一般論文

バイポーラー膜およびイオン交換膜を利用した電気透析における
アルカリ側 pH ステップの形成

高橋 博*, 牧田 健吾, 檜内 悦子

秋田大学大学院理工学研究科 〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町 1-1

(受付日: 2017 年 6 月 5 日; 受理日: 2017 年 7 月 7 日)

要 旨

バイポーラー膜およびイオン交換膜を用い、アルカリ側の pH ステップを有する電気透析の開発を行った。電気透析は 6 室からなり、陽イオン交換膜、バイポーラー膜、および 3 枚の陰イオン交換膜で仕切られている。電気透析槽に電圧を加えると、バイポーラー膜の陰イオン交換層側から水酸化物イオンが生成し、陽極側に設置した陰イオン交換膜間を移動した。水酸化物イオンの濃度は各室に存在する陽イオンの濃度と一致し、電気透析槽内にアルカリ側の pH ステップが形成された。さらに、この手法を L-グルタミン酸と L-メチオニンの分離に応用した結果、pH ステップを 8~13 の範囲に設定すると、L-グルタミン酸が陽極室に蓄積するとともにメチオニンが他室に残存し、pH ステップを用いることで L-グルタミン酸とメチオニンの分離が達成された。

キーワード: バイポーラー膜, 電気透析, pH ステップ

1. 緒言

バイポーラー膜は陽イオン交換層と陰イオン交換層からなる複合膜であり、電解質を含む水溶液で膜の両側を満たし電圧を印加すると、接合界面近傍において水解離反応が進行し、陽イオン交換層側から水素イオンを、陰イオン交換層側から水酸化物イオンを生成することができる特徴を有する¹⁾。そのため、系への新たな物質の添加を嫌う食品^{2,3)}や発酵^{4,5)}の分野においては好適に用いられることが多い。

一般にバイポーラー膜を利用して電気透析を行う場合、そのほとんどが 1 種類のイオン交換膜の両側をバイポーラー膜で仕切った 2 室を基本ユニットとするタイプ、あるいは通常の電気透析と同様に、通常のイオン交換膜を交互に配置した脱塩室を設け、両サイドに存在する濃縮室をバイポーラー膜で仕切る 3 室を基本ユニットとする構成が多い^{6,7)}。これは、主な用途が、有機酸塩から有機酸への転換など、塩の置換を目的とすることに起因すると考えられる。そのため、バイポーラー膜電気透析については、塩の置換に関連する濃度、電流密度など操作条件の影響を調べた研究は多い⁸⁻¹⁰⁾ものの、膜の配置、組み合わせなどの基本的な装置構成と物質移動特性の関係を調べた研究¹¹⁾はほとんど見あたらない。

その中で、Takahashi *et al.*¹²⁾は、バイポーラー膜と陽イオン交換膜を用いて電気透析槽内に酸性側の pH ステップ

を形成する方法を考案し、pH ステップの形成に関する基本原理を明らかにした。しかしアルカリ側の pH ステップの形成や得られる pH ステップの活用に関するデータは見当たらず、基礎的なデータの蓄積が望まれる。

そこで本研究では、バイポーラー膜電気透析に関する基礎研究の一環として、バイポーラー膜と通常のイオン交換膜を組み合わせた電気透析槽内にアルカリ側の pH ステップを形成する技術を確立し装置内の物質移動特性を明らかにするとともに、さらにアミノ酸を用いて分離特性を調べることによって本手法の展開の可能性について検討を行うことを目的とする。

2. 実験

2.1 実験装置および原理

Fig. 1 に本実験で使用した電気透析セルの概略を示す。電気透析槽は、透明アクリル樹脂製の電気透析セルであり、陰極側から旭硝子社製陽イオン交換膜 SELEMION CMV, (株)ASTOM 社製バイポーラー膜 BP1-E, 旭硝子社製陰イオン交換膜 SELEMION AMV 3 枚の合計 5 枚のイオン交換膜を配置した。なお各膜間の距離は 1×10^{-2} m, また有効膜面積は 5×10^{-3} m² である。電気透析槽内の各室に所定の濃度に調製した塩化ナトリウム水溶液を流し、陽極と陰極間に電圧を印加すると、バイポーラー膜の陰極面から水素イオンが、また I 室の陽極面からは水酸化物イオ

* Corresponding Author E-mail: jr7mlf@ac5.as.akita-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic diagram of BP-A electrodesialysis system with a bipolar and ion-exchange membranes.

ンが電氣的に生成し、その一部は塩化物イオンの一部と置換しながらさらに陽極側の陰イオン交換膜を透過して陽極室に達する。一方、図中に示す I, II, III 室中のナトリウムイオンは陰イオン交換膜の存在により各室に留まることから、各室の塩化物イオンがすべて水酸化物イオンに置換すると水酸化物イオンの濃度はナトリウムイオンの濃度に等しくなる。この時、各室でナトリウムイオンの濃度が異なると、得られる水酸化物イオン濃度も室間で異なることから、結果として電気透析槽内にアルカリ側の pH ステップを形成することが可能となる。実験は、溶液 $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ をリザーバタンクと電気透析槽間で回分循環操作により流すとともに、一定の電流密度の下で行った。実験中、任意の時間で溶液をサンプリングし、水酸化物イオン濃度、pH、塩化物イオン濃度、アミノ酸の濃度を測定した。

2.2 分析方法

分析は、水酸化物イオン濃度に関しては中和滴定法、塩化物イオンの濃度に関しては Mohr 法で、pH は pH メータで行い、アミノ酸の分析に関しては既報¹³⁾と同様に OPA プレカラム誘導体化法を用いるグラジエント溶離逆相クロマトグラフィーで行った。

3. 理論

本手法における pH ステップの形成を理解するために、装置内のイオン物質移動を基にしたモデルにより解析を行い、実験結果と比較して考察を行う。

3.1 モデルの構築

今、 i 室における j 化学種の濃度を $C_{i,j}$ 、膜透過速度を $J_{i,j}$ と表すと、各室における物質収支は Table 1 の変数表より、 $i=1$ 室における水酸化物イオン ($j=1$) に関しては

Table 1 Compartment No.(i), and species No.(j)

$i, j =$	1	2	3	4
Compartment No. i	I	II	III	—
Species No. j	OH^-	Cl^-	H^+	Na^+

$$\frac{dC_{1,1}}{dt} = \frac{S}{V} \left(\eta \frac{I}{F} - J_{1,1} \right) \quad (1)$$

を得る。また塩化物イオン ($j=2$) については

$$\frac{dC_{1,2}}{dt} = -\frac{S}{V} J_{1,2} \quad (2)$$

を得る。ここで η は水酸化物イオンの生成に関する電流効率を表す。同様に $i=2$ 室以降については

$$\frac{dC_{i,j}}{dt} = \frac{S}{V} (J_{i-1,j} - J_{i,j}) \quad (i=2,3,\dots, j=1,2) \quad (3)$$

を得る。また、イオン交換膜内のイオンの膜透過は Nernst-Planck の式に従うと仮定すると、 i 室における z_j 価の電荷を有する j 化学種の膜透過速度 $J_{i,j}$ は次式で表される。

$$J_{i,j} = -D_j \left(\frac{d\bar{C}_{i,j}}{dx} + z_j \bar{C}_{i,j} \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (4)$$

ここで電流が流れる条件を用いて整理し、さらに拡散の影響が無視できると仮定すると Eq.(5) を得る。

$$J_{i,j} = \frac{z_j D_j \bar{C}_{i,j}}{\sum_{j=1}^2 z_j^2 D_j \bar{C}_{i,j}} \frac{I}{F} \quad (5)$$

一方、 i 室における溶液の電氣的中性条件、水の解離平衡は Eqs.(6), (7) で与えられる。

$$\sum_{j=1}^2 z_j C_{i,j} = \sum_{j=3}^4 z_j C_{i,j} \quad (6)$$

$$C_{i,1} \cdot C_{i,3} = k_w \quad (7)$$

一方、各室には陰イオンとして水酸化物イオンと塩化物イオンが存在していることから、陰イオン交換膜におけるイオン交換平衡は次式で与えられる。

$$K_1^2 = \frac{\bar{C}_{i,2}^{z_1} \cdot \bar{C}_{i,1}^{z_2}}{\bar{C}_{i,1}^{z_2} \cdot \bar{C}_{i,2}^{z_1}} \quad (8)$$

また、 i 室における陽イオン交換膜内の電氣的中性条件は次式で表される。

$$Q_A \rho_A = \sum_{j=1}^2 z_j \bar{C}_{i,j} \quad (9)$$

したがって、これらの式を連立し Eq.(10) の初期条件

$$\text{at } t=0, C_{i,j} = C_{i,j,0} \quad (10)$$

の下で **Table 2** に示すパラメータの値を用いて Runge-Kutta-Gill 法により数値積分を行うと、各室における化学種の濃度を求めることができる。

4. 実験結果および考察

4.1 電気透析槽内における pH ステップの形成

I, II, III 室における塩化ナトリウム水溶液の濃度をそれぞれ 8, 4, 2 mol/m³ とし、電流密度 10 A/m² の下で電気透析を行った場合の塩化物イオン、水酸化物イオンの各濃度、および pH の経時変化を **Fig. 2** に示す。図より、通電を開始すると I 室において水酸化物イオンが生成すると共に、これに対応して塩化物イオンが減少していることが分かる。また、この時の溶液中の陰イオン濃度の和はナトリウムイオンの濃度とほぼ等しく、各室においては電気的中性条件が成り立つようにイオンが存在していることが分かる。この他、II 室および III 室においても、塩化物イオンの減少ならびに水酸化物イオンの増加が観測され、これらは室間で若干傾向が異なることから隣室間のイオンの流入と流出の影響を受けていると考えられる。一方、各室の

Table 2 Parameters used for simulation

ionic species	D_j [m ² /s]	K_1^2 [-] ¹⁴⁾	z_j
OH ⁻ ($j=1$)	1.0×10^{-10}	—	1
Cl ⁻ ($j=2$)	2.2×10^{-11}	9.3	1
H ⁺ ($j=3$)	—	—	1
Na ⁺ ($j=4$)	—	—	1
ion exchange capacity ¹⁴⁾	Q_A [mol/kg]	1.64	
density ¹⁴⁾	ρ_A [Mg/m ³]	1.43	
dissociation constant	k_w [(kmol/m ³) ²]	1.0×10^{-14}

Fig. 2 Time courses of concentrations of hydroxide and chloride ions during electrodialysis. The curve lines in the figures were calculated by model.

pH は時間の経過と共に増加し、I > II > III の順で高くなる pH ステップが装置内に形成されたことが分かる。なお、図中に示す各線はモデルによる計算値であるが、計算にあたり、実験は電解質の濃度がある程度高くかつ比較的低い電流密度の下で行ったことから、ジュール損による電流の損失は少ないと仮定し、バイポーラー膜からの水酸化物イオンの生成効率 η を 100% と仮定してすべての解析を行った。図中の各線で示した値は、各室におけるイオンの移動特性ならびに pH ステップの傾向を比較的良好に表していることが分かる。

塩化ナトリウムの濃度が 40, 20, 10 mol/m³ の水溶液を用い、I, II, III 室に 10, 20, 40 mol/m³ で流した場合 (A)、および 40, 10, 20 mol/m³ で流した場合 (B) における pH の経時変化を **Fig. 3** に示す。図 (A), (B) のいずれの場合においても pH は時間の経過と共に増加し、その後ほぼ一定の値に達することが分かる。また、得られる pH の値は塩化ナトリウム濃度の高低に対応し、pH が徐々に増加するステップ (A) や、凹凸のようなステップ (B) など、装置内に任意のアルカリ側の pH ステップが形成されることが分かる。なお、図中の各線はモデルによる計算値であるが、実験結果の傾向をほぼ説明していることが分かる。

これまで得られた結果を基に pH がほぼ収束した際の塩化ナトリウム濃度と pH の関係を調べた。**Fig. 4** に **Table 3** に示す各条件で実験を行った場合の、塩化ナトリウム水溶液の濃度と得られた pH の関係を示す。すべての実験値は、図中に示す pH = 14 - pNa の直線上にプロット

Fig. 3 Time courses of pH steps under various sodium chloride concentrations.

Conditions (A): sodium chloride concentration in compartment I, 10 mol/m³; II, 20 mol/m³; III, 40 mol/m³; current density, 40 A/m². Conditions (B): sodium concentration in compartment I, 40 mol/m³; II, 10 mol/m³; III, 20 mol/m³; current density, 40 A/m². The curve lines in the figures were calculated by model.

Fig. 4 Relationship between solution pH and sodium chloride concentration.

Table 3 Experimental conditions in Fig. 4

run no.	sodium chloride concentration [mol/m³]			current density [A/m²]
	I	II	III	
1	100	10	1	20
2	10	20	40	40
3	8	4	2	10
4	10	1	0.1	5

されていることから、本手法による pH ステップの形成は、陽イオンと電気的中性条件を満たすことで形成されていることが明らかとなった。

次に、I, II, III 各室の全ナトリウムイオン濃度を 40, 20, 10 mol/m³ とし、塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムのモル分率を変えて実験を行い、到達する pH の検証を行うと共に、pH が一定に達する時間に与える塩化ナトリウムのモル分率の影響について調べた。それらの結果をまとめて **Fig. 5** に示す。図より、到達する pH はいずれの塩化ナトリウムのモル分率においても、全ナトリウムイオン濃度に対応した値を示していることが分かる。また、塩化ナトリウムのモル分率を増加させた場合、pH が一定に達するまでの時間も増加する傾向を示し、これらの値はモデル解析による結果とほぼ一致することが分かる。

4.2 グルタミン酸とメチオニンの相互分離

4.1 の結果より、電気透析槽内に pH ステップを設けることが可能になったことから、pH ステップの応用例として酸性アミノ酸である L-グルタミン酸と中性アミノ酸である L-メチオニンの相互分離を行い、膜透過特性を調べた。**Table 4** に両アミノ酸に関する物性値を示す。

グルタミン酸とメチオニンに関し、**Table 4** に示す物性

Fig. 5 Effect of molar fraction of sodium chloride on final pH and time requirement. Conditions: total chloride concentration in compartment I, 40 mol/m³; II, 20 mol/m³; III, 10 mol/m³; current density, 40 A/m².

値を用いて各 pH におけるイオン種の濃度分率の関係を計算した結果を **Fig. 6** に示す。図より、pH 8 付近において、グルタミン酸は -1 価の陰イオンとして存在しているが、メチオニンはそのほとんどが ±0 価の両性イオンとして存在していることが分かる。一方、pH 11 以上においては、グルタミン酸は -2 価の陰イオンとして、またメチオニンは -1 価の陰イオンとして存在していることが分かる。これらの結果より、電気透析槽内の I 室を pH 8 程度にし、II, III 室をグルタミン酸が透過しやすい pH 12, 13 程度に設定した pH ステップを用いると、室間でアミノ酸の存在割合が異なるような分離が達成されると期待される。

メチオニンとグルタミン酸の濃度をそれぞれ 5 mol/m³ とし、水酸化ナトリウム水溶液により pH 8 に調整した溶

Table 4 Physical properties of amino acids

Amino acid	Molecular weight	Isoelectric point	Dissociation constants		
			pK ₁	pK ₂	pK ₃
L-Glutamic acid	147.13	3.22	2.19	4.25	9.67
L-Methionine	149.21	5.74	2.13	9.28

Fig. 6 pH dependence of concentrations of ionic species of amino acids: a) L-glutamic acid; b) L-methionine.

Fig. 7 Time courses of pH and concentrations of L-glutamic acid and L-methionine. Conditions: current density, 10 A/m²; initial pH in the compartment, I, 8; II, 12; III, 13.

液をI室に、また pH 12 と pH 13 に調整した水酸化ナトリウム水溶液をそれぞれ II 室および III 室に仕込み、電流密度 10 A/m² の下で電気透析を行った場合の各室における pH およびアミノ酸の濃度の経時変化を Fig. 7 に示す。まずグルタミン酸について着目すると、透析開始直後からグルタミン酸は I 室から II 室に向けて透過し、さらにその一部が逐次的に III 室、陽極室へと透過していることが分かる。一方メチオニンについて着目すると、I 室では pH が上昇する 2 時間以降から透過しはじめ、その大部分が II 室に蓄積していることが分かる。これらの結果より、II 室ではメチオニンとグルタミン酸が混在しているものの、I にはメチオニンが、III、陽極室にはグルタミン酸が存在し、これらの室では両アミノ酸は比較的良好に分離される結果を得た。なお、本実験条件においては両性電解質であるアミノ酸が I 室から透過することで pH の変動を伴うが、I 室の pH の上昇を抑制するとさらに分離能は向上するものと考えられる。

5. 結論

バイポーラー膜とイオン交換膜を用いた電気透析槽内にアルカリ側の pH ステップを形成すると共にアミノ酸の相互分離に応用した実験を行った結果、次の結論を得た。

バイポーラー膜の陰イオン交換層側を陽極側に向け、陽極との間を陰イオン交換膜で仕切り、種々の濃度に調製した塩化ナトリウム水溶液を流して電気透析を行うと、バイポーラー膜から水酸化物イオンが生成し、その一部がさらに各室の塩化物イオンと置換しながら逐次的に透過した。また、この時に得られる水酸化物イオンの濃度は陽イオンであるナトリウムイオンの濃度と等しく、電気透析槽内各室の塩化ナトリウム濃度の高低に応じたアルカリ側の pH ステップが形成された。また、これらの実験結果は、バイポーラー膜からの水酸化物イオンの生成速度、塩化物イオンと水酸化物イオンのイオン交換膜内の膜透過速度、膜と溶液間のイオン交換平衡、溶液の電気的中性条件、さらには物質収支を考慮に入れたモデルにより良好に説明づける

ことができた。

pH ステップの応用に関する実験の一例として、アルカリ側の pH ステップを用いて L-グルタミン酸と L-メチオニンの相互分離を試みた。pH ステップを 8, 12, 13 に設定し、pH 8 の室にアミノ酸混合水溶液を流して電気透析を行ったところ、グルタミン酸は透析開始直後から pH 12, 13 の室に逐次的に透過すると共に、陽極室に蓄積した。この時、メチオニンはそのほとんどが pH 8, 12 の室に残存あるいは蓄積し、両アミノ酸の相互分離が達成された。

Nomenclature

AM	: anion-exchange membrane
BP	: bipolar membrane
C	: concentration [mol/m ³]
Cl	: chloride
CM	: cation-exchange membrane
D	: diffusivity [m ² /s]
F	: Faraday's constant [C/mol]
Glu	: glutamic acid
H	: hydrogen
I	: current density [A/m ²]
J	: flux [mol/m ² s]
k	: dissociation constants of amino acid [kmol/m ³]
k _w	: dissociation constant of water [(kmol/m ³) ²]
K	: ion-exchange equilibrium constant [-]
Met	: methionine
OH	: hydroxide
Q _A	: ion-exchange capacity [mol/kg]
R	: gas constant [J/(mol·K)]
S	: effective membrane area [m ²]
t	: time [s]
V	: solution volume [m ³]
x	: thickness of membrane [m]
z	: valence [-]
η	: current efficiency [-]
ρ _A	: density [Mg/m ³]
φ	: electric potential [V]

Subscripts

A	: amino acid
i	: compartment No.
j	: species No.
NaCl	: sodium chloride
NaOH	: sodium hydroxide
0	: initial

References

- 1) T. Franken, *Membr. Technol.*, **125**, 8–11 (2000).
- 2) L. Bazinet, F. Lamarche and D. Ippersiel, *Food Sci. Technol.*, **9**,

- 107–113 (1998).
- 3) O. M. K. Read, H. J. Kuenen, H. J. Zwijnenberg and K. Nijmeijer, *J. Membr. Sci.*, **443**, 219–226 (2013).
 - 4) H. Habe, T. Fukuoka, D. Kitamoto and K. Sakaki, *J. Biosci. Bioeng.*, **107**, 425–428 (2009).
 - 5) D. Arslan, Y. Zhang, K. J. J. Steinbusch, L. Diels, H. V. M. Hamelers, C. J. N. Buisman and H. D. Wever, *Sep. Purif. Technol.*, **175**, 27–35 (2017).
 - 6) L. Fu, X. Gao, Y. Yang, F. Aiyong, H. Hao and C. Gao, *Sep. Purif. Technol.*, **127**, 212–218 (2014).
 - 7) M. Szczygiel, J. Antczak and K. Prochaska, *Sep. Purif. Technol.*, **181**, 53–59 (2017).
 - 8) H. Strathmann, J. J. Krol, H. J. Rapp and G. Eigenberger, *J. Membr. Sci.*, **125**, 123–142 (1997).
 - 9) B. Schlichter, V. Mavrov, T. Erwe and H. Chmiel, *J. Membr. Sci.*, **232**, 99–105 (2004).
 - 10) Y. Li, S. Shi, H. Cao, X. Wu and Z. Zhao, *Water Res.*, **89**, 201–209 (2016).
 - 11) J. L. Gineste, G. Pourcelly, Y. Lorrain, F. Persin and C. Gavach, *J. Membr. Sci.*, **112**, 199–208 (1996).
 - 12) H. Takahashi, T. Higashi, Y. Sugawara and E. Kashiuchi, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **70**, 317–323 (2016) (in Japanese).
 - 13) H. Takahashi, S. Takao, S. Kusanagi, G. Ubukata, K. Takahashi, K. Sumiya, K. Takisawa, E. Kashiuchi, T. Shoji, K. Narita and H. Moroi, *Jpn. J. Food Chem. Safety*, **23**, 149–154 (2016) (in Japanese).
 - 14) K. Kikuchi, S. Miyata, H. Takahashi, T. Gotoh, T. Sugawara and J. S. Dranoff, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **27**, 391–398 (1994).

Article

Formation of Alkaline pH Steps in an Electrodialyzer with a Bipolar and Ion-exchange Membranes

Hiroshi TAKAHASHI *, Kengo MAKITA and Etsuko KASHIUCHI

Graduate School of Engineering and Science, Akita University, 1-1, Tegatagakuen-cho, Akita city, Akita 010-8502, Japan

(Manuscript received June 5, 2017; accepted July 7, 2017)

Abstract

A new electrodialysis technique with a bipolar and ion-exchange membranes was developed. The electrodialyzer has a separating zone with alkaline pH steps between compartments, which were divided by a cation-exchange membrane, a bipolar membrane, and three anion-exchange membranes, respectively. When a voltage was applied to the electrodialyzer, hydroxide ions were electrically generated by the anion-exchange layer in the bipolar membrane, and moved to anode side compartments through anion-exchange membranes. In steady state, the hydroxide ion concentration in each compartment was almost equal to the concentration of coexisting cations, and formed alkaline-pH steps in the electrodialyzer. Moreover, we attempted to apply the technique to separation of L-glutamic acid and L-methionine. In the range of pH steps 8 to 13, L-glutamic acid permeated through the anion-exchange membranes, and accumulated in the anode compartment, though L-methionine remained in feed compartment. The separation of L-glutamic acid and L-methionine using alkaline pH steps successfully achieved.

Keywords: bipolar membrane, electrodialysis, pH step