● 日本膜学会第 17 年会特別講演

逆浸透法の輸送現象

木村 尚史

大阪大学基礎工学部 ☎ 560 大阪府豊中市待兼山町 1-3

Transport Phenomena in Reverse Osmosis Process

Shoji Kimura

Dept. of Chem. Eng., Osaka University
Machikaneyama 3-1, Toyonaka, Osaka 560, Japan

Transport equations based on the solution-diffusion model and those derived from the irreversible thermodynamics were compared and discussed both for inorganic salts and alcohol separation cases. Transport mechanism of RO membranes were explained. Transport phenomena of charged membranes were introduced and the new ES model for nanofiltration membranes was explained.

Key words : reverse osmosis/concentration polarization/nano-filtration/charged membrane/alcohol concentration/pervaporation

1. 逆浸透法の輸送現象

1953 年にフロリダ大学のリードによって逆浸透法が海水淡水化のための新しい方法として提案された¹⁾. これを思いつく動機となったのは、よく知られているように、物理化学の教科書に書かれていた浸透平衡の図であった. そして現実の半透膜の探索が始められたが、実用になる膜は発見できなかった. 一方、カリフォルニア大学ロスアンゼルスで独自の研究を行っていたロブとスリラーヤンは 1960 年に酢酸セルロース膜を開発し、ここに初めて逆浸透法が実用化したのである. このときに書かれたスリラーヤンの論文の中に図 1 のような逆浸透膜の分離機構に関する図が書かれている²⁾. これは彼が逆浸透膜の開発に際して、基礎となった考え方を示すもので、preferential sorption-capillary flow model と名付けられ

た.

しかしこの考え方は一般には受け入れられず、それに代わって各種の理論が展開された. たとえば 1965 年の海水淡水化の国際会議では、Glueckauf が誘電率の異なる媒体界面でのイオンの挙動に関する理論を展開し³⁾, これがさらに Bean によって発展されている⁴⁾. 一方、荷電膜としての理論も Kraus によって展開された⁵⁾. これに対し、スリラーヤンと研究を始めた松浦によってスリラーヤンの理論も発展され、膨大なデータに基づく理論が展開された^{6, 7)}. 最近では Dickson ら⁸⁾によって新しい理論が展開されている. しかしながらいずれの考え方も一般に認められた理論とはなっていない.

これらの逆浸透法のみに関する理論に対して、一般的な膜現象に関する理論として、不可逆過程の熱力学に基づくものがあり⁹⁾, 生理学者の間で

Fig. 1 Schematic representation of the preferential sorption-capillary flow mechanism (ref. 2)

はよく使われているが、これを逆浸透膜の輸送現象の解析の基礎とすることも、一般には受け入れられていない。これはこの理論があまりに形式的で膜透過や分離の機構に関して寄与できない点にある。

このように逆浸透膜の透過や分離機構の解明が完結しないままに、一方では商業的な膜の開発が進められている。しかし今後、膜分離技術が発展し、逆浸透膜の応用分野が有機水溶液の分離から、非水溶液の分離へと発展が予想される中で、単に場当たり的な膜の探索ではなく、膜の選択や設計が科学的な根拠に基づいて行われるべきであると思う。この目的のために若い世代の研究者が努力されることを期待したい。以下には、このような目的のために、私どものグループが今まで行ってきた研究を紹介し、参考に供したい。

2. 逆浸透法の輸送方程式

1965 年の暮れ、当時ロスアンゼルスからカナダのオタワにある国立研究所 (NRC) に移っていたスリラーヤンのところへ、私はポストドクトラル奨学生として留学した。NRC には酢酸セルロース膜を使って沢山の水溶液を分離したデータが蓄積されていたが、これを輸送方程式を用いて輸送係数という形で整理する必要があった。膜分離法には膜内外の輸送現象が直列につながって起きることは一般に知られていたが、逆浸透法のデータ解析のための具体的な輸送方程式は導かれ

Fig. 2 Concentration polarization, schematic

ていなかった。そこでまず、膜外の輸送現象（これは通常、濃度分極と呼ばれている）に関して次式を導いた。

$$\frac{C_M - C_P}{C_B - C_P} = \exp\left(\frac{J_v}{\kappa}\right), \quad \kappa = \frac{D}{\delta} \quad (1)$$

この式は図 2 に示されるように膜面濃度、 C_M 、がバルクの濃度、 C_B 、よりも大きくなることを示しているが、単に境界層内の微分方程式を解いた結果であり、 C_M が流速、 J_v の指数関数で表されており、これはまだ実証されたことではなかった。

一方、膜内の輸送方程式に関しては、とりあえず溶解拡散モデルを使用した。これによれば水と溶質の流速、 J_w 、と、 J_s 、はそれぞれ次のように与えられる。

$$J_v \approx J_w = A \cdot (\Delta P - \Delta \pi), \quad \Delta \pi = \pi(C_M) - \pi(C_P) \quad (2)$$

$$J_s = B \cdot (C_M - C_P) \quad (3)$$

以上の式を 1 セットとしてデータを解析した結果、各種の無機塩類のデータ解析に成功した¹⁰⁾。1 例を図 3, 4 に示す。図 3 は溶質の透過係数、 B の濃度依存性の無いこと、図 4 には水の透過係数、 A と B との間に一定の関係があることを示している。（ここで両方の原図の縦軸が B となっていない点に関しては、Appendix を参照されたい。）

以上の式で溶解拡散型の式は係数が 2 個であるのに対し、不可逆過程の熱力学に基づく Kedem と Katchalsky の式には次のように係数が 3 個含まれている。

Fig. 3 Dependence of B-value and concentration (ref. 10)

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (4)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) \cdot \bar{C} \cdot J_v \quad (5)$$

これらの式を逆浸透膜の場合に適用するとき、式中の膜の両側の平均濃度、 $\bar{C}$ 、を用いずに、(5)式を微分形で書いて、それを膜厚方向に積分した Spiegler & Kedem の式が適当とされた¹¹⁾。これによると (5) 式は次のようになる。

$$R \equiv \frac{C_M - C_P}{C_M} = \frac{\sigma \cdot (1 - F)}{(1 - \sigma \cdot F)} \quad (6)$$

ここで F は次式で与えられる。

$$F = \exp \left[- \frac{J_v (1 - \sigma)}{P} \right], \quad P = \omega RT \quad (7)$$

(6) 式は σ が 1 に近いときには次のように展開される。

$$R = \frac{J_v}{J_v + P/\sigma} \quad (8)$$

Fig. 4 Relation between A-value and B-value (ref. 10)

一方、(2)、(3) 式からは次式が得られる¹²⁾。

$$R = \frac{J_v}{J_v + B} \quad (9)$$

これから B の値は σ が 1 に近いときには P とほぼ等しいことがわかる。酢酸セルロース膜による

Fig. 5 Plots of R vs. $1/J_v$ (ref. 13)

無機塩類の分離においては σ の値が1に近いことが知られており、これが私の最初のデータ解析が成功した原因である。

一般に σ の値が1に近くない場合には一回の実験で σ と P を決定できないので、(6)式を用いて数個の実験値の R と J_v の関係からカーブフィッティング法を用いて決定しなければならない。そのような例を図5に示した¹³⁾。これは限外濾過膜の実験データであるが、基本的にこれらの取り扱いには逆浸透法、限外濾過法を問わず成立すべきである。

以上のような取り扱い方法で各種の膜のデータ解析を行い、現在までのところ、不都合な結果を得てはいない。

3. 逆浸透膜の透過機構

透過機構に関する研究の経過に関してはすでに述べたが、この問題に関して我々は以下のような研究を行った。通常の逆浸透膜は非対称構造を持ち、分離機能を有する部分が数ミクロン程度と薄いために、この部分の溶質の分配係数や拡散係数を直接測定することは困難である。そこで分離性能を持つ緻密膜のみからなる膜（これを均質膜と

Fig. 6 Flux changes with time at different values of initial supersaturation (ref. 15)

称する。)を作り実験を行った¹⁴⁾。まず逆浸透実験を行って、その輸送係数を決定し、次に拡散係数、分配係数の測定、を行い、逆浸透実験から得られた値と比較して一致することを示し、さらに輸送係数を摩擦係数に変換して、分離機構の考察を行った。その結果、結論として膜の反射係数を支配する因子は分配係数であること、溶質の透過係数は水の透過係数同様、膜の含水率によって決まり、含水率のわずかな差によって大きく変化すること、を見いだした。なおこの際、フェノールなどの負の排除率を示す溶質についても(6)式により表されることを示した。

4. 膜面でのスケール生成に関する研究

先に濃度分極により膜面濃度が液本体の濃度よりも大きくなることが(1)式で表されることを示したが、膜面濃度が飽和溶解度よりも大きくなると膜面にスケールが発生する。この生成速度と過飽和度との関係について石膏を用いて研究を行った¹⁵⁾。その一例が図6に示されているが、これで示されるように、わずかな過飽和度の差がスケール生成速度に大きな影響を与えることがわかる。このことは膜による水処理において、流束を増加した場合に、膜の劣化が速く起きる現象と関係があると考えられる。また同様の研究によって

Fig. 7 Behaviors of PTMSP membranes at RO condition (ref. 21)

スケール防止剤の効果についても検証できるものと期待している。

5. 水—アルコール系の逆浸透データの解析

水—アルコール系の膜分離の研究が盛んになったのは、エネルギーショックの際に代替エネルギーとして考えられた、バイオマスのアルコールへの転換プロセスの開発においてである。この際に発酵によって生じる希薄アルコールの省エネルギー的濃縮法の開発が必要であった。そこで各種の膜分離法が検討されることになった。最初に検討されたのが逆浸透法であり、各種の膜の性能が検討された。

ところで今までの研究においては、その溶質の濃度範囲がせいぜい数千 ppm 程度のもであったが、水—アルコール系の分離を検討する場合には、濃度範囲が 0 から 100% にわたる必要がある。しかし Kedem と Katchalsky の式の導出にあたっては希薄溶液や理想溶液の仮定がある。したがって広い濃度範囲にわたるこの式の有効性を検討する必要がある。この問題を実験データを用いて検討した結果、輸送係数の濃度依存性という形で処理すれば、この取り扱いが有効であることが示された¹⁶⁾。これによって全濃度範囲にわたる膜挙

Fig. 8 Osmotic pressure of alcohol in aqueous solution (ref. 21)

動を推定することが可能となった。この結果は後にプロセス設計のときに役に立つことになった。

さらに従来から問題にされてきた、(5), (6) 式の σ の値が同じであるかどうかの点についても検討を行い、通常の条件においては等しいとにおいて差し支えないことを示した¹⁷⁾。

6. アルコール選択透過性膜の研究

上の項で述べた逆浸透法によるアルコール濃縮は、浸透圧の壁のためにアルコール濃度が 20% を越えるような濃縮はできないことが判明し、代わってパーバレーション (PV) 法が検討されることになる。我々は PV 法に用いられる膜には水選択透過性とアルコール選択透過性の 2 種類があることから、後者の膜を用いて希薄アルコールの逆浸透濃縮を行えば、省エネルギー的濃縮法となると考え、そのような膜の探索を行った。このような膜の例としてシリコンゴム膜があったが¹⁸⁾、機械的強度の点から逆浸透実験で、アルコールが透過するほど薄い膜をつくることは困難であった。そこで石原ら¹⁹⁾が PV 法でアルコール選択透過性を示すことを発表したポリテトラメチルシリルプロピン (PTMSP) の膜を用いて逆浸透実験を行い、この方法でもアルコール選択性があることを示した²⁰⁾。しかし分離係数としては PV 法として使用した場合よりも小さくなってしまい、そこでより高圧で実験を行ってみたが、

Fig. 9 Electrostatic and steric-hindrance (ES) model (ref. 33)

図7に示されるように期待した結果は得られなかった²¹⁾。考察の結果、水-アルコール系においては、水の浸透圧の他にアルコールの浸透圧が存在し、これは図8に示されるように、アルコール濃度が小さい場合に大きくなること、従って希薄なアルコールを濃縮する場合に、アルコール選択透過性の膜を使うと高压を要することが判明した。

このような結果から、両方の選択透過性膜を逆浸透状態で使用する場合、PVとして使用する場合、あるいはそれらの組み合わせプロセスなどの省エネルギー性について中尾が検討した²²⁾。この結果、300気圧という高压逆浸透法が可能であることが示された。近い将来にこのようなことが行える膜が出現することを大いに期待したい。

なお、このようなプロセス設計が行えるようになった背景には、共通の輸送係数を用いて、逆浸透法、PV法、蒸気透過法として使用した場合の膜性能を予測する理論が必要である。これに関しては極めて独創的なLeeの論文²³⁾が1975年に出されているが、我々はその一部を訂正した論文を発表している²⁴⁾。この方法を使用することで、膜の輸送パラメータ1個が決められれば、すべての場合の膜挙動が推定可能である。なお、この理論と先に説明した逆浸透膜の輸送方程式との関係について、現在検討中である。

7. 非水系の逆浸透分離

逆浸透法は膜に耐久性があれば、基本的には非

水系の分離にも適用可能である。このことを市販の逆浸透膜を用いていろいろの系の分離実験を行った²⁵⁾。膜の種類によって分離の挙動は大きく変わり、いろいろの応用が考えられるが、現在のところ単なるデモンストレーションに終わっている。しかし非水系の分離に関する研究は現在、石油精製、石油化学プロセスへの膜分離の適用の研究として取り上げられ、今後の進展が期待されている。

8. 荷電膜の輸送現象

荷電型の膜の性能評価に関しては、当初、スルホン化ポリスルホン、あるいは4級アンモニウム化ポリスルホンを用いた荷電型限外濾過膜による脱塩性能の評価研究として始められた²⁶⁾。この際に膜の有効荷電密度が膜の性能を支配する重要な因子であることが示され、膜電位測定によってこれが求められることを示した²⁷⁾。

一方、荷電膜の理論に関しては有名なNernst-Planckの式とドナン平衡を考慮したTMSモデルがあるが、これは膜透過の流束を考慮せず、有効荷電密度の考えも取り入れられていない。そこで我々はこれらを考慮に入れたExtended Nernst-Planckの式を用いて荷電型膜の脱塩特性の解析を行った²⁸⁾。この取り扱い方は特に多成分系の電解質溶液の挙動の解析に有効であり、混合電解質の分離挙動が単成分の場合と異なるという、従来からの指摘を説明することができた。この理論はさらに正負複合荷電膜の挙動解析に用いられ、1価-2価塩の分離が可能であることが示され、実証された²⁹⁾。これを用いると海水中のスケール成分の除去が可能であることも示された³⁰⁾。

これまでの理論では、膜中に孔が存在することを無視し、均質膜と考える立場をとってきたが、膜が限外濾過膜に近づいた場合、特に最近ナノ濾過膜として分類されるようになった膜の評価には孔の存在を無視し得ないと考えられる。一方、従来Space Charge (SC) モデルと呼ばれる、膜に直円筒状の孔の存在を仮定し、孔の表面に荷電の存在を仮定する理論が発展されている³¹⁾。そこ

でこの理論と今まで行ってきた Extended Nernst-Planck 式に基づく TMS モデルを理論的、数値解析的に比較検討を行った。そしてナノメーター程度の孔を有するナノ濾過膜においては、かなりの範囲で両モデルが一致した結果を与えることを示した³²⁾。ナノ濾過膜の輸送現象に関しては、これらの解析に加えて図9に示されるように、限外濾過膜の解析に用いられた細孔モデルも取り入れた electrostatic and steric-hindrances (ES) モデルへと発展している³³⁾。

おわりに

最初にも述べたように、今後、膜分離の応用分野が広がるにつれて多くの系を対象にした分離機能膜が要求されるようになるであろう。その時に膜の選択、設計が行えるような理論やデータの蓄積が必要である。このような時代が近い将来、実現することを期待したい。

(Appendix)

論文中に書いた記号 ($D_{AM}/K\delta$) は正しくは ($D_{AM}K/\delta$) とすべきであった。したがって以後はまとめて B と書くことにした。

文 献

- 1) C. E. Reid and Breton, *J. Appl. Poly. Sci.*, **1**, 133 (1959)
- 2) S. Sourirajan, *Ind. Eng. Chem., Fund.*, **2**, 51 (1963)
- 3) E. Glueckauf, Proc. of 1st Intern. Symp. on Water Desalination, vol. 1, P.143, Washington D. C., Oct., 1965
- 4) C. P. Bean, "Membranes", G. Eisenman ed., Chapter 1, Marcel Dekker (1972)
- 5) L. Dresner and J. S. Johnson, "Principles of Desalination" 2nd ed., ed. by K. S. Spiegler, Part B, chapt. 8, Academic Press (1980)
- 6) S. Sourirajan and T. Matsuura, "Reverse osmosis/Ultrafiltration process principles", NRC, 1985
- 7) 松浦剛, "合成膜の基礎", 喜多見書房, 1985
- 8) H. Mehdizadeh and J. M. Dickson, *AIChE J.*, **39**, 434-445 (1993)
- 9) A. Katchalsky and P. F. Curran, "Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics" Harvard Univ. Press (1965)
- 10) S. Kimura and S. Sourirajan, *AIChE J.*, **13**, 497 (1967)
- 11) K. S. Spiegler and O. Kedem, *Desalination*, **1**, 311 (1966)
- 12) S. Kimura, Proc. 4th Intn. Symp. on Fresh Water from the Sea, vol. 4, 197 (1973)
- 13) S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **14**, 32 (1981)
- 14) M. Okazaki and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **17**, 192 (1984)
- 15) M. Okazaki and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **17**, 145, 216 (1984)
- 16) S. Tanimura, S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **24**, 364 (1991)
- 17) S. Tanimura, S. Nakao and S. Kimura, *J. Memb. Sci.*, **84**, 79 (1993)
- 18) 木村尚史, 野村剛志, 膜, **8**, 177 (1983)
- 19) K. Ishihara and K. Matsui, *J. Appl. Poly. Sci.*, **34**, 437 (1987)
- 20) S. Tanimura, S. Nakao and S. Kimura, *AIChEJ*, **36**, 1118 (1990)
- 21) S. Tanimura, K. Yamaguchi, S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **25**, 580 (1992)
- 22) 中尾真一, 膜, **19**, 344 (1994)
- 23) C. H. Lee, *J. Appl. Poly. Sci.*, **19**, 83 (1975)
- 24) T. Kataoka, T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **24**, 326 (1991)
- 25) 山口啓示, 東京大学工学部卒業論文 (1990)
- 26) I. Jitsuhara and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **16**, 394 (1983)
- 27) T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **23**, 604 (1990)
- 28) T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **24**, 511 (1991)
- 29) T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **24**, 518 (1991)
- 30) T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura, *Desalination*, **81**, 219 (1991)
- 31) R. J. Gross and J. F. Osterle, *J. Chem. Phys.*, **34**, 437 (1987)
- 32) X. L. Wang, T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura, *J. Memb. Sci.*, **103**, 117 (1995)
- 33) X. L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. Nakao and S. Kimura, *J. Chem. Eng., Japan*, **28**, 372 (1995)

(受付 1995年11月1日)