

14

助成番号 0114

逆浸透膜性能の迅速評価法に関する研究

助成研究者：溝口 健作、共同研究者 松井誉敏
所属機関：静岡大学工学部 物質工学科

逆浸透用膜素材開発の促進のために、本研究では、濃度差のみでの膜透過（透析）法を用いた逆浸透性能評価法確立について検討している。透析では高い圧力を掛けないために膜は圧密化せず、逆浸透性能が完全に反映されるわけではない。しかし塩水中で膜は緻密化するものであり、透析によっても逆浸透に近い性能評価が可能であると考えられる。

これまでの研究で、膜の物質輸送方程式についての考察により2段階透析法を提案し、これによる3つの膜透過パラメーター (L_p : 純水透過係数、 σ : 反射係数、 ω : 溶質透過係数) の決定とその妥当性についての検討を行った。塩水-水系の第1の透析からは $L_p \sigma$ の積の形でパラメーターが求められるが、これに膜を透過しない第3成分を加え、 $\sigma = 1$ の状態で第2透析を行うことで独立に L_p を決定することができる。実際に試作酢酸セルロース膜 (CA膜) を使い、2段階透析法によってこれらパラメーターを決定した。得られた値は、既往の逆浸透 (RO) 実験値に比較的近い値であり、提案された2段階透析法の有効性を認めることができた。

本年度は第一に、実験精度の向上について検討した。一般に膜透過実験では、セル内での攪拌が不十分であると膜表面で濃度分極が生じ、これによって膜透過流束が大きく影響される。そこで透析セル内でのスターラーの回転速度 (攪拌速度) を変えて、透過流束を測定した。その結果本研究の測定系では、600 rpm以上の攪拌速度が望ましいことが明らかになった。次に、試作CA膜、市販ES-10膜を使い、2段階透析によって3パラメーターを決定した。またROによっても (0.1mol/l, 30気圧) 3パラメーターを求め、これらを比較した。その結果、

- ① 両方の膜に共通して、反射係数 σ は透析より逆浸透時の方が値が大きい。
- ② 両方の膜に共通して、 L_p も ω も透析時より逆浸透時の方が値が大きい。

という興味ある知見が得られた。逆浸透実験では膜が圧密化し、純水透過係数、溶質透過係数は透析時より小さくなると考えられる。しかし、②に示すように結果は逆となった。これについて、逆浸透時の圧密化により膜内部の自由水が抜けて、小さなチャンネルができるために一度膜内部に入った透過物質は透過しやすくなると考察した。

透析時・RO時の膜構造変化についての知見を蓄積することで、透析によるRO性能評価の精度が向上することが期待される。今後さらに実験的検討を続け、上記知見を確認するとともに、このような知見を活かし、透析結果から逆浸透性能を精度良く評価する方法を確立したいと考えている。

14

助成番号 0114

逆浸透膜性能の迅速評価法に関する研究

溝口 健作(静岡大学工学部 物質工学科)

松井 誉敏(静岡大学工学部 物質工学科)

1. 研究目的

素材の合成から製膜技術、実用システムまでを含め、逆浸透膜(RO)による海水淡水化技術は、日本の誇る技術の一つであり、実際、中東地域で多くのプラントが稼働しているほか、沖縄でも日量数万tという大型プラントの運転が開始されている。またこの技術が超純水製造の中核となっており、その結果として、日本の半導体技術が高いレベルを保っていることもよく知られている。

このような海水淡水化技術は、既に大学や公的研究機関から民間企業にトランスファーされ、現在の技術はそのほとんどすべてが、民間企業における研究開発努力の結果であると言ってよい。

しかしながら、RO技術が完全に民間主導となった結果、大学・公的研究機関の研究室では、多くの高分子素材が開発されているにも拘わらず、光機能や電気機能、生体機能などに注目が集まり、RO機能はほとんど評価されていない。あらゆる分野で世界的な競争が激化する今日、大学等においてもあらためて系統的なRO素材開発が進められてしるべきであろう。

大学等で、新規高分子素材のRO機能が注目されない理由の一つは、簡易迅速なRO性能評価法が存在しないことにある。我々はこのような点を考慮し、透析によるRO性能評価法について検討することとした。透析は濃度差のみで物質透過・分離をおこなうものであり、通常の透析では、逆浸透性能を表す膜透過パラメーターの決定は困難である。しかし、透析では高圧逆浸透装置が不要であり、透析のみによって膜透過パラメーターが決定できれば、高分子素材のRO性能評価は簡略化され、RO用新規高分子素材の開発が大きく加速されることになると期待される。大矢らはこのような観点から、非定常透析によって膜物性(拡散係数、分配係数)を評価する方法を提案している¹⁾。

本研究ではRO性能評価のために新たな透析手法を提案し、前年度その実験的検証結果について報告した²⁾。今年度は、測定精度を向上させて前年度の検討を継続した。精度向上のため、セル内スターラーの攪拌速度を変えて濃度分極の影響を評価した。その結果を考慮して実験条件を定め、試作CA膜、市販RO膜について透析・RO実験を行い、これら結果を比較して透析・RO条件下での膜構造について知見を深めた。

2. 研究方法

2. 1 膜透過の基礎式と2段透析法の提案

新規な膜素材が合成されたとして、これを製膜し、実際に逆浸透（RO）実験を行えばその分離性能は直ちに評価できる。しかし、RO実験には通常数十気圧の圧力を必要とし、実験室レベルでこれを実行することは容易ではない。

そこで、透析によってRO性能を推定することを考える。透析では圧力を加えないから、膜の圧密化が生じない。したがって透析による評価が可能であるとしても、結果は厳密にはROと一致しない。しかし理論的基礎が明確であれば、透析による評価は目安としては十分に役立つであろう。

さて逆浸透、透析における物質の膜透過は、不可逆過程の熱力学に基づく現象論方程式として次のように与えられている³⁾。

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) \text{Cav.s} J_v \quad (2)$$

J_v : 浸透流flux, J_s : 溶質flux, ΔP : 機械的圧力

$\Delta \pi$: 浸透圧, Cav.s : 膜両側の対数平均濃度, σ : 反射係数, L_p : 純水透過係数

ω : 溶質透過係数

ここで、3つの膜透過パラメーター L_p , σ , ω が（透析実験によって）既知であれば、RO運転条件である ΔP , $\Delta \pi$, Cav.sを与えることで J_v , J_s は求められることになり、その結果、広い条件下でRO膜分離性能を評価することができる。逆に加圧下で実際に逆浸透性能を測定すれば、前述のように3パラメーターは比較的容易に決定され、異なる条件下での分離性能が推定できるようになる。

透析では膜の一方を塩水、一方を純水とする。この時、圧力をかけないので $\Delta P=0$ であり、(1)式は

$$J_v = -L_p \sigma \Delta \pi \quad (3)$$

となる。したがって $\Delta \pi$ を変えて（塩水濃度を変えて） J_v を測定すれば、 $L_p \sigma$ を求めることができる。しかしこのままでは、 L_p , σ を別々に求めることはできない。

そこで、次のような2段階の透析を行うこととしよう。

<第1段階>

これは通常の透析であり、膜の一方を塩水、一方を純水として J_v , J_s を測定する。そして $L_p \sigma$ を求める。

<第2段階>

膜の両側を同じ濃度の塩水とし、一方にはさらに、分子が大きく全く膜透過しない物質A（第3成分、例えば蔗糖）を添加する。物質Aはまた、膜構造に影響を与えるものであってはならない。そうすると塩水に浸された状態で、物質Aの濃度差に基づく浸透圧 $\Delta \pi'$ により、水だけの浸透流（ J_v' ）が生じる。

$$J_v' = L_p' \sigma' \Delta \pi'$$

この時、A物質はまったく透過しないので、 $\sigma = 1$ である。またこの第2段階の透析では、水の透過について $L_p = L_p$ と考えられるので、この結果と第1段階の結果を合わせ、塩についての反射係数 σ を算出することが可能となる。

このようにして求められた L_p 、 σ を用いれば、第1段階の測定結果 (J_s) から、 ω の値を算出することができる。Fig.1は、第3成分共存下での塩透析の概念図である。

なお同様な検討は、モザイク膜を対象として山内らによって報告されている⁴⁾。

2. 2 実験

2. 2. 1 使用物質

透析実験用、RO実験用の純水には膜透過水(ミリポア、ELIX3)を、NaCl、蔗糖には試薬特級品を用いた。

製膜用の酢酸セルロース(CA)はイーストマンE-398-3、アセトン、ホルムアミドは試薬1級である。

2. 2. 2 製膜

製膜原液はCA20.8%、ホルムアミド8.3%、アセトン70.9%とした。これを常温でガラス板上に流延し、ガラス棒を移動させて薄膜を形成した。これを2日間デシケーターで乾燥し、氷水に1日浸した後、所定の熱処理(80°C、10分間)を行った。膜は使用するまで1%ホルマリン中に保存した。膜厚は約25 μ mである。

2. 2. 3 市販膜

以上の試作CA膜と性能を比較するために、市販RO膜(ES-10、日東電工)を用いた。

2. 2. 4 透析

2. 2. 4. 1 透析装置

使用した透析装置をFig.2に示す。膜①を隔てて塩水と純水を接触させた時、塩水側③から純水側②に塩が透過し、浸透圧によって反対側に水が透過する。この時の塩透過量(J_s)は純水側に設置された白金電極⑬間の電気伝導度変化で測定し、浸透水量(J_v)は、サンプル瓶⑦で採取された水量から算出する。透過した純水はその分だけ貯留瓶⑧から供給される。

塩水セル、純水セルはスターラー⑨で攪拌されて、膜面での濃度分極が防止されている。また両セルの外側に恒温水が流れ、セル温度は一定に保たれている。

2. 2. 4. 2 透析条件

膜としては、試作したCA膜および市販ES-10膜を用いた。透析に当たっては、事前に、膜を所定濃度の食塩水に一昼夜以上浸漬した。

両セルの容積は53.3ml、有効膜面積は2.0 cm^2 、温度は25°Cである。セル内スターラーの攪拌速度は標準600rpm、第1段階透析時の塩濃度は、0.3~1.5mol/lとした。

第2段の透析では、両セルの塩濃度を0.5mol/lとし、片側セルに蔗糖を添加して、その濃度を変化させた。この時事前に、蔗糖の膜透過が生じないことをTOC測定により確認した。

透析における攪拌速度の影響を見るための実験では、CA膜については0.5、1.0、1.5 mol/lの塩化ナトリウム水溶液を用意し、市販膜においては0.3、0.6、1.0 mol/lの塩化ナトリウム水溶液を用意した。この濃度条件で、スターラーの攪拌速度を所定時間毎に変化させ、その間の透析にともなう濃度変化を測定した。攪拌速度はCA膜では260～870rpm、市販膜では120～1030rpmとした。攪拌速度の測定は攪拌子に反射紙を取り付け、デジタルタコメータで測定した。

2. 2. 5 逆浸透実験

透析結果との比較検討のため、Fig.3の装置を用いて逆浸透実験を行った。NaCl溶液の濃度0.1M、圧力30気圧、温度は室温である。膜としては試作CA膜、市販ES-10膜の2種類を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 透析における回転数(攪拌速度)の効果—濃度分極評価

透析における J_s (溶質NaClの透過性)、 J_w (水透過性)の攪拌速度依存性について測定結果をFigs.4～7に示す。Figs.4,5に見られるように試作CA膜では比較的透過性が低く、この攪拌速度の範囲では J_s についても J_w についても顕著な変化は認められなかった。しかしながら透過性の高い市販膜では、攪拌速度400rpm以下で透過性は次第に低下し、400～120rpmの間で約20%低下することが認められた。このように透過性の高い膜では明らかに濃度分極が影響している。これらの結果から、本実験装置では攪拌速度は600rpm以上とすることが望ましいと考えられ、以下の実験では600rpmを標準回転数とした。

3. 2 2段階透析実験

①本研究では、2に示したように2段階の透析を行う。Fig.2の装置を用い試作CA膜、市販ES-10膜に対し、溶質を塩のみとし、その濃度を変えて(したがって浸透圧を変えて)第1の透析実験を行った結果をFigs.8～11に示す。ここで浸透圧はvan'tHoffの式から算出した。基礎式(1)、(2)より、浸透圧と水透過流束、および浸透圧と溶質透過流束は直線に近い関係となると予想されるので、実験結果はほぼ満足すべきものである。

水透過流束の傾きからは、二つのパラメーターの積 $L_p \sigma$ を求めることができる。

②Figs.12,13に第2透析実験の結果を示す。第2透析実験では、蔗糖の濃度差による水透過にのみ注目した。浸透圧について加成性を仮定すると、基礎式(1)より蔗糖濃度差にもとづく浸透圧と水透過流束は直線関係になると予想されるが、結果はきわめて良好な直線関係を示している。これから、いくつかの仮定にもとづくここでの取り扱いが妥当なものであると考えられる。

この直線の傾きから①と同様に $L_p\sigma$ が求められるが、今の場合、蔗糖は透過しない ($\sigma = 1$) ので、結局 L_p を得ることができる。

3. 3 RO実験

試作CA膜、市販ES-10膜について、逆浸透実験から得られた J_v 、 J_s の値をTable 1にまとめた。

3. 4 膜透過パラメーターと膜構造

Table 2は、第1、第2透析実験による膜透過パラメーター、および逆浸透実験より算出したパラメーターをまとめたものである。

水の通り易さ L_p (純水透過係数) および溶質の通り易さ ω (溶質透過係数) について比較すると、市販ES-10膜は透析実験でも逆浸透実験でも、試作CA膜に比べ1ないし2桁大きな値を示しており、透過性に優れた膜であることが認められる。

次にそれぞれの膜について、透析実験と逆浸透実験を比較したところ、以下にまとめるように興味深い結果が得られた。

① 両方の膜に共通して、反射係数 σ は透析より逆浸透時の方が値が大きい。

② 両方の膜に共通して、 L_p も ω も透析時より逆浸透時の方が値が大きい。

逆浸透実験では膜に大きな圧力が加わる。そのため膜が圧密化し、溶質が膜内部に入り込みにくくなる。その結果として、①のように反射係数は逆浸透法時の方が透析時より大きくなったと考えられる。一方、膜が圧密化するならば、純水透過係数 (L_p)、溶質透過係数 (ω) は逆浸透時の方が透析時より小さくなると考えられるが、②に示すように結果は逆となった。

そこで①、②を説明するために、次のような考察を行った。Fig.14に示すように、圧力が加えられない透析時は、膜内部の高分子鎖が均一に広がって全体的に揺らいでいる。そのため、膜表面では親水基の存在確率が高くなって溶質や水が膜内部に入り込みやすく、反射係数が小さくなる。しかし、膜内部では高分子鎖の揺らぎ(分子運動)のために、高分子鎖と透過物質の衝突確率が高くなり、透過が抑制される。

これに対し、逆浸透時には大きな圧力が膜にかかり、透析時より高分子鎖の揺らぎが束縛される。そのため膜表面の親水基の存在確率が透析時より低くなり、溶質や水が膜内部に入りこみにくくなるために、反射係数が低くなる。逆に、膜内部の高分子鎖の揺らぎ(分子運動)が透析時に比べて少なく、また高圧の影響で膜内部に含まれている自由水が抜けて、小さなチャンネルができるために一度膜内部に入った透過物質は透過しやすくなる。故に逆浸透時の純水透過係数 (L_p)、溶質透過係数 (ω) が透析時より大きくなった。

現段階では、実験の対象とした膜は2枚だけであり実験条件も限定されているため、確定的なことは言えないが、2枚の膜について共通的に、透析時より逆浸透時の方が透過係数が大きいという結果は興味深いものであり、今後さらに検討を深めて行くべき課題と考えられる。

4. 結論

RO膜素材開発の促進を目的に、簡易迅速な逆浸透性能評価法について検討した。その結果、膜透過の基礎式に含まれる3つのパラメーターをRO実験無しで決定する方法として2段階透析法が提案され、昨年度、この2段階透析法によるRO性能評価の有効性が認められた。

本年度は第一に、精密な測定条件設定のためセル内スターラーの攪拌速度の影響を検討し、濃度分極の影響を避けるために、本システムでは600rpm以上の攪拌が必要であることを明らかにした。次に、試作CA膜、市販逆浸透膜について、2段階透析法および逆浸透法により、それぞれ3つの透過パラメーターを測定し、これらを比較検討した。その結果、両方の膜に共通して、逆浸透時の方が水・溶質の透過係数が大きいという興味ある知見が得られた。これは、透析性能からRO性能を推定するにあたっての精度向上に有力な指針となるものである。

今後さらに、非定常操作についての知見も加え、目的とする「透析を用いた新規高分子素材の逆浸透性能評価法確立」に向けて検討を進めたい。

5. 付記

本研究遂行に当たって、横浜国立大学大矢晴彦名誉教授、中根 堯博士（株）BNRI）、柳下 宏博士（産業技術総合研究所）より懇切なご教授・ご助言をいただいた。また（株）日東電工からはRO膜試料をご提供いただいた。記して感謝の意を表す。

6. 文献

- 1) K. Mori, H. Ohya, Semenova S. I., T. Kawahara, M. Aihara, Y. Negishi and T. Fujimoto, Desalination, 127(2000) 225-249
- 2) 溝口健作、ソルトサイエンス研究財団、第13回助成研究発表会,00A1(2001.7)
- 3) 妹尾学, 化学総説No.45, 「機能性有機薄膜」p1, 学会出版センター(1984)
- 4) 山内 昭, 日本海水学会誌, 53(1999) 320-326,
A.Yamauchi, J.Tateyama, B.Etoh, M.Takizawa, Y.Sugito and S.Do, J. Memb. Sci., 173(2000) 275-280

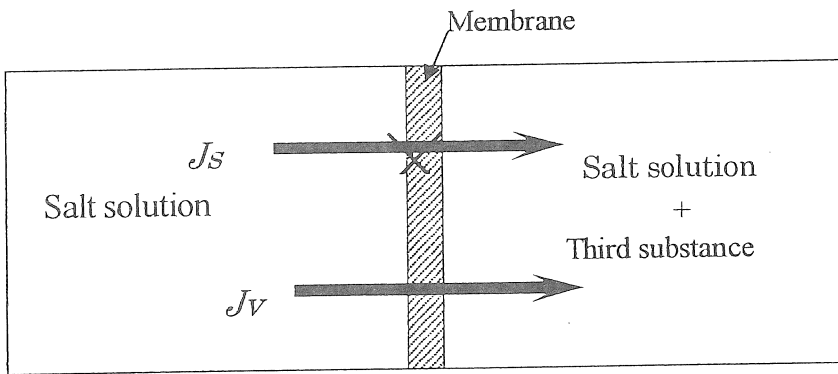
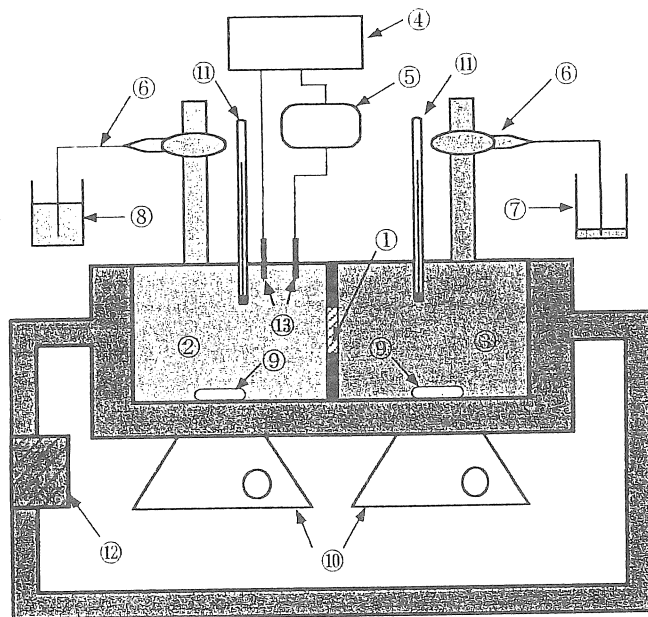


Fig.1 Concept of second dialysis



- ① membrane ② dialysate chamber ③ diffusate chamber
- ④ function generator ⑤ voltmeter ⑥ capillary ⑦ sampling bottle
- ⑧ supplying bottle ⑨ stirring bar ⑩ magnetic stirrer
- ⑪ thermometer ⑫ constant temperature bath ⑬ platinum electrodes

Fig.2 Apparatus of dialysis

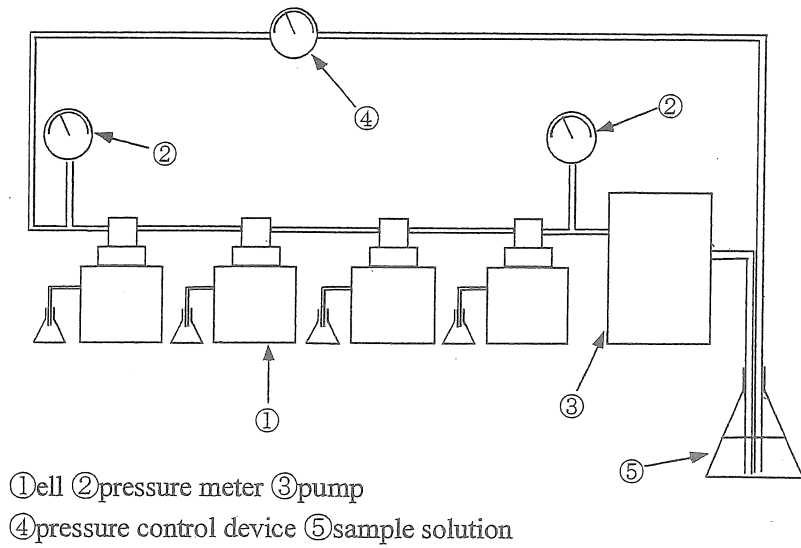


Fig.3 Apparatus of reverse osmosis

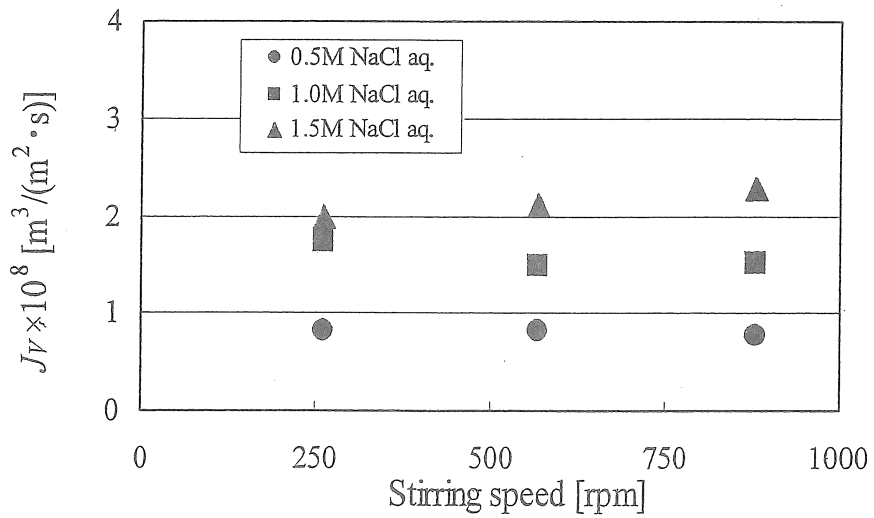


Fig.4 Stirring speed and permeated water flux (CA membrane)

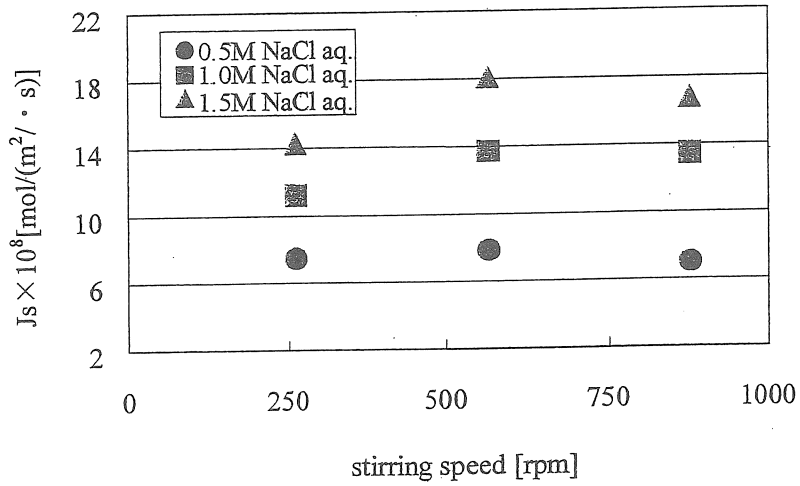


Fig.5 Stirring speed and permeated solute flux (CA membrane)

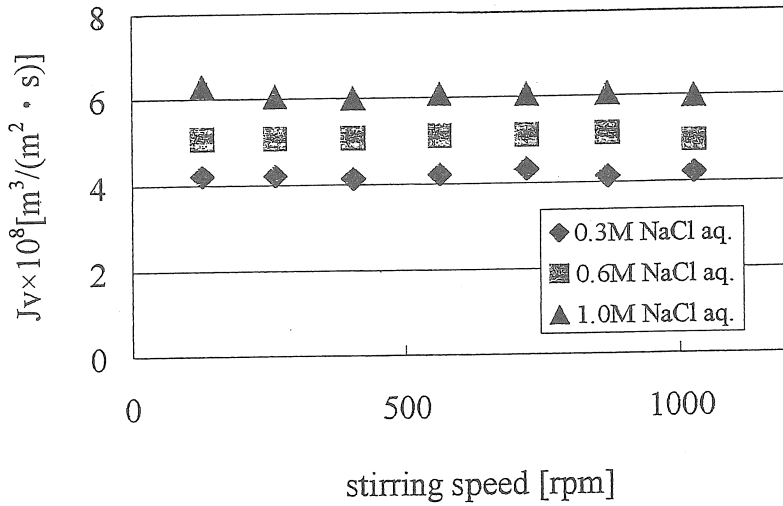


Fig.6 Stirring speed and permeated water flux (commercial membrane)

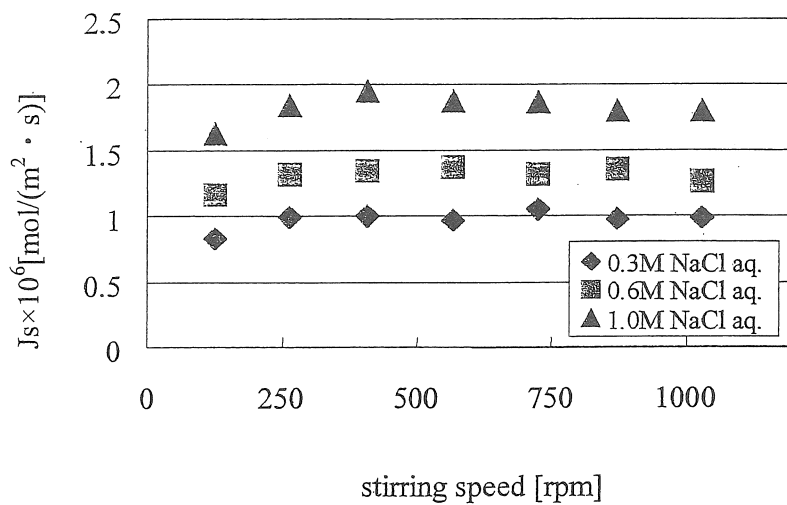


Fig.7 Stirring speed and permeated solute flux (commercial membrane)

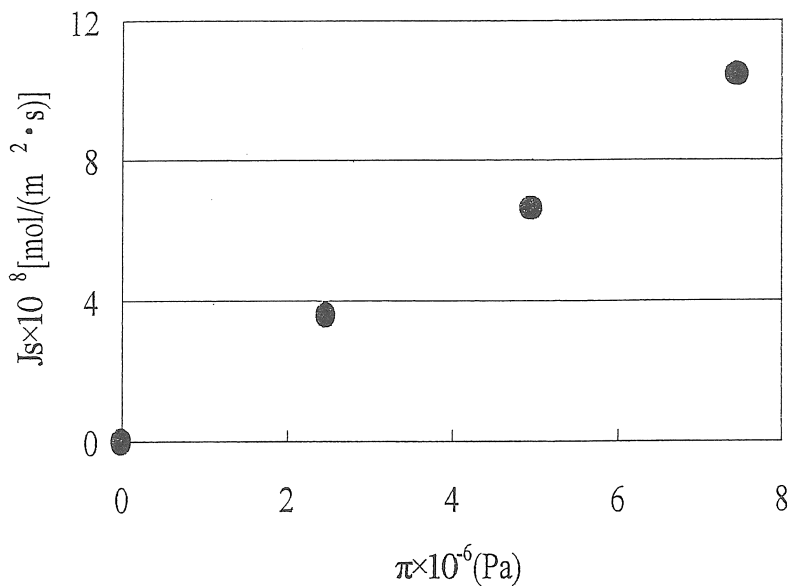


Fig.8 Osmotic pressure and permeated solute flux (First step dialysis, CA membrane)

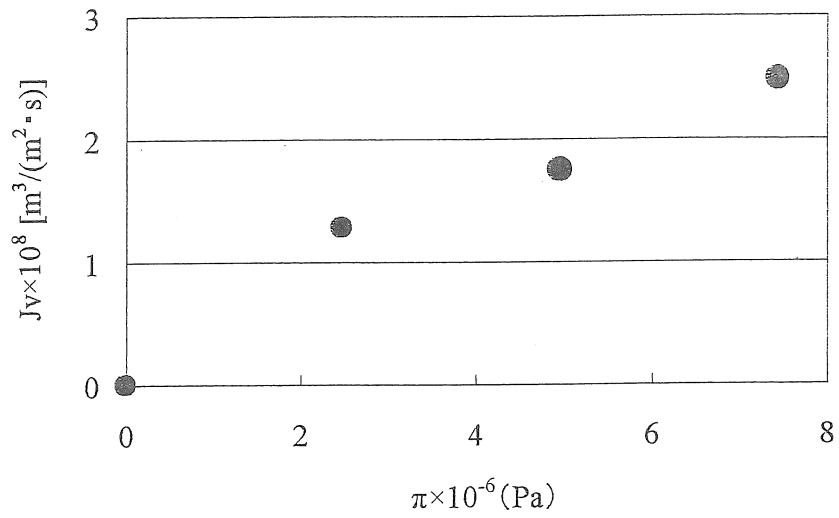


Fig.9 Osmotic pressure and permeated water flux (First step dialysis, CA membrane)

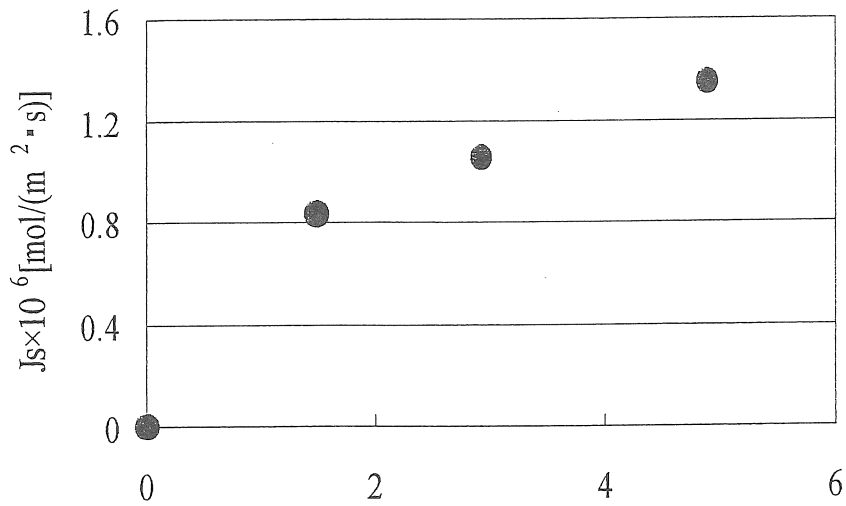


Fig.10 Osmotic pressure and permeated solute flux (First step dialysis, commercial membrane)

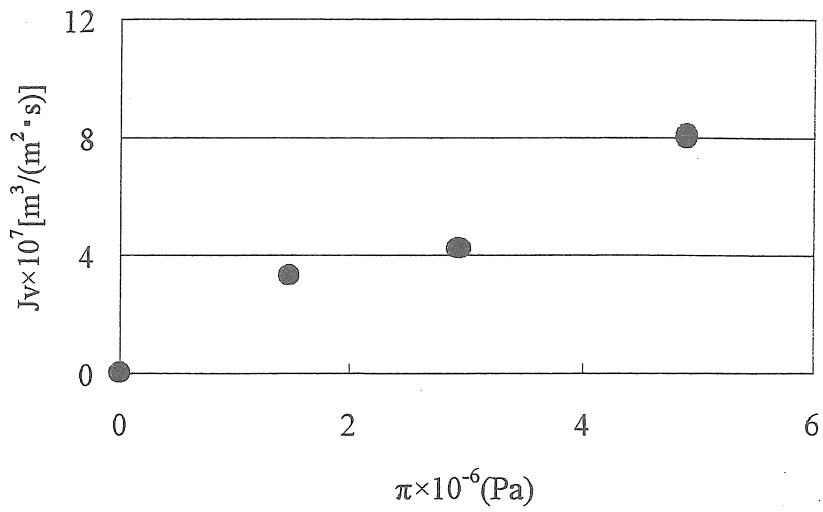


Fig.11 Osmotic pressure and permeated water flux (First step dialysis, commercial membrane)

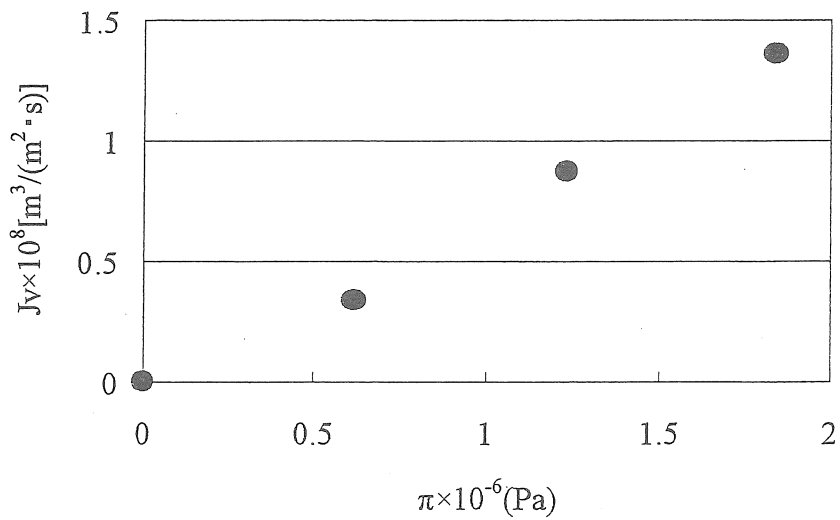


Fig.12 Osmotic pressure and permeated water flux (Second step dialysis, CA membrane)

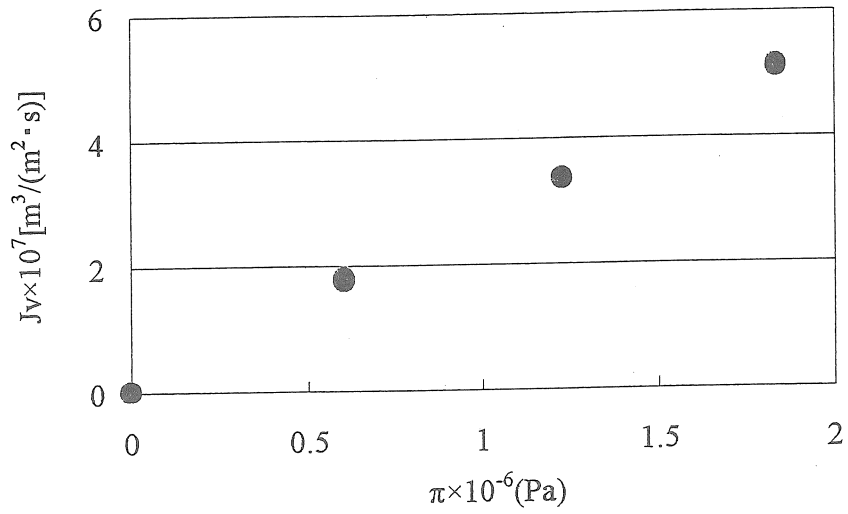


Fig.13 Osmotic pressure and permeated water flux (Second step dialysis, commercial membrane)

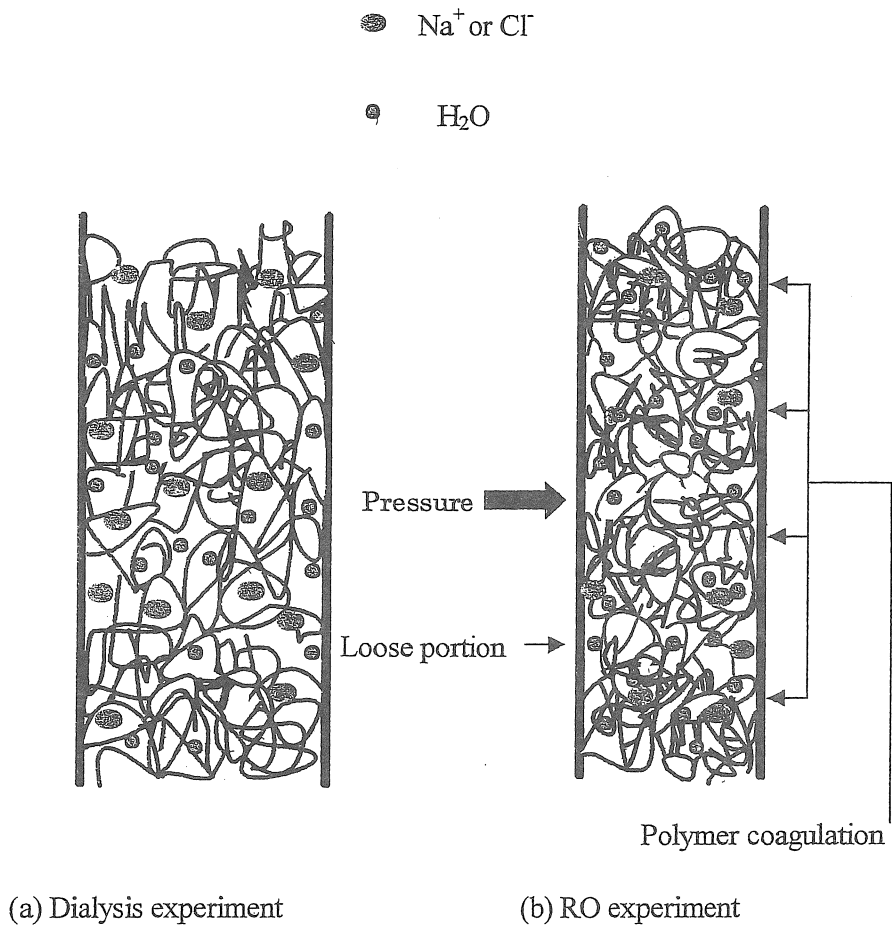


Fig.14 Membrane structure at dialysis and reverse osmosis experiments

Table 1 Results of reverse osmosis experiments

cellulose acetate membrane		
pure water	NaCl solution	
$J_V[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$	$J_V[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$	$J_S[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$
4.04×10^{-8}	3.51×10^{-8}	1.73×10^{-6}

commercial membrane (ES-10)		
pure water	NaCl solution	
$J_V[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$	$J_V[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$	$J_S[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})]$
1.64×10^{-5}	1.11×10^{-5}	6.56×10^{-7}

Table 2 Measured permeation parameters of membranes

cellulose acetate membrane		
	dialysis	RO experiment
$L_p[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$	6.40×10^{-15}	13.3×10^{-15}
$\omega[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$	1.39×10^{-14}	3.46×10^{-12}
$\sigma[-]$	0.556	0.803

commercial membrane (ES-10)		
	dialysis	RO experiment
$L_p[\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$	2.78×10^{-13}	8.10×10^{-12}
$\omega[\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})]$	4.17×10^{-13}	1.27×10^{-13}
$\sigma[-]$	0.593	0.897

Proposal of a new evaluation method of RO performance using dialysis

Kensaku Mizoguchi and Shigetoshi Matsui
Dept. of Materials Sci. & Chem. Eng., Shizuoka Univ.

Summary

In order to evaluate RO separation performance of newly developed polymeric materials easily, a two stage dialysis method is proposed, in which high pressure is not necessary to be applied.

Through the method, three parameters of membrane permeation : L_p (water permeability), σ (reflection coefficient of salt) and ω (salt permeability) can be estimated.

In the first stage dialysis, by changing salt concentration of one side cell of the membrane, a combined value of L_p , σ can be obtained. To determine the values of L_p and σ , independently, the second dialysis should be carried out where the third substance with larger size molecule is added which can generate osmotic pressure without its permeation ($\sigma = 1$). From the result, it is possible to get L_p and then σ . For a cellulose acetate membrane, the three parameters obtained agreed fairly well to the reported ones for RO experiment.

In this fiscal year, first of all, effects of rotating speed of stirrer in dialysis cells on permeation fluxes were examined to analyze degree of concentration polarization. In the dialysis system applied, it was found that the rotating speed should be beyond 600rpm to avoid concentration polarization.

Then, the three parameters were measured with a prepared CA membrane and a commercial RO membrane using the two stage dialysis method. Moreover, the parameters were determined from RO experiment (NaCl: 0.1mol/l, 30atm), too. By comparing these data, the following results were obtained:

1. For both of the membranes, the reflection coefficient σ of RO experiment is larger than that of dialysis.
2. For both of the membranes, the values of water permeability and salt permeability of RO experiment are larger than those of dialysis.

From those results, a model concerning structure change of membrane was proposed that fine channels would be formed due to discharge of free water in the membrane by high pressure applied at an RO experiment. Accumulation of these results is useful to build up a new method to evaluate the RO performance for newly developed polymers.