

ダイナミック膜の成膜とその特性

Forming of Dynamic Membrane and its Property

高井信治*・木村尚史*

Nobuharu TAKAI and Shoji KIMURA

ダイナミック膜は、dynamically formed membrane といわれ、孔径約 1μ から 0.1μ 程度の多孔質の支持体の表面に、コロイド物質、微粒子および上記の孔径を通過しないような、物質を含む溶液（たとえば高分子量の物質が溶解しているような溶液）を加圧下において動的に附着させることにより、支持体表面に分離機能を持つ膜を形成させる方法である。

このような動的に分離機能を持つ膜を装置内で直接形成させる方法は、Mareinkowsky らによって見出され主として、溶質と水との分離、すなわち逆浸透法の一分野として発展してきた。

そして、アセチルセルロースや他の合成高分子から作られた逆浸透膜に比較して次のような特徴を持つことが知られている。

1) 脱塩を行うとき、水の透過量が非常に大きい。したがって通常の RO より低圧で操作できる可能性がある。

2) 最初にのべたように、膜形成を装置内で簡単に行えるため、原液中の不純物等が、膜の表面を著しく汚染し、分離膜としての機能を示さなくなった場合には、適当な方法、たとえば逆流による方法や、膜材料を溶解するような溶液を流して、膜をいったん剥離し、改めて前と同様な方法で製膜を行うことができる。したがって運転の稼働率を上げることができるばかりでなく、コスト的にも有利である。

3) 一般に、高分子化合物などを製膜するときには、高度の技術を要求されるが、ダイナミック膜の場合には、製膜法が比較的簡単であるばかりでなく、普通の方法では、製膜が困難な材料や、極端な場合には粒子のみでも機能性膜を形成させることが可能である。

4) 高分子膜は一般に耐熱性の点では弱いですが、ダイナミック膜は、高温の場合や、時には強い放射性物質を含むような系でも使用することも可能である。

しかし、次に示すような欠点についても知られている。

5) 現在知られている限りでは、普通使用されている RO 用の高分子膜と比較して、すでにのべたように脱塩率は多少低い。そして、これは濃度依存性が大きく、濃厚溶液ほどその脱塩率は低くなる傾向がある。

この原因として、たとえばアセチルアルロース膜は水と電解質とを分離する場合、水はアセチルセルロース膜に溶解拡散して、膜を透過し、電解質は溶解（配位）性が小さいので膜を透過し難いと説明されているが、Zr-PAA 系のダイナミック膜の場合には、ドナン排除を利用して脱塩を行っていると解釈されている。

しかし、上記のような、不利な点を持っているにもかかわらず、操作が簡単なので、スラッジ等が多少含まれる工業廃水、生活廃水、食品工業等や一部の醸酵工業にもその応用が広がろうとしている。

以上のように、ダイナミック膜は、溶質と溶液を分離する目的ばかりでなく、半導体工業における洗浄水の処理の前段処理や、特殊な用途としては、限外濾過として使用できる可能性もある。

このような、ダイナミック膜の材料には、脱塩を目的とした場合には、Zr(IV)-ポリアクリル酸の組み合わせのものが最も良く知られているが、そのほか Fe(III) Al(III)、フミン酸、ベントナイト、ポリビニルピリジン、ポリグルタミン酸、ポリスチレンスルホン酸、架橋されたポリスチレンスルホン酸等が使われ、これらのものは、 0.05MNaCl を用いたときの脱塩率は $40\sim 70\%$ 程度である。なお脱塩率は次の式で求められる。

$$R(\%) = (1 - cp/cw) \times 100$$

ここで cw は原液中の塩の濃度、 cp は膜を透過した液の濃度を示す。そして Zr(IV)-ポリアクリル酸の組み合わせのものは $90\sim 95\%$ の脱塩率を示すことが明らかにされている。

しかし、脱塩等を目的とした研究以外は、その報告例が比較的少なく、詳細はあまり明らかにされていない。

一方近時生体関連物質、特に遺伝子の組替えなどを目的とした分子量の大きい核酸や、種々の生理活性を持つ、蛋白質、ペプチド、脂質、多糖類等を取り扱う機会が多

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

研究速報

くなり、個々の成分を分離するには、起速心法やカラムクロマトグラフィーが有効に利用されているが、これらのものを将来大量に得ようとする場合や、生体系などから、きわめて希薄な形でしか抽出できないような場合には、濃縮を目的とした操作を行うことが必要と考えられている。しかし、上記のような物質は他の有機溶媒を用いて抽出したり、加熱して水を蒸発して除くことは、得ようとする目的物質が変性を起こし、普通は行われない。

そこで、このような系を相定して、基礎的な知見を得る目的で希薄な水溶性高分子の溶液を用いて、濃縮挙動を試みた。

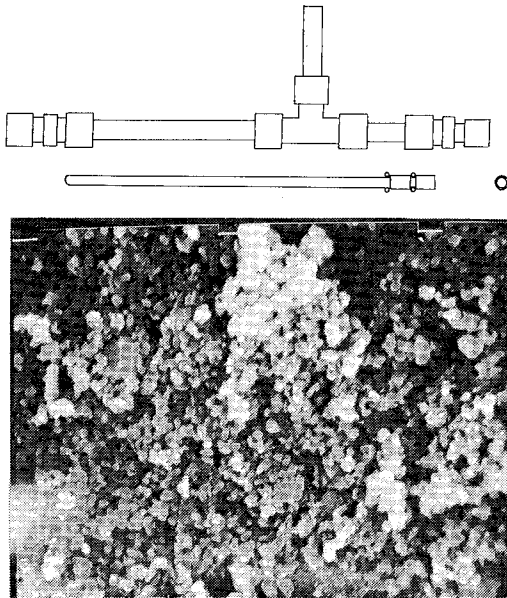


図1 ダイナミック膜のモジュール

実験および結果

この実験に使用したサンプルは、PVA(PVA-117, 呉羽)で、これを1000ppmに調整した。また装置は、ダイナセラム(TDK)DC-0005型の標準型のものを用いた。これを図1に示す。

まず、種々の圧力で製膜したときの、製膜時の圧力とFluxとの関係を図2に示す。そして同じ条件の下で得られた圧力とReとの関係を図3に示す。

この図2, 3から、製膜時の圧力とFluxとの間では、あまり大きな影響はなく、ここでは、むしろ製膜後の流速が大きな影響を持っていることが分かった。しかし製膜時の圧力はReには大きく左右し、特に低圧(2.5 kg/cm²)で製膜した場合には、このような系での溶質と溶液との分離はむづかしい。しかし、10 kg/cm²以上ではほぼ一定のReを示している。したがって、この結果から、製膜には、多少圧力を高くする必要があり、Fluxを大きくするために、線速度を大きくすることが必要である。これは、高分子物質等を含む系では膜表面での拡散層が厚くなり易いという。今まで知られている実験とよく一致している。

次に、同じ系での経時変化を見る目的で、25 kg/cm²と10 kg/cm²で製膜し、種々の流速における時間とFluxとの関係を図4, 図5に示す。

両者を比較した結果10 kgで製膜したときの方が早く安定し、Fluxも一般的に大きく、さらにReも高い。しかし、25 kg/cm²でも、1時間程度で安定し、その後のFluxの低下は小さい。

最後に製膜時のPVAの濃度の影響を見る目的で300ppmの原液のものを使用して、製膜したときと1000ppmの原液を用いて製膜を行ったときの結果を図6に示す。この結果最も大きなことがらは、300ppmで製膜

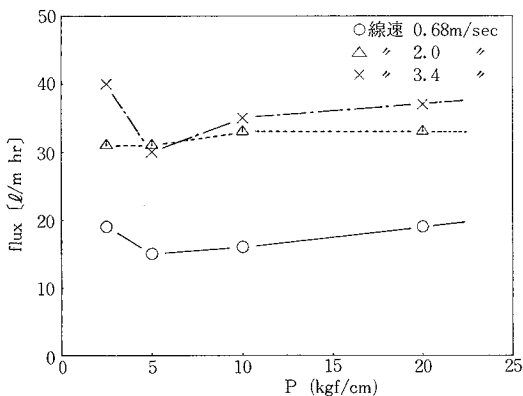


図2 成膜圧力とFluxの関係

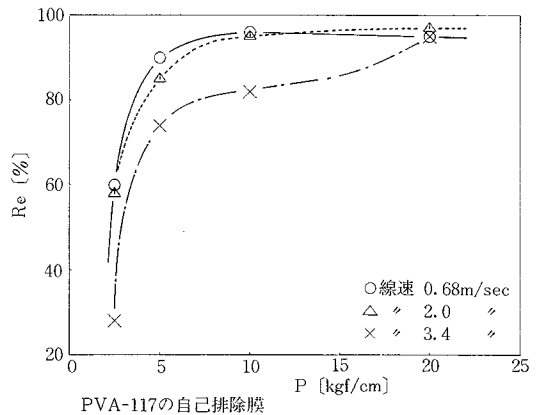


図3 成膜圧力とReの関係

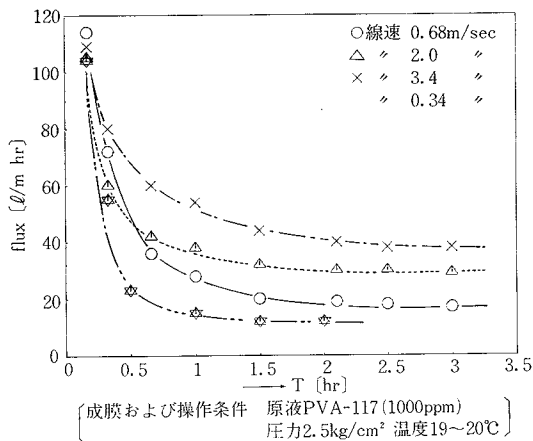


図 4 経時変化と Flux の関係

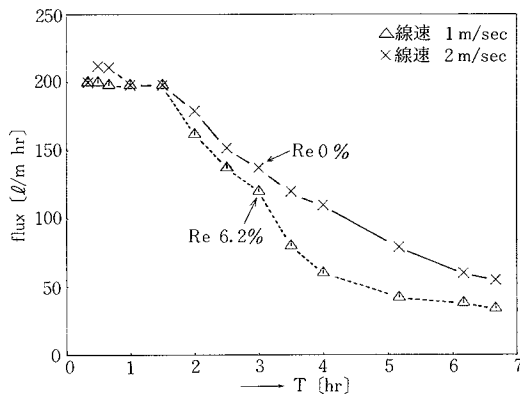


図 6 300 ppm で成膜したときの経時変化と Flux の関係

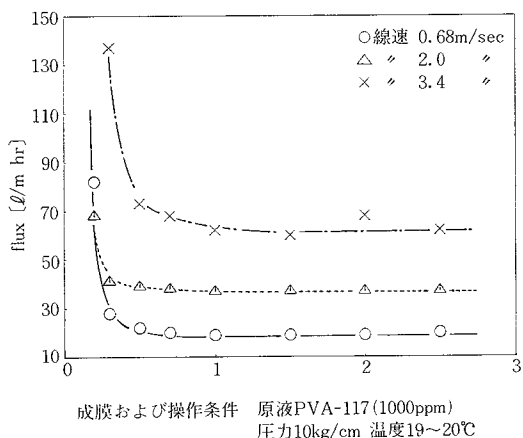


図 5 経時変化と Flux の関係

したものは、時間の経過と共に Flux は減少していくが、Re は 3 時間を経過したところでも 0 であった。

したがって、このような組成で低濃度の溶液を使用した場合には、抵抗が増加しても、Re は全くないことが分かった。

以上、水溶性高分子を含む系で、高分子を除去したり濃縮しようとする時に次のような結果を得ることができた。

- 1) 高压で製膜した方が Re が高い。
- 2) 線速度を大きくとった方が拡散層を薄くし Flux を大きくとることができる。
- 3) 製膜の際は少し濃度を高くした方が分離性の秀れた膜を得ることができる。

(1983年5月10日受理)

