

非対称SPG膜の調製と膜分離への応用*

久木崎雅人^{*1}・清水 正高^{*1}・中島 忠夫^{*2}

Preparation of new asymmetric type of porous glass membrane
and application to membrane separation

Masato KUKIZAKI, Masataka SHIMIZU and Tadao NAKASHIMA

従来のSPG膜の透過性能を改善するため、分相速度の異なる2種類の基礎ガラスを層状に配した基礎ガラス管を前駆体とする非対称構造のSPG膜を調製した。NaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-ZrO₂-SiO₂系基礎ガラスの

Al₂O₃の含量を増すと分離相の成長速度は低下した。このため、Al₂O₃に富む基礎ガラスをスキン層に、Al₂O₃含量の少ない基礎ガラスを支持層に用いてこれらを積層した後、2層構造基礎ガラス管に成形した。1023Kで熱処理した基礎ガラス管の分離相を酸溶出し、非対称SPG膜を調製した。スキン層の平均細孔径及び厚みは、それぞれ0.98 μ m及び15 μ mであった。非対称SPG膜の純水透過流束は膜抵抗の低減により従来のSPG膜に比べて約10倍に増加した。アクリル樹脂微粒子を用いたサスペンションのクロスフロー精密ろ過実験から、SPG膜の膜構造を非対称化すると透過流束が約2倍に増加した。

キーワード：SPG膜、非対称構造、相分離、分離膜

1 はじめに

CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂系ガラスのミクロ相分離により調製されたSPG膜¹⁾は、均一に制御された独特の多孔構造を有し、数十ナノメートルから数十ミクロンの幅広い領域で孔径を変化させることができる。このような優れた特徴を生かして、SPG膜は分画精度に優れた高機能分離膜²⁾としての利用が期待されている。しかしながら、従来のSPG膜は構造の均一な対称膜であるため、膜抵抗が大きく、十分な透過流束を得ることができなかった。このため、SPG膜は分離膜の素材として優れた性能を有しながら、工業的な応用は期待されるほど十分ではない。

一方、対称膜にみられるこのような問題を解決するため、代表的な無機膜として知られるセラミック膜においては、分離機能を有する極端に薄いスキン層とこれを支える厚い支持層からなる非対称

構造を賦与することによって、膜抵抗を抑える方法がとられている³⁾。しかしながら、このようなセラミック膜は、セラミック粒子の焼結によって多孔膜を形成させるので、粒子の粒度分布や充填状態が均一でなく、孔径を制御することが難しい。このため、十分な透過流束が得られるにもかかわらず、分画性能が必ずしも十分ではない。また、SPGの膜材としての優れた特性に着目して、これを多孔質セラミックの支持層に配する試み⁴⁾もあるが、ガラスとセラミックスの熱膨張係数の違いによりクラックが発生し易く、欠陥のない膜を得ることが難しい。

著者らは、従来のSPG膜におけるこれらの問題を解決するため、スキン層及び支持層のいずれも分相法SPGからなる非対称のSPG膜を開発した。SPG膜の出発物質は、NaO-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-ZrO₂-SiO₂系の分相性基礎ガラスとし、その分相速度がAl₂O₃の含有量により大きく変化する^{5,6)}ことに着目して、互いに分相速度の異なる2種類の基礎ガラスを層状に配した後、これを熱処理及び酸処理して非対称SPG膜を調製した。

* 有機無機複合膜による膜機能の高度化に関する研究(第2報)

* 1 材料開発部

* 2 工業技術センター所長

そして、得られた膜を用いて純水透過試験及びポリメチルメタクリレート粒子を分散したサスペンションの精密ろ過を行い、膜の性能評価を行った。

2 実験方法

2 - 1 基礎ガラスの調製と分相速度の測定

シラス（九州パーミス㈱製，KP#60F）ホウ酸，炭酸カルシウム，炭酸ナトリウム，酸化アルミニウム及び酸化ジルコニウム（いずれも和光純薬工業㈱製，試薬1級）を調合し、1623Kで2h溶解して表1に示す5種類の $\text{NaO}\cdot\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 系基礎ガラスを合成した。基礎ガラスの組成は Al_2O_3 の量を変えるのみで他の成分の比率は一定に保った。次に、基礎ガラスを1023Kで $t = 10 \sim 80\text{h}$ の範囲で熱処理し、これを粉碎して60~120meshに粒度調整した後、318Kの $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のHCl溶液に5h浸漬して分離相を溶出し、SPGを調製した。得られたSPGは、水銀圧入式ポロシメーター（Micromeritics Inc.製，Pore Sizer 9320）により細孔分布を測定した。

表1 基礎ガラスの化学組成

成分	[wt%]				
	A	B	C	D	E
SiO_2			51.00		
ZrO_2			3.00		
B_2O_3			22.00		
CaO			18.00		
Na_2O			6.00		
Al_2O_3	8.00	9.00	10.00	11.50	12.50

2 - 2 基礎ガラスの積層実験

分相成長速度の異なる2種類の基礎ガラスをそれぞれ溶解した後、1173K~1573Kの温度範囲で積層した。次に、これを1003Kで25h熱処理した後、粉碎し、318Kの $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のHCl溶液に浸漬してSPGを調製した。走査電子顕微鏡（㈱日立製作所製，S-800M）により得られたSPGの破面の微細構造を観察し、これと基礎ガラスの積層温度の関係を調べた。

2 - 3 非対称SPG膜の調製と細孔構造の測定

2層構造基礎ガラス管の成形は吹きガラス法により行った。非対称SPG膜のスキン層及び支持層には、それぞれ分相速度の遅い基礎ガラス及び分相速度の速い基礎ガラスを用いた。まず、分相速度の遅い基礎ガラスと分相速度の速い基礎ガラスをそれぞれ粘土るつぽで溶解した後、作業温度まで冷却した。次に、ステンレス製の吹き竿の一端に、分相速度の遅い基礎ガラスを巻き付けた後、分相速度の速い基礎ガラスを被せた。これとは別に、ステンレス製パイプに巻き付けておいた分相速度の速い基礎ガラスに、吹き竿に巻き付けたガラスを付着させた。さらに、吹き竿に空気を吹き込みながらガラスを引き延ばし、外径5mm、肉厚0.36mm、長さ250mmの2層構造基礎ガラス管に成形した。この基礎ガラス管は分相速度の遅い基礎ガラスを内側に分相速度の速い基礎ガラスを外側に配し、前者の厚みは $15\mu\text{m}$ であった。次に、これを1023Kで25h熱処理した後、318Kの $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のHCl溶液に浸漬して分離相を溶出し、非対称SPG膜を調製した。得られた膜の細孔構造の測定と観察には、上述の水銀圧入式ポロシメーターと走査電子顕微鏡を用いた。

2 - 4 純水透過実験及びサスペンションの精密ろ過実験

非対称SPG膜の純水透過実験は、透過圧力 $P = 25 \sim 147\text{kPa}$ の範囲で純水を膜に透過させ、透過流量を測定した。液温 T は303Kに保持した。なお、比較のため、スキン層と同じ細孔を有する対称構造のSPG膜を用いた。サスペンションの精密ろ過実験では、平均粒径 $1.52\mu\text{m}$ からなるほぼ単分散のpolymethyl methacrylate (PMMA)系球状粒子（㈱綜研化学製，MP-1401）を0.2wt%のドデシル硫酸ナトリウム（㈱和光純薬工業製）水溶液に0.3wt%分散したものをを用いて、これを $P = 38\text{kPa}$ ，管内流速は $2.0\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の条件でクロスフローろ過した。透過液に含まれるPMMA粒子の濃度は分光光度計（㈱島津製作所製，UV-140-02）を用いて濁度法により求めた。

3 結果及び考察

3 - 1 基礎ガラスの分相速度に及ぼす Al_2O_3 の影響及び基礎ガラスの積層条件

分相性基礎ガラスは熱処理時間の経過と共に微相の界面エネルギーを駆動力にして分相が肥大成長する。一方、基礎ガラスに Al_2O_3 を添加すると分相を抑制することが知られている⁵⁻⁶⁾。このため、SPGの細孔径の時間変化をもって分相の成長速度とし、 Al_2O_3 の含量によってこれがどのように変化するかを調べた。表1に示す組成の $\text{NaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系基礎ガラスを1023Kで熱処理したときの時間 t とこれより得られるSPGの平均細孔径 D_m の関係を求め、このグラフの $t = 25\text{h}$ における接線の傾きから分相成長速度を算出した。 $t = 25\text{h}$ における分相成長速度と Al_2O_3 の含量の関係を図1に示す。 Al_2O_3 の含量が8.00wt% (A)~12.50wt% (E)の範囲では、これを増すと成長速度が低下した。

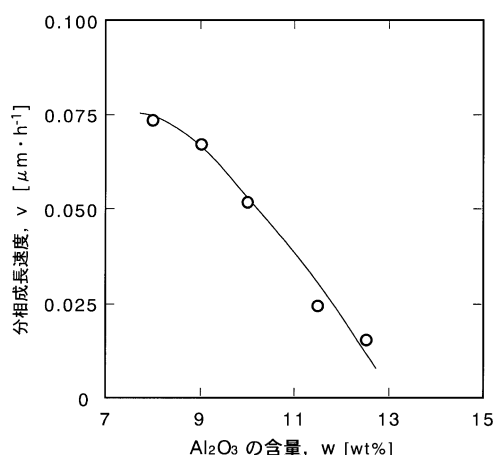


図1 基礎ガラスの分相成長速度とアルミナの含量の関係

次に、図1において分相成長速度の最も速い(A)組成の基礎ガラスに最も遅い(E)組成の基礎ガラスを積層し、これより得られるSPGの積層界面の微構造の走査電子顕微鏡写真を図2に示す。積層の作業温度が1173K~1273Kでは基礎ガラスの粘度が低いためにガラスの接合が十分でなく、異種ガラスの界面に空隙や酸に不溶な相が観察された。一方、積層温度が1273Kを越えると異種ガラスの界面はガラス骨格が連続する、欠陥のない非対称構造のSPGが得られた。

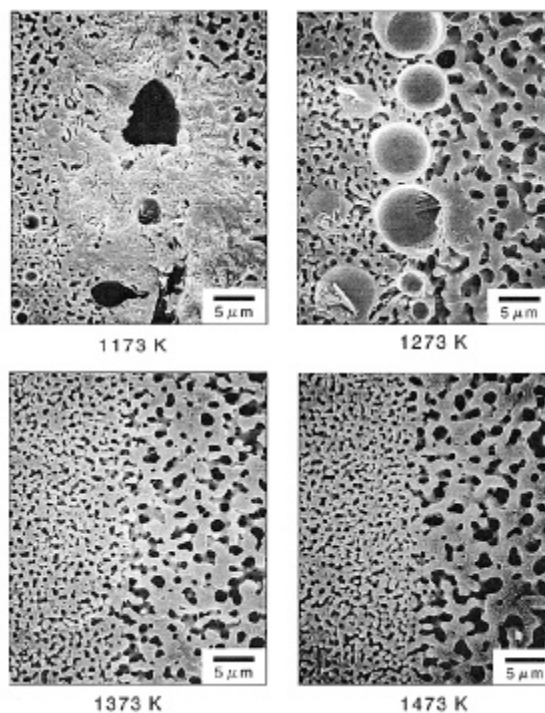


図2 スキン層及び支持層基礎ガラスの積層条件とSPGの微細構造の関係

3 - 2 非対称SPG膜の調製と微構造評価

図1において成長速度の最も遅い(E)組成及び最も速い(A)組成の基礎ガラスをそれぞれスキン層及び支持層としてこれらを1373Kで積層した後、2層構造基礎ガラス管に成形した。(E)組成の基礎ガラスは内側に、(A)組成の基礎ガラスを外側に配した。また、これらの基礎ガラスの熱膨張係数は、それぞれ $7.1 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 及び $7.4 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ でほぼ同じ値を示し、成形したガラス管に割れは全く生じなかった。次に、この基礎ガラス管を1023Kで25h熱処理した後、分離相を酸溶出して非対称SPG膜を調製した。図3に得られた膜の走査電子顕微鏡写真を示す。

膜の断面の観察から、厚さ $345 \mu\text{m}$ の支持層の内側に $15 \mu\text{m}$ の均一なスキン層が形成されていることがわかる。また、孔径の小さいスキン層と孔径の大きい支持層は、いずれも分相構造を反映して、細孔は均一に制御された3次元絡み合い構造を有した。水銀圧入式ポロシメーターによる膜の細孔分布測定によれば、図4に示すようにスキン層及び支持層の D_m は、それぞれ $0.98 \mu\text{m}$ 及び $4.22 \mu\text{m}$ で2元細孔分布を有した。膜の気孔率は0.58であった。

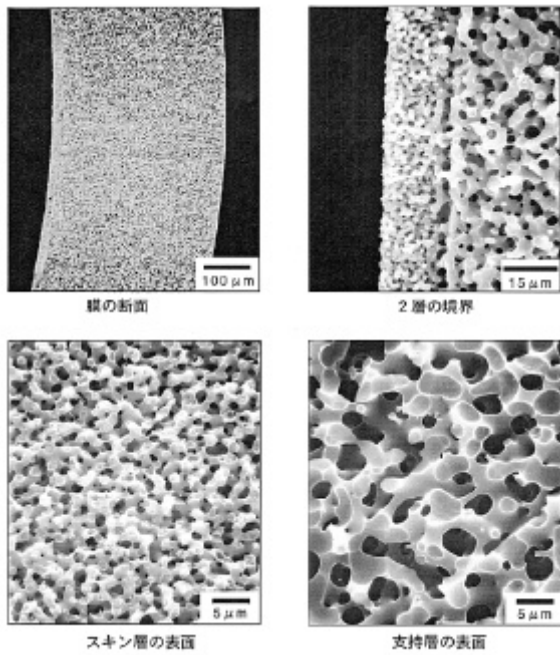


図3 非対称SPG膜のSEM写真

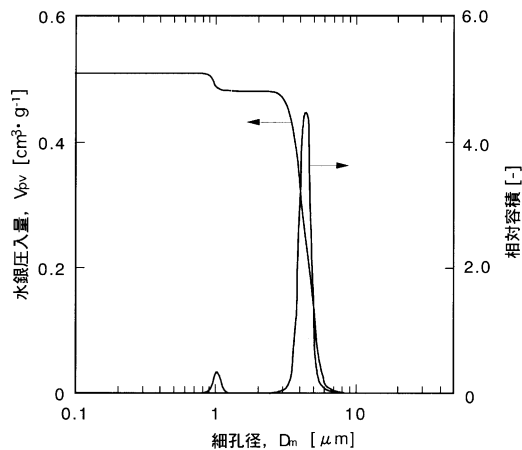


図4 非対称SPG膜の細孔分布

3 - 3 非対称SPG膜の純水透過流束と精密ろ過

非対称SPG膜に純水を透過したときの透過圧力と透過流束の関係を図5に示す。比較のため、対称構造SPG膜の結果を併せて示した。非対称SPG膜の純水透過流束 J_w は透過圧力 P に比例して上昇し、対称膜の J_w に比べて増加した。

次に、PMMA粒子を分散したサスペンションのクロスフローろ過における J_v 及び粒子のみかけの阻止率 R_{obs} の経時変化を図6に示す。比較のため、対称膜の結果を併せて示した。PMMA粒子はスキン層の $D_m = 0.98\mu\text{m}$ より大きいので膜にほ

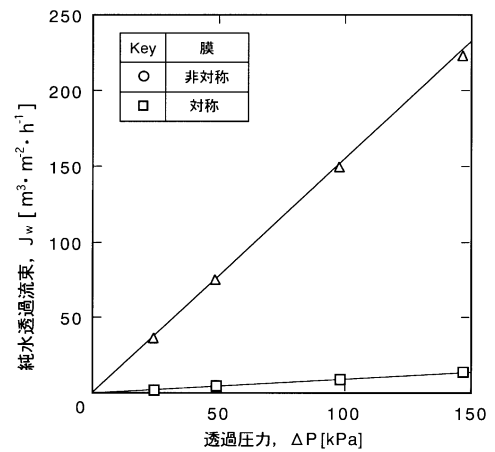


図5 SPG膜の純水透過流束

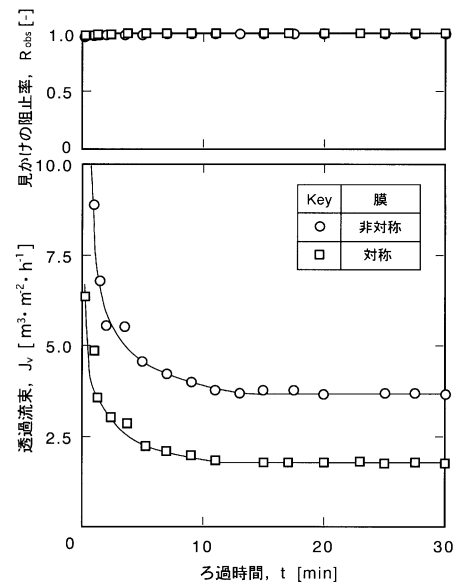


図6 SPG膜によるサスペンションのろ過特性

んど阻止され、 J_v は約10minで定常に達した。非対称SPG膜の定常透過流束 $J_{v,s}$ は対称構造のSPG膜の場合に比較して約2倍に増加した。純水透過試験に比べて精密ろ過試験の透過流束が低下したのは、膜面に堆積したPMMA粒子のケーキ抵抗によるものと考えられる。

4 まとめ

SPG膜の膜分離性能を向上させるため、スキン層と支持層の2層構造からなる非対称SPG膜を調製し、精密ろ過における膜構造の効果を調べ、次のことを明らかにした。

- (1) 分相速度の著しく異なる2種類のNaO-CaO-

Al_2O_3 - B_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2 系基礎ガラスの積層により非対称構造の管状SPG膜が得られた。

基礎ガラスの分相速度は、 Al_2O_3 の含量を変えて調整した。得られたSPG膜はスキン層と支持層のいずれも、均一に制御された細孔が3次元的に絡み合った多孔構造を有し、膜の内側に厚さ $15\mu\text{m}$ の均一なスキン層が形成された。

- (2) 純水透過流束の測定及びサスペンションの精密ろ過実験から、非対称SPG膜は従来の対称構造のSPG膜に比べて高い膜透過流束が得られ、優れた膜材であることが判明した。

5 参考文献

- 1) Nakashima, T., M. Shimizu and M. Kawano: US Pat., 4657875 (1987)
- 2) 中島忠夫, 清水正高: 化学工学論文集, 15 (1981) 645-651
- 3) 安部文夫, 高木茂和: 日本特許, H1-304006 (1989)
- 4) 矢沢哲夫, 中道 弘, 江口清久, 山口 修: 日本セラミックス協会誌, 96 (1988) 566-570
- 5) 守屋喜朗: 窯業協会誌, 78 (1970) 24-32
- 6) 中島忠夫, 黒木裕一: 日化, 8 (1981) 1231-1238
- 7) 松本 豊, 中尾真一, 木村尚史: 化学工学論文集, 13 (1987) 100-105