

膜分離技術の応用

化学工業社

別冊化学工業 第17巻 第7号

膜分離技術の応用

¥ 2,400 送料 150 円

昭和48年5月1日 発行

編集兼原 徹
発行人

印刷所 奥村印刷

東京都千代田区西神田1-1-4

発行所 東京都渋谷区千駄ヶ谷4-5-9

〒151 電話 03 (403) 7011~7

株式会社 化学工業社 振替 東京 1 3 0 6 0

膜分離技術の応用

—目 次—

1. 基礎編

- 3k208/13
- 1. 1 膜の進歩について……………(東京工業試験所) 鈴木 彰…………… 1
 - 1. 2 膜透過の輸送現象……………(東京大学) 木村 尚史…………… 7
 - 1. 3 膜分離の現状と問題点……………(横浜国立大学) 大矢 晴彦……………14

2. 実用編

- 2. 1 醗酵工業への膜利用……………(九州大学) 野村 男次……………20
- 2. 2 メンブレンの蛋白質, 特に酵素の処理への応用
……………(日本真空技術) 橋本 光一……………30
……………(大阪大学) 萩 原文二
- 2. 3 メンブレンの透析醗酵への応用……………(農 林 省) 田 中 正 三……………42
- 2. 4 メンブレンの乳業への応用……………(雪 印 乳 業) 石 畑 岡 要 造……………47
……………中 耕 一
- 2. 5 逆浸透法によるジュース濃縮およびチョコレート廃水処理
……………(東京工業試験所) 鈴木 彰……………56
- 2. 6 膜利用による味噌工場排水の処理と利用…(信 州 味 噌) 望 月 光 務……………62
……………(日本真空技術) 橋 本 光 一
- 2. 7 膜利用による製餡工場排水の処理とその実際
……………(田 中 製 餡) 中 村 昇……………70
- 2. 8 用水処理への逆浸透膜法利用とその実例…(栗 田 工 業) 木 島 二 郎……………77
- 2. 9 電着塗装排水への膜利用とその問題点……………(日本工芸工業) 兼 松 雅 務……………87
- 2.10 膜法による重金属類の回収……………(東京工業試験所) 中 根 堯……………95
- 2.11 海水の淡水化とメンブレンの応用……………(日本専売公社) 斎 藤 博…………… 104
- 2.12 医・薬学分野に応用される透過膜……………(オ ル ガ ノ) 大 城 戸 貞 夫…………… 112
- 2.13 膜利用による液体の無菌化とその実際…(富士写真フイルム) 田 口 陽 一…………… 121
- 2.14 電子工業への膜利用……………(安 藤 化 成 品) 丸 毛 寛…………… 127
- 2.15 自動車用蓄電池膜セパレータとその分離技術への展開
……………(湯 浅 電 池) 村 田 和 雄…………… 132

3. 資料編

- 3. 1 メンブレン関係文献集……………編 集 部…………… 150
- 索引…………… 158

膜の進歩について

鈴木 彰*

1. はじめに

スウェーデン、Uppsala 大学の Teorell によれば¹⁾, membranology というのは定義が難しいということである。その理由は、いろいろの研究者が膜についてそれぞれ違った意味をあたえるし、また取扱っている問題、方法が全く違っているからであるという。“Membraneland” に住む種族 (tribes) の用いる研究用語は同じでなく、ことなる種族はお互いにほとんど交流が無いという。

以上は 1967 年にドイツの Köln で“化学と生物学における膜透過”を主題としておこなわれた国際会議における発言である。

膜の定義は膜の示す挙動の全性質を示そうとすれば不確実になり、不完全になる²⁾。しかしこの問題にはあまりこだわらず、膜の研究開発の歴史、膜の考え方のひとつの例、生体膜と現在脱塩用に開発している膜法との関係の 1 例について述べようと思う。

2. 現在までの膜の研究概観¹⁾

Teorell によれば現在までの膜の研究は表 1 に示される過程を経ている。膜の研究開発の将来を予見するためには、このような考察を必要とするであろう。表 1 にはいろいろな“種族”が異なった仕事をしている¹⁾。

一見、複雑で困惑する。表 1 に示されている業績には、ただ研究手段に過ぎないものもあるし、概念の設定もあるが、大部分は新事実の発見である。子細にみれば、その展開は全く論理的 (logical) であり、ひとつの発見は必然的に次の事実の発見に連絡している。その連結は決

して直線的ではないが、大樹の枝の関係である。個々の発見は多彩であるが、membranologists の窮極の志向を表わしている。その焦点は、生物膜においても、合成膜においても、透過現象の解明にある。ここにつぎのような式を記述してみる。

$$\begin{array}{ccccc} \text{透過現象} = (K) \times \text{流れ (conductance)} \times \text{駆動力} & & & & \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \text{生物学者} & & \text{構造} & & \text{物理化学者} \\ \text{生理学者} & & \downarrow & & \text{生物物理学者} \\ & & \text{生化学者} & & \\ & & \text{形態学者} & & \end{array}$$

この式において、膜を透過する物質の流れ (すなわち透過率 (penetrability) $\times$ 濃度で表わせるが) は膜の有する構造の函数である。したがって分子レベルの微細構造の研究から始まって、マクロ的な構造にいたる膜の構造の研究は、生化学者および形態学者にとって重要なものとなっている。膜現象に重要な意味を有する駆動力の性質とその強度については、物理化学者および生物物理学者の研究分野である。構造と駆動力は密接に結びついており、生物学者と生理学者はこの両者の結合した複雑な現象を取扱っている。上式でのべた 3 変数のうち 2 変数がきまれば膜透過法則はあきらかになるはずであるが事実はそのよう簡単ではない。特に駆動力は、たとえば浸透勾配、電氣的勾配、圧勾配のように測定の困難な種々の力の合計であるからである。

表 1 により現在までの膜の研究開発の年代区分による、各専門別の成果を知ることができるが簡単に説明することにする。透析膜の発見と利用は古い昔である (1860 以後) が、浸透圧現象を取扱った Van't Hoff, Pfeffer が開拓者である。1887 年 Arrhenius の電離説が出て、塩透過の駆動力は Nernst, Planck により公式化された。

* Akira Suzuki 工業技術院東京工業試験所 第 3 部第 1 課 理学博士

表 1

	物理化学者 生物物理学者	生物学者	形態学者	生理学者 生化学者
1850~1900	浸透, EI-拡散	水, 塩輸送 細胞膜の考え	染色法 細胞の細部	組織の化学分析 分泌
1900~1940	ドンナン効果, 界面 化学, 荷電の考え方	リポイド溶解度, イオン“シーブ”(K ⁺ 選択) 細胞ポット/“active transport”	偏光顕微鏡 紫外 “ 位相差 “	浮腫, 赤血球 (400Å) 高分子
1940~1960	アイソトープ, イオン交換 非可逆熱力学 膜振動	イオンポンプ H.H. 興奮 (Na ⁺ /K ⁺) 細孔サイズ (≧10Å) 担体輸送	電子顕微鏡, X線 “ オートラジオ グラフィー, 内部構造, 単位細胞, X線結晶学	リポイド化学, ミトコンドリア/バクテリア, 酵素 (ATP) K ⁺ —Na ⁺ —ATP アーゼ
1960~1967	海水脱塩 固体/液体イオン交換 “燃料電池” (化学的エネルギー→ 電気的エネルギー)	K ⁺ /Na ⁺ 選択 2重層モデル (“バリノマ イシン”) ミトコンドリア, [イオン-H ₂ O ポンプ]	“多重膜” “易動膜”	ミトコンドリア (H ⁺ , K ⁺ , H ₂ O), 周期的化学反応 (二生物 “燃料電池”)

1911 年に Donnan により, 荷電膜あるいはイオン交換膜の透過機構に対する基本的原則が確立された。

“geladene Membranen” という概念は Michaelis (1920) によりさらに Sollner により展開せられた。すなわち選択膜の研究は Meyer, Sievers, Teorell により定量化され, Schmid, Schlögl, Helfferich, Meares らによりつづけられている。特に最近おこなわれている易動 site, あるいは液体イオン交換体の研究は生物学者には大きな意味を有するものと思われる。

1930 年頃からアメリカ, ヨーロッパで盛におこなわれた界面化学における単分子層の研究は生体膜解釈に新しい発展をもたらした。Danielli, Davson (1934) によりリポ蛋白質の bilayer 理論が発表され, 見事に配列された構造があきらかにされた。この説は Robertson のような形態学者により電子顕微鏡により確められた。

つぎの展開は膜研究へのアイソトープの利用であり, コペンハーゲンのサイクロトロンを使用し Augst Krogh, Ussing により導入せられた。

1940 年以降, 膜透過理論の解明方法として, 非可逆熱力学が登場して来ている。運動学および熱力学的方法によるアプローチは, membranology を整理するために大いに役立っているといえる。将来, membraneland に豊かな成果をもたらすであろう。(Prigogine, de Groot, Staverman, Katchalsky Kedcm).

さて表 1 の第 2 行の生物学者の分野を概観してみよう。19 世紀の末, 生物学者は生体, 植物の水, 分子, 塩の移動の研究を開始した。この時には浸透圧が中心となった。同時に細胞膜という概念があきらかにされ, 水,

塩, 物質代謝物の移動はすべて細胞膜内でおこなわれるものとした。Overton によりリポイド溶解説が提唱され, また K⁺, Na⁺ が神経興奮性に重要な意味を有することが指摘された。

約 40 年後に, Hodgikin, Huxley は Overton, Bernstein の概念を巧妙に結合し, 定量化した。1935 年 Krog は “active transport” の概念を導入し, Ussing らにより継承されている。初期における “ion accumulation” という言葉は現在では “active transport” あるいは, “ion pumping” という言葉でおきかへられている。

近年, ミトコンドリアの研究により酸化過程, 選択性 ion pumping, 水の移動の関係があきらかにされた。またいわゆる bilayer 模型の研究において, 界面化学が近年復活し, これらの超薄膜層とバリノマイシンのような, 抗生物質との関係があきらかにされている。ここでイオン選択性の説明のためには, 従来の “pore size” という考え方では不十分で, 膜中の化学的親和性の重要性が登場してくる。ここで興味あることは, ガラスがイオン選択性を有することである (Eisenman, Lev.). 生物でない無機物がイオン選択性を有することは生物膜の研究に大きな示唆をあたえるであろう。

形態学の寄与にうつることにしよう。形態学の目的は膜構造を観察することにより形態と機能との関係をあきらかにすることである。このために光学顕微鏡により細胞膜構造が観察され, 染色法をもちいて細胞膜の各部分があきらかにされた。20 世紀の初頭, 偏光顕微鏡により, nerve sheaths のリポ蛋白の配位状態が証明され (Göthlin) この結果は bilayer 模型として Danielli,

Dawson により、発展している。紫外線顕微鏡は細胞膜の研究に役立っている (Gasperson)。

1930~1940 年代には Zernicke の位相差顕微鏡と Ardenne, Ruska らの電子顕微鏡が登場する。前述した Danielli の概念は “unit membrane” を直接拡大観察することにより確められ、X線結晶学により構造が決定されている。X線顕微鏡、オートラジオグラフィも有用であった。

電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡で生体を生きたまま観察することも試みられている。

最後に生理学、生化学の領域を概観しよう。この領域の仕事は、おもに生物学との関連においておこなわれている。初期において、分析化学による細胞構成物の同定は生化学者により遂行された。生理学は胃酸 (gastric acid) (HCl pH 1.0) 中の H^+ の蓄積のような分泌の問題に取り組んだ。第1次大戦後は、浮腫における水の異常分配が主な仕事であり、Shade, Starling は血圧と浸透圧間の相互作用の site として毛細管膜の役割に関する理論を出している。赤血球細胞は常に取扱われている細胞模型であるが、ドイツの生理学者 Höber は電気発振器をもちいて赤血球膜は絶縁物として作用していることを示した。Fricke は赤血球膜の厚さは数 Å であるとし、のちの bilayer 概念や電子顕微鏡研究結果の先駆をなしていた。

高分子化学、リビド化学、酵素化学の進歩も membranologists にとって重要なことである。たとえば ATP-ase のようなリン酸塩の豊富な酵素は K^+ , Na^+ の選択 active transport の媒介物として焦点をしばられている。また近い将来、膜中の化学反応あるいは不均一系の境界

層が ion transport に果たす役割がよりあきらかにされているであろう。規則的にくりかえされる化学反応の研究は、Membraneland 中の魅力的なテーマであるようである。ミトコンドリア、バクテリアの研究も生命の根本的な問題に関係しており、膜の問題である。

以上 Teorell の説くところから従って、membraneland の研究発展を概観した。この Teorell の論説以後の合成膜の工業的利用研究開発はいちぢるしいものがあるが、もちろんこの概観は不十分なものであるが、それでも現在膜に関心ある “tribes” にとっては、現在の立場がはっきりして、たいへん参考になると思われる。

3. Schlögl による膜の考え方⁹⁾

Schlögl は膜の機能を明快に割り切って、3機能に帰している。まず、物質透過に対して境界 (Schranke) であり、ある物質分子に対してその透過を阻害し、困難にし、ある分子に対して選択的に透過させる役目をする。また膜は水門 (Schleuse) である。膜の作用を、Schranke Schleuse に限れば、この透過は passive transport である。生物学では、第3の膜の機能が作用する。すなわち、ポンプ (Pumpe) としての作用である。このポンプとしての作用は、物理的駆動力、濃度勾配あるいは化学的ポテンシャルに逆らって働く。この場合が active transport である。

最近開発された海水脱塩用半透膜は、Schranke と Schleuse の機能の働いている場合の膜である。また Schlögl にいわせると、種々の有孔性の岩石層に存在する塩分を含む地下水の分布も、合成膜における passive transport と同じ作用によるものと考えられる。この場

表 2

理想気体法則 (経験的事実と簡単な分子像との結合, avogadro)	Nernst-Planck 運動方程式 $\phi_i = -D_i \frac{dC_i}{dx} - Z_i C_i u_i \frac{d\phi_i}{dx}$ 荷電理論; Teorell, Meyer-Sievers, Goldman.
van-der-Waals 方程式 (補正項, 分子論的観点への考慮, 分子固有容積, 分子索引力)	微細孔膜モデル $\phi_i = C_i v - D_i C_i \left[\frac{d \ln a_i}{dx} + Z_i \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right],$ $v = -d_h \left[\frac{dp}{dx} + \rho_{el} \frac{d\phi}{dx} \right]$ Helmholtz-Smoluchowski, G. Schmidt, Schlögl
ビリアル展開 (経験的データの定量的解釈, Clausius, Kammerling-Onnes)	非可逆過程熱力学 $\phi_i = -\sum_k L_{ik} \text{grad} \left(\frac{\mu_k}{T} \right)$ Staverman, Katchalsky, Kedem,
統計力学によるビリアル係数の分子論的解釈	分子論的摩擦係数による L_{ik} の解釈 Spiegler

合の膜は岩石層であり数メートルから数百メートルの隔膜である。また地下水における異常圧力分布は物理的には荷電膜における異常浸透と同じ現象である。

Schlögl も物理化学者として膜透過理論の歴史的成長課程を追跡しており興味深い。まず Nernst-Planck の運動方程式は Teorell, Meyer, Sievers, Goldman らにより膜透過理論に導入せられたものであるが、理想気体法則に対比せられる。この理論は、仮定が少なく簡明である。

微細孔性膜 (feinporigen Membrane) 模型は Nernst-Planck 式の発展であり、特に膜を透過する流体、および粒子の流れを取扱っているがこの模型は Van-der-Waals 方程式に対比せられる。

非可逆熱力学の膜透過理論への応用は Clausius, Kammerlingh-Onnes の気体に対するピリアル展開と対比せられる。この方式は経験的に定めなければならないパラメータを含んでいるが定量的な取扱いができる。

膜理論における摩擦係数としての現象係数の分子論的解釈は、統計力学におけるピリアル係数の分子論的解釈と対比せられる。

これを整理すると表 2 のようになる。

よく議論されるが、上述の議論のうち、どの理論が優位にあるかということは簡単には言えないし、またそういった議論は無意味でもある。模型理論は、熱力学的取扱いよりは自由なパラメータが少ないが物理的現象に興味ある知見をあたえるであろう。

Schlögl によれば passive transport の原因としてつぎの事項をあげている。

1. 濃度勾配における拡散
2. 力の場における粒子運動
3. 他粒子と膜とのインパルス (Impuls)
交換; 特に体積流による対流移動

さらに passive transport の現象として

正および負の浸透
電気浸透
膜電位、流動電位
浸透圧、電気浸透圧
物質分離、たとえば逆浸透 (Hyperfiltration)
incongruent transport

などが興味ある。incongruent transport とは化学ポテンシャルに逆らって物質移動することである。この現象はしかし active transport とは根本的にことになっており、後者の場合膜はポンプ (Pumpe) としての役割をになっている。生体細胞における Na^+ 移動、Carrier 模型、また酵素の関与する触媒作用をとともなう物質移動、神経興奮、刺激作用におけるイオン輸送はいずれも active

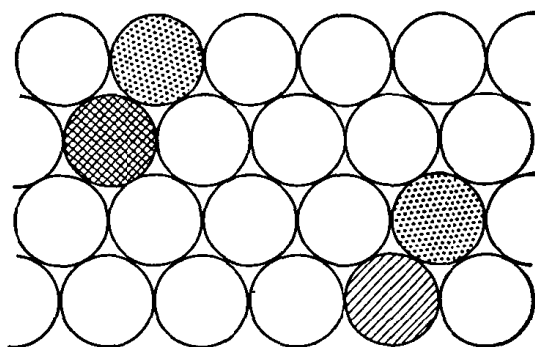


図1 ミセル膜の表面模型図 (モザイク配列は、異なる球形タンパクあるいはリボタンパクが配置されている脂質ミセルを表わす。ミセルの径は約 50 Å, 通水孔路半径約 4 Å である)

transport である。

4. 生体膜と合成膜⁴⁾

生体膜と合成膜の間には、まだまだ類似性より相違点の方が多いためであるが、ある作用に限定すると併行関係が成立する。その併行点を引用して工業的な規模にまで発展させようとしている例としてモザイク膜の開発がある。

生体膜はリボタンパク錯体よりなる functional なユニットのモザイクであると考えられている。このモザイクにおいては錯体の中心はタンパクであり、外側にリン脂質が van der Waals 力、クーロン力、あるいは疎水結合により配位しており、脂質層が錯体を分離している。また同様な見解により球形脂質ミセルのモザイクも考えられている。すなわち酵素の性質を有する球形タンパクが脂質と置換している場合である。ミセル間を通水孔路が膜を貫通してあり、脂質、タンパクの極性基が並んでいるのであろう。

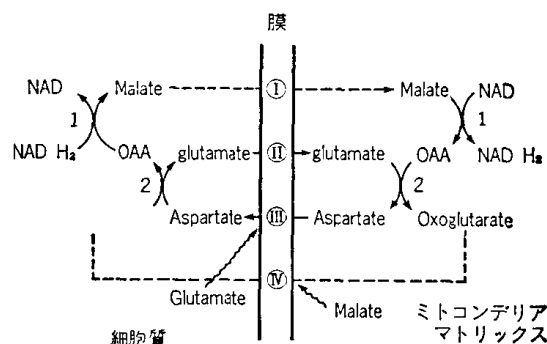


図2 I: malate site
II: glutamate site
III: aspartate site, 活性化 glutamate
IV: oxoglutarate site, 活性化 malate
1: malate デヒドロゲナーゼ
2: aspartate アミノトランスフェラーゼ
OAA: oxaloacetate

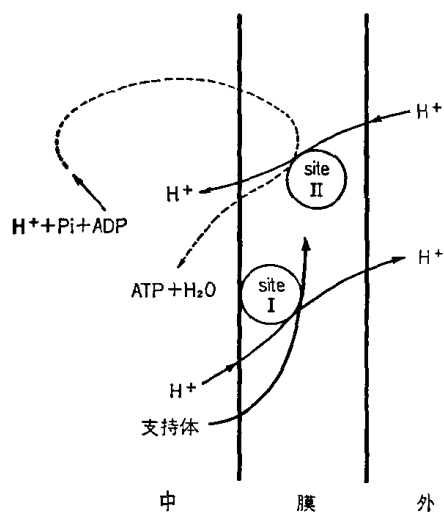


図3 酸化リン酸化

このようなミセルのモザイク配列の表面は図1のようになる。個々のミセルはある random な運動をしている。

モザイク膜の働きの好例はミトコンドリアンが関与している場合である。細胞質 NADH_2 (NAD の還元物質) はミトコンドリアでは酸化されない、というのは NAD は不透過性であるからである。しかしこの還元作用は Chappell による図2に示されるように細胞質とミトコンドリアニコチンアミドヌクレオチド間を移動する。図2によれば4方法の移動 site が含まれており、そのうち2方法が調節して、循環作用をいとなみ、グルタメイト→アスパルタート、マレート↔オキサラセテイト→ケトグルタレイトの循環流が存在している。この例はモザイクのカップリングに依存しているのでやや特殊であるが、Mitchell のミトコンドリアによる酸化リン酸化の仮説は見事であり図3に示される。Site I は、Mitchell の“プロトン、移動酸化還元鎖” (proton transfer oxidation-reduction chain) であり、site II は“プロトン移動 ATP-ase 系”である。酸化、リン酸化は、 H^+ の循環により結合されている。

そのほか、神経における刺激伝播もモザイク現象と考えられている。この場合の刺激によって生ずる暫時モザイク構造が電流の原因となる。

以上は生体膜におけるモザイク現象であるが、では合成膜におけるモザイク現象に目を点じよう。Sollner は cation および anion 選択物質よりなるモザイク膜がこの2選択物質間の電気相互作用に起因する独特に輸送を示すことを予言した。もしそのような膜が、濃度の異なる2種の電解質溶液間におかれる場合、図4に示される電流が流れるであろう。モザイク膜中に逆に帯電された均一物質が併置されると、各物質の対イオンの流れが生

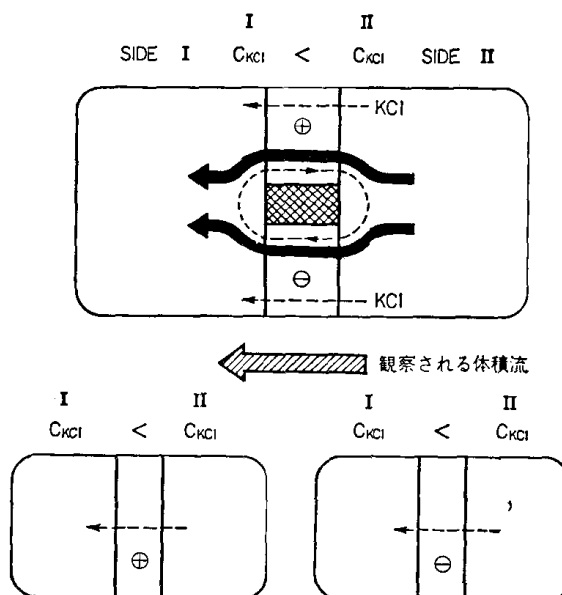


図4 荷電モザイク膜における透過性上昇と負浸透の機構。上図は循環流，下図は溶質の流れ

ずるであろう。

1950 年 Neihof, Sollner により正負に対電し完全に絶縁しているモデル膜系において、塩の流れと電気浸透送水をともなった循環電流の存在が証明された。このモデル膜はモザイクと同じ作用をしている。

Wein, Caplan は非透過性の膜中に、cation, anion 交換樹脂ビーズを交互に埋めこみ、モザイク膜をつくった。Woermann は cation 交換性樹脂に anion 交換樹脂を埋めこんで同様な膜をつくっている。

Sollner は 1937 年の論文で、モザイク膜では、循環電流による水の電気浸透輸送が通常浸透を上回り、負浸透を生ずることを予言し、Caplan らは上述のモザイクメンブレンの実験で reflection coefficient が負になることを証明しており、この膜を用いて piezodialysis の可能性を示唆した。

1969~1970 のアメリカの Saline Water Conversion Report において、海水脱塩の新技術として piezodialysis を巻頭に紹介している⁵⁾。それによれば、本法の研究は 1966 年、マサチューセッツの Watertown, Ionic, Inc. において、Wayne McRae, Frank Leitz の指導により、溶液脱塩の膜方法のひとつとして開始された。従来の沝過法とは逆に濃縮液が膜を通過し、原液側に希薄溶液を残すのである。圧力を加えることにより膜中の液に近い組成の液を押出し、高圧側の溶液を脱塩する。

膜としてはスチレン化されたポリエチレン (SPE), ABA タイプのブロック共重合体ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレン、あるいはスチレン (S), 2-ビニルピリジン (VP) のブロック共重合体 S-VP, S-VP-S,

VP-S-V が研究された。

理論的にはかなり高圧を必要とするが、実際には 100 気圧程度で可能である。1969 年 Leitz の Merten への私信によれば、5800 ppm の NaCl 液を原液として、100 気圧の圧力下で 40% の濃縮ができたということである。ある種のモザイク膜によれば濃縮度は、9~12 に達するであろう。

Sollner がモザイク膜の研究をおこなうにいたった経緯は筆者はまだ調べていないが生体膜の透過機構モデルと同じ機構を有する piezodialysis が、海水淡水化の 1 方法として開発研究がおこなわれ、そのプラント化への努力が続けられていることはまことに興味あることであり、また新しい膜技術開発を目指す、いわゆる membrano-

logists には大きい示唆を与えるものと思われる。

参考文献

- 1) T. Teorell, Ber. Bunsenges. physik. Chem., 71, 814 (1967).
- 2) N. Lakshminarayanaich, "TRANSPORT PHENOMENA IN MEMBRANES" ACADEMIC PRESS, New York and London, 1969.
- 3) R. Schlögl, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71, 755 (1967).
- 4) S.R. Caplan, "Membrane Process In Industry and Biomedicine, Edited by Milan Bietv., p. 1, Plenum Press. New York-London, 1971.
- 5) Saline Water Conversion Report, 1969-1970 Office of Saline Water U.S. Department of the Interior, p. 3.

膜透過の輸送現象

木 村 尚 史*

1. はじめに

最近になって種々の分離プロセスに膜を使用する例が多くなってきた。その例としては透析、電気透析、限外ろ過、逆浸透法などの他に最近では圧透析というのも取上げられている。これらの方法は別々の目的で使用されていても、いずれも膜を使用するという点で共通であり、従って基本的な膜透過の輸送現象という点からみれば一つのまとまった形で取扱っておいた方が理解しやすいし、またそれぞれの特徴もはっきりすると考えられる。さらにこれを拡張して生体膜における輸送現象などと関連づけられればもっと面白いだろうし、また新しい膜やそれを使った分離プロセスが発見されるかも知れない。

以上のような考え方による研究が最近多く行なわれるようになっているが、もちろんまだ膜現象の理解という点ではまだまだである。この小文では以上に関する最近の話題を含めて簡単にまとめてみたい。

2. 不可逆過程の熱力学

2つの溶液の中間に膜を置いて、その間に何らかの力、たとえば機械的圧力を加えた場合、それに対応して発生する現象は圧力勾配に従って膜を通して溶液が流れるという種類の現象だけではなくて、同時に濃度勾配や電位勾配が発生するのが普通である。この一つ一つの現象にはそれぞれ名前がつけられている（たとえば逆浸透現象、流動電位など）が、これらは単独に発生せず、お互いに関連しあっている。このような関係を取扱うには不可逆過程の熱力学を用いるのが一番理解しやすい。こ

の熱力学の詳細については省略して、概略について以下に説明する。

膜をへだてて2つの溶液があって、そこに圧力差 ΔP 、濃度差（これを浸透圧の差で表わしておく） $\Delta \Pi_s$ 、電位差 E 、があるとき、それによって生ずる体積流れ J_v 、溶質の流れ J_s 、電流 I 、の間には次のような関係が導かれる¹⁾。

$$\left. \begin{aligned} J_v &= L_{11}(\Delta P - \Delta \Pi_s) + L_{12}E + L_{13}\frac{\Delta \Pi_s}{c_s} \\ I &= L_{21}(\Delta P - \Delta \Pi_s) + L_{22}E + L_{23}\frac{\Delta \Pi_s}{c_s} \\ J_s &= L_{31}(\Delta P - \Delta \Pi_s) + L_{32}E + L_{33}\frac{\Delta \Pi_s}{c_s} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで c_s は両方の溶質濃度の平均値で通常は対数平均をとっている。

ここで L_{ij} は通常、現象係数 (phenomenological coefficient) と呼ばれるものであるが、これが (1) 式の形で Onsager の Reciprocal relation を満足する¹⁾とすれば、

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (2)$$

となり (1) 式では 9 個あった定数が 6 個になってしまう。さらに現象係数という形では物理的意味がわからないので、よく用いられる係数の形に変形していくと

$$\left. \begin{aligned} J_v &= L_P(\Delta P - \sigma \Delta \Pi_s) - (P_E L_P / \kappa) I \\ J_s &= c_s(1 - \sigma) J_v + \omega \Delta \Pi_s + (\tau_1 / \nu_1 z_1 F) I \\ I &= -P_E J_v + (\kappa \tau_1 / \nu_1 z_1 F) \frac{\Delta \Pi_s}{c_s} + \kappa E \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ここで新しく L_P, ω, κ という L_{ii} に相当する (straight coefficient) ものと、 σ, P_E, τ_1 という L_{ij} に相当する (coupling coefficient) が用いられたが、それぞれの定義は表 1 に書かれている。

(3) 式から一般的に膜の透過現象や界面動電現象のお

* Shoji Kimura 東京大学工学部 化学工学科 助教授 工学博士

表 1

Straight coefficients	
filtration coefficient	$L_p = \left(\frac{J_v}{\Delta P} \right)_{\Delta \pi_s, I}$
solute permeability	$\omega = \left(\frac{J_s}{\Delta \pi_s} \right)_{J_v, I}$
electric conductance	$\kappa = \left(\frac{I}{E} \right)_{J_v, \Delta \pi_s}$
Coupling Coefficients	
reflection coefficient	$c_s(1-\sigma) = - \left(\frac{\Delta P}{\Delta \pi_s / c_s} \right)_{J_v, I}$
electroosmotic pressure	$P_E = \left(\frac{\Delta P}{E} \right)_{J_v, \Delta \pi_s}$
(streaming current)	$= - \left(\frac{I}{J_v} \right)_{\Delta \pi_s, E}$
transference number	$\tau_1 = \nu_1 z_1 F (J_s / I)_{J_v, \Delta \pi_s}$
(membrane potential)	$= - \nu_1 z_1 F \left(\frac{E}{\Delta \pi_s / c_s} \right)_{J_v, I}$

互の関係を理解することができる。しかしながら (3) 式は複雑なので一般的な話はやめて、 E や I を考えない場合 (膜に荷電がない場合) について説明してみよう。すると (3) 式は

$$\left. \begin{aligned} J_v &= L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi_s) \\ J_s &= c_s(1-\sigma)J_v + \omega \Delta \pi_s \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

となる。

いま膜をへだてて溶液の濃度差 $\Delta c_s (\Delta \pi_s \approx RT \Delta c_s)$ があり、圧力差 ΔP がない場合 (いわゆる透析 (dialysis) の場合に相当する) には、 ω という溶質の permeability に比例して溶質の拡散が行なわれるが、同時に

$$J_v = -L_p \sigma \Delta \pi_s \quad (5)$$

という浸透流れ (osmotic flow) も生ずる。ここで σ は膜の溶質に対する選択性を表わすもので、反係数 (reflection coefficient) と呼ばれている。この値が 1 であると膜はその溶質を完全に通さない (半透性) が、0 であると膜はその溶質を自由に通す。すなわち (5) 式からみて σ が 0 であれば浸透流れは発生しない。もう一つ注意すべきことは (5) 式によって J_v が生ずれば、(4) 式よりこの J_v によっても J_s が生ずることがわかる。

したがって ω という値を測定する場合に、濃度差を与えてその濃度変化から求める場合には $J_v = 0$ という条件を満足しないと本当の ω の値は求められない。また実際の透析の場合には拡散による物質の移動のほか流れによる移動も考慮しなければならないことがわかる。

次に $\Delta c_s = 0$ で $\Delta P \neq 0$ の場合には、 L_p に比例して J_v が流れることの他に、これに伴われて J_s が発生する。この場合 $\sigma = 0$ であればこれは単に“もれ”であるが、そうでない場合には濃度の小さいものが移動する形

となり濃度差が生ずる。

さて逆浸透法の場合はどうゆう状態かという、

$$\Delta P > \sigma \Delta \pi_s \quad (6)$$

になるように機械的圧力を加えた場合に相当する。そして σ が 1 に近い膜がよい膜ということになる。最近新しい話題となっているピエゾダイアリシス (Piezo dialysis), もしくは圧透析 (Pressure dialysis) では膜を通ることによって食塩が濃縮されるプロセスをいうが、この場合には $\sigma < 0$ の場合に相当する。実際に正の電荷と負の電荷がまざってモザイク状になった膜では σ が負になることが示されており²⁾、そのような膜が合成されている³⁾。

なお蛇足であるが、色々のプロセスの名前のつけ方についてちょっと触れておく。“透析”というのは溶質の移動に注目する場合で、溶質の移動の駆動力が電気による場合は電気透析、圧による場合が圧透析となる。濃度差によるものはこれでいくと濃度透析となるが、この場合は通常単に透析といっている。

これとは逆に溶媒である水の移動に注目する場合には“浸透”と呼ぶ。すなわち電気浸透などがその例である。濃度差によるものは濃度浸透とは呼ばず単に浸透である。圧力による場合は圧浸透と呼ばなければならないが、これは歴史的に浸透現象の逆方向の流れということで逆浸透と呼ばれている。

3. 逆浸透法の輸送現象

さてこのようにして逆浸透状態というのはどうゆう状態であるかということは理解できたとしても、それではどうゆう場合に σ は 1 に近いのか、膜や溶質の物性とどうゆう関係があるのか。もしくはもっと直接的に、何故逆浸透法では水と食塩を分離することができるのか、現在用いられている膜をより性能をよくするにはどうしたらいいのか、などという質問に対しては、不可逆過程の熱力学は無効である。それは今までの取扱いが膜については black box として触れず、単に両側の溶液の“差”について考えてきたからである。これから先は膜と溶質や水との相互作用を含めた具体的な kinetics に基づく取扱いが必要になってくる。

たとえば Katchalsky ら⁴⁾は frictional interpretation というのを試みている。これによると 1 モルの溶質に対して働らく力は、溶質と溶媒 (水) との移動の相対速度に比例するものと溶質と膜との移動速度に比例するものとの和であると考える。すなわち

$$X_s = X_{sm} + X_{sw} \quad (7)$$

$$X_{sm} = f_{sm}(v_s - v_m) \quad (8)$$

$$X_{sw} = f_{sw}(v_s - v_w) \quad (9)$$

ここで f は摩擦係数、 v は速度、 X は力、サフィックス

ス s, ω, m はそれぞれ溶質、水、膜を表わす。通常は膜は移動しないとして $v_m=0$ と考える。

同様なことは X_w についてもいえることで、このようにして変形していくと、結局 (4) 式の L_P, σ, ω の値が、 f_{sm}, f_{sw}, f_{wm} で書き直されてくることになり、たとえば σ は

$$\sigma = 1 - \frac{\bar{c}_s/c_s}{\bar{c}_w/c_w} \cdot \frac{1 + \left(\frac{f_{wm}}{f_{sw}} \right) \left(\frac{\bar{v}_s}{\bar{v}_w} \right)}{1 + (f_{sm}/f_{sw})} \quad (10)$$

で与えられる⁵⁾。 $\bar{c}_s, \bar{c}_w$ は膜内の溶質と水の濃度である。

このようにして膜内に溶質があまり溶解せず、また f_{sm} が大きければよいということはわかるが、具体的にそれではどうなればよいかということはいまだはっきりしない。

ところで、“一体どうして逆浸透法では食塩と水とを分離するのか” という素朴な疑問に対して、今までに用意された答は、より定性的であり直観的である。たとえば逆浸透法について最初に出された報告書⁶⁾の中で Breton は酢酸セルロース膜が一番よいという原因について次のように考えた。酢酸セルロースの中に入った水分子は水素結合によってアセテート分子鎖にくっつき、これによって隣接した酢酸セルロース分子があたかも水分子によって架橋されたようになっている。したがって水分子は水素結合の site を順々に移動して拡散 (alignment-type diffusion) する。一方水素結合を形成しない溶質は、このような架橋されたところにとりどころある孔を通して拡散 (hole-type diffusion) する。

この考え方の特徴は、水と溶質とが移動する場所が異なり、それぞれ独立に移動すると考える点 (不可逆過程の熱力学的に言えばお互いにカップリングがないという

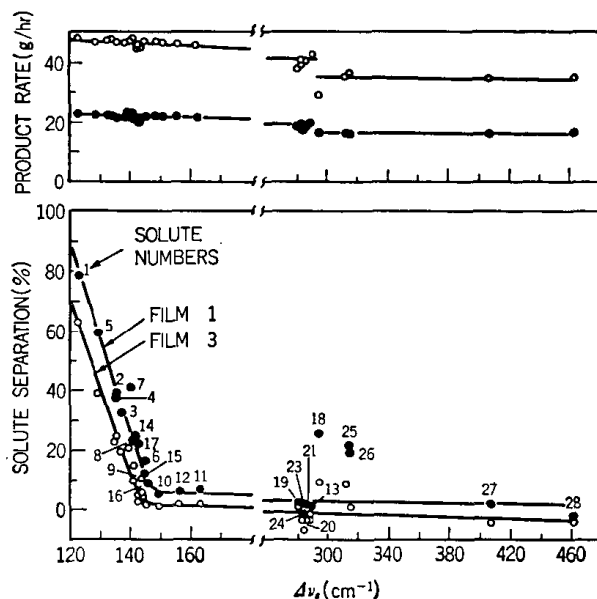
ことになる。) である。この点については実験的にたとえば食塩の分離度が圧力が増加すると大きくなる、というようなことから、酢酸セルロース膜でよく分離されるような溶質の場合にはカップリングが非常に少ないと考えてよいであろう。

次の特徴としては水素結合を重視する点である。この点については多くの定性的な議論があるが、最近発表されたより定量的な結果として Matsuura と Sourirajan のもの⁷⁾がある。彼らは多くのアルコール、フェノール類の水素結合を強さを表わすものとして赤外吸収スペクトルの OH バンドのずれ、 $\Delta\nu_s$ を取り上げ、これと逆浸透法による分離度との間に図 1 のような関係があるのを見出している。水素結合の他に、分子の形、大きさ、解離度などももちろん影響するのであろうが、詳細については省略する。

最後に問題となる点は“孔”という点である。これについては膜にははっきり孔という部分があるという考え方 (この場合の孔は“pore”であり膜は“porous”である) と、特にはっきりした孔というものはなく、分子の動きにつれてところどころに生ずるゆらぎのような孔を通して移動するとする考え方 (この場合の孔は“hole”で膜は“nonporous”もしくは“homogeneous”もしくは“diffusive”である) とがある。この点については後で触れることにする。

そこで以上の考えに基づくと輸送現象を表わす式はどうなるかという次のような、ふつう solution-diffusion 型と呼ばれているものになる。

$$\left. \begin{aligned} J_o &= L_P(\Delta P - \Delta \Pi_s) \\ J_s &= \omega \Delta \Pi_s = DRT \Delta c_s \end{aligned} \right\} \quad (11)$$



Solute No.	Name	Solute No.	Name
1	t-Butyl alcohol	18	p-Aminophenol
2	3-Pentanol	19	Hydroquinone
3	s-Butyl alcohol	20	p-Methoxyphenol
4	i-Propyl alcohol	21	p-Cresol
5	Cyclohexanol	22	m-Aminophenol
6	n-Butyl alcohol	23	m-Cresol
7	i-Butyl alcohol	24	Resorcinol
8	n-Propyl alcohol	13	Phenol
9	Ethyl alcohol	25	p-Chlorophenol
10	Methyl alcohol	26	m-Chlorophenol
11	Phenethyl alcohol	27	m-Nitrophenol
12	Benzyl alcohol	28	p-Nitrophenol
13	Phenol	29	o-Cresol
14	n-Amyl alcohol	13	Phenol
15	n-Hexyl alcohol	30	o-Chlorophenol
16	n-Heptyl alcohol	31	o-Nitrophenol
17	n-Octyl alcohol	32	Pyrocatechol

図 1

これを(4)式とくらべてみると、 J_s は J_0 によらない、すなわちカップリングはなく、 $\sigma=1$ とした場合に相当する。ところがこの点に問題がある。というのは $\sigma=1$ であれば“完全な半透膜”であるから溶質は絶対に膜を通ることができない、従って(11)式の下式のような拡散はおこらず、 $\omega=0$ でなければならない。だから厳密にいうと上の式はおかしいことになる。

一方(4)式を使ってデータを整理すると、問題になるのが c_s の値である。これが人によりあいまいで、対数平均をとったり、高圧側の溶質濃度をとったりという区合であるが、これをさけるために、(4)式を微分型で書いて高圧側から低圧側へ膜の厚さ方向に積分した式がSpieglerとKedemによって出された⁵⁾。詳細は原報を参照して戴きたいが、これが現在のところ逆浸透法の輸送現象を表わす式としては最も正しいと考えられる。

実際にはSpieglerらの式を $\sigma \approx 1$ として近似すれば(11)式になることが証明されている⁸⁾ので、 $\sigma \approx 1$ の場合には(11)式を使ってデータを整理してもかまわない。(11)式には定数が2つしかなく実用上も便利である。 $\sigma < 1$ の場合の特に σ の値の求め方についてはかなり困難であり、今後の研究が必要である。

4. 膜の孔

逆浸透法に用いられる膜に限らず、古くから限外ろ過などに用いられていた膜について、膜にどのくらいの大きさの孔があるかということはどういうようにして測定され検討されてきたのであろうか。

昔よりよく用いられているコロジオン膜などについては、膜の直角方向に半径 r の円筒状の孔があいてっていると仮定し、この孔の中をポアズイユの法則に従って流れていると仮定すると

$$r = \sqrt{\frac{8K_f}{A_P/A_m}} \quad (12)$$

ここで K_f は水の透過速度 $\dot{Q}$ から求められる。

$$\dot{Q} = \frac{K_f A_m}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (13)$$

ここで A_m は膜面積、 A_P は孔の占める面積、 Δx は膜の厚さ、 η は粘度、である。 A_P/A_m の値は膜の含水率の値を用いて r を計算している。このようにして求めた孔の径は、空気や他の水とまざらない液体を水に浸した膜の中に圧入してその界面張力から求められた孔径、または大きさの判明している粒子状のもの(たとえば細菌、ビールなど)が通るか通らないかということによって求められた孔径と大体一致した⁹⁾。このようにして求められた最小径は大体200Å程度であった。

その後生体膜の物質透過についてもこのような考え方

が応用されるようになってきたが、そこで問題にされた孔径は大体20Å程度であった。この程度になってくるとまず問題になったのは、溶質の拡散や透過速度が膜の孔の径の少しの変化に対して非常に影響をうけること、であった。このことはrestricted diffusionと呼ばれているが、その説明として溶質分子が孔の中に入る確率、孔の中に入ったあと孔の壁からうける影響、といったように余り微視的ではない取扱いがなされた¹⁰⁾。同じ方法でセロファン膜の孔の大きさなども測定されている¹¹⁾。

しかしながら20Åの程度のところでポアズイユ流れを仮定できるであろうか、膜の孔は果して円筒状のパイプと仮定できるのか、などの疑問、いいかえれば一体この場合の“流れ”(flow)と“拡散”(diffusion)とはどうゆう区別があるのか、ということが問題になってくるのである。

この辺の詳細については略するが、KedemとKatchalsky¹²⁾はflowとdiffusionの割合を示す値として次の g の値を用いた。

$$g = \frac{L_P}{\bar{v}_w \omega_T} \quad (14)$$

ここで L_P は圧力を加えて水を透過させて求められる値、 ω_T はトリチウムをトレーサーとして膜内の水の拡散係数を測定することによって得られる値であり、 $\bar{v}_w$ は水のモル体積である。

この g の値が1に近ければ水の移動はたとえ圧力を加えた場合でも拡散によって移動しているのであり、膜はnon-porousと考えられる。1よりも大きくなれば流れの占める割合が多くなり膜はporousと考えられる。

ちなみに前にように半径 r の円筒状の孔があるとすれば

$$g = 1 + \frac{r^2 RT}{8\eta \bar{v}_w D} \quad (15)$$

ここで D は水の自己拡散係数である。このようにして(15)式を用いて g の値から r を求めている人もいる¹³⁾。

5. 逆浸透法の膜

この g の値を色々の膜について測定した結果が発表されている¹⁴⁾のを表2に示した。これからみると、逆浸透法に現在のところ最良である酢酸セルロース膜の値は2.5であり、孔があるかないかはかなり微妙である。

従来から孔があると主張している人にSourirajan¹⁵⁾がいるが、もし孔があるとすればどのくらいの径の孔であろうか。Glueckauf¹⁶⁾は酢酸セルロースの誘電率が低いことに注目し、食塩のような電解質はなかなか膜の中に入れないのだという考え方から孔の径を計算したところ、孔の半径は5-12Åという結果を得ている。

表 2

膜	$g = L_p / \omega_T \bar{v}_w$	$L_p \times 10^{14}$ cm ³ /sec dyne	$\omega_T \times 10^{15}$ mol/sec dyne
トリアセチンを多孔質の塩ビ板 (5 ミクロン) に浸した膜	2.1	0.17	0.043
トリブチルホスフェートを塩ビと共にシクロヘキサンに溶解して製膜したもの	1.8	1.36	0.42
ポリエチルアクリレートのアセトンに溶解し紙の上に製膜したもの	1.1	0.19	0.10
酢酸セルロース粉末をクロロホルムに溶解してガラス板の上で製膜したもの	2.5	3.18	0.70
ポリビニールアルコール膜 (Polyval Corp の KPP 180)	12.5	94	4.17
セロハン	80	1940	13.54

一方 Sourirajan¹⁷⁾ は酢酸セルロース膜で逆浸透実験をした後に凍結乾燥をし、その後でガスの透過実験を行い孔の径を求めたところ直径 9~30 Å という結果を得ている。なお、この凍結乾燥した膜で再び逆浸透実験を行なったところ、最初の実験の値と同じであった。すなわち膜の構造は凍結乾燥によって変化していないようである。

日本では大矢¹⁸⁾ が酢酸セルロースの超薄膜を同様に凍結乾燥し、窒素の BET 吸着の測定から孔径を算出している。

一方、孔がないとする立場の人としては Michaels¹⁹⁾, Yasuda²⁰⁾ などがいるが、ここでは Yasuda の free volume theory に基づく考え方について説明しておこう。

膜の中を水や溶質が通るのは膜の中の自由容積 (free volume) の部分であるが、これは固定した孔ではなくて常に変動しているものであり、この体積が移動する分子に固有の値 (v^*) を超えると移動することができると考える。いま自由容積 v_f のうち、膜の分子に属する自由容積を $v_{f,3}$ 、膜の中の水に属するものを $v_{f,1}$ とすれば、膜の含水率を H として、

$$v_f = H v_{f,1} + (1-H) v_{f,3} \quad (16)$$

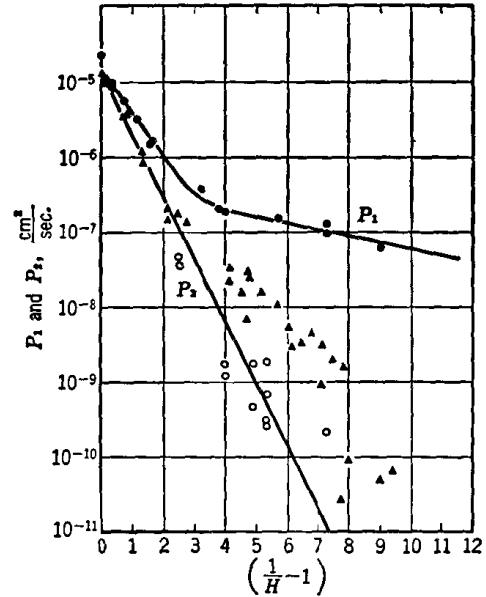


図 2

の関係がある。次に仮定として水の移動については (16) 式で与えられる v_f が全部有効であるが、溶質の移動については水の部分、すなわち $H v_{f,1}$ のみしか有効でないと考える。そして水の v^* を v_1^* 、溶質の v^* を v_2^* とすれば、それぞれの拡散係数は次のようになる。

$$D_1 = D_{1,0} \cdot \exp \left\{ -v_1^* \left(\frac{1}{v_f} - \frac{1}{v_{f,1}} \right) \right\} \quad (17)$$

$$D_2 = D_{2,0} \cdot \exp \left\{ -v_2^* \left(\frac{1}{H v_{f,1}} - \frac{1}{v_{f,1}} \right) \right\} \quad (18)$$

ここで 1 は水、2 は溶質を表わし、 $D_{1,0}$ は $H=1$ の時の水の拡散係数、すなわち水の自己拡散係数、 $D_{2,0}$ は $H=1$ の時の溶質の拡散係数、すなわち溶質の分子拡散

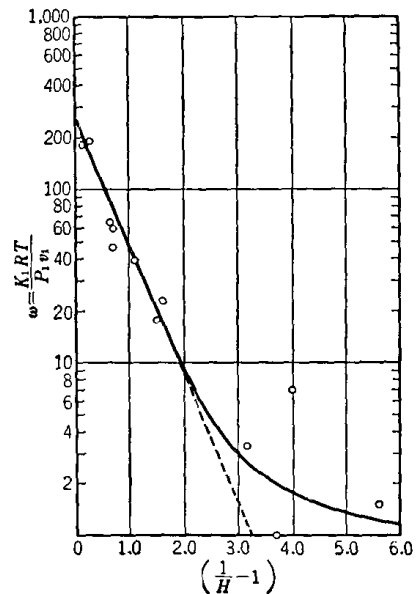


図 3

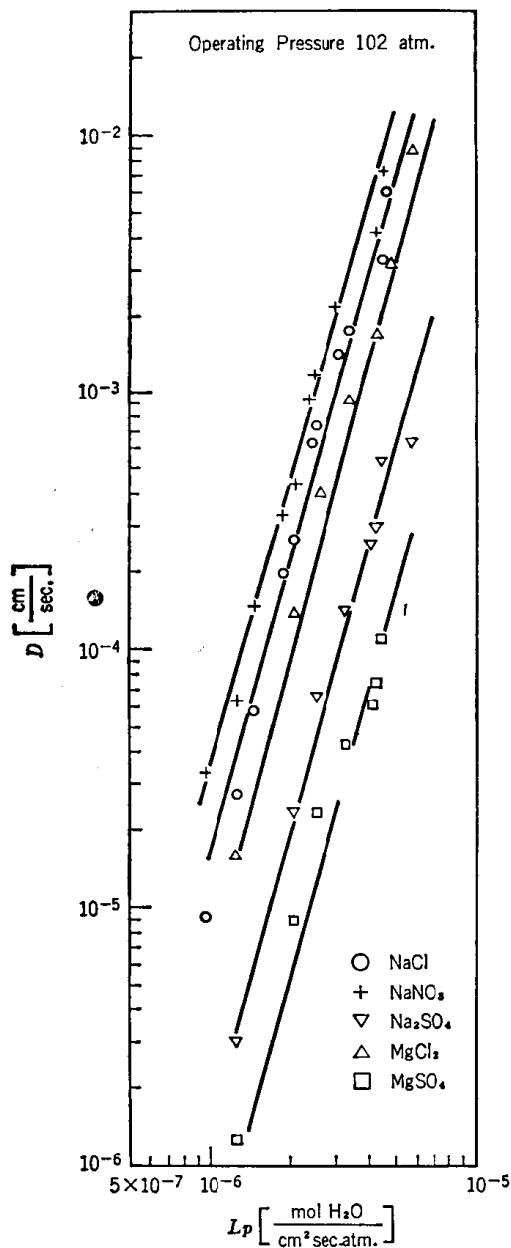


図 4

係数である。この拡散係数を透過率 (permeability) にするためには溶解度を掛ければよい。すなわち、

$$P_1 = HD_1 \quad (19)$$

$$P_2 = \gamma HD_2 \quad (20)$$

ここで γ は溶質の膜への溶解度が含水率と異なることを補正する係数である。色々の膜や溶質を用いて得られた結果の例が図 2 に示されている。

一方このようにして得られる P_1 は diffusive permeability であり、例によってトリチウムの拡散から求められたものであるが、もう 1 つ圧力を加えることによって測定される hydraulic permeability K_1 というのがあって、これと P_1 との比を無次元にした値 ω を求めてみ

ると図 3 のようになる。(この ω の値は (14) 式の g と同じ定義である)。

この図 2, 3 から Yasuda の主張していることは、 P_1 も P_2 も膜や溶質によらず、含水率 H によって大体決まってしまう。含水率が小さくなってくると ω は 1 の値に近づき拡散による移動が支配的になる。 H が小さくなると溶質の P_2 は非常に小さくなるが、 P_1 はそれほど小さくはならない。というようなことである。

実際に逆浸透法の実験結果を整理してみると²¹⁾ (11) 式で与えられる L_p と D との間には図 4 のように、 L_p の少しの変化に対して D が非常に大きく変化することがわかっている。この変化の原因が孔径の変化によるものであるか、Yasuda のいうように含水率の変化なのかはよくわからない。Glueckauf²²⁾ は図 4 のようなことは孔径の変化のみではうまく説明できないので、孔径の異なる 2 種類の孔の存在を仮定している。いずれにしても今後の研究が解決してくれるであろう。

6. 膜近傍の輸送現象

膜における輸送現象を取扱う場合には、以上のように膜内の輸送現象とともに、膜近傍での輸送現象も重要である。よく知られているように逆浸透法では膜面付近に膜を透過できない溶質がたまって濃度が高くなる、ふつう濃度分極という現象がおこる。同様な現象は電気透析でも発生する。これらの現象は膜における現象と直列に必ず発生する現象であってこれを無視してしまうことはできない。

たとえば膜の性能をテストセルで測定する場合、逆浸透実験のデータを解析する場合、など色々の場合に常に膜近傍の物質移動速度、もしくは抵抗を考えにいれておかないと誤った測定をしてしまう。

また濃度分極現象は逆浸透法の装置を設計する際に最も重要な因子となるのである。また限外ろ過法のようにより大きな分子を取扱う場合には、膜に溶質が付着してしまう現象がおこり、これがこのプロセスの死命を制する問題となる。これらの点について今後もっと研究がすすめられなければならない。

7. おわりに

以上みてきたように膜についての輸送現象はまだまだわからない点が多くある。また物理化学、界面化学、高分子物理および化学、化学工学、生物物理、等々の広い分野にまたがる問題である。今後これらの間の情報が広く交換され、膜現象についての理解が深まることを期待しつつこの小文を終る。

文 献

- 1) Katchalsky, A. & P.F. Curran "Non equilibrium Thermodynamics in Biophysics" Harvard UNIV. Press. (1965).
原報は Kedem, O. & A. Katchalsky *Trans. Farad. Soc.* **59**, 1918 (1963).
- 2) Kedem, O. & A. Katchalsky *ibid.*, **59**, 1931 (1963).
- 3) O.S.W. Research & Develop. Prog. Report No. 639, No. 690 (1971).
- 4) 文献 1) もしくは *J. General Physiol.* **45**, 143 (1961).
- 5) Spiegler, K.S. & O. Kedem *Desalination* **1**, 311 (1966).
- 6) O.S.W. R.D.P. Report No. 16 (1957) もしくは *J. Appl. Poly. Sci.*, **1**, 133 (1959).
- 7) Matsuura T. & S. Sourirajan *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 2905 (1971).
- 8) 木村 化学工学協会 第 10 回総合シンポジウム前刷集 (1971).
- 9) Ferry, J.D. *Chem. Rev.*, **18**, 373 (1936).
- 10) Solomon, A.K. *J. Gen. Physiol.* **51**, 335S (1968).
- 11) Durbin, R.P. *ibid.*, **44**, 315 (1960).
- 12) 文献 4)
- 13) Ginzburg, B.Z. & A. Katchalsky, *J. Gen. Physiol.* **47**, 403 (1963).
- 14) Thau, G. et al. *Desalination* **1**, 129 (1966).
- 15) Sourirajan, S. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **2**, 51 (1963).
- 16) Glueckauf, E. *Proc. 1st Int. Symp. Water Desalination* vol. 1 143 (1963).
- 17) Agrawal, J.P. & S. Sourirajan *J. Appl. Poly. Sci.*, **14**, 1303 (1970).
- 18) 大矢 化学工学協会 第 10 回総合シンポジウム前刷集
- 19) Michaels, A.S. et al. *J. Colloid Sci.*, **20**, 1034 (1965).
- 20) Yasuda, H. et al. *J. Poly. Sci.*, A-2 **9**, 1537 (1971).
- 21) Kimura, S. & S. Sourirajan *AIChEJ.* **13**, 497 (1967).
- 22) Glueckauf, E. *Proc. 3rd Int. Symp. Fresh Water from the Sea* vol. 2 397 (1970).

分離方法としての膜分離の 現状と問題点

大 矢 晴 彦*

1. 分離法に占める膜分離法の位置

分離の逆の現象である混合は通常エントロピー増大現象なので、自然発生的に進行する。これに反し、エントロピーが増大している混合物を分離するためには、増大したエントロピーを何らかの方法で除去してやらなければならない。換言すれば、負のエントロピーを加えてやらなければならない。ある系に負のエントロピーを発生さすためには、その系にエネルギーを投入すればよいことは熱力学の定理よりあきらかである。

エネルギーには種々の形式のものが知られている¹⁾が、分離に用いられているのは、熱エネルギー、化学的エネルギー（濃度的、化学結合）、電気的エネルギー、力学的エネルギー（機械的、流体的）である。

分離操作が行なえるためには、混合物中の分離すべき分子間で物理化学性質が、少なくとも1つは異ってはいなくてはならない。この異っている性質にエネルギーをうまく作用させて分離を行なうことになる。エネルギーと

* Haruhiko Ohya 横浜国立大学工学部化学工学科助教授
工学博士

表1 速度差分離プロセス

エネルギー	名 称	フィード	分離に用いる主たる性質	実 例
熱エネルギー	熱拡散 分子蒸溜	液または気体 液	熱拡散速度差 蒸発速度の差	アイソトープの分離 ビタミンAの分離
化学的エネルギー	透 折	液	膜を通る拡散速度差	レーヨン工業におけるNaOH の回収 人工腎臓
	Sweep diffusion	気 体	拡散速度差	アイソトープ分離
力学的エネルギー	ガス拡散	気 体	膜を通る knudsen および表面 拡散速度差	$U^{235}F_6$ と $U^{238}F_6$ との分離
	ガス浸透	気 体	膜への溶解性と透過速度の差	パラジウム膜による水素の精製
	逆浸透	液	同上	海水の淡水化
	限外ろ過	高分子または コロイド溶液	膜の透過速度	廃水処理、蛋白質濃縮
	超遠心力分離	液	圧力拡散	分子量による高分子の分離
電気エネルギー	マクスベクトル 電気泳動 電気透折 電気分解+反応	気体 コロイド溶液 液 液	単位質量当りの荷電の差 コロイドのイオン可動性の差 イオン種による膜透過性の差 電極におけるイオン放電反応の差	アイソトープ分離 蛋白質の分離 海水の濃縮、かん水の淡水化 重水の濃縮