昭和53年度工業技術院
委託研究報告書

機能性膜材に関する技術動向調査

昭和54年3月

財団法人　日本産業技術振興協会

NEDO 図書・資料室
010018066-0

ま　え　が　き

工業技術院の大型工業研究開発制度は発足してすでに１３年、わが国の産業技術政策上重要な役割を果してきた。この間に内外の諸情勢は大きく変化し、本制度の役割はますます重要性を増してきている。本調査は、こうした観点から今後の大型技術開発の方向を探ることを目的として、通商産業省工業技術院の委託を受けて実施したものである。

調査活動に当っては、将来、対応を迫られている問題として、新規機能性膜材について、

① 気体分離、液体分離技術

② 化学反応膜

③ 酵素利用化学反応膜と応用システム

④ 淡水化、超純水の応用分野

⑤ 食品醗酵技術の応用分野

⑥ 工業廃水、有価物回収、都市排水処理

⑦ メディカル・システムへの応用

の７分野における技術的課題の摘出、検討を行った。この調査により、既存プロセス変換、新規高分子材料の開発の可能性が明らかにされ、今後の技術開発動向に大きな影響をもたらすことが期待されている。

なお、この調査に当っては、別記の委員の方々のほか各分野の専門家、研究者、学者等の方々にも多大の協力をあおぎ、助言をいたゞいた。こゝに各位に心からの謝意を表する次第である。

昭和５４年３月

(財)日本産業技術振興協会
専務理事　百　田　恒　夫

機能性膜材調査専門委員会委員名簿

委員長	依田直也	東レ㈱技術情報室主幹
委員	安倍毅	旭硝子㈱研究所主席研究員
〃	志賀徹也	住友電工㈱研究開発本部主幹部員
〃	笹野忠久	帝人㈱研究開発部主席部員
〃	古谷健二	旭化成工業㈱技術開発本部企画管理部
〃	古川薫	東洋紡績㈱総合研究所参事
〃	掛川直人	日本経済新聞社編集局科学技術部記者
〃	仲川勤	工業技術院製品科学研究所 基礎性能部機能材料課長

オブザーバー

斉藤紘一	通商産業局基礎産業局総務課
脇本真也	通商産業局基礎産業局総務課
和田正武	通商産業局基礎産業局化学製品課
金沢良弘	通商産業局基礎産業局化学製品課
久留島守広	工業技術院総括研究開発官付

研究員	百田恒夫	(財)日本産業技術振興協会専務理事
	斉藤哲男	(財)日本産業技術振興協会企画室長
	渡辺一志	(財)日本産業技術振興協会ＴＡ部長
	佐藤禎子	(財)日本産業技術振興協会ＴＡ部員

協力者	斉藤進六	東京工業大学学長
	神原周	東京工業大学名誉教授
	鈴木周一	東京工業大学教授（資源化学研究所）
	鈴木三男	工業技術院繊維高分子材料研究所所長
	国定勇一	(財)造水促進センター主任技師

目　　次

1. 調査の目的及び内容

第Ⅰ編　重要テーマの概要

第 1 章　高性能逆浸透複合膜 …… 5
第 2 章　非汚染性膜による省エネルギー型都市排水 2 次処理システムの開発 …… 9
第 3 章　高性能イオン交換膜 …… 11
第 4 章　人工肺用膜 …… 13
第 5 章　水素分離膜（水素エネルギー） …… 15
第 6 章　ガス分離膜による省エネルギー型燃焼システムの開発（酸素富化膜） …… 17
第 7 章　有機物分離膜（省エネルギー化学工業用） …… 19
第 8 章　酵素利用化学反応膜とその応用 …… 21
第 9 章　造水船の開発 …… 24
第 10 章　光合成応用機能膜 …… 27

第Ⅱ編　各　論

Ⅱ－1　機能性膜材の新規技術動向 …… 31
第 1 章　気体分離・液体分離技術 …… 31
第 2 章　化学反応膜 …… 43
第 3 章　酵素利用化学反応膜と応用システム …… 49
Ⅱ－2　機能性膜材の応用分野 …… 58
第 4 章　淡水化・超純水の応用分野 …… 58
第 5 章　食品醗酵技術の応用分野 …… 91
第 6 章　工業廃水・有価物回収・都市排水処理 …… 100
第 7 章　メディカル・システムへの応用 …… 115

1. 調査の目的及び内容

本報告書は、最近注目を浴びつつある機能性膜材の新規の技術開発シーズを明らかにするため、財団法人日本産業技術振興協会が通商産業省工業技術院からの委託を受けて機能性膜材調査専門委員会を設置して調査研究した結果を取りまとめたものである。

機能性という言葉の表わす内容としては、特別の物質だけに反応する化学反応性、選択透過性、非汚染性、光感性、耐熱性、耐圧性等さまざまのものがある。したがって、機能性膜材には、極めて多種多様のものがあり、しかも用途は多方面にわたる。機能性膜材には、例えばイオン交換膜のように既に幅広く産業分野に用いられているものもあるが、上記の機能を有効に発揮しうる機能性膜材が開発されれば、複雑で高度な物質の分離・反応制御等を簡単に行なうことが可能となるばかりでなく、生体の特殊な機能を代行させることも可能となる。さらにこれらを工業的に利用することによって各種工業プロセスの簡略化、省エネルギー化、無公害化等の面で巾広い貢献が期待できるほか医療の面においても大きな寄与を果すことになろう。

一般的に材料技術の開発は、①各分野の横断的研究開発となるため金額もかさみ、リスクも大きいこと、②用途も多岐にわたるので焦点の絞られた明確な目標を把握しにくいこと等の理由もあって、その重要性の割には、技術開発の重点が置かれにくい分野となっている。しかし、「材料」は、技術開発の最も基本であり、波及効果のすそ野が広い。原子力、海洋、宇宙開発といったビックサイエンスをみても、その実用化推進には、システム技術開発と並んで、材料開発かブレークスルーのカギを握っている。一つの新材料の登場がシステム全体を一変させることも多く、他分野へ応用展開していく可能性も大きい。このようなことからもわかるように材料技術の進歩は、将来の技術革新を進展させるために不可欠であるといっても過言ではない。中でも機能性膜材は、各分野にわたって幅広い波及効果を持ちうると同時に技術革新の停滞を突破するための一つの焦点となっており、欧米各国においても積極的に技術開発が進められている。本報告書においては、将来対応をせまられるであろう機能性膜材の技術開発の課題について詳細な検討を行ない（第Ⅱ編参照）、開発の対象としてとりあげられるべきテーマとして次の１０テーマに絞ることとした。すなわち

① 高性能ＲＯ（ＵＦ）膜

② 非汚染性膜による省エネルギー型都市排水二次処理システムの開発

③ 高性能イオン交換膜

④ 人工肺用膜

⑤ 水素分離膜（水素エネルギー）

⑥ ガス分離膜による省エネルギー型燃焼システムの開発（酸素富化膜）

⑦ 有機物分離膜

⑧ 酵素利用化学反応膜とその応用

⑨ 造水船の開発

⑩ 光合成応用機能膜

の１０テーマである。さらにこれら１０テーマについて具体的に

(1) 技術の概要

(2) 開発の必要性

(3) 開発の方法と内容

(4) 開発の成果と影響

などについて検討を行なった。（第Ｉ編参照）

なお具体的にこれらテーマ相互間の優先度、研究及び実用化の時期・研究費総額、それぞれの開発のねらいなどについては、簡単に一覧表にしてまとめた。この表からも分るとおり、それぞれのテーマの技術開発に伴う社会的効果、技術的開発目的達成見通し等を考慮してその優先度を判断したが、その結果、「ガス分離膜による省エネルギー型燃焼システムの開発（酸素富化膜）」、「酵素利用化学反応膜とその応用」及び「“造水船”の開発」が最優先の研究開発課題としてあげられることとなった。

「ガス分離膜による省エネルギー型燃焼システム」は、空気を原料として酸素富化空気を効率良く製造し、ボイラー等に供給しようとするものであり、これによって廃ガス量が減少し、熱効率が、格段に向上するため、現在の日本の重要な課題となっている省エネルギー対策、公害対策への貢献が、大きく、最優先されるべきテーマである。

また、「酵素利用化学反応膜」とは、酵素や微生物を膜に固定することにより、生化学反応を利用したセンサーによる敏速で精度の高い診断を可能にし、またガン、代謝異常等の難病治療にも貢献しようとするものである。これにより病院における省力効果も大きく、また難病対策上の観点からも早急な開発の急がれるテーマである。

さらに、「造水船」の開発は、将来の水資源不足に対応しようとするものである。すなわち、膜利用法による海水淡水化に必要なエネルギーは、蒸留法による場合の１０％以下であり、国内の異常渇水にも、中近東への輸出にも効果が大きいことから、開発を急ぐべきであると考えられた。

以上のような観点から、これら３テーマが、特に研究開発を優先されるべきテーマであると考えたが、この３つに限らずここに掲げられたものは、すべて研究開発テーマとして、意義の深いものであり、政府において所要の施策が講じられるとともに、民間企業においてもしかるべき開発努力が払われることが望ましいと考える。以後に、各々の研究開発テーマについて、具体的内容を説明するが、この報告書が、今後の機能性膜材に関する技術開発の指針として役立つことを期待してやまない。

重要テーマの概要一覧表

テーマ	優先度	研究・実用化時期（中央値）	研究費総額（億円）	研究開発の段階区分	開発のねらい
① 高性能逆浸透膜		1980 2000 83 88 90 96	4	A,B	高温の地下水や海水の淡水化に使用可能で、溶剤洗浄可能・広 pH 範囲に使用。造水促進センターの開発研究に直続させる
② 非汚染性膜による省エネルギー型都市排水、二次処理システムの開発		85 90	25	A,B,C	下水処理で前処理を省いても目づまりしない膜を開発。空間効率の向上のほか、臭気、害虫を防ぎ、維持費下げる。産業用から家庭用まで幅広い効果
③ 高性能イオン交換膜		84 92	4	A	イオン交換膜の分離機能を飛躍的に高め、電解質から異電荷イオン、同電荷イオンへと順次新分離法を開発する。
④ 人工肺用膜	○	86 95	6	A	静脈血液の脱炭酸ガス、酵素付加を効率的に実現し、かつ抗血栓性、強度、耐滅菌剤性にすぐれた人工用肺用膜。システム開発は別途配慮が必要
⑤ 水素分離膜（水素エネルギー）		89 96	50	A,B	サンシャイン計画の水素製造などのため、高温に耐える高速水素（酸素）分離膜、およびそれを用いた省エネルギー型分離法を開発する。
⑥ ガス分離膜による省エネルギー型燃焼システムの開発（酸素劣化膜）	◎	84 89	180	A,B,C	空気を原料に酸素劣化空気を効率良く製造する。廃ガス量が減り熱効率が格段に向上するため省エネルギー、公害対策への貢献が大きい。ボイラーなど関連システムと合わせて開発する。
⑦ 有機物分離膜	○	86 93	30	A,B	選択分離性、耐薬品性にすぐれた有機物分離膜および、それを用いた蒸留法に代替しうる省エネルギー型化学工業用分離法を開発する。
⑧ 酵素利用化学反応膜とその応用	◎	82 95	12	A,B	酵素・微生物を膜に固定し、たん白など高度な生体的化合物の合成、生化学反応を利用したセンサーによる敏速で精度の高い診断、ガン、代謝異常などの難病治療に貢献。病院省力効果も大きい。
⑨ "造水船"の開発	◎	82 95	220	A,B,C	膜法の海水淡水化エネルギーは蒸留法の 1/10 以下。国内の異常渇水にも中東への輸出向きにも効果大。防錆、軽量の舶用材料、システム開発にもあたるとともに、造水以外の各種の機能を持つ"機能船"開発にも結びつける。
⑩ 光合成応用機能膜	○	92	5	A	生体（酵素、植物など）を使って光合成機能を発現。水素、補酵素、炭化水素などの有用物を創出するほか、まだ基礎段階とはいえ、未来のエネルギー源開発にも重要な役割を期待。

（注1） 優先度は社会的効果、技術開発目的達成見通し等を考慮して判断した。

（注2） 研究・実用化時期は、研究を現在スタートした時にいつごろ研究費が最も多く必要となるか、また当該技術がいつごろ実用化されることになるかについての予測を巾をもって示した。

（注3） 研究費は、当面着手すべき研究開発の内容欄に示した研究開発を完了するのに必要となると考えられる研究費総額を示した。なお、Aが目的基礎研究、Bが応用研究試作、Cが工業化（実用化試験）を意味する。

第　I　編

重　要　テ　ー　マ　の　概　要

第Ⅰ編　重要テーマの概要

第1章　高性能逆浸透複合膜

西暦2000年に向けて世界的に予測されている深刻な水不足を克服する、最も大きなカギといわれるのが高性能逆浸透複合膜である。

逆浸透（以下ROという）膜は淡水化、超純水を応用展開するうえで、省エネルギー、設備、操作などの観点から最も素質の良い水処理用膜とみられ、伸びもきわだって大きい。

通産省では予めこの点を重視し昭和52年度より財団法人　造水促進センターにおいて、国産膜モジュールによる技術開発を推進されて来ている。現在著しい成果が上っており、54年度は500 m^3／Dの規模での実証試験に入る予定で、今後の進展が大いに期待されている。

表1.1.1は、世界の淡水化プラントの最近の設置状況である。成長ぶりが顕著なRO法については本メーカーの納入実績が少い点が注目されるが、現在の実績でみる限り、国際競争力のある国産モジュールの開発が不十分だったとみていい。その意味で、造水促進センターと協力し、高性能RO膜の新規開発に乗り出すことが急務である。

表1.1.1　世界の淡水化（海水およびかん水）の最近の設置状況（実施造水促進センター）

（単位　m^3／D）

	1976年末	'77～78年増加分	合　計	増加率 (%)
蒸発法	2,879,212	1,701,607	4,600,819	59.1
	(673,043)	(1,332,292)	(2,005,335)	
	(23.4%)	(78.3%)	(43.6%)	
逆浸透法	632,019	504,848	1,136,867	79.9
	(57,643)	(1,514)	(59,157)	
電気透析法	195,792	—	195,792	
合　計	7,907,686	2,206,455	5,914,141	59.5

注　(　　)は日本メーカー納入分

そこで最も有効な対策は現在促進センターで検討中の国産膜の技術を早く完成し国際的にPRすると共に、もう1つの方策に世界に先がけて高性能のRO膜を開発することである。

世界の淡水化装置市場の最大のものは中近東であり、絶対量の水不足解決のため地下水及び海水の淡水化が行われているが、深い地下水の為水温が60℃にもなり、又日中の気温が高い為海水でも運転停止時地上の水温上昇があり問題である。現在製品化されているROモジュールは酢酸セルロース系又は芳香族ポリアミド系の膜が殆んどであるが、これらは前述の温度に対し耐久性が十分でない。又適性pH範囲或は有機溶剤に対する耐久性も制限が大きい。

今これらの限界を広げた分離膜の基本的特性と併せて造水性のより高い膜を開発すれば、これを用いた省エネルギー型の分離システムは化学プラントプロセスへの応用もあり、技術の進歩に大きく

寄与するものと期待される。

1・1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

水溶液用分離膜の機能は水（溶媒）の透過性が大で、かつ塩類（溶質）の除去性を有する緻密な薄い層と、これを支える多孔質の支持層から成立っている。こゝで緻密な層は薄い程透水性が大となるため造水コストの低減をもたらすので好ましい。又支持層は細孔径が揃い耐圧性が高く圧密化を起し難い構造のものである事が望ましく、これらの２つの層は別の素材で機能を分担する複合膜が理想的である。

これは従来のＲＯ用半透膜の開発経過を見ても

	形　態	透 水 性
(イ)	均一酢酸セルロース膜（Leid）	0.004 m^3/m^2 day
(ロ)	非対称　〃　（Loeb）	0.4～0.6　〃

(ロ)により実用化が可能となり、以来急激な発展を遂げたが、これを極限に近づけ複合化を狙う。こゝで支持層は耐熱性、耐薬品性の超沪過（以下ＵＦという）膜であり、緻密層も耐熱性と広 pH 領域、耐溶剤性を有した高性能の膜である。この様な新しい機能性の複合膜を開発する事を目的とする。

目標性能はＵＦ膜については

耐熱性	常時８０℃	短時間	９５～１００℃
耐 pH	１～１４		
耐 $C\ell_2$	３００ ppm		
透水性	＞１００ℓ/m^2 day atm		

ＲＯ膜に於ては（かん水用）

耐熱性	常時６０℃	短時間	８０～９０℃
耐 pH	１～１４		
透水性	３０ℓ/m^2 day atm		
耐溶剤性	CS_2、メタノール、ｎ－ヘキサン		

1・2　分離膜開発の諸因子と技術内容

分離膜開発における技術的諸因子の関係を模式的に示すと次の様になる。

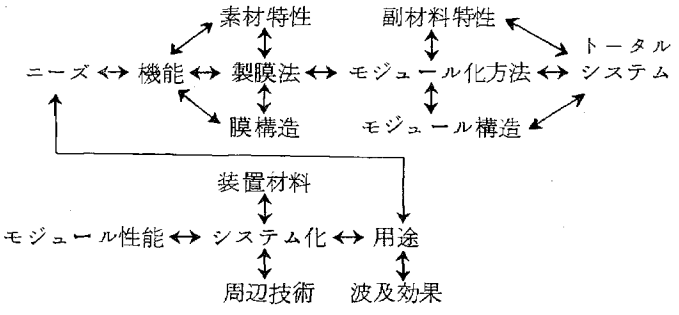


図 1.1.1　分離膜開発の諸因子と技術的諸因子の関係

次に技術的内容を挙げると次の様なものがある。

(1) 支持体素材の設計

(2) 〃 成膜方法（平膜／中空繊維）

(3) 緻密層材料の設計

(4) 支持体へのコート、高性能化方法

(5) 副材料選定、加工方法 シール材、接着剤、Oリング

(6) モジュール組立方法（スパイラル型／中空繊維型）

(7) 性能評価法（UF／RO）

(8) 装置材料選定

(9) トータルシステム化技術

(10) 前処理、後処理技術

(11) 応用技術

1・3 開発手段

素材の選定については物理的、化学的、及び機械的基本特性から或る程度の目安があり、国産品に限らず優れたものを数種選定する。これの製膜化技術が重要なポイントであり新しい技術を幾つか取り入れて検討する。開発をスピーディに進めるため製膜→モジュール化→性能評価は作業を細分化せず、メインは一連化する。但し平膜ースパイラル型、チューブラー型、中空繊維型は技術的に可成り異なる点があり、平行して進めるものとする。装置化や前処理、後処理技術、或は応用技術については造水センター、官公立試験研究機関や又は他の民間企業の協力を得て行なうことが出来る。

1・4 波及効果

複合膜製造技術は他の複合材例えばＬＴＡ、ガス分離膜等への応用の可能性がある。又製品の別紙表1·2の有価物回収や従来困難であった有機液体の液々分離への応用の可能性も考えられる。

表 1·1·2　米国における逆浸透法市場（有価物回収用）の現況と見通し

（単位：百万円）

需要分野		1970～1975	1975～1980	1980～1990	純潜在市場	備考
食品工業	チーズ・牛乳	4,450	7,420	37,610	50,490	$ = 300円
	コーン	590	1,180	0	1,780	
	大豆	0	290	0	290	
	食肉加工					潜在市場検討中
	果実・野菜缶詰					〃
	砂糖製造					潜在市場なし
	飲料製造					〃
繊維工業						潜在市場検討中
紙パルプ工業		14,850	35,640	171,260	222,660	
石油精製工業						潜在市場検討中
皮革工業						
製鉄工業		2,070	5,940	33,560	41,580	〃
非鉄金属工業						潜在市場なし
メッキ、金属仕上工業		7,420	7,420	0	114,850	
自動車・部品工業						潜在市場検討中
原子力利用工業		5,940	8,910	0	14,850	
鉱山排水処理		0	0	118,800	118,800	
合計		35,330	66,800	361,230	465,300	

（備考）同上結果予測作業基礎データ

	脱塩プラント数	処理水量（m^3／日）	設備投資額($)	〔百万円〕
チーズ・牛乳	2,530	76,000	170 M$	〔 51,000 〕
紙パルプ工業	900	5,890,000	750 〃	〔225,000 〕
製鉄工業	170	760,000	140 〃	〔 42,000 〕
メッキ・金属仕上	7,000	95,000	50 〃	〔 15,000 〕
原子力工場	160（推定）	19,000	50 〃	〔 15,000 〕
鉱山排水	40	760,000	400 〃	〔120,000 〕
計	10,800	600,000	1,560 M$	〔468,000百万円〕

1・5　開発の段階区分

応用研究試作

大型プロジェクトへの展開　可能性小

1・6　研究期間

3年間（モジュール化まで）

8年間（実用化まで）

1・7　補助金総額

2億円

第２章　非汚染性膜による省エネルギー型都市排水二次処理システムの開発

膜には限外ろ過、電気透析、溶媒抽出、逆浸透などのタイプがあり、それぞれ分子の大きさ、電荷、溶媒に対する親和力の差、加圧と水透過性などによって分子を遊離する機能を果たす。この中でも限界ろ過は最も早くから知られ、広い分野に展開しているが、実は本格実用期にはいる前四十年間ほど足踏みを余儀なくされていた。その大問題が膜の汚損による劣化だった。

現在は、生体機能から探り出したスルホナート（SO_3^-）高分子を中心に各分野で基礎研究が活発化しつつあるが、膜から汚損を追放できれば、産業界、医療、公害防止などの分野で図り知れない省エネルギー効果が実現しよう。

２・１　革新材料開発の目的、必要性と狙い

現在までの知見では(1)外国文献にスルフォナート高分子キャスト限外沪過膜で通常の膜なら数分～数時間で汚損されるパルプ、製紙工場廃液、糖密、下水に９ヶ月間さらした後も、１ｔ／m^2Ｄ（４kg/cm^2）の性能を有していたという報告がある。

(2)(財)造水センターでは都市排水の３次処理として、活性汚泥処理後の水をＲＯで処理する計画がある。

目的としては都市排水の活性汚泥法にかわる省エネルギー型二次処理方法の開発が必要であり、

(1)上記知見を実証し、実用化段階に促進する為の基礎開発研究

(2)省エネルギー、用地の減少、密閉式処理による臭気、害虫発生防止、処理水の再利用等が考えられる。

(3)システムの長寿命化

２・２　技術開発の課題内容

① 非汚染性材料に関する評価検討（汚泥、タン白、細菌等）

② 非汚染性材料の製法に関する研究

③ 非汚染性膜モジュールに関する設計試作研究

④ 汚染されにくいシステム及び除染に関するシステムの設計試作検討

⑤ 都市排水処理システムの設計試作

⑥ 社会的に問題となりそうな工場排水に関する処理システムの検討

２・３　開発手段

基礎検討	モノマー合成、試作、評価
造膜実験	試作、評価、長期テスト
モジュール設計	試作、評価、長期テスト
システム設計	試作、評価、長期テスト

評価、長期テストなどについては造水促進センターなどの協力を得る。

2・4　波及効果

1. クロレラ利用の拡大　　1）燃料としてのクロレラ栽培

（クロレラ分離膜）　　2）たん白源としてのクロレラ栽培

2. 滅菌、細菌分離

3. たん白質分離

4. 省資源、省エネルギー都市開発

5. 水中構造物の生物附着防止

6. クリーン工場（エレクトロニクス、食品、等）

2・5　段階区分　① 目的基礎研究　Ⓐ　(yes) No

② 応用研究試作　Ⓑ　(yes) No

③ 工業化（実用化）試験　Ⓒ　(yes) No

大型プロジェクトへの展開の可能性　(有) 無

2・6　研究期間

8年間

2・7　研 究 費

25億円

第3章　高性能イオン交換膜

イオン交換膜は、現在食料塩製造を目的とする海水濃縮、飲料水および工業用水の脱塩、各種製造工程における分高精製などに広く実用化されている。最近では水銀法にかわる苛性ソーダ製造プロセスへの応用が世界的にも最新技術として注目を集めているが、さらにイオン交換膜では省資源および環境保護の両面から各種プロセスへの応用、廃液中から有価成分の回収または排水の高度処理、再利用の面で新にいろいろな可能性が試められている。

イオン交換膜の工業規模での生産は、米国に並びわが国も世界の最先端にある。ことに欧州、中近東向けの塩水淡水化、廃液処理などのプラント輸出の大きな武器になっており、今後さらにこの分野でイニシアチブを維持していくことが必要とみられる。

3・1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

イオン交換膜の応用技術は既に多くの分野に於いて実用レベルに達しているが、今後の展開のためには、イ.省エネルギー化、ロ.分離精度の向上が大きなテーマであろう。前者については飛躍的進歩が望めないレベルに達していると思われるが、可能性のあるテーマの例としては高温電気透析があり、イオン交換膜のみならず関連部品・システム開発がテーマとなろう。イオン交換膜自体の開発方向としては、イオン交換膜の"分離機能"の向上を考えるべきであろう。

3・2　技術開発の課題内容

① 電解質：非電解質分離

（例：食品・医薬分野の無機電解質除去）

② 同符号異電荷イオン分離

（例：Na^{+},Ca^{+}の完全分離⇨スケーリング問題の解決）

③ 同符号同電荷イオン分離

（例：Na^{+},K^{+}の分離⇨海水からNaCl,KCl分離回収）

④ 混合塩の分離システム開発

（例：海水綜合利用システム）

3・3　開発手段

①電解質・非電解質分離では非電解質（一般に有機物）による膜汚染防止、②，③の同符号異電荷或いは同電荷イオンの分離では、イオンの膜透過形態・機構に対応したイオン交換膜（又はその表層）の微細構造のコントロールがポイントとなろう。④混合塩分離システムについては、他技術との組合せを考える必要がある。

3・4　波及効果

ファインケミカル分野、各種有用成分の分離回収に大いに活用されることになろう。例えば、海水をイオン交換膜電気透析法で処理することにより、海水成分が順次単離回収されることは夢であるが、部分的にでも単離乃至グループとしての分離技術は有用である。

3・5　段階区分	①　目的基礎研究	Ⓐ	(yes)	No
	②　応用研究試作	Ⓑ	(yes)	No
	③　工業化（実用化）試験	Ⓒ	yes	(No)
	大型プロジェクトへの展開の可能性		(有)	無

3・6　研究期間

5～10年間

3・7　研究費総額

4億円

第4章　人工肺用膜

機能性膜の人工臓器への応用の中で、今後最も期待されているのが人工肺である。市場規模そのものは急成長するというものではないが、膜の性能が直接関係してくるため、各国の開発競争は激烈化の一途をたどろう。人命に直接関わるだけでなく、技術の波及効果も大きいとみられる。

現在は開心術用として実用化され始めた段階だが、今後肺不全患者の治療用、さらに永久埋め込み型への発展が期待されている。また抗血栓性医用材料としても応用のすそ野が広がろう。将来は家庭用、携帯用、人類の水中居住を実現する"水中えら"などにも展開する可能性もある。

4・1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

開発の目的：静脈血液の脱炭酸ガスおよび酸素加を効率的に実現し、生体肺のガス交換機能を代行する膜型人工肺用抗血栓性ガス選択透過膜の開発

目標設定：(1)　酸素、炭酸ガスに対する選択透過性

(2)　長期間に亘る抗血栓性

(3)　優れた耐引裂・破裂抵抗性

(4)　滅菌処理可能な耐熱性

4・2　技術開発の課題内容

① 抗血栓性膜素材の探索

② 要求性能（ガス透過性、化学的熱的安定性）を満足する素材の選定

③ 超薄ガス透過膜の強度補強材料の選択

④ 製膜技術の確立

⑤ 人工肺装置に組み込むためのシールその他加工技術の開発

4・3　開発手段

1）モノマー合成、高分子合成（膜材料の分子設計）

2）膜物性評価

（高分子基礎物性、抗血栓性、ガス透過性など）

3）製膜技術

（キャスティング、不均質膜、押出成形など）

4）加工技術

（シール特性など）

4・4　波及効果

本技術の開発は単に人工肺への応用にとゞまらず抗血栓性医用材料として拡張的に利用し得る可能性があり、「医薬品治療」に代る医療産業の切り札として期待されている各種人工臓器への展開が考えられ、ライフサイエンスの革新的発展に貢献する。なお高性能膜の開発に伴ない、その利用システムの技術開発が必要となるであろう。

4・5 段階区分	① 目的基礎研究	Ⓐ	(yes)	No
	② 応用研究試作	Ⓑ	(yes)	No
	③ 工業化（実用化）試験	Ⓒ	yes	(No)
	大型プロジェクトへの展開の可能性		有	(無)

4・6 研究期間

6年間

4・7 研究費総額

6億円

第5章　水素分離膜（水素エネルギー）

石油エネルギーにかわる新エネルギーとして原子力エネルギーと並んで水素エネルギーが着目されている。水素源としては多量に存在する水が対象になるが、水から水素を得る技術の1つに水の直接熱分解法がある。この場合、高温の酸素、水素が同時に混合ガスとして得られるが、これを、高速水素透過膜を用いることによって酸素と分離できれば、従来の深冷法と異なり多大のエネルギー節減で、純度の高い水素を得ることができる。この分離膜を開発すると同時に分離システムをも開発できれば、将来のエネルギー問題に多大の貢献をすることになる。

5・1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

石油に代わる新エネルギー源として水素が注目されている。「水素エネルギー技術研究開発長期計画」によれば、水素の製造技術として、(1)電気分解法、(2)熱化学法、(3)直接熱分解法、その他が、研究項目としてあげられている。このうち(3)は紀元2000年を実用化研究の最終年度としている。これに関連して、エネルギー関連材料専門委員会の調査においても、水素エネルギー利用において、燃料電池の隔膜材料に抵抗選択透過膜の開発が要求されている。

直接熱分解法では高温の水素、酸素が発生し、これを深冷法で分解するには余りにもエネルギーの損失が大きい。そこで、400～500℃の耐熱性のある高速水素・酸素分離膜を用いることが効果的である。水素の爆発限界は低極限6％、高極限71％であるため、安全性を考慮し、水素酸素の透過係数比が30以上の膜を開発する必要がある。現在水素の精製に用いられているパラジウム金属薄膜の水素の透過係数は400℃で7.6×10^{-6} $cm^3 \cdot cm/cm^2 \cdot sec \cdot cmHg$であるから高分子膜としても、これと同等以上の透過係数を有する膜を開発する必要がある。

5・2　技術開発の課題内容

① 耐熱性高速透過性高分子素材の開発

② 無機材との複合化による活性層薄膜化技術の開発

③ 有機材との複合化による活性層薄膜化技術の開発

④ 膜のモジュール化技術の開発

⑤ 膜、モジュールの性能評価

⑥ （耐熱性コンプレッサーの開発）補助機器システムの開発

5・3　開発手段

これまで知られている高分子膜では水素、酸素の透過係数比が10程度と小さく、かつ透過速度も0.02 m^3/m^2, hr, atmにすぎない。そこで、1)水素、酸素の分子径のちがいに注目して、膜中の拡散速度の差をもたらすような一次構造を有する高分子膜を合成　2) このような構造でかつ耐熱性、耐酸化性を有する高分子膜を合成　3)そのような構造の膜を多孔質の有機材料あるいは無機材料の表面に薄層化させる　4)工業的に利用できるモジュールを試作し、実用化試験を行う。

5・4　波及効果

この技術の開発によって石油の脱硫に用いた後の水素の回収、石炭のガス化によって得られる水素、一酸化炭素の混合ガスからの水素の分離、天然ガスからのヘリウムの分離、化学工業における混合ガスの分離に利用される。

5・5　段階区分

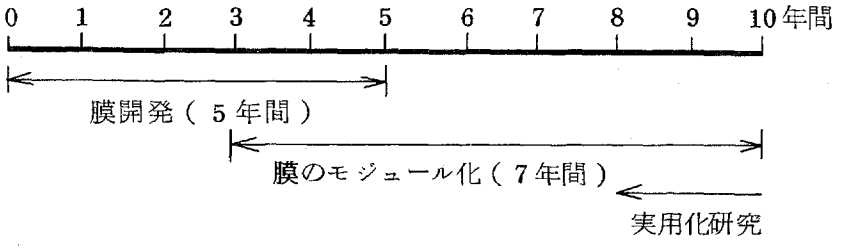
①	目的基礎研究	Ⓐ	(yes) No
②	応用研究試作	Ⓑ	(yes) No
③	工業化（実用化）試験	Ⓒ	yes No
	大型プロジェクトへの展開の可能性		(有) 無

基礎（目的基礎）研究、応用研究

高分子膜の気体透過に関する研究はすでに100年以上の歴史がある水素のように分子径の小さい気体の透過を支配するのは膜中の拡散速度であることもすでに明らかとなっている。したがって、低温（150℃以下）での気体透過性に関しては充分なデータの蓄積がある。しかしながら、本研究は400℃以上の高温で、しかも酸素を33％も含む系であり、耐熱性、耐磁化性でかつ水素を選択的に透過させる膜が必要であり、これまでの知識を総合して最も効果的な膜を開発する研究の段階にある。

5・6　研究期間

10年間



5・7　補助金総額

50億円

第6章　ガス分離膜による省エネルギー燃焼システムの技術開発（酸素富化膜）

燃焼や治療といった工業、医療システムは現在、窒素8、酸素2の地球の大気成分を下地にしている。もしこの比率を自在に（低コストで）変えることができれば、これまでの"常識"は覆り、省エネルギー、医療効果の向上の面で図り知れない効果が期待される。いわば地球の重力を自由調節することと本質的に似た試みであり、各分野への波及効果は予想する以上となろう。

これを実現する最大のカギを握るのが酸素富化膜である。米国ではGE社が改質シリコン膜を使って試作品を作っているが、実用化への道はほんの端緒についたばかり。わが国でも早急に国家的な開発研究体制を整備すべきである。

この酸素富化空気を燃焼システム用に用いると、廃ガス量の減少、高温により熱効率が向上するのみならず、廃ガス量の減少は同時に大気汚染を防ぐことができ公害防止にも役立つことはいうまでもない。

6・1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

わが国に輸入されている石油の大部分は燃料として用いられている。燃焼には窒素を80％も含有している空気を用いている。このため　1)多量の窒素を高温のまま排出し、エネルギー損失が大きい、2)窒素以外の高温の排ガスとして一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素を発生し公害の原因となっている。酸素富化空気を燃焼に用いることによって、排ガス量が減少し、熱効率も増加し、大気汚染を軽減することができる。

重油1kgには14Nm^3の空気が必要である。今33％の酸素を含む酸素富化空気を用いることによって、窒素の量は通常の空気を用いる場合の1/2に減少する。このため酸素の透過度6m^3/m^2, hr,atm、窒素の透過度3m^3/m^2, hr,atmの性能を有する膜モジュールを開発する。

6・2　技術開発の課題内容

① 高速透過性高分子膜素材の開発

② 無機材との複合化による活性層薄膜化技術の開発

③ 有機材との複合化による活性層薄膜化技術の開発

④ 膜モジュールの開発

⑤ 膜、膜モジュールの性能評価

⑥ （耐圧コンプレッサーの開発）補助機器システムの開発

6・3　開発手段

現在知られている最も透過性の高分子素材をベースにして、機械的強度のある高分子素材を開発する。ついで、無機材、有機材との複合化による活性層薄層化技術を開発し、膜のモジュール化、耐久性試験を行ない、安定な酸素富化空気製造装置を完成する。この膜の基本性能は酸素の透過係数が6.6×10^{-8} cm^3（STP）・cm/cm^2 sec・cmHg, 窒素の透過係数が2.2×10^{-8} cm^3（STP)・cm/cm^2・sec, cmHgで、これを0.3μの厚さで製造する必要がある。

このほか、ボイラーやバーナーといった既存の各種燃料機器の改良、開発が必要となる。

6・4　波及効果

大型の酸素富化空気製造装置を完成した後、これを小型化することによって将来家庭用の燃焼システム（暖房、レンジ等）にも応用でき、省エネルギーに寄与することができる。この他、航空機燃料系統へのチャージガス、病院における酸素呼吸器等にも活用することができる。

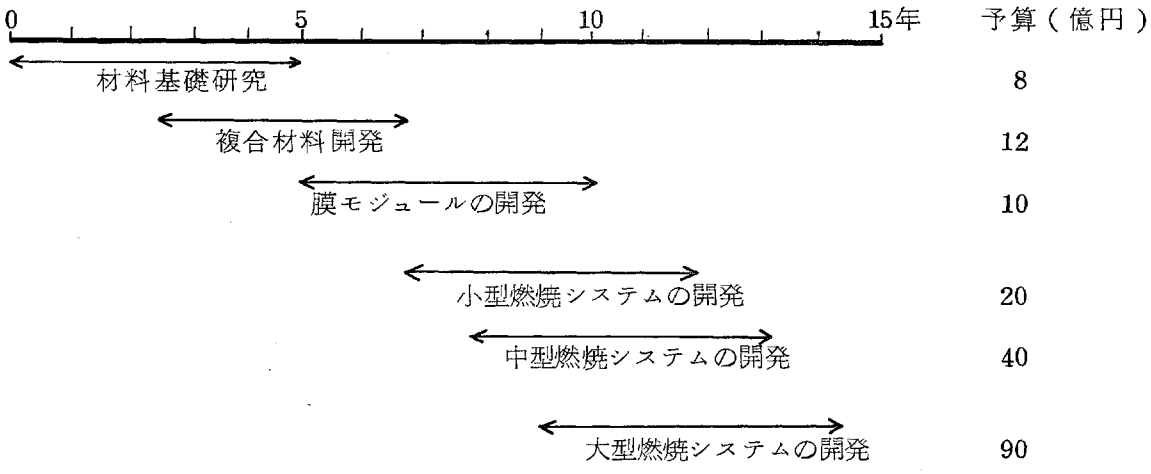
6・5　段階区分

① 目的基礎研究	Ⓐ	(yes)	No
② 応用研究試作	Ⓑ	(yes)	No
③ 工業化（実用化）試験	Ⓒ	yes	No
大型プロジェクトへの展開の可能性		(有)	無

応用研究

高分子膜の気体透過に関する研究は、すでに100年以上の歴史がある。天然ガスからのヘリウムの分離を目的とした研究はすでに1965年にアメリカにおいてなされている。しかし、膜の気体透過速度と分離性から工業化は成功していない。これは当時の高分子膜の状態においてであり、近時、ポリジメチルシロキサンがその共重合体が高速透過膜であることが知られている。これらの知識を総合して利用できる応用研究の段階にある。

6・6　研究期間



6・7　研究費総額

１８０億円

第7章　有機物分離膜（省エネルギー化学工業用）

化学工業においては多量の混合物を常に特定の分離技術によって分離・精製している。有機液体混合物は沸点の差を利用して蒸留による分離が一般的である。しかし、これには多量の加熱、冷却のエネルギーを消費している。また、沸点が近接した液体混合物や、一定の沸点を示す共沸混合物と呼ばれる液体混合物は蒸留による分離が極めて困難であり、多くの工程を要し、それぞれの工程に多くのエネルギーを消費している。したがって、目的とする液体混合物を選択分離性・耐薬品性にすぐれた高速の透過膜を開発し、分離・精製の工程に用いれば、従来の蒸留技術にかわる省エネルギー化学工業用膜分離技術が開発されることになろう。

7・1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

有機化学工業においては、1)ナフサの分解生成物に見られるように炭化水素の混合物、2)沸点が極めて近接した液体混合物、3)沸点が一定の共沸混合物の分離が主要なプロセスである。分離を蒸留や精密蒸留で行う場合には、液体を沸点まで加熱し、気化した蒸気を再び冷却して液化するためエネルギー消費が大きい。深冷法による分離においても冷却に多くのエネルギーを消費する。したがって分離に高分子膜を用い得れば、エネルギーの消費が軽減できるのみならず、精密蒸留法にかわる革新的な省エネルギー分離法となる。このため有機物分離膜として、1)炭化水素混合物分離膜　2) 近沸点混合物分離膜　3)共沸混合物分離膜

7・2　技術開発の課題内容

① 炭化水素分離用透過性膜素材の開発

② 共沸混合物（沸点が近い液体混合物を含む）分離用膜素材の開発

③ 膜の薄層化技術の開発

④ 膜のモジュール化技術の開発

⑤ 膜、モジュールの性能評価

⑥ 補助機器システムの開発

7・3　開発手段

炭化水素の混合物のような同族体の分離には、混合物の各成分の膜界面への溶解の差、膜中の拡散速度の差をもたらす膜を開発して行ない、沸点が近い液体混合物および共沸混合物の分離は、混合物中の特定の成分と親和性の高い化学構造を表面に結合させた膜を開発して行う。これらの膜素材を薄層化し得る技術を開発し、モジュール化し、分離システムを完成する。

7・4　波及効果

化学工業における有機混合物の分離のみならず、化学工場からの廃液中の有機物の回収など、公害防止、資源再利用を行うことができる。

7・5　段階区分

①	目的基礎研究	Ⓐ	(yes) No
②	応用研究試作	Ⓑ	(yes) No
③	工業化（実用化）試験	Ⓒ	yes No

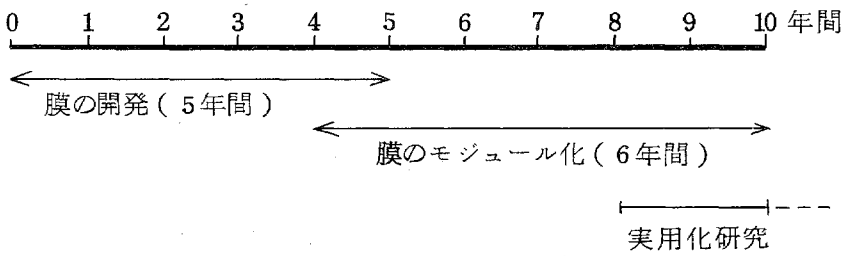
大型プロジェクトへの展開
の可能性　　(有)　無

応用研究

有機液体混合物の膜による分離に関する研究は" pervaporation法"としてすでに1960年にアメリカにおいて研究が開始されている。さらに近年フランスにおいて、共沸混合物の分離や、供給液の温度と透過側の温度をかえた熱pervaporation法も研究されている。また透過の機構に関しても非膨油層（活性層）が重要な機能を有していることも明らかとなっており、基礎研究はかなり遂行されている。これらの知識を総合して利用できる応用研究の段階にある目標となる分離係数は10〜20、透過度は200 kg／m², day α性能である。

7・6　研究期間

１０年間



7・7　研究費総額　　３０億円

第８章　酵素利用化学反応膜とその応用

酵素あるいは微生物を膜に固定し、常温常圧下で複雑高度な生体内反応・分離を効率良く行なわせる。機能性膜の中でも最も応用範囲が広く、期待されている分野である。

食品、医療、環境などの分野で早くから実用化されているが、比較的原始的、部分的応用に限られているのが実情。今後は、たん白質のような高度な生体的化合物の合成、生化学反応を利用した酵素センサーによる敏速で精度の高い診断（梅毒、成人病など）、代謝異常やガンのような難病治療など、一層複雑、高度な活躍が見込まれている。

ことにこの分野の研究はわが国は世界的水準を行くといわれ、さらにここで国策研究によるテコ入れがあれば今後の技術の国際競争を勝ち抜く有力な武器となろう。

８・１　革新材料開発の目的、必要性と狙い

酵素（または微生物）を膜内に固定し、常温常圧のもとに生体反応を極めて効率的に行わせ、①通常の方法では到底経済的に生産し得ないような複雑な化合物を経済的に生産する。また②通常の分析手段では非常に時間と経費がかかるものを簡単にごく短時間で分析するセンサーを開発する。さらに通常の方法では対処できない、③解毒・治療等の医療用途への応用をはかる。

８・２　技術開発の課題内容

(1)　応用別サブテーマ

① 高度化合物合成
- セルロース、ブドー糖廃液から蛋白質
- 抗生物質・ビタミン・アミノ酸・核酸
- （酵素探索／酵素の固定法の革新／システム）

② 酵素センサー等
- 酵素センサー
- 酵素免疫センサー
- オルガネラセンサー
- 微生物センサー

③ 医　療　用
- 解毒用代謝膜
  - 血中尿素分解（ウレアーゼ）
  - 血中有毒物分解（肝ミクロソーム酵素）人工肝
- 治療用膜
  - アスパラギナーゼによるガン治療
  - エラスターゼによる動脈硬化治療
- 抗血栓性医療材（ウキロナーゼストレプトキナーゼ）

(2)　技術別サブテーマ

① 酵素固定法
- コラーゲンを利用する電気化学的酵素固定法
- 感光性樹脂を利用する酵素固定法

表 1.8.1　酵素利用化学反応膜とその応用

酵素利用化学反応膜と応用（サブテーマ）			研究費総額	研究段階
医薬・食料等の酵素利用合成	セルラーゼ固定膜を用いてセルロース廃棄物からブドウ糖を合成し、これを原料として醗酵法により食糧・飼料として価値の高く無公害な蛋白質を合成する。		3 億 円	目的基礎 応用 工業化 ←→
	医薬等に絶対必要なL型のアミノ酸、抗生物質、核酸等をアミノアシラーゼ固定膜等を用いて効率よく合成する。		3 億 円	←→
成人病の迅速診断用センサー等の酵素センサー	酵素センサー	たとえば血中のコレステロール濃度をコレステロールオキシダーゼ固定膜センサーを用いて迅速高精度に測定する。	1 億 円	←→
	酵素免疫センサー	たとえば梅毒の検診を脂質抗原固定膜センサーを用いてきわめて迅速に（他方が長時間かかるのに比べ10分程度で）高信頼度で行う。	1 億 円	←→
	オルガネラ・微生物センサー	たとえば通常は5日間かかるBOD値の測定をバクテリア固定膜センサーを用いて30分で測定する。	1 億 円	←→
代謝異常・がんの治療用等の医療用酵素膜	解毒用代謝膜	代謝異常で血中に尿素が蓄積する場合ウレアーゼ固定膜により尿素を分解し無毒化する。	0.5 億 円	←→
		代謝異常または有毒物の摂取によって血中の有毒物質濃度が上昇した場合、肝ミクロソーム固定膜により解毒する。	0.5 億 円	←→
	治療用膜	ある種のがんは血中のアスパラギンを摂取して増殖するがアスパラギナーゼ固定膜によりアスパラギンを分解すると治療される。	0.5 億 円	←→
		エラスターゼ固定膜によりポプロテイン（エラスチン）を分解し動脈硬化を治療する。	0.5 億 円	←→
	抗血栓性医療材料	血栓溶解能のあるウロキナーゼ（あるいはストレプトキナーゼ）を医療材料表面に固定すると血栓症を起すことのない人工臓器が得られる。	0.5 億 円	←→
酵素固定法（基礎研究）	以上のテーマには酵素（あるいは微生物）の活性を高水準に保ちつつ固定する酵素固定法が基礎となる。たとえばコラーゲンを用いる方法や特殊な感光性樹脂を用いる方法などがあるが、革新的な新法を開発する。		0.5 億 円	←→

8・3　開発手段

(1)　酵素の探索、製造法、精製方法

(2)　酵素の固定化法の確立

（酵素の活性保持のための革新的な方法）

(3)　反応の検討

(4)　付属設備等の検討

(5)　システム完成実用化

8・4　波及効果

医療・ライフサイエンス・エネルギー・環境の各分野の技術発展および社会的貢献ははかり知れない。

8・5　段階区分	①　目的基礎研究	Ⓐ	(yes)	No
	②　応用研究試作	Ⓑ	(yes)	No
	③　工業化（実用化）試験	Ⓒ	(yes)	No
	大型プロジェクトへの展開の可能性		有	(無)

8・6　研究期間

3～6年間

8・7　研究費総額

12億円

第9章　“造水船”の開発

機能性分離膜法による海水の淡水化のエネルギーは在来の蒸留法に比べて1/10以下である。世界的にみて産油国の水不足の援助の一助とする。さらに国内異常渇水にも中東への輸出向にも効果が大きい。また、「造水」に限らず水素発生や光合成機能などを移動プラント化した機能性膜材料をシステムに組み入れた「機能船」の開発への道が開かれることが期待されている。

このような移動性の特長を利用した需要地への緊急派遣など、国内外のプラント立地上の空間を有効的に活用し得る利点も大きい。また機能性高分子材料の集積体システムとしてその実現化をはかる必要がある。とくに高性能コンポジット材料、強化プラスチックの防錆効果、軽量化のメリットを生かした総合システムへの利用技術は将来の海洋開発への布石ともなり、この分野への波及効果が大きい。

9・1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

造水船の開発ー省エネルギー型海水淡水化システムーを開発することにより、膜法による海水温水化のエネルギーは在来の蒸留法に比べ数分の1～1／10である。世界的にみて水不足の中東産油国の援助の一助とする。さらに、「造水」に限らず、水素発生や光合成機能などを移動プラント化した「機能船」開発への道も開く。需要地へ簡単に派遣できる移動性と、プラント立地上の空間を効率利用できる点が大きな利点である。またFRPの防錆、軽量化の効果が大きい。

機能性高分子材料の集積体システムとしてその実現化をはかる必要がある。

9・2　技術開発の課題内容

わが国において海洋開発推進の必要性はいうまでもない（c.f. 海洋開発審議会報告書）。

海洋開発の重要諸課題において、各種洋上構造物、海上プラントシステムの必要性が大きいことが認められる。

それは次の諸問題において必要である。

(1)　海底資源（石油など）の開発

(2)　海洋エネルギーおよび海水の利用

(3)　海洋スペースの利用

(4)　海　洋　調　査

(5)　海洋環境の保全

(6)　海中調査、作業システムの開発

(7)　海洋通信、情報システムの開発

9・3　開発手段

現在30℃付近までの海水を処理する膜はすでに開発されている。さらに中東の暑熱国向けに数十度の温度に耐え、かつ経済性のある膜システムを開発する。1つの例として実用性のある造水船の開発を考える。

9・4　波及効果

(1)　軽量化コンポジット材料の船舶への応用分野として分離膜との組合せ技術に展開できる。

(2)　得られた成果は以下に述べる多くの大型用途へ応用展開ができる。橋、塔、テンションメンバ、構造物、風車、輸送機器（含自動車）、スーパーフライホイール、海洋開発、エネルギー開発、航空機など。

9・5　段階区分

①	目的基礎研究	Ⓐ	(yes) No
②	応用研究試作	Ⓑ	(yes) No
③	工業化（実用化）試験	Ⓒ	(yes) No
	大型プロジェクトへの展開の可能性		(有) 無

9・6　研究期間

6～8年間

9・7　研究費総額

220億円

9・8　洋上プラントシステムにおける高性能複合材料開発の必要性

洋上プラントシステムの具体例を挙げ、それに関連する複合材料開発の必要性を述べる。

(1)　プラントの海上立地

(2)　発　　電

A　温度差発電

B　風力発電

C　潮力　〃

D　波力発電

E　太陽熱〃（オーシャン・ファーム）

(3)　大水深構造物

A　石油開発

B　養　　殖

C　貯蔵タンク

(4)　浮消波システム

(5)　長大橋、沿岸道路、防波堤、桟橋

(6)　造水船、洋上プラント、廃棄物処理場

(7)　魚　　礁

(8)　海　上　空　港

(9)　高速軽量船艇

(10)　海底資源探査、採掘船

(11)　海水淡水化

9・9　必要とされる耐海洋性複合材料は次のとおり。

(1)　さびない耐候性のよい構造材

(2)　軽量化材
(3)　超高強力材
(4)　超高性能材
} パイプ、ロープ、角材、フレーム、膜、殻

9・10　超高性能、耐海洋性複合材料および装置システム開発に必要な期間および予算

	第1年	2	3	4	5	6	7	予算（億円）
1. 調査研究（テクノロジアセスメント、目標設定、ニーズ調査など）	→							0.3
2. 材料基礎研究		→	→	→	→			9
3. 複合材料開発		→	→	→	→			15
4. 部材開発		→	→	→	→	→		35
5. 製造技術		基	礎	ペンチ →	実用化スケール →	→	→	70
6. プラントシステム								150
(1) 基礎（設計、要素開発、模型実験）		→	→					
(2) 総合（設計、製造技術、システム）				→	→	→	→	
計								280

第10章　光合成応用機能膜

単に物を分離・反応させる機能を超えて、直接エネルギーを生み出す"エネルギー創出膜"として期待されるのが光合成応用機能膜である。生体（微生物、オルガネラ、酵素、植物など）の持つ光合成機能を利用して、おもに太陽光から電気や化学のエネルギーを効率良く取り出すもので、化石エネルギー資源の地球的な枯渇化、資源国のナショナリズム、国際的な各種規制強化の動きに伴い、資源小国のわが国にとって、エネルギーの長期的安定確保のうえでひとつの切り札になる可能性も少くない。

このほか、水素や補酵素、炭化水素などの有用資源を生み出すことも期待され、その応用のすそ野は広い。

10.1　革新材料開発の目的、必要性と狙い

生体（微生物・オルガネラ・酵素・植物等）を用いて光合成の機能を発現する。たとえば微生物太陽電池によるエネルギー生産、藻を用いる水素生産、サボテン等の植物を用いる炭化水素生産、微生物やオルガネラによる水素生産、微生物と酵素による補酵素サイクル等を目標とする。

10.2　技術開発の課題内容

(1)　微生物固定、水素生産・エネルギー変換

(2)　細胞内オルガネラ固定エネルギー生産
　（生物太陽電池）

(3)　光によるH_2及びO_2製造膜
　（クロロプラストの固定）

(4)　光によるATP（アデノシントリフォスフェート）再生膜
　（バクテリア・クロマトフォア固定、ADP→ATP）

(5)　NADP生産膜（NADキナーゼ固定、④と組合せ）
　NAD＋A＋P→NADP＋ADP

(6)　光合成利用炭化水素生産（植物による）

(7)　水素発生植物（藻類など）

10・3　開発手段

(1)　生体機能の研究

(2)　特定の生体機能の分離と改良

(3)　システムの組み上げと評価

10・4　波及効果

将来の食糧、エネルギー生産への布石、さしあたりは複雑高度な化合物の創出

１０・５　段階区分	①　目的基礎研究	Ⓐ	(yes)	No
	②　応用研究試作	Ⓑ	yes	No
	③　工業化（実用化）試験	Ⓒ	yes	No
	大型プロジェクトへの展開の可能性		有	無

１０・６　研究期間

6年間

１０・７　研究費総額

5億円

第　Ⅱ　編

各　　論

第Ⅱ編　各　論（機能性膜材のシーズとニーズ）

ものを分離したり、反応させたり、あるいは生体の持つ特殊な役割を果たす機能性膜材の開発研究が重要になってきている。機能性膜材は、技術開発の最も基本となる材料の中でも、ことに限りない可能性が見込まれ、各分野のブレーク・スルー（技術突破）を実現する推進役になろう。

機能性膜材の芽は、すでに海水淡水化、食品醗酵、工業・都市廃水の処理、医療などの分野で一部実用期を迎えつつある。しかし、世界の経済・社会・技術情勢からみて本格的な開花期はまさにこれからとみられ、早急に国を挙げて強力な開発体制を整えることが肝要であろう。そこで、機能性膜材をめぐるニーズとシーズの現状、問題点、今後の展望などについて紹介しよう。

Ⅱ－1　機能性膜材の新規技術動向

第1章　ガス分離・液体分離技術

1・1　ガス分離

1・1・1　内外技術の現状

(1) 高分子膜によるガス分離については1968年Kammermeyerの著書にまとめられているが、1950年に実験室規模の研究結果が発表されている。その後、DuPontはガス混合物から水素またはヘリウムを分離にポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート膜を用いる特許を出した（1965年）。その他Union Carbide社も天然ガスからのヘリウムの濃縮に膜技術を用いる研究を行っている。

(2) 空気から酸素と窒素を分離する研究は、シリコンゴムの中空糸を用い、3段階で38％酸素を含む空気の製造プロセスを発表している。

(3) 最近、GEから改質シリコン膜（P－11）について、かなり詳しい報告がなされた。右にGE社の酸素富化システム諸元を示した。

(4) わが国では低温実験に用いたヘリウムを回収する小型プラントが製造された。

表2・1・1　GE社酸素富化システム諸元

酸素富化空気発生量（㎥／day）	280,000
酸素濃度（％）	30又は 35
（換算純酸素容積）（㎥／day）	84,000 又は 98,000
（換算純酸素重量）　t／day）	120又は 140

膜　名　称	1000Å　P－11
膜　材　料	ジメチルシリコーン（57モル％）、ポリカーボネート（43モル％）共重合体膜
膜　構　造	コンポジット構造 支持体、孔径0.05 μの微孔フィルター
膜	均質膜0.024 μを3枚重ね、約0.095 μの膜としたもの

		30％酸素空気	35％酸素空気
膜　面　積	（㎡）	7250	5100
供給空気圧	（atm）	1（abs）	1（abs）
透過空気圧	（atm）	0.35（abs）	0.1(abs)
温　　度	（℃）	25	25
動力（透過空気1atm）	（KWH／㎥）	0.0530	0.169
（純酸素換算動力）	（KWH／㎥）	0.177	0.483
（純酸素換算動力）	（KWH／t）	124	338

(5)　高分子膜による分離は未だ蒸留や吸着のような方法と経済的に競争できない現状にある。これは

(1)　ガス透過度が低い

(2)　透過係数比、あるいは分離係数が低い

の理由による。しかし、これは汎用高分子膜を用いているにすぎないことを考えなければならない。革新的な膜が期待される。

(6)　次にいろいろな膜について試みられた気体透過性をまとめた。

表２・１・２　膜材料と気体透過性

混合ガス A　B	膜材料	温度 ℃	透過係数 P×10^10 P_A	P_B	P_A/P_B	備考
酸素－窒素	シリコン	20	352	181	1.94	
	エチルセルロース	25	14.7	4.43	3.31	
	ポリスチレン	20	2.01	0.315	6.38	
	ニトロセルロース	25	1.95	0.116	16.8	
	ナイロン6	30	0.038	0.010	3.8	
	ポリカーボネート	25	1.4	0.3	4.7	
	ポリ酢酸ビニル	20	0.225	0.032	7.03	
	ポリ塩化ビニリデン	20	0.00046	0.00012	3.8	
	ポリアクリロニトリル	20	0.0018	0.0009	2.0	
	酢酸セルロース	22		0.14		
	〃（ロブ膜（0.5 μ））	22	0.19 *	0.06 *	3.2	*×10^5 cm³/cm²
	〃（ロブ膜（0.13 μ））	22	0.71 *	0.31 *	2.3	*×10^5 cm³/cm²
	シリコン－ポリカーボネート 57　43	25	200		2.3	GEのP－11，～0.015 μの超高膜化可能
	架橋ポリスチレン	20	0.162	0.015	10.8	光架橋法
		40	0.325	0.044	7.4	〃
		60	0.662	0.128	5.5	〃
	PEG－ビスフェノールA共重合体膜		4.63	1.65	2.8	
ヘリウム－窒素	シリコン	20	216	181	1.19	異なる資料より
	シリコン	30	230	150	1.5	
	ポリスチレン	20	16.7	0.315	53	異なる資料より
	ポリスチレン	30	35	2.2	16	
	エチルセルロース	25	53.4	4.43	12	
	ニトロセルロース	25	6.9	0.116	60	
	テフロン	30	62	2.5	25	
	ポリカーボネート	30	67	4.6	15	異なる資料より
	ポリカーボネート	25	19	0.3	63	
	バイトン	30	17	0.31	55	
	ポリフッ化ビニル	30	1.8	0.0065	95	
	ポリエチレンテレフタレート	25	1.0	0.006	170	
	架橋ポリスチレン	20	9.96	0.015	664	光架橋法
		60	19.2	0.128	150	〃
	トリセンB	30	34	0.12	280	
	ポリ酢酸ビニル	20	9.32	0.032	291	
	ポリ塩化ビニリデン	20	0.109	0.00012	908	
	ポリアクリロニトリル	20	0.44	0.0009	488	
	酢酸セルロース	22	13.6	0.14	97	

混合ガス A B	膜材料	温度 ℃	透過係数 P×10 P_A	P_B	P_A/P_B	備考
ヘリウム一窒素	酢酸（ロブ膜（0.5 μ）	22	2.8*	0.06*	47*	*×10^5 cm³/cm²
	〃 （ロブ膜（0.13 μ）	22	10.6*	0.31*	34*	*×10^5 cm³/cm²
水素〜一酸化炭素	ポリスチレン	30	11		12	
		100	110		5.8	
	パリレンN	30	2.8		25.4	
		100	12		14.1	
	酢酸セルロース	30	14		37.2	
		100	37		25.8	
	ポリスルホン	30	1.4		74	
		100	8.7		51	
	ポリエチレンテレフタレート	30	1.4		74	
		100	8.7		51	
	ポリイミド	40			71.5	〔その他〕参照
水素一酸素	架橋ポリスチレン	20	16.8	0.162	104	cf 水の電解、H_2E 脱硫後の水素の回収プラント
水素一窒素,メタン	ポリエステル	35°	2	0.06	33	
ヘリウム一メタン	シリコン	30	230	590	0.39	
	ポリカーボネート	30	67	3.6	19	
	テフロン	30	62	1.4	44	
	ポリスチレン	30	35	2.3	15	
	トリセンB	30	34	0.084	400	
	バイトン	30	17	0.16	110	
	ポリフッ化ビニル	30	1.8	0.0065	280	
	ポリエチレンテレフタレート	25	1.0	0.006	170	
硫化水素一窒素	PEG一ビスフェノールA共重合体膜		220	1.65	133	
	シリコン		8400	250	34	
亜硫酸ガス一窒素	PEG一ビスフェノールA共重合体膜		4100	1.65	2500	
	シリコン		12500	250	50	* 分離係数
	改質ポリフッ化ビニリデン**	23	流速 0.1	SCFD/ft²	70*	** 8%スルホラン含有

Pの単位 cm³（標準状態）・cm/cm²・S・cmHg

〔その他〕

窒素一クリプトン　　多孔質酢酸セルロース

（原子炉のカバーガス）　透過度（cc/cm²・sec・at m）　N_2：2.78×10^{-1}〜2.54×10^{-4}

分離係数　0.92〜0.82

（クリプトンが出にくい）

水素一一酸化炭素　　ポリイミド　　CO：H_2 50：50の供給

温度,℃	圧力,PSi	流速, f^3/f^2 day	CO%（透過ガス）	分離係数	PH_2/Pco
40	50	3.1×10^{-2}	3.1	31.2	71.5
63	50	4.6×10^{-2}	3.6	33.0	61.6
84	50	6.8×10^{-2}	4.4	21.8	54.1
80	100	12.8×10^{-2}	3.8	25.3	
83	100	89.0×10^{-2}	3.1	31.2	44

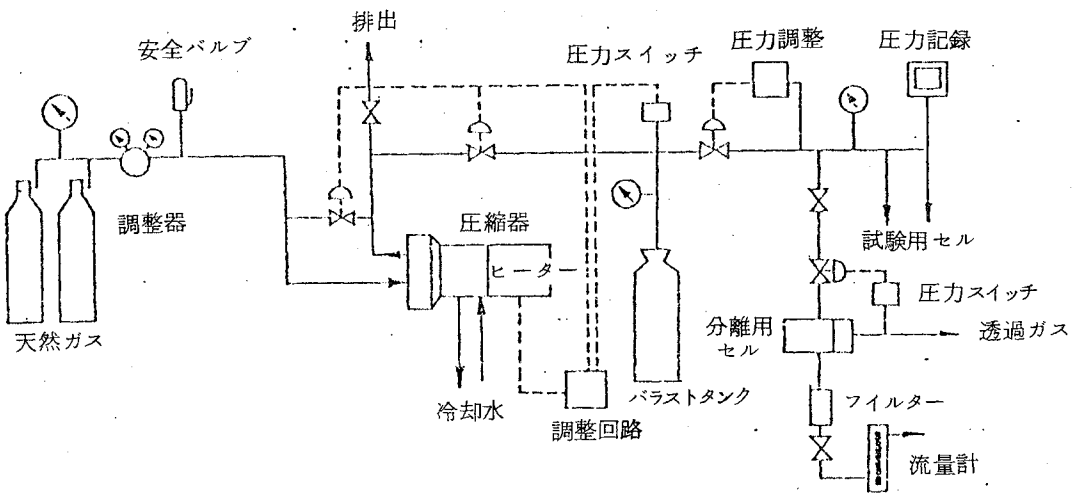


図２・１・１　天然ガスよりヘリウムの分離の流路系

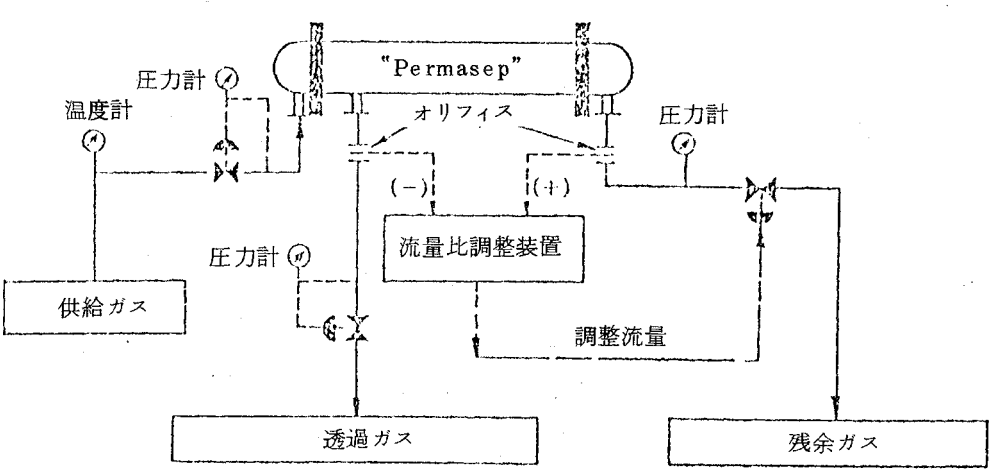


図２・１・２　"Permasep"による水素回収用流路系

表２・１・３　多孔質酢酸セルロース膜の気体分離性

混合ガス A－B	フィルム記号	供給ガス中のAの濃度，モル%	圧力 PSi	温度 ℃	流量 リットル/ft²·hr	透過度 gモル/cm²·S·atm	分離係数	透過比	混合ガス A－B	フィルム記号	供給ガス中のAの濃度，モル%	圧力 PSi	温度 ℃	流量 リットル/ft²·hr	透過度 gモル/cm²·S·atm	分離係数	透過比
H_2–CH_4	G17A	31	10	−80			0.86		He–CH_4	G23	34.0	100	Lab	28.4	55.8	8.5	
		33.5	50	Lab			2.7	6.06		G19	0.6	10	〃	54.0	1060	1.1	2.0
		33	50	64			4.3		N_2–CH_4	G19	48.0	50	〃	15.2	59.2	1.2	
		35	50	60			4.0				49.0	100	〃	29.4	57.7	1.05	
		44.5	50	60			4.3				48.0	100	〃	29.6	58.1	1.13	1.46
		48	50	−80			1.12				49.0	200	〃	72.0	70.6	1.06	1.30
	G17B	0.55	50	Lab	13.3	52.4	3.0	7.3	O_2–N_2	G17A	16.0	50	〃	14.5	56.9	1.13	
		0.35	50	59	15.7	61.5	3.5	12.3			ppm						
		0.34	150	59	64.4	84.2	4.4		SO_2–N_2	G23	670～820	200	〃	12.4	12.2	5.2	
		0.41	215	58	106.2	96.9	4.1				5400～7600	200	〃	15.1	14.8	13.8	
		26.5	50	Lab	43.0	168.5	4.5				5200～6700	200	〃	16.1	15.9	10.4	
		26.4	50	58	54.0	211.8	5.5				18500	200	〃	12.8	13.1	7.1	
		84.0	50	Lab	90.6	355	4.9				570～770	300	〃	20.1	13.1	9.5	
		80.0	50	57	155.6	610	8.2				770～970	300	〃	20.3	13.3	9.1	
		79.4	150	61	493	645	7.2				15800～18500	300	〃	23.5	15.4	11.8	
	G18	41.6	100	Lab	41.8	82.0	11.4				14200	370	〃	30.2	16.0	15.2	
	G22	0.49	300	57	72.6	47.4	8.6	13.4			950～1250	400	〃	29.1	14.3	9.1	
		0.60	100	57	18.0	35.3	5.7	15.8			12800～13900	400	〃	33.7	16.1	15.2	
		21.5	100	57	53.4	104.8	9.1				930～1150	500	〃	38.5	15.1	10.3	
		34.0	100	57	79.0	154.8	10.5			G19	7500	10	〃	56	1100	1.4	
		82.5	40	55	66.2	324.0	8.8		煙道ガス	G23	200	300	〃	25.8	16.6	9.0	
	G23	0.6	600	Lab	75.5	24.7	10.0				240	450	〃	43.3	18.9	10.4	
		0.7	415	Lab	45.3	21.4	9.2				240	600	〃	65.4	21.4	10.2	

Lab：室温～２４℃

煙道ガス：N_2：83,88，O_2：5.9，CO_2：10.2，SO_2：0.02%

1・1・2　技術開発達成の見通し

各種の混合ガスの分離によってかなり差があるものと思われる。たとえば、「水素エネルギー技術研究開発長期計画」にある"水の直接熱分解法"によると

1974～1985	基礎研究継続
1986～1990 1991～1995	小型プラントによる研究
1996～2000	実用化研究

酸素ー水素の膜による分離はこの計画にあわせることになろうが、酸素ー窒素の膜による分離は燃焼システムの革新をもたらすものであり省エネルギーの見地から早急に研究を推進する必要がある。

1・1・3　市場規模（用途）

酸素富化空気　……　酸化によって高温を得るあらゆる分野（小規模では医療用）

窒素富化空気　……　航空機の燃料系統へのチャージ用

水素ー酸化　……　水素エネルギー利用（水の直接分解）

水素分離　……　各種の水素回収装置

ヘリウム分離　……　天然ガスからのヘリウムの分離（米、カナダ）

亜硫酸ガスー窒素　……　公害防止関連

1・1・4　競合他技術との比較

酸素分離について

(1)　深冷液化分留法

方　法：圧縮、断熱膨張を繰返し、液化し分留する

（沸点）酸素ー182.9℃、窒素ー195.8℃

製造量：51年　7,981,000,000 m^3（11,401,000 ton）

用　途：溶接、溶断、熱源、医療吸入用、空気浄化、オゾン製造、製鋼炉吹込、化学工業用

長　所：高純度酸素生成（98～99.8%）

高純度窒素生成（99.9～99.99%）

大型設備による高生産性

短　所：中規模設備、経済性低下

小規模用途向ボンベまたはローリー輸出のためコスト高

輸送中の危険

(2)　吸　着　法

方　法：窒素吸着性の吸着材に加圧空気を与え、酸素濃度を高める方法で、Pressure Swing Adsorption（PSA）法と云われる。

米国U.C.C.社はナトリウム型モルデナイトを吸着材とする方法の開発に成功。

長　所：操作条件は常温低圧であり、取扱いが容易

始動停止容易（立上り時間1時間で定常状態）

運転は完全自動化

短　所：装置のコンパクト化が不十分

立上り1時間必要が用途によっては不適

1・1・5

波及効果

・超高速選択透過膜が実用化され、酸素富化空気が安価に製造されれば、熱効率が向上するのみでなく、廃ガス量も減少し、環境汚染が減少する。

・水素の膜分離が成功すれば水素エネルギー技術研究開発にも貢献する。

1・2　液／液分離

1・2・1　内外技術の現状

高分子膜が有機溶媒を透過させ、透過速度は膜－有機溶媒の系で異なることは古くから知られていた。高分子膜を用いて分離を目的とした特許は1960年頃に米国から出されている。たとえば

アクリロニトリル共重合体膜－スチレン＋エチルベンゼン，ジエン類

シアノエチルセルロース膜－スチレン＋エチルベンゼン

ポリウレタン　－スチレン＋エチルベンゼン

ポリアミド　－スチレン＋エチルベンゼン

ポリイミド　－ジエン＋アルケン

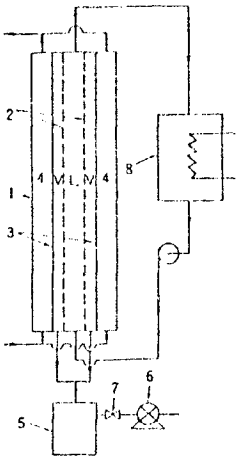
ポリビニルピロリドン　－ジエン＋アルケン

研究例としてはフランス、アメリカが中心で、工業化の試みより新しい膜の開発研究が多い。

工業化の動きは世界的に一服状態であり、現在は第二次基礎研究の段階といえる。成功の鍵は何といっても選択性の高い膜材料の開発である。

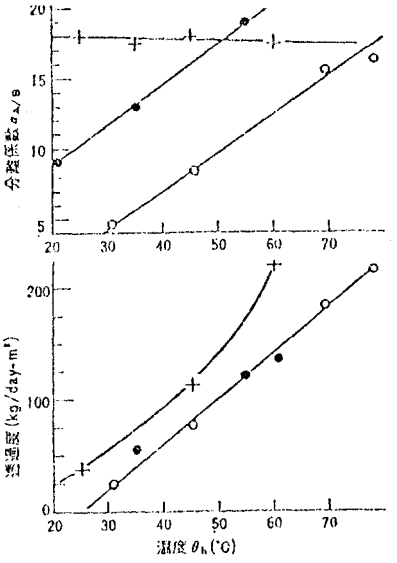
表2・1・4　主な膜材料と液／液分離特性

膜材料	液体混合物 A	液体混合物 B	Aの wt-%	温度 ℃	分離係数 αA/B	透過度 kg/m²·hr	備考
酢酸セルロース	水	エタノール	45	80	8.5	1.95	
〃	メタノール	ベンゼン	39.5	60	5.1	3.1	
〃	水	イソプロパノール	12	80	20	3.7	
セロハン	水	〃	〃	60	15.6	0.7	
ポリエチレン	ベンゼン	メタノール	60.5	42	11.9	0.3	
〃	〃	〃	〃	60	7.2	2.1	
〃	〃	アニリン	50	45	13.3	0.59	
〃	〃	〃	〃	35	17.2	0.29	
改質ポリフッ化ビニリデン	〃	シクロヘキサン	〃	56	5.5	0.1	100μ
ポリホスホネート＋酢酸セルロース	〃	〃	〃	60	11	0.32	20μ
芳香族ポリイミド	〃	トランス・ユーブテン	0.8		5	0.02	25μ
多孔質テフロン12μ＋ポリビニルピロリドングラフト（グラフト率92％）	クロロホルム	ヘキサン	72	25	4	2.65	
	エタノール	ヘキサン	21	25	8	1.10	
	エタノール	シクロヘキサン	30.5	25	16.8	1.10	
	プロパノール	シクロヘキサン	20.0	25	24	0.50	
	イソプロパノール	シクロヘキサン	33	25	13	0.40	
	ブタノール	シクロヘキサン	10	25	23.5	0.30	
	水	プロパノール	28.2	25	6.4	1.70	
	水	イソプロパノール	12.2	25	8.9	0.85	
	水	sec-ブタノール	32	25	13	1.15	
	水	テトラヒドロフラン	5.9	25	8.5	0.30	
	水	ヒーブタノール	11.8	25	41	0.35	
	水	ジオキサン	18.4	25	18.1	1.33	
多孔質（Sareflon）12μ＋ポリビニルピロリドングラフト（グラフト率41％）	水	ジオキサン	18.4	25	12	0.45	
	水	ピリジン	57	25	5.6	0.60	
	水	ヘキシルアミン	51	25	31	1.80	
	水	ジアセトンアルコール	87	25	7.1	0.40	



1. セル　2. 膜　3. 冷却壁　4. 冷却室　5. 透過液
6. 真空ポンプ　7. コック　8. 加熱供給液
L. 供給室　V. 透過室

Pervaporation 装置



θ_h : thermopervaporation の供給液の温度
(●) 透過側の温度20°C, (○) 同4°C
(+) : pervaporation
膜：ポリフッ化エチレン+ビニルピロリドングラフト
共沸混合物：水-ジオキサン

Pervaporation と Thermopervaporation の比較

図２・１・３　液・液分離の実験装置と分離特性

１・２・２　技術開発達成見通し

開発課題

(1)　有機物分離用高分子膜材料の開発

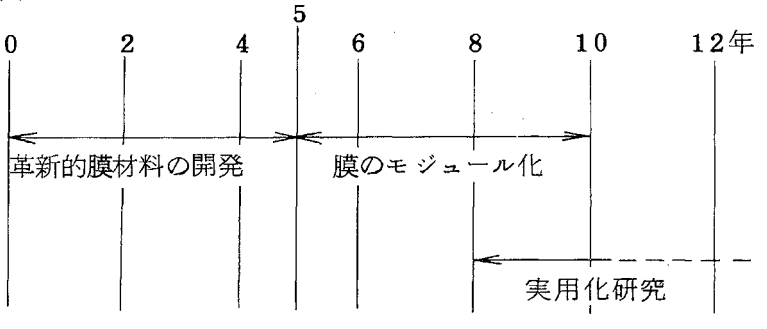
選択分離性、耐薬品性にすぐれた膜材料の開発

対象
- 異性体分離用（Pervaporation 法）
- 共沸性混合物分離用（　〃　）
- 沸点近接物分離用　（　〃　）
- 物質精製分離用（Perstraction 法）
- 微量成分濃縮、回収用（Perstraction 法及び Hydraulic Permeation）

(2)　モジュールの試作とモデル液による性能テスト

(3)　ユニット処理装置の試作と評価

年度別計画



1・2・3　競合他技術との比較

既存方法とその長短

(1) 蒸　留　法（長所）　技術完成、対象広い、自動化

（短所）　共沸混合物の分離ができない

沸点近接混合物は多段を要し、エネルギーを多く消費

高沸点側微量分除去に大量成分を蒸発

不揮発性又は熱省化性成分は不適

(2) 分別結晶化法（長所）　精製効果が高い、対象広い

（短所）　エネルギー多消費（加熱、冷却、溶剤の回収、液状物の結晶化には深冷を必要）

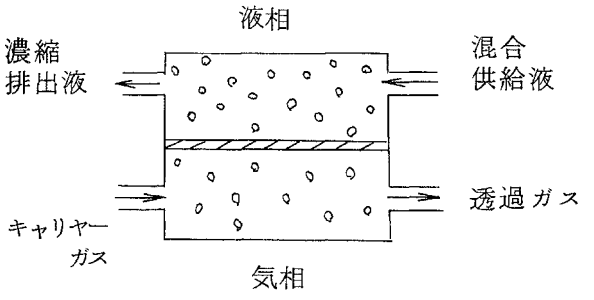
(3) 抽　出　法　前記二方法の前段に使うことが多く、これ自体の分離の完結性は少ない。

(4) 選択吸着法　活性炭、モレキュラーシーブ等を用い、目的物質を吸着する分離法であり、蒸留法、結晶化法を補充し、又はコストダウンを果しているが、バッチ式、装置が大がかり、対象の限定等の短所がある。

1・2・4　高分子膜による分離方法

(1) 浸透気化法
(Pervaporation)

共沸混合物分離
沸点近接物分離

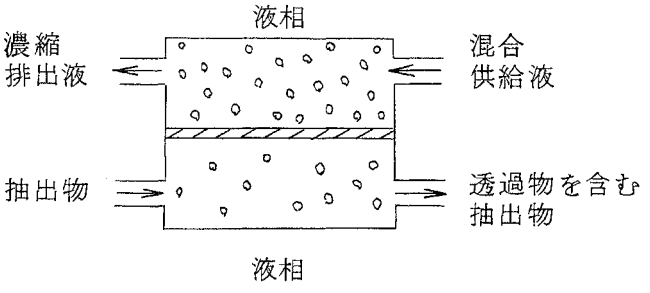


対象例

共沸混合物分離
沸点近接物分離

(2) 浸透抽出法
(Perstraction)

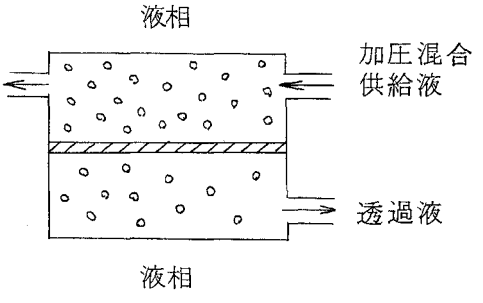
精製分別
目的物回収



精製分別
目的物回収

(3) 圧滲透法・逆浸透法
(Hydraulic Permeation·Reverse Osmosis)

有機中微量成分濃縮
精製分別



有機中の微量成分
濃縮精製分別

1・2・5　波及効果

蒸留法や再結晶法といった従来のエネルギー多消費型の化学工業用分離にとって代わって、省エネルギー型の全く新しいイメージの分離システムが確立する。有機液状混合物（有機と有機、有機と水、有機と微量成分など）の濃縮、精製、回収などに幅広い応用が見込まれ、大規模な蒸流塔で象徴される化学工業プラントの姿を一変させる可能性もある。

第2章　化学反応膜

化学反応に関与する膜には①膜そのものは選択透過性膜として作用するだけだが、それが反応系の中に組み込まれて重要な働きをする場合②膜中で主たる化学反応が行われる、いわゆる膜そのものがリアクターとして作用する場合の二通り考えられる。特に化学反応用選択透過膜の場合、①不純物を残して反応剤のみが選択透過することによって副反応を防ぐ②生成物を選択透過することにより、化学平衡に関係なく反応を連続して進行させるとともに、生成物の分離も同時に行う③反応剤も生成物も膜を通して出入りし、膜は触媒の保護体になる　ー　の三種のタイプがある。

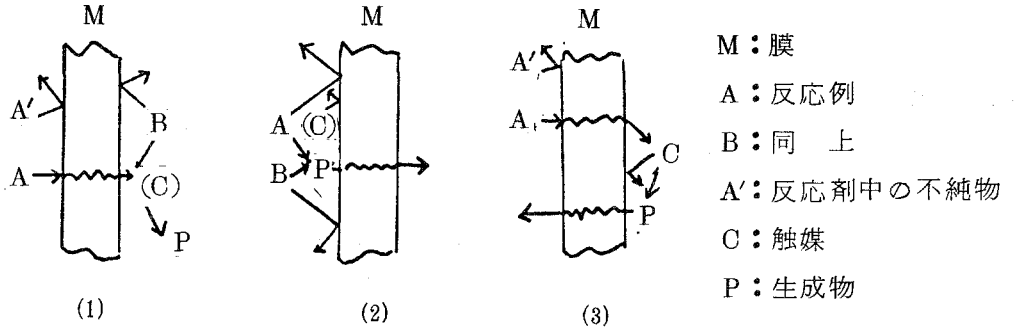


図２・２・１　反応系構成要素として膜の作用パターン図

２・１　イオン交換膜

(1)　電気透析膜

電気透析法は、脱塩や脱酸以外に、各種の複分解型の反応に適用できる。

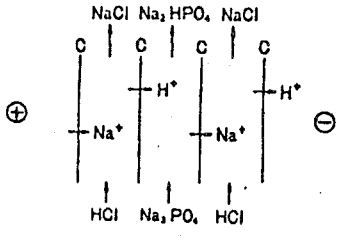


図２・２・２　電気透析法による置換反応

$$Na_3PO_4 + HCl \rightarrow Na_2HPO_4 + NaCl$$

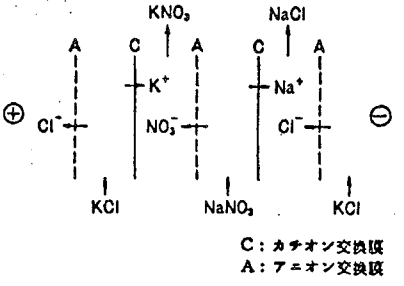


図２・２・３　電気透析槽による複分解反応

$$KCl + NaNO_3$$
$$KNO_3 + NaCl$$
$$2NaCl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCl_2$$

も可能

さらに、図２・２・４のように中性多孔質膜を組み合わせることによって亜硫酸パルプ廃液処理して、図２・２・５のようにアニオン膜とカチオン膜をはり合わせた複合膜を用いることにより、電解法によらず塩から対応する酸とアルカリをそれぞれ回収するプロセスも検討されている。実用化には選択透過性の向上が求められている。

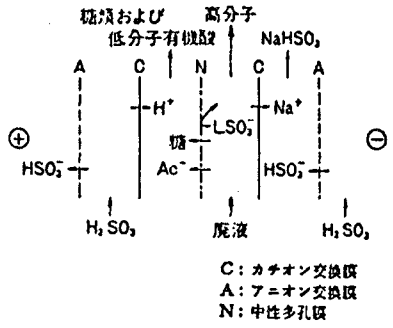


図２・２・４　電気透析変形プロセスによる亜硫酸パルプ廃液の処理

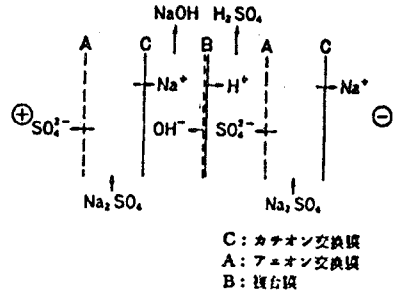


図２・２・５　複合膜による酸とアルカリの生成

$$NaCl+H_2O \rightarrow NaOH+HCl$$
$$Na_2SO_4+2H_2O \rightarrow 2NaOH+H_2SO_4$$
$$CH_3COONa+H_2O \rightarrow CH_3COOH+NaOH$$

(2)　電解隔膜

最近話題になった食塩電解（イオン変換膜法）（図２・２・６）のほか、アジポニトリルの還元＝量化による製造（図２・２・７）、ウラン精錬における電解還元（図２・２・８）、ボウ硝電解（図２・２・９）などがある。さらに排煙脱硫によって生成した硫黄の低酸化物をSO_4^{--}にまでもって行くための電解酸化しても応用する試みもある（図２・２・１０）。

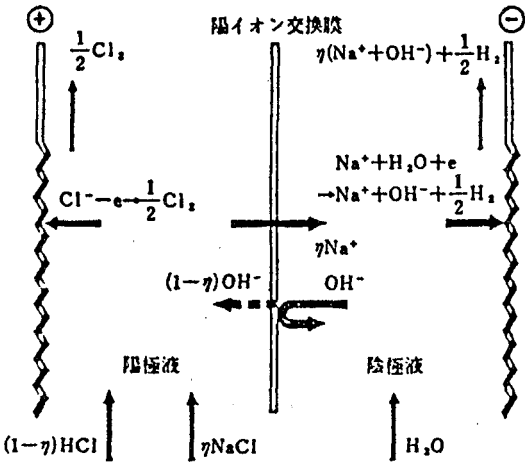


図２・２・６　イオン交換法食塩電解の原理

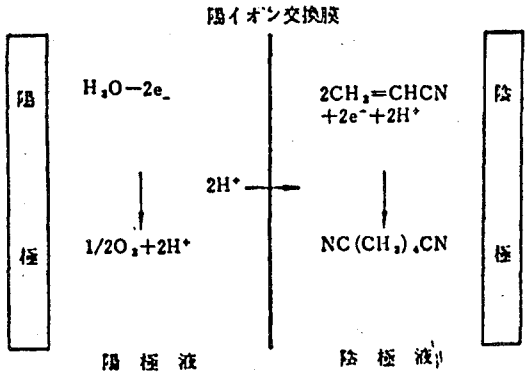


図２・２・７　電解槽中の反応（アジポニトリル製造）

$$UO_2Cl_2 + 2Hcl + 2H^+ + 2I^-$$
$$UCl_4 + 2H_2O$$

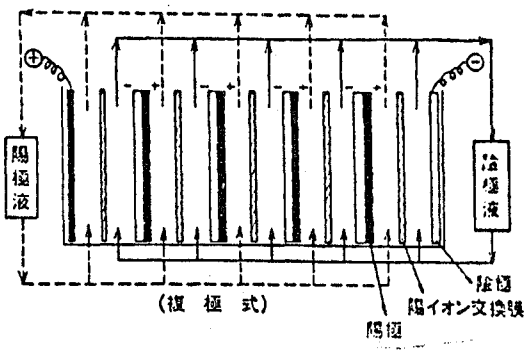


図２・２・８　電解還元セルの模式図（ウラン電解還元）

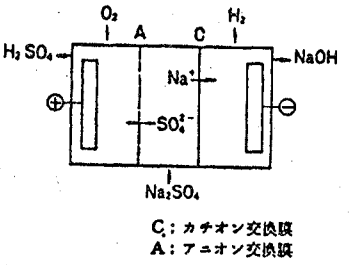


図２・２・９　硫酸ナトリウムの電解

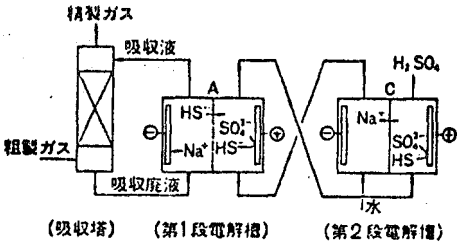


図２・２・１０　ガス吸収廃液の電解法による処理

ことに動力炉・核燃料開発事業団が人形峠で実施した温式ウラン精錬、旭化成工業などによるナイロン６６製造、高品質、低コスト、無公害の製造転換に成功したソーダなどの例は、わが国のイオン交換膜レベルが世界的水準を行くことを示すものとして注目を集めた。

(3)　電池隔膜

通常の電池の隔膜は、極物質を通さず電解液を通すという機能が要求され、多孔材料か、両イオンとも通す水で膨潤するセロハンなどの膜が使われる。しかし銀－亜鉛電池などではイオン交換膜を隔膜に使った方が寿命が伸びることが知られ、特に燃料電池の隔膜への応用が期待されている。

その例として、デュポン社のイオン交換膜「ナフィオン」が、当初燃料電池用に開発され、その後食塩電解に応用展開されたことは耳新しい。

２・２　液膜

水中の有害物と反応し得る反応試剤をベシクル中の水中に溶かしておき、このベシクルを汚染水を接触させることによって、汚染水からその有害物（場合によっては有用物）を反応した形でベシクル中の水中に濃縮することができる。フェノール、酢酸、クエン酸などの有機酸、銅、水銀、カドミウム、クロムなどのカチオン、硫黄、硝酸、リン酸、シアンなどのアニオン、さらにアンモニアなどの除去例がある。

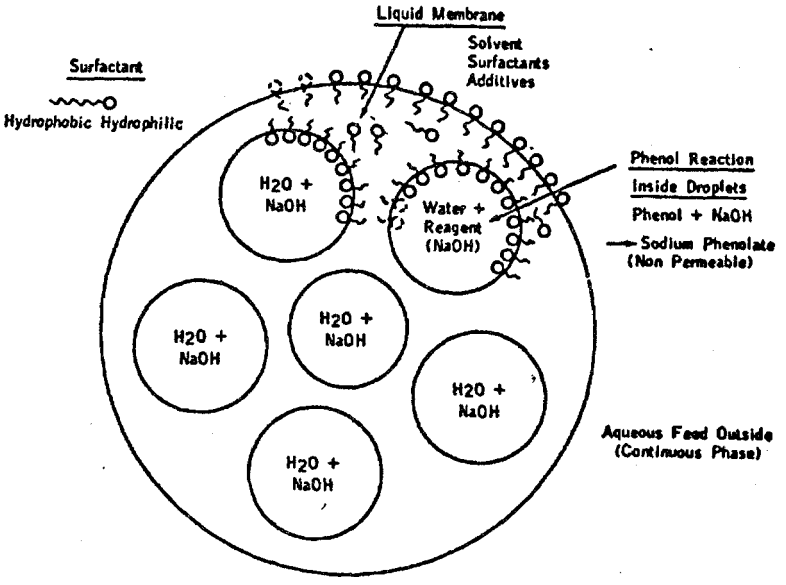


図２・２・１１　液膜によるフェノール除去

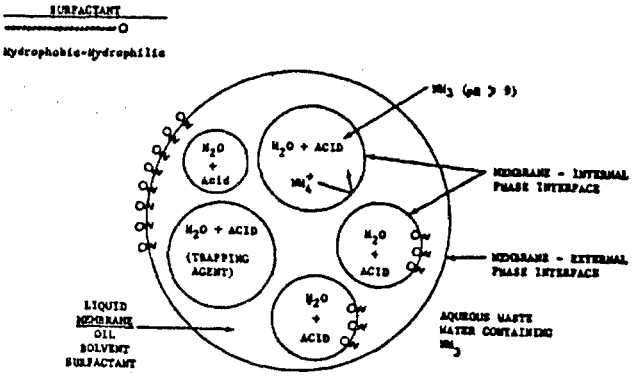


図２・２・１２　液膜によるアンモニア除去

重金属イオンなどの場合は、有機溶媒相でできている液膜をイオンが透過するため、コンプレックスを作ってキャリアを膜中に溶かしておく必要がある。いわゆる促進輸送方式である。このキャリアの例には、六価クロムや水銀に対してはアミン、銅に対してはオキシム化合物、カドミにはメチルトリオクチルクロライドが試みられている。

水処理以外の応用には人工臓器が考えられる。人工腎臓のほか、人工肺、人工血球なども試みられている。液膜は生体二分子膜の大胆なモデル化ともいえるわけで、今後その関連で生物医学用途への展開が期待される。

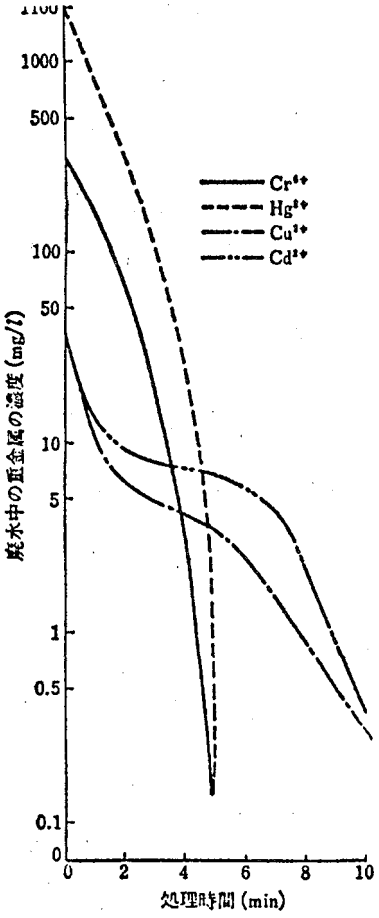


図２・２・１３　液体膜による重金属の除去

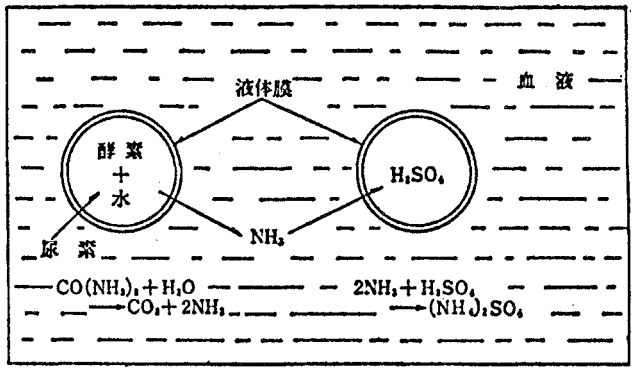


図２・２・１４　液体膜を応用した人工腎

２・３　狭義の膜リアクター

反応は膜内で起こり、膜は反応試剤と生成物の選択透過にも関わることによって効率よく反応を進行せしめる。

２・３・１　液体触媒膜

水溶性触媒を水液膜中に溶解させ、有機化合物が関与する反応を膜内で行なわせた後、外へ抽出する。エチレンからアルデヒドを製造するワッカー法はその工業化例としては有名だが、このほか、表に示した例が試みられている。

膜リアクターとしてはこのほか、固定化酵素膜、電子選択透過膜やエネルギー変換膜があるが、第３章に詳述する。

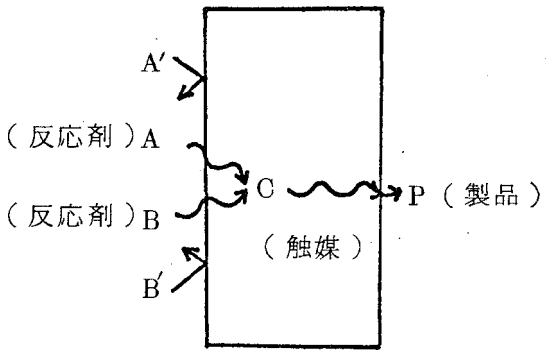


図２・２・１５　膜リアクター
概念図

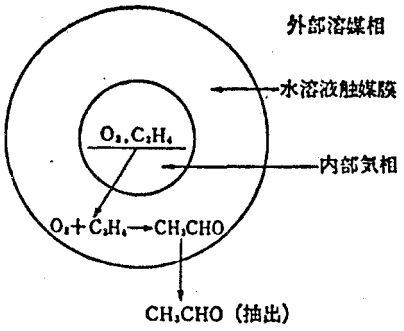


図２・２・１６　液体触媒膜の
概念図

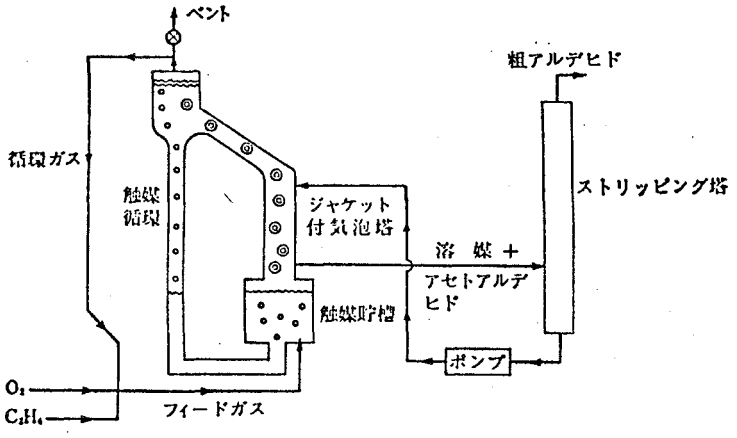


図２・２・１７　多相反応器と製品回収のフロー図

表２・２・１　液　体　触　媒　反　応

反応の種類	反応生成物	ガス相	液相
酸化	酢酸ビニル	C_2H_4, O_2	$PdCl_2$-$CuCl_2$ の酢酸水溶液
	アセトン	C_3H_6, O_2	$PdCl_2$-$CuCl_2$ の水溶液
	酢酸	CH_3CHO, O_2	Co または Mg 酢酸の酢酸水溶液
カルボニル化	酢酸	CH_3OH, CO	HI と $RhCl_3$ の水溶液
オキシクロリネーション	1,2-ジクロロエタン	C_2H_4, O_2, HCl	$CuCl_2$-CuCl の水溶液
ハイドロホーミング	ヘプチルアルデヒド	C_6H_{12}, CO, H_2	$[(C_6H_5)_3P]_3Rh(CO)Cl$ の水溶液

第３章　酵素利用反応膜と応用システム

酵素（微生物を含む）を膜内に固定し、常温、常圧下で多くの生体内反応を極めて効率良く行なわせるシステムを総合的に開発する。

反応物質を含む水溶液に酵素（微生物、以下同じ）を加え、攪拌する従来の方法には①反応生成物が酵素との混合物になるため、反応生成物の単離が難しい②そのため酵素（微生物）の再利用が困難 － といった本質的な欠点が指摘されている。

これに対し酵素を膜に固定すれば、酵素と反応生成物を別々に取り出せるためこうした欠点が一挙に解消するほか、固定媒体が膜であるため、たとえば触媒作用と同時に生成物を浸透によって取り出すことができる。

具体的には、次のような総合利用システムの実現が期待されている。

(1)　セルロース廃棄物からの食糧・飼料の生産システム

(2)　抗生物質・ビタミン・アミノ酸・核酸塩基などの高付加価値の化学品の合成システム

(3)　新医療システム（酵素療法、人工臓器）

(4)　酵素センサーによる医用迅速診断分析システム

３・１　酵素反応

(1)　反応生成物分離型

デンプンがα－アミラーゼやグルコアミラーゼによってグルコースになる場合のように、酵素および基質が高分子量で、生成物が低分子量の場合、反応容器からＵＦ膜で生成物を連続的に除いていくことにより、酵素の失活を防ぎ、連続的に反応を進行させることができる。こうした反応系デバイスには、反応容器と膜分離装置を組み合わせただけの型（図２・３・１）、反応器に膜を装着した形（図２・３・２）膜チューブラーモジュールそのものを反応容器として使う（図２・３・３）などが試みられている。

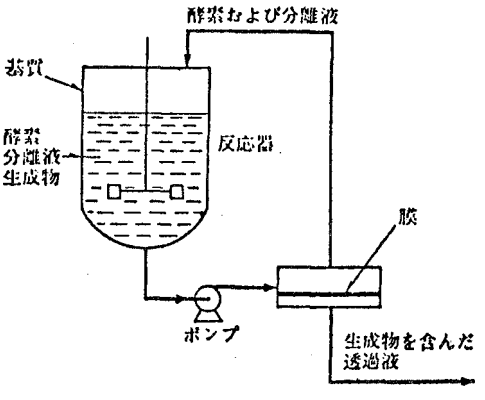


図２・３・１　反応器と膜装置とを組合せた装置

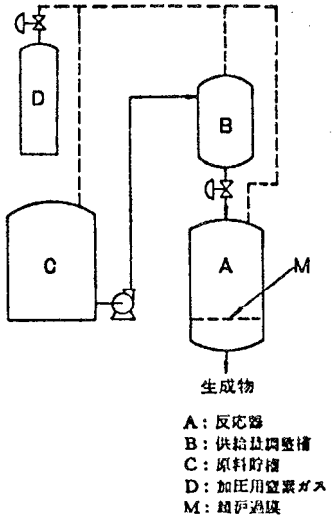


図２・３・２
超炉過膜を用いた
連続酵素反応装置
の概要

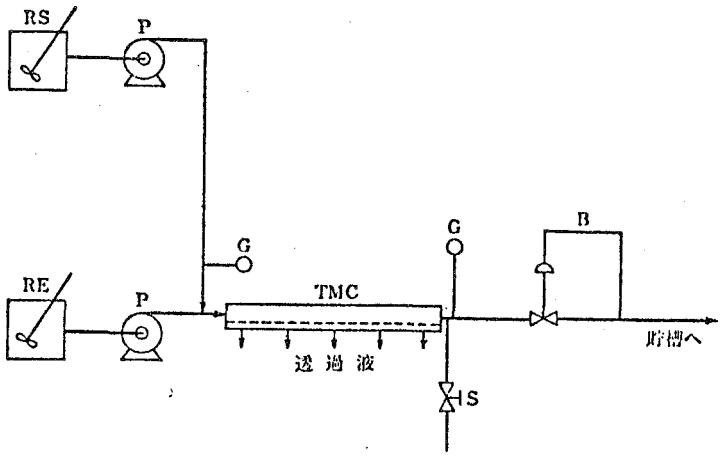


図２・３・３　管状膜反応器（tubular membrane reactor, TMC）[7-5]
B　：圧力調節器、G：圧力計、P：ポンプ、RE：酵素液貯槽
RS：基質貯槽、S：安全バルブ

(2)　触媒隔離型（膜は触媒のリティナー。反応剤も反応生成物も膜を通して出入りする）

基質及び生成物が低分子量物で、酵素が高分子量物の場合には、酵素を膜内に封入し、膜の外部から膜透過によって基質を供給すると同時に、生成物を膜外に取り出すことにより、反応を連続的に進行させる。広義の固定化酵素の一種といえる。

酵素を膜内に封入する方法には①マイクロカプセル化②液膜内封入③中空糸内封入④分散した微小な酵素含有水溶液相を持つ糸の湿式紡糸による製造 ― などがある。

マイクロカプセル化は、ジアミンと酸クロライドとの界面法などの通常の方法では酵素の失活が起こりやすい。酵素や菌体の中空糸内封入は人工臓器への利用が試みられており、これに適した安価な中空糸モジュールの供給が課題である。湿式紡糸による製造は、原理的には最も安価な封入酵素を得る方法。水と混ざらない有機溶媒を使ったりポリマードープ中に酵素の水溶液を微小分散させ、これを紡糸口金から、この有機溶媒と親和性のある非水紡浴中に湿式紡糸して得る。

３・２　固定化酵素膜

膜上、あるいは膜中に酵素を固定化するにはいろいろな方法が試みられている。酵素反応を効率良くするため、スパイラル型モジュールが提案されるなど、新構造もくふうされてきている。ただ、これらの固定化酵素膜は膜リアクターというよりは、表面積が大きい点を利用した固定化酵素の一形態に止まっている。

その意味で、機能性をより向上させた高性能酵素固定法として、①電気化学的に繊維性たん白質のコラーゲン膜中に酵素を固定する②ポバール系感光樹脂を使って酵素を膜中に固定化する ― などの方法が試みられ、各分野への広い応用が見込まれている。

表２・３・１　Enzyme Immobilized Membranes

Membrane materials	Method of Enzyme Immobilization	Enzyme
Cellulose paper+ glutaldehyde	crosslinking	peroxydase
Azide derivatives of Colagen	peptide method	L-glutamic acid dehydrogenase
Colagen	physical adsorption	lysozyme
〃	electrolytic method	invertase urease
nitrocellulose	inclusion	glucose oxydase peroxydase aminoacylase
Collodion+bis-diazobenzidine	crosslinking	papain
Cellophane+ glutaldehyde	〃	uric acid oxydase lactase trypsin
diazonium derivatives of nylon(tube)	diazo method	trypsin
diazonium derivatives of polyamino stylene (tube)	〃	β-fructo furanosidase

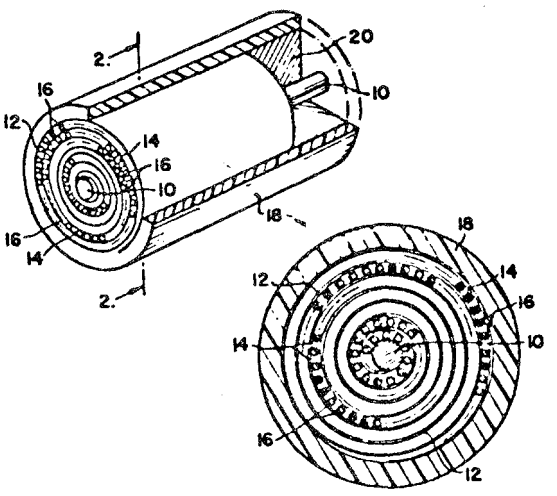


図２・３・４　スパイラル型モジュール

３・３　電子選択透過膜、エネルギー変換膜

擬液膜を使って図２・３・５のような系を組むと、膜内のMn（マンガン）錯体は、酸化還元を繰り返すことによって電子が移動したことになる。一種の電子の促進輸送膜といえる。この電子キャリアが光に感応して励起されると、膜の酸化還元に抗して電子を“能動輸送”することができるわけだ。

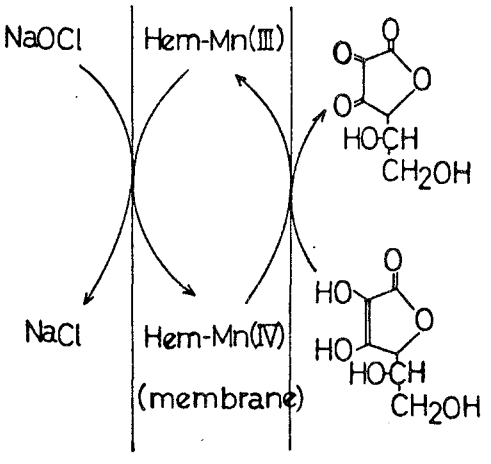


図２・３・５　電子の促進輸送膜

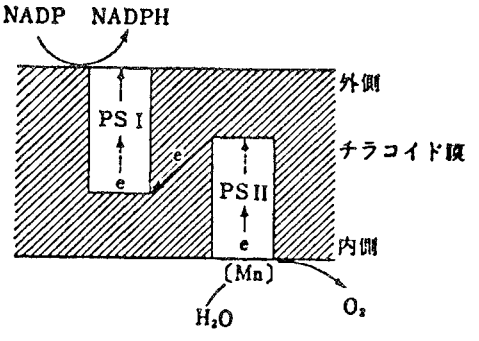


図２・３・６　チラコイド膜における光化学系ⅠおよびⅡの模式図

緑色植物クロロプラスト中のチラコイド膜は図２・３・６のような系で、膜の両側で酸化還元反応を行なう。このモデルを人工系で組むべく、いろいろな試みがある。

図２・３・７は、親水性の頭と疎水性の尾を持つ光還元性の分子と、同じ頭と尾を持つ電子供与性の分子の配列から成る二分子膜をつくり、その両側で酸化還元系を組んで光電池にする方法。図２・３・８は、ネマチック液晶を膜状にし、その中にマンガンクロロフィルをはさみ込み、光励起による水の分解法。酸素発生と光電流が確認されている。図２・３・９は光合成モデルに近付けた光励起水分解法である。このほか、リン脂質から成る二分子膜中にクロロフィルをはさみ込んだ膜によって、光励起による水分解も試みられている。

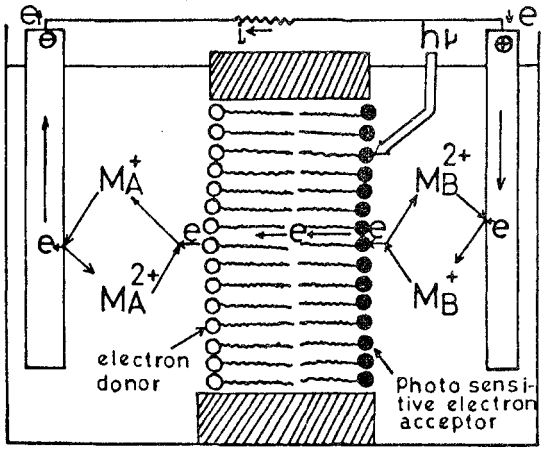


図２・３・７　Photo-induced energy transfer through membrane

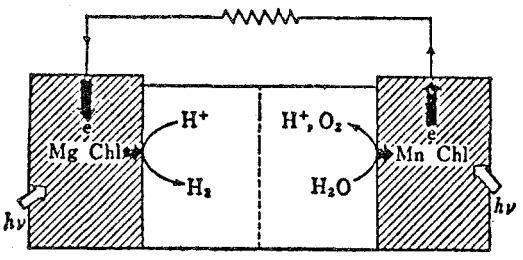


図２・３・８　クロロフィル－液晶電極を用いた光エネルギー変換システム

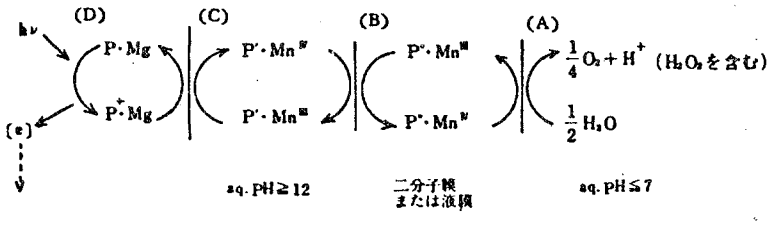


図２・３・９　光励起水分解モデル

たとえ単純なモデルでも光合成を大規模に行なう可能性が開かれれば、太陽光を高度利用するうえで大きな貢献が見込まれる。ここ当分は基礎研究の段階ではあるが、機能膜の極致の一つとしていまから体系的な研究開発体制を整えておくことが肝要であろう。

３・４　膜センサー

(1)　膜センサーとは

こゝでは“膜”とはメンブレンであってフィルムではないものと定義する。すなわち薄いカバーするものだけでなく、物質透過性を有するものである。

膜センサーとは膜自身、もしくは膜になんらかの物質を固定化したもので、特定の化学物質を識別できるようにした機能性膜のことを言う。識別した物質の定量は電気信号として検出す

るのがほとんどである。したがってこのような機能性膜と電気化学デバイスとを組合せて計測する装置のことも一般に膜センサーと言っている。こゝではこのような計測装置に限定する。

このような意味での膜センサーは図２・３・１０のように分類される。

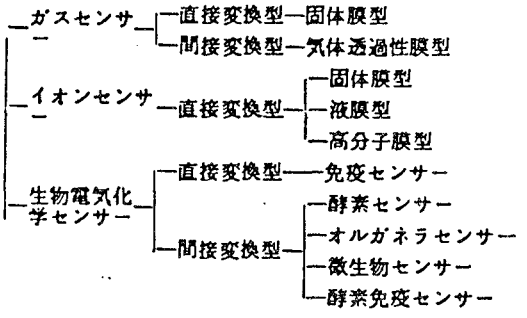


図２・３・１０　膜センサーの分類

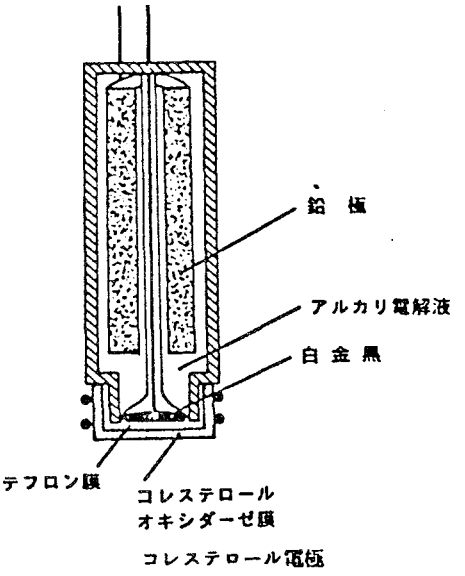


図２・３・１１　コレステロール電極

こゝで直接変換型と間接変換型の意味は次の通り。

① 直接変換型

化学物質を識別すると同時に膜自身の電気的性質（たとえば膜電位など）が変化するもの

② 間接変換型

膜の電気的性質は変化しないが、その信号のもととなる特定の化学反応もしくは選択透過性の場として膜が使われるもの

以上のうち本来の意味での膜センサーとしては直接変換型が基本的なものであるが（生物はほとんどのタイプでセンシングしている。味覚、嗅覚、視覚、神経伝達など）人工的に利用できるものは少なく、ごく限られて研究が始められているのが現状である。現在ある程度基礎的研究が行なわれ、実用化について開発が進められているのはほとんど間接変換型である。この場合膜はある意味ではワキ役にすぎない。

(2) 膜センサーの種類

図２・３・１０の分類の中から主なものについて簡単に説明する。

① ガスセンサー

特定のガスを選択的に透過させる。もしくは化学反応を行なうような膜を使って検出。たとえばヘモグロビンがO_2, CO_2, NOx などの分圧に敏感に定量的に反応することを利用したセンサーが考えられている。この場合は計測はスペクトロメトリーの方がのぞましい。

② イオンセンサー

ガラス薄膜による pH 測定が実用化されている代表例である。その他イオン交換樹脂膜やキャリヤーを含有する液膜の利用などが考えられる。

③　免疫センサー

膜に抗原もしくは抗体を固定化しておき、抗原／抗体複合体形成による膜電位の変化を測定する。例としてカルジオライピン、コレステロール、ホスファチジルコリンからなる脂質抗原をアセチルセルロース膜に固定して梅毒抗体の診断に用いる方法が開発されつつある。その他免疫ではないが、複合脂質とか、特殊の化学基とかが特異的にある種の血ショウタンパクと結合することを利用する試みがなされている。

⑤　酵素センサー

現在最も研究が進み一部実用化されているのは酵素（膜）センサーである。その原理は酵素（E）固定膜を用いて次の反応を行わせ

$$\underset{\text{基質}}{S} + E \rightarrow E + \underset{\text{生成物}}{P}$$

このPを適当な電極などで検出し、間接的にSを定量する。

酵素電極の1例を図2・3・11に示した。この例ではコレステロールオキシダーゼをコラーゲンに固定して膜を用い、消費されたO_2の量を、酸素透過性のよいテフロン膜を通して酸素電極（白金黒）でアンペロメトリックに計測する。

酵素反応による生成物によって電気化学デバイスにはアンペロメトリックなものとポテンシオメトリックなものとある。酵素固定化用膜材料としてはセルロース系以外にポリアクリルアミド、コラーゲンなどが用いられている。

現在研究されている主な酵素センサーを表2・3・2に、製品として既に市販されているものを表2・3・3に示した。

表2・3・2　主な酵素センサー

被測定物質	酵素	固定化法	電気化学デバイス	
尿素	ウレアーゼ	酵素液-セロハン	カチオン電極	
	〃	ポリアクリルアミドゲル	〃	
	〃	酵素液-セロハン	CO_2電極	
	〃	ポリアクリルアミドゲル	ノナクチン液膜 NH_4^+ 電極	
	〃	酵素液-EDTA	NH_3 ガス電極	
	〃		NH_3 エアギャップ電極	
尿酸	ウリカーゼ	アルブミン，グルタールアルデヒド	O_2検知用Pt(−0.6V/SCE)	
	〃	コラーゲン	クラーク型 O_2 電極	
	〃	ヒドロキシエチルセルロース，セロハン	CO_2 電極	
グルコース	グルコースオキシダーゼ	ポリアクリルアミドゲル	O_2検知用Pt(−0.6V/SCE)	
	〃	アルブミン，グルタールアルデヒド	〃	
	〃	コラーゲン	クラーク型 O_2 電極	
	〃	ポリアクリルアミド，ジアゾカップリング	H_2O_2 検知用 Pt 黒電極	
	グルコースオキシダーゼ，パーオキシダーゼ	〃	I^- 電極	
アミノ酸	L-アミノ酸オキシダーゼ	アルブミン，グルタールアルデヒド	O_2, H_2O_2 電極	3
	D-アミノ酸オキシダーゼ	〃	〃	
	L-アミノ酸オキシダーゼ，カタラーゼ	グルタールアルデヒド	NH_3 電極	
	チロシンデカルボキシラーゼ	〃	CO_2 電極	
H_2O_2	カタラーゼ	コラーゲン	クラーク型 O_2 電極	
アミグダリン	β-グルコシダーゼ	ポリアクリルアミドゲル	CN 電極	42
ペニシリン	ペニシリナーゼ	ポリアクリルアミドゲル	pH 用ガラス電極	45
AMP	AMP デアミナーゼ	吸着	NH_3 電極	
クレアチニン	クレアチナーゼ	〃	〃	
シ〃糖	インベルターゼ，ムタロターゼ，グルコースオキシダーゼ	コラーゲン	クラーク型 O_2 電極	
リン酸	アルカリホスファターゼ，グルコースオキシダーゼ		O_2 電極	
アルコール	アルコールオキシダーゼ		H_2O_2 電極	
	アルコールデヒドロゲナーゼ	コラーゲン	NADH 検知用電極	
コレステロール	コレステロールオキシダーゼ	コラーゲン	O_2 電極	
中性脂質	リパーゼ	コラーゲン	pH 用ガラス電極(フロー型)	

表2・3・3　市販の酵素センサ

開発会社	測定物質	固定化酵素	支持体	電極	測定方式
Midwest Researich Institure	殺虫剤	コリンエステラーゼ	寒天ゲル	白金	—
Leed and Northrup Co.,	グルコース	グルコース酸化酵素	—	炭素	Amperometric
	ラクトース	グルコース酸化酵素＋グルコンターゼ			
	シュクロース	インベルターゼ＋ムタロターゼ＋グルコース酸化酵素			
Yellw Springs Instrument Co.,	グルコース	グルコース酸化酵素	グルタルアルデヒド樹脂	白金	Amperometric
	ガラクトース	ガラクトース酸化酵素			
	コレスロール	コレステロール酸化酵素＋コレステロールエステラーゼ			
Owens—Illinoise Inc.,	尿素	ウリアーゼ	多孔質アルミナ	アンモニア電極？	—
	グルコース	グルコース酸化酵素			
オリエンタル酵母KK	過酸化水素	カタラーゼ	コラーゲン	酵素電極	Amperometric

⑤　オルガネラセンサー、微生物センサー

酵素のかわりにオルガネラ（細胞小器官）や微生物をそのまゝ使用して、特有の化学反応を利用するものであるが原理的には酵素センサーと同じである。まだ研究が端緒についたところ。

⑥　酵素免疫センサー

酵素（膜）センサーの膜の部分に酵素のかわりに抗体（or 抗原）を固定しておく。一方酵素（主としてカタラーゼ、ペルオキシダーゼ）を共有結合させた標識・抗原を用意する。検体にこの標識抗原を加えて抗体固定化膜と接触させると抗原／抗体複合体が形成されるが、検体中に目的とする抗原が存在すれば標識抗原と競合的反応となり膜表面に複合体として取こまれた標識抗原の数は異なることになる。この膜を洗って未反応抗原を除去し、膜表面の酵素活性を測定することによって吸着された抗原の数を知ることができる。酵素活性は通常過酸化水素水中に浸して、酵素により生成するO_2を酸素電極で検出する。現在血清中の免疫グロブリンやヒト絨毛性ゴナドトロピン（HCG）のようなホルモンなどの検出が研究されている。

(3)　膜センサーの特徴と問題点

膜センサーの特徴は次の通り

(1) 高選択性、高感度

(2) 少量の試料、操作容易、短時間

(3) 成型加工しやすい

一方問題点もしくは今後改良がのぞまれる点として次のようなことがあげられる。

(1) 耐用が比較的短かい。

(2) 経時的安定性に疑問があり、再現性のチェックが必要

(3) 測定範囲がせまく、使用条件が限定される。

なお価格が安いか高いかは、使用する酵素の安定性、測定対象、競合技術の有無などによって異なるため、いちがいにどちらとも言えない。

(4) 膜センサーの応用分野

以上の例からもわかるように、膜センサーは多成分が混在しその中の他の方法では分析困難な特異的な微量成分を検出するのに有利である。したがって現在考えられ、一部実用化されている用途は医療における診断検査用計測、生物を利用して産業計測（発酵、食品、医農薬など）環境計測（水処理および大気汚染など）などである。

これらの分野は比較的新しい上に今後の技術開発が必要とされることが多いが、その中での膜センサーは要素技術として極めて重要な位置を占めている。しかしながら膜（or 膜センサー）の量的もしくは金額的需要は小さい。高付加価値の機能材とはすべてそのような役割のものであろう。

Ⅱ－2　機能性膜材の応用分野

第4章　淡水化・超純水の応用分野

「２０世紀後半から２０００年にかけて世界的に水資源不足が深刻化する」とはローマ報告の指摘である。事実、産油国の工業化、工業国の水需要増加が大きな造水装置への市場をなして来た。造水プラントは１９５１年開発当初以来約１万m³/D/Yづゝ増加して来たが１９６０年代後半からは約20万m³/D/Yのピッチで増加し、最近の５～６年は更に急速に増加して１９７７年１月には約４００万m³/Dになった。この中膜法は実用化して１０年弱であるが約 1/4を占めている。[1)]

石油ショック以来脱塩造水法にはエネルギーの観点からの考えが加わって来た。海水淡水化での主流は今でも蒸発法であり、膜用は実用化段階になったばかりであるが、かん水では膜法が有利となって来ており、海水淡水化でも競争出来る様になって来た。

その理由は次の利点による。[2)]

(1)　常温操作であり、相変化がなく蒸発法に比しエネルギーが 1/2～1/3。

(2)　プラント設置への制限がない。

(3)　スペアパーツが現地で組み易く、増設も容易。

(4)　小容量プラントの設備費は蒸発法に比し小さい。

(5)　希望する水質への適応性が広い。

(6)　逆浸透（以下ROという）法は圧力変化、電気透析（以下EDという）法は電流密度変化により、負荷変動への対応が自由。

(7)　運転管理が容易。

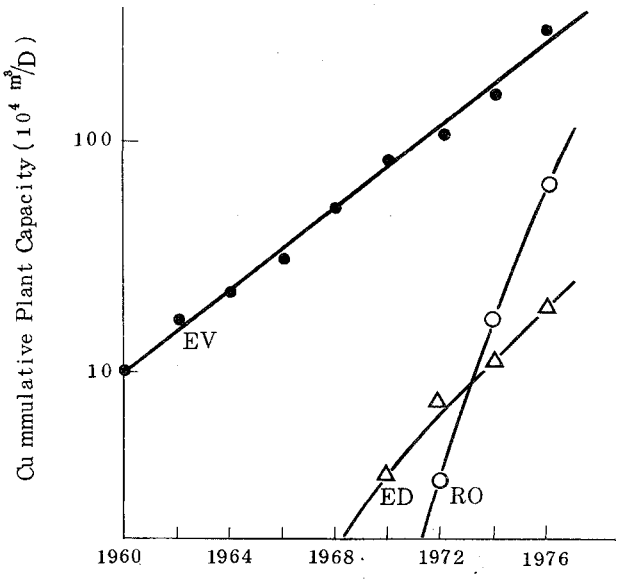


図２．４．１　世界の淡水化プラント

OWRT, Inveutny Report №5, №6

新しい水資源需要は人口増加、生活水準向上も加わり２０００年以降までも増加し続けるが、膜法は今後益々重要性を増すだろう。

４．１　内外技術の現状

(1)　原　理

①　ＲＯ法

水のみを透過する半透膜を介して淡水と塩水を置くと、淡水が半透膜を透過して塩水側に移行する浸透現象が起る。この浸透圧に打ち勝って塩水側に高圧を加えると塩水側の水が逆に淡水側に透過し、水と溶解塩類の分離

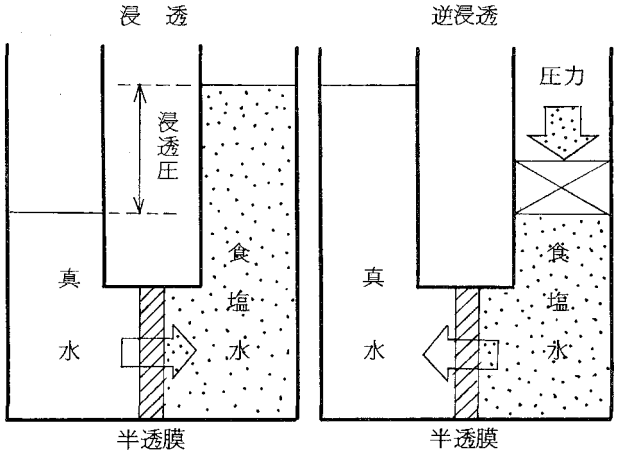


図２．４．２　ROの原理

が出来る。駆動力は圧力である。

② ＥＤ法

陽イオンのみを透過する陽イオン交換膜と陰イオンのみを透過する陰イオン交換膜とを交互に並べて多室電気透析槽を作り、塩水を供給しながら、両端の電極に直流電圧を加えると、陰極側に陽イオンが、陽極側に陰イオンが移行し、イオンの濃縮される室と脱塩される室とが交互に先じる。駆動力は電位差である。

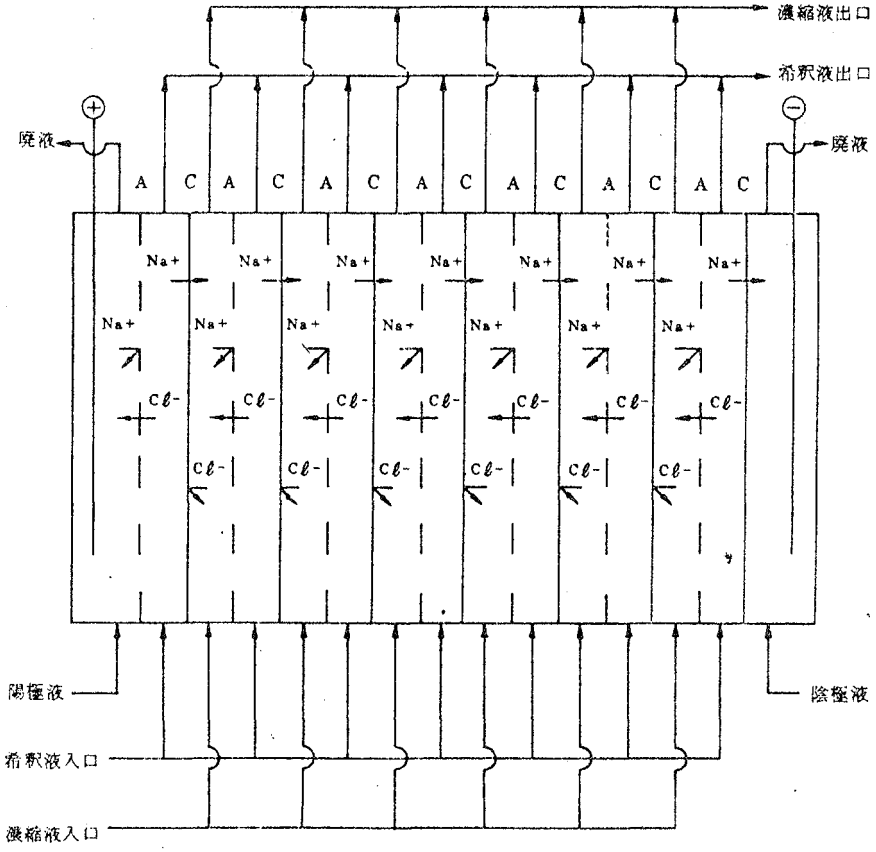


図２．４．３　ＥＤの原理

(2) 必　要　特　性

① ＲＯ 膜

(i) 塩除去性能（Ｒｊ）；　かん水の脱塩には ９７％ 以上、海水淡水化には ９９.５％ 以上。

(ii) 水透過速度（ＦＲ）；　造水コストに直接影響し、大なる程良い。

かん水には １０ℓ/m². D. atm 以上. 海水には ５ℓ/m². D. atm 以上。

(iii) 耐圧密化性（－ｍ値）；　膜寿命に関係し、小なる程良い。

流速 Ｊｖ の経時変化 $Jv/Jvo=(t/to)^{-m}$.　$-m \leq 0.03$

(iv) 耐塩素性；　耐塩素滅菌性として常用 $C\ell_2$ 濃度 0.5 ppm以上。

② ＥＤ 膜

(i) 異符号イオン選択性（輸率）；　陰イオン交換膜は陰イオンの輸率. 陽イオン交換膜は陽

イオンの輸率、夫々 0.9 以上。

(ii) 実効抵抗； 海水淡水化の場合、特に小なること。

面積当りの抵抗 4（Ω・cm²）以下。

(iii) 破裂強度； 4 Kg/cm²以上

(iv) 湿潤厚み； 薄い程効率が高い。 0.2 mm程度以下。

(3) 技 術 内 容

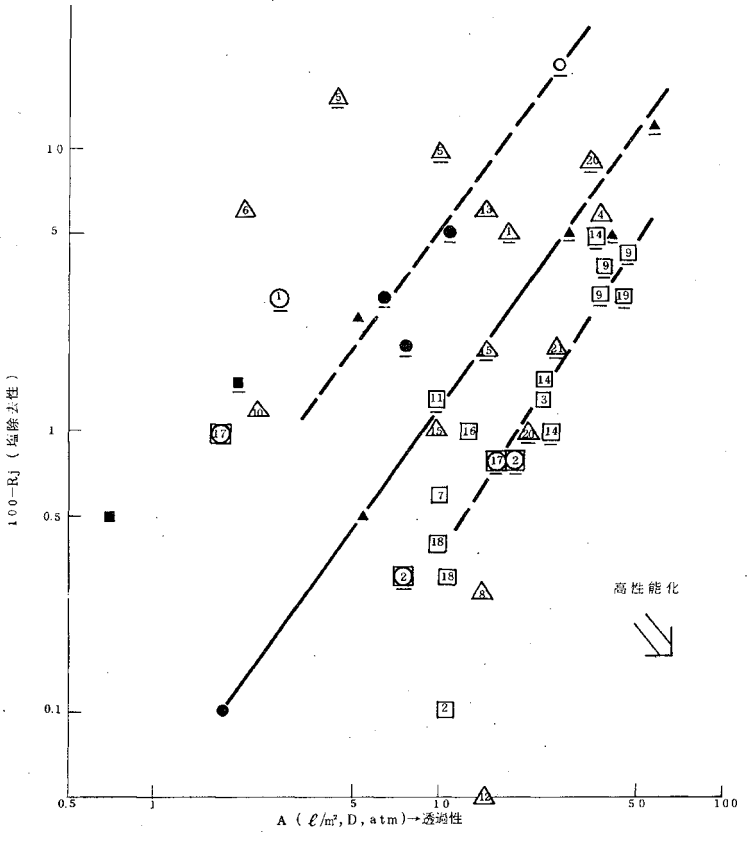
① RO膜材料

基本設計として(イ)吸水性（親水性→透水性）：(ロ)緻密性（疎水性→塩除去性）：(ハ)機械的特性（剛性→耐圧性）：(ニ)加工性（薄膜化→機能性効率向上）のバランスを考えなければならないと思われる。

表2.4.1 RO膜素材選定

項 目	APA系	CA系
透 水 性	中	大
製膜加工性	中	大
適用 PH	4～10	4～7.5
バクテリア耐性	大	小（通常Cl_2滅菌が行なわれ問題は少ない）
耐塩素性	小（Cl_2除去要）	大
耐有機溶剤性	中	小
価 格	高	安

現在実用化されている代表的なRO膜ではセルロース系と芳香族ポリアミド系がある。この2者のRO膜としての特性を比較すると次の様に一長一短がある。



△ 平膜 ◎中空糸 □ 複合膜

— 0.1～1.0% NaCl でのデータ、その他は 3.5%NaCl のデータ

▲ ● ： CA系 ■ ： PAm

図2.4.4 RO 膜 性 能

従来数多くの高分子材料が検討されて来ているが、その代表的なものを拾いその性能の中Rj と透水性(A)とを図示すると図2.4.4の通りである。図から右下にプロットされる膜が優れた膜であるが、複合膜が上の(イ)(ロ)/(ハ)(ニ)を機能的に複合素材で分担しており最も望ましい特性を示している事が解る。これらの複合膜の一部が実用化の段階に入っている模様であるが、今後の RO膜進歩の方向を示している。

表2.4.2　RO膜に関する文献

No.	膜素材	著者又はメーカー	文献名	特徴
1	ポリベンツイミダゾール		Ang Makromol. Chem. 40,465('74)	
2	フルフリールアルコール複合膜(NS−200)	North Star	PB 248,670(Feb.'75)	
3	m−フエンレンジアミン+フオルムアミド複合膜	〃	253,193(Nov.'75)	
4	セルロースアセトクロロアクリレートのピリジウム塩	Chemical Systems	DT 2619,249(Nsv.'76)	
5	スルホン化PPO	G. E. Co	PB 218,162(Dec.'72)	
6	ポリイミダゾピロロン	A. S. Michaels et al	OSW. R.&D. R. No149('75)	
7	ポリスルホン多孔質膜+ポリエチレンイミン+TD1(NS−100)	North Star	J. A. P. S. 20,303('76).	
8	芳香族ポリヒドラジド	Du Pont	USP 3,954,607(Moy '76)	
9	セルロースアセテート	Eastman Kodak	DT 2,342,226(Mar.'74)	
10	芳香族ポリアミド共重合体	Boyer AG.	BE 849,099(Jun '77)	
11	PAN多孔体上で4−ビニルピリジンのプラズマ重合	住友化学	DT 2,649,543(May '77)	
12	ポリ N−アミドイミド	USA内務省	USP 3,816,303(Jun '74)	
13	キトザン	信越化学	J 4'9,115,084(Nov.'74)	
14	エピクロヒドリンEDA+IPC(PA−300)	UOP	国際脱塩水再利用会議Ⅱ−191('77東芝)	
15	4級化セルロース トリエステル	K. C. Channabasappa	5th Int. Symp. Fresh Water 4, 267('76)	
16	ポリスルホン多孔質膜+ポリエチレンイミン+IPC(PA−100)	〃	〃	
17	ポリスルホン多孔質中空糸+フラン樹脂複合膜	Albany Int. Co.	国際脱塩水再利用会議Ⅱ−221('77東京)	低濃度分極，フアウリング
18	スルホン化ポリフルフリールアルコール複合膜	Envirogenics	〃 Ⅱ−229 〃	耐熱，広PH，低圧タイプ
19	ポリエチレンイミン+ジ酸クロライド複合膜	Membrane Sys Inc.	〃 Ⅱ−235 〃	低圧高FR
20	ポリベンツイミダゾロン(PBIL)	帝人. Abcor	〃 Ⅱ−311 〃	$PH_{2\sim12}$，耐Cl_2.
21	CAブレンド	Hydranautics	〃 Ⅱ−367 〃	

② 製 膜 技 術

(i) RO 膜

RO法を実用化に導いた重要なポイントは Loeb 膜の開発にあった。これは分離機能性を担う薄い緻密なスキン層を表面に有し、下部は多孔質でスキン層の支持体となる2層構造となっている。現在実用化されているRO膜はすべてこの構造を作る様な製膜法が取られているものと考えられる。

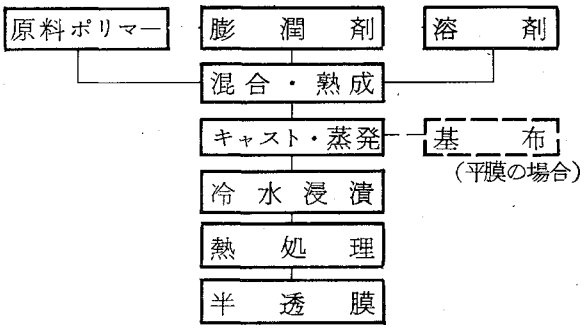


図 2.4.5 半透膜製造工程

膜形態としては平膜、管状膜及び中空繊維状があるが、夫々連続的に製造する装置が工夫されている[3]。これらの半透膜の製膜プロセスを図示化すると図2.4.5のように表わされる。

ポリマー、膨潤剤及び溶剤の種類と組成比、キャスト温度、蒸発程度、凝固浴組成、冷却温度、熱処理温度等の各工程での条件によって得られる半透膜の特性が大きく変化する。これら各因子は例えば Rj と FR の特性には概して相反する影響を与えるが、目標性能に従って総合的に最適条件が設定されノウハウとなっている。

(ii) ED 膜

イオン交換膜は材質的にはほとんど有機高分子系イオン交換膜であり、ここ数年弗素イオン交換膜も市販される様になったが、主たるポリマーはスチレンとジビニルベンゼン共重合体であり、これに表3のような官能基を導入したものである。

表 2.4.3 交換基の解離定数[4]

陽イオン交換樹脂		陰イオン交換樹脂	
交換基	見かけの pK	交換基	見かけの pK
$-SO_3H$	< 1	$-N(CH_3)_3OH$	> 13
$-PO_3H_2$	pK_1 2～3	$-N(C_2H_4OH)(CH_3)_2OH$	> 13
	pK_2 7～8	$-NH_2$	7～9
$-COOH$	4～6	$-NH-$	7～9
	9～10		5～6

膜機能からは陽イオン交換膜、陰イオン交換膜のほか両イオン交換基が均一に混合している両性膜、片面が陽イオン交換膜、他の片面が陰イオン交換膜である複合膜がある。又海水の濃縮による食塩の製造用に多価イオンを通さないいわゆる一価イオン選択透過性膜も製造されている。

膜の製造法には ㋑イオン交換樹脂をロールでシート化する成形法 ㋺樹脂溶液を基布へ塗布する方法 ㋩塊状重合樹脂を薄片状に切削する方法 ㋥一枚の平板上又は二枚の平板間にモノマーを流し重合する平板法 ㋭高分子フィルムにモノマーを含浸し重合させる含浸法等があり何れも実用化されている。

最近のイオン交換膜メーカーの製品スペックは表2.4.4の通りである。[4]

国産膜の性能は優れ世界市場の大部分を占めている。

表2．4．4　各社イオン交換膜性質

会社名	商品名	種類	補強材	厚さ (mm)	(注1) 交換容量 (meq/g)	含水率 (%)	電気抵抗 (Ω·cm²)	輸率	破裂強度 (kg/cm²)
徳山曹達㈱	ネオセプタ					(注3)	(注4)	(注7)	
	CL −25T	陽イオン膜	有	0.15～0.17	1.5～1.8	25～35	2.2～3.0	0.98＜	3～5
	CH −45T	〃	〃	0.15～0.17	1.8～2.3	25～35	1.8～2.5	0.98＜	3～5
	C66－5T	〃	〃	0.13～0.18	2.2～2.6	35～45	1.1～1.7	0.98＜	2～4
	AV −4T	陰イオン膜	〃	0.14～0.16	1.5～2.0	20～30	2.7～3.5	0.98＜	6～7
	AF −4T	〃	〃	0.15～0.20	1.6～2.5	25～35	1.8～2.5	0.98＜	6～7
	AFS−4T	〃	〃	0.15～0.20	1.8～2.5	30～40	2.5～3.2	0.98＜	3～5
	ACH−45T	〃	〃	0.14～0.20	1.3～2.0	20～35	2.0～2.7	0.98＜	4～6
旭硝子㈱	セレミオン						(注4)	(注8)	
	CMV	陽イオン膜	有	0.11～0.15	1.5～1.8	18～20	2.0～3.5	0.91＜	3～5
	AMV	陰イオン膜	〃	0.11～0.15	2.0～2.3	18～20	2.0～3.5	0.93＜	3～5
	ASV	〃	〃	0.11～0.15	2.0～2.3	18～20	3.0～4.5	0.95＜	3～5
	DMV	〃	〃	0.13～0.17					3～5
旭化成工業㈱	アシプレックス						(注5)	(注9)	
	CK−1	陽イオン膜	無	0.23			3.3		
	CK−2	〃	〃	0.23			3.3		
	K−101	〃	有	0.21			3.8～4.0	0.99＜	6.8
	CA−1	陰イオン膜	無	0.23			2.0		
	CA−2	〃	〃	0.21			2.3		
	A−101	〃	有	0.21			1.9～2.1	0.99＜	8.7
	A−201	〃	〃	0.21			2.2～2.5	0.99＜	8.2
三菱油化㈱	ユニレックス						(注4)	(注10)	(注12)
	XYC−30	陽イオン膜	無	0.40±0.03	2.0～2.5	28～35	6.0～8.0	0.9 ＜	60～100
	XYA−51	陰イオン膜	〃	0.40±0.03	1.0～2.0	35～40	4.0～6.0	0.9 ＜	50～80
Ionics Inc.	ネプトン				(注2)		(注6)	(注11)	
	61CZL386	陽イオン膜	有	0.6	2.7	40	11	0.94	8
	61AZL386	〃	〃	0.6	2.7	46	11	0.92	8
	103PZL386	陰イオン膜	〃	0.6	1.8	46	12	0.95	10
	103QZL386	〃	〃	0.63	2.1	36	9	0.97	10.8

注1）乾燥膜あたりの交換容量　2）meq/dry gram resin　3）乾燥膜あたりの含水率　4）0.5N-NaCl中　5）標準人工海水中　6）0.1N-NaCl中　7）0.5N-NaCl溶液の電気透析による　8）0.5N-NaCl/1.0N-NaCl膜電位より　9）0.1N-NaCl/0.01N-NaCl膜電位より　10）0.5N-NaCl/0.25N-NaCl膜電位より　11）0.1N-NaCl溶液の電気透析による　12）引張強度

(iii)　ROモジュール製造技術

広い面積の半透膜をコンパクトにまとめ、接着剤により脱塩透過水と濃縮水とを区切った構造の代表的なものには膜がパイプ状のチューブ（TU）型、平膜の袋を芯管に巻いたスパイラル（SW）型及び中空繊維状の膜を束ねた中空繊維（HF）型がある。これらの特徴を比較すると第2.4.5表の通りである。[5] 容積当りの膜面積がHF>SW>TUと1桁づゝ異なり、容積当りの透水量及び1回通過当りの水回収率が上の順に小さくランニングコストアップになる。一方膜面積が大きい程膜面間隙が小さく、RO装置に供給する水のSS量を低くする前処理を必要とする。

表2．4．5　ROモジュール構造と特性
（同一素材、1モジュール1バス）

特性＼構造	TU型	SW型	HF型
1）容積当り膜面積　（m^2/m^3）	70	800	6000
2）膜面積当り透水量（m^2/m^2D）（25℃　30Kg/cm²）	0.6	0.6	0.2
3）容積当り透水量　（m^3/m^3D）	42	480	1200
4）回収率 rc　（%）	＜10	10～30	10～80
5）塩除去率 Rj　（rc=10%） （rc=75%）	96～98 —	96～98 —	96～98 90＜
6）必要膜面流速　（cm/sec）	100～500	25～50	0.5
7）モジュール内圧損　（Kg/cm²） △P=PF−PB	2～3	3～6	0.2～0.3
8）膜面汚染　濃度	大	大	小
〃　強度	大	大	小
9）必要前処理工程	ストレーナー	凝集2層濾過	凝集2層濾過
プレフイルター　（μ）		10～	5～10

次に上記3型式の構造についての概念図を示す。

モジュール構造における重要なポイントは装着する膜の特性を殺さぬ様供給液の均一な流れを保証すること、又医療用や電子工業用途の様にパイロジエンやSS分の完全除去の要請に応えるため、接着層やシール部の安全性についても充分に信頼出来ることである。これらについて国産品は優れた特徴を有し独自の技術で商品化が行なわれている。

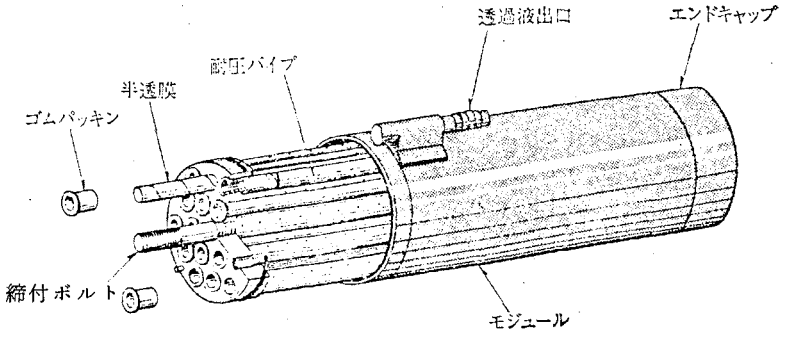


図2．4．6　TUモジュール

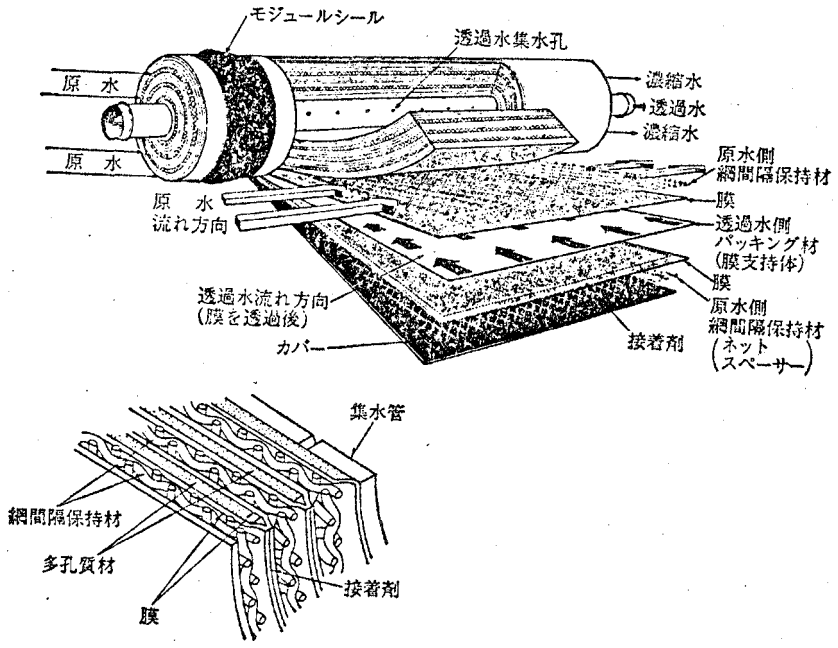


図２．４．７　　ＳＷモジュール

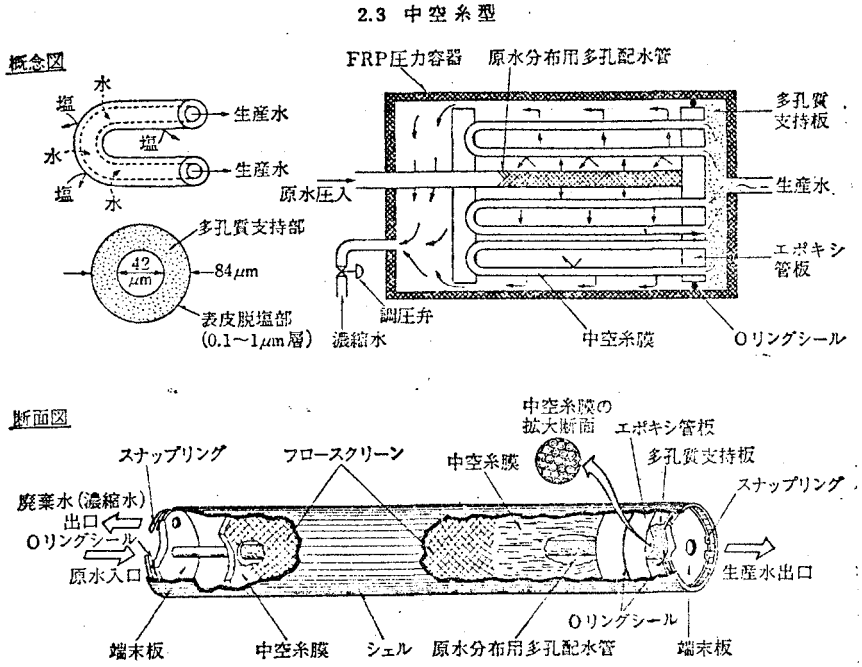


図２．４．８　　ＨＦモジュール

(iv)　電気透析槽製造技術

電気透析槽は陽極と陰極の間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列し、このような対を数百個括めたスタックから構成される（図２．４．９）。１対の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を含む単位エレメントは図２．４．１０の通りの部品より構成されている。締

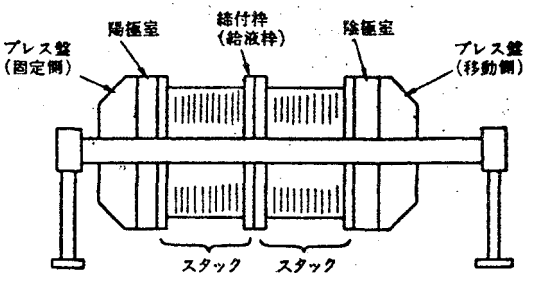


図2.4.9　締付型電気透析槽の概略側面図

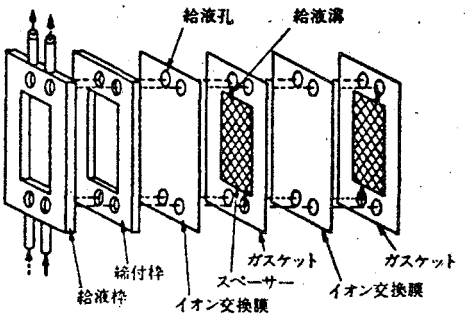


図2.4.10　締付型透析槽内の液流

付枠あるいは給液枠より供給された液は、ガスケットおよびイオン交換膜の給液孔が重なり合って出来た連通孔から給液槽を経て各透析室へ分配される。各透析室で脱塩あるいは濃縮された液は、再び給液溝、連通孔を経てヘッダーに集められ排水される。

透析槽構造の技術上のポイントは次の諸点に要約され、種々の工夫がなされている。[6)]

(1)　膜間隙が狭く均一であること

(2)　膜間に均一に液を流すこと

(3)　溶液の流れが膜面上で乱れること

(4)　漏洩電流が少ないこと

(5)　電槽の閉寒が少なく洗浄が容易なこと

(V)　システム化

(イ)　RO

RO装置の設計に当っては原水からトラブルになりそうな原因を予め除去することが望ましい。その前処理が完全であればある程膜自身の機能低下が少なくなり、RO装置の長期安定運転が可能となるが、それだけコストが高くなる。従ってROモジュールの寿命と前処理コストの要因を考慮したトータルシステムとしての最適な前処理法の選定が必要となる。使用するモジュールの型式、原水質及び目標とする水質水回収率により前処理方法、モジュールの配列方法が異なって来る。この様な事から実際上はケースバイケースで設計されるが、膜モジュールの性能低下についてトラブルの原因と作用が調べられており、前処理法及び膜洗浄法による対象成分の処理技術が出来ている。[7)]　この様なシステムの検討は各種装置メーカーや官公立試験研究機関で早くから進められて来ており実績がある。[8)]

(ロ)　電気透析プロセスのプラントを設計し、運転方法、メンテナンスを考える場合

原水 ⟶ 前処理設備 ⟶ 電気透析 ⟨ 後処理設備 ⟶ 生産水 / ⟶ 濃縮水

のフローダイヤグラムが採られ夫々技術開発が行なわれている。[9)]

前処理技術は特に問題になるものはなく一般の水処理におけるSS物質、微生物、鉄、マンガン、極性有機物、硬度成分、シリカ成分の除去方法が用いられる。

電気透析の設計は原水水質、処理水の用途から回分法又は連続法について脱塩率、脱塩液の循還量が設定されるが、ここで先づ電流密度が限界電流密度を超えない範囲でコストを最低とする様設定される。次いで設備規模、所要膜数、電力容量が設定され、最後に水質から回収率が設定される。

後処理法は脱塩水の用途、濃縮水の排水についての立地条件から、必要に応じ一般の技術が採用される。

(4) 現　　状

① モジュールメーカーと装置メーカー

国産及び輸入RO膜モジュールメーカーと装置メーカーのリストを次に掲げる。

表2．4．6　　RO膜モジュールメーカー及び装置メーカー

RO	メーカー名	モジュール	タイプ	材料	システム
	ダイセル	○	プリーツ	CA	○
	日東電工	○	TU		
	帝　人	○	TU	PBIL	
	東　レ	○	SW	CA	○
	東洋紡績	○	HF	〃	
	石川島播磨重工	(○)	(TU)		○
	住友重機	○	TU		○
	Abcor Inc (USA)	○	TU	CA	○
	Ajax Intl. Corp (USA)		SW		○
	Culligan Intl. Co (USA)	○	SW	CA	○
	Dow Cnem. Co (USA)	○	HF	CA	
	Du Pont (USA)	○	HF	PAm	
	Envirogenics (USA)	○	TU.SW	CA	○
	U. O. P. (USA)	○	SW	CA	○
	Hydronautics (USA)	○	TU	CA	○
	Osmonics (USA)	○	SW	〃	○
	PCI (UK)	○	TU		○
	バイオエンジニアリング		TU HF SW		○
	栗田工業		SW		○
	笹倉機械		HF		○
	神戸製鋼．神鋼フアウドラー		HF TU		○
	野村マイクロサイエンス		HF		○
	日立製作所		TU		○
	シイベル機械				○

RO	メーカー名	モジュール	タイプ	材料	システム
	荏原インフィルコ		HF		○
	日本アブコー		TU		○
	三井東圧		PF		○
	日揮		HF SW		○
	三井造船		TU SW		○
	三菱重工		HF		○
	オルガノ		HF		○

② 各社モジュールのスペック

(i) RO

Du Pout, Dow Chem UOP・東レ、日東電工、東洋紡績各社のROモジュールのスペックを次表に掲げる。

表2.4.7 PERMASEP RO Permeator

モジュール構造	中空繊維			
膜材料	芳香族ポリアミド			
タイプ	中圧		高圧	
銘柄	4in. B−9	8in. B−9	4in. B−10	8in. B−10
外観寸法 (cmφ×cmL)	12.3×120	24.2×122	14×120	
透水量 FR (m³/D)	15.9	53.0	5.7	min 18.9
塩除去率 Rj (%)	min 90	min 90	min 98.7	min 98.7
測定条件				
圧力 (Kg/cm²)	28	28	56	56
Na・Cℓ濃度 (ppm)	1500	1500	30,000	30,000
温度 (℃)	25	25	25	25
回収率 rc (%)	75	75	30	30
操作範囲				
温度 (℃)	0〜35	0〜35	0〜30	0〜30
$Cℓ_2$ 濃度 (ppm)	max 0.1	max 0.1	max 0.1	max 0.1
PH	4〜11	4〜11	5〜9	5〜9
回収率 (%)	25〜90	25〜90	10〜50	10〜50
プレフィルター (FI)	max 3	max 3	max 3	max 3
モジュール重量 (Kg)	23	66	23.6	75

表2．4．8　DOWEX RO Permeator

モジュール構造	中空繊維			
膜材料	CTA			
タイプ	中圧			高圧
銘柄	RO−250	RO−4K	RO−20K	XFS 4167.08
外観寸法（cmφ×cmL）	9.5×37.5	16×122	27×122	22×102
透水量 FR（m³/D）	0.94	15.1	75.6	9.47
塩除去率 Rj（%）	min 90	min 90	min 90	min 98.7
測定条件				
圧力（Kg/cm²）	14	28	28	56
Na Cℓ濃度（ppm）	500	1500	1500	35,000
温度（℃）	25	25	25	25
回収率 rc（%）	10	75	75	30
操作範囲				
温度（℃）	～30	～30	～30	～30
$Cℓ_2$濃度（ppm）		max 10	max 1.0	max 1.0
PH	4.0～7.5	4.0～7.5	4.0～7.5	4.0×7.5
プレフイルター		max 1.0 J.T.U.	max 1.0 J.T.U	max 1.0 J.T.U
重量（Kg）		28.6	172	95.2

$Rj = (1 - C_P/C_F) \times 100$　　C_F：原水濃度　　C_P：透過水濃度

$r_c = Q_P/Q_F \times 100$　　Q_F：原水供給量　　Q_P：透過水量（m³/D）

表2．4．9　ROGA module

モジュール構造	スパイラル				
膜材料	CA				PA複合膜
タイプ	High Flux		High Rejection		海水淡水化
銘柄	4160−S	8in. ROGA−S	4160	8in. ROGA−HR	PA・300
エレメント寸法（cmφ×cmL）			20×102	20×102	
透水量 FR（m³/D）	min 4.1	min 16.4	min 3.41	min 13.7	
塩除去率 Rj（%）	〃 92.5	〃 92.5	〃 96.0	〃 96.0	
測定条件					
圧力（Kg/cm²）	28	28	28	28	
Na Cℓ濃度（ppm）	2,000	2,000	2,000	2,000	
温度（℃）	25	25	25	25	
回収率 rc（%）	10	10	10	10	
操作範囲					
温度（℃）					
$Cℓ_2$濃度（ppm）					
PH			4～6	4～6	
最大操作圧力（Kg/cm²）	42	42	42	42	
最大供給液量（ℓ/min）	57.5	216	57.5	216	
最低濃縮液量（ℓ/min）	24.0	96	19.2	77	
エレメント重量（Kg）					

表2．4．10　TORAY　RO　Module

モジュール構造	スパイラル					
膜材料	Modified CA					
タイプ	High Flux		High Rejection		Seawater Desalination	
銘柄	SC−1100	SC−1200	SC−3100	SC−3200	SC−5100	SC−5200
エレメント寸法 (cmφ×cmL)	10.2×102	20.1×102	10.2×102	20.1×102	10.2×102	20.1×102
透水量 FR (m³/D)	5.2〜6.2	20.8〜24.8	4.0〜4.6	16.0〜18.4	2.0×2.4	8.0〜9.6
塩除去率 Rj (%)	94〜96	94〜96	96〜98	96〜98	94〜96	94〜96
測定条件						
圧力 (Kg/cm²)	30	30	30	30	56	56
NaCℓ濃度 (ppm)	1,500	1,500	1,500	1,500	35,000	35,000
温度 (℃)	25	25	25	25	25	25
回収率 rc (%)	30	30	30	30	15	15
操作範囲						
温度 (℃)	max 30	max 30	max 30	max 30	max 30	max 30
Cℓ₂ 濃度 (ppm)	〃 1	〃 1	〃 1	〃 1	〃 1	〃 1
PH	4〜7.5	4〜7.5	4〜7.5	4〜7.5	4〜7.5	4〜7.5
プレフィルター (μ)						
エレメント重量 (Kg)	6.3	22	6.3	22	6.3	22

表2．4．11　NITTO　RO　Module

モジュール構造	チューブラー			
膜材料				
タイプ	High Flux		High Rejection	
銘柄	NTR−90−P18	NTR−90−P30	NTR−97−P18	NTR−97−P30
モジュール寸法 (cmφ×cmL)	10.9×267	13.4×273	10.9×267	13.4×273
透水量 FR (m³/D)	1.75	2.92	1.22	2.05
塩除去率 Rj (%)	90	90	97	97
測定条件				
圧力 (Kg/cm²)	42	42	42	42
Na Cℓ濃度 (ppm)	5,000	5,000	5,000	5,000
温度 (℃)	25	25	25	25
回収率 rc (%)				
操作範囲				
温度 (℃)	5〜30	5〜30	5〜30	5〜30
Cℓ₂ 濃度 (ppm)				
PH	3〜7	3〜7	3〜7	3〜7
プレフィルター				
モジュール重量 (Kg)				

表2・4・12　ホロセップの仕様

タイプ	低圧タイプ		中圧タイプ				高圧タイプ	
銘柄	HR3110	HR5110	HR5230	HR5330	HR8330	HR8630	HR8350	HR8650
モジュール								
直径 mm	90	140	150	150	295	295	305	305
全長 mm	420	420	840	1240	1320	2630	1330	2640
重量 Kg	4	11	21	31	100	175	125	205
材質								
耐圧管	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP	FRP
端板	SUS 304	SUS 304	SUS 304	SUS 304	SUS 304	SUS 304	SUS 316	SUS 316
接続寸法								
供給水	PT 3/8	PT 1/2	PT 1/2	PT 1/2	PT 3/4	PT 1	PT 3/4	PT 1
透過水	PT 3/8	PT 1/2	PT 1/2	PT 1/2	PT 3/4	PT 3/4	PT 3/4	PT 3/4
濃縮水	PT 1/4	PT 3/8	PT 3/8	PT 3/8	PT 3/4	PT 1	PT 3/4	PT 1
透過水量 m³/D	0.3	1	9	15	40	80	10	20
塩除去率 %	90	90	90	90	90	90	98.7	98.7
測定条件								
食塩濃度 ppm	500	500	1500	1500	1500	1500	35000	35000
操作圧力 Kg/cm²	10	10	30	30	30	30	55	55
温度 ℃	25	25	25	25	25	25	25	25
回収率 %	30	30	75	75	75	75	30	30
操作範囲								
操作圧力 Kg/cm²	15以下	15以下	40以下	40以下	40以下	40以下	60以下	60以下
温度 ℃	5～35	5～35	5～35	5～35	5～35	5～35	5～40	5～40
濃縮水量 m³/D	0.3以上	1以上	3以上	5以上	15以上	30以上	15以上	30以上
供給水基準								
F.I.	4以下	4以下	4以下	4以下	4以下	4以下	4以下	4以下
pH	3～7.5	3～7.5	3～7.5	3～7.5	3～7.5	3～7.5	3～8	3～8
残留塩素 ppm	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下

＊1. 透過水量および塩除去率は、測定条件下において運転初期に得られる最小値です。

＊2. 塩除去率は $\left(1-\frac{\text{透過水塩濃度}}{\text{供給水塩濃度}}\right)\times 100$〔%〕の値です。

(ii) ＥＤ

ＲＯ膜モジュールスペックに相当する透析槽の仕様として発表されているものを次表に掲げる。[10)]

表２．４．１３　電気透析槽仕様

型　　式	締付型 TS-100
イオン交換膜	徳山曹達製 ネオセプタ（CL-25T，ACH-45T）
膜　寸　法	有効通電面積 1m²
段　　数	3段（カートリッジ方式）
膜　対　数	450対（150対/段×3）
膜　間　隔	1mm
プ レ ス 数	1台
電 極 材 質	陰極　白金メッキチタン板 陽極　ステンレス鋼板

表２．４．１４ 新電気透析槽(DS−V型)の仕様
（旭硝子）

ユニット寸法	2,700mm(W)×6,830mm(L)×2,220mm(H)
ユニット重量	15.2t
イオン膜寸法	1,120mm(W)×2,300mm(L)
組込対数	400対/スタック×4スタック/ユニット (1,600対/ユニット)
運転流速	脱塩液　14cm/秒　最大20cm/秒 濃縮液　5　〃　〃　8　〃
生産量	5,370m³/日（3,000→500ppm）
脱塩度(率) (一過流通において)	標準　6～10（83～90%） 最大　13（92%）

③　国内プラント建設実施概要

(i)　ＲＯプラント

少しデータが古いが 1977.11.28国際会議報告資料を次に引用する。[11)] 1976年迄は住友重属工業での14500 T/Dのかん水脱塩プラントは世界最大規模のものであり、会議後ツアーで見学会があった。

(ii)　ＥＤプラント

1977.11.28国際会議報告資料から引用する。[12)]

表２．４．１５

Capacity of reverse osmosis units distributed by Japanese campanies (m³/day)

Name of Distributors / Field of Applications	Kurita Water	Sasakura Eng.	Shinko-Faudler	Nomura Micro.	Hitachi	Bioeng.
(a) High purity Water	5,350	1,405		3,400	70	300
(b) Brackish Water Desal.	40,002	14,312	416			
(c) Sea Water Desal.	58	58				
(d) Waste Water Treatment	3,463	890	2,564		600	150
(e) Miscellaseous			4,021		400	200
TOTAL	48,879	16,665	7,001	3,400	1,070	650

	Siebel Machin.	Ebara-Infilco	Japan Abco	Fuji Water Ind.	Sumitomo Heavy Ind.	Mitsui Toatsu Chemical	Nagase Ind.	Toray
(a)	50	500						
(b)					83			
(c)					3			10
(d)	400		255	230	75	144		
(e)	50		65				23	
TOTAL	500	500	320	230	161	144	23	10

	Japan Gasoline Nikki-Univer.	Toyobo
(a)		
(b)		
(c)	9.4	
(d)	540	15
(e)		
TOTAL	549.4	15

表２．４．１６

Electrodialysis desalination plants in Japan (Municipal water)

Company	Location	Feed water (ppm)	Production capacity (m^3/day)	Commencement of operation
Asahi Chemical Industry Co.	Shikine-jima Tokyo	1,150	200	Jul. 1970
"	Oshima (1) Tokyo	3,000	1,000	Apr. 1972
Asahi Glass Co.	Akehama-cho Ehime-Pref.	3,000	50	"
Asahi Chemical Industry Co.	Miyake-jima Tokyo	1,200	50	Apr. 1973
Ebara Infilco Co. (Tokuyama Soda Co.)	Hatsushima Atami-City Shizuoka-Pref.	6,000	200	1973
Asahi Chemical Industry Co.	Oshima (2) Tokyo	3,200	1,000	Apr. 1974
"	Noshima Hofu-City Yamaguchi-Pref.	sea water	120	Sep. 1974
	Total		2,620	

表２．４．１７

Electrodialysis desalination plants in Japan (Industrial water)

Company	Location	Feed water (ppm)	Production capacity (m^3/day)	Commencement of operation
Organo Co. (Tokuyama Soda Co.)	Chiba (Nippon Ryoko Co.)	1,400	200	1973
"	Niigata (Niigaya Kyodo Karyoku)		1,400	1974
Asahi Glass Co.	Kashima Ibaragi-Pref. (Tokyo Electric Power Co.)	1,500	2,000	Apr. 1975
"	Kashima Ibaragi-Pref. (Kashima South Joint Power Plant)	1,000	12,000	Feb. 1976
	Total		15,600	

④　国産膜による２段法海水淡水化実験結果（表２．４．１８）

ＴＵ（日東電工）、ＳＷ（東レ）及びＨＦ（東洋紡績）のモジュールを使用し、造水促進センターにおいて６０００～９０００時間の長期速報テストが行なわれ技術的な見通しが得られた。[13]

その後引続き大型モジュールでのテストが行なわれている。

表２．４．１８　２段法海水淡水化国産モジュール仕様と運転結果

型　　式	スパイラル型		チューブラー型		ホローフアイバー型	
メーカー	東　レ		神戸製鋼－日東電工		東洋紡績	
モジュール仕様						
モジュール名称	Toray SC 5000A，B		NRO　98A，B		HOLLOSEP HR 5350ø5330S	
膜　材　質	酢酸セルロース		酢酸セルロース，チューブFRP		酢酸セルロース	
モジュール銘柄	SC 5000A	SC 5000B	NRO－A	NRO－B	HR－5350	HR 5330S
モジュール本数	2×6本(1st)	2×2本(2nd)	12本(1st)	3本(2nd)	5本(1st)	1本(2nd)
モジュールサイズ	102mmø×1,016mmL×2		109mmø×2,674mmL		140mmø×1200mmL	150mmø×1240mmL
膜面積 (m²/モジュール)	6.8×2		1.75 (チューブ 12.5mmID×18本)		80	88
膜　性　能						
造水能力 (m³/D)	2.0×12	3.2×4	0.74	0.56	2.5×5	10.0
脱塩率 (%)	95	98	96.5	97.5	94	97
測定条件						
Nacℓ 濃度 (ppm)	38,000	1,600	5,000	5,000	3,5000	2,000
圧　力 (Kg/cm²) (Kg/cm²)	56	30	40	40	55	22
回収率 (%)	22	18	—	—	30	75
温　度 (℃)	25	25	25	25	25	25
運転結果						
回収率 (%)	30～50	85～65	45～35	45～60	40～30	65～85
脱塩水量 (ℓ/h)	650～900	500～600	180～120	90～60	650～700	440～600
脱塩水電導度 (μU/cm)	3000～6500	200～800	7200～3500	600～150	2500～2200	150～250
脱塩率 (%)	97～90	99～95	96～90	94.5～98	96.5～97	96.5～97.5
$-m$	0.0286	0	0.038	0	0.027	0
モジュール交換 (本)	2×3本	0	11本	3本	0	0
造水能半減推定時間 (hr)＊	2.62×10^4				4.10×10^4	

＊大矢、国定、平井、村山　Proc. 6th Int. Syn. Fresh water from the sea. vol 3, 341(1978)

⑤ 世界での長期運転状況 （表２．４．１９　表２．４．２０）

Du PoutのB－9，B－10（海水淡水化用）による淡水化実施例が第6回海水淡水化国際会議で報告されている。[14] これによると5年間モジュール交換なしの実績もあり、又海水淡水化でも3年間交換なしの安定した結果が示されており、性能低下の程度が不明であるが、予想以上の長期運転が可能の様である。

表2.4.19 Summary—European Area RO Performance

RO System	Siemens	IBM-Mainz	Tewa	UBF	Marline
Location	Regensberg, Germany	Mainz, Germany	Warsaw, Poland	Bahrain	Various Oceans, Seas.
Industry	Electronics	Electronics	Electronics	Industrial/ Potable	Potable
Start-up date	Dec. 1973	Sept. 1974	Dec. 1973	Jan. 1977	June 1975
Number "Permasep" Permeators	9 (20 cm, 8-in) B-9	27 (20 cm, 8-in) B-9	48 (20 cm, 8-in) B-9	330 (10 cm, 4-in) B-10	1 (10 cm, 4-in) B-10
System Capacity (m^3/d) (gpd)	310 m^3/d 80,000 gpd	935 m^3/d 245,000 gpd	1,500 m^3/d 395,000 gpd	2,300 m^3/d 600,000 gpd	3.7 m^3/d 1,000 gpd
Load Factor (%)	95%	55%	70%	90%	25%
Representative Feed Water TDS (mg/l)	400 mg/l	600 mg/l	720 mg/l	10,500 mg/l	38,000 mg/l
Representative Salt Passage (%)	9%	10%	10%	2%	1.3%
II: Membrane Life — Experience to Date (5/78):					
• Elapsed Operating Time (yrs)	4½ yrs	3½ yrs	4 yrs	1½ yrs	3 yrs
• Permeator Replacements (%) to date (5/78)	22%	None	100%	None	None

the drinking water needs of workers at the concrete plant.

• This year, a 500 m^3/d (132,000 gpd) B-10 plant will begin operating in Porto Santo, Madeira to supply potable water from the Atlantic Ocean.

• Next year a complex of systems with a combined capacity of 12,500 m^3/d (3.3 million gpd) will begin desalting water from the Caspian Sea in the Soviet Union. The desalted water will be used to produce steam that increases the production of crude oil.

表 2.4.20　Summary–North American RO Performance

RO System	Rotonda	Gulf States	IBM — Manassas	Pine Point	Admiral Arms
Location	Florida, USA	Louisiana, USA	Virginia, USA	NWT, Canada	South Caicos, British West Indies
Industry	Potable	Power	Electronics	Potable	Potable
Start-up date	Sept. 1972	Jan. 1974	Sept. 1977	Fall 1972	March 1975
Number "Permasep" Permeators	66 (20 cm, 8-in) B-9	120 (10 cm, 4-in) B-9	18 (20 cm, 8-in) B-9	32 (20 cm, 8-in) B-9	5 (10 cm, 4-in) B-10
System Capacity (m^3/d) (gpd)	1,900 m^3/d 500,000 gpd	1,100 m^3/d 288,000 gpd	630 m^3/d 180,000 gpd	1,200 m^3/d 320,000 gpd	20 m^3/d 5,300 gpd
Load Factor (%)	50%	90%	NA	NA	NA
Representative Feed Water TDS (mg/l)	8%	10%	5%	11% (avg.)	1%
II. Membrane Life — Experience to Date (8/77):					
• Elapsed Operating Time (yrs)	5 yrs	3½ yrs	2 yrs	5 yrs	3 yrs
• Permeator Replacements (%) to date (8/77)	43%	35%	0%	0%	0%

The commercial experience obtained to date for the life of Du Pont aramid membranes has been summarized for the cases presented in this paper and those presented for North America. The summary tables indicate that in practice only a small percentage of the permeators are replaced in the early years of plant operation. In most of the examples summarized, there were no replacements in the first three years of operation. These examples suggest that replacement of about half of the permeators could be expected after four to five years of operation.

These summaries also suggest that for B-9 permeators the ultimate membrane life expectancy in low salinity applications could be in excess of five years. For B-10 permeators in high salinity applications, experience to date suggests that the ultimate membrane life expectancy could be in excess of three years. Because of similarities of the B-10 to the B-9 membranes, a longer life expectancy for B-10 permeators might be realized after more operating experience is gained.

Actual membrane costs cited in this paper for Tewa ($0.33/KG) and Siemens ($0.05/KG to date) suggest that the membrane replacement costs for aramid membranes on low salinity waters are quite reasonable compared to other costs reported for operating RO plants.

(i)　ＥＤプラント関係

ＥＤ法による我が国における淡水化プラントの長期運転状況を次に掲ぼる。

表2.4.21　ＥＤプラント長期運転実施概況[15)]

設置場所	設置年	用　途	段数	原水ppm (電導度)	生産水 水量(m³/D)	生産水 水質ppm	生産水 回収率	運転コスト (¥/m³)
東京都式根島	S 45. 5	生活用水			200			
〃　大島元町	S 46	〃	4	3,000	1200	450	96.5	(S51) 59.5
〃　波浮	S 49	〃			〃			
初島	S 48. 5	〃	3	6,000	200	430	88	
A		ボイラー用水	3	1030 μu/cm	1,440	189 μu/cm		15.6
茨城鹿島		〃	1	1850 〃	4,300	1030 〃		11.9
〃　鹿島火力発	S 50. 4	〃		3000 〃	2,000	660 〃	50	
〃　〃南共同発	S 51. 2	〃		2200 〃	12,000	214 〃		19.3
山口県野島	S 49. 9	生活用水		35,000	120	479	50～60	220

(5)　分離膜の課題

①　ＲＯ膜

ＲＯの実用化が進み応用分野が広がるに伴って種々の問題や要望が出てくるものと思われるが、今後のＲＯ膜素坂に対する考え方が Dr. Channabasappa より出されている。[16)]

"Necd for New and Better Materials" によると

(i)　現在のかん水淡水化膜

膜	PH	Temp	耐Cl_2(ppm)	有機物汚染
CA	5.0～6.0	32.2	0.5	有
CTA	6.0～8.0	35	0.5	有
PA	6.0～9.0	48.9	0	有
PU	5.0～8.0	32.2	0	有

問題点　①　熱安定性の向上

②　化学安定性の向上

③　透過量の向上

(ii)　要求膜特性

(イ)　高PHに耐えること……膜面のコロイドシリカ、Ba, Ca, Sr 硫酸塩除去(hot)

(ロ)　強酸化剤の使用に耐えること……膜面の有機物、微生物を洗浄除去

強酸化剤：活性Cl_2　50 mg/ℓ (hot)

$NaBO_4$　1～2%，PH＝10，60～80℃

(ハ)　有機溶剤に耐性のあること……膜面のオイル、グリース、コロイドS，の洗浄除去

(ニ) 還元剤に耐性のあること……$Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++}$

(ホ) 低圧で高FRのあること……エネルギーコスト軽減、かん水 7～10 atm、海水35～42 atm.

海水淡水化についての現状認識では表2．4．22のとおりであるが、FRの低い耐性が低い等の問題点がある。

表2．4．22

型　式	膜　素　材	圧力(Kg/cm²)	FR(gfd)	Rj(%)	rc(%)	−m
HF	PA	56	0.7～0.8	99.0～99.7	30	
SW	CTA		5～7	＞99		0.08～0.1
SW(複合)	CNCA上CTA	70	10	＞99		
〃	PS上Fur, Alc,	70	18～20			
〃	PS上PEI＋IPC		15	99		耐 cl_2 弱い
〃	PS上EPA＋IPC	56	19	98.5		
SW	4級化CTES	70	10	＞99		耐 cl_2，バクテリヤ

問題点　① FRが低い

② ROシステム

(i) 排水処理、有価物回収のためのRO法利用

パルプ排液、食品工業その他産業廃水より水及び副産物の回収

(ii) 医薬への応用

無菌水として注射液への適用　USAでは1975認可済

(iii) 飲料水造水への応用　大規模～小規模

② ED膜

(i) 運転例に見られる最近の傾向[18]

(イ) 長期無解体連続運転技術

ケミカル クリーニング システムにより $\frac{1}{2}$ → 2～3年無解体

人件費　従来の $\frac{1}{5}$～$\frac{1}{6}$

膜損耗率　3～5%/年

(ロ) 省エネルギー型ED膜

透　析	2.33 → 1.10	KWH/m³ (Yuma)
動　力	1.17 → 0.16	〃
合計	3.50 → 1.26	〃

(ハ) 1段高脱塩率

従来　20～30%/パス → 80～90%/パス

プラント建設費軽減

(ニ) その他

- 高水回収率＞90% ……ROでは不可能
- 耐熱性＞45℃

(ii) 今後の課題[19)]

- 耐熱性の更に向上　＞８０℃
- 固形物迄の高濃縮……ＥＤＲでしか出来ない
- 膜の電気抵抗減、薄化→省エネルギー、大型化
- 膜の大型化、ＥＤＲ化→大容量化、無薬剤、易操作化

4．．2　技術開発達成の見通し

(1)　ＲＯ膜

ＲＯ膜の研究が始まって目標が設定され５～６年経過してLoeb–Sourirajanによる非対称膜が開発されて実用化の見通しがついた。今日ＲＯの実用化もようやく軌道に乗りここに新たな課題が生れたが、この様な課題は最近のことであり、検討が始まったばかりであるが、ここで新たな目標を設定し、高分子合成及び加工技術を駆使して数年の計画で取組めば目標達成も不可能ではないと考えられる。

膜構造は非対称構造を更に極限に近づけた複合膜となるだろう。目標案としては次のような値が設定される。

表２．４．２３　　高性能ＲＯ膜性能目標値

	型式	Ri(%)	FR(25℃)	耐 Cl_2	耐熱性(℃)
かん水	HF	＞97	30(ℓ/m²·D·atm)	10	80
(1500ppm Na Cℓ)	SW	＞97	60　〃	10	80
海　水	HF	＞99.5	5　〃	1	55
(35000ppm Na Cℓ)	SW	＞99.5	10　〃	1	55

スケジュール案としては次のような開発計画となる。

表２　４．２４

検討項目	初年度	２年度	３年度	４年度	５年度
膜素材選定	→	→			
支持体膜成型法		→	→		
分離膜製造法		→	→		
モジュール化			→	→	
実証テスト				→	→

４．３　市　場　規　模

(1)　ＲＯ及びＥＤの応用分野

塩水淡水化及び水精製におけるＲＯとＥＤの用途を考えてみると表２．４．２５の通りである。又１９７７年１１月 迄の国内の実施状況は表２．４．２６の様になっている。[20)]

表2・4・25　RO及びEDの応用分野

① 塩水淡水化

原水	立地	用途分野	ED	RO
かん水 河川	内陸地域	市水（飲料水、生活水）	○	○
湖沼		レジャー（ホテル、別荘）	○	○
地下水	臨海地域	農業用水	○	○
河口		工業用水（原料、洗浄、冷却、ボイラー）	○	○
	半島	緊急、災害救助		○
海水	離島	市水	○	○
		農業用水	○	○
		工業用水（石油、セメントバージ）	○	○
		水産漁業用水（船舶、漁船）		○
		レジャー（プール）		○

② 水精製（純水製造）

原水	用途分野	備考	ED	RO
市水	理化学実験室	分析、反応媒体、洗浄（DI併用）		○
	電子工業	LSI、IC洗浄用 〃		○
	病院	手術、透析、薬材用無菌水 〃		○
地下水	製薬工業	薬剤、薬液プロセス水、洗浄 〃		○
	食品工業	製造プロセス、洗浄用 〃		○
	化粧品工業	〃 〃 〃		○
河川水	ボイラー用水	蒸気用、冷却水用 〃		○
	精密工業	洗浄用 〃		○
	電池	バッテリー用水 〃		○

表２．４．２６　　日本国内に於ける脱塩装置

（1977年11月，工業技術院調べ）

	運開年	設置者	設置場所	型式	造水能力（m³／日）	原水	用途
蒸発法	1967	松島炭鉱	長崎・池島	MSF	2,650	海水	生活用水
	1969	関電・姫路第二火力	兵庫・姫路	〃	1,200	〃	ボイラー用水
	1971	日立造船	広島・因島	MEF	500	〃	工業用水
	1974	関電・大飯原子力	福井・大飯	〃	1,300	〃	ボイラー用水
	〃	〃・多奈川第二火力	和歌山・多奈川	MSF	2,000	〃	〃
	〃	中部電・西名古屋火力	愛知・名古屋	MEF	1,000	〃	〃
	1975	兵庫県家島町	兵庫・家島	MSF (L)	1,000	〃	生活用水
	〃	四電・伊方原子力	愛媛・伊方	〃 (L)	1,000×2	〃	ボイラー用水
	1976	関電・大飯原子力	福井・大飯	〃	1,300	〃	〃
	〃	〃・多奈川第二火力	和歌山・多奈川	〃	2,000	〃	〃
	〃	宇和島市水道局	愛媛・日振島	MES	200	〃	生活用水
	合計			12基	15,150 m³／日		
逆浸透法	1971～1975	住友金属工業	茨城・鹿島		14,900	かん水	工業用水
	1972	昭和産業	〃		720	〃	〃
	1973	鹿島北共同発電	〃		9,600	〃	ボイラー用水
	〃	荒川林産化学工業	〃		120	〃	工業用水
	〃	いづみや	兵庫・宝塚		100	—	飲料水
	1974	ビバスタ東商	長崎		400	かん水	〃
	〃	三菱電機	熊本		480	〃	工業用水
	〃	大日本インキ化学工業	茨城・鹿島		720	〃	〃
	〃	鹿島石油	〃		5,300	〃	〃
	〃	鐘ケ淵化学工業	〃		1,000	〃	〃
	1974	テキサスインストルーメント	埼玉・川口		290	—	工業用水
	〃	日立	—		175	—	〃
	〃	日本電気	神奈川・横浜		240	—	〃
	1975	住金加工	茨城・鹿島		1,500	かん水	〃
	合計			15基	35,545 m³／日		
電気透析法	1970	式根島	東京・式根島		200	かん水	生活用水
	1971	旭スイープ	宮崎		300	〃	工業用水
	1972	伊豆大島	東京・伊豆大島		1,000	〃	生活用水
	1973	日本旅行	千葉・九十九里浜		200	〃	〃
	〃	初島	静岡・初島		200	〃	〃
	1974	伊豆大島	東京・伊豆大島		1,000	〃	〃
	〃	野島	山口・防府市		120	海水	〃
	1975	東電・鹿島火力発電	茨城・鹿島		2,000	かん水	ボイラー用水
	〃	鹿島南共同発電	〃		12,000	〃	〃
	合計			9基	17,020 m³／日		
総計				36基	67,715 m³／日		

(注) MSF：多段フラッシュ蒸発法，(L)は長管式，その他は短管式
MEF：多重効用法

(2) 製造業における水需要

国内製造業のＳ４７年度水使用実績をみると表２．４．２７の通りで合計約１億m³/Dである。

この中ボイラー用水、原料用水に製品処理洗浄用水の 1/10 が純水と見積ると製造業の純水使用量は 5,170,000m³/Dとなる。

表２．４．２７　用途別工業用淡水量昭和４７年度実績　（工業統計表、用水編）

（単位m³/D）

産業細分類	ボイラー用水	原料用水	製品処理洗浄用	冷却用水	温調用水	合計（その他を含）
食料品製造業	230,359	290,745	1,446,524	2,321,907	173,197	4,744,411
繊維工業	241,150	—	1,508,221	85,496	2,395,587	4,674,786
パルプ、紙、紙加工品製造業	321,745	—	12,078,223	1,048,621	156,571	14,233,459
化学工業	932,922	24,856	2,871,756	29,903,785	1,313,431	35,878,877
石油石炭製品製造業	155,364	—	60,354	3,404,942	13,525	3,717,821
窯業土石製品製造業	63,384	113,206	621,970	1,714,238	38,794	2,702,400
鉄鋼、非鉄金属製造業	211,893	—	2,034,261	23,456,680	707,931	27,243,624
機械、器具、金属製品	56,275	—	594,262	583,134	133,270	1,366,941
電気機械器具製造業	38,674	—	327,860	462,274	312,944	1,398,056
輸送用機械器具製造業	65,812	—	754,557	1,286,084	429,352	2,815,888
精密機械器具製造業	4,153	—	54,980	24,575	22,384	141,809
その他	161,601	—	233,892	1,343,717	205,255	2,539,485
合計	2,483,332	428,807	22,586,860	65,635,453	5,902,241	101,457,557

一方富士経済の調査資料[21]によるとイオン交換樹脂の生産販売量はカチオン樹脂とアニオン樹脂合計で次の様であり、

Ｓ４７	Ｓ４８	Ｓ４９	
9,600	11,700	12,200	m³/Y

現稼動中の樹脂量は ２０%/Y の交換とすると約 60,000m³と推定される。純水製造比を２５０m³純水/樹脂m³ とし、３日の再生サイクルを仮定すると純水製造量は 5,000,000m³/Dとなる。

イオン交換水の製造ではＲＯ法の併用により再生サイクルが延長出来、再生の為薬剤を節減し環境保全にもメリットとなるが、今これを実施すると仮定して市場規模を試算すると ８０m³/Dのモジュールで３年使用とした場合 21,000本/年 の需要が予想される。

(3) 新規淡水需要予測

国土庁の長期水供給計画（Ｓ５３．８）によると表２．４．２８に示すとおりＳ６０年に関東、東北、北九州及び近畿地方で合計 15.2億m³/Y の水不足が発生する可能性ありとの予想で対策が考えられている。今これに対し渇水時４ケ月で新規造水するとし、その 1/2 をＲＯ法でかん水の脱塩により行なうとして、８０m³/Dの造水能力のモジュールで３年交換を使用した場合のモジュール必要数を試算すると ２６,０００本/年 となる。これらには多くの仮定が含まれているが、ＲＯは 負荷

表2・4・28　昭和60年における水需給の見通し

（単位：m³／年）

地域区分		都市用水の需要増加量等				51～60年の農業用水の需要増加量	合計	51～60年の供給増加量		60年における不足水量	
		昭和51～60年の需要増加量	地下水転換水量	河川水不安定取水量	計						
北海道		9.1	0.3	0.1	9.5	3.3	12.8	14.1	（10.4）	—	（2.4）
東北		17.9	0.8	0.5	19.2	13.7	32.9	30.7	（29.4）	2.2	（3.5）
関東	内陸	15.3	1.8	2.8	19.9	10.8	30.7	30.9	（25.0）	—	（5.7）
	臨海	20.6	5.9	16.3	42.8	2.1	44.9	40.0	（38.0）	4.9	（6.9）
	計	35.9	7.7	19.1	62.7	12.9	75.6	70.9	（63.0）		
東海		24.0	7.3	2.8	34.1	4.2	38.3	41.9	（40.9）	—	（—）
北陸		4.6	1.8	0.9	7.3	1.8	9.1	10.0	（8.7）	—	（0.4）
近畿	内陸	7.1	0.3	0.5	7.9	3.8	11.7	10.8	（8.9）	0.9	（2.8）
	臨海	9.5	1.5	7.3	18.3	1.9	20.2	19.4	（18.6）	0.8	（1.6）
	計	16.6	1.8	7.8	26.2	5.7	31.9	30.2	（27.5）		
中国	山陰	2.2	0.1	0.0	2.3	0.7	3.0	2.5	（2.5）	0.5	（0.5）
	山陽	9.9	0.3	1.2	11.4	0.6	12.0	14.4	（11.7）	—	（0.3）
	計	12.1	0.4	1.2	13.7	1.3	15.0	16.9	（14.2）		
四国		5.2	0.9	0.0	6.1	3.3	9.4	11.2	（10.5）	—	（—）
九州	北九州	10.1	0.7	0.4	11.2	1.6	12.8	8.8	（6.8）	4.0	（6.0）
	南九州	5.2	0.2	0.0	5.4	2.0	7.4	5.8	（5.8）	1.6	（1.6）
	計	15.3	0.9	0.4	16.6	3.6	20.2	14.6	（12.6）		
沖縄		0.7	—	0.4	1.1	0.2	1.3	1.0	（0.7）	0.3	（0.6）
全国計		141.4	21.9	33.2	196.5	50.0	246.5	241.5	（217.9）	15.2	（32.3）

（注）1. 数値は取水量ベースである。

2. 地下水転換量とは、地盤沈下地域等において昭和50年以降60年までに河川水への転換等の計画されている水量である。

3. 河川水不安定取水量とは、暫定取水等渇水時には取水が困難となるような河川水の取水量である。

4. 農業用水の需要増加量は、現時点において昭和60年までに完成が見込まれる土地改良事業に伴って増加する需要量である。これには、土地改良事業に伴う地下水転換または河川水不安定取水の解消のための需要増加量を含む。

5. 供給増加量には、昭和50年における先行開発水量を含む。（　）内の数値は、昭和53年度までに建設事業に着手されている水資源開発施設等による供給増加量である。

6. （　）内の不足水量は、昭和53年度までに建設事業に着手されている水資源開発施設等による供給増加量に対応した不足水量である。

の変動への対応性が高く実用化の見込は大きい。

世界的にも中近東、米国を中心に多くの淡水化計画が報じられているが、1979.1月末に新聞報道された1978～1980間のROプラント建設計画は878,579 m³/Dとなっており、1978～1981間の蒸発法淡水化プラント建設計画、1,090,246m³/Dに迫っていることもうなづける。

4.4 各種淡水化プロセスのコスト比較

淡水化のコストを論ずるには、技術の尺度にする場合と、特定地域でのコストを見積る場合がある。前者の場合立地条件や資金調達等の条件を、最もあり得る平均的なものにし、出来るだけ技術によるコストの差を比較出来る様に算定基準が設定される。米国OSWにおいて1970年に制定された淡水化コスト算定基準に従って5MGDの規模の造水プラントの造水コストが算出された結果を表2.4.29に参考に示した。[22] ここでは膜法はかん水であり、熱法は海水であるので膜法

表2.4.29　各種脱塩プロセスの造水コスト

	電気透析法	逆浸透膜法	多段フラッシュ蒸発	蒸気圧縮垂直管式蒸発缶式多段フラッシュプロセス	冷凍法
全設備投資格〔10³ $〕	55,622	3,369	7,300	5,950	6,830
装置本体〔〃〕	1,700	2,275	6,300	5,500	6,350
前処理装置〔〃〕	400	—	n.r.	n.r.	n.r.
取水設備〔〃〕	250	280	1,000	450	480
送水設備〔〃〕	212	259	—	—	
カン水処理設備〔〃〕	3,000	580	—	—	
全資本費〔c/kgal〕	21.7	13.1	28.4	23.2	26.6
保守運転労力費〔c/kgal〕	9.4	12.9	19.2	11.9	10.1
一般管理費〔〃〕	2.0	2.0	6.7	4.6	
保守資材費〔〃〕	1.0	1.4	1.9	3.3	3.6
膜または伝熱管取換費〔〃〕	5.3	10.0	3.1	1.7	1.9
薬剤費〔〃〕	3.0	3.0	3.0	3.0	n.r.
燃料又は蒸気〔〃〕	n.r.	n.r.	21.3	11.3	n.r.
電力費〔〃〕	14.7	13.2	9.0	0.9	41.7
造水費総計〔〃〕	57.1	55.6	92.3	59.9	83.9
造水容量〔MGD〕	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
塩水濃度〔TDSppm〕	2,477	3,610	35,000	35,000	35,000
利率〔%〕	4.7/8	〃	〃	〃	〃

が安くなっている。

又第29表には日本国内企業へのアンケート調査結果を示す。[23] ここでは造水コストは巾で示されているが、プラント規模、塩濃度その他立地条件も加かったものであろう。しかしここでは蒸発法などと相対的に比較することが出来、膜法はかん水では有利であるが海水では可成り高い造水コストとなる事が判る。

表2．4．30　各種海水淡水化プロセスの比較

	蒸発法		逆浸透法		電気透析法		冷凍法	イオン交換法(熱水再生型)
	多段フラッシュ	多重効用	海水	かん水	海水	かん水		
原料水塩分濃度	35,000		35,000	2,000～	35,000	2,000～	10,000～	～1,500
(TDS, ppm)				6,000		3,000	40,000	
最大造水容量	100,000～	30,000～	5,000～	5,000～	～3,000	～5,000	800×3基	～10,000
(m³/日)			18,000	24,000				
全投資金額	160,000～	158,000～	272,000～	142,000～	～428,000	42,000～	～396,000	～123,000
(円/m³/日)	315,000	323,000	394,000	188,000	～338	137,000		
造水コスト	200～	165～	324～	124～	～338	26～	～326	～99
(円/m³)	323	323	375	144		97		
予想耐用年数	5～15	15～	15～18	15～18	～25	15～	～20	15～
(年)	20	23	(膜は3年)	(膜は3年)		20		20
エネルギー消費量								
電力(kWh/m³)			8～8.4	2.2～3.8	～16.5	1.0～2.4	3～14	0.4
生産淡水の水質	＜30	＜2～30	＜500	＜500	＜500	＜500	＜500	＜500
(TDS, ppm)								
世界の設置容量								
(m³/日)	1,332,000	224,000	35	170,000	120	121,500		600
(基数)	285	117	5	268	1	102		1

次にROおよびEDについて原水塩濃度とプラント規模による設備費および淡水化コストをかん水の場合で算出した結果を図2．4．11及び図2．4．12に示した。　この図から低塩濃度ではEDがROよりも低コストになること及び装置コスト、運転コストはプラント規模の拡大により可成り低下があり、特に小規模プラントでは規模の影響が大きく表われている。

コスト低下の方策としてモジュールの大型化がある。従来のROモジュールは15m³/Dが標準であったが、ここ2～3年は80m³/Dとなった。これにより使用するモジュールの個数が減少し、配管費、計装費、敷地面積の減少が期待出来ると共に造水量当りのモジュール単価の低下もあって、処理水コストは大巾に下がるものと考えられる。第30表はSW型モジュールによるかん水の脱塩プラント（10MGD）での淡水化コストに対するモジュールサイズの大きさの影響を示したものである。　直径が4”，8”，12”に大型化すると膜面積は2乗で増大しており、膜コストは200円/$として単純に換算すると4”，8”，及び12”のもので2880円/m²，2000円/m²及び1420円/m²となる。そしてこれに対応してモジュールの大型化に伴なって造水量当りの設備コスト比が低下していることが判る。

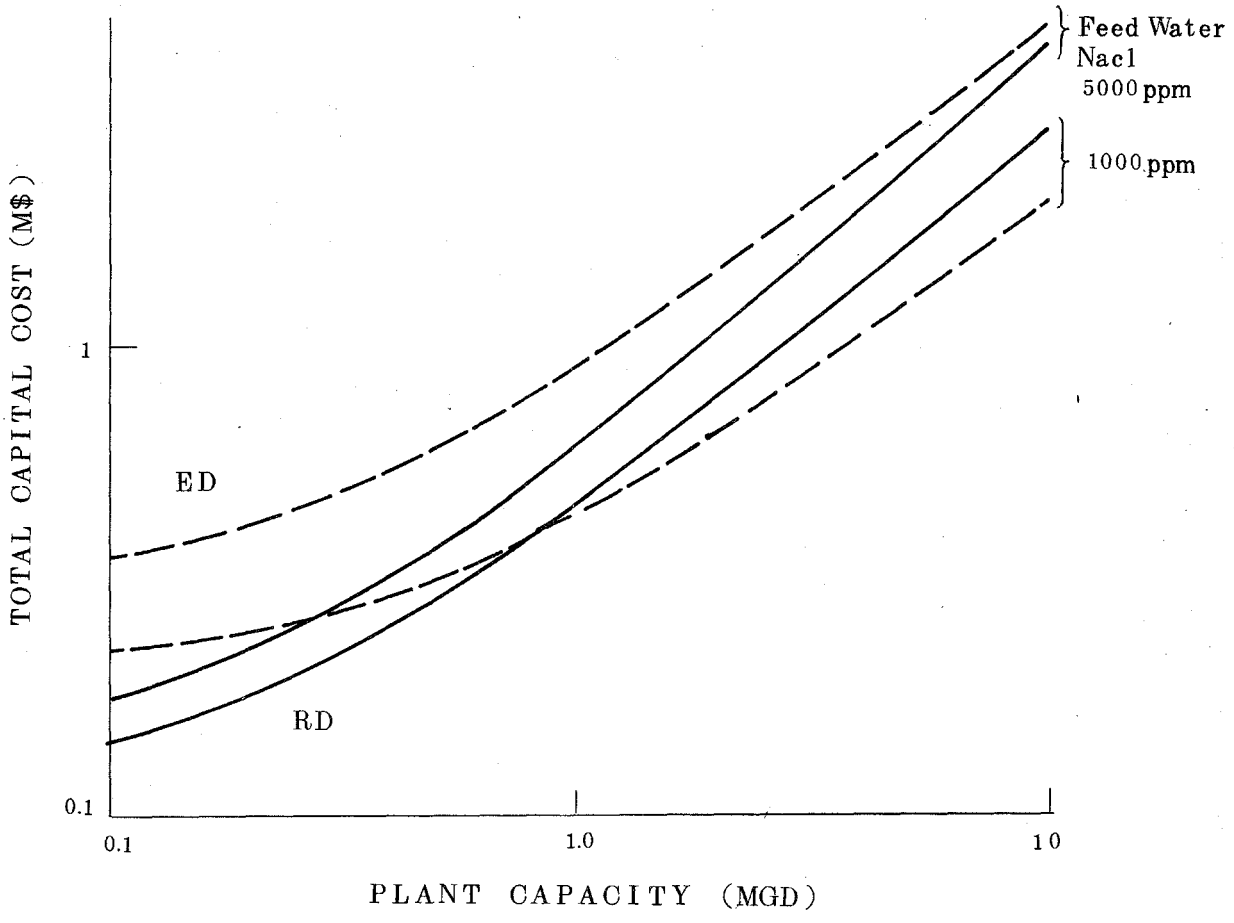


図 2・4・11 Projected Capital Cost, Capacity and Salinity
K.C.Chaunabasappa, Desglinatio 17,31(1975)

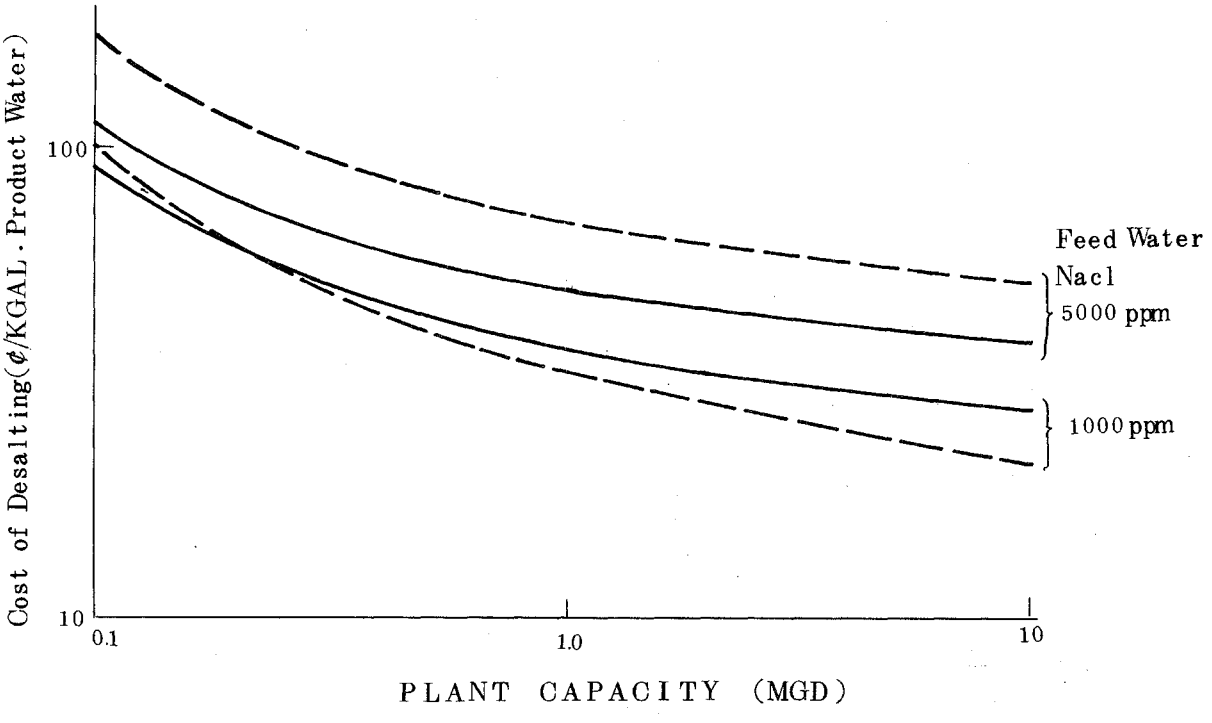


図 2・4・12 Estimated Operating Cost vs. Capacity and Salinity
90% On-Stream
0.8 ¢/KWH
30 Year Plant Life.

表２．４．３１

MODULE SCALE-UP COST REDUCTION

BASIS: Plant Capacity - 10 MGD
Brackish Water Salinity - 1500 ppm
Operating Pressure - 400 psi
Product Water Recovery - 70%

STATUS	COMMERCIAL		UNDER DEVELOPMENT
Diameter (inches)	4 "	8 "	12 "
Length (inches)	36"	36"	60"
Element Area (Ft^2)	75	300	1080
Element Output (GPD)	1200	4800	17,280
Number of Elements	8330	2080	578
Initial Total Element Price ($)	808,010	561,600	398,820
Number of Elements in pressure vessel	6	6	4
Number of vessels required	1389	347	145
Output (Gal/vessel/day)	7200	28,800	69,120
Total Module Price ($)	1,428,893	971,407	657,355
Cost/Installed Gallon Capacity (¢)	14.0	10.0	7.0
Membrane Replacement cost ($/1000 gal)	7.5	5.2	3.7

国内に於ても最近は大型モジュールが上市し、大規模プラントに供される様になったが、更にはエネルギー回収を組込んだ海水淡水化の計画があり次の様な造水コストが予想されている。[24)]

表２．４．３２　　海水淡水化コスト予想（前処理込み）

時　　期	プラント規模（m^3/D）	造水コスト（円/m^3）	
		エネルギー回収なし	あ　り
S 54	500	386	334
	5,000	333	258
S 60	5,000		217
	10,000		200

石油価格は今後も高騰気運が強いが、上の６０年の造水コストでは省エネルギー型のＲＯ法が有利になり得ると考えられる。

ＥＤでのコスト低下の一方策には高温での透析が報告されている。[25)] 図２．４．１３で明らかな様に２５℃から７５℃に昇温することにより、

スタッフ数が　　４３～４５％に減少

ポンプ、容器、計装　　不変

部品、建物は　　５６～５８％に減少

運転費　固定費　　〃　　〃

　　膜交換費　４３～４５％　　〃

トータルで１０～３０％　の造水コストの低下が見られる。

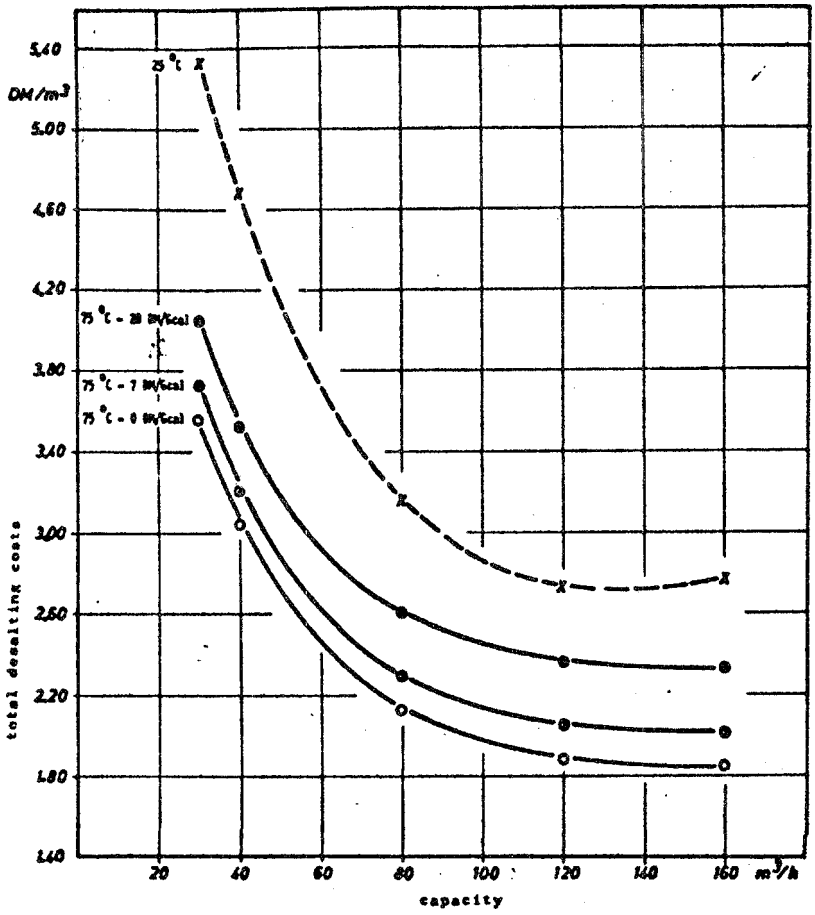


図２．４．１３　Total costs of desalting seawater (35,000 ppm) as a function of plant capacity
Parameter: Temperature and price for thermal energy

incurred for interest and 0.67 percent/year of the total capital cost for other expenses (taxes, insurance).

- Maintenance and repair: 2.5 percent/year of the total capital cost
  This includes: labor costs in the amount of 1 percent and material costs in the amount of 1.5 percent. This percentage does not include the membrane replacement costs.
- Staff expenses
  An engineer with a monthly salary of DM 12,000 and a technician with a monthly salary of DM 8,000 (both including overhead) have been envisaged for operating the plant, so that the annual staff expenses would amount to about DM 240,000. The staff expenses have been assumed to be independent of the plant capacity.
- Membrane replacement
  The average membranelife has been assumed to be three

4．5　波及効果

1）耐熱性の応用

㋑　食品工業、パルプ工業での水、有価物回収プロセスへ応用

2）耐有機溶剤性

㋑　石油、化学プラントでの分離、濃縮プロセスに応用

㋺　下水処理への応用

㋩　廃油回収

第５章　食品醗酵技術の応用分野

５．１　内外技術の現状

食品・醗酵工業への膜の応用に関する研究は最近とみに盛んになってきており、多方面にわたり数多くの研究があるが、実際に工業プロセスとして確立しているものは、まだ極めて少い。

以下、具体例をあげながら、技術の現状を概説する。

(1)　食品工業分野

この分野での膜の利用目的は大きくわけて次の三つに分かれる。

(i)　有価物の回収

(ii)　製品の品質の改良

(iii)　プロセスの改良

使用される膜は目的によって逆浸透膜及び限外濾過膜が使いわけられており、場合によってはこの両者が組み合されて使われている。単位操作として考えた場合には、膜による操作は濃縮と分画分離である。

①　乳業への応用

この分野で最も大きな成果をあげているのが、チーズホエーの限外濾過膜及び逆浸透膜による処理で、チーズホエー廃水のBODを低下させると共に、今まで棄てられていた蛋白を回収することにより、十分に回収利益を生みだすことから、既にパイロットの段階をすぎて、今や商業的な運転の段階に入っているものである。

図２．５．１にチーズホエーの膜処理の工程図と、各工程での液の組成を示す。限外濾過ににより蛋白質は１０倍に濃縮され、乳糖は逆浸透によって回収される。

また、分画分子量１０,０００～２０,０００の限外濾過膜でチーズホエーを処理し、いろいろな倍率で濃縮したときの各成分の濃度変化を表２．５。１に示す。

その他の例としては、脱脂乳を限外濾過膜で濃縮すると、ホ

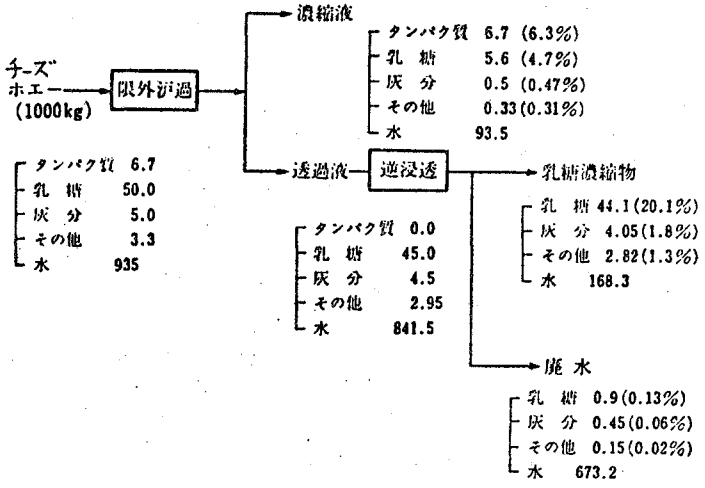


図２．５．１　チーズホエーの膜処理工程（単位：Kg）

表２．５．１　チーズホエーの限外濾過処理による各成分の濃度変化　（%）

濃縮倍数（倍）	原液	5倍	10倍	20倍	40倍
透過液回収率	0	80	90	95	97.5
全固形分濃度	6.6	9.1	11.9	17.1	26.0
タンパク質	0.67	3.3	6.3	11.9	21.2
非タンパク態窒素	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
乳糖	5.0	4.9	4.9	4.4	4.4
乳酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
灰分	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
タンパク質：乳糖	1：7	2：3	7：5	3：1	5：1

エー排除工程を経ずしてソフトチーズを製造することができるようになり、チーズ中への蛋白の移行率は従来法の 78.7% に比較して限外濾過膜法では 94.4% に向上するという。

② 大豆処理工業への応用

大豆蛋白工業での大豆ホエー、豆腐やみそなどの製造時の廃水の中などには、かなりの量の蛋白質が含まれている。この蛋白質の回収に限外濾過膜及び逆浸透膜を使用して成果をあげている。

図2・5・2に大豆ホエーの膜による処理工程と固形物の移動収支を示すが、蛋白質の 98.6% が回収されることが示されている。

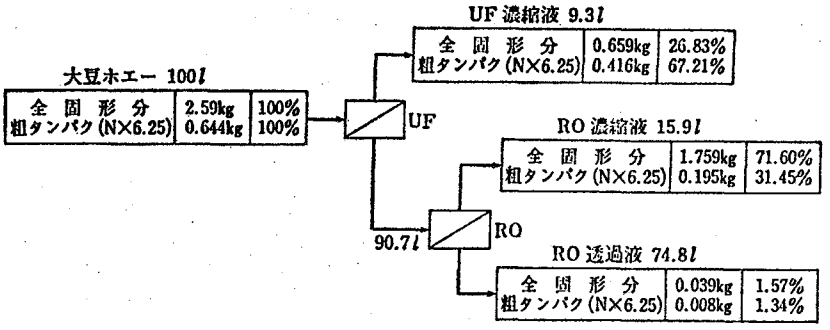


図2・5・2　大豆ホエーの膜処理工程と固形物移動収支

また、豆乳の濃縮、豆乳中の低分子物質の除去による品質の改善などにも限外濾過膜の利用が考えられている。

③ 果汁の濃縮に関しては、果汁のもつ自然の資質をこわさず、成分変化が少なく、しかも鮮度を維持できる濃縮法の開発が望まれているが、無加熱の濃縮法として、膜分離法による濃縮法に期待が寄せられている。果汁の濃縮には逆浸透膜が使われる場合がほとんどであるが、特殊な目的には限外濾過膜が使われる場合もある。逆浸透膜による濃縮では浸透圧の関係で経済的に濃縮できるのは2～4倍が限界であり、従来の方法による4～6倍の濃縮に比較して低いため、まだ工業的に受けいれられる段階には至っていない。ただ、香気成分である揮発成分は逆浸透法の場合の方がよりよく保持されているので、こういった特徴を生かした商品作りが試みられている。

④ 卵白の濃縮

卵白は菓子及びパン製造業において多量に使われているが、品質の良い乾燥卵白を得る方法として膜による低分子物質の除去と濃縮とが研究されている。使用される膜としては逆浸透膜よりも限外濾過膜の方が　a）褐変の原因となるブドウ糖の除去　b）浸透圧　c）運転圧力　d）装置コスト等の点で有利であると考えられている。

表2.5.2　限外濾過、噴霧乾燥、凍結乾燥コストの比較

単位操作	コスト（セント/lb除去された水）
限外沪過法	0.206
噴霧乾燥法	0.950
凍結乾燥法	7～15

２５万 lb/day の生卵白を処理する工場を仮定して固形分２５％まで濃縮する場合の、限外濾過法、噴霧乾燥法及び凍結乾燥法について、１ lb の水を除去するのに要するコストが表２．５．２ のように計算されている。

⑤ 製糖工業への応用

逆浸透膜による糖汁の濃縮、廃糖密の食用化、廃水の処理等の研究が行われているが、砂糖の値段が比較的安いこと、微生物による汚染がおこりやすいことなどの理由により、実用化にまで至っているものはほとんどない。

⑥ デンプン廃液処理

バレイショデンプン廃液中の蛋白を限外濾過と逆浸透の組合せで回収し、動物の飼料とするという研究が行なわれており、すでにパイロットプラントのテストを終了している。バレイショデンプン廃液処理では牛乳のホエーにくらべて微細なデンプン粕や泥状物、変性蛋白のために発泡しやすく取扱いにくい、また目詰りをおこしやすいといった問題点を有している。

バレイショデンプン廃液処理の代表的な例として Scholten 社のフローシートを図2.5.3に示す。

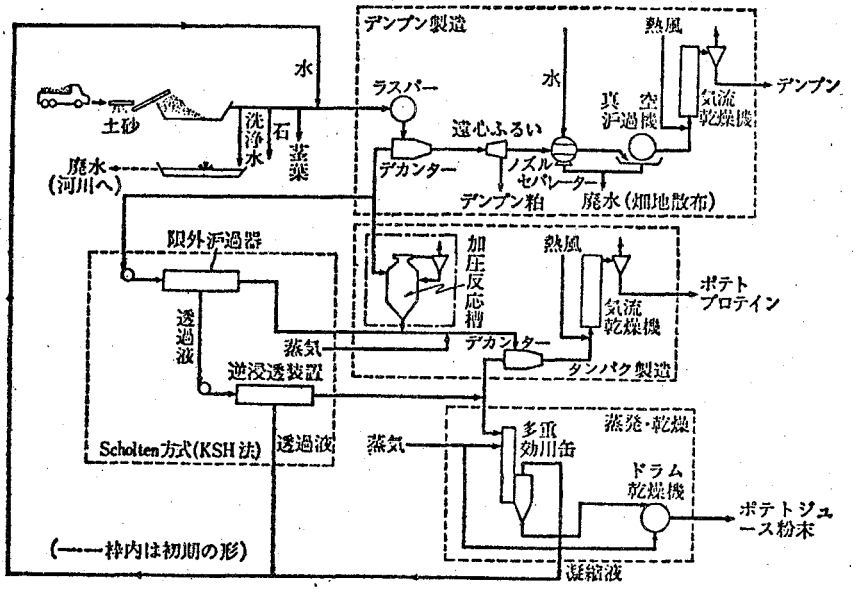


図2.5.3　Scholten 社のデンプン廃液処理のフローシート

⑦ 水産工業への応用

未利用魚肉を破砕して酵素で可溶化した蛋白を濃縮するのに限外濾過膜が用いられている。また、日本ではかまぼこの原料として多量のスケトウダラなどのすり身がつくられているが、この製造工程では可溶性の蛋白質は廃水の中に棄てられている。この蛋白質の回収と廃水の COD の低減とを逆浸透膜で行なうという試みがなされ、一部の設備は実際に稼動している。

逆浸透膜による水産加工工場廃水処理データの一例を表２．５．３に示す。

表2．5．3　水産加工工場の廃水処理

テスト No.	操作圧力 (kg/cm²)	温度 (°C)	運転時間 (h)	原水 COD (ppm)	透過水 COD (ppm)	COD 分離率 (%)	洗浄効率 (%)
1	42	30	10	1 000	70	93	100
2	35	30	10	1 100	66	94	100
3	42	9	10	930	47	95	100
4	35	20	10	1 270	51	96	100

(2)　醗酵工業分野

醗酵工業への膜の応用としては、次の三つが考えられる。

(i)　生成物の分離・濃縮

(ii)　膜を組合せた酵素槽

(iii)　膜を組合せた酵素反応器

この分野もまだ研究段階のものが多く、限外濾過膜による酵素溶液の濃縮がようやく実用化の段階を迎えたという状態である。

①　醗酵生産物の分離・精製

醗酵生産物である酵素、ウィルス、バクテリオファージ等の巨大分子の限外濾過膜による精製、濃縮は、脱塩、濃縮、精製を一挙に行うことができるという大きな特徴をもった極めて有利な方法であり、トリプシン、プロテアーゼなどいくつかの酵素については工業的規模での実験が行なわれている。これらの例を表２．５．４、表２．５．５に示した。

表２．５．４　Abcor社HFA－２００による酵素の濃縮

	amylase/protease (1% 全固形分)	protease (10% 全固形分)
限外沪過膜	HFA-200	HFA-200
圧力 (kg/cm²G)	1.05	1.41
透過速度 (l/m²·hr)	18.7	13.3
酵素阻止率 (%)	97 (amylase) 96 (protease)	99
全固形分阻止率 (%)	——	15～30

表2．5．5　VM－1　膜を使った酵素の濃縮と回収

酵素名	はじめの容積 (ml)	終わりの容積 (ml)	容積濃縮倍率	酵素濃度 (活性 unit/ml) 原液	濃縮液	透過液	回収率 (%)†1
penicillinase	1800	150	12.3	100	950	0	79.3
β-galactosidase	1000	33	30.3	0.75	5.44	0.03	24†3
trypsin†2	1400	310	4.52	24	99.5	0	91.3
trypsin	1320	290	4.56	22.8	79.3	0	76.6

†1　回収率とは（濃縮液中の全酵素)/(原液中の全酵素)×100 である

†2　この場合のみ 11°C で処理した．他はすべて 25～26°C である

†3　この回収率は真の回収率ではない．なぜなら比較のために調製した β-galactosidase 試料は放置するだけで活性が 47% 失われた

しかしながら、特定の酵素だけを分画するためにはまだ分画能がそれほどシャープではなく、現状では図2．5．4に示すような種々の分離手法と組みあわせて、最適の方法をとる必要がある。一方で、分子量分画能のすぐれた限外濾過膜の開発が今後期待される。

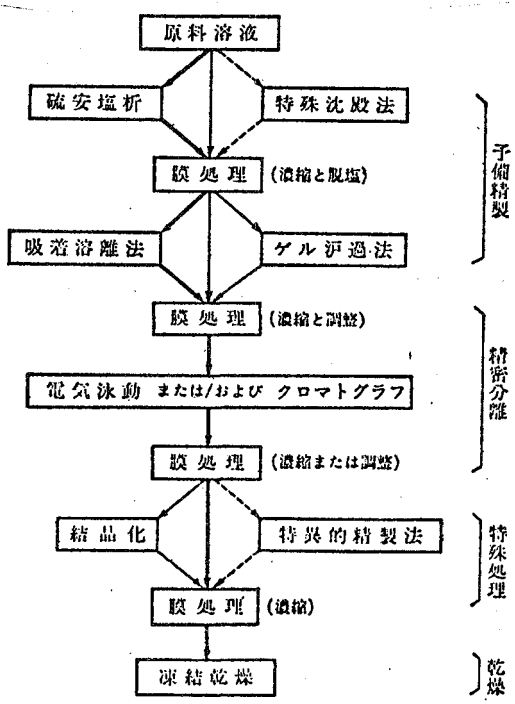


図2．5．4　酵素の精製工程の例

② Membrane Fermentor

膜を醗酵槽と組合せ細胞を培養して酵素を生産させるというシステムを組むと、連続的に培養液の供給及び生産物の取出しが可能となり、また、細胞からの代謝毒物が膜によっ除去されることから、生育する細胞の密度も増加し、極めて効率の良い醗酵槽となる。このための膜としては限外濾過膜が使われている。工業プロセスとしての利用が期待されている。

③ Membrane Reactor

酵素反応と膜分離技術とを結びつけ、酵素反応器システムの一部として膜分離を導入することにより、酵素と生産物とを連続的に分離し、酵素の回収と反復使用を可能にしようとする研究が、更に進んで、膜分離装置を酵素反応器そのものとして使用し、酵素を固定化した状態で使用して反応生産物を連続的に取り出すというMembrane Reactor なるものの研究が盛んに行なわれるようになってきた。Membrane Reactor は使用する膜モジュールの形式によって次のように分類されている。

(i) 攪拌式平膜反応器

(ii) 管状膜反応器

(iii) 中空糸膜反応器

(iv) 半透膜と酵素ゲル層との複合膜反応器

(v) マイクロカプセル化酵素

膜及び膜モジュール形式の選択は、酵素反応の種類によって行われるべきである。

(イ) 攪拌式平膜反応器

この例としては、α－アミラーゼとグルコアミラーゼによるデンプンからのブドウ糖の製造の例があげられる。膜としては、分画分子量 10,000 の限外濾過膜が使われている。

(ロ) 管状膜反応器

この例としては、β－アミラーゼによるアミロペクチンの麦芽糖への転化がある。使用した膜は分画分子量 18,000の管状限外濾過膜である。酵素として、α－アミラーゼとβ－アミラーゼを混合して用いたテストも行われている。

(ハ) 中空糸膜反応器

中空糸の内空あるいは中空糸の外部とケースとの空間に酵素液を充塡し、膜の反対側に基質溶液を流して基質分子を膜透過させ、酵素反応によって生ずる反応生成物を再び膜透過させて基質溶液中に取り出すもので、この例としては、α－ガラクトシダーゼによる豆乳中のラフィノースおよびスタキオース分解、アルコール脱水素酵素によるエタノールのアセトアルデヒドへの転化、その他非常に多くの例がある。

(ニ) 半透膜と酵素ゲル層との複合膜反応器

限外濾過膜で酵素液を加圧濃縮すると膜上に酵素蛋白質のゲル層が生じる。この酵素ゲル層と限外濾過膜の複合膜を一種の固定化酵素として利用したもので、この例としては、酸性ホスファターゼ水溶液を酢酸セルロース膜で完全に濃縮してゲル層とし、基質溶液を加圧透過させて、基質が膜内を通過する間に酵素反応を行わせ、透過液中に反応生成物を得るという例がある。

(ホ) マイクロカプセル化酵素

半透膜でマイクロカプセルをつくり、その内部に酵素を包括して固定化し、槽型あるいは管型反応器で反応させ、酵素を反復使用するもので、基質分子はカプセルの壁膜を通って内部へ拡散していって酵素反応を受け、反応生成物は再び壁膜内を拡散してカプセル化して人工腎臓として応用しようとするもの、M. denitribicans を菌体のまま、あるいは菌体抽出物を液体膜に抱括して、廃水中の NO_3^-, NO_2^- の還元を試みているものなどがある。

5．2 食品・醗酵分野での膜への要求性能

食品醗酵分野で使用される膜への要求性能としては次のようなものがあげられる。

(1) 耐薬品性

滅菌のために装置を薬品で処理することがあるので耐薬品性が要求される。酸、アルカリ、塩素、酸化剤、第四級アンモニウム化合物、ヨウ素等に対する安定性が要求される。

(2) 耐熱性

滅菌、洗浄や処理液の粘度を低下させるなどのため、温度をあげることがあるので耐熱性が要求される。

また、蒸気滅菌が可能であると、そのメリットは大きい。

(3) 機械的強度

単に破裂しないというだけでなく、圧力による変形によって膜の性能が変化しないということが要求される。

(4) 耐微生物性

微生物によって分解されないことが重要である。

(5) 耐汚染性

膜面に付着物がつきにくいこと、また、たとえ付着したとしても機械的手段あるいは薬品処理によって簡単に洗浄できること、また、目詰りがおこりにくいことなどが要求される。

(6) 無 毒 性

食品用途に使用するのであるから、膜から人体に対する有毒物質が出ないことはもちろんであるが、醗酵に使用する場合には微生物に対する有害物質が出ないことが要求される。

(7) 分画特性

選択的に特定の物質を精製しようとする場合にはシャープな分画特性が要求される。

5．3 技術開発達成の見通し

上記5．2の要求性を満した膜及びシステムを開発する。

開発期間　6年間

達 成 度

初年度……膜素材の探索、製膜法調査　、問題点の確認

2年度 } … { 製膜法の開発
3年度 } … { 膜性能の把握

4年度 } …システムの開発
5年度 }

6年度……最適化、システム完成

5．4 市場規模

食品、醗酵分野への膜の応用はまだほとんどが研究段階であり、工業化されたものが極めて少いので、顕在市場はほとんどないというのが実状である。潜在市場として考えられており、顕在化が近いと思われるものを以下に列記する。

市　場

チーズホエーの処理

大豆ホエーの処理

みそ、豆腐製造廃水よりの蛋白の回収

バレイショデンプン製造時の廃水よりの蛋白の回収

かまぼこ原料すり身製造時の廃水よりの蛋白の回収

酵素の精製・濃縮

卵白の濃縮

清酒のおり下げ

5．5 競合他技術との比較

食品・醗酵工業分野に膜を応用することのメリットは次の点にある。

(1) 加熱することなく分離濃縮ができ、かつ、クローズドシステムで酸素の影響を受けずに操作が

ができるので、熱や酸素によって影響を受けやすい食品工業や醗酵工業には有利である。

(2) 操作は加圧、移送、リサイクルのみで非常に簡単であるので、食品・醗酵工業での利用に向いている。

(3) 水を分離する場合、膜法は相の変化を伴うことがないのでエネルギーの損失が少く、操作も簡単で、蒸発濃縮法や冷凍濃縮法の費用の $\frac{1}{2}$ ～ $\frac{1}{5}$ でよく、さらに装置も小型、構造も単純なため設備費も安くすむ。

(4) 稀薄溶液中の微量成分の回収、低濃度溶液の濃縮など、今までの方法では実施がむずかしかったものの処理が可能である。

(5) 物質は膜の厚さ 1㎜以下といったわずかな距離の移動だけで分離が可能で、移動に伴う変化がなくてすむ。

(6) 醗酵工業では基質にデンプンやセルロースのような高分子物質を用いることがあるが、このような高分子物質を分解して、低分子物質を生産する場合、分離に膜法を用いると目的物質を生産すると同時に原料の高分子物質及び酵素とから分離することができる。今日、醗酵工業では反応操作は回分式が一般的であるが、これが連続式になるということは大きなメリットである。

(7) 酵素反応において高価な酵素を回収、反復使用できるということは大きなメリットである。

(8) 酵素の精製に膜法を応用すると、脱塩、濃縮、分画を同時に行うことができ、しかも大量の酵素の精製には膜法は適している。

(9) 醗酵工業では無菌化処理が重要となるが、この無菌化処理に膜法は利用でき、用水の無菌化、生成物の無菌化などに用いられている。

(10) 溶液に圧力を加えるだけで実施できる膜分離は、PH や化学反応によって沈でんなどの相変化をおこさせて分離する方法と異なって、生成物の化学変化を伴う危険が少い。

(11) 吸着法やクロマト法では濃厚溶液では処理できないので分離後は液が稀薄溶液となってしまう場合が多いが、膜法では分離と濃縮が同時にできる。

一方、膜法のデメリットとしては次のようなことが考えられる。

(1) 逆浸透法、限外濾過法いずれの場合にも、浸透圧、溶液粘度、境膜抵抗などの因子により、高濃度に濃縮することは技術的にも困難であり、経済性の面からも不利となる。

(2) 材質及び性能の面から滅菌方法に制限があり、微生物汚染がおこりやすい。

(3) 膜法は分子量による分離であり、しかもまだ分画特性のシャープな膜が得られていないため、分子量の似かよった化合物の分離は現状では不可能である。

以上のようなメリト・デメリットを勘案したうえ、それぞれ目的によって、膜分離法と他の方法、例えば、イオン交換法、ゲル濾過法、電気泳動法、吸着溶離法、クロマトグラフ法等の方法とを組合せ、最適の方法をとることが必要である。

5．6　波及効果

膜分離による廃水処理は、食品・醗酵工業分野だけの問題ではなく、すべての工業廃水に共通した問題である。

酵素と膜とを組合せたMembrane Reactorはある種の遺伝的な酵素欠損症の患者の治療に使うことも可能ではないかと考えられており、これに関する研究も若干行われはじめている。

無菌水の製造技術は病院用水、医薬品工業用水の製造へ応用でき、その研究も盛んになりつつある。

5．7　大型プロジェクトとしての具体的ターゲット

(1)　セルロース廃棄物からの蛋白質の製造

セルロース廃棄物にセルロース分解酵素セルラーゼを作用させてブドウ糖を作り、それを培養基として酵母を培養してタンパク質をつくるプロセスを膜を利用してつくりあげる。

(2)　Membrane Fermentorによる核酸の生産

核酸を生産する菌をMembrane Fermentorで連続的に培養して核酸を生産させる。

第6章　工業廃水・有価物回収・都市廃水処理

6．1　工業用水の現状

水の用途は、農業用水、生活用水、工業用水の三つに大別される。表2．6．1に用途別の日本の水使用量を示す。

工業用水は、更に補給水と回収水に分類され工業用水の需要が増えているにも拘らず回収水としてまかなうことが大巾に行なわれるようになってきており、補給水の供給は増えているとはいえ工業用水に占める比率は小さくなってきている。

回収は、冷却水を中心に行なわれているものである。

表2．6．2に30人以上の事業所について工業用水の使用量を示す。

次に業種別に昭和50年度の工業用水の使用量をみる。

表2．6．1　日本の水使用量

（単位 億t/年）

	昭33	40	45	50
農業用水	500	500	524	570
工業用水	70	127	175	173
生活用水	34	68	96	116
計	604	695	795	859

（科学技術白書）

表2．6．2　工業用水の使用量

（百万m³/日）

	昭40	42	44	46	48	50
補給水	31	34	39	42	43	40
回収水	18	24	36	53	71	81
計	49	58	75	95	114	121

（工業統計表）

全使用量でみるが、補給水量（≒排出量）でみるか、又は公共工業用水量でみるかで、その順位は大きくかわる。表2．6．3に示す。更に使用水量の規模別に排水処理設備の設置状況、即ち回収水の状況を見ることも重要である。

これを表2．6．4に示す。

表2．6．3　業種別水の使用量　（千m³/日）（昭50）

	補給水	回収水	計
紙・パルプ	9,727	4,124	13,851
化学工業	9,468	33,155	42,624
鉄鋼	4,480	24,730	2,9411
食品	3,994	1,271	5,266
繊維	3,854	698	4,553
輸送機械器具製造	1,118	5,402	6,520
電気　〃	954	724	1,679
石油・石炭製品	952	4,325	5,278
一般機械器具製造	774	388	1,162
ゴム	333	478	811
精密機械	126	28	155
他	4,407	5,903	10,310
計	40,192	81,432	121,624

（工業統計表）

表2.6.4　使用水量の規模別統計（昭47）

使用水規模	事業所数(累積)	使用水量(累積)	内回収水量(累積)
>1,000,000 t/日	9	13,402千t/日	11,857千t/日
1,000,000 ～100,000	194	62,169	45,346
100,000 ～ 10,000	961	85,286	55,863
10,000 ～ 1,000	4,836	97,113	57,227
< 1,000	58,692	101,674	57,373

（工業統計表）

工業用水の用途別分類をすると表2.6.5となる。

このうち、冷却水は、冷却池や冷却塔を通して循環使用されている比率が高い。洗浄水も大規模使用工場では油水分離機や、浮上分離機や浮上分離製造を通して再使用される事が多い。

表2.6.5　工業用水用途別使用比率

ボイラー用	0.4 %
洗浄用	22.3
冷却水	65.6
温調水	0.1
その他	11.6
計	100 %

工業排水処理について膜の応用技術を重点にまとめると次のようになる。

(1)　普及しはじめている技術

①　含油廃水処理（特に乳化油）

UFのみ、UF＋RO、前後処理を含むもの等地域の水質基準や廃水の性質によって多様である。

表2.6.6に処理法による処理水質基準や廃水の相違を示す。この廃水の場合には、BOD.CODに関する処理能力はROと活性汚泥とでほぼ同じである。

表2.6.6　含油乳化廃水の処理効果

	N-Hex	BOD	COD
原液	ppm 41,000	ppm 23,700	ppm 44,000
UF透過液	ppm 31	ppm 2,200	ppm 10,500
UFによる除去率	% 99.9	% 70.7	% 76.1
UF透過液のRO透過液	ppm 4	ppm 40	ppm 260
ROによる除去率	% 87.1	% 98.2	% 97.5
UF透過液	—	ppm 4,210	ppm 2,750
活性汚泥処理後	—	ppm 20	ppm 230
活性汚泥の除去率	—	% 99.5	% 91.7

活性汚泥は比較的高濃度、ROは比較的低濃度に適しているから、UF→活性汚泥→ROと処理すれば効率のよい処理が可能である。

処理後の水は再利用できる可能性があるが、一般に廃水量が少なく、経済効果のない場合が多い。濃縮液は燃焼処理する。乳化廃水は他に適当な処理法がないが、膜法はこのように有効である。この場合、有機質の沈積、微生物の繁殖による膜汚染が激しいので、この対策が必要である。

(2)　検討中の技術

① パルプ排液

日本、米国で精力的に研究されているが実用に至っていない。

ＲＯが適用されるが、他の処理法との組合せが不可欠である。ＲＯは脱塩に利用する例が多く、水の再利用を狙っている。実用に至らない主な原因は経済性のないこと、そのまた原因は膜が厳しい条件に耐えられないこと、膜汚染の激しいこと、膜が高価なことである。

② 総合処理放流水のＲＯ処理

水の再利用を狙ったもので、"Ｎ"分（NH_3，$-NO_2^-$），ＣＯＤ以外は下水より上等の水質を得られるが、こうして得られた水の価格が高く、実用化に至っていない。又濃縮液の処理が問題である。

③ 空調排水のＲＯ処理

水の再利用を目的とするが、現状では特にＲＯ処理をしなくても使える用途に用いられる例が多い。

以上に関する問題点は次のようである。

(i) 工場毎に処理実験、設計が必要

(ii) 一般的に排水処理設備としては膜は高い。現状では普通の方法で処理できないとき、水質規制が厳しいときなど膜を使わざるを得ないところに使われる。

(iii) 濃縮物の処理

(iv) 逆洗水、洗浄水のように膜装置を維持するために自から発生させる汚染物の処理も考慮に入れたシステム設計が必要。

(v) 規模の効果を発揮しにくい。これは処理量が膜面積に比例し、膜価格が設備費、経費に占める比率が高いためである。

(vi) ＰＨが濃縮するにつれて変化したり、膜近傍は液平均と異なることを考慮してＰＨ管理しないと、無機物沈澱、コロイド凝縮などによる目詰まりをおこす。

要するに安い膜、膜汚染対策（膜自体の改良、システム設計）、強い膜が必要である。

６．２ 都市排水（下水処理）の現状

(1) 日本における公共下水処理場は５１年度継続新設合計５２６ケ所すべてが活性汚泥法で計画されている。これが４８年度には活性汚泥法２０８ケ所、散水ろ床法７５ケ所であった。この散水ろ床法が使われなくなったのはハエ発生、臭気の発生もあるが、広大な敷地面積を必要とするためであろう。（'７８ 日本上下水道総覧 pp118）（日本水道新聞社 ５３）

(2) 活性汚泥法、散水ろ床法のいずれにせよ微生物の作用による有機物の除去処理である。したがって工場排水中の重金属や毒物等の流入に対しては処理の機能を有しないばかりか、公共下水道の正常な維持管理もそこなわれる。（'７８ 日本上下水道総覧 pp108）

(3) 実際の下水は表２．６．７のような方法により処理されており、処理後の水についても合わせて示す。

（水需給と用排水の合理化 pp31（51.3） 機械振興協会）

表2.6.7　下水処理法と処理レベル

流入水（下水）		処理水	
BOD	50～1000ppm の範囲に73%	活性汚泥	<100ppm に97%
SS	10～1000ppm	凝集沈澱	<100ppm に94%
油分	～ 1000ppm	油水分離装置	< 20ppm に95%

尚、下水の1例として食堂の排水というものは、PH 5.5～6.5　BOD400～450ppm、SS 100～150ppm、油分50～60ppm 程度のものとのことである。（遠藤資源の風景 S53）

又'78 日本上下水道総覧pp110 の記述によれば

「下水高度処理の範囲は、BODでいうと、二次処理水に対する20ppm から上水の取水限界とされている3～5 ppmまでの間にあるが、河川水の希釈効果が期待できぬ大都市地域では、BOD 10ppm 以下にすることが要求されることになる」

とのことであり

「現行の活性汚泥法による生物処理では、リン、チッソの除去率は20～40%とされているので好ましいレベルの PO_4^{-3} 0.01～0.03ppm、N 0.2～0.7ppm にするためには、高度処理の導入が不可欠となってくる。」

とのことが強調されている。

そして、下水処理技術最近の動向として同書pp119に「酸素活性汚泥法」が上げられているが、これは1968年UCCがはじめておこなったものであり、1976.6 現在世界で50ケ所で稼動66ケ所で建設中である。

用途的には、工場排水に対する除害施設として適用出来るものでありパルプ、製紙の工場への利用が75%をしめる。

この方法の発端は、活性汚泥法のランニングコストの50%が水中に酸素を吹きこむブロワーの電力代であることから酸素の溶入効率の高いディフューザー開発につとめたが、結局空気をつかうかぎりどうにもならぬことがわかった。又空気を大量におくりこむとフロックが細分化され沈澱池の効率もおちたからであり、純酸素を用いることによって問題解決をはかっている。別にでてくる膜による O_2/N_2 分離技術の一つの用途となろう。

次に都市排水処理の1例として関西新空港の場合を紹介する。

関西新空港の中水計画

（大阪科学技術センター「関西新空港周辺地域整備」５２．３）

a）空港使用水

	総　量	陸上部	海上部	
使用上水	13.2千m³/日	5.1	8.1	1.1千t/日は雨水利用
中水	5.5	3.7	1.8	
計	18.7	8.8	9.9	
下水	18.7	8.8	9.9	
下水汚泥	24.7t/日	11.6	13.1	70％wet

b）設　　備

上水：海水淡水化：多段蒸溜装置　6000m³/日　3基

雨水浄化　：凝集沈澱－急速砂濾過－活性炭吸着－塩素消毒

雨水貯溜能力　70,000m³

中水：1次処理……浮遊物、ＳＳの除去

2次処理……活性汚泥によるBODの除去

3次処理……生物脱硝、凝集沈澱槽（脱リン）、砂濾過、（ＳＳ除去）、活性炭吸着　消毒

この中水＝下水処理のフローチャートを添付し第２．６．１図とする。すなわち本計画では中水といっても、上水なみの品質をもつように計画しているのである。

問題点は次のようである

(i)　処理水は工水より高価

(ii)　処理後もスケール成分（$\overset{Fe}{Si}$,$\overset{Mm}{Ca}$），"N"（NH_3，$-NO_2$，$-NO_3$）、溶解有機物が残りやすく、サビやスライムを発生しやすい。

(iii)　膜応用技術を利用した場合、膜価格と膜へ入れるための前処理が高くつく。

(iv)　濃縮された無機塩分の処置

(v)　汚泥の処分

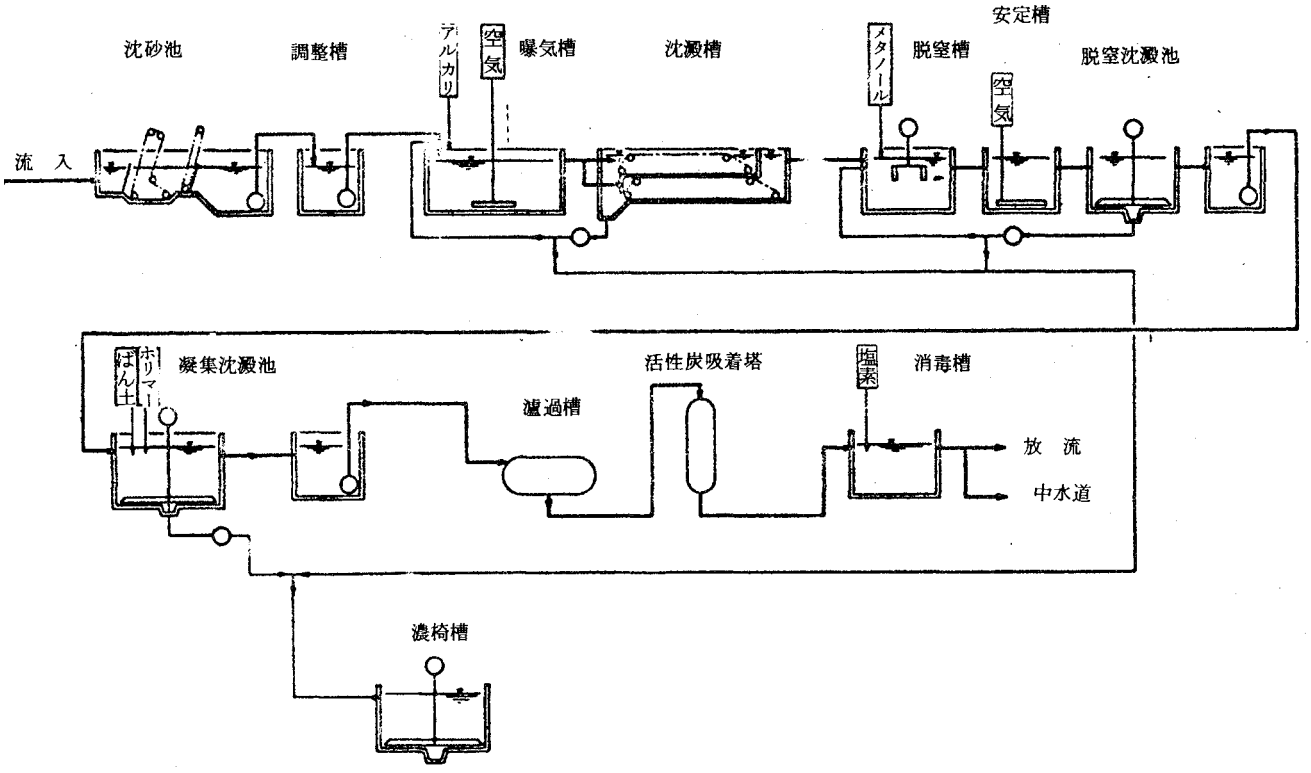


図2．6．1　下水処理フローシート

6．3　有価物回収の現状

よく話題に上る膜を応用した回収技術を、実用化の段階別に分離し、要点、問題点をまとめる。

(1)　回収なしでは考えられないもの

①　電着塗料回収

自動車電着塗装ラインにUFを利用したクローズドシステムが日米欧の大部分の自動車会社で採用され、日本国内だけで300ライン近く稼動中といわれる。又日本独特のものとしてROを利用した。アルミサッシ電着塗装ラインのクローズド化がここ数年来急速に実用化され30ラインを越えたといわれる。

塗料が高価なため経済効果が大きく、短期間で投資を回収できる。

(2)　普及しはじめているもの

①　水洗水よりのNi めっき液の回収

Ni めっきラインの水洗水をRO処理して濃縮液はめっき液槽へ、透過水は水洗用水として再利用される。Ni が高価なため経済効果大きく数ケ月～十数ケ月で投資を回収できるといわれる。

他のめっき浴ではPHが酸性やアルカリ性に偏っていたり、膜処理に伴なう浴成分の変化などのため、まだ実用の域に達しないようだ。

② 脱脂液の長寿命化

脱脂液中に蓄積する油分や固形分をUF を用いて分解することにより脱脂液の性能を安定させ、且つ液の更新頻度を大巾に減少させて、廃液処理負荷をさげる点にある。ただし従来の高PH 、高温の脱脂液では膜を適用できず、膜が使えるように脱脂液、条件から変えなければならない。

(3) 検討中のもの

① 繊維産業におけるPVA 回収

PVA を糊として使ったあとの、糊ぬき廃水よりのPVA をUFによって回収しようとするものであるが、PVA が高価ではないため、活性汚泥処理してしまった方が経済的な場合が多い。しかし活性汚泥処理が比較的困難なため、膜価格が下がれば実用化される可能性がある。

② ポリマーテックス回収

ポリマーメーカー、不織布メーカーなどの洗浄排水よりUF を用いて酢酸ビニル、PVA、SB、ABS などのラテックスを回収しようとの試みもある。

やはり膜価格を下げることが必要であるが、この他に目詰まりしない膜、或は容易に洗浄できる膜が要求される。

③ 金属回収

写真産業における銀コロイド回収、金属表面処理水洗水や酸洗廃液よりの金属回収がある。Ni めっきのように濃縮液をそのまま再利用できないから、有価金属を濃縮液から抽出(分離)しなければならない。従って濃縮度を上げるため、蒸発法などを併用しなければならないこと。大規模に抽出しなければ採算がとりにくいので、発生源から処理工場への運搬まで含めたシステム化が必要など課題が多い。又膜も広いPH 範囲に耐え、汚染に強く、安価なことが要求される。

④ Peel oil 回収

カンキツ類処理廃水中に含まれるPeel oil は遠心分離により大部分回収されるが、1%程度残る。これが活性汚泥処理上悪影響を与えるため、UF を用いた回収が検討されている。実用化されるには安価な膜、汚染に強い膜の開発が必要である。

⑤ 水溶切削油の循環利用

(2)−②項と同様な目的、方法であるが、採算性が問題である。

⑥ そ の 他

(i) でんぷん製造、コンスターチ、繊維産業(糊)などの廃水中よりのでんぷん回収

(ii) 肉・魚加工廃水よりのタンパク回収

(iii) 大豆乳漿よりのタンパク回収

など従来法での処理に問題の多い高濃度廃水への適用が検討されているが、回収物の価格が低いこと、他の方法と併用して濃縮しなければならないこと、膜汚染が激しいことなど問題が多い。

以上問題点をまとめると次のようになる。

(イ) 業種毎に回収・再利用実験、設計が必要、且つ企業機密がからみやすい。

(ロ) 採算性 ― 主に膜の価格が安くなること（勿論処理量あたりの）が必要。

(ハ) 生産プロセス変更をも考慮したシステム化が必要。

(ニ) 濃縮度に限界あり、電気透析、イオン交換、蒸発、電解など他の方法と組合せ、最も効率のよい点をみつけなければならない。

(ホ) 循環使用する場合、蓄積してくる不純分への対策が必要。

(ヘ) 膜汚染対策

- 膜材質、モジュール形状
- 前処理
- 洗浄方法と洗浄廃液の処理

現実には以上各項における制約条件を考慮したうえで、TotalSystemとしての最適点を求める必要がある。膜に対する制約が少なくなるに従って、回収再利用は広範囲に実施されるようになるであろう。

6．4 経 済 性

機械振興協会「水需要と用排水合理化のあり方」（51．3）によれば、次の数字があげられており、脱塩用としては電気透析がもっとも安価となっている。（表2．6．8, 2．6．9, 2．6．10）ところがこの内容をみてみると表2．6．9に使用された設備費と運転費にみあう水の品質が37の方法それぞれについて同じでない。

表2．6．8 超高級処理の処理性能及び処理コスト

処理名	使用目的	性状（ppm） 入力水 TDS	入力水 BOD	処理水 TDS	処理水 BOD	処理容量（m³）	設備投資額（億円）	減価償却＋利子(10%)（円/m³）	運転経費（円/m³）（人件費は除く）
電気透析	かん水脱塩	1,000	5	<500	5	1,500	2.9	113.	11.06
	〃	1,100	5	<500	5	3,000	4.0	83.	9.06
	回収利用（75%回収）	300	5	200	5	4,000	5.1	69.	11.40
	〃	300	5	200	5	4,200	4.4	75.	12.10
	〃	300	5	200	5	6,600	6.8	56.	10.10
逆浸透	回収利用（67%回収）	1,800	―	200	―	1,000	2.0	―	24.0
	〃	1,800	―	200	―	500	1.1	―	27.0
	〃	1,800	―	200	―	1,500	2.5	―	24.0
	〃	300	5	(注1) 30	5	4,200	3.4	64.	24.0
イオン交換	回収利用（80%回収）	300	5	―	5	4,200	2.8	―	65.0

東京都公害局「工業用水使用合理化基礎調査報告書(1)」より作成

（注1） 脱塩率90%を仮定
（注2） 再生時の予備として2ライン設置
陰イオン交換樹脂塔 26,000ℓ
陽 〃 20,000ℓ

又、運転コスト内わけをみても、逆浸透の電力代が約 12円/m³電気透析の電力代が 7円/m³とい表2・6・9の記述もひっかかる。

おそらくは、現在の逆浸透が目づまり防止のため高圧水を大量に巡環していることに起因しているものだろうが、これなども大幅に改善の可能性がある。

表2・6・9　超高級処理処理コストと処理容量入出力水質との関係

(i) 設備投資費

処理装置名	設備投資費 内訳	総設備投資費 (億円) (4,200m³/日規模)	内訳の総設備投資費にしめる構成 (%)	処理容量、入出力水質との関係
逆浸透圧	脱塩装置本体	3.4	20	処理容量に比例
	その他		80	処理容量が2倍になると、コスト15倍
イオン交換	総建設費	2.8	100	イオン交換樹脂量(塩類濃度×処理容量に比例)
		—	—	が2倍になるとコスト1.5倍
電気透析	脱塩装置本体	4.4	20	(原水濃度/脱塩水濃度)×処理容量に比例
	その他		80	処理容量が2倍になるとコスト1.5倍

(ii) 運転コスト

処理装置名	運転コスト 内訳	総運転コスト (円/m³)	内訳の総運転コストにしめる構成 (%)	処理容量、入出力水質との関係
逆浸透圧	電力費	24.0	50	処理容量が2倍になるとコスト1.5倍のスケールメリット
	膜交換費	〃	45	一定
	薬費	〃	5	同上
イオン交換	電力費	65.0	3	処理容量が2倍になるとコスト1.5倍のスケールメリット
	樹脂補充費	〃	10	樹脂量(入力水塩類濃度)に比例
	薬品費	〃	87	同上
電気透析	電力費	12.1	60	処理容量が2倍になるとコスト1.5倍のスケールメリット
	膜交換費	〃	39	(原水塩類濃度/脱塩水濃度)に比例
	薬品費	〃	1	一定

表2．6．10　超高級処理コスト式

(i) 設備投資費

処理機器名	コスト式（単位 億円）
逆浸透圧	$3.4\times0.8\times\left(\frac{\text{処理容量}(m^3/\text{日})}{4200}\right)^{0.585}+3.4\times0.2\times\left(\frac{\text{処理容量}(m^3/\text{日})}{4200}\right)$ （装置本体以外の建設費）　（装置本体建設費）
イオン交換	$2.8\times\left(\frac{\text{入力水塩類濃度}(ppm)\times\text{処理容量}(m^3/\text{日})}{55\times20,000}\right)^{0.585}$ （設備投資費）
電気透析	$4.4\times0.8\times\left(\frac{\text{処理容量}(m^3/\text{日})}{4200}\right)^{0.585}+4.4\times0.2\times\left(\frac{\text{入力水塩類濃度}/\text{出力水塩類濃度}\times\text{処理容量}}{300/200\times4200}\right)$ （装置本体以外の建設費）　（装置本体建設費）

(ii) 運転コスト

処理機器名	コスト式（単位 円/m^3）
逆浸透圧	$24.0\times0.5\times\left(\frac{\text{処理容量}(m^3/\text{日})}{4200}\right)^{0.585}+24.0\times0.5$
イオン交換	$65.0\times0.91\times\left(\frac{\text{入力水塩類濃度}(ppm)}{300}\right)65.0\times0.03\times\left(\frac{\text{処理容量}(m^3/\text{日})0.585}{4200}\right)$
電気透析	$12.1\times0.6\times\left(\frac{\text{処理容量}(m^3/\text{日})0.585}{4200}\right)+12.1\times0.4\times\left(\frac{\text{入力水塩類濃度}/\text{出力水塩類濃度}}{300/200}\right)$

また、東京都職員研修所、海外研修報告No.8「下水三次処理対策」（53.3）pp23～pp24によるアメリカでの試算通でもやはり電気透析の方が逆浸透より安価となっている（表2．6．11）が、55年度に活性汚泥法を経た二次処理水の三次高度処理を計画中とのことゆえ、その結果を待ちたい。

表2.6.11　10MGD施設でのコスト比較（セント/1000ガロン当り）

処理プロセス	資本償却（20年払，年利5%）	運転管理費	計（千ガロン当り）	備考
逆浸透法	総額 4,020,000 ドル 1000ガロン当り 8.8 セント	薬品 7.3 膜交換 14.4 維持資材 2.6 電力 7.0 人件費 1.5 計 32.8セント	41.6セント	1. 流入水TDS=700mg/ℓ 処理水TDS=100mg/ℓ 2. 膜通過水量=10ガロン/日・平方フィート 寿命2年間 3. 回収水量比=85%
電気透析法	総額 1,764,000 ドル 1000ガロン当り 3.9 セント	酸(H_2SO_4) 4.0 洗剤 0.6 膜交換 4.2 維持資材 0.9 電力 2.8 人件費 1.8 計 14.3	18.2セント	同上

6．5　技術開発とその市場性

	有価物回収 毒物回収	工業排水	都市排水
濃縮物	価値あり	今は無価値	近将来も無価値
	↓	↓	↓
処理量	小	小～大	大
	↓	↓	↓
濃縮変動	小	小～大	中　（平均化）
溶解物変動	小	小～大	中　（平均化）
	↓	↓	↓
膜処理例	多		少
	↓		↓
採算	とりやすい		とりにくい
	↓		↓
更に使用範囲広げるには	○広 PH範囲用膜材 ○広 温度範囲用膜 ○膜材 CR	○非汚染性膜→前処理用 ○O_2/N_2 分離膜、UF膜、精密濾過膜を含む他のシステムとの組合せによるCR。	

すなわち、有価物、毒物回収には高性能膜開発により小規模排水の処理システムのより広範囲への適用が急務であり、一方、工場排水・都市排水用には膜単独の開発というよりは他の処理システムとの並用による全体としての低コスト排水処理システムを考えることが必要であろう。このための膜の開発についてのべれば次のようになる。

(1)　高温用 RO. UF用膜

現在最もよく用いられる酢酸セルロース膜は 40～45℃ が限界である。最近開発されつつあるポリスルフォン等では 60℃ 程度まで使えるものもある。

しかし、プロセス内に使用しようとするとき、高温液体が対象になる例が多く現在では一度冷却して膜処理した後、再び加熱するなどエネルギーのロスが大きい。

又使用中の微生物繁殖の防止、滅菌に容易してできること、高温では透過流量が大きくとれることなど高温処理をする利点は大きく、高温用膜が開発されれば更に膜処理法の適用範囲は広くなる。求められる最高温度範囲としては 90～95℃ になろう。

(2)　広 PH範囲内 RO膜

現用の酢酸セルローズ膜は、4～8 である。最近 PH2～14 で使用できるとされる膜も出てきているがこれらは温度に制限あり 40～45℃ 以下で使用する必要がある。

メッキ用、パルプ用などへの適用を考慮したときには、広 PH に高温で耐える必要があり、上記の如く高温に耐え、且つ PH 1～14 に耐える膜が開発されれば有価物回収用として用途は広い。

(3)　非汚染性膜 ― スルフォネート膜

精密濾過 ― 目づまりをおこさない濾過はそれだけで工場内循環水の処理用にも、又下水処理の広面積のいる沈澱処理槽にかえても、非常に有用であろう。ＵＦ・ＲＯ用膜も現在のホロファイバーの最大欠点の一つは目づまりである。

ところで、グレゴールら（サイエンス誌　７８．９　pp70）によれば、汚損物質は水中ではほとんど負電荷をもっている。このため表面にスルホナート基（SO_3^-）をもたした膜は非常に汚損をうけにくいことおよびスルホナート化限外濾過膜を通した下水は通常の２次処理を施した下水と同程度以上の品質を有しており、かつ分離固体は容易に回収廃棄できると報告している。

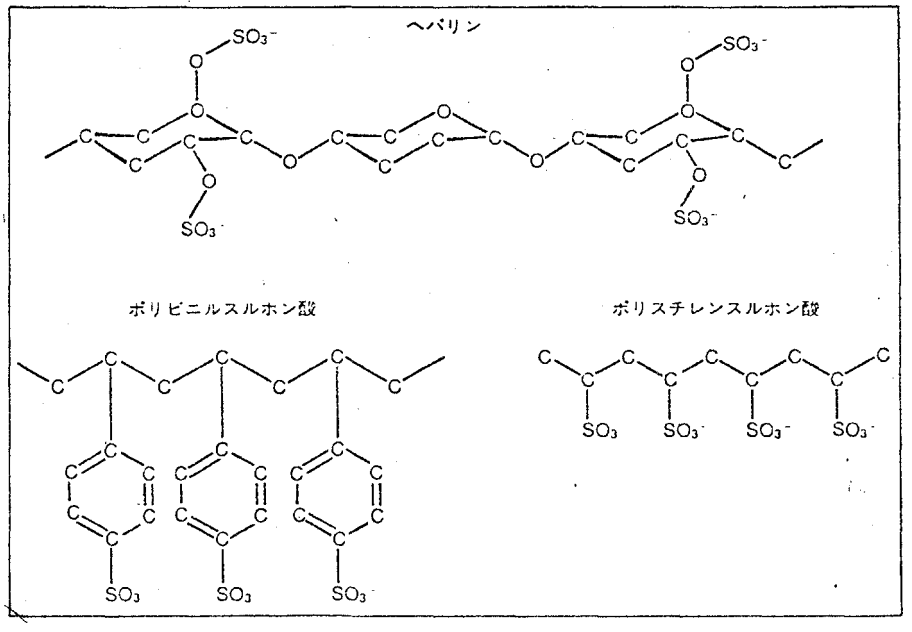


図２．６．２ 汚損を受けない高分子

汚損を受けない高分子は、水に対して、著しく高い親和力を持ち、そのため他の物質が付着できないような性質を与えるスルホナート基（SO_3^-）をその構成成分に持っている。ほとんどの汚損物質は疎水性、すなわち水をはじく性質を持ち、さらに負電荷を帯びている。ヘパリンは、血管を湿った状態に保つ役割を果たしている生体抗汚損物質である。ヘパリンの化学的に活性な部分もやはりスルホナート基である。

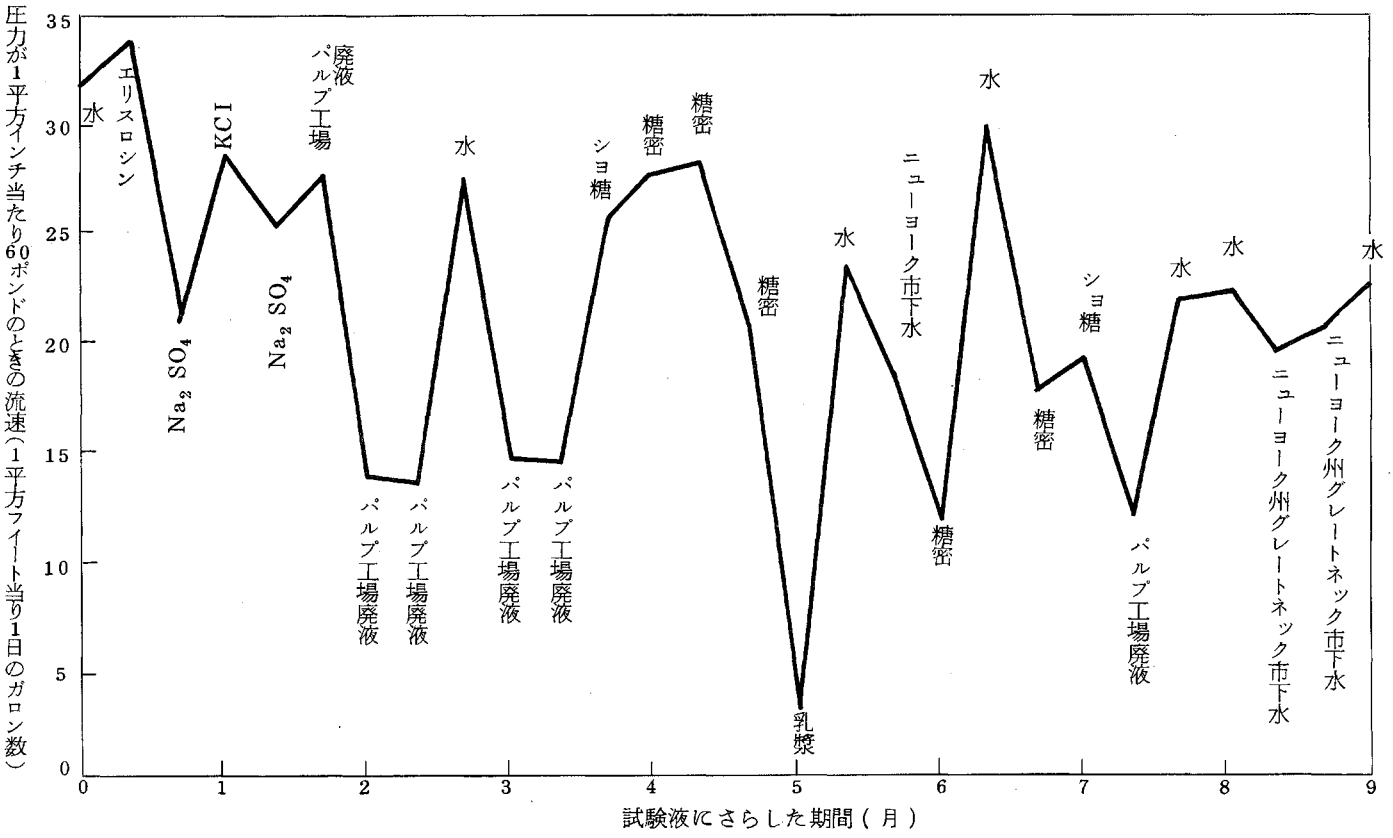


図２．６．３　スルホナート膜の抗汚損性

スルホナート高分子でキャストした膜の抗汚損性は、試験用膜を数ケ月間にわたって一連の試験液に連続的にさらすことによって評価される。パルプ・製紙工場の廃液、糖密、乳漿、下水などは濾過効率に対するきびしい試験材料であり、通常ならば数分ないし数時間のうちに汚損されてしまうが、スルホナート膜は試験期間が終了してもきれいなままである。図に示した流速は、各試験の最後に測定したものである。速度の変化は、細孔の汚損のためではなく、むしろ各溶液によって生じる逆浸透圧の差によるものと思われる。

(4)　O_2/N_2 分離膜（酸素富化膜）

酸素活性汚泥法への適用　省エネルギー効果が大きい。

(5)　高度情報システム ― 特に工場排水の場合

溶解物の変動も、その濃度の変化も最もはげしいのは、中規模工場の排水であろう。各種センサー類の開発とその情報システム化により必要処理法の変更があってはじめて安価な排水高度処理が可能となろう。

６．６　大型プロジェクトとしてのターゲット

(1)　関西新空港……空港内の水使用について回収再生利用の計画（概念）があり問題点をはっきりさせる。

京阪奈研究学園都市……周辺環境の調査と合わせてシステム設計をする。

エネルギー博覧会……博覧会場での水資源の節約をはかると共に、機能性膜の特徴を新システムの実施を行う。

(2) 政府・公共機関における実証実験

新幹線基地

専売公社（アルコール・タバコ等）の各所工場

筑波研究学園都市

(3) 政府プロジェクトとの協同開発

工技院、大プロ、資源再生利用技術システム（S51～56）

通産省エネルギー都市

エンジニアリング振興協会	下水処理システムの見直しと対策
〃	パーム搾油工場排水処理システム
〃	中東向け農業、畜産、食品コンビナート
〃	乾燥地帯に於ける水資源の開発及び再利用システム

(4) そ の 他

工技院：国際研究協力　　科技庁：原子力発電所安全性研究（排水関係）等。

6．7 工業技術院における関連試験研究について

散水ろ床による高濃度廃水の直接処理に関する研究（50～54）

公資研 ・ 特別研究

電解法による産業排水の処理技術に関する研究（49～53）

大工試 ・ 特別研究

パルプ・染色廃水等の脱色処理技術に関する研究（52～54）

東工試 ・ 特別研究

高勾配磁場による産業排水の処理に関する研究（52～54）

電総研 ・ 特別研究

工業団地排水の高度処理に関する研究（51～55）

公資研 ・ 特別研究

臨海型産業排水の総合自動管理システムに関する研究（49～53）

名工試 ・ 特別研究

合成有機化学工場廃水の高度処理に関する研究（52～53）

大工試 ・ 特別研究

寒冷地における工場排水の高度処理に関する研究（52～56）

北開試 ・ 特別研究

水産加工団地の排水処理技術に関する研究（53～55）

東北工試・ 特別研究

合成高分子化合物の生物処理に関する研究（51～54）

微工研　・　特別研究

スラッヂの高度処理技術に関する研究（５２～５６）

公資研　・　特別研究

水質汚濁計測標準に関する研究（５１～５３）

計量研　・　特別研究

排水流量測定法に関する研究（５２～５４）

計量研　・　特別研究

反応速度差を利用した水質計測技術に関する研究（５３～５６）

北開試　・　特別研究

水質保全用高分子材料の開発に関する研究（５０～５４）

繊高研　・　特別研究

パルプ廃液の処理及び有効利用の研究

東工試

用廃水の高度処理

東工試

逆浸透法の研究

東工試

廃水の放射線処理の研究

名工試

廃水の生物学的処理の基礎的研究

公資研

廃水の物理化学的処理の基礎研究

公資研

水中溶存物質の除去の研究

公資研

下水排水の高度処理の研究

北開試

鉱産物・鉱水の処理の研究

東北工試

呈色性高分子膜を用いる分析法の研究

大工試

第7章　メディカルシステムへの応用

医療用途への機能性膜材料の応用という観点から、調査の対象となる応用システムとしては、人工臓器に装着される膜――具体的には人工腎臓、人工肺、人工肝、腹水処理用膜――をとりあげることにする。この他には広義の膜素材として、人工角膜或いはコンタクトレンズも含めても良いと考えられる。

各論に入る前に医療用に使用されている高分子に関する全体像について触れておく。

53年度の医療分野におけるプラスチック素材の全使用量は、約5,300Tonと推定され、その中では塩ビ（使い捨て）が4,400Ton（約83％）を占めており、次いでポリプロピレン440Ton、メタクリル酸250Ton、シリコーン135Tonであり、最も普及している人工腎臓用血液透析膜の素材であるセルロースは約90Ton（約1.7％）を占めるに過ぎない。

一方、医療産業の今後の成長商品として期待される各種人工臓器に要求されるプラスチック素材は、基本的には抗血栓性、組織適合性材料であることが前提であり、その技術開発の困難性に引きかえ、市場規模のあまりに大きくない事および各用途別の要求性能が医工両領域で共通に認識されていないこと等が、この分野での技術の進歩が遅らせている主要因であると考えられる。

以下に今回の調査の対象となる各応用システムの概論について述べる。

7・1　人工腎臓用血液透析膜

普及度が最も大きく、53年度推定では販売量が約26.5万個／月（約300億円）に及ぶとされ、刊行物、論文も多いので、内外技術レベル、開発状況は捉え易い。ポイントは要求性能が吸水時の耐圧強度、溶質透過性、限外沪過性能など、セルロース膜で満足されていたものから、特に中分子量毒性物質（$\overline{M}w = 300 \sim 3,000$）の透過性の向上まで拡張されてきたため、セルロース膜から、PAN、ポリカーボネート、MMA、ポリスルホン等の素材が開発の対象となってきている。更に体内装着等の要求から小型（HF）化が技術開発の目標設定となっており、透析膜の性能向上と競合して、吸着型の技術開発が進んでいる。

市場規模のベースとして、人工腎臓を必要となる患者数の動向をみると、1980年、日内で2.4万人、世界で72万人、1990年には、国内3.8万人、世界114万人と推定されている。非対称膜構造への移行など、他分野の膜利用技術への波及効果は大きい。

(1)　要求性能

1)　尿毒素物質（尿素、クレアチニン、尿酸などの低分子量物質）を透過し、タンパク質分子を透過しないような溶質透過性をもつこと。

2)　適度な水の透過速度をもつこと。

3)　吸水時において十分な機械的強度を有すること。

特に2)の条件を満足する材質として、セルロース膜（銅－アンモニア法、Cuprophan®（ENKA社）が主として使用されてきた。一部ローヌ・プーラン社がポリアクリロントリル（PAN）、東レがポリメチルメタクリレート（PMMA）を使用した透析器を開発している。

(2) 技術レベルの現状

市販透析器一覧表参照 （表2.7．1～表2.7．4）

表2.7.1 市販積層キール型透析器（ディスポーザブル型）

メーカー	扶桑	泉工医科	Gambro	Travenol	B-D Life Support System	Rhône-Poulenc	
製品名	FA-11	10M	Optima	Para-Flo	Vivacell	RP 5	RP 6
膜素材	Cuprophan	同左	同左	同左	同左	同左	ポリアクリロニトリル
大きさ(cm)	4.5×26	—	8×67	—	—	—	—
層数	70	18	17	17	—	16	16
総面積(m^2)	1.13	1.0	1.02	1.0	1.0	1.03	1.03
透過率(ml/h·mmHg)	1.2	3.7	3.5	2.5	4.3	2.0	20.0
クリアランス(ml/min)*							
尿素	135	108	150	150	130	130	143
クレアチニン	105	97	—	121	110	110	120
中分子量	—	BSP 18	—	BSP 37	—	VB_{11} 28	VB_{11} 60
備考	他1種	他1種	他に膜面積0.54, 1.50m^2のものもあり 膜厚7, 13.5μm		他1種	γ線滅菌	

注）滅菌法：エチレンオキサイドによるガス滅菌.
＊ クリアランス測定条件：Q_B=200ml/min, Q_D=500ml/min.

表2.7.2 市販コイル型透析器*

メーカー	JMS	日機装	川澄	泉工医科	DASCO	Organon	Extra-corporeal	Travenol	
製品名	Coil D	NK-85H	DC-7	C-50	SP-1052	C-02	EX 03	UF Ⅱ 15	high UFR
膜素材	Cuprophan	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左	同左
折径(cm)	12	—	12	12	15	15	12.2	15	15
長さ(cm)	5.8	—	3.4	5.0	3.35	4.0	3.5	5.0	3.3
面積(m^2)	1.4	0.87	0.81	1.2	1.0	1.2	0.84	1.5	1.0
透過率(ml/h·200mmHg)	700	700	350	450	350	360	380	510	440
ダイアリザンス(ml/min)									
尿素	195	143	145	—	120	115	155	133	154
クレアチニン	160	118	110	170	90	95	120	110	123
中分子量	—	—	VB_{12} 20	—	—	VB_{12} 28	BSP 45	VB_{12} 28	VB_{12} 22.5
備考	膜面積0.7～1.4m^2までのものあり	膜面積0.7～1.1m^2までのものあり	メッシュ二重で，膜面積に比して高性能	膜面積0.48～1.2m^2までのものあり		γ線滅菌	EX 01～24まで7種	他品種もあり	

注）滅菌法：エチレンオキサイドによるガス滅菌.
＊ クラレ，武田薬品も市販している.

表 2. 7. 3　　中空糸型透析器(1)

メーカー	旭メディカル		Cordis-Dow		東レ	帝人
製品名	AM-10	AM-20	C-DAK 1.3	C-DAK 2.5	B-2-M	TF-15
膜素材	銅アンモニア法再生セルロース	同左	酢酸セルロース法再生セルロース	同左	ポリメチルメタクリレート	酢酸セルロース法再生セルロース
中空糸						
内径 (μm)	200	200	200	200	240	250
膜厚 (μm)	15	15	30	30	40	25
有効長 (mm)	157	183	160	210	190	190
本数	—	—	13 500	20 000	9 500	11 000
有効面積 (m^2)	1.1	1.6	1.3	2.5	1.36	1.6
滅菌法	EO	EO	ホルマリン	ホルマリン	γ線	高圧蒸気
透過率 (ml/h·mmHg)	3.5	4.7	1.7	3.0	4.5	2.5
クリアランス (ml/min)						
尿素	160	176	160	184	150	165
クレアチニン	135	155	133	154	125	135
中分子量	VB_{12} 35	VB_{12} 50	VB_{12} 23	VB_{12} 40	VB_{12} 50	VB_{12} 23
備考	他に AM-09 (0.6m^2) AM-30 (2.1m^2)		他に C-DAK 0.6 (0.6m^2) C-DAK 1.8 (1.8m^2)		他に B-1-M (1.36m^2) B-1-S (0.73m^2)	繊維が交差している

表 2. 7. 4　　中空糸型透析器(2)

メーカー	ニプロ医工	Cobe	Travenol	Extracorporeal	Bentley	テルモ
製品名	NF-01 L	HF-130	CF Model 1500	Tri EX-1	SD-1	クリランス TH 15
膜素材	Cuprophan	同左	同左	同左	同左	同左
中空糸						
内径 (μm)	215	300	215	200	200	300
膜厚 (μm)	16	19	16	11	11	16
有効長 (mm)	160	—	—	150	—	230
本数	9 750	—	11 500	—	8 400	7 000
有効面積 (m^2)	1.25	1.3	1.5	1.0	1.3	1.5
滅菌法	ホルマリン	EO	EO	EO	EO	EO
透過率 (ml/h·mmHg)	3.3	2.8	4.0	—	3.1	4.0
クリアランス (ml/min)						
尿素	155	142	175	150	160	160
クレアチニン	130	123	135	—	134	130
中分子量	VB_{12} 33	VB_{12} 33	BSP 65 VB_{12} 30	—	VB_{12} 37	VB_{12} 40
備考	偏平型 他に NF-01,02,02 L	角型 6列に並べる	他に CF-1200(1.2m^2)			他に TH-10(1.0m^2)

注) クリアランス測定条件：Q_B=200ml/min, Q_D=500ml/min.

(3) 新しい膜の開発目標

① 中分子量毒性物質（分子量 300 ～ 3,000 ）の透過性大

② 低分子量物質の透過性は Cuprophan® 程度

③ 吸水時の破裂強度は Cuprohan® より大

④ 生産コストが安く、品質管理が容易

(4) 内外の技術開発動向

① Monsant 社 (米)

PAN 系膜で中空繊維型透析器を試作したが開発を中止。

② Rhone Poulenc 社 (仏)

PAN 系膜の積層型キール透析器を市販（表 2. 7. 5 参照）。

$CH_2=CHCN/CH_2=C(CH_3)SO_3Na$

（10 モル 70）共重合体。

③ National Institute of Scientific Researeh 社 (米)

表 2. 7. 5 血液透析用膜

項目	ポリカーボネート膜 水中浸漬	ポリカーボネート膜 メタノール中浸漬	Cuprophan PT 150
膜厚 (mil)	1.2	1.6	0.9
破裂強度 (cmHg)	34	20	20
水の透過率 (ml/m²·h·mmHg)			
200 mmHg, 25°C	4.5	—	3.2
200 mmHg, 37°C	7.1	—	3.9
600 mmHg, 25°C	6.8	7.0	3.4
アルブミンの透過性	なし	なし	なし
拡散係数 (分子量) (cm/min×10⁴, 37°C)			
NaCl (58.4)	737	604	707
尿素 (60.1)	837	665	724
クレアチニン (113.1)	519	389	452
リン酸 (約140)	253	210	232
尿酸 (168.1)	429	355	336
シ糖 (342.3)	252	201	164
ビタミン B_{12} (1 355)	108	92	46
イヌリン (5 200)	23	21	8

上記の如き構造を有する（ポリエーテル／ポリカーボネート）ブロック共重合体で、1975 年頃より臨床試験中（表 2. 7. 5 膜特性一覧表）。ヒートシールが可能であり、透析器の小型化、軽量化の可能性がある。

④ Amicon 社 (米)

ポリスルホン系中空繊維膜を開発中。

この他、酢酸セルロースゲル膜、ポリイオンコンプレックス膜なども検討されている。これら技術開発の特徴は、親水性と疎水性部位、非晶部と結晶部、或いは高 Tg 鎖の導入により、溶質透過能と吸水時の強度の向上を図ろうとするもので、機能分担された膜構造の設計が試みられている。

これらの膜の透過性（拡散抵抗）と溶質分子量の関係をまとめたのが図 2. 7. 1 である。

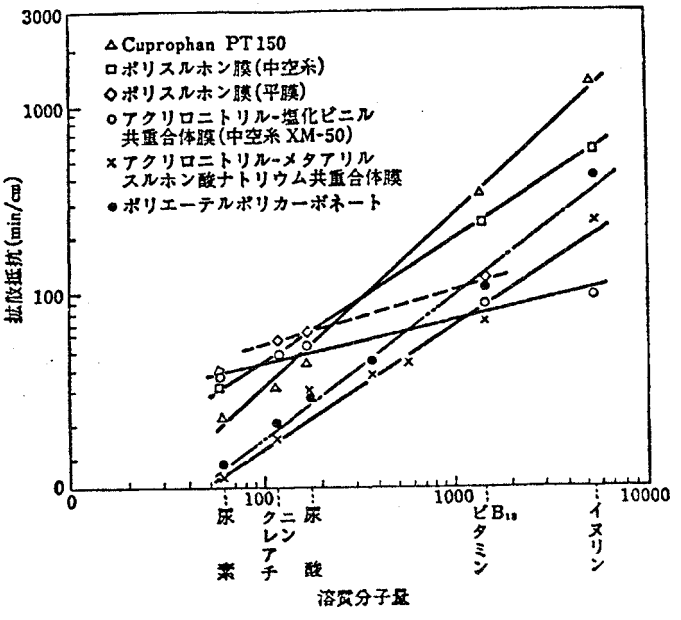


図 2. 7. 1 各種膜の溶質拡散抵抗と溶質分子量との関係

7．2　人工肺用膜

市場規模は　7000個／年 程度（約千億円）で小さく、用途も現状では開心術に限定されるので、マーケットの急激な成長は考えられないが、今後、肺機能不全者の機能代行、荒廃した肺の永久代行物としての埋込型人工肺として伸びている可能性がある。人工肺は、当初、酸素と血液を直接触れさせて血液の酸素加を行なう気泡型、回転円投型、などであったが、溶血等の問題から膜型人工肺へ移行しつつある。この際、素材としては血液適合性に優れ、O_2、CO_2の選択、透過能のある高分子が不可欠である。現在はシリコーンが使用されているが、強度の面で不十分であり、各種の素材が複合材料的見地から開発されつつある。市場の成長性は大きくなくても性能は装置の形状等の工学的要素よりも膜の性能そのものに直接依存するので、素材そのものの技術開発という点では最も魅力にあふれた対象と考えられる。要求性能も比較的明確であり、本目的に適合する素材の開発は、単に膜材にとどまらず、抗血栓性医用材料として拡張的に利用される可能性を秘めており、大型プロジェクトの対象として考慮すべき素質を有していると判断される。

(1)　要求性能

①　酸素、炭酸ガスの選択透過性大

②　血液への溶出物質を含まず化学的に安定

③　優れた血液適合性

④　血液側からの約1 Kg/cm^2 の加圧に耐える強度

⑤　ガス、水蒸気、或いは熱による滅菌が可能

(2)　技術レベルの現状

市販膜型人工肺一覧表参照

急性肺不全患者に対して1～2週間の連続使用可能。

表 2. 7. 6　市販膜型人工肺

メーカー	Edwards		Travenol		Cutter	General Electric	SCI-MED	
商品名	Landé-Edwards		Modulung		Bramson-Cutter	Dual lung	Kolobow	
膜面積, m^2	1	3	0.75	3	5.3	3	1.5	3.5
血液流量, l/min	0.5	1.5	0.75	3	3	2～3	1.5	3.5
充填血液量, ml	180	500	150	600	1000	600	170	370
内蔵熱交換器の有無	無	無	無	無	有	有	無	無

(3)　内外技術開発状況

シリコーンは引裂強度が弱いためポリプロピレン、テフロン等の多孔質膜による補強が検討されている。

①　シリコーンの分子内補強

ポリジメチルシロキサン／ポリカーボネート　ブロック共重合体（GE社）

ポリカボネートにより機械的強度は

表 2. 7. 7　人工肺用膜の性質

ポリマー	構造	膜厚（μ）（メンブレン部分の厚さ(μ)）	ガス透過量 (ml/min m² atom)	
			O_2	CO_2
シリコーンゴム	ポリエステル補強	190(160)	140	770
ポリシロキサンポリカルボナート (MEM-213)	均一膜	50(50)	170	730
超薄ポリアルキルスルホン	多孔質ポリプロピレン膜に塗布	25(2.5)	1100	4600
超薄エチルセルロースパーフロロプチレート	ポリオレフィン不織布に塗布	175(2.5)	880	4700
多孔質ポリプロピレン膜 (Celgard)	多孔質	25(25)	良好	良好
多孔質テフロン膜	多孔質	500(500)	良好	良好

向上、薄膜化が可能となっているが、

ガス透過性も低下し、シリコーン膜とほぼ同等。中空繊維型人工肺が試作されている。

② ブレンド

ポリブテン油またはシリコーン油を分散したポリー4ーメチルペンテンー1

添加した油は膜表面にはなく、血液中への混入は認められない。

③ 多孔質膜

ポリプロピレン、テフロン（表2.7.5参照）。

④ ポリアルキルスルホン

$$CH_3(CH_2)_n CH=CH_2 + SO_2$$

$$\rightarrow \left(\begin{array}{c} CH - CH_2 - \overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}} \\ | \\ (CH_2)_n \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)_n$$

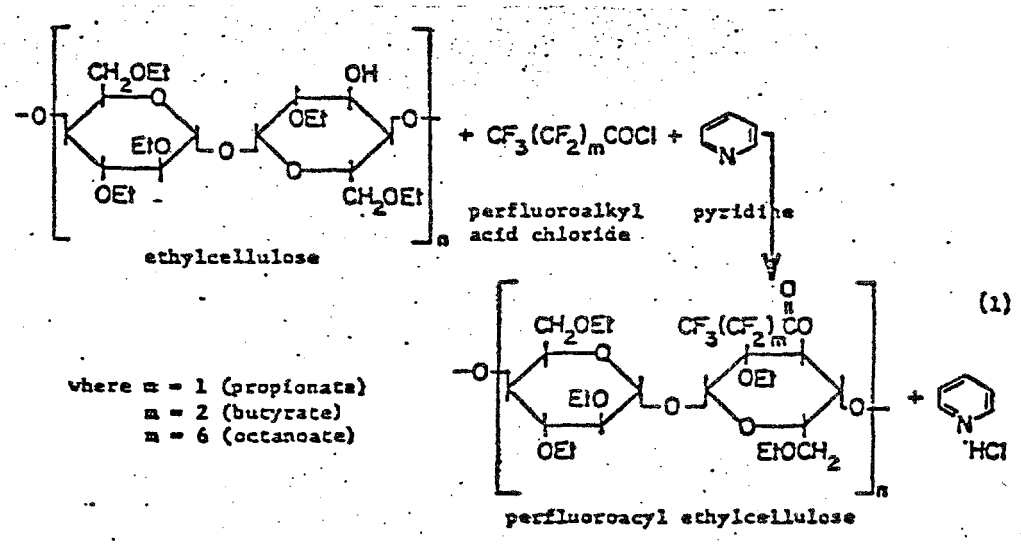
ガス透過性、血液適合性良好な熱可塑性樹脂で側鎖の炭素数はC_{16}までは、ガス透過性が向上と言われている。

表2.7.8 ポリアルキルスルホンのガス透過性

	ガス透過性*	
	O_2	CO_2
ポリアルキルスルホン C_{16}	9	39
ポリアルキルスルホン C_{16}-C_{18} (1:1)	11	40
シリコーンゴム	69	307
MEM 213	18	112
テフロン	0.7	2

* $(ml\ cm\ thick/cm^2\ s\ cmHg)\times10^{-9}$

⑤ パーフルオロアシル化エチルセルロース[4]



North Star Research Institute で開発中の生体適合性の良好なポリマーでキャスティング法による極薄フィルムの製膜法を確立している。

人工肺用膜の技術開発上、見落してはならない特性にCO_2の透過性がある。酸素透過性は小さくても純酸素、加圧酸素などを選択することにより、必要量の酸素は血液に供給できるが、CO_2の放出は血液中のCO_2分圧だけが推進力であり、膜の透過性能にのみ依存する。

7．3 人工肝用膜

この場合は、急性肝不全患者の異常代謝産物を血液の体外循環で除去し、肝性昏睡による死亡を

防ごうとするもので、血液透析という観点からは技術的には人工腎臓用と変るところはない。但し、肝性昏睡原因物質の分子量が1,500～5,000の範囲と推定されているので、セルロース膜よりはPAN膜による透析や限外沪過などが研究の対象となっている。競合技術として吸着剤による直接血液濾流が挙げられる点も人工腎臓と同様であり、本用途については特に調査対象とするには及ばない。

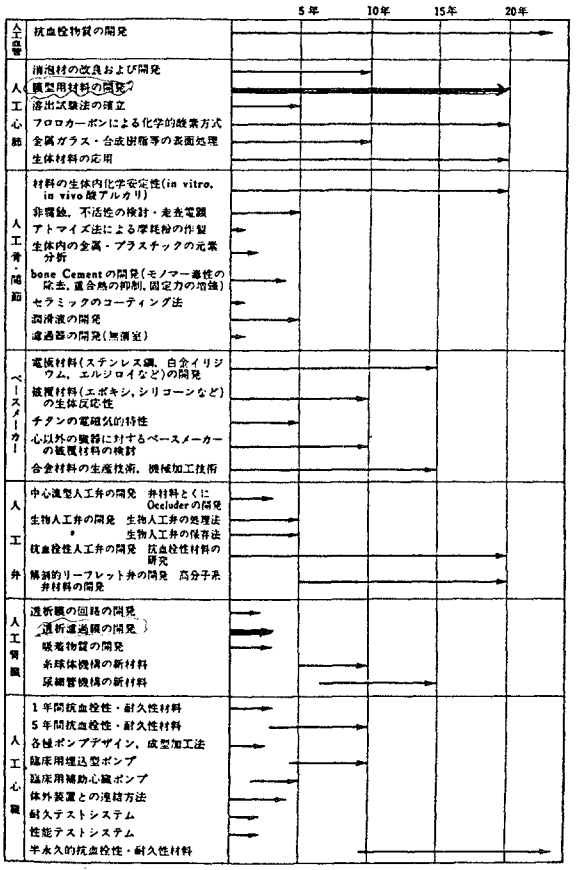
7．4　腹水処理用膜

難治性腹水症に対する対症療法として腹水の濃縮再注入法があり、臨床的には今後共に期待されている。本法への膜技術の応用も当初は人工腎臓透析装置の転用であったが、PAN膜等の限外沪過膜を主体とした自動腹水濃縮再注入装置が市販されるに至って、有効に利用されるようになっているが、本技術も特にこれだけをとりあげて調査する必要はないと考える。

7．5　コンタクトレンズ（人工角膜）

poly－HEMA を主体として含水ゲルが利用されているが、レンズの要求性能として、角膜上皮で15～20 mmHgの酸素分圧が確保されるだけの酸素の透過性がある。技術的には親水性ポリマーをベースとして多孔質化という方向が考えられており、機械的強度の保持とO_2透過性の体与のバランスが重要とされている。なお、人工角膜として考えた場合には、酸素透過性の他に栄養分の透過性が重要であり、グルコース等の溶質の透過を確保する必要がある。角膜移殖の技術との関係が問題となるが、現在では人工角膜の利用が将来の方向として期待されているようである。なお、酸素固定反応膜等のセンサー、医療用への応用については、Ⅱ－1.第3章に記述されているので省略する。

表 2. 7. 9　材料的側面よりみた人工臓器の研究開発
（科学技術庁、1976）



参考文献

1) OWRT、Inventry No 6 (1977. 1)

2) K.C.Channabasappa ; Desalination 17, 31 (1975)

3) 大矢晴彦; 逆浸透法、限外沪過法 p 142～149 (1976. 6)

4) 井原啓文; 工業用水 239, 18 (1978. 5)

5) 古川 薫; "国産化膜による膜分離法の新しい展開と水の高度処理への応用セミナー" (1978. 7) 於 大阪

6) 浦部素直、戸井興一; 工業用水 239, 24 (1978. 8)

7) 日本産業技術振興協会 "海水淡水化技術" p 427 (1978. 3)

8) 岸 正弘; "産業排水の膜プロセスによる高度処理技術講座" (1977. 5) 於 大阪

9) 江原 亮、小森良三; 火力原子力発電 26 217 (1975)

10) 松元寛郎; 工業用水 239 49 (1978. 8)
岸 正弘、挾間義文; Ibid 69 (1978. 8)

11) H. Ohya ; Proc. Intl. Cong. on Desal. & Water Reuse Ⅱ 223 (1977. 11)

12) Y. Yamabe ; Ibid Ⅰ 195 (1977. 11)

13) H. Ohya, Y. Kunisada, Y. Hival, and Y. Murayama ; Proc. 6 th. Intl. Symp. Fresh Water from Sea. 3, 341 (1978)
(造水技術 4, (2) 13 (1978))

14) C. P. Shields ; Ibid 3, 395 (1978)

15) 古賀滋人、光上義道; 工業用水 239, 41 (1978. 8)
松元寛郎; Ibid 〃 49 〃
齊藤 禎、吉田 敏; 〃 〃 54 〃
中村郁生; 〃 〃 62 〃
富家和男; 〃 〃 74 〃
宮宗勝彦; 〃 〃 80 〃

16) K. C. Channabasappa ; Desalination 18, 15 (1976)

17) 〃 5 th Intl. Symp. on Fresh Water from Sea 4, 267 (1976. 5)

18) 長尾俊郎; 工業用水 239、15 (1978. 8)

19) 山辺武郎; Ibid 〃 12 〃
Wayne A. Me Rae ; Ibid 〃 9 〃 (浦野紘平、富家和男訳)

20) 日本産業技術振興協会 "海水淡水化技術" p 495 (1978. 3)

21) 富士経済マーケットリサーチ "三次処理機器市場" (1976. 3)

22) 日本産業技術振興協会 "海水淡水化技術" p 316 (1978. 3)

23) 日本海水学会 "海水淡水化トータルシステムの評価調査結果" (1977. 3)

24) 木村尚史; "造水技術講習会" (1978. 11) 於 東京

25) R. Eggersdorfer et al. Proc. 6 th Intl. Symp. Fresh Water from Sea 3, 57 (1978)

——禁無断転載——

昭和54年 3 月

財団法人 日本産業技術振興協会 発行

東京都港区西新橋 2 丁目 7 番地 〒105

（第20森ビル 8 階）

電 話（591）6 2 7 1 ～ 3 番