アルミナ膜の細孔形状のキャラクタリゼーション

清水 康利・松下幸之助・三浦 勲・矢沢 哲夫*・江口 清久*

(東陶機器 (株) 研究所水処理研究室, 802 北九州市小倉北区中島 2-1-1)
 (* 工業技術院大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘 1-8-31)

Characterization of Pore Geometry of Alumina Membrane

Yasutoshi SHIMIZU, Kohnosuke MATSUSHITA, Isao MIURA, Tetsuo YAZAWA*
 and Kiyohisa Eguchi*

(Water Research Lab., Research & Development Div., TOTO Ltd., 2-1-1, Nakajima, Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi 802)
 (* Government Industrial Research Institute, Osaka, 8-31, Midorigaoka 1-chome, Ikeda-shi 563)

Pore radius and tortuosity of an alumina membrane were calculated from the flux through the membrane and liquid capillary rise rates of several solvents, and compared with the values obtained by conventional methods. Tortuosity value by this method agreed well with that obtained by the measurement of effective ionic conductivity of the alumina membrane. However, pore radius by this method was 1.17 times larger than that by the Hg intrusion method. This difference was explained by the pore geometry that is, pores in the alumina membrane are rectangle because the membrane was prepared by packing alumina particles. By the Hg intrusion method, measured pore radius corresponds to that of inscribed circles for rectangle alumina pores. On the other hand, measured value by the transport phenomena of liquids through membrane voids is equivalent to the radius of a circle of which area is comparable to the cross sectional area of a rectangle alumina pore. Therefore, geometrical coefficient which accounts for the discrepancy of pore shape from circle was derived by comparing the pore radius values by this method with those by Hg intrusion method.

[Received September 21, 1987; Accepted December 15, 1987]

Key-words : Membrane, Alumina, Pore diameter, Tortuosity

1. 緒 言

近年, 各種プロセスへの膜分離法の応用研究が活発に行われている。特に, セラミック膜の応用は, 膜素材の耐環境性, 機械的強度等の特徴により, システムの長寿命化が期待される。あるいは, 膜の洗浄に逆洗等の物理的洗浄法の適応が可能, と言った点で注目されている^{1), 2)}。

ところで, セラミック膜は, 一般にアルミナ等の骨材粒子を充填して構成するため, その細孔径分布はシャープで, かつ, 孔が屈曲した構造となる³⁾。これらの構造上の特徴である細孔径の均一性及び細孔の屈曲性は, 膜のごとく材料間の空隙を流体の流路としてとらえる場合, 流体の透過抵抗を支配し, また, メンブレンバイオリアクター用菌体分離膜等の精密ろ過膜として用いる場合には, 原水中の粒子成分の膜への目詰まり性に大きな影響を与える。したがって, セラミック膜の各種プロセスへの応用のためには, 細孔径, 屈曲率の正確な把握が必要である。

精密ろ過膜の細孔径の評価には, 水銀圧入法が広く用いられている。また, 屈曲率は, 電解質溶液中に浸漬した多孔体の空隙の有効電気伝導率より求められる⁴⁾。著者らは, メンブレンバイオリアクター用アルミナ膜の細

孔径及び屈曲率を, 膜の純水及び有機溶媒の透過流束値, 浸透速度値より算出し, 従来法による値と比較検討するとともに, 特に測定法の違いによる細孔径の値の差異について考察した。

2. 実 験

2.1 膜透過流束測定

溶媒の膜透過が Poiseuille の法則に従う粘性流であるとする, 膜透過流束: J は, (1) 式で与えられる⁵⁾。

$$J = \frac{r^2 \epsilon \Delta P}{\tau^8 \eta d} \quad (1)$$

式中, r , ϵ , d , τ は, それぞれ膜の細孔半径, 空隙率, 膜厚, 細孔の屈曲率で, ΔP は膜差圧, η は溶媒の粘度である。

各種溶媒の J 値を測定することで (1) 式より r/τ 値が求まる。そこで, 表1に物性を示す円板状アルミナ膜を用いて図1のろ過器により純水, エタノール, アセトン, トルエン, 及び四塩化炭素の膜透過流束を測定した。純水は, イオン交換, 蒸留後, 公称孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の酢酸セルロース精密ろ過膜 (東洋濾紙 (株), TCR-020) で除粒子した水を用いた。有機溶媒は, 特級試薬をそのまま用いた。測定時の液温は, ろ過器のジャケット部分

Fig. 1. Schematic diagram of filtration apparatus.
1: SUS 304 vessel, 2: Alumina membrane,
3: Support screen, 4: Pressure gauge,
5: Liquid

Table 1. Characteristics of alumina membrane.

Composition	: >99% α - Al_2O_3
Pore radius*)	: 0.23 μm
Porosity	: 38 %
Dimension (Dia. X Thick.)	: 76 mm X 1.5 mm

*) Measured by Hg intrusion method

に恒温水を循環し、20°Cに設定した。膜は、実験に先立ち、100 mol/dm³硝酸で洗浄した。

また、アルミナ膜をオクタデシルジメチルクロロシラン（以下 ODS と略記する）で表面改質処理し、アルミナ表面水酸基をアルキル基化した後、図 1 の濾過器により純水透過流束の圧力依存を調べた。表面改質処理の詳細は、前報⁶⁾に記した。ODS 改質膜への純水の接触角は 103°である⁷⁾。

2.2 浸透速度測定

多孔材料の一端から材料内部空隙へ溶媒が浸透する速度は、材料中への浸透溶媒の重量値： W の経時変化として（2）式で示される⁶⁾。

$$\frac{W^2}{t} = \frac{r}{\tau^2} \frac{\gamma \cos \theta S^2 \epsilon^2 \rho^2}{2 \eta} \quad (2)$$

式中 t は浸透時間、 γ , ρ , θ はそれぞれ溶媒の表面張力、密度及び材料への接触角である。 S は、材料接液部の断面積である。

そこで、直径 76 mm、厚さ 1.5 mm の円板状アルミナ膜を幅 10 mm、長さ 60 mm に切断して 100 mol/dm³硝酸で洗浄後、純水ですすぎ、120°C で真空乾燥して浸透速度測定試料とした。測定には長計量器製浸透速度測定装置を用い、装置の天秤部から試料を吊した後、試料下端へ溶媒の液面を接触させて試料への溶媒の浸透速度を重量値の経時変化としてとらえた。測定法の詳細は、前報⁶⁾に記した。なお、実験に用いた溶媒は膜透過流束測

Fig. 2. Schematic diagram of ionic conductivity measurement cell.
1: Alumina membrane, 2: Working electrode,
3: Reference electrode, 4: DC power source,
5: Ammeter, 6: Potentiometer

定時に用いた物と同様である。

アルミナ表面に対する溶媒の接触角： θ は、アルミナ焼結体を用いて液滴法により測定した。

以上の実験から r/τ^2 値を求め、膜透過流束値より求めた r/τ 値と合わせて r , τ それぞれの値を決定した。なお、空隙率： ϵ は膜の空隙を水置換してその重量値より求めた。

2.3 電気伝導率測定

多孔材料中の空隙が屈曲した円筒より構成されているとすると、その屈曲率： τ は、円筒の実長： l_0 と見掛けの長さ： l との比： l_0/l として表される。屈曲率は、電解質溶液中に浸漬した多孔体の有効電気伝導率： λ_{eff} を測定することにより（3）式より計算できる。式中 λ は電解質溶液の電気伝導率である。

$$\lambda_{\text{eff}} = \frac{\epsilon}{\tau^2} \lambda \quad (3)$$

そこで、JIS C 2313 により規定された鉛蓄電池用セパレーターの抵抗測定法にならい、円板状アルミナ膜空隙の有効電気伝導率測定を行った。測定セルの概略を図 2 に示す。電解質溶液には 1 mol/dm³ 塩化カリウム水溶液を用い、電極にはニッケル板を用いて直流定電圧電源（4）により作用電極（2）間に 0~1.7 V の範囲で直流を通電して電解質溶液を含浸した膜部分（1）に電位勾配を生じさせ、照合電極（3）により膜両表面間の電位差を測定した。膜の電位勾配値と通電電流値から膜内空隙の有効電気伝導率を算出した。なお、液温は、20°C とした。

2.4 水銀圧入法

アルミナ膜は、その素材の圧縮率が極めて小さいため、水銀圧入法によりその細孔径の測定が可能である。水銀圧入法での圧入圧力と細孔径には、（4）式の関係が成り立つ。

$$\Delta P = - \frac{2 \gamma \cos \theta}{r} \quad (4)$$

式中のアルミナへの水銀の接触角： θ には、アルミナ焼結体を用いて液滴法により測定した値：137°を用いた。

3. 結果と考察

各種溶媒による膜透過流速値及び r/τ 値を表 2 に示す。膜透過流速は溶媒の粘度によってのみ決まっており、各溶媒で r/τ 値は $0.145 \times 10^{-6} \text{m}$ で一定値となっている。

膜への溶媒の浸透速度は、各溶媒の W^2 対 t プロットが図 3 に示すごとく原点を通す直線性を示すことから、(2) 式による解析が可能である。アルミナに対する溶媒の接触角の値を用いて計算した r/τ^2 値もほぼ一定の値を示した (表 3)。 $r/\tau^2 = 7.6 \times 10^{-8} \text{m}$ とすると、細孔半径及び屈曲率はそれぞれ $r = 0.27 \mu\text{m}$, $\tau = 1.91$ となった。

アルミナ膜中空隙の有効電気伝導率測定より求めた τ は 1.88 であった。

τ は、電気伝導率測定による値と、溶媒の膜透過、浸透速度より求めた値がよく一致している。粒子充填層の τ は大略 1.4~2.2 の値をとり、また、球形粒子充填層では $\tau = 1.57$ と報告されている^{4), 8)}。実験に用いた膜の空隙率は 0.38 と最密充填の空隙率と同等で、かつ、図 4 に示すように膜が角張った粒子で構成されていること

Fig. 3. The plot of W^2 : permeation weight vs. permeation time of alumina membrane.
1: CCl_4 , 2: Water, 3: Acetone, 4: Toluene, 5: Ethanol

Fig. 4. SEM photograph of alumina membrane.

Table 2. J : flux and r/τ : (pore radius)/(tortuosity) of alumina membrane.

Liquid	$J(\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ^{*)}	$r/\tau (\times 10^{-6} \text{m})$
Water	5.64	0.145
Ethanol	4.79	0.145
Acetone	18.22	0.147
Toluene	9.62	0.145
CCl_4	5.79	0.144

^{*)} at 20 °C, $\Delta P = 0.1 \text{MPa}$

Table 3. θ : contact angles, W^2/t : rates of capillary rise and r/τ^2 : (pore radius)/(tortuosity)² of alumina membrane for liquids.

Liquid	θ (degree)	W^2/t ($\times 10^{-11} \text{kg}^2/\text{s}$)	r/τ^2 ($\times 10^{-8} \text{m}$)
Water	36	6.95	7.60
Ethanol	29	1.26	7.72
Acetone	Spread ^{*)}	5.48	7.62
Toluene	Spread ^{*)}	4.26	7.50
CCl_4	Spread ^{*)}	8.35	7.58

^{*)} Calculated as 0 degree

Fig. 5. Pore size distribution of alumina membrane.
—○—: Measured by Hg intrusion method,
-----: Calculated by the Hg intrusion model for rectangular pore

を考慮すると、本実験で得られた τ 値は妥当であると推察される。

一方、水銀圧入法で測定したアルミナ膜の細孔半径: r_{Hg} は、 $0.23 \mu\text{m}$ に平均値を有するほぼ対数正規分布を示す (図 5)。

Fig. 6. The plot of J : flux vs. ΔP : trans-membrane-pressure for hydrophobic and hydrophilic alumina membrane.

—●—: Hydrophobic alumina membrane (Surface modified alumina membrane)
 ---●---: Hydrophilic alumina membrane (Natural alumina membrane)

また、疎水化アルミナ膜の純水透過流束の圧力依存を疎水化処理前の膜の純水透過流束値とともに図6に示すが、純水透過は132 kPa以上で起きており、この圧力値を用い(4)式から求めた最大細孔半径は0.25 μm である。

膜透過流束、浸透速度より求めた細孔半径と水銀圧入法による値の差を、細孔形状に着目して説明を試みた。アルミナ膜の空隙は、図4の電子顕微鏡写真に示すごとく矩形に近い。そこで細孔形状を“正方形の孔”と、モデル化してモデルの透過流束、また、モデルへの水銀圧入について考察する。

まず、水銀圧入においてモデルを想定すると、水銀の細孔内への圧入は、圧力の増加に伴い図7に示すごとく初めは孔への内接円柱状に進入し、次第に孔の四隅の方まで水銀が満たされると考えられる。そこで一辺の長さが $r_{H_2} \times 2$ の正方形の孔への水銀圧入による見掛けの細孔半径分布を試算した。結果を実際のアルミナ膜の測定結果と共に図5に示す。測定結果では、小孔径側で、その積算細孔容積が全体の10%以下の領域において、細孔

Fig. 7. Rectangular pore model which intrude mercury.

径が対数正規分布から外れて広い分布を示しているが、モデルを想定した試算は、この小孔径側の特徴をよく表現している。

モデル膜の透過流束を考えた場合、膜に対し接触角が90°以下の液体には膜が自発的に濡れるため、その四角孔全体が液体の流路として用いられる。よって、膜透過流束より求めた細孔径はその四角孔の断面積に相当する円の半径として与えられる。一方、モデルへの水銀圧入では、その細孔径は四角孔への内接円の半径として与えられる。したがって、モデルにおいて、膜透過流束より求めた細孔径は水銀圧入法による値の1.13倍となる。この計算値は、実際の膜での溶媒の透過流束、浸透速度から求めた細孔径と水銀圧入法での測定値との比:1.17より小さいものの、妥当であるとも考えられる。

一方、疎水化アルミナ膜の場合、もし、膜の細孔径分布が広くて、そのため、透過流束、浸透速度より求めた細孔径が実際の平均値より大きく出るとすれば、純水の透過開始圧力から求めた最大細孔半径は、膜透過流束、浸透速度から求めた細孔半径及び水銀圧入法による値より大きいはずである。しかし、最大細孔半径は0.25 μm で、膜透過流束、浸透速度より求めた値を超えない。したがって、膜透過流束、浸透速度より求めた細孔径と、水銀圧入法による値との不一致を膜の細孔径分布の広がりによる、とするのは妥当ではない。

水銀圧入法による多孔材料の細孔径分布測定では、貫通孔と閉じた孔の区別がつかないにもかかわらず、膜の水銀圧入法の測定結果を貫通孔のデータと見なして考察を進めた。これは、疎水化したアルミナ膜の純水透過流束から試算した見掛けの細孔径分布⁹⁾が、水銀圧入法で測定した細孔径分布とはほぼ一致することから、今回実験

Fig. 8. Pore size distribution of alumina membrane.
 ○: Measured by Hg intrusion method,
 ◆: Calculated by the pure water flux in the hydrophobic alumina membrane

に用いたアルミナ膜の細孔は、貫通孔よりなると考えて問題ない。疎水化アルミナ膜の純水透過流束より求めた見掛けの細孔径分布を図8に水銀圧入法による膜の測定結果とともに示す。

以上の実験結果から、膜の透過流束、浸透速度より計算した細孔半径と水銀圧入法で求めた値の不一致は、アルミナ膜の製法に基づくその細孔形状に起因するとして説明できる。すなわち、今回実験に用いたアルミナ膜は、角張った粒子の充填により構成されているため、その細孔は矩形に近い孔となっている。この孔の半径を水銀圧入法で計ると孔に内接する円の半径としての値が得られ、また、膜透過流束、浸透速度測定といった膜を濡らす液体の膜内の移動現象から求めた値は、その孔の真の断面積に相当する円の半径となる。

したがって、膜の透過流束値、浸透速度値を測定することで膜の細孔半径、屈曲率が求まることが分かった。また、細孔半径の値で、本方法で求めた値と水銀圧入法による値を比較することで孔の断面形状の円形からのズレとしての“形状係数”が得られることが示唆される。

4. 結 論

アルミナ膜の細孔半径、屈曲率を、膜の各種溶媒の透過流束、浸透速度より計算し、得られた値と水銀圧入法、電気伝導率測定から求めた値とを比較検討した。その結

果、屈曲率は、本報告による値と電気伝導率測定から求めた値が一致した。しかし、細孔半径は、膜透過から求めた値が水銀圧入法による値の1.17倍となった。この差は、アルミナ膜が粒子の充填であるためその空隙が矩形に近いという細孔形状特性を考慮することで説明できる。また、精密ろ過膜としてのアルミナ膜において、これらの値の意味を考えた場合、膜透過から求めた細孔半径と水銀圧入法による値は、それぞれ、溶媒の透過性に係わる細孔半径、膜での原水中の粒子成分の阻止に係わる細孔半径とそれぞれ位置付けられ、細孔径の値を評価する立場によりこれらの値を使い分ける必要があることが分かった。

文 献

- 1) 中尾真一、斉藤史代、木村尚史、生産研究, 37, 279-87 (1985).
- 2) 木村尚史、ケミカル・エンジニアリング, 12, 873-76 (1983).
- 3) 懸 欣司、化学装置, 3, 87-95 (1983).
- 4) J. van Brakel, *Powder Technology*, 11, 205-36 (1975).
- 5) 中垣正幸編、“膜学入門”, 喜多見書房, (1978) p. 1.
- 6) 清水康利、矢沢哲夫、柳沢日出男、江口清久、窯協, 95, 1067-72 (1987).
- 7) 清水康利、矢沢哲夫、柳沢日出男、江口清久、窯協, 95, 1169-74 (1987).
- 8) 竹原善一郎、小久見善八、電気化学, 53, 75-79 (1985).
- 9) 永澤 満、“高分子膜”, 地書人館, (1975) p. 90.