

新規 NF 膜を用いた浸透補助逆浸透法による海水成分の高効率分離プロセス

高橋 智輝¹, 新谷 卓司², 中川 敬三², 吉岡 朋久², 松山 秀人³

¹日本大学生産工学部, ²神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科,

³神戸大学大学院工学研究科

概要 本研究では, 海水利用工業である淡水化, 製塩, 資源回収プロセスを核とした海水総合利用システムの前処理として, 新規 NF 膜を用いた浸透補助逆浸透 (osmotically assisted reverse osmosis: OARO) 法による海水成分の高効率分離プロセスを提案する。OARO 法とは, 半透膜の両側に同濃度の塩水を供給し, 片側だけに圧力を印加する膜分離法である。半透膜に隔てられた塩水間には浸透圧が作用せず, 僅かな印加圧力でも水の透過が生じることから, これを多段化することによって塩水の高濃縮または高希釈が可能となる。さらに, 半透膜としてイオン選択透過性を有するナノ濾過 (NF) 膜を用いることにより, 二価以上のイオンが濃縮された塩水と, 成分比が一価イオンに偏った希釈塩水への成分分離も達成される。しかしながら, 従来のナノ濾過 (NF) 膜を用いた場合, 支持層が緻密な構造であるために深刻な内部濃度分極が生じ, 実効浸透圧の増大が水透過の抵抗となる。したがって, 近年研究開発が盛んに行われている正浸透 (FO) 膜のように, 支持層の構造がルーズな半透膜でなければ, OARO 法の利点は活かされない。そこで NF 膜と同等のイオン選択分離性能を有する活性層と, FO 膜のようにルーズな支持層を合わせ持つ, 新規 NF 膜の開発を行った。

支持層基材として Polysulfone (PSf) を選択し, 非溶媒誘起相分離法による支持膜の作製を行った。製膜条件の最適化を行った結果, PSf 濃度 12 wt%, 溶媒として NMP の使用し, 不織布を湿潤させるという 3 条件が決定された。表面および断面の SEM 観察からも, 表面孔径が小さく且つ空隙率の高い支持層の作製に成功したと言える。次いで, 自作 PSf 支持膜および市販 PSf 支持膜に対して界面重縮合反応による Piperazine/ Trimesoyl chloride 系ポリアミド活性層を形成し, 複合 NF 膜を作製した。得られた複合 NF 膜について, RO モードおよび FO モードにおける透水試験により, 水透過係数 A 値, 塩透過係数 B 値, 構造パラメータ S 値, 並びに NaCl/MgSO₄ 選択分離性を評価した結果, 自作 PSf 支持膜を用いて作製した複合膜は, 市販 PSf 支持膜を用いた複合膜と比較して, 大幅に S 値が低下していることが定量的に示された。また, NaCl/MgSO₄ 選択分離性も市販 NF 膜と遜色ない性能を示した。以上のことから, 本研究で得られた新規 NF を OARO に適用することにより, 低エネルギーかつ高効率に海水資源中の成分分離が達成できることが期待される。

1. 研究目的

現在, 海水からの淡水化や塩化ナトリウムの製塩には膨大なエネルギーが投じられている一方で, 排出される濃縮海水中には Mg や Ca といった未使用資源が多く残存している。特に Mg は電子機器部品や電池材料としての利用が期待されている。そこで本研究では, 海水利用工業である淡水化, 製塩, 資源回収プロセスを核とした海水総合利用システムの前処理として, 新規 NF 膜を用いた浸透補助逆浸透 (osmotically assisted reverse osmosis:

OARO) 法による海水成分の高効率分離プロセスを提案した¹⁾。その概略図を **Fig. 1** に示す。OARO 法とは, 半透膜の両側に同濃度の塩水を供給し, 片側だけに圧力を印加する膜分離法である。これまでの OARO 法において, 半透膜に 1 価 2 価イオンの分離性能が高い NF 膜を用いることにより, 濃縮側に阻止されやすい 2 価イオンが, 希釈側に透過しやすい 1 価イオンが多く分配されると考えられる。これを多段化させ, 2 価イオンを多く含む濃縮溶液は資源回収プロセスとして, 1 価イオンを多く含む希釈溶

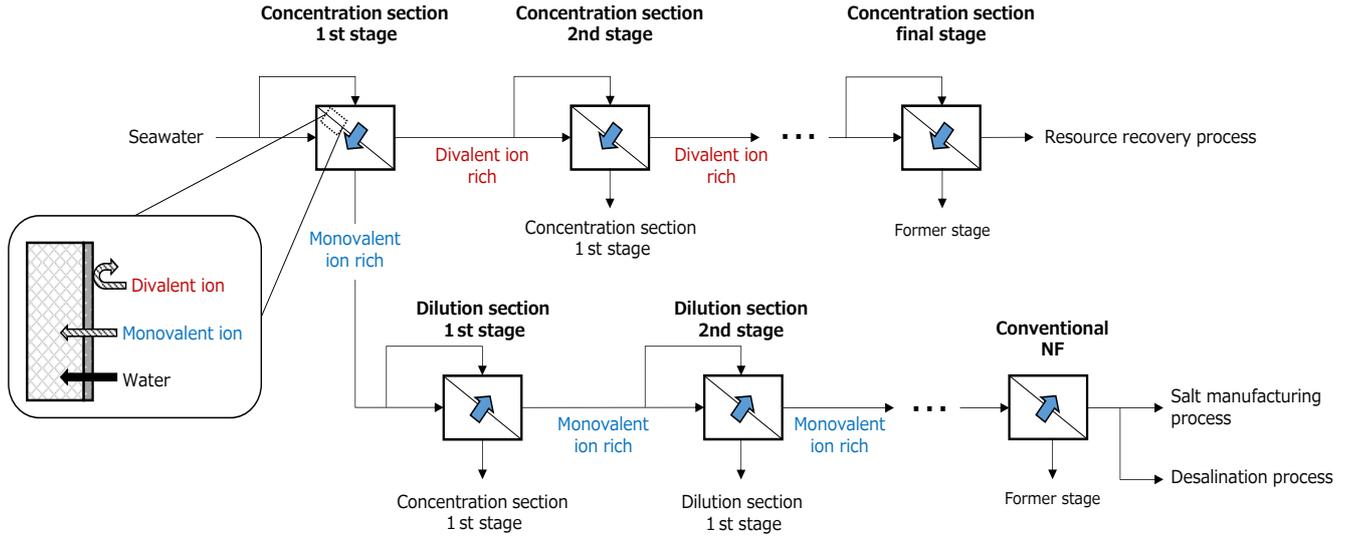


Fig. 1. High efficiency separation process of sea water component by OARO utilizing NF membrane

液は製塩および淡水化プロセスとして用いる。本報告では、このプロセスの実用化に先立ち、市販のNF膜の評価、混合系におけるOAROの透水試験、混合系における水・塩透過モデルの構築を行うことを目的とした。

2. 研究方法

2.1 理論

2.1.1 非平衡熱力学モデルによる浸透抵抗の算出

NF膜における輸送方程式としてKedemとKatchalskyらは非平衡熱力学モデル式を提案している²⁾。

$$J_w = A \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \\ = A \cdot \{\Delta P - \sigma \cdot (\pi_{f,m} - \pi_p)\} \quad (1)$$

ここで、 σ [-] は反射係数である。 σ は膜の完全性を表すパラメーターであり、完全な半透膜では $\sigma = 1$ 、分離性の全くない膜では $\sigma = 0$ である。まず、膜の阻止率に

ついて考える。一般的に、阻止率には見かけの阻止率 (R_{app} [-]) と真の阻止率 (R_{int} [-]) があり、見かけの阻止率は実験的に以下の式から求められる。

$$R_{app} = 1 - \frac{C_p}{C_{f,b}} = 1 - \frac{\pi_p}{\pi_{f,b}} \quad (2)$$

ここで、 $C_{f,b}$ [mol/L] および C_p [mol/L] は供給溶液および透過液の濃度である。また見かけの阻止率と反射係数との間には以下のような関係式が成り立つ³⁾。

$$\frac{1}{R_{app}} = \alpha \cdot \frac{1}{J_w} + \frac{1}{\sigma} \quad (3)$$

ここで、 α は係数である。(3)式から $1/J_w$ に対して

$1/R$ をプロットし、得られる直線の切片から σ が算出される。さらに、(3)式を変形し整理すると次式となる。

$$R_{app} = \frac{J_w}{\alpha + \frac{1}{\sigma} J_w} \quad (4)$$

一方、真の阻止率は活性層界面での濃度を $C_{f,m}$ [mol/L] とすると以下のように定義される。

$$R_{int} = 1 - \frac{C_p}{C_{f,m}} = 1 - \frac{\pi_p}{\pi_{f,m}} \quad (5)$$

したがって、(5)式を変形すると透過液の浸透圧は次式ようになる。

$$\pi_{p,m} = \pi_{f,m} \cdot (1 - R_{int}) \quad (6)$$

次に、外部濃度分極について考える。水の透過が起こると、活性層界面では外部濃度分極が生じる。このとき膜面での濃度 $C_{f,m}$ [mol/L] と供給溶液の濃度 $C_{f,b}$ [mol/L] および透過液の濃度 C_p [mol/L] との間には次式のような関係式が成り立つ⁴⁾。

$$\frac{C_{f,m} - C_p}{C_{f,b} - C_p} = \exp\left(\frac{J_w}{k}\right) \quad (7)$$

ここで、 k [$\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] は活性層界面で生じる境膜における物質移動係数である。(5) 式から $C_p = C_{f,m} \cdot (1 - R_{\text{int}})$ であることを用いると、(7) 式は次のように変形し整理できる。

$$\begin{aligned} C_{f,m} &= C_{f,b} \cdot \exp\left(\frac{J_W}{k}\right) + C_p \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)\right) \\ &= C_{f,b} \cdot \exp\left(\frac{J_W}{k}\right) + C_{f,m} \cdot (1 - R_{\text{int}}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)\right) \\ \Leftrightarrow C_{f,m} &\cdot \left\{1 - (1 - R_{\text{int}}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)\right)\right\} \\ &= C_{f,b} \cdot \exp\left(\frac{J_W}{k}\right) \\ \Leftrightarrow C_{f,m} &= \frac{C_{f,b} \cdot \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)}{1 - (1 - R_{\text{int}}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)\right)} \\ \Leftrightarrow \pi_{f,m} &= \frac{\pi_{f,b} \cdot \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)}{1 - (1 - R_{\text{int}}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)\right)} \quad (8) \end{aligned}$$

(8) 式中の物質移動係数 k [$\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$] は見かけの阻止率と真の阻止率を用いて次のような関係式が提案されている⁵⁾。

$$\ln \frac{1 - R_{\text{int}}}{R_{\text{int}}} = \ln \frac{1 - R_{\text{app}}}{R_{\text{app}}} - \frac{J_W}{k} \quad (9)$$

(9) 式を変形し整理すると物質移動係数は次式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{J_W}{k} &= \ln \frac{1 - R_{\text{app}}}{R_{\text{app}}} - \ln \frac{1 - R_{\text{int}}}{R_{\text{int}}} = \ln \frac{(1 - R_{\text{app}}) \cdot R_{\text{int}}}{R_{\text{app}} \cdot (1 - R_{\text{int}})} \\ \Leftrightarrow k &= \frac{J_W}{\ln \frac{(1 - R_{\text{app}}) \cdot R_{\text{int}}}{R_{\text{app}} \cdot (1 - R_{\text{int}})}} \quad (10) \end{aligned}$$

最後に見かけの阻止率と真の阻止率の関係について考える。まず、(2) 式および (5) 式は以下のように変形できる。

$$C_{f,b} = \frac{C_p}{1 - R_{\text{app}}} \quad (11)$$

$$C_{f,m} = \frac{C_p}{1 - R_{\text{int}}} \quad (12)$$

ここで得られた (11) 式と (12) 式を (7) 式に代入し整理すると以下のような関係式が成り立つ。

$$\frac{\frac{R_{\text{int}}}{1 - R_{\text{int}}} \cdot C_p}{\frac{R_{\text{app}}}{1 - R_{\text{app}}} \cdot C_p} = \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)$$

$$\begin{aligned} \Leftrightarrow \frac{1}{R_{\text{int}}} - 1 &= \frac{1 - R_{\text{app}}}{R_{\text{app}}} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{J_W}{k}\right)} \\ \Leftrightarrow R_{\text{int}} &= \frac{\exp\left(\frac{J_W}{k}\right)}{\frac{1 - R_{\text{app}}}{R_{\text{app}}} + \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)} \quad (13) \end{aligned}$$

以上の式から透過流束についてまとめる。まず、(6) 式を (1) 式に代入すると次式となる。

$$J_W = A \cdot (\Delta P - \sigma \cdot \pi_{f,m} \cdot R_{\text{int}}) \quad (14)$$

(14) 式中の $\pi_{f,m}$ に (8) 式を代入すると透過流束の関係式が得られる。

$$J_W = A \cdot \left\{ \Delta P - \sigma \cdot \frac{\pi_{f,b} \cdot \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)}{1 - (1 - R_{\text{int}}) \cdot \left(1 - \exp\left(\frac{J_W}{k}\right)\right)} \cdot R_{\text{int}} \right\} \quad (15)$$

ここで、(15) 式中の k および R_{int} は、(10) 式および (13) 式で与えられる。したがって、膜性能および操作条件が与えられると、透過流束は (15) 式によって算出が可能となる。

2. 1. 2 NF 膜を用いた OARO プロセスにおける透水機構

2. 1. 1 で示した非平衡熱力学モデルと内部濃度分極を考慮したモデルを組み合わせることで NF 膜を用いた OARO プロセスにおける透過モデルを提案した。塩の阻止性能が低い場合、塩透過流束は反射係数を用いて次式で表される³⁾。

$$J_S = B \cdot (C_{C,m} - C_{D,m}) + (1 - \sigma) \cdot J_W \cdot C \quad (16)$$

また、定常状態において支持層内部での物質収支は Fick の法則を用いて次式で表される。

$$J_S = -D\varepsilon \cdot \frac{dc}{dx} + J_W \cdot C \quad (17)$$

したがって、(16) 式および (17) 式から J_S を消去し整理すると次式となる。

$$D\varepsilon \cdot \frac{dc}{dx} = \sigma \cdot J_W \cdot C - B \cdot (C_{C,m} - C_{D,m}) \quad (18)$$

(18) 式について、境界条件を ($x = 0, C = C_{D,m}$), ($x = \tau t, C = C_{D,b}$) として積分すると以下のように変形される。

$$\int_{C_{D,m}}^{C_{D,b}} \frac{dc}{C^{-B}/\sigma \cdot J_W \cdot (C_{C,m} - C_{D,m})} = \int_0^{\tau t} \frac{\sigma \cdot J_W}{D\varepsilon} dx \quad (19)$$

$$\ln \frac{C_{D,b}^{-B}/\sigma \cdot J_W \cdot (C_{C,m} - C_{D,m})}{C_{D,m}^{-B}/\sigma \cdot J_W \cdot (C_{C,m} - C_{D,m})} = \frac{\tau t}{D\varepsilon} \cdot \sigma \cdot J_W \quad (20)$$

(20) 式をファントホッフの法則を用いて変形し整理すると (21) 式となる。

$$\pi_{D,m} = \frac{\frac{B}{\sigma \cdot J_W} \cdot \pi_{C,m} \cdot \{1 - \exp(-\frac{S \cdot \sigma}{D} \cdot J_W)\} + \pi_{D,b} \cdot \exp(-\frac{S \cdot \sigma}{D} \cdot J_W)}{1 + \frac{B}{\sigma \cdot J_W} \{1 - \exp(-\frac{S \cdot \sigma}{D} \cdot J_W)\}} \quad (21)$$

したがって膜間の浸透圧差は次式のように表される。

$$\Delta\pi = \pi_{C,m} - \pi_{D,m}$$

$$= \frac{\pi_{C,m} - \pi_{D,b} \cdot \exp(-\frac{S \cdot \sigma}{D} \cdot J_W)}{1 + \frac{B}{\sigma \cdot J_W} \{1 - \exp(-\frac{S \cdot \sigma}{D} \cdot J_W)\}} \quad (22)$$

(22) 式を (1) 式に代入することで次式のように OARO プロセスにおける水透過流束モデル式が得られる。

$$J_W = A \cdot \left[\Delta P - \sigma \cdot \frac{\pi_{C,m} - \pi_{D,b} \cdot \exp(-\frac{S \cdot \sigma}{D} \cdot J_W)}{1 + \frac{B}{\sigma \cdot J_W} \{1 - \exp(-\frac{S \cdot \sigma}{D} \cdot J_W)\}} \right] \quad (23)$$

ここで、(23) 式中の $\pi_{C,m}$ は (8) 式により算出が可能である。また、溶液が NaCl と MgSO₄ の混合溶液となった場合、次式のように (22) 式からそれぞれの浸透圧差 ($\Delta\pi_{NaCl}$, $\Delta\pi_{MgSO_4}$) を算出し、反射係数との積を足し合わせることで定義した。

$$J_W = A \cdot \{ \Delta P - (\sigma_{NaCl} \cdot \Delta\pi_{NaCl} + \sigma_{MgSO_4} \cdot \Delta\pi_{MgSO_4}) \} \quad (24)$$

2. 2 実験方法

2. 2. 1 使用試薬

膜性能評価および OARO 試験には塩化ナトリウム、硫酸マグネシウムを用いた。塩化ナトリウムは純度 99.5% を有する試薬特級であり和光純薬工業から入手した。硫酸マグネシウムは 99.0% を有する一級でありナカライテスク株式会社から入手した。

2. 2. 2 膜性能評価

本検討では、2 種類の NF 膜を用いた。この NF 膜 (NANO-SW, 日東電工株式会社), (NTR7450, 日東電工株式会社) はポリアミド複合 (TFC) 膜である。これら 2 種類の膜はいずれも平膜であり、膜を選定するために水透過係数 (A 値) 測定, 塩透過係数 (B 値) 測定, 構造パラメーター (S 値) 測定を行った。

まず A 値, B 値測定には Fig. 2 で示した実験装置を使用した。 A 値測定では供給溶液を Milli-Q 水とした。ダブルプランジャーポンプ (NP-KX500, 日本精密科学) を用いて 1 L/min で溶液を供給し, 圧力 (5 ~ 15 bar) を印

加した。印加圧力についてはデジタル圧力計 (GC61, 長野計器) により測定した。透過水の重量を電子天秤 (FX-500i, 株式会社エー・アンド・デイ) で 1 分毎に測定し, 透過流束を求めた。 B 値測定では供給溶液を 0.03 M の NaCl 溶液および 0.0375 M の MgSO₄ 溶液とし, A 値測定と同様に透水試験を行った。透過液の濃度は電気伝導率を測定することで求めた。供給溶液および透過液の電気伝導率はそれぞれポータブル型電気伝導率計 (ES-71, 堀場製作所), コンパクト電気伝導率計 LAQUAtwin (EC-33B, 堀場製作所) を用いた。 A 値, B 値測定の実験条件を Table 1 にまとめた。

構造パラメーター (S 値) の測定には Fig. 3 で示した実験装置を使用した。FO 試験において FS には Milli-Q 水を用いた。また, NANO-SW の評価には MgSO₄ を DS 溶質として使用し, NTR7450 の評価には NaCl を DS 溶質として使用した。MgSO₄, NaCl の DS 濃度はそれぞれ 0.5 ~ 1.5 M および 0.6 ~ 2.0 M とし, 溶液の浸透圧は蒸気圧法オズモメータ (5600, フェニックスサイエンス) で測定した。また, FS の重量変化を測定することで透過流束を求めた。 S 値測定の実験条件を Table 2 にまとめた。

2. 2. 3 浸透抵抗測定

多成分系において浸透抵抗がどの程度はたらいしているのかを知ることは水透過機構を考える上で重要となる。そこで, NaCl と MgSO₄ の 2 種類の溶質に対し浸透抵抗について検討を行った。浸透抵抗の測定は Fig. 2 で示した装置を用いて行った。供給溶液はダブルプランジャーポンプ (NP-KX500, 日本精密科学) を用いて 600 mL/min の流量で供給した。活性層側から圧力を印加し, 透過液の重量を電子天秤 (FX-500i, 株式会社エー・アンド・デイ) で 1 分毎に測定することで透過流束 J_W [L·m²·h⁻¹] を算出した。ここでは条件 1 (NaCl : 0.101 mol/L), 条件 2 (MgSO₄ : 0.182 mol/L), 条件 3 (NaCl : 0.0505 mol/L + MgSO₄ : 0.091 mol/L) の 3 種類の供給溶液を準備し透水試験を行った。実験条件を Table 3 にまとめた。

2. 2. 4 OARO による 1 価 2 価イオン分離試験

OARO による 1 価 2 価イオン分離試験は Fig. 4 の装置で行った。濃縮側・希釈側のビーカーに NaCl と MgSO₄ の混合溶液 (NaCl : 0.1 mol/L + MgSO₄ : 0.1 mol/L) をそれぞれ 1 L 用意し, ダブルプランジャーポンプ (NP-KX500, 日本精密科学), (NP-KX-500P, 日本精密科学) を用い

て供給した。濃縮側・希釈側の流量は 100 mL/min, 50 mL/min とし、印加圧力は 15 bar とした。それぞれの溶液を 150 分間循環させ、10 分毎にサンプリングし、イオンクロ

マトグラフ (Prominence HIC-NS, 島津製作所) によって各種イオンの濃度測定を行った。実験条件を Table 4 にまとめた。

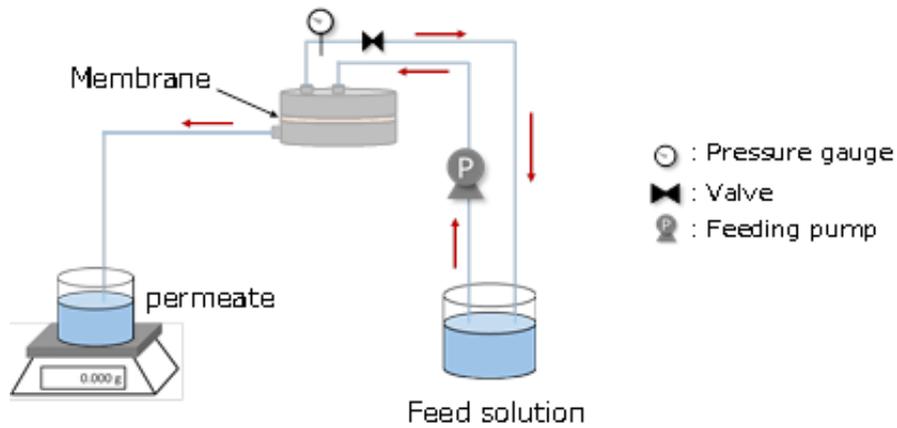


Fig. 2. Schematic diagram of evaluation system (RO test)

Table 1. Experimental conditions (RO test)

	Membrane area [m ²]	Concentration of feed solution [mol/L]	Flow rate [mL/min]	Applied pressure [bar]
Measurement of <i>A</i> value		≈ 0.001		
Measurement of <i>B</i> value	0.0032	0.03 (NaCl) 0.0375 (MgSO ₄)	1000	5.0~15.0

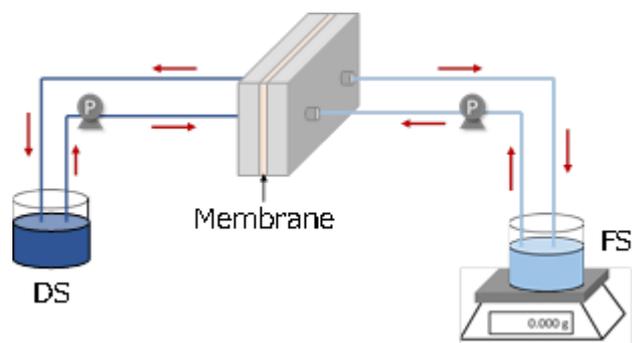


Fig. 3. Schematic diagram of evaluation system (FO test)

Table 2. Experimental conditions (FO test)

Membrane	Membrane area [m ²]	Concentration of feed solution [mol/L]	Concentration of draw solution [mol/L]
NANO-SW		≈ 0.001	0.5~1.5 (MgSO ₄)
NTR-7450	0.0018		0.6~2.0 (NaCl)

Table 3. Experimental conditions of osmotic resistance

Condition	Applied pressure [bar]	Flow rate [mL/min]	Concentration [mol/L]		Osmotic pressure [bar]
			NaCl	MgSO ₄	
1	4 ~ 10		0.101	0	4.57
2	6 ~ 12	600	0	0.182	5.8
3	3 ~ 9		0.0505	0.091	4.6

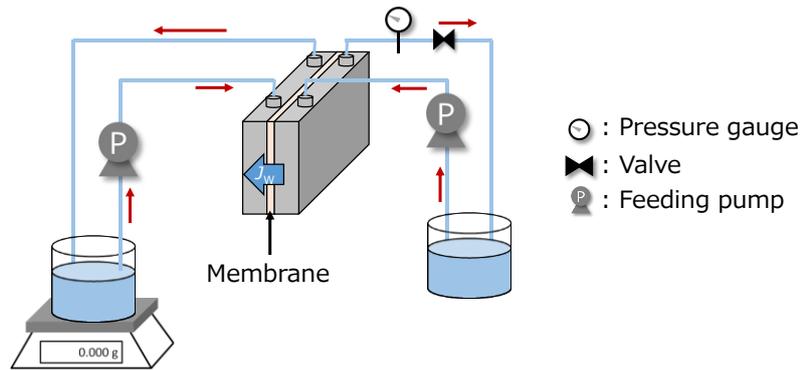


Fig. 4. Schematic diagram of permeability test

Table 4. Experimental conditions of OARO test

Membrane area [m ²]	Applied pressure [bar]	Initial solution concentration [mol/L]		Flow rate [mL/min]	
		NaCl	MgSO ₄	Concentrated side	Diluted side
0.00367	15	0.1	0.1	100	50

3. 研究結果と考察

3.1 膜性能結果

Fig. 5, **Fig. 6** に A 値測定および B 値測定の結果を示す。**Fig. 5** の結果から NANO-SW, NTR-7450 いずれの膜においても透過流束は圧力に対して線形性を満たしており、その傾きから A 値はそれぞれ $9.20, 11.21 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ という結果となった。**Fig. 6** は横軸に印加圧力をとり縦軸に B 値および阻止率をとったものである。この結果から NaCl 溶質に対する NANO-SW, NTR-7450 の B 値はそれぞれ $36.6, 358.96 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ と算出された。また、MgSO₄ 溶質に対して NANO-SW は阻止率が 99.96% 以上と高く B 値が小さい膜であることが明らかとなった。一方、NTR-7450 では MgSO₄ の阻止率が 30% 以下という結果となった。

次に FO 試験の結果を **Fig. 7** に示す。**Fig. 7** は横軸に

DS の浸透圧をとり縦軸に透過流束をとったものである。実験値との相対誤差が最小となるようにフィッティングを行った結果、NANO-SW, NTR-7450 の S 値はそれぞれ $13,000, 3,300 \mu\text{m}$ と算出された。

本検討では 1 価イオンと 2 価イオンの分離を目的としているため 1 価イオンの阻止率が比較的 low、2 価イオンを高阻止する膜が求められる。したがって、**Fig. 6** の結果より NANO-SW が 1 価 2 価イオンの分離に適していると判断し、以降の検討では NANO-SW を用いて行っている。

3.2 反射係数測定

Fig. 8 に NANO-SW の NaCl および MgSO₄ に対する反射係数の測定結果を示す。**Fig. 8** は横軸に $1/J_w$ をとり、縦軸に $1/R$ をとったものである。実験値をプロットした結果、線形性を有していることが確認された。(3) 式からこの直線の切片が $1/\sigma$ に相当し、そこから σ を算出したところ、

NaCl および MgSO₄の反射係数はそれぞれ 0.496, 0.998 となった。また、直線の傾きから α は 63.3 および 0.078 となった。

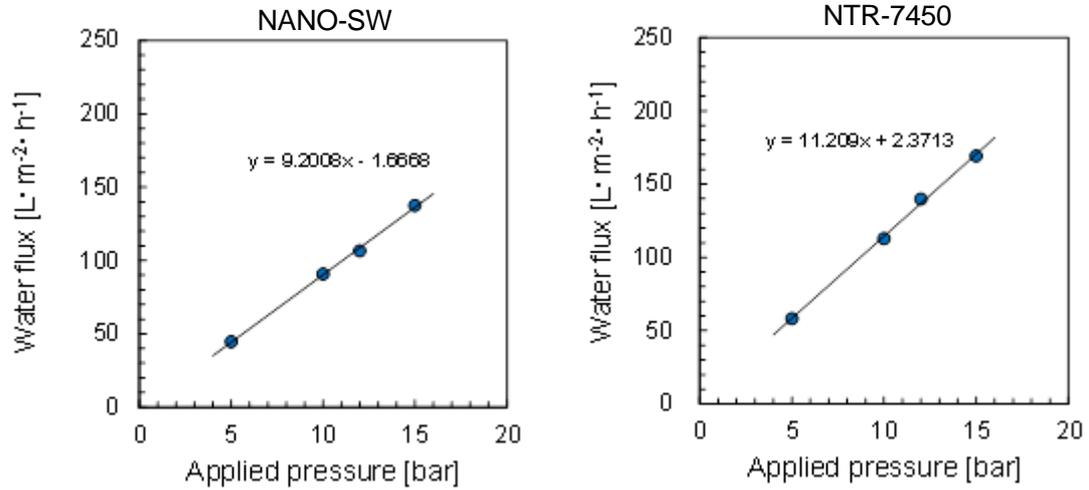


Fig. 5. Results of water permeability test

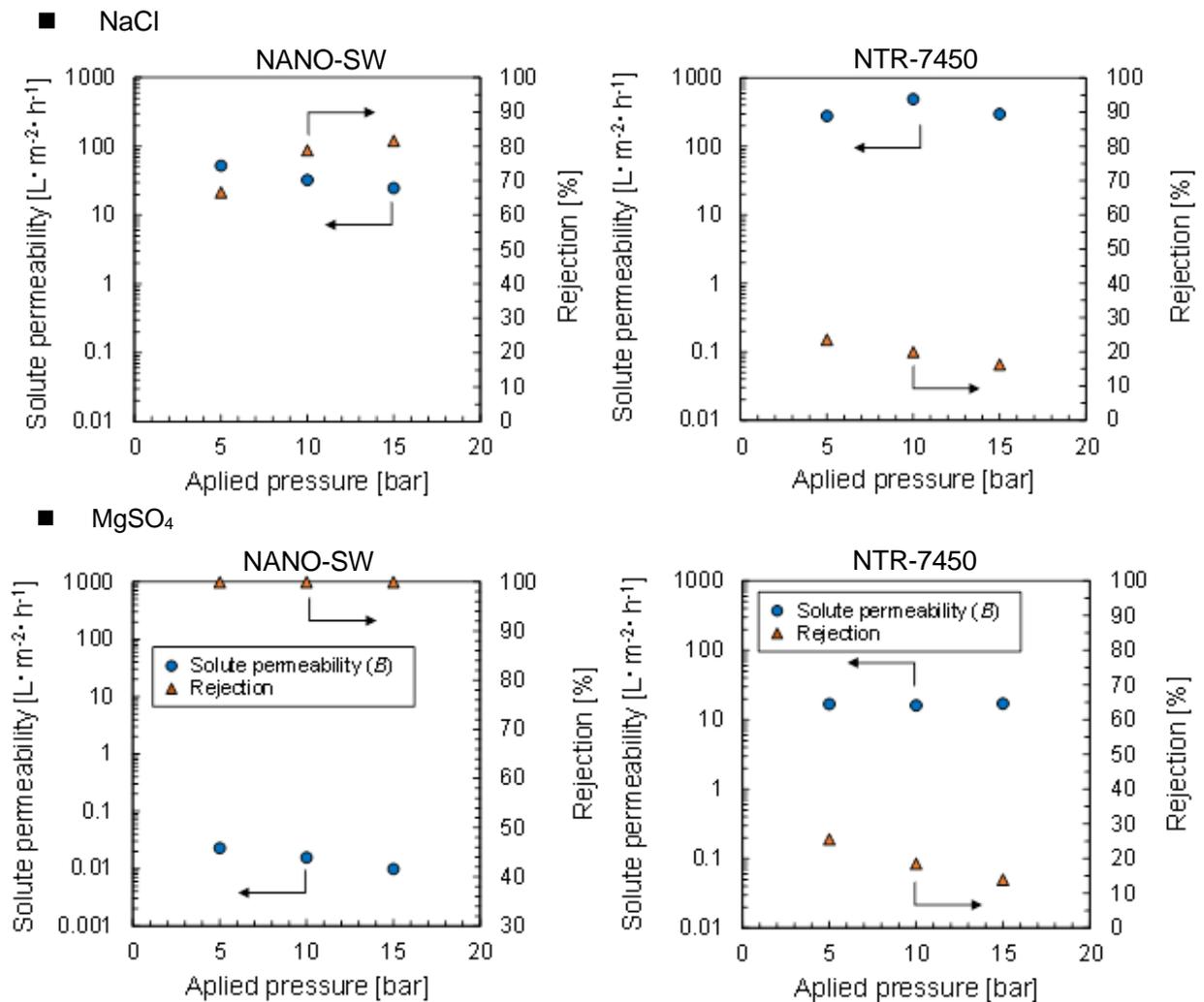


Fig. 6. Results of solute permeability test

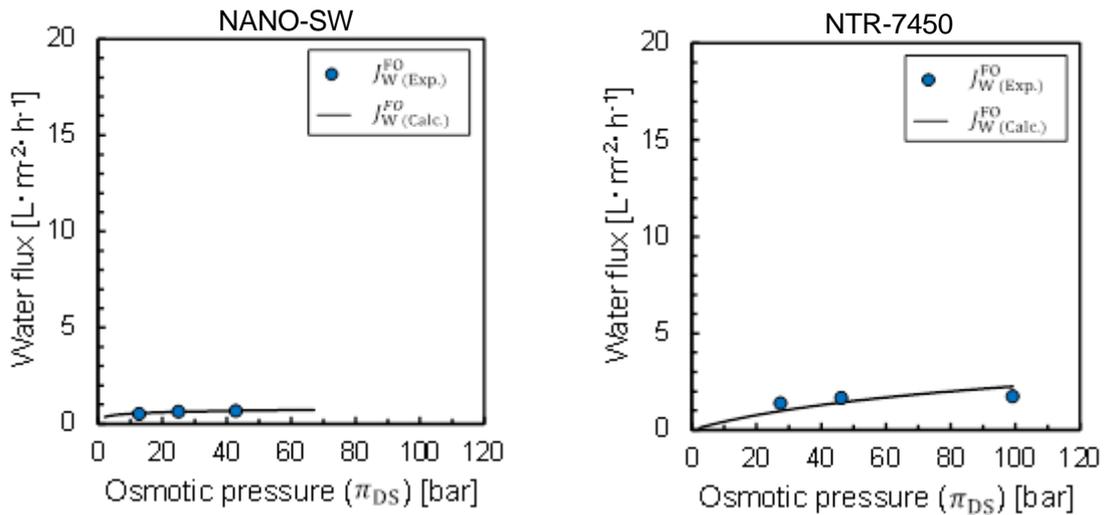


Fig. 7. Results of structure parameter test

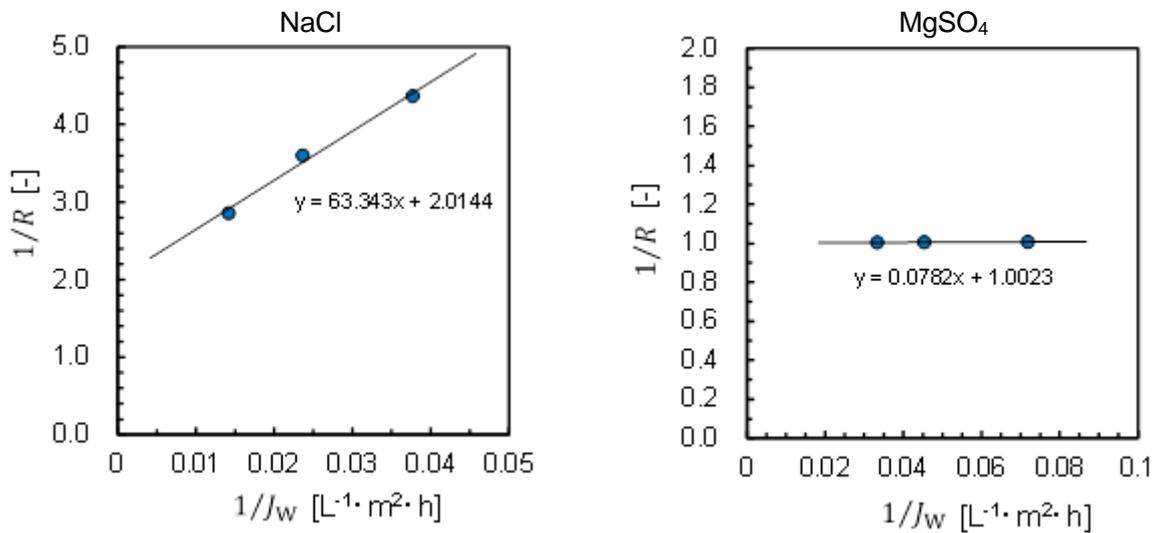


Fig. 8. Results of reflection coefficient measurement

3. 3 阻止性能の違いによる浸透抵抗の発現挙動と透過流束に与える影響

Fig. 9 に透水試験の結果を示す。Fig. 9 は横軸に印加圧力 (ΔP) をとり、縦軸に透過流束 (J_W) をとったものである。Fig. 9 において透過流束が 0 となるときの印加圧力が浸透抵抗を表している。この結果から、それぞれの供給溶液条件で浸透抵抗が異なり、その大きさは、 $MgSO_4$ のモル比が高いものほど大きい値を示すことが明らかとなった。膜性能測定の結果から NANO-SW は NaCl の阻止性能が低く、 $MgSO_4$ の阻止性能が高い。そのため $MgSO_4$ のモル比が高い条件では、溶質の透過が小さく浸透抵抗として働いたために Fig. 9 のような傾向を示したと考えられる。

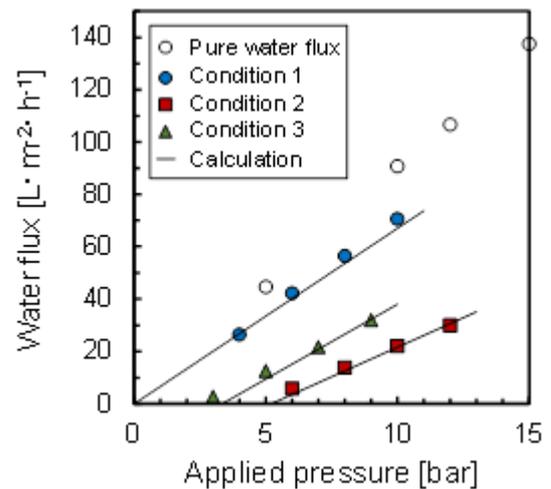


Fig. 9. Results of osmotic resistance measurement

また、本検討で用いたモデルによって算出された計算結果は実験値と良好に一致していることが読み取れる。したがって NF 膜を用いた場合、反射係数および外部濃度分極を十分に考慮する必要があることが明らかとなった。

3. 4 OARO による 1 価 2 価イオン分離試験結果

Fig. 10 に OARO 試験の結果を示す。**Fig. 10** は横軸に時間をとり、縦軸にイオン濃度をとったものである。この結果から、1 価のイオン (Na^+ , Cl^-) は、阻止率が低く塩の透過流束が大きいことから濃縮側、希釈側ともに濃度変化がわずかであるのに対して、2 価のイオン (Mg^{2+} , SO_4^{2-}) は阻止率が高く塩の透過流束が小さいため濃縮および希釈されることが明らかとなった。また、計算値は実験値と良好に一致しており、本報告で提案した計算モデルの妥当性が示された。

さらに、本プロセスにおける 1 価 2 価イオンの分離評価としてモル分率 (N) を用いた。 NaCl および MgSO_4 の濃度をそれぞれ C_{NaCl} [mol/L], C_{MgSO_4} [mol/L] とすると、モル分率 (N) は次式で定義される。

$$N = \frac{C_{\text{MgSO}_4}}{C_{\text{NaCl}} + C_{\text{MgSO}_4}} \quad (25)$$

モル分率の結果を **Table 5** にまとめた。この結果から濃縮側では MgSO_4 の分率が高くなり、希釈側では NaCl の分率が高くなることが明らかとなった。したがって OARO プロセスによる 1 価 2 価イオンの分離が可能であることが示されたが、1 段ではその分離性能が低いことから、本プロセスでは **Fig. 1** で提示したように多段化することにより分離性能を向上させる必要がある。

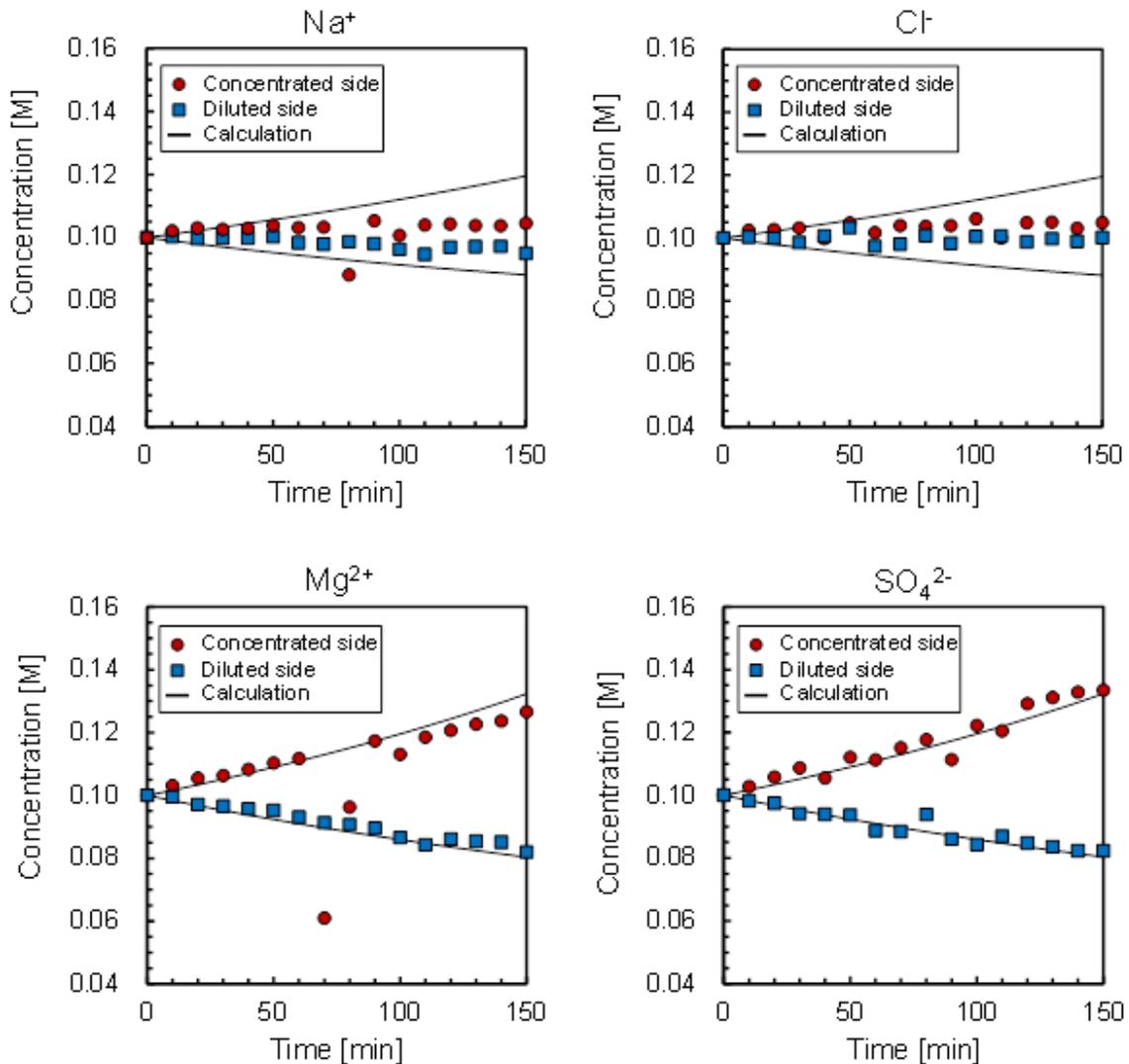


Fig. 10. Results of OARO test

Table 5. Results of mole ratio

	Mole ratio (<i>N</i>)	
	Concentrated side	Diluted side
Before the test	0.5	
After the test	0.554	0.457

4. 結論

本研究では OARO の一つの応用例として海水利用工業の前処理に適応することを指向した新たなプロセスの提案を行った。これは OARO プロセスに NF 膜を用いることで 1 価イオンと 2 価イオンを高効率に分離することを目的としている。実際に NaCl と MgSO₄ の混合溶液を用いて OARO 試験を行った結果、1 価 2 価イオンの分離が確認された。また、透水モデルについて検討したところ、NF 膜のような高透水性で低阻止率の膜では反射係数と外部濃度分極の影響を考慮する必要性が明らかとなり、本報告で導入した非平衡熱力学モデルは実験結果に良好に対応した。しかしながら、市販 NF 膜を用いた場合、支持層が緻密な構造であるために深刻な内部濃度分極が生じ、実効浸透圧の増大が水透過の抵抗となる。したがって、近年研究開発が盛んに行われている正浸透 (FO) 膜のように、支持層の構造がルーズな半透膜でなければ、

OARO 法の利点は活かされない。引き続き、NF 膜と同等のイオン選択分離性能を有する活性層と、FO 膜のようにルーズな支持層を合わせ持つ、新規 NF 膜の開発も必要である。

5. 参考文献

- 1) 松山秀人, 新谷卓司, 高橋智輝, 特願 2018-230454, 出願日 2018 年 12 月 7 日.
- 2) S. Jain, S.K. Gupta, *J. Memb. Sci.*, **232**, 45-61 (2004).
- 3) G.T. Ballet, L. Gzara, A. Hafiane, M. Dhahbi, *Desalination*, **167**, 369-376 (2004).
- 4) I. Sutzkover, D. Hasson, R. Semiat, *Desalination*, **131**, 117-127 (2000).
- 5) M. Xie, L.D. Nghiem, W.E. Price, M. Elimelech, *Water Res.*, **46**, 2683-2692 (2012).

High-Efficiency Separation Process of Seawater by Osmotically Assisted Reverse Osmosis Using Novel Nanofiltration Membrane

Tomoki Takahashi¹, Takuji Shintani², Keizo Nakagawa², Tomohisa Yoshioka², Hideto Matsuyama³

¹ College of Industrial Technology, Nihon University,

² Graduate School of Science, Technology and Innovation, Kobe University,

³ Graduate School of Engineering, Kobe University

Summary

In this study, as a pretreatment of the seawater integrated utilization system centered on the desalination, salt production, and resource recovery processes that are the seawater utilization industry, the osmotically assisted reverse osmosis (OARO) using a novel NF membrane is used. A highly efficient separation process of seawater components was proposed. The OARO is a membrane separation method in which salt water having the same concentration is supplied to both sides of a semipermeable membrane and pressure is applied only to one side. Osmotic pressure does not act between the salt waters separated by the semipermeable membrane, and water permeation occurs even at a slight applied pressure. Therefore, the salt water can be highly concentrated or diluted by multistage. Furthermore, if a nanofiltration (NF) membrane with selective ion permeability is used as a semipermeable membrane, component separation into salt water enriched with divalent or higher ions and diluted salt water whose component ratio is biased toward monovalent ions can be achieved. However, when a conventional nanofiltration (NF) membrane is used, since the support layer has a dense structure, serious internal concentration polarization occurs, and an increase in effective osmotic pressure becomes a resistance to water permeation. Therefore, the advantages of the OARO cannot be utilized unless the support layer has a loose semipermeable membrane, such as a forward osmosis (FO) membrane, which has been actively researched and developed in recent years. In this study, a water/salt permeation model based on a nonequilibrium thermodynamic model was constructed. We have also developed a new NF membrane that combines an active layer with ion selective separation performance equivalent to that of an NF membrane and a loose support layer like an FO membrane.