

2

助成番号 0002

塩化ナトリウムを利用した高分子含有微粒子懸濁液の高度膜濾過法の開発

助成研究者：入谷 英司 (名古屋大学大学院工学研究科)

共同研究者：向井 康人 (名古屋大学大学院工学研究科)

高分子を含む微粒子懸濁液の限外濾過は、廃液処理やバイオインダストリー、食品工業等の分野において最近ますます重要となっている。高分子溶液や微粒子懸濁液の膜濾過特性は pH や電解質濃度によって支配されることから、これらの混合系の濾過特性もこうした溶液環境の影響を大きく受けるものと考えられる。本研究では、pH や電解質濃度の制御により高分子や微粒子の荷電特性を変化させて濾過性能を高度に改善する手法の開発を目的として、高分子含有微粒子懸濁液の限外濾過特性に及ぼす溶液環境の影響を検討した。

高分子には牛血清アルブミン(BSA)を、微粒子にはルチル型の二酸化チタン(TiO_2)を用い、これらの混合試料液のデッドエンド定圧濾過を、各成分を完全に阻止できる限外濾過膜を用いて種々の pH および塩化ナトリウム(NaCl)濃度で行なった。NaCl を加えない条件において、試料全体の濃度を一定として BSA 濃度を種々に変化させて限外濾過を行なった結果、BSA と TiO_2 がともに正に帯電している pH4.2 では、濾過のしにくさの指標となるケーキの平均濾過比抵抗 α_{v} は比抵抗が著しく大きな BSA の混合割合が大きくなるに従い次第に増大する傾向を示した。しかし、BSA と TiO_2 が互いに異符号に帯電する pH6.0 の場合には、BSA の混合割合がかなり小さい範囲で TiO_2 単成分系より α_{v} が小さくなる傾向を示した。 TiO_2 のゼータ電位と面積平均径を種々の BSA 混合比に対して測定したところ、pH4.2 では目立った変化は見られなかったが、pH6.0 では BSA 混合比が大きくなるに従いゼータ電位は顕著に減少してある混合比で正から負にシフトする傾向を示し、これに伴いその混合比の付近で凝集による粒径の顕著な増大を引き起こした。BSA 混合比のかなり小さい範囲における α_{v} の減少はこうした粒径の変化に起因するものと推察される。

次に、pH4.2 の条件下で NaCl を添加して限外濾過を行なった結果、先と同様に BSA 混合比の小さな範囲において α_{v} が TiO_2 単成分系より小さくなる現象が見られた。 TiO_2 のゼータ電位と面積平均径を種々の BSA 混合比に対して測定したところ、NaCl による電気二重層の圧縮の効果によりゼータ電位の減少とこれに伴う粒径の増大が見られたが、少量の BSA 存在下ではさらにその複合効果が加わり、BSA 混合比の小さな範囲において特に粒径の増大が顕著となる傾向を示した。BSA 混合比のかなり小さな範囲における α_{v} の減少傾向はこうした粒径の変化に起因するものであると結論づけられる。

以上のように、高分子含有微粒子懸濁液の限外濾過速度は荷電特性の変化とこれに伴う粒径の変化に大きく左右されるため、pH や電解質濃度を制御して適切な溶液環境に調整することにより、濾過の高速化が促進できるものと考えられる。

2

助成番号 0002

塩化ナトリウムを利用した高分子含有微粒子懸濁液の高度膜濾過法の開発

助成研究者：入谷 英司 (名古屋大学大学院工学研究科)

共同研究者：向井 康人 (名古屋大学大学院工学研究科)

1. 研究目的

膜濾過法は近年広範な工業分野で適用されており、ますます重要となっている。最近では、特に高分子を含む微粒子懸濁液の限外濾過操作が、各種工業における廃液の処理をはじめ、バイオインダストリーや食品工業における高度分離法として重要視されつつある^{1,2)}。限外濾過法は、精密濾過で除去できるサブミクロン粒子はもとより、高分子のようなナノオーダーの物質をも阻止できる点で有効であるが、必然的に分離対象物の濾過抵抗が大きく、膜透過流速の著しい低下がプロセス構築の大きな障壁となる。

高分子溶液の限外濾過特性³⁻⁹⁾や微粒子懸濁液の精密濾過特性¹⁰⁻¹⁴⁾は pH や電解質濃度などの溶液環境によって支配されることが知られており、これは高分子や微粒子の表面電位(ゼータ電位)で特徴づけられる荷電状態の変化に起因している。たとえば、等電点をもつ金属酸化物微粒子の懸濁液の精密濾過では、等電点の pH 条件下で濾過ケーキの平均空隙率は最大となり、一方平均濾過比抵抗は等電点で最小となり、等電点から離れるにつれ低含水率で液が流れにくいケーキが形成される¹⁴⁾。これに対して、等電点をもつタンパク質の溶液を限外濾過した場合には、等電点で平均空隙率は最小となり、また平均濾過比抵抗は最大となり、微粒子懸濁液の場合とはまったく逆の傾向を示す⁵⁾。

高分子と微粒子の混合系の濾過特性も溶液環境の影響を大きく受けるものと考えられるが、先に説明した知見からも予想されるように、濾過機構が極めて複雑となるため、その特性については未だ不明な点が多い。そこで本研究では、pH や電解質(塩化ナトリウム)濃度の制御により高分子や微粒子の荷電特性を変化させて濾過性能を高度に改善する限外濾過法の開発をめざし、その基礎的知見を蓄積するため、高分子含有微粒子懸濁液の限外濾過特性に及ぼす pH や溶存電解質、含有高分子などの影響を各成分の電気的特性や異種成分間相互作用に基づいて考察する。

2. 研究方法

高分子にはタンパク質である牛血清アルブミン(BSA) (分子量 67,000) を、微粒子には金属酸化物であるルチル型の二酸化チタン(TiO_2) (一次粒子径 0.45 μm) を用い、これらの試料を種々の割合で混合して、全体の質量濃度 $s = 0.01$ の試料懸濁液を調製した。0.1N 塩酸および 0.1N NaOH 水溶液を添加して pH 4.2 または pH 6.0 に調整し、塩化ナトリウム (NaCl) を添加して種々の電解質濃度 c_e に調整した。濾過実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。濾過実

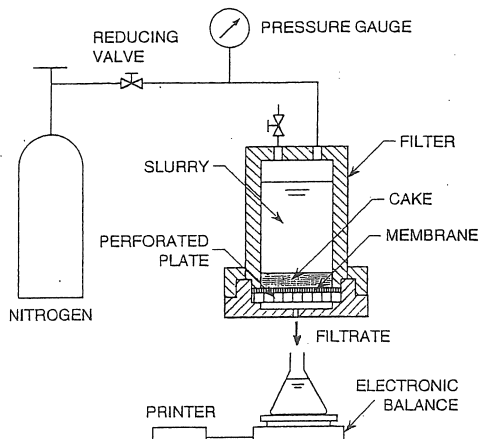


Fig. 1 Schematic diagram of dead-end filtration apparatus

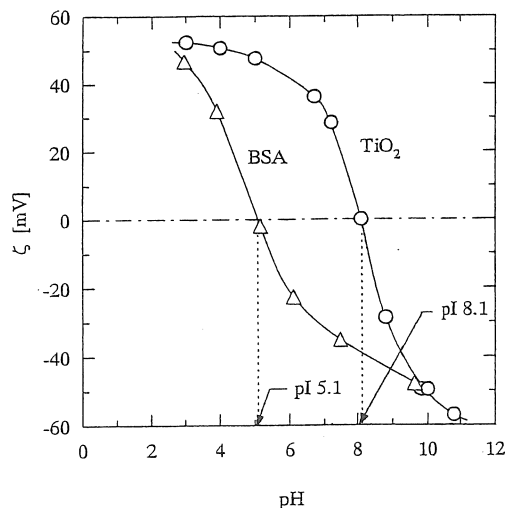


Fig. 2 Zeta potential of TiO₂ and BSA as a function of pH

験は、濾過面積 24.6cm² のバッチ式濾過器を用いてデッドエンド型で行った。窒素ガスを作
用させ、 $p = 98\text{kPa}$ の一定濾過圧下で BSA・TiO₂ 混合試料液の限外濾過を行い、濾液量の経
時変化を測定した。使用した分離膜は、各成分を完全に阻止できる公称分画分子量 1 万の限
外濾過膜 (ミリポア(株)製) であり、次章 3.2 ではポリスルホン製の PTGC 膜を、3.3 では
再生セルロース製の PLGC 膜を用いた。試料の特性を理解するため、大塚電子(株)製の電気
泳動光散光度計 ELS-800 により BSA のゼータ電位を、RANK BROTHERS 社製の顕微鏡電
気泳動方式ゼータ電位測定装置 Model MARK II により TiO₂ のゼータ電位を測定し、また、
Compagnie Industrielle Des Lasers 製の高分解能サブミクロンレーザ粒度分析装置 Granulometer
HR850 を用いて TiO₂ の粒度分布を測定した。なお、ゼータ電位はいずれも電気泳動速度の
測定値に基づいて算出した。また、種々の割合で混合した BSA・TiO₂ 懸濁液を 24 時間振
とうし、TiO₂ 粒子表面への BSA の静的吸着量も求めた。

3. 研究結果および考察

3.1 試料の基礎特性

TiO₂ と BSA の基礎特性の一つとして、静電的相互作用を支配すると考えられるゼータ電
位 ζ の測定を行い、種々の pH に対して Fig. 2 に示した。なお、NaCl は添加していない ($c_s = 0$)。
一般に金属酸化物微粒子は懸濁液中で荷電を帯び、懸濁液の pH に応じて種々の荷電状態を
とり、正味電荷が 0 となる等電点をもつ。これは、粒子表面上のヒドロキシル基が、粒子を
取りまく溶液中の H⁺あるいは OH⁻と反応を起こすためである¹⁵⁾。一方、タンパク質も同様に
pH によって荷電状態が変化し、これは表面解離基の解離に起因する。ゼータ電位は電気

泳動速度の測定値を電場強度で除したいわゆる電気泳動易動度 u を用いて、Eq. (1)で表される Smoluchowski の式から得ることができる¹⁶⁾。

$$u = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\mu} \quad (1)$$

ここに、 ε は媒質の誘電率、 μ は溶媒粘度である。ただし、Smoluchowski の式は粒子径が電気二重層の厚さよりかなり大きい場合に適用できるので、本研究では TiO_2 の場合についてのみ適用した。一方、粒子あるいは分子のサイズが電気二重層の厚さより十分に小さい場合には、電気泳動を妨げる遅延効果の影響が無視できなくなるため、BSA のゼータ電位の計算に対しては、この点を考慮した次の Henry の式を用いた¹⁶⁾。

$$u = \frac{\varepsilon\zeta}{6\pi\mu} f(\kappa a) \quad (2)$$

なお、 $f(\kappa a)$ は次式で表される。

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{\kappa^2 a^2}{16} - \frac{5\kappa^3 a^3}{48} - \frac{\kappa^4 a^4}{96} + \frac{\kappa^5 a^5}{96} - \left(\frac{\kappa^4 a^4}{8} - \frac{\kappa^6 a^6}{96} \right) e^{\kappa a} \int_0^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt \quad (3)$$

ここに、 κ は Debye のパラメータ、 a は粒子の半径である。Fig. 2 より、 TiO_2 、BSA の等電点、すなわち $\zeta = 0$ となる点はそれぞれ 8.1、5.1 であり、それより酸側で正、アルカリ側で負に帯電する。また、電位の大きさはいずれも等電点から離れるに従って大きくなる傾向を示す。実験条件である pH 4.2 では、 TiO_2 、BSA はともに正に帯電し、一方 pH 6.0 では、 TiO_2 は正、BSA は負と、異符号の電荷をもつ。

タンパク質は表面の水和層がタンパク質分子を包んで保護しているため、その立体障害的作用により荷電状態によらず分散安定状態を維持するが、金属酸化物微粒子は pH によるゼータ電位の変化の影響を大きく受け、等電点付近で顕著に凝集・粗大化する。粒度分布測定により TiO_2 の面積平均径 d_s を求めたところ、たとえば pH 4.2 および pH 6.0 では一次粒子径と変わらず $d_s = 0.45\mu\text{m}$ であったが、等電点のごく付近である pH 7.9 では、凝集により $d_s = 1.95\mu\text{m}$ に増大した。また、タンパク質や微粒子の特性は pH のみならず電解質濃度によっても顕著に変化することが知られており、一般にゼータ電位は電解質濃度の増加とともに減少する。これは電気二重層の圧縮による荷電の遮蔽効果に起因するものである。たとえば、pH 4.2、 $c_s = 0$ の溶液環境下で $\zeta = 50\text{mV}$ の TiO_2 は、 $c_s = 100\text{mol/m}^3$ の環境下で $\zeta = 34\text{mV}$ に変化し (ただし、平均粒径は $d_s = 0.45\mu\text{m}$ で変わらない)、一方 pH 9.6 の環境下における BSA は、 $\zeta = -48\text{mV}$ ($c_s = 0$) から $\zeta = -24\text{mV}$ ($c_s = 100\text{mol/m}^3$) へと変化した。

異種成分間相互作用の一つとして、 TiO_2 粒子表面への BSA の吸着現象が考えられる¹⁷⁾。その基礎的知見を得るため、種々の pH について BSA 吸着量を測定したところ、pH によって吸着量の違いはあるものの、いずれの条件でも (TiO_2 、BSA が同符号の電荷をもち、両者間に静電的反発力が作用すると予想される pH 条件でも) BSA は TiO_2 に吸着する性質を持つ

ことがわかった。たとえば、実験条件である pH 4.2 では飽和吸着量は $1.1\text{mg-BSA/m}^2\text{-TiO}_2$ であり、pH 6.0 では $2.2\text{mg-BSA/m}^2\text{-TiO}_2$ であった。また、BSA の等電点付近である pH 5.5 において飽和吸着量は最大 ($2.7\text{mg-BSA/m}^2\text{-TiO}_2$) となり、等電点から離れるに従い減少する傾向を示した。これは等電点では BSA 分子間の反発作用が無いため、BSA が TiO_2 表面に密に吸着されやすくなることと、BSA 分子内の反発が最小となり分子サイズが小さくなるため、 TiO_2 表面に吸着可能な BSA 分子の総数が増えることに起因するものと推察される¹⁸⁾。

3.2 限外濾過特性に及ぼす溶存高分子の影響

高分子含有微粒子懸濁液の限外濾過特性は、各成分の荷電特性や異種成分間相互作用の影響を大きく受けるものと予想される。ここではその基礎的知見を得るため、NaCl を加えない場合について、限外濾過特性に及ぼす pH や混合比の影響を考察する。

Fig. 3 には、BSA と TiO_2 が互いに異符号に帯電する pH 6.0 での限外濾過実験の結果を、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、種々の BSA 混合比に対してプロットした。ここに、 s_b は BSA の質量濃度であり、 s_b/s は液中の試料全体に対する BSA の質量分率を示している。図より、BSA がごくわずかに含まれる $s_b/s = 0.02$ において濾過速度が TiO_2 単成分系 ($s_b/s = 0$) の場合よりも大きくなり、さらに BSA 混合比が増加するにつれて濾過速度は顕著に減少する傾向を示した。pH が濾過特性に及ぼす影響を考察するため、pH 4.2 および 6.0 における ($d\theta/dv$) 対 v を Fig. 4 において比較した。 TiO_2 単成分系では pH 4.2、6.0 の濾過速度はほぼ等しいが、BSA の添加により pH 4.2 では濾過速度が小さくなり、一方 pH 6.0 では大きくなる傾向を示した。

定量的な考察のため、濾過実験によって得られた結果に基づき、濾過のしにくさの指標と

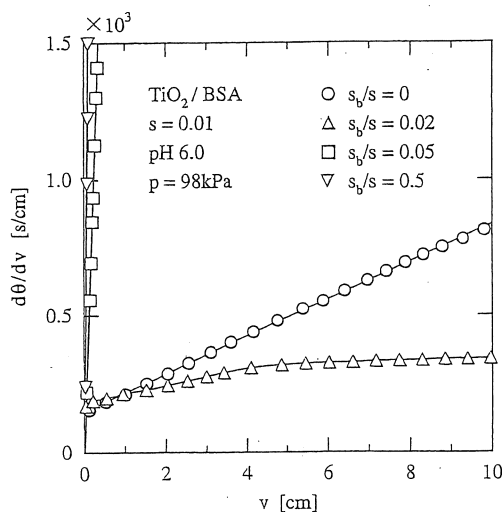


Fig. 3 Effect of mixing ratio on filtration rate at pH 6.0

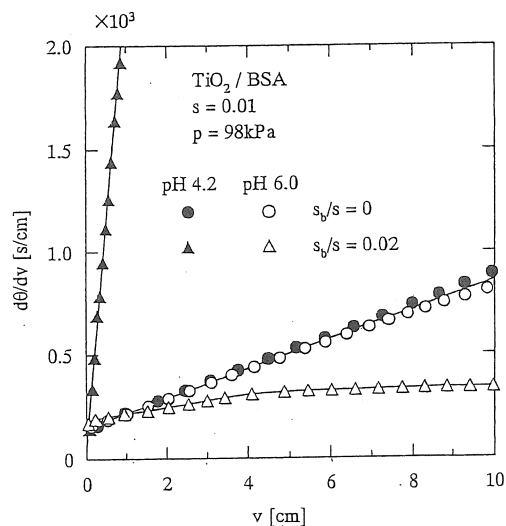


Fig. 4 Comparison of filtration rate between pH 4.2 and pH 6.0

なる生成ケーキの平均濾過比抵抗 α_{av} を算出し、BSA 濃度の比(s_b/s)に対して Fig. 5 にプロットした。本実験の濾過速度のプロットは、Fig. 3 における $s_b/s = 0, 0.05$ のように濾過期間中における沈降の影響が無視でき Ruth の定圧濾過速度式^{19,20)}に従う直線関係を示すものと、 $s_b/s = 0.02$ のように著しい沈降の影響によりケーキ形成が比較的初期段階で終了し、その後は上澄み液がこの濾過ケーキ内を透過するため結果として透過速度がある時点で平衡値に達するものの 2 種類に大別できる。平均濾過比抵抗 α_{av} は、プロットが直線関係を示すものについては、Ruth 式に基づき直線の傾き $2/K_v$ を用いて Eq. (4)より求めることができる^{19,20)}。

$$\alpha_{av} = \frac{\rho(1-ms)}{\mu\rho s} \frac{2}{K_v} \quad (4)$$

ここに、 m はケーキの湿乾質量比、 μ は濾液粘度、 ρ は濾液密度、 K_v は Ruth の定圧濾過係数である。なお、本研究では簡単のため $1 - ms \approx 1$ とした。一方、プロットが直線関係を示さない場合には、 α_{av} は Eq. (5)より求めることができる¹⁴⁾。

$$\alpha_{av} = \frac{\rho}{\mu w} \left\{ \left(\frac{d\theta}{dv} \right)_f - \left(\frac{d\theta}{dv} \right)_0 \right\} \quad (5)$$

ここに、 w は単位膜面積あたりのケーキの固形分質量、 $(d\theta/dv)_0$ および $(d\theta/dv)_f$ はそれぞれ濾過開始時、終了時における $(d\theta/dv)$ 値である。BSA 分子は TiO_2 粒子に比べてサイズが極めて小さいため、BSA 分子の濾過比抵抗は TiO_2 粒子のそれより著しく大きくなる。このため、平均濾過比抵抗 α_{av} は BSA の混合割合が大きくなるに従い次第に増大すると考えられ、実際 pH 4.2 ではそのような傾向を示した。しかし、pH 6.0 の場合には、BSA の混合比がかなり小さい範囲で TiO_2 単成分系より α_{av} が小さくなる傾向を示した。この結果を説明するため、 TiO_2 (吸着した BSA との複合体) のゼータ電位 ζ を Fig. 6 に、面積平均径 d_s を Fig. 7 にそれぞれ混合比(s_b/s)に対してプロットした。pH 4.2 では、ゼータ電位は BSA 混合比が大きくなるに従いわずかに減少する傾向を示した。これは、BSA の添加により TiO_2 のゼータ電位 ($s_b/s = 0$ において $\zeta = 50\text{mV}$) がその表面を覆う BSA のゼータ電位 (Fig. 2 より $\zeta = 25\text{mV}$) に近づいたためと推察される。しかし、凝集に至るほどの電位の減少ではないため、面積平均径は一次粒子径のままほとんど変化しない。一方、BSA が負に、 TiO_2 が正に帯電している pH 6.0 では、

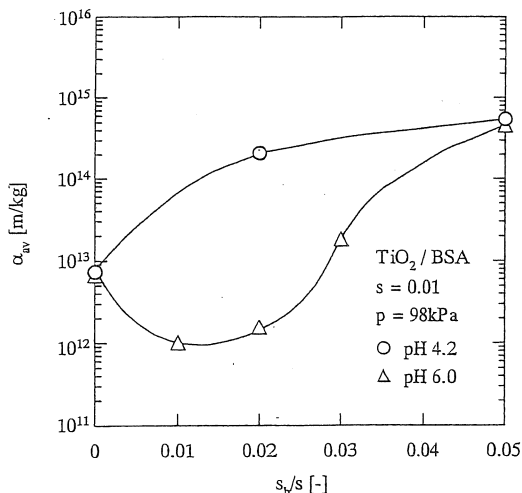


Fig. 5 Dependence of specific cake resistance on mixing ratio in absence of NaCl

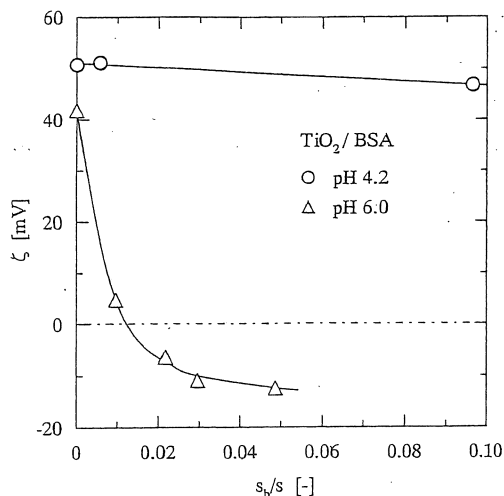


Fig. 6 Dependence of zeta potential on mixing ratio in absence of NaCl

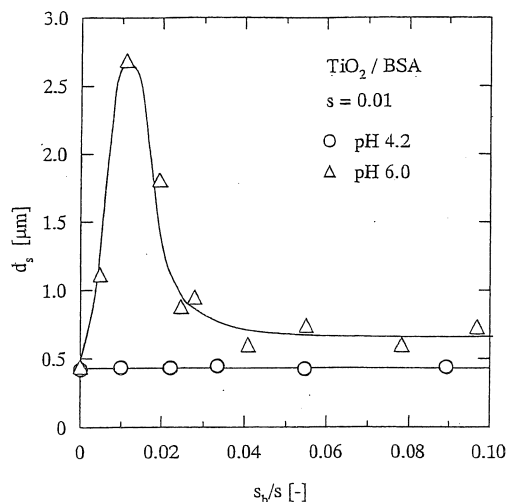


Fig. 7 Dependence of mean particle diameter on mixing ratio in absence of NaCl

BSA 混合比が大きくなるに従いゼータ電位は顕著に減少し、 $\zeta = 0$ を経て、ついには負にシフトするという際だって特徴的な傾向を示した。 $\zeta = 0$ 付近では TiO_2 粒子間の静電的反発力は弱まり、ロンドン・ファンデルワールス引力が支配的となるため、 TiO_2 は著しく凝集・粗大化し、Fig. 7 のように面積平均径は顕著な増大傾向を示す。BSA 混合比のかなり小さい範囲における α_{sv} の減少はこうした粒径の変化に起因するものと推察される。一方、BSA 混合比が大きい範囲では、 TiO_2 粒子を覆う BSA 表面の水和層の保護により立体的障害が寄与するため凝集の程度はそれほど大きくなく、平均径は比較的一次粒子径に近い値になった。

3.3 塩化ナトリウムを利用した限外濾過特性の制御

3.2 より、BSA・ TiO_2 混合試料液の限外濾過特性は pH や混合比の影響を大きく受け、各成分の電気的特性や静電的相互作用ならびに吸着相互作用等によって支配されることが明らかとなった。さらに電解質濃度も影響因子の一つに挙げられ、pH のみならず電解質濃度によっても荷電状態を操作し限外濾過挙動を適正に制御することが可能であるものと予想される。ここでは、 TiO_2 、BSA がともに正に帯電する pH 4.2 を実験条件として選定し、種々の NaCl 濃度条件下で混合試料の限外濾過を行い、電解質と高分子の共存による複合効果が濾過特性に及ぼす影響を考察する。

NaCl 濃度 $c_s = 300\text{mol/m}^3$ における限外濾過試験の結果を、 $(d\theta/dv)$ 対 v として種々の BSA 濃度比について Fig. 8 にプロットした。この pH 条件で NaCl が溶存していない場合には、Figs. 5, 7 に示されるように、BSA の添加量によらず TiO_2 粒子は常に分散状態を保ち、濾過速度は BSA 濃度比の増加に伴い単調に減少する傾向を示した。しかし、溶存電解質存在下では、BSA 濃度比の小さい範囲において凝集状態を示唆する濾過挙動が見られ、なおかつ濾過比抵

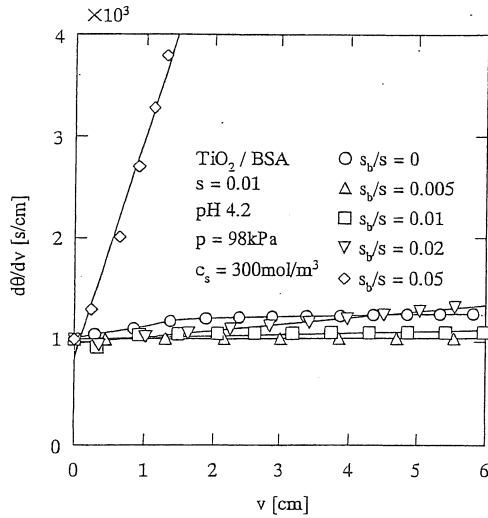


Fig. 8 Effect of mixing ratio on filtration rate at $c_s = 300\text{mol/m}^3$

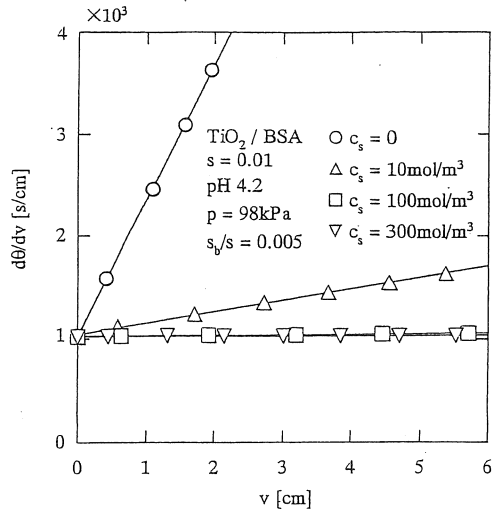


Fig. 9 Effect of NaCl concentration on filtration rate at $s_b/s = 0.005$

抗が大きな BSA を含む場合の方が TiO_2 単成分系より濾過速度が大きくなる現象も確認され、NaCl を含まない場合とまったく異なる傾向を示しているのが明らかである。Fig. 9 には、種々の NaCl 濃度に対して $(d\theta/dv)$ 対 v のプロットを示した。なお、混合比は $s_b/s = 0.005$ で一定とした。その結果、濾過速度は NaCl 濃度の増加とともに大きくなる傾向を示し、わずかな NaCl の添加によっても顕著に増大することがわかった。

前節と同様に濾過挙動を定量的に比較するため、生成ケーキの平均濾過比抵抗 α_{av} を算出し、Fig. 10 には混合比 (s_b/s) に対して、Fig. 11 には NaCl 濃度 c_s に対してそれぞれプロットした。BSA の濾過比抵抗は TiO_2 のそれより著しく大きいことから、 α_{av} は BSA の混合割合が大きくなるにつれて増大することが予想され、実際 NaCl を添加しない場合にはそのような傾向を示した。しかし、NaCl が存在する場合には、BSA 混合比の小さな範囲において α_{av} が TiO_2 単成分系より逆に小さくなるという現象が見られた。また、 α_{av} は NaCl 濃度の増加に伴い減少する傾向を示した。これらの結果を説明するため、 TiO_2 (吸着 BSA との複合体) のゼータ電位 ζ を Fig. 12 に、面積平均径 d_s を Fig. 13 にそれぞれ (s_b/s) に対してプロットした。ゼータ電位は BSA 混合比に対して一様に減少傾向にあるのがわかる。前節で説明したように、NaCl を含まない場合にはゼータ電位の減少は比較的小さく、粒子を凝集させるほどには至らないため、面積平均径は一次粒子径のままほとんど変化しない。一方、NaCl を含む場合には、電気二重層の圧縮が促進されるため、粒子が凝集するのに十分な程度までゼータ電位が減少し、これにより、特に BSA 混合比の小さな範囲において面積平均径が顕著に増大する傾向を示した。一般に微粒子分散系に電解質を添加すると、粒子間の静電的反発力が弱まり凝集しやすくなるが、少量のタンパク質存在下ではさらにその複合効果が加わり、凝

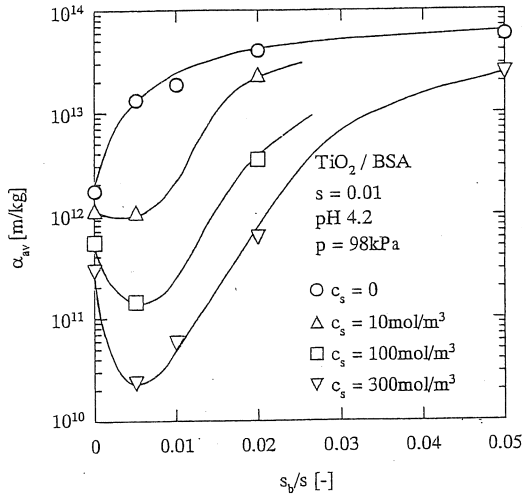


Fig. 10 Dependence of specific cake resistance on mixing ratio for various c_s

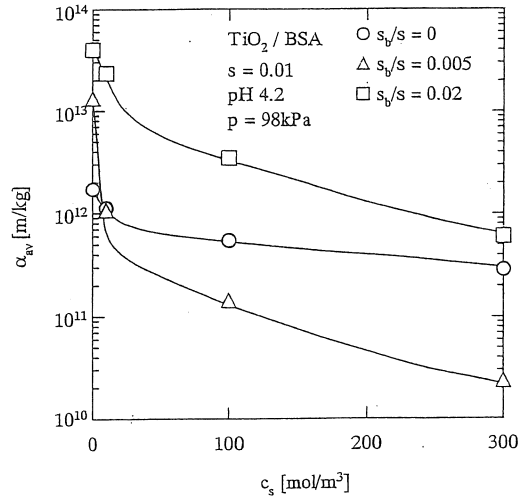


Fig. 11 Dependence of specific cake resistance on NaCl concentration

集がますます促進され、粒径の著しい増大を引き起こす。BSA 混合比のかなり小さい範囲における α_{av} の減少傾向はこうした粒径の変化に起因するものであると結論づけられる。一方、BSA 混合比がある程度大きくなると、 TiO_2 粒子を覆う BSA の水和層の保護による立体的障害のためそれほど顕著には凝集しなくなり、結果として面積平均径のプロットは際だったピークをもつ曲線となった。

Fig. 14 には BSA の吸着等温線として、 TiO_2 粒子の単位表面積あたりに吸着した BSA 量 Γ

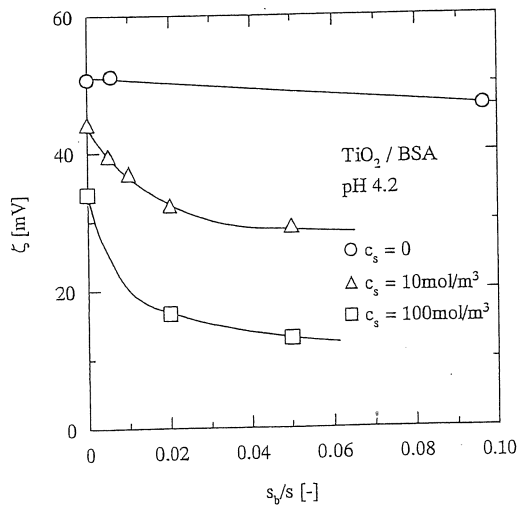


Fig. 12 Dependence of zeta potential on mixing ratio for various c_s

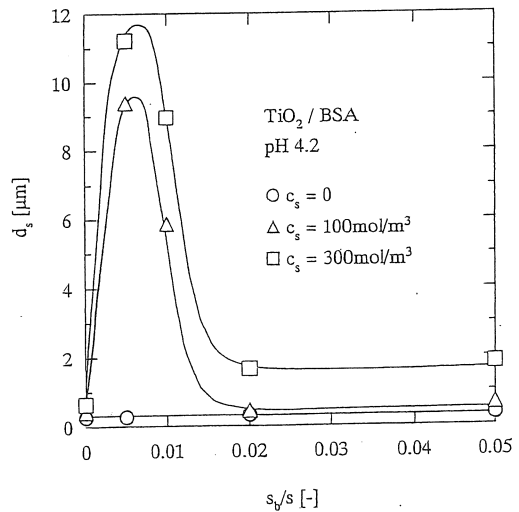


Fig. 13 Dependence of mean particle diameter on mixing ratio for various c_s

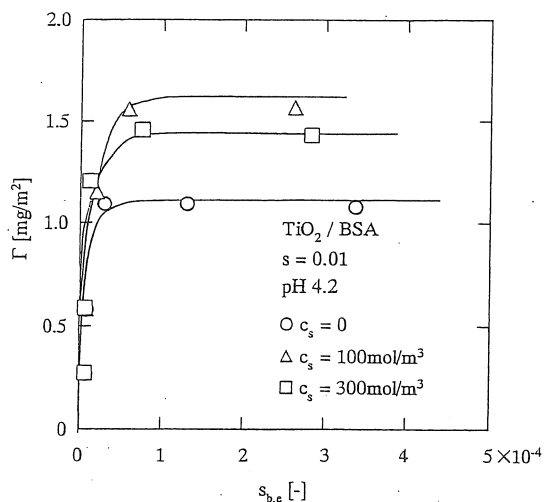


Fig. 14 Adsorption isotherms

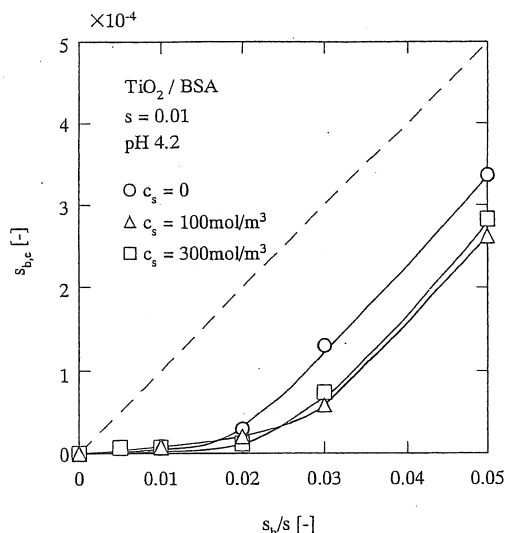


Fig. 15 Relation between BSA concentration in adsorption equilibrium and mixing ratio

を、吸着せず溶存している BSA の平衡濃度 $s_{b,e}$ に対してプロットした。NaCl を加えることにより吸着量が増大したが、これは BSA 分子間の反発作用の低下により BSA が TiO_2 表面に密に吸着されやすくなり、さらには BSA 分子サイズの減少に伴い TiO_2 表面に吸着可能な BSA 分子の総数が多くなったためと推察される¹⁸⁾。しかし、ある程度以上に NaCl を加えても吸着量は増大しないことが図より示唆される。Fig. 15 には、BSA の平衡濃度 $s_{b,e}$ を s_v/s に対してプロットした。BSA 混合比が小さい範囲ではほとんどの BSA が吸着しているのに対し、BSA 混合比が大きい範囲では吸着せず液中に浮遊している BSA の割合がかなり大きくなる。Fig. 10 における BSA 混合比が大きい範囲での α_{sv} の増加傾向は、この浮遊 BSA の濃度の増大が起因しているものと推察される。また、以上のように BSA 吸着量は明らかに飽和値を持っていることから、BSA の吸着挙動は単分子層吸着であることが示唆される¹⁷⁾。

4. 結論

微粒子としてルチル型 TiO_2 を、高分子として BSA を使用し、これらの混合液を両成分とも阻止する限外濾過膜を用いて濾過し、その特性に及ぼす溶液環境の影響を微粒子・高分子間相互作用の観点から検討した。BSA 分子は混合液中で TiO_2 粒子表面に吸着する性質があり、 TiO_2 の分散・凝集状態はこの現象に大きく依存する。特に TiO_2 と BSA が異符号に帯電している場合には BSA の吸着に伴う TiO_2 の荷電特性の変化が著しく、これに対応して粒径も顕著に変動する。また、 TiO_2 と BSA が互いに同符号の場合でも、塩化ナトリウムを添加することにより、荷電の遮蔽効果に加えタンパク質と塩化ナトリウムとの複合効果も寄与し、粒径は大きな変化を生じる。限外濾過速度はこうした粒径の変化に大きく左右されるため、pH や電解質濃度を制御して適切な溶液環境に調整することにより、濾過の高速化が促進で

きるものと考えられる。

5. 今後の課題

微粒子、タンパク質、電解質の三者が共存する場合には、特に分散・凝集の機構が複雑であり、タンパク質と電解質の複合効果など、まだ十分に説明できない現象が残されている。統一的な基礎論を構築するためにも、今後こうした凝集メカニズムを解明する必要がある。

微粒子と高分子を同時に阻止するのではなく、これらを分離したい場合には、精密濾過により微粒子を捕捉し高分子を選択的に透過させる手法が有効である。今後、“分画”という観点から精密濾過操作に対する本法の適用性を検討したい。

6. 文献

- 1) C. Causserand, M. Meireles and P. Aimar: Proc. 7th World Filtration Congress, Vol. I, 447-451 (1996)
- 2) 金 忠煥, 細見正明, 岡田光正, 村上昭彦: 水環境学会誌, **17**, 587-595 (1994)
- 3) A. G. Fane, C. J. D. Fell and A. Suki: *J. Membrane Sci.*, **16**, 195-210 (1983)
- 4) A. G. Fane: "Progress in Filtration and Separation 4, Ultrafiltration: Factors Influencing Flux and Rejection" (ed. by R. J. Wakeman), pp.134-139, Elsevier, Netherlands (1986)
- 5) E. Iritani, S. Nakatsuka, H. Aoki and T. Murase: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 177-183 (1991)
- 6) S. P. Palecek and A. L. Zydney: *Biotechnol. Prog.*, **10**, 207-213 (1994)
- 7) E. Iritani, Y. Mukai and T. Murase: *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 369-382 (1995)
- 8) W. R. Bowen and F. Jenner: *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 1707-1736 (1995)
- 9) Y. Mukai, E. Iritani and T. Murase: *J. Membrane Sci.*, **137**, 271-275 (1997)
- 10) J. Schultz, E. Papirer and M. Nardin: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 102-105 (1983)
- 11) R. M. McDonogh, K. Welsch, A. G. Fane and C. J. D. Fell: *J. Membrane Sci.*, **72**, 197-204 (1992)
- 12) K. Welsch, R. M. McDonogh, A. G. Fane and C. J. D. Fell: *J. Membrane Sci.*, **99**, 229-239 (1995)
- 13) E. Iritani, Y. Toyoda and T. Murase: *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 614-619 (1997)
- 14) 入谷英司, 向井康人, 曾 維平: ソルト・サイエンス研究財団, 平成 9 年度助成研究報告集 I, 213-223 (1999)
- 15) P. V. Liddell and D. V. Boger: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2437-2442 (1994)
- 16) P. H. Wiersema, A. L. Loeb and J. Th. G. Overbeek: *J. Colloid Interface Sci.*, **22**, 78-99 (1966)
- 17) S. Fukuzaki, H. Urano and K. Nagata: *J. Ferment. Bioeng.*, **81**, 163-167 (1996)
- 18) E. Iritani, S. Tachi and T. Murase: *Colloids and Surfaces, A: Physicochem. Eng. Aspects*, **89**, 15-22 (1994)
- 19) B. F. Ruth: *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 708-723 (1935)
- 20) B. F. Ruth: *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 564-571 (1946)

Development of Advanced Membrane Filtration of Particulate Suspension Containing Macromolecule Using Sodium Chloride

Eiji Iritani and Yasuhito Mukai

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University

Summary

In recent years, membrane filtration of particulate suspensions containing macromolecule is being applied with increasing frequency to such widely diversified fields as wastewater treatment, biotechnology and food industry. It is well understood that the filtration behaviors of the colloids are affected significantly by the solution properties, including pH and electrolyte concentration. In this study, a method has been developed for improving the filtrate flux in ultrafiltration of particle/macromolecule mixtures by means of the control of pH and electrolyte concentration.

Dead-end ultrafiltration of titanium dioxide (TiO_2) suspensions containing bovine serum albumin (BSA) molecules was conducted using both-impermeable membranes for various pH and sodium chloride (NaCl) concentrations, keeping the total mass fraction of colloids constant. The average specific filtration resistance α_{av} of the filter cake in the absence of NaCl at pH 4.2 where both colloids are electropositive increased gradually with an increase of the mass fraction of BSA. This means the resistance α_{av} of BSA is significantly larger than that of TiO_2 . At pH 6.0 where TiO_2 and BSA have opposite electric charges, however, α_{av} in the range of quite small BSA fraction tended to become smaller than α_{av} of the cake composed of TiO_2 alone. The result is perhaps surprising when one considers the high resistance of BSA. Under this pH the positive charge of TiO_2 particle is canceled by the adsorption of negatively charged BSA molecules, and then the flocculation of TiO_2 occurs due to a marked decrease of the zeta potential. This brought about the marvelous behavior of α_{av} at pH 6.0. Moreover, the same phenomena were observed in the presence of NaCl at pH 4.2. The addition of NaCl leads to a less extensive electrical double layer, which promotes the flocculation of TiO_2 due to charge-shielding between the colloids. In addition, the combined effects of NaCl and BSA coexisting in liquid much more greatly encourage the flocculation in the range of quite small BSA fraction. This caused an effective decrease of α_{av} at pH 4.2.

It is thus concluded that the ultrafiltration rate of a particulate suspension containing macromolecule can be enhanced by the appropriate control of pH and/or electrolyte content.