粒子・流体系分離操作の展開

Developments of Particle-Fluid Separation

入 谷 英 司*, 向 井 康 人*

Eiji IRITANI, Yasuhito MUKAI

Key Words : Particle-Fluid Separation, Filter Cake, Ultrafiltration, Fractionation, Membrane Blocking

1. はじめに

濾過, 沈降, 圧搾, 遠心分離などの機械的操作による粒子・流体系分離は, シンプルな操作であるとともに, 最も省エネルギー的な操作でもあり, また環境への負荷が小さいクリーン・テクノロジーとして, 現在改めてその利点がクローズアップされつつあり, その高性能化への期待が高まりつつある。すなわち, 先端技術産業や環境保全における最近の高度分離の要求とともに, これまで対象としてきたミクロンオーダーの粒子はもとより, より微細な超微粒子, さらにタンパク質のような生体高分子, ゲル, エマルションやゲルエマルションも取り扱うようになっており, 分離特性や挙動をよりミクロな観点からとらえ直す必要が生じている。

このような点をかんがみ, ここでは, 機械的な粒子・流体系分離操作の中から, 主に濾過および沈降操作について最近の展開を紹介する。

2. 圧縮堆積層の特性

濾過, 沈降, 圧搾などの粒子・流体系分離操作の解析では, 一般に粒子層の間隙を過ぎる流れを取り扱うことになる。したがって, 濾過では濾過ケーキ, 圧密

図1 TiO₂ 懸濁液の精密濾過におけるケーキ構造

沈降では層全体, 圧搾では圧縮ケーキのいわゆる圧縮堆積層の特性が, その分離性能に大きく関わってくる。

一般に微粒子は懸濁液中で荷電を帯びている。たとえば, 金属酸化物は等電点を持ち, 懸濁液の pH に応じて種々の荷電状態をとる。pH 8 付近で等電点をもつルチル型の TiO₂ を精密濾過すると, 等電点付近で濾過ケーキの平均濾過比抵抗 α_{av} は最も小さくなり, 一方, 平均空隙率 ε_{av} は等電点付近で極大値を持つ¹⁾。比抵抗 α_{av} は濾過のしにくさの尺度であり, α_{av} が大きいほど, 濾過速度は小さく濾過しにくくなる。等電点付近では粒子間に静電的反発力が働かないので, 図1のようにファンデル・ワールス引力により粒子は凝集し, 粗大化する。一般に凝集粒子は空隙の

1999年1月14日受付

*名古屋大学大学院工学研究科分子化学工学専攻

(〒464-8603 名古屋市千種区不老町) TEL 052-789-3374

Department of Chemical Engineering, Nagoya University
(Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603)

<著者紹介>

入谷英司

昭和51年名古屋大学工学部卒, 助手, 助教授を経て平成11年から教授, 工学博士。

専門: 化学工学, 分離工学。主として粒子・流体系分離, 膜分離。

向井康人

平成5年名古屋大学工学部卒, 平成10年から助手, 工学博士。

専門: 化学工学, 分離工学。主として粒子・流体系分離, 膜分離。

図2 分散パラメータによる濾過ケーキ特性の評価

大きな緩い構造となる。したがって、こうした凝集粒子から形成される濾過ケーキも、その空隙率は大きくなると考えられ、その結果ケーキ内を流れる液の抵抗は小さくなり、 α_{av} は小さくなる。

次に、 TiO_2 をたとえば水・エタノール混合溶媒中に懸濁させた試料を用いて精密濾過を行うと、エタノール分率の増大とともに、 α_{av} は小さく、一方 ϵ_{av} は大きくなった²⁾。これは、エタノール分率の増大につれて電位が減少するとともに溶媒の誘電率も減少するため、静電的反発力が小さくなり、大きな空隙をもつ凝集体が形成されやすくなるためである。メタノール、ブタノール、アセトンなどの他の有機溶媒についても一般的に表すため、DLVO 理論に立脚して分散パラメータ $F(=\epsilon_r^2 \Psi_0^2 / (A^2 c_s))$ を新たに定義すると、図2のように、ケーキの空隙率や平均濾過比抵抗が F に対して整理できる。 ϵ_r は溶媒の比誘電率、 Ψ_0 は粒子の表面電位、 A はハマカー定数、 c_s は塩濃度である。 $F=1.41 \times 10^{40} \text{ V}^4 \cdot \text{l} / (\text{J}^2 \cdot \text{mol})$ が臨界凝集条件であり、この値より小さいとき、微粒子は凝集し、 ϵ_{av} 、 α_{av} はそれぞれほぼ一定値を示す。臨界凝集条件以上では、 F の増大とともに、 ϵ_{av} は減少し、 α_{av} は増大する。

タンパク質の牛血清アルブミン (BSA, MW 67,000) 溶液を限外濾過した場合には、図3のように等電点の pH 5 付近で α_{av} は最大となり、 TiO_2 懸濁液の場合とは逆の傾向を示した³⁾。一方、 ϵ_{av} は等電点付近で最小となり、これも TiO_2 懸濁液の傾向とは逆である。タンパク質の場合にも、等電点では静電的反発力は働かず分子同志がファンデルワールス引力によ

図3 BSA 溶液の限外濾過におけるケーキの平均濾過比抵抗と空隙率

り接近するという状況は微粒子の場合と同様であるが、凝集は起こらない。これはタンパク質が親水コロイドであり、表面の水和層がタンパク質分子を包んで保護し、その立体障害的作用によりタンパク質が分散安定化しているためである。このように、等電点においてもタンパク質は分散しており、しかも静電的反発力が働かないので、ケーキは密な構造をとることができ空隙率は小さくなる。一方、等電点から離れると電荷が増大するため、分子間の静電的反発力の影響を受けて空隙率は大きくなる。

次に、タンパク質の水和の影響について述べる。タンパク質は水合しているため、その密度は水和の影響を考慮する必要がある。タンパク質溶液の上向流濾過では、重力の作用する方向と反対方向に濾過することにより、濾過速度を一定に保つことができる。ケーキに働く重力がケーキを剥離する推進力となるため、その分離性能は試料中のタンパク質密度に依存する。

図4は、BSA 溶液の上向流濾過における平衡濾過速度 q_e と溶媒密度 ρ との関係を示したもので、溶媒密度はシロ糖を添加することによって変化させた⁴⁾。図中の μ は溶媒粘度である。タンパク質密度と溶媒密度の差が大きいほど濾過速度は大きくなり、溶媒密度がタンパク質密度に等しくなると、濾過速度の平衡値は得られない。したがって、 $q_e \rightarrow 0$ に外挿した切片の値が、タンパク質密度を示す。図中の 1.364×10^3 の値は BSA の乾燥密度である。 $q_e \rightarrow 0$ に外挿した切片の値はこの乾燥密度よりかなり小さく、水を含んだ“浮遊密度”と考えられる。この場合の水和は、流体力学的にタンパク質分子と一緒に流動する水分子という意味合いをもつ。上向流濾過では、この値の大小が分離性能を大きく左右するため、タンパク質の水

図4 BSA 溶液の上向流限外濾過における溶媒密度の影響

図5 エマルジョンの濾過・圧搾によるゲルエマルジョンの作製

和量の大小が極めて重要となる。

ゲル状物質の濾過・圧搾操作は、食品や発酵工業などで重要であるばかりでなく、ゲル粒子の示す特異な挙動から学問的にも興味深いものがあり、最近その研究が盛んである^{5, 6)}。一方、エマルジョンの濾過・圧搾操作では、図5に示す油水エマルジョンの濾過実験における圧密過程の結果のように、極めて低い空隙率の圧縮ケーキが得られる⁷⁾。球の最密充填で得られる空隙率0.2595をはるかに下回り、油滴粒子は多角形状を呈し、いわゆるゲルエマルジョンが得られる。通常のゲルの濾過・圧搾過程では、ゲル粒子内に内蔵する水が放出され、ゲル粒子はほぼ球形を保ったまま収縮してケーキの空隙率が減少するのに対し、油水エマルジョンの場合には、ケーキを構成する油滴粒子の間隙の水が脱水されることにより、油滴粒子形状が変化してケーキの空隙率が減少するという大きな相違があり、この点が圧縮性の本質に関わる極めて興味深い現

図6 TiO₂ 懸濁液の圧密沈降

象である。

はじめから圧密沈降が生ずる濃厚な TiO₂ 懸濁液を用いて沈降実験を行った結果を、沈降界面 H の経時変化として図6に示した⁸⁾。図中の H_0 は初高である。等電点 (pI 6) 付近で沈降速度が小さく、緩い構造の沈積層が形成され、等電点より離れると、沈降速度は大きく、沈積層の粒子構造は密になる。等電点付近では、懸濁微粒子の荷電が0となり、ファンデルワールス引力により懸濁微粒子が凝集体を形成するため、脱液速度は小さく、また空隙率の大きな凝集体構造からなる沈積層が形成される。一方、等電点から離れると、高濃度下においても懸濁微粒子の分散が比較的良好なため、粒状構造の密な沈積層が形成される。ところが興味深いことには、圧搾の場合と同様に平均圧密比 U_c ($= (H_0 - H) / (H_0 - H_\infty)$, H_∞ は圧密終了時の高さ) を定義し、これを時間 θ に対してプロットすると、ほぼ一本の曲線関係で表される。ただし、濃度が均一な半固体状原料の圧搾過程では、圧搾の進行速度を示す平均圧密係数 C_e が、単位断面積あたりの固体体積 ω_0 によらず一定と見なしでも、それほど大きな誤差を生じないのに対し、懸濁液の自重がその推進力となる圧密沈降では、 C_e が ω_0 に比例するという結果が得られた⁹⁾。

3. 分離膜の閉塞

濾過の初期にはケーキの形成とともに、微粒子による分離膜細孔の閉塞が問題となることも多く、特に超純水の製造や高度浄水処理など、希薄懸濁液を対象とする場合に重要となる。ケーキの形成とともに膜細孔やケーキ内濾液流路の閉塞が生じる現象については、

図7 希薄懸濁液の精密濾過における濾過速度

最近活発な研究が行われている¹⁰⁻¹⁵⁾。たとえば松本ら¹²⁾は、微粒子が濾過ケーキ層を対数透過則に基づき透過して膜細孔を閉塞すると仮定する精密濾過モデルを提案し、単分散ラテックス微粒子懸濁液の精密濾過特性に及ぼす試料濃度の影響を明らかにしている。また最近、閉塞細孔数と閉塞膜抵抗との関係を表すモデル式により、膜閉塞を伴うケーキ生成過程が一つのフィッティング・パラメータにより記述できることが示されている¹⁵⁾。図7には、種々の試料濃度と濾過圧力における単分散ラテックス微粒子懸濁液の精密濾過実験の結果を、濾過速度の逆数 ($d\theta/dv$) 対 単位膜面積あたりの濾液量 v としてプロットした。モデルにより、実験結果を精度よく表せることが明らかである。図では、閉塞細孔数の経時変化に純粹出生過程を用いたが、他の確率過程を用いることにより、種々の実験結果に対応できる。

対象とするタンパク質をほとんど透過させる精密濾過膜 (孔径 $0.05 \mu\text{m}$) を用いて、BSA 溶液の透過速度を測った場合、等電点の pH 5.1 で濾過速度が最小となる¹⁶⁾。膜の細孔内にタンパク質が吸着して、濾過速度が低下するわけであるが、その吸着量は等電点で最大となる。これは、等電点付近でタンパク質が折り畳まれ最も緻密な構造をとり、また分子間の静電的反発力も小さくなるので、一定の吸着表面積に吸着可能なタンパク質分子の個数が増大するためである。

4. 限外濾過のメカニズム

一般に濾過操作では、濾過の進行に伴い微粒子や高分子が膜面上に次第に堆積し、濾過ケーキ (高分子堆

積層も含めて、以下では濾過ケーキと呼ぶ) が形成される。このケーキ層が濾液の流動抵抗となり、濾過速度の著しい低下を引き起こすことが多い。生成濾過ケーキの特性の解明と、それに立脚したケーキ生成を阻止する技術の開発は、濾過工学における極めて重要な課題であり、これまで数多くの研究が行われてきた¹⁷⁾。

通常の濾過や精密濾過で形成されるケーキの厚さはそれほど極端に小さくはないため、ケーキ内部の液圧分布¹⁸⁾や導電率分布¹⁹⁾の測定は比較的容易であり、これらの結果に基づきケーキの諸特性値が求められる。しかしながら限外濾過では、生成ケーキの厚さは極端に小さいため、液圧や導電率の測定によりケーキの特性値を求めるのは極めて困難である。中倉ら²⁰⁾は、膜面から種々の距離でのケーキ内の導電率の測定に基づき、ケーキ厚さが求められることを明らかにし、濾過ケーキの平均空隙率を求めることに成功している。また中尾ら²¹⁾は、濾過終了後に膜面から実際にケーキをはき取り、その濃度を測定してケーキの空隙率を求めている。最近では、濾過の途中で濾過面積を急縮小させることによって、ケーキの平均空隙率を測定する方法が開発されている³⁾。

ところが、これらの方法はいずれも生成ケーキの平均空隙率は求められるが、ケーキ内の空隙率分布すなわち濃度分布を求めるまでには至っていない。濾過ケーキは空隙率に分布があり、ケーキ表面で疎な構造、ケーキ底面で密な構造となる²²⁾。したがって、ケーキ内の濃度分布を明らかにすることは、極めて重要である。光学的手法を用いて限外濾過で形成されるケーキ内の濃度分布を求める試みが現在活発となりつつある²³⁾。こうした測定技術の向上を目指す方向とは別に、生成ケーキの厚さを大きくさせることによって、濃度分布の測定を容易にさせるという試みも見られる。これは膜面上に十分な濾過ケーキを得ることが可能な、膜面傾斜型濾過を利用する方法である²⁴⁾。図8には、牛血清アルブミン (BSA) 溶液を用いて膜面傾斜型濾過 (膜面傾斜角度 $\pi/3 \text{rad}$) から下向流濾過に移行した場合と、はじめから下向流濾過を続けた場合の両者について、濾過速度の逆数 ($d\theta/dv$) を単位膜面積あたりの濾液量 v に対してプロットした。途中から下向流濾過に変化させた場合の $d\theta/dv$ 値は、初めから下向流濾過を行った場合のプロットの延長線上にあることがわかる。このことは両者の濾過ケーキの構造もほぼ一致することを示唆しており、ケーキ構造がそれまでの濾過方式の影響を受けず、濾液量 v の

図8 濾過方式の急変による濾過速度の変化

図9 濾過ケーキ内の濃度分布の測定

関数となるものと考えられる。初めから下向流濾過を行うと、ケーキ厚さは極めて小さくケーキ内の濃度分布の測定は困難であるが、途中で膜面傾斜型から下向流濾過へ移行させると、ケーキ厚さをかなり大きくできるため、濃度分布の測定が比較的容易となる。図9には、このようにして求めたケーキ内の濃度分布に及ぼす pH の影響を、BSA の質量分率 c 対 膜面からの距離 x としてプロットした。膜面近傍に近づくにつれ濃度が急激に増大し、その傾向は等電点の pH 4.9 の場合の方が顕著である。これは、pH 4.9 の方が濾過速度が小さくなることに対応している³⁾。また、最近これらの濃度分布の測定結果が、濾過面積急縮小型濾過試験の結果にケーキ濾過モデルを適用することに

より、かなり精度よく推定できることも明らかにされつつある²⁵⁾。

通常の濾過や精密濾過では、形成される濾過ケーキの空隙率や濾過比抵抗のような諸特性値を理論的に推定するには、あらかじめ形成させた圧縮ケーキ層に純水を透過させ、その流動抵抗を測定する、いわゆる圧縮透過試験²⁶⁾が利用される。しかし、限外濾過の場合には圧縮ケーキの形成が困難であり、またたとえ形成できたとしても純水の透過速度は非常に小さいため、実用レベルの試験法とするにはほど遠い。

しかしながら、沈降試験を行うと、濾過の理論推定に必要な高分子堆積層の特性値が求められる。ただし、高分子は一般にそのサイズが小さく沈降しにくいので、超遠心場で沈降させる必要があり、また沈降速度などを実際に測定するために分析用超遠心機を用いなければならない。種々の高分子濃度の試料の沈降速度から、濃度と流動比抵抗との関係が求められる。また、高速沈降平衡法により、種々の回転数でロータを回転させて超遠心沈降を行うと、沈積層内の各位置に作用する溶質圧縮圧力の大きさを変化させることができるため、その沈積層の平衡厚さを測定すると、溶質圧縮圧力と空隙率との関係を求めることができる。したがって、圧縮透過試験によらず、超遠心沈降試験により、濾過推定に必要な特性値がすべて求められることになる²⁷⁾。

濾過圧力や溶液濃度等の条件が与えられると、超遠心沈降試験データを用いてケーキ濾過モデルに基づき、限外濾過におけるケーキの諸特性値や濾過速度の経時変化を推定することができる²⁷⁾。図10には、BSA 溶液のデッドエンド濾過の結果を、濾過速度の逆数 ($d\theta/dv$) 対 濾液量 v として示した。実線は超遠心沈降データを用いてケーキ濾過モデルに基づき理論計算したもので、実測値と良好な一致を示した。等電点で濾過速度が最小となることが知られているが³⁾、超遠心法の結果によれば、等電点で最も緻密なケーキが形成されることがわかり、そのため等電点で透過抵抗が増大し、図のように濾過速度が小さくなるということが説明できる。

現在、ケーキを剥離して高い濾過速度を保つ種々のケーキレス濾過（ダイナミック濾過）法¹⁷⁾が開発されつつあるが、ケーキ特性を明らかにすることが、最適操作法の確立のために重要となる。ケーキレス濾過におけるケーキの剥離機構は不明な点が多く、その説明が急がれている。中空糸膜モジュールを用いて低流速のシングル・パス操作を行うと、ケーキがそれ自身

図10 ケーク濾過モデルによる濾過速度の推定

図11 ケークの生成速度および剥離速度と濾液量との関係

に作用する重力の影響により剥離して、一定の濾過速度が維持できる。剥離するケーキをシングル・パス方式で徐々に取り出すと、この濃縮液の濃度の経時変化からケーキの剥離速度が算出できる²⁸⁾。図11には、ケーキが剥離しないと仮定した場合のケーキ生成速度 ($dw/d\theta$)、ケーキの剥離速度 ($dw_s/d\theta$)、真のケーキ生成速度 ($dw_c/d\theta$) をそれぞれ濾液量 v に対してプロットした。図から明らかなように、ケーキの剥離速度は徐々に増大し、やがて濾過速度から計算されるケーキが剥離しないと仮定した場合のケーキ生成速度と等

図12 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 混合懸濁液の精密濾過特性

しくなる、いわゆる平衡状態に達し、これ以上にはケーキの剥離速度は大きくならない。これはいったん形成されたケーキは剥離しないことを意味する。このため、この平衡状態では真のケーキ生成速度はゼロとなり、もはやケーキは成長しない。

5. 多成分系の濃縮と分離

実際の濾過操作では、多くの場合、多成分の物質を含むスラリーや溶液を濾過する。また、最近では、産業におけるマイクロ化志向や資源、環境問題の見地から、濾過による濃縮、澄清化操作だけでなく、分離操作も重要となりつつある。多成分系では、微粒子や高分子間の相互作用は、単成分系の場合に比べてさらに複雑となり、これを明らかにすることが高度分離の確立に繋がる。

図12には、 TiO_2 と SiO_2 の2成分系微粒子懸濁液を、その両者とも阻止する孔径 $0.05\ \mu\text{m}$ の精密濾過膜を用いて pH 4.5 で濾過した結果を示した²⁹⁾。濾過ケーキの平均濾過比抵抗 α_{av} と平均空隙率 ϵ_{av} が全固体濃度に占める TiO_2 の質量分率 (s_t/s) に対してプロットされている。2成分系では単成分系の場合より ϵ_{av} の大きなケーキが形成され、その結果 α_{av} は小さくなる。これは、pH 4.5 では TiO_2 は正、 SiO_2 は負の電荷をもつので引力が働き、ヘテロ凝集により凝集体が形成されるためである。

ところが、タンパク質溶液の場合には、微粒子懸濁液の場合とはまったく異なる挙動を示す。BSA (MW 67,000, pI 4.9) と卵白リゾチーム (MW 14,300, pI 11.0) の混合溶液を、その両者とも阻止する1万の分画分子量の限外濾過膜を用いて、たとえば pH 6.9 で濾過した場合について考えてみる。この pH では、

図13 高分子含有微粒子ケーキの平均濾過比抵抗

BSAは負、リゾチームは正の電荷をもつので、BSA・リゾチーム分子間には引力が働く。ところが、タンパク質は凝集しないため、BSA・リゾチーム分子間の引力の影響を受けて、ケーキはより緻密な構造となり、ある混合比で空隙率 ε_{av} が極小となる。このため、その混合比で α_{av} は極大値をとる³⁰⁾。

高分子を含有する微粒子懸濁液の限外濾過においては、高分子の吸着に伴う微粒子の分散・凝集状態の変化が濾過特性に大きな影響を及ぼす³¹⁾。BSAを含有するTiO₂懸濁液の限外濾過で得られたケーキの平均濾過比抵抗 α_{av} を、試料中の全濃度に占めるBSAの質量分率(s_B/s)に対して図13にプロットした。BSAはTiO₂に比べ濾過比抵抗が著しく大きいことから、BSAの質量分率が大きくなるに従い α_{av} は増大することが予想され、実際、pH 4.2および5.1ではその傾向を示した。しかし、pH 6.0では、図のようにごくわずかにBSAが含まれる場合に、 α_{av} がTiO₂単成分系($s_B/s=0$)の場合より小さくなる傾向を示した。このpHでは、TiO₂とBSAは互いに異符号に帯電しており、BSAの吸着によりTiO₂の正電荷が相殺され、複合体の ζ 電位が小さくなり、微粒子が凝集するためと考えられる。さらにBSAの割合が大きくなると電位の符号は逆転し、複合体は負の電荷をもち、微粒子は再分散し、 α_{av} は増大した。

濾過は濾材や膜のふるい機能により分離を行うのがたてまえとなっているが、濾過の進行とともに膜面上に濾過ケーキが形成され、実際にはこのケーキ層が分離の機能を担う。したがって、濾過操作で二つ以上の粒子を分離することは、その粒径比がかなり大きな場合でも、極めて困難である。しかし、最近の産業におけるマイクロ化志向や資源の循環再利用などの見地か

図14 高吸水性ゲルによるBSA/ミオグロビン混合溶液の分画・濃縮特性

ら、濾過操作の高精度化が要求されるようになっており、2成分以上の物質を分離することの重要性が認識され始めている。この場合、分離対象物の物理化学的特性の理解が極めて重要となり、適切な溶媒環境を整え、分子間、あるいは粒子間相互作用を制御することが、高度な分離を達成するために必要不可欠となる³²⁾。また、膜面上に形成される濾過ケーキの量の制御も効率的な分離操作を行うために重要となる。たとえば、2成分のタンパク質の分離をより完全に行うためには、非攪拌方式の下向流濾過が最も適するが、この場合には濾過速度が著しく低下するため、上向流や膜面傾斜型濾過、低攪拌型濾過を行い、一定の濾過速度を維持しつつ、しかもできる限り2成分の分離を完全に行うことが効果的となる³³⁾。すなわち、分離の精度と濾過速度との両者のバランスから最適操作法を決定する必要があり、ケーキ生成量の適切な制御が重要となる。

高吸水性の荷電型ゲルを用いることによっても、2成分系タンパク質溶液の分画と濃縮を同時に行うことができる。図14には、pH 6のBSA (MW 67,000, pI 4.9)とミオグロビン (MW 17,000, pI 7.0)の混合溶液にポリアクリル酸塩架橋体の高吸水性ゲルを添加した場合の、各成分の濃度変化を吸水時間 θ に対して示した³⁴⁾。ゲルを添加して溶液中で膨潤させると、ゲルが水を吸うのと同時に、正電荷のミオグロビンが負電荷のゲルに吸着して凝集し、いわゆる塩析現象を起こす。したがって、溶液中ではBSAだけが濃縮されることになり、ミオグロビンが吸着したゲルを除去することにより、分画と同時に濃縮が可能となる。

図15 濾過・吸着型複層膜によるフェノールの阻止率

高分子を含有する微粒子懸濁液の精密濾過では、微粒子だけを分離膜により捕捉し、高分子は膜を透過させることを目的とする場合が多い。バイオプロセスのダウンストリームにおける菌体粒子とタンパク質との分離、浄水処理のハイブリッド化プロセスにおける微粒子の捕捉などは、そのよい例である。BSAを含む Al_2O_3 懸濁液の精密濾過では、BSA分子は膜の細孔径に比べ、はるかに小さいにもかかわらず、原液の10～30%程度が阻止される傾向を示した³⁵⁾。このほとんどが Al_2O_3 粒子表面へのBSA分子の吸着に基づくことが吸着試験により明らかにされている。

分離操作の応用として、溶存有機物を含有する微粒子懸濁液を対象に、精密濾過膜と活性炭成形膜を重ね合わせた複層膜を用い、濾過機能をもつ精密濾過膜で微粒子だけを、吸着機能をもつ活性炭膜で溶存有機物だけを捕捉し、分離を行うことも試みられている³⁶⁾。図15にフェノールを含有する SiO_2 懸濁液に対して、精密濾過膜のみの場合と複層膜を用いた場合の比較を、フェノールの阻止率 R_p 対濾過量 v として示した。活性炭成形膜を加えることによりフェノールがかなり阻止されていることがわかる。また、フェノールが活性炭に吸着しても濾過速度には影響を及ぼさないこともわかる。

2成分系タンパク質溶液の沈降についても、溶液環境がその分離特性に大きな影響を及ぼす。分析用超遠心機を用いると、沈降界面の経時変化を測定することができる。BSA (pI 4.9) と卵白リゾチーム (pI 11.0) の混合溶液を用いて pH 4.4 で行った角速度 $\Omega = 5445 \text{ rad/s}$ における沈降実験の結果を図16に示した³⁷⁾。図中のプロットの勾配の大きさが沈降速度の大きさと対応する。2成分系溶液の沈降過程では、沈降速度が大き

図16 2成分系タンパク質溶液の超遠心沈降

く異なる二つの沈降界面が生じていることがわかる。すなわち、単成分系溶液の超遠心沈降の結果と比較すると、沈降速度の大きい方の界面はBSA溶液の結果と、また沈降速度の小さい方の界面はリゾチーム溶液の結果とほぼ一致することがわかる。2成分系溶液の場合にも、このpHではBSA分子とリゾチーム分子はそれぞれがお互いの影響をほとんど受けず独立に沈降しているものと推察される。これは、pH 4.4ではBSA、リゾチーム分子は共に正の電荷をもち、両者の分子間には静電的反発力が働くためと考えられる。したがって、両分子が同一の符号をもつことが、試料中の成分の分画にはより適している。

一方、BSAとリゾチームが反対の符号をもつpH領域では、沈降界面は一つだけ観測され、BSAの単成分系溶液の場合の沈降速度よりさらに大きくなった。この場合には、両者の分子間には引力が働き、BSA分子とリゾチーム分子とが複合体を形成して沈降しているものと推測されるので、その沈降速度はBSAの沈降速度よりさらに大きくなる。このことから、タンパク質が混合した試料を単に濃縮する場合には、両分子が反対の符号をもつ溶液環境が望ましいことがわかる。

6. おわりに

濾過および沈降操作を中心に、最近の話題を紹介した。濃縮脱水操作の対象となる粒子が次第に微細化しつつあるとともに、微粒子を分ける、いわゆる分画操作も、資源の有効利用や環境への負荷低減の観点から、次第に要求されるようになりつつある。このため

には、これまで機械的分離ではあまり考慮されていなかった分離対象物のミクロな特性を明らかにし、これに基づいて分離操作の最適化を図る必要があり、粒

子・流体系分離もこれから新たな局面を迎えようとしている。

参考文献

- 1) Iritani, E., Y. Toyoda and T. Murase : *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 614-619 (1997)
- 2) 神谷宗孝, 向井康人, 入谷英司 : 化学工学会第31回秋季大会研究発表講演要旨集, 第2分冊, p. 115 (1998)
- 3) Iritani, E., S. Nakatsuka, H. Aoki and T. Murase : *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 177-183 (1991)
- 4) Iritani, E., T. Watanabe and T. Murase : *J. Membrane Sci.*, **69**, 87-97 (1992)
- 5) Sambuichi, M., H. Nakakura, F. Nishigaki and K. Osasa : *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 616-620 (1994)
- 6) 岩田政司 : 濾過分離シンポジウム'95 講演要旨集, pp. 66-71 (1995)
- 7) 吉居功, 向井康人, 入谷英司 : 化学工学会第64年会研究発表講演要旨集, G203 (1999)
- 8) 橋本猛, 曾維平, 入谷英司, 村瀬敏朗 : 化学工学会第63年会研究発表講演要旨集, 第1分冊, p. 332 (1998)
- 9) 橋本猛, 向井康人, 入谷英司 : 化学工学会第31回秋季大会研究発表講演要旨集, 第2分冊, p. 165 (1998)
- 10) Leu, W. and F. M. Tiller : *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 1351-1369 (1983)
- 11) Iritani, E., H. Sumi and T. Murase : *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 581-586 (1991)
- 12) 松本幹治, 平田繁, 大矢晴彦 : 化学工学論文集, **18**, 455-462 (1992)
- 13) White, D. A. : *Trans. IChemE, Part B (Process Safety Environ. Protec.)*, **74**, 137-140 (1996)
- 14) Tien, C., R. Bai and B. V. Ramarao : *AIChE J.*, **43**, 33-44 (1997)
- 15) 川上智之, 向井康人, 入谷英司 : 化学工学会第31回秋季大会研究発表講演要旨集, 第1分冊, p. 360 (1998)
- 16) Iritani, E., Y. Mukai, Y. Tanaka and T. Murase : *J. Membrane Sci.*, **103**, 181-191 (1995)
- 17) 入谷英司 : 4. ケーク濾過, 膜濾過, “流体粒子系分離”, 化学工学の進歩28, pp. 48-67, 槇書店 (1994)
- 18) 岡村幸雄, 白戸紋平 : 化学工学, **19**, 104-110 (1955)
- 19) Shirato, M., T. Aragaki, K. Ichimura and N. Ootsuji : *J. Chem. Eng. Japan*, **4**, 172-177 (1971)
- 20) Nakakura, H., A. Yamashita, M. Sambuichi and K. Osasa : *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 1020-1025 (1997)
- 21) Nakao, S., T. Nomura and S. Kimura : *AIChE J.*, **25**, 615-622 (1979)
- 22) Shirato, M., M. Sambuichi, H. Kato and T. Aragaki : *AIChE J.*, **15**, 405-409 (1969)
- 23) Gowman, L. M. and C. R. Ehler : *J. Membrane Sci.*, **131**, 95-105 (1997)
- 24) 萩原悦史, 曾維平, 向井康人, 入谷英司 : 化学工学会第31回秋季大会研究発表講演要旨集, 第2分冊, p. 121 (1998)
- 25) 萩原悦史, 向井康人, 入谷英司 : 化学工学会第64年会研究発表講演要旨集, Q206 (1999)
- 26) Grace, H. P. : *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 303-318 (1953)
- 27) Iritani, E., K. Hattori and T. Murase : *J. Membrane Sci.*, **81**, 1 (1993)
- 28) 入谷英司, 村上靖, 村瀬敏朗 : 化学工学会第58年会研究発表講演要旨集, 第3分冊, p. 155 (1993)
- 29) 入谷英司, 豊田幸彦, 村瀬敏朗 : 化学工学会第63年会研究発表講演要旨集, 第1分冊, p. 50 (1998)
- 30) Iritani, E., Y. Mukai and T. Murase : *Trans. IChemE, Part A (Chem. Eng. Res. Des.)*, **73**, 551-558 (1995)
- 31) 向井康人, 木目浩之, 入谷英司, 村瀬敏朗 : 化学工学会第63年会研究発表講演要旨集, 第1分冊, p. 328 (1998)
- 32) Iritani, E., Y. Mukai and T. Murase : *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 369-382 (1995)
- 33) Mukai, Y., E. Iritani and T. Murase : *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 169-185 (1998)
- 34) 植木千里, 向井康人, 入谷英司 : 化学工学会第64年会研究発表講演要旨集, Q205 (1999)
- 35) 向井康人, 小田敏之, 入谷英司 : 化学工学会第31回秋季大会研究発表講演要旨集, 第3分冊, p. 315 (1998)
- 36) 小田敏之, 入谷英司, 村瀬敏朗 : 化学工学会第29回秋季大会研究発表講演要旨集, 第1分冊, p. 30 (1996)
- 37) 入谷英司, 赤塚信也, 村瀬敏朗 : 化学工学論文集, **23**, 224-229 (1997)