

多孔性ガラス膜による有機溶剤の限外濾過

Ultrafiltration of Organic-solvents by Porous Glass Membrane



技術開発本部
原 龍 雄
Tatsuo Hara

Controlled-pore silica glass membrane and its module have been developed for Ultrafiltration process of organic-solvents. The accumulated silicagel layer in the pore of glass was found to play an important role in the classification of membranes. The module constructed by inorganic-seal was durable to organic-solvents in the long-term performance test.

まえがき

ガラスの分相現象を利用して作られる多孔性ガラスは、その細孔径の大きさから、限外濾過膜の領域に属し、また耐熱性や耐食性のすぐれた材質である。ここでは、有機系の限外濾過膜のアキレス腱といわれる有機溶剤を対象とし、試作した多孔性ガラス膜モジュールによる濾過テストを行ったので、その結果を報告する。

1. 多孔性ガラス膜について

1.1 製造法

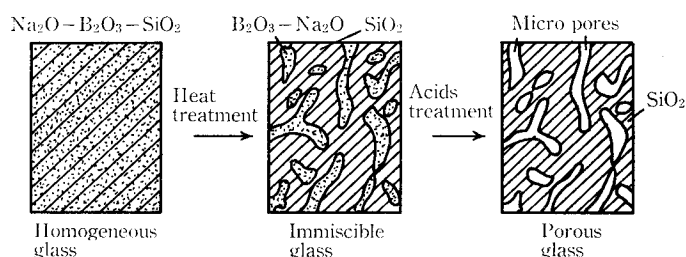
多孔性ガラス膜は、98% シリカ質で、第1図に示したプロセスで作られる。一般に分相現象を起こすようなガラス成分および組成比を選ぶと、組成比の異なる二つの相を持った不均質なガラスができる。その中で連続溝状構造を持つものがある。(例: 10 Na₂O-28 B₂O₃-62 SiO₂ [wt%]) ここで、分相処理すなわち熱処理条件を変えることにより、細孔径を制御することができる¹⁾。また酸処理を行う際、酸に可溶性相 (B₂O₃-Na₂O) の中に SiO₂ 成分も含まれており、この SiO₂ は酸に対する溶解度が低いため、細孔内でゲル状に析出して二次構造を作る。この分相構造の細孔に析出するゲル状シリカは、第2図に示したように、最後に可溶相が溶出した部分に拡散堆積する。以上のことから、ガ

ラス組成、熱処理条件および酸処理条件を変えることにより、種々の細孔構造を持った多孔性ガラスを作ることができる²⁾。特に最近、細孔内の二次構造の制御や表面改質技術が開発されたため、無機質分離膜として脚光を浴びるようになった。

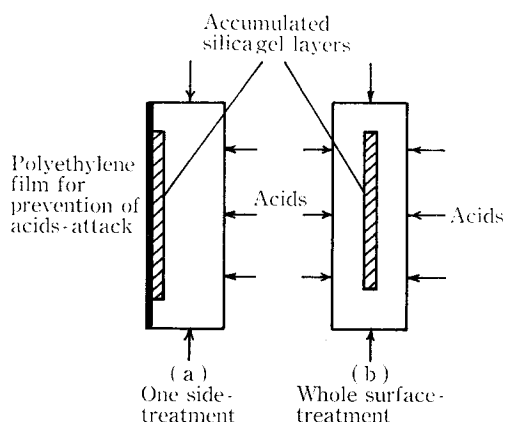
1.2 特長

多孔性ガラス膜の特長を、次に示す。

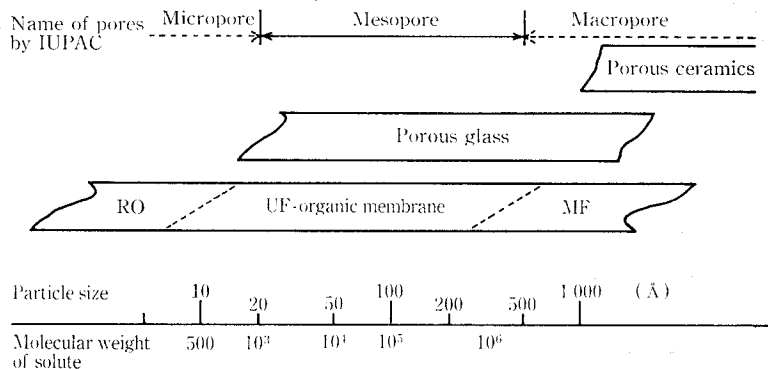
- (1) メソポーア領域の細孔径のものが得られ³⁾、主として限外濾過膜に適している。(第3図)
- (2) 粒子をプレスして作る素焼セラミックスなどの無機質分離膜と異なり、原理的に貫通細孔の割合が多く、



第1図 多孔性ガラスの製造法
Fig. 1 Preparation process of porous glass



第2図 ガラス板の酸処理中に起こるゲル状シリカの拡散堆積現象のモデル
Fig. 2 The accumulation behavior of silica-gel in glass plates during acids-treatment.



第3図 無機質多孔性材料と膜の分画性能との関係
Fig. 3 Relation of inorganic porous-materials and the classification of membranes.

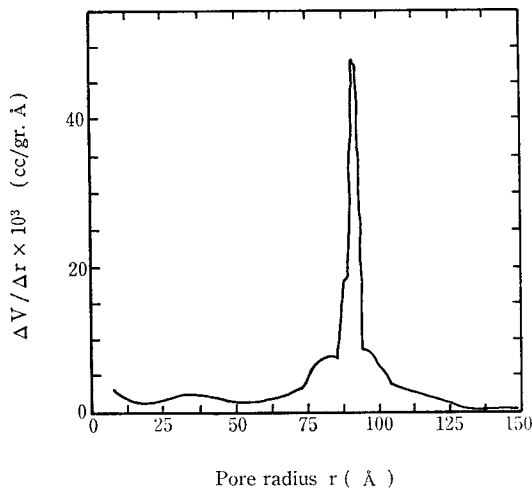
かつ細孔径分布がシャープである。(第4図)

- (3) 細孔径や細孔内の二次構造を制御できるため、ほかの無機質分離膜と比べ、分画性能を任意に調節可能である。(第5図)
- (4) ガラスであるため成形性が良く、ホローファイバーやキャピラリー型の膜ができるため、単位膜面積当りのモジュール容積が約1.4 lt/m²とチューブラー型より約1桁コンパクトなモジュールとなる。
- (5) 有機質の膜と比べて、耐熱性や耐薬品性、特に有機溶剤に対する耐久性が優れている。沸点のn-ヘキサン中における1週間浸漬テストの結果、特に分離性能に変化はみられなかった。

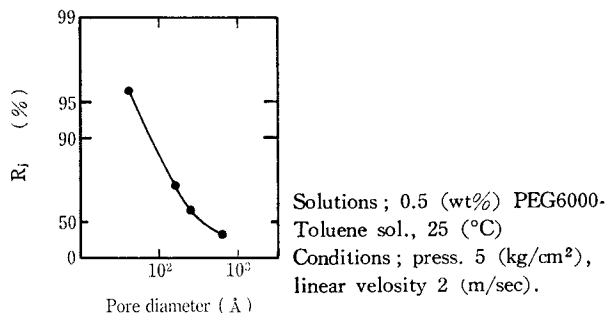
2. 多孔性ガラス膜の基本性能試験結果

2.1 細孔径と分離性能との関係

多孔性ガラス膜の長所を生かした限外濾過膜の用途の一つとして、高分子物質を含有した有機溶剤を選び、高分子物質の分離性能を調べた。第5図は一般的な限外濾過膜の評価に使われる、分子量が約6000のポリエチレングリコールと、トルエンとの分離性能を調べたものである。使用した多孔性ガラス膜は、細孔内に堆積したシリカゲルを充分除去したものである⁴⁾。第5図の縦軸は一般に膜技術分野で使われる溶質排除率で、次式であらわされる。



第4図 孔径制御した多孔性シリカガラスの細孔径分布 (1)
Fig. 4 Pore size distribution of controlled-pore silica glass (1)



第5図 細孔径と R_j 値との関係
Fig. 5 Relationship between pore diameter of porous glass membrane and R_j-value.

$$R_j = (C_f - C_p) / C_f \times 100 \quad [\%]$$

ここで

C_f; 原液中の不揮発成分濃度

C_p; 濾液中の不揮発成分濃度

なお、溶液中の不揮発成分濃度は、蒸発残分の重量を測定することにより求めた。その結果、細孔径が小さくなると、R_j 値が大きくなる、すなわち分離性能が良くなることがわかった。また、膜の細孔径は第3図に示す分画対象の溶質の分子量の目安とほぼ対応することを実証した。

2.2 細孔径と濾過速度との関係

前述の試験での濾過速度の測定結果を第6図に示した。なお本試験では、純トルエンの透過試験も行ったが、ほぼ同じ値となることを確認している。図の縦軸は、単位膜面積当り、単位圧力当りの透過流束 (Flux 値) を示している。第6図では、細孔径が大きくなるとともに、濾過速度が増加することがわかった。なお、分相構造の細孔内にゲル状シリカを堆積させると、第4図の細孔径分布はブロードとなり、R_j 値が増大し、Flux 値が減少することが知られている⁴⁾。

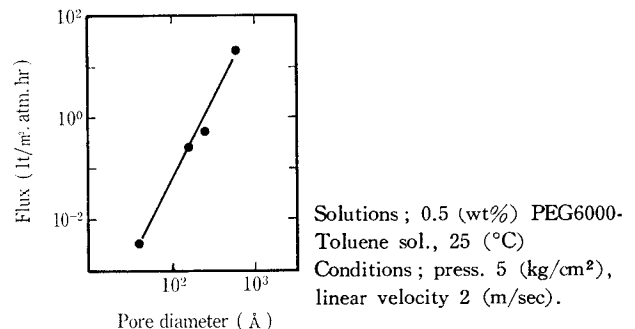
3. モジュール化技術の確立

多孔性ガラス膜は、耐熱性や前述の有機溶剤に対する耐久性などの特長を生かすため、無機質の材料でモジュール化することが望まれる。モジュール化に必要な条件を次に示す。

- (1) 原液と濾液とのシール機能を満足すること。
- (2) 膜以上の長期耐久性を持つシール材料であること。
- (3) シール部施工に当って、膜の機能を損傷しないこと。
- (4) シール箇所がコンパクトであること。
- (5) 安価で容易に、施工または補修ができること。

一般に、有機質の膜モジュールでも、上記の条件を全て満足するものは少なく、適用範囲を限定されるのが現状である。特に市販の無機質のシール材が少ないため、材料設計、試作実験を繰返し最終的には、ゾルーゲル法と呼ばれる新素材製造技術を活用したモジュール化技術を確立した。

これは、外径 2 mm の多孔性ガラス管端部を、ゾルーゲルガラスでシールする技術で、次にその特長を上記の案



第6図 細孔径と Flux 値との関係
Fig. 6 Relationship between pore diameter of porous glass membrane and Flux-value.

件と対比して述べる。

- (1) 管端シール部 (厚み 20 mm×径 25 mm) のリークテストとして 10 kg/cm² の加圧試験を行った結果、トルエンのリーク量は、透過流束値の約 1 % 以内であることを確認した。
- (2) シール部は任意の材質を選択できるが、熱応力などを考慮し、膜材質と同等のシリカ粉末とシリカ系の固化剤を使った。(SiO₂ 純度>99.8 wt%)
50 °Cトルエン・10 kg/cm²・1000 時間の連続加圧テストの結果、特にシール部の破損などは認められなかった。
- (3) セラミックス粉末とゾルゲルガラスとを複合化したものを、常圧、低温で成型してあるため、膜素材に過度な機械的応力や熱的応力がかかっていない。
- (4) シール部がコンパクトなため、単位膜面積当りのモ

ジュール容積は、約1.4 lt/m² と市販チューブラータイプの 1/10 となる。

- (5) 膜素材、およびシール部のリークが生じた場合でも、容易に補修することができる。

4. 限外濾過装置 (テスト機) の構成

4.1 モジュール

写真1に示したように、多孔性ガラス膜素材としては細管形のものを採用し、管端を無機質の材料でシールした内圧型キャピラリーモジュールを試作した⁵⁾。モジュールの構成および外観を各々第7図および写真2に示した。なお、写真2は、SUS304製サニタリー管を使った例で、膜の透視が可能なガラス製ケーシングも試作した。

4.2 装置の構成

第8図、および写真3に、各々装置のフローシート、および製作したテスト機の外観を示した。なお、有機溶剤を対象とするため、電気機器類は耐圧防爆型としている。

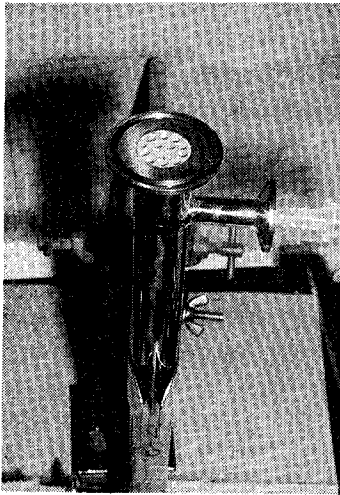


写真2 モジュール
Photo 2 Module

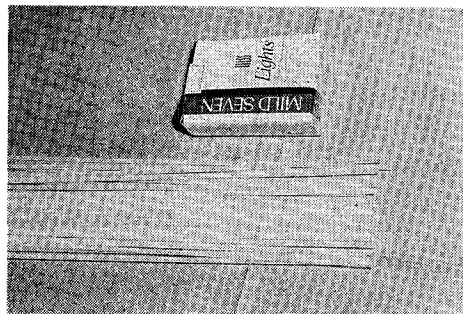
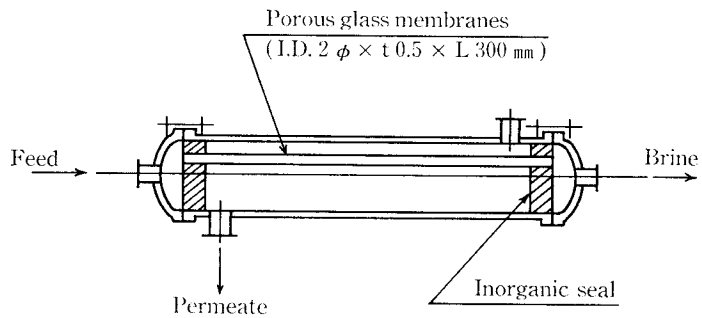


写真1 多孔性ガラス膜素材
Photo 1 Porous glass membranes



第7図 モジュールの構成
Fig. 7 Construction of module

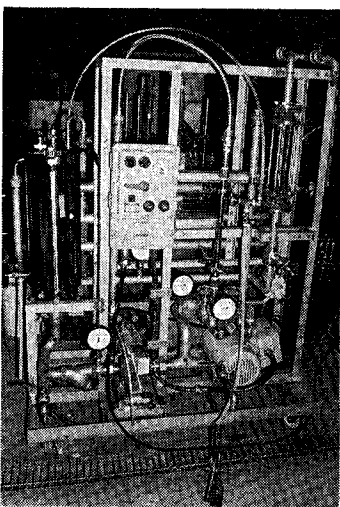
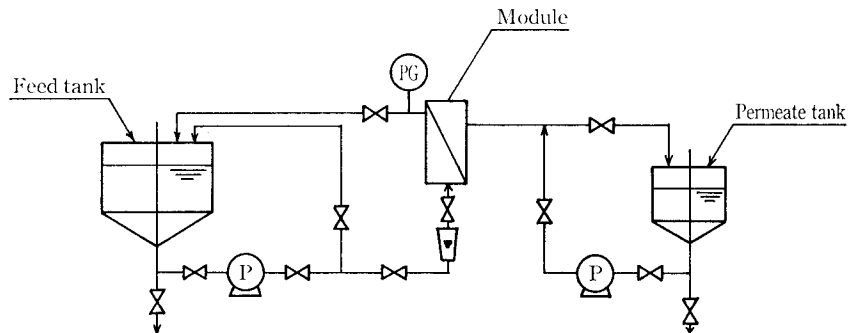
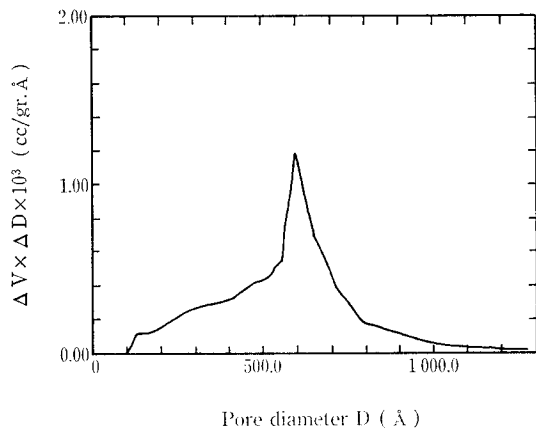


写真3 テスト装置
Photo 3 Test plant



第8図 装置のフローシート
Fig. 8 Flowsheet of test plant



第9図 孔径制御した多孔性シリカガラスの細孔径分布 (2)
Fig. 9 Pore size distribution of controlled-pore silica glass (2)

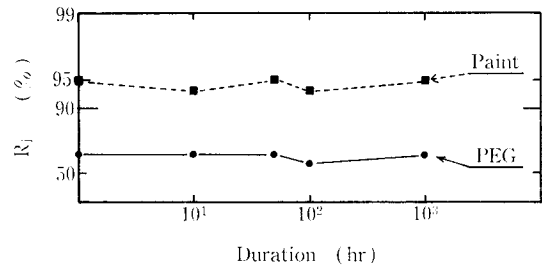
5. テスト機による連続濾過試験

多孔性ガラス膜は、第9図に示したような細孔径分布を有するものを使った。これは細孔径が600(Å)の多孔性ガラス管の内側面近傍にシリカゲルの緻密薄層を形成させた一種の非対称膜である⁶⁾。これは前に述べた多孔性ガラス製造時に、細孔内にシリカゲルが拡散堆積する現象をうまく利用したもので、多孔性ガラス管外側面のみから酸処理することにより内側面近傍にシリカゲルを拡散堆積させた膜である。第10図に、テスト機による連続濾過試験結果を示した。使用した有機溶剤としては、前述のPEG6000-トルエン溶液のほかに、塗料樹脂のシンナー溶液を選んだ。40度で1000時間という条件下で、多孔性ガラス膜およびモジュールシール部に特に異常は認められなかった。

6. 今後の展開

現在、数多くの有機質の分離膜が市販されており、また最近、孔径制御は難しいが、サブミクロンオーダーの細孔径を持った多孔性セラミック膜も開発されつつある。しかし、多孔性ガラス膜における今後の展開としては、その特長を生かした次のような分野へ、商品提供していきたい。

- (1) 100(Å)以下の不純物を含有する酸の濾過精製などの超高純度薬品製造分野
- (2) 40(Å)前後の細孔径を持った多孔性ガラス膜、および細孔内表面を疎水化処理した素材を使った、未来の有機溶媒間分離技術分野
- (3) 水蒸気および高温・高濃度しゅう酸溶液など苛酷な



Module; size 25φ×300L(mm), membrane-area 0.08(m²).
Solutions; ●→0.5(wt%)PEG6000-Toluene sol., 40(°C).
■→50(wt%)Paint-resin and a sort of mixed organic solvents, 40(°C),
Conditions; Press. 3(kg/cm²), linear velocity 1(m/sec).

第10図 テスト機による連続濾過試験結果
Fig. 10 Results of long-term separation test by pilot plant.

洗浄殺菌を必要とするホルモン、抗生物質または生理活性物質などの分離精製プロセス

- (4) 多孔性ガラスの細孔内に存在するシラノール基を利用した、有機溶媒蒸気からの溶媒回収プロセス

むすび

細孔構造を制御した多孔性ガラス膜モジュールを試作し、高分子物質を含有する有機溶剤を対象として、基本的な限外濾過性能試験を行った。その結果、細孔径と性能との関係の明確化、並びにモジュールの長期耐久性能の実証ができた。今後は、ナノスケールの分画プロセスへこの石英ガラス膜モジュールを提供していきたい。

分離膜装置のエンジニアリングに関する経験が豊富な当社の新製品のひとつとして、今後顧客のニーズに対してお役に立つことを願っている。

最後に、多孔性ガラス膜に関する技術指導をしていただいた、通商産業省・工業技術院・大阪工業技術試験所・ガラス・セラミック材料部・機能性ガラス研究室の江口清久先生、田中博史先生、矢沢哲夫先生、ならびに多孔性ガラス膜の製造にご尽力いただいた、(株)赤川硬質硝子工業所の関係各位に深く感謝の意を表す。

【参考文献】

- 1) 牧島, 「機能性ガラス入門」(1984), p. 99 (朝アグネ)
- 2) 江口, 日本金属学会報, 23(12), (1984), p. 989
- 3) 牧島, 電気化学協会・第26回工業物理化学講習会要旨集, (1986), p. 35
- 4) 田中ら, 窯業協会誌, 92(9), (1984), p. 492
- 5) 特開昭・62-241504
- 6) 特開昭・62-277107