

15

助成番号 0015

ナノ細孔を有するセラミック多孔膜の電解質ナノ濾過特性に及ぼす対イオン効果とその制御

助成研究者：都留 稔了 (広島大学 工学部 化学工学講座)

1. 緒言

耐熱性・耐薬品性を有するチタニア多孔性膜の透過特性に及ぼす対イオンの影響を明らかにすることを研究目的とし、種々の細孔径を有するチタニア膜を作製し、電解質単成分系における透過特性、および、表面荷電のpHおよび濃度依存性を検討した。

2. 実験および方法

チタニウムイソプロポキシドの縮重合反応(20~50℃)によってチタニアコロイドを調整し、基材(α-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。種々の電解質溶質を用いて、pH3~11、濃度0.1~3mM、膜間差圧0.2~1.0MPa、水温25±0.5℃で、単成分透過実験を行った。

3. 結果と考察

図1に、膜M1000u(分画分子量1000以上、細孔径3nm以上)、M2000(分画2000、細孔径2nm)、およびM500(分画500、細孔径1nm)膜における、種々の溶質の透過流束を示す。負の表面電位を有するpH(>7)では、2価カチオン溶質の場合透過流束が大きく低下する傾向を示し、小さな細孔径ほど低下の傾向は顕著である。一方、阻止率に関しては、表面荷電に応じた阻止性を示した。図2には、pH9.5における種々の塩化物溶質における透過流束のカチオンのストークス半径依存性を示す。ストークス径とともに透過流束は低下する傾向を示したが、2価カチオンは1価と比べて著しく低下した。2価カチオンは細孔内表面にイオン交換的に強固に吸着し、そのイオンサイズも大きいことから、溶媒である水の細孔内透過の流動抵抗になったと考えられる。

4. 結言

分画分子量250までのチタニアナノ膜の開発に成功した。チタニア膜は電解質の阻止性を示すが、2価カチオンは微細孔内において溶媒の流動抵抗となることを明らかとした。

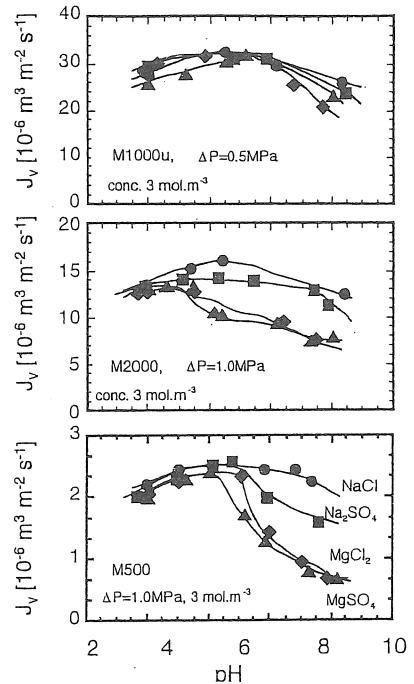


図1 異なる細孔径を有するチタニア膜の透過流束のpH依存性

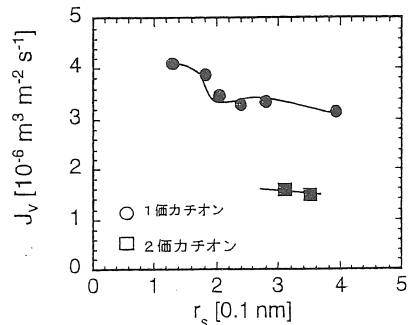


図2 透過流束に及ぼすカチオンのストークス半径の関係 (M250, ΔP=1MPa, 3 mol.m⁻³)

1 5

助成番号 0015

ナノ細孔を有するセラミック多孔膜の電解質ナノ濾過特性に及ぼす
対イオン効果とその制御

助成研究者：都留 稔了 (広島大学 工学部 化学工学講座)

1. 研究目的

耐熱性・耐薬品性を有するセラミック多孔性膜は、気体分離、浸透気化分離、液相系分離、さらには膜反応への応用などで大きな注目を浴びている。圧力を分離駆動力とする液相系での膜分離法のなかで、イオン分離特性に着目すると、逆浸透膜はすべてのイオン種を阻止し、ナノ濾過膜(分画分子量200~1000, 細孔径1~2nm)はイオン価数による選択分離が可能となる。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(特に酸化剤)に劣り、使用可能な範囲はpH2~10, 温度50℃以下、と限定される。また、ファウリング防止のための前処理に多大なコストがかかるという欠点がある。諸耐性に優れたセラミック材料で分離膜の作製が可能となれば、薬剤による直接洗浄による前処理コストの大幅な削減、高温下での濾過による透過流束の増大も期待できる。たとえば、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¹⁾。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²⁾。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_2)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³⁾。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⁴⁾。

われわれは、これまでにチタニアなどのセラミックスを膜材料とし、ナノ濾過膜の範囲で細孔径を制御可能なことを明らかとしている^{5, 6)}。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^{7, 8)}。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。

種々の細孔径のチタニア多孔性膜による阻止率および透過流束のpH依存性を検討したところ、電解質の構成イオン種の型（1-1型NaCl, 1-2型Na₂SO₄, 2-1型MgCl₂）によって大きく異なることを見いだした。多孔性膜における透過流束のpH依存性については、従来の理論では細孔内の電気粘性効果^{9, 10)}によって説明されているが、理論的に予測される以上に大きな透過流束の変化を示す。そこで、本研究では、チタニア多孔性膜の透過特性に及ぼす対イオンの影響を明らかとすることを研究目的とし、具体的には、①種々の細孔径を有するチタニア膜を作製し、②電解質単成分系における透過特性および表面荷電のpHおよび濃度依存性を明らかとし、さらに、③対イオン種の吸着特性の測定を行った。

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 / H₂O / 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乾燥し450℃で焼成することで粉体試料を作成した。電気泳動法によるゼータ電位の測定 (大塚電子, ELS800)、および、イオン吸着実験に用いた。

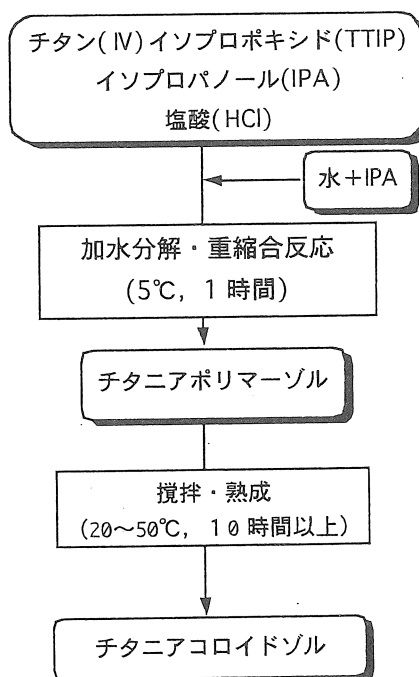


図1 チタニアコロイドの調製法

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・焼成することでチタニア薄膜の作製を行なった。焼成は、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 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。供給圧力は $0 \sim 10\text{bar}$ の範囲とした。また、セル内部をスターラーによって 700rpm で攪拌することで、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 $10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、

温度 25°C 、濃度 500ppm 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))、及び、ポリエチレングリコール (PEG2000, PEG4000) を用いた。

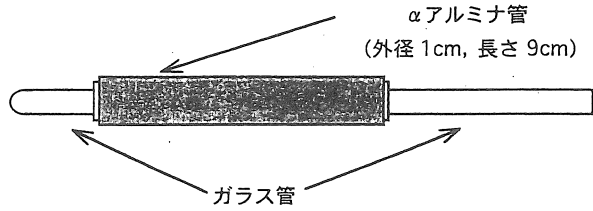
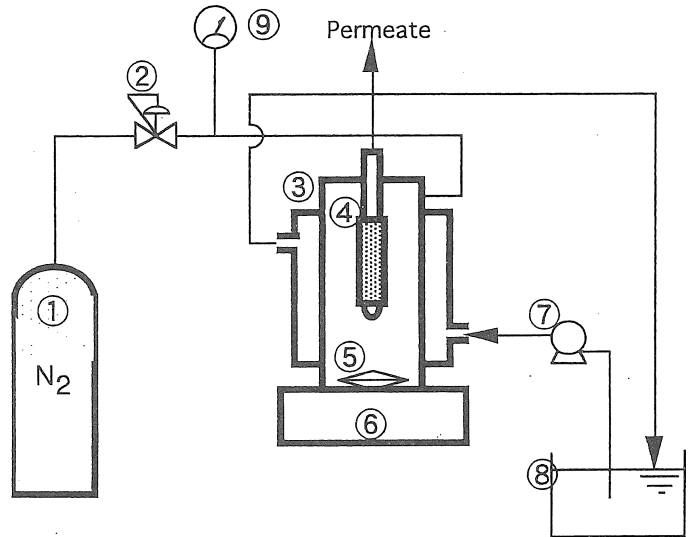


図2 セラミック膜の外観



- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| ① Nitrogen cylinder | ⑥ Stirrer |
| ② pressure regulating valve | ⑦ Pump |
| ③ Module Unit | ⑧ Water Bath |
| ④ Membrane | ⑨ Pressure Gauge |
| ⑤ Stirring Bar | ⑩ Pressure Control Valve |

図3 ナノ濾過実験装置の概略図

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、電解質単成分の透過実験を行った。単成分溶質として、1-1型電解質として塩化ナトリウム(NaCl)、1-2型として硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、2-1型として塩化マグネシウム、塩化カルシウム (MgCl_2 , CaCl_2)、および、2-2型として硫酸マグネシウム (MgSO_4) を用いた。透過流束に及ぼす電解質溶質のサイズの効果を検討するために、種々のストークス径を有する無機電解質 (KCl , NaCl , LiCl ; MgCl_2 , CaCl_2) および有機電解質 (テトラメチルアンモニウム塩 (CH_3) $_4\text{NCl}$, テトラエチルアンモニウム塩 (C_2H_5) $_4\text{NCl}$, テトラプロピルアンモニウム塩 (C_3H_7) $_4\text{NCl}$) 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、Na₂SO₄の場合はHClおよびH₂SO₄を用いた。単成分電解質の供給液濃度を1~300 mol m⁻³の範囲で変化させた。電解質濃度の測定は、電気伝導度計によった。圧力範囲は、0~10 bar、温度25℃、溶液pH3~10とした。電解質透過実験において、対イオン種を変化させるときは、注意を要する。実験結果と考察の項目で述べるように、対イオン種が2価イオンの場合、膜表面に対イオンが強固に吸着しており、測定溶液を変換するだけでは、対イオンの置換は短時間では起きない。そこで、一旦、表面荷電の反転するpH4で2時間程度浸漬し、2価対イオン種を脱着した後に、電解質溶液を置換した。

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4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%阻止する分子量を分画分子量と定義すると、分画分子量は250, 400, 2000程度であり、以下M250, M400, M2000とよぶ。また、M1000u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ず、分画分子量は1000以上である。これらの分画分子量から膜細孔径の推定を行うことが可能であり、溶質拡散係数(D_s)とストークス半径(r_s)の相関を示すStokes-Einstein式を用いた。

$$D_s = \frac{kT}{6\pi\mu r_s}$$

(k: Boltzmann定数, μ: 溶液粘度)

ただし、線状高分子の分子量(MW)と拡散係数(D_s)は、次式の相関式

$$D = 8.76 \times 10^{-9} (MW)^{-0.48}$$

を用いた。M250, M400, M2000膜の細孔径は、それぞれ0.8, 1, 2.1 nm程度と見積もられる。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

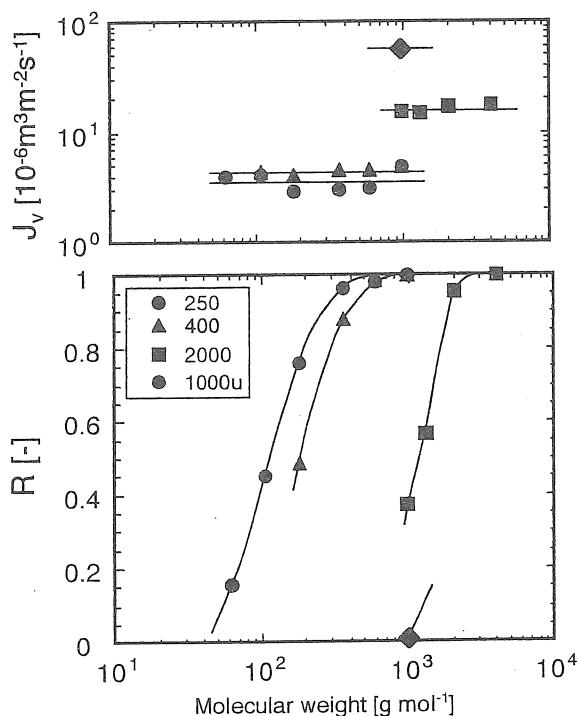


図4 透過流速および阻止率の溶質分子量依存性 (ΔP=1MPa)

とが難しく、報告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、本研究では分画分子量250のナノ濾過膜の作製に成功し、本研究の大きな成果の一つであると考えられる。

3-2 電解質単成分透過-pHの影響

図5, 6には、それぞれM1000u (分画分子量1000以上) およびM500 (分画分子量500) 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依存性を示す。図5より、すべての電解質溶質の阻止率はpH6程度で大きく低下した。これはゼータ電位の測定よりpH6程度で等電点を示したことから、表面荷電がゼロと見なせるからと考えられる。まず、M1000u膜のNaClに注目すると、pH6程度を境にしてV字の形の阻止率カーブを示した。pH6程度では表面荷電がゼロと見なせる等電点であり、M1000u膜の分画分子量は1000以上でありNaClのサイズに比べて十分大きいいため、阻止率はほぼゼロを示し、低pHではNa⁺と膜表面荷電(プラス)との、高pHではCl⁻と負の膜表面荷電とが静電的に反発するため、NaClの透過が阻止されたと考えられる。一方、MgCl₂に関しては、低pHにおいてはMg²⁺の電気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、Na₂SO₄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

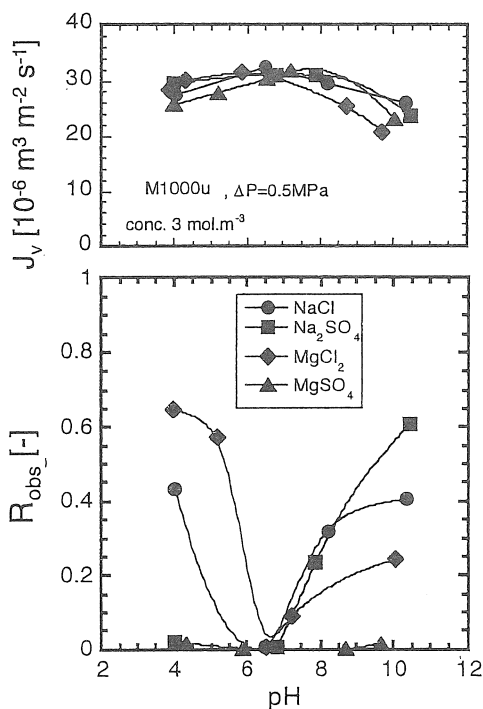


図5 阻止率と透過流束のpH依存性 (M1000u, ΔP=0.5MPa)

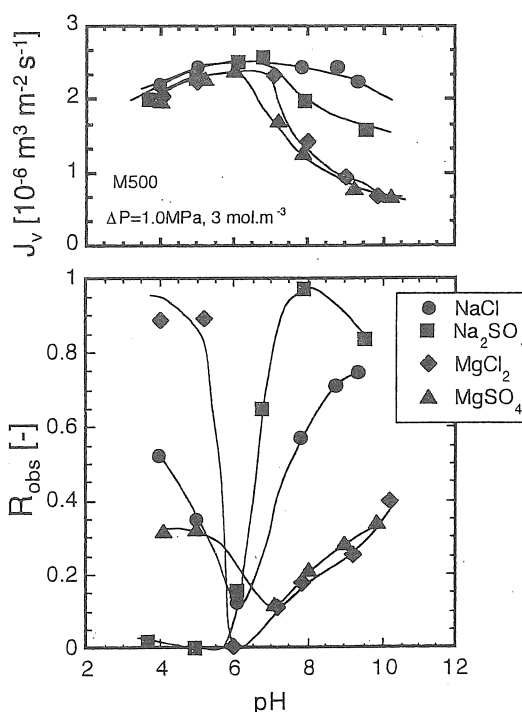


図6 阻止率と透過流束のpH依存性 (M500, ΔP=1.0MPa)

程度)を示すものの、低pHでの阻止率はほぼゼロとなった。MgSO₄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M500膜がMgSO₄に対して阻止率を示すようになったのは、イオン交換されずに残っている負荷電でも細孔径が小さいため体積基準の荷電密度が大きいため、阻止性を示すようになったと考えられる。また、小さな細孔内では壁からの電位分布が重畳しあうため半径方向の電位分布が比較的均一となり¹¹⁾、表面でのイオン交換的な吸着が少なくなるためではないかとも推察される。

また、透過流束に関しては、pHに対して大きな依存性を示した。図7には、異なる細孔径のチタニア多孔性膜を用いた場合の透過流束のpH依存性を示す。供給液濃度が3 mol·m⁻³と希薄なため、100%阻止したとしても膜間に発生する浸透圧はMgCl₂の場合で0.2atm程度であり、付与圧(1MPa)に対して2%程度と透過流束に与える影響は充分小さい。従って、透過流束のpH依存性は、電解質の阻止による浸透圧では説明はできない。M1000uに関しては、用いた電解質種によらず、等電点であるpH6付近で透過流束の最大値を示した。

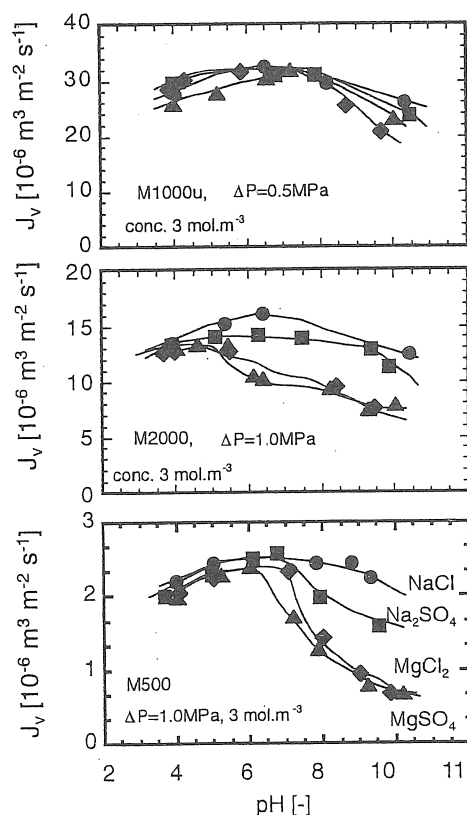


図7 異なる細孔径を有するチタニア膜の透過流束のpH依存性

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

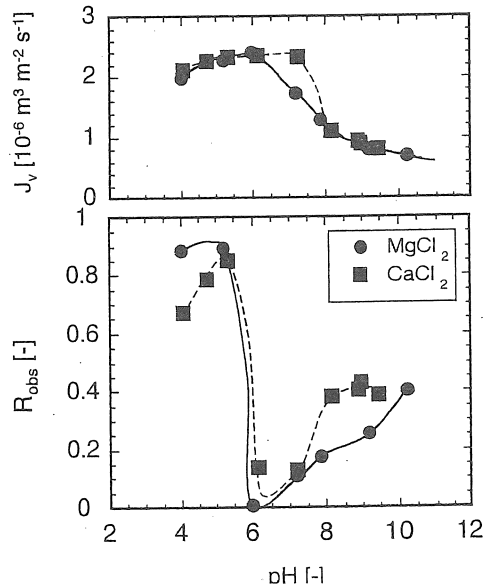


図8 透過流束に及ぼす2価対イオンの影響 (M500, ΔP=1MPa, 3 mol·m⁻³)

ため、見かけ上の粘性力が増大したと説明されている^{9, 10}。従って、表面荷電が中和されている等電点付近では電気粘性力が働かず、最も大きな透過流束を示す。一方、細孔径の小さなM500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領域ではMgCl₂、MgSO₄ともに透過流束が大幅に低下し、NaClの透過流束に対して約25%に低下した。中間の細孔径を有するM2000膜では、M1000uとM500の中間の透過流束の低下を示した。また、図8には、同じ2価カチオンを有するCaCl₂とMgCl₂の比較を示すが、阻止率および透過流束ともほぼ同様の傾向を示した。電気粘性力による透過流束の低下は理論的には最大でも25%と推定されていることから、2価カチオンの存在が透過流束に大きな影響を与えているものと推察される。

3-3 電解質単成分透過—濃度の影響—

図9には透過流束の供給濃度依存性を示す。供給溶液のpHが9.5の場合、NaCl、Na₂SO₄の透過流束は供給濃度に関わらずほぼ一定値を示したのに対し、塩化カルシウムは低濃度域で急激に低下した後、1 mol m⁻³程度より徐々に低下する傾向を示した。一方、pH4ではすべての電解質に於いて、供給濃度に関わらずほぼ同じ透過流束を示した。図10には、チタニア粉末を作製し、電気泳動法によって測定したゼータ電位の濃度依存性を示す。pH9.5ではCaCl₂、pH4ではNa₂SO₄のゼータ電位は、濃度の増加に伴いその絶対値は0に近づく、すなわち、表面荷電が小さくなる傾向を示した。その際に、低濃度域で急速に低下し、1 mol m⁻³程度より一定に漸近する傾向を示した。一方、対イオンが1価の場合は、ゼータ電位は今回の実験範囲内では濃度に関わらずほぼ一定の値を示した。pH9.5でのゼータ電位の変化と透過流束の変化の傾向がよく似ていることから、2価金属対イオンがイオン交換的に細孔表面に吸着し、その吸着イオンにより透過流束が減少したのではないかと推察される。しかしながら、対イオンが硫酸イオンの場合は、ゼータ電位はカルシウムイオンと同様に減少するにも関わらず、透過流束に濃度依存性が見られない点についてはより詳細な検討が必要である。

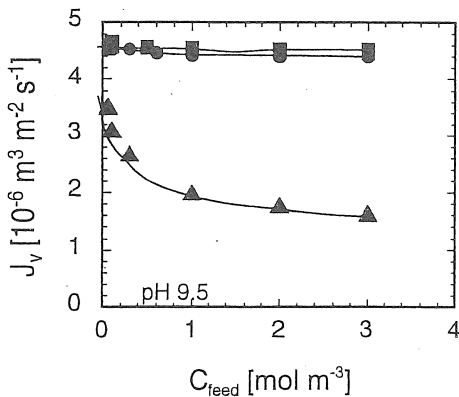


図9 (a) 透過流束の供給液濃度依存性 (M400, pH9.5, $\Delta P=1\text{MPa}$)

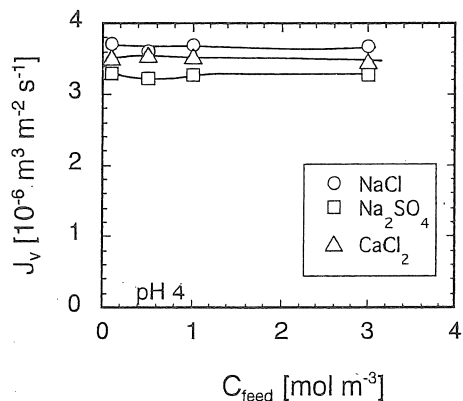


図9 (b) 透過流束の供給液濃度依存性 (M400, pH4, $\Delta P=1\text{MPa}$)

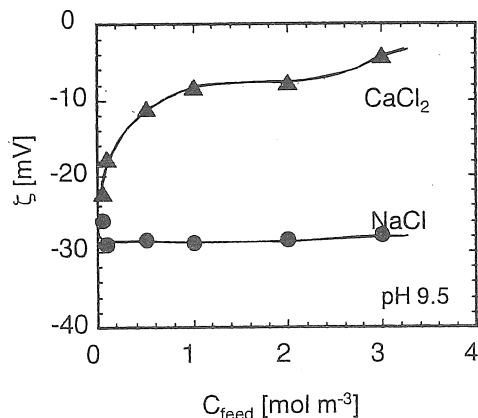


図10 (a) ゼータ電位の濃度依存性 (電気泳動法, pH9.5)

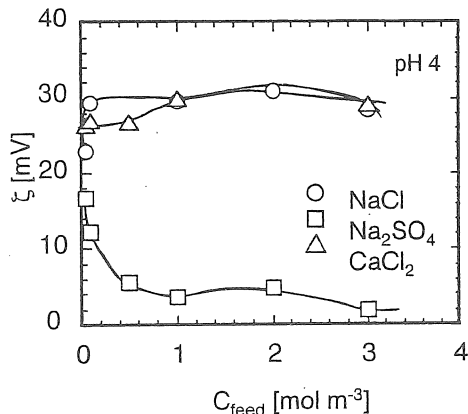


図10 (b) ゼータ電位の濃度依存性 (電気泳動法, pH4)

3-4 電解質のサイズ依存性

2価金属イオンが対イオンの場合、多孔性チタニア膜の透過流束は減少する傾向を示した。水溶液中における金属イオンのサイズは、一般に2価イオンの方が1価イオンよりも大きいため、透過流束の減少の原因は、対イオンのサイズなのか、それとも、2価イオンが細孔内に強固に吸着したためかを明らかとする必要がある。図11には、塩化物を電解質溶質として用いた際の、透過流束および阻止率のストークス半径依存性を示す¹²⁾。1-1型(カチオンサイズ: $\text{KCl} < \text{NaCl} < (\text{CH}_3)_4\text{NCl} < \text{LiCl} < (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} < (\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NCl}$) および2-1型電解質 ($\text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$) とともに、ストークス径の増大に伴い、透過流束は減少する傾向を示した。1価と2価を比較すると、2価イオンの透過流束は半分程度まで低下した。

以上より、図4に示したように、異なるサイズの中性溶質に対しても透過流束はほぼ一定の値を示したこと、さらに、等電点付近ではNaClとほぼ同等の透過流束を示すことから、ただ単に溶質がその大きさに従っ

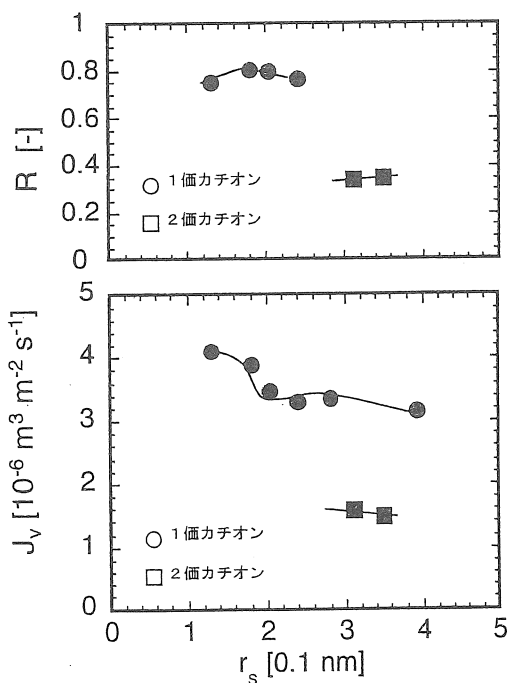


図11 阻止率と透過流束に及ぼすカチオンのストークス半径の関係 (M250, $\Delta P=1\text{MPa}$, 3 mol m^{-3})

て細孔内を閉塞したわけではないことは明らかである。イオンサイズの比較的大きな2価イオンは、静電的に強く細孔表面に吸着され、流体の透過抵抗となったためと考えられる。水溶液中では2価カチオンはイオン中心の周りに強く水和した水分子を有し、それらの水はバルクの水と比べて、整然とした配列構造を有していると考えられている。電気二重層モデルによると、荷電表面にはStern層（内部ヘルムホルツ層と外部ヘルムホルツ層に分けられる）が存在し、対イオンは溶媒和を保ちながら荷電表面に存在し外部ヘルムホルツ層を形成し、その溶液バルク側に拡散層が形成されていると考えられている⁹⁾。本研究における透過流束の検討からも、水和イオンの状態を保ちながら、表面に吸着しStern層を形成していると考えられ、その水和により体積流れの透過の流体透過になるということが明らかとなった。

3-5 電解質を変えた際の透過流束の経時変化

図12には、pH9.5において、供給溶液をNaClからCaCl₂に変化させ、その後再びNaClに変えた場合の、透過流束の経時変化を示す。CaCl₂に変えた場合、透過流束は速やかに減少した。しかしながら、再びNaClに供給溶液を変えた場合、透過流束の回復は緩やかであり、約1500分程度後に、NaCl溶液の透過流束の値に回復した。カルシウムイオンは15000分に渡って溶出しており、pH9.5のままではカルシウムイオンの脱着速度は遅いと考えられる。イオン交換的に吸着したカルシウムイオンの脱着に伴い、表面の負電荷の絶対値も大きくなったために、静電的反発によりNaClの透過が阻止され、ナトリウムイオン濃度が低下したと考えられる。

カチオンは細孔表面に対イオンとして必ず存在するが、本研究では2価カチオンの場合はイオン交換的に細孔表面に強固に吸着し、細孔径が小さい場合は透過流束を減少させると考察されたが、実際にカチオンの吸着がおきているかどうかを確かめる必要があると考

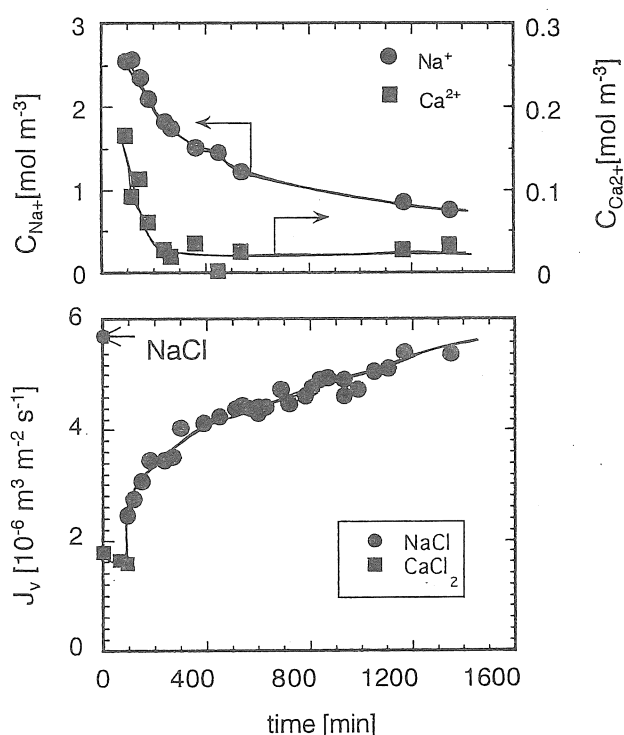


図12 透過流束と透過液中のイオン濃度の経時変化
 (溶質: NaCl→CaCl₂→NaCl, 供給濃度: 3 mol m⁻³, M400, pH9.5, ΔP=1MPa)

えられる。図13には、NaClおよびCaCl₂の吸着等温線を示す。NaClの場合は、溶液濃度と吸着イオン濃度がほぼ直線的に増加し、ヘンリー型の吸着性を示し、非特異的な吸着を示したと考えられる。いっぽう、CaCl₂の場合は上に凸の等温線を示し、1 mol m⁻³あたりまでは吸着量が急激に増大し、1 mol m⁻³以上では緩やかに増大した。また、表面荷電基密度が一定であれば、カルシウムイオンの吸着量はナトリウムイオンの半分となるはずであるが、逆にナトリウムイオンよりも大きなイオン吸着量を示した。カルシウムイオンの

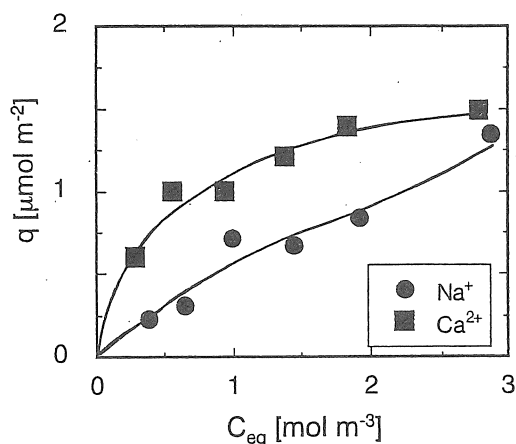


図13 NaCl および CaCl₂の吸着等温線
(温度 25°C, pH9.5)

方がチタニア表面との親和性が強く、ナトリウムイオンではイオン交換しない-TiOHまで、イオン交換したものと考えられる。しかしながら、ナトリウムイオンとの吸着量の差は大きなものではなく、約2倍程度であった。ナトリウムおよびカルシウムいずれに於いても、pH9.5では対イオンとしてカチオンが存在することが明らかとなり、またその存在量はほぼ同じ程度であることから、透過流束の抵抗はイオンサイズの影響が大きいものと考えられる。このように、アルカリおよびアルカリ土類のイオンサイズ差によって透過流束が異なることを明らかとしたことは意義深いと考えられる。

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。分画分子量 250 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。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。
3. 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 2 価金属イオンの場合、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. 透過流束およびゼータ電位の濃度依存性、および、ストークス径の異なる電解質の透過実験より、2 価対イオンは細孔内に強固に吸着すること、および、その吸着量が比較的大きいため、透過流束が減少したと考えられる。

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対イオンが多価金属カチオンの場合、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。しかしながら、2価アニオン (SO_4^{2-}) については、更に検討が必要である。
- ③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。
- ④今回の検討結果は電解質単成分に於いて行ったものであるが、混合溶液系でも同様の検討を行う必要がある。

6. 引用文献

- 1) 山村, 栗原, 木原, 神野, 膜, 23 (1998) 245
- 2) 都留, 無機膜によるナノ濾過分離, 膜, 23 (1998) 70
- 3) 清野学, 酸化チタン, 技法堂出版 (1991)
- 4) T. Tsuru, T. Toyosada, T. Yoshioka, and M. Asaeda, Photocatalytic reactions in a filtration system through porous titanium oxide membranes, *J. Chemical Engineering of Japan*, in press
- 5) T. Tsuru, S. Wada S. Izumi and M. Asaeda, Preparation of microporous silica-zirconia membranes for nanofiltration, *J. Membrane Sci.*, 149 (1998) 127-135
- 6) T. Tsuru, H. Takezoe and M. Asaeda, Ion separation by porous silica-zirconia nanofiltration membranes, *AIChE Journal*, 44(1998) 765-768
- 7) T. Tsuru, M. Urairi, S. Nakao and S. Kimura, Reverse osmosis of single and mixed electrolytes with charged membranes: Experiment and analysis, *J. Chemical Engineering of Japan*, 24 (1991) 518-524
- 8) T. Tsuru, S. Nakao and S. Kimura, Calculation of ion rejection by extended Nernst-Planck equation with charged reverse osmosis membranes for single and mixed electrolyte solutions, *J. Chemical Engineering of Japan*, 24 (1991) 511-517
- 9) R. J. Hunter, *Zeta potential in colloid science*, Academic Press (1981)
- 10) T. R. Bowen and F. Jenner, Electro viscous effects in charged capillaries, *J. Colloid Interface Sci.*, 173 (1995) 388-395
- 11) R. J. Gross and J. F. Osterle, Membrane Transport characteristics of ultrafine capillaries, *J. Chem. Phys.*, 49 (1968) 228-234
- 12) 大瀧仁志, イオンの水和, 共立出版 (1990)

Effect of counterions on filtration performance of electrolyte solutions through nanoporous ceramic membranes

Toshinori Tsuru
Department of Chemical Engineering
Hiroshima University

Summary

Inorganic membranes have excellent resistance to chemicals and organic solvents, and have been expected to be utilized to the separation fields where organic membranes cannot stand. Titania has superior stability in aqueous solution of alkali as well as acidic pH to other kinds of inorganic materials such as silica and zirconia. The purpose of the present study is to prepare titian porous membranes and evaluate the filtration performance of electrolyte solutions.

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/ H₂O/ 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.

Porous titania membranes having molecular weigh cut-offs (MWCO) of titania membranes of 250 (pore size: 0.8nm), 400 (1 nm), 500 (1 nm), 2000 (2 nm), and >1000 (3.5 nm), were successfully prepared. 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, MgCl₂ 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.

On the other hand, permeate volume flux shows an interesting dependency on pH, types of electrolytes, and pore size of titania membranes. At basic pH, where titania is negatively charged, permeate volume flux for electrolytes having divalent cations showed a decrease in comparison with those of electrolytes having monovalent cations. Moreover, this tendency is pronounced for membranes having small pore sizes.

Various types of electrolytes (1-1 type: KCl, NaCl, LiCl, (CH₃)₄NCl, (C₂H₅)₄NCl, (C₃H₇)₄NCl); 2-1 type: MgCl₂, CaCl₂) were filtrated through titania porous membranes having MWCO of 250. Volume fluxes of 1-2 type electrolytes were almost half of that of 1-1 type one at the same ionic size. Therefore, it was strongly suggested that for negatively charged porous membranes, divalent cations, which have relatively large Stoke radius, adsorbed on the surface and became a resistance of permeation of volume flux.