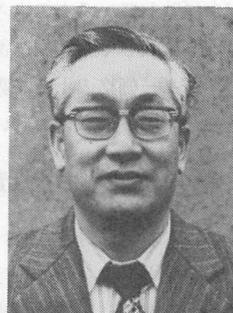


■ 解 説 ■

高分子分離膜の進歩と展開

Progress and Development on Polymer Membranes
for Separation Processes西 村 正 人*
Masato Nishimura

1 はじめに

近年高分子膜素材の分子設計と膜の構造設計の進歩によって、すぐれた分離機能をもった高分子膜が出現し、膜によるコロイド、分子、イオン、ガスレベルでの分離が可能となった。その分離対象も、固体、液体、気体系へと拡がり、この10数年間に、膜性能と物理化学的耐久性にすぐれた各種の新しい高分子膜が開発されるとともに、関連技術も目覚ましい発展を遂げた。高分子膜を用いる膜分離法は、高い分離効率をもち、かつ分離に要するエネルギーが、他のプロセスと比較して少ないため、省エネルギー分離技術として、今日各種の産業分野で物質の分離、濃縮、精製に威力を発揮し、生産工程の合理化、クローズド化のために広く活用されるようになり、その応用分野も、医用にまで及んでいる。適用分野も水溶液系での分離にとどまらず、有機溶媒系やガス系にまで拡大しつつある。そして今日でも、これらの高分子分離膜は、高効率化、高選択分離化、応用分野の拡大を目指して、絶えまなく進歩発展を続け、次々と新しい高性能膜が開発され、実用化されようとしている。とくに最近では、高分子膜の構造組織の精密化、機能の複合化度の増大を目指して、膜の開発が進められていて、生体膜に見られるように、物質の能動輸送、物質の摂取と合成、エネルギーの生産と変換、情報伝達など、よりファインな多機能を有する高分子膜の開発も期待されている。さらに高効率高分子分離膜の開発は、次世代の先端技術産業の確立および既存産業の飛躍的発展に必要な基盤技術の1つに取りあげられ、今後の大きな発展が期待できる。ここでは、高分子分離膜の最新の開発動向を紹介する。

2 高分子膜分離プロセスの特色と種類

* 大阪市立工業研究所研究主幹

〒536 大阪市城東区森之宮1-6-50

高分子分離膜は、溶媒および溶質の選択的透過による分離機能と原系一分離系の2相間の隔壁としての相互混合、拡散防止機能をもっている。膜による物質輸送には、化学ポテンシャルの高い方から低い方へ濃度差、電位差、圧力差、温度差などを駆動力として物質の輸送を行なう受動輸送、透過物質と選択的に特異な相互作用を行なう担体を存在させ、担体を介して促進的に膜輸送させる促進輸送、化学ポテンシャルの低い方から高い方へ向けて物質の輸送を行なう能動輸送があり、能動輸送では、膜は一種のケミカルポンプとして働き、物質をポテンシャルの低い方から高い方へくみ上げる機能をもっている。現在実用化されている膜分離プロセスの種類と特色は、表1のようである。実用化されている膜プロセスは、いずれも水溶液系での分離で、何らかの駆動力を用いる受動輸送が主力になっている。最近では、有機溶媒系およびガス系での分離にも用途は拡がりつつある。その他実用化されている分離膜には、ガス分離膜、医用分野での血液透析膜、血液ろ過膜などがある。各種膜プロセスと分離対象溶質の大きさ、脱塩プロセスとして経済的に適用できる濃度範囲を表2、表3に示す。その他現在開発段階および一部実用化されている機能性膜としては、膜センサー、能動輸送膜、反応分離膜、プロトンおよび電子伝達膜、エネルギー変換膜、光化学反応膜などがある。

膜分離プロセスの長所としては、相変化がなく分離に必要なエネルギーが小さい、分離プロセスは、温和で、熱、薬品に鋭敏な物質の分離ができる、連続操作ができる、スケールアップが容易である、物質の分離、分画、精製、濃縮が同時にできるなどが挙げられる。一方短所として、膜面で濃度分極がおこる、濃縮限界がある、膜の目づまりや汚染で分離効率が低下する、膜の分離効率の不完全性と膜の物理化学的耐久性などが問題点としてあげられる。膜分離プロセスは、一般に濃縮の場合には、前段濃縮工程に利用され、他のプロセスと組み合わせて用いられる場合が多い。

表1 膜分離プロセスの種類と特色

プロセス	膜の種類	働きと駆動力	特 色	対象溶質
電気透析	イオン交換膜	膜のイオン選択透過性と電位差	電解質の脱塩、濃縮	無機イオン
拡散透析	透析膜	膜の選択透過性と濃度差	無機酸と塩類、低分子と高分子の分離	無機酸、アルカリ、無機塩
マイクロ滲過	微細孔高分子膜	膜の孔径と溶質分子径による節分け (1~kg/cm ²)	懸濁質、コロイド粒子、バクテリアの除去	懸濁質、コロイド粒子、超高分子
限外滲過	限外滲過膜	膜の孔径による分子サイズでの節分け 圧力差 (1~10kg/cm ²)	溶質分子の大きさによる分画、分別、精製	高分子および中分子 (分子量30万~500)
逆浸透	逆浸透膜	水の選択的膜透過 圧力差 (20~100kg/dm ²)	水の透過と溶質の濃縮	低分子および無機イオン

表2 膜プロセスと分離対象溶質の大きさ

プロセス	溶質の大きさ	分子量(Mw)	分離のレベル
拡散透析(D)	< 10 A°	< 100	イオン, 低分子
電気透析(ED)	< 10 A°	< 100	イオン
微細孔膜滲過(MF)	数10~0.03 μ	> 300 万	コロイド
限外滲過(UF)	300~10 A°	100 万~500	高分子・中分子
逆浸透(RO)	< 10 A°	< 500	低分子, イオン

表3 脱塩プロセスと経済的な適用濃度範囲

プロセス	電解質濃度
イオン交換	< 500 ppm
ED 濃縮	1.5~20%
脱塩	200~2500 ppm
RO	3000~35,000 ppm
蒸発法	>10%

3 高分子膜およびモジュールの開発動向

高分子膜は、高能率化、高選択分離化、機能の複合化、応用分野の拡大を旨として、次のような特性をもった膜の開発が進められている。

1) 高能率化

拡散透析係数の大きい透析膜、電気抵抗の小さい電気透析膜、高透過流束の異方性膜、超薄膜および複合膜と適切な多孔性構造をもった支持体膜

2) 高選択分離化

選択透析係数の大きい透析膜、高度イオン選択透過膜、均一な孔径分布をもつ微細孔膜、シャープな分子分画性膜、高脱塩膜 (中脱塩または低脱塩膜) の開発と分離領域の多様化

3) 機能の複合化

促進および能動輸送膜、酵素固定膜、生体適合性をもった膜、エネルギー変換膜、プロトンおよび電子伝達膜、反応分離膜、情報伝達膜、光化学反応膜など特殊な複合機能をもつ膜

4) 応用分野の拡大

耐薬品性、耐酸化性、耐バクテリア性、耐有機溶媒性、耐汚染性、耐洗浄性、耐熱性、耐圧性、耐殺菌および耐滅菌性、生体適合性、機械的強度 (湿潤時

の強度) 寸法安定性 (膨潤収縮の小さい) などの大きい膜、乾燥しても膜性能の変化しない膜

以上のような特性をもった高分子膜を開発するため、物理化学的に安定でかつ2次転移点の高い合成高分子膜素材の選択、官能基の導入による極性の付与と分子間力の増大、架橋構造の導入、スポンジ構造のない複合膜への転換、溶質を吸着せずまた汚れのつきにくい膜素材の選定と膜面形成、製膜条件とアニリングによる膜微細構造の設計と構築などの方向にそって開発が進められている。

膜モジュールは、実装置において膜のもつ機能を十分に発揮させかつ効率化するために、膜形態の多様化と高容量化をめざして、平膜、ブリーツ膜、スパイラル膜、チューブおよびファインチューブ膜、スパゲッティ膜、中空糸膜など各種の形式のモジュールが開発されている。膜モジュールの設計と開発に当っては、膜充填密度、原系と分離系とのシーリングと接着部の完全性、耐圧性、圧損失と濃度分極の低減、均一な流動状態の確保とチャンネルングの防止、滞留部およびデットスペースの除去、透過液側の抵抗の低減、耐汚染性、洗浄と検査の容易さ、耐熱性、溶解成分の問題、殺菌と滅菌、医用では安全性などの面で、電気透析では、さらに電極材質と電極室の構造などに格別の工夫

が要求される。懸濁質や高分子を含む粗雑な溶液の処理には、チューブ膜が、海水・かん水の脱塩を始め、清澄な溶液の処理には、多量処理に適したスパイラル膜、中空糸膜が主として用いられる。とくに最近では、中空糸膜の製造技術が急速に進歩し、各種の合成高分子素材から、種々の内径、外径を有しかつ分離機能も、マイクロ滷過から限外滷過・逆浸透に至るまで、いろいろなグレードのものが製造され、工業用分離、ガス分離、医用にも広く利用されている。とくに高容量大型化が進み、モジュール径も20 cmから30 cmとなり、かん水脱塩用中空糸膜では、1モジュール当りの透過水量が150m³/日のものも開発されている。

4 高分子分離膜の機能設計

高分子膜が分離機能を有するためには、適当な化学構造をもった高分子素材を選定すること、そしてこれらの高分子が膜中に適当に配列・充填した構造をもつ膜を形成させることが必要で、分離に適した膜素材の分子設計と膜の物理的構造の構築とが相まって、始めて分離機能が付与される。そのために次のような化学的方法と物理的方法とがあり、この両者を適切に組み合わせ用いられる。

4.1 化学的方法

(1)共重合、(2)グラフト重合およびブロック重合、(3)各種ポリマーのブレンドおよびアロイ、(4)プラズマによる表面重合と表面変性、(5)界面での重縮合反応、(6)架橋反応(分子間でのイオンおよび共有結合の形成)(7)化学反応による極性基、親水性基の導入、(8)ポリマーへの充填物(無機塩、シリカ、各種有機酸、ポリマーラテックスなど)の添加と溶出、(9)分子間水素結合の形成、(10)多孔性膜上への官能性ポリマーの薄膜コーティング

4.2 物理的方法

(1)製膜(キャスト液の組成と性状、温度、キャスト液膜の厚さ、溶媒の蒸発速度と程度、ゲル化溶組成と条件、熱処理)(2)紡糸(紡糸液および凝固液の組成と性状、温度、紡糸ノズルの形状と紡糸速度、溶媒の蒸発、中空糸の形状、凝固条件、延伸度、熱セット)(3)可塑性および膨潤、(4)架橋(熱処理、光照射、プラズマ処理)(5)電子線照射とエッチング(6)複合膜化、(7)2軸延伸、(8)凍結乾燥、(9)結晶化度の調整、(10)支持体による補強

このように高分子分離膜の製造法は各種各様で、高性能膜を製造するために、活潑な研究開発が展開され

ている。

5 各種高分子分離膜の開発状況

5.1 イオン交換膜

イオン交換膜は、1951年Ionic社によって開発され、高分子分離膜として工業的に利用されるようになった最初と云える。その後、わが国を始め世界各国で、イオン交換膜および電気透析技術の開発は急速に進み、1956年には国産膜の生産開始と電気透析プラントも建設され、1960年代には、工業的にも大規模な製塩を始め、各種電解質の脱塩濃縮が実施されるようになった。そして今日では、高性能のステレン系均一イオン交換膜が開発され、海水濃縮による製塩工業(年産140万吨)、かん水脱塩による工業用水、飲料水の製造を始め、各種産業分野で、脱塩と濃縮、および電解隔膜として広く利用されている。そして最近では、食塩電解用隔膜としてのフッ素系陽イオン交換膜の開発に焦点が向けられている。90°C、40%カ性ソーダ溶液中でも耐え得るすぐれた耐熱性と耐薬品性を有し、かつ高電導性とイオン選択透過性および良好な機械的性質をもった高性能膜が要求される。1960年代にデュボン社は、パーフルオロアルキルビニルエーテルスルホンフルオライドと4ふつ化エチレンとの共重合膜を加水分解して得られるスルホン酸基をもったNafion膜を開発した。先ずこの膜が、電解隔膜として使用されたが、膜性能が不十分で、17.6%の苛性ソーダを取得する電流効率は、80%位であった。

そこで1970年代に入り、旭化成、旭ガラス、徳山曹達などの国産メーカーは、スルホン酸基の代りに親水性の低いカルボン酸基を有するパーフルオロアルキルビニルエーテルと4ふつ化エチレンとの共重合膜を開発した。カルボキシル化ビニルエーテルを35モル%含む共重合膜では、イオン選択透過性が0.9以上で25~40%カ性ソーダが、90%以上の電流効率で得られる。スルホン酸膜の性能を改良するために、膜に架橋構造を導入したり、一部カルボン酸基に変えることによって、スルホン酸基とカルボン酸基との両基をもった膜も開発されている。とくに陰極に面した膜の一方側の膜厚数10 μ 位のところをカルボン酸基にかえ、厚さの方向に交換基の密度も変化させた膜が開発され、電解透析電圧2.95V、電流効率94%の膜が得られている。架橋構造をもったカルボン酸膜では、38%カ性ソーダが94%の電流効率で得られ、2ヶ月使用後の形状変化が1%で、寸法安定性もよい。わが国では、1975~76

年にかけて、高性能ポリフルオロカルボン酸膜と複極式電解槽が開発され、それ以来実用プラントが稼動している。膜の大きさ $1\text{m} \times 2\text{m}$ 、両極間隔 $2 \sim 3\text{mm}$ 、電流密度 $50\text{A}/\text{dm}^2$ (電圧降下 0.2V 以下) で、高濃度カ性ソーダが取得できるように設計されている。

そして今日では、イオン交換膜法は、従来の水銀法やアスベスト隔膜法に比べて、省エネルギーかつ経済的なプロセスとなり、1982年度内には、水銀法は、全面的に転換される。さらに海外への技術輸出も行なわれている。

5.2 拡散透析膜

弱塩基性陰イオン交換膜系の拡散透析膜が開発され、とくに水素イオンに対する拡散透析係数が大きいため、各種溶液や廃酸から塩酸、硫酸の回収・再利用のために広く用いられている。工業的には、ピクリン酸、アルマイト加工廃酸、エッチング廃酸、イオン交換樹脂再生廃酸からの酸の回収、副生塩酸の精製、有機酸の脱酸等に使用され、酸の回収・再利用と廃酸の中和経費の低減の2つのメリットをもっている。酸の回収率は80%で、回収酸の濃度も原液の80%位である。また近年、ポリビニルアルコール系中空糸の拡散透析膜で、分離性のことなる3種類のものが開発され、ヘミセルロース、パルプ圧搾液や繊維加工排水からのカ性ソーダの回収や、醤油の脱塩などに利用されている。その他、各種高分子素材から透析膜の開発が進められているが、工業用よりも、医用分野での血液透析膜を目指したものが多く、

5.3 マイクロ滷過膜

マイクロ滷過膜は、約 10μ から 0.03μ の範囲にわたって均一な孔径分布をもった多数の微細孔を有する高分子膜で、膜の孔径によって、溶質粒子を大きさで篩分けることができる。膜としては、細孔構造が安定で圧密化に強く、滷過速度が大きくかつ滷過精度がよいこと、耐薬品性、耐熱性、機械的強度にすぐれ、生物化学的に不活性で、膜からの溶出物のないことが要求される。膜の製法としては、溶剤法、抽出法、焼結法、二軸延伸法、電子線照射エッチング法などが、主として用いられる。今日各種の高分子素材から、種々の孔径をもった高分子膜が開発され、各分野で使用されている。マイクロ滷過では、溶質粒子の膜面吸着や目づまりが起り、安定した滷過性能が得られないことがある。そのため膜の孔径と孔の形状、膜厚、膜と溶質との相互作用が問題となる。

そこで膜の開発に当っては、高分子素材がマイクロ

滷過材として適当であること、孔径分布がシャープで膜面に垂直な円筒状の形状をもった細孔をつくること、できる限り薄膜化すること、逆洗や薬剤洗浄で、容易に滷過性能を回復し、反覆利用できることなどが、要求されている。膜面に占める孔の部分の面積は、膜の機械的強度から、約40%前後が適当で、孔径 0.4μ 程度の膜の孔の密度は、 10^8 ヶ/cm²位となる。高分子膜素材としては、セルロースエステル類、ポリ塩化ビニルおよびアクリル酸との共重合体、ポリアクリルニトリル、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリメチルメタアクリレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリふつ化ビニリデン、ポリ4ふつ化エチレンなど、親水性および疎水性の各種の高分子が用いられる。膜の形態としては、平膜をブリーツ型にして、カートリッジタイプにしたものや、中空糸状にしたものが主として用いられる。

さらに最近 $0.02\mu \sim 0.1\mu$ の範囲の孔径をもったポリビニルアルコール系中空糸膜も開発されている。マイクロ滷過は、今日では、食品工業をはじめとする各種工業、医薬品および医用分野、超純水の製造など各分野で不可欠なものとなっていて、パイロジェンを始めとする各種細菌、バクテリア類の除去、微粒子およびにごりの除去、除鉄、懸濁質の除去、血漿分離など多方面で利用されている。

5.4 限外滷過膜

1961年 A, S Michaelis らが、高分子電解質錯合体を用いて、限外滷過膜を始めて開発して以来、この10数年間に、各種の合成高分子膜が開発され、分子分画性も分子量で、100万から500に至るまでの種々の分離機能をもったものが市販され利用されている。工業的には、分子分画性で6000~15,000の範囲のものが、最もよく利用される。膜は、一般に異方性構造を有していて、分離機能をもった緻密な構造の表面活性層と、それを支持するスポンジ層からなり、また両面に表面活性層があり、中間領域がスポンジ層になっていて、両面からの滷過可能なものも開発されている。表4に各種市販限外滷過膜の膜素材と使用限界を示す。合成高分子膜の開発によって、広いpH領域で使用できかつ高温での限界滷過も可能となり、その応用分野は拡大しつつある。しかし今日では、その中でも膜素材としてすぐれた性能を有するポリスルホンおよびポリエーテルスルホン系膜の開発に主力が注がれている。モジュールも、内径 $1 \sim 1/2$ インチのチューブ膜から、膜の充填密度を大きくし、多量処理に適する外径 $1.4 \sim$

2.3mm 内径 0.8~1.4mm くらいの形状をもったフィッシュチューブ膜の開発が進められ、耐圧容器も耐熱性樹脂

表4 各種市販限外濾過膜の使用限界

商品名	膜の素材	pH	温度(°C)
HFA	酢酸セルロース	2~9	~54
UM, G 05	高分子電解質複合体	2~12	~55
LPA	両性イオン交換体	(2~12 3~11)	(~45 ~80)
DUF	ポリスルホン	2~12	~100
UK	ポリスルホン	1~14	~100
PM	芳香族スルホン	2.6~12	~120
HFD	ポリアミドイミド	0.5~13.5	~95
IOPOR	芳香族高分子	1~11	~80
HC	ポリアクリロニトリル	2~10	~50
PC	ポリアクリロニトリル	2~10	~80
XM	アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体(ダイネール)	1~13	~60
KL (透析膜)	PVA	0~14	~50

脂からつくり、90°C位の高温での限外濾過も可能な方向で開発が進められている。さらに非水溶媒系で、使用できるポリアミド系膜も開発されている。しかし分子量 500~5,000の中分子領域で、シャープな分子分離性と安定した分離機能をもった限外濾過膜の開発は、まだ不十分な段階で、この領域で高性能膜が出現すると、応用分野はさらに増大するものと考えられる。限外濾過は、逆浸透とともに表5に示すような各種分野で利用されている。

5.5 逆浸透膜

1960年Loeb, Sourirajanらが、高い透水性と塩排除性を有する異方性構造の酢酸セルロース膜の製造法を開発し、逆浸透の実用化に成功して、1971年わが国に逆浸透技術が導入されて以来、各社で高性能国産膜とモジュールの開発が始まった。そして73~75年にかけて、国産の高性能膜モジュールが商品化されるとともに、酢酸セルロース、ポリアミド以外の合成膜の開発も始まった。78年には、国産の高脱塩膜による海水の一段脱塩による淡水化も可能となった。80年には、国

表5 限外濾過・逆浸透プロセスの応用分野

適用分野	限	外	濾	過	逆	浸	透
酪農、水産、 畜産部門	チーズホエーからのたん白の回収精製、ミルクの濃縮による高たん白乳の製造、水産加工廃水からのたん白質の回収、魚肉たん白の濃縮、肉加工廃棄物からの肉たん白の回収、豚の血液からの赤血球の分離、血液中のアルブミンとグロブリンの濃縮精製				チーズホエーからのラクトースの回収、魚すりみ排水からのたん白質の回収とアミノ酸の分離、濃縮		
食品加工工業	大豆ホエーからの生理活性物質の回収、精製、大豆煮汁からのたん白の回収、あぶらなたん白の毒素除去とたん白質の濃縮、じゃがいもでん粉工業排水からの有用たん白の回収、天然色素の回収精製、各種酵素の回収精製、液体飲料の清澄と殺菌、かんきつ類、りんごペクチン液の濃縮、膜発酵法による発酵および酵素反応効率の向上、バクテリア細胞および代謝物質の回収による発酵液の精製				大豆ホエー排水の処理、大豆煮汁排水のクローズド化、野菜ジュース・果汁の濃縮、ブドウジュースの濃縮によるブドウ酒の製造、糖液の濃縮、単糖の精製、じゃがいもでん粉工業排水の処理発酵液の処理、コーヒー抽出液の濃縮		
医薬品工業	ワクチン、酵素、ビール、核酸、たん白質などの生理活性物質の濃縮、分離、精製、ホルモンの精製、人工血液の製造、多糖類の濃縮精製、パイロジェンの除去、無菌水の製造				生薬の濃縮、パイロジェン物質の除去、医療、医薬用超純水の製造		
化学工業	ラテックスの回収と濃縮、コロイドシリカの濃縮油微粒子またはエマルジョンの除去、ゼラチンの濃縮と精製、PVAの回収と無公害化、革なめし排水からのクロムの回収再利用、染料界面活性剤の精製、パルプ工業排水の処理				石油化学工業排水の処理とグリセリンの回収、写真工場排水からの薬剤の回収、パルプ工業排水からのリグニンおよびキシロースの回収		
繊維・染色 加工工業	PVAのりぬき排水のクローズド化、繊維加工油剤の回収・再利用、洗毛排水からのラノリンの回収				染色加工排水からの染料助剤の除去と、用水の回収によるクローズド化		
鉄鋼・機械 工業	圧延油排水、水溶性切削油排水、動植物油加工排水の処理と燃料化				含油排水の処理		
表面処理	電気塗装排水およびエマルジョン塗料排水からの塗料の回収と処理、脱脂液からの油分除去、レンズ研磨排水の処理、めっき排水からの重金属水酸化物の除去				アルミ電着塗装排水の処理、めっき水洗排水からの有価金属の回収と水洗工程のクローズド化		
水処理と造 水	活性汚泥処理水からの懸濁質の除去、コロイド物質の除去による用水の前処理、スパクテリアの除去、下水、ビル雑排水の処理と再生利用、病院、研究所排水の処理				海水・カン水の淡水化、用水の前処理と脱塩、超純水の製造、下水、ビル排水の脱窒、脱りん、脱塩による用水の回収再利用、イオン交換再生排水の処理		
原子力工業					放射性洗たく排水、機器、床ドレン排水の処理		

表6 逆浸透膜の種類と使用限界

膜の種類	pH	温度(°C)	耐塩素性 (ppm)	耐バクテリア性
酢酸セルロース	3~8 (2~8)	~55	< 1 最大10	小
芳香族ポリアミド (B-9, 10)	4~11	~35	pH < 8 0.1 pH ≥ 8 0.25	大
ポリベンゾイミダゾール	3.5~12	~90	< 300	大
ポリベンゾイミダゾロン	1~12	~70		大
スルホン化ポリフェニレンオキシド	1~11.4	~94	< 5,000 (Naocl)	大
スルホン化ポリスルホン	1~12	~120		大
スルホン化ポリフルリルアルコール (NS-200)	1.5~13	~90		大
ポリアミドカルボン酸	4~10			大
PEI-TDI* (NS-100)	0.5~13	~55	< 0.1	大
ポリエーテル/尿素 (LC-100)	2~12		塩素に鋭敏	大
ポリエーテル/アミド (PA-300)	"	~55	"	大
シアノエチル化ポリエチレンイミン			< 5	大
ビニルピリジングラフトポリエチレン4級化膜	~11			
プラズマ処理ポリアクリルニトリル膜	1~10	~45	良好	大

(注) PEI: ポリエチレンイミン, TDI: トリエンジイソシアネート

内の逆浸透プラントの容量も 82,000m³/日 (スパイラル型 87.4%, 中空糸型 10.9%) を上回り, 40万m³/日の世界最大の脱塩プラントも建設され, サウジでは, 12,000m³/日の海水淡水化プラントも稼動するまでに急成長した. 海水淡水化コストは, 蒸発法では, 1000円/m³かかるか逆浸透法では, 200~300円/m³ですみ, 淡水化に要する所要エネルギーも, 他の脱塩プロセスに比べて小さく 1980年, 全世界で日産 800トンの海水淡水化プラントが建設されているが, そのうち逆浸透プラントは, 25~30% を占める位になっている. しかし浸透法は, スケールメリットは小さく, 建設コストからみて最大規模は, 日産 2万トンであるため, いかにも高効率, 低コスト膜を開発するにかかっている. そこで一方では, 高性能化を目指して膜の開発も活潑に行なわれ, 膜素材もより安定な合成高分子へ, 膜構造も異方性膜から複合膜へと発展しつつある. 現在実用化され開発されている逆浸透膜の種類と使用限界は, 表6 のようである. 合成高分子膜は, 使用可能 pH 領域が広い, 耐熱性大, 水溶性の低分子有機物に対する分離性がよい, 耐圧性にすぐれ, 高圧モジュールによる有価物の高濃縮化ができるなどの特色を有している. また膜構造を複合化することによって, 膜素材と支持体とを機能別に選択最適化でき, 超薄膜化して透過流速と溶質排除性が大きく, かつ耐熱性, 耐圧密化性にすぐれた高性能膜が得られる, また乾燥しても膜性能が変化しないなどの利点がある. しかし反面,

均一な超薄膜を成膜する上でのバラツキや支持体との接着性, 支持体素材による製膜条件の制約, 製膜工程の複雑化等が問題となる. 今日複合膜は, 一般にポリエステル, ポリプロピレンの合成繊維不織布上に, 多孔性のポリスルホン膜をつくり, その上にさらに分離機能を有する高分子超薄膜を形成させてつくられている. 現在酢酸セルロースを使って, 種々の塩分離性能をもった逆浸透膜モジュールが開発, 商品化されていて, 海水淡水化には高脱塩膜, カン水淡水化には中脱塩膜, 中程度の有機物と無機イオンとの分離には, 逆浸透と限外濾過との中間領域で分離性をもつ低脱塩膜が用いられる. 合成高分子膜では, 複素環ポリマー系, 水溶性ポリマー架橋系, 重合性モノマー架橋系膜の開発が進められている. 脂肪族アミン, イミン縮合体およびその変性ポリマー, 芳香族ポリアミド, イミド, ポリピペラジン膜を, 多官能性芳香族カルボン酸クロリド (イソフタロイルクロリド, トリメソイルクロリドなど) や多官能性イソシアネートで架橋, 熱処理した複合膜は, 高脱塩膜としてすぐれた性能を有し, 実用化されつつあるが, この系統の膜は, いずれも耐塩素性が低いので, この点の改良が望まれている. また高分子電解質系の荷電型逆浸透膜の開発も進められていて, スルホン酸基, カルボン酸基, 強塩基性基をもち, 物理化学的耐久性にすぐれた重合型架橋膜もつくられ, 今後の発展が期待されている.

また有機溶媒分離膜の開発も進められていて, 各種

素材の高分子膜についてアルコールの分離性、共沸有機溶媒混合物の分離性、極性と非極性溶媒相互の分離などが検討されているが、高分子膜による有機溶媒の分離はまだ実用化されておらず、今後の開発が期待される。

5.6 ガス分離膜

近年、酸素富化膜や C_1 化学の展開に不可欠な一酸化炭素と水素とを効率よく分離できる膜がクローズアップされている。膜によるガス分離では、膜の選択透過性、膜面積、分離のための推進力が問題となる。ガス分離膜モジュールとしては、平膜、中空糸膜が用いられるが、最近では、中空糸膜製造技術の進歩によって、膜充填密度が大きくかつ膜支持体を必要としない中空糸膜の開発に主力が注がれ、疎水性ポリマーから多孔性中空糸をつくり、その表面にガス分離機能をもった高分子薄膜をコーティングして、高性能膜を開発する方向に向っている。酸素富化膜の開発には、高い酸素透過性と選択性とを兼ねそなえた高分子素材の開発と改良、ガス透過性向上のための多孔性中空糸膜表面上での薄膜形成技術と、これらをモジュール化してシステム化することが要求される。酸素富化機能をもった膜素材を検索するため、各種高分子膜の酸素透過性 $P_{O_2} \left[\frac{CC (STP)}{cm^2 \cdot sec \cdot cmHg} \right]$ と選択性 P_{O_2} / P_{N_2} とが調べられているが、現在では、殆どどの膜素材の透過係数は 10^{-9} のオーダーで、選択性 P_{O_2} / P_{N_2} も大体10以下のものが多い。なかでもシロキサン系素材は 10^{-8} オーダーで、透過性がよく、モンサント社は、ポリスルホン多孔性中空糸膜（外径 540μ 、内径 260μ ）の表面にポリシロキサンをコーティングして、 $P_{O_2} / P_{N_2} = 4.7$ 、 $P_{O_2} 1.5 \times 10^{-5}$ 、モジュール容積当りの流量 $122m^3 / atm \cdot hr \cdot m^2$ の高性能膜を、またGEでは、燃焼用酸素富化膜として、ポリシロキサン-ポリカーボネート共重合体の平膜を開発している。酸素富化膜は、燃焼効率の向上による省エネルギー、および NO_x 低減による公害

防止に、医療、船空、海洋開発など多くの分野で大きな役割が期待されていて、その波及効果も極めて大きい。その他のガス分離膜として、モンサント社は、加硫シリコン膜をコーティングしたポリスルホン中空糸膜で、 $P_{H_2} / P_{CO} = 31$ 、 $P_{H_2} 6.0 \times 10^{-6}$ の分離膜を開発し、水性ガスから水素を濃縮分離し、デュポン社は、ポリエステル中空糸（外径 36μ 、内径 25μ ）を用いて、水素70%、メタン、エタン、プロパン30%混合ガスから、 $30^\circ C$ で $46 \sim 49 kg / cm^2$ で、水素90%（回収率90%）を得ている。またポリエステル中空糸を用いてヘリウム80%含有する酸素、窒素混合ガスから、純度98.1%のヘリウムを96.4%の収率で回収することにも成功している。

その他高分子分離膜は、医用分野で人工腎臓、人工肺、人工肝臓の補助用、コンタクトレンズなどに、また周辺分野では、臨床検査や除菌、細胞の高密度増殖に広く利用されているが、紙面の関係で割愛する。

6 おわりに

各種高分子分離膜の最新の進歩と展開について紹介したが、この分野でもわが国の技術は、現在世界のトップレベルにある。今後高分子分離膜の分子設計と構造設計とがさらに一段と進んで、膜の組織構造もより精密化され、機能も複合化されることによって、分離技術の分野での革新が期待できる。次代の先端技術を支える核ともなる高効率高分子分離膜の一層の進歩と発展を期待して止まない。

参考文献

- 1) 西村正人；科学と工業 56 59 (1982)
- 2) 機能性高分子膜の開発実用化セミナーテキスト，日本能率協会発刊 (1980)
- 3) 機能性膜の最先端技術，シー・エム・シー社発行 (1981)
- 4) 山路慎二；高分子 30 187 (1981)
- 5) 西村正人；化学工場 23 (5) 18 (1979)，ケミカルエンジニアリング 24 474 (1979)
- 6) 西村正人；化学経済 29 (10) 53 (1982)

