

液体膜による分離法の最新の開発動向と展開

Recent Trends and Development in Liquid Membrane Separation Technique

片岡 健*・西 機 忠 昭**

Takeshi Kataoka・Tadaaki Nishiki

1. はじめに

液膜による分離法は、1960年代後半に提案されて以来、生体膜に見られる能動輸送あるいは促進輸送機能を各種担体を用いて人工的に再現することにより、高選択性と高濃縮性が期待できる省エネルギー型の高度分離技術として注目されている。また本分離法は、ガス吸収法における吸収と放散過程が、溶媒抽出法における抽出と逆抽出工程が液膜を介して同時に起こるなどの操作上のメリットも有している。したがって、液膜法による分離対象は、ガス、炭化水素、酸・塩基、金属イオン、アミノ酸・蛋白質など多岐にわたっており、今後新規な担体の開発ならびに分離ニーズの多様化と共にさらに広がるものと予想される。

工業的に利用される液膜は、支持液膜(含浸液膜)と乳化液膜と思われるが、それぞれ一長一短があり、実用化に向けて問題点を解決するための研究が精力的に進められている。ここでは、液膜による分離法の最近の研究動向と進展状況を、実用開発に重点をおいて紹介する。

2. 支持液膜

支持液膜による分離法は、後述の乳化液膜法に比べてプロセスが簡単であり、油-水の相分離を必要としないなどの長所を有しているが、膜の劣化とその防止のために薄膜化が困難なため、透過流束が小さいなどの問題点がある。それ故、実用化には、液膜の性能劣化を防止して長時間の操作を可能にすること、および比表面積が大きい膜モジュールの開発が重要となる。

2.1 支持体と安定性

水溶液処理用の支持液膜は、図-1に示すように、支持体である疎水性多孔質膜の細孔内に液膜溶液を毛管

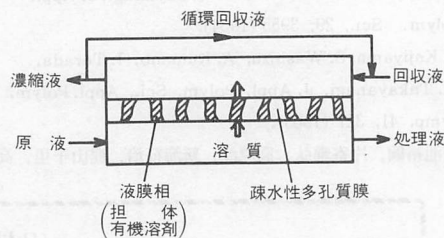


図-1 支持液膜分離プロセス

力で含浸、保持させたものである。支持液膜の機能低下は、微量な汚染物質による急速な膜劣化¹⁾と油膜液の水相中への溶出や油水界面の膜内への浸入に伴う脱落などによって長時間にわたって起こる劣化¹⁻⁴⁾が原因であるといわれている。後者の劣化は支持体の膜液保持力と油水界面の浸透速度により律せられる⁴⁾。したがって、支持液膜の安定性は、支持体の材質、膜厚および細孔径によって、また膜液の物性によって影響される。細孔径は特に重要な因子であり、径が小さいほど液膜は安定であるが、小さすぎると空隙率が低下し、透過流束が減少する。このような観点から、一般に支持体としては、水の表面張力よりも十分小さい臨界表面張力を持つテフロン、ポリプロピレン、ポリスルホンなどの疎水性多孔質膜が、膜厚としては25~50 μm 、細孔径としては0.1 μm 程度のものが使用される。また、膜液の溶媒については、

直鎖系>直鎖異性体、脂環族>芳香族の順に液膜の安定性が低下すると報告されている⁴⁾。このように、安定な液膜の形成には、膜支持体、溶媒、担体の適当な組み合わせに留意すること、操作時には膜の両側をできるだけ等圧に保つことが必要である。最近では、膜の性能を長時間維持すると同時に適用操作範囲の拡大を目指して、膜液を支持体に連続供給できるように工夫した支持液膜が開発されつつある。

2.2 長寿命支持液膜の開発

膜液の水相中への溶出は多かれ少なかれ避けられず、

* 大阪府立大学工学部化学工学科教授

〒591 堺市百舌鳥梅町4-804

** 大阪府立大学工学部化学工学科講師

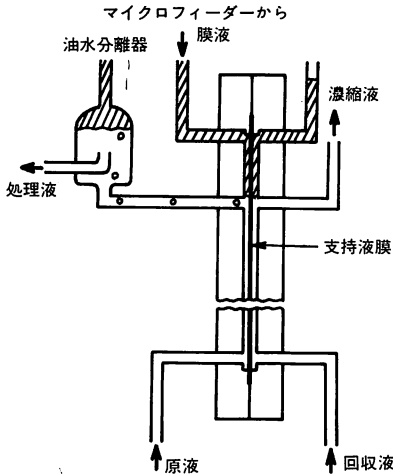


図-2 膜液連続補給支持液膜

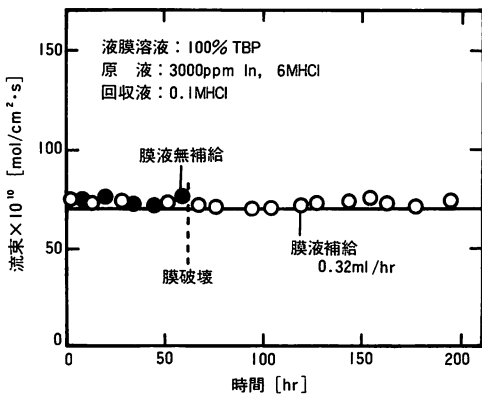


図-3 TBPによるInの透過

溶出による膜性能の劣化をいかに防止するかが実用化への大きな課題である。この一つの方法として、膜液の連続供給すなわち膜液連続浸透方式が考えられる。例えば図-2に示すように、支持体の一端を膜液に浸し、溶出分の膜液をマイクロフィーダーで補給する方法が考案されている⁵⁾。図-3は支持体としてテフロン製多孔質膜に不織布(ポリプロピレン)をラミネートした膜を用い、TBP(Tri-n-butyl phosphate)によるインジウム(In)の透過に適用した結果である⁵⁾。膜液を補給しない場合、膜液の溶出によって約60時間後に液膜は破壊するが、膜液を連続的に補給した場合には、200時間以上液膜の破壊は起こらず、一定の透過流束が保持されている。また、中空系の両端に膜液だめを取り付け、一方に膜液を供給し他方を減圧にすることにより中空系壁を通して膜液の連続補給を行い、一定流束を長時間保持できた結果が報告されている³⁾。

膜液の溶出を防ぐ簡便な方法として、少量の膜液を回収液と共に流す膜液-回収液混相流方式を採用し、

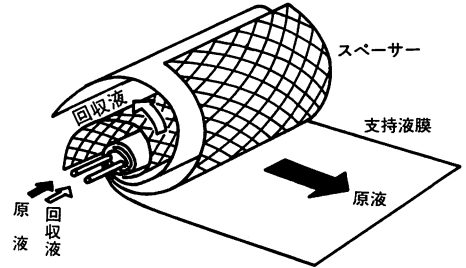


図-4 スパイラル型支持液膜モジュール

膜の性能劣化が防止されている^{4, 6)}。

2.3 膜モジュールの開発

支持液膜のモジュール化で考慮すべきことは、機械的強度があり、膜液の含浸が容易で、膜液による膨潤や劣化が小さく、モジュールに組み上げやすい性質を持った膜素材の選定と、膜比表面積が大きく、劣化膜の再生あるいは膜液の補給が容易で、製作・スケールアップが簡単なモジュール形式の選定である。

中空系モジュールは膜比表面積が $1,000\text{m}^2/\text{m}^3$ 程度と大きく、設備費、運転コストが安いなどの点で注目されている²⁾。この場合、膜液で濡れた中空系間の付着による有効膜面積の減少や、中空系外部の胴側流体の不十分な流れや偏流によって透過速度が減少しやすいので、これらを防止するため適当なスペーサーの使用、液供給方式に工夫が必要である^{3, 7, 8)}。

図-4に示すスパイラル型モジュールが最近試作された⁹⁾。膜支持体としてジュラガード2502(細孔径 $0.4 \times 0.04 \mu\text{m}$, 空孔率45%, 厚さ $25 \mu\text{m}$, 幅 30.5cm のポリプロピレン製多孔質膜ジュラガード2500を2枚重ねた膜)を用い、原液供給管、回収液供給管の周囲に、スペーサー(厚さ 1.1mm のポリエステル製メッシュ、原液流路)、膜支持体、スペーサー(回収液流路)、膜支持体の順に重ねてのり巻き状に巻き、モジュールの両端および周囲をエポキシ系接着剤でシールされている。この支持液膜モジュールをコバルト、ニッケル、亜鉛の回収、濃縮に適用し、高い回収率と濃縮比が得られており、回収液流路に膜液を通じて膜を再含浸することにより膜機能の回復が可能であると報告されている。また、通常の支持液膜では不安定である系への適用と膜の安定性向上を目的として、膜液をモジュール内流路に流動・循環させるタイプのスパイラル型流動液膜モジュールの開発も試みられている⁹⁾。

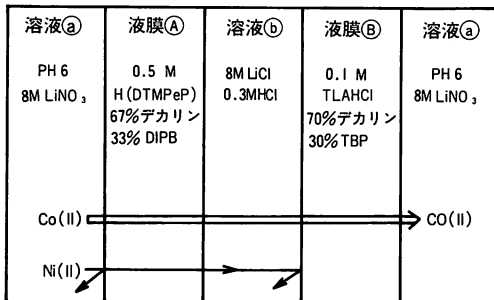
フロロポア FP-045(細孔径 $0.45 \mu\text{m}$, 空孔率75%, 厚さ $80 \mu\text{m}$ のテフロン製多孔質膜)を支持体とした平膜積層型モジュール(流路厚さ 1mm , 液膜長さ 4m)

を製作し、クロム(VI)の回収に適用されている¹⁰⁾。膜液には3-(4-ピリジル)-1,5-ジフェニルペンタンのニトロベンゼン溶液を用い、硫酸酸性溶液からアンモニア水によりクロムが回収されるが、膜液-回収液混相流方式により液膜の安定化が図られている。

2.4 応用開発

金属イオンの高度な分離を達成するための支持液膜法の開発が進められている。複合支持液膜はその一つであり、コバルト-ニッケルの分離に適用した例¹¹⁾を紹介する。複合支持液膜とは、図-5に示すように異なった担体を含浸させた二枚の支持液膜を水溶液を介して交互に配列したもので、担体と溶液組成の適当な選定により、通常一枚の支持液膜に比べてはるかに良好な分離が可能となる。図-5の溶液と膜構成で、CoとNiを0.01M含む原液を処理した場合、99%のCo回収に伴うNiの共存量は 6.4×10^{-6} Mとなり、一枚の支持液膜(溶液②-膜④-溶液⑥)での量 2.5×10^{-4} Mの約1/40に減少する。この場合、CoとNiは担体との反応性の差によって分離されるが、複合支持液膜では二種類の担体を使用するため、より高度な分離が達成される。

アメリカのBend Research社では、ウラン鉱石硫酸浸出液からのウランの分離濃縮に中空糸支持液膜モジュールの使用が検討されてきた^{7, 12)}。浸出液中には数百から数千 ppmのウランが $UO_2(SO_4)_3^{4-}$ として含有されるほかに、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 VO_3^- 、 MoO_4^{2-} が含まれている。このような溶液からウランを選択的に分離回収する液膜プロセスの開発を検討し、最近図-6に示すプロセスを提案している¹³⁾。液膜としては、従来と同様30 vol %のAlamine 336(3級アミン)をCelgard 2400に含浸させた支持液膜を用いている。



H(DTMPeP) : bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid
 TLAHCi : tridodecylammonium chloride
 DIPB : diisopropylbenzene

図-5 コバルト-ニッケル分離用複合支持液膜の構成

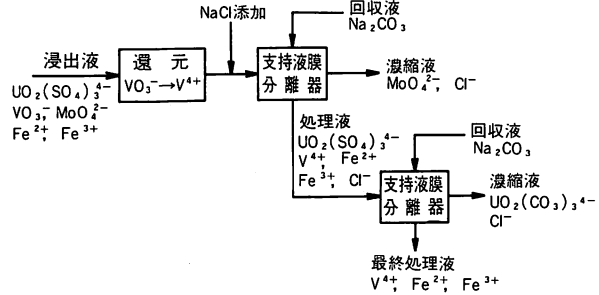


図-6 ウラン鉱石硫酸浸出液からのウランの支持液膜分離プロセス

このプロセスは、担体である Alamine 336 が金属とは錯陰イオンの形でしか錯形成しないこと、および担体との錯形成によるウランの膜相への抽出が、NaClの添加によって抑制される効果を利用している。

3. 乳化液膜

乳化液膜は、図-7に示すように、回収液(内水相)と液膜溶液を乳化して調製したW/O型エマルジョンを、原液(外水相)中に分散させてW/O/W多相エマルジョンを形成させ、多数の内水相微小滴を膜液内にカプセル化したものである。この液膜操作の場合、外水相の溶質は液膜油相を通して内水相に透過濃縮され、その後セッターで外水相から分離されたW/Oエマルジョンを解乳化し、内水相を濃縮液として回収すると共に膜液は循環再使用される。内水相微小滴径は数μm、W/Oエマルジョン滴径は0.1~1mm程度であるので、膜面積が非常に大きく、透過速度が速いという長所を有するが、外水相とW/Oエマルジョン相の分離およびW/Oエマルジョンの解乳化の分相操作を必要とするため、プロセスが複雑になるなどの問題点がある。乳化液膜法では界面活性剤は不可欠であるが、安定な液膜を形成させると同時に解乳化も容易な性質を有し、化学的に安定で長期にわたって使用できる活性剤が望ましい。このような観点から、液膜操作に適した新しい界面活性剤の開発研究や効率のよい解乳化手法の検討が行われている。

3.1 界面活性剤の開発

乳化液膜の界面活性剤として従来からよく使用されているSpan 80 (sorbitan monooleate)は、外水相の取り込みや水の浸透などの安定性の点で、またポリアミン(ECA 4360)は逆抽出反応の阻害や解乳化の困難さなどの面で問題があると指摘されてきた。そこで、乳化液膜操作に適した新しい界面活性剤の合成、開発が最近進められている¹⁴⁾。図-8に示す構造式のジアル

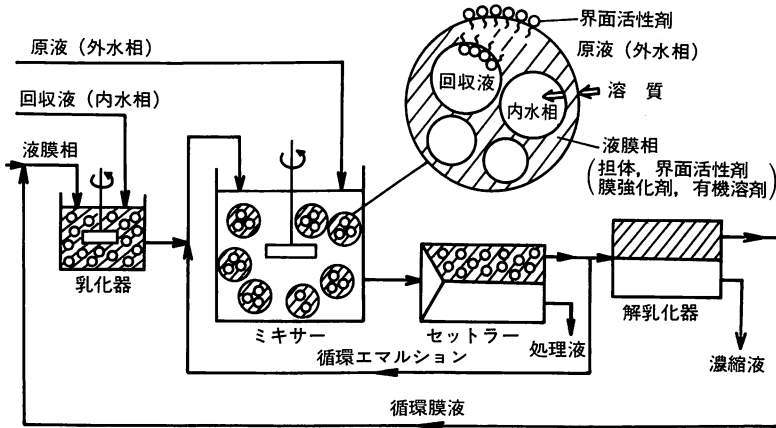


図-7 乳化液膜分離プロセス

キルグルタミン酸エステル誘導体 (2R-GE) およびジアルキル型4級アンモニウム塩 (2R'-QA)のアルキル鎖長の異なる界面活性剤を合成し、液膜の安定性、金属イオンの透過速度および電気的解乳化特性について検討された。その中で、ジオレイルグルタミン酸エステル誘導体である2C₁₈Δ⁹GEが安定性および解乳化特性にきわめて優れ、透過速度も良好であると報告されている。なお、リン酸型やスルホン酸型のアニオン性界面活性剤の添加により、透過速度が増大するという興味ある結果も得られている。今後、安定性、解乳化の面はもとより、金属などの溶質の膜透過を促進する高機能な界面活性剤の開発に進展することを期待したい。

3.2 解乳化

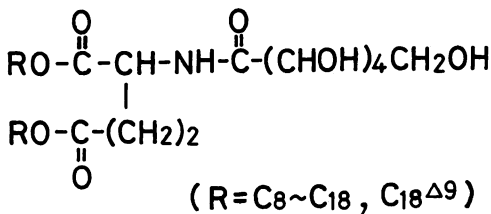
乳化液膜操作におけるW/Oエマルジョンの解乳化法としては電気的方法が有効である。筆者らは、パルス状

の直流の静電気高電圧を印加する方法により回分解乳化実験を行い、W/Oエマルジョンが短時間で効率よく解乳化されること、および解乳化に及ぼす印加電圧、印加周期、乳化条件、界面活性剤濃度など諸因子の影響を明らかにした¹⁵⁾。また、ポリアミンで調製したW/OエマルジョンはSpan 80に比べてかなり解乳化されにくいこと、エマルジョンの加熱によって解乳化が促進され、印加電圧の低減化が可能となるなどの結果を得た^{16) 17)}。このような基礎的知見を基に効率のよい連続解乳化装置の開発が進められている。

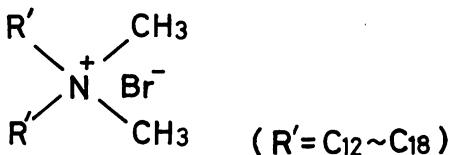
3.3 連続プロセス

Marrらは、ビスコースレーヨン製造プラントの紡糸浴廃液中の亜鉛を回収再利用することを目的に、D2 EHPAを担体とする乳化液膜による亜鉛の回収濃縮実験を行っている^{18, 19)}。液膜接触装置として内径5cm、高さ1.4mの攪拌型向流接触塔を採用して行われた連続濃縮テストの亜鉛の塔内濃度分布を図-9に示す¹⁸⁾。従来の液-液抽出操作で得られた相関関係を利用して装置特性を推算し、それらを用いたモデルシミュレーションの結果を実線で示してあるが²⁰⁾、実測濃度分布がシミュレートされており、塔設計に役立つものと思われる。なお、オーストリアでは実用プラントが建設され、現在順調に稼働しているとのことで、液膜プロセスの実用化に成功した最初の例として注目される²¹⁾。

重クロム酸イオンの濃縮回収を目的として、ミキサー・セッターを三段連結した向流連続操作実験が行われている²²⁾。液膜溶液としてポリアミン2 vol %, 2-エチルヘキシルアルコール12 vol %を含むケロシン溶液を、内水相として0.5M LiOHを用いて、100ppmのクロムを含む0.05M硫酸溶液の外水相が処理され、



ジアルキルグルタミン酸エステル (2R-GE)



ジアルキル型4級アンモニウム塩 (2R'-QA)

図-8 新しい合成界面活性剤

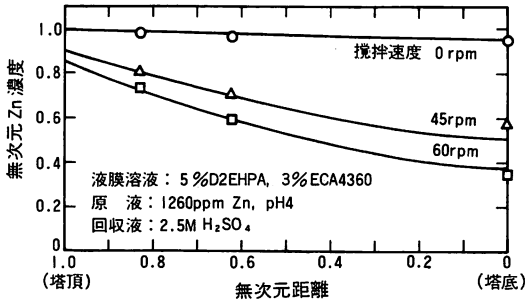


図-9 攪拌型向流接触塔によるZnの連続濃縮テストとシミュレーション

解乳化には 8 kV, 1800 Hz の交流高電圧が使用されている。三段目のセッターから流出する処理水中のクロム濃度は約 0.6 ppm まで低下し、内水相のクロムは、600~700 ppm に濃縮された結果が得られており、実用化への発展が期待される。

4. その他の応用開発

4.1 アミノ酸の生成・分離

液膜分離法を生化学の分野に適用しようとする試みが増えつつある。最近、内水相内に酵素を固定化した乳化液膜を酵素反応器として利用し、アミノ酸の生成と分離が行われている。2-オキソイソカプロン酸の還元アミノ化によるL-ロイシンの生成に図-10に示す乳化液膜が用いられている²³⁾。酵素としてロイシンデヒドロゲナーゼ (LEUDH) とギ酸デヒドロゲナーゼ (FDH) が、補酵素としてNADHが内水相に包括固定化され、液膜相には担体としてAdogen 464 (4級アンモニウム塩) が含まれている。外水相の2-オキソイソカプロン酸とギ酸はアニオンとして担体と錯形成することにより内水相へ、NH₃は液膜相に溶解して内水相へそれぞれ透過する。内水相において、図中

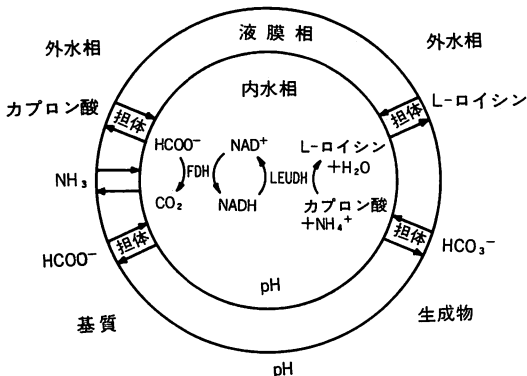


図-10 乳化液膜によるアミノ酸の生成と透過機構

に示した酵素反応により生成したL-ロイシンはアニオンとして、CO₂はHCO₃⁻として外水相へ担体輸送される。この場合、補酵素NADHが連続再生されるところに特徴があり、攪拌槽を用いた連続操作によりL-ロイシンが約75%の収率で得られている。

4.2 炭化水素

O/W/O型エマルジョンによる脂肪族と芳香族炭化水素の分離については、乳化液膜法の最初の適用例としてLi²⁴⁾によって提案されて以来、かなりの基礎研究が行われてきた。最近、ガラス製ラシヒリングを充填した並流充填塔 (内径3cm, 高さ0.4~1.9m) で、ナフサから芳香族を分離する実験を行い、ベンゼン-n-ヘプタン混合物の分離と同程度にナフサからの脱芳香族が達成されている²⁵⁾。

川崎らもナフサ中の芳香族炭化水素の分離を目的とした研究を行っている^{26,27)}。回分式攪拌槽実験で透過速度、分離係数などに及ぼす諸因子の影響を検討し、分離度を低下させずに透過速度を飛躍的に高める方法として、外部溶媒中にSpan 20などの親油性界面活性剤の添加を推奨している²⁶⁾。

液膜水相への物理溶解度の差を利用するこの液膜分離法では、担体輸送のような透過速度は望めないが、速度、選択性をより一層向上させる工夫と解乳化手法の開発が実用化への課題である。

5. おわりに

実用プラントの第一号が稼働しはじめたのを契機に、また高度な分離操作が切望されている現在のニーズに応えられるように、液膜による分離法がその特徴を十分に活かして、従来の溶媒抽出、吸収、イオン交換法などと競合し、より経済性のある省エネルギー的な分離操作として発展することを期待したい。また、わが国においても実用プラントの早期実現が待ち望まれる。

参考文献

- 1) K. Fujinawa, M. Hozawa; Proc. World Cong. III of Chem. Eng., Vol. III, P. 342 (1986).
- 2) P. R. Danesi; Separ. Sci. Technol., 19, 857 (1984/85).
- 3) M. Tanigaki, W. Eguchi, Y. Mori; Proc. World Cong. III of Chem. Eng., Vol. III, P. 334 (1986).
- 4) 竹内 寛, 高橋勝六, 中野 誠; 化学工学シンポジウムシリーズ12, 液膜による分離技術の進歩, P. 93 (1987), 化学工学協会.
- 5) 藤縄勝彦, 宝沢光紀; ibid., P. 75 (1987), 化学工学協会.
- 6) M. Teramoto, H. Tanimoto; Separ. Sci. Technol.,

- 18, 871 (1983).
- 7) W. C. Babcock et al.; Proc. ISEC'80, Vol. 2, P. 80 (1980).
- 8) 寺本正明, 高谷 仁, 三宅義和; 化学工学協会第50年会要旨集, P. 58(1985).
- 9) 寺本正明ら; 化学工学シンポジウムシリーズ12, 液膜による分離技術の進歩, P. 85 (1987), 化学工学協会.
- 10) 高橋勝六, 中野 誠, 竹内 寛; 化学工学協会第51年会要旨集, P. 490 (1986).
- 11) P. R. Danesi, L. R. Yinger; J. Membr. Sci., 27, 339 (1986).
- 12) W. C. Babcock, D. J. Kelley, D. T. Friesen; Proc. ISEC' 83, P 373 (1983).
- 13) W. C. Babcock, D. T. Friesen, E. D. LaChapelle; J. Membr. Sci., 26, 303 (1986).
- 14) 中塩文行ら; 化学工学シンポジウムシリーズ12, 液膜による分離技術の進歩, P. 1 (1987), 化学工学協会.
- 15) 片岡 健, 西機忠昭; 化学工学論文集, 12, 16 (1986).
- 16) 片岡 健, 西機忠昭; 化学工学協会第19回秋季大会要旨集, P. 204 (1985).
- 17) 片岡 健, 西機忠昭; 化学工学論文集, 13, (1987).
- 18) R. Marr et al.; Ger. Chem. Eng., 6, 365 (1983).
- 19) M. Prötach, R. Marr; Proc. ISEC'83, P. 66(1983).
- 20) T. Kataoka et al.; Proc. World Cong. III of Chem. Eng., Vol. III, P. 346 (1986).
- 21) W. Fürst, J. Draxler, R. Marr; ibid., P. 331 (1986).
- 22) 江口 彌ら; 化学工学シンポジウムシリーズ12, 液膜による分離技術の進歩, P. 19 (1987), 化学工学協会.
- 23) K. Makryaleas et al.; Ger. Chem. Eng., 8, 345(1985).
- 24) N. N. Li; US Patent, 3410794 (1968).
- 25) A. N. Goswami, B. S. Rawat, R. Krishna; J. Membr. Sci., 25, 101 (1985).
- 26) J. Kawasaki et al.; Proc. World Cong. III of Chem. Eng., Vol. III, P. 220 (1986).
- 27) 加藤 覚, 川崎順二郎; 化学工学論文集, 13, 93 (1987).

洋書紹介

バイオマス変換：熱化学的処理の基礎

本書は、新刊ではないが、貴重な資料集なので紹介したい。

第1次石油ショック以後の10年間に、石油代替資源としてのバイオマスの燃料への変換に多大の研究努力が払われた。熱化学変換、熱分解、気化、液化などの処理は、50年以前に発見されていたが、ここに再発見されることとなった。70年代の危機的情況から、初期の技術が復活したが、現代の化学技術、林産化学との関連は多かれ少かれ無視されたと言える。1982年末、国際エネルギー機構、カナダ国立研究機関ガス研究所、米国エネルギー省の共催で、コロラド州エステスパークで熱変換専門研究者を集めた国際会議が開催された。

本書は1983年の1年間をかけて審査・改訂された招待論文および一般論文を編集したものである。招待論文は木材の微細構造と化学組成、前処理、熱分解、炭化性とガス化モデル、液化と電気化学的変換などを主題とするものであり、スカンジナビア、ヨーロッパ、北米からの先導的研究グループからの一般論文もこれらに関連した問題を扱っている。会議およびその結果である本書はバイオマス研究の標準的資料の提供を目的とするものであり、研究論文のほかに、George Carton 司会の円卓討論の内容も収載されている。

1. 書／誌名： Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion
2. 著者／编者： R.P. Overend, T.A. Milne and L.K. Mudge
3. 価 格： £110
4. 発行所名： Elsevier Applied Science Publishers, London
5. サ イ ズ： 23 × 15cm
6. ページ数： 1192 ページ

(注) 最寄りの洋書店でお買い求め下さい。