

膜分離

赤松 憲樹

1 はじめに

分析化学を専門とされている読者の皆様にとって、各種溶液を調製するため、水道水から純水・超純水を製造する装置は必須であろう。この装置は逆浸透膜を搭載していることが多い。液体クロマトグラフィーなどの分析前処理ではシリンジフィルターが用いられる。孔径が $0.45\ \mu\text{m}$ 、あるいは $0.22\ \mu\text{m}$ 程度のものがよく用いられるように思うが、これらは精密ろ過膜である。隔膜式溶存酸素計には、酸素透過性の高い薄い膜が用いられている。読者の皆様も、これまであまり意識しておられなかったかもしれないが、研究・業務の中で膜分離技術を利用してきたものと思われる。

膜を用いて気体を分離する技術の研究開発も進んでいるが、紙面の都合上、本稿では液系膜分離に焦点を絞り、膜分離の原理、膜の分類といった基礎的な内容から説明し、膜の透過理論、膜分離プロセスの設計法を紹介する。最後には、最新の膜分離研究について話題を提供する。

2 膜の分類

膜を分類する方法はいくつかあるが、分離対象の大きさに着目して分類すると、大きい方から順に、精密ろ過 (microfiltration, MF) 膜、限外ろ過 (ultrafiltration, UF) 膜、ナノろ過 (nanofiltration, NF) 膜、逆浸透 (reverse osmosis, RO) 膜となる。International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) では、それぞれ以下のように定義されている¹⁾(下線は著者がつけた)。

- MF : pressure-driven membrane-based separation process in which particles and dissolved macromolecules larger than $0.1\ \mu\text{m}$ are rejected
- UF : pressure-driven membrane-based separation process in which particles and dissolved macromolecules smaller than $0.1\ \mu\text{m}$ and larger than about $2\ \text{nm}$ are rejected
- NF : pressure-driven membrane-based separation process

in which particles and dissolved molecules smaller than about $2\ \text{nm}$ are rejected

RO : liquid-phase pressure-driven separation process in which applied transmembrane pressure causes selective movement of solvent against its osmotic pressure difference

ただし実際は、厳密にこの定義に従った膜の分類はされておらず、 $2\ \text{nm}$ や $0.1\ \mu\text{m}$ といったそれぞれの境界は曖昧である。

膜の孔を「細孔」と呼ぶが、MF 膜は一般に $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の細孔を有し、懸濁粒子や高分子成分を除去するために用いられる。乳化液滴のように変形するものは例外だが、一般に細孔より大きな粒子等は膜を透過することができない。細孔径と分離対象物質の大きさの関係が分離性を決定する主要因であるため、これを篩機構と呼ぶこともある。UF 膜は MF 膜より小さな細孔を有し、主にタンパクなどの溶解性高分子を除去するために用いられる。MF 膜と同様、細孔径と分離対象物質の大きさの関係が分離性を決定する。ただし UF 膜の細孔の大きさは、「 O nm 」といったサイズではなく、通常は「分画分子量」と言われる指標で表される。分画分子量とは、図 1 に示すように、阻止率が 90% となる溶質の分子量として定義されることが一般的である。たとえば、「この UF 膜の分画分子量は 10 万である」との記載があれば、「この UF 膜は分子量が 10 万の溶質は

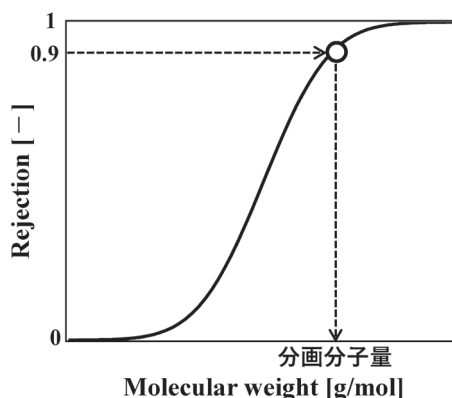


図 1 分画分子量の決定

90%が阻止されるような細孔を有する」という意味である。分画分子量は取り扱いに注意する必要がある。第5項にて詳細に説明する。NF膜はUF膜より小さな細孔を有するが、サイズの効果に加えて、荷電の効果も分離性を決定する大きな要因となる。例えば膜が負に帯電していれば、1価の陰イオンであるCl⁻より2価の陰イオンであるSO₄²⁻が阻止されやすくなる。膜が正に帯電していればその逆である。1価と2価のイオンの分離性を利用して硬水の軟水化などの用途にも適用できる。もちろん電気的中性条件を満足するようにカウンターイオンが透過・阻止されるため、分離挙動は複雑である。敢えてNF膜の細孔径を定量的に記すなら、分画分子量が200～1000程度と説明される。RO膜には非常に緻密な分離活性層が存在し、一般的に細孔は考えない。近年では陽電子消滅法を用いてRO膜の細孔径を評価しようとする試みは存在する。イオンや分子はほぼすべて阻止し、水のみ透過させる。海水淡水化や純水製造に適用できる。

3 デッドエンド方式とクロスフロー方式

図2に示すように、膜ろ過方式は通常、デッドエンド方式（全ろ過方式とも呼ばれる）とクロスフロー方式に分類される。デッドエンド方式は供給液の全量をろ過するもので、供給液中の除去対象物質は膜面に堆積し続け、ろ過の進行とともにろ過性が悪くなる。クロスフロー方式は供給液を膜面に平行に流しながらろ過するもので、供給液の膜面近傍のせん断流れにより除去対象物質の膜面への堆積を抑制できるため、デッドエンド方式

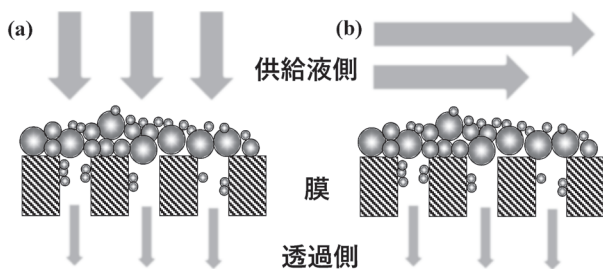


図2 膜ろ過方式 (a) デッドエンド, (b) クロスフロー

と同様にろ過初期はろ過性が悪くなるが、ろ過速度はやがて定常となる。

図3に膜ろ過試験装置の概略を示す。(a)は回分式であり、窒素などの不活性ガスで供給液側を加圧し、透過液を得る。ラボレベルでは膜面近傍を攪拌子を用いて攪拌することが多い。ただし攪拌子が膜面を傷つけないように工夫する必要がある。(b)は流通式であり、供給液をポンプで加圧し膜面に供給する。膜自身の評価を主たる目的とする場合は、膜を透過しなかった液（保持液）と透過液のいずれも原液タンクに戻し、供給液中の濃度を一定に保つこともある。この方式は全循環型ということもある。透過に必要な圧力を評価する場合は、膜セルの前後に圧力計を設置し、この平均値を印加した圧力と扱うことが多い。

4 膜性能と濃度分極

膜性能は通常、フラックス (J_V) と阻止率 (R_{obs}) で議論する。それぞれ以下の式で定義される。

$$J_V = \frac{Q}{A \cdot t} \dots\dots\dots (1)$$

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_b} \dots\dots\dots (2)$$

ここで Q は膜透過液の体積 [m^3]、 A は膜面積 [m^2]、 t は膜ろ過時間 [s] である。よって J_V の単位は一般的に [$m^3 m^{-2} s^{-1}$] となる。すなわち単位時間あたり、単位膜面積あたりのろ過液体積を表している。フラックスの単位として [$m s^{-1}$] や [$m day^{-1}$] など、ろ過液体積 [m^3] と膜面積 [m^2] が約分された形が用いられることもある。また C_b と C_p はそれぞれ供給液と透過液の濃度である。阻止率を求めただけなら、式(2)から明らかなように、 C_b と C_p の単位は共通であれば [$mol m^{-3}$] でも [ppm] でもよい。

実は阻止率には2種類あり、式(2)で定義されるものは「見かけの阻止率」といわれる。これに対し、以下の式で定義されるものは「真の阻止率 (R , あるいは R_{real} と表記される)」といわれる。

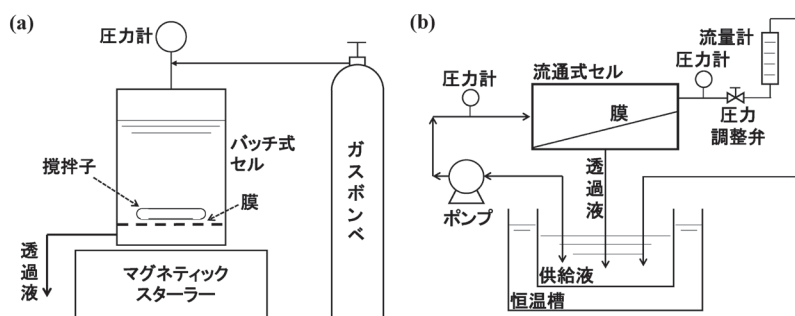


図3 膜ろ過試験装置 (a) 回分式, (b) 流通式

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \dots\dots\dots (3)$$

ここで C_m は膜面濃度である。膜分離では C_m と C_b が同じ値とはならない。このことを理解するためには図4に示すように、膜面近傍での物質収支を考えると良い。供給液中にある除去対象物質が濃度 C_b で存在するとき、この物質は膜透過フラックスに運ばれて膜面に到達する。一部は膜を透過するが、一部が膜で阻止されると、除去対象物質が膜面に蓄積する。すなわち膜面での濃度 C_m は C_b より大きくなる。すると膜面近傍で濃度差が生じ、濃度勾配に従い膜面に蓄積された物質が供給液側へ拡散する。これを整理すると、以下の濃度分極式が導かれる。

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \dots\dots\dots (4)$$

ここで k は物質移動係数 [m s^{-1}] であり、溶質の拡散係数 D [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$] を境膜厚み δ [m] で除した値である。 C_m が C_b に比べてどのくらい大きな値となるか、簡単に計算してみよう。海水淡水化用 RO 膜のように塩阻止率が高い膜であれば、 C_p は C_m と C_b に比べて十分小さく、 $C_p = 0$ と見なせる。また $J_v = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、 $k = 2 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ 程度であるので、これらを代入すると $C_m/C_b = 1.6$ となる。一方で、高分子成分を処理する UF 膜

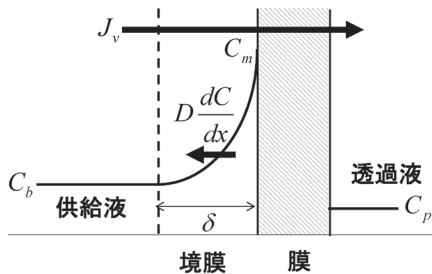


図4 濃度分極の概念図

で、比較のため同様に $C_p = 0$ と見なせる条件で考える。フラックスも同レベルで運転できるが、 D の値が小さくなるため、 k の値も小さくなる。仮に $k = 5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ とし、これらの値を代入すると $C_m/C_b = 7.4$ となる。膜面濃度が容易に原液濃度の10倍近くになることが分かる。実際、10倍を超えることも頻繁に起こる。よって R_{obs} と R は、このことを理解した上で、正しく使う必要がある。参考までに、式(2)、(3)、(4)を整理すると、 R_{obs} と R の関係を表す式(5)が得られ、濃度分極に支配されていることがよく分かる。

$$R = \frac{\exp\left(\frac{J_v}{k}\right)}{\exp\left(\frac{J_v}{k}\right) + \frac{1}{R_{\text{obs}}} - 1} \dots\dots\dots (5)$$

5 操作条件と膜性能の関係

膜を透過する溶媒のフラックスや溶質の阻止率の定式化は、プロセス設計に必要となる。分離対象の溶質の移動が拡散で取り扱える場合は、非平衡熱力学に基づき、Kedem と Katchalsky が提案し、その後、Spiegler と Kedem が改良した式(6)~(8)を用いる。

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \dots\dots\dots (6)$$

$$R = \frac{\sigma(1-F)}{1-\sigma F} \dots\dots\dots (7)$$

$$F = \exp\left\{-\frac{(1-\sigma)J_v}{P}\right\} \dots\dots\dots (8)$$

ここで ΔP は膜両側の圧力差 [Pa]、 $\Delta \pi$ は膜両側の浸透圧差 [Pa] である。また L_p は純水透過係数 [$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$]、 P は溶質透過係数 [m s^{-1}]、 σ は溶質反射係数 [-] である。これらの膜特性を表す三つのパラメータ L_p 、 P 、 σ は輸送係数とよばれ、膜操作条件に依存しない。式(6)~(8)を用いると、操作条件が膜性能に与える影響が分かる。たとえば、流量が R_{obs} と R に与

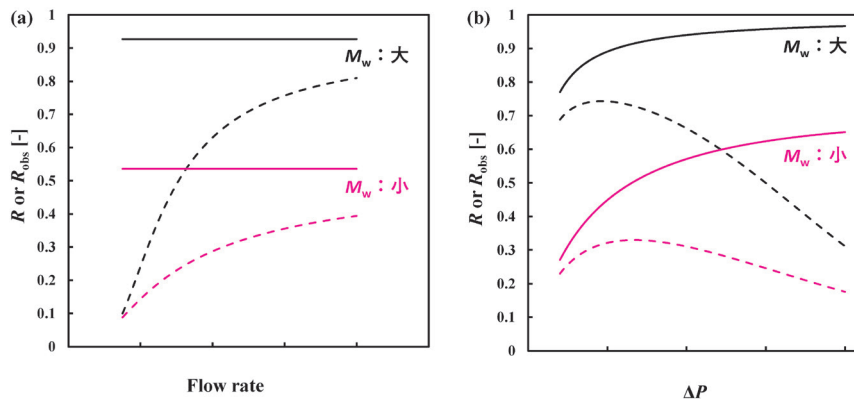


図5 (a) 流量と阻止率の関係、(b) 圧力と阻止率の関係
実線が R 、破線が R_{obs}

える影響は図5(a)のようになる。Rは流量に依らず一定の値を取るが、 R_{obs} は流量とともに大きくなり、Rの値に漸近していく。これは流量が大きくなると、境膜が薄くなるため、物質移動係数が大きくなり、結果として濃度分極の影響が小さくなるためである。すなわち R_{obs} が流量に依存する値であることが分かる。圧力 ΔP が R_{obs} とRに与える影響は図5(b)のようになる。 R_{obs} は低圧領域では ΔP とともに大きくなり、極大を取って、小さくなる。Rは ΔP とともに大きくなり、一定の値に漸近していく。 R_{obs} とRはいずれも圧力に依存する値であることが分かる。また式(6)を見ると、溶媒のフラックス J_v が圧力に依存することは自明である。 $\Delta\pi$ は C_m に依存するため、濃度分極の影響を受けることを意味し、このことから J_v は物質移動係数に影響を与える流量に依存することが分かる。すなわち、真の意味で膜自身の性能を表すのは L_p 、 P 、 σ であり、 J_v やRは一見すると膜自身の性能を表しているように思えるが、操作条件の影響を受ける、ということをよく理解しておく必要がある。紙面が限られているため詳細は説明しないが、 L_p 、 P 、 σ は実験データを解析することで得られる。またUF膜では、これらの輸送係数を膜構造から決定できる「細孔モデル」が知られている²⁾。

第2項でUF膜の分画分子量の取り扱いには注意を要すると記したが、これは上述のように、阻止率が操作条件に依存するためである。つまり、分画分子量が10万と言われる膜を用いて、自分で分子量10万のタンパクを処理したところ、60%しか阻止しなかった、ということが起こり得る。さらに言うと、分画分子量は阻止率が90%となる溶質の分子量と定義する、と説明したが、この阻止率は R_{obs} なのかRなのか明確にされていない。多くの場合は R_{obs} を用いて分画分子量を決定しているようだが、繰り返し記すように、 R_{obs} は操作条件に依存する。膜ユーザーはこのことを正しく理解しておく必要がある。ちなみに、UF膜の分離原理は篩機構であるため、分子量ではなく、溶質のストークス径を利用して細孔径を決定すべき、との指摘は古くから行われているが³⁾、

今も分画分子量が使われている。

式(6)~(8)を使用して操作条件と膜性能の関係を議論できるのは、「溶質の移動が拡散で取り扱える場合」という前提条件を満たしている必要があった。分離対象が粒子(たとえば粒子が0.1 μm 程度以上)である場合、その拡散係数はゼロと見なせるほど小さいため、流体の作用で移動する効果が支配的になる。MFでは、式(6)~(8)を使用することができない。この流体の作用を考慮して膜透過性能を記述する理論は、いまだ確立されていない。筆者らは、膜面近傍の粘性底層において膜面に平行な流体速度に起因するリフトフォースと、膜面に垂直なフラックスに起因するドラッグフォースの釣り合いが、定常状態のフラックスを決定すると考え、新しい理論を提案している⁴⁾⁵⁾。今後、詳細な検討・検証が必要である。

6 膜を用いた濃縮

原液中に溶質が低濃度で含まれており、ここから膜を用いて溶媒を選択的に透過させることができれば、溶質を濃縮できる。一例として、図6(a)のような回分濃縮プロセスを利用できる。原液を膜に供給し、溶媒は膜を透過させ、膜を透過しない保持液を原液タンクに戻し、所定の濃度まで濃縮するものである。濃縮前の原液体積を V_0 、溶質濃度を C_{b0} とし、時間 t 後に原液体積が V 、溶質濃度が C_b になるとする。定速で濃縮を行い、しかも R_{obs} が C_b に関わらず一定であれば、物質収支を考えると式(9)が得られる。

$$\ln\left(\frac{C_b}{C_{b0}}\right) = -R_{obs} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \dots\dots\dots (9)$$

式(9)は原液体積濃縮倍率と溶質濃度増加倍率の関係を表しており、図6(b)のようになる。当然ながら、 R_{obs} が大きき膜を用いることで、効率的な濃縮が可能となる。濃縮に必要な時間は、膜透過液の総体積($V_0 - V$)とフラックス、および膜面積から計算できるので、 R_{obs} が分かれば回分濃縮プロセスが設計できる。

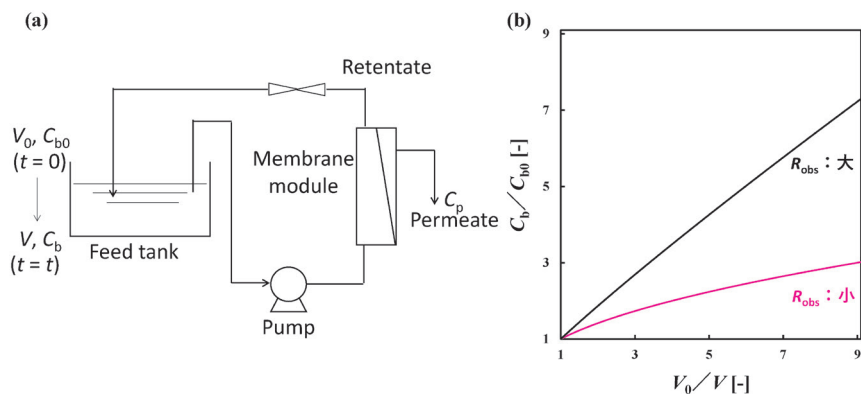


図6 (a) 回分濃縮プロセスフロー図, (b) 原液体積濃縮倍率と溶質濃度増加倍率の関係

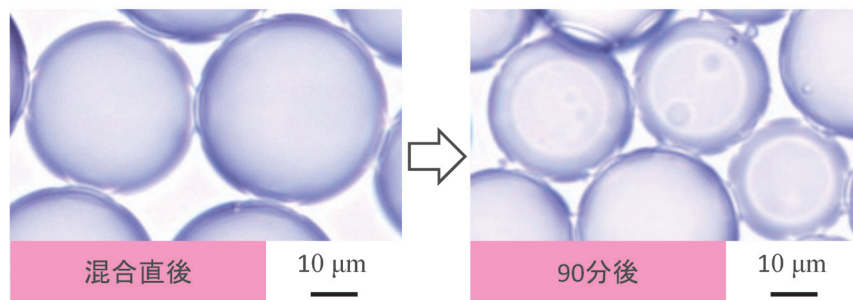


図7 連続相（油相）を介した W/O エマルション間の水移動

近年では、正浸透（forward osmosis, FO）を利用した濃縮も検討されている。溶媒しか透過できない半透膜を介し、濃縮したい溶質を含む原液と、これより高浸透圧を発現する溶液（draw solution, DS）を配すると、化学ポテンシャル差を駆動力として、原液中の溶媒が半透膜を透過して DS 側に移動する。これは原液中の溶質の濃縮が達成されていることを意味し、圧力を印加することなく膜を用いた濃縮を行うことができる。ただし DS は使用すると原液中の溶媒の浸透により希釈されるため、再度 DS として使用するには DS を希釈した溶媒を除去する必要がある。この操作を省エネで行わないと FO を用いた濃縮の利点が活かせず、多くの研究者が、簡便で省エネな操作による DS 再生について研究している。

FO に特化した膜の開発も進んでいるが、水と混和しない油が半透膜として機能し FO による濃縮が可能であることも知られている。たとえば、低浸透圧を発現する水溶液を分散相とする Water-in-Oil (W/O) エマルション A と、高浸透圧を発現する水溶液を分散相とし、A と同じ油を連続相とする W/O エマルション B を混合すると、連続相の油を介して水が A から B に移動する。すなわちエマルション A の分散相中の溶質濃度が高くなる。図7はポリエチレングリコール（PEG）とデキストラン（DEX）を低濃度で含む水溶液を分散相とした W/O エマルションと、塩化ナトリウムを高濃度で含む水溶液を分散相とした W/O エマルションを混合した

様子を示している。時間が経過すると、PEG と DEX が液滴内で水性二相分離している様子が確認できる。これは PEG と DEX を分散相とする W/O エマルションから、塩化ナトリウム水溶液を分散相とする W/O エマルションの液滴側へ、連続相の油を介して水が移動し、PEG と DEX の液滴内濃度が増加したためである⁶⁾。エマルションにおける分散相内の濃縮は、Water-in-Oil-in-Water (W/O/W) エマルションでも可能である。最内相が低浸透圧を発現する水溶液で、最外相が高浸透圧を発現する水溶液の場合、中間相の油を介し、最内相液滴中の水が最外相へ移動する。逆に、最内相が高浸透圧を発現する水溶液であれば、中間相の油を介し、最外相の水が最内相液滴へ移動する。

7 ダイアフィルトレーション

原液中に対象とする溶質に加え、不純物が含まれているとする。膜を用いた処理で、対象とする溶質の阻止率が1で、不純物の阻止率が0であれば、溶質が精製できるだろうか？ 一見すると上手いきそうだが、答えは否で、原液の液量は減り対象となる溶質の濃度は上昇するものの、どれだけ膜処理を進めても原液中の不純物の濃度は変化しない。そこで、図8(a)に示すように、原液中に溶媒を加え、膜分離操作を行うダイアフィルトレーションプロセスが必要となる。ダイアフィルトレーションは、原液量が常に一定となるように、連続的に膜

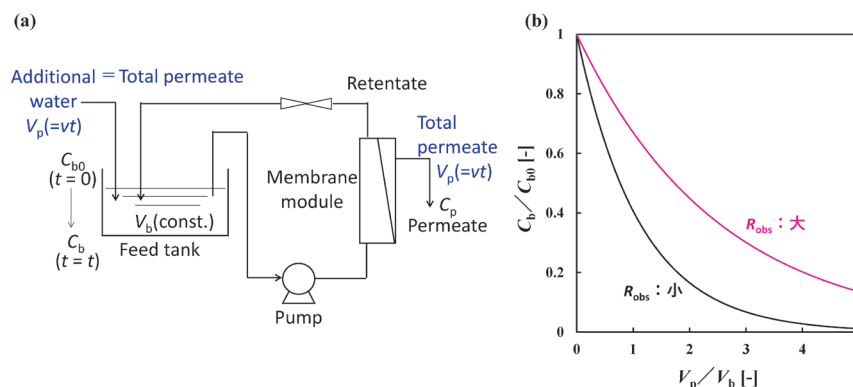


図8 (a) ダイアフィルトレーションプロセスフロー図, (b) 添加溶媒倍率と不純物濃度割合の関係

透過量と同等の溶媒を加える方法と、原液量がある程度減少するまで膜処理を行い、その後溶媒を加え原液量を元に戻す回分法に大別される。連続的な溶媒添加を行う場合、原液体積を V_b 、不純物濃度を C_{b0} 、膜透過速度を v とし、時間 t 後に不純物濃度が C_b になるとする。このとき溶媒の総添加量を V_p とすると $V_p=vt$ である。 R_{obs} が C_b にかかわらず一定であれば、マスバランスを考えると式 (10) が得られる。

$$\frac{C_b}{C_{b0}} = \exp\left\{-\frac{V_p}{V_b}(1-R_{obs})\right\} \dots\dots\dots (10)$$

式 (10) は添加溶媒倍率と不純物濃度割合の関係を表しており、図 8 (b) のようになる。当然ながら、 R_{obs} が小さな膜を用いることで、効率的なダイアフィルトレーションが可能となる。ダイアフィルトレーションに必要な時間は、溶媒添加体積とフラックス、および膜面積から計算できるので、 R_{obs} が分かればダイアフィルトレーションプロセスが設計できる。タンパク溶液中に含まれる有機小分子やイオンなど不純物を除去し精製するプロセスなどで適用できる。

8 膜研究分野の最新動向 (1) ファウリング防止

膜で阻止される物質は、膜面に堆積し、しばしば膜性能を低下させる。例えば、タンパクを含む水溶液を膜で処理すると、タンパクの膜面吸着や細孔閉塞がおこり、透水性が低下する。それとともに阻止率も変化する。このように、膜汚れに伴い膜性能が低下する現象は「ファウリング」とよばれ、多くの膜分離プロセスで問題となる。これまでは、膜面を親水化することでファウリング抑制が可能になる、という考え方が一般的であり、多くの膜開発が行われてきた。近年では、バイオマテリアル開発とのアナロジーを見だし、これに基づく膜開発が行われている。中でも、膜面の水分子の構造・運動性が、タンパクなどの有機物の吸着性に影響を与えるというコンセプトの下、吸着を抑制しやすい水和構造を DSC, NMR, 和周波発生分光法などの分析手法と、分子動力学シミュレーションなどの計算化学手法を併用して明らかにし、理想的な水和構造を有する膜面を実現する試みが行われている。筆者らも、従来の膜作製装置を一切変更せず、上述のような膜面を実現する膜作製手法を提案し、タンパクなどの有機物の吸着性を大きく低減したファウリング防止膜の開発に成功している⁷⁾。

9 膜研究分野の最新動向 (2) 有機溶媒分離

液系膜分離は、水処理をはじめ、水溶液系を対象とした膜開発が行われてきたため、有機溶媒分離用に設計さ

れた膜は基本的に存在しなかった。近年では、化学プロセスでエネルギー消費が大きな蒸留分離を膜分離で代替することを目標に、相変化を伴わない分離が可能な逆浸透膜の開発が行われている。膜素材はゼオライトやシリカといった無機素材から、高分子系素材まで様々な検討が進められている。さらに、第 5 項で紹介した膜透過理論は、水を溶媒とし、有機物やイオンを溶質とした系に対して構築されてきたものであり、有機溶媒混合系に対しては適用できないと考えられている。よって、透過理論の構築も少しずつ進められている。

10 まとめ

本稿では膜の分類、膜分離操作、膜の透過理論、膜プロセスの構築法などの液系膜分離の基礎を中心に解説した。膜分離のメカニズムは非常に単純であるが、ユーザーがその特徴を正しく理解しておかないと、安定した膜分離を達成することは難しい。また現状の膜分離技術は完全ではなく、膜では分離が難しい系も多く存在する。筆者自身は分析化学の専門家ではなく、膜研究者は分析化学研究者の分離に対するニーズを正しく理解していないと思われる。分析化学研究者と膜研究者で情報交換を行うことで、新しい技術の開発に繋がることも充分あり得るだろう。本稿が、分析化学を専門とする皆様にとって、膜分離を分析手法に取り入れるための契機となれば、あるいはその可能性を議論する契機となれば幸いである。

文 献

- 1) W. J. Koros, Y. H. Ma, T. Shimidzu : *Pure & Appl. Chem.*, **68**, 1479 (1996).
- 2) S. Nakao, S. Kimura : *J. Chem. Eng. Japan*, **14**, 32 (1981).
- 3) B. G. Zhan, S. Nakao : 化学工学論文集, **19**, 1105 (1993).
- 4) R. Makabe, K. Akamatsu, S. Nakao : *AIChE J.*, **64**, 1760 (2018).
- 5) R. Makabe, K. Akamatsu, R. Tatsumi, O. Koike, S. Nakao : *J. Membr. Sci.*, **621**, 118998 (2021).
- 6) K. Akamatsu, R. Kurita, D. Sato, S. Nakao : *Langmuir*, **35**, 9825 (2019).
- 7) S. Ohno, I. Nakata, R. Nagumo, K. Akamatsu, X. Wang, S. Nakao : *Sep. Purif. Technol.*, **276**, 119331 (2021).



赤松 憲樹 (Kazuki AKAMATSU)

工学院大学先進工学部環境化学科 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)。東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士課程修了。博士 (工学)。《現在の研究テーマ》環境/エネルギー問題解決に資する膜分離技術の開発。《趣味》観劇。E-mail : akamatsu@cc.kogakuin.ac.jp