

## 社会に貢献する膜分離技術の基礎と応用

著者	浦上 忠
雑誌名	理工学と技術 : 関西大学理工学会誌 = Engineering & technology
巻	20
ページ	23-31
発行年	2013-11-15
その他のタイトル	Fundamentals and Applications of Membrane Separation Technique Contributing to Life Science
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10112/8007">http://hdl.handle.net/10112/8007</a>

# 社会に貢献する膜分離技術の基礎と応用

浦 上 忠\*

## Fundamentals and Applications of Membrane Separation Technique Contributing to Life Science

Tadashi URAGAMI

### 1. はじめに

膜による物質分離の歴史は古く、気体透過の研究が既に1831年に報告されている。また、1854年に牛の膀胱膜や魚の浮袋などの天然膜を用いてタンパク質溶液中の無機塩類が透析によって除去されている。その後、硫酸紙、コロジオン膜、セロファン膜などの人工膜が物質分離に用いられた。しかし、膜分離技術が積極的に工業、医療分野に利用されるようになってきたのは1950年代中頃のことである。特に、膜利用技術の著しい発展の発端は、逆浸透法、電気透析法の開発に負うところが大きい。すなわち、これらの技術進歩は、逆浸透膜、限外濾過膜、精密濾過膜、イオン交換膜、透析膜、パーパーレーション膜、気体分離膜、燃料電池膜、物質生産に寄与する触媒機能膜などのように、すでに実用に供されているものから、濃度勾配に逆

らって物質が選択的に輸送される能動輸送膜、物質を識別する識別機能膜、光エネルギーを化学エネルギーに変えるエネルギー変換膜などのような高次な機能性膜の出現までに、大きな刺激を与えている。

このような膜分離技術は、我が国のみならず世界各国で積極的な開発の必要性が叫ばれ、国内外の各所でたいへん活発に研究され、それぞれに価値ある成果が挙げられている。

本稿では、まず膜分離技術の基礎原理、膜の構造を述べ、膜分離技術がすでに社会にどのように貢献しているのか、あるいは今後どのような貢献をしようとしているのかを展望してみる。

### 2. 膜分離技術の基礎原理

図1には既に実用に供されている種々の分離機能膜と分離対象物質のサイズとの関係を示した。この関係

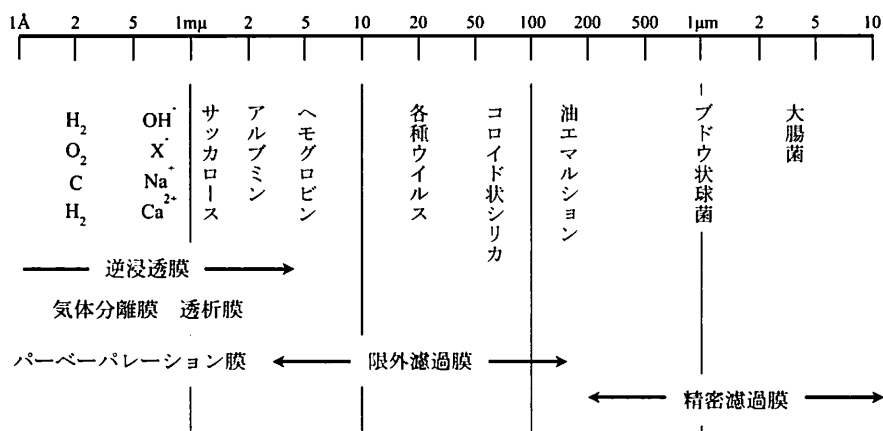


図1 各種分子膜と分子サイズの関係

原稿受付 平成25年9月6日

\*先端科学技術推進機構 研究員、関西大学名誉教授

を基本にした膜分離法の原理の理解は、更なる膜の機能化に大いに関連するので、以下に膜分離の原理を示す。

## 2.1 拡散透析

透析とは、溶液中の溶質が膜を通して移動することをいう。拡散透析は、液-液透析とも呼ばれ、その原理は図2に示される。すなわち、低分子溶質を濃度勾配に従って単純拡散（受動輸送）によって輸送し、高分子溶質を膜で除去する方法である。

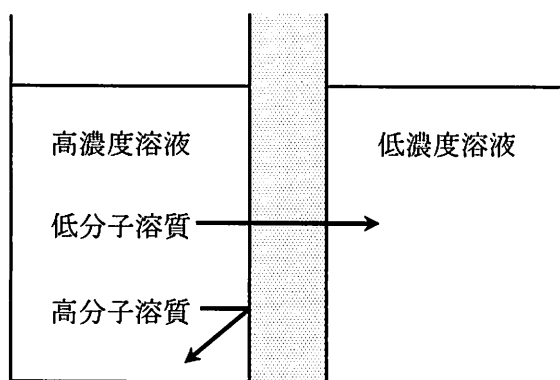


図2 拡散透析（液-液透析）法の原理図

## 2.2 電気透析

電気透析に用いられる膜は図3に示す陽イオン交換膜と陰イオン交換膜である。陽イオン交換膜は $\oplus$ イオンと金属イオン(M<sup>+</sup>)とを交換するが、 $\ominus$ イオンを反発する。一方、陰イオン交換膜は $\ominus$ イオンとハロゲン化物イオン(X<sup>-</sup>)が交換されるが、(M<sup>+</sup>)イオンは反発される。これらの陽イオン、陰イオン交換膜を図4に示すようにそれぞれ陰極側と陽極側におき、両膜間に電解質溶液を入れると、イオン交換膜の選択透過性と電極作用によって、イオンの濃縮分離ができる。この方法を電気透析という。

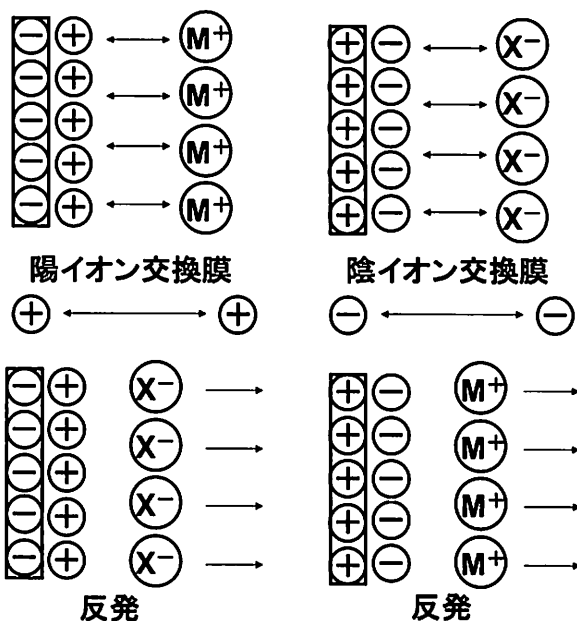


図3 イオン交換の原理

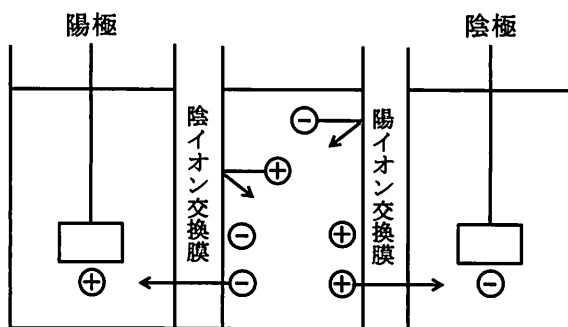


図4 電気透析法の原理図

## 2.3 逆浸透

図5に示すように、水(溶媒分子)を自由に通すが、NaCl(溶質分子)を通さない半透膜を隔てて塩水と純水を入れると、両側の液をできるだけ同じ状態にしようとする力が働き、純水側の水が塩水側に浸透する。

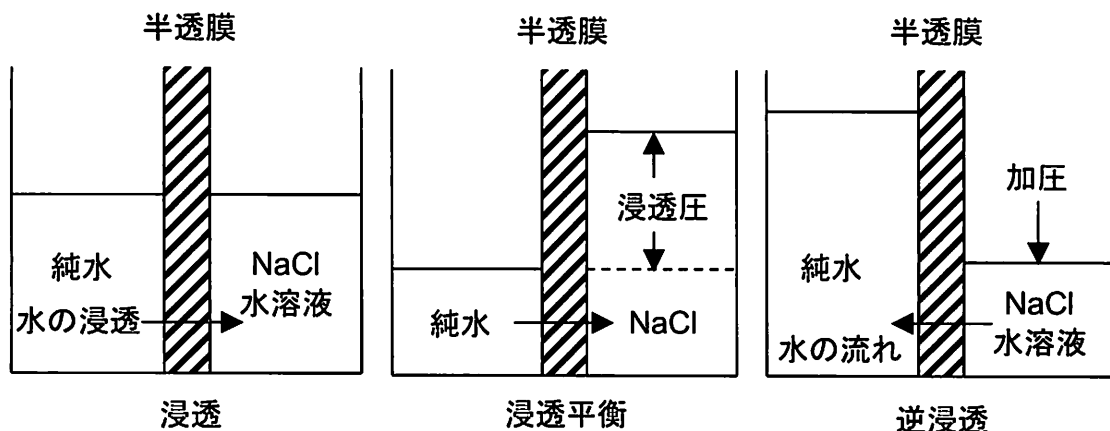


図5 逆浸透法の原理

この水の移動とともに次第に両側の液の高さに差が生じ、あるところで釣り合いの状態（浸透平衡）となる。この状態での圧力差が浸透圧と呼ばれる。フロリダ大学の Reid 教授らは、この浸透平衡の状態を見逃すことなく、塩水側に浸透圧より高い圧力を加えれば、塩水から純水を取り出せることに気がついた<sup>1)</sup>。この方法は浸透圧に逆らって圧力を加えるので逆浸透法と名づけられた。

## 2.4 限外濾過

限外濾過は原理的には逆浸透と同じように圧力を駆動力とし、膜の選択透過性を利用する方法である。すなわち、図6に示すように、溶液中の低分子溶質（無機塩類イオン、有機低分子化合物）は溶媒とともに膜を通過し、高分子溶質（タンパク質、高分子多糖、核酸など）が膜で分離、除去される。したがって、膜は逆浸透膜より粗な構造のものでよい。

## 2.5 精密濾過

精密濾過の場合も圧力を駆動力に用いて、図7に示すように、溶液中の低分子溶質はもとより高分子溶質をも溶媒とともに透過させ、大分子溶質（大腸菌、ブドウ球菌、エイズウイルスなど）を膜で分離、除去する。したがって、膜の構造は限外濾過膜より粗なものが必要である。

## 2.6 浸透気化（パーベパレーション、PV）

浸透気化は、図8(a)に示すように膜の一方側に有機液体混合液が接触し、膜の他方側を減圧状態にするか、不活性なキャリアーガスを流すことによって混合

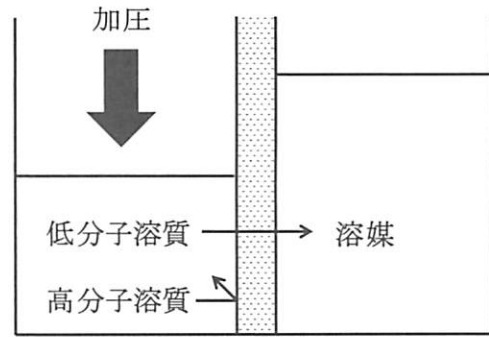


図6 限外濾過法の原理図

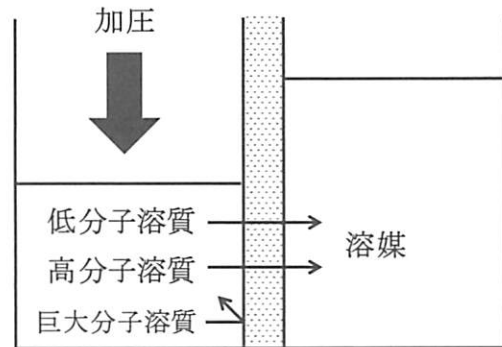


図7 精密濾過法の原理図

液中のある特定の成分を膜を通して透過させるものである。この方法では、透過種の膜内への溶解度の差、膜中での透過種の拡散性の差および透過側での透過種の蒸発時の比揮発度の差が、透過分離特性に反映される。この方法の透過の駆動力は、逆浸透法のような加圧によらないので、浸透圧の高い溶液の分離に対しても適用される。

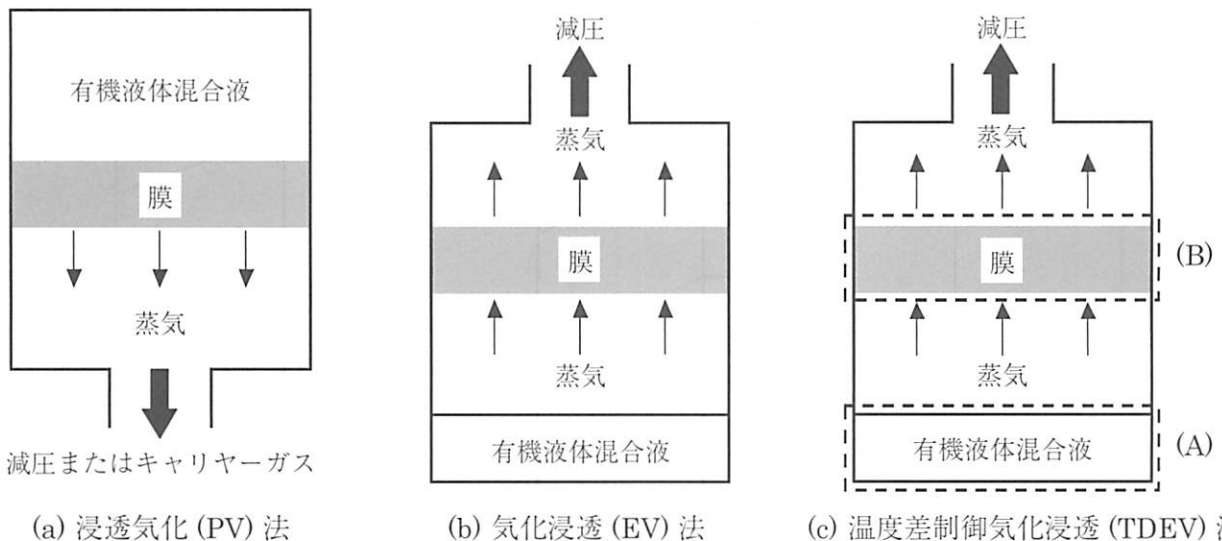


図8 浸透気化法、気化浸透法、温度差制御気化浸透法の原理図

## 2.7 気化浸透 (エバポミエーション、EV)

PV法では、有機液体水溶液が膜に直接触れているので、膜が液体混合液によって膨潤あるいは収縮される。この膜の膨潤や収縮は化学的に構造設計され、物理的に構造構築された膜がもつ本来の機能を発現させない場合がある。そこで、PV法の利点を生かし、その欠点を改善する膜分離法として気化浸透 (エバポミエーション、EV) 法が提案された<sup>2)</sup>。この方法では図8 (b) に示すように膜は有機液体水溶液に直接触れず、蒸気が膜に供給される。EV法の特徴は、PV法のそれに加えて

- 1) 有機液体水溶液が膜に直接接触していないので、膜の膨潤や収縮が抑えられ、膜本来の機能発現がなされる。
- 2) 供給液である有機液体水溶液は気化され気体分子の状態となるので、混合成分間の相互作用が極度に弱められ、分離性が著しく改善される。
- 3) 分離対象物中に菌体などの膜汚染物質や高分子溶質などのゲル形成物質、目詰まり生起物質が混在していても、これらの物質が気化しないものであれば、膜に悪影響を与えない。
- 4) 供給液温度と膜周辺温度の制御が可能であり、この制御による透過分離特性の向上に期待がもてる。などが加えられる<sup>3)</sup>。

## 2.8 温度差制御気化浸透 (TDEV)

EV法における透過速度を向上させる目的で、図8 (c) に示す供給液温度 (A) と膜周辺温度 (B) を

制御することができる新たな膜透過法として“温度差制御気化浸透法”が開発された<sup>4)</sup>。

## 2.9 促進輸送、能動輸送

生体膜の物質の輸送や分離において、物質の選択的輸送や濃度勾配に逆らって物質を能動的に輸送する高次の機能発現は、生体膜内に存在するキャリアー (担体) に依存する。図9には膜による物質輸送の基本型を示す。図9 (a) の受動輸送は、上記の拡散透析の物質輸送に相当し、濃度の高いL側から低いR側への物質の単純拡散による輸送である。図11 (b) は膜内に存在するキャリアー (C) によりL側に存在する物質 (S) が積極的に膜内に取り込まれ、錯体 (CS) を形成し、図11 (a) のキャリアーが存在しない場合より物質輸送を促進するので促進輸送と呼ばれる。この系でキャリアーが物質に対して選択性をもつと、選択的な促進輸送が可能となる。図9 (a) と (b) の系では、物質S、錯体CSをそれぞれの濃度勾配に従って輸送しているにすぎない。したがって、L側とR側の物質の濃度が等しくなると、それ以上の輸送はおこらない。これらに対して、図9 (c) は物質濃度の低いL側から高いR側に輸送がおこっている能動輸送のモデルである。物質Sの濃度勾配に逆らった輸送は、物質S'の向流輸送による共役エネルギーの補給に依存する。この輸送系では、低濃度側から高濃度側への物質の濃縮が可能で、物質と特異的に相互作用するキャリアーを膜系に導入できれば、選択的な能動輸送が可能になる。

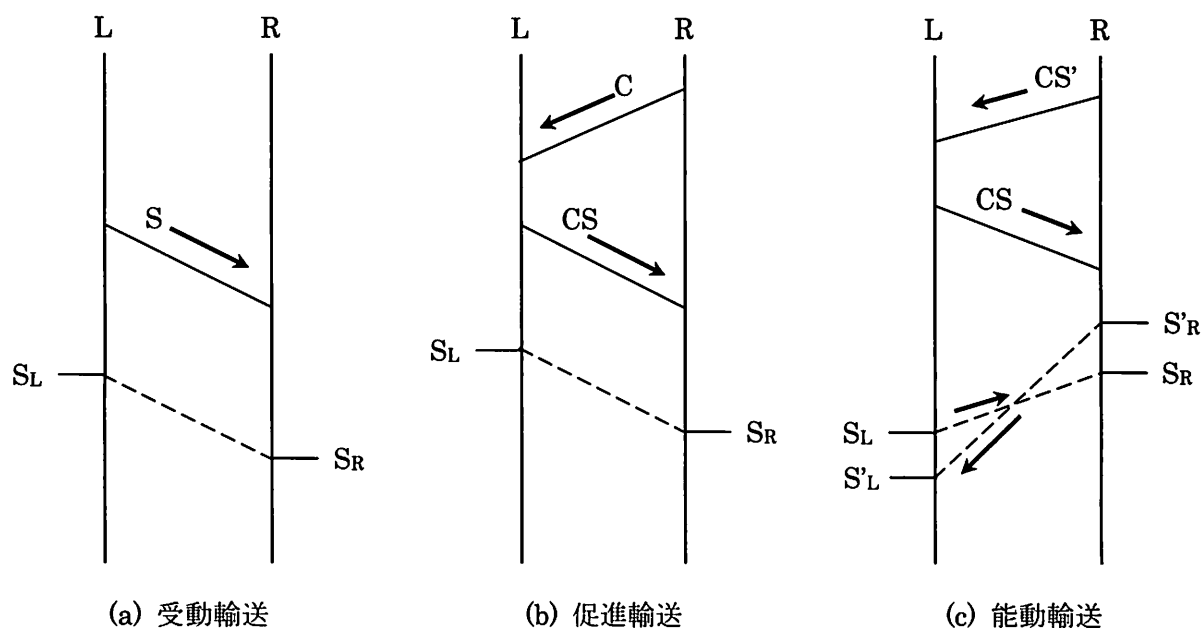


図9 膜輸送の原理図

## 2.10 膜反応器

図10に示すように、膜の表面や膜内に酵素などの生体触媒や人工触媒 (◎) を固定し、反応系の反応物質がここで触媒作用を受けて生成物と副生成物を生じ、生成物や副生成物が反応物質と膜を隔てた反対側に分離できるシステムが膜反応器である。

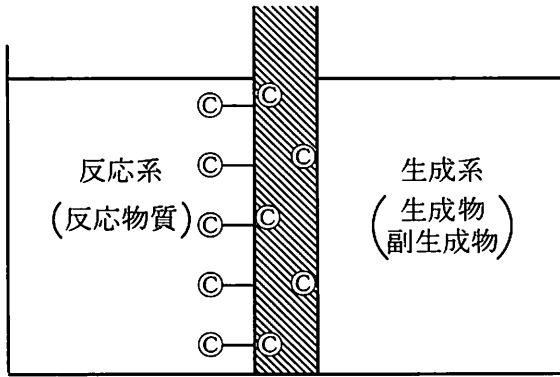


図10 膜反応器の概念図 (◎：触媒)

## 2.11 気体分離

膜による気体分離は、図11に示すように膜の両側の気体の分圧差が駆動力となり、気体分子の膜中への溶解性と膜内での拡散性の相違（溶解—拡散機構）を利用して行われる。

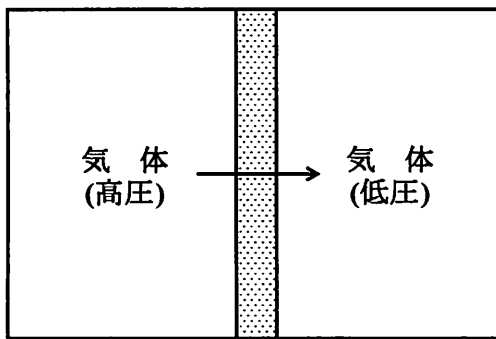


図11 気体分離法の原理図

## 3. 分離膜の構造

膜を通しての分子の透過や膜による分子の分離を考えると、分子が移動する通路となる“孔”の大きさと移動する分子の大きさとの関係（物理的因子）と孔を構成する膜材料と分子との親和性、電気化学的相互作用（物理化学的因子）は、たいへん重要である。膜のもつ孔径が移動分子より極端に大きいと、分子と膜との親和性は無視される。このような大きな孔をもつ膜は、“多孔膜”と呼ばれる<sup>5)</sup>。一方、膜を構成する高分子の熱振動に基づく分子間隙のような極限的に小さい孔をもつ膜は、“非多孔膜”と名づけられている<sup>5)</sup>。

図12には膜厚方向の構造が異なる膜を示す。化学的構造、物理的構造が膜全体に同じである膜は“対称膜”（図12(a)）と呼ばれ、膜の厚さ方向に化学的構造、物理的構造が異なる膜は、“非対称膜”（図2(b)）と呼ばれる。溶液湿式法で成膜される非対称膜は、表面緻密分離活性層と多孔質支持層が同一高分子素材から構成されている。この表面緻密分離活性層が薄くできれば、排除性を低下することなく、透過性の向上が図れる。この膜性能の向上を目指して複合膜法が提案された。複合膜（図12(c)）は、緻密分離活性層と支持多孔質層とが異種の高分子素材からできている。この膜の緻密分離活性層の薄膜化は、表1に掲げたモノマー重合法とポリマーコート法による。膜の多孔性、

表1 薄膜の調製法

モノマー重合法	ポリマーコート法
モノマー塗布・重合（架橋）	乾湿式製膜
界面重合、反応凝縮重合	液面製膜
紫外線重合	溶液塗布
電子線重合	真空蒸着
放射線重合	
プラズマ重合	

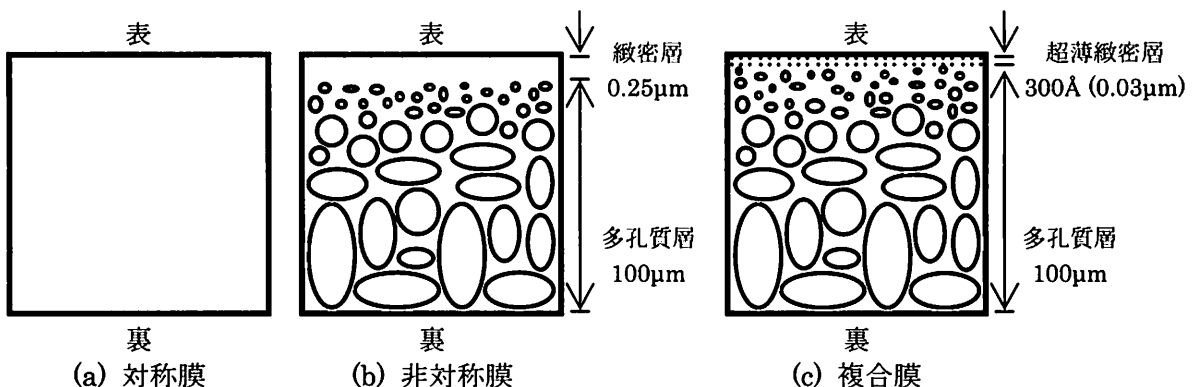


図12 対称膜、非対称膜および複合膜の構造



#### 4.3 浸透気化膜、気化浸透膜、温度差制御気化浸透膜

PV膜は、蒸留法では濃縮、分離が困難な共沸混合液、近沸点混合液、構造異性体、光学異性体、熱不安定物質などの濃縮、分離に適する。セルロースやスターチから得られるグルコースを発酵して得られる約10%のバイオエタノールを蒸留で共沸組成（96.5%）まで濃縮した後、エタノール溶液中の水の脱水に架橋ポリビニルアルコール膜が有効であり、実用に供されている<sup>10)</sup>。しかし、バイオマス発酵から得られるエタノール水溶液は約10wt%の希薄な水溶液であるので、高効率なエタノール選択透過膜が得られれば、第一段階での蒸留プロセスは不要となり、たいへん有利である。

そこで、エタノールに高い親和性をもつポリジメチルシロキサン（PDMS）緻密膜をエタノール水溶液に対する浸透気化法と気化浸透法に適用された。その結果、PV法の透過速度はEV法のそれらより大きく、エタノール選択透過性はEV法の方がPV法より高かった。これはPV法では供給液が膜に直接接触しているた

め、膜の供給液による膨潤が著しく、透過速度は大きくなるが、分離性が低下すると考えられる。さらに、気化浸透法におけるエタノール選択透過性を向上させる目的でTDEV法に緻密PDMS膜を適用した結果を図15(a)に示した。エタノール選択透過性は気化浸透法に比べてかなり高くなり、さらに膜周辺温度の低下に伴いエタノール選択透過性は著しく向上したが、透過速度は減少した。そこで、TDEV法に多孔質PDMS膜を適用すると、図15(b)に示すようにエタノール選択透過性は、緻密PDMS膜のそれらとほぼ等しく、透過速度は約1000倍大きくなっている<sup>11)</sup>。この結果は希薄バイオエタノール水溶液から高濃度エタノールの製造の可能性を示唆している。現在、ベンチプラントで継続して検討中である。

また、PV法、EV法、TDEV法を用いてエステル化、アミド化反応などを行なう時、それぞれの膜が反応生成物か副反応生成物を透過除去できると、反応が促進されると同時に反応効率を上げることができる。さらに、グルコース水溶液を酵母で発酵させ、バエタイオノールを製造する時に生成エタノールか二酸化炭素を反応系から透過除去できると、バエタイオノールの生成効率を向上できると同時に、反応系でのエタノール濃度の上昇が制御されるため酵母の失活をも防ぐことができる。

#### 4.4 促進輸膜、能動輸送膜

これらの膜は物質と選択的に相互作用するキャリアーが膜内を自由に流動できる流動型キャリアー膜（液膜）とキャリアーが膜内に固定された固定型キャリアー膜（高分子固体膜）の二種類がある。ここでは、後者のキャリアー膜について紹介する。高分子に固定されるキャリアーは、物質と相互作用するものであれば何であってもよい。たとえば、金属イオンを能動的に輸送するキャリアーは、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基である。一方、ハロゲン化物イオンを能動的に濃縮輸送するキャリアーは、アミノ基、四級アンモニウム基などである。

図16はスルホン酸基を固定キャリアーとしたポリスチレンスルホン系陽イオン交換膜による $K^+$ と $Na^+$ の促進輸送と能動輸送の結果を示す。図中の輸送の初期においては、 $K^+$ と $Na^+$ の濃度勾配にしたがって、それぞれ塩基性側（L側）から酸性側（R側）に図9(a)の受動輸送がおこなわれているように見える。しかし、左右両液の $K^+$ と $Na^+$ の濃度が等しくなった後のそれぞれの濃度変化に比べて、この輸送初期における濃度変化の方が大きい。このことは、輸送の初期において図9(b)の促進輸送が固定キャリアーのスルホ

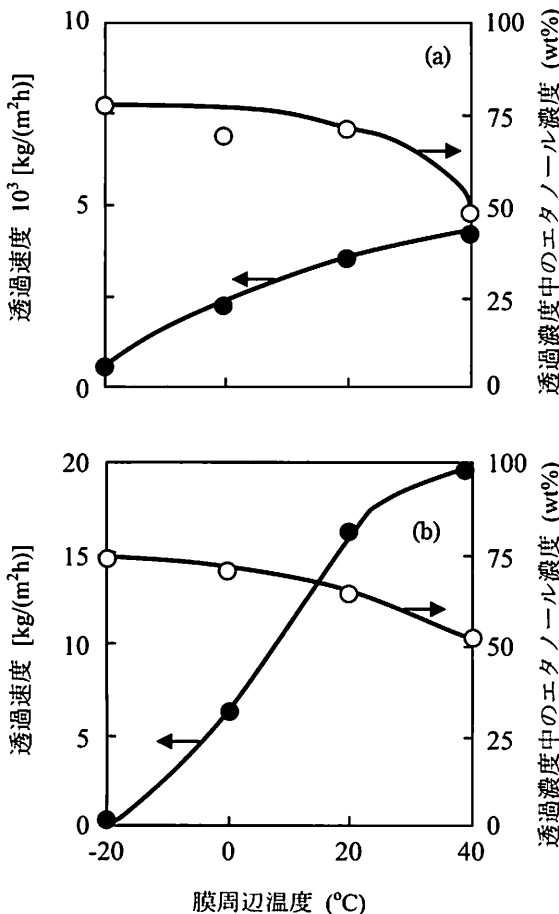


図15 供給液温度を一定とし、膜周辺温度を変化させたTDEV法における緻密PDMS膜(a)と多孔質PDMS膜(b)のエタノール水溶液に対する透過速度とエタノール選択透過性。供給液：10wt% ETOH (40°C)



ン酸基によって行われ、 $K^+$  と  $Na^+$  の輸送が促進されていることを支持している。図から明らかなように、左右の  $K^+$  と  $Na^+$  が等しくなった後も  $K^+$  と  $Na^+$  共に L 側から R 側に輸送されている。この輸送は  $K^+$  と  $Na^+$  の濃度勾配に逆らった輸送で、図 9 (c) のモデルに相当する能動輸送である。

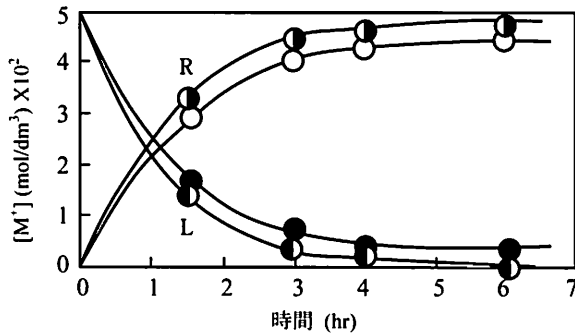


図16 ポリスチレンスルホン酸系膜による金属イオンの促進輸送と能動輸送

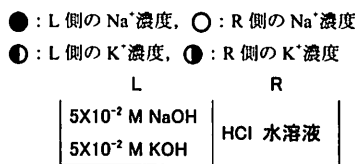


図17はアミノ基を固定キャリアーにしたキトサン系陰イオン交換膜による  $Cl^-$  の輸送結果を示す。図から明らかなように、 $Cl^-$  は濃度勾配に逆らって R 側から L 側に能動的に輸送されている。図15と図16の結果は、放射性  $Cs^+$ 、 $I^-$  が能動的に濃縮できることを示唆しており、原子力発電所の廃液中の放射性イオンの濃縮、除去の可能性が伺える。

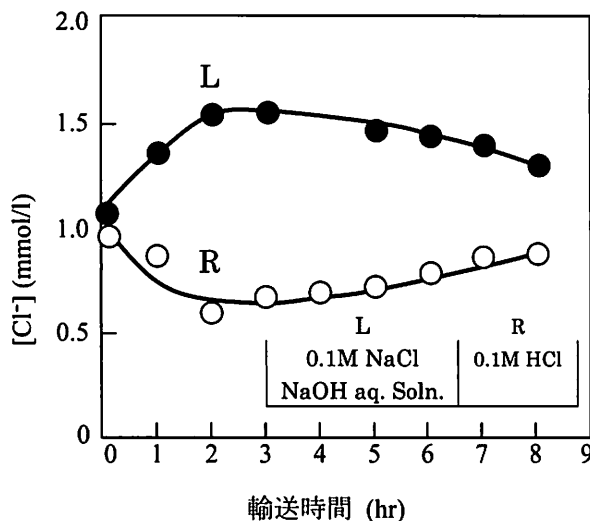


図17 キトサン系膜による  $Cl^-$  イオンの濃度輸送

#### 4.5 膜反応器

最も代表的な膜反応器膜は、酵素固定化膜である。この酵素固定化に際し、酵素の活性を低下させず、安定性が向上するような条件設定が大切である。膜材料には温和な条件で容易に酵素固定ができると同時に、反応物質（基質）や反応生成物の透過が容易にできるものであらねばならない。

高分子電解質であるポリカチオン (PC) とポリアニオン (PA) の水溶液のどちらかに酵素を混入し混合すると、酵素を包括固定した水不溶性の高分子複合体が生成する。しかし、膜状物質を得るのは困難である。PC と PA をそれぞれ臭化ナトリウム (NaBr) 水溶液に溶解し、これらを混合しても沈殿は生成せず均質な溶液である。この溶液に酵素を混入し、限外濾過を行うと、図2.4に示した限外濾過の原理に基づき、水と共に NaBr は混合液から除去されると同時に、限外濾過膜上に酵素が固定された均質なポリイオンコンプレックス膜が形成される。結局、NaBr は高分子複合体生成抑制剤として作用している。この方法でウレアーゼを固定した膜の尿素水溶液の透過・加水分解反応の結果は、表 2 に示すようにウレアーゼ固定化酵素膜の最大速度 ( $V_{max}$ ) は裸酵素のそれより約700倍大きく、また連続的な透過加水分解が可能であることを示唆している。

表 2 ウレアーゼ固定化キトサン膜と裸酵素の尿素加水分解の比較

酵 素	$K_m$ (M) $\times 10^2$	$V_{max}$ ( $MS^{-1}$ )	$1/K_m$ ( $M^{-1}$ )
裸 酵 素	5.9	$1.4 \times 10^{-5}$	16.9
酵素固定化膜	4.3	$9.5 \times 10^{-3}$	23.3

#### 4.6 気体分離膜

PDMS 膜、ポリ[(1-トリメチルシリル)プロピレン-1]膜は、空気中の酸素を濃縮、富化し、燃焼効率の向上、医療用酸素吸入に利用されている。また、水素分離膜は水素燃料の確保に、メタン分離膜は天然ガスからのメタンの確保に利用されている。最近、イオン液体が種々の分野で注目されているが、イオン液体を含有する高分子膜が二酸化炭素の分離・除去に有効であるとされている。

#### 参考文献

- 1) C. E. Reid, E. J. Breton, Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 133 (1959).
- 2) T. Uragami, M. Saito, K. Takigawa: *Makromol.*

- Chem. Rapid Commun.*, **9**, 361 (1988).
- 3) T. Uragami: Polymer Membranes for Separation of Organic Liquid Mixtures. In *Materials Science of Gas and Vapor Separation*, Y. Yampolskii, I. Pinnau, B. D. Freeman (Ed.), (John Wiley & Sons, Ltd., 2006), p.355-372
  - 4) T. Uragami, T. Morikawa, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **10**, 287 (1989).
  - 5) 仲川 勤、膜のはたらき—気体透過を中心に—、*化学の one point* 11、p.10、共立出版 (1985).
  - 6) 浦上 忠、酵素固定化分離膜の応用への可能性 (上) —調製法と性能評価—、*BIO INDUSTRY*, **3**, 22 (1986).
  - 7) M. Tamura, T. Uragami, M. Sugihara, *Angew. Makromol. Chem.*, **79**, 67 (1979).
  - 8) 甲斐 学、石井 清、膜利用技術、化学工学協会編、p.26 (1982).
  - 9) 山根忠之、膜利用技術、化学工学協会編、p.33, (1982).
  - 10) 特開昭 59-109204.
  - 11) T. Uragami, *Polym. J.*, **40**, 485 (2008).