



技術解説

# 膜分離技術の最近の動向

木村 尚史\*

表1 種々の逆浸透膜

| 膜 材 料   | 膜 の 種 類                                                                                      | 特 徴                                                                                                                                                    |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| セルロース膜  | 酢酸セルロース非対称性膜<br>(Loeb & Sourirajan 1960)                                                     | 表面に1 $\mu$ 厚さの緻密層を有する<br>圧密化、加水分解などの問題点                                                                                                                |
|         | 酢酸セルロース複合膜 (TFC)                                                                             | 圧密化を防止する耐圧性支持膜を使用                                                                                                                                      |
|         | 酢酸セルロース中空糸膜                                                                                  | 東洋紡、外径200 $\mu$ 、100 $\mu$ の中空糸を使用、<br>膜面積大、Hollosep                                                                                                   |
| 非セルロース膜 | 中空糸膜 (芳香族ポリアミド)                                                                              | デュポン製、Permasep B9, B10 (1973)                                                                                                                          |
|         | 複合膜 (Composite membrane)<br><br>NS-100, NS-200<br>FT-30, FT-40<br>SU-800<br>NTR-7199<br>R15A | 耐圧性支持膜 (ポリサルフォン) の表面に、<br>塗布または界面重合等により薄膜を形成した<br>もの。スパイラル型<br><br>North Star Res. Inst. → Film Tec.<br>Film Tec.<br>Toray<br>Nitto Denko<br>Millipore |
| 無機材料膜   | 多孔質ガラス膜                                                                                      | Schotte Glass                                                                                                                                          |
|         | Dynamically Formed Memb.                                                                     | ORNL → Clemson Univ.                                                                                                                                   |
|         | 分子ふるい膜<br>(CVD, Zeolite, Sol-Gel, Pyrolysis)                                                 |                                                                                                                                                        |

## 1. はじめに

工業規模の膜分離技術として実用化された技術は、1950年代におけるイオン交換膜を用いる電気透析法に始まり、続いて1960年の逆浸

透膜の開発へと続いた。さらに従来からの限外濾過や精密濾過などの膜分離法を包含し、またガス分離法への応用も計られるということで、現在ではかなり応用範囲の広い分離技術となっている。その現状に関して以下に紹介する。

## 2. 逆浸透法

従来の海水淡水化の主たる方法である蒸留法に代わり、新しい淡水化の方法として逆浸透法が提案され、開発が進められた結果、1960年にカリフォルニア大学ロスアンゼルスにおいて、ロブとスリラーヤンによって酢酸セルロース膜が最初の逆浸透膜として開発された。逆浸透法は単に機械的な圧力を加えるだけで淡水化でき

\* Shoji KIMURA

1934年6月11日生

1962年東京大学大学院工学系研究科修了

現在、大阪大学基礎工学部、化学工学科、教授、工学博士、化学工学

TEL 06-850-6285

FAX 06-850-6286

E-Mail kimura@cheng.es.

osaka-u.ac.jp



ることから、熱を加える方法に比べて省エネルギー的分離法として注目され、その後、表1に示されるように、耐圧性や耐熱性について改良が加えられ、現在は複合膜形式と中空糸膜形式のものが実用化されており、これを用いる大型の海水淡水化プラントも中東地区などにおいて稼働するようになった。日本でも本年2月に沖縄県北谷浄水場において1日1万トンの淡水化プラントが供用を開始し、さらに4万トンまで拡大されることになっている。(図1)



図1 沖縄県北谷浄水場の海水淡水化施設  
(造水能力1日1万立方米、東レ(株)資料)

一方、国内における重要な市場である、半導体洗浄用の超純水製造のために、低圧逆浸透膜が開発され、限外濾過膜と共に、日本の半導体技術を支える技術として用いられてきた。この膜の特徴は、脱塩と同時に、純水製造ライン中でイオン交換樹脂などから生じる有機物の除去も可能である点であり、現在ではナノ濾過法として分類されている。このような膜の性質は、例えば地下水の浄化において、脱塩と共にトリハロメタン生成の前駆物質の除去も可能である。また有機電解質である染料などの着色物質の除去が可能であり、食品工業や排水処理の分野でも利用されつつある。

### 3. 限外濾過法

限外濾過という名前が論文に登場するのは1900年頃である。硝酸セルロースを溶剤に溶

かしたコロジオン液を用いて、製膜条件を制御すれば、膜の孔径が制御できることが見い出され、商品化された。この膜は現在では精密濾過膜として別に分類されており、真の限外濾過膜は逆浸透膜の分画分子量がより大きな膜として近年開発されてきた。その分画分子量は数千から数百万にわたるものが市販され、膜素材も高分子材料からアルミナなどの無機材料にわたる多くのものが使用されている。

逆浸透法と限外濾過法の違いは、前者が前処理で原水を清浄にしてからモジュールに通して脱塩するのに対し、後者では前処理せずに直接通水する点であり、従って膜、モジュールの形式も、洗浄や維持管理が容易であることが重要となる。

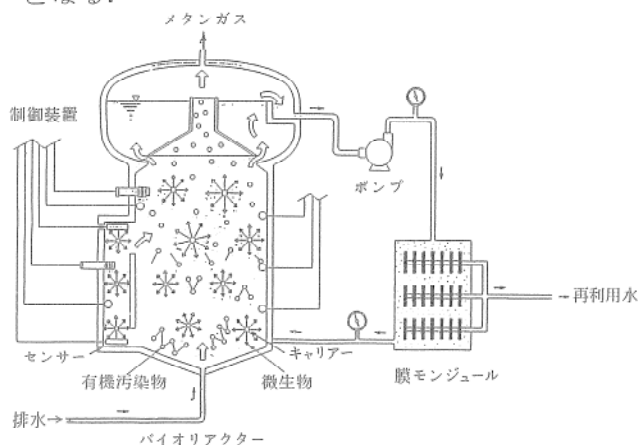


図2 アクアルネッサンス'90 計画

通産省の大型プロジェクトとして行われたアクアルネッサンス90計画(図2)では、バイオリアクターと膜とを直接、結合する方式の開発が行われ、その結果、高濁質成分を含む水に対しても有効に働くモジュールが開発された。そしてし尿処理といった困難な場所への応用が計られて居り、日本独自の技術となっている。

### 4. 精密濾過法

この方法はいわゆる濾過法に属し、特に新しい方法ではない。しかしその濾過方式が従来のデッドエンド方式から、膜分離と同じ十字流方式(図3)が取られるようになったこと、モジュール形式も似ていることから、膜分離法の延長上の操作としてとらえられ、応用されている。

応用例としては、一連の発酵法で作られる食

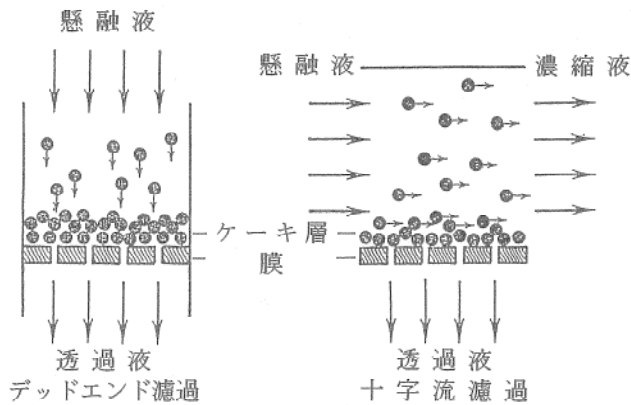


図3 デッドエンド濾過と十字流濾過

品製造において、従来の火入れ操作の代わりに酵母や菌体の分離に利用されることで、いわゆる“生”な製品が得られるのに使用されている。

最近の厚生省が行っているプロジェクトに、MAC21と呼ばれるものがあり、水道原水の汚濁に対抗するために、精密濾過膜や限外濾過膜の利用を図る研究である。その方式として、従

来からのモジュールをケーシングの中に収納する形式(図4)と、槽に浸漬して利用する方式(図5)が研究された。この研究の結果によってガイドラインが作られ、小規模簡易水道に用いられている。この研究はさらに、原水中の有機成分の除去に対して、オゾンや活性炭などと共にナノ濾過法を利用することも検討されつつある。

## 5. 膜を用いるガス分離法

ガスの分離に対して膜を利用する方法は、ウランの同位体分離に利用された例を除いては、最近まであまり無かった。それはガスの分離においては、吸収法、吸着法、深冷蒸留法などが古くから確立されており、これらの方法に対して膜の方はその分離性能が優れていなかったためである。しかし最近になって水素分離などに利用され始めてきている。

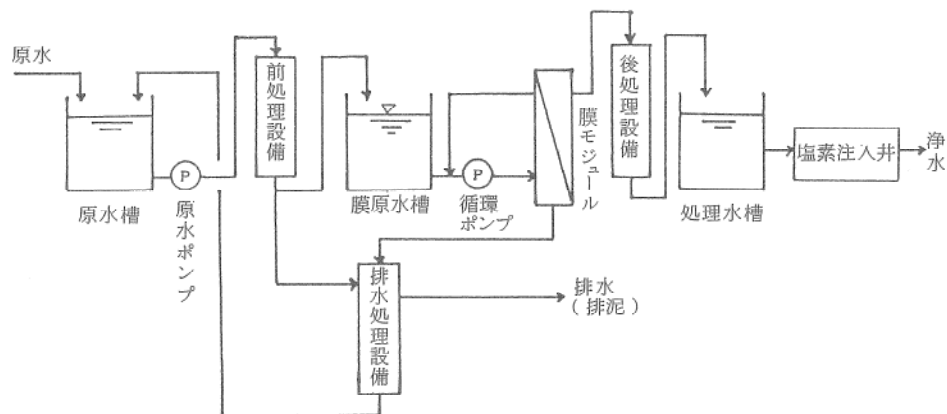


図4 膜ろ過浄水施設の設計フロー例(ケーシング収納方式)

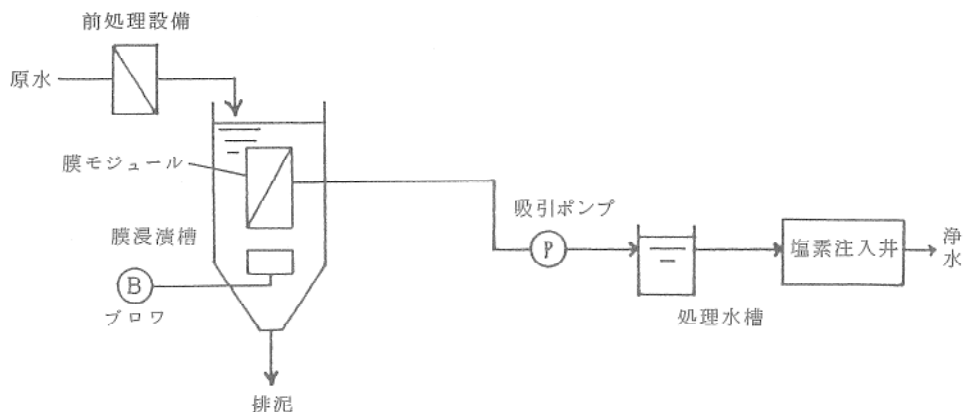


図5 膜ろ過浄水施設の設計フロー例(槽浸漬方式)

| 番 号                        | ①      | ③     | ④     | ⑥     | ⑦     |
|----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| ガス流量, Nm <sup>3</sup> /hr  | 13,000 | 2,570 | 9,630 | 1,040 | 260   |
| ガス圧力, kg/cm <sup>2</sup> G | 25.0   | 24.2  | 10.0  | 6.6   | 9.5   |
| ガス温度, °C                   | 100.0  | 100.0 | 100.0 | 90.0  | 100.0 |
| 組 成, vol %                 |        |       |       |       |       |
| H <sub>2</sub>             | 89.8   | 53.4  | 98.4  | 99.6  | 93.4  |
| C1                         | 2.1    | 8.2   | 0.7   | 0.3   | 2.5   |
| C2                         | 3.8    | 16.9  | 0.7   | 0.1   | 3.3   |
| C3~                        | 4.3    | 21.5  | 0.2   | 0.0   | 0.8   |

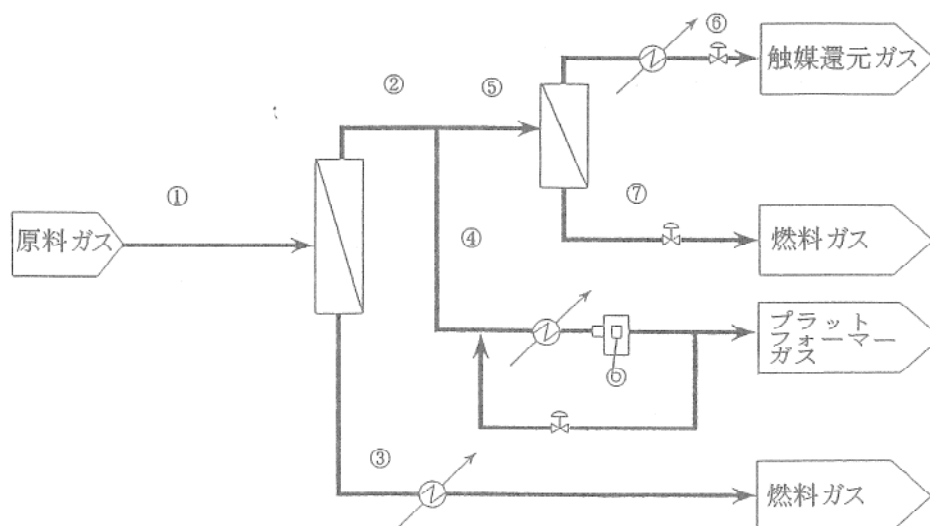


図6 接触改質からの水素回収フロー（宇部興産（株）資料）

膜分離法の特徴は、大量のガスを大雑把に分離する場合に他の方法に比べて有利であるということ、膜の性能の限界がはっきりせず、今後の研究開発による性能の向上が期待されることなどである。現在の実用例として、水素の分離回収について図6に示した。さらに天然ガスからの二酸化炭素の分離などにも利用されている。

## 6. 透過気化法

膜の供給側が液体で、透過側を真空に引いて蒸気の状態に取り出す方法が透過気化法である。この方法は単に機械的な圧力を用いて膜を透過させる他の膜分離法とは異なり、蒸発潜熱を必要とする点で、蒸留と同じであり、省エネルギー的な分離法とならない可能性もある。しかし気液平衡関係に比べて選択透過性が優れた膜があれば、蒸留よりも有利になる可能性がある。

この方法は歴史的には逆浸透法より前に登場したのであるが、実用化はされなかった。再登場したのは水-アルコール系の分離においてで

ある。バイオマス転換により発酵法で生成された希薄アルコールを濃縮する、省エネルギー的な方法が求められ、まず逆浸透法が試験された

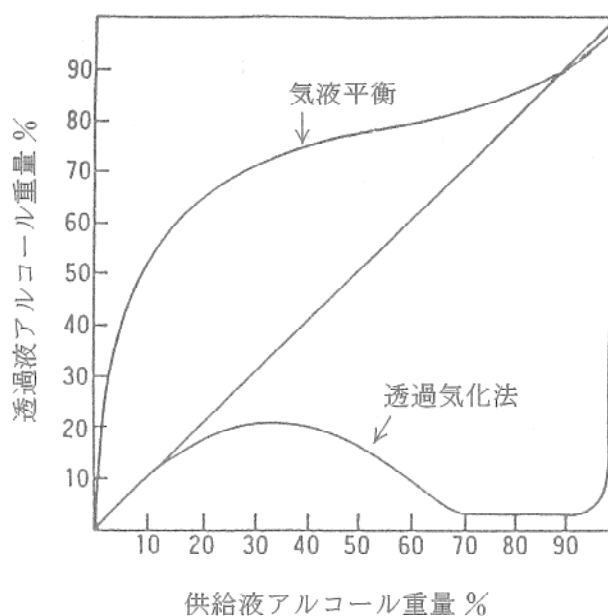


図7 PVA膜の分離性能

が、浸透圧の壁が克服できなかった。そこで透過気化法が再登場することになった。結論的には図7に示されるように、高アルコール濃度において大きな水選択透過性を示すポリビニールアルコール膜がドイツにおいて開発され、従来の共沸蒸留法に代わる、共沸点を越えた脱水法として使用されるに至った。その他、各種の溶剤の脱水法としても用いられている。逆に、有機物選択透過性の膜も開発されており、水中の微量有機成分の除去に用いられている。

しかしながら、最初の課題であった、蒸留法に代わる“希薄アルコールの省エネルギー的な濃縮法”はまだ完成していない。実はこれらの研究を通じて明かになったことは、逆浸透法の膜とか透過気化法の膜、といった特定の方法のための膜が存在するのではなく、ある選択透過性の膜がある場合に、これを逆浸透状態で使用するのか、あるいは透過気化状態で使用するかという問題であるということである。

すなわち膜の透過パラメータが与えられると、その使用状況に応じてその挙動が予測されるのである<sup>1)</sup>。これによって透過気化法は分離係数は大きい蒸発潜熱が必要であるのに対し、逆浸透法は潜熱は必要ないが分離係数は小さくなることがわかる。したがって今後は必要に応じてプロセス設計を行い、分離法を選択することになる。

## 7. 無機膜の開発

さて今まで説明してきた膜分離法に用いられている膜の材料は、主たるものが高分子材料であり、アルミナなどの無機材料も一部使用されてきたが主流ではなかった。しかし最近になって世界各国で急速に無機材料の膜に関する研究が進められつつある。その主な理由は、高分子材料の性能改良に限界が見えてきたように感じられること、あるいは高分子材料の耐久性の限界を越えた分野への膜分離法の応用が図られていることなどによる。

現在日本で進行しているプロジェクトの一つとして、日本ファインセラミックス協会と日本ファインセラミックスセンターが中心となって進めている“高温での二酸化炭素の分離回収”

のための膜材料の開発がある。これは約300～800℃の燃焼排ガスから、二酸化炭素を分離し、その熱も利用しようというものであり、各種の無機材料の分離膜が研究されつつある。

もう一つ、石油活性化センターの委託により高分子素材センターが進めているプロジェクトに、石油精製または石油化学プロセスへの膜分離技術の応用に関する研究がある。このプロジェクトの具体的な目標はあまりはっきりしないが、芳香族と脂肪族炭化水素の分離、あるいは飽和炭化水素と不飽和炭化水素の分離などがその例である。

これらのプロジェクトに関して研究されつつある主な無機膜は、CVD法による孔径制御で作られる多孔性シリカ膜、水熱合成法や気層移動法などで作成されるゼオライト膜、高分子材料の熱分解法で作成される炭素、窒化ケイ素、炭化ケイ素、などの膜、ゾルゲル法で作成されるシリカ膜、陽極酸化アルミナ膜とその修飾膜などである。これらの詳細については多くの文献<sup>2)</sup>を参照していただきたい。

現在のところ、かなり性能の優れた膜が作られてきている。数年前までは到底できないと考えられていたゼオライト膜なども数箇所で作られるようになり、その分離の原因となる“分子ふるい性”が本当に発揮されているかどうかに関して議論がなされるまでに至っている<sup>3)</sup>。

このようにして開発された無機膜が、従来の有機膜の分野に利用される日もそう遠くはないと考えられる。しかし、そのためには無機膜の場合に困難となるモジュール化をどのように進めるかが大きな課題となってくる。大学ではこのような開発研究は行い難く、産業界の協力を期待したい。

## 文 献

- 1) T. Kataoka, T. Tsuru, S. Nakao & S. Kimura, J. Chem. Eng. Japan, 24, 326, 334 (1991)
- 2) 木村尚史, 科学と工業, 70, No.4, p.1 (1996)
- 3) 松方正彦, 上山惟一, 生産と技術, 47, No.3, p.49 (1995)