

吸引式低圧逆浸透法の物質輸送特性と そのモデルによる解析

浦瀬太郎¹・山本和夫²

¹正会員 工博 東京工業大学助教授 土木工学専攻 (〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)
E-mail: turase@fluid.cv.titech.ac.jp

²正会員 工博 東京大学教授 環境安全研究センター (〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

最低0.06MPa(0.6気圧)での浸漬型逆浸透装置の運転を行い、模擬汚染地下水処理時のフラックス値、各種物質の阻止率を調べ、得られた物質輸送特性をモデルで解析した。吸引ろ過でも0.030m/d程度のフラックスと90%の塩化物イオン阻止率を得ることができ、60日の連続運転でも0.021m/dのフラックスを膜洗浄なしで得ることができた。低圧運転時のフラックスを加圧運転時のデータから浸透圧を加味したモデルによって予測したが、吸引ろ過で実際に得たフラックスは予測値よりも小さかった。重金属類、硝酸イオン、フミン質成分、ビスフェノールAなどの低圧運転時の阻止特性をSolution - Diffusion modelおよびExtended Nernst - Planck式を用いて予測し、実測値との比較検討を行った。

Key Words : reverse osmosis, nanofiltration, ground water, drinking water, model calculation

1. はじめに

逆浸透法は、海水の淡水化や廃棄物処分場浸出水の高度処理などを対象として、水処理において次第に適用例が増加している。海水の淡水化や浸出水の処理の場合には、原水が高い浸透圧を持っていることから高圧での操作が必要となる。一方、浄水や下水の高度処理において硝酸性窒素、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除去する場合には、必ずしも原水の浸透圧は高いわけではない。原水の浸透圧が高くない場合においては、低圧力で膜プロセスを運転できれば、運転に要するエネルギーを小さくできることが期待される。

逆浸透膜とナノろ過膜を厳密に定義することは、困難であるが、一般的には、塩の阻止率の高低で区別されている。現在市販されている低圧逆浸透膜、あるいはナノろ過膜は、5~15気圧程度の操作条件を公称の性能評価条件としており、より低圧で使用する場合や吸引ろ過で使用する場合の性能を必ずしも保証していない。こうした場合にフラックスがどの程度得られるのか、および、物質ごとの阻止特性について検討する必要がある。

逆浸透法よりも阻止率の低いナノろ過法ではイオンの種類ごとに阻止率が大きく異なり、一般に低圧で運転すると、阻止率が下がることから、イオンの選択性は、特に低圧での運転の場合に重要となる。

これは、低圧逆浸透膜を超低圧で運転する場合にもあてはまる。これらの膜は、ほとんどの場合、荷電膜であり、膜の荷電と同一の符号の2価のイオンの阻止率が他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¹⁾。筆者らは、同じ一価の陰イオンである硝酸イオンと塩化物イオンの選択性について、硝酸イオンの阻止率が塩化物イオンの阻止率よりも小さくなる現象を膜との親和性の観点からモデルによって説明した²⁾。また、pHに依存して形態が変わるヒ素化合物(ヒ酸、亜ヒ酸、カコジル酸)についても同様に膜との親和性を加味したExtended Nernst Planck式による解析を行った³⁾。

本研究では、大気圧以下の超低圧の操作圧力で浸漬型逆浸透プロセスを運転し、模擬地下水の処理をおこなった結果について報告する。得られた物質阻止特性をSolution Diffusion Model およびExtended Nernst Planck式によって解析することにより、超低圧での物質の阻止特性について、さらに解析・考察した。

2. モデルによる物質輸送の定式化

(1) Solution-Diffusionモデル

膜分離においては、膜面への粒子の堆積・付着や膜の汚れなどを無視できる場合においては、容積フ

ラックスは、操作圧力から浸透圧差を引いたものに比例することが知られている。低圧での逆浸透装置の性能の評価では、地下水のような浸透圧の低い処理対象であっても浸透圧の影響が無視し得ないと考えられる。非平衡熱力学を基礎とした膜の輸送方程式において、単一の溶質成分を含む溶液の逆浸透を想定した場合に、膜を通過する容積フラックス J_v および溶質のフラックス J_i は、次のように書ける¹⁾。

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\Pi) \quad (1)$$

$$J_i = \xi\left(\frac{\Delta\Pi}{RT}\right) + (1-\sigma)C^*J_v \quad (2)$$

ここで L_p は、膜の透水性能を決める比例定数、 ΔP は膜差圧、 $\Delta\Pi$ は膜を介した浸透圧差、 C^* は膜内部の濃度、 ξ は溶質の透過係数、 R は気体定数、 T は絶対温度、 σ は膜の反射係数である。このうち、 L_p 、 ξ 、 σ は、溶液の種類や膜の構造によって決まる定数である。式(2)の第1項の寄与(膜への溶質の溶解・膜中の拡散と解釈される)が支配的であれば、阻止率は低圧になるほど下がるが、一方、第2項(膜の中を流れにのって移流・篩効果で通過)が支配的であれば、阻止率への操作圧力の影響は小さくなる。中尾らは、NaCl溶液に対するNTR-759HR膜(本研究で用いたES-10膜の一世代前のタイプとなる膜)についての係数として $L_p=5\times 10^{-12}$ (m/s/Pa)、 $\xi=5\times 10^{-3}$ (m/s)、 $\sigma=0.99$ を得ている¹⁾。反射係数が1近くの値でかつ、フラックスの小さい範囲では、式(2)の第1項の寄与が第2項に比較して支配的であり、結果的に、次式で示すSolution-Diffusion model¹⁾と同一の形に書ける。

$$J_v = A(\Delta P - \Delta\Pi) \quad (3)$$

$$J_i = B_i\Delta C_i \quad (4)$$

ここで、 J_i は、溶質 i の溶質透過フラックス、 ΔC_i は、膜のバルク側と透過側の濃度差である。 A 、 B_i は膜の特性をあらわす定数であるが、膜面の汚れ、膜を劣化をこれらの定数の変化によって考えるとすれば時間依存性のあるパラメーターとなる。溶質の透過し易さをあらわすパラメーターである B_i は、溶質ごとに定められる定数である。

溶質 i の膜による阻止率を Rej_i とすると、 Rej_i は式(3)、(4)より以下の式でフラックスと関連付けられる。

$$Rej_i = 1 - \frac{B_i}{J_v + B_i} \quad (5)$$

(2) Extended Nernst Planck式によるモデル

多成分系の場合には、阻止率が溶質ごとに異なり、現在主流の逆浸透膜・ナノろ過膜であるポリアミド系の複合膜では、荷電膜という性質から、荷電を持った溶質については、溶質ごとの阻止率が他の溶質の共存の影響を受け、条件によっては特定の成分が負の阻止率を示すことがある。多成分系の荷電膜中におけるイオンの輸送を取り扱う場合、Extended Nernst Planck式²⁾を通常用いる。各イオンごとの膜を透過するフラックスは、以下のように書ける。

$$j_i = -u_i RT \frac{dc_i}{dx} - z_i c_i u_i F \frac{d\psi}{dx} + c_i j_v \quad (6)$$

ここで J_i は、 i 種イオンの溶質透過フラックスであり、濃度勾配による拡散項、電気化学的ポテンシャルによる拡散項、体積流束による移流項の和で表される。また、 u_i は i イオンのモル移動度、 c_i は i イオンの膜の内部のモル濃度、 z_i は i イオンの荷電、 j_v は膜の内部の容積フラックスで $j_i = J_i/A_k$ の関係で膜面積あたりの容積フラックスと結び付けられる(A_k は開孔比)。また R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 ψ は膜内部の電位であり、膜厚方向の座標系を x ととる。本研究で計算したイオン種のモル移動度について表-1に示した。さらに化学平衡に依存して形態を変化させるイオンについては、式(6)を化学平衡と連立させる必要がある。

炭酸イオンおよびリン酸イオンについては、化学平衡関係(たとえば、 $H_2PO_4^-$ と $HP0_4^{2-}$ の間のpH依存関係)を加味して立式する必要があるが、今回は、リン酸イオンについては、全量が $H_2PO_4^-$ として考え、炭酸イオンは、計算には含めなかった。

膜の外側のモル濃度を C_i とすると膜の外部での電気的中性条件

$$\sum_i z_i C_i = 0 \quad (7)$$

を満たす必要がある。また、膜の内側での電気的中性条件は、次のように書ける。

$$\sum_i z_i c_i + \phi X = 0 \quad (8)$$

ここで ϕX は、膜内の有効固定荷電密度であり、膜の材料としての特性と膜周囲の溶液の種類によって決定される。膜の内部と外部との境界では、濃度の飛躍が生じ、膜の電荷に起因するドナン平衡とそれ以外の親和性に関するパラメーターを組み合わせると次式により記述できる。

$$\left(\frac{c_i}{C_i}\right)^{\frac{1}{z_i}} = K_i \exp\left(\frac{-F\Delta\psi_D}{RT}\right) \quad (9)$$

K_i は溶質の膜への親和性のパラメーター、 Ψ_D はトナン電位である。 K_i を導入した理由は、硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩化物イオンの相互の阻止率の差を説明するためであり、 K_i を考慮しない場合には、硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩化物イオンの阻止率はほぼ同じに計算され、ポリアミド系の膜で通常見られる硝酸イオン、亜硝酸イオンの阻止率の低さを説明できないためである¹⁾。硝酸イオン、亜硝酸イオン、塩化物イオンの相互の選択性は、膜によって異なることから¹⁾、 K_i は、膜の材質に依存するパラメーターである。

Solution Diffusion Modelの場合と同様に阻止率は、フラックスの関数となる。フラックスを与えた場合の各イオンの阻止率を計算する手順は以下の通りである。まず、式(9)より原液側端での膜の内部の濃度を計算する。この際、式(8)を満たす必要があるため、 Ψ_D 、 ϕX のうち片方を決定するともう片方が自動的に決定される。どちらも直接測定することが困難なパラメーターであり、今回は、 ϕX を未知のパラメーターとし、 Ψ_D は、 ϕX によって決まるパラメーターとした。式(6)中の電位勾配の項は、式(8)を加味することにより消去することができるため、透過液側濃度を $C_{i,p}$ とすると次式が成り立つ。

$$\frac{dc_i}{dx} = \frac{(c_i - C_{i,p})j_v}{u_i RT} - \frac{z_i c_i F \sum_j \left(\frac{z_j}{u_j} (c_j - C_{j,p}) j_v \right)}{RT F \sum_j (z_j^2 c_j)} \quad (10)$$

本式には、透過液濃度を含むため、実際の計算は、繰り返し収束計算となる。この式によって、膜の透過側端までの濃度を計算し、透過側膜端部でふたたび膜の外部の電気的中性条件を満たすようにドナン平衡を計算し透過側濃度を求める。本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 ϕX と膜の開孔率の荷電層厚さに対する比 $A_h/\Delta x$ の二つである。

(3) 濃度分極

膜プロセスにおける濃度分極現象はすでに詳細に研究がなされている^{8), 9)}。膜近傍では、図-1に示すように阻止された溶質が蓄積するために濃度分極現象が生じる。濃度分極層内で主流の流れ方向への濃度変化は十分に小さいものとしてマスバランスを取ると、次式が得られる。

$$J_v C_i = D_i \frac{dC_i}{dx} + J_v C_{i,p} \quad (11)$$

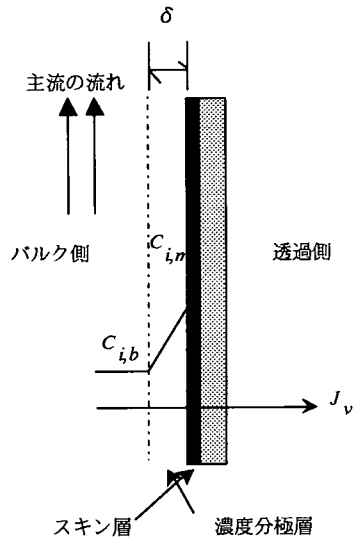


図-1 濃度分極の概念図

ここで、 D_i は溶質 i の拡散係数である。逆浸透で扱う溶質の場合には、この D_i は分子拡散係数と考えてよく、この式を濃度分極層内で積分すると、次式が得られる。

$$J_v = \frac{D_i}{\delta} \ln \frac{C_{i,m} - C_{i,p}}{C_{i,b} - C_{i,p}} \quad (12)$$

ここで $C_{i,m}$ は膜面での溶質 i の濃度、 $C_{i,b}$ はバルクでの溶質 i の濃度、 δ は濃度境界層厚みである。 D_i/δ は物質移動係数であり、乱流での大きさを推定する方法としてDittus-Boelterの式を用いると以下のように書かれる⁹⁾。

$$\frac{D_i}{\delta} = 0.023 \frac{u^{0.8} D_i^{0.67}}{d_h^{0.2} \nu^{0.47}} \quad (13)$$

ここで u は平均のバルク側の流速、 d_h はモジュールの水理的直径、 ν は動粘性係数である。よって、 $C_{i,p}$ が $C_{i,b}$ に比べて無視できるような阻止率が大きい領域では、濃度分極の程度は以下の式で見積もることができる。

$$\frac{C_{i,m}}{C_{i,b}} = \exp \left(\frac{J_v}{0.023} \cdot \frac{d_h^{0.2} \nu^{0.47}}{u^{0.8} D_i^{0.67}} \right) \quad (14)$$

本研究で扱う浸漬膜モジュールは、膜面流速を曝気によって与えていることやリアクター形状がイレギュラーであることから、式(13)をそのまま用いることは厳密にはできないが、濃度分極の程度の概略を推算することはできる。 $u=1(\text{m/s})$ 、 $d_h=0.1(\text{m})$ 、

$\nu = 1.01 \times 10^{-5} (\text{m}^2/\text{s at } 20^\circ\text{C})$ を式(14)に代入し、阻止率100%を仮定し、食塩($D_{\text{NaCl}} = 1.6 \times 10^{-9} (\text{m}^2/\text{s})$)、分子量600の物質(有害物質のうち分子量の大きいものを仮定)、分子量4,000(フミン質などを仮定)の物質についてモデル計算を行った例が図-2である。分子量600の物質、分子量4,000の物質についての拡散係数は、大矢らによった¹³⁾。食塩について計算すると、吸引ろ過で得られるフラックスである0.1m/d以下では、膜面濃度は、バルク濃度に比較して5%以内の増加であり、ほとんど無視できるため、以下の議論では塩類、重金属類の阻止現象については、濃度分極現象は加味せず、見かけの阻止率によって議論を行った。フミン質のような有機物では、分子量が大きいほど濃度分極も大きくなるが、図-2に示すように吸引ろ過で得られるフラックスである0.1m/d以下では、膜面濃度は、バルク濃度に比較して25%以内の増加であった。本稿では、有機物の阻止について定量的な議論を行っていないが、フミン質などの阻止現象を精密に解釈することが必要な場合においては、濃度分極の議論が必要となる場合もあり得る。

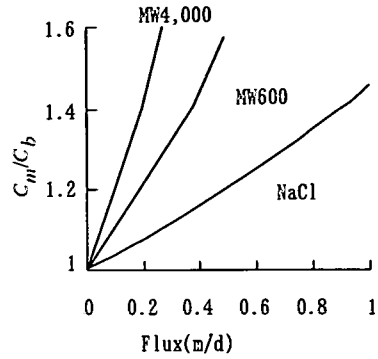


図-2 濃度分極の程度のフラックスへの依存性

3. 実験方法

(1) 実験装置

図-3に吸引ろ過の実験装置を示す。日東電工製ES-10膜を中空の支持板両面に貼り付け中央から吸引するモジュールを作成し実験を行った。このES-10は、図-4に示すように、0.5MPaの操作圧力で99.3%のNaCl阻止率を示すとされている高阻止率の低圧逆浸透膜である。0.20m x 0.14mの有効ろ過面が支持板両面にある構造で、有効膜面積は0.056m²である。実験での操作圧力は、吸引ろ過であることから1気圧以下であり、0.06MPa~0.08MPa(0.6~0.8kgf/cm²)の範囲であった。また、ブローワーによって、膜面流速を与え、膜への汚染物質の蓄積を防止した。別に比較の意味で、日東電工社製C-10Tモジュールによって、同じ溶液をES-10膜で0.29MPaの圧力で加圧ろ過の実験も行った。

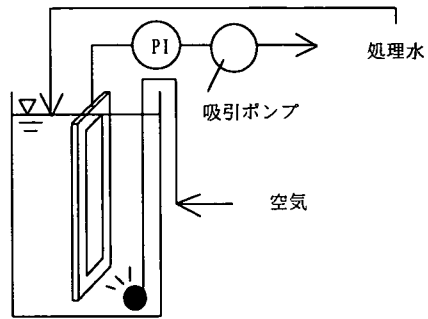


図-3 吸引ろ過実験装置

(2) 供試溶液

回収率90%で実際の運転を行うことを念頭におくと、阻止率の高い溶質は、マスバランスから計算して、膜分離槽での濃度が原水濃度の10倍となる。このことを加味して、膜分離槽内の模擬溶液としては、表-1に示すように、標準的な地下水と比較してかなり濃度の高い組成とした。ろ液は、膜分離槽に返し、蒸発分を純水で補い、タンク内濃度が一定となるよ

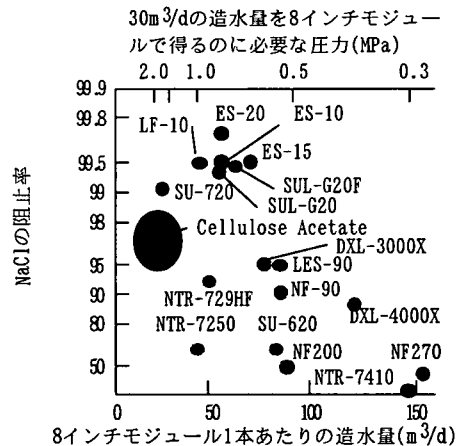


図-4 最近の低圧逆浸透膜・ナノろ過膜の塩の阻止率およびモジュールあたり透水量のカタログ値

うにした。溶解総イオン濃度は、20mMで、浸透圧に換算すると0.05MPaであった。微量成分として、重金属と有機の微量物質(Dimethyl phthalate, Diethyl phthalate, n-Butyl benzenesulfonamide, Bis Phenol A)を各50μg/L加えた。初期のpHは、

表-1 膜分離槽溶液組成と各イオンのモル移動度

溶質の種類	添加濃度	モル移動度 (mol m ² /J/s)
Na ⁺	5.3mM/L	5.38x10 ⁻¹¹
Mg ⁺⁺	0.6mM/L	2.85x10 ⁻¹¹
K ⁺	4.1mM/L	7.89x10 ⁻¹¹
SO ₄ ²⁻	0.6mM/L	4.30x10 ⁻¹¹
Cl ⁻	1.7mM/L	8.20x10 ⁻¹¹
NO ₂ ⁻	3.6mM/L	7.71x10 ⁻¹¹
NO ₃ ⁻	3.5mM/L	7.67x10 ⁻¹¹
H ₂ PO ₄ ⁻	0.6mM/L	3.54x10 ⁻¹¹
ニトロフミン酸	20mg/L	
Al(III), Cr(VI), Ni(II), Cu(II), Zn(II), As(V), Mo(VI), Cd(II), Sn(II), Pb(II) 有機微量物質	各50μg/L	

7.0に調整した。

(3) 分析方法

測定は、カリウム、ナトリウム、マグネシウムについては原子吸光法にて、その他の金属類については、ICP/MS法(HP-4500, 横河)で、また、陰イオン類は、イオンクロマトグラフ(IC-7000RS, 横河)で測定した。他に紫外部での吸光度も測定した。

4. 結果

(1) 吸引ろ過装置で得られたフラックス

表-2に0.08MPa運転時の実験結果、表-3に実験開始2日目の0.06MPa運転時の実験結果と同時に同じ溶液をC-10Tモジュールにて0.29MPaで加圧ろ過した実験結果を示す。得られた容積フラックス値は、0.08MPa時で0.036m/d(実験2日目)、0.06MPa時で0.0084m/d(実験2日目)であった。0.08MPa運転時の実験15日目は、2日目に比べて約30%低下した。0.08MPaでの実験は、60日まで継続し、60日目のフラックスは、0.021m/dであった。

(2) 吸引ろ過装置で得られた阻止率の傾向

表-2に示すようにイオンの阻止率については、0.08MPaで運転した15日間の期間においては、阻止率はほぼ一定であり、フラックスの低下にともなう阻止率の変化はイオン類については見られなかった。

吸光度で測定される有機物については、95%程度の阻止率であった。

リン酸イオン、硫酸イオンの阻止率は塩化物イオンの阻止率よりも高く、硝酸イオン、亜硝酸イオンの阻止率は塩化物イオンの阻止率よりも低かった。

表-2 0.08MPaで運転時のフラックスおよび阻止率の経時変化

	阻止率(%)		
	2日目	3日目	15日目
E260	97.1	94.4	95.9
E280	97.0	94.3	95.5
E390	98.0	98.2	96.4
Cl ⁻	90.2	90.2	89.9
NO ₂ ⁻	57.2	56.8	56.6
NO ₃ ⁻	72.2	71.8	73.3
PO ₄ -P	98.5	98.5	97.5
SO ₄ ²⁻	98.0	98.5	97.9
Flux(m/d)	0.036	0.033	0.028

表-3 0.06MPaで運転時のフラックス、阻止率とその0.29MPa運転時との比較

	阻止率(%)	
	0.06MPa	0.29MPa
Cl ⁻	74.1	99.2
NO ₂ ⁻	28.4	97.3
NO ₃ ⁻	32.0	97.6
PO ₄ -P	94.2	>99.9
SO ₄ ²⁻	95.2	>99.9
K	39.9	
Na	39.5	
Mg	76.5	
Flux(m/d)	0.0084	0.36

表-4 0.06MPaで運転時の重金属の阻止率

	阻止率(%)
Cr	93.6~96.3
Ni	96.5~99.2
Cu	91.5~92.3
Zn	90.2~95.0
As	93.0~93.6
Mo	95.3~96.3
Cd	94.7~98.0
Sn	97.6~99.7
Sb	90.0~90.0
Pb	98.3~>99

重金属については、表-4に示すように0.06MPaの最低圧力運転時では、すべての元素について90%以上の阻止率であり塩化物イオンの阻止率より高かった。重金属の中では、スズや鉛は、特に阻止率が高かったが、これは、希釈浸出水に含まれる重金属をES-10で処理した場合にも見られた現象である¹¹⁾。このような原子量の大きい金属についてはサイズふるいによって阻止率が高くなったと考えられる。同じ多価陽イオンでもニッケルや銅はスズや鉛よりも阻止率が低くなっており、また、陰イオン性と考えられるアンチモンは阻止率が低くなった。

本研究で用いたヒ素はヒ酸(V)であり、リン酸と同じイオン形態の負荷電イオンであることから、As(V)はリン酸イオンの阻止率とほぼ同じとなった。また、本研究で用いたクロムは、重クロム酸イオン(VI)であり、その阻止率は、やはり同じく水中で2荷の陰イオンとなる硫酸イオンの阻止率とほぼ同じであった。

有機微量物質の除去では、吸着が激しく、タンク内の濃度の減少が激しかったため、正確な阻止率の測定はできなかったが、Dimethyl phthalate, Diethyl phthalate, n-Butyl benzenesulfonamide, Bis Phenol Aのいずれもが、処理水から検出され、阻止率は、91~96%であった。

5. 考察

(1) Solution Diffusion Modelによる低圧時のフラックスの予測

比較的高圧での0.29MPa運転時のデータから吸引ろ過の場合のフラックスおよび阻止率をSolution Diffusion Modelによって予想する方法について述べる。0.29MPaにおけるフラックスおよび阻止率データを式(3)、(4)に代入しA, Bを求める。計算の結果、 $A = 1.73 \times 10^{-11} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$, $B_{Cl} = 3.33 \times 10^{-8} \text{m/s}$, $B_{NO_2} = 1.13 \times 10^{-7} \text{m/s}$, $B_{NO_3} = 1.00 \times 10^{-7} \text{m/s}$ と求まった。実験での阻止率が検出限界の関係上100%となった硫酸イオンとリン酸イオンについては $B=0.0$ となり阻止率は常に100%と予測されることになる。酢酸セルロースの膜では、 $A=1 \times 10^{-12} \text{(m/s/Pa)}$ 程度であり、 B_{NaCl} は、 10^{-7} から 10^{-9} のオーダーであり⁹⁾、Taniguchiらは海水の淡水化にポリアミド系のUTC-80膜を用いた場合に $A=2.5 \times 10^{-12} \text{(m/s/Pa)}$, $B_{TDS}=4.3 \times 10^{-9} \sim 6.3 \times 10^{-9}$ と報告しており¹²⁾、A, Bの値から見ると、ES-10はそれらの膜よりろ過抵抗の小さい膜であるといえる。

A, Bは、ともに膜によって決まる定数であり、操作圧力に依存しない定数であると定義していることから、ここでは、このA, Bの値を用いて低圧運転時の阻止率の予測を行う。

低圧力での阻止率の低下を陽イオンについても同様に考慮し、0.29MPa運転から求めたA, Bを用いて浸透圧差とフラックスとを式(3)、(5)から収束計算した結果が図-5中の曲線である。0.1MPa以下の低圧力運転では、阻止率の低下により膜間の浸透圧差が小さくなることによりフラックスが操作圧力に対して直線とならず、原点を通過する曲線となる。しかし、0.08MPaの場合と0.06MPaの場合について、実

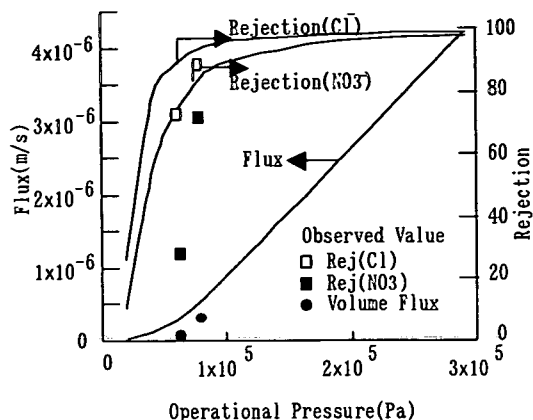


図-5 Solution - Diffusion Modelによるフラックス、阻止率の吸引ろ過における実測値とそれらの操作圧力依存性の計算結果

験値と計算値を比較すると、実験で得られたフラックスは、計算値よりも低く、特に0.06MPaのケースでは、この低いフラックスの原因を膜の汚れによるAの減少のみによって説明することは困難であると考えられた。結果として、膜間の浸透圧差 $\Delta \Pi$ ではなく、原液の浸透圧 Π そのものを用いて次式のように書いた方がより正確に膜の性能を予測できているように考えられる。

$$J_v = A(\Delta P - \Pi) \quad (15)$$

加圧ろ過の例^{13), 14)}でも式(15)による解析で矛盾を生じていない。膜のロット差によって生じたフラックスの差である可能性もあり、厳密な実験データに基づく議論は難しいが、フラックスは、低圧での阻止率の低下(=浸透圧差の低下)を考慮に入れてSolution-Diffusion modelによって予測した値よりも、小さくなる傾向にあり、式(15)の方がより実験的には妥当である。

(2) 低圧時の阻止率の予測

低圧運転時の阻止率をフラックスの計算と同様に0.29MPa運転から求めたA, Bの値を用いて0.1MPa以下の条件での阻止率を計算すると、阻止率の実験値に比較して計算値は大幅に高くなった。阻止率が高く計算された理由は、フラックスが大きく見積もられたためであることが考えられる。そこで、フラックスを実験値から与えて、式(5)によって阻止率を計算した。 J_v として0.08MPa, 0.06MPaのそれぞれの実験値である0.036m/d, 0.0084m/dを式(5)へ代入すると、塩化物イオンの阻止率は、92.6%(0.036m/dの場合)と74.5%(0.0084m/dの場合)であり、表-2, 表-3に示した実験値と一致したが、一方、硝酸イオン

の阻止率の計算値は、80.6%(0.036m/dの場合)と49.3%(0.0084m/dの場合)で実験値よりもかなり大きくなった。吸引型において、硝酸や亜硝酸の実験による阻止率が加圧型の実験から外挿した値よりも小さくなる理由については、Solution-Diffusion modelでは、イオン相互の影響を考慮して計算していないためである。Solution-Diffusion modelでは、 J_{Cl} と J_{NO_3} の大きさの比は圧力に依存しないが、実際には大きく依存する。

Solution-Diffusion Modelで、 B_i を成分ごとに固定すると、硝酸、亜硝酸イオンの低圧運転時の阻止率を大きく見積もってしまう欠点を補うためExtended Nernst Planck式によるモデルによる実験結果の説明を行う。また、阻止率は操作圧力よりもフラックスに直接的に依存することから、ここでは、Extended Nernst Planck式によって各溶質の阻止率をフラックスの関数として求める。

まず、別の実験¹⁹⁾から求めたES-10膜の構造に関するパラメータ値 $A_k/\Delta x=5000m^{-1}$ を用いて、0.29MPaの塩化物イオン、亜硝酸イオン、硝酸イオンの阻止率データから膜の有効荷電密度 $\phi X=3.2 \times 10^5(mol/m^3)$ 、 $K_{NO_2}=0.28$ 、 $K_{NO_3}=0.32$ と定めた。その他の溶質については、 $K_i=1$ とした。このパラメータ値を用いて陰イオンの阻止率をフラックスの関数として計算した結果を図-6に示す。このうち、フラックスが0.036m/dの場合を抜き出すと、表-5の左の列に示すように、0.08MPa運転時のExtended Nernst Planck式による $\phi X=3.2 \times 10^5(mol/m^3)$ とした場合の計算結果においては、表-2の実測値と比較して阻止率は、大幅に高くなった。低圧運転時の阻止率の絶対的な値をExtended Nernst Planck式による予測によって求めると、実際よりも阻止率を大きい方向に見積もることがわかった。

そこで、阻止率の絶対値ではなく、溶質間の選択性をExtended Nernst Planck式によって予測できるかどうかを調べた。塩化物イオンについて実験値と計算値が一致する膜の有効荷電密度を見い出して、計算しなおすと、表-5のまん中の列に示したように膜の有効荷電密度 $\phi X=8.7 \times 10^4(mol/m^3)$ と設定した場合に塩化物イオンの阻止率が実験値と合致した。同様に0.06MPa運転時については、右の列に示すように $\phi X=1.6 \times 10^5(mol/m^3)$ と設定した場合に塩化物イオンの阻止率が実験値と合致した。このような操作によって塩化物イオンを実験値に合わせた場合の硝酸イオンの阻止率の計算値は、表-2、表-3の実験値に合致しており、加圧実験から求めた K_{NO_3} 、 K_{NO_2} を用いて低圧時の塩化物イオン・硝酸イオン・亜硝酸イ

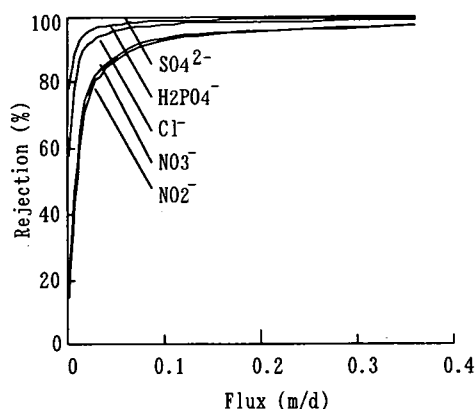


図-6 Extended Nernst Planck式より阻止率をフラックスの関数として計算した結果

表-5 低フラックス運転時の阻止率(%)のExtended Nernst Planck式による計算結果

$J_v(m/d)$	0.036	0.036	0.0084
$\phi X(mol/m^3)$	3.2×10^5	8.7×10^4	1.6×10^5
Na ⁺	88.1	76.5	49.3
Mg ⁺⁺	98.6	94.5	74.3
K ⁺	88.3	77.0	49.5
SO ₄ ²⁻	99.995	99.97	99.95
Cl ⁻	95.0	90.4	74.1
NO ₂ ⁻	83.4	69.4	33.5
NO ₃ ⁻	85.2	72.6	38.6
H ₂ PO ₄ ⁻	97.7	95.7	87.8

オンの選択性が記述可能であることがわかった。ただし、0.08MPaの場合の亜硝酸イオンの阻止率の計算値は実験値に比較してやや高めとなっており、この原因は明らかではない。

さらに、Extended Nernst Planck式による予測では、塩化物イオンについての阻止率をモデルに与えると硝酸、亜硝酸以外の溶質についても阻止率の計算ができる。 $\phi X=8.7 \times 10^4(mol/m^3)$ の場合のExtended Nernst Planck式による表-5に示した予測値を0.08MPa運転時の実験値と比較した。硫酸イオンについては、予測では99.97%であるが、実測値は98%でこれは透過率で見ると大きな計算の食い違いとなっている。0.06MPa時と同様に計算値が実測の阻止率よりも大きくなっている。1価、2価のイオン相互間の選択性が弱くなっているということは、膜の荷電効果が実際には、さらに小さかったということの意味しており、低圧、低フラックスでの運転では、何らかの要因により荷電効果が薄れることが考えられる。リン酸イオンについては、予測値95.7%よりも実測値は大きいですが、リン酸については、膜内で1価2価の化学平衡を加味していないことが原因で

ある。0.06MPa時の陽イオンの計算結果と実験結果を比較すると、ナトリウム、カリウム、マグネシウムの陽イオンの選択性は良好に記述できていると考えられる。

(3) 有機物の阻止性能について

本論文では、有機物の阻止性能について定量的な議論を行うことができなかった。吸光度で判断する限りは、低圧逆浸透膜によってもフミン質は数%膜を透過できている、また、内分泌攪乱物質であるビスフェノールAをはじめとして、分子量200程度の合成有機化合物も100%の阻止率ではなかった。これらの有機物質の阻止率の操作圧力依存性は、今回検討していないが、操作圧力とともに阻止率が低くなる傾向が他の研究では認められている¹¹⁾。

式(2)において、第2項の移流項は、フラックスに比例しているため、第2項が支配的であるとすると、溶質フラックスと容積フラックスの関係から阻止率は操作圧力に依らず一定となる。実験的に阻止率が操作圧力の減少とともに減少するとすると、これは、第1項の拡散項の寄与が考えられる。ただし、フミン質のような高分子成分については、式(2)に含まれない膜の欠陥細孔の影響である可能性もあり、欠陥細孔を通過する流量は溶液の浸透圧に影響を受けないことを考慮すれば、欠陥細孔の存在¹⁰⁾によっても除去率の減少は説明できる。いずれにしても、今後の検討が必要である。

逆浸透膜の材質が酢酸セルロースかあるいはポリアミド系の高分子にほぼ限られているのは、脱塩性を有し、かつ水フラックスが実用的な大きさを持つ高分子の探索の結果であるとされる¹¹⁾。したがって、脱塩を要しないのであれば、異なる素材の可能性も考えられる。素材が異なれば、阻止対象溶質の膜中での拡散の速度も変化し、低圧での物質の選択性には細孔によるふるい効果だけでなく拡散が重要となることから、各溶質の阻止率は素材の影響を当然大きく受けるものと考えられる。現在のポリアミド膜は必ずしも有機物の除去に適した膜ではないと考えられ、たとえば、環境ホルモンの除去を考えた場合には、商業的可能性は別として、他の材質の可能性が考えられる。

6. 結論

最低0.06MPa(0.6気圧)での浸漬型逆浸透装置の運転を行い、模擬汚染地下水処理時のフラックス値、各種物質の阻止率を調べた。特に低圧での運転では、

各溶質の選択性の差が大きくなり、阻止率が溶質によって大きく異なることになることから、得られた物質輸送特性をモデルで詳細に解析した。

- 1) 吸引ろ過でも0.030m/d程度のフラックスを得ることができ、60日の連続運転でも0.021m/dのフラックスを膜洗浄なしで得ることができた。溶液の浸透圧差を加味して低圧運転時のフラックスを加圧運転時のデータからモデルによって予測したが、吸引ろ過で実際に得たフラックスは予測値よりも小さかった。
- 2) 重金属は、ナトリウムや塩化物イオンなどよりもよく阻止され、0.1MPa以下の低圧条件でも90%以上阻止された。多価陽イオンのうちでも原子量の大きいスズや鉛は特に阻止率が高かった。陰イオン性のヒ酸、重クロム酸も阻止率は高く、化学形態とイオン価数が同じであるそれぞれリン酸イオン、硫酸イオンと阻止率がほぼ同じであった。
- 3) 有機物については、色度で測定されるフミン質成分、ビスフェノールAなどの微量成分ともに高阻止率の逆浸透膜であっても、透過側に検出された。低圧で阻止率が低下することから考えて、細孔内の移流よりも、細孔内の拡散あるいは膜の欠陥を通過する移流によって、これらの物質が膜の中を移動していることが推測された。
- 4) 低フラックス運転(低圧力運転)の阻止率低下への影響をSolution diffusion modelおよびExtended Nernst - Planck式を用いて予測した。Solution diffusion modelでは、イオン間の相互作用を考慮していないため、阻止率の相対的に小さい硝酸イオンの阻止率を高く計算してしまうことがわかった。また、Extended Nernst - Planck式を用いた場合は、イオン間の選択性が低圧運転でどのように変化することを記述できたが、比較的高い圧力での運転の場合に比較して、膜の荷電がより効かないと考えて計算する方が実測値とより一致した。低圧で荷電効果が低くなっていることは、低圧力では、硫酸イオンの阻止率がモデルの予測よりも小さくなる実験事実とも整合していた。

謝辞：本研究で用いた膜モジュールの作成にあたり川崎睦男氏(現・造水促進センター)はじめ(株)日東電工の方々に協力いただいた。

参考文献

- 1) Kimura, S. : Transport phenomena in membrane separation process, *J. of Chem. Eng. of Japan*, 25, 5, 469-480, 1992.
- 2) Ratanatamskul, C., Urase, T. and Yamamoto, K. : Description of behavior in rejection of pollutants in ultra low pressure nanofiltration, *Wat. Sci. & Technol.*, 38, 4/5, 453-462, 1998.

- 3) Urase, T., Oh, J. I. and Yamamoto, K. : Effect of pH on rejection of different species of arsenic by nanofiltration, *Desalination*, 117, 11-18, 1998.
- 4) 中尾真一 : 高回収率逆浸透法海水淡水化の提案, 日本海水学会誌, 50, 6, 406-412, 1996.
- 5) Rautenbach, R. and Albrecht, R. : Membrane Processes, John Wiley and Sons, 1989.
- 6) Tsuru, T., Nakao, S. and Kimura, S. : Calculation of ion rejection by extended Nernst - Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *J. of Chem. Eng. of Japan*, 24, 4, 511 - 517, 1991.
- 7) Panyor, L. and Fabiani, C. : Anion rejection in a nitrate highly rejecting reverse osmosis thin-film composite membrane, *Desalination*, 104, 165-174, 1996.
- 8) Porter, M. C. : Concentration polarization with membrane ultrafiltration, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, 11, 3, 234-248, 1972.
- 9) Gekas, V. and Hallstrom, B. : Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow, *J. of Membr. Sci.*, 30, 153-170, 1987.
- 10) 大矢晴彦, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治: 限外ろ過膜分画特性の標準化II, 膜(日本膜学会誌), 15, 2, 62-71, 1990.
- 11) 呉 政益, 浦瀬太郎, 山本和夫 : ナノろ過プロセスでの種類および化学形態の異なる金属の阻止特性, 環境工学論文集, 35, 255-263, 1998.
- 12) Taniguchi, M., Kurihara, M. and Kimura, S. : Boron reduction performance of reverse osmosis seawater desalination process, *J. of Membr. Sci.*, 183, 259-267, 2001.
- 13) Thanuttamavong, M., Oh, J. I., Yamamoto, K. and Urase, T. : Comparison between rejection characteristics of natural organic matter and inorganic salts in ultra low pressure nanofiltration for drinking water production, *Water Science and Technology - Water Supply*, 1, 5-6, 77-90, 2001.
- 14) 浦瀬太郎, 山本和夫, 森本直子 : 低圧ナノろ過法による地下水溶存物質の除去性能評価, 土木学会年次学術講演会, 51, VII, 182-183, 1996.
- 15) Chavalit, R. : Transport phenomena of anionic pollutants through nanofiltration membranes and their application to water treatment especially in very low pressure range of operation, *PH-D thesis at University of Tokyo*, Japan, 1996.
- 16) Urase, T., Yamamoto, K. and Ohgaki, S. : Effect of pore structure of membranes and module configuration on virus retention, *J. of Membr. Sci.*, 115, 21-29, 1996.
- 17) 松浦剛 : 合成膜の基礎, 喜多見書房, 1981.

(2001.6.11受付)

CHARACTERISTICS OF TRANSPORT OF SOLUTES IN ULTRA-LOW PRESSURE REVERSE OSMOSIS WITH SUCTION FILTRATION

Taro URASE and Kazuo YAMAMOTO

Ultra-low pressure reverse osmosis with suction filtration below 0.06MPa was applied to ground water treatment. The volume flux of 0.030m/d and the rejection of chloride ion of 90% was achieved in this experiment. 60 days operation of the volume flux of 0.021m/d was possible without membrane cleaning. The rejection of heavy metals in this system was higher than that of chloride ion. Color substances like humic acid and micropollutants like bisphenol A were detected in the permeate of the reverse osmosis. Diffusion or penetration through defective pores other than convection would be a mechanism for the transport of these organic solutes judging from the experimental results of decrease in the rejections with low pressure operation. The decrease in ion rejection was analyzed by the solution diffusion model and by the extended Nernst Planck equations. The results showed that the selectivity of ionic species was well characterized by the extended Nernst Planck equations, though the estimated value of effective electric charge in the model was lower than that in the case of higher pressure operation.