dx}{u_+ c_+ + u_- c_-} \right\} \\ = \frac{1_p}{\Delta x} \left\{ \Delta P - RT \{ 2\Delta C - Z(C_m) + Z(C_p) \} - \phi X RT (2\alpha - 1) \ln \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right) \right\} \quad (3.4.2.7) \end{aligned}$$

となる。(3.4.2.7) 式を Kedem-Katchalsky の式 (3.4.1.1) と比較することによって

$$\sigma_v = 1 - \frac{1}{2\Delta C} \{ Z(C_m) - Z(C_p) - (2\alpha - 1) \phi X \cdot \ln \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right) \} \quad (3.4.2.8)$$

$$L_p' = \frac{1_p / \Delta x}{1 + \frac{1_p}{\Delta x} \left( \phi X \right)^2 \int_{0_+}^{\Delta x} \frac{dx}{u_+ c_+ + u_- c_-}} \quad (3.4.2.9)$$

となり、 $J_v = 0$  を仮定しなくとも反発係数  $\sigma$ 、及び、荷電膜の純水透過係数  $L_p'$  を求めることができる。この  $\sigma$  は、Kedem-Katchalsky、実原の導いた  $\sigma$  と一致している。

(3.4.2.9) 式は純水透過係数 ( $L_p'$ ) が、固定荷電密度の効果によって変化することを示しているが、荷電型逆浸透膜の平均的な値を用い積分平均値を求めると、その変化は数%程度以下であり無視できる。

### 3.4.2.2 P の導出 (P<sub>av</sub>法)

溶質透過係数 P は

$$P = \left( \frac{J_s}{\Delta C_s} \right)_{J_v=0}$$

で定義されているので、(3.3.3.2) 式で  $J_v = 0$  とすると、

$$j_s = -RT \frac{u_+ c_+ \cdot u_- c_-}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot \frac{d}{dx} \ln (c_+ c_-) \quad (3.4.2.10)$$

となる。これを、

$$\begin{aligned} c_+ &= (Z(C) - \phi X)/2; \quad c_- = (Z(C) + \phi X)/2; \quad Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5} \\ dc_+ &= dZ(C)/2; \quad dc_- = dZ(C)/2 \end{aligned}$$

を用いて積分すると、

$$j_s = \frac{RT}{\Delta x} \frac{u_+ u_-}{u_+ + u_-} \{ Z(C_m) - Z(C_p) - (2\alpha - 1) \phi X \cdot \ln \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right) \} \quad (3.4.2.11)$$

となる。

$$D^0 = 2RT \cdot u_+ u_- / (u_+ + u_-)$$

及び、膜面積基準の溶質透過流束  $J_s$  は細孔面積基準の透過流束  $j_s$  と



$$J_{\pm} = j_{\pm} \cdot A_k$$

であることから、P は次式のように解析される。

$$\begin{aligned} P &= \left( \frac{J_{\pm}}{\Delta C} \right) \\ &= \frac{A_k}{\Delta C} \cdot \frac{D^0}{2\Delta x} \cdot \{ Z(C_m) - Z(C_p) - (2\alpha - 1) \phi X \cdot 2n \cdot \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \} \\ &= \frac{A_k D^0}{\Delta x} \cdot (1 - \sigma) \end{aligned} \quad (3.4.2.12)$$

extended Nernst-Planck 式からの  $\sigma$  は、実原による摩擦論モデルによる  $\sigma$  と同様であったが、P の解析式の内容は異なっている。摩擦モデルによる P は一定の濃度勾配を仮定する必要があるが、extended Nernst-Planck 式の場合は、膜内の濃度勾配を仮定しなくても導出可能である。また、(3.4.2.12) 式の  $\sigma$  と P の関係は、単成分であれば電解質の種類 (1-1 型、1-2 型、など) によらず成立する。

$\sigma$ 、P は、膜の両側に渡って積分した後、Kedem-Katchalsky 式 ( $\sigma$  は  $J_{\pm}$ 、P は  $j_{\pm}$ ) と比較することを行なったが、いずれも膜の固定電荷 ( $\phi X$ )、供給液濃度 ( $C_m$ ) だけでなく、透過液濃度 ( $C_p$ ) の関数となっている。

### 3.4.2.3 $\sigma$ 、P の導出— $J_{\pm}$ から求める方法

$\sigma$  を導出するには、Kedem-Katchalsky 式の体積透過流束の式から求める方法と、溶質透過流束から求める方法の2通りある。3.4.2.2 では、体積透過流束式 ((3.4.2.1) 式) を出発の式として (3.4.2.7) 式を導出し、(3.4.1.1) 式と比較することで  $\sigma$  を求める方法を示した。溶質透過流束  $J_{\pm}$  式 ((3.3.3.2) 式) を膜厚方向に積分し、(3.4.1.2) 式と比較することで、膜定数  $\sigma$  ( $= \sigma_m$ ) を求めることも可能である。但し、 $\sigma$  の導出には膜内濃度について積分する必要があるが、濃度分布は未知なので積分平均を行なうことで溶質透過流束  $j_{\pm}$  を導出した結果は、次式で示される。

$$\begin{aligned} j_{\pm} &= -\frac{D^0}{2\Delta x} \{ Z(C_m) - Z(C_p) - (2\alpha - 1) \phi X \cdot 2n \cdot \left( \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right) \} + j_v \left\{ \frac{Z(C_m) + Z(C_p) - 2\phi X}{4} \right. \\ &\quad \left. + (1 - \alpha) \phi X \cdot \frac{4\alpha(1 - \alpha)(\phi X)^2}{Z(C_m) - Z(C_p)} \cdot 2n \cdot \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right\} \end{aligned} \quad (3.4.2.13)$$

(3.4.2.13) 式を (3.4.1.2) 式と比較することで、膜定数  $\sigma$ 、P を求めることになる。この方法による P は、3.4.2.2 の P と一致している。

$\sigma_m$  の値は (3.4.1.2) 式の対流項と比較することで導出する。この場合、平均濃度として何を用いるかが問題であるが、Kedem-Katchalsky に従い、対数平均濃度を用いた場合の結果は

$$\sigma_m = 1 - \frac{2n(C_m/C_p)}{2(C_m - C_p)} \left\{ \frac{Z(C_m) + Z(C_p) - 2\phi X}{2} + 2(1 - \alpha) \phi X - \frac{4\alpha(1 - \alpha)(\phi X)^2}{Z(C_m) - Z(C_p)} \cdot 2n \cdot \frac{Z(C_m) + (2\alpha - 1) \phi X}{Z(C_p) + (2\alpha - 1) \phi X} \right\} \quad (3.4.2.14)$$

となる。これは、 $\sigma_v$  とは異なる解析式となる。

### 3.4.2.4 膜供給液界面での $\sigma$ 、P が一定であるとする方法 ( $\sigma_m$ 、 $P_m$ 法)

これまでに導出した膜定数は、膜厚を積分範囲として積分を行い、Kedem-Katchalsky 式と比較することで導出した。膜定数は供給液と透過液濃度の両方の関数として表わされ、導出した膜定数の解析式も複雑であった。そこで、膜供給液界面で膜定数が決定され、膜透過方向に一定であるという仮定に基づく定式化を行った。この仮定は最初 Hoffer and Kedem (1967) が摩擦モデルの論文中で用いたものである。

基礎式として (3.3.3.2) 式を用い、(3.4.1.2) 式の微分形と直接比較することを行った。すなわち、次の2つの式を直接比較することになる。

$$j_{\pm} = -RT \frac{u_+ c_+ \cdot u_- c_-}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot \frac{d}{dx} \ln(c_+ c_-) + \frac{u_+ + u_-}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot c_+ c_- \cdot j_v \quad (3.4.2.15)$$

$$J_{\pm} = P \frac{d}{dx} C + (1 - \sigma) \cdot C j_v \quad (3.4.2.16)$$

(3.4.2.15) 式は細孔内基準の流束であることを考慮し、 $c_+ c_- = C^2$  を用いて両式を比較することで膜定数の解析式を次のように得る。

$$\sigma_m = 1 - \frac{\frac{u_+ + u_-}{u_+ c_+ + u_- c_-} \cdot C_+ C_-}{C} = 1 - \frac{2}{(2\alpha - 1) \xi + (\xi^2 + 4)^{0.5}} \quad (3.4.2.17)$$

$$P_m = 2 \frac{RT \frac{u_+ c_+ \cdot u_- c_-}{u_+ c_+ + u_- c_-}}{C} \cdot \frac{A_k}{\Delta x} = (1 - \sigma) D^0 \cdot \frac{A_k}{\Delta x} \quad (3.4.2.18)$$

但し、 $\xi = \phi X / C_m$

となる。この膜定数は、膜固定電荷密度と供給液濃度のみによって定されることになり、透過液濃度依存性はないことになる。膜内の濃度分布を考慮しておらず厳密には正確な解析式ではないが、簡便で有用な式であると考えられる。



## 3.4.3 摩擦モデルと extended Nernst-Planck 式の比較

extended Nernst-Planck 式と非平衡熱力学モデルとの対応を検討しておく必要がある。ここでは、摩擦モデルに基づき、extended Nernst-Planck 式の係数の関係を求めることを目的とする。

摩擦モデルでは、熱力学的な駆動力（電気化学ポテンシャル  $\mu^E$  の勾配）と摩擦力が定常状態ではバランスし、全体の総和はゼロであると考ええる。1-1 電解質の荷電膜の摩擦モデルは、最初 Kedem-Katchalsky が“希薄溶液仮定”（イオン種同士の摩擦は無視できる）に基づき、膜定数の導出を行った。第二章で用いた基礎式もこの仮定に基づいている。Kujawski and Narebska (1991) は、イオン種同士の摩擦を考慮した基礎式を導出し膜定数の解析を行った。

## 3.4.3.1 一般式の導出と extended Nernst-Planck 式との比較

イオン種  $i$  に働く熱力学的に働く力は、電気化学ポテンシャル勾配と摩擦力であり、それらがバランスしていると考ええる。

$$X_i = \sum_k f_{ik} (u_i - u_k) \quad (i \neq k; i, k = w, m, 1, \dots, n) \quad (3.4.3.1)$$

$$= -\nabla \mu^E_i \quad (3.4.3.2)$$

ここで、添え字の  $w$  は溶媒である水、 $m$  は膜、数字はイオンを表わす。 $f_{ik}$  は  $i, j$  間の摩擦係数を表わす。透過速度  $u$  と膜透過流束  $j$  は、膜体積基準の濃度  $c$  を用いることで  $j_i = u_i c_i$  と表わすことができ、また、膜は固定化されているので  $j_m = 0$  となる。

摩擦係数  $f_{ik}$  は、1 モルの  $i$  と無限量の  $j$  との間に働く摩擦係数と定義されており、濃度との間に

$$c_i f_{ij} = c_j f_{ji} \quad (3.4.3.3)$$

が成立する。各溶質に対して摩擦モデル (3.4.3.1), (3.4.3.2) 式を適用する。

イオン種  $i$  に対して

$$\frac{d}{dx} \mu^E_i = f_{iw} (v_i - v_w) + f_{im} (v_i - v_m) + \sum_k f_{ik} (v_i - v_k) \quad (i \neq k) \quad (3.4.3.4)$$

$$= \frac{f_{iw} + f_{im} + \sum_k f_{ik}}{c_i} j_i - \frac{f_{iw}}{c_w} j_w - \sum_k \frac{f_{ik}}{c_k} j_k \quad (3.4.3.5)$$

水に対して

$$\frac{d}{dx} \mu_w = \sum \{ f_{wi} (v_w - v_i) + f_{wm} (v_w - v_m) \} \quad (3.4.3.6)$$

$$= \frac{j_w}{c_w} (\sum f_{wi} + f_{wm}) - \sum \frac{f_{wi}}{c_i} j_i \quad (3.4.3.7)$$

以上が多成分イオン系での摩擦モデルの忠実な定式化である。イオン種  $i$  の透過流束式は (3.4.3.5) 式から

$$j_i = - \frac{c_i}{f_{im} + f_{iw} + \sum_k f_{ik}} \frac{d}{dx} \mu^E_i + \frac{c_i}{f_{im} + f_{iw} + \sum_k f_{ik}} \frac{f_{iw}}{c_w} j_w + \frac{c_i}{f_{im} + f_{iw} + \sum_k f_{ik}} \sum_k \frac{f_{ik}}{c_k} j_k \quad (3.4.3.8)$$

(3.4.3.8) 式から、イオン種  $i$  の透過式には、摩擦係数として  $(n-1)$  個のイオン、水、膜との摩擦を考慮する必要があり、全部で  $(n+1)$  個必要となる。 $n$  個のイオン種では、 $n(n+1)$  個の必要である (Onsager の相反式がイオン種間で成立するとしても  $n(n+3)/2$  個必要)。

さらに、水の透過式には、 $n$  個のイオンと膜の摩擦係数が  $(n+1)$  個表われる。従って、完全に膜透過式を記述するには、 $(n+1)^2$  個の係数が必要となる。Onsager の相反式がイオン種間  $(n(n-1)/2)$  個、イオン-水間  $(n)$  個に成立するとしても、 $(n+2)(n+1)/2$  個の係数が必要である。たとえば、 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$  水という単純な系でも、6 個の係数が必要となる。

一方、extended Nernst-Planck 式は、

$$j_i = -c_i u_i - \mu^E_i + \beta_i c_i j_v \quad (3.4.3.9)$$

なので、係数を比較することで、

$$\frac{1}{f_{im} + f_{iw} + \sum_k f_{ik}} = u_i \quad (3.4.3.10)$$

$$\frac{f_{iw}}{f_{im} + f_{iw} + \sum_k f_{ik}} = \beta_i \quad (\text{但し、} j_w \approx j_v / v_w, c_w v_w \approx 1) \quad (3.4.3.11)$$

$$\frac{c_i}{f_{im} + f_{iw} + \sum_k f_{ik}} \sum_k \frac{f_{ik}}{c_k} j_k = 0 \quad (3.4.3.12)$$

なる関係式が成り立つ。extended Nernst-Planck 式のパラメーターの数は、 $i$  イオンについて  $u_i, \beta_i$  の 2 個が必要な係数であり、 $\beta_i = 1$  が仮定できれば 1 個だけである。extended Nernst-Planck 式は、他のイオンとの摩擦を無視した定式化であると考えられるが、 $u_i$  は他のイオンとの摩擦を含んだ係数であると考えられることもできる。

摩擦モデルと比較すると、係数の数が大幅に減少することがわかる。本来ならば他のイオン種・膜との摩擦を考慮してイオン透過式を定式化する必要があるが、摩擦モデルを用いると係数の数が大幅に増えることから、extended Nernst-Planck 式で実験値を定量的に説明できるならば、extended Nernst-Planck 式で十分有用であると考えられることができる。



## 3.4.3.2 1-1型電荷質の場合

希薄、1-1型電荷質系を考える。

$$c_i \ll c_w \quad (3.4.3.13)$$

$$j_i \ll j_w \approx j_w / v_w \quad (3.4.3.14)$$

$$f_{i2} = 0 \quad (3.4.3.15)$$

なので、摩擦論による透過流束は、 $c_w v_w \approx 1$  より

$$j_i = - \frac{c_i}{f_{im} + f_{iw}} \frac{d}{dx} \mu E_i + c_i \frac{f_{iw}}{f_{im} + f_{iw}} j_v \quad (3.4.3.16)$$

と表わせる。本章で用いている extended Nernst-Planck 式

$$j_i = - c_i u_i \frac{d}{dx} \mu E_i + \beta_i c_i j_v \quad (3.4.3.17)$$

と、係数を比較することで

$$u_i = \frac{1}{f_{im} + f_{iw}}, \quad \beta_i = \frac{f_{iw}}{f_{im} + f_{iw}} \quad (3.4.3.18)$$

という関係式が成立する。

本章では、粗な構造の膜を想定しており、 $f_{im} = 0$ 、及び、 $f_{iw} = 1/u_i$  に相当する。

## 3.5 実験

## 3.5.1 膜

2種類の低圧型逆浸透膜、NTR-7410、NTR-7450（日東電工㈱）を実験に使用した。これらの膜は、支持層がポリスルホン、表面にスルホン化ポリエーテルスルホンの緻密層を有する負の逆浸透膜である（Ikeda et al. 1988）。1500 ppm の塩化ナトリウムの公称阻止率は、それぞれ 10、50 % である。

## 3.5.2 分画分子量

電気的に中性と考えられるポリエチレングリコール（PEG）：PEG-2000（M.W.=2,000）、PEG-4000（3,000）、PEG-6000（7,500）、PEG-20000（20,000）を、供給液濃度  $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、圧力  $0.3 \text{ MPa}$  で透過実験を行い、分画分子量を決定した。PEG 濃度は、全有機炭素分析計（TOC-500、島津製作所）で測定した。

## 3.5.3 逆浸透実験

透過実験に用いた電解質は、1-1 型の電解質として塩化ナトリウム、塩化カリウム、1-2 型として塩化マグネシウム、塩化カルシウム、2-1 型として硫酸ナトリウム、2-2 型として硫酸マグネシウムを用いた。濃度範囲は、 $2 \sim 1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、圧力範囲は  $0.2 \sim 0.7 \text{ MPa}$  とした。

実験装置の概略は、第二章と同様である。用いたモジュールは平膜型セル（日東電工 UFO 35 型；膜面積  $35.5 \text{ cm}^2$ ）で、供給液流量  $6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度  $25^\circ \text{C}$  一定とした。電解質濃度は、電気伝導度計（Radiometer）を用いて測定した。

## 3.6 考察

## 3.6.1 理論式の考察

基礎式の検討に用いたイオン移動度を Table 3.6.1 に示す。移動度の値は、無限希釈時の値を用いた。

Fig. 3.6.1.1 に extended Nernst-Planck 式によって計算した塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの阻止率を示す。横軸は、膜厚と体積透過流束を用いて規格化した透過流束を表す。低透過流束では塩の阻止率はほとんどゼロであり、透過流束の増大とともに阻止率は上昇する。高透過流束での阻止率は、一定の値に漸近した。

この透過流束依存性は、中性膜・中性溶質の場合に一般に認められている挙動である。高透過流束で漸近する阻止率は、Kedem-Katchalsky 式（(3.4.1.2)式）で溶質と体積流束のカップリングする割合（ $\sigma$ ）で決定される。

荷電膜のイオン輸送式に於いて、体積透過流束項によって運ばれる濃度は  $\sigma = 0$  に相当するにも関わらず、高透過流束で阻止率が一定値に漸近するのは、以下の理由による。



荷電の効果による膜内への分配、及び、膜内で発生する電位勾配によって、膜内濃度そのままが体積流束で輸送されるわけではないことを示す。すなわち、(3.3.2.7)式から

$$j_i = RTu_i \left( -c_i - z_i u_i c_i F \frac{d\psi}{dx} + c_i j_v \right) \quad (3.6.1)$$

$$RTu_i \left( -c_i + c_i \left( 1 - \frac{z_i F u_i}{j_v} \frac{d\psi}{dx} \right) \right) j_v \quad (3.6.2)$$

と考えることができる。

Fig. 3.6.1.2 に透過流束無限大での阻止率  $R_{im}$  を示す。固定電荷密度と供給液濃度比  $\xi (= \phi X / C_m)$  を横軸にとった。2価アニオン溶質である硫酸ナトリウムの阻止率は高く、2価カチオン溶質である塩化マグネシウムは小さな阻止率を示す。アニオンの輸率が 0.5 よりも大きな電解質 (NaOH, NaCl,  $MgCl_2$ ) は、小さな  $\xi$  で負の阻止率を示す。これは、アニオンの移動度の方がカチオンよりも大きいために、アニオンの輸送が荷電膜で加速されたからである (このことについては、第四章、五章でも論じる)。しかし、 $\xi$  が大きくなると正の阻止率を示すようになる。これは、副イオンであるアニオンと膜との電気的な反発によって、外部溶液中の塩の膜への進入が阻止されるからである。

また、同じ型の電解質の阻止率の挙動について考察する。同じ副イオンの場合、対イオンの移動度が大きな電解質の方が高い阻止率 ( $HCl > NaCl$ ) であり、同じ対イオンの場合は小さな移動度の副イオンの方が高い阻止率を示す ( $NaCl > NaOH$ )。この結果は、本章で導いた  $\sigma$  の解析式の中に、対イオンの輸率  $\alpha$  (本章ではカチオン) が含まれていることから理解される。

上述のことをよりよく理解するために、計算された膜内の濃度分布と電位分布を Fig. 3.6.1.3 に示す。図中の濃度は、アニオン・カチオンの膜内濃度ではなく、それらと平衡にある仮想的な外部濃度で表わした。濃度分布は低透過流束ではほぼ直線的であるが、透過流束の増大とともに直線からずれ、膜内の透過側付近で濃度勾配が形成される。透過流束が無限大になると、膜内濃度は供給液界面での濃度で均一になり、透過側界面で急峻な濃度勾配を示す。

一方、電位勾配は直線分布を示し、その絶対値もほぼ透過流束に比例している。電位勾配は、副イオンの輸送を加速し、対イオンを減速するように形成され、その絶対値も対イオン種でほぼ決定される。

Fig. 3.6.1.4 に、有効電荷密度と供給液濃度の比  $\xi (= \phi X / C_m)$  がそれぞれ 5, 10, 100 の場合の、様々な手法による塩化ナトリウム阻止率の比較を示す。extended Nernst-Planck 式 ((3.3.3.7) 式)、及び、 $\sigma$ -P 法による方法 ((3.4.1.3) 式) で、その  $\sigma$ , P として  $\sigma_v$ -P,  $\sigma_e$ -P,  $\sigma_m$ -P<sub>m</sub> を用いて計算される阻止率の比較を行った。

摩擦論による  $\sigma_v$ -P 法と extended Nernst-Planck 式から求めた  $\sigma_v$ -P 法による値は、ほとんど一致したので、extended Nernst-Planck 式による  $\sigma_v$ -P 法による計算線のみを示した。extended Nernst-Planck 式

を真の値とすると、低透過流束で  $\sigma_m$ -P<sub>m</sub> 法が負に、高透過流束で  $\sigma_v$ -P,  $\sigma_e$ -P 法がやや正にずれている。

$\sigma_v$ -P,  $\sigma_e$ -P 法では、 $\sigma$  P 共に供給液濃度だけでなく透過液濃度の関数であることから、高透過流束 (高阻止率) になるにつれて  $C_m$  小さくなり、 $\sigma$  が大きく P が小さくなるので、正にずれると考えられる。

また、 $\sigma_m$ -P<sub>m</sub> 法は、膜内全体の濃度が供給液界面での濃度と同じであると仮定した  $\sigma$ , P の値を用いたことに相当する。extended Nernst-Planck 式でも、高透過流束下では膜内濃度は供給側界面の濃度で均一なることから、高透過流束で  $\sigma_m$ -P<sub>m</sub> 法と extended Nernst-Planck 式とが一致する。

いずれの  $\sigma$ , P を用いた計算線も extended Nernst-Planck 式による計算線とは若干異なる値を示すが、すべての方法は比較的よい一致を示していると考えられる。

### 3.6.2 実験結果及び考察

#### 3.6.2.1 構造のキャラクタリゼーション

NTR-7410, 7450 の 0.2 MPa での PEG による分画分子量曲線を Fig. 3.6.2.1 に示す。それぞれの分画分子量は、20,000, 10,000 程度であった。Stokes 径に直すと約 6.6, 4.5 nm であり、イオンの大きさに比べて十分大きい。イオンの阻止性が起こるとするならば、膜細孔径とイオンサイズに基づく“篩効果” (sieve effect) ではなく、静電的な効果によるものと考えられる。

#### 3.6.2.2 単成分系電解質

電解質単成分の真の阻止率 (次式で定義) を、濃度分極の補正 (Nakao 1986) を行うことで求めた。

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (3.6.3)$$

真の阻止率と透過流束との操作圧力依存性を Fig. 3.6.2.2 に示す。阻止率は、供給液濃度に大きく依存していた。供給液濃度が低い領域では高い阻止率を示し、高い供給液濃度では低い阻止率を示した。これは、荷電型逆浸透膜に特徴的な挙動である (Jistuhara and Kimura 1983)。一方、透過流束が増大するにつれて阻止率は増加した。この透過流束依存性は中性膜と同様である。

Fig. 3.6.2.3 に、透過流束が  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  一定下での阻止率と供給液濃度との関係を示す。2価アニオン ( $SO_4^{2-}$ ) を含む溶質は、1価アニオン ( $Cl^-$ ) よりも大きな阻止率を示した。逆に、2価カチオン ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) 溶質は、1価カチオン ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) 溶質よりも小さな阻止率を示した。この傾向は、特に低濃度ではっきりと現われた。供給液濃度が  $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  では、各電解質の阻止率はほとんど 0 に近づいたが、これは高濃度で膜の荷電の効果が相対的に低下することによって考えられる。



分画分子量が用いた電解質よりもかなり大きいこと、及び、電解質の濃度依存性（高濃度で阻止性を有さないこと）を考慮して、電解質の阻止性能は荷電性のみ起因するものと考えられる。

### 3. 6. 2. 3 有効荷電密度の決定

1-1型の電解質の膜パラメーター  $A_k/\Delta x$ ,  $\phi X$  は、供給液濃度一定下における圧力変化実験の実験値 ( $C_m$ ,  $C_p$ ,  $J_v$ ) を次式にフィティングすることで求めた。

$$j_v \cdot \Delta x = -\frac{D_R}{2} \cdot \left\{ 2n \frac{Z(C_p)^2 - 2C_p Z(C_p) + A}{Z(C_m)^2 - 2C_p Z(C_m) + A} + \frac{C_p}{B} \cdot 2n \left( \frac{Z(C_p) - C_p - B}{Z(C_p) - C_p + B} \cdot \frac{Z(C_m) - C_p + B}{Z(C_m) - C_p - B} \right) \right\} \quad (3.6.4)$$

ここに

$$Z(C) = (4C^2 + (\phi X)^2)^{0.5} \quad (3.6.5)$$

$$A = 2(1 - 2\alpha)C_p \phi X - (\phi X)^2 \quad (3.6.6)$$

$$B = \{ (\phi X - C_p)^2 + 4\alpha \phi X C_p \}^{0.5} \quad (3.6.7)$$

$$\alpha = u^0_+/ (u^0_+ + u^0_-) \quad (3.6.8)$$

$$D_R = 2RT \frac{u^0_+ \cdot u^0_-}{u^0_+ + u^0_-} \quad (3.6.9)$$

Fig. 3.6.2.4 に (3.6.4) 式を用いて、フィティングした結果を示す。阻止率の透過流束依存性がよく説明できていると考えられる。1-2型、2-1型、2-2型溶質に対しては、基礎式を数値的に解き、実験値にフィティングすることで膜パラメーターを求めた。

各溶質の各供給液濃度に対して、それぞれの膜パラメーター ( $A_k/\Delta x$ ,  $\phi X$ ) を求めることができる。Fig. 3.6.2.5 に有効荷電密度の濃度依存性を示す。供給液濃度の増大とともに有効荷電密度は増大し、また、溶質依存性を示した。この濃度依存性は、膜電位測定実験から求めた有効荷電密度と一致している。

有効荷電密度の供給液濃度依存性の原因は不明であるがいくつかの理由が考えられる（第二章参照）。例えば、①供給液濃度の増大とともに電気2重層厚みが短くなり、対イオンの固定化が小さくなること。②陰イオンの吸着が起ること。タンパク質の等電点のイオン強度依存性やマイカ製の多孔性膜 (Clark et al. 1983) は、陰イオンが吸着し表面荷電量が変えると説明されている。しかし、その詳細については今後の検討課題である。

一方、求めた  $A_k/\Delta x$  は、同じ膜に対してほぼ同様の値となった。（第四章参照）  $A_k/\Delta x$  は、膜表面開孔比と有効膜厚の比を表わし、溶質や供給液濃度にはよらない値と考えられるので、妥当な結果であると考えられる。

## 3. 7 結言

extended Nernst-Planck 式を基礎式として、荷電型逆浸透膜の単成分電解質の阻止性能の評価を行った。単成分の阻止率の透過流束依存性・供給液濃度依存性を、透過のパラメーターとして有効荷電密度  $\phi X$  と構造因子  $A_k/\Delta x$  を用いることで、実験値をよく説明できることを明らかにした。その際、有効荷電密度は濃度依存性・溶質依存性を示したが、構造因子はほぼ一定の値を示した。

extended Nernst-Planck 式から膜定数  $\sigma$ ,  $P$  を導出し、extended Nernst-Planck 式の厳密解、及び、様々な手法による  $\sigma$ ,  $P$  から求めた阻止率の比較を行った結果、それらは比較的よく一致することを示した。



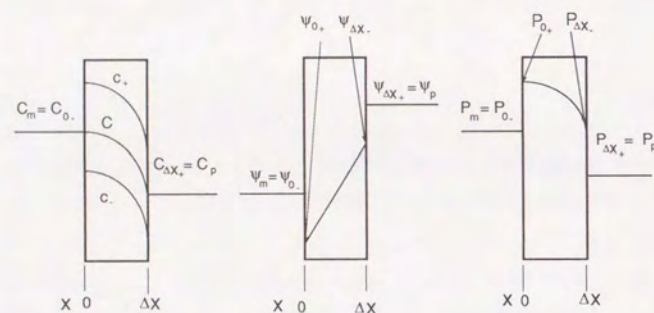


Fig. 3.3.1 負荷電膜の濃度・電位・圧力分布の概念図

Table 3.6.1 計算に用いたイオン移動度

Ionic Species	Mobility $\times 10^{13}$ [mol·m <sup>2</sup> ·J <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$1/(z_i u_i) \times 10^{-11}$
H <sup>+</sup>	37.6	2.66
Na <sup>+</sup>	5.38	18.6
K <sup>+</sup>	7.89	12.7
Mg <sup>2+</sup>	2.85	17.5
Cl <sup>-</sup>	8.20	12.2
OH <sup>-</sup>	21.3	4.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.29	23.3



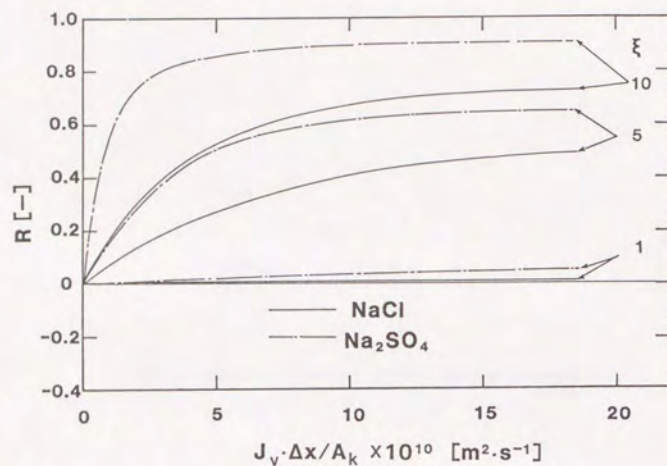


Fig. 3.6.1.1 阻止率の透過流束依存性 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  $\xi = 1, 5, 10$ )

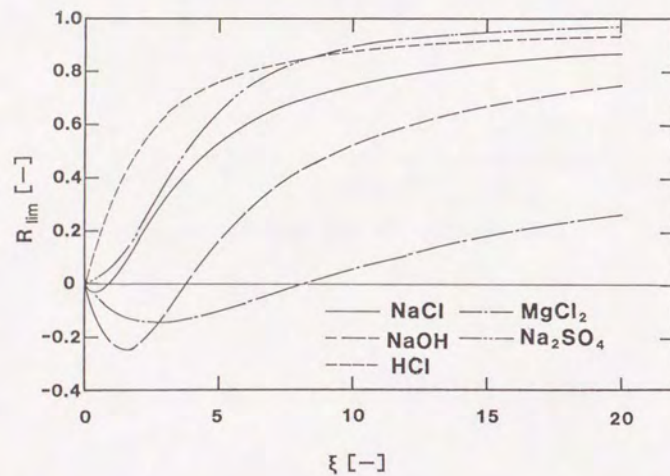


Fig. 3.6.1.2 透過流束無限大での阻止率 ( $R_{\text{lim}}$ ) の荷電密比 ( $\xi = \phi X / C_m$ )

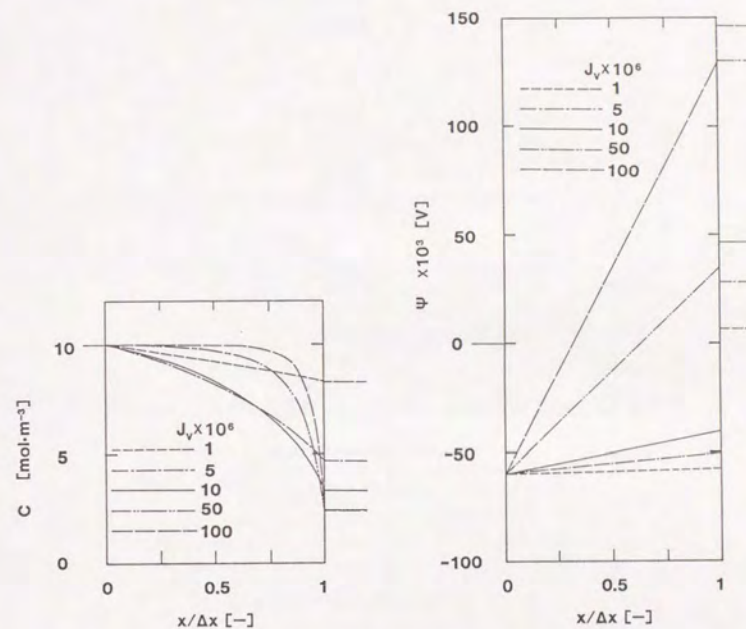


Fig. 3.6.1.3 膜内濃度・電位分布 ( $\text{NaCl}$ ;  $\xi = 10$ )



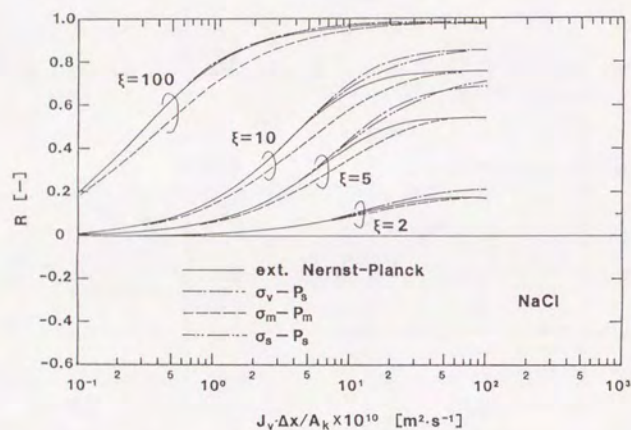


Fig. 3.6.1.4 各手法による阻止率の透過流束依存性

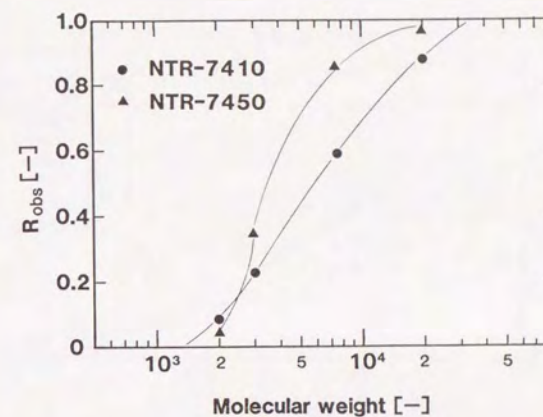


Fig. 3.6.2.1 分画分子量曲線 (ポリエチレングリコール、200 kPa)

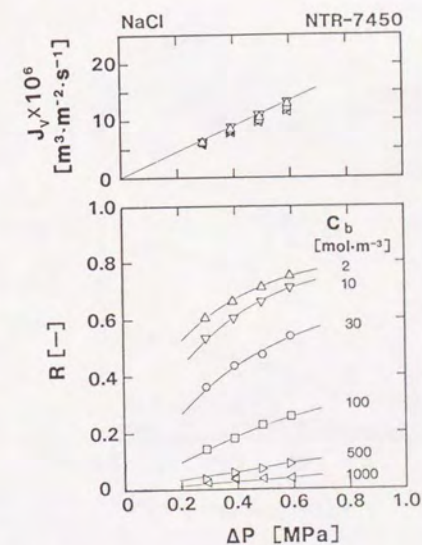


Fig. 3.6.2.2 阻止率・透過流束の圧力依存性 (NTR-7450, NaCl)



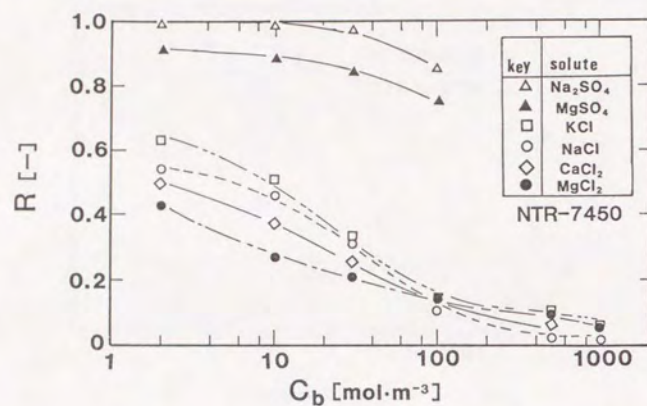


Fig. 3.6.2.3 阻止率の濃度依存性 (NTR-7450,  $J_v \approx 5 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

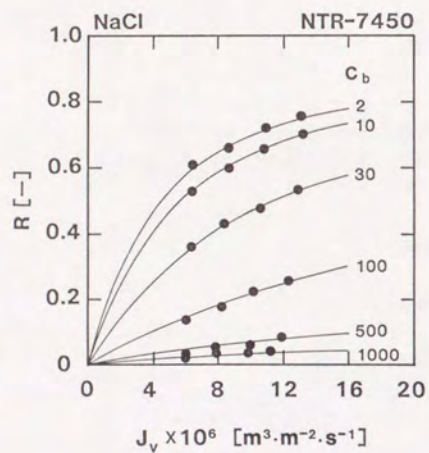


Fig. 3.6.2.4 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7450, 実線は(3.6.4)式による計算線)

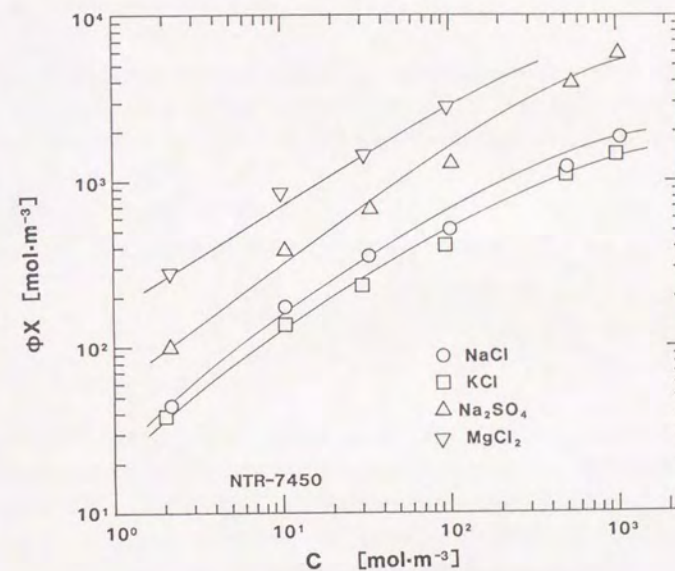


Fig. 3.6.2.5 有効荷電密度の濃度依存性 (NTR-7450)



## 第四章 荷電膜の逆浸透特性に関する研究 —混合成分系—

### 4. 1 序論

本章では、荷電型逆浸透膜の電解質混合系の透過挙動を extended Nernst-Planck 式を用いて検討する。第三章で記したように、本研究の第二章で用いた非平衡熱力学モデルは、簡便な定式化が可能であったが、多成分系への拡張が困難であった。そこで、第三章で多成分への拡張が容易な extended Nernst-Planck 式の理論的な取扱いを行った。

まず、電解質多成分系を分離した実験例、及び、理論的な研究について既往の研究で紹介し、次に本研究で用いた extended Nernst-Planck 式の多成分系への拡張・阻止率の計算、及び、実験的検討を行った。

### 4. 2 既往の研究

セルロースアセテート膜 (CA 膜) による逆浸透法で脱塩が可能であることが示された後、低圧力での脱塩の可能性を求めて、荷電型逆浸透膜の研究が開始されたといつてよいであろう。荷電型逆浸透膜を用いて多成分系イオンを分離しようとする試みは、荷電型逆浸透膜が研究され始めた頃から行われている。第三章で記したように荷電膜の研究の初期段階では、高分子を素材とする研究は比較的少なく、主にダイナミックメンブレンが荷電膜として用いられた。その後、高分子を素材とする荷電型逆浸透膜を対象として研究がなされてきた。

#### 4. 2. 1 荷電膜による電解質混合溶液の分離

これまでに報告されている荷電型逆浸透 (限外濾過) による、電解質混合液の分離実験結果に関する主な文献を、Table 4.2.1 にまとめた。

Fig. 4.2.1 に、Kimura S. G. (1971) による実験結果を示す。sulfonated poly(2,6-dimethyl phenylene ether) 膜を用い、単成分系電解質、アニオン混合系、カチオン混合系での透過実験を行った。おもに製膜条件 (キャスト溶媒種、膜荷電密度、含水率) について検討している。アニオン混合系では、2 価アニオンの阻止率は高く、1 価イオンとの分離は良好であった。一方、カチオン混合系では、膜がアニオン性であるにもかかわらず、2 価カチオンであるマグネシウムイオンは、ナトリウムイオンよりも大きな阻止率を示した。この原因を、2 価カチオンが膜に固定されたためであり、対イオンの固定化は透過流束の変化からも推察されると説明している。電解質の透過性に関する定量的な考察は行っていない。



Lonsdaleら(1975)は、6種類の異なる荷電性(正荷電、負荷電、中性)の膜を用い、NaCl/クエン酸混合系(NaCl濃度一定)の分離実験を行い、溶解拡散モデルを用いて定量的な解析を行った。Fig. 4.2.2に、正荷電膜であるDEAE(diethylaminoethylcellulose)膜での実験結果を示す。クエン酸イオンはアニオンであるが、そのイオンサイズが大きいため非透過性のイオンに相当する。膜を通らないイオンが存在すると膜を透過しようとする塩素イオンが、ナトリウムイオン(クエン酸イオンの対イオンとして大量に存在する)との電気的中性条件を満たすために透過側で濃縮(負の阻止率)することが、荷電膜(正・負荷電)だけでなく中性膜に於ても実験的に得られた。非透過性イオンの存在による透過イオン種の濃縮例は、ゼラチン(高分子電解質)などの限外濾過においても起こり得ることが示されている(Akred et al. 1980)。

また、溶解拡散モデルを適用し、単成分系の実験値から混合系の透過挙動を予測する方法を提案した。しかし、溶解拡散モデルでは、溶質の透過流束に与える体積透過流束の寄与を考慮していないので、逆浸透法、及び、体積透過流束の大きな低圧型逆浸透・限外濾過膜には適用しがたいと考えられる。

ダイナミック膜を開発したOak Ridgeグループは、多成分イオン溶液の逆浸透分離実験を行った。ジルコニアダイナミック膜(基材はカーボン多孔質膜)は、pIが約4程度であり、pHが4よりも高いときには負の荷電膜として、低いときは正荷電膜として機能する。実験では1 mM HClを用いてpHを調整している。この場合、正荷電膜として機能し、3価のカチオンである $\text{La}^{3+}$ を1価カチオンの $\text{Na}^+$ よりもよく阻止している。単成分系・混合系の阻止率の挙動については、定性的な記述にとどまっている(Kraus et al. 1967)。

Fig. 4.2.3に、PAA/ジルコニアダイナミック膜の結果を示す(Johnson et al. 1972)。ジルコニアダイナミック膜を形成した後に、PAA(ポリアクリル酸ソーダ)を塩阻止率の向上を目的として添加する。この研究では、2900 ppm NaClの阻止率が90%を超える膜も作成しているが、混合系の実験にはややルーズな膜を用いている。膜はPAAにより負の荷電をもつ。グラフは対イオンであるカチオン混合系の実験結果であるが、2価カチオンのマグネシウムイオンの方が大きな阻止率を示し、NaClモル分率が大きくなるに従い透過流束が増大した。この結果について、論文で具体的な考察は行われていない。後に、同様なダイナミック膜を用いた対イオン混合系の挙動について、Dresner(Dresner et al. 1980)がextended Nernst-Planck式に基づいた定性的な考察を行った。

Spencerら(Menon and Spencer, 1988)は、PAA/PEI/ジルコニアダイナミック膜(+、pH4)を用いて、KCl/CaCl<sub>2</sub>混合溶液の分離実験を行った。カリウムイオンのモル分率 $\delta (=C_K/C_{Ca})$ に対する各イオン溶質透過率の依存性を、Probststeinらの方法(Probststein et al. 1973)に従い解析した。

Hoffer and Kedem(1972)は、polyvinylamine, polylysine-polytyrosine膜(正荷電膜)を作成し、カチオン混合系の分離を行った。2価カチオンと1価カチオンの分離は良好であり、特に1価カチオンは負の阻止率を示した。

単成分系での負の阻止率の研究(1968)も行い、コロジオン膜にBASを固定化した膜を正荷電膜として用いた。HClやH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>などの酸の負の阻止率が単成分系でも起こることを明らかにした。また、同じ膜を用い、CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合系の分離実験を行い、水素イオンに負の阻止率が起こることを示した。彼らは、摩擦理論

に基づきイオン混合液の分離性を議論しているが、実際の分離実験との比較を行っているものではない。

Bhattacharyyaら(Bhattacharyya et al. 1974)は、ミリポアの正荷電膜PSLA膜を用い、多成分・混合成分の透過実験を行った。彼らは、単成分の阻止率と供給液濃度の関係は、簡単な指数関係が成り立つと考え、それぞれの溶質に対して係数を定めた。しかし、阻止率の透過流束依存性の説明は行っていない。

Lesanら(Lesan et al. 1990)は、低圧型逆浸透膜のイオン分離性を、超純水を造水する観点から、ごく低濃度(10 ppm)の塩化ナトリウムのイオン種ごとの阻止率について検討を行った。使用した膜は、低圧型逆浸透膜NTR-719HF, NTR-729HF, NTR-759HR, NTR-1698である。低濃度でのイオン阻止率は、高濃度での阻止率と異なり膜の荷電性を反映していた。負荷電のNTR-759HR, 729HF, 1698は、塩素イオンをナトリウムイオンよりよく阻止し、一方、正荷電のNTR-719HFはナトリウムイオンの阻止率の方が大きかった。また、阻止率はpHに大きく依存していた。これは、高分子電解質が原料モノマーに由来する等電点(pH 4程度)を持つためpH 4前後で膜の荷電性が反転するからであるとした。しかし、水素イオンや水酸イオンの阻止率は求めている。pH 5以下またはpH 9以上になると、NaClにたいして水素イオン、水酸化イオンの濃度も無視できなくなるので、正確な評価のためには透過液のpHも考慮する必要があると考えられる。また、TOCの除去性についても評価したが、高濃度と低濃度では阻止の挙動が異なること、pH依存性があること、TOC分離性と塩阻止性を直接関連づけられないので、膜の正確な評価には結局実際に実験を行う必要があると結論づけている。

Nakagawaら(Nakagawa et al. 1985)は、逆浸透膜PEC-1000の分離挙動、特に低濃度供給液でのカチオンとアニオンの阻止率が異なること、透過液のpHが異なることに注目し(pHが大きくなる)、荷電膜としての取扱いを行った。実験結果の一部をFig. 4.2.4に示す。また、膜電位を測定することで膜荷電性を評価し、負荷電性であることを示した。混合系のイオン阻止率の傾向をLonsdaleの溶解拡散モデル(Lonsdale et al. 1975)を適用したが、定量的な評価は行われていない。

Rautenbachら(Rautenbach and Gröschl, 1990)は、低圧型逆浸透膜(NF40, Desal-5, SU 600)を用い、電解質単成分、NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合液のイオン分離を報告した。しかし、理論的な検討は行っていない。

#### 4.2.2 中性膜による電解質溶質の分離に関する研究—実験的な検討

中性膜では、おもにCA膜を用い、多成分系の分離に関する研究がおもに行われている。

Faneら(Akred et al. 1980)は、限外濾過膜(GR6P(MWC=5,000-6,000), GR8P(MWC=15,000-20,000))を用いて、ゼラチン(MW=160,000, pI=5, 濃度5-30 wt%)の限外濾過を行う場合の灰分(Ca<sup>2+</sup>)の透過挙動に注目した。pH 2(ゼラチンは正荷電)でのCa<sup>2+</sup>の阻止率は、-400%の負の阻止率を示した。膜を透過できない正の高分子電解質が存在するために、より透過し得るCa<sup>2+</sup>がCl<sup>-</sup>(ゼラチンの対イオンとして存在)との電気的中性を満たすように透過側で濃縮した。Donnan平衡に基づく簡単なモデル化を行い、阻止率のゼラチン濃度依存性の解析を行った。



Perry and Linder(1989)は、Fane らと同様な系を低圧型逆浸透膜に適用した。MIP 膜 (Membrane Product) を用い、膜非透過性溶質である酸性染料 (アニオン、対イオンはナトリウムイオン) と塩化ナトリウム混合系の透過実験を行った。染料濃度が 20 wt% で、NaCl は -0.4 の負の阻止率を示した。Fane らと同様な解析方法を用いた。

Sourirajan ら(Rangarajan et al. 1984, 1985)は、CA膜を用いた多成分電解質の透過モデルを提案している。Kimura-Sourirajan の解析方法を基礎式とし、電気的中性条件を用い多成分系に拡張した。NaCl のみの透過データから、文献値 (イオン物性 (拡散係数、自由エネルギー)) を用いることで、多成分系溶質の阻止率を予測することを目的として透過モデルを提案している。その後、Brusilovsky ら(Brusilovsky and Hasson 1989)によって膜内の一定電位勾配を仮定する修正方法が提案された。

#### 4.2.3 透過理論

これまでに提案された電解質混合物の荷電型逆浸透膜の透過理論は、基本的には単成分透過理論を多成分系に拡張したものである。これまでに発表された透過理論に関する主要な論文は、① Lonsdale らの溶解拡散モデル ② Hoffer and Kedem による摩擦モデル ③ Probststein らによる荷電細孔モデル ④ Dresner の extended Nernst-Planck 式モデル、である。

混合電解質分離理論は、モデル的な計算が主体であり実験値を定性的に説明するにとどまっている。実験値の解析に用いられた透過モデルは、溶解拡散モデル(Lonsdale et al. 1975)と荷電細孔モデル(Probststein et al. 1973; Menon and Spencer 1988)の2例のみのようである。しかし、溶解拡散モデルは溶質透過流束に対する体積透過流束の寄与を無視しており、通常の荷電型限外濾過・逆浸透膜には適用できないと考える。また、荷電細孔モデルでは、荷電密度が供給液濃度よりもずっと大きく、かつ、透過流束無限大の場合の解析式を用いて、実験的に得られた阻止率を解析しているにとどまり、体積透過流束に阻止率が依存することなどは言及していない。

### 4.3 透過理論

#### 4.3.1 透過基礎式

多成分系の阻止率の計算は、単成分系での計算と同様に extended Nernst-Planck 式を用いた。三章で記したように、非平衡熱力学モデルに基づく Spiegler-Kedem 式を多成分系に拡張し阻止率を解析的に導出することは困難なために、extended Nernst-Planck 式を基礎式として多成分イオン系の阻止率を数値計算で求める。

荷電膜のモデルとして、第三章と同様に以下のような荷電膜を想定した。

- ① 固定解離基は、膜内液相に均一に分散している。
- ② 電位分布・濃度分布は、膜透過方向 (膜厚方向) のみに存在し、膜平面方向には存在しない。
- ③ 膜の構造は非常に粗であり、篩効果・立体的な摩擦などによる分離機構は作用しない。
- ④ 膜面に垂直で均一な径の細孔を有する。

膜透過の基礎式として、Dresner と同様に extended Nernst-Planck 式を用い、膜内の微視的な中性条件、電流ゼロ条件、界面での Donnan 平衡を仮定した。

#### (1) 透過基礎式

Dresner の提案した extended Nernst-Planck 式を透過基礎式として用いた。膜内の濃度・移動度を用いて次式で表わせる。

$$j_i = -c_i u_i \left( \frac{d}{dx} \mu_i \right) + \beta_i c_i j_v$$

$$= -RT \cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ln a_i - c_i u_i v_i \frac{d}{dx} P - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i j_v \quad (4.3.1.1)$$

$$= -RT \cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ln a_i - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i j_v \quad (4.3.1.2)$$

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

(4.3.1.1) 式の中で、溶質透過流束に対する圧力勾配の寄与は、他の項に比べて非常に小さく無視することが可能であり、(4.3.1.2) 式となる。(4.3.1.2) 式の右辺第1項が濃度拡散項、第2項が電位勾配、第3項が対流項を表わす。第3項の対流項が通常の Nernst-Planck 式と異なる点である。

#### (2) 電気的中性条件

価数  $z_F$ 、荷電密度  $X$  の固定解離基を有する荷電膜内での中性条件は、膜内に存在するイオンの濃度  $c_i$ 、価数  $z_i$  を用いて次式で表わせる。

$$\sum (z_i c_i) + z_F X = 0 \quad (4.3.1.3)$$

膜の外部溶液中の中性条件は、膜外濃度  $C_i$  を用いて次式で表わされる

$$\sum (z_i C_i) = 0 \quad (4.3.1.4)$$

#### (3) 電流ゼロ条件

荷電膜の両側に、濃度差の異なる電解質溶液が存在する場合、膜の両側で膜電位が発生し濃淡電池を構成することになる。膜電位は、界面で発生する Donnan 電位と膜内部で発生する電位差 (イオンの拡散速度差



に起因する拡散電位+流動電位差)の和で表わされる。逆浸透法では、外部から電圧をかけることもない。従って、膜を通して流れる電流はなく、イオンは単独に透過するのではなく、アニオンとカチオンが同じ速度で移動し、中性の溶質として膜を透過することになる。

電流ゼロ条件は、次式で表わされる。

$$I = \sum_i (z_i j_i) = 0 \quad (4.3.1.5)$$

#### (4) 逆浸透条件

透過液濃度は、溶質透過流束  $j_i$  と体積透過流束  $j_v$  で決定されるとする条件であり、

$$C_p = j_i / j_v \quad (4.3.1.6)$$

となる。膜を濾し出された液がそのまま透過液濃度となると考えるものであり、逆浸透法や限外濾過法に特有の境界条件である。

#### (5) 膜界面での Donnan 平衡の仮定

荷電膜と外部溶液の界面では、Donnan 平衡を仮定した。発生する界面電位  $\Delta\psi^D (= \psi^m - \psi^o)$  はイオン種によらず同一であるので、

$$\exp\left(-\frac{F}{RT}\Delta\psi^D\right) = \left(\frac{1}{k_i} \cdot \frac{a_{m_i}}{a_{o_i}}\right)^{1/z_i} = \left(\frac{1}{k_i} \cdot \frac{\gamma_{m_i} c_i}{\gamma_{o_i} c_i}\right)^{1/z_i} \quad (4.3.1.7)$$

となる。本章では、非常に粗な構造を持つ荷電膜を仮定しているので、荷電効果以外の分配に及ぼす因子(例えば立体効果など)は考慮せず  $k_i = 1$  とした。

#### (6) 境界条件

膜厚を  $\Delta x$  とすると、供給液側と透過液側の境界条件は

$$\begin{aligned} x=0 \quad C_i &= C_{i,m} \\ x=\Delta x \quad C_i &= C_{i,p} \end{aligned} \quad (4.3.1.8)$$

である。

#### 4.3.2 膜内の活量係数・移動度の補正

荷電膜内での活量係数・移動度の補正方法は、小畠ら(1973)の単成分での方法を基礎とし、本研究では多成分への拡張を行った。

対イオンに対して

$$\begin{aligned} c_{m_i} &= \theta_i X / |z_i| + c_{o_i} \\ a_{m_i} &= \gamma_{o_i} \cdot (\phi_i X / |z_i| + c_{o_i}) \\ \gamma_{m_i} &= \gamma_{o_i} \cdot (\phi_i X / |z_i| + c_{o_i}) / (\theta_i X / |z_i| + c_{o_i}) \end{aligned} \quad (4.3.2.1)$$

副イオンに対して

$$\begin{aligned} c_{m_i} &= c_{o_i} \\ a_{m_i} &= \gamma_{o_i} c_{o_i} \\ \gamma_{m_i} &= \gamma_{o_i} \\ u_{m_i} &= u_{o_i} \end{aligned} \quad (4.3.2.2)$$

とする。

式の上付きの  $m, o$  は、それぞれ膜内部、外部溶液を表わす。膜内の対イオンは、Donnan 塩による  $c_{o_i}$  と膜固定解離基に対する対イオン量  $\theta_i X / |z_i|$  の和となる。 $\theta_i$  は、膜固定解離基の対イオン  $i$  による占有率を表わし、

$$\sum_i \theta_i = 1 \quad (4.3.2.3)$$

である。膜内の  $i$  種イオンの活量は相加律に従うとすると、加えられた塩 (Donnan 塩+外部溶液と同じ活量係数を持つ) に由来する活量  $\gamma_{o_i} c_{o_i}$  と、膜固定解離基の対イオンに由来する活量  $\gamma_{o_i} \phi_i X / |z_i|$  との和で表わすことが可能となる。ここで  $\phi_i$  は、膜を構成する解離基に由来する活量係数  $\gamma_{p_i}$  を用いて、次式で定義した。

$$\begin{aligned} a_{m_i} &= \gamma_{o_i} c_{o_i} + \gamma_{p_i} \theta_i X / |z_i| \\ &= \gamma_{o_i} \cdot (c_{o_i} + \frac{\gamma_{p_i}}{\gamma_{o_i}} \cdot \frac{\theta_i X}{|z_i|}) \\ &= \gamma_{o_i} \cdot (c_{o_i} + \phi_i X / |z_i|) \end{aligned} \quad (4.3.2.4)$$

すなわち、

$$\phi_i = \frac{\gamma_{p_i}}{\gamma_{o_i}} \theta_i \quad (4.3.2.5)$$

となる。膜内では強い電気的な相互作用のために対イオンの一部は膜に固定化され解離した状態をとれなくなり、熱力学的にすべての対イオンは有効ではない。すなわち、 $\phi_i$  は必ずしも  $\theta_i$  と等しくない。熱力学的に有効な対イオンは、 $(c_{o_i} + \phi_i X / |z_i|)$  であると考えられる。

一方、副イオンに関しては、すべてのイオンは Donnan 塩によるものであり、荷電膜中ではすべて可動なイオンであると考えた。

さらに、膜内イオン移動度、体積流束のカップリング  $\beta_i$  も、活量係数と相似の補正方法が成立すると仮定した。

$$\frac{\gamma_{m_i}}{\gamma_{o_i}} = \frac{u_{m_i}}{u_{o_i}} = \beta_i \quad (4.3.2.6)$$



この補正法は、膜固定解離基に固定化されて不動化されたイオンは拡散や対流で移動せず、透過流束に寄与しないことを意味する。また、解離したイオンのみ考慮することで荷電膜中のイオン輸送が記述でき、その場合膜中の活量係数、イオン移動度は外部溶液中と等しいとみなすことが可能であることを意味する。

すなわち、Donnan 平衡式、extended Nernst-Planck 式中の  $a_i$ ,  $c_i u_i$ ,  $\beta c_i$  で量論的な荷電密度  $\theta_i$  は消去され、熱力学的に有効な濃度  $\phi_i X$  が必要な値となる。また、 $\phi X$  の導入によって、膜内のイオンはすべて可動であり、活量係数、イオン移動度は、 $\gamma^o_i$ ,  $u^o_i$  と考えることができる。この場合の膜内の中性条件は、熱力学的に有効な濃度を考慮して以下のように示される。

$$\begin{aligned} \sum_j z_j (C^j_i + \phi_i X / |z_i|) + \sum_k z_k C^k_i &= 0 \quad (j = \text{対イオン}, k = \text{副イオン}) \\ \sum_i z_i C^i_i + \sum_i \phi_i X &= 0 \quad (i = \text{すべてのイオン}) \end{aligned} \quad (4.3.2.7)$$

膜全体の有効荷電密度  $\phi X$  は、各イオン種ごとに基ついた有効荷電密度  $\phi_i X$  の和と考えられ、固定化した対イオンにより、量論的な膜荷電密度とは異なる値となると考えられる。

また、以下において外部溶液の平均活量係数は、すべて 1 であることを仮定したが、通常自由溶液中の電荷質の活量係数・拡散係数は大きな濃度依存性を示さないことから、ほぼ妥当な仮定と考えられる。

$$\gamma^o_i = 1 \quad (4.3.2.8)$$

以上のことから、透過基礎式は上記の補正を行うことによって次のように書き直せる。

#### (1) 透過基礎式

$$j_i = -RTu^o_i \frac{d}{dx} c_i - z_i u^o_i c_i F \frac{d\psi}{dx} + c_i j_v \quad (4.3.2.9)$$

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

#### (2) 電気的中性条件

$$\text{膜内} \quad \sum_i (z_i c_i) + z_F \phi X = 0 \quad (4.3.2.10)$$

$$\text{外部溶液} \quad \sum_i (z_i C_i) = 0 \quad (4.3.2.11)$$

但し、 $z_F = 1$  とする。

#### (3) 電流ゼロ条件

$$I = \sum_i (z_i j_i) = 0 \quad (4.3.2.12)$$

#### (4) 逆浸透条件

$$C_p = j_i / j_v \quad (4.3.2.13)$$

#### (5) 膜界面での Donnan 平衡の仮定

$$\exp \left( -\frac{F}{RT} \Delta\psi \right) = \left( \frac{c^m_i}{C^o_i} \right)^{1/z_i} \quad (4.3.2.14)$$

#### (6) 境界条件

$$\begin{aligned} x=0 \quad C_i &= C_{i,m} \\ x=\Delta x \quad C_i &= C_{i,p} \end{aligned} \quad (4.3.2.15)$$

### 4.3.3 基礎式の数値解法

透過基礎式は  $(2n+2)$  個の変数 ( $c_i$ ,  $j_i$ ,  $\psi$ ,  $I$ ) を含むが、 $n$  個の extended Nernst-Planck 式、 $n$  個の逆浸透条件式、電流ゼロ条件、及び、膜内の電気的中性条件を用いて、所定の条件 ( $j_v$ ,  $\phi X$ ) と境界条件下での透過液濃度  $C_{i,p}$ 、膜内の濃度分布・電位分布を求めることが可能となる。

extended Nernst-Planck 式に  $z_i/u^o_i$  を掛けて、次式で表わせる中性条件 (4.3.2.10 式の変形) を用いて、膜内の電位分布・濃度分布は次式で表わすことができる。

$$\frac{d}{dx} (\sum_i (z_i c_i)) = \frac{d}{dx} \phi X = 0 \quad (4.3.3.1)$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sum_i z_i \frac{c_i j_v - j_i}{u^o_i}}{F \cdot \sum_i (z_i^2 c_i)} = \frac{\sum_i z_i \frac{C_i - C_{i,p}}{u^o_i} j_v}{F \cdot \sum_i (z_i^2 c_i)} \quad (4.3.3.2)$$

$$\frac{d}{dx} c_i = \frac{c_i j_v - j_i}{u^o_i RT} - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\psi}{dx} = \frac{C_i - C_{i,p}}{u^o_i RT} j_v - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{d\psi}{dx} \quad (4.3.3.3)$$

ある計算条件 ( $j_v$ ,  $\phi X$ ,  $C_{i,m}$ ) でのイオン阻止率の計算は以下に行った。

- ①ある透過液濃度  $C_{i,p}$  (逆浸透条件から  $j_i$ ) の初期値を、電流ゼロ条件を満たすように仮定する。
- ②膜両界面の Donnan 平衡から膜内濃度を算出する。
- ③(4.3.3.2) (4.3.3.3) 式に従い、膜内濃度・電位分布を透過液側から透過側まで数値積分してゆく。
- ④新しく求めた供給側濃度を、計算条件値と比較する。
- ⑤仮定値  $C_{i,p}$  の変更。



すなわち、微分方程式の境界値問題となる。任意の電荷質単成分・多成分系でのイオン濃度分布の計算が可能である。従って、阻止率  $R$  と透過流束  $J_v$  の関係を、膜内の濃度分布を仮定することなく、数値的に求めることが可能である。

具体的には、透過液濃度の収束計算を Runge-Kutta-Gill 法と Marquardt 法を組み合わせることで、多成分系のイオン阻止率を求めた。

ただし、上記の透過流束  $j$  は細孔内面積基準なので、実験値との比較を行うには膜面積基準の透過流束  $J$  に変換する必要があり、次式に従った。

$$j = J / A_k \quad (4.3.3.4)$$

また、(4.3.3.2)式を(4.3.3.3)式に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} c_i &= \frac{c_i - C_{i,p}}{u^0_i RT} j_v - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{\sum (z_i (c_i - C_{i,p}) / u^0_i j_v)}{F \cdot \sum (z_i^2 c_i)} \\ &= \left\{ \frac{c_i - C_{i,p}}{u^0_i RT} - \frac{z_i c_i F}{RT} \frac{\sum (z_i (c_i - C_{i,p}) / u^0_i)}{F \cdot \sum (z_i^2 c_i)} \right\} \cdot (J_v / A_k) \end{aligned} \quad (4.3.3.5)$$

となる。膜厚を  $\Delta x$  とすると積分範囲は  $0 - \Delta x$  であり、所定の計算条件での透過液濃度  $C_{i,p}$ 、膜内濃度分布・透過液濃度は  $(J_v \cdot \Delta x) / A_k$  で規格化されることになる。以下の計算結果のまとめでは、規格化された透過流束  $(J_v \cdot \Delta x) / A_k$  で整理した。

## 4. 4 実験

### 4. 4. 1 膜

単成分の実験に用いた膜と同じく低圧型逆浸透膜、NTR-7410、NTR-7450 (日東電工株) を用いた。

### 4. 4. 2 逆浸透実験

アニオン混合溶液 (共通カチオン) として、塩化ナトリウム/硫酸ナトリウムと水酸化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合液を用いた。カチオン混合溶液 (共通アニオン) として、塩化ナトリウム/塩化マグネシウムと塩酸/塩化マグネシウム混合液を用いた。混合溶液の全モル濃度は  $10, 30, 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  とし、混合のモル分率は  $0 - 1.0$  の範囲で変化させた。溶液の pH は、とくに調整は行わず pH 6 程度であった。水酸化ナトリウムを含む混合溶液の場合は、供給液タンクを窒素シールした。アニオン混合溶液のアニオン濃度は、イオンクロマトグラフィー (TOSOH, TSK gel IC-Anion-PW<sub>80</sub>) を用いた。カチオン混合液の分析は、原子吸光分析 (Shimadzu, AA-646) を用いた。水素イオンと水酸イオン濃度は、酸塩基滴定によった。

実験に用いたモジュール及び実験装置は、単成分での実験と同様である。圧力範囲は  $0.2 - 1.5 \text{ MPa}$  とした。供給液流量は  $6 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度  $25^\circ \text{C}$  一定とした。

## 4. 5 結果と考察

### 4. 5. 1 理論計算結果

混合系のイオン阻止率を、供給液のモル分率  $1.0, 0.8, 0.5, 0.2, 0$  で計算を行った。計算結果は、有効固定電荷密度と全供給液濃度との比  $\xi (= \phi X / C_m)$ 、透過流束依存性は規格化した透過流束  $(J_v \cdot \Delta x) / A_k$  で整理した。イオン阻止率のグラフに、混合した電解質に共通して含まれるイオンの阻止率はプロットしていないが、透過液の電気的中性条件から算出可能である。

計算に用いた各イオンの移動度を Table 4.5.1 に示す。計算では、無限希釈時の値を用いた。

#### 4. 5. 1. 1 共通の対イオンを有する電解質混合系—副イオン (アニオン) 混合系

Fig. 4.5.1, 4.5.2 に、共通イオンとしてナトリウムイオンを含む、塩化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合系の  $\xi = 2, 10$  での計算結果を示す。イオン阻止率は、規格化した透過流束と供給液のモル分率の両方に依存している。硫酸イオンの阻止率は、透過流束の増加、及び、 $\xi$  の増加とともに大きくなった。硫酸イオンの阻止率は、塩素イオンの阻止率よりも大きかったが、単成分系の場合と同様であった。低透過流束では、塩素イオンは負の阻止率を示した。負の阻止率は、透過側で濃縮することを意味するが、この負の阻止率は透過流束の増加と共に正の阻止率に変化する (Fig. 4.5.2)、もしくは、ほとんど負の値を示したまま (Fig. 4.5.1) であった。この二つのグラフから、供給液の組成 (モル分率) に関わらず、 $1 - 2$  価イオンの分離は良好に行われることが示される。

Fig. 4.5.3 に  $\xi = 10$  での水酸化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合系の計算結果を示す。水酸イオンの阻止率は、Fig. 4.5.2 の塩素イオンの阻止率よりもずっと小さいことがわかる。一方、硫酸イオンの阻止率はほとんど同じ値を示した。対イオンであるナトリウムイオンの阻止率は、 $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$  に比べて小さくなる。

Fig. 4.5.4 に、 $\text{HCl} - \text{H}_2\text{SO}_4$  を示す。この場合、両方のイオンの阻止率は上昇した。

Fig. 4.5.5 に  $\xi = 10$  での塩化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合系の膜内イオン濃度分布と電位分布を示す。濃度分布は、低透過流束では直線的な分布を示すが、透過流束の増大とともに直線分布ではなくなる。高透過流束では膜内濃度は一定値を示すようになる。中性膜と中性溶質の組み合わせでも同様に、透過流束が大きくなると膜内濃度は一定になることが指摘されている。電位勾配は、アニオン (副イオン) を加速し、カチオン (対イオン) を減速するように発生する。また、膜内の厚み方向に対してほぼ直線的に電位は発生しており、透過流束にほぼ比例していた。水酸化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合系についても、同様な計算結果が得られる。これらの濃度・電位分布の透過流束依存性は、単成分の場合と同様であった。

同じ有効電荷密度比  $\xi$  に対して、水酸イオン (Fig. 4.5.3) が塩素イオン (Fig. 4.5.2) よりも高透過流束



で低い阻止率を示す理由は、次のように説明される。高透過流域では膜内の濃度は供給液界面で一定値を示し、濃度勾配による拡散項の寄与は他の項と比べて無視できる程度に小さい。膜内に形成された電位勾配（副イオンであるアニオンを加速する方向に形成され、その絶対値はほぼ対イオン種で決定される（第五章参照））によって、大きなイオン移動度を持つ水素イオンの方が塩素イオンよりも透過側に加速されるためであると考えられる。

一方、 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$  の阻止率が高い理由は、次のように説明される。対イオンの移動度が大きい場合、膜内の電位勾配値は小さくなる（第五章参照）。従って、電位勾配によって副イオンの加速される割合が低減するために、透過流束は小さくなり、阻止率が大きくなると考えられる。

#### 4.5.1.2 共通の副イオンを持つ電解質混合系—対イオン（カチオン）混合系

$\xi = 10$  の塩化ナトリウム/塩化マグネシウム混合系の計算結果を、Fig. 4.5.6 に示す。単成分系ではナトリウムイオンの方がマグネシウムイオンよりも大きな阻止率を示したが、混合系では中程度の透過流束（ $(J_v \cdot \Delta x) / A_k = 10^0 - 10^1 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ ）ではマグネシウムイオンの方が大きな阻止率を示した。この点は、副イオン混合系の場合と異なる計算結果である。しかし、透過流束が増大するとともに  $\text{Mg}^{2+}$  の阻止率は一旦極大値を持った後に徐々に低下し、一定値に漸近する。副イオン混合系と比較すると、1-2価イオンの分離は良好ではないと考えられる。

Fig. 4.5.7 に塩酸/塩化マグネシウム混合系の計算結果を示す。高透過流域では水素イオンは完全に阻止され、マグネシウムイオンは透過側に濃縮する。この計算結果は、金属イオンと酸の分離が効率的に行える可能性を示唆するものであるが、実験結果と対応させる必要がある。

Fig. 4.5.8 に、 $\xi = 10$  でモル分率 0.5 の塩酸/塩化マグネシウム混合系での濃度分布と電位分布を示す。電位分布は副イオン混合系と同様にほぼ直線分布である。しかし、濃度は副イオン混合系とはかなり異なる分布を示す。透過流束の増大に伴い、塩素イオン濃度は一定となったが、給液界面でマグネシウムイオンの濃度は急激に増加し、水素イオン濃度は急激に減少した。透過液界面での対イオンは、ほとんどマグネシウムイオンのみとなる。

膜内に発生する電場は対イオンの移動を減速させる方向に形成されるので、 $z_1 u_1$  の大きなイオンほど電場の影響を受け透過が抑制される。多成分対イオンの場合、小さな  $(z_1 u_1) / \beta_1$  のイオン種は透過の抑制を受けにくく、阻止率が小さくなる。塩酸/塩化マグネシウムでは、より大きな拡散係数を持つ水素イオンが完全に阻止されて、マグネシウムイオンのみ透過したものと考えられる。

Dresner (1972, 1980) はこの考え方を一般化し、副イオンの完全阻止 (complete coion rejection) モデルを提案した。Dresner のモデル（詳細は、第五章参照）によると、もっとも大きな  $\beta_1 / (z_1 u_1)$  であるイオンのみ透過し、他の対イオンはすべて阻止されることになる。Table 4.5.1 に  $1 / (z_1 u_1)$  の値もあわせて記した。しかし、Dresner のモデルでは、塩化ナトリウム/塩化マグネシウム混合系の結果は説明できない。Dresner モデルに従えば、ナトリウムイオンが完全に阻止されなければならないが、ナトリウムの阻止率は完全では

ない。従って、extended Nernst-Planck 式を数値的に解く必要があると考える。

Fig. 4.5.9 に、4イオン混合系である  $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$  の結果を示す。 $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$  とほぼ同様の計算結果となる。高透過流域では、より大きなイオン移動度のカリウムイオンが完全阻止されるが、これは上記の考察と同様である。

共通イオンを含まない電荷質混合系でも、共通イオンを含む系と同様の阻止率の挙動を示すことは注目される。Push (1990) は、電解質混合系の場合共通イオンを持つことによって溶質同士のカップリングが引き起こされると説明した。しかし、モデル計算結果では共通のイオンを持たなくても、電位勾配によるカップリングが存在することが示される。

これまでに発表された論文における実験値と理論値の比較では、透過流束が無限に大きいとして両者のイオン阻止率（一定値となる）の比較を行っている (Probst et al. 1973; Menon et al. 1988)。しかし、限外濾過や低圧逆浸透法の通常の運転範囲では、規格化した透過流束は  $10^{-10} - 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  程度であると考えられ、必ずしも阻止率は一定値に達していないと考えられる。また、この範囲の阻止率は透過流束に大きく依存している。従って、この様な透過流束依存性を理解しておくことは、荷電膜の透過現象を理解する上で重要なことと考えられる。

混合系の阻止率の計算では、カチオン共通では1価イオン（塩素イオン）に負の極大値、アニオン共通混合系（塩酸/塩化マグネシウム）ではマグネシウムイオンに正の極大値が存在したが、これは、イオンの透過流束に占める電位項、拡散項、体積流束項の項の寄与の違い起因すると考えられる。

カチオン共通系について定性的に説明する。カチオン自身は対イオンとして膜と電気的な親和性によってほぼ膜の固定電荷と同量取り込まれる。圧力を加えることで膜内部の溶液を押し出そうとすると、膜内に大量にある対イオンの透過量と電気的に釣り合う（電気的中性を保つ）ように、副イオンの透過も起こらなければならない。従って、2価アニオンよりも多く膜内に取り込まれる1価アニオンは、副イオンを加速するように形成される電位勾配に従って2価イオンよりも多く透過し、低阻止率となると考えられる。低透過流束では、透過流束に及ぼす各項は同等の寄与を示し、拡散係数の大きな1価イオンの場合、拡散項と電位項の寄与が大きく、負の阻止率を示したと考えられる。透過流束が大きくなると、膜内濃度は一定になるために拡散項は寄与がなくなり、体積透過流束と電位項によって透過流束は決定される。

#### 4.5.2 実験結果

##### 4.5.2.1 共通の対イオンを有する電解質混合系—アニオン混合系

Fig. 4.5.10 に NTR-7450 膜を用いた  $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  の塩化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合系の結果を示す。2価アニオンの硫酸イオンは、1価アニオンの塩素イオンに比べて高い阻止率を示した。両イオンの阻



止率は透過流束の増加と共に上昇したが、これは単成分の結果と同様であった。混合系での硫酸イオンの阻止率は、単成分の阻止率よりも大きかった。一方、塩素イオンの場合は、混合系の場合の方が小さな阻止率を示した。すなわち、混合することで、硫酸イオンの阻止率は増加し、塩素イオンの阻止率は低下した。このグラフでは、簡単のためにナトリウムイオン阻止率のプロットは除いたが、透過液の電気的中性条件から算出可能である。本実験範囲では、共存する水素イオンや炭酸イオンは、無視できる程度に小さいものと考えることができる。

特に、硫酸イオンのモル分率が 0.8 のとき塩素イオンの阻止率は負の阻止率を示した。負の阻止率とは、透過側が供給液側よりも高い濃度であること、すなわち透過側で濃縮することを示す。透過流束が  $2 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  では、塩素イオンの阻止率は約 -50 % であった。しかし、透過流束の増大と共に正の値に変化していった。一方、硫酸イオンの阻止率は常に正の阻止率を示した。

Fig. 4.5.11 に NTR-7410 の  $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  の結果を示す。阻止率の傾向は Fig. 4.5.10 と同様であった。しかし、NTR-7410 膜は NTR-7450 よりも固定電荷密度が小さいために、阻止率の絶対値は小さかった。硫酸イオンのモル分率が 0.8 における塩素イオンの阻止率は、本実験範囲では透過流束に関わらず負の値であった。

Fig. 4.5.12, 13 に NTR-7450, 7410 の  $10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  の結果を示す。Fig. 4.5.10, 11 に比べると、供給液濃度が小さく、有効荷電密度と供給液濃度との比が大きいため、阻止率が大きくなったと考えられる。

Fig. 4.5.14 に NTR-7450 の  $30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  での水酸化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合系の結果を示す。水酸イオンの阻止率は、水酸イオンのモル分率が 0.4 であること考慮して、Fig. 4.5.10, 4.5.12 の塩素イオンの阻止率と比べると、塩素イオンよりも低い阻止率を示していると考えられる。負の荷電膜中では、体積透過流束によってアニオンの輸送を加速するように膜内の電位勾配が形成される。水酸イオンの阻止率が塩素イオンよりも小さい理由は、水酸イオンの移動度が塩素イオンよりも大きいため、膜中を電場に従って早く移動するからであると考えられる。

#### 4.5.2.2 カチオン混合系の場合

Fig. 4.5.15 に、NTR-7450 膜による  $30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  塩化ナトリウム/塩化マグネシウム混合系の結果を示す。単成分系ではナトリウムイオンの阻止率はマグネシウムよりも高いにも関わらず、混合するとナトリウムイオンの阻止率は低下し、マグネシウムイオンの阻止率はわずかに上昇した。この傾向はアニオン混合系とは逆である。両方のイオンともほぼ同じ程度の阻止率を示し、供給液のモル分率に阻止率はあまり依存していなかった。

Fig. 4.5.16 に、塩酸/塩化マグネシウムの結果を示す。阻止率の結果は、Fig. 4.5.15 の結果と同様であった。

カチオン混合系の分離は、アニオン混合系の分離ほど効率的ではないことが明らかとなった。

#### 4.5.3 実験値と計算値の比較

実験値は、定性的には extended Nernst-Planck 式にもとづく計算値の傾向とよく一致している。ここでは、単成分系の透過実験値から、多成分系の阻止率を予測することを検討した。

既に述べてきたように、荷電膜を透過するイオンの透過のパラメーターは、 $A_k/dx$  と  $\phi X$  である。混合系での計算を行うために、2 個の仮定をおいた。一つは、 $A_k/dx$  は共通であるとする仮定である。さらに、次式で表わせる有効荷電密度の相加性の仮定をした。

$$\phi X = \sum_j (\phi X)^j \cdot f_{j,m} \quad (4.5.1)$$

$(\phi X)^j$  は  $j$  電解質単成分の有効荷電密度であり、供給液濃度依存性がある (第三章参照)。 $f_{j,m}$  は、単成分系と混合系での膜面濃度の比である。以上の仮定から混合系における  $\phi X$  と  $A_k/dx$  は、単成分系の実験結果から既知となるので、混合系の計算が可能である。

混合系の理論計算に用いた値を Table 4.5.2 に示す。 $A_k/dx$  に関しては、NTR-7450 は NTR-7410 よりも小さな値を示したが、NTR-7450 の方が緻密な構造を持っているからと考えられ、これは膜の分画分子量からも推定される。水酸化ナトリウム/硫酸ナトリウム混合系と塩酸/塩化マグネシウム混合系の  $A_k/dx$  は、他の混合系と値が若干異なる。これは、異なるロットの膜を実験に用いたためであると考えられるが、 $\phi X$  は比較的良好に一致していた。

Fig. 4.5.10~4.5.16 中の実線は、上記の値を用いて求めた計算線である。実験結果が定量的に説明されていることがわかる。特に、アニオン混合系の結果はよく一致した。塩素イオンの負の阻止率や阻止率の流束依存性もよく説明できた。

塩酸/塩化マグネシウム系では、実験値と計算値の阻止率の一致は余り良好ではなかった。対イオン混合系のモデル計算から、低透過流束では 2 種類のカチオンの阻止率はほぼ同じ値でありイオン分離は十分ではないが、高透過流束では 2 価対イオン (マグネシウム) は透過側で濃縮し、1 価イオン (水素イオン) は完全に阻止されることが計算された。しかし、実験結果から 2 種類のカチオンの分離が有効に行われるような高透過流束は、通常の荷電型逆浸透膜と操作圧力では、非現実的であることが示唆された。また、本研究で用いた透過式では立体的な因子は考慮していないが、水素イオンが理論計算よりも低阻止率を示すのはイオン半径などに起因する立体的因子の可能性もある。今後検討を要する点であると考えられる。

カチオン混合系での阻止率の一致は、アニオン混合系ほど良好ではないが、extended Nernst-Planck 式が混合系の阻止率の予測に有効であることが示されたと考えられる。



## 4. 6 結言

extended Nernst-Planck 式を基礎式として、荷電型逆浸透膜によるイオン混合系の分離のモデル計算、及び、負の固定電荷を有する荷電型逆浸透膜を用いて電解質混合系の逆浸透分離実験を行った結果、以下のことを明らかにした。

- ①混合系の阻止率は、透過流束・供給液の混合モル分率・膜荷電密度と供給液濃度の比に依存していることを、実験的、及び、理論的に明らかにした。
- ②副イオン（アニオン）混合系の場合、1-2価イオンの分離は良好であることを明らかにした。特に、1価イオンの（塩素イオン）の阻止率が、負の阻止率を示すことを実験的・理論的に示した。
- ③対イオン（カチオン）混合系の場合の1-2価イオンの分離は、副イオン混合系ほど良好には行われないことを実験的に明らかにした。
- ④extended Nernst-Planck 式を基礎式とし、有効荷電密度と膜構造因子を透過パラメーターとすることで、混合系の阻止挙動を予測できることを明らかにした。

Table 4.2.1 荷電膜による電解質混合物の分離

膜	溶質	$L \times 10^6$ [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{KG}^{-1}$ ] & R of NaCl [-]	Comment	文献
sulfonated poly(2,6-dimethylphenylene ethe)	- NaCl, $\text{MgSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ NaCl/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaCl/ $\text{MgCl}_2$	$L_p$ : 0.04-0.07 R : 0.92 (10,000ppm, 56KG)	濃度変化 圧力変化 (単)	Kimura (1971)
CA (cellulose acetate)	+ NaCl/ $\text{Na}_3\text{cit.}$ (citrate)	$L_p$ : 0.56 R : 0.23 (2900ppm, 50KG)	N.R. -0.9 (Cl <sup>-</sup> ) 濃度変化のみ	Lonsdale (1975)
CA (cellulose acetate)	+ NaCl/ $\text{Na}_3\text{cit.}$ (citrate)	$L_p$ : 0.108 R : 0.982 (2900ppm, 50KG)	R0.5 濃度変化のみ	Lonsdale (1975)
CMC (carboxy-methylcellulose)	- NaCl/ $\text{Na}_3\text{cit.}$ (citrate)	$L_p$ : 0.14 R: 0.52 (2900ppm, 50KG)	N.R. -0.5 濃度変化のみ	Lonsdale (1975)
DEAE (diethylamino ethylcellulose)	+ NaCl/ $\text{Na}_3\text{cit.}$ (citrate)	$L_p$ : 0.2 R: 0.28 (2900ppm, 50KG)	N.R. -1.0 濃度変化のみ	Lonsdale (1975)
DA-1 (anion exch. mem., Asahi Chem.)	+ NaCl/ $\text{Na}_3\text{cit.}$ (citrate)	$L_p$ : 0.004 R: 0.65 (2900ppm, 50KG)	N.R. -.4 濃度変化のみ	Lonsdale (1975)
DK-2 (cation exch. mem., Asahi Chem.)	- NaCl/ $\text{Na}_3\text{cit.}$ (citrate)	$L_p$ : 0.002 R: 0.94 (2900ppm, 50KG)	N.R. -0.01 濃度変化のみ	Lonsdale (1975)
Dynamic ZrO <sub>2</sub> (pI=3-4) - (pH>11.5)	+ NaCl, $\text{MgCl}_2$ , $\text{BaCl}_2$ , $\text{LaCl}_3$ $\text{LaCl}_3$ /NaCl, $\text{MgCl}_2$ /NaCl $\text{CaCl}_2$ /NaCl, $\text{BaCl}_2$ /HCl	$L_p$ : 0.44-0.71 R: 0.7 (2,900ppm, 35KG)	圧力変化	Kraus et. al (1967)
Dynamic ZrO <sub>2</sub> /PAA	- NaCl, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ NaCl/ $\text{MgCl}_2$	$L_p$ : 0.1 R : 0.80 (2900ppm, 31.5KG)		Johnson et. al (1972)
Dynamic ZrO <sub>2</sub> /PAA/PEI	+ KCl, $\text{CaCl}_2$ KCl/ $\text{CaCl}_2$	$L_p$ : ? R : 0.5 (2900ppm, 42KG)	濃度変化	Menon et. al (1989)
collodion+fixed albumin (nitrate cellulose)	+ $\text{CuSO}_4$ / $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{CuSO}_4$ /HCl	$L_p$ : 0.23-1.94	N.R.	Hoffer (1968)
polylysine-polytyrosine	+ HCl/ $\text{CuCl}_2$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ / $\text{CuSO}_4$	$L_p$ : 0.18 R : 0.35 (345ppm, 14KG)	N.R.	Hoffer (1972)
polyvinylamine	+ HCl/ $\text{CuCl}_2$	$L_p$ : 0.52 R : 0.42 (345ppm, 7KG)	N.R.	Hoffer (1972)



Table 4.2.1 荷電膜による電解質混合物の分離 (Continued)

NTR-759HR (Benzoic acid (Polyamide/Aromatic))	- NaCl (1-10ppm, pH3-10)			Lesan et. al (1990)
NTR-729HF (aromatic, pI) (Polyamide/Heterocyclic)	- NaCl (1-10ppm, pH3-10)			Lesan et. al (1990)
NTR-719HF (aromatic, pI) (Polyurea/Aliphatic)	+ NaCl (1-10ppm, pH3-10)			Lesan et. al (1990)
NTR-1698 (CA treatment) aliphatic carboxylic acid	- NaCl (1-10ppm, pH3-10)			Lesan et. al (1990)
Dynamic ZrO <sub>2</sub> (+), Zr/PAA PAA HA (humic acid)	- NaCl, MgCl <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
PEC-1000	- NaCl, NaCl/MgCl <sub>2</sub>	Lp: ? R: 0.9997 (100mM, 30KG)	膜電位測定 溶解拡散	Nakagawa (1985)
NF-40HF	- NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R: 0.67	N.R. - 1	Rautenbach (1990)
Desal-5	- NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	R: 0.6	N.R. - 4	Rautenbach (1990)
sulfonated polysulfone	NaCl, KCl, NaBr, ...			Jistuhara (1983)
idem	amino acid			Kimura (1986)
idem	protein			Nakao (1988)
Millipore PSAL	- NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHCO <sub>3</sub> , NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CaCl <sub>2</sub> , CaSO <sub>4</sub> , MgCl <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> , LaCl <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> NaCl/Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lp: 3.0 R: 0.7 (58ppm)		Bhattacharyya (1974)

Table 4.2.2 中性膜による電解質混合物の分離

膜	溶質	$Lp \cdot 10^6$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ·KG <sup>-1</sup> ] & R [-]	Comment	文献
CA	HCl/Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> HCl/CaCl <sub>2</sub> HCl/NaCl	Lp: 0.137 R: 0.9 (460ppm, 80KG)	N.R.	Vonk (1983)
DDS6P (MWC05500) DDS8P (MWC020,000)	CaCl <sub>2</sub> +gelatin (5-30%)		N.R. - 4.0 pH変化 透過モデル	Akred (1980)
MTP-20, 30 (+/-) +multivalent organic (-)	NaCl	MTP-20: Lp 1.1 -30: Lp 1.8	N.R. - 0.6 透過モデル	Perry (1989)
CA	Na/K/Li/Na/Cl/Br/I Na/K/Mg/Ca/Sr/Cl/Br/SO <sub>4</sub>			Rangarajan (1984) (1985)

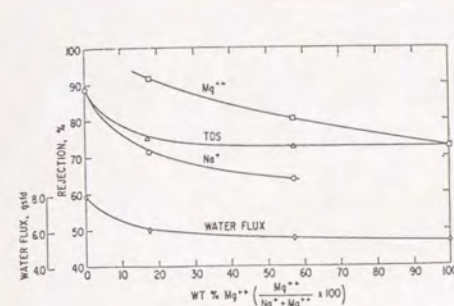
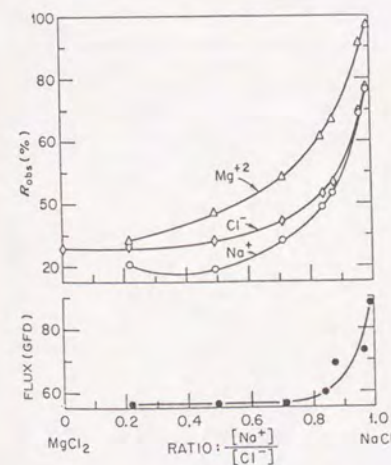
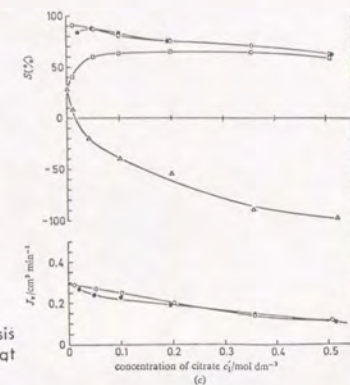
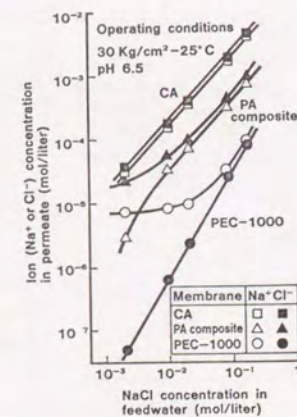
Effect of cation composition on reverse osmosis performance for 0.17M NaCl-0.085M MgCl<sub>2</sub> mixtures at 800 psiFig 4.2.1 NaCl/MgCl<sub>2</sub>の阻止率と供給液モル分率 (0.17 M NaCl/0.085 M MgCl<sub>2</sub>の混合溶液、圧力 800 psi) (Kimura 1971)Fig 4.2.2 NaCl/MgCl<sub>2</sub>の阻止率と供給液モル分率 (Cl<sup>-</sup> 0.05 M, 450 psi) (Johnson et al. 1972)Fig 4.2.2 クエン酸ナトリウム濃度とイオン阻止率 (○ クエン酸イオン, □ Na<sup>+</sup>, △ Cl<sup>-</sup>: DEAE膜, 50 atm closed クエン酸ナトリウム単独; open クエン酸ナトリウム+0.05M NaCl) (Lonsdale 1975)

Fig 4.2.4 供給 NaCl 濃度に対する透過液濃度 (Nakagawa et al. 1985)



Table 4.5.1 計算に用いたイオン移動度

Ionic Species	Mobility $\times 10^{13}$ [mol·m <sup>2</sup> ·J <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]	$1/(z_i u_i) \times 10^{-10}$
H <sup>+</sup>	37.6	2.66
Na <sup>+</sup>	5.38	18.6
K <sup>+</sup>	7.89	12.7
Mg <sup>2+</sup>	2.85	17.5
Ca <sup>2+</sup>	3.19	15.6
Cl <sup>-</sup>	8.20	12.2
OH <sup>-</sup>	21.3	4.7
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.29	23.3

Table 4.5.2 混合系の計算に用いた有効荷電密度と膜構造因子

membrane	solute	$C_b$ [mol·m <sup>-3</sup> ]	$f_{j,m}$ [-]	$\phi X$ [equ·m <sup>-3</sup> ]	$\Delta x/A_k$ 10 <sup>-6</sup> [m]	$C_{j,m}$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> [mol·m <sup>-3</sup> ]	Lp 10 <sup>-11</sup> [m <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
NTR-7410	NaCl/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.0	1.0 0.7 0.42 0.15 0	183 187 205 230 256	10.7	12.2 0 9.10 3.16 5.47 7.66 2.11 12.4 0 16.0	4.3
NTR-7410	NaCl/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30.0	1.0 0.84 0.18 0	246 270 385 390	7.2	35.1 0 31.4 5.97 8.36 38.3 0 45.95	6.4
NTR-7410	NaCl/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50.0	1.0 0.71 0.434 0.15 0	326 375 380 404 488	10.5	54.4 0 42.5 17.2 25.1 32.7 8.94 50.0 0 69.7	4.4

Table 4.5.2 混合系の計算に用いた有効荷電密度と膜構造因子  
(continued)

membrane	solute	$C_b$ [mol·m <sup>-3</sup> ]	$f_{j,m}$ [-]	$\phi X$ [equ·m <sup>-3</sup> ]	$\Delta x/A_k$ 10 <sup>-6</sup> [m]	$C_{j,m}$ C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> [mol·m <sup>-3</sup> ]	Lp 10 <sup>-11</sup> [m <sup>-1</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ]
NTR-7450	NaCl/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.0	1.0 0.80 0.49 0.19 0	193 203 233 274 303	86.8	10.7 0 8.33 2.14 5.23 5.55 2.18 9.39 0 12.12	
NTR-7450	NaCl/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30.0	1.0 0.66 0.24 0	258 334 462 471	51.2	32.25 0 22.55 11.88 9.19 29.95 0 36.35	
NTR-7450	NaCl/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50.0	1.0 0.75 0.48 0.18 0	390 474 522 574 741	82.4	52.0 0 41.5 13.6 25.6 27.5 9.39 42.0 0 61.75	
NTR-7450	NaOH/ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30.0	1.0 0.42 0.0	183 485 630	32.9 35.5 37.1	452 0 14.2 20.20 0 630	2.48/2.66 2.16/2.40 2.20/2.27
NTR-7450	NaCl/ MgCl <sub>2</sub>	30.0	1.0 0.77 0.48 0.19 0	288 428 600 765 929	84.1	28.8 0 22.6 6.71 13.9 15.37 5.63 23.62 0 30.97	
NTR-7450	HCl/ MgCl <sub>2</sub>	30.0	1.0 0.79 0.51 0.20 0	192 345 564 801 973	32.4 37.6 34.4 34.6 27.3	31.95 0 24.5 6.38 15.3 15.24 6.08 24.7 0 31.4	2.52/2.40 2.17/2.04 2.37/2.37 2.36/2.17 2.70/2.59



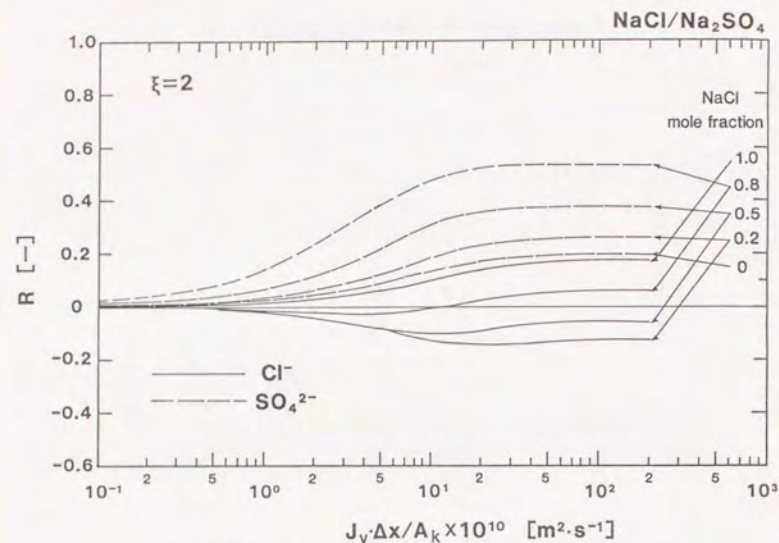


Fig. 4.5.1 阻止率と透過流束の関係 (計算値: NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\xi = 2$ )

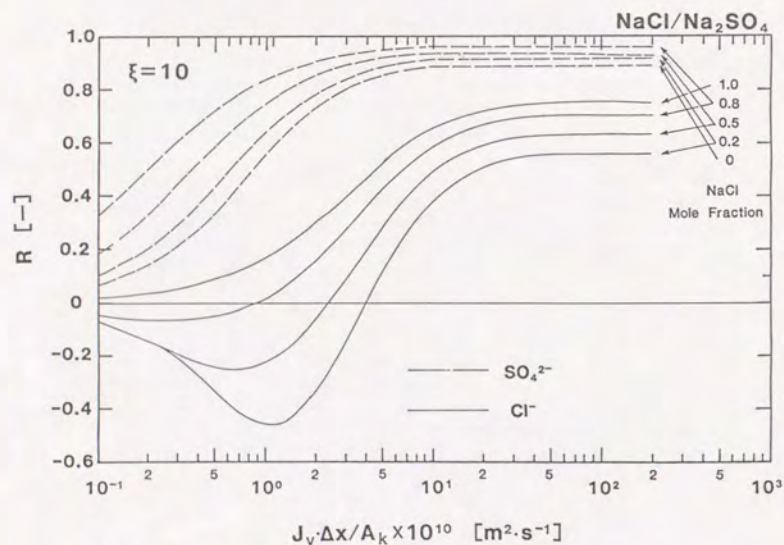


Fig. 4.5.2 阻止率と透過流束の関係 (計算値: NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\xi = 10$ )

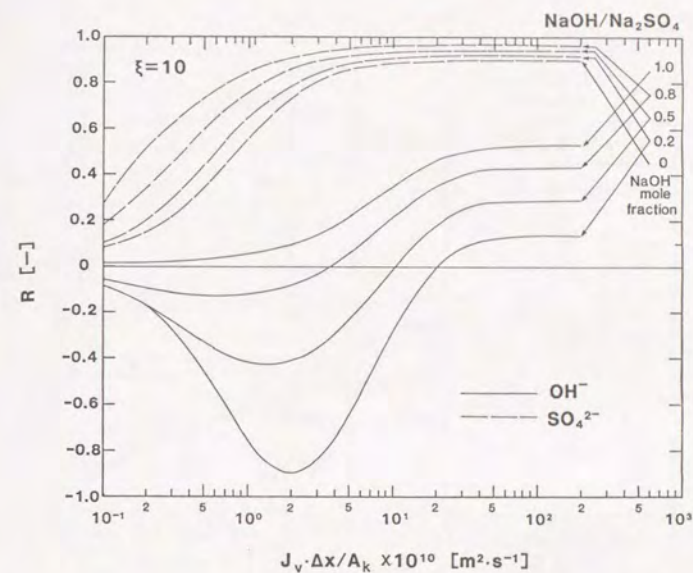


Fig. 4.5.3 阻止率と透過流束の関係 (計算値: NaOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\xi = 10$ )

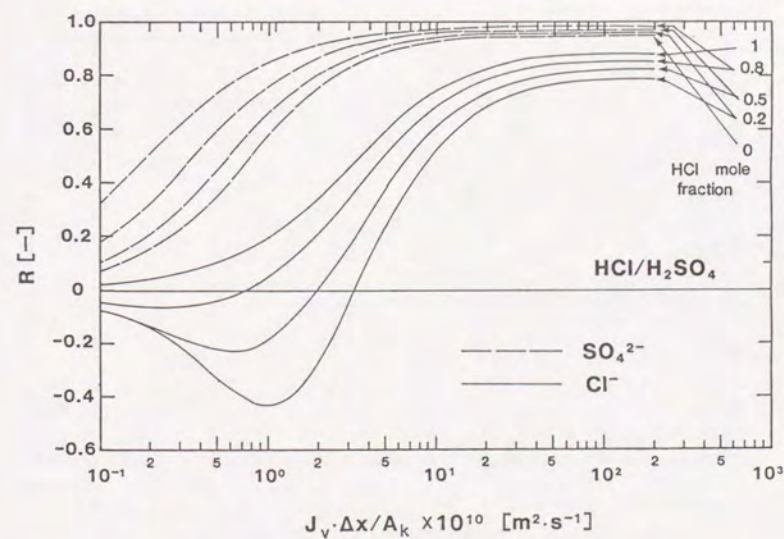


Fig. 4.5.4 阻止率と透過流束の関係 (計算値: HCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\xi = 10$ )



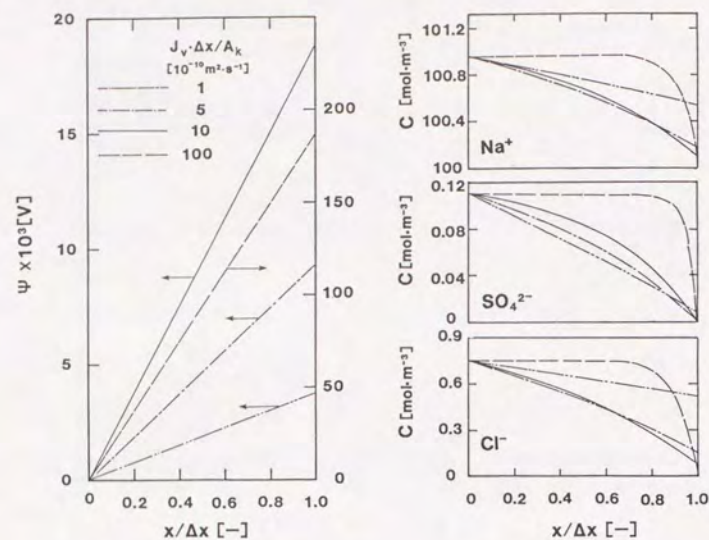


Fig. 4.5.5 電位分布と濃度分布 (計算値: NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\xi = 10$ , NaCl のモル分率 0.5)

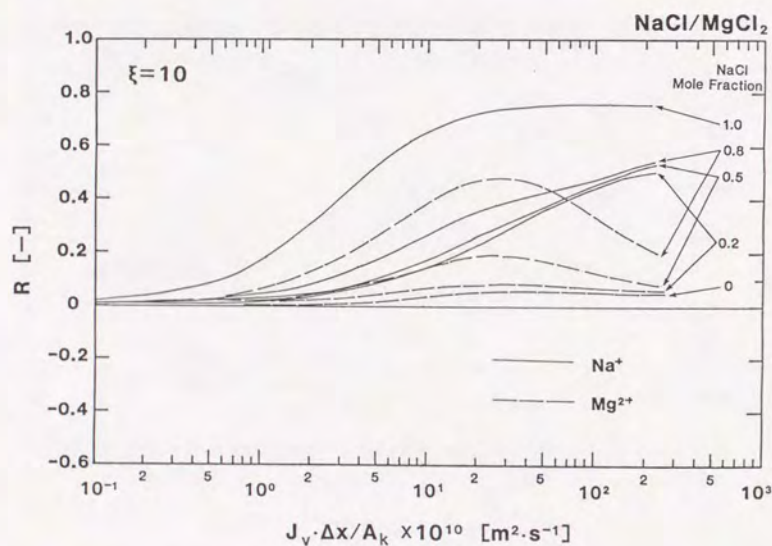


Fig. 4.5.6 阻止率と透過流束の関係 (計算値: NaCl/MgCl<sub>2</sub>,  $\xi = 10$ )

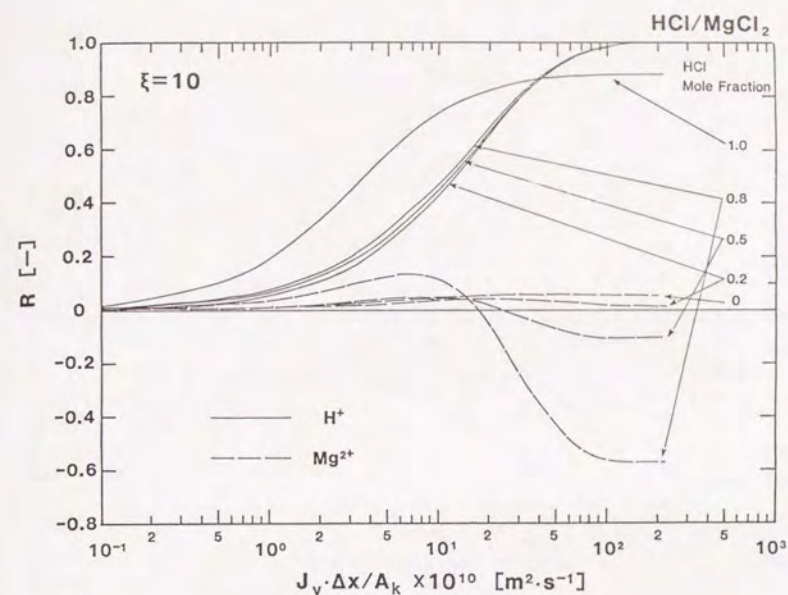


Fig. 4.5.7 阻止率と透過流束の関係 (計算値: HCl/MgCl<sub>2</sub>,  $\xi = 10$ )

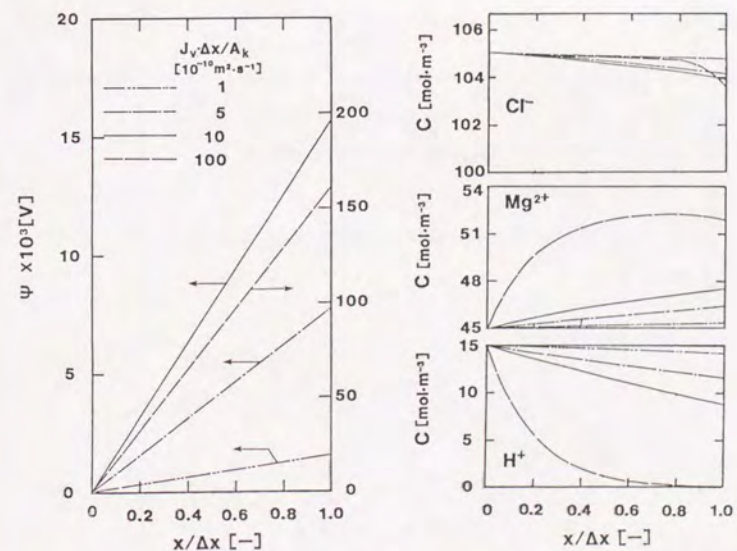


Fig. 4.5.8 電位分布と濃度分布 (計算値: HCl/MgCl<sub>2</sub>,  $\xi = 10$ , HCl のモル分率 0.5)



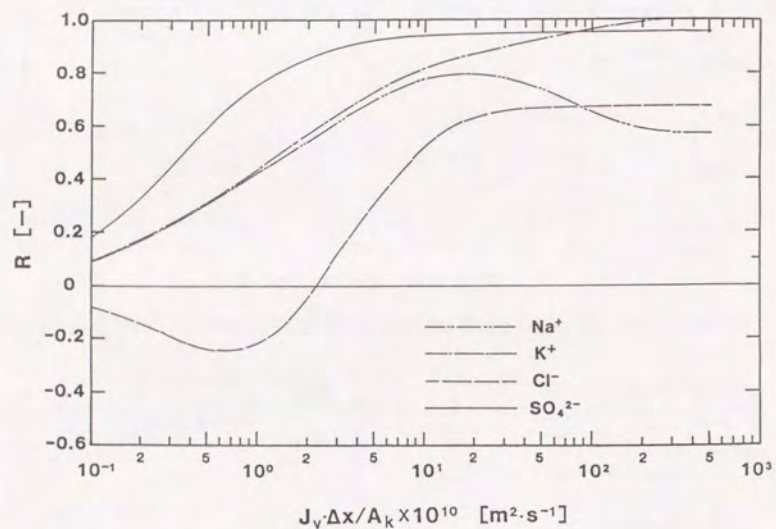


Fig. 4.5.9 阻止率と透過流束の関係 (計算値:  $\text{NaCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\xi = 10$ )

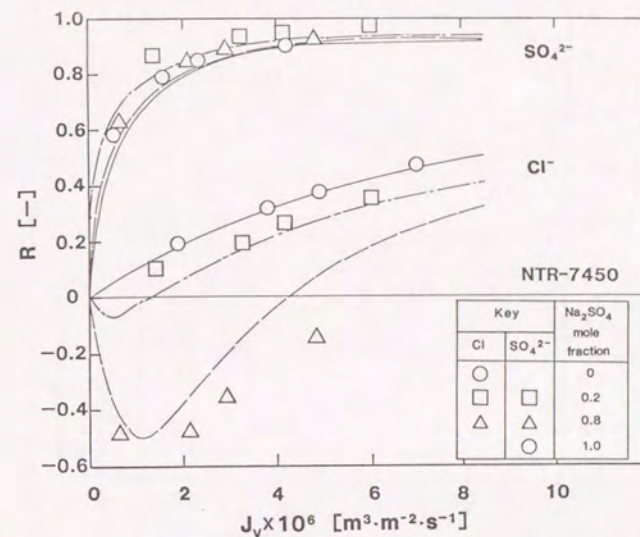


Fig. 4.5.10 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7450,  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mol·m<sup>-3</sup>)

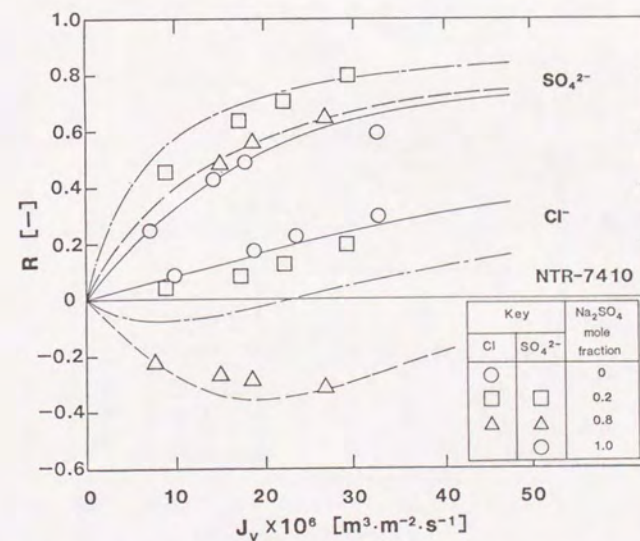


Fig. 4.5.11 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7410,  $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 mol·m<sup>-3</sup>)



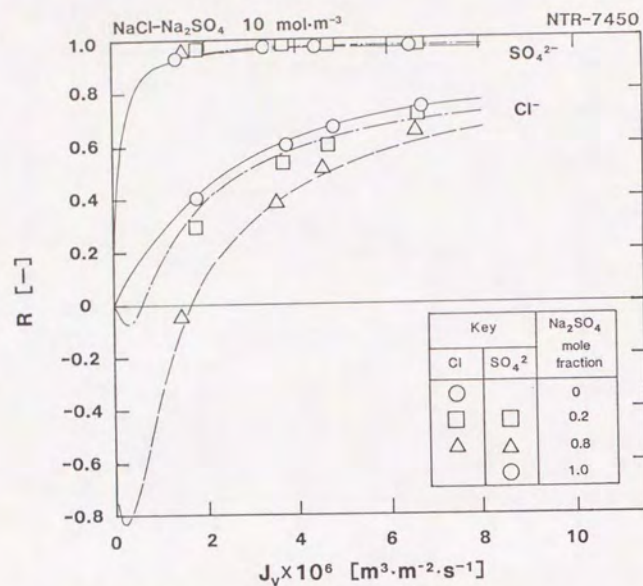


Fig. 4.5.12 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7450, NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mol·m<sup>-3</sup>)

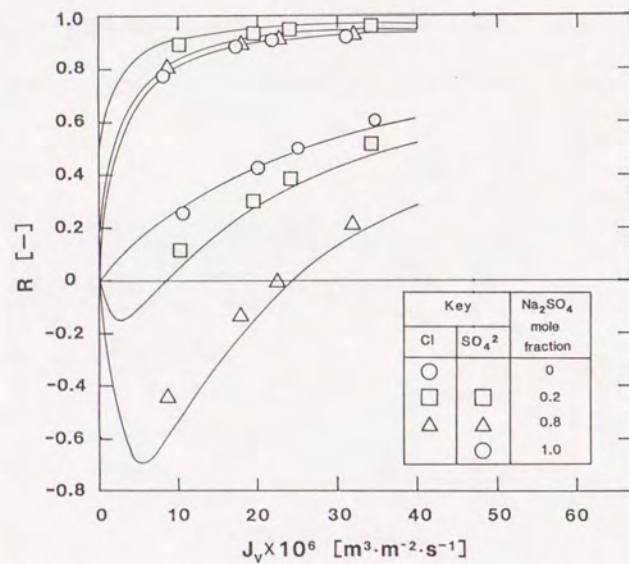


Fig. 4.5.13 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7410, NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 mol·m<sup>-3</sup>)

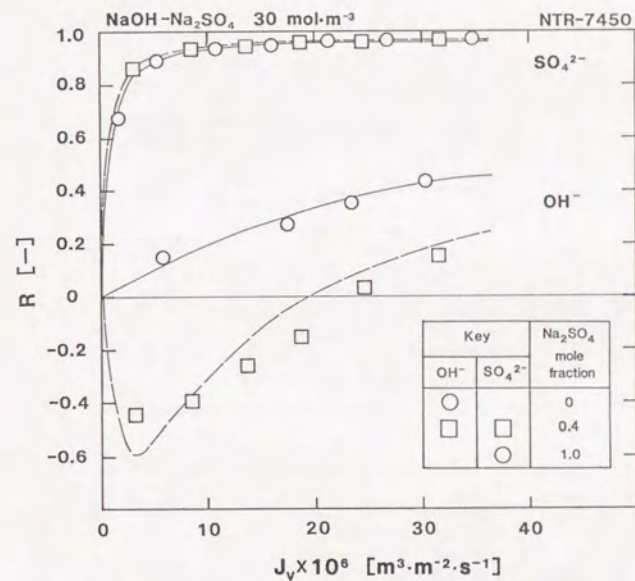


Fig. 4.5.14 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7450, NaOH/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 mol·m<sup>-3</sup>)



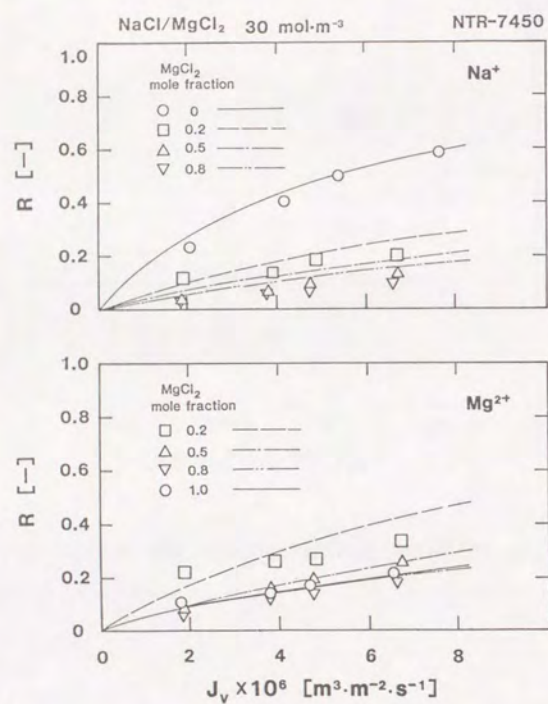


Fig. 4.5.15 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7450, NaCl/MgCl<sub>2</sub> 30 mol·m<sup>-3</sup>)

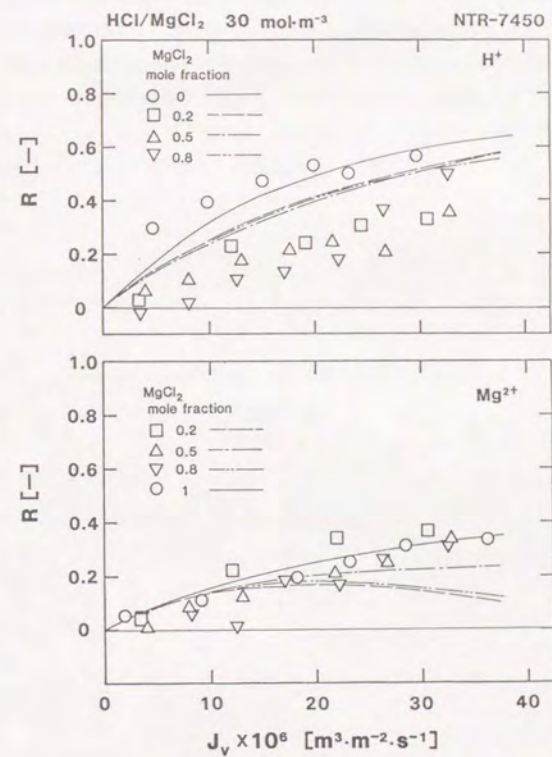


Fig. 4.5.16 阻止率と透過流束の関係 (NTR-7450, HCl/MgCl<sub>2</sub> 30 mol·m<sup>-3</sup>)



## 第五章 一定電位勾配の仮定の有効性

### 5. 1 序論

これまでの章では、分画分子量の大きな低圧逆浸透膜 (NTR-7410, 7450) を荷電型逆浸透膜として用い、無機塩単成分の透過挙動や混合成分の分離性について実験的・理論的に検討した。extended Nernst-Planck 式を基礎式とし、膜内の電気的中性条件を用いて供給液側から透過液側に濃度分布を数値積分し、透過液濃度を収束計算させることで阻止率の計算値を求めた。この方法は、多大なる計算量が必要であり、また、直感的に阻止挙動を把握しがたいものと考えられる。そこで本章では、extended Nernst-Planck 式を基礎式とした場合の簡易解析法 (一定電位勾配の仮定) の適応性について検討する。

### 5. 2 既往の研究

ここでは基礎式となる extended Nernst-Planck 式の原式である Nernst-Planck 式と非平衡熱力学との比較、及び、Nernst-Planck 式の解析方法について概説する。

#### 5. 2. 1 非平衡熱力学との比較

次式で与えられる Nernst-Planck 式は、電解質の膜透過現象、及び、拡散電位などの理論解析に一般に用いられている。

$$j_1 = -D_1 \frac{dC_1}{dx} - z_1 F C_1 u_1 \frac{d\psi}{dx} \quad (5.2.1.1)$$

$$= -u_1 C_1 \frac{d\mu_1}{dx} \quad (5.2.1.2)$$

$$\text{但し、} D_1 = u_1 RT \quad (5.2.1.3)$$

Nernst-Planck 式は、非平衡熱力学に基づく流束式とは異なり、非平衡熱力学における現象方程式の交差係数を考慮していないことが示されている (君塚 1988; Katchalsky and Curran 1964)。 (5.2.1.1) 式が (5.2.1.2) 式に変形されるためには、 (5.2.1.3) 式 (Nernst-Einstein 式) が成立する必要があるが、このためにはイオン同士の輸送係数の交差項が無視できるときであることが示されている。

ここでは君塚の解説に従い、上記の点について説明する。



非平衡熱力学に基づくと、自由エネルギーの変化速度を表わす散逸関数 $\Phi$ は、

$$\Phi = \sum_k j_k \frac{d}{dx} \mu^E_k \quad (5.2.1.4)$$

と表わされ、その現象方程式は次式となる。

$$j_k = - \sum_l L_{kl} \frac{d}{dx} \mu^E_l \quad (5.2.1.5)$$

$k$  種イオンの透過流束は、存在するすべてのイオン種の電気化学ポテンシャル勾配を駆動力として輸送されることを示す。君塚は、非平衡熱力学と Nernst-Planck 式の比較を行うために、(5.2.1.1) 式の濃度項の係数と電位項の係数を比較することを行った。

まず、電位勾配項の係数を求めることを行った。均一溶液 ( $C$  = 一定) に電位勾配のみを与える場合、

$$\frac{d}{dx} \mu^E_k = z_k F \frac{d}{dx} \psi = \frac{z_k}{z_1} \frac{d}{dx} \mu_1 \quad (5.2.1.6)$$

であるので、

$$j_k = - \sum_l L_{kl} \frac{d}{dx} \mu^E_l = - \sum_l \left( L_{kl} \frac{z_l}{z_k} \frac{d}{dx} \mu^E_k \right) \quad (5.2.1.7)$$

$$= - \left( \sum_l L_{kl} \frac{z_l}{z_k} \right) \frac{d}{dx} \mu^E_k \quad (5.2.1.8)$$

上記の式から、導電性移動度  $u_k$  を次式で定義した。

$$u_k = \left( \sum_l L_{kl} \frac{z_l}{z_k} \right) / C_k \quad (5.2.1.9)$$

$$j_k = - u_k C_k \frac{d}{dx} \mu^E_k \quad (5.2.1.10)$$

電流が流れない場合の 1 塩系の等温拡散系では、非平衡熱力学に立脚した透過の基礎式は、Onsager の相互関係 ( $L_{12} = L_{21}$ ) を用いて、次のようになる。

$$j_1 = L_{11} \frac{d}{dx} \mu^E_1 - L_{12} \frac{d}{dx} \mu^E_2 \quad (5.2.1.11)$$

$$j_2 = L_{12} \frac{d}{dx} \mu^E_1 - L_{22} \frac{d}{dx} \mu^E_2 \quad (5.2.1.12)$$

この 2 式を用い、拡散性移動  $D_1$  を次式で定義した。

$$\frac{D_1}{RT} = \frac{j_1}{C_1 (d\mu^E_1/dx)} = \frac{z_2 (L_{11}L_{22} - L_{12}^2)}{(z_1L_{12} + z_2L_{22})C_1} \quad (5.2.1.13)$$

電気伝導性移動度  $u$  と拡散性移動度  $D$  の比をとると

$$\frac{D_1/RT}{u_1} = 1 - \Lambda_{12} \left( \frac{1}{\Lambda_1} + \frac{1}{\Lambda_2} \right) \quad (5.2.1.14)$$

但し

$$\Lambda_1 = \frac{F^2 (z_1L_{11} + z_2L_{12})}{|z_1|C_1} \quad \Lambda_2 = \frac{F^2 (z_1L_{12} + z_2L_{22})}{|z_2|C_2} \quad \Lambda_{12} = \frac{z_1z_2F^2L_{12}}{|z_1|C_1} \quad (5.2.1.15)$$

と表わせる。

$D/RT$  /  $u = 1$  の時が Nernst-Einstein 式の成立する場合であり、Nernst-Planck 式と非平衡熱力学から導出した流束式が一致する。

君塚は、以上の基礎式で現れた現象方程式の係数  $L_{kl}$  を、塩の拡散係数・電気伝導度・輸率拡散係数の測定値から決定した。その結果、相反係数はゼロではなく高濃度 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) となると無視できなくなること示した。さらに、電気伝導性移動度  $u$  と拡散性移動度  $D/RT$  の比較を行い、低濃度ではほぼ 1 であるが、高濃度 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) では 1 からややずれることを示した。

非平衡熱力学からの厳密な流束式の導出と考えられるが、低濃度では Nernst-Planck 式と一致し高濃度のみで一致しないこと、及び、非平衡熱力学モデルでは透過パラメーターが 1 個増えることを考慮すると、実際的には非平衡熱力学モデルを用いる必要性はないと考えられる。

## 5.2.2 Nernst-Planck 式の一般解析法

extended Nernst-Planck 式の原式である Nernst-Planck 式の一般に知られている解法として、①一定電位勾配の仮定 (Goldman の仮定) ②一定濃度勾配の仮定③電気的中性条件、がある。以下に、電氣的に中性な多孔膜を介して、濃度差・電位差の異なる混合溶液が接触する場合について、各解法の概要を紹介する。

### ①一定電位勾配の仮定

Goldman によって 1943 年に提出された仮定であり、膜透過方向に一定電位勾配 ( $d\psi/dx$ ) を仮定する。この仮定に基づいた中性膜での溶質流束式は次式で表わされる。

$$j_1 = \frac{z_1 F u_1 \Delta \psi}{\Delta x} \frac{C_{1, \text{in}} - C_{1, \text{out}} \exp \left( - \frac{z_1 F}{RT} \Delta \psi \right)}{\exp \left( - \frac{z_1 F}{RT} \Delta \psi \right) - 1} \quad (5.2.2.1)$$



この仮定では、膜内の中性条件は必ずしも満たされない。一定電位勾配の仮定を用いることで、電位差 $\Delta\psi$  ( $\psi_p - \psi_m$ ) と膜の両側の濃度  $C_m, C_p$  から、膜内の濃度・電位分布を計算することなく、イオン種単独の透過流束を得ることができる。一般に①外部から電圧をかける時のイオン透過流束②濃度が均一な場合の溶液抵抗③電流ゼロの場合の発生電位 (拡散電位) の計算に用いられている。

1 価のイオン種だけから成る多成分イオン混合系の拡散電位を表わす式は、Goldman の式とよばれ、

$$\Delta\psi = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i u_i C_{i,p} + \sum_j u_j C_{j,m}}{\sum_i u_i C_{i,m} + \sum_j u_j C_{j,p}} \quad (5.2.2.2)$$

と表わされている。(但し、 $i$  はカチオン、 $j$  はアニオン)

## ②一定濃度勾配の仮定

膜内の濃度分布を次式のように直線で仮定するもので、膜内の中性条件は必ず満たされる。

$$C(x) = C_m + (C_p - C_m) \frac{x}{\Delta x} \quad (5.2.2.3)$$

Nernst-Planck 式に代入することで

$$j_i = -u_i RT \frac{dC_i}{dx} - z_i F u_i \left( C_m + \frac{dC_i}{dx} x \right) \frac{d\psi}{dx} \quad (5.2.2.4)$$

となる。各イオン種ごとに単独に (5.2.2.4) 式を積分でき、他のイオンの濃度・拡散係数などとは無関係に、濃度分布、透過流束を次式のように求めることができる。

$$j_i = \frac{F \Delta\psi}{\Delta x} \frac{z_i u_i (C_{i,m} - C_{i,p})}{\frac{RT}{F} \frac{C_{i,m}}{C_{i,p}}} - \frac{RT}{\Delta x} u_i (C_{i,m} - C_{i,p}) \quad (5.2.2.5)$$

この透過流束式を電流ゼロの条件に代入することで、膜両端に発生する電位差を与える式を導出できる。

また、(5.2.2.4) 式を電流ゼロ条件に代入した後積分することで、膜の両端に発生する電位差を求めることが可能であり、求められた式は Henderson の式と呼ばれている。

$$\Delta\psi = \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i u_i (C_{i,m} - C_{i,p})}{\sum_i z_i^2 u_i (C_{i,m} - C_{i,p})} \frac{\sum_i z_i^2 u_i C_{i,m}}{\sum_i z_i^2 u_i C_{i,p}} \quad (5.2.2.6)$$

## ③中性条件のみを用いる方法 (Planck の式)

膜内の各所において中性条件 (微視的中性条件) のみを仮定し、濃度分布・電位分布については仮定をせず、透過流束式を求めるもので 1-1 型溶質についての簡単な解析式が与えられている。第三、四章の数値解

析法として、この条件を用いた。

以上の3つの条件は生体膜などの膜電位式としてよく用いられているが、数値的にはほぼ同じ値を与える。

君塚は、これらの仮定の不健全性を成書 (1988) で解説している。

まず、微視的な電気的中性条件が厳密に各所で成立するならば、次式で示される Poisson 式

$$\frac{\rho}{\epsilon_0 \epsilon} = \nabla^2 \psi \quad (5.2.2.7)$$

で、 $\rho = 0$  では  $\nabla^2 \psi = 0$  となり各所で電位勾配が一定となる。さらに、電気的中性が膜界面でも成立するならば (膜荷電が対イオンで完全に中和したことに相当する)、膜界面でも荷電はゼロであり電位差は発生せず、荷電の存在が電位発生に不可欠であるとする電磁気学の基本法則に反しているとした。

一方、一定電位勾配の仮定は

$$\frac{d\psi}{dx} = \text{一定} \quad (5.2.2.8)$$

なので、Poisson 式を適用すると空間荷電密度  $\rho$  が零ということになり、微視的な電気的中性条件と等価となる。

また、1 塩系では Nernst-Planck 式は

$$\frac{j_1}{u_1} = -\frac{d}{RT} C_1 - z_1 F C_1 \frac{d\psi}{dx} \quad (5.2.2.9)$$

$$\frac{j_2}{u_2} = -\frac{d}{RT} C_2 - z_2 F C_2 \frac{d\psi}{dx} \quad (5.2.2.10)$$

となるが、微視的な電気的中性条件の仮定 ( $z_1 C_1 + z_2 C_2 = 0$ ) を用いると

$$\frac{j_1}{u_1} + \frac{j_2}{u_2} = - \left( \frac{z_1 - z_2}{z_1} \right) \frac{RT}{F} \frac{d}{dx} C_1 = \text{const} \quad (5.2.2.11)$$

となり、定常状態では濃度勾配が一定となることを意味する。従って、電気的中性条件の仮定は、一定濃度勾配の仮定と同値であることが示される。

すなわち、電位発生の機構として電荷の存在を前提とする Poisson 式を用いると、従来のいずれの仮定でも電位差は発生しないことを指摘した。さらに、定常状態の仮定のみで膜電位を導出する方法を示したが、その得られた結果は、従来と同一の式が得られている。本研究では、電位の発生機構としては熱力学的な平衡を用いており、Poisson 式は用いていない。従って、膜内の解離基の分布などの電位差発生の機構的な情報がなくとも電位差を求めることが可能であると考えられる。



## 5. 2. 3 extended Nernst-Planck 式への一定電位勾配仮定の応用

5. 2. 2 では、Nernst-Planck 式の解析解を得るための種々の仮定について説明した。溶媒の透過（体積透過流束）を伴う extended Nernst-Planck 式の解析法について、多成分系に適用できる解析式を与えた研究例は非常に少ない。解析式を与えるためには、電気的中性条件以外の条件を用いて解析しなければならないが、最初 Schlögl (1966) が、荷電膜中で一定電位勾配の仮定を行った。Kontturiら (Taskinen et al., 1980) は中性膜で一定電位勾配を仮定し、Smitら (Vonk and Smit, 1984) も同様の仮定をした。Dresner (1972) は、荷電型逆浸透膜での一定電位勾配の仮定を行った。最近、Brusilovsky (Brusilovsky and Hasson, 1989) は、CA膜の多成分イオンの逆浸透分離の結果を、溶解拡散モデルと一定電位勾配仮定を組み合わせ解析を行う手法を示した。

Schlögl (1966) は、Nernst-Planck 式を体積透過流束を含む形に拡張した (extended Nernst-Planck 式)。中性膜に限らず、荷電膜の種々の膜現象（膜電位、透過流束など）の一般的な定式化を行った。その論文の中で、extended Nernst-Planck 式の簡易解法として、一定電位勾配の仮定を検討している。また、一定電位勾配値の算出法を示した。用いた基礎式である extended Nernst-Planck 式、膜内中性条件、体積透過流束を与える式を以下に示した。

$$j_i = -D_i \frac{d}{dx} C_i - z_i C_i D_i \frac{d}{dx} \bar{\psi} + C_i j_v \quad (5.2.3.1)$$

$$\sum z_i C_i + z_p X = 0 \quad (5.2.3.2)$$

$$j_v = d_h \left( RT z_p X \frac{d}{dx} \bar{\psi} - P \right) \quad (5.2.3.3)$$

$$\text{但し、} \bar{\psi} = \psi \cdot F / RT$$

一定電位勾配仮定による解析のために、体積透過流束の寄与を含んだ電位効果を表わす関数として  $\varepsilon$  を導入した。

$$j_i = \frac{D_i}{L(\varepsilon_i) \delta} (C_i^+ - C_i^-) \quad (5.2.3.4)$$

$$\text{但し、} \varepsilon_i(x) = \exp(z_i \bar{\psi}(x) - \frac{j_v x}{D_i}) ; \varepsilon_i = \varepsilon_i(\delta) ; L(\varepsilon_i) = (\varepsilon_i - 1) / \varepsilon_i \quad (5.2.3.5)$$

となる。 $j_v = 0$  のとき Goldman 式に対応する。一方、体積透過流束  $j_v$  は直接積分可能であって

$$j_v = \frac{d_h RT X}{\delta} \left( \frac{\Delta P}{RT X} - z_p \Delta \bar{\psi} \right) \quad (5.2.3.6)$$

となる。 $j_v$  の式を  $j_i$  の式に代入することで、膜を介して任意の濃度差・圧力差・電位差での透過流束や電

流値、膜電位の計算が可能であることを示した。しかし、Schlögl は非常に一般化した定式化を行っており、透過濃度を実験条件として決定できない逆浸透条件において一定電位勾配仮定が有効かどうかや、逆浸透法の阻止率の導出法については言及していない。

Kontturiら (Taskinen et al., 1980) は、多孔性中性膜を用いたイオン分離の基礎式として extended Nernst-Planck 式を用い、中性条件と一定電位勾配条件とで計算された電位分布とイオン流束を比較した。その結果、両方法の電位分布が一致するのは、対流項がなく膜両側の濃度が等しいとき、イオン流束がほぼ一致するのは膜の両側の濃度がほぼ等しい場合であるとした。逆浸透法への適用、荷電膜への応用は行っていない。

Smithら (Vonk and Smit 1984) は、中性の逆浸透膜の3成分イオン（1種は、微量）の阻止率の計算に、一定電位勾配の仮定を応用した。イオン透過流束にイオンの反発係数  $\sigma_i$ 、溶質透過係数  $P_i$  を導入した基礎式を提案した。カチオンを 1、アニオンを 2、膜厚  $\Delta x$  とする。基礎式を次に示す。

$$j_i = -P_i (\nabla C_i - \frac{z_i F u_i}{RT} \nabla \psi) + C_i (1 - \sigma_i) j_v \quad (5.2.3.7)$$

$$\text{ここで } P_i = u_i RT$$

まず、この式を2成分イオン(2, 3)系に用い、電気的中性条件を用いて電位勾配項を消去し、膜厚方向に積分することで、阻止率の定式化を行った。その結果は、次式で表わされた。

$$R_2 = \frac{\sigma_{2e} \{1 - F^{\circ 2}(\Delta x)\}}{1 - \sigma_{2e} F^{\circ 2}(\Delta x)} \quad (5.2.3.8)$$

但し

$$\sigma_{2e} = \frac{P_3 |z_3|}{P_2 |z_2| + P_3 |z_3|} \sigma_2 + \frac{P_2 |z_2|}{P_2 |z_2| + P_3 |z_3|} \sigma_3 \quad (5.2.3.9)$$

$$\frac{1}{P^{\circ 22}} = \frac{|z_3|}{|z_2| + |z_3|} \cdot \frac{1}{P_2} + \frac{|z_2|}{|z_2| + |z_3|} \cdot \frac{1}{P_3} \quad (5.2.3.10)$$

$$F^{\circ 2}(1) = \exp \left\{ 1 - \left( \frac{1 - \sigma_{2e}}{P^{\circ 22}} \right) j_v \right\} \quad (5.2.3.11)$$

一方、膜内の電位分布は、次式で与えられた。

$$\frac{F}{RT} \{ \psi(x) - \psi(0) \} = \frac{(\sigma_2 - \sigma_3) j_v}{P_2 z_2 - P_3 z_3} \cdot x + \frac{P_3 - P_2}{P_2 z_2 - P_3 z_3} \cdot 2\pi \left\{ \frac{1 - \sigma_{2e} F^{\circ 2}(\Delta x - x)}{1 - \sigma_{2e} F^{\circ 2}(\Delta x)} \right\} \quad (5.2.3.12)$$

次に、大量のイオン(2, 3)中での、微量のカチオン1の阻止率は、大量のイオン2, 3で決定される膜内



の電位分布式 (5.2.3.12) 式) を透過基礎式 (5.2.3.7) 式) に代入すれば良いわけであるが、この微分方程式は膜厚方向に積分できない。そこで、(5.2.3.12) 式の簡易式として一定電位勾配の仮定を用いて、次式のような阻止率の定式化を行なった。

$$R_1 = \frac{s_1(1 - F_1)}{1 - s_1 F_1} \quad (5.2.3.13)$$

$$\text{但し、} s_1 = \sigma_1 + \frac{z_1 P_1 F \Delta \psi}{RT j_v \Delta x} \quad F_1 = \exp\left(\frac{1 - s_1}{P_1} j_v \Delta x\right) \quad (5.2.3.14)$$

一定の電位勾配の仮定を用いて、Spiegler-Kedem 式と類似の定式化を行ったことは評価される。特にイオン種ごとに反発係数を定義した点は評価される。上記の仮定は、あくまでも中性膜での微量イオン種のみに適用される。その微量のイオンを分離の対象とすると、その微量イオンを用いて膜の評価を行わなければ、定式化した意味はないと考えられる。しかし、実際のデータを解析しているわけでもない。また、Smit ら (Vonk and Smit, 1983) は、一定電位勾配仮定せずに中性膜の3成分イオン系の阻止率の解析式の導出を試みているが、微分型の基礎式を導出したにとどまっている。

Dresner (1972) は、荷電密度が供給液濃度よりもずっと大きい荷電膜の逆浸透法の透過式の定式化を行なう際に、一定電位勾配の仮定を用いた副イオンの完全な阻止 (complete coion exclusion model) を提案した。まず、副イオンの完全な阻止が起こり、すべてのイオンの透過は完全阻止されると仮定した。その際、膜内に大量に存在する対イオンの透過を完全に阻止するように膜内の電位勾配が形成され、その電位勾配に従って副イオンが透過し、透過液の電気的中性条件を満たすように対イオンが透過すると考えるものである。まず、イオン透過の基礎式として Schlögl (1966) と同型である

$$j_1 = \frac{d}{D_1} c_1 - z_1 c_1 \frac{D_1 F}{RT} \frac{d\psi}{dx} + \beta_1 c_1 j_v \quad (5.2.3.15)$$

を用いた。膜内に存在するイオンはすべて対イオンであり、かつ、すべてのイオンの透過流束は零であると仮定して、次式のような膜内の電位分布を得た。

$$\sum' z_i c_i \exp\left(-\frac{\beta_i j_v x}{D_i} - \frac{F \psi(x)}{RT}\right) = \sum' z_i c_i(x) = -z_p X \quad (5.2.3.16)$$

プライム (') は、対イオンのみの総和を示す。電位分布式は、対イオンに対する多項式となり、多項式を解くことによって膜内の電位分布を求めることができるとした。この電位勾配に従って副イオンが透過し、透過側の電気的中性条件を満たすように、対イオンも透過することになる。

さらに、 $j_v \rightarrow \infty$  のときは、もっとも大きな  $\beta_k/z_k D_k$  である  $k$  イオン種で電位勾配が決定される (他の対イオンは、(5.2.3.16) 式の  $\exp$  の中がマイナス無限大) として、

$$E = \frac{d}{dx} \psi = \frac{RT}{F} \frac{\beta_k}{z_k D_k} j_v \quad (5.2.3.17)$$

で与えた。複数の対イオンがあるとき  $k$  イオンのみ透過し、他の対イオンは完全に阻止されてしまうことを意味する。これは、荷電膜に発生する電位勾配は、対イオンの透過を減速させ、副イオンの透過を加速するように形成されるので、同じ電位勾配が形成されたときもっとも大きな  $\beta_k/z_k D_k$  (小さな  $z_k D_k/\beta_k$ ) が最も小さな減速の割合を示すことから推定される。Dresner の提案した手法は、膜荷電密度が大きい場合に有効であるが、膜内電位分布は膜厚方向の長さ  $x$  の関数になっており、阻止率を得るためには膜内を積分する必要がある。

また、 $j_v \Delta x$  が大きい場合は、一定の電位勾配仮定の式を与え、解析的に阻止率を求めることができることを示したが、低体積透過流束の場合には適用できないなど、その一般性は乏しいと考えられる。また、混合液系では特異な阻止率の流動依存性が存在する (第四章) が、この点については言及していない。Dresner のモデルと本章で提案するモデルの比較を 5.4.2 で行った。

### 5.3 理論

extended Nernst-Planck 式を基礎式とし、有効荷電密度  $\phi X$ 、 $\Delta x/A_k$  をパラメーターとすることで、イオンの透過を表わすことが可能なことが第三・四章で示された。その数値解析法をより多成分系へ拡張することは可能であるが、多大な計算時間が必要となる。そこで、簡易的に多成分系を計算できる方法として、電位勾配一定の仮定の適応性について検討した。

#### 5.3.1 一定電位勾配の仮定による基礎式の導出

以下に、一定電位勾配の仮定の式の導出に必要な基礎式を示す。イオン透過式としては、これまで用いてきた extended Nernst-Planck 式を用いた。但し、モデル的に一定電位勾配の仮定が有効かどうかを明らかにすることが本章の目的であるので、膜内のイオンは熱力学的に理想溶液であるとした。

##### (1) extended Nernst-Planck 式

$$j_i = -RT u_i \frac{d}{dx} c_i - z_i u_i c_i F \frac{d\psi}{dx} + \beta_i c_i j_v \quad (5.3.1)$$

##### (2) 電流ゼロ

$$I = \sum_i (z_i j_i) = 0 \quad (5.3.2)$$

##### (3) 逆浸透条件

第2章と同様に、逆浸透条件を用いた。

$$c_1 = j_1/j_v \quad (5.3.3)$$



## (4) 界面での Donnan 平衡

膜界面では、Donnan 平衡を仮定する。

$$\exp\left(-\frac{F}{RT}\Delta\psi^D\right) = \left(\frac{1}{k_1} \cdot \frac{a_i^m}{a_i^p}\right)^{1/z_i} = \left(\frac{1}{k_1} \cdot \frac{\gamma_i^m c_i^m}{\gamma_i^p c_i^p}\right)^{1/z_i} \quad (5.3.4)$$

本章ではモデル計算を行うため  $k_1, \gamma_i^m, \gamma_i^p = 1$  を仮定した。

## (5) 境界条件

$$\begin{aligned} x=0 \quad C_i &= C_{i,m} \\ x=\Delta x \quad C_i &= C_{i,p} \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

以上が、一定電位勾配の仮定で透過流束を導く際に必要な基礎式である。電気的中性条件の仮定との大きな相違は、次式で示される膜内の電気的中性条件

$$\sum_i (z_i c_i) + z_p X = 0 \quad (5.3.6)$$

を用いないことである。但し、界面での Donnan 平衡条件を用いて膜外濃度から膜内濃度を算出するときは、膜界面膜側での中性条件を用いる。従って膜両界面では電気的中性条件が満たされるが、膜内の各所に於いて電気的に中性であることは保証されない。

さて、膜内の電位勾配  $d\psi/dx$  を一定 ( $-E$ ) とすると、(5.3.1)式はイオン種ごとに単独に積分可能であり、透過流束  $j_i$  は次式で表わせる。

$$j_i = (\beta_i j_v - z_i F u_i E) \frac{c_{i,p}^m - c_{i,m}^m \exp\left(-\frac{\beta_i j_v - z_i F u_i E}{u_i RT} \cdot \Delta x\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\beta_i j_v - z_i F u_i E}{u_i RT} \cdot \Delta x\right)} \quad (5.3.7)$$

但し、 $c_{i,m}^m, c_{i,p}^m$  は供給側、透過側での膜内濃度

(5.3.7)式は、 $j_v = 0$  では、Nernst-Planck 式の Goldman 型の透過流束式と一致する。ある条件下 ( $j_v, E$ ) での界面膜内濃度  $c_{i,m}^m, c_{i,p}^m$  が既知の場合 (透析法の条件) は、容易に透過流束が算出される。しかし、逆浸透法では、ある条件下 ( $j_v, C_i, \phi X$ ) での阻止率 ( $R_i = 1 - C_{i,p}/C_{i,m}$ )、すなわち透過液濃度  $C_{i,p}$  を求めることが、実際に必要になる。しかし、透過流束  $j_i$  式は、逆浸透条件  $j_i = C_{i,p} \cdot j_v$  を満足しなければならず、(5.3.7)式を変形する必要がある。(5.3.7)式と逆浸透条件から、イオン種  $i$  の透過側膜内濃度  $c_{i,p}^m$  は、次式で表わされる。

$$\begin{aligned} c_{i,p}^m &= c_{i,m}^m \exp\left(\frac{B_i}{A_i}\right) + \frac{\Delta x \cdot j_i}{B_i} \left\{1 - \exp\left(-\frac{B_i}{A_i}\right)\right\} \\ &= c_{i,m}^m \exp\left(\frac{B_i}{A_i}\right) + \frac{j_v \Delta x}{B_i} \left\{1 - \exp\left(-\frac{B_i}{A_i}\right)\right\} C_{i,p} \end{aligned} \quad (5.3.8)$$

$$= k^{z_i} C_{i,p} \quad (5.3.9)$$

$$\text{但し、} A_i = u_i RT \quad (5.3.10)$$

$$B_i = j_v \Delta x (\beta_i - z_i F u_i E / j_v) \quad (5.3.11)$$

$$k = \exp\left(-\frac{F}{RT}\Delta\psi^D\right) \quad (5.3.12)$$

(5.3.8)式の  $c_{i,m}^m$  は、供給液濃度と膜固定電荷密度が与えられると、供給液側での Donnan 平衡条件 (5.3.4)式から計算される。また、(5.3.8)、(5.3.11)式から、透過液濃度は  $j_v \Delta x$  で規格化されることがわかる。(5.3.9)式は、透過側での Donnan 平衡条件である。

基礎式の中でまだ用いていない条件は電流ゼロ条件であるが、逆浸透条件を考えて

$$\sum_i z_i C_{i,p} = 0 \quad (5.3.13)$$

と同値になる。また、界面では膜内での電気的中性条件を仮定しており

$$\sum_i z_i c_{i,p}^m = \sum_i z_i k^{z_i} C_{i,p} = -z_p X \quad (5.3.14)$$

従って、ある条件下 ( $j_v, C_i, \phi X, \Delta x$ ) での阻止率 (すなわち透過液濃度  $C_{i,p}$ ) は、(5.3.8)式と (5.3.9)式を (5.3.13)式を満たすように解くことに帰結される。ここで、変数は  $n$  個の透過液濃度  $C_{i,p}$  と膜内電位勾配  $E, k$  の合計  $(n+2)$  個であり、計算式は  $n$  個の (5.3.8)、(5.3.9)式の組み合わせと (5.3.13)式、(5.3.14)式の  $(n+2)$  個なので、それぞれを決定することが可能である。

$j_v$  が零で、同じ価数のイオンからなる系以外は解析的に透過液濃度を求めることは不可能であり、数値計算を行う必要がある。しかし、膜内の厚み方向に濃度分布を計算する必要がなく、膜透過側の界面での収束計算に帰着されるので、計算時間は大幅に短縮される。計算は非線形方程式の解法 (Marquardt 法) などの方法でも可能であるが、本研究では (5.3.8) (5.3.9)式から  $C_{i,p}$  を次式のように変形した。

$$\begin{aligned} c_{i,p}^m &= k^{z_i} C_{i,p} \\ &= \frac{k^{z_i} c_{i,m}^m \exp\left(\frac{B_i}{A_i}\right)}{k^{z_i} - \frac{j_v \Delta x}{B_i} \left\{1 - \exp\left(-\frac{B_i}{A_i}\right)\right\}} \end{aligned} \quad (5.3.15)$$



適当な初期値  $E$  を与えると、(5.3.14)式と(5.3.15)式から  $k$  と透過濃度  $C_{i,p}$  が決定される。 $C_{i,p}$  が、電流ゼロ条件(5.3.13)式を満足するように  $E$  を変化させてゆく shooting method を用いた。また、一定電位勾配の仮定の有効性について検討するため、イオン移動度は無限希釈値を用いた。(Table 5.3.1)

また、実際の透過実験結果と比較する場合は、膜の開孔比  $A_k$ 、有効膜厚  $\Delta x$  を考慮する必要があり、計算結果は  $\Delta x/A_k$  を用いて規格化した。(第二章と同様)

### 5.3.2 一定電位勾配値 $E$ の推定

上記で述べたような手法で阻止率を計算するにあたって、適当な一定電位勾配  $E$  の初期値が必要である。この初期値は次のようにして求めた。

#### ①電流ゼロ条件による推定

基礎式(5.3.1)と電流ゼロ条件を組み合わせると、次式が得られる。

$$\frac{d}{dx} \psi = \frac{j_v \sum \beta_i z_i c_i - \sum z_i u_i RT (dc_i/dx)}{F \cdot \sum z_i^2 u_i c_i} \quad (5.3.16)$$

$$\approx \frac{j_v \sum \beta_i z_i c_i}{F \cdot \sum z_i^2 u_i c_i} \quad (5.3.17)$$

$$= \frac{j_v (-z_p X)}{F \cdot \sum z_i^2 u_i c_i} \quad (\beta_i = 1 \text{ の時}) \quad (5.3.18)$$

膜内に存在するイオンの移動度が同程度の場合や  $j_v \rightarrow \infty$  の場合 ( $dc_i/dx \rightarrow 0$  (対イオンが一種類の時))、(5.3.16)式は(5.3.17)式で近似される。

#### ②電気的中性条件による推定

電気的中性条件より、

$$\frac{d}{dx} (\sum (z_i c_i)) = \frac{d}{dx} (-z_p X) = 0 \quad (5.3.19)$$

が成立するので、(5.3.1)式を  $u_i RT$  で割り、その和をとることで

$$\frac{d}{dx} \psi = \frac{\sum z_i \frac{\beta_i c_i j_v - j_i}{u_i}}{F \cdot \sum (z_i^2 c_i)} = \frac{\sum z_i \frac{\beta_i c_i - C_{i,p}}{u_i} j_v}{F \cdot \sum (z_i^2 c_i)} \quad (5.3.20)$$

$$\approx \frac{\sum (\beta_i z_i c_i / u_i^2 \cdot j_v)}{F \cdot \sum (z_i^2 c_i)} \quad (5.3.21)$$

となる。透過濃度は未知なので、 $C_{i,p}$  をゼロとして電位勾配の初期値とした。通常、膜内濃度は対イオンにたいして  $c_i \gg C_{i,p}$  であること、及び、 $\sum z_i C_{i,p} = 0$  なので、存在するイオンのイオン移動度がアニオンとカチオンが同程度であれば、(5.3.20)式は(5.3.21)式で近似できる。

①②ともに、透過流束にほぼ比例して電位勾配が形成されることがわかる。また、膜の固定電荷密度が大きいときは、膜内に存在するイオン種は対イオンが支配的であり、電位勾配は対イオンで決定されることになる。電位勾配式から、移動度の大きな対イオン(負荷電膜に対する水素イオンなど)では小さな電位勾配であること、従って、大きな阻止率を示すことが推察される。

なお、阻止率の計算では、供給液界面での電位勾配の傾きを  $E$  の初期値として採用した。

## 5.4 結果と考察

### 5.4.1 電位勾配一定の仮定の妥当性

Fig. 5.4.1.a, b に、NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合系における電気的中性条件から求めた膜内濃度分布と電位分布を示す。供給液モル濃度と固定電荷密度(負の固定電荷)の比  $r_c = 10$  の場合の結果を示す。電位は透過流束によらず透過方向にほぼ直線的であり、また、透過流束にほぼ比例して電位勾配は大きくなった。これらのことは、一定電位勾配仮定の適用の可能性を示唆する。また、電位勾配は、副イオンであるアニオンを加速するように形成される。一方、濃度は明らかに直線分布とはならず、一定濃度勾配の仮定は適用できないと考えられる。

Fig. 5.4.1.c, d に、NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合系において一定電位勾配仮定から求めた濃度分布と電位分布を示す。供給液モル濃度と固定電荷密度(負の固定電荷)の比  $r_c = 10$  の場合の結果を示す。当然のことながら、電位は透過流束によらず透過方向にほぼ直線であり、その絶対値も中性条件とほぼ同様の値を示した。濃度分布も同様である。電気的中性条件と一定電位勾配仮定の相違は、ごく僅かであった。また、電気的中性条件から求めた拡散電位差(膜内に発生した電位差)を膜厚で割って求めた平均的な電位勾配値、本方法で求めた電位勾配値、及び、2種類の方法で求めた電位勾配の初期値は、ほぼ同じ値を示した。しかし、初期値のままでは透過側での中性条件は厳密には満たされない。

Fig. 5.4.2.a, b, c, d に  $r_c = 2$  の結果を示すが、両者の一致は良好である。

Fig. 5.4.3.a, b に、NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合系における、阻止率 ( $R$ ) と  $j_v$  の関係を示す。横軸は、膜厚 ( $\Delta x$ ) および開孔比 ( $A_k$ ) で規格化した透過流束を表わす。両者はほぼ完全に一致しており、一定電位勾配の仮定が有効に成立することを示す。



Fig. 5.4.4.a, b に、NaCl/MgCl<sub>2</sub> 混合系の阻止率と透過流束の関係を示す。NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と同様に、両方法の値はよく一致した。

Fig. 5.4.5.a, b に、HCl/MgCl<sub>2</sub> を示す。両方法は低透過流束域で良好な阻止率の一致を示すが、マグネシウムイオンの阻止率が高透過流束域で一致していない。これは、膜内の対イオンが透過側で水素イオンからマグネシウムイオンに置換され、その移動度が水素イオンとマグネシウムイオンで異なるため、電位勾配を一定とおけなくなるからと考えられる。しかし、この系においても、阻止率の計算に一定電位勾配仮定が有効であると考えられる。

Fig. 5.4.6.a, b に、4 イオン混合系の計算結果を示す。両者の一致は良好であると考えられる。高透過流束域で、ナトリウムイオンと塩素イオンの阻止率が若干異なるのは、Fig. 5.4.5 と同じ理由によると考えられる。

中性条件から求めた混合系の阻止率の計算では、カチオン共通電解質混合液（例えば、NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）では1価副イオン（塩素イオン）に負の極大値、アニオン共通電解質混合系（例えば、NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>）では2価対イオン（マグネシウムイオン）に正の極大値が存在したが、電位勾配一定仮定においても、いずれの場合も同様の結果が得られた。イオンの透過流束に占める電位項、拡散項、体積流束項の項の寄与の違いに従って、負の阻止率や正の極大値が計算されたと考えられる。

#### 5.4.2 透過流束無限大での阻止率の導出と Dresner モデルとの比較

$j_v \rightarrow \infty$  では、阻止率は一定値に漸近する。このとき濃度拡散による項はほとんど無視できる様になる。(5.3.7) 式の  $\exp$  の項の  $(j_v \Delta x (\beta_1 - z_1 F u_1 E / j_v)) / u_1 R T$  が 5 程度以上であれば、 $\exp$  項は 1 に対して十分大きな値となり、阻止率は一定値に漸近する（特に、副イオンは  $z_1 E < 0$  なので妥当な仮定である）。従って、イオン移動度の大きなイオン（水素イオン、水酸イオン）が存在する場合、阻止率が一定値に漸近する流束は大きくなる。通常のイオンでは  $J_v \Delta x / A_k$  が  $10^{-8}$  程度、水素イオンを含む系では  $10^{-7}$  程度で一定値となると考えられる。

$j_v \rightarrow \infty$  での透過流束式は次式で表わせる。

$$j_1 = j_v c_{1, \infty} = (\beta_1 j_v - z_1 F u_1 E) c_{1, \infty} \quad (5.4.1)$$

$$j_v c_{1, \infty} (\beta_1 - z_1 u_1 \frac{\sum \beta_1 z_1 u_1 c_{1, \infty}}{\sum z_1^2 u_1 c_{1, \infty}}) \quad (5.4.2)$$

すなわち供給液界面で透過流束（阻止率）が決定されるようになる。さらに、(5.4.1) 式を存在するイオン全種類について求め、電流ゼロの条件を用いると  $E$  を導出でき（(5.3.17) と同型）、導出した  $E$  を (5.4.1) 式

に代入することで、透過流束は (5.4.2) 式で与えられることになる。1-1 型単成分の場合は、第三章の  $\sigma_m$  ((3.4.2.17) 式) と同値となる。

ただし、複数の対イオン ( $z_1 E > 0$ ) が存在するとき、水素イオンのように大きな拡散係数を有するイオンは、阻止率が 1 を越える場合がある。これは、(5.4.2) 式の右辺の ( ) の中が負になる ( $j_1 < 0$ ) を意味し、逆浸透法ではありえない現象である。阻止率が 1 を越えるイオンについては (5.4.2) 式で順次除外すれば、すべてのイオン種の阻止率の計算ができる。すなわち、透過することができるイオン種のみについて (5.4.1) (5.4.2) 式を適用し、

$$j_1 = j_v c_{1, \infty} (\beta_1 - z_1 u_1 \frac{\sum \beta_1 z_1 c_{1, \infty}}{\sum z_1^2 u_1 c_{1, \infty}}) \quad (5.4.3)$$

を得る。ダブルプライム (") は、透過し得るイオン種のみについての和を表わす。

対イオンが一種の場合は、(5.4.2) 式による透過流束無限大の阻止率は、中性条件による阻止率と正確に一致する。これは、存在する副イオンすべてについて、透過流束無限大では濃度項の寄与が無視できるからである。

しかし、混合対イオンについては、透過流束が大きくなると、供給液界面で大きな濃度変化が起こり、濃度勾配項の寄与が無視できなくなるため、(5.4.3) 式を用いる必要がある。

Dresner (1972) による  $j_v \rightarrow \infty$  での good coion exclusion モデル（完全な副イオンの阻止を仮定して導いた）との対応について考察する。Dresner のモデルでは、最も小さな  $z_1 u_1$  の対イオン ( $k$  イオン；膜内に形成された電位勾配による透過抵抗を最も受けにくい) 以外の対イオンは電位勾配によって完全に阻止され、膜内の対イオンは  $k$  イオンですべて置き変わるとするものである。その電位勾配は、 $k$  イオンについて (5.4.2) 式で  $j_1 = 0$  とすることで求めることに相当する。

一方、(5.4.3) 式は、透過し得ない対イオンは電位勾配の決定には関与せず、透過し得るイオン種のための電気的中性条件を満たすように電位勾配が決定されたとするものである。

Table 5.4.1 に電気的中性条件、一定電位勾配の仮定、(5.4.3) 式、及び、Dresner のモデルの 4 通りで求めた  $j_v \rightarrow \infty$  での阻止率を示す (NaCl-MgCl<sub>2</sub>, HCl-MgCl<sub>2</sub>, NaCl-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl-KCl-HCl-MgCl<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>)。一定電位勾配の仮定と (5.4.3) 式は一致し、Dresner のモデルによる阻止率よりも、中性条件から求めた阻止率とよく一致を示している。中性条件と一定電位勾配の仮定による阻止率の違いは、膜内対イオンの置換が起こるため一定の電位勾配（対イオンによってほぼ決定される）を仮定できなくなるからと考えられる。

通常の低圧逆浸透膜や限外濾過膜の  $J_v \Delta x / A_k$  の値は  $0.1 - 10 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  であること、及び、電気的中性条件の仮定と一定電位勾配の仮定による阻止率は低透過流束域では良く一致していることから、本章で提案した一定電位勾配の仮定は、荷電膜の阻止率を求めるための有効な手段であると考えられる。



## 5. 5 結言

荷電型逆浸透膜による多成分系イオンの分離に extended Nernst-Planck 式を基礎式として用い、その簡易解法としての一定電位勾配の仮定の適用性について検討した。その結果、一定電位勾配の仮定が有効であることを明らかにした。

Table 5.3.1 計算に用いたイオン移動度

Ionic Species	Mobility $\times 10^{13}$ [mol $\cdot$ m $^2$ $\cdot$ J $^{-1}$ $\cdot$ s $^{-1}$ ]	$1/(z_i u_i) \times 10^{-10}$	$u_i RT$ [m $^2$ $\cdot$ s $^{-1}$ ]
H $^+$	37.6	2.66	9.32
Na $^+$	5.38	18.6	1.33
K $^+$	7.89	12.7	1.96
Mg $^{2+}$	2.85	17.5	0.706
Ca $^{2+}$	3.19	15.6	0.791
Cl $^-$	8.20	12.2	2.33
OH $^-$	21.3	4.7	1.06
SO $_4^{2-}$	4.29	23.3	5.28

Table 5.4.1 R ( $j_v \rightarrow \infty$ ) の比較 ( $\xi = 10$ )

モル分率 NaCl-MgCl $_2$	電気的中性条件		一定電位勾配		(5.4.3) 式		Dresner	
	Na $^+$	Mg $^{2+}$	Na $^+$	Mg $^{2+}$	Na $^+$	Mg $^{2+}$	Na $^+$	Mg $^{2+}$
10 - 0	0.75	—	0.75	—	0.75	—	—	—
8 - 2	0.58	0.15	0.58	0.15	0.57	0.15	0.09	1.0
5 - 5	0.54	0.08	0.55	0.08	0.54	0.08	-1.52	1.0
2 - 8	0.51	0.07	0.51	0.07	0.51	0.07	-8.00	1.0
0 - 10	—	0.06	—	0.06	—	0.06	—	—

NaCl-MgCl $_2$   $\xi = 10$



Table 5.4.1  $R(j_v \rightarrow \infty)$  の比較 ( $\xi = 10$ )  
(continued)

HCl-MgCl <sub>2</sub>	電気的中性条件		一定電位勾配		(5.4.3) 式		Dresner	
	H <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	H <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
10 - 0	0.88	—	0.88	—	0.88	—	—	—
8 - 2	1.0	-0.55	1.0	-0.65	1.0	-0.66	1.0	-0.75
5 - 5	1.0	-0.11	1.0	-0.13	1.0	-0.13	1.0	-0.22
2 - 8	1.0	0.015	1.0	0.01	1.0	0.01	1.0	-0.09
0 - 10	—	0.06	—	0.06	—	0.06	—	—

HCl-MgCl<sub>2</sub>  $\xi = 10$ 

	電気的中性条件	一定電位勾配	(5.4.3) 式	Dresner
Na <sup>+</sup>	0.576	0.532	0.532	0.514
K <sup>+</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0
Cl <sup>-</sup>	0.675	0.641	0.641	0.625
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.951	0.945	0.945	0.944

Na<sup>+</sup> = 5, K<sup>+</sup> = 10, Cl<sup>-</sup> = 5, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 5 mol·m<sup>-3</sup>,  $\xi = 10$  (CX = 100 mol·m<sup>-3</sup>) $J_v = 500 \times 10^{-6}$  m·s<sup>-1</sup>,  $\Delta x / A_k = 100 \times 10^{-6}$  m ( $J_v \cdot \Delta x / A_k = 500 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)

	電気的中性条件	一定電位勾配	(5.4.3) 式	Dresner
$J_v \times 10^6$	100	100	1000	$\infty$
Na <sup>+</sup>	0.328	0.328	0.360	-4.428
K <sup>+</sup>	0.822	0.817	1.000	1.000
H <sup>+</sup>	0.994	0.994	1.000	1.000
Mg <sup>2+</sup>	-0.361	-0.365	-0.574	1.000
Ca <sup>2+</sup>	0.416	0.392	0.502	1.000
Cl <sup>-</sup>	0.322	0.313	0.317	0.225

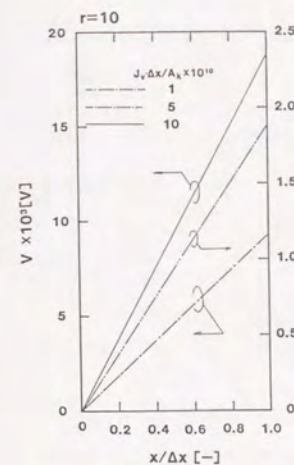
Na<sup>+</sup> = 2, K<sup>+</sup> = 2, H<sup>+</sup> = 2, Mg<sup>2+</sup> = 2, Ca<sup>2+</sup> = 2, Cl<sup>-</sup> = 14 mol·m<sup>-3</sup>,  $\xi = 10$  (CX = 100 mol·m<sup>-3</sup>),  $J_v$  [m·s<sup>-1</sup>],  $\Delta x / A_k = 100 \times 10^{-6}$  m

Fig. 5.4.1 a 電位分布 (中性条件)

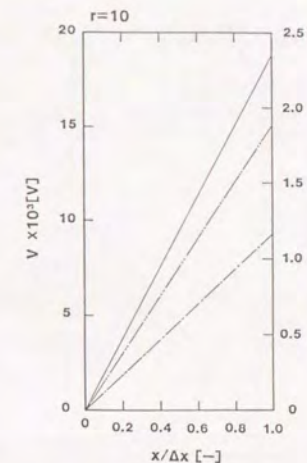


Fig. 5.4.1 c 電位分布 (一定電位勾配)

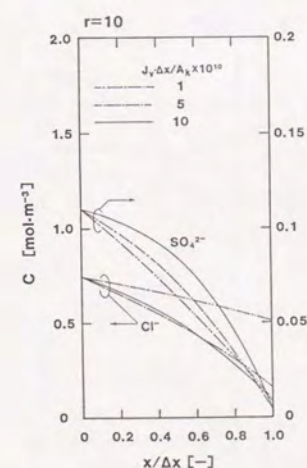


Fig. 5.4.1 b 濃度分布 (中性条件)

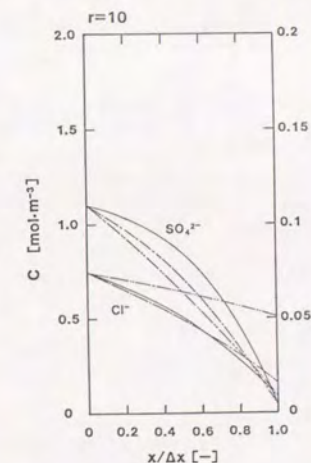


Fig. 5.4.1 d 濃度分布 (一定電位勾配)

Fig. 5.4.1 電気的中性条件と一定電位勾配仮定の比較 (CX, NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 100, 5/5 mol·m<sup>-3</sup>)

(a, b は中性条件, c, d は一定電位勾配; a, c は電位分布, b, d は濃度分布)



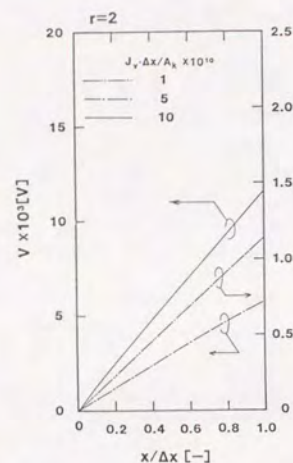


Fig. 5.4.2 a 電位分布 (中性条件)

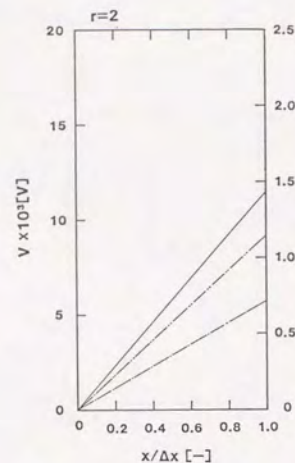


Fig. 5.4.2. c 電位分布 (一定電位勾配)

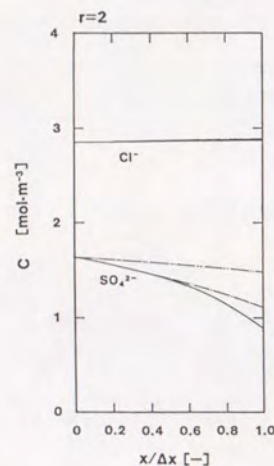


Fig. 5.4.2 b 濃度分布 (中性条件)

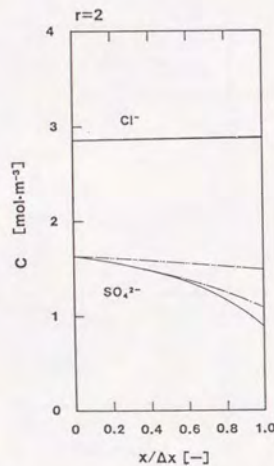


Fig. 5.4.2. d 濃度分布 (一定電位勾配)

Fig. 5.4.2 電気的中性条件と一定電位勾配仮定の比較 (CX, NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 20, 5/5 mol·m<sup>-3</sup>)

(a, b は中性条件, c, d は一定電位勾配: a, c は電位分布, b, d は濃度分布)

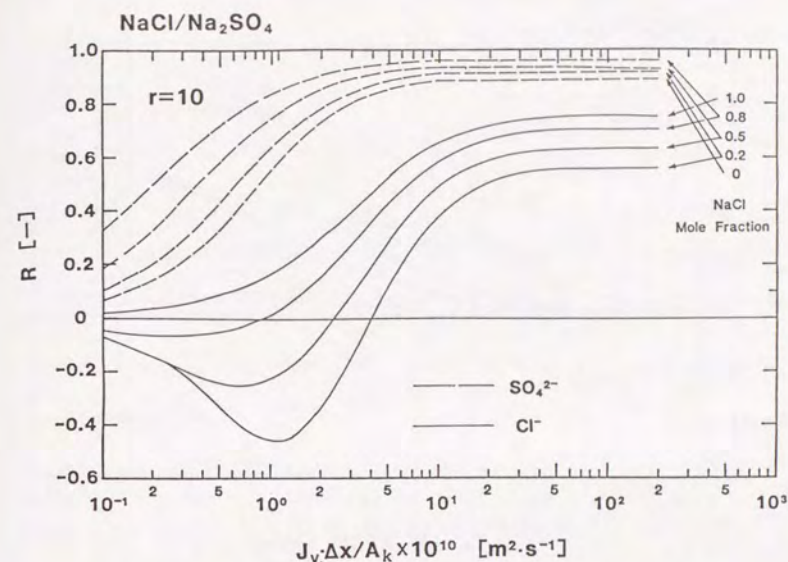


Fig. 5.4.3 a 中性条件による阻止率と透過流束の関係 (NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ξ = 10)

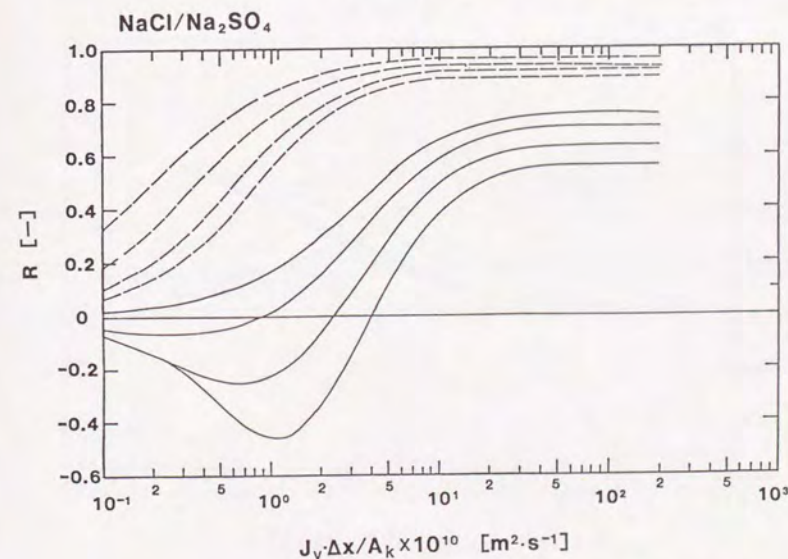


Fig. 5.4.3 b 一定電位勾配による阻止率と透過流束の関係 (NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ξ = 10)



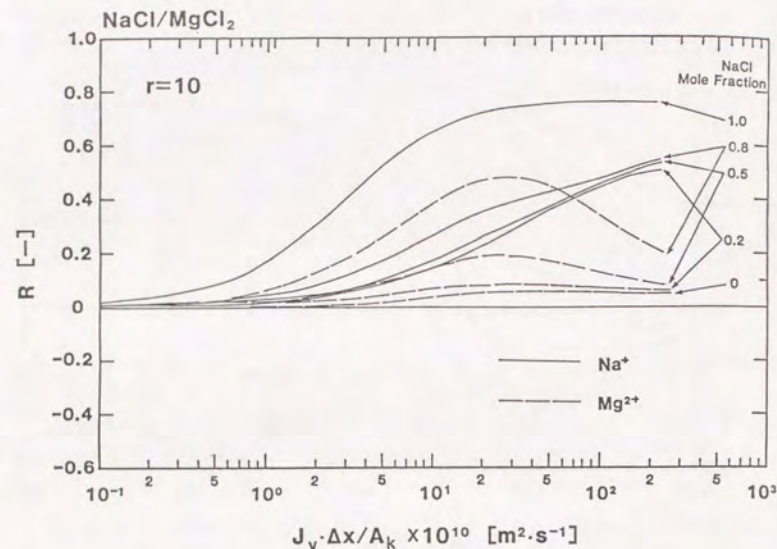


Fig. 5.4.4 a 中性条件による阻止率と透過流束の関係 (NaCl/MgCl<sub>2</sub>,  $\xi = 10$ )

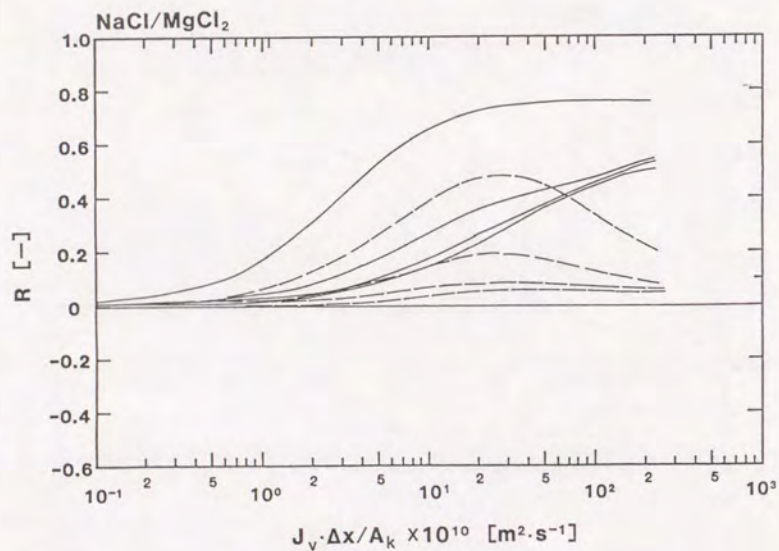


Fig. 5.4.4 b 一定電位勾配による阻止率と透過流束の関係 (NaCl/MgCl<sub>2</sub>,  $\xi = 10$ )

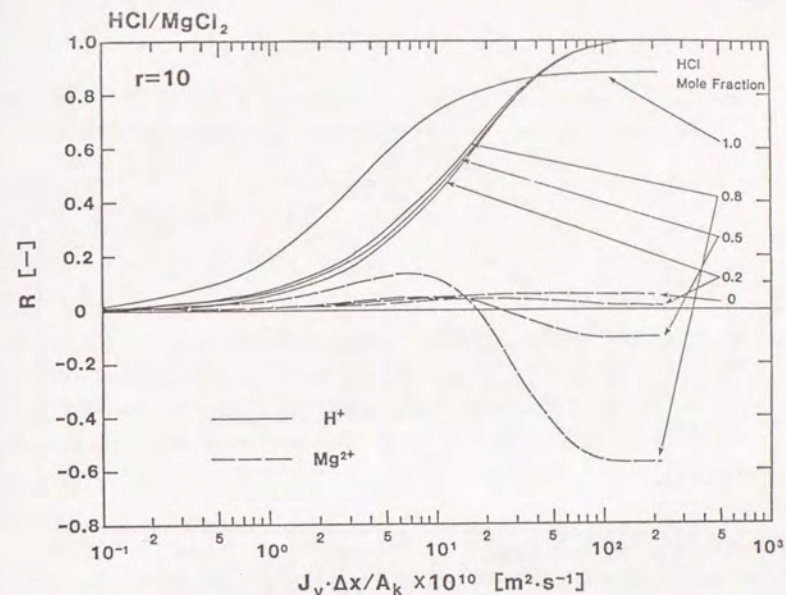


Fig. 5.4.5 a 中性条件による阻止率と透過流束の関係 (HCl/MgCl<sub>2</sub>,  $\xi = 10$ )

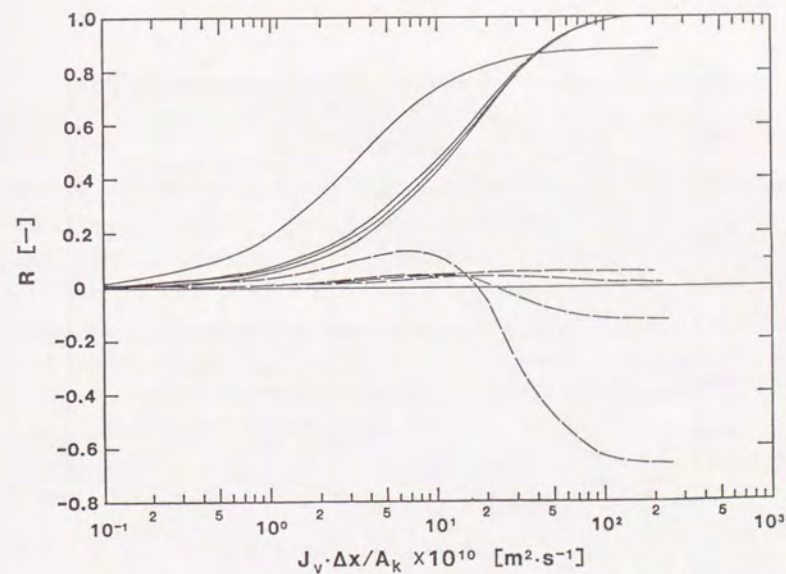
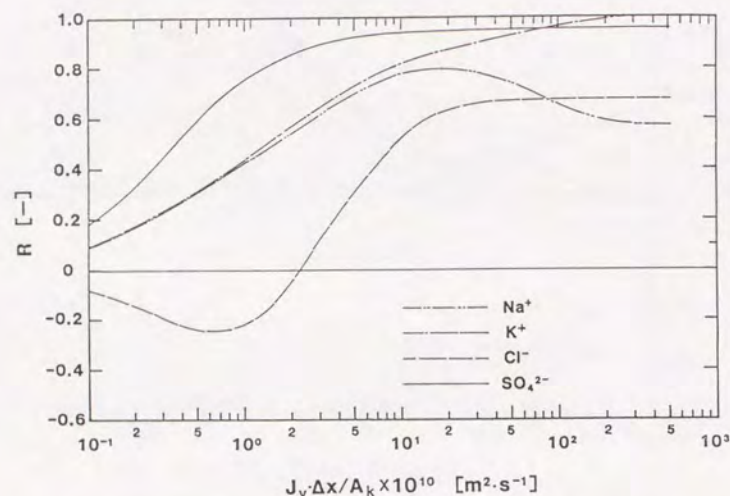
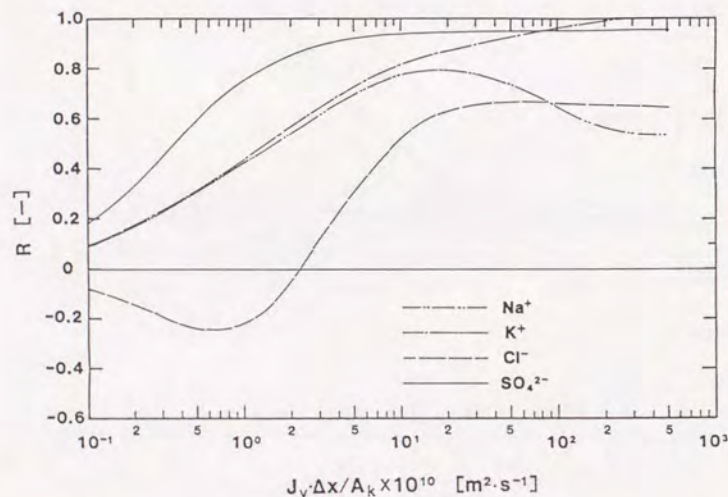


Fig. 5.4.5 b 一定電位勾配による阻止率と透過流束の関係 (HCl/MgCl<sub>2</sub>,  $\xi = 10$ )



Fig. 5.4.6 a 中性条件による阻止率と透過流束の関係 (NaCl/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\xi = 10$ )Fig. 5.4.6 b 一定電位勾配による阻止率と透過流束の関係 (NaCl/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  $\xi = 10$ )

## 第六章 荷電構造を制御した荷電型逆浸透膜の開発 — バイポーラ逆浸透膜 —

### 6. 1 序論

これまでの章では、一つの荷電層を持つ逆浸透膜について実験的・理論的な検討を加えてきた。その結果、負の固定電荷を有する膜では、1-2価アニオンの分離は良好であるが、1-2価カチオンの分離は良好ではないことを明らかにした。一方、電気透析膜の1-2価イオン選択性に関する研究は既に行われ、異なる極性の荷電層を層状に持つ2層膜（バイポーラ膜）が、アニオン・カチオン両方に対して1-2価イオンの分離に有効であることが示されており (Sata, 1973, 1989, Mizutani 1990)、逆浸透法に於てもその有効性が期待される。

そこで本章では、アニオン・カチオンの両方に対して1-2価イオンの選択性を有する逆浸透膜を開発することを目的とし、負の固定電荷を持つ逆浸透膜の表面に正荷電層を形成させた2層膜（バイポーラ逆浸透膜）を製膜し、その製膜条件、及び、1-2価イオン分離性能の評価を行った。さらに、バイポーラ逆浸透膜の透過分離性について理論的な検討を加えた。

### 6. 2 既往の研究

本節では、異なる分離性能・透過性能を有する複数個の層または部分を、一枚の膜に有する一種の複合膜の理論的研究・実験的研究に関して、これまでに発表された論文を概説する。

均質な透過特性を有する膜を仮定することで、主要な膜輸送モデルが提案されてきたが、不均質な膜や複合膜の透過について Kedem-Katchalsky は、非平衡熱力学に基づいた定式化を行った。

2層膜 (bilayer membrane) の透過モデルは、逆浸透膜と（電気）透析膜で応用されている。逆浸透では、非対称膜や複合膜の支持層の抵抗の解析、非対称膜の圧密化の評価・ゲル層の透過性の評価のために用いられている。一方、正と負の荷電層を層状に有する2層膜、バイポーラ膜 (bipolar membrane) のイオン選択性・膜電位の解析が、（電気）透析で行われている。

本研究で対象とするバイポーラ逆浸透膜は、両者を統合した膜分離システムであると考えられる。

#### 6. 2. 1 2層膜の非平衡熱力学のアプローチ

並列複合膜、及び、直列複合膜のモデル化が非平衡熱力学の立場から Kedem-Katchalsky によって1963年



になされ、その後の膜透過理論に大きな影響を与えた。Fig. 6.2.1.1 に 並列型複合膜、直列型複合膜のモデル図を示す。

### 6.2.1.1 均質膜の場合 (Kedem-Katchalsky, 1963)

駆動力として圧力・濃度差・電圧のある系の電解質 ( $z_1-z_2$ 型、 $\nu_1-\nu_2$ 個のイオンに分かれる) の膜輸送は、Kedem-Katchalsky によって以下のように定式化された。

$$J_v = L_p(\Delta P - \Delta \Pi_n) - \sigma L_p \Delta \Pi_s + \beta I \quad (6.2.1.1)$$

$$J_s = (1 - \sigma) c_s L_p (\Delta P - \Delta \Pi) + \omega \Delta \Pi_s + (\tau_1 / \nu_1 z_1 F) \cdot I \quad (6.2.1.2)$$

$$I = \kappa \beta (\Delta P - \Delta \Pi) + \kappa (\tau_1 / \nu_1 z_1 F) \Delta \mu^c + \kappa E \quad (6.2.1.3)$$

但し、 $\Delta \Pi_n$  = non-permeable solute の浸透圧； $\beta$  = 電気浸透係数

$\kappa$  = 膜の電気伝導率； $\tau_1$  = カチオンの輸率

(6.2.1.1) (6.2.1.2) 式の右辺の3項目が電流の寄与を表わし、中性溶質の場合では(6.2.1.3)式とともに考慮する必要はない。

### 6.2.1.2 並列複合膜の場合 (1963)

膜断面積の a, b 部分の面積占有率を  $\gamma_a, \gamma_b$  とすると、膜全体の輸送係数 ( $\Delta P - \Delta \Pi = 0$  で定義) は以下のように表わされている。

$$L_p = \gamma_a L_{p,a} + \gamma_b L_{p,b} + \alpha_a \alpha_b \kappa (\beta_a - \beta_b)^2 \quad (6.2.1.4)$$

$$(1 - \sigma) = \gamma_a (1 - \sigma_a) \frac{L_{p,a}}{L_p} + \gamma_b (1 - \sigma_b) \frac{L_{p,b}}{L_p} + \frac{\alpha_a \alpha_b \kappa (\beta_a - \beta_b) (\tau_{1,a} - \tau_{1,b})}{\nu_1 z_1 F c_s L_p} \quad (6.2.1.5)$$

$$\omega = \gamma_a \omega_a + \gamma_b \omega_b + \frac{(\tau_{1,a} - \tau_{1,b})^2}{C_s (\nu_1 z_1 F)^2} \quad (6.2.1.6)$$

$$\alpha_r = \gamma_r \kappa_r / \kappa \quad (a, b \text{ 層流れる電流の割合}), \tau_1 = \alpha_a \tau_{1,a} + \alpha_b \tau_{1,b} \quad (\text{イオン種 1 の輸率})$$

ここで注目すべき点は、膜全体の膜定数が単純に面積割合を掛けただけではなく、a, b 両層に依存することである。Kedem-Katchalsky は、極性のみが異なるイオン交換膜からなる並列型複合膜と塩化カリウムの組み合わせのモデル計算を示しており、①純水透過係数  $L_p$  はほとんど変わらない。②透過係数  $\omega$  は第3項目の寄与が大きく ( $10^2$  オーダー) となり、見かけの拡散係数も自由溶液中よりも大きくなる。③反発係数は、-10 の値になることを示した。この結果は、Sollner が提案したモザイク荷電膜の循環電流を非平衡熱力学による解釈となっており、また圧透析 (piezodialysis) の可能性を示唆するものであった。

### 6.2.1.3 直列複合膜の場合

直列型の場合、各層での流束は同一であるので、現象方程式で表わすと

$$J_i = \sum_j L_{i,j,a} X_{j,a} = \sum_j L_{i,j,b} X_{j,b} \quad (6.2.1.7)$$

となる。(  $L_{i,j}$  は、現象方程式の係数、 $X_{j,a}, X_{j,b}$  は a, b 層での j 種の駆動力)

溶質透過係数  $\omega$  の導出： I,  $J_v = 0$  の時、

$$J_s = \omega_a \Delta \Pi_{s,a} = \omega_b \Delta \Pi_{s,b} = \omega \Delta \Pi_s \quad (6.2.1.8)$$

$$\Delta \Pi_s = \Delta \Pi_{s,a} + \Delta \Pi_{s,b} \quad (6.2.1.9)$$

から、膜全体の  $\omega$  は以下となる。

$$\frac{1}{\omega} = \frac{1}{\omega_a} + \frac{1}{\omega_b} \quad (6.2.1.10)$$

$1/\omega$  は透過抵抗を表わすので、膜全体の抵抗は単独の膜の和に相当することになり、溶質透過係数は各層単独の場合よりも小さくなる。

反発係数  $\sigma$  の導出： I,  $J_v = 0$  の時、

$$\Delta \Pi_{s,a} = \Delta \Pi_s \cdot \omega / \omega_a \quad \Delta \Pi_{s,b} = \Delta \Pi_s \cdot \omega / \omega_b \quad (6.2.1.11)$$

$$(\Delta P - \Delta \Pi_n)_a = \sigma_a \Delta \Pi_{s,a} \quad (\Delta P - \Delta \Pi_n)_b = \sigma_b \Delta \Pi_{s,b} \quad (6.2.1.12)$$

であり、全体では  $(\Delta P - \Delta \Pi) = (\Delta P - \Delta \Pi_n)_a + (\Delta P - \Delta \Pi_n)_b$  から

$$\sigma = \left( \frac{\Delta P - \Delta \Pi_n}{\Delta \Pi_s} \right) = \sigma_a \frac{\omega}{\omega_a} + \sigma_b \frac{\omega}{\omega_b} \quad (6.2.1.13)$$

となり、 $\sigma$  は全溶質透過抵抗の各層の寄与の重みを掛けた和になる。また、 $\sigma_b$  がゼロの場合 (Loeb 型の非対称膜) でも、全体の  $\sigma$  は a 層 (緻密層) の  $\sigma$  よりも小さくなることが示される。

### 純水透過係数 $L_p$

$\mathcal{C}_s = 0$  の場合の流束は次式で表わされる。

$$J_v = L_{p,a} (\Delta P - \Delta \Pi_n)_a - \sigma_a L_{p,a} \Delta \Pi_{s,a} = L_{p,b} (\Delta P - \Delta \Pi_n)_b - \sigma_b L_{p,b} \Delta \Pi_{s,b} \quad (6.2.1.14)$$

$$J_s = C_s^* (1 - \sigma_a) J_v + \omega_a \Delta \Pi_{s,a} = C_s^* (1 - \sigma_b) J_v + \omega_b \Delta \Pi_{s,b} \quad (6.2.1.15)$$



また、外部溶液の濃度は等しいので

$$(\Delta P - \Delta \Pi_a)_a + (\Delta P - \Delta \Pi_b)_b - \Delta P - \Delta \Pi_n \quad (6.2.1.16)$$

$$\Delta \Pi_{a,a} + \Delta \Pi_{b,b} - \Delta \Pi_n = 0$$

$$C_n^* = \frac{C_a - C_{n,i}}{\ln(C_a/C_{n,i})} \quad (\text{中間層仮想濃度 } C_{n,i} \text{ との平均濃度、a, b で同一}) \quad (6.2.1.17)$$

これらの式から  $L_p$  は、次式のように求められた。

$$\frac{1}{L_p} = \frac{1}{L_{p,a}} + \frac{1}{L_{p,b}} + \left\{ \frac{(\sigma_a - \sigma_b)^2}{\omega_a + \omega_b} \right\} C_n^* \quad \left( = \frac{\Delta P - \Delta \Pi_n}{J_v} \right) \quad (6.2.1.18)$$

膜全体の透過抵抗 ( $1/L_p$ ) は、それぞれの層の透過抵抗の和 ( $1/L_{p,a} + 1/L_{p,b}$ ) よりも大きい、これは、中間層に濃度の蓄積 (または、減少) が起こり、a, b 層で浸透圧が働くためであると説明した。

## 6. 2. 2 並列型複合膜に関する研究

並列型複合膜は、モザイク荷電膜を対象として研究が進められてきた。循環電流が存在することがモデルシステムで実証され、イオン交換樹脂ビーズを埋め込んだシリコン膜、イオン交換膜を積層し垂直方向に裁断して得た膜で、透過側で塩が濃縮することが実証されている。

最近では、藤本らによる5元ブロック重合体からなるモザイク膜(1984)、井川らによるマクロモザイク膜システムが開発された。おもに、脱塩を研究対象としている。

## 6. 2. 3 直列複合膜モデルの逆浸透法への応用—Bilayer Membrane

阻止率と透過流束の関係については、Jagur-Grodzinski and Kedem によって定式化された。その後非対称 CA 膜の圧密化の解析 (2 層)、及び、細孔径分布が緻密層から支持層へ直線的に変化する場合の解析を、Henkens and Smit が行った。また、緻密層と支持層の間の中間層を考慮した Jonsson の 3 層モデルなどへと拡張された。

Jagur-Grodzinski and Kedem (1966) は、直列複合型逆浸透膜の阻止率の定式化を行った。Kedem-Kachalsky の微分式 (6.2.3.1) を基礎式とし、異なる膜 (a, b 層、a 層が供給液側、a, b 層の間に選択性のない無限に薄い i 層) について積分することで、膜全体の阻止率を得た。

中性溶質の透過基礎式は、

$$J_n = p_r \frac{d}{dx} C + (1 - \sigma_r) C J_v \quad (6.2.3.1)$$

$$= J_v \cdot C_r$$

$$\text{B.C. } x=0 \quad C=C_m$$

$$x=\Delta x_a \quad C=C_i$$

$$x=\Delta x_a + \Delta x_b \quad C=C_p$$

と表わした。基礎式を境界条件を考慮して膜厚方向に積分することで、膜全体としての阻止率を次のように求めた。

$$R = \frac{(1-F_a)(1-\sigma_b) + F_a(1-\sigma_a)(1-F_b\sigma_b) - (1-\sigma_a)(1-\sigma_b)}{(1-F_a)(1-\sigma_b) + F_a(1-\sigma_a)(1-F_b\sigma_b)} \quad (6.2.3.2)$$

但し、

$$F_a = \exp\left(-\frac{1-\sigma_a}{P_a} J_v\right) \quad P_a = p_a / \Delta x_a \quad (6.2.3.3)$$

$$F_b = \exp\left(-\frac{1-\sigma_b}{P_b} J_v\right) \quad P_b = p_b / \Delta x_b \quad (6.2.3.4)$$

以下のような場合、(6.2.3.2) 式は簡略化される。

$\sigma_b = 0$  の時 (非対称膜の緻密層を供給液側)

$$R = \frac{\sigma_a(1-F_a)}{1-\sigma_a F_a} \quad (6.2.3.5)$$

通常の Spiegler-Kedem 式と同一になり、支持層側に選択透過性がない場合は a 層の膜単独の場合と同じ阻止率の式となり、緻密層で透過が律せられることを示す。

一方、膜定数  $\sigma$ ,  $\omega$  は、(6.2.1.10) (6.2.1.13) 式から

$$\sigma = \sigma_a \cdot \omega / \omega_a \quad (6.2.3.6)$$

$$1/\omega = 1/\omega_a + 1/\omega_b \quad (6.2.3.7)$$

となる。 $J_v$  無限大での阻止率は a 層の  $\sigma$  に漸近する ( $R_\infty = \sigma_a$ )。一方、 $R_\infty = \sigma_a = \sigma(1 + \omega_a/\omega_b)$  と表わせるので、膜全体の  $\sigma$  よりも  $R_\infty$  は大きな値となる。

$\sigma_a = 0$  の時 (支持層を供給液側)

$$R = \sigma_b \frac{F_a(1-F_b)}{1-\sigma_b + \sigma_b F_a(1-F_b)} \quad (6.2.3.8)$$



$J_v$  無限大では、 $F$  がゼロに漸近するため  $R$  はゼロとなる。これは、 $b$  層の膜の供給液 ( $i$  層濃度) が無限に大きくなる (中間層での濃度の蓄積) ためであり、濃度極限層が無限に発達する場合に相当する。

Jagur-Grodzinski and Kedem は、Loeb 型の C A 膜を作成し、緻密層を  $a$  層、支持層を  $b$  層と考え、塩化ナトリウムを用い、①緻密層を供給液側にした RO 実験データ ( $R, J_v$ ) から、 $b$  層の  $\sigma = 0$  を仮定し (6.2.3.5) 式を用い、 $a$  層の  $\sigma_a, P_a$  を求め、②支持層相当の膜を別に作成し、その  $\sigma_b (= 0), P_b$  を求めた。さらに、③ C A 膜の静的な実験 (浸透圧測定から  $\sigma$ 、拡散実験から  $P$  を求めた。膜全体の  $\sigma, P$  に相当する) を行った。①②の値を基礎式 (Kedem-Katchalsky 式の (6.2.3.6), (6.2.3.7) 式) に代入して、緻密層と支持層を合わせた膜全体の  $\sigma, P$  を求め、③との比較を行ない、両者の一致を示すことで理論の検証を行った。2 層膜の特徴である阻止率の極大値の存在の確認、透過特性の非対称性 (膜を反転) の実験は行っており、実験的な検証が不十分であると考えられる。また、逆浸透実験の前後で  $\sigma, P$  が両方とも小さくなることを示し、これは圧密化の影響で  $P_b$  が小さくなったためであると説明している。

中尾ら (1982) は、限外濾過膜の表面に形成されたゲル層 (PVA, ovalbumin) の透過性能の評価に (6.2.3.2) 式を用いた。まず、ゲルのない状態で膜自体の中性溶質 (Glucose, Raffinose, Vitamin B12) に対する膜定数  $\sigma_m, P_m$  ( $\sigma_b, P_b$  に相当する) を求める。ゲルが形成された状態での  $R$  vs  $J_v$  を (6.2.3.2) 式にフィティングすることで、ゲルの  $\sigma_g, P_g$  ( $\sigma_a, P_a$ ) を求め、さらに、steric hindrance-pore model によってゲル層の  $r_p, A_k/\Delta x$  を求めた。その結果、ゲル層の体積流束の透過抵抗 ( $R_g$ ) は、 $R_g^{-1} \propto P_g \propto A_k/\Delta x$  の関係があることを示した。

Jonsson (1983) は、Jagur-Grodzinski and Kedem と全く同様の手法で、逆浸透膜を 2 層ではなく、多層の膜の組合せからなるとして、数値的に阻止率と透過流束の関係を解いた。実験と理論の比較には、緻密層-中間層-支持層の 3 層モデルを用いた。モデル計算から、中間層や支持層が阻止性能を持っていないとしても、緻密層と同程度の拡散抵抗を持っていれば、膜定数の決定に Spiegler-Kedem 式を用いると、緻密層のみの  $\sigma, P$  を得ることができない場合があることを指摘した。

また、市販の阻止率の異なる非対称 C A 膜を用い、0.4 % のグリセリンの逆浸透実験を、膜 1 枚のみ、2 枚重ねの実験を行った。タイトな膜が供給液側の時とルーズな膜が供給液側の時では、異なる阻止率の挙動を示した。2 枚の膜を重ねると緻密層 1-支持層 1-緻密層 2-支持層 2 の 4 層構造となるが、4 層目の支持層は分離性に寄与しないとして、3 層の膜として解析した。実験結果の一例を Fig. 6.2.3.1 に示す。緻密な膜が供給液側の場合阻止率には極大値はないが、透過側に緻密膜がある場合は阻止率に極大値があることを示した。

高田ら (1988) は、ポリ (1-フェニル-2-クロロアセチレン) を膜素材とし、①製膜条件 (キャスト条件、分画分子量、膜構造-比表面積) を検討した。②製膜後の膜を発煙硫酸でスルホン化することで、荷電型低圧逆浸透膜を得た。③さらに、ポリエチレンイミンを用い、膜のイオンコンプレックス化を行った。

イオンコンプレックス化は、2 wt% ポリエチレンイミン溶液に 1 時間浸漬することで行った。人工海水で

の実験結果を Table 6.2.3.1 に示す。この研究では、膜をカチオン性にすることでカチオン阻止率を向上させることを目的としているために、カチオンのみの阻止率のデータしか記載されておらず、アニオンに対しても価数選択性が残っているかどうか不明である。1-2 価イオン分離を目的とするバイポーラ逆浸透膜かどうかに関しては疑問が残る。

Henkens and Smit (1979) も Jagur-Grodzinski and Kedem 式を基礎式として、圧密化した膜の透過性の評価を行った。また、浸透圧測定 (膜の  $\sigma$  測定) の際の浸透圧の経時変化を、2 層膜の非定常拡散と考えて、膜定数を解析した。 (Henkens et. al 1979, Versluis and Smit 1983)。

いずれの研究例も直列複合膜モデルは、2 層膜の圧密化の定量化や支持層抵抗の評価に用いられている。2 層膜を逆浸透法で用いることで、新たな分離機能性を発現させようとする研究は高田らの研究以外はないようである。

#### 6.2.4 直列複合膜の (電気) 透析法への応用-Bipolar Membrane

異なる荷電を 2 層に持つ膜は、一般に bipolar 膜と呼ばれている。主に、生体膜のシミュレーション、整流作用の解明、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。Mauro, Coster によって基礎概念が確立し、Sonin and Grossman (1972) によって解析式が与えられた。その後、しばらくバイポーラ膜に関する文献は無く、Higuchi and Nakagaki (1987) によって異なる移動度のイオンからなる溶質のバイポーラ膜電位の数値計算結果が発表された。また、イオン選択性に関しては Tanaka and Seno (1981) によってバイポーラ膜の電気透析時のイオン選択性が議論された。いずれも、体積透過流束  $J_v = 0$ 、かつ、透析条件での研究である。

Sonin and Grossman (1972) は、(電気) 透析での定式化を、 $z-z$  型のアニオンとカチオンの拡散係数が等しく、かつ、膜固定電荷密度が供給液濃度よりもかなり大きい場合についての解析を行った。基礎式を以下に示す。

$$J_1 = -D \frac{dc_1}{dx} - z_1 D c_1 \frac{d\psi}{dx} ; I = zF(J_+ - J_-) \quad (6.2.4.1)$$

$$\text{アニオン層では、} C_+ = CX, \quad C_- = C_{+,0} + t_+ (IX/zFD) \quad (6.2.4.2)$$

$$\psi = \psi_0 - IX/zFDC_+ \quad (6.2.4.3)$$

$$\text{カチオン層では、} C_- = CX, \quad C_+ = C_{-,0} + t_- (IX/zFD) \quad (6.2.4.4)$$

$$\psi = \psi_0 - IX/zFDC_- \quad (6.2.4.5)$$

これらの式を組み合わせ、バイポーラ膜の整流特性を理論的に示した。また、4 層までの定式化を行った。



Higuchi and Nakagawa (1987) は、透析法で任意の膜電荷密度のバイポーラ膜/拡散係数が異なる 1-1 型の塩単成分の組み合わせに対して、2つの層に対して TMS 式 (Donnan 平衡、中性条件、電流ゼロ) を適用し、膜電位・膜内濃度分布・透過係数を数値的に求めた。Sonin and Grossman の仮定では現れない、透析時の透過係数の非対称性 (溶液につける膜の方向で、透過係数が異なる) を明らかにした。

Tanaka and Seno (1981) は、電気透析膜のバイポーラ膜の 1-2 価イオン選択性を、界面でのポテンシャル障壁を考慮することで説明した。カチオン交換膜内の濃度 ( $C^+_i$ )、ポリカチオン層内の濃度 ( $C^+_i$ ) は、外部溶液濃度 ( $C_i$ ) と Boltzmann 分布であるとし (一種の等価濃度の考え方)、それぞれの濃度を次式で表わした。

$$\text{ポリカチオン層} \quad c^+_i = C_i \exp(-\psi^+_i/RT) \quad (6.2.4.6)$$

$$\text{カチオン交換膜内} \quad c^+_i = C_i \exp(-\psi^+_i/RT) \quad (6.2.4.7)$$

さらに、透過流束が膜内の電位勾配のみによって規定されるとして、A に対する B イオンの選択率  $T_A^B$  はポリカチオン層の無いときのイオン選択率  $(T_A^B)^0$  を用いて

$$T_A^B = (T_A^B)^0 \cdot \exp(-(\psi_B - \psi_A)/RT) \quad (\text{但し、}\psi_i = \psi^+_i - \psi^-_i) \quad (6.2.4.8)$$

と表わし、 $(\psi_B - \psi_A)$  が選択性のパラメーターとなるとした。海水の電気透析実験データ  $T_{Na}^B$ 、 $(T_{Na}^B)^0$  から  $(\psi_B - \psi_{Na})$  を求めた。

ポリカチオン濃度が高くなるほど、2価カチオンの透過性は低下し、 $(\psi_B - \psi_{Na})$  は大きくなったが、これは直感的にも理解できる。しかし、 $Ca^{2+}$  より透過しやすい  $Mg^{2+}$  の方が、 $(\psi_B - \psi_{Na})$  が大きくなっており、解析法に疑問が残る。

Sata (1973) は、電気透析膜の 1-2 価イオン選択性の向上を目的として、カチオン交換膜の上に、カチオン性の高分子電解質をイオン吸着することで、バイポーラ膜を作成した。カチオン層として、ポリエチレンイミン、4級アンモニウム塩であるポリ (N, N-ジメチルエチルアンモニウムサルフェート) を用いて製膜した。

浸漬したカチオンポリマーの平衡濃度と  $Na^+$  に対する  $Ca^{2+}$  の相対輸率  $P_{Na}^{Ca}$  の関係を Fig. 6.2.4.1 に示す。表面にカチオン層を形成することで 1-2 価イオン選択性が向上し、高分子電解質約 100 ppm が最適製膜濃度であった。

また、種々の分子量の異なるポリカチオンを用いて、①比較的小さい分子量 (10,000-20,000) のポリマーの方が、相対輸率が低下し選択率は向上する②分子量が小さすぎると、膜の電気抵抗が急激に上昇する。③通電を行いながら製膜するとカチオン層の安定性が向上する、ことを示した。

その後、精力的に製膜法を検討し、最近、共有結合 (スルホン酸アミド) で2つの膜を固定化したバイポーラ膜の開発に成功した。(1989)

ナフィオン表面にプラズマ重合法でカチオン薄膜を形成し、電気透析膜を作成する研究が行われた (Ogumi et al. 1990)。重合量の増加とともに多価カチオンである  $Fe^{2+}$  の輸率が低下し、また、膜の電気的抵抗が増大することが示されている。

また、多孔性膜 (Duragard, 0.2  $\mu m$ , 25  $\mu m$ 厚) の両側にカチオン層・アニオン層を、プラズマグラフト法で形成したバイポーラ膜が、製膜されている (Yokoyama et al. 1989)。

これまでに発表された論文を検討した結果、バイポーラ膜を逆浸透法に適用した研究は、実験的・理論的にも行われていないと考えられる。

### 6.3 透過理論

二つの異なる極性の荷電層を層状に持つ膜は、一般に bipolar 膜と呼ばれる。おもに、膜電位や電気透析時のイオン選択性に関する研究が行われている。1972年にアニオン・カチオンの拡散係数が等しく、かつ、膜固定電荷密度が供給液濃度よりもずっと大きい場合についての解析式が、Sonin and Grossman によって与えられた。1987年に Higuchi and Nakagaki によって異なる移動度のイオンからなる溶質での膜電位の数値計算結果が発表された。また、イオン選択性に関しては Tanaka and Seno によってバイポーラ膜の電気透析でのイオン選択性が議論された。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。

Fig. 6.3.1, 6.3.2 に、逆浸透法によるモノポーラ膜、及び、バイポーラ膜のイオンの価数による分離モデル図を示す。第四章で明らかにしたように、単一の荷電層からなる場合は、副イ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 (一層目ー正荷電、二層目ー負荷電) 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考えられる。

#### 6.3.1 透過基礎式

本節で用いた透過モデル図を Fig. 6.3.3 に示す。Jagur-Grodzinski and Kedem (1966) 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  $CX_a$ ,  $CX_b$ ,  $\Delta x_a$ ,  $\Delta x_b$  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) とえたにすぎない。無限に薄いという条件は、中間層での濃度分極が無視できる条件に相当する。

それぞれの層に対しては、第二章の負荷電層と同様の仮定を行った。すなわち、



①固定解離基は、膜内液相に均一に分散している。

②電位分布・濃度分布は、膜透過方向（膜厚方向）のみに存在し、膜平面方向には存在しない。

③膜の構造は粗であり、篩効果・立体的な摩擦などによる分離機構は作用しない。

であると考えた。

各層を透過するイオン種については、第二章と同様に extended Nernst-Planck 式を透過基礎式とした。

計算に用いた諸式をまとめて以下に示す。

#### (1) 透過基礎式

$$j_i = -RT \cdot c_i u_i \frac{d}{dx} \ln a_i - z_i u_i c_i F \frac{d}{dx} \psi + \beta_i c_i j_v \quad (6.3.1)$$

( i = 1, ..., n )

#### (2) 電気的中性条件

$$\text{膜内} \quad \sum (z_i c_i) + z_p \bar{X} = 0 \quad (6.3.2)$$

$$\text{外部溶液} \quad \sum (z_i C_i) = 0 \quad (6.3.3)$$

#### (3) 電流ゼロ条件

$$I = \sum (z_i j_i) = 0 \quad (6.3.4)$$

#### (4) 逆浸透条件

$$C_p = j_i / j_v \quad (6.3.5)$$

#### (5) 膜界面での Donnan 平衡の仮定

$$\exp \left( -\frac{F}{RT} \Delta \psi^D \right) = \left( \frac{1}{k_1} \cdot \frac{a_i^m}{a_i^o} \right)^{1/z_i} = \left( \frac{1}{k_1} \cdot \frac{\gamma_i^m c_i^m}{\gamma_i^o C_i^o} \right)^{1/z_i} \quad (6.3.6)$$

#### (6) 境界条件

これまでの境界条件と異なり、a, b 層に対して境界条件が存在する。

$$\begin{array}{ll} \text{a 層} & x=0 \quad C_i = C_{i,m} \\ & x=\Delta x_a \quad C_i = C_{i,i} \\ \text{b 層} & x=\Delta x_a \quad C_i = C_{i,i} \\ & x=\Delta x_a + \Delta x_b \quad C_i = C_{i,p} \end{array} \quad (6.3.7)$$

本節ではモデル計算を行うため  $k_1$ ,  $\beta_i$ ,  $\gamma^m$ ,  $\gamma^o = 1$  を仮定した。

#### 6.3.2 計算条件

膜条件

a 層 (供給液側) プラス  $\Delta x_a$  変化  $CX_a$  変化

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

供給液濃度

単成分系  $\text{NaCl } 30; \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgCl}_2 \text{ } 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$

海水  $\text{Na}^+ 500, \text{Mg}^{2+} 50, \text{Cl}^- 500, \text{SO}_4^{2-} 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$   
( $\text{NaCl } 500, \text{MgSO}_4 50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ; 海水とはほぼ同組成)

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

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。

#### 6.3.3 計算結果と考察

Fig. 6.3.4 a, b, c に、負荷電、正荷電、及び、バイポーラ膜の単成分の透過流速と阻止率の関係を示す。Fig. 6.3.4 c (バイポーラ膜) 中の左向き、右向きの矢印が、負の膜 (b 層) 単独、及び、正の膜 (a 層) 単独での透過流速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塩化マグネシウムの阻止率が、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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は、透過流速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 層膜の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 (Jonsson 1983) 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。また、1-1 型の塩である塩化ナトリウムは、2 価イオン電解質である塩化マグネシウム、硫酸ナトリウムよりもずっと小さな阻止率を示し、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。

Fig. 6.3.5 に  $\text{NaCl}$  の濃度分布と電位分布を示す。図中の濃度は、膜内のアニオン・カチオンと平衡な濃度 (仮想濃度) で表わした。濃度分布は低透過流速では直線的だが、透過流速の増大とともに直線からずれてくる。この傾向はモノポーラ膜と同様である (Fig. 3.6.1.3 参照)。

膜内電位分布は、膜の荷電性に基づいた電位勾配を a, b 層で示す。すなわち、a 層 (正荷電) では負の電位勾配、b 層では正の電位勾配となる。また、モノポーラ膜の場合と同様にほぼ直線的な分布を示し、その勾配は透過流速にほぼ比例している。中間層 i 層と b 層の界面で電位の極小値を持ち、その絶対値は透過流速とともに大きくなる。

Fig. 6.3.6, 6.3.7 に  $\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgCl}_2$  の濃度分布をそれぞれ示す。b 層側が高阻止率を示す  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は、特異な濃度分布を示す。高透過流速で b 層の供給側 (i 層) で溶質の濃縮が起こるが、これは高阻止率の b



層界面で阻止された  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の蓄積によるものと考えられる。一方、a層が高阻止率を示す  $\text{MgCl}_2$  は、透過側に近づくにつれて濃度が減少する分布を示す。

Fig. 6.3.8 に単成分系での阻止率 (R) と荷電密度  $r_s$  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. 6.3.9 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  $\text{MgCl}_2$  の阻止率は急上昇し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の阻止率は大きく低下する。

膜厚比  $r_t$  が大きくなると  $\text{NaCl}$  の阻止率は上昇し、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の阻止率が低下し、1-2価イオンの分離性が低下する。これは、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. 6.3.4 c 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 $\times$ 荷電密度) の比が  $1/4 \sim 1/2$  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. 6.3.10, 6.3.11 に、膜厚比、及び、荷電密度比に対する4イオン混合系 (海水相当) の計算結果を示す。Fig. 6.3.11 中の矢印は、負荷電膜 (b層) のみの計算結果を示す。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適用可能であることが示唆される。

## 6. 4 実験

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電荷層からなる二層状の逆浸透膜 (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して有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アミンからなる正電荷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が明らかとなった。すなわち、負の膜のみでは、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価イオン選択性について、膜の正・負の荷電量のバランスには最適値があった。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。

### 6. 4. 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 (日東電工株製) 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。正の荷電層としてポリエチレンイミン (PEI, MW 70,000; 和光純薬株製、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, オルガノ株製) を、特に精製せずに用いた。Fig. 6.4.1 に分子構造を示す。

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  $\text{cm}^2$ , 流通式: 日東電工株製 C70F 型, (S) 35.3, (L) 40.7  $\text{cm}^2$ ) に、負荷電の逆浸透膜をセットし純水を 500  $\text{cm}^3$  通水洗浄する。PEI またはオルフロックをセルに置い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  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、オルフロック濃度は 100  $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $\text{pH} = 6$  程度、時間は 0.5, 1, 2, 4, 8, 24, 48 hrs で行った。用いた正の高分子電解質の分子量は、膜の分画分子量よりも大きく、膜内に入らず表面にのみ存在していると考えられる。

### 6. 4. 2 バイポーラ膜のイオン交換特性

PEI は、負荷電膜にイオン交換することで吸着すると考えられる。そこで、バイポーラ膜の荷電構造を明らかにするために、吸着前後での負・正荷電量の測定を行った。

#### a. PEI 吸着量

バッチセルに膜を装着し、所定濃度の PEI 水溶液を用いて PEI の吸着を行った。PEI 濃度減少より吸着量 (q) を算出し、吸着等温線、吸着量と純水透過流束の変化を測定した。PEI 濃度の測定は硫酸銅水溶液との発色 (280nm) から定量した (Sata 1979)。

#### b. 負荷電膜のイオン交換容量

1N-KCl に 24hrs 以上 NTR-7410, 7450 膜を浸漬して  $\text{K}^+$  型にし、充分純水で洗浄後、1N- $\text{HNO}_3$  で脱着したカリウムイオン濃度から、膜自体の単位面積当りのイオン交換量 ( $\text{m0}$ ) を求めた。カリウムイオン濃度は原子吸光で測定した。

#### c. PEI 吸着によるイオン交換容量

1N-KCl に 24hrs 以上 NTR-7410, 7450 膜を浸漬して  $\text{K}^+$  型にし、充分純水で洗浄する。PEI 水溶液に浸漬し、PEI とイオン交換されて溶出するカリウムイオン量 ( $\text{m2}$ ) を求めた。吸着量から算出した PEI 自体のイオン交換量 ( $\text{m1} = \text{q}/43$ ) から溶出したカリウムイオン交換量を減じて、正の荷電として有効な PEI の荷電量 ( $\text{m3} = \text{m2} - \text{m1}$ ) を求めた。また、膜自体のイオン交換量から溶出したカリウムイオン交換量を減じて、スルホン基のイオン交換量 ( $\text{m4} = \text{m0} - \text{m2}$ ) を求めた。カリウムイオン濃度は原子吸光で測定した。



## 6. 4. 3 逆浸透実験

## a. 実験装置

流通式の実験装置の概略は第二章と同様である。流通セルの供給液流速は (S)  $0.65$ , (L)  $0.75 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  であり、透過液も供給タンクに戻し供給液濃度を一定に保った。パッチ式セルの場合、攪拌子 (直径 =  $3.3 \text{ cm}$ ) の回転数  $600 \text{ rpm}$  とした。パッチ式セルの単成分系の濃度分析には電気導度計を用い、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<sub>XL</sub>)、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  $25^\circ\text{C}$  で行った。

## b. 製膜条件評価

様々な条件で製膜した膜を用い、電解質単成分水溶液 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  及び  $\text{MgCl}_2$ ;  $30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) の透過実験を行った。パッチセルを使用し、圧力は  $0.3 \text{ MPa}$  とした。

## c. 圧力変化実験

流通セルを使用し、 $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  P E I 水溶液で 24 時間吸着処理した膜と未吸着の膜について、電解質単成分 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  及び  $\text{MgSO}_4$ ;  $30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) の透過実験 ( $\Delta P = 0.2 \sim 0.7 \text{ MPa}$ ) を行った。 $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  オルフロック処理した膜については、 $\Delta P = 0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$  で透過実験を行った。

## d. 人工海水実験

流通セルを使用し、圧力変化実験で用いた膜と同様に製膜した膜の、海水相当の濃度と組成からなる 4 種イオン混合溶液 ( $\text{Na}^+$   $480$ ,  $\text{Mg}^{2+}$   $43$ ,  $\text{Cl}^-$   $510$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$   $28 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) のイオン分離実験 ( $\Delta P = 0.4 \sim 2.0 \text{ MPa}$ ) を行った。

## 6. 5 結果と考察

## 6. 5. 1 製膜条件

Fig. 6.5.1 に純水透過流束 (PWF) の変化率 ( $= \text{PEI 接触後の PWF (PWF}_a\text{)} / \text{PEI 未付着膜の PWF (PWF}_0\text{)}$ ) と PEI 水溶液の接触時間との関係を示す。透過流束は初期に急激に減少した後、接触時間が 10 時間以上で一定値となった。これは吸着平衡に達したためと考えられる。PEI  $50 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  では、 $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  に比べ定常に達するのが遅かった。また、10 時間以上では透過流束は、濃度に関係なくほぼ同一であった。以降の実験では 24 時間以上の接触時間の膜を用いた。

Fig. 6.5.2 に吸着量と P E I 吸着平衡濃度との関係を示す。P E I 吸着平衡濃度の増加と共に、吸着量は増加している。P E I が細孔を閉塞させながら、静電的に膜に吸着するものと考えられる。

Sata (1973) によると P E I はイオン交換膜へ静電的に単層吸着し、P E I  $500 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  で飽和吸着量 (

$250 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ ) に漸近することが示されている。本実験での P E I の吸着は供給液側でのみ起きていることを考えると、妥当な値であると考えられる。

Fig. 6.5.3 に吸着前後の PWF の変化率と吸着量との関係を示す。P E I 吸着量の増大と共に PWF は急激に減少した後、一定値に漸近した。低吸着量域での急激な透過流束の低下は、膜表面の細孔に吸着が生じ、細孔の閉塞が起こったことを示唆している。

## 6. 5. 2 イオン交換特性

Table 6.5.1 に、測定されたイオン交換特性を示す。NTR-7450 膜において、P E I 濃度の上昇と共に P E I の吸着量が多くなったが、吸着した P E I の一部は負荷電膜のスルホン基とイオン交換し、その残りが正の荷電として働く。また、負の荷電量も P E I の濃度の上昇と共に低下し、一定値に漸近する。一方、P E I とイオン交換されたカリウムイオンはほぼ一定値を示した。P E I 濃度が  $50 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  で正・負のバランスがとれると考えられる。

NTR-7410 膜は NTR-7450 膜に比べ荷電密度が低く、また膜の分画分子量から考えて P E I が膜厚方向に深く進入し易いと考えられるので、膜面に吸着した P E I によって負荷電の効果は打ち消され易い。そのため、P E I 濃度  $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  において、正の荷電量 ( $0.223 \text{ meq} \cdot \text{m}^{-2}$ ) は負の荷電量 ( $0.036$ ) よりかなり大きく、正荷電膜として機能することが予想される。

Fig. 6.5.4 にモノボラ膜 (負荷電膜) とバイボラ膜の  $\text{NaCl}$  水溶液中での解離状態のモデルを示す。負荷電膜はポリスルホンの支持膜上に負荷電層を有し、スルホン酸基が解離している。

二層膜では、負荷電層と P E I がイオン交換することで吸着が起こると考えられるため、正の荷電層との界面に電氣的に中和された層が生じる。本実験で用いた吸着法ではイオン交換が起こるため、負の固定電荷量の低下が起こることは避けられない。正と負の層の間に予め中性の層を形成した後に、バイボラ膜を形成するなどの工夫が必要と考えられる。

## 6. 5. 3 単成分透過実験

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。

Fig. 6.5.5 に NTR-7450 の P E I 吸着平衡濃度と電解質単成分の阻止率の関係を示す。P E I 吸着のない負荷電膜での単成分の阻止率は、図中に示すように  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.82$ )  $\gg$   $\text{NaCl}$  ( $0.34$ )  $\gg$   $\text{MgCl}_2$  ( $0.14$ ) 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的相互作用 (Donnan 排除) によると考えられる。

P E I 処理膜では P E I 濃度の上昇と共に、膜全体の阻止率は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  $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  では  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  は  $\text{MgCl}_2$  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、 $200 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  以上では  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の阻止率は大きく低下し  $\text{MgCl}_2$  の阻止率は上昇し、正荷電性を示した。 $\text{NaCl}$  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。 $50 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  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。これは、Table 6.5.1の結果とも一致した。 $J_v$  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. 6.5.6 に NTR-7410 の結果を示すが、Fig. 6.5.5 とは異なりPEIの吸着により  $10 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  で中性膜の透過性を、 $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  では正荷電膜の透過性能を示した。Table 6.5.1の結果からも明らかなように、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。

Fig. 6.5.7 に NTR-7450 膜 (未処理、及び  $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  PEI 処理) の電解質単成分 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ) の阻止率、透過流束と供給圧力との関係を示す。阻止率は圧力 (透過流束) 依存性を示し、透過流束の増大と共に阻止率は上昇した。

異なる阻止性能を有する二層膜の場合  $J_v \rightarrow \infty$  となると、2層目の分離性が1層目より大きい時、1層目と2層目の間の中間層で濃度の蓄積が起こり阻止率が極大値を持つことが、モデル計算結果から示された。しかし、本研究の範囲で阻止性能は、通常の逆浸透・限外濾過膜と同様の透過流束依存性を示した。

Fig. 6.5.8 に  $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  PEI 処理膜の阻止率と pH との関係を示す。アルカリ側で阻止率が低いのは、PEI が第2アミンであるため解離率が小さくなり、吸着した PEI が正荷電層として機能しなくなるためと考えられる。PEI は第2アミンであることから解離度に pH 依存性があることが示されている (Sata, 1973)。また、この阻止率の挙動は、吸着した PEI が阻止率に大きく寄与していることを示す。

Fig. 6.5.9 に第4アミンであるオルブロックで処理した膜の透過性能を示す。PEI 処理膜と同様に、1価-2価イオン選択性と、阻止性能の透過流束依存性が得られた。強塩基である第4アミンで処理することで、第2アミンのPEIと異なり pH 依存性が向上することが期待される。

Fig. 6.5.10 に  $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  PEI 処理膜の阻止率の経時変化を示す。若干の阻止性能の低下がみられたが、本実験の範囲では安定していた。純水中で5日間保存後でも、ほぼ同一の  $R$  と  $J_v$  を示した。また、高濃度の塩化マグネシウム ( $1000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 水溶液を透過させた後も、阻止性能は変化しなかった。

#### 6.5.4 人工海水への応用

Fig. 6.5.11, 6.5.12 はそれぞれ NTR-7450 膜 (未処理、及び  $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  のみよく阻止し (約80%)、 $\text{Mg}^{2+}$  の

阻止率は小さかった (30%)。

PEI 処理膜は、2価イオンの  $\text{SO}_4^{2-}$  (80%)、 $\text{Mg}^{2+}$  イオン (65%) に対して高い阻止率を示し、1価イオンの  $\text{Na}^+$  (20%)、 $\text{Cl}^-$  (10%) に対して小さな阻止率を示した。即ち、 $\text{SO}_4^{2-}$  の阻止率はほぼ変わらず  $\text{Mg}^{2+}$  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。

#### 6.5.5 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. 6.5.13 は、イオン交換特性をグラフに表わしたものである。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 ( $\text{ml}$ )、溶出されたカリウムイオン量 ( $\text{m}2$ )、イオン交換されない自由な PEI ( $\text{m}3 (= \text{ml} - \text{m}2)$ )、負の荷電密度 ( $\text{m}4 (= \text{m}0 - \text{m}2)$ ) を示す。PEI 濃度の上昇とともに PEI の吸着量は増大し、Langmuir 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  $10 \text{ ppm}$  では、バイポーラ膜は全体として負の荷電性を有し、 $200 \text{ ppm}$  では正の荷電性を有していることが示される。

本研究のバイポーラ膜で形成された中和層は、バイポーラ膜モデルでの中間層 (i 層) とは基本的にその性格が異なる。モデルの中間層は計算の便宜上設定したものであり、必ずしも必要な層ではない。しかし、実験的に形成された中和層は、モデルとは異なり有限の厚みを持つため、何らかの透過抵抗・濃度分極層の形成をの要因の可能性はある。しかし、PEI が伸張してイオン交換で吸着したとしても、その長さは最大  $1 \mu\text{m}$  程度と考えられること、本実験では低透過流束で透過実験を行っていることから、中和層内での濃度分極は小さく、この中間層が透過性能に影響を与える可能性は小さい。

Fig. 6.5.14 に示すように、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 (北原、古沢 1979)。

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、 $(A_k/\Delta x)_a$  が a 層では  $\text{m}3$  に反比例し b 層では  $\text{m}4$  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。(Fig. 6.5.15 参照)

$$(A_k/\Delta x)_a = k_a/\text{m}3, \text{CX}_a = \text{const}; (A_k/\Delta x)_b = k_b/\text{m}4, \text{CX}_b = \text{const} \quad (6.5.1)$$

Fig. 6.5.13 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  $\text{CX}_a$ ,  $k_a$  として求めた阻止率と実験値との比較を Fig. 6.5.15 に示す。b 層は NTR-7450 膜なので、計算に用いた  $k_b$ ,  $\text{CX}_b$  は第二、三章で得られた値を用いた。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  $\text{CX}_a = 4000 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  とかなり大きな値であるが、PEI 自体の電荷密度が  $23 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$  なので約  $17 \text{ wt\%}$  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に相当する  $k_a$  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が、計算結果と実験値は比較的良好に一致しており、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。

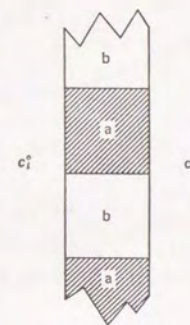
## 6. 6 結言

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。

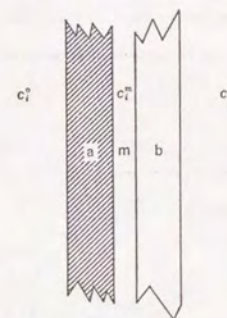
NTR-7450 膜の場合、PEI 水溶液濃度  $50 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  の場合、アニオン、カチオン共に2価イオンの阻止率を高く維持しつつ1価イオンの阻止率は低く、1価-2価イオンの分離に相当であった。膜の荷電基のイオン交換特性の測定結果は透過実験結果とよく一致を示した。また、本研究で製膜したバイポーラ膜は、海水相当濃度においても1価-2価イオン選択性が良好であった。

さらに、バイポーラ逆浸透膜について

- ① 1-2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。



並列複合膜モデル



直列複合膜モデル

Fig. 6.2.1.1 複合膜モデル図



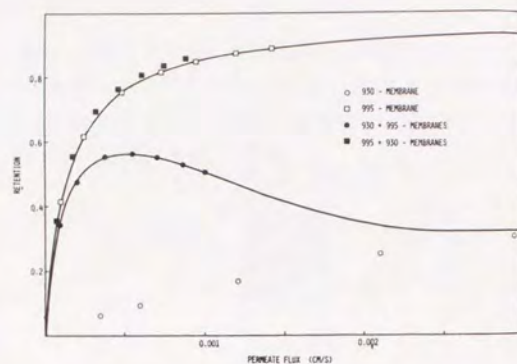


Fig. 6.2.3.1 阻止率の透過流速依存性 (図中の線は、計算線) (Jhonson 1983)

Table 6.2.3.1 ポリイオンコンプレックス膜の阻止性能 (Takada 1988)

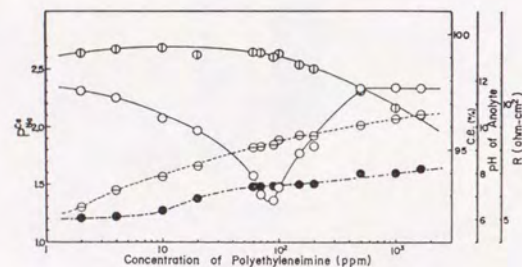
Comparison between non-treated and ion-complexed PPA membranes as a function of sulfonation time						
I.E.C. (meq/g)		Rejection (%)				
		0.21	0.41	0.60	0.73	0.83
Non-treatment	Me <sup>+</sup> a)	4	7	12	22	23
	Me <sup>2+</sup> b)	14	22	31	34	22
Inocomplex	Me <sup>+</sup> a)	6	11	27	31	28
	Me <sup>2+</sup> b)	40	72	83	93	85

The membrane was prepared by using NMP-acetone (8:2) as a solvent, treated with heat (100°C, 1 h) and then sulfonated.

Applied pressure, 4 kg/cm<sup>2</sup>; the solution used for separation, artificial sea water.

a) Me<sup>+</sup>: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>.

b) Me<sup>2+</sup>: Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>.



Transport properties of Neosepta CL-25T in the presence of polyethyleneimine. ○:  $P_{Na^+}$ ; □: c.e. (%); ⊕: pH of anolyte; ●: R. The adsorption or ion-exchange period of polyethyleneimine on the membrane was 0 min.

Fig. 6.2.4.1 ポリエチレンイミン濃度とイオン選択性 (Sata 1973)

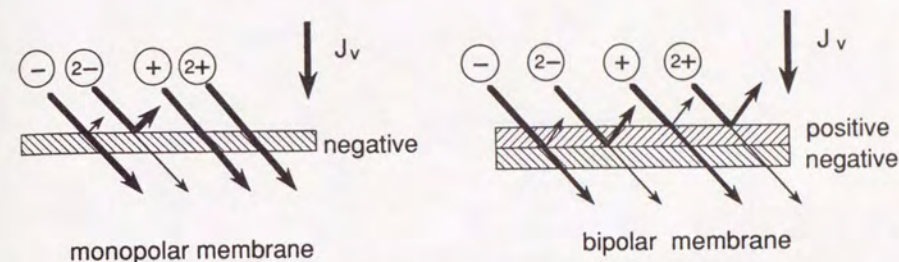


Fig. 6.3.1 モノポーラ膜によるイオン分離モデル Fig. 6.3.2 バイポーラ膜によるイオン分離モデル

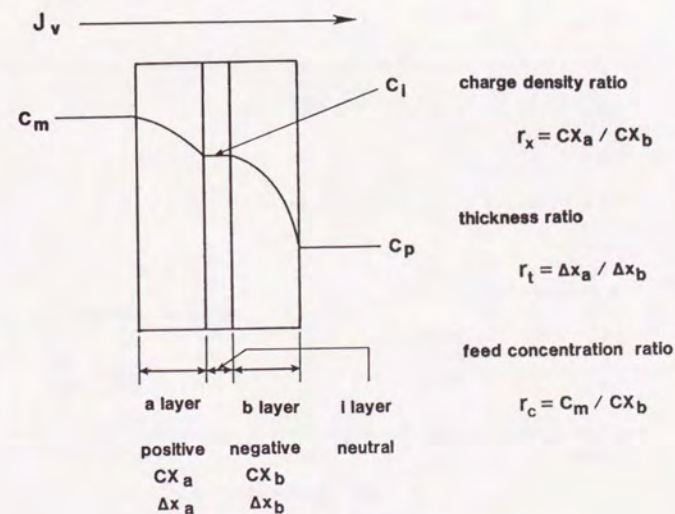


Fig. 6.3.3 バイポーラ逆浸透膜透過モデル



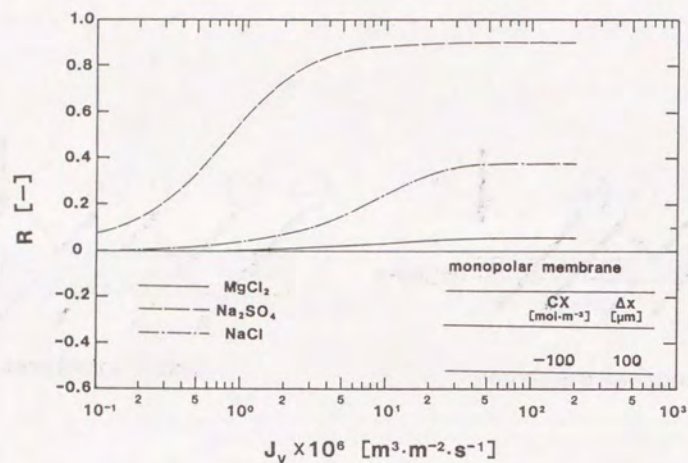


Fig. 6.3.4 a 阻止率の透過流束依存性 (負荷電膜)

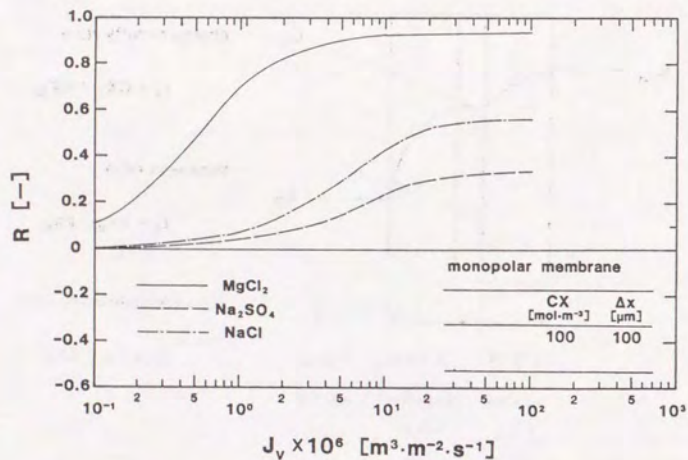


Fig. 6.3.4 b 阻止率の透過流束依存性 (正荷電膜)

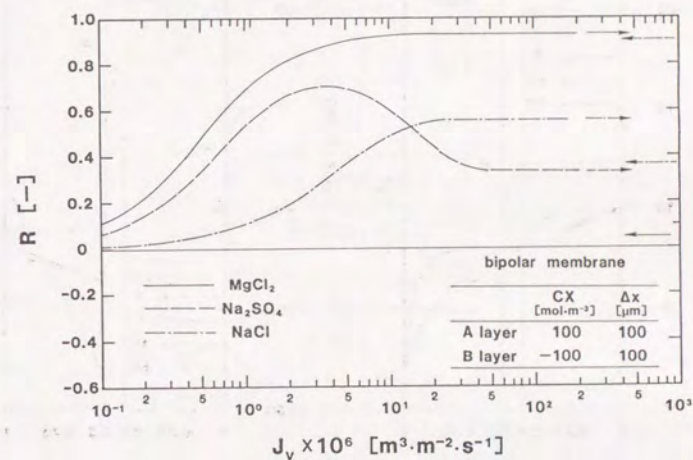


Fig. 6.3.4 c 阻止率の透過流束依存性 (バイポーラ膜)



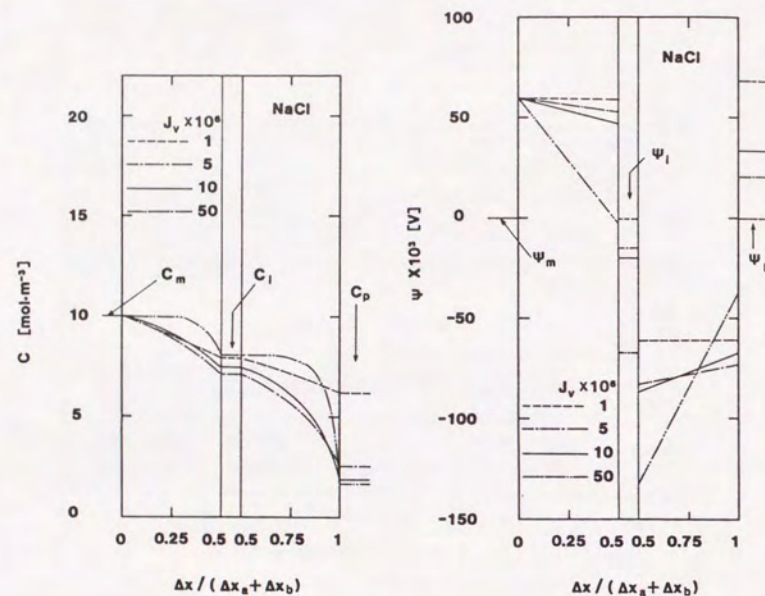


Fig. 6.3.5 濃度分布と電位分布 (NaCl、バイポーラ膜)  
 $(\Delta x_a = \Delta x_b = 100 \times 10^{-6} \text{ m}, C_{Xa} = 100, C_{Xb} = -100, C_m = 10)$

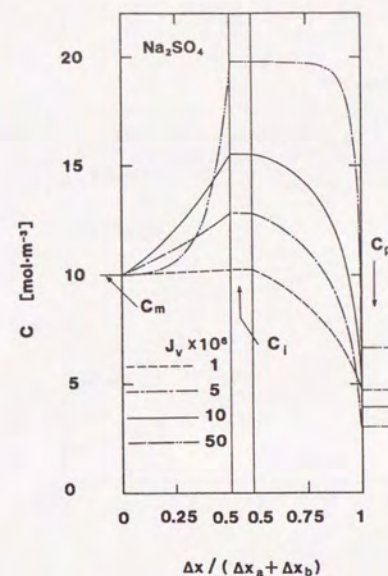


Fig. 6.3.6 濃度分布 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、バイポーラ膜、計算条件は Fig. 6.3.5 と同じ)

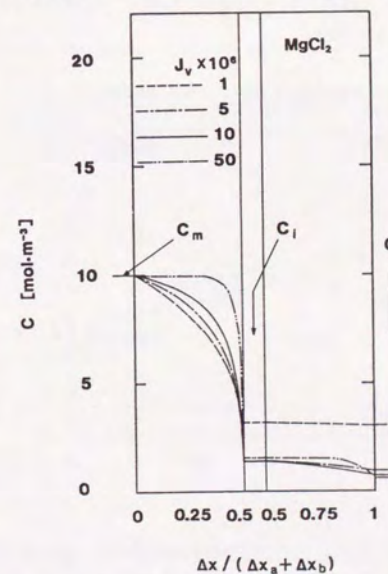


Fig. 6.3.7 濃度分布 ( $\text{MgCl}_2$ 、バイポーラ膜、計算条件は Fig. 6.3.5 と同じ)



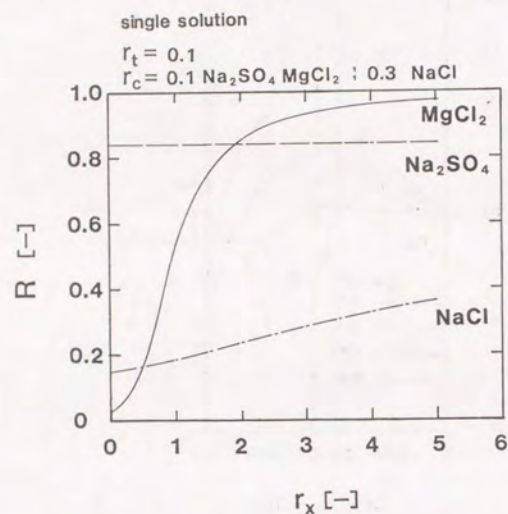


Fig. 6.3.8 単成分電解質の阻止率と荷電密度比  $r_x (= CX_a/CX_b)$   
 $(J_v \cdot \Delta x_b / A_k = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, r_t = 0.1, r_c = 0.1 \text{ for } \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgCl}_2 \text{ 0.3 for } \text{NaCl})$

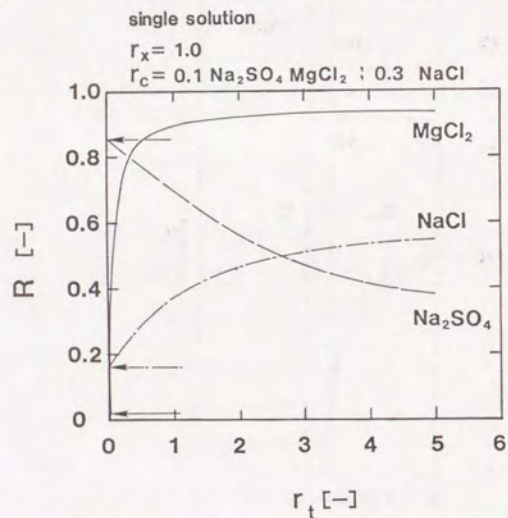


Fig. 6.3.9 単成分電解質の阻止率と荷電層厚み比  $r_t (= \Delta x_a / \Delta x_b)$   
 $(J_v \cdot \Delta x_b / A_k = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, r_x = 1.0, r_c = 0.1 \text{ for } \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{MgCl}_2 \text{ 0.3 for } \text{NaCl})$

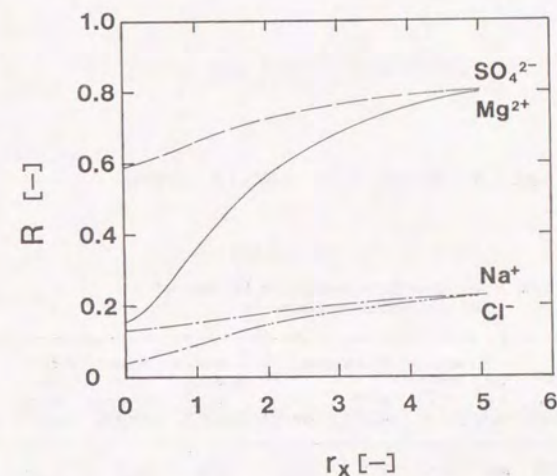


Fig. 6.3.10 海水組成のイオン阻止率と荷電密度比  $r_x (= CX_a/CX_b)$   
 $(J_v \cdot \Delta x_b / A_k = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, r_t = 0.1; CX_b \text{ 2,000, NaCl 500, MgSO}_4 \text{ 50 mol} \cdot \text{m}^{-3})$

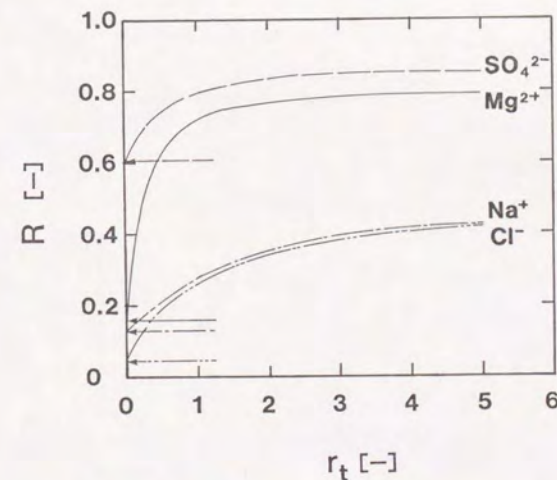


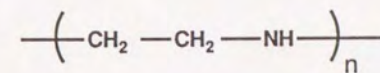
Fig. 6.3.11 海水組成のイオン阻止率と荷電層厚み比  $r_t (= \Delta x_a / \Delta x_b)$   
 $(J_v \cdot \Delta x_b / A_k = 5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, r_x = 1.0; CX_b \text{ 2,000, NaCl 500, MgSO}_4 \text{ 50 mol} \cdot \text{m}^{-3})$



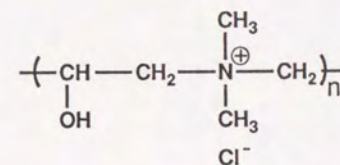
Table 6.5.1 負荷電膜・バイポーラ膜のイオン交換特性

Table 1 Ion exchange characteristics for PEI adsorbed and nonadsorbed membranes

Membrane (K <sup>+</sup> form)	IEC m <sub>0</sub> [meq m <sup>-2</sup> ]	PEI conc.		PEI adsorption		K <sup>+</sup> desorbed with PEI m <sub>2</sub> [meq m <sup>-2</sup> ]	Positive charge m <sub>3</sub> =m <sub>1</sub> -m <sub>2</sub> [meq m <sup>-2</sup> ]	Negative charge m <sub>0</sub> -m <sub>2</sub> [meq m <sup>-2</sup> ]
		Init. (x10 <sup>3</sup> ) [kg m <sup>-3</sup> ]	Final (x10 <sup>3</sup> ) [kg m <sup>-3</sup> ]	q x10 <sup>6</sup> [kg m <sup>-2</sup> ]	m <sub>1</sub> [meq m <sup>-2</sup> ]			
7410	0.122	100	95.6	13.3	0.31	0.086	0.223	0.036
7450	0.326	50	47.2	8.48	0.20	0.15	0.045	0.175
7450	0.326	100	94.6	16.4	0.38	0.21	0.17	0.118
7450	0.326	200	187.3	38.5	0.89	0.23	0.66	0.10



(a) Polyethyleneimine



(b) Quaternary ammonium polyelectrolyte

Fig. 6.4.1 高分子電解質の分子構造

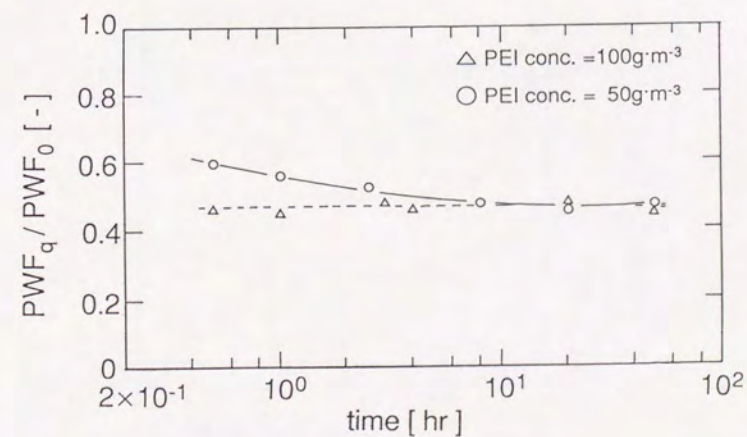


Fig. 6.5.1 純水透過流束の経時変化 (NTR-7450)



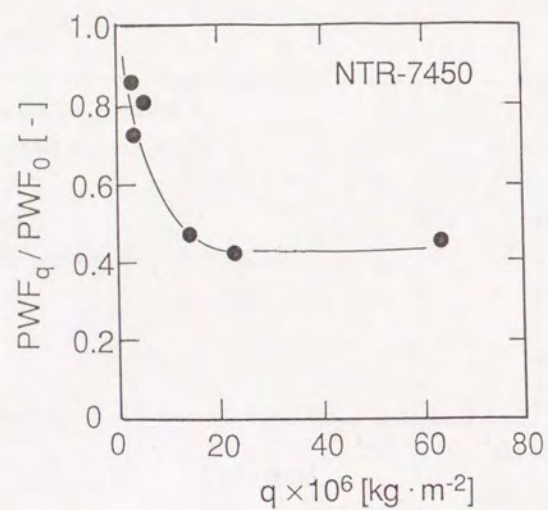
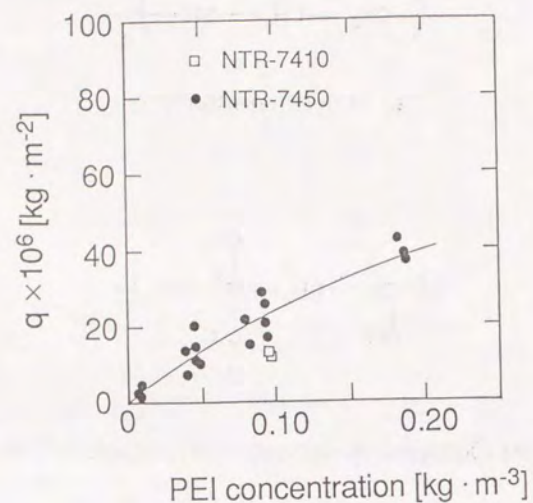


Fig. 6.5.3 透過流束の変化と吸着量

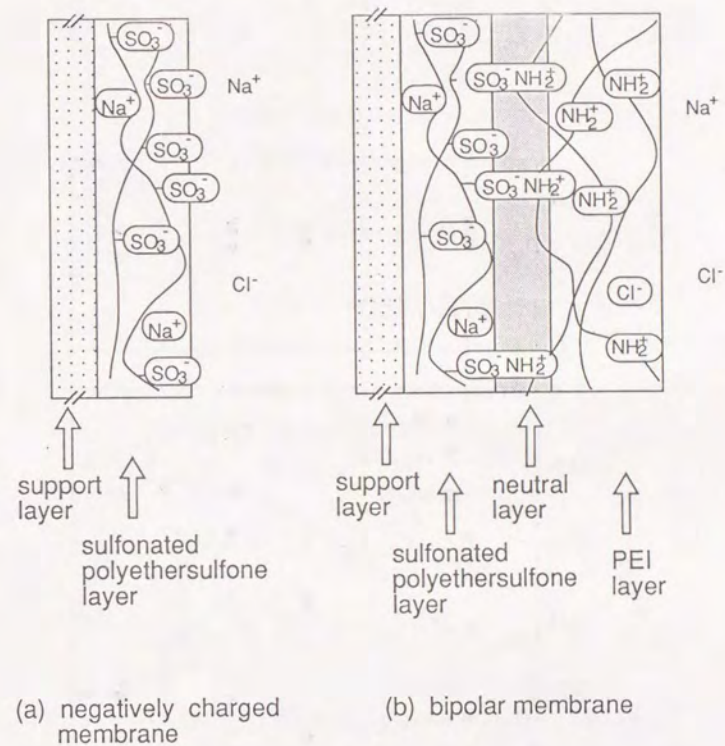


Fig. 6.5.4 荷電状態のモデル図



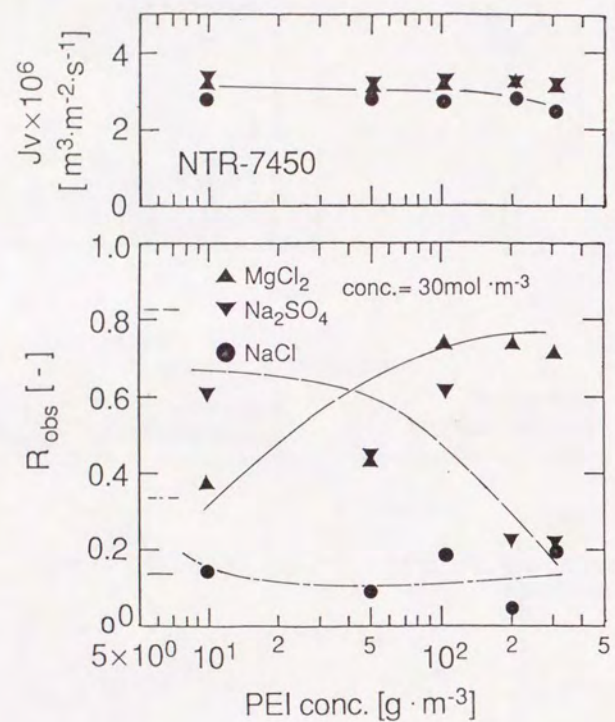


Fig. 6.5.5 PEI濃度と塩阻止率の関係 (NTR-7450)

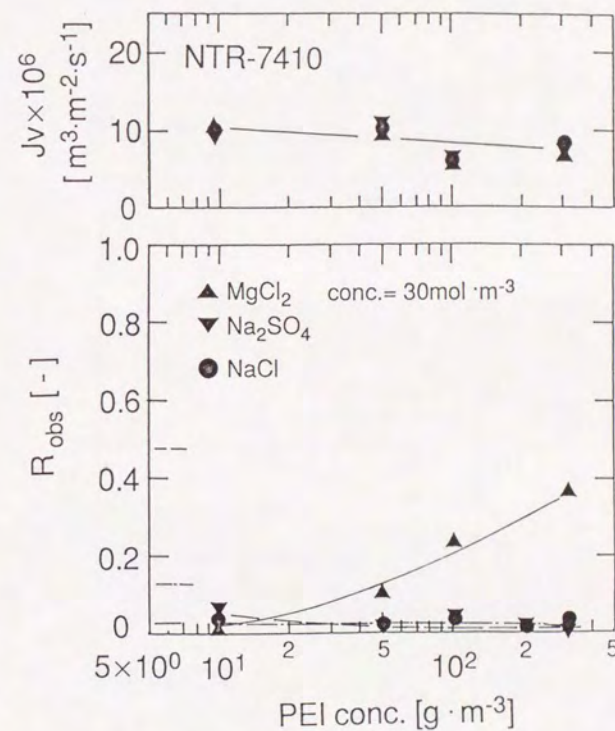


Fig. 6.5.6 PEI濃度と塩阻止率の関係 (NTR-7410)



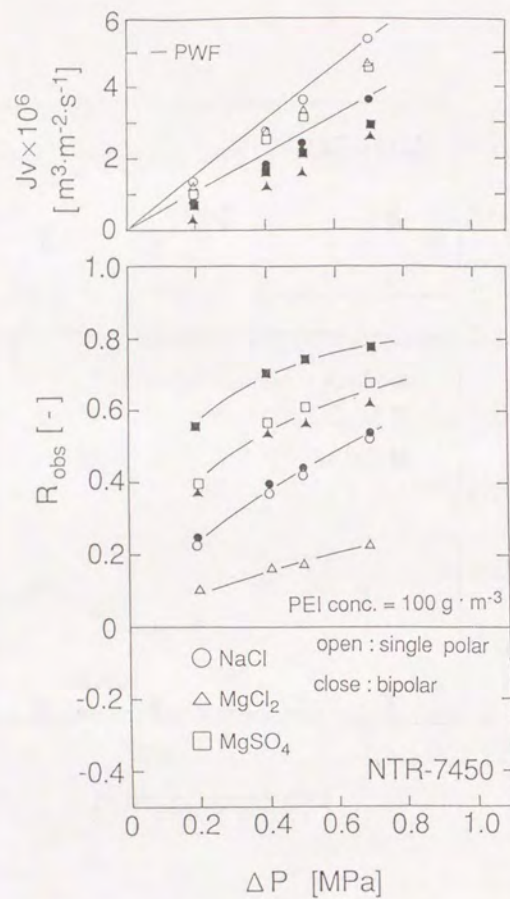


Fig. 6.5.7 透過性能と操作圧力 (PEI)

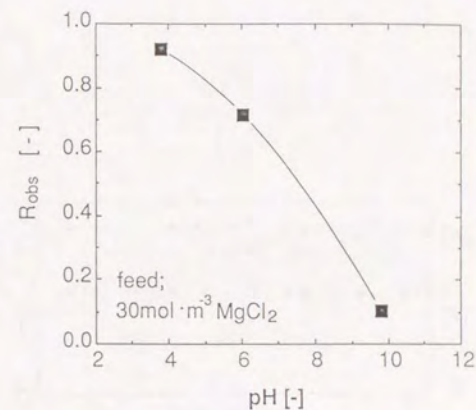


Fig. 6.5.8 阻止率のpH依存性 (PEI 処理膜)

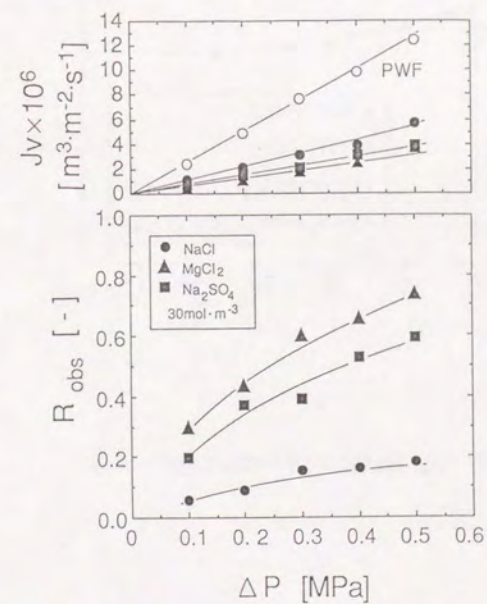


Fig. 6.5.9 透過性能と操作圧力 (4級アミン)



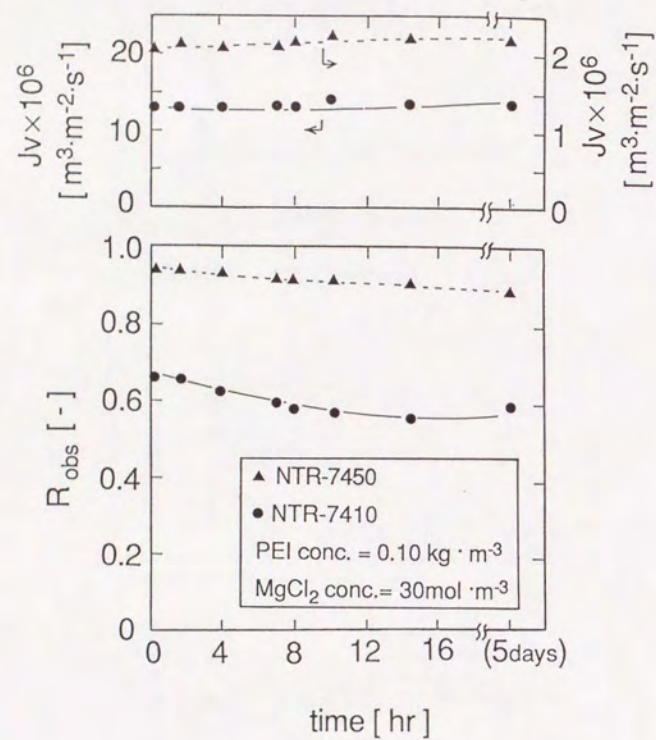


Fig. 6.5.10 バイポーラ膜の安定性

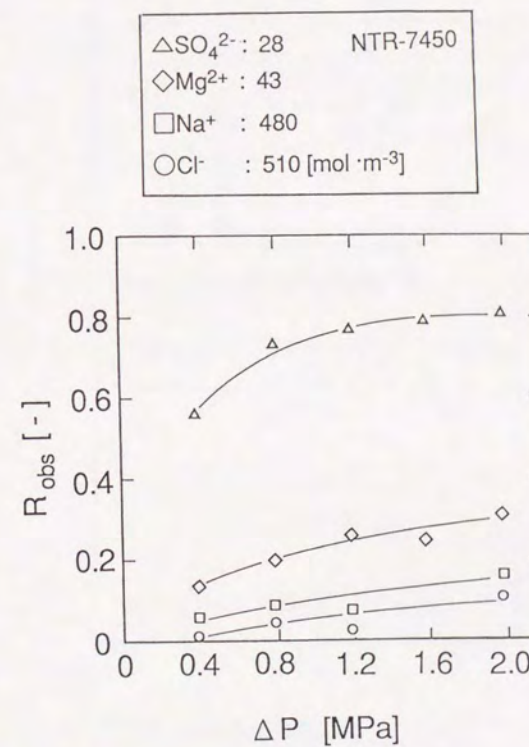


Fig. 6.5.11 人工海水のイオン阻止率 (NTR-7450 : 未処理)



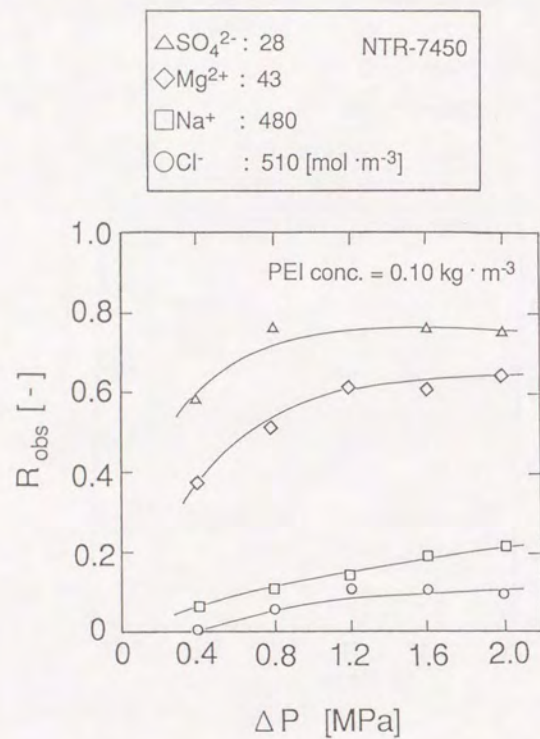


Fig. 6.5.12 人工海水のイオン阻止率 (NTR-7450; PEI 処理)

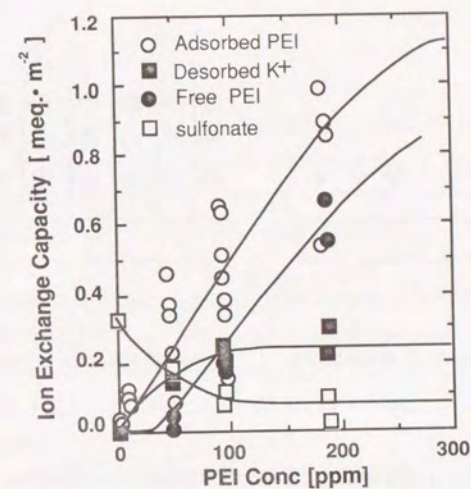
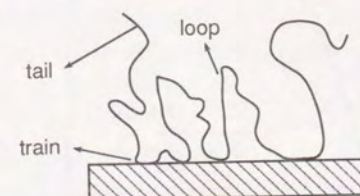


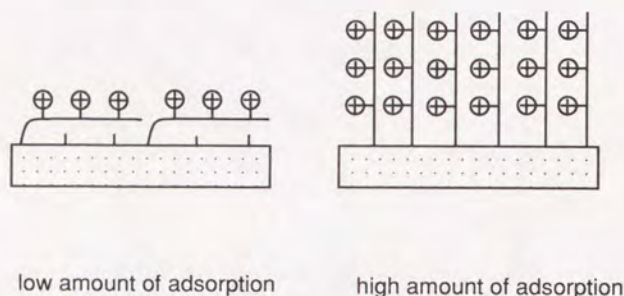
Fig. 6.5.13 膜面積基準のイオン交換量



adsorption model of polyelectrolyte

Fig. 6.5.14 高分子の吸着モデル





Charge Structure Model of Bipolar Membranes

Fig. 6.5.15 バイポーラ膜の解離状態の概念図

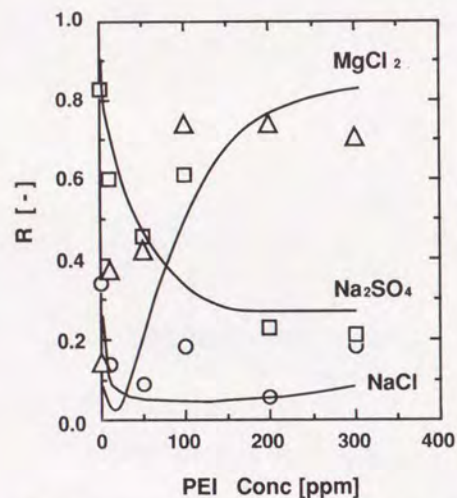


Fig. 6.5.16 PEI濃度と阻止率の関係 (NTR-7450; 供給液  $30 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )  
 (図中の線は、 $k_a$ ,  $CX_a$ ,  $k_b$  を  $1 \times 10^6$ , 4000,  $26 \times 10^3$  とし、NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  の  $CX_b$  をそれぞれ -400, -600, -1300 とした時の計算線)

## 第七章 研究の総括

本研究は、荷電型逆浸透法の透過理論として、固定電荷モデルに基づいた extended Nernst-Planck 式を用いた。extended Nernst-Planck 式の提案は 1960 年代にさかのぼり、古典的理論と位置づけることも可能であろう。透析・電気透析では、体積透過流束項がない Nernst-Planck 式を基礎式として、数多くの研究がなされてきた。透析法・電気透析法では膜の両側の濃度が通常既知であり、その場合の透過流束や膜電位が研究対象となっている。

一方、逆浸透法では、溶質透過流束の基礎式に体積透過流束を含むことが当然であると考えられ、さらに、膜透過側の濃度が体積透過流束によって変化する。従って、荷電型逆浸透法の理論の検証例は、最もシンプルなモデルであると考えられる extended Nernst-Planck 式ですら検証例は非常に少なく、筆者が調べた限りでは電解質混合液の逆浸透分離実験値と理論を定量的に比較した例はなかった。また、最近まで一般に使用可能な荷電型逆浸透膜を容易に入手することは困難であったことも、実験的な検証例も少ない要因の一つであろう。しかし、近年開発された低圧逆浸透膜は一種の荷電膜であることから、今後この方面の研究も加速されるであろう。従って、現在荷電型逆浸透膜の荷電膜としての分離性を、系統的に検討を加えておくことは非常に重要で意義あることと考えた。

本研究は、上記の様な背景の基に、荷電型逆浸透膜の透過機構を明らかにすることを目的として研究を進めてきた。

以下に、本研究を総括する。

第二章では、これまでに提案されている、非平衡熱力学から導出された荷電型逆浸透膜の透過理論を用い、逆浸透実験の実験を解析した。逆浸透法の透過理論の中でパラメーターとして取り扱われていた有効荷電密度と膜構造因子を、透過実験以外の実験手法から求め、透過実験から得られた値との比較を行った。その結果、両者が比較よく一致することを示した。

第三章では、多成分イオン系へ理論の拡張が容易な extended Nernst-Planck 式を基礎式として、電解質単成分の透過の検討を行った。extended Nernst-Planck 式と非平衡モデルとの数値的な比較を行い、両者は比較的一致していることを示した。また、荷電型逆浸透膜は、多価の副イオンを含む電解質溶質に対しては高い阻止率を示すが、多価の対イオン溶質に対しては低い阻止率を示すことを実験的・理論的に確かめた。

第四章では、多成分イオン混合溶液の実験的・理論的な検討を行った。荷電型逆浸透膜は、多価の副イオンと 1 価の副イオンの阻止率の差は大きく、副イオンに対しては価数による選択性が発現するが、対イオン



に対しては価数の選択性が低いことを実験的に明らかにしただけでなく理論的にも明らかにした。また、副イオン混合系では、1価イオンは実験条件によっては透過側で濃縮することも示した。さらに、extended Nernst-Planck 式を基礎式として用い、単成分の透過実験から多成分系の透過実験結果が予測できることを示した。

第五章では、extended Nernst-Planck 式の簡易解析法について検討した。第三、四章では、膜内の電気的な中性条件を仮定して数値的に阻止率を求めたが、より簡易的に阻止率を求める方法を示した。

第六章では、荷電型逆浸透膜に新たな分離機能 - 1-2 価イオン選択性 - を付与する研究を行った。第四章で、荷電型逆浸透膜は、副イオンに対してのみ価数による選択性があることが実験的・理論的に示された。そこで、副イオン・対イオン両方に対して価数選択性を有する荷電型逆浸透膜の開発として、異なる極性の荷電層を層状に有する膜（バイポーラ逆浸透膜）の開発に関する基礎的な検討を行った。また、理論的に 1-2 価イオン選択が向上することを示した。

以上、実験と理論を対応させながら、荷電型逆浸透法の透過分離性について検討を加えたことは、意義ある成果であると考えられる。

次に、今後の展望と課題を記しておく。

本研究では、固定電荷理論と 1 次元 extended Nernst-Planck 式で、荷電型逆浸透膜透過現象のすべてを記述してきた。固定電荷理論では、膜内の溶液はすべて均一であることを仮定しており、細孔の存在・細孔内でイオンが拡散構造をもって分布することなどは考慮していない。今後、膜のミクロな構造に基づいた理論式の確立が必要であろう。しかし、現象を的確に表わし、かつ、理解しやすい定式化の方向も大切である。

逆浸透膜の物性と透過性をより関連づける必要がある。本研究で主に用いた低圧型逆浸透膜は、表面層のみに荷電を有する非対称膜のため、膜の正確なキャラクタリゼーションが困難であった。従って、本研究の膜のキャラクタリゼーションは必ずしも十分とは言えない。今後の課題としたい。

たとえば、イオンの固定化に関する検討も行う必要がある。NMR を用いて、膜の固定解離基に固定化されたイオンの存在を確認した研究例 (Iijima et al. 1984) がある。この方面の研究は、今後ますます必要になると考えられる。

本研究を通じて荷電型逆浸透法の透過分離性について明らかにしたことが、今後の荷電型逆浸透膜の研究の発展・応用につながれば、筆者の大きな喜びである。

## 使用記号

$A_k$	= surface porosity	$[-]$
$a$	= activity in external solution	$[-]$
$a$	= activity in membrane	$[-]$
$C$	= concentration in external solution	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$c$	= concentration in membrane	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\bar{C}$	= average concentration	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$\Delta C$	= concentration difference $(= C_m - C_p)$	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$CX$	= fixed charge density	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$D$	= diffusivity	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
$F$	= Faraday constant 96 485	$[\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}]$
$f$	= ratio of concentration in mixture to in single $(= C^b/C^a)$	$[-]$
$I$	= current density	$[\text{A} \cdot \text{m}^{-2}]$
$j_1$	= ion flux based on membrane pore area	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$j_m$	= ion 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	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$k$	= distribution coefficient	$[-]$
$k^2$	= tortuosity factor	$[-]$
$L_p$	= pure water permeability	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$
$l_p$	= pure water permeability	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}]$
$m_0$	= negatively charged membrane's ion exchanged amount per unit area	$[\text{g} \cdot \text{m}^{-2}]$
$m_1$	= PEI layer's ion exchange amount	$[\text{eq} \cdot \text{m}^{-2}]$
$m_2$	= potassium ion amount desorbed by PEI	$[\text{eq} \cdot \text{m}^{-2}]$
$m_3$	= positive effective ion exchange amount	$[\text{eq} \cdot \text{m}^{-2}]$
$P$	= solute permeability	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
	or hydraulic pressure	$[\text{Pa}]$
$\Delta P$	= transmembrane pressure	$[\text{Pa}]$
$\text{PWF}_q$	= pure water flux for PEI absorbed membrane	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\text{PWF}_0$	= initial pure water flux	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
$q$	= amount of absorbed PEI	$[\text{g} \cdot \text{m}^{-2}]$
$R$	= real rejection $(= 1 - C_p/C_m)$	$[-]$
	or gas constant	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
$R_{obs}$	= observed rejection $(= 1 - C_p/C_b)$	$[-]$
$r_c$	= ratio of feed concentration to fixed charge density $(= C_m/CX_b)$	$[-]$
$r_p$	= pore radius	$[\text{m}]$
$r_s$	= Stokes radius	$[\text{m}]$
$r_t$	= ratio of membrane thickness $(= \Delta x_a/\Delta x_b)$	$[-]$
$r_x$	= ratio of fixed charge density $(= C_a/CX_b)$	$[-]$
$T$	= temperature	$[\text{K}]$
$u$	= mobility	$[\text{C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\bar{v}$	= specific volume	$[\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$
$X$	= charge density	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
$x$	= distance across membrane	$[\text{m}]$
$\Delta x$	= membrane thickness	$[\text{m}]$
$z$	= valence of ion	$[\text{m}]$



$\alpha$	cation transport number ( $= u^+/ (u^+ + u^-)$ )	[-]
$\beta$	convective coupling coefficient	[-]
$\gamma$	activity coefficient	[-]
$\lambda$	ionic equivalent conductivity	[S·cm <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup> ]
$\mu$	chemical potential	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$\mu^E$	electrochemical potential	[J·mol <sup>-1</sup> ]
$\xi$	concentration ratio of effective charge density to feed concentration ( $= \phi X/C_m$ )	[-]
$\phi$	ratio of effective charge density to feed concentration ( $= X/C_m$ )	[-]
$\Delta\pi$	osmotic pressure difference	[Pa]
$\sigma$	reflection coefficient	[-]
$\tau$	transport number through membrane	[-]
$\tau_{app}$	apparent transport number through membrane	[-]
$\phi$	effective charge density coefficient	[-]
$\phi_v$	volume fraction of water in membrane	[-]
$\psi$	electric potential	[V]
$\Delta\psi$	electric potential difference ( $= \psi_p - \psi_m$ )	[V]
$\psi_D$	Donnan potential at interface	[V]

## &lt;subscripts&gt;

- 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)

## &lt;superscript&gt;

- b: mixed solution (blended solution)  
 D: Donnan salt  
 m: solution in membrane  
 o: free solution  
 s: single solution

## 引用文献

- Akred A.R., A. G. Fane and J. P. Friend: "Ultrafiltration membranes and applications", ed. by Cooper A. R., p 353-371, Plenum Press, New York (1980)  
 "Negative rejections of cations in the ultrafiltration of gelation and salt solutions"
- Alexander S., P. M. Chaikin, G. J. Morales, P. Pincus and D. Hone: J. Chemical Physics, 80, 5776-81 (1984)  
 "Charge renormalization, osmotic pressure and bulk modulus of colloidal crystals: Theory"
- Bhattacharyya, D., J. M. McCarthy and R. B. Grieves: AIChE, 20, 1206 (1974)
- Boussouira, B., A. Ricard, R. Audebert: Journal of Polymer Science: Part B, 26, 649-661 (1988)
- Brusilovsky M. and D. Hasson: Desalination, 71, 355-366 (1989)  
 "Prediction of reverse osmosis membrane salt rejection in multi-ionic solutions from single-salt data"
- Cwirko, E. H. and R. G. Carbonell: J. Colloid and Interface Science, 129, 513-531 (1989)  
 "Transport of Electrolytes in Charged Pores: Analysis Using the Method of Spatial Averaging"
- Deen, W. M.: AIChE, 33, 1409-25 (1987)  
 "Hindered Transport of Large Molecules in Liquid-Filled Pores"
- Deen, W. M., B. Satvat and J. M. Jamieson: Am. J. Physiol, 38, F126-39 (1980)  
 "Theoretical Model for Glomerular Filtration of Charged Solutes"
- Deen, W. M. and F. G. Smith: J. Membrane Science, 12, 217-37 (1982)
- Dresner, L.: Desalination, 10, 27-46 (1972)  
 "Some Remarks on the Integration of the Extended Nernst-Planck Equations in the Hyperfiltration of Multicomponent Solutions"
- Dresner, L. and J. S. Johnson: "Principles of Desalination, Part B", 2nd ed., ed. by K. Spiegler and A.D. Laird, p.401, Academic Press, New York (1980)
- Elta, E.: Desalination, 6, 1-12 (1969)  
 "The determination of the intrinsic characteristics of reverse osmosis membranes"
- Gross R. J. and J. F. Osterle: J. Chemical Physics, 49, 228-234 (1968)  
 "Membrane Transport Characteristics of Ultrafine Capillaries"
- Helferich F.: "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York (1962)
- Henkens W.C.M., J.C. Eijssers and J.A.M. Smit: J. Membrane Science, 5, 149-171 (1979)  
 "Osmotic properties of a modified cellulose acetate membrane: The reflection coefficient and its dependence on the volume flow"



- Henkens W.C.M. and J.A.M. Smit: Desalination, 28, 65-85 (1979)  
"Salt rejection and flux in reverse osmosis with compactible membranes"
- Hijnen H. J. M., J. Van Daalen and J. A. M. Smit: J. Colloid and Interface Science, 107, 525-539 (1985)  
"The Application of the Space-Charge Model to the Permeability Properties of the Charged Microporous Membranes"
- Higuchi A. and T. Nakagawa: J. Membrane Science, 32, 267-280 (1987)  
"Membrane potential and permeation of salts across bipolar membrane"
- Hoffer, E. and O. Kedem: Desalination, 2, 25-39 (1967)  
"Hyperfiltration in Charged Membranes: The Fixed Charge Model"
- Hoffer, E. and O. Kedem: Desalination, 5, 167-72 (1968)  
"Negative Rejection of Acids and Separation of Ions by Hyperfiltration"
- Hoffer, E. and O. Kedem: J. Physical Chemistry, 24, 3638-41 (1972)  
"Hyperfiltration in Charged Membranes.  
Prediction of Salt Rejection from Equilibrium Measurement"
- Hoffer, E. and O. Kedem: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11, 221-5 (1972)  
"Ion Separation by Hyperfiltration Through Charged Membranes. 1. Calculation Based on TMS Model"
- Hoffer, E. and O. Kedem: Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11, 226-8 (1972)  
"Ion Separation by Hyperfiltration Through Charged Membranes.  
2. Separation Performance of Collodion-Polybase Membranes"
- Iijima T., Y. Kimura, I. Ando and S. Amiya: Makromol. Chem., Rapid Commun., 5, 301-303 (1984)  
"A nuclear magnetic resonance investigation of the mobility of sodium ions in charged cellulosic membranes"
- Ikeda, K., T. Nakano, H. Ito, T. Kubota and S. Yamamoto: Desalination, 68, 109 (1988)
- Ito K., N. Ise and T. Okubo: J. Chemical Physics, 82, 5732-36 (1985)  
"Determination of the number of effective charge of colloidal particles by transference measurements"
- Jacazio G., R. F. Probstein, A. A. Soninn and D. Yung, J. Physical Chemistry, 76, 4015-23 (1972)  
"Electrokinetic Salt Rejection in Hyperfiltration through Porous Materials.  
Theory and Experiment"
- Jagur-Grodzinski J. and O. Kedem: Desalination, 1, 327-341 (1966)  
"Transport coefficients and salt rejection in uncharged hyperfiltration membranes"
- Jitsuhara, I. and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 16, 389-393 (1983)  
"Structure and Properties of Charged Ultrafiltration Membranes Made of Sulfonated Polysulfone"
- Jitsuhara, I. and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 16, 394-399 (1983)  
"Rejection of Inorganic Salts by Charged Ultrafiltration Made of Sulfonated Polysulfone"

- Johnson J.S.Jr., R. E. Minturn and P.H. Wadia: J. Electroanal. Chem., 37, 267 (1972)  
"Hyperfiltration 21. Dynamically formed hydrous Zr(IV) oxide-polyacrylate membranes"
- Jonsson G.: J. Membrane Science, 14, 211-227 (1983)  
"Concentration profiles and retention-flux curves for composite membranes in reverse osmosis"
- Katchalsky A. and P.F. Curran: "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics", Harvard University Press (1964) , 青野ら訳 生物物理学における非平衡熱力学 みすず書房
- Kamo N., Y. Toyoshima, H. Nozaki and Y. Kobatake: Kolloid Z. u. Z. Polymers, 248, 914-921 (1971)  
"Fixed charge density effective to membrane phenomena.  
Part 1: Mobilities and activity coefficients of small ions in charged membranes"
- Kamo N., Y. Toyoshima and Y. Kobatake: Kolloid Z. u. Z. Polymers, 249, 1061-8 (1971)  
"Fixed charge density effective to membrane phenomena.  
Part 2: Hydrodynamically effective charge of membranes"
- Kedem, O. and A. Katchalsky: J. Gen. Physiol., 45, 143-179 (1961)  
"A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability"
- Kedem, O. and A. Katchalsky: Trans. Faraday Soc., 59, 1918-1930 (1963)  
"Permeability of composite membranes  
Part 1.-Electric current, volume flow and flow of solute through membranes"
- Kedem, O. and A. Katchalsky: Trans. Faraday Soc., 59, 1931-1940 (1963)  
"Permeability of composite membranes Part 2. Parallel elements"
- Kedem, O. and A. Katchalsky: Trans. Faraday Soc., 59, 1941-1953 (1963)  
"Permeability of composite membranes Part 3. Series array of elements"
- 君塚 英夫: "イオンの膜透過—その非平衡熱力学的基础—", 共立出版 (1988)
- Kimura S., J. Irie and T. Miyauchi: Maku, 1, 67 (1976)
- Kimura S. and A. Tamano: "Membrane and Membrane Separation Process", ed. by Drioli and Nakagaki, Plenum Press, p.447 (1986)
- Kimura S. G.: Ind. Eng. Chem. Res. Develop., 10, 335-339 (1971)  
"Reverse osmosis performance of sulfonated pol(2,6-dimethylphenylene ether) ion exchange membranes"
- Kinoshita T., T. Yamashita, T. Iwata, A. Takizawa and Y. Tsujita: J. Macromol. Sci. - Phys., B22, 1-18 (1983)  
"Ionic salt permeabilities and membrane potentials of glutamic acid-methyl-L-glutamate copolymer membranes"
- 北原文雄、古澤邦夫: "分散・乳化系の化学", 工学図書 (1979)



- Kobatake, Y. and N. Kamo: Prog. Poly. Sci. Japan, 5, 257 (1973)  
"Transport processes in charged membranes"
- Kraus K. A., A. J. Shor and J. S. Johnson Jr.: Desalination, 2, 243-266 (1967)  
"Hyperfiltration studies 10. Hyperfiltration with dynamically-formed membranes"
- Kujawski W. and A. Narebska: J. Membrane Science, 56, 99-122 (1991)  
"Transport of electrolytes across charged membranes. Part 4. Frictional interactions of the neutral and alkaliine permeants and the permeability/ reflection phenomena"
- Kurihara, M., T. Uemura, N. Nakagawa and T. Tonomura: Desalination, 54, 75 (1985)
- Lesan R., Tamaschke J., Y. Kamiyama and T. Shintani: Ultrapure, April 24, 18-24 (1990)  
"A comparison of different classes of spiral-wound membrane elements at low concentration feed"
- Lonsdale, H. K., W. Pusch and A. Walch: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71, 501-14 (1975)  
"Donnan-membrane Effects in Hyperfiltration of Ternary Systems"
- Malone D. M. and J. L. Anderson: Chemical Engineering Science, 33, 1429-40 (1978)  
"Hindered Diffusion of Particles through Small Pores"
- Martinez L., M. A. Gigoso, A. Hernandez and F. Tejerina: J. Membrane Science, 35, 1-20 (1987)  
"Study of some electrokinetic phenomena in charged microcapillary porous membranes"
- Martinez L., A. Hernandez and F. Tejerina: Separation Science and Technology, 23, 243-259 (1988)  
"Diffusive salt permeation properties of charged membranes at low charge densities. Experimental verification of space charged model"
- Martinez L., F. Martinez, A. Hernandez and F. Tejerina: J. Colloid and Interface Science, 132, 27-33 (1989)  
"Streaming potential of some polycarbonate microporous membranes when bathed by LiCl, NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> aqueous solutions"
- Menon K.S. and H.G. Spencer: Desalination, 69, 115 (1988)
- Mizutani Y., Kaisui Gakkai-shi, 44, 93-110 (1990)  
"Ion exchange membranes with preferentially permselectivity for monovalent ions"
- Mizutani Y., J. Membrane Science, 54, 233-258 (1990)  
"Ion-exchange membranes preferentially permselective for monovalent ions"
- Much W. D., L. P. Zestar and J. L. Anderson: J. Membrane Science, 5, 77-102 (1979)
- Nakagawa Y., K. Edogawa, Kurihara M., and T. Tonomura, ACS Symposium Series 281, 187-199, (1985)  
"Solute separation and transport characteristics through polyether composite PEC-1000 reverse osmosis membranes"
- Nakao, S and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 15, 200-(1982)  
"Models of Membrane Transport Phenomena and their Applications for Ultrafiltration Data"

- Nakao, S.: "Encyclopedia of Fluid Mechanics" p.987, Gulf Publishing Company, Houston (1986)
- Nakao, S., H. Osada, H. Kurata, T. Tsuru and S. Kimura: Desalination, 70, 191-205 (1988)  
"Separation of proteins by charged ultrafiltration membranes"
- Ogumi, Z. Y. Uchimoto and Z. Takehara: J. Electrochem. Soc., 137, 1430-1435 (1990)  
"Modification of ion exchange membrane surface by plasma process"
- Ogumi, Z. Y. Uchimoto, M. Tsujikawa, K. Yasuda and Z. Takehara: J. Membrane Science, 54, 163-174 (1990)  
"Modification of ion exchange membrane surface by plasma process. Part 2. Monovalent cation permselective membrane from perfluorosulfonate cation exchange membrane"
- Okahata Y., H. Noguchi and T. Seki: J. Membrane Science, 24, 169-183 (1985)  
"Selective pH gradient formation across capsule membrane corked with charged synthetic bilayer"
- Okubo T.: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 1064-69 (1987)  
"Determination of the effective charge numbers of colloidal spheres by electrophoretic mobility measurements"
- Perry M. and Linder C.: Desalination, 71, 233-245 (1989)  
"Intermediate reverse osmosis ultrafiltration (RO UF) membranes for concentration and desalination of low molecular weight organic solute"
- Probststein, R. F., A. A. Sonin and D. Yung: Desalination, 13, 303-316 (1973)  
"Brackish water salt rejection by porous hyperfiltration membranes"
- Push W.: J. Membrane Science, 77, 35-54 (1990)  
"Performance of RO membranes in correlation with membrane structure, transport mechanisms of matter and module design (fouling). State of the art"
- Rangarajan R., M. A. Mazis, T. Matsuura and S. Sourirajan: Ind. Eng. Process Des. Dev., 24, 977-985 (1985)  
"Predictability of membrane performance for mixed-solute reverse osmosis systems. 4. System: Cellulose acetate-nine seawater ions-water"
- Rautenbach, R. and A. Groschel: Desalination, 77, 73-84 (1990)  
"Separation potential of nanofiltration membranes"
- Sata T.: J. Colloid and Interface Science, 44, 393-407 (1973)  
"Modification of properties of cation exchange membranes 2. Transport properties of cation exchange membranes in the presence of water-soluble polymers"
- Sata T., R. Izuo and K. Tanaka: J. Membrane Science, 45, 197-208 (1989)  
"Modification of the transport properties of ion exchange membranes. 9. Layer formation on a cation exchange membranes by acid-amide bonding, and transport properties of the resulting membranes"
- Schlögl R.: Berichte der Bunsengesellschaft, 70, 400-414 (1966)  
"Membrane Permeation in System far from Equilibrium"



- Smit J. A. M.; J. Colloid and Interface Science, 132, 413-424 (1989)  
"Reverse Osmosis in Charged Membranes: Analytical Predictions from the Space-Charge Model"
- Smit J. A., J. C. Eijerman and A. J. Staverman, J. Physical Chemistry, 72, 2168-2174 (1975)  
"Friction and partition in membranes"
- Sonin A. A. and G. Grossman: J. Physical Chemistry, 76, 3996-4006 (1972)  
"Ion transport through layered ion exchange membranes"
- Spiegler K. S., Trans. Faraday Soc. 54, 1409- (1958)
- Spiegler, K. S. and O. Kedem: Desalination, 1, 311-326 (1966)  
"Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): Criteria for efficient membranes"
- Takada K., Y. Nakata and K. Ohira, Kobunshi Ronbunshu, 45(1), 47-53 (1988)  
"Application of Substituted Polyacetylenes to Semipermeable Membrane  
- Possibility of Loose RO membranes -"
- Tanaka Y. and M. Seno : J. Membrane Science, 8, 115-127 (1981)  
"Treatment of ion exchange membranes to decrease divalent ion permeability"
- Tasaka, M., N. Aoki, Y. Kondo and M. Nagasawa: J. Phys. Chem., 79, 1307 (1975)  
"Membrane potentials and electrolyte permeation velocities in charged membranes"
- Taskinen P., K. Kontturi and A. Sipila: Finn. Chem. Lett., 97-102 (1980)  
"Validity of the Goldman constant field assumption in solution of Nernst-Planck equations for ionic flows in thin porous membranes"
- Tiravanti G. and R. Passino: J. Membrane Science, 13, 349-363 (1983)  
"A new direct current method for resistance measurements of ionic membranes and its application to composite membranes"
- Tsuru T., S. Nakao and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 23(5), 604-610 (1990)  
"Effective charge density and pore structure of charged ultrafiltration membranes"
- Tsuru T., S. Nakao and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 24(4), 511-517 (1991)  
"Calculation of Ion Rejection by Extended Nernst-Planck Equation with Charged Reverse Osmosis Membranes for Single and Mixed Electrolyte Solution"
- Tsuru T., M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura: J. Chem. Eng. Japan, 24(4), 518-524 (1991)  
"Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with Charged Membranes:  
experiment and analysis"
- Ueda T., N. Kamo, N. Ishida and Y. Kobatake: J. Physical Chemistry, 76, 2447-53 (1972)  
"Effective fixed charge density governing membrane phenomena. 6. Further study of activity coefficients and mobilities of small ions in charged membranes"
- Urairi M., T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura: submitted to J. Membrane Science  
"Bipolar reverse osmosis membranes for the separation of mono- and divalent ions"

- Versluijs C. W. and J. A. M. Smit: J. Membrane Science, 14, 229-248 (1983)  
"Osmometry with doublelayer membranes"
- Vonk M. W. and J. A. M. Smit: J. Colloid and Interface Sci., 96, 121-134 (1983)  
"Positive and negative ion rejection curves of mixed electrolytes in reverse osmosis with a cellulose acetate membrane. An analysis on the basis of the generalized Nernst-Planck equation"
- Vonk M. W. and J. A. M. Smit: Ber. Bunsengen. Phys. Chem. 88, 724-732 (1984)  
"The application of generalized Nernst-Planck Equations to the description of ion retention in the hyperfiltration of mixed electrolyte solution through a neutral membranes"
- Vonk M. W. and J. A. M. Smit: Desalination, 48, 105-119 (1983)  
"Thermodynamics of ternary systems in reverse osmosis"
- Yasuda M., Y. Kobatake and H. Fujita: J. Physical Chemistry, 72, 2871-76 (1968)  
"Studies of membrane phenomena. 7. Effective charge density"
- Yokoyama Y., A. Tanioka and K. Miyasaka: J. Membrane Science, 43, 165-175 (1989)  
"Preparation of a single bipolar membranes by plasma-induced graft polymerization"



# 参考

本論文の内容は、以下の形で報告されている。

## 《論文など》

- 1) Tsuru, T., S. Nakao and S. Kimura  
J. Chemical Engineering of Japan, 23(5), 604-610 (1990)  
"Effective Charge Density and Pore Structure of Charged Ultrafiltration Membranes"
- 2) Tsuru, T., S. Nakao and S. Kimura  
J. Chemical Engineering of Japan, 24(4), 511-517 (1991)  
"Calculation of Ion Rejection by the Extended Nernst-Planck Equation with Charged Reverse Osmosis Membranes for Single and Mixed Electrolyte Solutions"
- 3) Tsuru, T., M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura  
J. Chemical Engineering of Japan, 24(4), 518-524 (1991)  
"Reverse Osmosis of Single and Mixed Electrolytes with Charged Membranes: Experiments and Analysis"
- 4) Urairi M. Tsuru T. S. Nakao and S. Kimura:  
J. Membrane Science, submitted  
"Bipolar Reverse Osmosis Membranes for the Separation of Mono- and Divalent Ions"
- 5) Tsuru, T., S. Nakao and S. Kimura  
in preparation  
"Applicability of Constant Electric Field Assumption for Charged Reverse Osmosis Membranes"
- 6) Tsuru, T., S. Nakao and S. Kimura  
in preparation  
"Ion Transport through Bipolar Reverse Osmosis Membranes"

## 《国際学会発表》

- 1) Tsuru, T., S. Nakao and S. Kimura  
The 1989 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies  
Hawaii(1989.12)  
"Reverse Osmosis Separation of Electrolytes with Charged Membranes"
- 2) Tsuru, T., M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura  
Desalination and Water-Reuse, Malta(April, 1991)  
"Negative Rejection of Anions in the Loose Reverse Osmosis Separation of Mono- and Divalent Ion Mixtures"
- 3) Tsuru, T., M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura  
International Conference on Ion Exchange '91, Tokyo(Oct. 1991)  
"Ion Separation by Reverse Osmosis with Mono- and Bipolar Membranes"

## 《学会発表—国内》

- 1) 化学工学協会第18会秋季大会, M312  
"荷電型限外濾過膜に関する研究"
- 2) 化学工学協会年会第50年会, B203  
"有効荷電密度に基づいた荷電型限外濾過膜の輸送係数の解析"
- 3) 化学工学協会53年会, G113 (1988)  
"電気限外濾過法によるアミノ酸及びタンパク質の分離"
- 4) 化学工学協会関東支部大会, SA202 (1988)  
"荷電型限外濾過膜によるタンパク質の分離"
- 5) 化学工学協会21回秋季大会, L202 (1988)  
"荷電膜による無機溶質の分離"
- 6) 都留稔了、中尾真一、木村尚史  
日本海水学会第40年会, 16 (1989)  
"荷電膜によるスケール成分の分離"
- 7) 化学工学協会22回秋季大会, O309 (1989)  
"荷電型逆浸透膜の透過機構"
- 8) 化学工学協会第55年会, O112 (1990)  
"荷電型逆浸透膜によるイオン分離"
- 9) 都留稔了、中尾真一、木村尚史、浦入正勝  
日本海水学会第41年会, 10 (1990)  
"荷電型逆浸透膜による1価—2価イオンの分離"
- 10) 都留稔了、中尾真一、木村尚史  
日本膜学会第12年会, (1990)  
"荷電型逆浸透膜によるイオン分離—一定電位勾配の仮定の適用—"
- 11) 浦入正勝、都留稔了、中尾真一、木村尚史  
化学工学協会23回秋季大会 (1990)  
"正・負の荷電層を有する膜の透過性能"
- 12) 都留稔了、浦入正勝、中尾真一、木村尚史  
膜シンポジウム'90 (1990)、京都  
"1—2価イオン選択性を有する荷電型逆浸透膜の開発"
- 13) 都留稔了、矢部俊夫、中尾真一、木村尚史  
化学工学協会年会 (1991)、東京  
"バイポーラ逆浸透膜の透過特性"
- 14) 都留稔了、浦入正勝、中尾真一、木村尚史  
日本海水学会 (1991)、福岡  
"バイポーラ膜によるイオンの分離"



謝詞 吉辛

著者が本論文の研究テーマにとりかかってから約6年になります。本論文は、その期間に行った研究をまとめたものです。

研究の進展の遅い著者を暖かく御指導いただいただけでなく、荷電膜の研究ができる環境を著者に与えて下さいました 木村 尚史 教授に心から感謝いたします。

中尾 真一 助教授には、論文のまとめ方や研究方針の細かい点にいたるまでご助言、御議論いただいた上に、私事にもわたりご相談、ご激励頂きました。深く感謝いたします。

浦入 正勝 氏（日東電工株式会社）の貴重な御協力で、本研究をまとめることができました。厚く御礼申し上げます。

また、研究全般にわたって、御指導、御助力頂きました 菅原 孝 技術官、谷村 志乃夫 助手に感謝の意を表します。談話会での議論だけでなく、木村研究室の職員としてもいろいろとお世話になりました。

東京大学生産技術研究所における研究で、膜の基礎から教えていただいた 野村 剛志 技術官に謝意を表します。

古崎 新太郎 教授、斉藤 泰和 教授、斉藤 恭一 助教授には、本研究をまとめるに当たり、貴重な御意見を頂きました。誠にありがとうございました。

本研究室の先輩である 岡崎 素弘 氏、玉野 明義 氏、後輩にあたる 田辺 俊哉 氏、樋口 浩之氏、矢倉 秀紀氏、川勝 孝博 氏、山口 猛央 氏には、たいへんお世話になりました。研究に関して大いに啓発されとともに、楽しい時間を共に過ごすことができました。ありがとうございました。

化学工学科の教職員、及び、本研究室に在籍した院生、学生の皆様に多大なるご御協力、ご激励を頂きました。深く感謝の意を表します。

最後に、著者の両親である 都留 寸、洋子、及び、妻 恵子 に感謝の意を表するものです。

1991年 7月

都留 稔了



