荷電型逆浸透膜による無機イオンの分離性

小山 清・橋田 勲・西村 正人

大阪市立工業研究所 〒536 大阪市城東区森之宮1丁目6番50号

The Separation of Inorganic Ions by Charged Reverse Osmosis Membranes.

Kiyoshi Koyama, Isao Hashida, and Masato Nishimura

Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50, Morinomiya, Joto-ku, Osaka 536, Japan

(Received May 9, 1984)

Reverse osmosis separation for inorganic ions were examined by anionic and cationic charged membranes. The solute permeation was carried out in single-solute aqueous solution (300 mg/l) under applied pressure of 80 kg/cm² at 20°C.

In case of anionic charged membranes, the rejection of counter-ions (alkali cations) with common anion Cl⁻ increased with the crystal ionic radius. The rejection of bi-valent cations were lower than one of uni-valent cations. The rejection of co-ions (halogen anions) with common cation Na⁺ increased with decrease in the crystal ionic radius.

In case of cationic charged membranes, the rejection of counter-ions (halogen anions) with common cation Na⁺ increased with decrease in the crystal ionic radius and with increase in enthalpy for hydration of ion. The rejection of co-ions (alkali cations) with common anion Cl⁻ increased with decrease in the crystal ionic radius. The rejection of bi-valent cations were higher than one of uni-valent cations.

From these facts, operated factors in reverse osmosis separation of inorganic ions by charged membranes were discussed.

Key words: Reverse osmosis separation, Inorganic ion, Charged membrane, Anionic membrane, Cationic membrane

1. 緒 言

セルロースアセテート系などの中性膜による無機イオンの逆浸透分離性については数多く報告されている¹⁻⁵⁾. また, H. H. P. Fang ら⁶⁾は, NS-100 膜 (架橋ポリエチレンイミン膜) による無機イオンの分離性について報告している.

荷電型逆浸透膜による無機イオンの分離性は, 膜中に存在する固定解離基の影響を受け, 中性膜とは異なる分離性を示すものと考えられ, イオンの電荷数, イオン半径, 水和エンタルピー, 膜中における固定解離基濃度と架橋密度によって変化する膜-水-イオン間の相互作用な

どが関与すると考えられる.

本研究では, アニオン性およびカチオン性の荷電型逆浸透膜による無機イオンの分離性について検討した.

2. 実 験

2.1 荷電型逆浸透膜

荷電型逆浸透膜としては既報⁷⁻¹⁰⁾に従って合成した4種類の膜を使用した. アニオン性膜としては, スルホン化ポリスルホン膜 (以下 PSF-SO₃H 膜と略記する), ポリビニルアルコール-ポリスチレンスルホン酸インターポリマー系複合膜 (以下 PVA-PSSA 膜と略記する) を, カチオン性膜としては, 4-ビニルピリジン-スチレ

Fig. 1 Crystal ionic radius vs. rejection for anionic charged membranes.

(○): PVA-PSSA membrane,

(△): PSF-SO₃H membrane

ン共重合体を 1, 4-ジヨードブタンで分子間で四級化架橋した複合膜（以下 VP-St 膜と略記する），ビニルベンジルクロリド-スチレン共重合体を N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサンジアミンで分子間で四級化架橋した複合膜（以下 VBC-St 膜と略記する）を使用した。

2.2 逆浸透実験装置および膜性能の測定法

測定装置および測定法については、既報⁷⁾と同様にして行った。

無機溶質の分離性については、操作圧 80kg/cm², 25°C で単一溶質の水溶液系 (300mg/l) で行った。溶液中のイオン濃度はイオンメーター法あるいは原子吸光分析法により測定した。

2.3 無機塩

実験に使用した無機塩は、試薬特級を精製せずにそのまま使用した。

3. 結果および考察

3.1 アニオン性膜による分離性

アニオン性膜の固定解離基の対イオン（陽イオン）の排除性を塩化物を使用して測定し、陽イオンのイオン半径との相関性について検討し、その結果を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 からわかるように、イオン半径が大きくなるに従い排除率は増加する傾向を示した。とくに分離性能の低い PSF-SO₃H 膜ではその傾向は顕著であった。

また、PSF-SO₃H 膜について各種無機塩溶液中で含水率と分配係数を求め、Table 1 に示した。

無機イオンでは、結晶イオン半径が小さい程イオンのまわりの荷電密度が高くなり、その周囲に多数の水分子が水和するようになる。したがって水和イオンになった

Salt	Water content	Distribution coefficient*
	(%)	($\frac{\text{g/cc membrane}}{\text{g/cc solution}}$)
LiCl	58.0	0.648
NaCl	55.7	0.596
KCl	54.4	0.557

* Measured at 25°C with 0.1 mole aqueous solution.

Table 1 Water Content and Distribution Coefficient of Several Salts in PSF-SO₃H Membrane.

場合はかえって周囲の荷電密度は小さくなり¹¹⁾、アニオン性膜の固定解離基との静電的相互作用（この場合は吸引力）が弱くなるが、このような無機イオンが膜中に取り込まれると架橋されていない PSF-SO₃H 膜は膜中の含水率が増大し、膜中イオン濃度の低下をきたす。Li⁺イオンの場合には Table 1 に示したように、膜中への分配係数が大きくなり、膜の含水率は増加する。また、膜中に取り込まれた多数の Li⁺イオンは膜中の固定解離基との相互作用が弱いために膜中を拡散しやすくなり、したがって排除率は低下するものと推察される。

また、PVA-PSSA 膜による 2 価陽イオンの排除率は、Na⁺ (93.%) > Mg⁺⁺ (90.3%) > Ca⁺⁺ (86.8%) > Ba⁺⁺ (84.0%)、の順に減少するが、これら 2 価陽イオンでは、膜中の固定解離基とのイオン結合性が強くなり、膜中の固定解離基との間で非解離塩の形となり、荷電が一部中和され膜表面の電荷が減少するためと考えられ、これらの順序は硫酸塩の溶解度の序列と同じ傾向を示す。

また、PVA-PSSA 膜と PSF-SO₃H 膜の排除率の傾向に差があるのは、PVA-PSSA 膜が架橋膜であるのに対し、PSF-SO₃H 膜は非架橋膜であるので、膜中の含水率が異なると考えられ、また PVA-PSSA 膜が高脱塩膜であること、PSF-SO₃H 膜は素材が Li⁺イオンに対して高い親和性を有することなどの要因によるものと考えられる。

アニオン性膜の固定解離基と共通イオン（陰イオン）の排除率についてナトリウム塩を使用して測定し、陰イオンのイオン半径との相関性について検討し、その結果を Fig. 2 に示した。

Fig. 2 にみられるように、陰イオンのイオン半径が大きくなるに従い排除率は低くなる。

固定解離基と共通イオンについては、イオン半径が小さく、水和イオン半径の大きいイオン程溶液中に存在するときに比べて、膜中に入る場合には膜内部に存在する

Fig. 2 Crystal ionic radius vs. rejection for anionic charged membranes.

(○): PVA-PSSA membrane,
(△): PSF-SO₃H membrane

Fig. 3 Crystal ionic radius vs. rejection for cationic charged membranes.

(○): VBC-St membrane,
(△): VP-St membrane

限られた水分子との相互作用のために水和エンタルピーの変化が大きくなるため膜への分配率が小さくなると推測され、膜中に入った場合、膜中を拡散し難くなることなどのために排除率が增大するものと考えられる。

3.2 カチオン性膜による分離性

カチオン性膜の固定解離基の対イオン（陰イオン）の排除率を、共通イオンとしてナトリウム塩を使用して測定し、排除率と陰イオンのイオン半径との相関性について検討し、その結果を Fig. 3 に示した。

Fig. 3 からわかるように、陰イオンのイオン半径が大きくなるに従い排除率は減少する傾向を示す。

また、陰イオンの水和エンタルピーと排除率との関係

Fig. 4 Enthalpy for hydration vs. rejection for cationic charged membranes.

(○): VBC-St membrane,
(△): VP-St membrane

Fig. 5 Crystal ionic radius vs. rejection for cationic charged membranes.

(○): VBC-St membrane,
(△): VP-St membrane

を Fig. 4 に示した。

水和エンタルピーの絶対値が大きくなるにしたがい排除率は増加する。この傾向は架橋ポリエチレンイミン膜である NS-100 膜においても認められている⁶⁾。

使用したカチオン性膜の固定解離基は第四級アンモニウム基であるため、この基は疎水性の水和構造をもっていると考えられ¹²⁾、イオン水和が顕著で水和イオン半径の大きい F⁻ イオンは膜中に入り難く、かつ水和イオンのまわりの正味の荷電密度も低いので膜中の固定解離基との静電的相互作用は弱いと考えられる。一方、I⁻ イオンは水和数が小さく疎水性イオンであるため、膜中に入った場合の水和エンタルピー変化が小さいこと、固定解離基の第四級アンモニウム基による選択吸着性が大き

いことなどにより膜中に入りやすいと考えられ、また、固定解離基とのイオン結合性が大きい膜電荷が一部中和されて荷電膜の極性が減少するために排除率が低下するものと考えられる。

カチオン性膜の固定解離基と共通イオン（陽イオン）の排除率について、対イオンとして塩化物を使用して測定し、陽イオンのイオン半径との相関性について検討し、その結果 Fig. 5 をに示した。

Fig. 5 からわかるように、イオン半径が増大し、イオンの水和性の減少に従い排除率は減少する傾向にある。

また、VBC-St 膜による 2 価陽イオンの排除率は、 Mg^{++} (95.3%) > Ca^{++} (94.4%) > Ba^{++} (94.0%) > Na^{+} (92.0%)、の順となり、水和イオン半径が大きくなるに従い排除率は高くなり、2 価陽イオンでは 1 価陽イオンより排除率が高い。また、高排除性膜である VP-St 膜は非常に tight であるためイオン半径の排除率におよぼす影響は小さいが、VBC-St 膜では loose な膜構造を有するので影響が大きくあらわれていると考えられる。

4. 結 論

以上、荷電型逆浸透膜による無機イオンの分離性について検討した。アニオン性膜では、固定解離基について対イオンにおいてはイオン半径が大きくなる程排除率は高くなる。また 2 価陽イオンでは固定解離基とのイオン結合性が強いので 1 価陽イオンより排除率は低くなる。固定解離基と共通イオンにおいてはイオン半径が小さい程排除率が高い。

カチオン性膜では、固定解離基について対イオンではイオン半径が小さく、水和エンタルピーの絶対値が大き

い程排除率が高い。固定解離基と共通イオンにおいてはイオン半径が小さい程排除率が高く、2 価陽イオンでは 1 価陽イオンより排除率が高い。

これらのことより、荷電型逆浸透膜による無機イオンの分離性においては、イオン半径、水和イオンの周囲の電荷密度、イオンの荷電数、膜の含水率などによってきまる膜中の固定解離基と溶質イオンとの相互作用、イオンの水和エンタルピーの変化、膜中でのイオンの拡散の容易さなどの要因によって左右されるものと考えられる。

文 献

- 1) A. S. Michaels, H. J. Bixler, R. M. Hodges, Jr.: *J. Colloid Sci.*, **20**, 1034 (1965)
- 2) D. Erickson, J. Glater, L. W. McCitchan: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **5**, 205 (1966)
- 3) S. Sourirajan: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **3**, 207 (1964)
- 4) K. W. Choi, D. N. Bennion: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **14**, 296 (1975)
- 5) T. Matsuura, L. Pageau, S. Sourirajan: *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 179 (1975)
- 6) H. H. P. Fang, E. K. Chain: *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2889 (1975)
- 7) 小山 清, 西村正人: 膜, **5**, 189 (1980)
- 8) K. Koyama, M. Okada, M. Nishimura: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2783 (1982)
- 9) 小山 清, 西村正人, 広田恭孝, 国島靖彦: 日化, **1981**, 281
- 10) 橋田 勲, 小山 清, 井出敏彦, 西村正人, 日化, **1981**, 443
- 11) 大滝仁志: 化学, **26**, 1179 (1971)
- 12) 嶋林三郎: “水の構造と物性” (中垣正幸編) p. 159, 南江堂 (1974)