

## 超高压逆浸透法による塩の濃縮限界と膜面におけるスケール析出挙動の解明

中村 一穂

横浜国立大学大学院工学研究院

**概要** 晶析操作で得られる結晶群の粒子径分布や粒子形状などの特性は主に粒子群が経験する過飽和度のプロファイルに依存するため、その制御が重要となる。RO 膜を利用した膜濃縮では、過飽和領域は膜面近傍付近に形成される濃度分極層内にあり、膜濃縮を晶析操作に応用しようとするとき濃度分極層における濃度分布の制御が必要となるが、現在その方法は確立されていない。本研究では、RO 膜による晶析操作のための基礎的な検討として、RO 膜を用いてデッドエンド方式で溶質の濃縮を行い、濃度分極層による溶質の結晶化の挙動とモデル化を行った。

実験は、L-グルタミン酸 (L-Glu) を阻止性の高い RO 膜 (ES-20) を用いてデッドエンド式のバッチ濃縮を行い濃縮特性 (阻止率と圧力損失特性) および膜面に形成される結晶の観察を行った。L-ヒスチジン酸 (L-His) および溶解性の塩 (NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>) に関しても同様の測定を行い、溶質の物性と濃縮特性の関係を検討した。また、膜面に形成される濃度分極層のモデル化を行い、濃度分極層を定量的な解析を試みた。

L-Glu の濃縮実験より下記の濃縮挙動が明らかになった。膜面における L-Glu 濃度は、濃縮開始直後は過飽和濃度を超え、その後結晶核の発生および結晶が成長により低下する。膜面が結晶により完全に覆われると逆拡散が妨げられるため膜面濃度は急激な上昇を始め、これに伴う浸透圧の上昇により RO 膜が耐圧を超え膜の破損に至る。この濃縮挙動は主に飽和溶解度に依存し、L-His でも同様のパターンが観察された。また、溶解性の塩 (NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>) では飽和溶解度に至る前に RO 膜の破損し、膜面に結晶は確認されなかった。

膜面の溶質濃度を予測・制御するため、膜面における溶質阻止、結晶成長、逆拡散を考慮した濃度分極層のモデル化を行った。モデルは実験値の詳細な変化の再現は不可能であったが、全体の挙動の傾向はほぼ再現できモデルの妥当性が確認された。モデルは、透過流速や原液濃度などの操作因子と膜面の溶質濃度を関係付けることができるため、RO 膜晶析において必要な濃度プロファイルの制御に応用が可能と考えられる。

### 1. 研究目的

海水淡水化、硬水の軟水化、最終処分場浸出水処理、各種産業廃水処理などでは、塩分を含んだ水の処理を行う必要がある。有機物含有液の処理では、生物処理や物理化学的な処理により二酸化炭素などに分解可能のため、適切な処理方法が選択できる。無機塩類を含む液の処理では、逆浸透膜や電気透析などにより処理水を得ることができるが、同時に発生する濃縮塩類は最終的には分離し処理する必要がある。また、有価物を分離回収できれば資源としての利用も可能となるがその方法も確立されていない。一方、塩などの溶質を濃縮操作や過飽和度の制御

を利用して高純度の結晶群として得る工業的操作は晶析法と呼ばれており、主に医薬、ファインケミカル分野で用いられている。溶液の過飽和状態を生成する方法により冷却・蒸発・反応晶析などに分類され、得られる結晶群の粒子径分布や粒子形状などの特性は主に粒子群が経験する過飽和度のプロファイルに依存するためその制御が重要となる<sup>1,2)</sup>。

溶質の濃縮方法の一つに逆浸透 (RO) 膜を利用した膜濃縮がある。膜濃縮では、操作中に膜に阻止された溶質が蓄積し膜面に濃度分極層が生じる。濃度分極層の中では、溶解度の低い難溶性塩などは飽和溶解度を超えて析

出し膜面にスケールを形成する<sup>3)</sup>。スケールは膜を利用した海水淡水化プロセスなどでは、膜の性能を低下させるファウリングの原因となるため、適切な前処理やスケール防止剤などによる防止対策がなされている<sup>4)</sup>。最近では、水の回収率の向上や濃縮水の処理量を減らすためにより濃縮倍率を上げる運転が行われており、スケールの問題もより複雑になっている。我々の研究グループでは、ここまで硫酸カルシウムをモデル塩として膜面における結晶成長の解明のため約 20 MPa の超高压逆浸透法による濃縮限界の検討を行い、高濃縮時の阻止率低下と板状結晶の成長など高压 RO 特有の現象を確認している。より深い現象の理解と対策法の開発のためには濃度分極層の挙動を明らかにする必要がある。

本研究では、RO 膜による溶質の濃縮過程において、膜面に形成される濃度分極層における結晶の生成・成長挙動の解明を目的とし、硫酸カルシウム、L-グルタミン酸 (L-glu) などの溶質を用いて、RO 膜によるデッドエンド式のバッチ濃縮を行い、その膜面における結晶生成特性の観察、膜の性能 (圧力損失、塩の阻止率) の変化について検討した。また、濃度分極層のモデル化を行い、膜面の濃度プロファイルの挙動の解析を行った。

## 2. 研究方法

### 2.1 RO 法によるバッチ濃縮試験装置

溶質の過飽和を越えた濃縮を行うため液体クロマトグラフィー用のポンプによるデッドエンド式の膜濃縮装置の開発を行った。Fig. 1 に装置の概略図を示す。

濃縮装置は、①原液ビーカー、②HPLC 用ポンプ (LC-6A 島津)、③デッドエンド式膜モジュール (LS-25 改, ADVANTEC, 膜面積  $4.26 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 、デッドボリューム 2.34 mL)、④電気伝導度計 (CDD-6A 島津)、⑤記録用 PC から構成されている。原液ビーカーおよび膜モジュールは所定に温度 (5 または 25°C) に保った。濃縮操作は、原液ビーカー内の原液を、HPLC ポンプにより、膜モジュ

ールへ定流量で送液して行った。この間、送液圧力と透過液の電気伝導度をモニタリングした。

### 2.2 使用膜および溶質

RO 膜として塩の阻止率の高い ES-20 (日東電工) を用いた。比較のための塩の阻止率が低い NF 膜 NTR-7410 (日東電工) を用いた。これらの膜の仕様を Table 1 に示す。純水透過時 (0.1 mL/min) の圧力損失は ES-20 で 0.49 MPa、NTR-7410 で 0.27 MPa であった。

基本的な実験データは代表的なアミノ酸として L-グルタミン酸 (L-Glu) (M.W. 147.1, 溶解度: 0.379 g/100 g-H<sub>2</sub>O (5°C), 0.858 g/100 g-H<sub>2</sub>O (25°C)) を用いた。また、比較対象として、L-ヒスチジン (L-His)、塩化ナトリウム (NaCl)、塩化カリウム (KCl)、塩化バリウム (BaCl<sub>2</sub>)、塩化ストロンチウム (SrCl<sub>2</sub>) についても検討した。

### 2.3 濃縮実験

純水を原液ビーカーに、膜を膜モジュールセットし、純水を流量 0.1 mL/min で透過させて純水の圧力損失を測定した。続いて所定の濃度に調整した原液を原液ビーカーにセットし、膜モジュール内の原液側を全て原液で置換した後、原液を流量 0.1 mL/min で送液して濃縮を開始した。送液圧力が 20 MPa に達したとき、もしくは膜が破損したときを実験の終了時とした。基本的な実験は ES-20 膜および L-Glu を用いて行った。

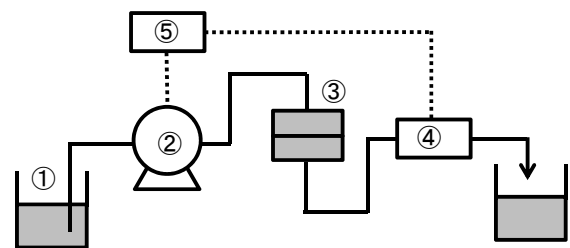


Fig.1. デッドエンド式 RO 膜濃縮装置外略図 ①原液ビーカー、②HPLC ポンプ、③RO 膜モジュール、④電気伝導度計、⑤記録用 PC

Table 1. 使用した RO 膜の仕様

名称	材質	NaCl 阻止率	pH 範囲
ES-20	ポリアミド系	99.7%	2-10
NTR-7410	スルホン化ポリエーテルスルホン系	25% (最大値)	2-11

### 3. 研究結果

#### 3.1 ES-20 膜による L-グルタミン酸(L-Glu)の濃縮特性(典型的な結果)

Fig. 2 に ES-20 膜による L-Glu の濃縮時の圧力と見かけ阻止率  $R_{obs}$  の変化を示す。 $R_{obs}$  は膜モジュール入口の溶質濃度  $C_0$  と透過液中の溶質濃度  $C_p$  から式(1)を用いて算出した。

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (1)$$

圧力は濃縮開始直後より緩やかな上昇を示し約 250 分後に約 2 MPa に達した。その後、急激な上昇を示し、400

分後に後急低下してほぼ 0 となった。阻止率は、濃縮開始後低下する傾向を示し約 30 分付近で極少値 0.55 を示した後緩やかに上昇して 250 分ぐらいまで 0.85 程度の値を示して推移した。その後急激に低下しマイナスの値を示した後、直線的な緩やかな上昇を示した。この圧力の上昇および  $R_{obs}$  の変化は膜面で阻止、蓄積された L-Glu の変化に起因すると考えられ、400 分以降の圧力の急激な低下は膜の破損によるものと考えられる。

膜面における L-Glu の挙動をより詳細に検討するために、濃縮過程における膜表面の SEM 観察を行った。Fig. 3 に濃縮過程における膜表面の変化を示す(番号は Fig. 2 の中の番号に相当する)。Fig. 3 より、濃縮の進行に伴

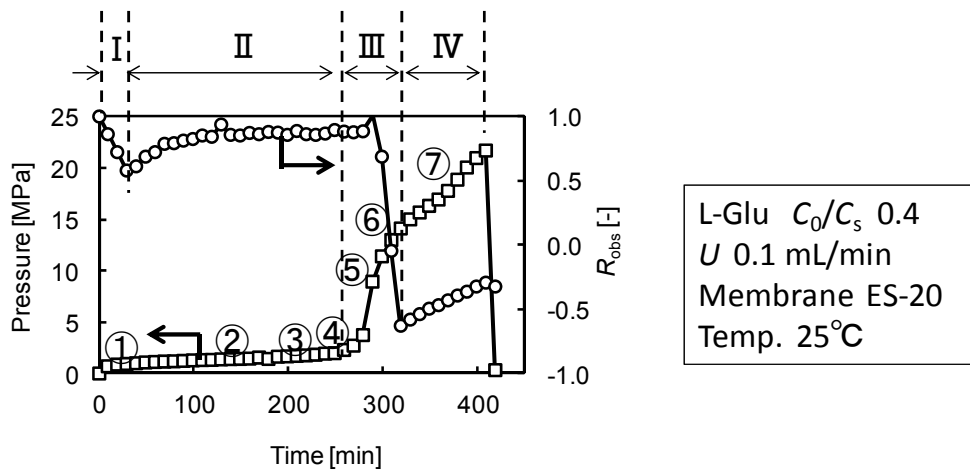


Fig.2. Typical changes in pressure and observed rejection during the dead-end RO concentration of L-Glu with ES-20

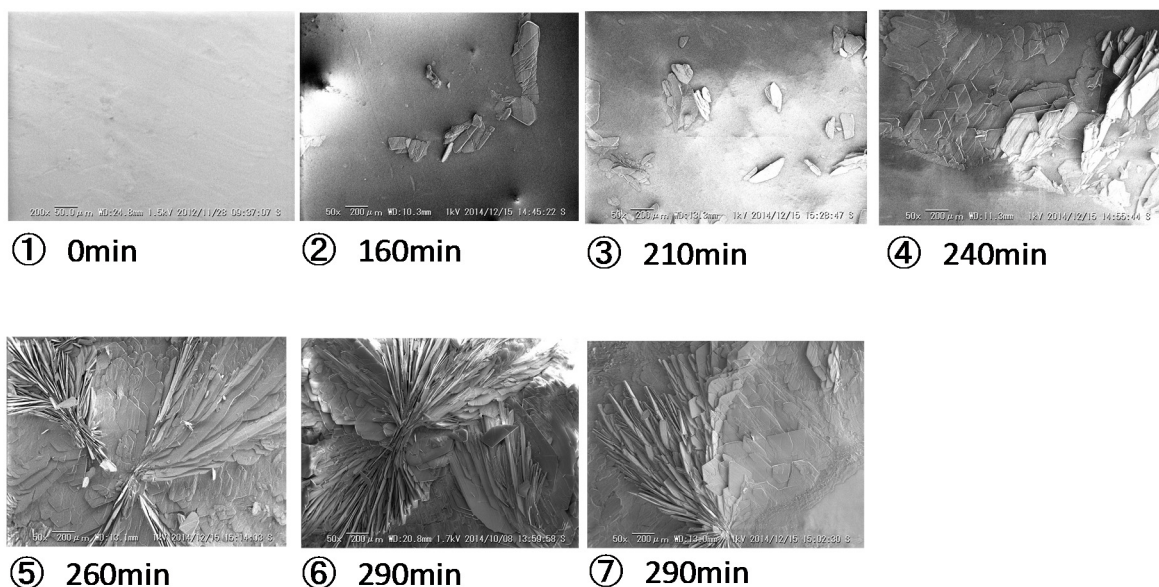


Fig.3. Changes in RO surface during the L-Glu concentration with ES-20 ( $C_0/C_s$  0.4,  $U$  0.1 mL/min, Temp. 25°C)

い、膜面に L-Glu の結晶が観察されるようになり(①)、続いて結晶は膜面を覆うように成長していく(②、③)、圧力の急上昇が観察される時間の付近では膜面は完全に結晶で覆われ(⑤)、その後さらに結晶が成長する様子(⑥、⑦)が観察された。これらの SEM 画像から結晶の覆われた面積と覆われていない面積を評価し結晶による膜表面被覆率を評価した。Fig. 4 に濃縮操作中の膜面の被覆率の変化を示した。被覆率は 200 分を超えたあたりより急激な上昇を示し、260 分ではほぼ 100%となった。

### 3. 2 操作条件の影響

#### 3. 2. 1 原液濃度の影響

Fig. 5 に原液の過飽和比  $C_0/C_s$  ( $=0.4$  および  $0.8$ ) が、 $R_{obs}$  と圧力の単位膜面積あたり溶質負荷量  $C_0V/A$  [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ] に対する変化に及ぼす影響を示す。 $R_{obs}$  および圧力はそれぞれ  $C_0/C_s$  に関わらずほぼ同様の変化を示したことより、膜面における L-Glu の挙動はモジュール入口の濃度に関わらず膜面に負荷された溶質の量  $C_0V/A$  により決まることがわかった。また、濃縮操作後の膜面の結晶の大きさや形状などには特に大きな差は見られなかった。

#### 3. 2. 2 温度の影響

Fig. 6 に  $R_{obs}$  と圧力の変化に及ぼす温度の影響を示す。

$R_{obs}$  と圧力は、モジュールに送り込んだ溶質量  $C_0V$  と飽和濃度の時の濃縮室内の溶質量  $C_sV_0$  の比として定義される見かけ過飽和比  $C_0V/C_sV_0$  に対してプロットした。 $R_{obs}$  と圧力の見かけ過飽和比に対する変化は、 $5^\circ\text{C}$  および  $25^\circ\text{C}$  の条件の間に大きな差異は見られず、見かけ過飽和比5付近で大きな変化を示した。温度条件の差異は主に飽和溶解度  $C_s$  ( $8.6\text{ g/L}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) および  $3.8\text{ g/L}$  ( $5^\circ\text{C}$ )) であり、L-Glu

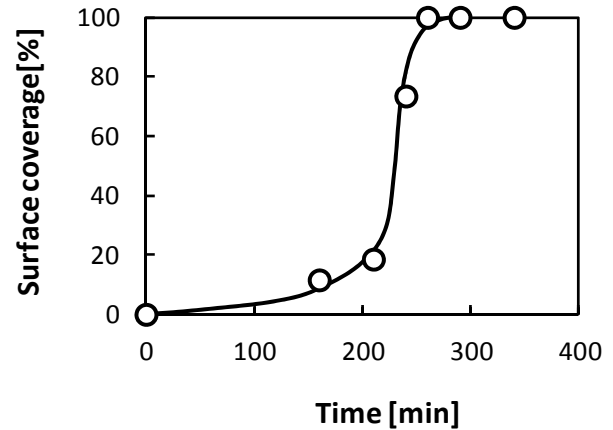


Fig.4. Surface coverage of crystals on the membrane surface estimated from SEM image

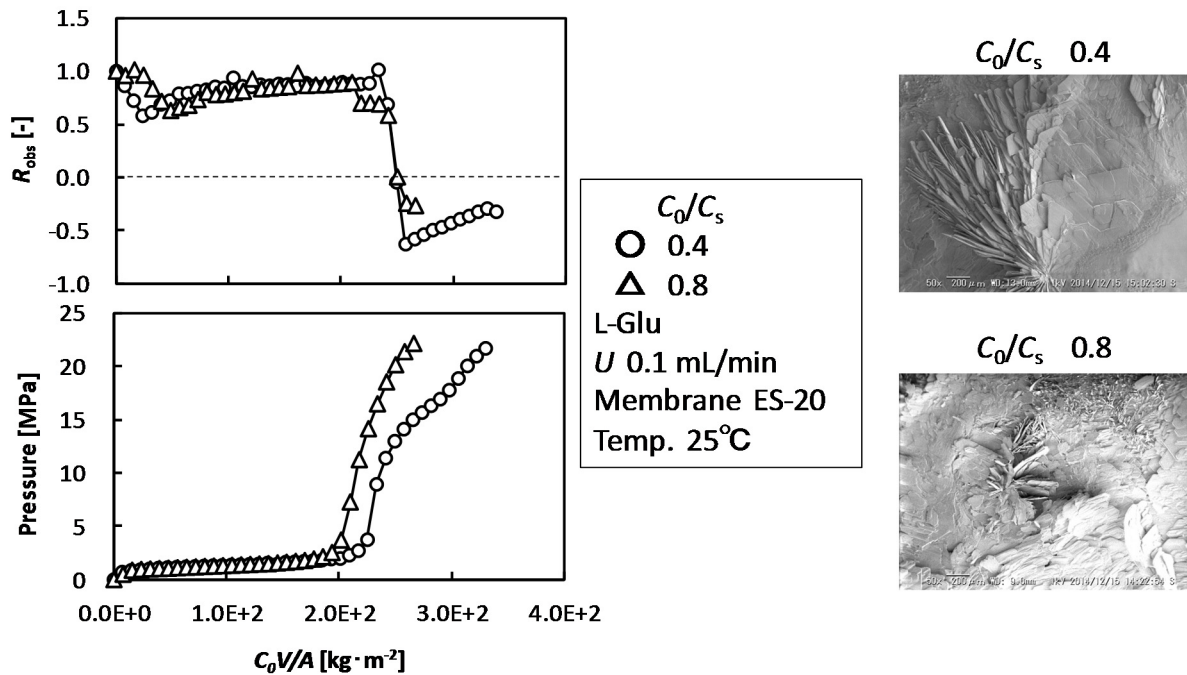


Fig.5. Effect of feed concentration on the changes in  $R_{obs}$  and pressure during the RO concentration

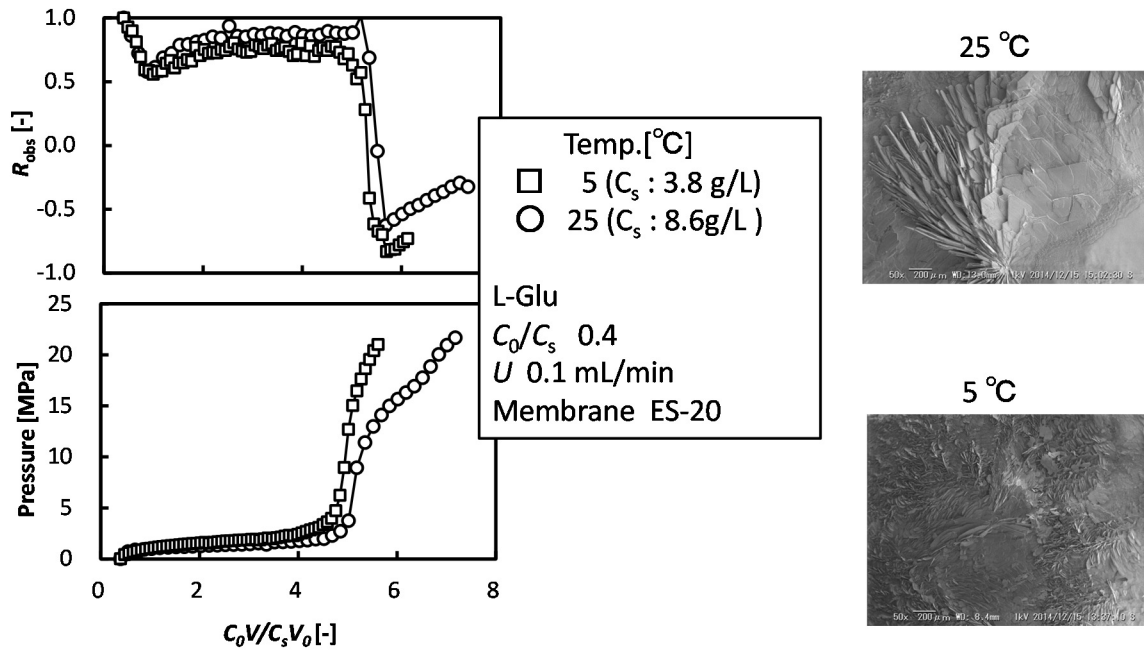


Fig.6. Effect of temperature on the changes in  $R_{obs}$  and pressure during the RO concentration

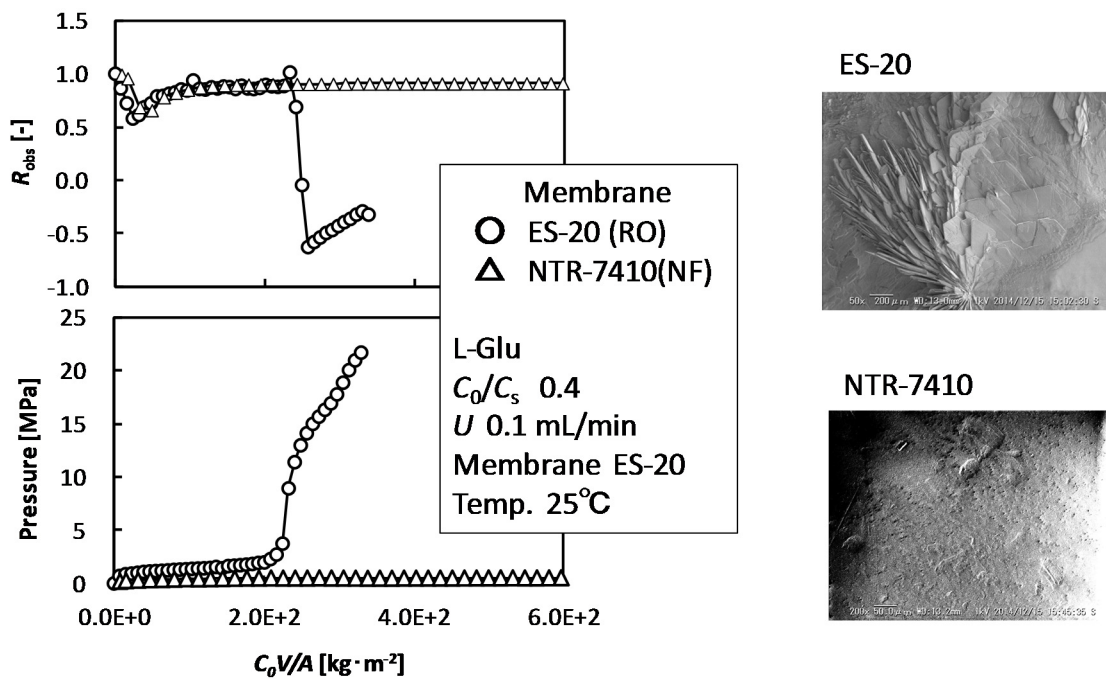


Fig.7. Effect of membrane type on the changes in  $R_{obs}$  and pressure during the RO concentration

では膜面の結晶成長挙動は飽和溶解度によらず見かけ過飽和比に依存することが分かった。実験終了後の膜面の結晶の形態は、25°Cの条件では比較的平板状の結晶が見られたが、5°Cの条件では比較的微細であり、放射状に広がるような形態は観察されなかった。

### 3. 2. 3 膜の種類の影響

阻止率の高い RO 膜(ES-20)と阻止率の低い NF 膜(NTR-7410)の比較を行った。Fig. 7 に  $R_{obs}$  と圧力の変化に及ぼす膜の種類の影響を示す。阻止率の低い NTR-7410 では、測定を行った範囲では、 $R_{obs}$  は操作開始



後に極少を示した後 0.91 程度の値で安定した値を示した。また、圧力は濃縮初期より 1 MPa 以下の値で推移し、大きな変化は見られなかった。濃縮実験後の膜面の SEM から結晶は確認されなかった。NF 膜では濃縮・蓄積された溶質の挙動は RO 膜 (ES-20) とは大きく異なるがその原因については不明であった。

### 3.3 各種溶質の濃縮特性

L-Glu と分子量がほぼ等しく、溶解度は大きく異なるアミノ酸である L-His、また溶解度が大きい塩化物塩 NaCl、

KCl、BaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub> について、RO(ES-20)膜を用いて濃縮したときの濃縮特性を比較した。各溶質の物性を Table 2 に示す。

Fig. 8 に L-His の濃縮特性を示す。L-His は L-Glu の場合と同様のパターンを示した。濃縮特性の急激な変化は見かけ過飽和比が約 2 付近で観察された。濃縮後の膜面の SEM 画像から膜面一面に結晶が観察された。濃縮限界を示す見かけ過飽和比は、L-Glu に比較して低い値を示し、この値は物質に固有の値であると考えられる。

Table 2. Physical and chemical properties of solutes

	Molecular Weight [g·mol <sup>-1</sup> ]	Solubility C <sub>s</sub> (25°C) [g·(100g-H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup> ]	pI
L-Glu (C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub> )	147.1	0.379	3.22
L-His (C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> )	155.2	4.27	7.59
NaCl	58.44	35.9	
KCl	74.55	35.9	
BaCl <sub>2</sub>	208.23	28.9	
SrCl <sub>2</sub>	158.53	31.8	

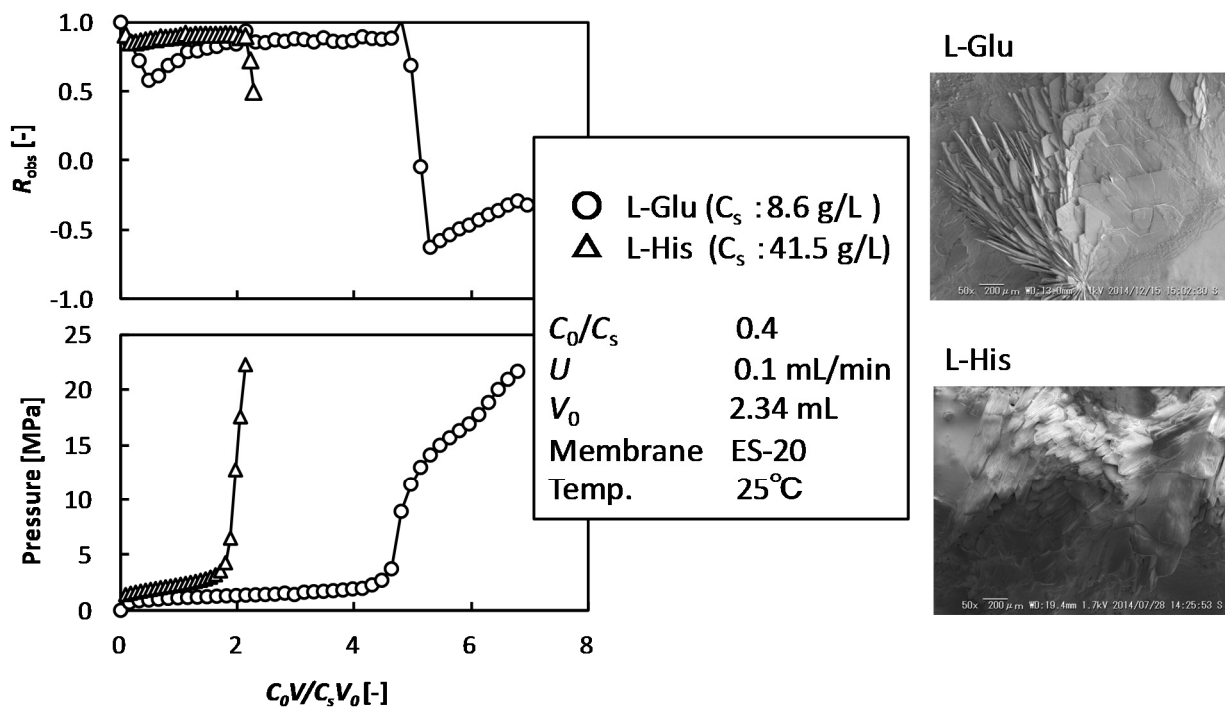


Fig. 8. Comparison of concentration properties between L-Glu and L-His

Fig. 9 に NaCl、KCl、BaCl<sub>2</sub>、SrCl<sub>2</sub> の濃縮特性を示す。濃縮特性は2価の陽イオンの塩と1価の陽イオンの塩の場合でパターンに違いがみられた。SrCl<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub> の場合は、 $R_{obs}$  は濃縮開始時に低下したのちほぼ一定の値を示す傾向を示し、その後膜の破壊に伴い急低下した。NaCl と KCl では、濃縮開始後から低下を続け 0 に近づく傾向があった。圧力損失は比較的高い阻止率を示す SrCl<sub>2</sub> と BaCl<sub>2</sub> は濃縮初期より急激に上昇し、阻止率の低い NaCl、KCl では圧力損失の上昇は緩やかであった。濃縮実験後の膜面の SEM 観察からは結晶は観察されなかった。これ

らの結果より、検討した塩では RO 膜濃縮により溶解度を超える濃度までは濃縮されず、濃縮特性は膜面で阻止された塩による浸透圧の上昇を反映したものと考えられる。

#### 4. 考察

L-Glu の濃縮過程における圧力、 $R_{obs}$ 、膜面 SEM 画像および結晶による被覆率の変化を総合的に検討し、膜面での L-Glu の挙動を考察した。膜面における L-Glu の挙動は Fig. 2 の図中に示した I ~ IV の区間に分けてモデル化した。Fig. 10 に想定される L-Glu の挙動を示した。

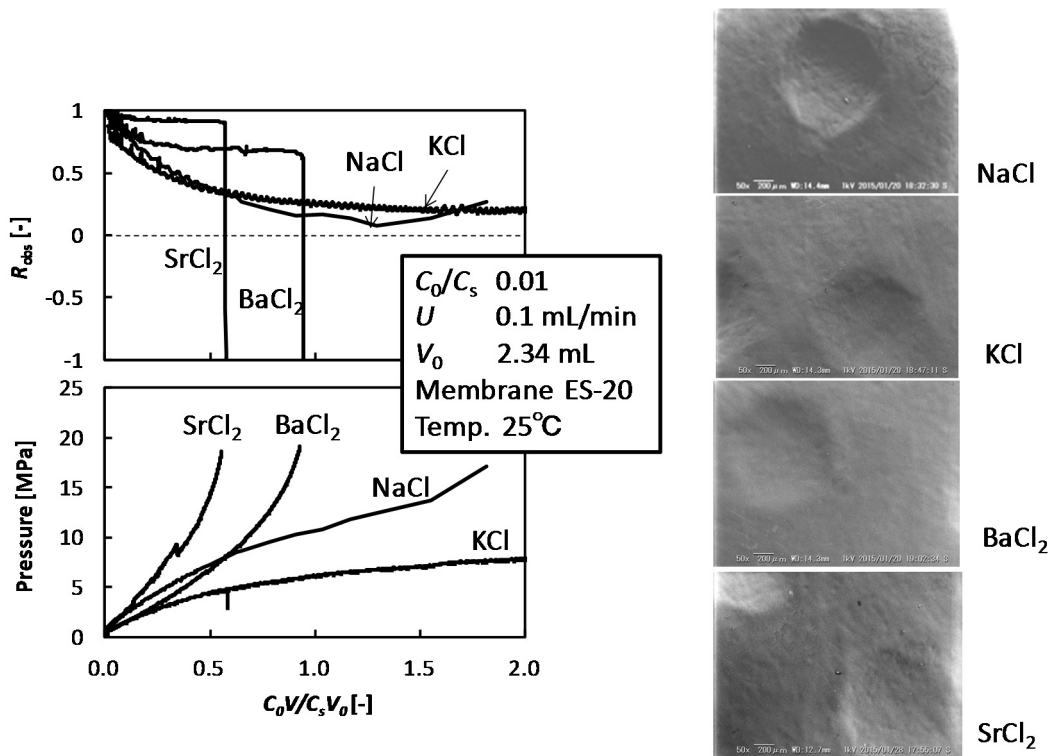


Fig. 9. Effects of salt on concentration properties

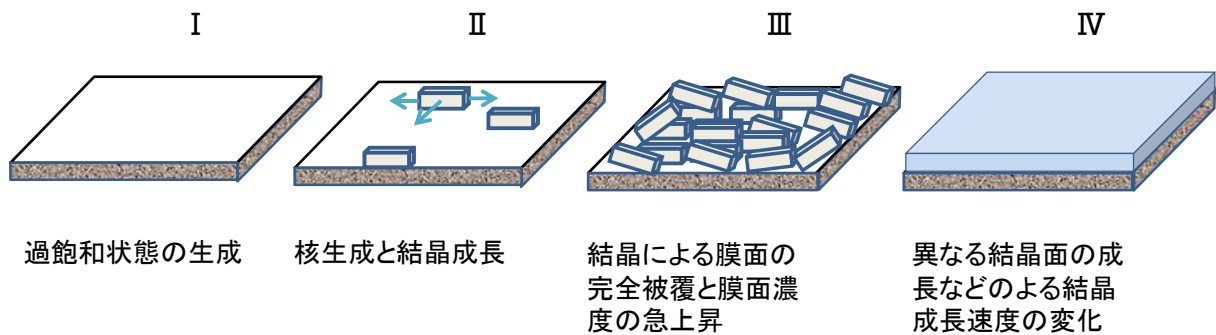


Fig. 10. Model for L-Glu behaviors on the membrane surface during the concentration

区間Ⅰでは、膜面では阻止された L-Glu が膜面に蓄積し、L-Glu の濃度が次第に上昇していく。このとき結晶はまだ生成せず、膜面濃度は過飽和濃度を超過して上昇する。見かけ阻止率はこの膜面濃度の上昇を反映して低下する。区間Ⅱでは、膜面で結晶核が発生し、結晶が成長を始める。この核発生と結晶成長により膜面の L-Glu 濃度は低下する。見かけ阻止率は、この膜面濃度の低下を反映して上昇する。やがて膜面濃度は、流れによる流入、逆拡散による移動、結晶成長に伴う消費、膜を透過する L-Glu がバランスして一定となり、これを反映して見かけ阻止率も安定した値を示す。区間Ⅲでは、結晶成長が進み膜面が結晶で完全に覆われ、新たに流入する L-Glu は結晶の間をすり抜けて膜面に達する。膜面濃度は、阻止に有効な膜面積が少ないこと、膜に阻止された L-Glu の逆拡散が結晶の存在により妨げられることなどにより、急激な上昇を始める。見かけ阻止率は、この膜面濃度の急上昇を反映して急激に低下する。膜面濃度はモジュール入口の原液濃度より十分になるため透過液濃度は原液濃度を超過、見かけ阻止率はマイナスを示すようになる。区間Ⅳでは、膜面での L-Glu 濃度が飽和溶解度を大きく超えるた

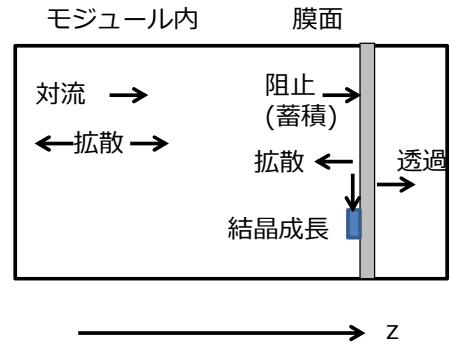


Fig. 11. 膜モジュール内の物質収支モデル

め結晶成長速度が変化し、膜面濃度が低下を始める。見かけ阻止率は、この膜面濃度の低下を反映して上昇する。この間に圧力が膜の耐圧を超過して、膜の破損に至る。

RO 濃縮における膜面の濃度分極層内の濃度変化をより定量的に検討するため、想定された L-Glu の挙動を RO 膜の濃度分極層に対して物質収支を考え数式で表現した。数式モデルは、モジュール内は Fig. 11 に示すような物質収支を想定し、膜面では Fig. 5 に示したⅠ～Ⅳの各区間の挙動を記述した。

膜モジュール内の物質収支式は、流れと拡散を考慮し、式(2)に示した。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2)$$

ここで、 $c$  は溶質濃度[mol・m<sup>-3</sup>]、 $D$  は拡散係数[m<sup>2</sup>・s<sup>-1</sup>]、 $z$  はモジュール入口からの距離[m]、 $u$  を流束[m・s<sup>-1</sup>]である。

$$\frac{c_{m,j} - c_{m,j-1}}{k} = \frac{u}{h} c_{m-1,j-1} - \frac{D}{h^2} (c_{m,j-1} - c_{m-1,j-1}) - \frac{u}{h} c_{m,j-1} (1 - R_{\text{true}})$$

濃度の変化 = 流入 - 逆拡散 - 透過

(3)

ここで、 $m$  は  $z$  方向の膜の位置を表す格子点、 $j$  は時間の方向を表す格子点、 $h$  と  $k$  は  $z$  方向および時間の増分、 $R_{\text{true}}$  は真の阻止率を示す。区間Ⅱでは、式(3)に加えて結晶成長に伴う消失を考慮した。

$$\frac{c_{m,j} - c_{m,j-1}}{k} = \frac{u}{h} c_{m-1,j-1} - \frac{D}{h^2} (c_{m,j-1} - c_{m-1,j-1}) - \frac{u}{h} c_{m,j-1} (1 - R_{\text{true}}) - k_1 (c_{m,j-1} - c_s)^n$$

濃度の変化 = 流入 - 逆拡散 - 透過 - 結晶成長に伴う消失

(4)

$k_1, n$  は結晶成長速度に関するパラメータである。区間Ⅲでは、式(4)に膜面からの逆拡散を阻害因子を係数  $k'$  として考慮した。

$$\frac{c_{m,j} - c_{m,j-1}}{k} = \frac{u}{h} c_{m-1,j-1} - k' \frac{D}{h^2} (c_{m,j-1} - c_{m-1,j-1}) - \frac{u}{h} c_{m,j-1} (1 - R_{\text{true}}) - k_1 (c_{m,j-1} - c_s)^n \quad (5)$$

区間Ⅳでは、結晶成長速度のパラメータの値を  $k_2$  とした。

$$\frac{c_{m,j} - c_{m,j-1}}{k} = \frac{u}{h} c_{m-1,j-1} - k' \frac{D}{h^2} (c_{m,j-1} - c_{m-1,j-1}) - \frac{u}{h} c_{m,j-1} (1 - R_{\text{true}}) - k_2 (c_{m,j-1} - c_s)^n \quad (6)$$



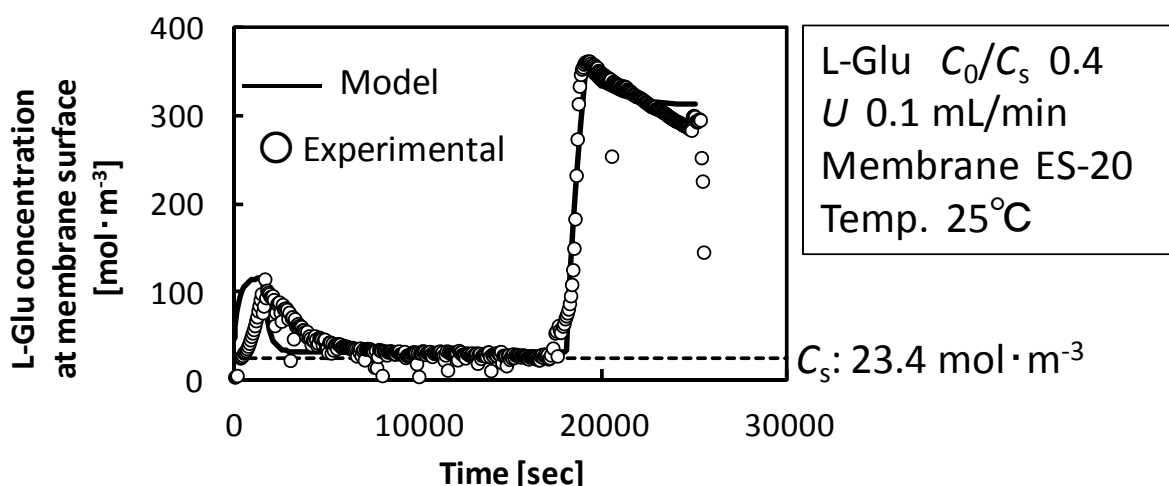


Fig. 12. 実験値より推算した膜面濃度と数式モデルによる計算結果の比較

膜面では対流による流入、拡散による流出、膜による阻止に伴う蓄積、結晶成長に伴う消失、膜透過に伴う流出を考慮し、境界条件として記述した。区間 I では、膜面における物質収支は、阻止された溶質の膜面への蓄積、逆拡散、膜の透過を考慮した。膜の真の阻止率は一定と仮定した。

Fig. 12 に真の阻止率を一定と仮定して透過液濃度の実測値より求めた膜面濃度と式 (2) - (6) から求めた計算値を示す。計算モデルは実験値の詳細なカーブなどの再現は不可能であったが、全体の傾向はほぼ再現できモデルの妥当性が確認された。

このモデルは、透過流束や原液濃度などの操作因子と膜面の溶質濃度を関係付けることができるため、晶析において結晶が経験する濃度プロファイルの予測や制御に応用が可能と考えられる。

## 5. 今後の課題

今回は結晶を形成する典型的な溶質に関して検討を進め、膜面における溶質の挙動の概要がモデルにより現象説明が可能であった。今後の課題として、多成分系における結晶の析出挙動、結晶よりもゲル層を形成しやす

いナノ粒子や糖やタンパク質などの生体関連物質、また、浸透圧を考慮した圧力損失の説明モデルの構築などが挙げられ、これらの知見を総合的に組み合わせることにより膜晶析技術の開発が可能となると考えられる。

## 6. 文献

- 1) David Acevedo, Zoltan K. Nagy, Systematic classification of unseeded batch crystallization systems for achievable shape and size analysis, *J. Crystal Growth*, 394, 97-105 (2014)
- 2) C.Cashell D.Cororan, B.K. Hondnett, Control of polymorphism and crystal size of L-glutamic acid in the absence of additives, *J. Crystal Growth*, 273, 258-265 (2004)
- 3) Alice Antony, Jor How Low, Stephen Gray, Amy E. Childress, Pierre Le-Clech, Greg Leslie, Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review, *J. Membr. Sci.*, 383, 1-16 (2011)
- 4) FILMTEC Reverse Osmosis Membranes Technical Manual, Dow Water & Process Solutions

## Concentration of Salt Solution by High Pressure Reverse Osmosis Membrane and Properties of Scale Formation on the Membrane Surface

Kazuho Nakamura

Yokohama National University, Faculty of Engineering

### Summary

In the crystallization with reverse osmosis (RO) membrane the crystals grow at the concentration polarization layer formed on the membrane surface. For establishing the crystallization method with RO membrane the prediction and control of behaviors of the concentration polarization layer will be required because properties of crystals will depend on the time profile of solute concentration during the crystallization process. In this study the concentration properties of some solutes including amino acids and soluble salts with RO membrane and crystals formed at RO membrane were observed. For the prediction and control of the concentration polarization layer a mathematical model was developed.

L-glutamic(L-Glu) acid were used as a typical solute for the RO membrane crystallization. The concentration was performed with RO membrane (ES-20, Nitto Denko) by dead-end mode with a HPLC pump. The pressure drop and rejection of the solute were monitored during the concentration. The crystals formed after the concentration at membrane surface was observed by SEM images. The effects of operation conditions including feed solute concentration, temperature, membrane type were studied. The solutes including L-histidine(L-His) acid, NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> were also studied.

From the observations a concentration mechanism of L-Glu with RO membrane was proposed. In the early stage of the concentration the L-Glu was concentrated at membrane surface over the saturated solubility without crystals. Then the nucleation and growth of crystal were occurred at membrane surface. When the membrane surface completely covered with the grew crystals the pressured drop increased steeply because the back diffusion of L-Glu was hindered by the crystal layer and osmotic pressure would increase. Finally the RO membrane was destroyed by the osmotic pressure. Same concentration pattern was observed for L-His while no crystals were observed on the membrane surface for NaCl, KCl, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>.

A mathematical model for the concentration polarization layer was developed by accounting the mass balance of solute at membrane surface including crystallization of solute. The developed model could be fitted to the experimental results and was useful to predict the behaviors of solute at the membrane surface.