

9803 耐熱性・耐薬品性を有するセラミック逆浸透膜およびナノ濾過膜の開発とイオンの選択分離への応用

助成研究者：都留 稔了 (広島大学 工学部)

1. 緒言

圧力を分離駆動力とする液体系膜分離法のなかでは、逆浸透法およびナノ濾過法によってイオン分離が可能となる。逆浸透膜はすべてのイオン種を阻止し、ナノ濾過膜ではイオンの価数による選択分離を可能とする。市販ナノ濾過/逆浸透膜は高分子(ポリアミド)を膜材料とするため耐熱性・耐薬品性(特に耐酸化剤)に劣る。本研究の目的は、チタニアを膜材料とし、ナノ濾過/逆浸透性能を有する多孔性膜を開発することを、第1の研究目的とした。さらに、種々のpHにおける電解質の阻止性能を評価し、電解質分離性能と表面電位との関連性について検討した。

2. 実験

チタニウムイソプロポキシドを出発原料とし、縮重合反応(20~50℃)によってコロイド粒径を制御したコロイドを基材( $\alpha$ -アルミナ)上へコーティング及び焼成(450℃)することで製膜した。分画分子量の測定には、500ppm中性溶質を用い、NaCl(1-1), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(1-2), MgCl<sub>2</sub>(2-1), MgSO<sub>4</sub>(2-2)を価数の異なる電解質溶質として用いた。ただし、pH3~11, 濃度3~300mM, 膜間差圧0.2~1.0MPa, 水温25±0.5℃とした。

3. 結果と考察

Fig.1に、いずれの膜においても比較的シャープな分画カーブを示し、溶質を90%阻止する分画分子量は、M1~M3で約500~1,000程度となった。また、M4は $\alpha$ シクロデキストリンに対しても阻止率を示さなかった。Fig.2には、M1膜による各種電解質阻止率および透過流束のpH依存性を示す。表面電位は溶液pHに対して変化、阻止率は等電点付近で最小値を示し、副イオンが2価イオンの場合高い阻止率を示した。また、透過流束もpH依存性を示し、電気粘性力あるいは吸着した対イオンによる流体抵抗の増大が示唆された。

4. 結言

分画分子量500~1,000のチタニアナノ濾過膜の作製に成功した。荷電膜として機能し、電解質に対して阻止性を示した。阻止率および透過流束は、電解質、pHに依存している。

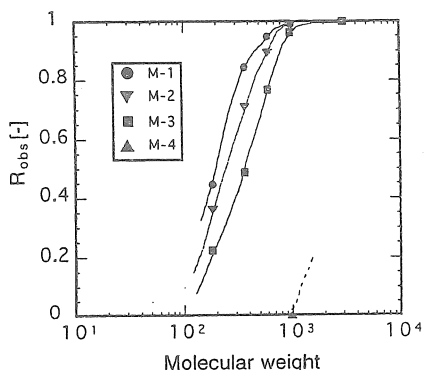


Fig.1 チタニア膜の分画分子量カーブ

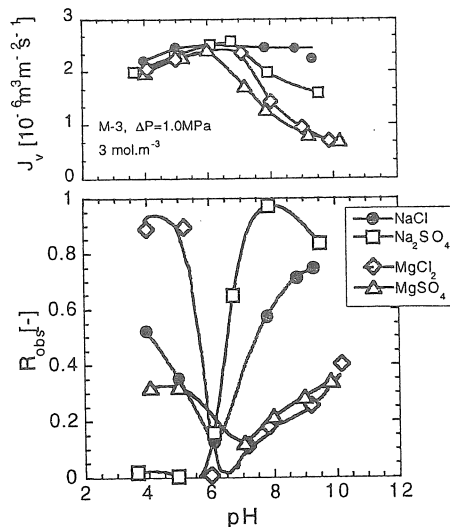


Fig.2 阻止率のpH依存性



## 9803 耐熱性・耐薬品性を有するセラミック逆浸透膜およびナノ濾過膜の開発とイオンの選択分離への応用

助成研究者：都留 稔了（広島大学 工学部）

## 1. 研究目的

膜分離は省エネルギー的であること、装置の小型化が可能なこと、また、操作の簡便性などから、様々な分野で膜分離システムが応用されつつある。圧力を駆動力とする液体を分離対象とする膜分離法のなかでは、逆浸透法およびナノ濾過法によってイオン分離が可能となる。逆浸透膜はすべてのイオン種を阻止し、ナノ濾過膜ではイオンの価数による選択分離を可能とする。ナノ濾過膜とは逆浸透と限外濾過の中間の分画分子量（200～1000）を有し、逆浸透膜よりも低い圧力で操作可能な省エネルギー的膜分離法である。しかし、現状のナノ濾過膜および逆浸透膜は高分子（ポリアミド）を膜材料とするため耐熱性・耐薬品性（特に耐酸化剤）に劣り、使用可能な範囲はpH 3～10、温度50℃以下、に限定されている<sup>1-3)</sup>。したがって、現状の海水淡水化システムでは、海水を取水し塩素を注入することで滅菌あるいは滅菌し砂濾過などの前処理を行った後に、脱塩素した海水を逆浸透膜モジュールへ供給し膜透過水を得ている<sup>4)</sup>。その後、さらに、膜透過液に塩素を再注入し水道として供給という、複雑な造水工程となっている。耐薬品性に優れたセラミック材料でナノ濾過／逆浸透膜の作製が可能となれば、薬剤による直接洗浄が可能となるため、前処理コストの大幅な削減も期待できる。

一方、セラミック材料による多孔性膜の製膜に関しては、比較的細孔径の大きな精密濾過膜（細孔径>100 nm）、限外濾過膜（2～100 nm）では実用化され市販されているが、細孔径が2nm以下のナノ濾過程度のセラミック膜は実用化されておらず、まだ研究段階であると考えられる<sup>5)</sup>。本研究では、優れた化学的特性を有するだけでなく、光触媒機能からも大きな注目を浴びているチタニアをセラミック膜材料として選定した。チタニア（二酸化チタン、TiO<sub>2</sub>）は、アナターゼ、ルチル、および、ブルカイトの3種類の結晶形態からなり、耐水性、および、耐酸性・耐アルカリ性に富む代表的なセラミック材料である<sup>6)</sup>。また、酸素欠損のある場合半導体としての特性を示し、光エネルギーによって表面で酸化・還元反応が起こるため、最近では環境浄化材料としても大いに注目されている。

ナノ濾過膜程度の細孔になると、細孔表面特性と溶質との相互作用、特に、比較的遠距離力である静電的相互作用に基づく分離性が発現する。すなわち、膜に荷電を持つナノ濾過膜は、イオンと膜荷電の相互作用により、イオンを価数に応じて分離することができる<sup>7-9)</sup>。セラミック表面は、pHに応じて表面電位（ゼータ電位）を有することが知られて

いる。従って、セラミック多孔性膜の細孔径をナノ濾過膜程度以下に制御すれば、イオンを価数によって分離が可能になると考えられ、海水淡水化などへの応用が期待される。

本研究の目的は、チタニアを膜材料とし、ナノ濾過／逆浸透性能を有する多孔性膜を開発することを、第1の研究目的とした。さらに、種々のpHにおける電解質の阻止性能を評価し、電解質分離性能と表面電位との関連性について検討した。

## 2. 研究方法

### 2-1 チタニアゾルの調製

チタニアゾルの調製法は図1に示すように、出発溶液にチタンイソプロポキシド (TTIP)、分散媒としてイソプロピルアルコール (IPA)、触媒に塩酸を用い、所定量の水を加え1時間加水分解することで、チタニアポリマーゾルを得た。ここで、出発溶液の組成比 (モル比) を、TTIP / IPA / H<sub>2</sub>O / HCl = 1 / 140 / 4 / 0.4 とした。その後、所定温度 (20~50℃) で10時間攪拌することで、チタニアコロイドゾルの調製を行った。コロイド粒径の測定は動的光散乱法 (大塚電子, ELS800) によった。

調製したチタニアコロイドを粉体試料とし、所定温度で焼成した後に、X線回折 (XRD)、窒素吸着法によって比表面積の測定を行った。さらに、1000 mol.m<sup>-3</sup>の硝酸水溶液に浸漬し、溶出イオン種の経時変化を測定することで、耐pH性に関する検討を行った。

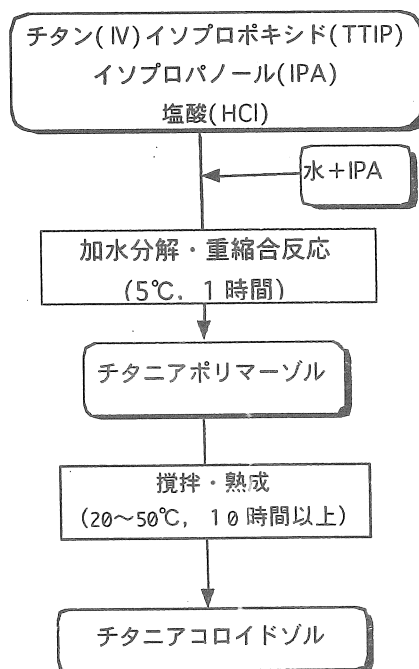


図1 チタニアコロイドの調製法

### 2-2 チタニアナノ濾過膜の作製

図2に分離膜の外観の概略図を示す。製膜は、まず、多孔質α-アルミナ管 (孔径1μm) を支持管とし、チタニアコロイドを粒径の大きなコロイドから順に段階的にコーティングし、乾燥・焼成することでシリカ-ジルコニアおよびチタニア薄膜の作製を行なった。焼成

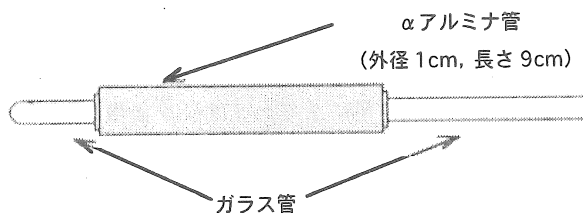


図2 セラミック膜の外観

は、温度450℃、時間15分以上大気中にて行った。

## 2-3 ナノ濾過実験

### 2-3-1 分画分子量の測定

図3に、ナノ濾過実験装置を示す。膜を透過セル中央に垂直に装着し、窒素ガスによって供給液を加圧し透過液を得る、バッチ式セルを用いた。セルおよび配管材料は、アクリル樹脂またはポリエチレン樹脂で作製し、実験系へのイオンの溶出を防いだ。セルのジャケットには恒温水を通水することで、供給液を25±0.5℃に保った。供給圧力は0～10barの範囲で実験を行った。また、セル内部をスターラーによって900rpmで攪拌するこ

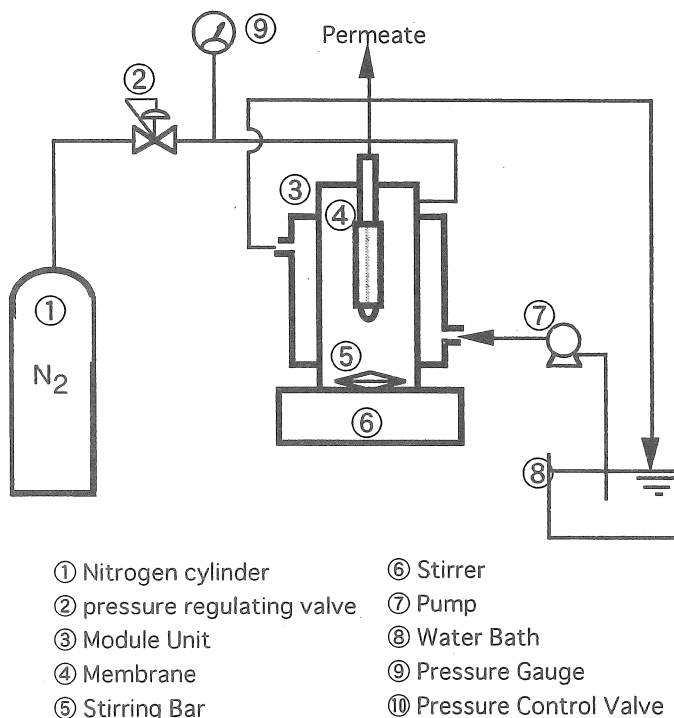


図3 ナノ濾過実験装置の概略図

とで、膜面での濃度分極を防いだ。電気的に中性である有機溶質を用い、操作圧10kgf/cm<sup>2</sup>、温度25℃で、分画分子量の測定を行った。種々の分子量の糖類（d-グルコース(180)、マルトース(360)、ラフィノース(504)、αシクロデキストリン(972))を、分画分子量の測定に用いた。

### 2-3-2 電解質のナノ濾過透過

分画分子量の測定と同様の装置を用い、電解質単成分および混合溶液の分離を行った。単成分溶質として、1-1型電解質として塩化ナトリウム、1-2型として硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、2-1型として塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)、および、2-2型として硫酸マグネシウム(MgSO<sub>4</sub>)を用いた。供給液のpHは、イオン種が同一となる酸あるいは塩基を用いて調製した。たとえば、NaClの場合はHClおよびNaOHを用い、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の場合はHClおよびH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた。Mg(OH)<sub>2</sub>ではpHをアルカリ側にすることが困難であったため、NaOHを用いた。単成分電解質の供給液濃度を1～300 mol m<sup>-3</sup>の範囲で変化させた。電

解質濃度の測定は、電気伝導度計を用いた。圧力範囲は、0~10 bar、温度25℃、溶液pH 3~11とした。供給液の電解質の種類を変えるときは、100 mol m<sup>-3</sup>に8時間以上浸漬させた。pHを変えるときは、2時間以上所定の溶液に浸漬した後定常状態を確かめて阻止率および透過流速を求めた。

#### 2-4 ゼータ電位の測定

膜ゼータ電位を、図4に示す流動電位測定によって算出した。用いた塩はナノ濾過と同じ電解質を用い、pH4~9で測定した。塩素イオンを含まない電解質の測定も可能のように、塩橋を介したAg/AgCl電極を用いた。膜間差圧(ΔP)を0.05~0.35MPaの範囲で変化させ、発生する流動電位(ΔV<sub>s</sub>)をHelmholtz-Smoluchowski式を用いて求めた。

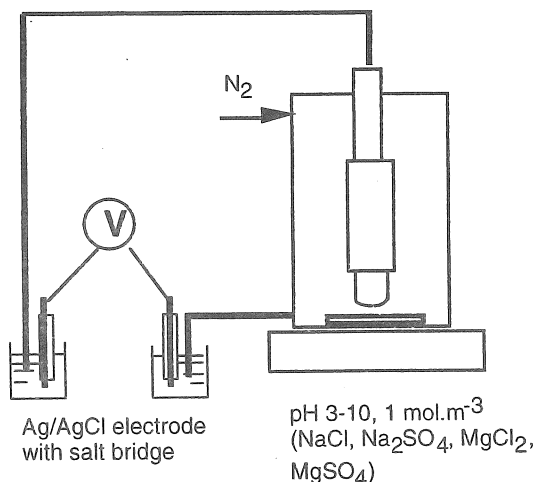


図4 流動電位測定法

### 3. 研究結果と考察

#### 3-1 チタニアナノ濾過膜の作製およびチタニアの特性評価

図5に今回の実験に用いたチタニア膜の分画分子量分布を示す。いずれの膜においても比較的シャープな分画カーブを示した。溶質を90%阻止する分画分子量は、M1~M3で約500~1,000程度となった。また、M4はαシクロデキストリン(分子量973)に対しても阻止率を示さなかった。特に、チタニアを膜材料とする場合については、チタニアは結晶性セラミックスであるため、焼成において結晶転移に伴う粒径の成長が起こり、1 nm程度の細孔径を得ることが難しく、報告

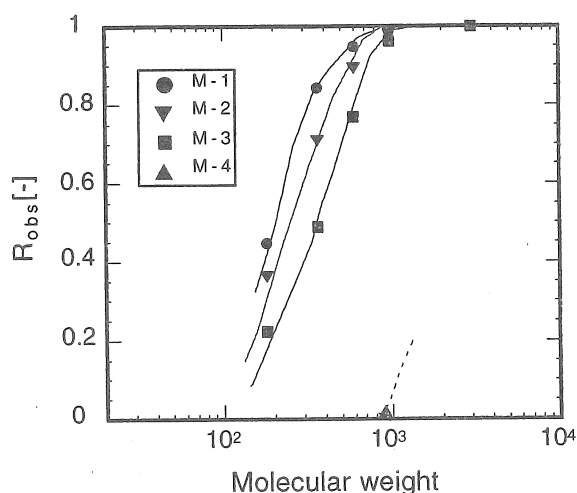


図5 阻止率の溶質分子量依存性

されている分画分子量は約1,000が最小の分画分子量である。これまで分画分子量が1,000以下の無機ナノ濾過膜はほとんど報告されておらず、本研究の大きな成果の一つであると考えられる。表1には、本研究で用いたチタニア膜の分画分子量と純水透過係数を示す。また、毛管凝縮法によって測定した膜平均細孔径を併せ示すが、M1とM2を比べると分

画分子量および分画分子量曲線はほぼ同一にも関わらず、純水透過係数が約10倍異なることなど不明の点も多く、今後検討を行ってゆく必要があろう。

表1 実験に使用した膜の一覧

膜番号	分画分子量	純水透過係数 [ $10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ]	ケルビン径
M 1	500	0.07	0.8
M 2	600	0.7	1.2
M 3	800	1	-
M 4	>1,000	5-6	3.5

図6に300°C、500°C、700°Cで焼成したチタニア粉末を1000 mol.m<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>に室温で浸漬した場合の、Tiの溶出濃度を示す。また、本研究で製膜に用いた基材およびαアルミナ微粒子の溶出濃度も併せ示す。いずれの温度で調製したチタニア粉末は、αアルミナ粉末よりも溶解性が低く、膜材料として非常に有望であることが明らかとなった。

図7には、チタニア膜のゼータ電位を示す。M4膜を用いて、膜の形態のまま測定した。電解質種によってゼータ電位が異なることが明らかである。NaClの場合は、pH7程度が等電点と考えられ、等電点に対して正負がほぼ反転している。一方、2価イオンを含む電解質の場合、膜表面の表面荷電に対して対イオンが2価の場合、ゼータ電位は大幅に低下した。これは、2価対イオンが膜表面にイオン交換的に吸着し、表面荷電を中和したものと考えられる。また、2価イオンの吸着により、

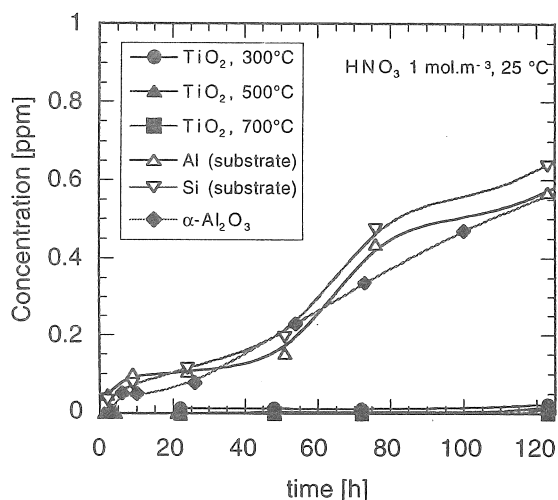


図6 溶出金属イオン濃度の経時変化

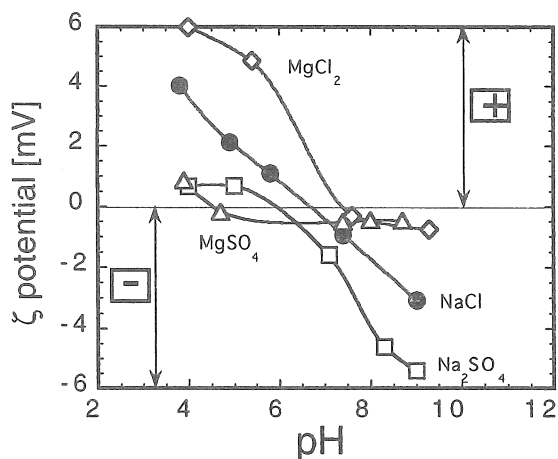


図7 ゼータ電位のpH依存性

NaClの等電点より収着イオン種側にゼータ電位がシフトしていると考えられる。

### 3-2 電解質単成分透過実験

膜M2を用いて、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウムの阻止率および体積透過流束の温度25℃、pH 4における圧力依存性を図8, 9, 10に示す。いずれの溶質においても、圧力の増加に伴い、阻止率が増加した。これは、高分子膜で見られる阻止率の圧力依存性と同様である。一方、濃度依存性に関しては、供給液濃度の増加に伴い、阻止率は低下した。供給液濃度が增大するに従い、膜表面の荷電密度が相対的に低下したためと考えられる。ゼータ電位の測定から、pH 4においては正の表面電位を持つと考えられ、阻止率はMgCl<sub>2</sub>が最も高い。これは正の表面荷電と2価のカチオンの静電的な相互

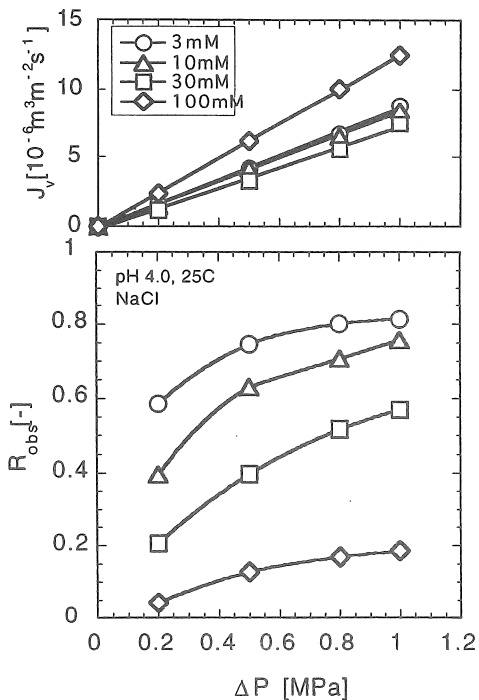


図8 阻止率の圧力依存性 (M2, NaCl)

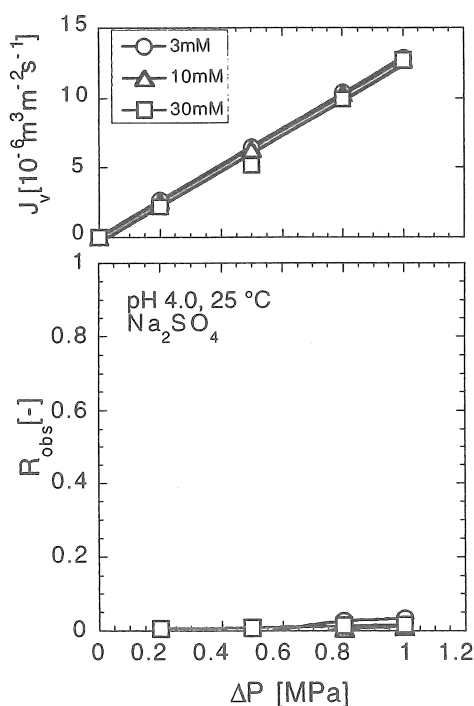


図9 阻止率の圧力依存性 (M2, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

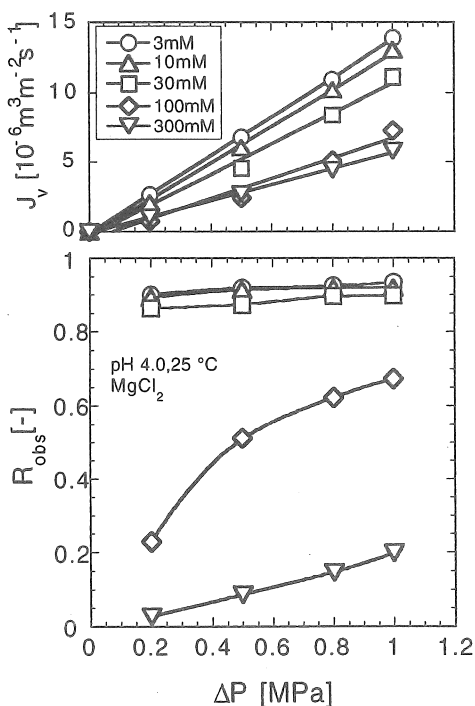


図10 阻止率の圧力依存性 (M2, MgCl<sub>2</sub>)



作用が大きいからと考えられる。一方、2価アニオンを含む  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の阻止率はほとんどゼロであった。これは、ゼータ電位の測定からも推定されるように、pH4における対イオンである  $\text{SO}_4^{2-}$  によって膜表面荷電が中和されたからであると考えられる。

図11には、pH4における阻止率の濃度依存性を2種類の細孔径の膜(M2, M4)についてまとめた。図中のM4の膜は、分子量973のシクロデキストリンの阻止性をほとんど示さなかったが、 $\text{MgCl}_2$  に対しては高い阻止率を示したことで、さらに、供給液濃度の上昇とともに阻止率が大幅に減少すること、などから電解質の阻止性能は静電的な相互作用によるものと考えられる。また、分画分子量の小さなM2がM4よりも高い阻止率を示すのは、細孔内の単位体積あたりの荷電密度が増加したためと考えられる。

図12, 13には、それぞれM1, M4に対する、圧力を10bar一定としたときの、各電解質の阻止率および透過流束の供給溶液pH依存性をまとめた。いずれの膜においても、等電点

と考えられるpH6程度で、すべての電解質溶質の阻止率は大きく低下した。まず、M4膜のNaClに注目すると、等電点を境にしてV字の形の阻止率カーブを示したのは、低pHでは  $\text{Na}^+$  と膜荷電との、高pHでは  $\text{Cl}^-$  と膜表面荷電とが静電的に反発するためであると考え

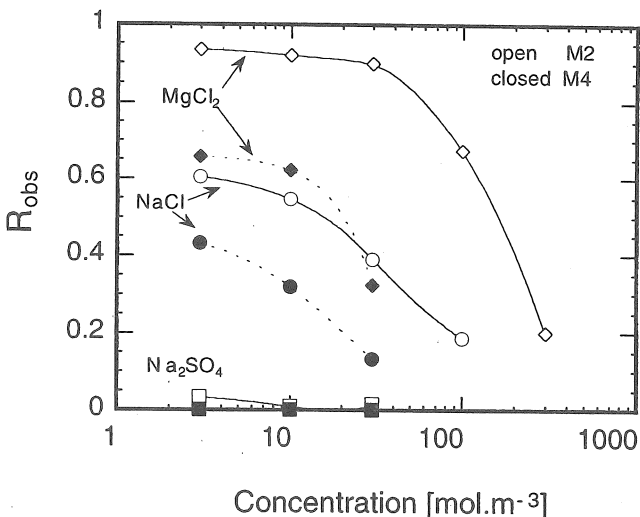


図11 阻止率の濃度依存性 (実線 M2, 波線 M4)

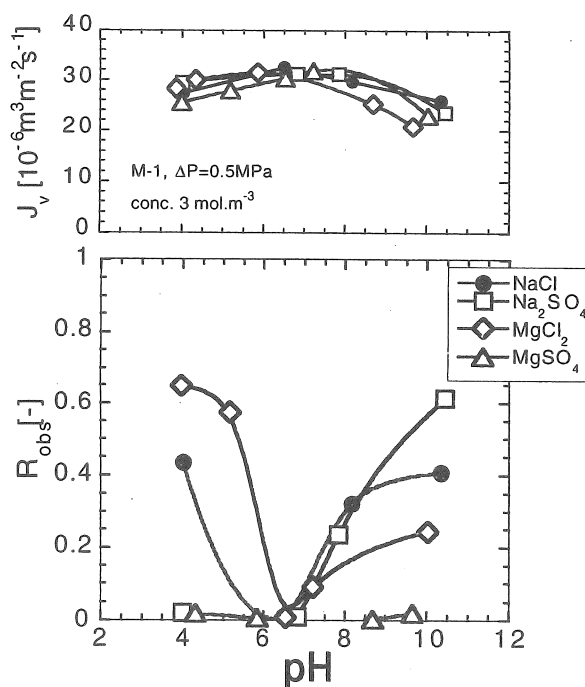


図12 阻止率と透過流束のpH依存性 (M4)

られる。一方、 $MgCl_2$ に関しては、低pHにおいては $Mg^{2+}$ の電氣的反発力に基づく高い阻止率 ( $R_{obs}=0.7$ 程度)を示し、高いpH領域では $Cl^-$ との反発による小さな阻止率

( $R_{obs}=0.3$ 程度)を示した。一方、 $Na_2SO_4$ の場合は、硫酸イオンが対イオンとなる高pHでは高い阻止率 ( $R_{obs}=0.7$ 程度)を示すものの、低pHでの阻止率はほぼゼロとなった。 $MgSO_4$ を溶質とする場合は、全pH領域において阻止率はほぼゼロであった。対イオンが多価イオンの場合はチタニア表面にイオン交換的に吸着し、いわゆるStern層を形成し、表面荷電を中和、あるいは、大きく低下させてしまったため

と考えられる。一方、細孔径のより小さなM1膜は、 $MgSO_4$ に対して阻止率を示すようになったのは、細孔内では半径方向の電位分布が比較的均一となり、表面吸着する割合が少なくなるためではないかと推察される。いずれにせよ、負荷電の高分子ナノ濾過膜の場合、いずれの濃度範囲においても、種々のタイプの電解質の阻止率は1-2型>2-2型>1-1型>2-1型の順で小さくなり、副イオンの価数が阻止率に支配的であったが、本研究で検討したチタニア膜の場合は対イオンの影響を強く受けることが明らかとなり、今後検討してゆく必要が有ろう

また、透過流束に関しては、pHに対する依存性が明らかに観察された。供給液濃度が $3 mol \cdot m^{-3}$ と希薄なため、浸透圧は $MgCl_2$ で100%阻止したとしても約0.2atm程度であり、付与圧(1MPa)に対して充分小さい。従って、透過流束のpH依存性を、電解質の阻止率によって説明はできない。M4に関しては、用いた電解質種によらず、等電点で透過流束の最大値を示した。これは、膜細孔内での電気粘性力に起因すると考えられる。電気粘性力とは、可動なイオン種として膜表面に対する過剰な荷電の透過を妨げる方向(透過方向と逆向き)に流体力学的な力が働き、透過流束が減少するため、見かけ上の粘性力が増大したと考えられる。一方、細孔径の小さなM1膜に対しても、等電点あたりで透過流束の最大値を示すが、高pH領域で、 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ ともに、ナトリウムイオンが対イオンの場合に比べて、透過流束が大幅に低下した。これは、 $Mg^{2+}$ が対イオンとして存在すると、イオン交換的に吸着し、水和イオン半径の大きなマグネシウムイオンが細孔内の水の透過を

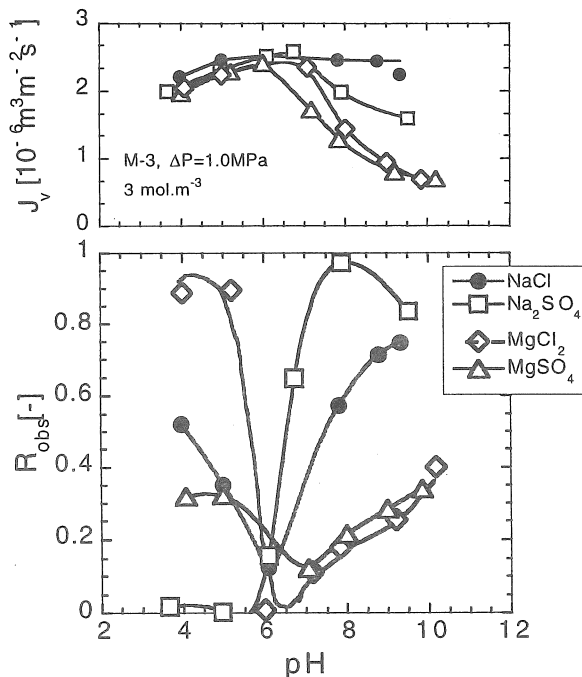


図13 阻止率と透過流束のpH依存性 (M1)

妨げたためと考察される。今後、吸着イオン種による透過流束の減少が起こりうるのか、また、多価対イオンの吸着による膜性能の低下が起こらないような表面を有するセラミック膜のは開発を行う必要が有ろう。

#### 4. 結論

ゾルーゲル法により多孔性チタニア膜の作製を行ない、以下のことを明らかとした。

1. 調製したチタニアコロイドを用い、多孔性チタニア膜を作製した。純水透過係数  $1 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  , 分画分子量 500 程度のナノ濾過膜の作製に成功した。
2. チタニア膜の電解質透過実験を行ない、荷電膜としての電解質阻止性能を示すことを明らかとした。
3. チタニア膜の電解質阻止率はpHに大きく依存しており、副イオンが2価イオンで大きな阻止率を示した。一方、対イオンが2価の場合は阻止率が大きく低下した。ゼータ電位のpH依存性を検討した結果、表面荷電がイオン交換的に中和されことが示された。
4. 透過流束に関しては、等電点付近で最大透過流束を示した。電気粘性力による効果と考えられる。さらに、細孔径がより小さいチタニア膜の場合、対イオンがナトリウムイオンと比べてのばあい、対イオンの吸着により透過流束が大きく減少することが示唆された。

#### 5. 今後の課題

- ①今回作製した多孔性チタニア膜は、希薄溶液では電解質阻止性能を示すものの、脱塩を目的とするためには、細孔径がまだ大きいものと考えられる。今後コロイド調製法、あるいは、製膜法を改善することで、分画分子量200程度以下のチタニア膜を開発する必要がある。さらに、透過流束を大きくする必要がある。
- ②対イオンが多価の場合、イオン吸着によって、表面荷電が中和されてしまうことが明らかとなった。今後、多価対イオンの吸着の小さくなるような膜材料の開発を行う必要がある。

#### 6. 引用文献

- 1) 都留, 中尾, 材料科学, 30 (1993) 299; 都留, 分離技術, 25(1995)67
- 2) R. J. Petersen, J. Membrane Sci., 83 (1993) 81
- 3) R. Rautenbach and A. Groschl, Desalination, 77 (1990) 73

- 4) 山村, 栗原, 木原, 神野, 膜, 23 (1998) 245
- 5) 都留, 膜, 23 (1998) 70
- 6) 清野学, 酸化チタン, 技法堂出版 (1991)
- 7) T. Tsuru et al., J. Chem. Eng. Japan, 24 (1991) 518
- 8) T. Tsuru et al., Desalination, 81 (1991) 219
- 9) T. Tsuru et al., J. Chem. Eng. Japan, 24 (1991) 511

## Preparation of ceramic reverse osmosis and nanofiltration membranes having thermal and chemical resistance and its application for ion separation

Toshinori Tsuru  
Department of Chemical Engineering,  
Hiroshima University

### Summary

Nanofiltration and reverse osmosis membranes have separation ability to ions. Commercial RO/NF membranes are prepared by polymeric materials (mostly poly(amide)), and therefore, the thermal and chemical resistance is not enough for expanding application field. The purpose of the present study was aimed at preparing ceramic nanofiltration or reverse osmosis membranes and applying them to electrolyte separation in aqueous solutions. Titania has been chosen for membrane material.

Titania membranes were prepared by the sol-gel process using titanium tetra propoxide (TTIP). Titania colloidal solutions were prepared by hydrolyzing TTIP in isopropanol (IPA) solution with acid catalyst; the molar ration of starting solution was TTIP/ IPA/ H<sub>2</sub>O/ HCl = 1/ 140/ 4/ 0.4. Titania porous membranes were prepared by coating a microfiltration membranes with titania colloidal solutions have different particle diameters, and firing at 450 °C.

Molecular weigh cut-off curves of four membranes used in the present study were determined using saccharide of various molecular weights. The MWCO of M1, 2 and 3 were successfully controlled in a range from 500 to 1,000, which is in a range of nanofiltration membranes, while rejection of  $\alpha$ -cyclodextrin was almost zero. Electrolytes of various valence types (NaCl for 1-1 electrolyte, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for 1-2 type, MgCl<sub>2</sub> for 2-1 type and MgSO<sub>4</sub> for 2-2 type) were nanofiltrated at a pressure of 0.2-1 MPa, at pH of 3-11, at a temperature of 25 °C. Electrolytes were rejected by M4 whose rejection of  $\alpha$ -cyclodextrin was almost zero. Therefore, titania membranes were found to reject electrolytes based on Donnan exclusion.

Rejections of electrolytes were dependent on pH of feed solutions, which reflected by zeta potential of titania. Rejections of electrolytes having divalent coions were high compared to those of monovalent coions. For example, at lower pH where titania is positively charged, MgCl<sub>2</sub> were more rejected than other type of electrolyte, while sodium sulfate was more rejected at higher pH. When counter ions were divalent ion, adsorption of counterions was suggested by rejection data as well as zeta potential measurement. It was also suggested that permeate volume flux was dependent on pH and types of electrolytes.