

## 創立30周年「記念講演会」抄録

# 二 機能性分離膜の現状と将来の展望 二

## The Present Status and Future Prospects of Membrane Separation Processes



横浜国立大学工学部教授  
大 矢 晴 彦  
Prof. Dr.  
Haruhiko Ohya  
抄録 技術開発本部  
近 藤 哲 治  
Tetsuzi Kondo

This paper summarizes the lecture delivered by prof. Dr. H. Ohya of Yokohama National University at the 30th anniversary of our foundation. In this article, he gives an outline of membrane separation processes. Especially, history, principle, market, membrane structure, and problems are described. In addition, as one example of future membrane separation processes, C. E. L. S. S. (Closed Ecological Life Support System) is also described.

1984年9月4日、東京商工会議所にて、多数のユーザー各位を迎えて当社創立30周年記念講演会を開催致しました。膜工学の世界的権威であられます横浜国立大学工学部大矢晴彦教授により、首記演題にてご講演いただきました。本文はこれのご講演内容をまとめたものです。

### 1. ま え が き

一般にテクノロジーのブレイクスルーが起こって、それが工業的に広く使われるようになるまでの平均的年数は、17~19年と言われている。それが最も短期間であったものは、IC(Integrated circuit)で、5~7年で実用化に入っている。それに対して逆浸透法のブレイクスルーが起こったのは、1960年であり、今年で24年経過しているが、逆浸透法のテイクオフが実際に起きたのは、1970年を少し過ぎたあたりだから、ブレイクスルーから実用化までのステップでは、順調な方ではないかと思われる。食塩製造に用いられている電気透析法に関しても、その期間は22年程であるから、膜法にも大体この原則が適用されると考えられる。

### 2. 膜 分 離 法

#### 2.1. 膜現象(膜と選択透過性)

膜は薄くて二次元的な広がりを持っている。例えば家庭でなじみ深いアルミ箔、サランラップ、タバコの包み紙のようなものがある。また英語では、Film と Membrane とがある。Film は、膜が単に「ある」という感じであり、日本語では「箔」に近いものである。

そのような箔も、それで物を包むと状況が変わってくる。例えば鮎をアルミホイールで包んでオープンで焼くと、湿気が保たれてうまく焼きあがる。つまり、ホイールで包むことによって、内と外とを「分ける」という仕事をすることになる。基本的には、膜は単純に存在すると Film

に近いのだが、「包む」という動作によって空間を二つの部分に「分ける」ことにより、Membrane が始まるといえる。サランラップの中のもの、湿気を失わないとか、臭いが外に漏れないなどの機能がある。つまり何も通さないのだが、厳密に言えば、ある程度は通している。例えば、昔余剰米をプラスチックフィルムに包んで、琵琶湖の底に貯蔵するアイデアがあった。しかし、プラスチックフィルムは(ポリエチレンの厚手のものでも)、水が中を通りお米が腐ることになるため採用されなかった。つまり膜材質がどんなものであっても、何かを通る。例えば、水や電気や電子やイオンなどが通る。その通り方が、ある物は通り、ある物は通らないというように差があり、このような現象を膜透過とよんでいる。

その場合に、膜透過の速度が違うものは、「分離」に使われる事になる。これが基本的な膜分離プロセスが成り立つゆえんである。このように、選択的に通るものを、選択透過とよんでいる。選択透過性を示すものの中に、大別して二つの見方がある。例えば、砂糖水溶液を膜で包む場合に、水が通る膜と砂糖の通る膜とがある。砂糖が通る場合を透析現象、溶媒である水の方が通る場合を浸透現象とよんでいる。

#### 2.2. 膜分離法

選択透過性という特殊な膜の現象を使って、膜分離法が成立する。ただ問題は、「移動が起きる」ためには、駆動力(driving force)が必要となる。わかりやすく言えば、エネルギーを使うということになる。例えば、蒸留塔を考えると、蒸留塔は下部で熱を与え、上部で熱を奪うものだが、アルコール混合液を入れると、熱エネルギーを与えた結果として、下部からは水が、上部からはアルコールが出てくることになる。つまり、熱というエネルギーによ

第1表 駆動エネルギーと浸透現象および透析現象  
Table 1 Driving forces vs. osmosis and dialysis<sup>1)</sup>

Driving Force	Energy	Osmosis	Dialysis
Pressure Difference Centrifugal Force	Dynamic	Reverse Osmosis (Ultrafiltration, Microfiltration) Gas Osmosis	Piezo Dialysis Gas Diffusion (Permeate)
Potential Difference	Electric	Electro Osmosis	Electrodialysis
Concentration Difference	Chemical	Osmosis	Dialysis
Temperature Difference	Thermo- dynamic	Thermo Osmosis	Thermo Dialysis
Chemical Reaction	Chemical Photochemical	Chemical Osmosis Photo Osmosis	Chemical Dialysis Photo Dialysis

って分離がなされたことになる。一般的に、エネルギーを与えると物が分かれる。それは何故かという、世の中の自然現象は通常、混乱側へずれるためである。このような現象をエントロピー増大現象とよんでいる。つまり混乱が増えるとエントロピーは増える。それを元通りの秩序に戻す(エントロピーを減らす)ためには、必ずエネルギーが必要となる。水と砂糖の混ざった液はエントロピーが増大しているので、それらを分離するにはエネルギーが必要なのである。

膜分離に使用されるエネルギーの形態については、第1表に示す。この表は、膜現象と駆動エネルギーとをマトリックスとして表わしたものである。例えば力学的エネルギー(通常は圧力差を用いるが、遠心力でも可)を使う浸透現象が逆浸透法であり、塩分の方を透過させるものが圧透析法となる。さらに電気エネルギーを使うものに、電気浸透や電気透析がある。また化学反応の持つエネルギーを使う化学透析や化学浸透もあるが、これらは生体膜の中で起こっている現象である。例えば、人間の胃の中では、食物が分解されて体の細胞の中に栄養素としてとりこまれるが、その時には化学反応を使っている。それが工業的に使えるようになるかどうかは、非常に興味のあるところである。現在の所、実用化されているのは、逆浸透法(限外濾過法、精密濾過法を含む)、電気透析法、透析法くらいである。

### 2.3. 膜分離法の歴史<sup>2)</sup>

最初に現象として発見されたのは、1748年に Nollét がぶどう酒の入ったびんに、動物の皮でふたをして水の中に浸漬した所、水がびんの中に入ってしまった事から始まる。恐らくアルコールを分離しようとしたのだろうが、逆に水の方が通ったので浸透現象ということになる。それから Fick が拡散の法則を、Graham が透析の研究を、さらに van't Hoff が浸透圧の研究を行なった。Zsigmondy が1900年代の初めに精密濾過膜を、また Donnan により分配法則が、さらに1930年代には、Meyer らにより膜電位の研究がなされた。これらの研究は特に、バイオチップなどの生体膜関連で重要な基礎理論といえる。また1944年に Kolff が血液透析の最初の実験をしている。さらに1950~1960年にかけて Loeb や Sourirajan が逆浸透膜

のブレークスルーを成し遂げている。

### 2.4. 膜分離技術の市場

膜市場の規模については、第2表に示す。1970年には、全体で500万\$であったと推定されており、第2表の右端の数字は1981年のデータであるが、およそ5億\$くらいであり、年間成長率は約60%となる。同様の率で成長していると仮定すれば、本年度の市場規模は10数億\$と推定される。

### 2.5. 膜構造と機能

膜構造と機能については第3表に示す。膜は大別すると、膜に電荷のあるものと、ないものとに分けられる。孔が多いと「ふるい分け」で分離され、孔のない均質な膜では、膜中へ先ず溶

け込み、ホール(Hole)とよばれる部分を拡散して行くことにより分離される。一番均質でほとんど何も通さないのはサラップのような膜であり、さらに逆浸透膜、透析膜、限外濾過膜、精密濾過膜がある。それに対して荷電膜で一番均質な膜は、ソーダ電解に使う膜であり、これはいわゆる「ドナン排除」を利用している膜である。

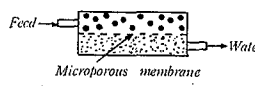
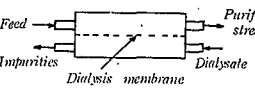
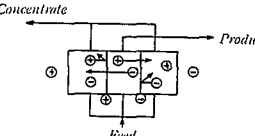
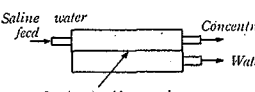
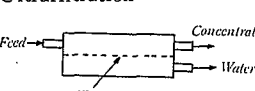
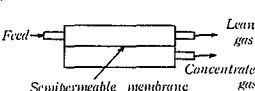
膜分離法が現在のスケールにまで成長した最大の技術的ブレークスルーは、1960年に Loeb と Sourirajan により発明された「非対称膜」である。この膜構造は、1 $\mu$ 以下の厚さのスキン層とよばれる緻密な部分と、それを支持するためのポラスな部分とから成っている。分離機能に関しては、スキン層のみあれば良いのだが、1 $\mu$ 以下という極度に薄いものを人間が取扱うのは、むずかしいため、支持層がついている。

その他、特徴のある膜構造を持つ膜としては、Nuclepore膜がある。これは膜を作る物質に放射線を照射すると、放射線の当たった部分がラジカルになり、後でその部分を溶かし出すという方法で製膜する。均一な孔が得られるため精密濾過膜としてよく使用されている。実用的なものは、ポリカーボネート膜であるが、無機膜もこうして作ることは可能と考える。

最新流行のものとしては複合膜があげられる。複合膜の製膜方法は大きく分けて3通りある。1番最初の方法は、支持層をあらかじめ作っておき、後で別に作成したスキン層を貼り合わせるものであった。この方法で製膜したものは、実際に使用すると、接着部分がはがれてしまうというトラブルが続出したため、2番目に界面重合法という方法が考え出された。その方法では、水溶性モノマーを下部に、親油性モノマーを上部に入れて接触させると、界面の部分で膜ができるが、ある一定の厚さまで成長すると、もはやモノマーが通れなくなり、ある厚さに決まってしまうことになる。この種のものは2種類あり、スキン層と支持層の間にゲル層があるNS-100やPA-300と、ゲル層がないNS-200やPECなどである。3番目にプラズマ重合膜があげられる。これは、多孔質の支持体の上でプラズマ重合させ製膜したものである。

その他、髪の毛くらいの太さの中空糸膜がある。これは内側が多孔質で外側にスキン層が形成されているものであ

第2表 世界の膜分離技術の市場規模  
Table 2 Market size of membrane processes in the world<sup>3)</sup>

Process/Concept	Materials, Passed	Driving Force	Material Retained	Market Size <sup>a</sup> (\$ million/yr)
 Microfiltration	Water and Dissolved species	Pressure Difference typically 10 psi	Suspended Material (silica, bacteria, etc.). Variable particle-size cutoffs	150
 Dialysis	Ions and Low-molecular-weight organics (urea, etc.)	Concentration Difference	Dissolved and Suspended Material with molecular weight > 1000	200
 Electrodialysis	Ions	Voltage, typically 1 to 2V/cell pair	All Nonionic and Macro-molecular species	35
 Reverse Osmosis	Water	Pressure Difference, typically 100 to 800 psi	Virtually all Suspended and Dissolved Material	100
 Ultrafiltration	Water and Salts	Pressure Difference, typically 10 to 100 psi	Biologicals, Colloids, and Macromolecules. Variable molecular weight cutoffs	50
 Gas Separation	Gases and Vapors	Pressure Difference, 1 to 100 atm	Membrane-impermeable Gases and Vapors	10-15

<sup>a</sup> Use of membranes in electrodes is estimated at \$ 10 million and in controlled-release devices at more than \$ 100 million annually. Source: H. K. Lonsdale

第3表 各種の膜の構造と機能  
Table 3 Structure and function of membranes<sup>4)</sup>

	Structure	Usage	Mechanism
Uncharged Membrane	↑ Porous	Microfiltration	Sieve Filtration
	↓ Non Porous	Ultrafiltration Dialysis Reverse Osmosis Barrier (for wrapping)	Affinity with membrane materials and solvents or solutes Solution and Diffusion
Charged Membrane	↑ Porous	Ultrafiltration Dialysis Reverse Osmosis Mosaic Membrane (for Piezo Dialysis) Ion Exchange Membrane Diaphragm for	Sieve Filtration + Donnan Exclusion
	↓ Non Porous	Electrolysis	Donnan Exclusion

る。  
2.6. モジュール

膜は薄く破れる可能性があるため、取扱いが容易な格好に仕上げる必要があり、その工夫されたものをモジュールとよんでいる。膜をモジュール化する場合、もう一つ重要な事柄を考慮する必要がある。例えば海水から真水を得る事が、逆浸透法の本来の目的であるが、海水から真水を取ると膜面上に塩が残る。この塩を放っておくと、塩の濃度に比例して浸透圧が上昇し、そのうち水が通らなくなるということになる。そこで膜面上にたまった塩を、本流の方へ戻す事が必要になり、そのための工夫がモジュールに組み込まれることになる。通常それは拡散という現象により戻るのが、水中での拡散係数は非常に遅いため、攪拌により速度を速める事が必要となる。ただ傷つきやすい膜のことだから、攪拌するのにも一工夫が必要となる。

一番考えやすいモジュールとしては、薄層流型がある。これは、膜と膜の間を薄くし速いスピードで液を流すものである。こうすると膜の上面に生じる速度勾配が、膜面にたまったものを取り除いてくれることになる。この種類に属するモジュールが最も多く出回っている。例えば逆浸透用モジュールとして代表的な、スパイラル型(別名の巻き型)や、DDS社の円板型平膜モジュール、あるいは、ローヌプーラン社の平膜モジュール、さらに電気透析法で用いられるモジュールも薄層流型である。

次に、流路が円管状のモジュールとして、チューブラー型がある。これはチューブの中を乱流状態にさせ、その乱流のかきまぜ作用を利用して、膜面にたまったものを除去しようとするものである。特にチューブの内径が1mmφ前後の細いものを、キャピラリー型とよんで区別している。

最後に少し変わったモジュールとして中空糸型とよばれるものがある。これは髪の毛くらいの太さの中空糸の外側から内側へ水を透過させるものであるから、膜面上へのたまりが、大きな問題となる。但し他のモジュール型式と比較すると、単位体積当りの膜面積が最大であり、コンパクトにまとまっていることが、大きな特徴である。

### 3. 膜分離技術

#### 3.1. 精密ろ過法

人工的に最初に使われた膜は、セルロイドから作られたニトロセルロースを材料としたコロジオン膜である。性能があまり良くなく、実験室レベルでの使用に限られていた。その後、Zsigmondy が酢酸セルロースとニトロセルロースを混ぜたものから膜を作り、Sartorius 社から発売されるようになった。第二次世界大戦後、米国がこの技術を基にして細菌兵器対策のため、水中の細菌分析用に精密ろ過膜を開発し、現在 Millipore 社がその技術を受け継いでいる。このように精密ろ過膜は水中の細菌の分析には、なくてはならないものとなっている。その他新しい精密ろ過膜として、Nuclepore 膜や Celgard 膜のように、製法に特徴を持つものや、Gore-Tex 膜のように、水ははじくが蒸気は通すという性質を利用して、レインコートに応用される膜も出現した。いずれにせよ精密ろ過膜は、ふるい効果によって分けるものであり、最近では滅菌ろ過法として食品工業や製薬工業で使われている。

#### 3.2. 透析法

1861年 Graham は、人工膜を使って種々の水溶液の膜透過実験を行ない、膜を透過したものをクリスタロイド、透過しなかったものをコロイドと区別した。その後この透析プロセスは、濃度差だけで物の移動をさせるため、非常に速度の遅いプロセスであり工業化は進まなかった。しかし最近医療用の分野での血液透析として脚光を浴びている。モジュールの型式も以前は、薄層流型（コイル型）が主流であったが、現在はホロファイバー型（中空糸型）へ移行しつつある。現在は、使い捨てで使用するため、市場も巨大なものとなっており、1981年の日本国内だけでも数百億円といわれている。しかし繰り返し使用可能なものになれば、市場は急激に縮小することになる。その他、米国では人工透析の使用基準が厳しく、年齢制限などがあるため、日本でもやがてそのような規制がなされれば、市場に大きな影響がでるであろう。それで人工透析は、もはや成長が止まったと考えられ、今後はもう少し違ったものを透過させるような透析膜が開発されるであろう。

#### 3.3. 電気透析法

電気透析の特許は既に1800年代に現われるのだが、工業的に使える膜がなかったため、1950年に至るまで実用化は進まなかった。しかし第二次世界大戦中に開発されたイオン交換樹脂を、膜にしようとのアイデアが1950年に実り、実用化への道が開けた。原理的には、アニオン交換膜とカチオン交換膜を交互にならべて、通電すると液中のイオンが移動し、その途中で交換膜の特性により選択分離がなされ、濃度の濃い液と薄い液とができるものである。米国では薄い液の方に注目し、脱塩装置として使用されたが、日本では濃い液の方に注目し、製塩装置として採用されている。現在国内では、年間100万 ton くらいの食塩を製造しているが、食塩の消費量が急に増えるわけではないので、この用途は頭打ちとなり、淡水化の方へ向かわざるを得ないのだが、国内ではかん水が多くないため、さらに別の用途へ向かう必要がある。実際には、電気透析法の今後の市場は、食品工業分野が有望と思われる。例えば人工母乳製造プラントでは、牛乳中の灰分を除去するのに広く使われて

いる。その他、アニオン交換膜だけを使った電気透析装置により、オレンジジュースからクエン酸を除去することも可能である。

#### 3.4. 逆浸透法

逆浸透法は最初海水淡水化を目標として登場したものである。1952年に原理としての提案があり、1960年には膜があらわれ、1970年代からは実用化に入り、急速に成長している。しかしながら当初の目標であった海水淡水化ではなく、きれいな水を造るプラント（特に電子工業用の超純水製造プラント）で広く使用されている。

最初にこの分野で逆浸透法を採用したのは、Texas Instruments 社であり、それ以前の複雑なプロセスが大幅に簡略化され、逆浸透装置と仕上げのプロセスだけで良いという結果になり、当然の結果として、超純水製造コストも大幅な低下を見ることとなった。現在では、半導体製造業の設備投資額の数%が超純水製造プラントに向けられていると推定されている。それに対して中近東での海水淡水化は、今はMSF（多段フラッシュ法）が主流である。技術的には、ほとんど同時期の発明にもかかわらず、MSFが実用化の面で先行しているのは、MSFの方は機械の組み合せ技術であり（ハード型）、逆浸透法の方は Chemistry が絡むことや、膜そのものの取扱いがむずかしいため、ソフト面の開発に時間が必要となったためである。しかし近年逆浸透法による大型プラントが採用されており、今年46,000m<sup>3</sup>/日のプラントが運転を開始した。このような大型海水淡水化プラントが逆浸透法で順調に稼働するならば、今後海水淡水化プラントは、なだれを打ってMSFから逆浸透法へ移行すると考える。中近東での逆浸透法の市場は、現在1,000万m<sup>3</sup>/日の造水量であるが、それが全て逆浸透法に置き替わると仮定し、膜の寿命を3～5年とすれば、リプレースによる市場規模は、約1,000～2,000億円/年と計算される。よって次の市場としては、海水淡水化であろう。

#### 3.5. 限外ろ過法

限外ろ過法は実験室規模では古くから使われていた。しかし工業的に使われるようになったのは、MIT（マサチューセッツ工科大学）の Michaels 教授の研究に端を発し、彼が独立して Amicon 社を創設してからである。しかし実用化の段階で、分離された高分子物質が膜面に付着しゲル層を形成するため性能が低下するという大問題が起り、その解決方法の開発に10年くらい要している。その手法としては、膜に付着させない方法と、付着したものを除去する方法の2通りがある。前者の例としては、コロイド物質が帯びている電荷に反発することを狙った荷電膜があり、後者の例では、ボール洗浄のような物理的除去法や、薬品を使って化学的に洗浄する方法がある。そのため耐薬品性の強い膜や、耐熱性のすぐれた膜などの開発もなされ、現在実用化に至っている。

#### 3.6. ガス分離

Monsant 社の Prism-separator とよばれる H<sub>2</sub> 分離膜があらわれ、ガス分離膜も急速に進んでいる。今後の用途としては、石油の三次回収用の超臨界圧抽出法に使用される CO<sub>2</sub> ガスを純化させることに膜分離を適用することが考えられている。これもうまく行けば巨大な市場になる

うかと考える。日本では  $O_2$  富化膜の研究が進んでおり、将来の一つの市場と考えられる。

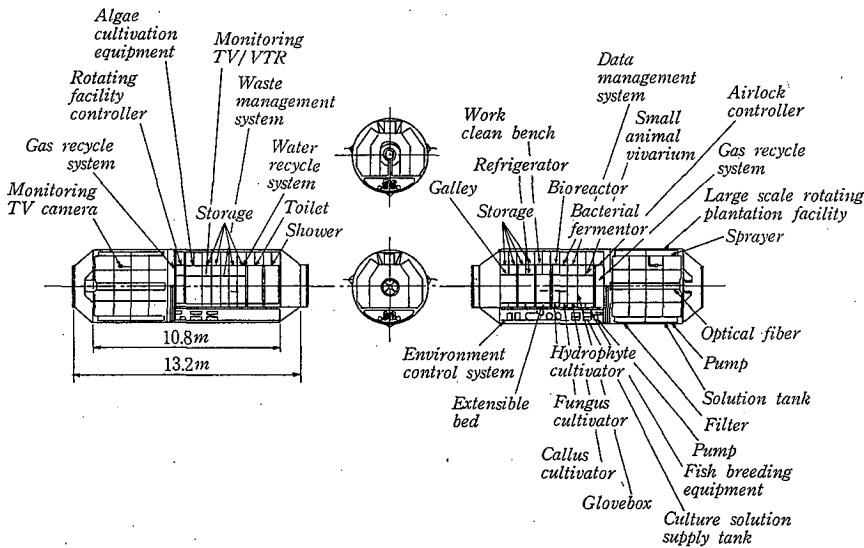
#### 4. 将来の膜分離応用プロセス

##### 4.1. 将来の膜分離技術

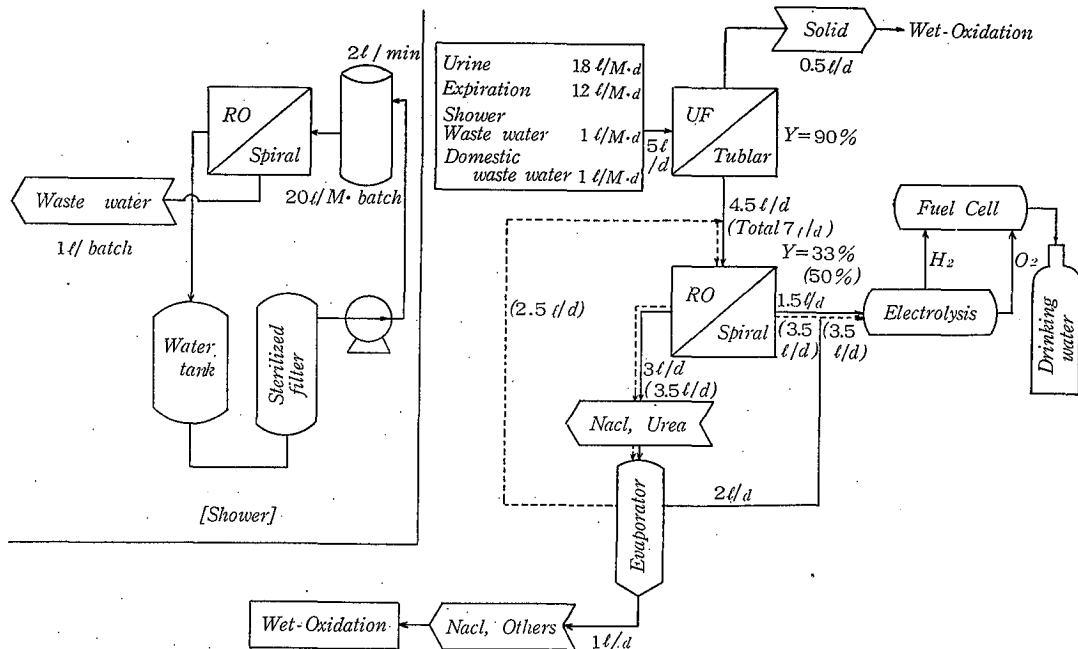
逆浸透膜に関しては、超薄膜化が進み膜材質の選択の幅が広がり、新しい用途が開けてくると考えられる。特に有機物水溶液の分離回収の分野での発展が期待される。通産省の来年度の大型プロジェクトのアクアルネサンスの中で膜が主役と考えられており、これに適当な膜も今後必ず開発されるものと確信している。さらにパーペーレーションなどの熱と膜の絡んだプロセスが実用化に入ってくると思われる。変わった膜として液体膜とよばれるものがあるが、現在は希土類の分離用として盛んに研究されており、マンガノジュールの最終処理に利用しようと考えている。

#### 4.2. CELSS

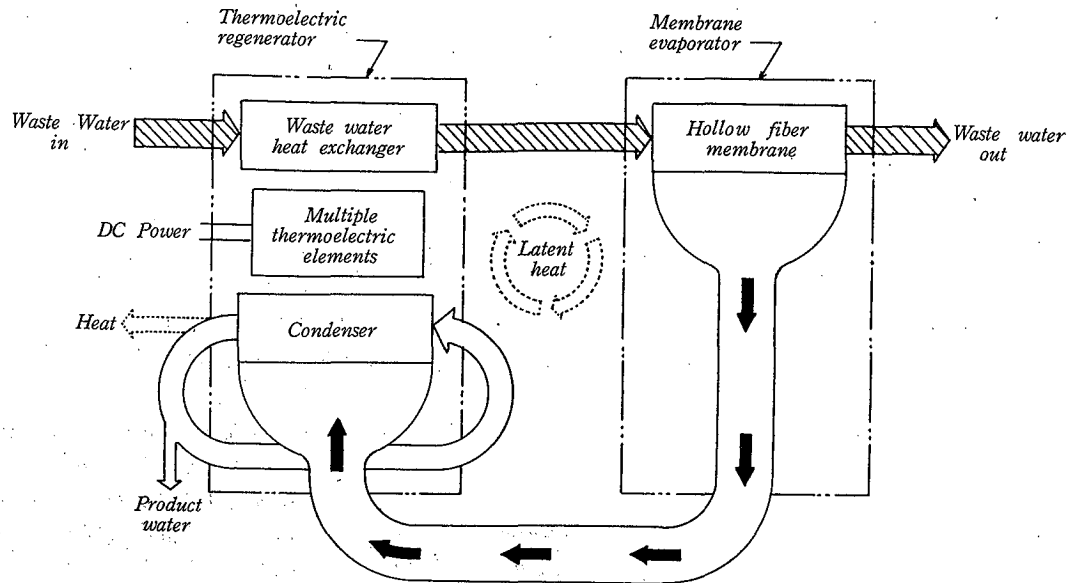
21世紀の有人宇宙活動を経済的に行なうため、スペース・ステーション内で、食糧生産、水再生処理・代謝ガス処理、排泄物処理などを組み合わせた閉鎖環境内における完全リサイクルシステムの研究開発が行なわれようとしている。ここで御紹介する CELSS (Closed Ecological Life Support System の略称)は、米国の NASA に対して日本側のプロポーザルとして提出しているものである。第1図を見れば、CELSS モジュールの概要が理解される。このモジュールは、 $4m^3 \times 10m^3$  の大きさの一つの宇宙船であり、内部は人工的に  $0.1G \sim 0.3G$  の重力場が作られる。Plantation Facility は  $50m^2$  の耕作面積を有し、太陽光から熱電素子により電気エネルギーを作り、それを使って人間の排泄物から肥料を回収し藻を栽培するシステムである。その藻は  $CO_2$  を  $O_2$  に戻すガスリサイクルの役割を果たし、さらに直接人間の食糧ともなり、また小動物のえさとして間接的に人間の食糧とすることもできる。第2図には、CELSS の一つのリサイクルシステムである水再生システムのフローを示す。まずシャワー用水は逆浸透法で循環処理され、濃縮水は廃水処理システムへ送られ、そこで尿等の汚水と共に限外河過処理、さらに逆浸透処理の後、電気分解を施しガス状の  $H_2$  と  $O_2$  を燃焼させ飲料水を得ようとするシステムである。塩分の方はどのように処理するのが良いのか検討中であるが、一応いまの所蒸留操作の後、湿式酸化法による廃棄物処理システムの方へ送ることを考えている。



第1図 C. E. L. S. S. モジュール概観  
Fig. 1 General view of C. E. L. S. S. module



第2図 水再生システムフローチャート (日本側提案)  
Fig. 2 Flow chart of water reuse system (by Japan)



第3図 水再生システムフローチャート (NASA 提案)  
Fig. 3 Flow chart of water reuse system (by NASA)

第3図は、NASA 側から提案されている水再生システムである。この提案では、サーモ・パーバレーション (Thermo-Pervaporation) が中心となってシステムが構成されている。まず汚水が系内で回収される熱エネルギーにより加温され、Membrane Evaporatorの部分で多孔質膜を介して真空吸引され、水が蒸気となって膜を透過するものである。

普通の蒸発と異なり、膜を介して蒸発するため細菌やウイルス類が全く通らず、きれいな水が得られる。さらに蒸気はコンプレッサーにより再圧縮され、コンデンサー部分で凝縮することになり、その時の凝縮熱は熱交換器で原液を加温することに使われるものである。この技術はコンタミがないという利点を有しており、注射用水や医療用水への応用が期待される。

## 5. むすび

膜分離法全般にわたり、原理及び歴史的背景から現在の問題点まで概観した。さらに将来の動向についても若干言及したが、本文が膜研究開発に携わっておられる方々の御参考になれば望外の喜びであり、益々膜分離技術の発展を期待するものである。

### 〔参考文献〕

- 1) 大矢晴彦: 化学工学, vol. 42 (1978), P. 480.
- 2) H. K. Lonsdale: J. Membrane Sci., vol. 10(1982), P. 81.
- 3) J. L. Fox: C&E News, Nov. 8(1982), P. 7.
- 4) 木村尚史: 物質の分離と分析, 上, 大木・田中編, 現代化学 11, (1979), 岩波書店