限外ろ過膜分画特性の標準化

第 6 報 中空糸ミニ・モジュールの GPC を用いた分画特性の測定

大矢 晴彦・佐藤 弓子*・浦山 豊**・根岸 洋一

横浜国立大学物質工学科 ☎ 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

*花王(株) ☎ 131 墨田区文花 2-1-3

**ダイセル化学工業(株) ☎ 671-16 兵庫県揖保郡揖保川町馬場 805

Standardization Method for Molecular Weight Cut-off

Evaluation of Ultrafiltration Membranes

VI Measurement of Molecular Weight Cut-off Using GPC Analysis

Method for Hollow Fiber Mini-Modules

Haruhiko Ohya, Yumiko Sato*, Yutaka Urayama**, Youichi Negishi

Department of Material Science and Chemical Engineering, Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

*Kao Co. 1-3, Bunka 2 chome, Sumida-ku 131

**Daicel Chemical Industries LTD. 805 Umaba, Ibogawa-Cho, Ibo-gun, Hyogo 671-16

For the purpose to establish a standard method for determining retention characteristics of hollow fiber ultrafiltration modules, ultrafiltration experiments of aqueous mixed solutions of polyethylene glycoles (PEG) and dextrane (DEX) were carried out using six mini-modules, of which membrane materials were polyethersulfone for two, polysulfone for two and polyacrylonitrile for two modules.

The following operating conditions are strongly recommended for this purpose.

1. The effect of concentration polarization should be eliminated with mass transfer coefficients calculated using Lvque's equation, to obtain intrinsic retention $R = 1 - C_p/C_m$.
2. With the increase of the operating pressure, molecular cut-off at 90% R decreases and gradient of the molecular cut-off curve of R vs. molecular weight decreases.

Therefore, the gradient of the curve should be steep as far as the operating pressure to be allowed enough low.

3. Concentration of each solute will be around 500 mg/l not to be affected by the solute adsorption on the membrane.

Key words : Ultrafiltration, Modules, Hollow fiber, Molecular weight cut-off, Polyethylene glycole, Dextran, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyacrylonitrile, Standardization

1. 緒 言

限外ろ過膜の性能表示方法の一つに分画分子量がある。しかし、分画分子量の測定方法は膜メーカーによりさまざまであり、統一された測定法は未だ存在しない。限外ろ過膜のもつ今日の課題の一つといえる。そこで、これまでわれわれは標準化を踏まえた、限外ろ過膜についての性能評価方法に関する研究を行ってきた。溶質として安価である直鎖状高分子ポリエチレングリコール（以下、PEG と記す。）を用い、その混合水溶液の透過実験から膜の分画特性を測定し、真の阻止率で表示する方法を示した¹⁾。また、この真の阻止率を算出するときに必要な物質移動係数は、流速変化法により実測され、理論解である L の式および境界層理論の式で代用できることを示した²⁾。

中空糸単糸についてはまず、PEG の単一溶液を用いて研究³⁾を行い物質移動係数が L の式で予測できること、操作圧力の低下とともに分画曲線がシャープになることおよび、分画分子量が高分子量側にずれることを見出した。PEG およびデキストラン（以下、DEX と記す。）の混合水溶液を用いた研究⁴⁾でも、物質移動係数が PEG では L の式で予測できることを見出した。分画特性は単一溶液混合溶液ともに同様の評価を与える。また、PEG と DEX との比較では、低圧ほど PEG の分画分子量が高分子量側にずれることを見出した。

実際に利用されている中空糸モジュールは、単糸としてではなく、数百数千本が束になっている。われわれは、単糸 65 本から 450 本のミニモジュールを用いて、これまでに確立してきた性能評価方法の有効性を検討したので結果をここに報告する。

2. 実 験

2.1 限外ろ過ミニモジュール

市販されている 6 種類の中空糸限外ろ過ミニモジュール (A~F) を用いた。メーカーのカatalogから得られる膜特性を Table 1 に示す。また、操作条件を Table 4 に示す。

2.2 評価試薬

限外ろ過ミニモジュールの分画特性を測定するために、Table 2 に示すような平均分子量の異なるポリエチ

レングリコール (PEG) およびデキストラン (DEX) を用いた。超純水製造装置 (ミリ Q ラボ, 日本ミリポア製) による精製水中に PEG および DEX を溶解した。

2.3 実験装置及び方法

2.3.1 分画特性測定

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。ミニモジュールを所定の位置に水平に設置した後、まず純水を用いて純水透過流束 J_w を測定した。フィードタンクの温度は 25℃ に調整した。平均線速度 $\bar{u} = 0.17 \sim 0.8$ m/s とし、出入口における圧力の平均値を、膜間平均圧力差 $\Delta \bar{P}$ (10~40 kPa) とした。

分画分子量を測定する場合には、基本的には数種類の PEG、または DEX の混合水溶液を用いた。それぞれ単独の溶質の濃度は 200~1 000 mg/l とした。実験開始後 15, 30, 60 分おきに、フィード液および透過液をサンプリングした。それぞれの溶質の分子量分布をゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC, 島津製作所製 LC-64 型システム, カラム: Shodex, OH pack B-803/s, B-804/s, KB-805 3 本直列) を用いて、Table 3 に示す条件下で分析した。

例外的に単一溶質溶液を用いた場合、その濃度は全有機炭素分析計 (TOC, 島津製作所製, TOC-500) により分析した。

2.3.2 吸着実験

ミニモジュールを設置し、純水を用いて約 1 時間 15 分に 1 回程度で純水を交換し洗浄を行い、TOC 濃度が約 1 mg/l 以下であることを確認したあと、濃度を約 10 mg/l に調節した PEG 単一成分水溶液 2l 正確に計量してフィードタンクに入れ 25℃ に保った。実験に先立ち、水溶液中の濃度を分析し、全 PEG 量を求めておく。 $\bar{u}$ および $\Delta \bar{P}$ を所定の値に調節して全循環を開始した。60 分後にフィードタンク内の水溶液をサンプリングし、分析を行い、全 PEG 量を求め、その差を吸着量とする。PEG をフィードタンクに更に添加し、濃度を増加し、最終的には約 100 mg/l となるまで同様の手順を繰り返し、各濃度における吸着量を求めた。

3. 実験結果

3.1 純水透過流束

Fig. 2 にミニモジュール A (以下 M. M. A と記す) について得られた、純水透過流束 J_w と $\Delta \bar{P}$ との関係

Table 1. Characteristics of Mini-Modules and Single Fibers

Name of Mini-Module (M. M.)	Name of Maker	Membrane Material	Number of Hollow Fibers	In. Dia [mm]	Out. Dia [mm]	90% Molecular Cut-OFF [Dalton]			ΔP [kPa]	Pure-Water Permeability [m ³ /(m ² · h · Pa)]	
						Catalogue value	This Experiment			Catalogue Value × 10 ⁻⁷	Measured × 10 ⁻⁷
							PEG	DEX			
M. M. A	A	PES	379	0.80	1.00	30 000	13 000	13 000	40	*	9.17
M. M. B	B	PES	400	0.80	1.40	6 000	15 000		10	4.08	4.07
M. M. C	C	PS	449	0.80	1.00	20 000	11 000	11 000	40	10.20	7.34
M. M. D	D	PS	65	1.15	1.90	20 000	12 000	16 000	40	8.77	4.79
M. M. E	B	PAN	400	0.80	1.40	6 000	23 000	20 000	15	1.02	1.22
M. M. F	B	PAN	400	0.80	1.40	50 000	100 000	60 000	15	9.17	13.3
S. F. M. F	B	PAN	1	0.80	1.40	50 000	40 000		20	9.17	8.76
S. F. M. G	B	PAN	1	0.80	1.40	13 000	9 000		20	2.72	5.08

PES : Polyethersulfone, PS : Polysulfone, PAN : Polyacrylonitrile

*Data are not available

Table 2. Characteristics of Solutes Used

Molecular Weight Solute [Dalton]	Name of Supplier
Polyethylene Glycol	Wako Pure Chemicals Industries
PEG # 6 000 7 500	
20 000 20 000	
50 000 50 000	
500 000 500 000	
Dextran	Pharmacia LKB Biotechnology
DEX T-10 11 000	
T-40 39 100	
T-70 72 600	
T-500 503 000	

示す。良好な直線関係が得られており、純水透過係数は $9.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{Pa})$ となる。他の M. M. B~F についても同様の関係が得られている。それぞれについて得られた透過係数を Table 1 に合せ示す。

膜素材がポリスルホンである M. M. C および M. M. D は、実測値がカタログ値より低くなっている。一方ポリアクリロニトリルである M. M. E および M. M. F は

1. Feed tank 2. Feed pump 3. Temperature controller 4. Flow control valve 5. Flow meter 6. Pressure gauge 7. Three waycock 8. Mini-module 9. Pressure control valve

Fig. 1 Schematic flow sheet of the evaluation system.**Table 3.** GPC analysis conditions

Injection size : 100 μl
Main Column : OHpack B-803/s + KB-805 (Shodex)
Pre-Column : OH Pack B-800 P (Shodex)
Column size : 8 mm ϕ $\times$ 25 cm (Main Column)
8 mm ϕ $\times$ 5 cm (Pre-Column)
Column Temp. : 40°C
Flow rate : 0.7 ml/min
Pressure : 70 kgf/cm ²
Eluent Mode : H ₂ O

Fig. 2 Pure water flux J_w increases linearly with the increase of average transmembrane pressure.

大きく出ている。ポリエーテルスルホンについては M. M. B のみカタログ値が示されているが、同一の値となっている。

3.2 見掛けの阻止率

3.2.1 M. M. A ミニ・モジュール

3.2.1.1 溶液の濃度および経過時間の影響

PEG # 6 000, # 20 000, および # 50 000 それぞれを 200, 500, 1,000 mg/l の濃度で混合した水溶液を用いて限外ろ過処理を行ったときの見かけの阻止率 R_{obs} の経時変化を Fig. 3 に示す。

$$R_{obs} = 1 - C_p/C_s \quad (1)$$

濃度 200 mg/l の場合、時間の経過に伴い高分子量の R_{obs} が低下することが分かる。一方、濃度 1,000 mg/l の場合には、このような傾向は見られない。濃度 500 mg/l の場合は中間段階と言える。

Fig. 4 に、PEG # 6 000, # 20 000 および # 50 000 それぞれを 500 mg/l の濃度で混合した水溶液および DEX T-10, T-40 および T-70 それぞれを 500 mg/l の濃度で混合した水溶液を用いて限外ろ過処理を行ったときの代表的な分子量における R_{obs} の経時変化を示す。PEG # 6 000 および DEX は 15 分から 120 分の間ほぼ一定の値を保っていることが分かる。しかし、PEG # 20 000, # 50 000 は 60 分から 120 分にかけて減少している。

3.2.1.2 溶質の種類の効果

Fig. 5 に Fig. 4 の実験開始後 60 分に得られた R_{obs} を示す。PEG の方が DEX よりも測定された全分子量分布領域において高目の R_{obs} を示している。

Fig. 3 The measured retention depends on molecular weight, concentration and time elapsed. Figures in each graph are concentration of each PEG # 6 000, # 20 000, # 50 000.

を示す。PEG の方が DEX よりも測定された全分子量分布領域において高目の R_{obs} を示している。

3.2.2 M. M. B ミニ・モジュール

Fig. 6 に PEG # 20 000 および # 50 000, # 500 000 それぞれを 500 mg/l の濃度で混合した水溶液を用いて限外ろ過処理したときの R_{obs} の経時変化を示す。時間の経過とともに、分子量 9 000 以上では R_{obs} は減少し、以下では増大する傾向を示している。

Table 4. Measuring Condition of Molecular Weight Cut-off

Name of Mini-Module (M. M.)	Name of Maker	Solutes	ΔP [kgf/cm ²]	u [m/s]
M. M. A	A	Protein	1.0	2~4
M. M. B	B	Insulin	1.0	1.0
M. M. C	C	PEG	1.0	1.0
M. M. D	D	PEO	0.5	0.3
M. M. E	B	Insulin	1.0	1.0
M. M. F	B	Human Albumin	1.0	1.0
S. F. M. F	B	Human Albumin	1.0	1.0
S. F. M. G	B	Cytochrome C	1.0	1.0

PEG : Polyethylene glycole, PEO : Polyethylene oxide

Fig. 4 The measured retention of aqueous mixed PEG and DEX solutions remains constant for time elapsed.

PEG : # 6 000(Δ), # 20 000($\square$), # 50 000 (∇) : 500 mg/l each
 DEX : T-10 (Δ), T-40 ($\square$), T-70 (∇) : 500 mg/l each

3. 2. 3 M. M. C ミニ・モジュール

M. M. C ミニ・モジュールについて PEG 混合水溶液を用いた限外ろ過処理を行ったときの見かけの阻止率 R_{obs} の経時変化を Fig. 7 に示す。 R_{obs} の値は時間の経過に伴い減少する傾向を示している。しかし、60 分と 120 分とは同一の値となっている。

Fig. 5 The measured and intrinsic retentions of aqueous mixed PEG and DEX solutions at 60 minutes after.

J_s for PEG is $6.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ and $8.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ for DEX
 Mixed PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each
 Mixed DEX : T-10, T-40, T-70 : 500 mg/l each

3. 2. 4 M. M. D ミニ・モジュール

M. M. D ミニ・モジュールについて PEG 混合水溶液を用いた限外ろ過処理を行ったときの R_{obs} の経時変化を Fig. 8 に示す。 R_{obs} の経時変化はなく、ほぼ同一の値をとっている。

Fig. 6 The measured retention Robs of aqueous mixed PEG solutions for time elapsed and the intrinsic retention at 60 minutes after.
PEG : # 20 000, # 50 000, # 500 000 : 500 mg/l each

Fig. 8 The measured retention Robs of aqueous mixed PEG solutions for time elapsed and the intrinsic retention at 60 minutes after.
PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each

3. 2. 5 M. M. E ミニ・モジュール

M. M. E ミニ・モジュールについて PEG 混合水溶液を用いた限外ろ過処理を行ったときの $R_{0.5}$ の経時変化を Fig. 9 に示す。実験開始後 60 分までは $R_{0.5}$ はほぼ同一の値となったが、開始後 120 分では、分子量 2 万以下では $R_{0.5}$ の値は増加し、逆に分子量 2 万以上では $R_{0.5}$ の値は減少した。

Fig. 7 The measured retention Robs of aqueous mixed PEG solutions for time elapsed and the intrinsic retention at 60 minutes after.
PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each

Fig. 9 The measured retention Robs of aqueous mixed PEG solutions for time elapsed and the intrinsic retention at 60 minutes after.
PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each

3. 2. 6 M. M. F ミニ・モジュール

M. M. F ミニ・モジュールについて PEG 混合水溶液を用いた限外ろ過処理を行ったときの $R_{0.5}$ の経時変化を Fig. 10 に示す。

実験開始後 15 分では、分子量の増加に伴い $R_{0.5}$ の値も増加するが、開始後 60 分以降では $R_{0.5}$ は時間とともに減少し、また、分子量によらず $R_{0.5}$ の値はほぼ一定となった。

Fig. 10 The measured retention Robs of aqueous mixed PEG solutions for time elapsed and the intrinsic retention at 60 minutes after.
PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each

また、DEX 混合水溶液を用いた限外ろ過処理を行ったときの R_{obs} の経時変化を Fig. 11 示す。DEX T-40, T-70 では、実験開始後 30 分までは R_{obs} の値は若干減少するが、30 分以降はほぼ一定となった。一方 DEX T-500 は実験開始後 15 分以降 R_{obs} はほぼ一定となった。

4. 解析方法

4.1 真の阻止率⁵⁾

膜面上の濃度 C_m に対する真の阻止率 R は濃度分極モデルに基づいた濃度分極式 (2) を用いて、(3) 式のように算出することができる。

$$(C_m - C_p) / (C_b - C_p) = \exp (J_s / k) \quad (2)$$

$$R = 1 - C_p / C_m \quad (3)$$

4.2 物質移動係数 k

膜面上の濃度 C_m を求めるためには、式 (2) に含まれる物質移動係数 k が必要となる。物質移動係数が膜面上の流速 $\bar{u}$ の n 乗に比例するとすると、 $\bar{u}$ に対応する R_{obs} および J_s の実測値により、 R を次式より求めることができる⁶⁾。

$$\ln(R_{obs} / (1 - R_{obs}))$$

Fig. 11 The measured retention Robs of aqueous mixed DEX solutions for time elapsed.
DEX : T-40 (□), T-70 (▽), T-500 (◇) : 500 mg/l each

$$= \ln (R / (1 - R)) - J_s / a \bar{u}^n \quad (4)$$

$$k = a \cdot \bar{u}^n \quad (5)$$

中空糸単糸について得られたデータは、次の L の式⁷⁾ によく合致していた。

$$k = 1.62 (\bar{u} D^2 / r L)^{0.33} \quad (6)$$

ただし、PEG および DEX の水溶液中での拡散係数は次式によって算出する。

$$D = 8.76 \times 10^{-9} (Mw)^{-0.48} \quad (7)$$

Fig. 12 (a) に M. M. A ミニ・モジュールについて、溶質に DEX を用い、 $\Delta \bar{P} = 40$ kPa, $\bar{u} = 0.17$ m/s の運転条件で得られた実測値と、L の式による推算値、境界層理論⁸⁾ による推算値と比較した。Fig. 12 (b) に M. M. C ミニ・モジュールについて、溶質に PEG, DEX 両方を用いて $\Delta \bar{P} = 40$ kPa, $\bar{u} = 0.39$ m/s の運転条件で得られた実測値と、先の 2 つの推算値とを比較した。Fig. 12 (c) に M. M. D ミニ・モジュールについて、溶質に PEG, DEX 両方を用いて $\Delta \bar{P} = 49$ kPa, $\bar{u} = 0.40$ m/s の運転条件で得られた実測値と、先の 2 つの推算値とを比較した。Fig. 12 (a)~(c) から分かるように溶質を PEG とした場合と、DEX とした場合の両方とも L の式による推算値とよく一致した。Fig. 12 (d) に M. M. F ミニ・モジュールについて、溶質に DEX を用い、 $\Delta \bar{P} = 15$ kPa, $\bar{u} = 0.25$ m/s の運

Fig. 12 Comparison of experimentally obtained mass transfer coefficient values with calculated based on Lvque's and Boundary Layer Theory Values.
 DEX : T-10 ($\triangle$), T-40 ($\square$), T-70 (∇), T-500 ($\diamond$)
 PEG : # 6 000 ($\triangle$), # 20 000 ($\blacksquare$), # 50 000 ($\blacktriangledown$)

転条件によって得られた実測値と、先の2つの推算値とを比較した。Lvqueの式による推算値とよく一致していることが分かる。

5. 解析結果

5.1 真の阻止率

Lvqueの式により算出された物質移動係数 k と、

濃度の実測値 C_s , C_p , および透過流束 J_s を用いて、式(2)および(3)より真の阻止率 R を算出した。

5.2 M. M. A ミニ・モジュール

Fig. 3に示した実測値より求めた R の結果をFig. 13に示した。それぞれのPEGの濃度が1 000, 500, 200 mg/lともに15分, 60分, 120分の値は、ほぼ同一の曲線上に集まってくるのが分かる。Fig. 3で差が大き

Fig. 13 Effect of time elapsed on intrinsic retention of aqueous mixed PEG solutions of which concentrations for each were 200, 500, 1 000 mg/l. Mixed PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each

かった 200 mg/l の値も一本の曲線上に集まってくる。それぞれの PEG の濃度が 200, 500, 1 000 mg/l の見かけの阻止率の 15 分のデータを整理してから得られた真の阻止率のデータを Fig. 14 に示した。R の濃度による依存性はないことが分かる。R = 90% に対応する分子量 (以下、分画分子量と記す) は約 1.3 万である。一方、Fig. 5 に示す DEX の $R_{0.9}$ より真の阻止率 R を求めた結果を Fig. 5 に併せ示した。90% 分画分子量は、

Fig. 14 Effect of the feed concentration on intrinsic retention of aqueous mixed PEG solutions at 15 minutes after. Mixed PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000

PEG 同様に約 1.3 万となる。

5.3 M. M. B ミニ・モジュール

Fig. 6 に示した 60 分後の実測値より求めた R の結果を Fig. 6 に合わせ示した。90% 分画分子量約 1.5 万となる。

5.4 M. M. C ミニ・モジュール

Fig. 7 に示した 60 分後の実測値より求めた R の結果を Fig. 15 に示した。

また、膜面上平均流速 $\bar{u} = 0.52, 0.65$ m/s と変化させたとき $R_{0.9}$ の実測値より求めた R の結果も Fig. 15 に合わせ示す。流速には関係なく 90% 分画分子量は 1.1 万であることが分かる。DEX および PEG の混合水溶液を用いた限外ろ過実験で得られる $R_{0.9}$ および R の結果を Fig. 16 に示した。溶質に関係なく 90% 分画分子量は 1.1 万となる。

5.5 M. M. D ミニ・モジュール

Fig. 8 に示した 60 分後の実測値より求めた R の結果を Fig. 8 に合わせ示した。

また、PEG および DEX について得られた 60 分後の見かけの阻止率 $R_{0.9}$ と、これの解析結果として得られる真の阻止率 R を Fig. 17 に合せ示した。90% 分画分子量は、PEG が約 1.2 万、DEX が約 1.6 万で DEX の方が幾分高い分画分子量を示す。

Fig. 15 Effect of circulating flow velocity on intrinsic retention of aqueous mixed PEG solutions at 60 minutes after.
Mixed PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each

Fig. 17 The measured and intrinsic retentions of aqueous mixed PEG and DEX solutions at 60 minutes after.
 J_p for PEG and for DEX is $1.15 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
Mixed PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each
Mixed DEX : T-10, T-40, T-70 : 500 mg/l each

5.6 M. M. E ミニ・モジュール

Fig. 9 に示した 90 分後の実測値を求めて R の結果を Fig. 9 に合わせ示した。

なお、物質移動係数は、Léveque の式により算出した。DEX の混合溶液を用いた場合の $R_{0.0}$ および R の結果を Fig. 18 に示した。90% 分画分子量は約 2 万となる。

Fig. 16 The measured and intrinsic retentions of aqueous mixed PEG and DEX solutions at 60 minutes after.
 J_p for PEG is $1.42 \times 10^{-5} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ and $9.67 \times 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ for DEX
Mixed PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 500 mg/l each
Mixed DEX : T-10, T-40, T-70 : 500 mg/l each

Fig. 18 The measured and intrinsic retentions of aqueous mixed DEX solutions at 60 minutes after.
Mixed DEX : T-10, T-40, T-70 : 500 mg/l each

5.7 M. M. F ミニ・モジュール

Fig. 10 に示した 60 分後の実測値より求めた R の結果を Fig. 10 に合わせ示した。DEX の混合溶液を用いた場合の $R_{0.0}$ および R の結果を Fig. 19 に示した。

Fig. 19 The measured and intrinsic retentions of aqueous mixed DEX solutions at 60 minutes after.

Mixed DEX : T-40, T-70, T-500 : 500 mg/l each

Fig. 21 Amount adsorbed for PEG # 6 000, # 20 000 and # 50 000 increase with equilibrium concentration C_e .

6. 考 察

6.1 膜素材と溶質の問題

Fig. 9 と 10 に示すように、ポリアクリロニトリルを膜素材とするミニ・モジュール M. M. E と F について得られる見掛けの阻止率 R_{obs} は他のミニ・モジュールの R_{obs} と比較して著しく低いことが分かる。とくに、M. M. E および F の濃度分極補正を行ったあとの 90% 分画分子量がそれぞれ 2.3 万, 10 万程度となり、メー

Fig. 20 Amount adsorbed for DEX T-500 and PEG #500,000 increase with time elapsed at the beginning and reach saturated values of 283 and 349 mg/m² at corresponding equilibrium concentration of 72 and 62 mg/l respectively.

カーのカタログ値 0.6 万, 5 万の 4 倍および 2 倍となってしまう。

一方, DEX を溶質として用いるときには Fig. 18, 19 に示すように、濃度分極補正を行ったあとの 90% 分画分子量は、それぞれ 2 万および 6 万となる。M. M. F については、メーカーのカタログ値にかなり近い値となるが、M. M. E については、2 倍以上の値となる。

膜素材がポリエーテルスルホンより成る M. M. A について、溶質 PEG および DEX を用いた濃度分極補正を行ったあとの 90% 分画分子量は、共に 1.3 万となった。メーカーのカタログ値に比較して、4 割程度の値となる。膜素材がポリスルホンより成る M. M. C では、90% 分画分子量は共に 1.1 万となる。この値は、カタログ値の 5 割程度である。M. M. D では、PEG で 1.2 万, DEX で 1.6 万と、DEX の方が高目の値を示す。とくに、DEX では得られた値は、メーカーのカタログ値にかなり近づいてきている。

6.2 吸着について

限外ろ過膜で処理を行うとき、阻止された溶質が膜面上に第 2 の膜を形成する可能性、あるいは、膜に吸着する可能性について言及されている。このいずれのケースが生じて、分画特性に影響すると考え、3 つの膜素材のミニ・モジュールについて吸着実験を行ってみた。

Fig. 20 に膜素材が PAN より成るミニ・モジュール M. M. F を用いて、DEX T-500 および PEG # 500 000 それぞれの初濃度 100 mg/l における吸着量の経時変化

Fig. 22 Amount adsorbed for PEG # 50,000, increase with equilibrium concentration C_e .

Fig. 24 The measured retention Robs of aqueous mixed PEG solutions for time elapsed and the intrinsic retention at 60 minutes after.
PEG: # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 100 mg/l each

を示す。DEX は数分、PEG は 15 分で、それぞれ吸着量の平衡値 280, 350 mg/l に達する。その時の平衡濃度は、DEX T-500 では 72 mg/l, PEG # 500 000 では 65 mg/l となる。

Fig. 21 に膜素材が PES より成るミニ・モジュール M. M. A を用いて、PEG # 6 000, # 20 000, # 50 000 の平衡濃度における平衡吸着量の値を示す。PEG の分子量の増大に伴い吸着量は増大する。Ce = 100 mg/l に対応する値で比較すると、# 6 000 では 150 mg/m², # 20 000 では 200 mg/m², # 50 000 では 430 mg/m²

Fig. 23 The measured retention Robs of aqueous mixed PEG solutions for time elapsed and the intrinsic retention at 60 minutes after.
PEG : # 6 000, # 20 000, # 50 000 : 100 mg/l each

となる。# 50 000 について、平均膜面流速 u を 2 倍の 0.26 m/s とすると平衡吸着量は 300 mg/m² へと減少する。 $\bar{u} = 0.26$ m/s に保ち、操作圧力を 29, 72 kPa と変化させても、平衡濃度平衡吸着量はほとんど変化しない。

Fig. 22 に膜素材が PS より成るミニ・モジュール M. M. C を用いて、PEG # 50 000 の平衡濃度における平衡吸着量を示す。Ce = 100 mg/l に対応する平衡吸着量は 300 mg/m² となる。

吸着に関する実験データが多くないので、明確ではないが、吸着量が、 u に依存すること、分子量の増大に伴い増大することより考え、物質移動係数の影響を大きく受けているといえる。つまり、吸着というより、膜面上への堆積と考えてよいかも知れない。溶質が膜内に吸着せず、膜面上にびっしりと敷き詰めるとする。このとき溶質は炭素原子だけからなり、炭素原子一つの直径を 1.54 Å とし膜面上に敷き詰められた状態を 1 段と仮定すると、Fig. 20 の 60 分では DEX 約 90 段、PEG 約 110 段、Fig. 22 の Ce = 100 mg/l では DEX 約 100 段となる。Fig. 20 の結果から考えると PEG の方が DEX より吸着し易いといえる。Fig. 20, 21, 22 の 3 つの図に共通した溶質がないが、膜素材による吸着の順位は PAN~PES>PS となっている。

分画分子量が PAN の場合には、カタログ値より大きく出、それ以外では 1 つの例外 (M. M. B) はあるが低

Fig. 25 Effect of the operating pressure on intrinsic retentions of aqueous mixed DEX solutions at 60 minutes after.
Mixed DEX : T-10, T-40, T-70 : 500 mg/l each

く出る傾向の論理的な説明とはなり得ないように思われる。

6.3 PAN 膜単糸による実験

PAN 膜に関する異常性を確認するために、前報⁹⁾の方法によって単糸による追加実験を行った。M. M. F の単糸 (S. F. M. F とする) について、溶質として PEG を用い限外ろ過実験を行ったときの R_{90} および R を Fig. 23 に示す。濃度分極補正を行った 90% 分画分子量は 4 万となり、カタログ値の 5 万より低めの値となる。カタログ値 1.3 万の PAN 単糸 (S. F. M. G とする) を用い限外ろ過実験を行ったときの R_{90} および Fig. 24 に示す。濃度分極補正を行った 90% 分画分子量は 0.9 万となり、やはりカタログ値より低めの値となる。なお、S. F. M. G のミニ・モジュール M. M. G に関しては実験を行っていないので、確かではないが、モジュール化の過程で、何らかの問題があったのかも知れない。

6.4 圧力の効果

前報^{2, 3, 9)}の結果によると、操作圧力の増加に伴い分画分子量は低分子量側にずれるとともに、分画曲線がねてくる。この理由は、水の透過流束は圧力にほぼ比例して増大するのに対し、溶質の透過流束は圧力にあまり依存しない。その結果として、見掛けの阻止率が増加する。濃度分極補正は J_v が増加した分だけ大きくなるために、上記のような結論となる。

本報告においても、ミニ・モジュール M. M. D について、 $\Delta \bar{P} = 10$ kPa と 40 kPa における分画曲線を Fig. 25 に示す。 $\Delta \bar{P} = 10$ kPa の分画分子量は約 1.8 万、 $\Delta \bar{P} = 40$ kPa では約 1.2 万となる。また、 $\Delta \bar{P} = 10$ kPa の方が鋭い曲線となっている。

6.5 標準化のための操作条件

1) 操作圧力について：6.4 で述べたように、操作圧力は、分画分子量の決定に一番大きな効果を持っているといえる。Fig. 25 で示したように、その差は 1.5 倍にも達する。したがって、分画曲線の傾斜を規定する必要がある。90% 分画の分子量と、50% 分画の分子量の比をある値以下とする。たとえば、2 倍以下となるように操作圧力を定める。

2) 濃度について：ミニ・モジュールでは、膜面積が大きくなっているために、ある程度の吸着を生じ、フィード濃度の変動を生じるので、500 mg/l 程度が好ましい。200 mg/l では、GPC 分析における精度に疑問が残る。

3) 膜面流速について：Fig. 16 に示すように、分画曲線に与える影響はないので、操作圧力を 1) により定めて、適当に決めてよい。

4) 溶質について：ただ 1 つの例外 (M. M. F) を除いて、PEG, DEX いずれでも大きな差はないといえる。

7. 結 論

1) 中空糸限外ろ過モジュールの分画分子量測定法として、以下の条件を規定する必要がある。

①得られた分画曲線の勾配を規定する。たとえば 90% 分画分子量と 50% 分画分子量の比が 2 以下となるように操作圧力を定める。

②物質移動係数は L の式を用いて算出し、濃度分極補正を行い真の阻止率を求める。この補正を行うことによって膜面平均流速の影響を避けることができる。

③溶質は PEG, DEX いずれでもほぼ同一の結果を与える。どちらかといえば DEX を採用する方が好ましい。平均分子量が異なる試薬を 3 種類程度混合し水溶液とする。そのとき各々の試薬の濃度は 500 mg/l となるようにする。薄いときには、吸着による誤差を生じる可能性がある。

④サンプリング時間は 15 分、30 分、60 分、120 分程

参考資料 (M. M. D, $\Delta P = 40 \text{ KPa}$)

solute		Mw [-]	J_s [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]	D [m^2/s]	u [m/s]	k [m/s]	Robs [%]	R [%]
PEG	# 6 000	7 500	8.33×10^{-6}	1.21×10^{-10}	0.8	5.95×10^{-6}	54.0	82.6
	#20 000	20 000	8.33×10^{-6}	7.55×10^{-11}	0.8	4.36×10^{-6}	85.0	97.5
	#50 000	50 000	8.33×10^{-6}	4.86×10^{-11}	0.8	3.26×10^{-6}	96.4	99.7
DEX	T-10	11 000	1.28×10^{-5}	1.01×10^{-10}	0.8	5.27×10^{-6}	30.1	83.0
	T-40	39 100	1.28×10^{-5}	5.47×10^{-11}	0.8	3.53×10^{-6}	44.5	96.8
	T-70	72 600	1.28×10^{-5}	4.07×10^{-11}	0.8	2.90×10^{-6}	74.9	99.6

度とし、一定となった真の阻止率を採用する。

謝 辞

本研究は高分子膜分離技術振興協会、分画特性調査会の研究として行われた。研究するにあたり、御協力して下さった方々に感謝いたします。

文 献

- 1) 大矢晴彦, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治: 膜, **15**, 62-71 (1990)
- 2) 大矢晴彦, 橋本智佳子, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治: 膜, **14**, 88-97 (1989)

- 3) 大矢晴彦, 山中博之, 浦山豊, 根岸洋一, 松本幹治: 膜, **15**, 203-209 (1991)
- 4) 大矢晴彦, 浦山豊, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治: 膜, **16**, (1991)
- 5) S. Kimura and S. Sourirajan: AIChE J., **13**, 497 (1967)
- 6) S. Nakao and S. Kimura: J. Chem. Eng. J., **14**, 32 (1981)
- 7) Lvque, M. M.: Ann. Mines, **13**, (April 1928)
- 8) H. Schlichting: "Boundary Layer Theory" 7th Ed., p29, McGraw-Hill (1979)
- 9) 大矢晴彦, 湯沢茂, 灰尾明仁, 根岸洋一, 松本幹治: 膜, **16**, 34-42 (1991)

(受付 1991年8月27日)