

# イオン性溶質に対するナノろ過膜の阻止特性のモデルによる解析

東京工業大学土木工学専攻 正会員 浦瀬太郎

## 1. はじめに

硝酸性窒素、農薬などの微量有害物質、トリハロメタン前駆物質などを同時にひとつのプロセスで除去する方法として、ナノろ過法を浄水の高度処理や下水の高度処理に用いることが考えられる。ナノろ過法を用いる場合に留意すべき点として、ナノろ過法ではイオンの種類ごとに阻止率が異なり、全体としてこれまでと著しくイオン組成の異なる処理水となる事が挙げられる。一般には、2 価のイオンの阻止率が 1 価のイオンの阻止率よりも高くなることなどが知られているが、河川水などの環境水多成分系でのイオン類の阻止率をモデルによって解析した例は多くない。本研究では、ナノろ過膜の阻止特性を様々なイオンの共存する系で Extended Nernst Planck 式を用いたモデルによって解析した。

## 2. 解析方法

解析には、多成分系の荷電膜中におけるイオンの輸送を取り扱うのに好都合な Extended Nernst Planck 式<sup>1)</sup>を用いた。

$$j_i = -u_i RT \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i u_i F \frac{d\psi}{dx} + c_i j_v \quad (1), \quad \sum_i z_i C_i = 0 \quad (2)$$

$$\sum_i z_i c_i + \phi X = 0 \quad (3), \quad \left(\frac{c_i}{C_i}\right)^{\frac{1}{z_i}} = K_i \exp\left(\frac{-F\Delta\psi_D}{RT}\right) \quad (4)$$

(1)式は、 $i$  種イオンのフラックス、(2)式は、膜の外側の電気的中性条件、(3)式は、膜の内側での電気的中性条件、(4)式は、膜面でのドナン平衡および溶質の膜への親和性に基づく膜端部での境界条件である。Extended Nernst Planck 式によるシミュレーション

表-1 シミュレーションで仮定した原水の組成

Na <sup>+</sup>	1.07mM
K <sup>+</sup>	0.14mM
Ca <sup>2+</sup>	0.56mM
Mg <sup>2+</sup>	0.20mM
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.30mM
Cl <sup>-</sup>	1.77mM
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.36mM

対象原水組成としては、下水二次処理水、河川水などを模擬して表 1 のように考えた。実際には、この他に、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>などが重要なイオン種と考えられるが、今回の計算には含めなかった。Extended Nernst Planck 式を用いたモデルにおいて、阻止率を決める場合に未知数となるのが、膜の有効荷電密度  $X$  と膜の開口率の荷電層厚さに対する比  $A_k/x$  の二つである。このうち、 $A_k/x$  を変化させることは、モデル上では、膜の容積フラックス  $J_v (=j_i A_k)$  を変化させることに対応するので  $J_v$  を変化させることでその影響を考えることにし、 $A_k/x=8000[\text{m}^{-1}]$  と固定して考えることとした。また、1 価の陰イオンである硝酸イオンは、Extended Nernst Planck 式による計算では、同じく 1 価の陰イオンである塩化物イオンとほぼ同じ阻止率を与えるはずであるが、実際には、多くの負荷電膜では硝酸イオンの方が塩化物イオンよりも膜を透過し易い。この現象を再現させるために、膜への親和性パラメータ  $K_i$  を導入し、硝酸以外のイオンについて  $K_i=1$ 、硝酸イオンについて  $K_{\text{NO}_3}=0.4$  を仮定した。 $K_{\text{NO}_3}=0.4$  は、NTR-729HF 膜についてのいくつかの実験から定めたものである。

## 3. 負荷電膜の阻止性能

図-1 は、 $J_v$  を固定し  $X$  を変化させた場合の塩化物イオンの阻止率に対する他のイオンの阻止率を示す。同じ価数の陽イオン相互間では膜による選択性はなかった。図-2 は、 $X$  を固定し  $J_v$  を変化させた場合の塩化物イオンの阻止率に対する他のイオンの阻止率を示す。塩化物イオンの阻止率に比較し、硫酸イオンの阻止率が高く、硝酸イオンの阻止率が低く計算された。図-1 の場合と比較して、フラックスを変化させた図-2 の場合ではフラックスが低くなると硫酸イオンの塩化物イオンに対する選択性が高まり、フラックスが大きくなるとカリウムとナトリウムの阻止率に若干の差が生じるが、その他の選択性には、ほとんど差がなかった。モデルの 2 つの未知数である  $X$  や  $A_k/x$  のどちらを変化させてもほぼ同じ形のグラフとなることから、塩化物イオンに対する他のイオンの選択性は、モデルのパラメータの決め方に依存せず、ある程度普遍的であると言える。また、硝酸イオンの阻止率を塩化物イオンの阻止率と比較として、透過率ベースで計算すると、阻止率の高い領域では、硝酸イオンは塩化物イオンの 2.4 倍膜を透過し易いと計算された。

図-3 に原水の硝酸イオンと塩化物イオンの組成比を表-1 の場合から変化させて計算した場合の各イオンの阻止率を示す。陰イオンについては、陰イオン相互間の選択性は、図-1、図-2 の関係からの逸脱はなかった。一方、陽イオンの阻止

キーワード：ナノろ過、高度浄水、下水の再利用、水質、硝酸性窒素、イオンの除去

連絡先：〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1, Tel: 03-5734-3548, E-mail: turase@fluid.cv.titech.ac.jp

率は、硝酸イオンと塩化物イオンの組成比に影響され、相対的に阻止率の低い硝酸イオンの組成比が大きくなると陽イオンの阻止率は小さく計算された。

#### 4. 正荷電膜の阻止性能 正荷電の膜についての計算結果

結果を図-4 に示す。正荷電膜においては、 $K_{NO_3} = 0.4$  をそのまま適用しても、硝酸イオンと塩化物イオンの間に選択性は発現せず、両者の阻止率はほぼ同じであった。また、負荷電膜の場合と異なり硫酸イオンに対する極端な高阻止率はなくなり、一方、2 価の陽イオンに対する阻止率が極めて大きくなった。

#### 5. モデルと実際の阻止性能との整合

実際の河川水を原水としたナノろ過膜パイロットプラントでのイオン組成の変化についての筆者も参画した研究の報告例を表-2 に示す。表中の膜のうち、UTC-20 以外はすべて負荷電膜であり、負荷電膜の実験での阻止率は、図-1、図-2 のシミュレーションの結果である  $SO_4^{2-} > Ca^{2+} = Mg^{2+} > K^+ Na^+ > Cl^- > NO_3^-$  とほぼ同じ順序であった。塩化物イオンと硝酸イオンの選択性では、阻止率の低い領域では比較ができないが、阻止率の高い SUL-G 膜では、透過率ベースで硝酸イオンが塩化物イオンの 2.7 倍膜を透過し易く、他の膜についてのデータをベースに定めた  $K_{NO_3} = 0.4$  を用いてのシミュレーション結果の 2.4 倍とほぼ合致する。また、正荷電の膜である UTC-20 では、 $Ca^{2+}$  や  $Mg^{2+}$  の阻止率が極めて高くなる一方で、硝酸イオンと塩化物イオンの間の選択性が大きくないことについても図-4 のシミュレーション結果と合致した。

表-2 阻止率(%)の実測例(0.3MPa, 河川水)<sup>2)</sup>

膜銘柄	NTR-7250	NTR-7410	NTR-729HF	SUL-G	UTC-60	UTC-20
Na <sup>+</sup>	31.1	13.8	29.9	94.1	38.8	15.3
K <sup>+</sup>	36.7	18.9	38.1	94.8	41.6	15.3
Ca <sup>2+</sup>	39.5	19.6	42.9	99.3	63.6	95.0
Mg <sup>2+</sup>	35.2	16.6	37.6	99.4	70.1	96.1
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	97.1	35.7	70.4	>99	>99	>99
Cl <sup>-</sup>	5.7	9.7	21.2	98.4	23.4	50.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-8.6	6.0	4.8	95.4	-15.0	44.8

参考文献 1). T. Tsuru et al., J. of Chem. Eng. of Japan, 24, 4, 511-517, 1991.  
ラム講演集, 36, 61-63, 1999.

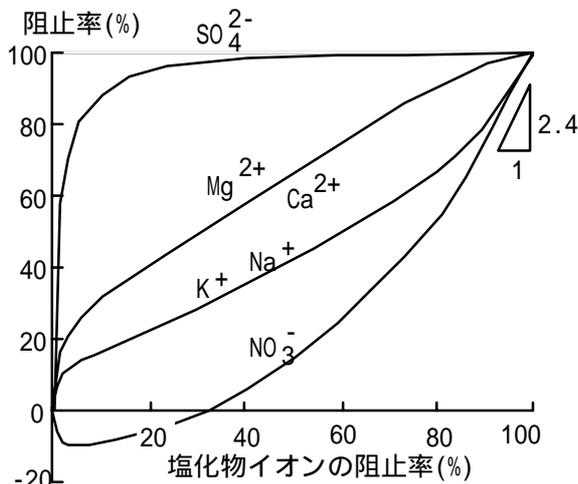


図-1 Jvを0.036m/dに固定し Xを負の範囲で変化させた時の塩化物イオンの阻止率と他のイオンの阻止率の関係

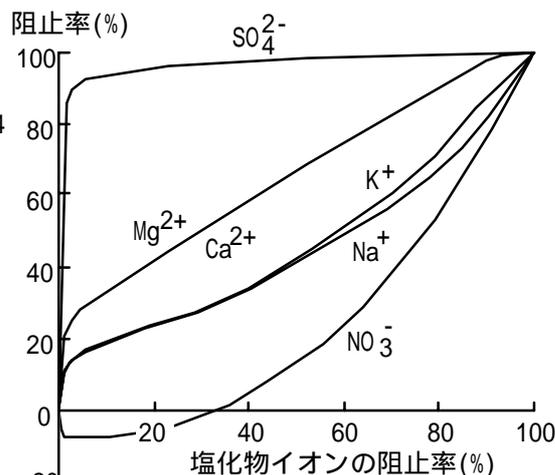


図-2 Xを-1000mol/m<sup>3</sup>に固定しJvを変化させたときの塩化物イオンの阻止率と他のイオンの阻止率の関係

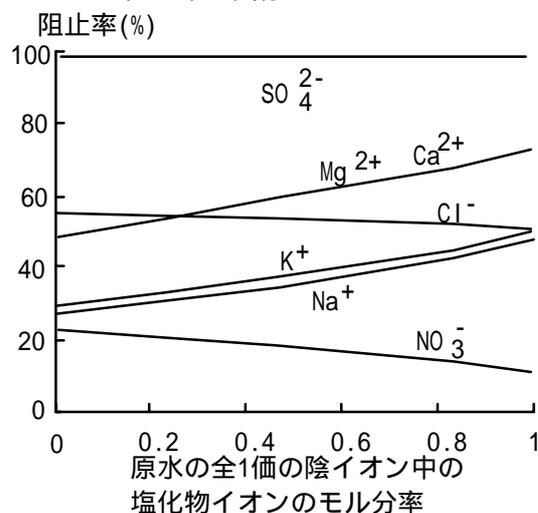


図-3 X=-1000mol/m<sup>3</sup>, Jv=0.1m/dに固定し、原水の1価の陰イオンの組成を変化させた場合の各イオンの阻止率の変化

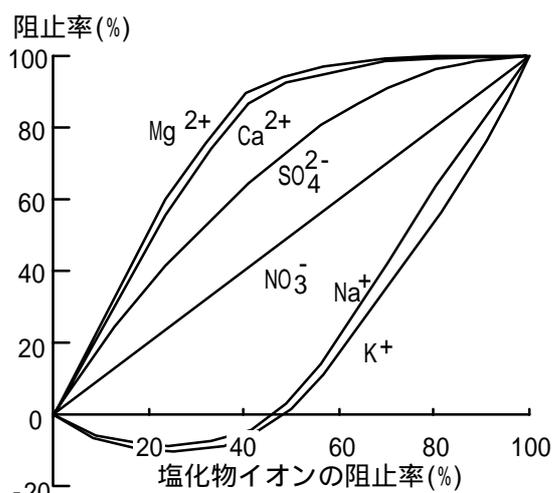


図-4 Jvを0.036m/dに固定し Xを正の範囲で変化させた時の塩化物イオンの阻止率と他のイオンの阻止率の関係

2). M. Thanuttamavong et al., 環境工学研究フォー