ナノ濾過膜を用いた高温海水からのスケール成分除去

高羽洋充・布施正憲*・石川 徹*・木村尚史*・中尾真一

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 ☎113-8656 文京区本郷7-3-1

*工学院大学工学部環境化学工学科 ☎163-8677 新宿区西新宿1-24-2

Removal of Scale-forming Components in Hot-seawater by Nanofiltration Membranes

Hiromitsu Takaba, Masanori Fuse*, Touru Ishikawa*, Shoji Kimura*,
Shin-ichi Nakao

Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

*Department of Environmental Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kogakuin University,
1-24-2 Nishi-shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-8677, Japan

Hot-seawater desalination process is much attractive as a novel cost-efficiency process to produce potable water. In the hot-seawater desalination process it is required to remove the scale-forming components in seawater before proceeding to the reverse osmosis membrane in order to prevent the scale forming on the membrane which results in deducing flux. In this study, we proposed that the nanofiltration membrane could be applied to the pretreatment process to remove the scale-forming components in hot-seawater desalination process. The rejection of scale-forming components in seawater on different commercial nanofiltration membranes as well as the temperature dependency of flux, rejection and effective charge density of the membrane was investigated. It was found that a certain nanofiltration membrane showed high rejection for sulfated ion while low rejection for calcium ion in the range of the temperature from 30 °C to 50 °C. An effective charge density of investigated nanofiltration membranes were at almost constant or slightly decreased in the range of 30 °C-50 °C. Those results mean the possibility of the application of nanofiltration for the scale removal in the hot-seawater desalination process.

Keywords : nanofiltration membrane / hot seawater / scale / removal / desalination

1. 緒 言

海水淡水化技術の1つである逆浸透法はエネルギー消費量が蒸発法と比べて1/4程度という低コストであり、経済的に優れているのが特徴である¹⁻²⁾。そのため石油輸入国である日本ではその恩恵が特に大きく、沖縄や福岡で大規模な逆浸透

法海水淡水化プロセスが設置あるいは計画されている。しかしながら、その造水コストは淡水を原料とする浄水コストと比べれば2倍以上であり、一層のコスト削減が求められている。現在の逆浸透法海水淡水化技術では、海水の濃縮に伴う浸透圧の増加が問題となって淡水の回収率は40%程度であり、前処理にかなりのコストがかかっている。

ることを考慮するとエネルギー的な無駄が大きい。そのため、常圧と高圧を組み合わせた2段階プロセスにすることによって、回収率を向上させ、造水コストを削減する試みが最近行われている³⁾。しかしながら、このような回収率向上策では、より高圧での運転が必要となるため、造水コストの大幅な削減は難しいといえる。

そこで高羽・中尾は、高温海水を利用した高回収率逆浸透法プロセスを提案している⁴⁾。従来、常温の海水を用いていた逆浸透プロセスに、高温海水を用いることによって、透過流束の増大、所要膜面積の大幅な削減が期待できる。その結果、より低コストで造水を行うことが可能となる。モデル計算では、海水予熱のための熱源が確保できる場合には、造水コストを従来の6割以下に抑えることが可能であることが示された。また、高温海水を利用したプロセスには、その他にもいくつかの長所がある。例えば、高温殺菌効果によって、膜性能低下の原因となるバイオフィリングの抑制効果が期待できる。さらには、得られる温淡水を風呂や暖房用などの高温水用途として二次利用することで、エネルギー効率のよい複合プロセスを構築できる可能性がある。また、高温淡水の粘度は常温水と比べて低いので、送水コストの低減も期待される。

しかしながら、高回収率化に伴う一般的な問題として、膜面でのスケール生成がある。スケールとは、濃度分極現象あるいは濃縮効果によって阻止されたカルシウム等の膜面濃度が上昇し、それらの一部が過飽和濃度となって膜面に析出することであり、透過流束の減少を引き起こし逆浸透膜の性能を低下させる。高温海水を用いた場合でも、60%以上の高回収率では膜面でのスケールの生成が予想される。そのため、逆浸透膜処理の前に何らかのスケール成分除去プロセスが必要となる。

その1つとして考えられるのが、ナノ濾過膜による前処理プロセスである。ナノ濾過膜は荷電効果によって1価、2価イオン選択性が期待でき、スケール成分の除去が可能だと考えられる⁵⁾。海水中から生成すると考えられるスケール成分は、

CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 、 CaSO_4 などであるが、前者3つの成分については、pHを調整することで析出を防げるので、実際上問題となるのは CaSO_4 である。そのため、スケール成分除去に用いるナノ濾過膜では、カルシウムイオン、あるいは硫酸イオンのどちらか一方を阻止する性能が求められる。

これまでDow Chemical社のナノ濾過膜を用いて海水中から硫酸イオンを除去するプロセスが提案されている^{6,7)}。また、都留⁸⁾・浦入⁹⁾らは日東電工社製のNTR-7450、NTR-7410膜を用いた1価、2価イオン選択性についての検討を行っている。これらの研究によれば、マイナス荷電のナノ濾過膜によって硫酸イオンの高い阻止性能が期待できることがわかる。最近Hassanら¹⁰⁾は、海水からのスケール成分除去を目的としていくつかのナノ濾過膜の性能評価を行っている。しかしながら、単成分系と多成分系での阻止性能の比較、スケール除去性能の温度依存性についての報告例はない。

そこで本研究では、高温淡水化プロセスの前処理プロセスとしてのナノ濾過膜適用の可能性を明らかにするために、いくつかのポリスルホン系、ポリアミド系の市販ナノ濾過膜を用いて、海水中に含まれるイオン種の、単成分、多成分系（人工海水）における透過特性およびそれらの温度依存性について検討を行った。

2. 膜の性能評価

ナノ濾過膜の透過特性の評価は、濃度分極効果を考慮した膜透過理論¹¹⁾に基づいて行った。

膜の性能は体積流束 J_v と、みかけの阻止率($R_{obs}=1-C_p/C_b$ 、ただし C_p は透過液濃度、 C_b は供給液濃度)によって表すことができる。しかしながら、通常の膜分離では濃度分極現象が起こっているため、膜面での溶質濃度 C_m を基準にした真の阻止率 R が用いられることが多い。次式にその定義を示す。

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (1)$$

この C_m を実測することは困難なので、濃度分極式と呼ばれる次式を用いて求める。

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp \left(\frac{J_v}{k} \right) \quad (2)$$

k は濃度分極層内の溶質の物質移動係数である。

J_v および R は操作条件によって変化するため、これを定量的に評価するためには様々な条件下での結果を一般化して整理する必要がある。そこで、次式で定義される膜固有のパラメータ P および σ を導入する (Speigler-Kedem 式)。

$$R = \frac{(1 - F) \sigma}{(1 - \sigma F)} \quad (3)$$

$$F = \exp \left\{ \frac{-J_v (1 - \sigma)}{P} \right\} \quad (4)$$

ここで、 σ は溶質反射係数、 P は溶質透過係数で、 J_v が無限大のとき $R = \sigma$ とみなせる。そこで圧力を変えて阻止率を測定し、得られたデータを R 対 $1/J_v$ でプロットし、式 (3) (4) をカーブフィティングすることによって σ 、 P を求める。

一方、ナノ濾過膜では、膜の荷電によってイオンを分離していると考えられるため、膜の有効荷電密度が膜性能の指標となる。荷電特性の評価についてはいくつかの理論が提案されているが、本研究では、拡張されたネルンスト・プランク式とドナン平衡式を組み合わせた TMS モデル^{8,10,11)}を用いた。TMS モデルにおいては、膜は一定の荷電密度を有する高分子の鎖構造が一様に分布している構造を仮定する。このモデルから、荷電膜の電解質阻止に関する σ の値を以下の式で与えることができる^{8,10)}。

2-1 型溶質 (CaCl_2) の場合：

$$\sigma = 1 - \frac{c_+ + c_-}{(c_- + t \phi X) C} \quad (5)$$

ただし

$$t = \frac{2u_+}{2u_+ + u_-} \quad (6)$$

また (5) 式の c_- 、 c_+ は以下の多項式を満たすものとする。

$$4c_+^3 - 4\phi X c_+^2 + \phi X^2 c_+ - 4C^3 = 0 \quad (7)$$

$$c_-^3 + \phi X c_-^2 - 8C^3 = 0$$

1-2 型溶質 (Na_2SO_4) の場合：

$$\sigma = 1 - \frac{c_+ c_-}{(2c_- + t \phi X) C} \quad (8)$$

ただし

$$t = \frac{u_+}{u_+ + 2u_-} \quad (9)$$

また (8) 式の c_- 、 c_+ は以下の多項式を満たすものとする。

$$c_+^3 - \phi X c_+^2 + \phi X^2 c_+ - 8C^3 = 0 \quad (10)$$

$$4c_-^3 + 4\phi X c_-^2 + \phi X^2 c_- - 4C^3 = 0$$

ここで、 c_- 、 c_+ は膜中のイオン濃度、 ϕX は膜の有効荷電密度、 C は供給液溶質濃度、 u_+ 、 u_- はイオンの移動度を表す。

(5) または (8) 式と実験結果から求められた σ を比較することで、ナノ濾過膜の有効荷電密度を見積もった。

3. 実験

市販のナノ濾過膜 (Table 1) と日東電工社製の平膜用流通式テストセルを用い、単成分 (Na_2SO_4 、 CaCl_2)、および多成分 (人工海水) の透過実験を行った。Table 2 には、実験に用いた人工海水の成分表を示した。また実験装置のフローシートを Fig. 1 に示した。供給液温度は 30 °C、あるいは 40 °C、50 °C に設定し、操作圧力は 1.0 MPa、1.2 MPa、1.5 MPa、1.7 MPa、2.0 MPa で実験を行い、体積透過流束、および透過側溶質濃度を測定した。透過側溶質濃度の測定には、単成分系については電気伝導度計を、多成分系については ICP 発光分析器あるいはイオンクロマトグラフィーを用いた。供給液の流速は 4 l/min とした。このときの各溶質の物質移動係数を Table 3 に示す。各温度での物質移動係数は、25 °C における実測値を、(11) 式に示す推算式⁹⁾を用いて温度補正したものである。

$$k \propto T^{0.75} \rho^{0.625} / \mu^{1.375} \quad (11)$$

4. 結果と考察

4.1 単成分系の透過特性

まず、スケール成分となる硫酸イオンおよびカ

Table 1 The list of nanofiltration membranes used.

	Membrane	Material	NaCl rejection
Nitto Co. Ltd.	NTR-7410	sulfated polyether sulfone	10 % (NaCl 0.2 %, 1.5 MPa, 25 °C)
	NTR-7450	sulfated polyether sulfone	50 % (NaCl 0.2 %, 1.5 MPa, 25 °C)
	NTR-7250	polyvinyl alcohol polyamide	60 % (NaCl 0.2 %, 1.5 MPa, 25 °C)
	NTR-729HF	polyvinyl alcohol polyamide	93 % (NaCl 0.15 %, 1.5 MPa, 25 °C)
	ES-10	aromatic polyamide	99.5 % (NaCl 0.05 %, 0.75 MPa, 25 °C)
Dow Chemical	NF-45	composite membrane	55 % (NaCl 0.2 %, 0.91 MPa, 25 °C)
	NF-70	composite membrane	80 % (NaCl 0.2 %, 0.49 MPa, 25 °C)
Toray Co. Ltd.	UTC-60	polyamide	55 % (NaCl 0.05 %, 0.35 MPa, 25 °C)

Table 2 The composition of the artificial seawater.

Ion species	Amount [g/l]
NaCl	23.926
Na ₂ SO ₄	4.006
KCl	0.738
NaHCO ₃	0.196
MgCl ₂ [6H ₂ O]	10.831
CaCl ₂ [2H ₂ O]	1.519

Table 3 Mass transfer coefficient k

Temp. [°C]	k Na ₂ SO ₄ [$\times 10^{-5}$ m/s]	k CaCl ₂ [$\times 10^{-5}$ m/s]
25	4.5	4.6
30	5.3	5.4
40	6.9	7.1
50	8.8	9.0

ルシウムイオン単成分系の30℃における透過特性について調べた。溶質にはそれぞれ硫酸ナトリウムと塩化カルシウムを用いた。硫酸ナトリウムの供給液濃度は、海水中での硫酸イオン濃度の2倍(56 mol/m³)とした。Fig. 2に、実験から得られた真の阻止率と体積透過流束の逆数(1/ J_v)の関係を示す。(3)(4)式でカーブフィッティングした結果も併せて示した。NTR-7410を除く8種類の膜については、硫酸イオンに対して R が0.9以上の高い阻止性能を示した。これは、これらの膜がマイナス荷電であり、膜の固定電荷と同符号の硫酸イオンに対して静電的な反発が作用したためだと考えられる。

Fig. 3には、塩化カルシウムについての結果を示した。供給液中の溶質濃度は海水中でのカルシウムイオン濃度の2倍(23 mol/m³, pH 6.0)で

Fig. 1 Flow sheet of experimental apparatus.

ある。ほとんどのナノ濾過膜はカルシウムイオンに対しても比較的高い阻止率を示したが、NTR-7450, NTR-7250, NTR-7410については0.5以下であった。高い阻止率を示した膜はいずれも分画分子量が200～600程度と小さく、分画分子量が1,000程度の比較的ルーズな膜ではカルシウムイオンの阻止性能は低くなった。一方、硫酸イオンの阻止性能については分画分子量との相関はみられない。

スケール成分の除去プロセスに応用するためには、硫酸イオンあるいはカルシウムイオンのどちらかを選択的に阻止することが望まれる。単成分実験の結果からはNTR-7250あるいはNTR-7450が両者のイオンに対して大きく異なる透過性を示したことから、これらの膜がスケール成分の除去に適しているといえる。

Fig. 2 R vs. $1/J_v$ plot for a feed of Na_2SO_4 56[mol/m³]

4.2 単成分系の反射係数および溶質透過係数の温度依存性

Fig. 4 には、硫酸ナトリウム溶質 (56 mol/m³) について、圧力に対する体積透過流束の温度依存性を示した。なお温度依存性については、NTR-7450, NTR-7250, NTR-729HF についてのみ検討を行った。2本の点線は、30℃における体積透過流束を50℃および40℃における供給液粘度で温度補正したものである。この図に示されるように、体積透過流束の実測値は粘度で補正された値よりも若干小さくなる傾向にある。これは、温度の上昇に伴う膜の圧密化など、何らかの構造変化が膜に起きたことを示唆している。また、塩化カルシウム (23 mol/m³) についても同様の検討を行ったが傾向は同じであった。なお、NTR-7450 について40℃の値が50℃の値とほぼ等しくなっているがこの理由については不明である。

Fig. 5 は、同様の系について、真の阻止率と体

Fig. 3 R vs. $1/J_v$ plot for a feed of CaCl_2 23[mol/m³]

積透過流束の温度依存性を示したものである。図に示されるように、 $1/J_v=0$ の外挿から見積られる σ の値は温度上昇に伴い減少しているが、阻止率が高いものほどその温度依存性は小さくなっている。温度上昇による阻止率低下には、幾つかの要因が考えられる。野村ら¹²⁾は、ポリスルホン系の限外濾過膜を用いてポリエチレングリコール (分子量504) の透過性の温度依存性を検討している。その結果、温度上昇による真の阻止率の低下は、主に溶質分子の運動性が活発になり膜を透過しやすくなることが原因であり、溶質透過係数の増大から判断できると報告している。そこで、Fig. 5 のフィッティング結果から求められた溶質透過係数 P の温度依存性をFig. 6に示した。我々の系では、 P は温度によらずほぼ一定であることが示されている。このことは、温度上昇によって溶質の運動性が活発になるものの、圧密化など透過を抑制する他の要因が存在することを示唆している。野村らの実験では、体積透過流束の温度依存性は、

Fig. 4 Influence of the feed temperature on applied pressure vs. J_v plot for Na_2SO_4 56 [mol/m³]. Broken lines are the corrected values using viscosity of feed : $J_v(t) = J_v(30^\circ\text{C}) \times \mu(30^\circ\text{C}) / \mu(t)$.

供給液の粘度で温度補正した値よりも若干高くなる傾向にあった。しかしながら、Fig. 4に示されるように我々が試した膜では逆の傾向が示されており、透過性に対する温度の影響は限外濾過膜とナノ濾過とでは異なるといえる。

Fig. 7には、(5)式から求めた有効荷電密度の温度依存性を示した。溶質は硫酸ナトリウム (56 mol/m³) である。NTR-7450と比較し、NTR-7250およびNTR-729HFは2倍以上の有効荷電密度を持つことが示されている。また、阻止率がほぼ1に近かったNTR-729HFを除いて、有効荷電密度は温度によって若干減少する傾向にあるこ

Fig. 5 Influence of the feed temperature on R vs. $1/J_v$ plot for Na_2SO_4 56 [mol/m³].

Fig. 6 Influence of the feed temperature on P vs. $1/J_v$ plot for Na_2SO_4 56 [mol/m³].

とがわかる。ナノ濾過膜では荷電によって分離が起こるため、温度の上昇によって膜中の荷電基密度が減少し、阻止率が減少したとも考えられる。しかしながら荷電基密度の減少の理由、および構造変化との相関についてはより詳細な検討が必要である。

Fig. 8には、膜の有効荷電密度の濃度依存性を示した。膜がNTR-7250の場合の結果である。有効荷電密度の濃度依存性については、Wang^{13,14)}らによって次のような経験式が提案されている。

Fig. 7 Dependency of an effective charge density for Na_2SO_4 56[mol/m³] on the temperature.

Fig. 9 Rejection and flux of Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions through different NF membranes in artificial seawater.

The temperature of feed is 30 °C.

Fig. 8 Dependency of an effective charge density on the concentration.

Measured membrane is an NTR-7250. The temperature of feed is 30 °C. Fitting curves are estimated by a theoretical equation (12). Estimated parameters for Equation (12), namely A and B , are also presented.

$$\phi X = \frac{A \sqrt{c_b}}{1 + B \sqrt{c_b}} \quad (12)$$

ここで A , B がフィッティングパラメータである。図にはこの式によるフィッティングの結果も示してある。図に示されるように、有効荷電密度の濃度依存性はこの経験式によってよく再現できることがわかる。

4.3 人工海水の透過特性

人工海水を用いた場合の透過特性について調べた。なおここでは、単成分の透過実験においてスケール成分の選択透過が認められた、NTR-7450、NTR-7250、および比較のためにNTR-729HFの3種の膜についてのみ検討を行った。Fig. 9は、供給液温度が30 °Cのときの見かけの阻止率と透過流束の圧力依存性を示したものである。硫酸イオンおよびカルシウムイオンに対して、単成分のときと同様の阻止性能が確認できた。Fig. 10には、同様の系について供給液温度50 °Cのときの結果を示した。Fig. 9と比較し、温度上昇によって見かけの阻止率は全般的に低下する傾向を示した。しかしながら、硫酸イオンに対しては依然として

Fig. 10 Rejection and flux of Ca^{2+} and SO_4^{2-} ions through different NF membranes in artificial seawater.

The temperature of feed is 50 °C.

0.9 以上の高い阻止率を維持している。また、より阻止率の低いカルシウムイオンの方が温度上昇に伴う阻止率の低下幅が大きい。従って、常温および高温の場合においてもこれらのナノ濾過膜によるスケール成分の選択分離が可能であるといえる。また、供給液の温度上昇による透過流量の増加も確認された。

Fig. 11 には、NTR-7250 による人工海水の実験から求められた、各イオン種の見かけの阻止率の測定結果を示した（温度 50 °C）。硫酸イオンの阻止性能が他のイオン種と比べて非常に高いことがわかる。一方、1 価のイオン種の阻止率は低く、カルシウムイオンを除けば 2 価イオンの阻止率が高いことから 1 価、2 価の分離が可能であることが示されている。

Fig. 11 Rejection and flux various ions through an NTR-7250 membrane in artificial seawater.

The temperature of feed is 50 °C.

5. 結 論

本研究によって、ナノ濾過膜を用いて海水中のカルシウムイオンと硫酸イオンの分離が、常温および 50 °C の高温でも可能であることが示された。カルシウムイオンの透過率は 70 % 以上であり、一方硫酸イオンの透過率は 5 % 未満であったことから、ナノ濾過膜は海水淡水化におけるスケール成分の除去に有効であるといえる。この場合、透過液を逆浸透淡水化プロセスの供給液として用いるならば、80 % 以上の回収率でもスケール生成の心配はない。

しかしながら、ナノ濾過膜を前処理として用いた場合の全体での回収率は、ナノ濾過膜での回収率と逆浸透膜での回収率の積となるため、ナノ濾過膜での透過量をできるだけ多くしなければならぬ。造水コスト削減という面からは、現在前処理として用いられている凝集沈殿、砂濾過の代わりにナノ濾過膜を利用する可能性についても検討する必要がある。

また、体積透過流束の温度変化は、透過液粘度の温度依存性では説明はできず、温度上昇による膜構造変化の可能性が示唆された。また、今回検討したナノ濾過膜の有効荷電密度の値は、30 °C から 50 °C の温度範囲では、阻止率がほぼ 1 に近

記号表

P : 溶質透過係数	[m/s]
C_m : 膜面溶質濃度	[mol/m ³]
C_p : 透過液溶質濃度	[mol/m ³]
C_b : 供給液溶質濃度	[mol/m ³]
C : 供給液溶質濃度	[mol/m ³]
J_v : 膜透過体積透過流束	[m ³ /(m ² s)]
k : 濃度分極層内での溶質の物質移動係数	[m/s]
R : 真の阻止率	[-]
R_{obs} : 見かけの阻止率	[-]
σ : 溶質反射係数	[-]
u_+ : 陽イオンの移動度	[m ² /(Js)]
u_- : 負イオンの移動度	[m ² /(Js)]
c_+ : 膜中での陽イオン濃度	[mol/m ³]
c_- : 膜中での負イオン濃度	[mol/m ³]
ϕX : 有効荷電密度	[mol/m ³]
μ : 粘度	[Pa s]
ρ : 密度	[kg/m ³]
T : 温度	[K]

い膜を除けば、若干減少する傾向を示した。

本研究では、50℃で透過実験を行ったが、高温淡水化プロセスでは60℃程度での操作が効率的だと考えられることから、より高温でも構造的に安定で大きな透過流束を維持できるナノ濾過膜の開発が望まれる。

謝 辞

本研究の一部は、財ソルト・サイエンス研究財団

の平成11年度研究助成の一環、および(財)造水促進センターの援助を受けて行われた。また、内容の一部について議論をして頂いた広島大学の都留稔了先生に感謝します。

文 献

- 1) 日本膜学会編：“膜分離プロセスの設計法”，喜多見書房 (1985)
 - 2) 木村尚史，中尾真一：“分離の技術—膜分離を中心として”，大日本図書 (1997)
 - 3) 山村弘之，木原正治，房岡良成，日本海水学会第50年会要旨集，p. 25，(1999)
 - 4) 高羽洋充，中尾真一：海水学会誌，**54**, 37 (2000)
 - 5) M. Urairi, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura : *J. Membrane Sci.*, **70**, 153 (1992)
 - 6) K. O'Donnell : *Oil & Gas J.*, Dec. **2**, 58 (1996)
 - 7) R. Davis, I. Lomax, M. Plummer : *Oil & Gas J.*, Nov. **25**, 59 (1996)
 - 8) T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **24**, 511 (1991)
 - 9) A. M. Hassan, A. M. Farooque, A. T. M. Jamaluddin, A. S. Al-Amoudi, M. A. K. Al-Sofi, A. Rubian, M. M. Gurashi, N. M. Kither, A. G. I. Dalvi, I. A. R. Al-Tisan : *San Diego Proceeding*, II, 15 (1999)
 - 10) I. Jitsuhara, S. Kimura : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 389 (1983)
 - 11) I. Jitsuhara, S. Kimura : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**, 394 (1983)
 - 12) 野村剛志，中尾真一，木村尚史：化学工学論文集，**13**, 811 (1987)
 - 13) X. L. Wang, T. Tsuru, M. Togoh, S. Nakao, S. Kimura : *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28** 186 (1995)
 - 14) X. L. Wang, T. Tsuru, S. Nakao, S. Kimura : *J. Membrane Sci.*, **135**, 19 (1997)
- (受付 2000年4月24日 修正稿受付 6月5日
掲載決定 6月16日)