

公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 公開講演会  
Salt & Seawater Science Seminar 2019

# 塩づくりの未来を支える 次世代イオン交換膜

## Contents

1. 電子線グラフト重合法の基礎  
早稲田大学 理工学術院 客員教授 齋藤恭一
2. 電子線グラフト重合法を用いた次世代イオン交換膜の開発  
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 上席研究員 永谷剛
3. 次世代イオン交換膜の実用化に向けて  
AGCエンジニアリング株式会社 主幹技師 田柳順一

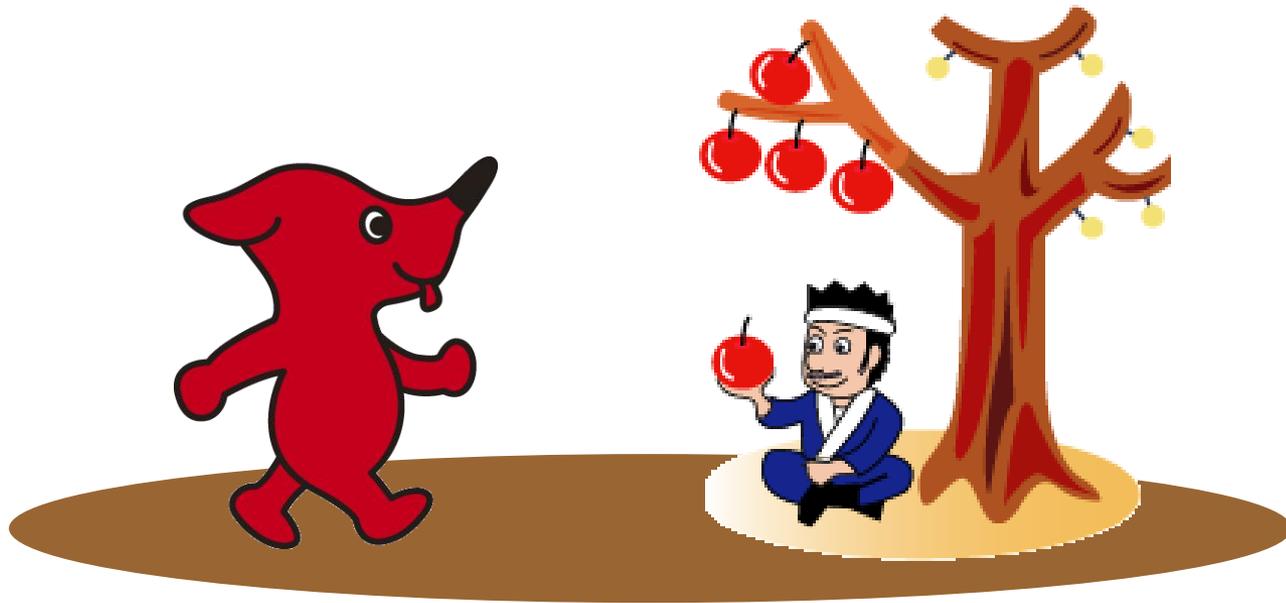
協賛：一般社団法人日本塩工業会、全国輸入塩協会、日本イオン交換学会、  
日本膜学会、公益社団法人化学工学会、一般社団法人ラドテック研究会、  
公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団、日本海水学会、たばこと塩の博物館

2019年12月6日(金)



**Salt & Seawater Science Seminar 2019**

**電子線グラフト重合法の基礎**



**2019年12月6日(金) 13:05~13:55**

**早稲田大学 理工学術院 斎藤 恭一**

# 青森県産のりんごはすべて「接ぎ木」

酸味 **強**



ジョナゴールド



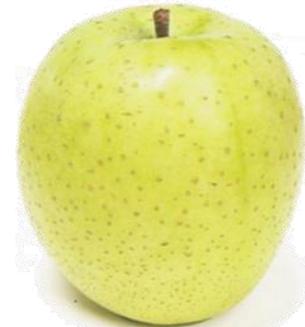
ふじ

甘味

**強**

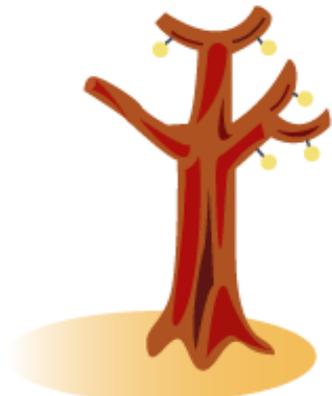


つがる



王林

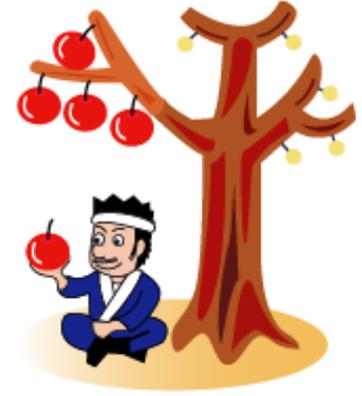
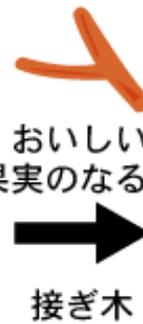
# 放射線グラフト重合法とは



丈夫な原木

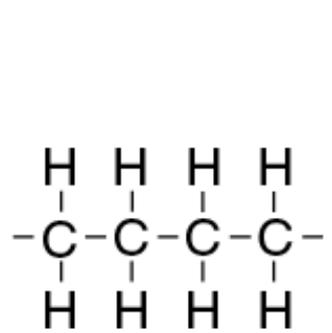


枝の切断

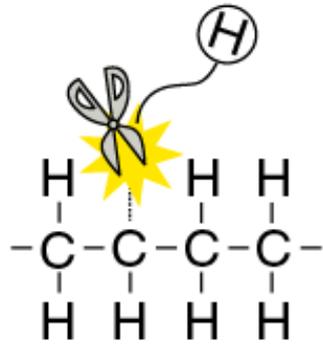


おいしい果実のなる木

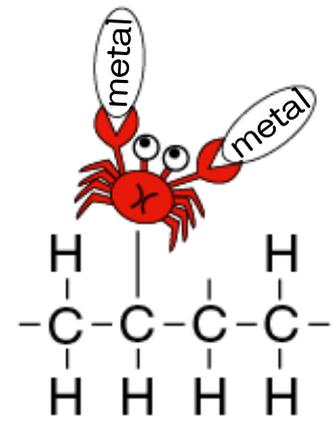
植木屋さんの接ぎ木



丈夫なポリエチレン



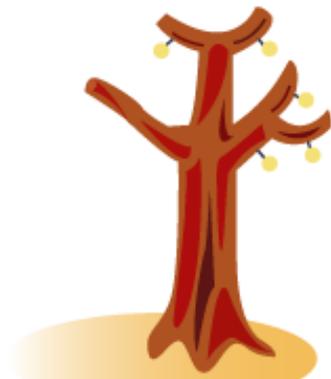
C-H 共有結合の切断



機能を持った材料

化学者の接ぎ木

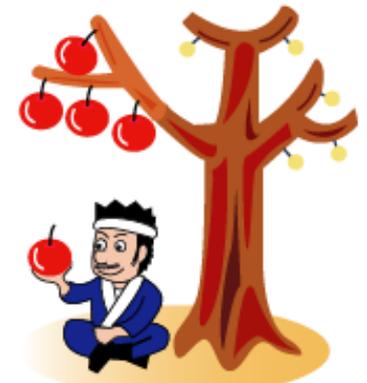
# 放射線グラフト重合法の利点



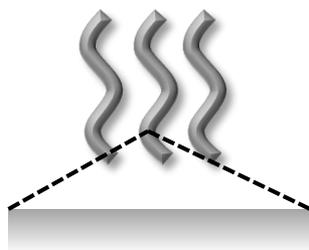
丈夫な原木



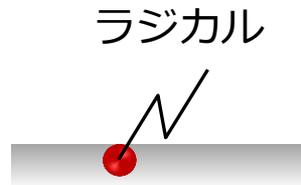
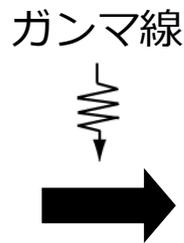
枝の切断



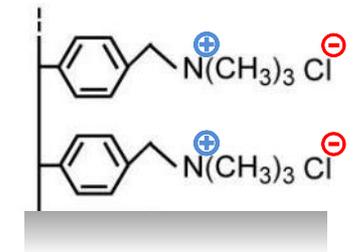
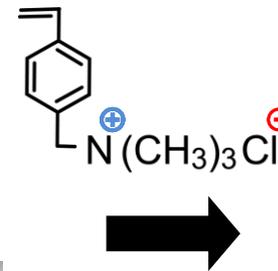
おいしい果実のなる木



ナイロン繊維



ラジカル



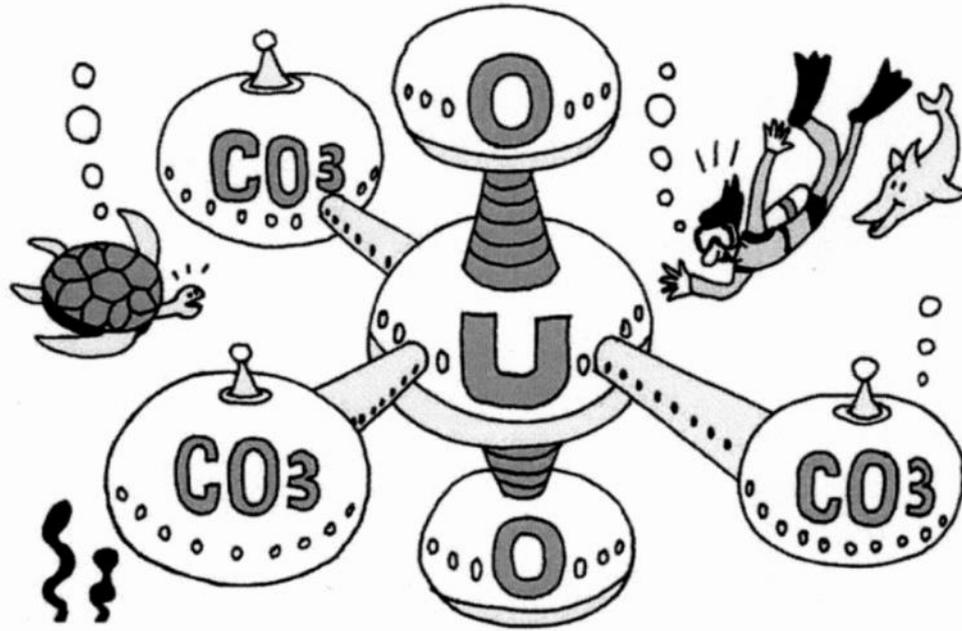
アニオン交換繊維

**利点 1**  
出発材料の形を  
選べる

**利点 2**  
ラジカルを  
保存できる

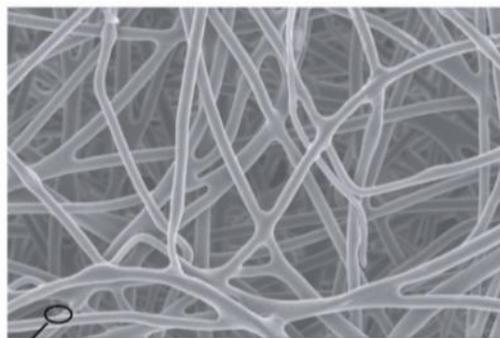
**利点 3**  
グラフト鎖を  
伸ばせる

# 海水中でのウランのかたち



♪ ウランはみんな溶けている  
溶けているから採れるんだ♪

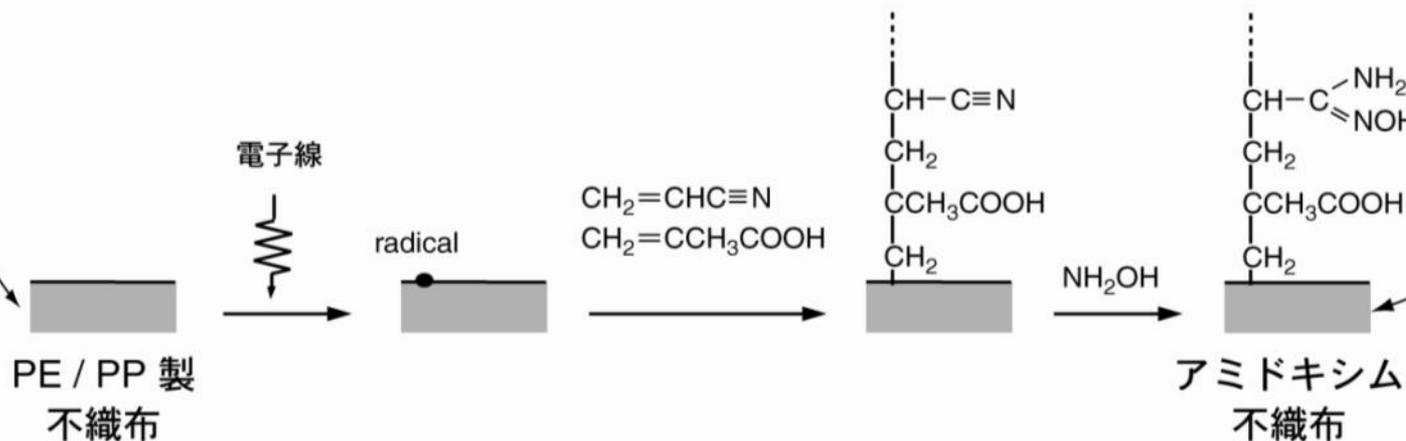
# 作製経路の例：アミドキシム不織布



200 μm



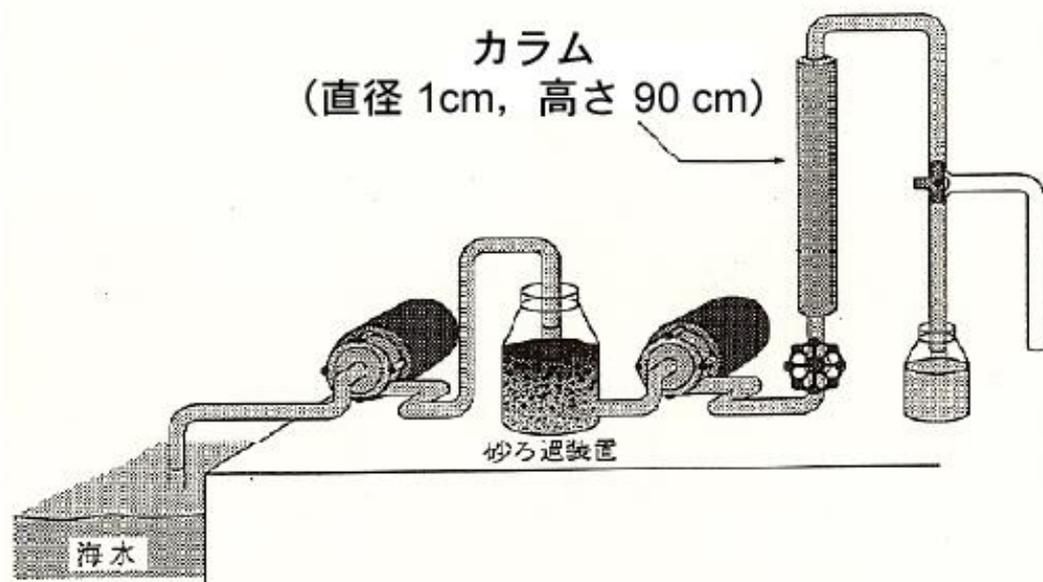
200 μm



「不織布に、放射線を照射して、  
繊維の表面でウランを捕まえやすくする」

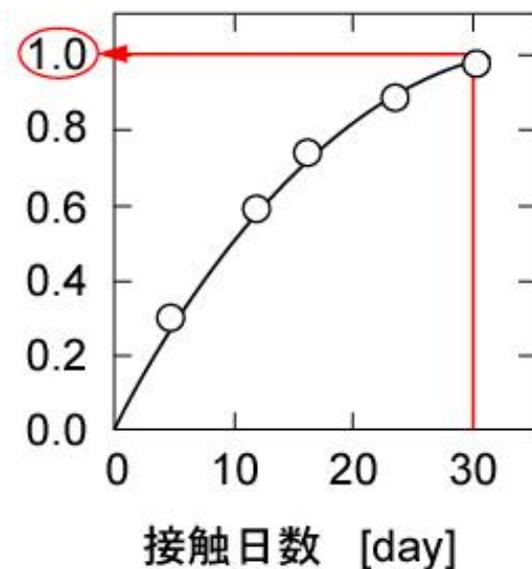


# 海水ウラン採取



海岸でおこなった海水ウラン採取試験

ウラン吸着量 [g-U/kg-吸着材]



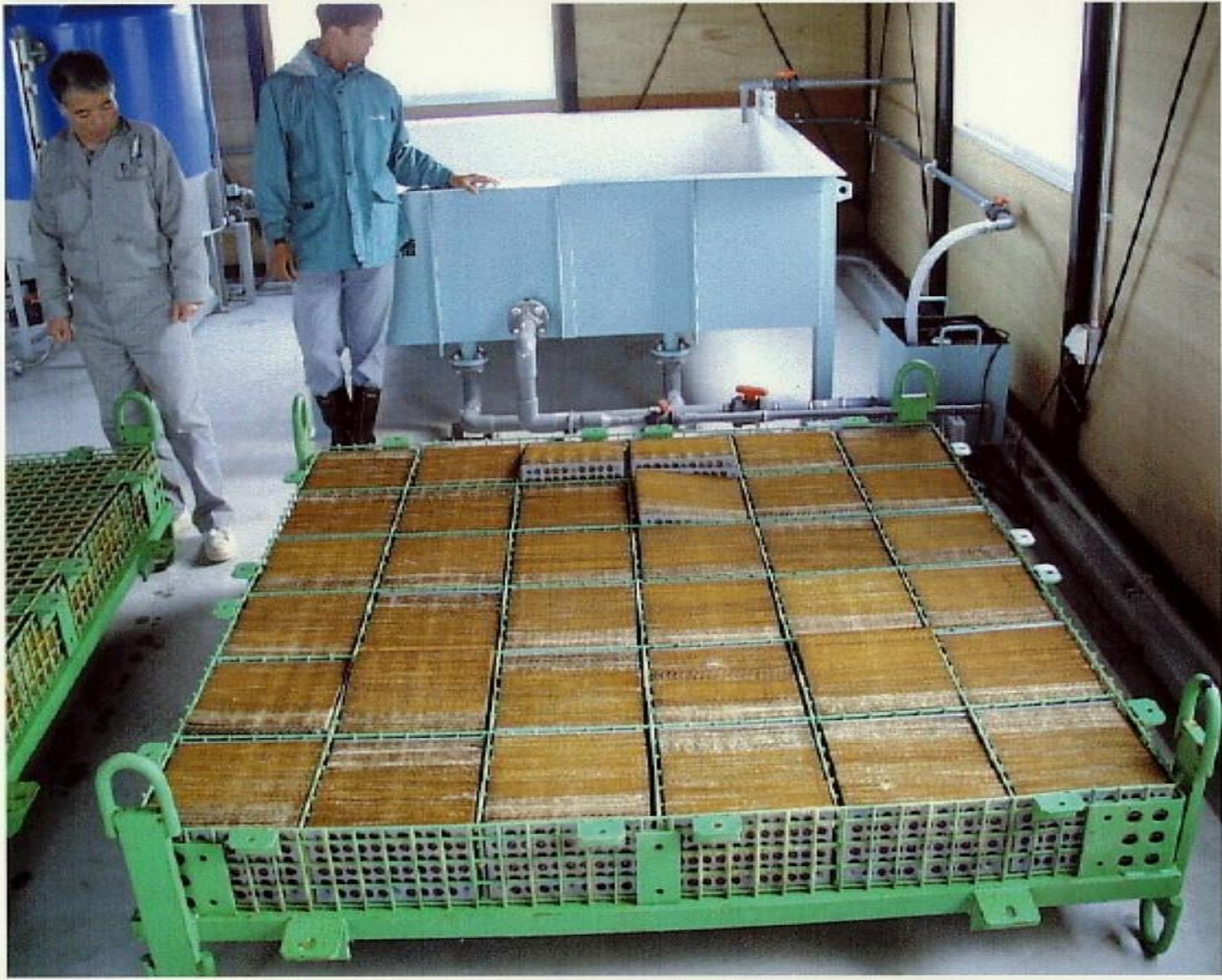
1 g-U/kg-吸着材 = 0.1%ウラン鉱石



海水産ウラン鉱石の誕生



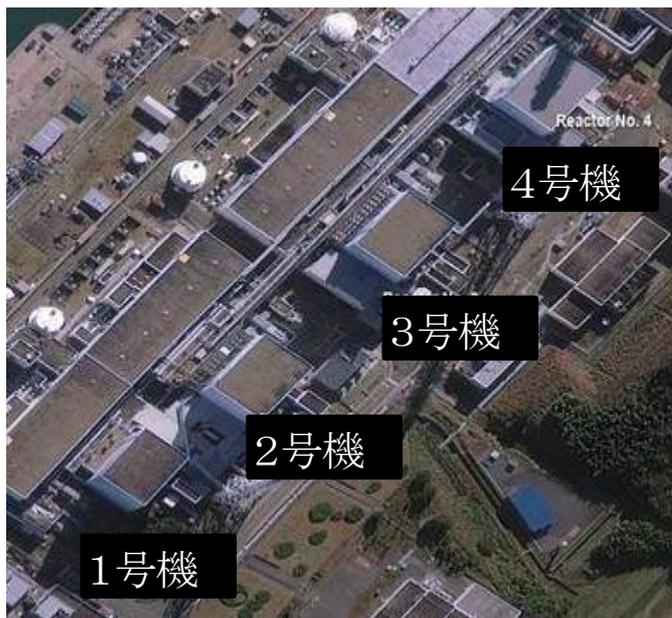




# 主な放射性物質の半減期

## “*Fukushima Nuclear Accident*”

*Before* (2009/1/3)



*After* (2011/3/14)



<u>環境に放出された主な放射性物質</u>	<u>半減期</u>
ヨウ素 131 (I-131)	8 日
セシウム 137 (Cs-137)	30 年
ストロンチウム90 (Sr-90)	29 年

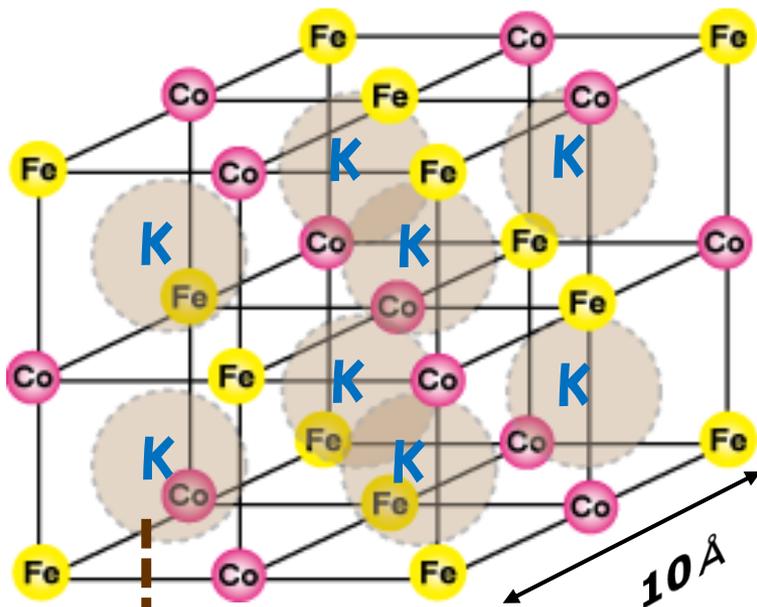
# 東電福島第一原発の上空写真（2013年 8月 23日）

東京新聞 2013年(平成25年)8月23日(金曜日)

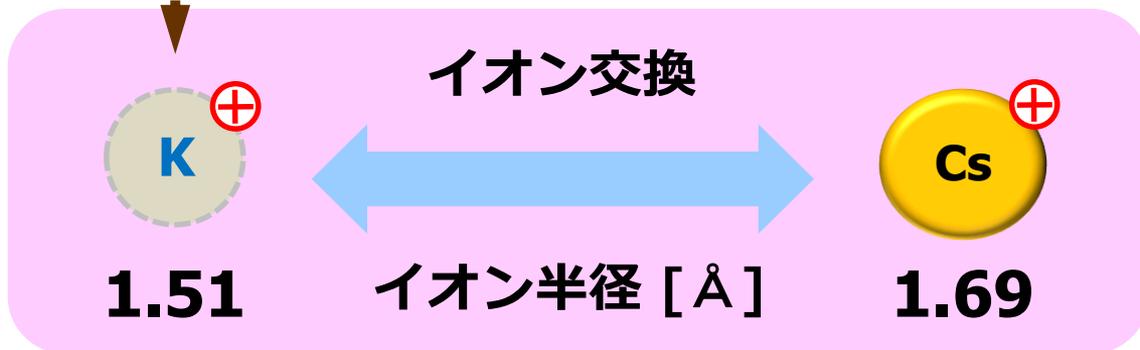
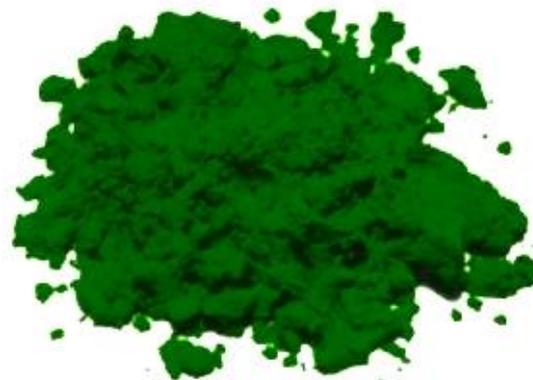


# フェロシアン化コバルト ( $K_2Co[Fe(CN)_6]$ )

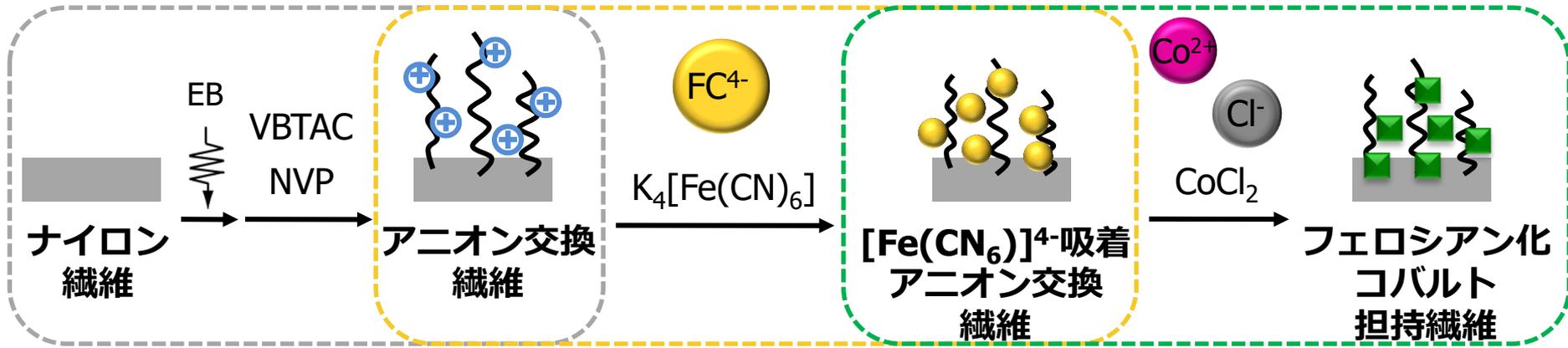
## 結晶構造：ジャングルジム



フェロシアン化  
コバルト  
(**50 nm** 程度の微粉末)



# フェロシアン化コバルト担持繊維の作製方法

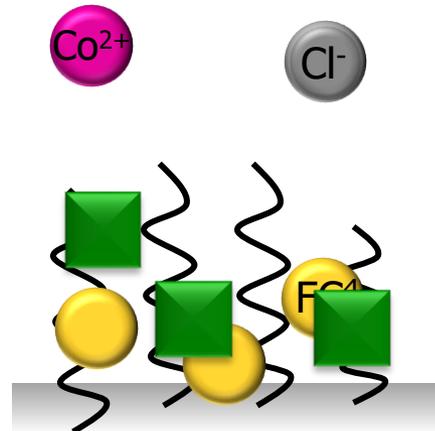


## 作製手順

(1) グラフト重合反応

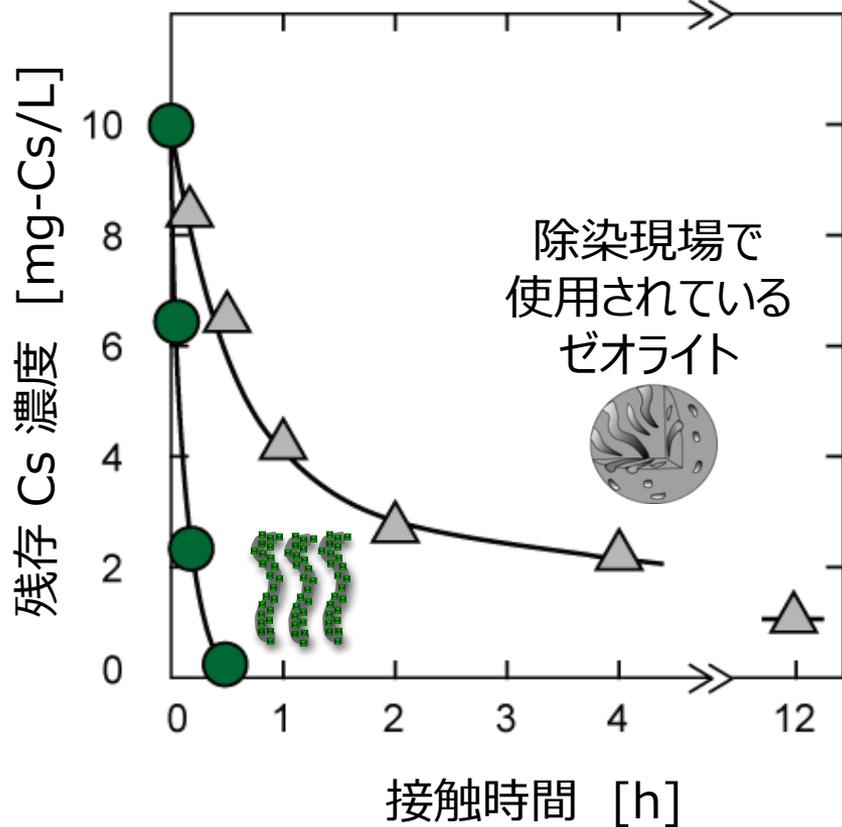
(2)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の  
イオン交換吸着

(3)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  と  $\text{Co}^{2+}$   
の沈殿生成反応

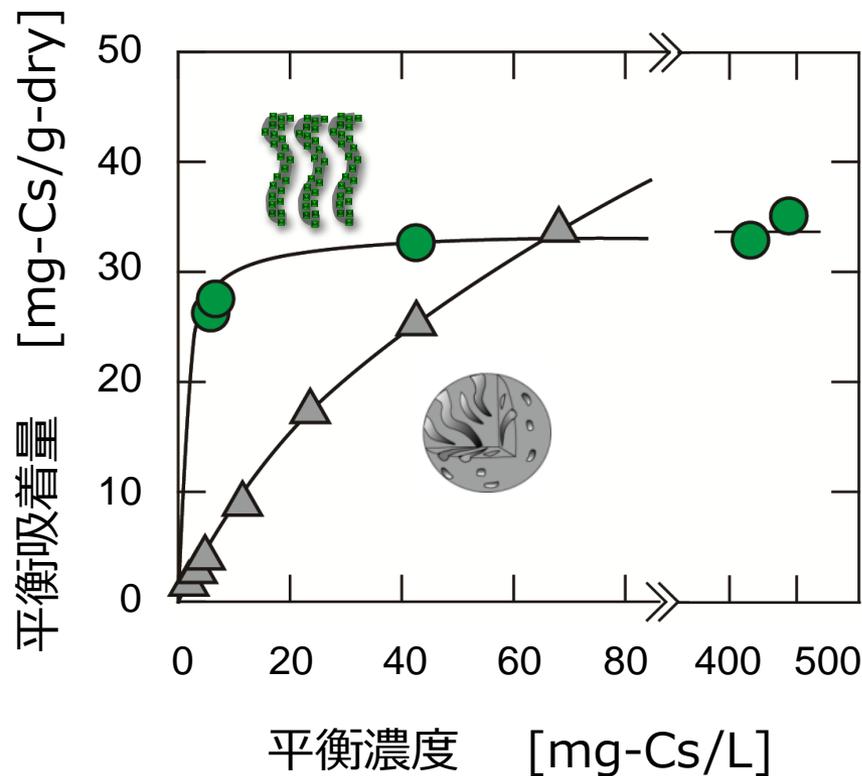


# フェロシアン化コバルト担持繊維の Cs 吸着性能

初濃度：10 mg-Cs/L-海水



**高速**に吸着

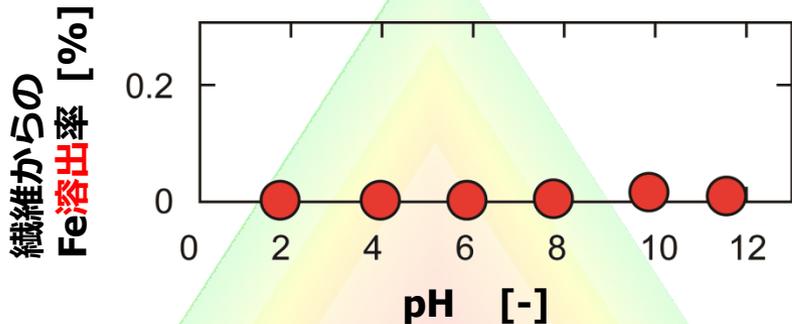


**極低濃度域**で高い吸着容量

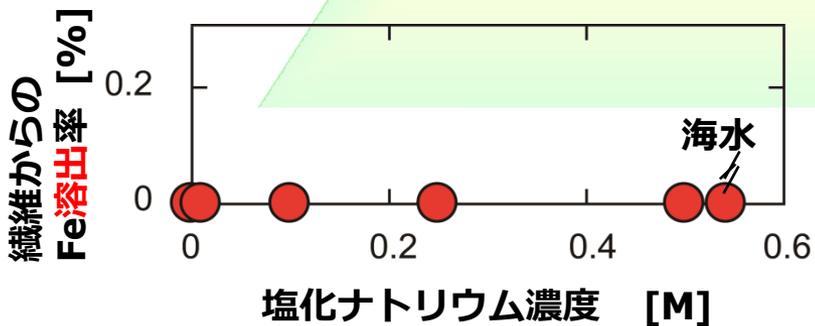
# 不思議？：沈殿が繊維から欠落しなかった

実用化には  
大変有利

## 欠落なし pH変化



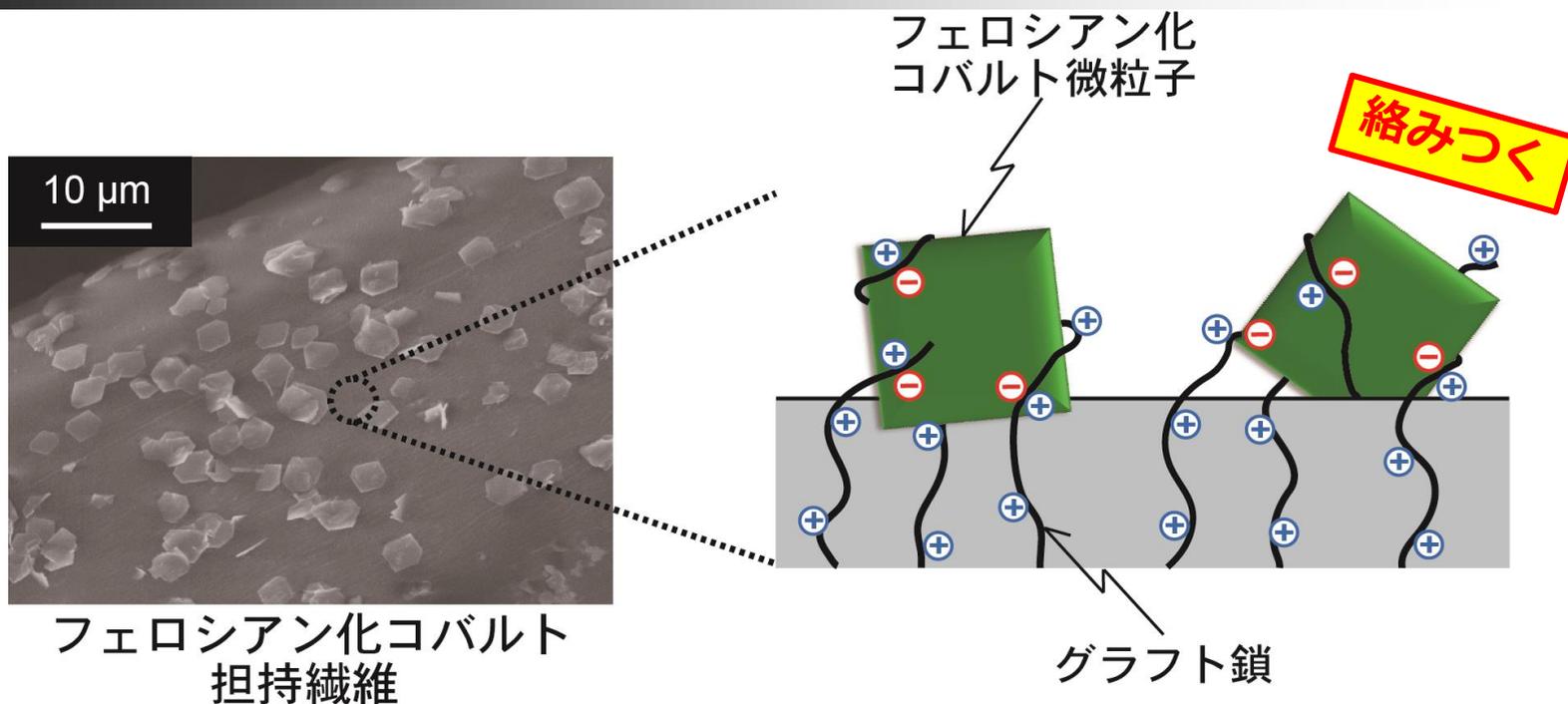
## 欠落なし 塩濃度変化



## 欠落なし 摩擦



# フェロシアン化コバルトの繊維上での担持構造



⊕ グラフト鎖は ⊖ フェロシアン化コバルトと  
多点で静電相互作用する



だから、どの液中でもこぼれない

# 繊維状吸着材の現場投入 その1

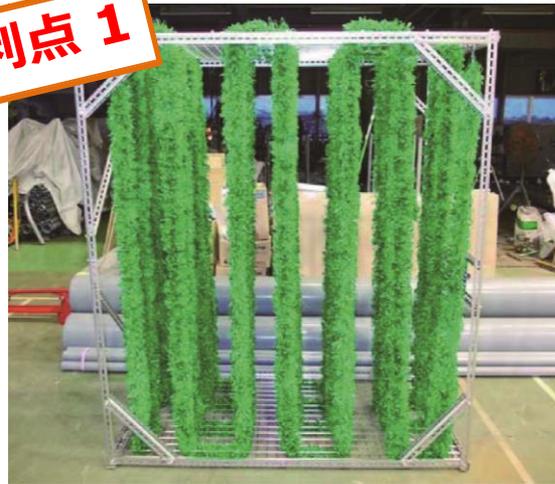
2013年6月17日



一度の反応で200 kg の  
吸着繊維を製造可能

**(1) 大量製造**

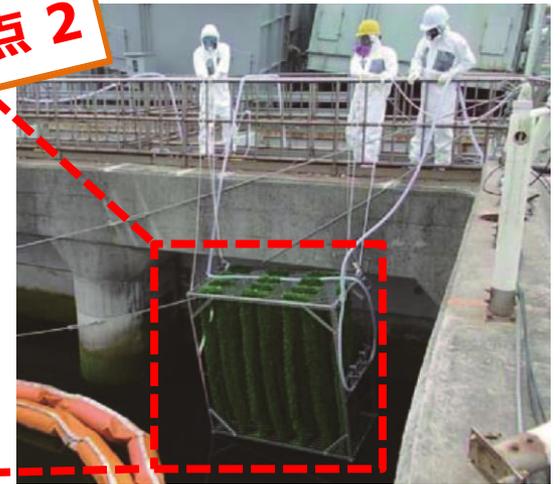
利点 1



モール状の吸着繊維  
を用いた Cs 除去装置

**(2) 形状加工**

利点 2



2013年 6月17日～  
3号機取水路付近で**実地試験**

**(3) 直接投入**

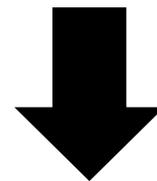
# 繊維状吸着材の現場投入 その2

2015年2月5日

「東京電力 HP」



セシウム吸着繊維を取りつけたカーテン状ネットを遮水壁開口部に設置



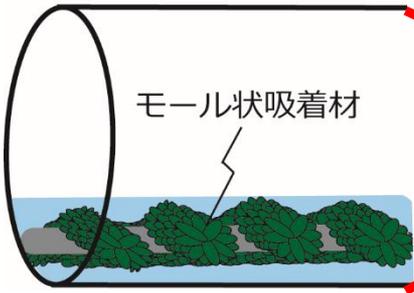
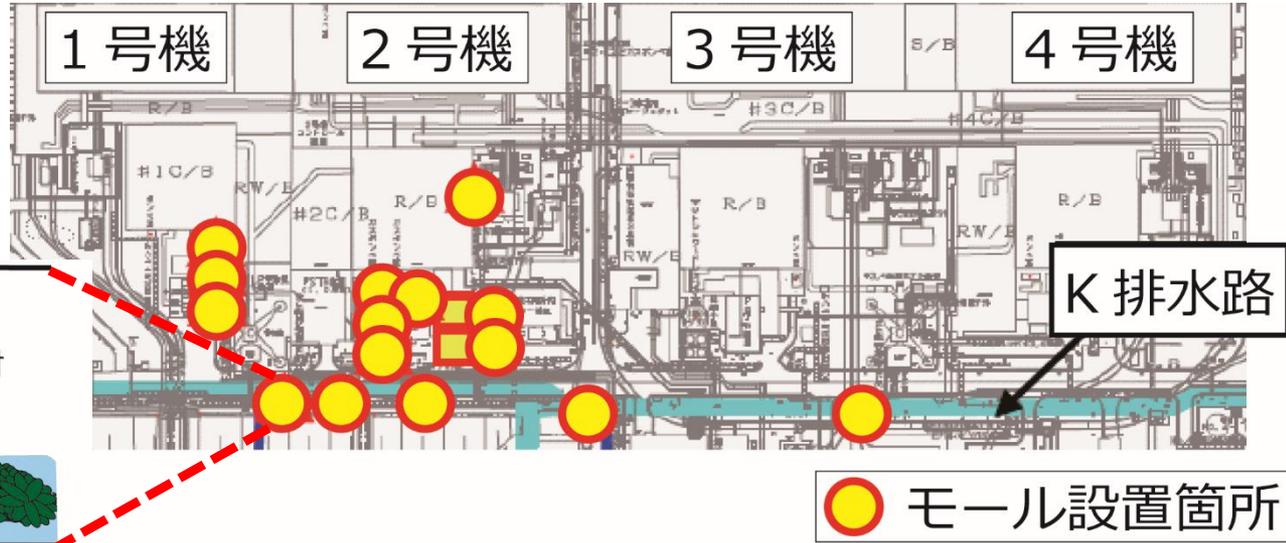
セシウム吸着繊維を  
港湾取水路前の汚染海水の  
浄化に **“実際に使用”**

# 繊維状吸着材の現場投入 その3

2015年4月13日

2015年4月13日 廃炉・汚染水対策現地調整会議（第20回）

## (1) 排水路



モール設置箇所

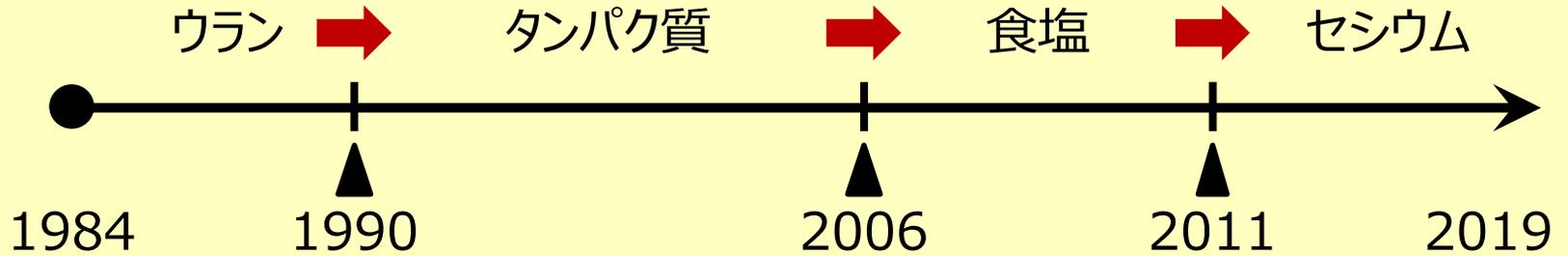
## (2) 側溝



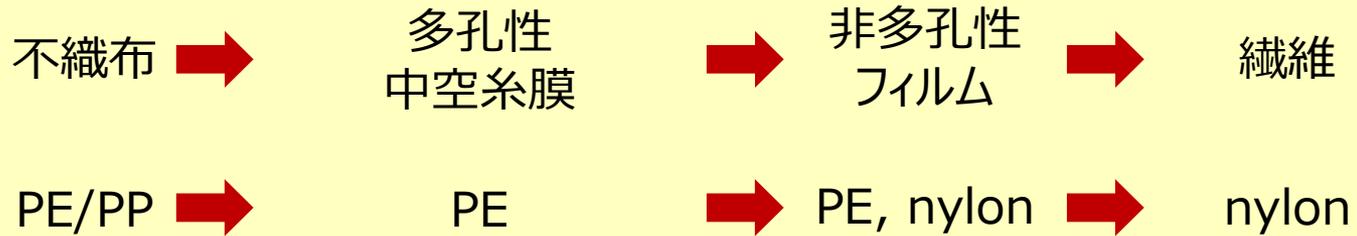
## (3) 雨水ます



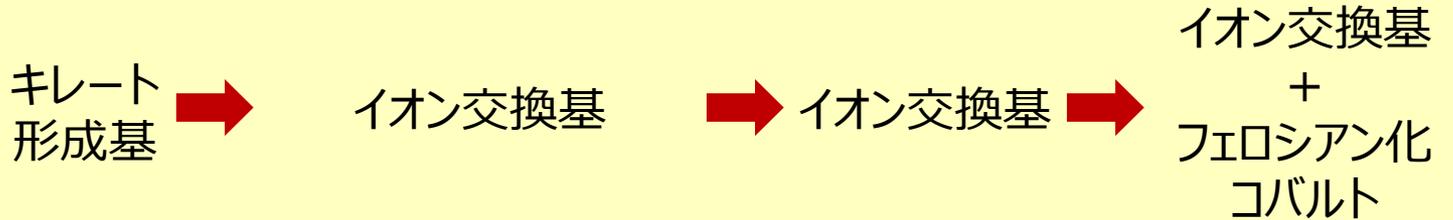
# グラフト・ヒストリー 要した時間 35年



基材	形状
	材質



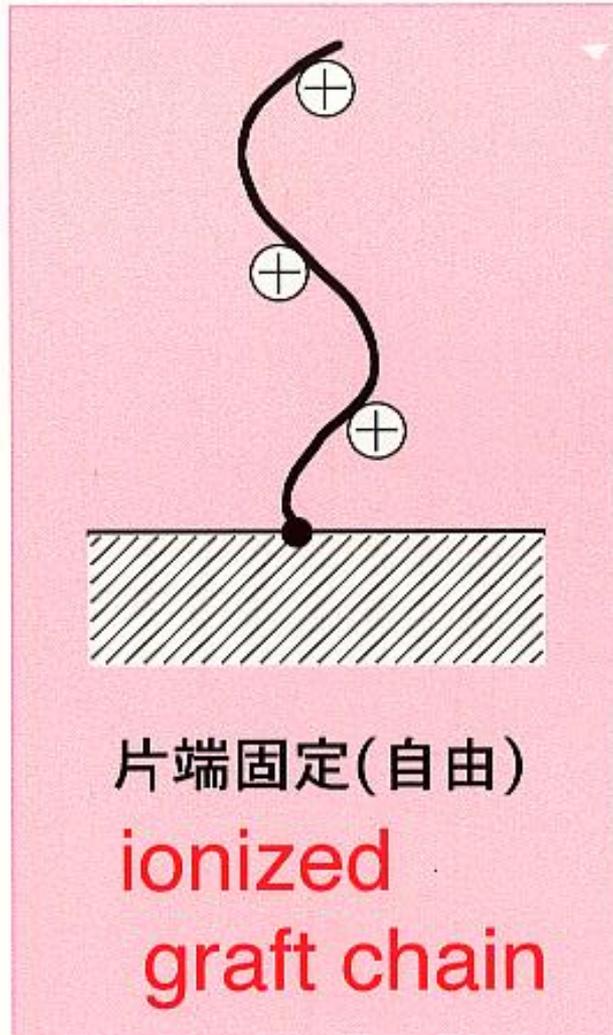
官能基
-----



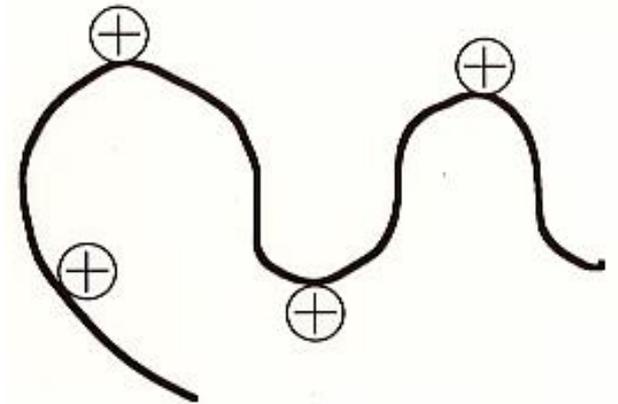
# 高分子吸着材の源泉：イオン交換（荷電）グラフト鎖



両端固定  
ionic gel



片端固定(自由)  
ionized  
graft chain



両端自由  
polyelectrolyte

2014年

斎藤恭一・藤原邦夫・須郷高信 著

# グラフト重合による 高分子吸着材革命



丸善 2,800 円  
残部 < 100

2018年

Kyoichi Saito  
Kunio Fujiwara  
Takanobu Sugo

# Innovative Polymeric Adsorbents

Radiation-Induced Graft Polymerization

springer, kyoichi saito|

検索

 Springer

Springer 92 €

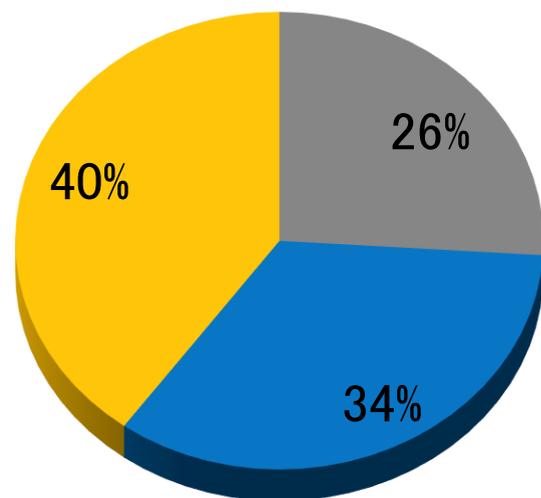
## 電子線グラフト重合法を用いた 次世代イオン交換膜の開発



2019年12月6日（金）

（公財）塩事業センター海水総合研究所  
上席研究員 チームリーダー  
永谷 剛

1. **次世代イオン交換膜開発の経緯**
2. **次世代イオン交換膜開発の概要**
3. **電子線グラフト重合法を用いた  
次世代イオン交換膜の合成法の検討**
4. **スケールアップ技術の開発  
および工程試験**



■ Rock

■ Rock (Brine)

■ Solar

□ 岩塩

— 天日塩

## 塩の製造方法(2012)

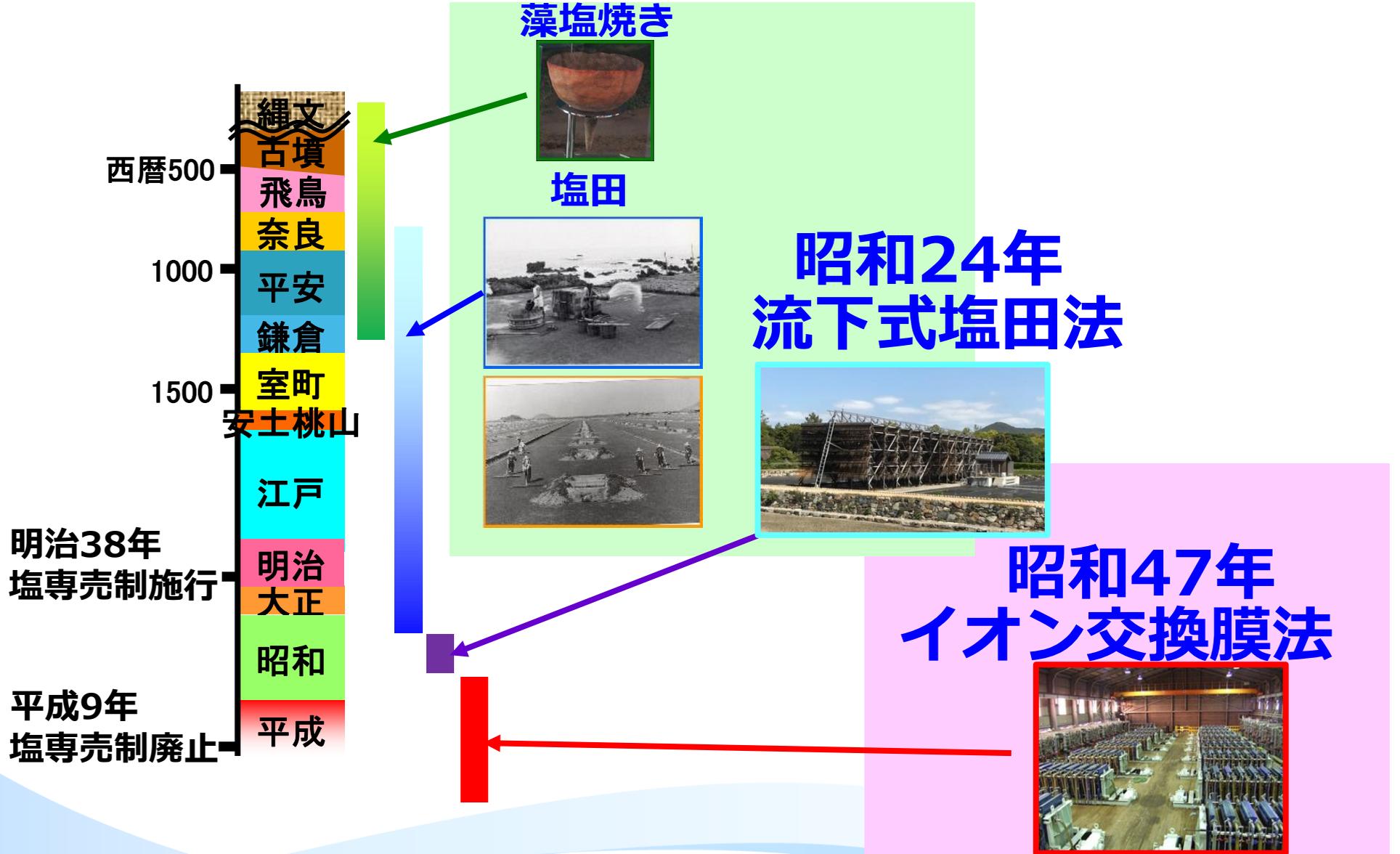
Roskill Information Services Ltd., Salt: Global Industry Markets and Outlook, 14th Edition (2014)

日本は岩塩等の資源をもたない

日本は天日製塩に適した条件（土地や日照）をもたない

海水からかん水（濃い塩水）を採取する方法  
「採かん」が発展した

# 日本における採かんの歴史



## 昭和47年 イオン交換膜法



ナイカイ塩業株式会社様 HPより

砂ろ過工程

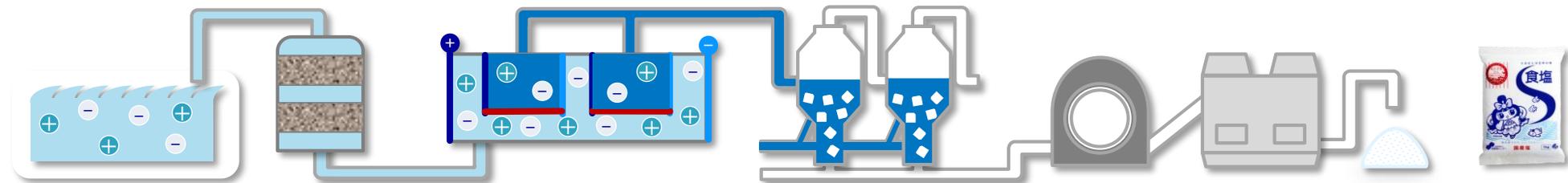
晶析工程

海水

電気透析工程

乾燥工程

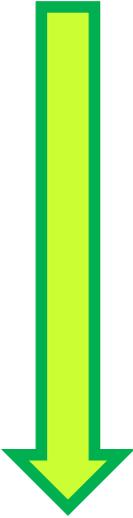
塩分濃度 3% → 20%





昭和47年

イオン交換膜製塩法の導入



膜性能の向上、電気透析装置の改善により、  
実用化当時に比べエネルギー（電力）消費量は半減

現行のイオン交換膜製造法（熱重合法）は、開発から  
50年以上経過し、すでに成熟した技術であるため、更  
なるエネルギー消費量の低減は困難

※ 平成22年に現行膜の芯材であるテビロンが製造中止

**国内製塩企業のさらなる国際競争力を高めるためには、  
より高性能なイオン交換膜を開発する必要がある**

**次世代イオン交換膜開発へ**

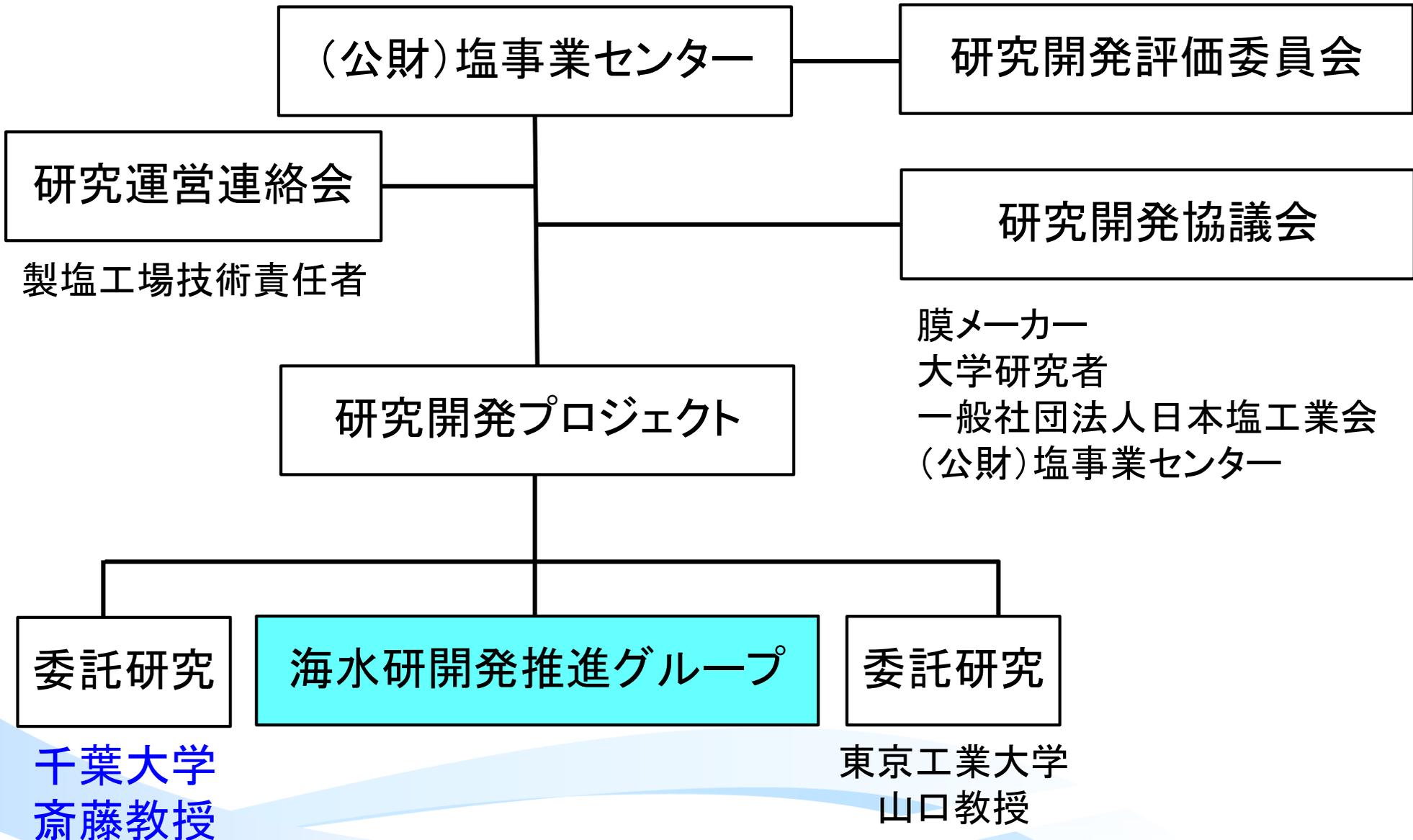
1. 次世代イオン交換膜開発の経緯
- 2. 次世代イオン交換膜開発の概要**
3. 電子線グラフト重合法を用いた  
次世代イオン交換膜の合成法の検討
4. スケールアップ技術の開発  
および工程試験

**平成18年4月～平成23年3月**  
**塩製造技術高度化研究開発事業（プロジェクト研究）**

**平成23年6月～平成25年1月**  
**陽・陰イオン交換膜への1価イオン選択透過性付与に  
関わる処理条件の最適化**

**平成25年2月～**  
**製塩用次世代膜の工業化に関する研究**  
**AGCエンジニアリング株式会社との共同研究**

# プロジェクト研究の研究体制



イオン交換膜製塩工場の採かん工程の高度化を推進し、  
国内製塩企業の国際競争力強化を図る

○ 透析電力原単位の低減

○ 海水の高濃度濃縮

○ 電気透析装置の解体洗浄間隔の延長

次世代イオン交換膜  
の開発

## 次世代イオン交換膜の開発

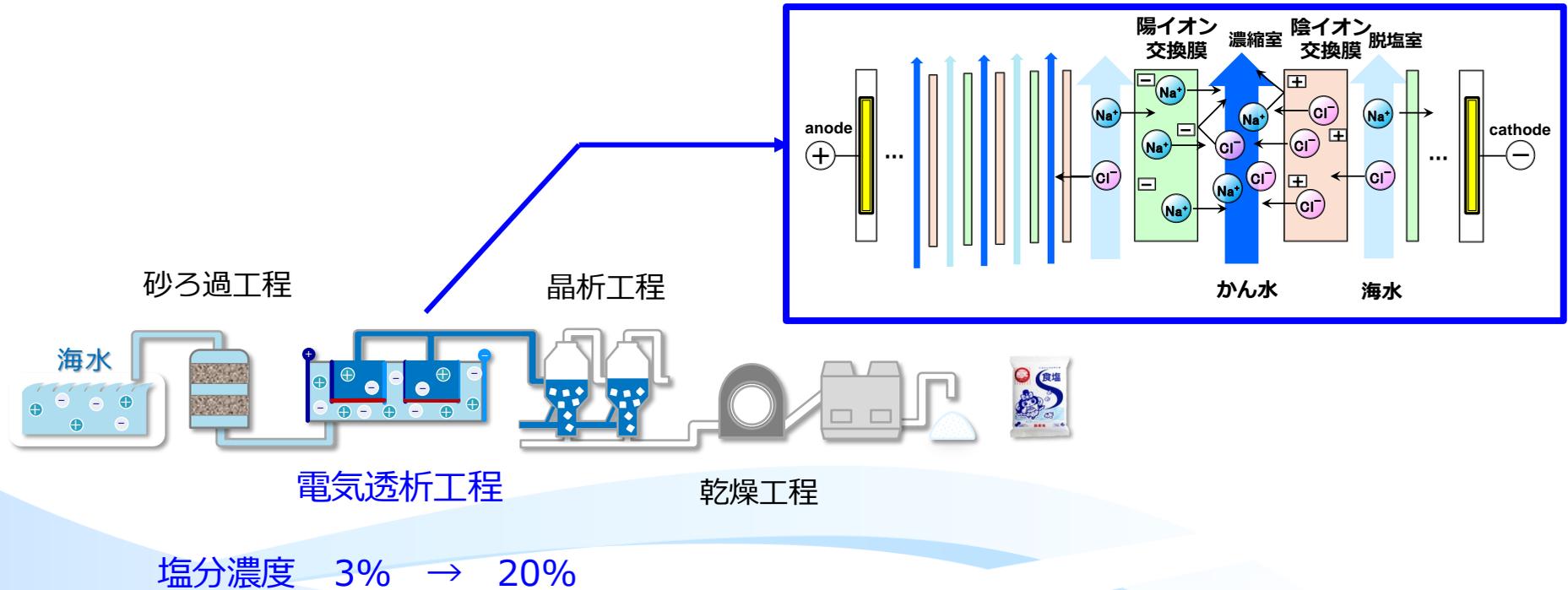
- 電子線グラフト重合法
- 細孔フィリング法

# (1) 濃縮性能

低電気抵抗で高濃度に濃縮できる膜を開発すること  
透析電力原単位の低減 = 電気透析工程での

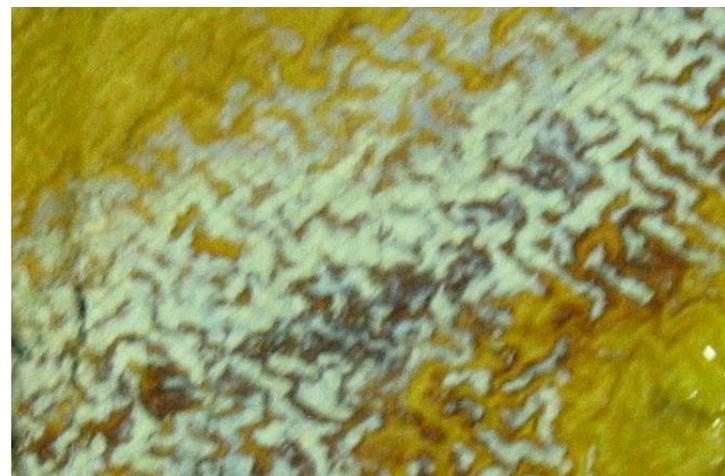
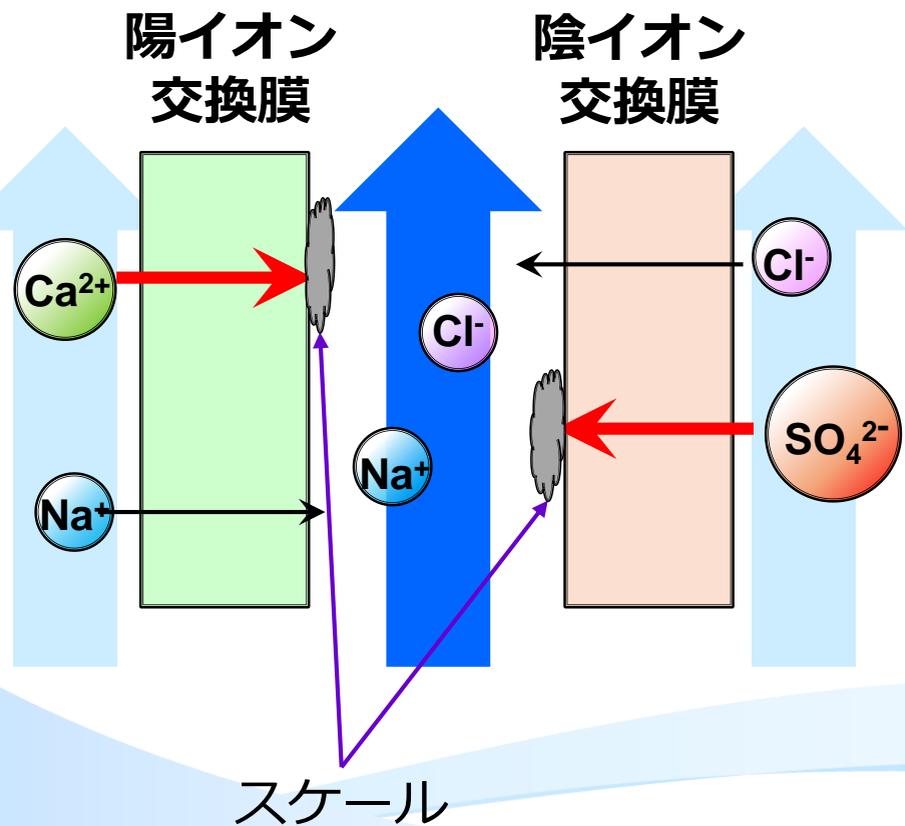
省エネルギー効果

海水の高濃度濃縮 = 晶析工程での省エネルギー効果



## (2) 選択透過性能

陰イオン交換膜における硫酸イオン透過性が低いこと  
スケール発生による運転トラブルを抑制



透析中にスケールが析出すると  
膜が破損する

## 次世代イオン交換膜の開発

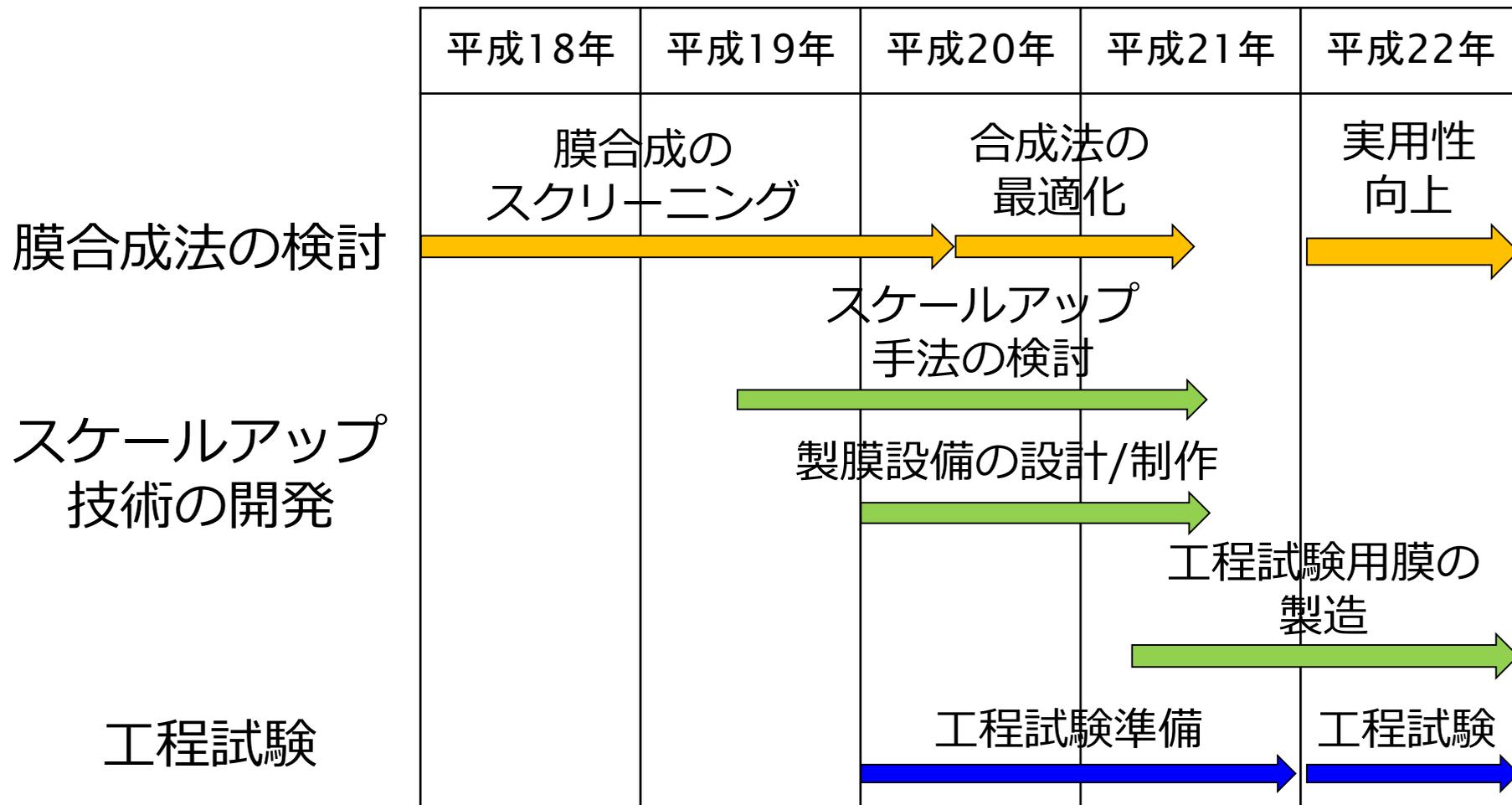
### ○ 電子線グラフト重合法

膜合成法の検討

スケールアップ技術の開発

工程試験

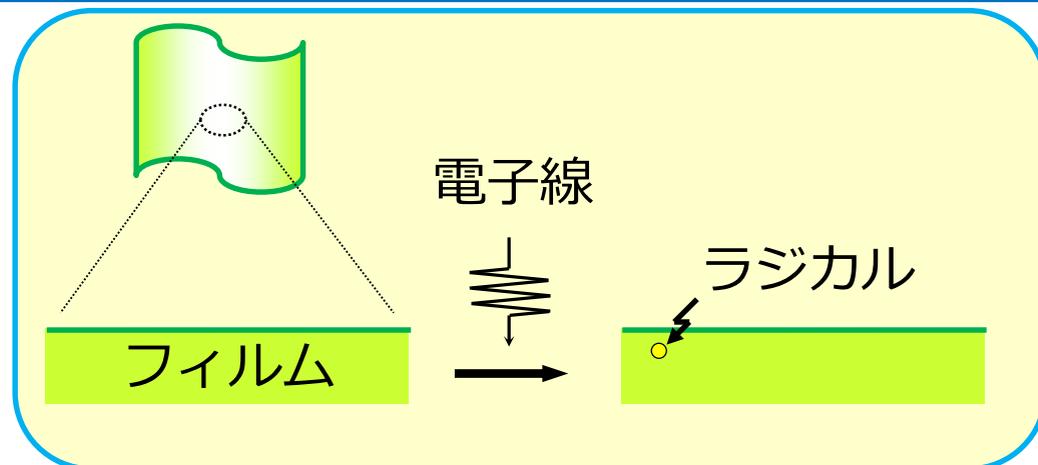
# 開発スケジュール



1. 次世代イオン交換膜開発の経緯
2. 次世代イオン交換膜開発の概要
- 3. 電子線グラフト重合法を用いた  
次世代イオン交換膜の合成法の検討**
4. スケールアップ技術の開発  
および工程試験

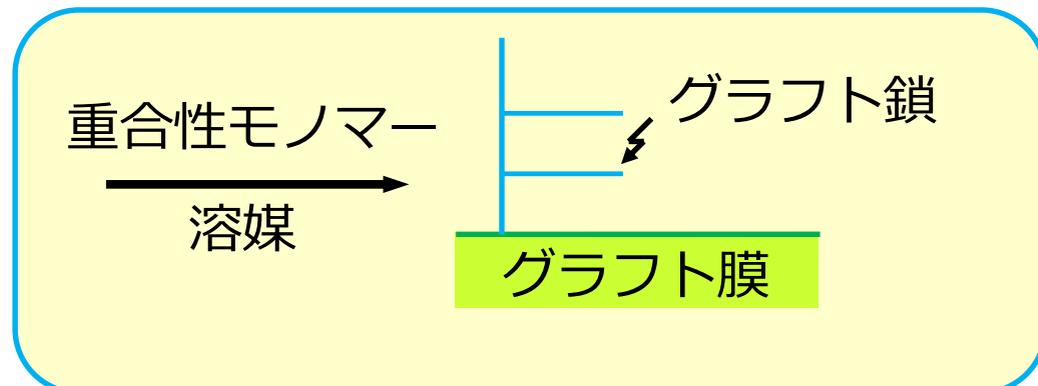
## STEP 1 電子線照射

基材となるフィルムに電子線を照射し、基材内にラジカルを発生させる



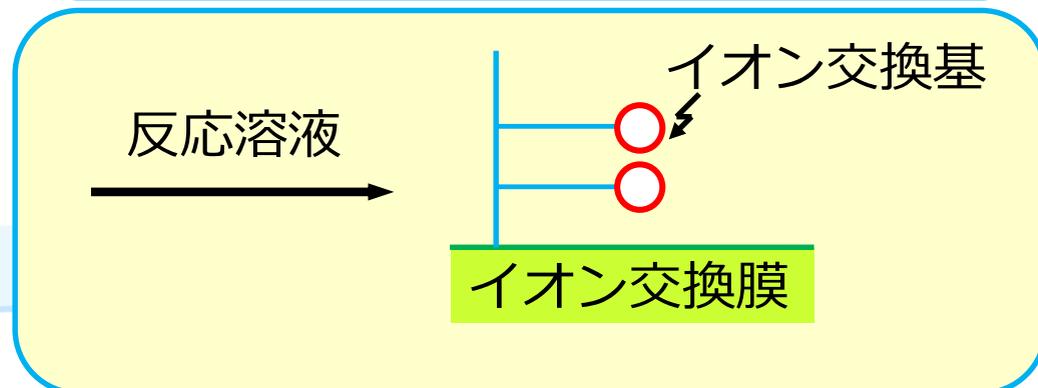
## STEP 2 グラフト重合

ラジカルを基点にグラフト鎖を形成する



## STEP3 イオン交換基の導入

グラフト鎖にイオン交換基を導入する



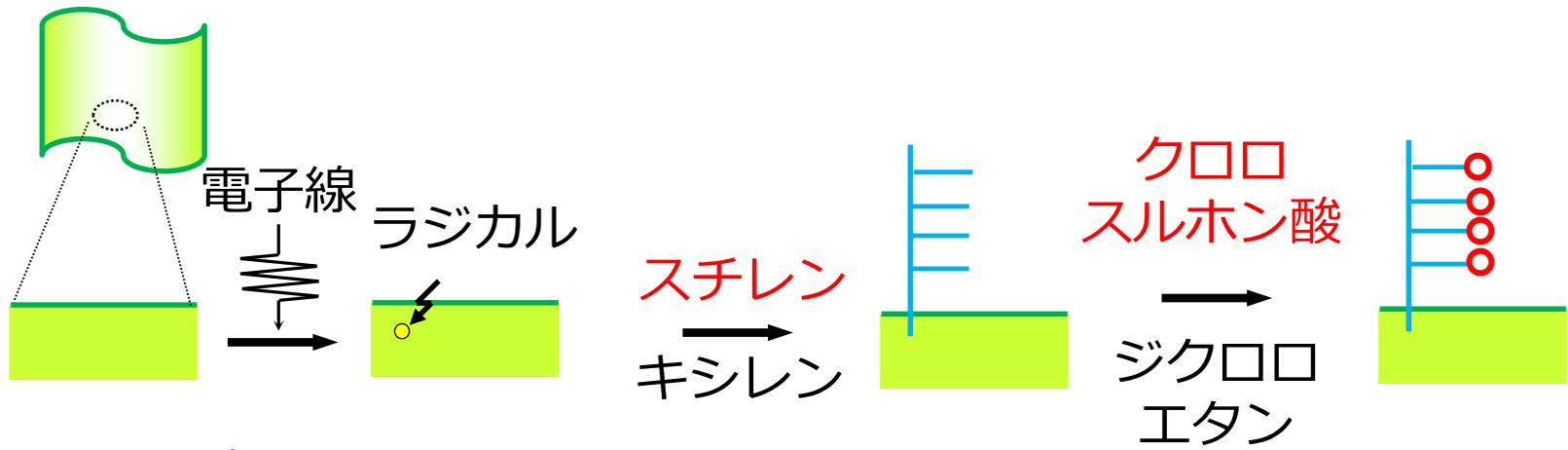
汎用性が高く入手しやすいポリエチレンフィルムを  
各種入手し、スクリーニングを実施

基材	重合のしやすさ	強度
低密度ポリエチレン(LDPE)	× (ラジカルが消失しやすい)	×
LDPE含有高密度ポリエチレン	× (酸化防止剤含有量が多い)	×
高密度ポリエチレン(HDPE)	○	×
超高分子量ポリエチレン (UHMWPE)	◎ (ラジカルが消失しにくい) (酸化防止剤含有量が非常に少ない)	○

厚み [ $\mu\text{m}$ ]	:	60
結晶化度 [%]	:	64
分子量	:	160万
引張り強さ [ $\text{kg} / \text{cm}^2$ ]	:	440
特性	:	<b>耐磨耗、耐衝撃 耐薬品</b>
用途	:	<b>人工関節他</b>

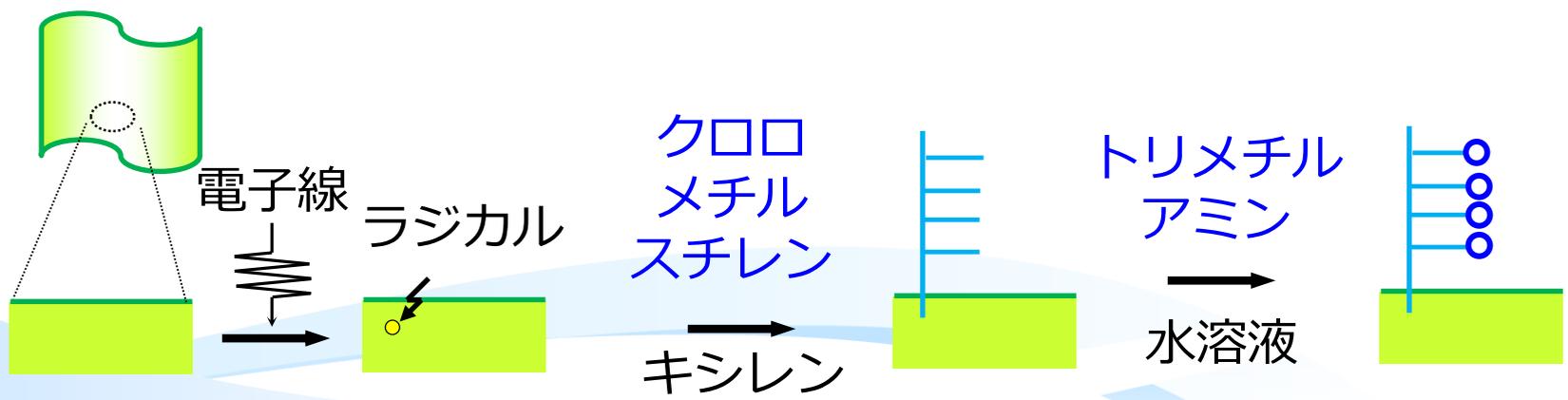
## 陽イオン交換膜

UHMWPE



## 陰イオン交換膜

UHMWPE



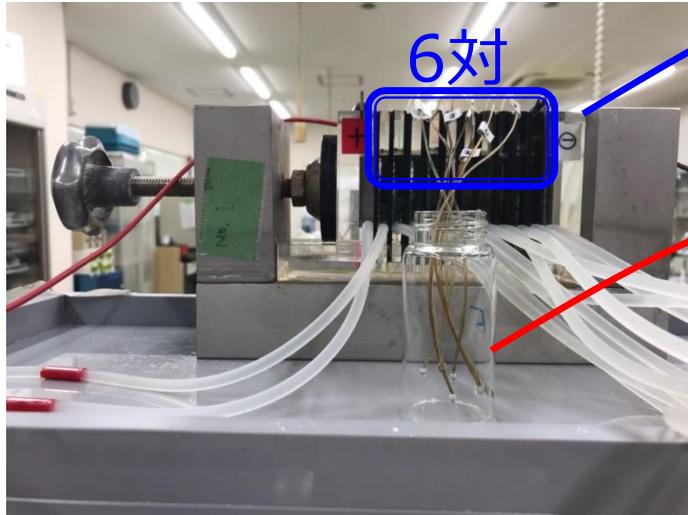
## (1) 濃縮性能

低電気抵抗で高濃度に濃縮できる膜を開発すること

## (2) 選択透過性能

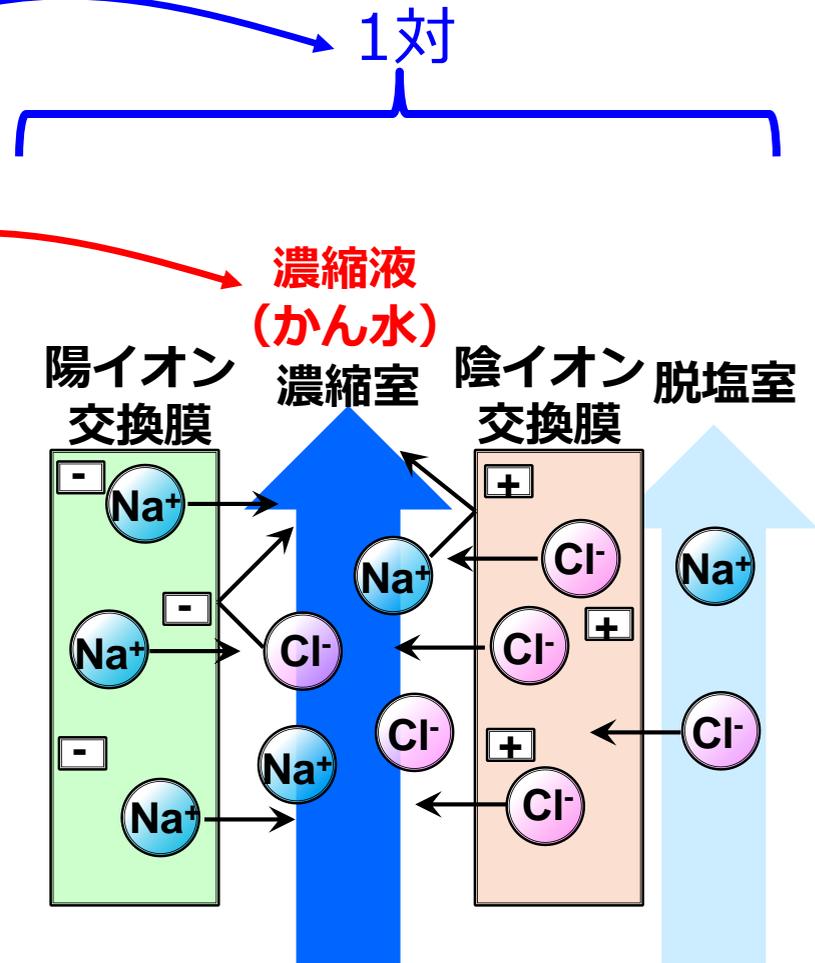
陰イオン交換膜における硫酸イオン透過性が低いこと

# 濃縮性能の評価

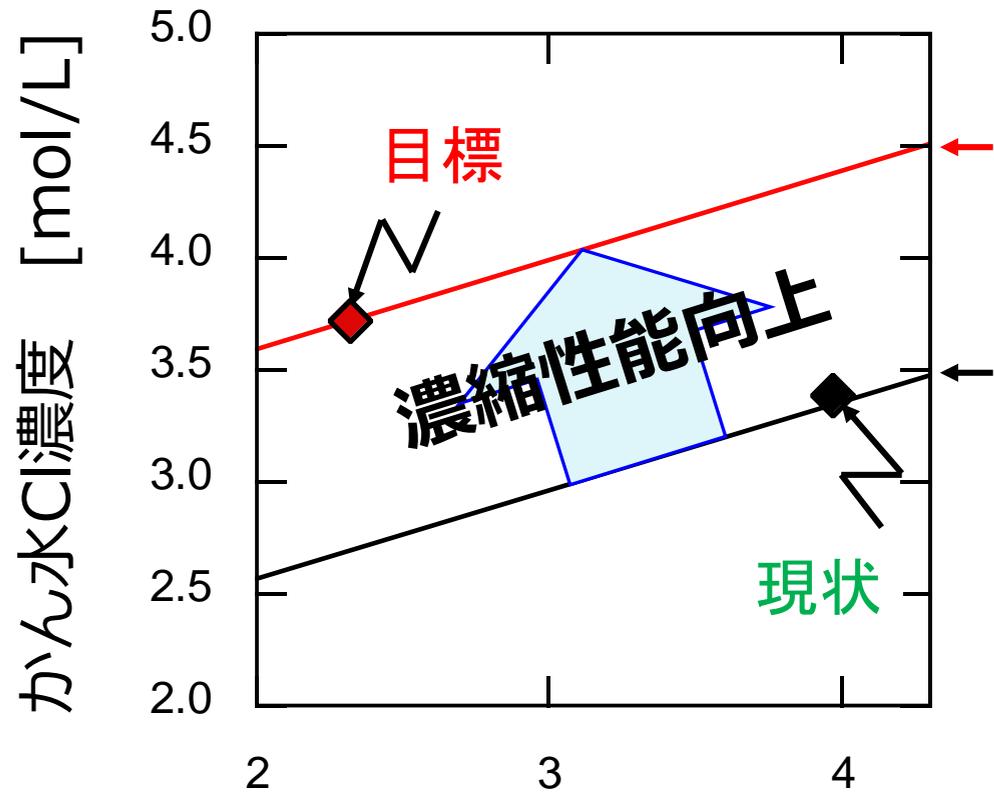


## 小型電気透析槽

有効膜面積 2 × 4 cm  
電流密度 0.03 A/cm<sup>2</sup>  
透析温度 25°C



# 濃縮性能 (かん水濃度と膜抵抗との関係)



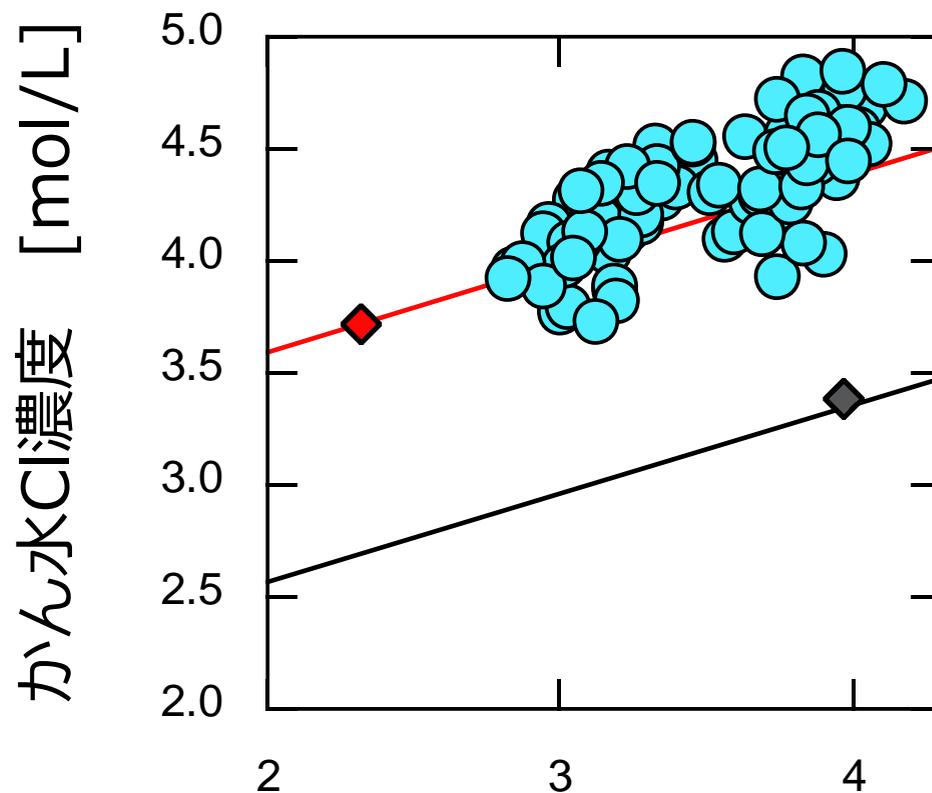
目標と濃縮性能およびエネルギーコストが同程度であると算出される膜抵抗とかん水濃度との関係

現状と濃縮性能およびエネルギーコストが同程度であると算出される膜抵抗とかん水濃度との関係

膜抵抗の合計値 [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]

(陽イオン交換膜抵抗+陰イオン交換膜抵抗)

# 製造した膜の濃縮性能



膜抵抗の合計値 [Ω cm<sup>2</sup>]  
(陽イオン交換膜抵抗+陰イオン交換膜抵抗)

現行膜と比較し高い濃縮性能が得られた

## (1) 濃縮性能

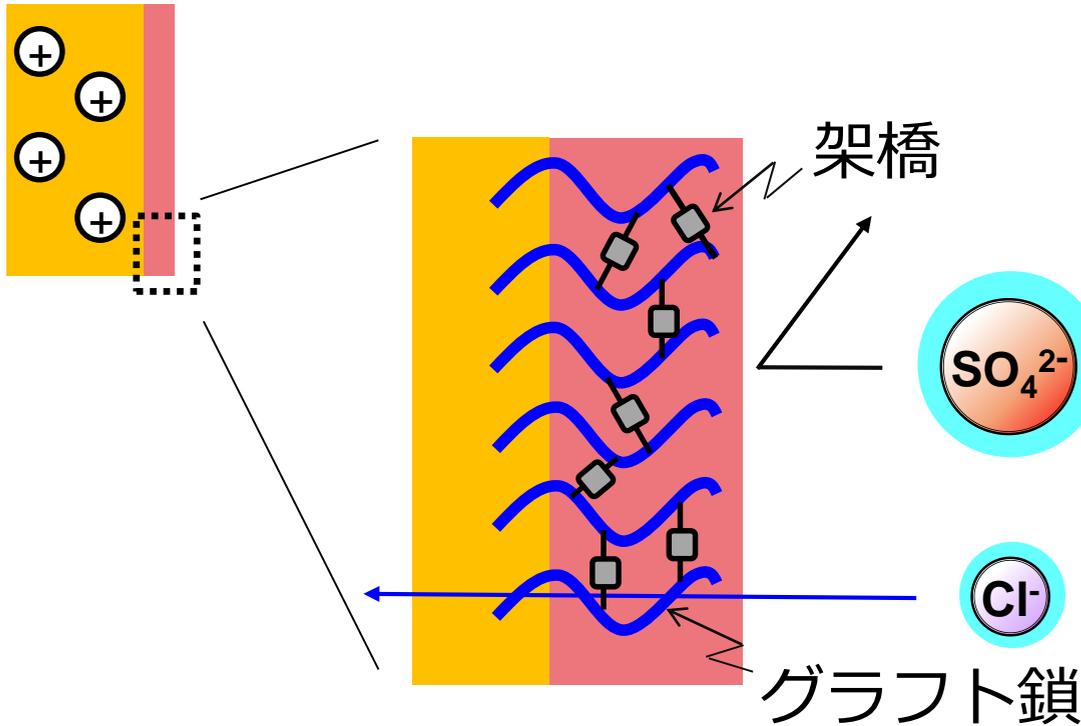
低電気抵抗で高濃度に濃縮できる膜を開発すること

## (2) 選択透過性能

陰イオン交換膜における硫酸イオン透過性が低いこと

## 架橋構造に起因する篩効果を利用

陰イオン交換膜



水和イオン半径  
(ストークス半径)



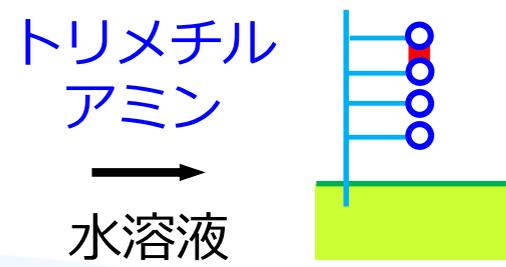
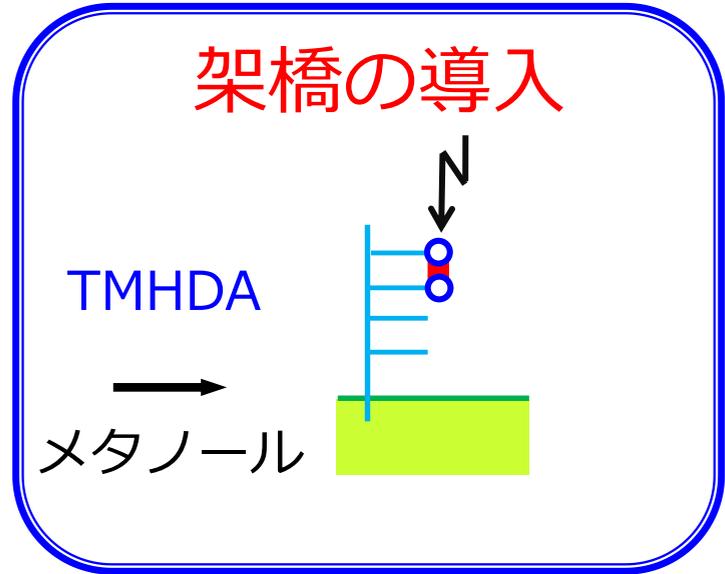
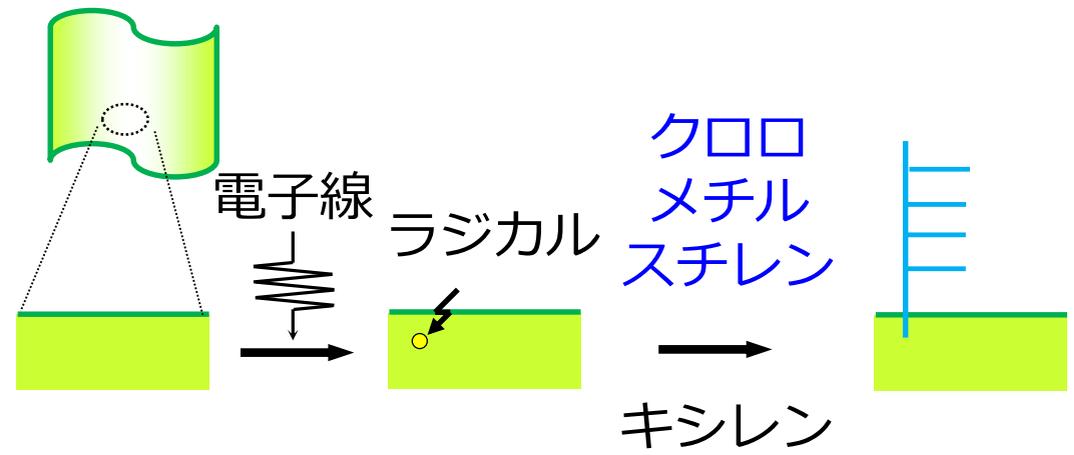
<

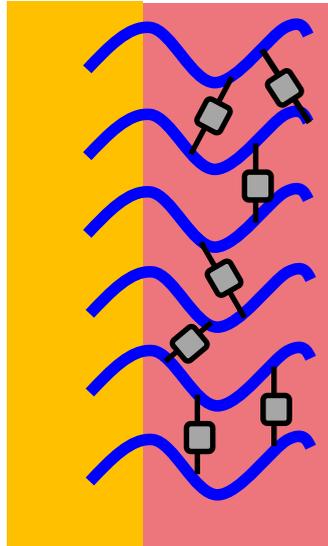


*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,6-hexanediamine (TMHDA)

## 陰イオン交換膜

UHMWPE



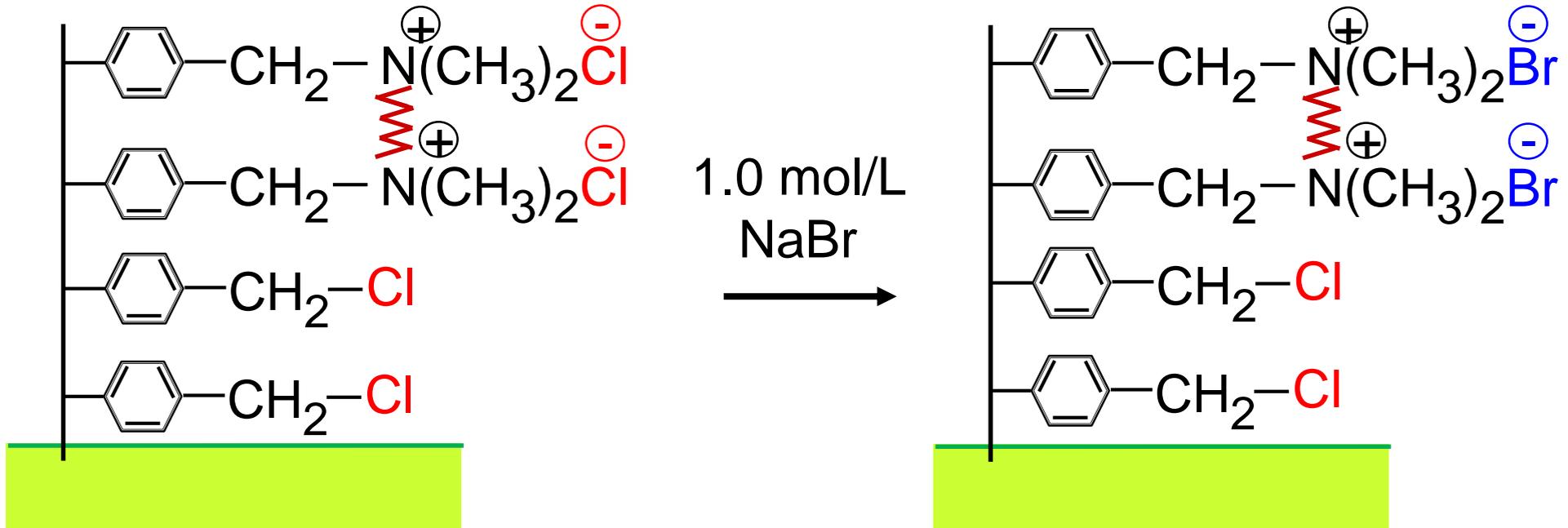


架橋の導入により

篩効果が得られる  
膜抵抗が増加する

反応部位を膜表面に限定したい

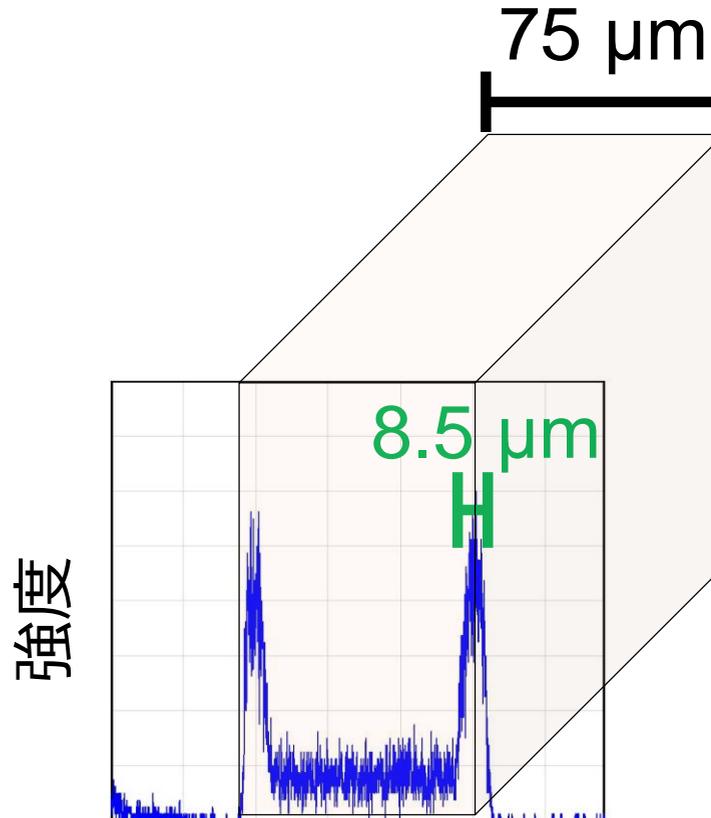
架橋部分の塩化物イオンを臭化物イオンにイオン交換



# 膜の断面方向の臭素の分布



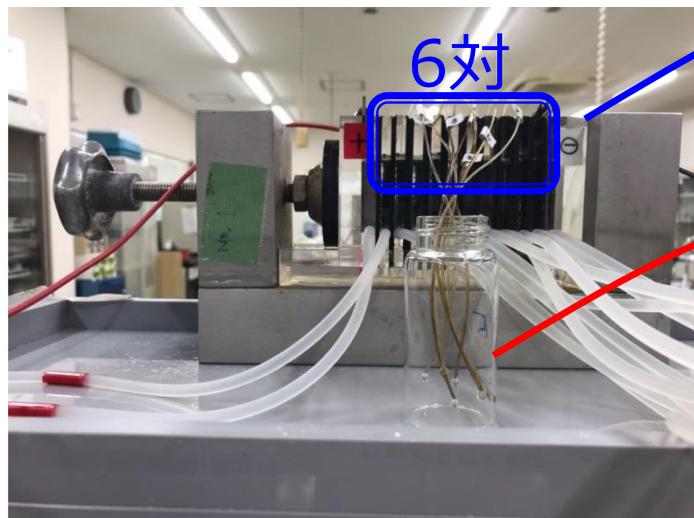
SEM-EDX



膜断面方向におけるBrの分布

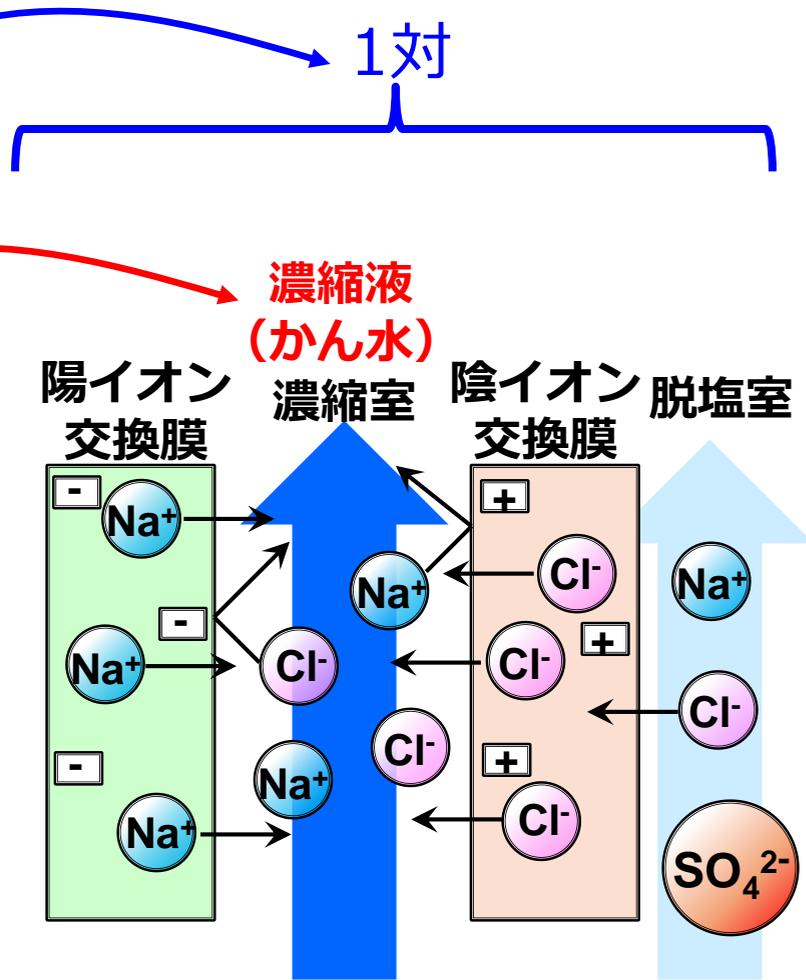
反応部位を膜表面に限定できた

# 硫酸イオン透過性の評価



## 小型電気透析槽

有効膜面積 2 × 4 cm  
電流密度 0.03 A/cm<sup>2</sup>  
透析温度 25°C

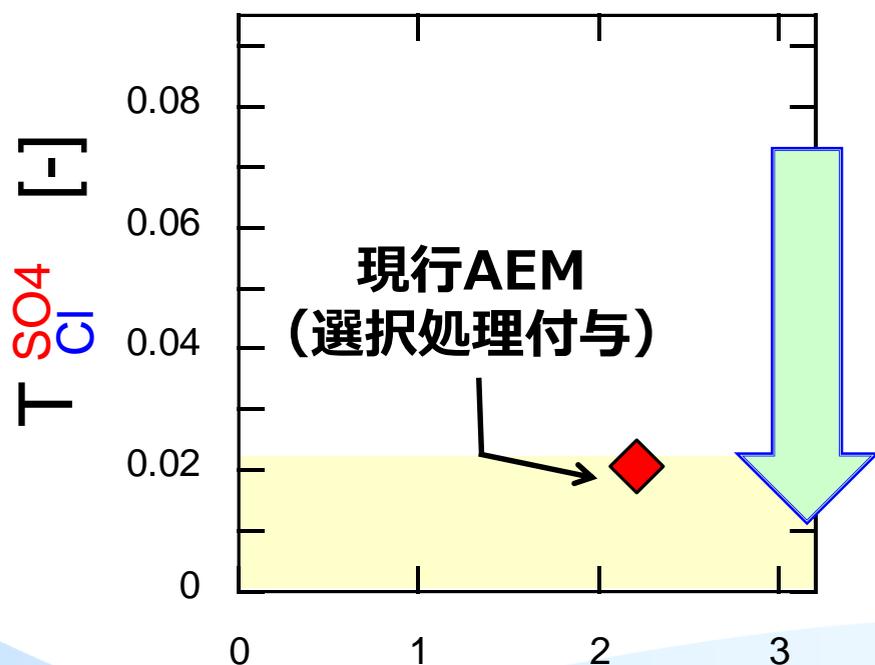


0.5 mol/L NaCl  
0.025 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
(海水相当のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度)

## 選択透過係数の算出

硫酸イオン選択透過係数  $(T_{Cl}^{SO_4})$  [-]

$$= \frac{SO_4^{2-} \text{の濃縮倍率}}{Cl^- \text{の濃縮倍率}}$$



Cl<sup>-</sup>と比べて  
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が通りにくい

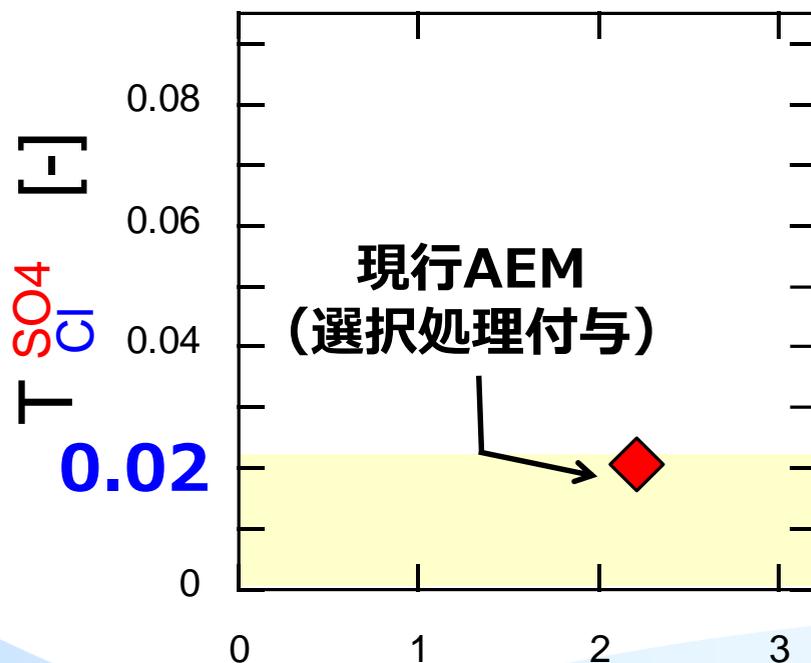
選択性が向上

陰イオン交換膜の抵抗  $[\Omega \text{ cm}^2]$

# 選択透過係数の算出

硫酸イオン選択透過係数  $(T_{Cl}^{SO_4})$  [-]

$$= \frac{SO_4^{2-} \text{の濃縮倍率}}{Cl^- \text{の濃縮倍率}}$$



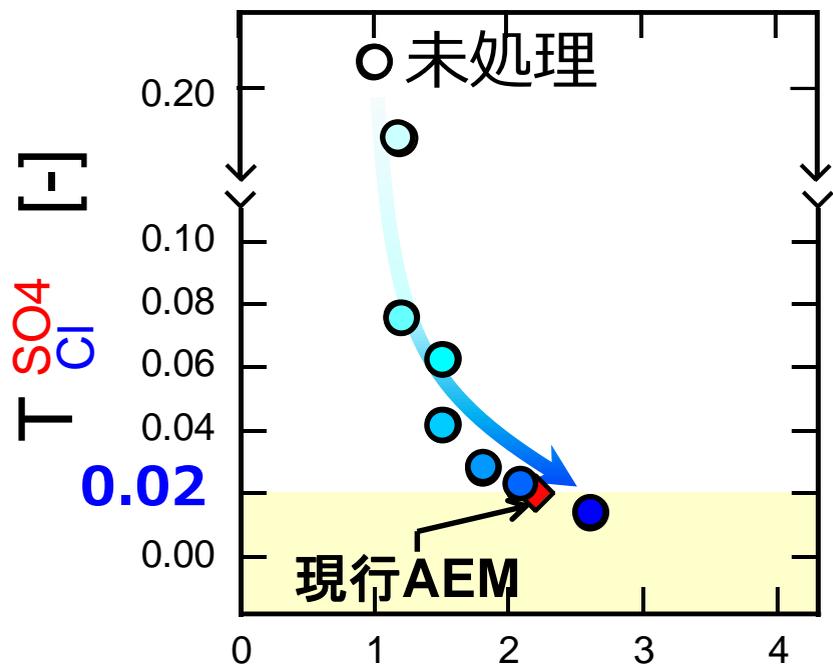
$T_{Cl}^{SO_4} = 0.02$ を達成するには

$Cl^-$  → 7倍濃縮

$SO_4^{2-}$  → 0.15倍濃縮

陰イオン交換膜の抵抗  $[\Omega \text{ cm}^2]$

## 選択透過係数と膜抵抗との関係



反応量  $\nearrow$   $\rightarrow$  膜抵抗  $\nearrow$   $\rightarrow$   $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$   $\searrow$

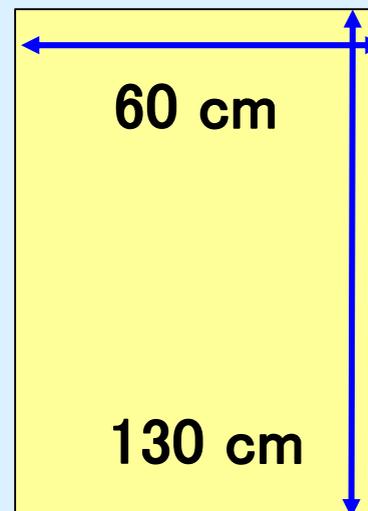
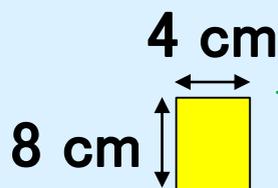
陰イオン交換膜の抵抗 [ $\Omega \text{ cm}^2$ ]

現行と比較し同程度の $T_{\text{Cl}}^{\text{SO}_4}$ が得られた

- **超高分子量ポリエチレン**を基材として用い、**電子線グラフト重合法**による製塩用イオン交換膜の合成法を確立した
  - 製造した膜は現行膜と比較し、**低電気抵抗で高濃度に濃縮できた**
- 
- 製塩用陰イオン交換膜の選択透過性能を付与する架橋剤として**TMHDA**を選定した
  - 製造した膜は現行膜と比較し、同等の**選択透過性能を示した**

1. 次世代イオン交換膜開発の経緯
2. 次世代イオン交換膜開発の目的
3. 電子線グラフト重合法を用いた  
次世代イオン交換膜の合成法の検討
4. **スケールアップ技術の開発  
および工程試験**

## スケールアップ 技術の開発



ラボスケール

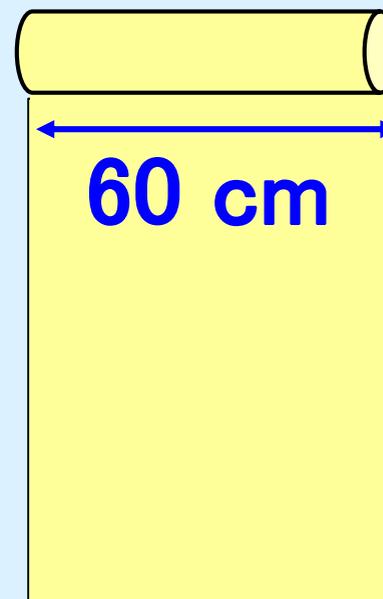
ハーフサイズ

## スケールアップ 技術の開発

**ロール形状基材**を用いた  
製造装置の設計、試作

**大型製造装置の試作**

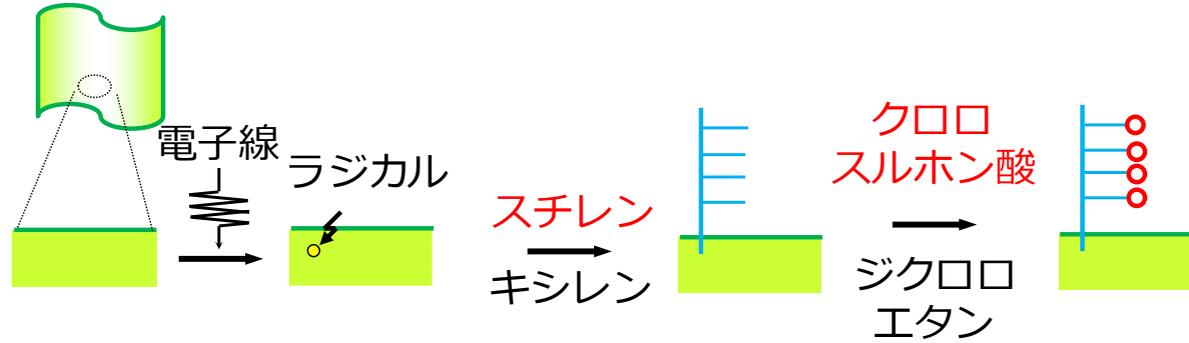
**イオン交換膜の製造**



➔ 工程試験

ハーフサイズ

# 製造装置の試作（陽イオン交換膜）



## 電子線照射装置

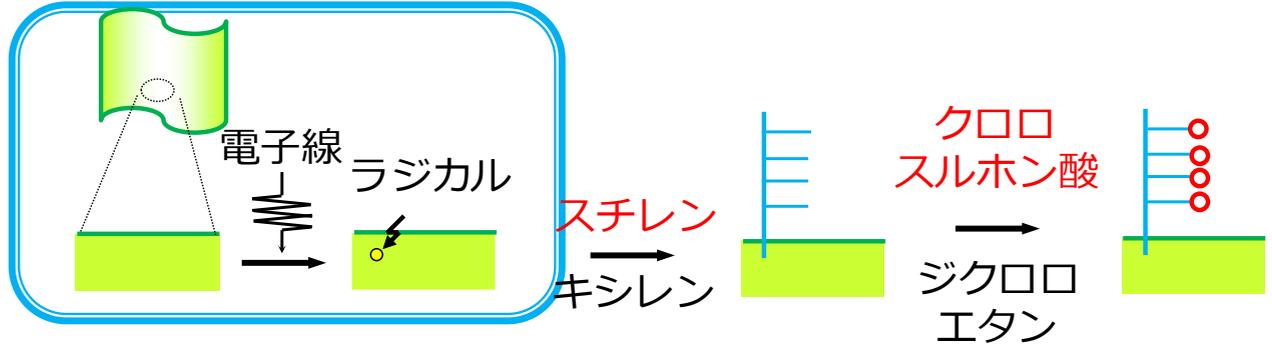


## グラフト 重合装置



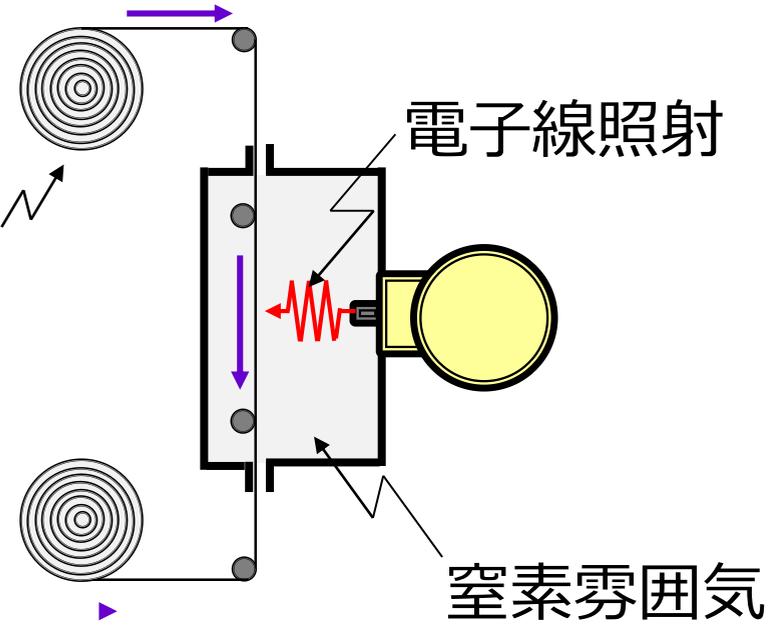
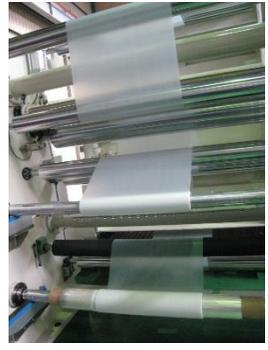
## 陽イオン交換基 導入装置

# 製造装置の試作（陽イオン交換膜）



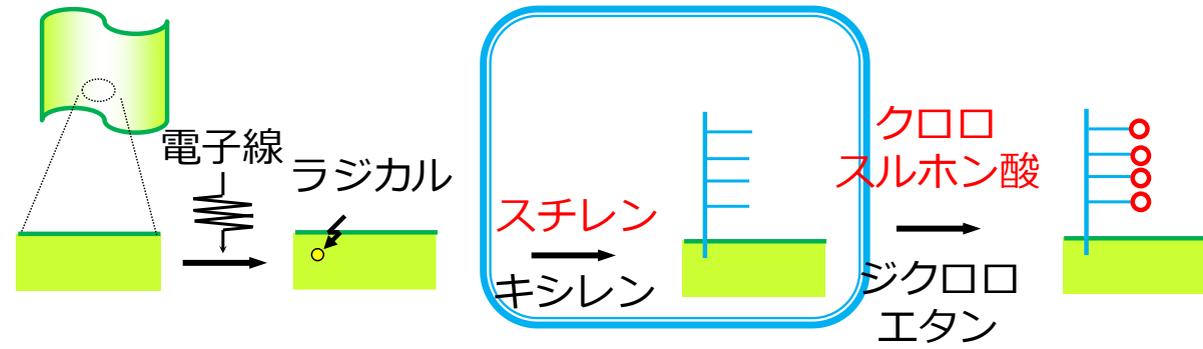
## 電子線照射装置

超高分子量PE

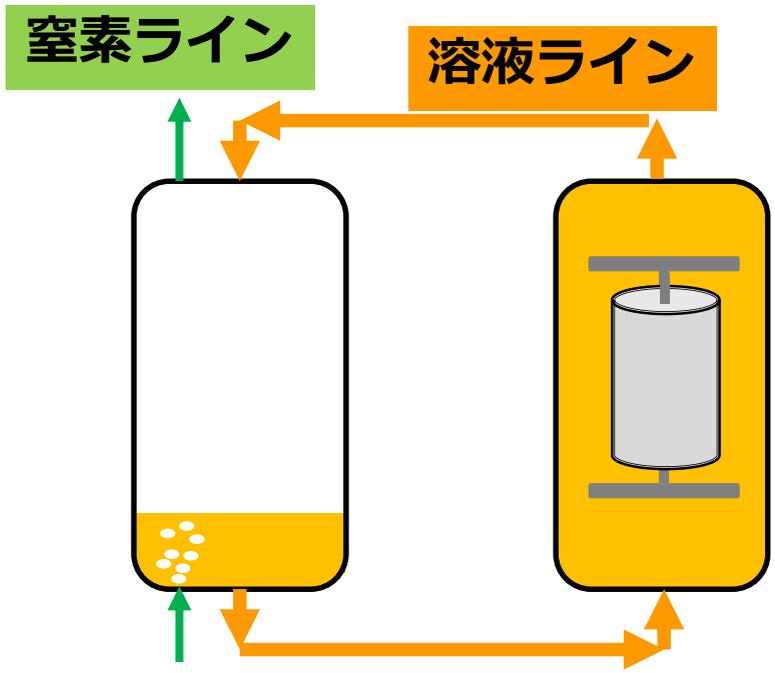


# 幅60cmのフィルムに連続的な照射が可能

# 製造装置の試作（陽イオン交換膜）

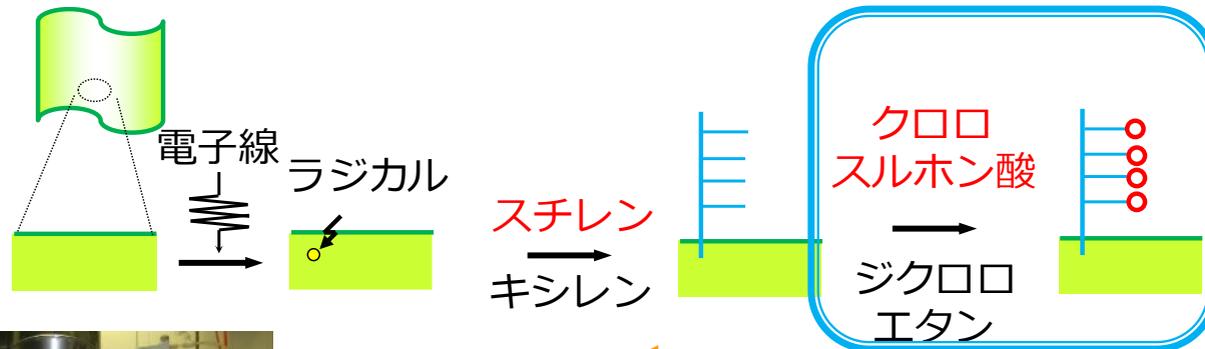


## グラフト重合装置

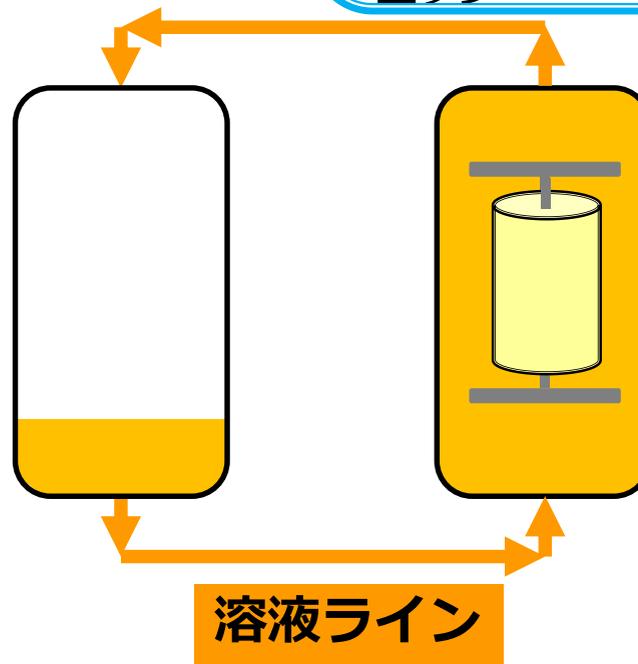


幅60cmのフィルムを1バッチ100mまで処理可能  
系内の酸素を重合を阻害しない濃度まで低減できる構造

# 製造装置の試作（陽イオン交換膜）

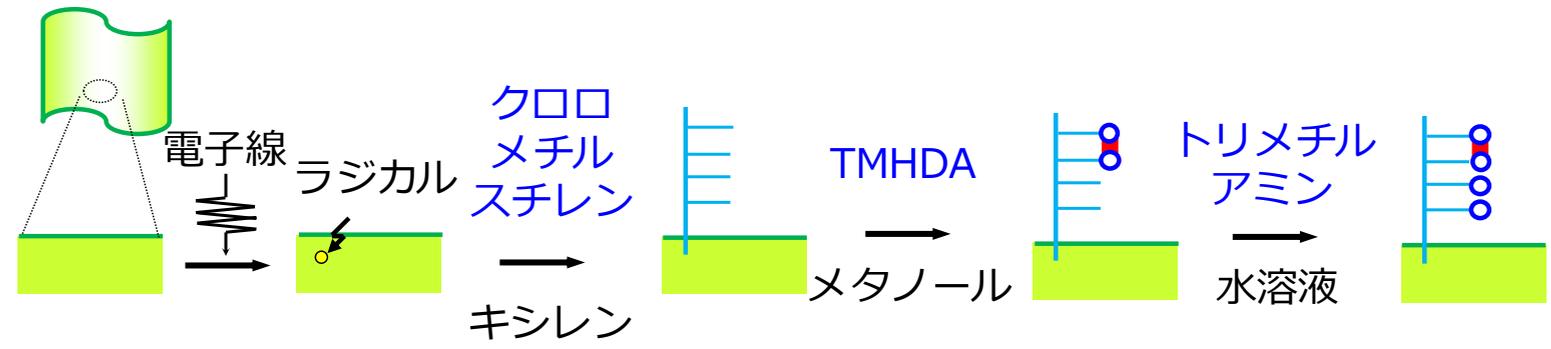


## 陽イオン交換基 導入装置



幅60cmのフィルムを1バッチ50mまで処理可能  
装置材料にはフッ素樹脂を使用（耐酸、耐有機溶媒）

# 製造装置の試作 (陰イオン交換膜)



## 電子線照射装置

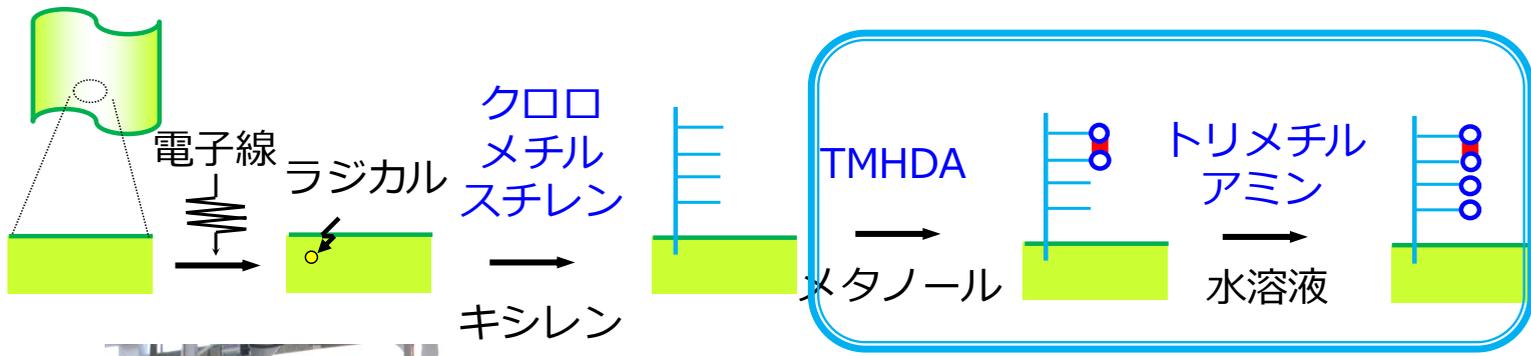


## グラフト重合装置

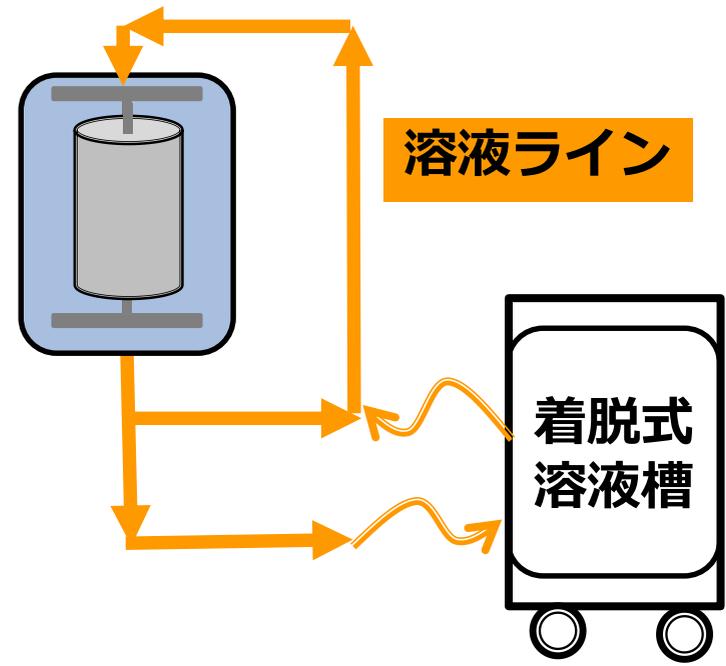


## 陰イオン交換基導入装置

# 製造装置の試作（陰イオン交換膜）



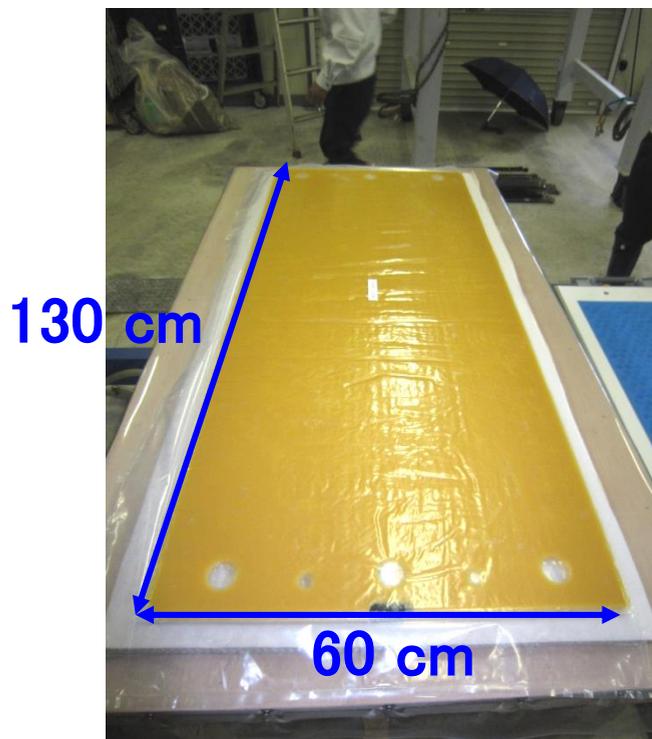
## 陰イオン交換基 導入装置



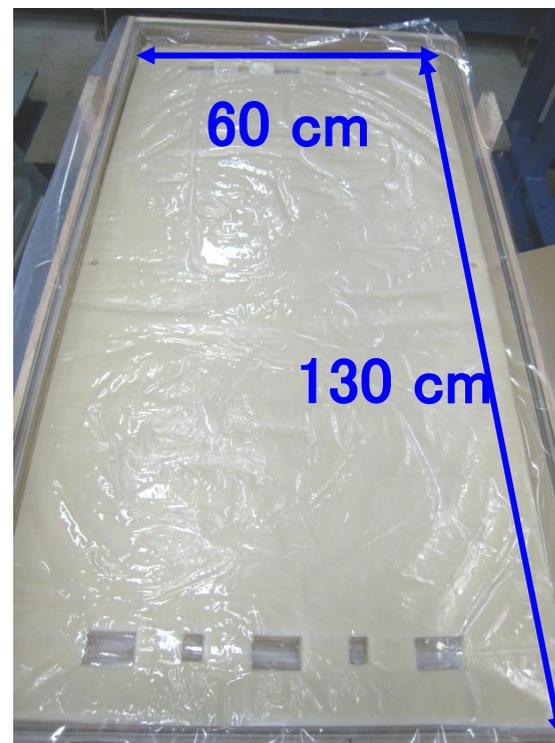
幅60cmのフィルムを1バッチ100mまで処理可能  
悪臭対策のため、着脱式溶液槽を利用

# 得られたイオン交換膜の外観

## 次世代陽イオン交換膜



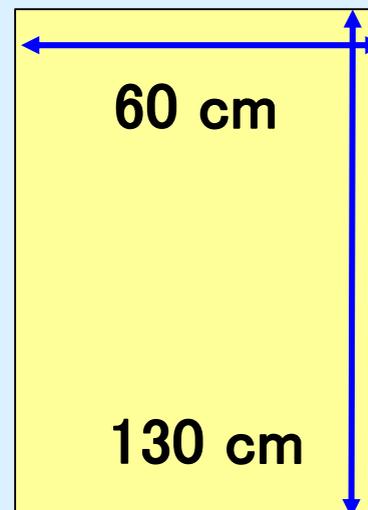
## 次世代陰イオン交換膜



**ロール形状基材**を用いた製造方法を確立できた

## スケールアップ 技術の開発

**ロール形状基材**を用いた  
製造方法を確立



➡ 工程試験

ハーフサイズ

# 製塩メーカーにおける工程試験

場所： ナイカイ塩業株式会社様 敷地内（岡山県）

実用化モデル電気透析装置を用いて工程試験を実施



ナイカイ塩業株式会社様 HPより

## (1) 濃縮性能

低電気抵抗で高濃度に濃縮できること

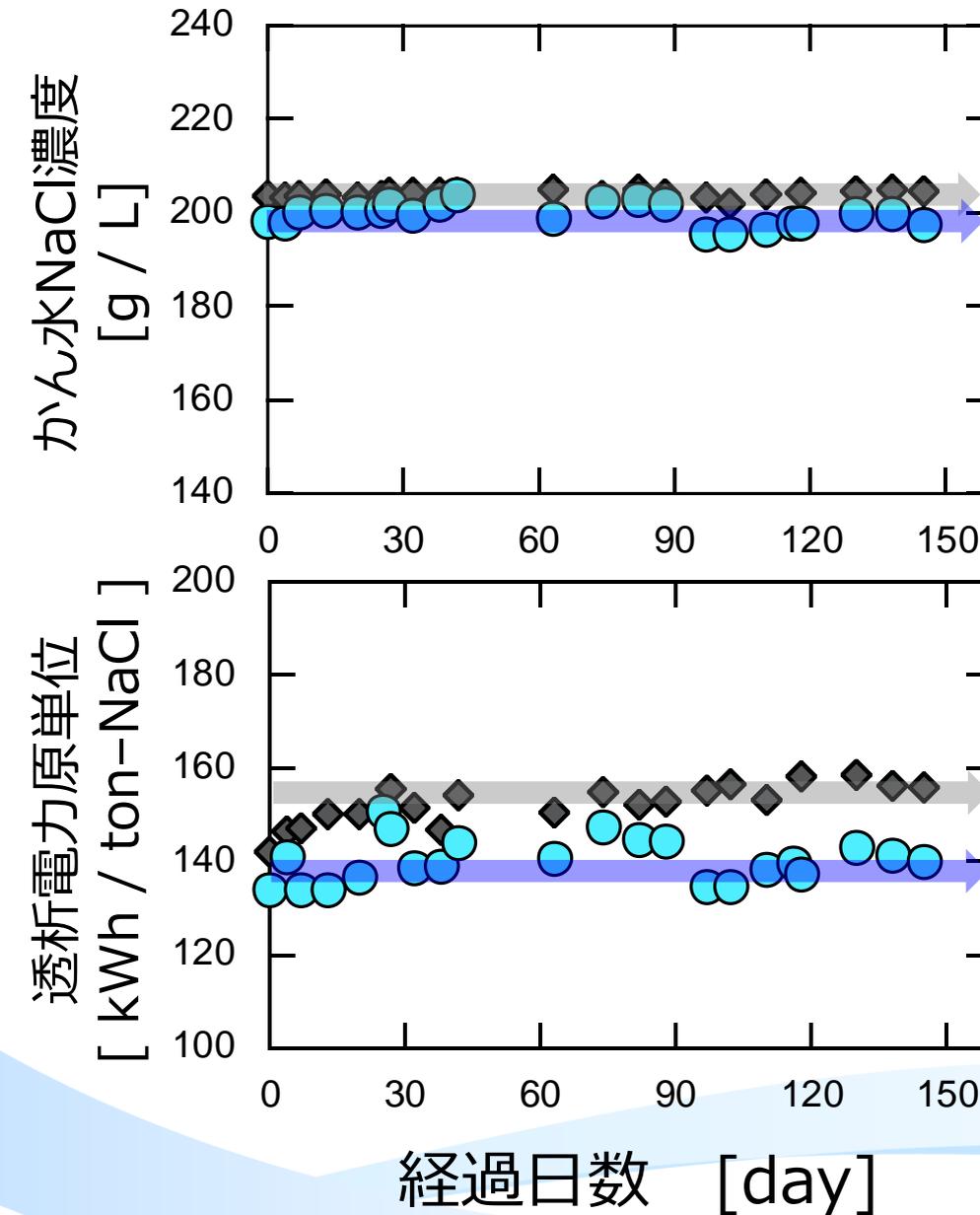
## (2) 長期安定性

上記運転性能が長期にわたって維持されるか

## (3) 選択透過性能

長期運転中にスケールトラブルが発生しないか

# 工程試験結果



- 次世代イオン交換膜
- ◆ 現行イオン交換膜

かん水NaCl濃度は現行イオン交換膜とほぼ同等であった

消費電力は現行イオン交換膜と比較し10%低減した

かん水NaCl濃度および消費電力は140日間にわたり安定であった

140日経過後膜解体時にスケールは見られなかった

## (1) 濃縮性能

現行イオン交換膜と比較し向上した

## (2) 長期安定性

140日にわたり安定した濃縮性能を示した

## (3) 選択透過性能

スケールの発生を抑制できた

## スケールアップ技術の開発

- ロール形状基材を用いた製造方法を確立した
- 上記装置を用いて次世代イオン交換膜を製造した

## 工程試験

- 次世代イオン交換膜の濃縮性能は現行膜と比較し向上した
- 次世代イオン交換膜は140日にわたり  
安定した濃縮性能を示した
- 次世代イオン交換膜は選択透過処理を施すことにより  
スケールの発生を抑制できた

- 超高分子量ポリエチレンを基材として用い電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜の合成法を確立した
- ロール形状基材を用いた電子線グラフト重合法による製塩用イオン交換膜の製造方法を確立した
- 上記装置を用いて製造した次世代イオン交換膜は現行膜と比較し、高い濃縮性能を示した  
また、140日間にわたり安定した性能を示し、スケールトラブルも発生しなかった

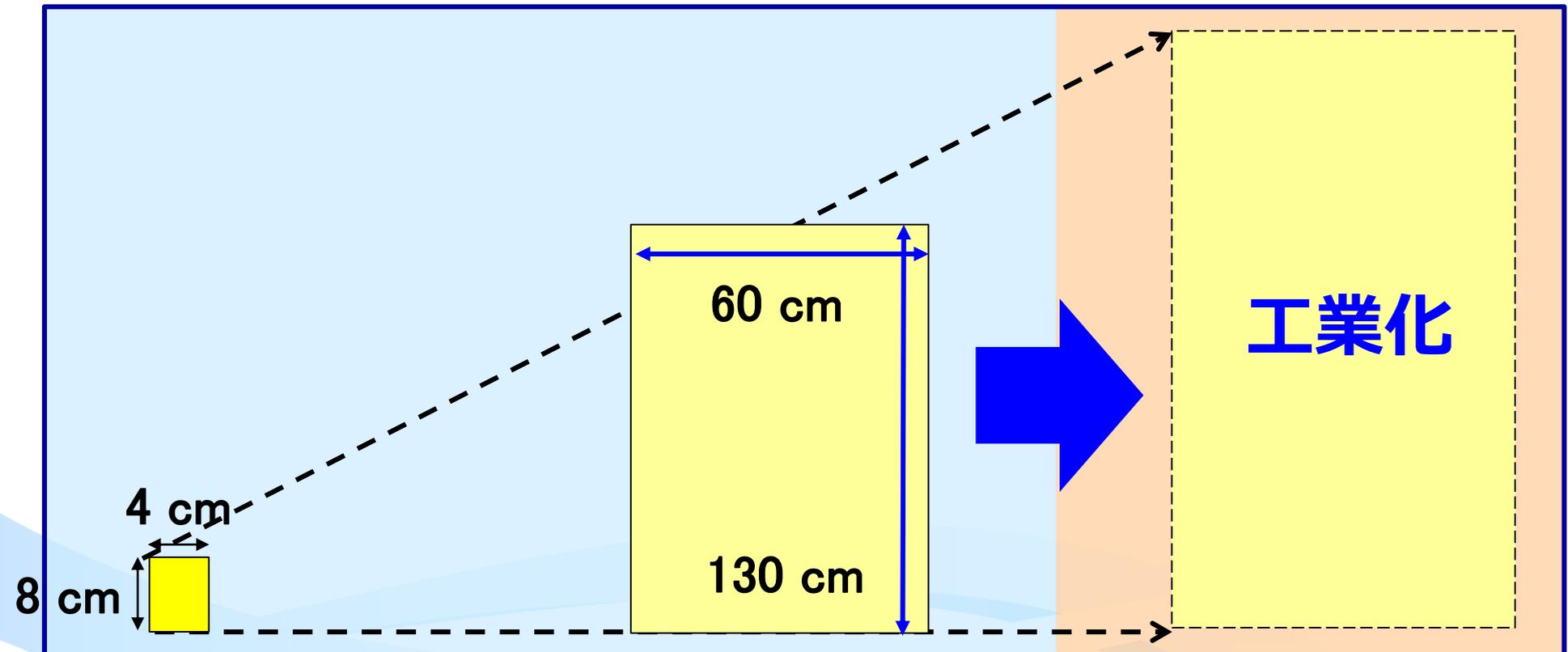
## プロジェクト研究終了後

膜メーカー2社に工業化に関する共同研究を打診

⇒AGCエンジニアリング株式会社と工業化に向けて共同研究を実施

プロジェクト研究

共同研究



## 近年の海水総合研究所における イオン交換膜開発に関する検討

平成18年4月～平成23年3月

塩製造技術高度化研究開発事業（プロジェクト研究）

平成23年6月～平成25年1月

陽・陰イオン交換膜への1価イオン選択透過性付与に  
関わる処理条件の最適化

平成25年2月～

製塩用次世代膜の工業化に関する研究

AGCエンジニアリング株式会社との共同研究

次世代イオン交換膜の歴史は始まったばかりである

海水総合研究所では、引き続き製塩用イオン交換膜の研究に取り組んでいく

## 研究報告

吉川直人, 塩製造技術高度化研究開発事業2006年度報告, 海水総合研究所研究報告, **9**, 48-50 (2007)  
吉川直人, 塩製造技術高度化研究開発事業2007年度報告, 海水総合研究所研究報告, **10**, 25-28 (2008)  
吉川直人, 塩製造技術高度化研究開発事業2008年度報告, 海水総合研究所研究報告, **11**, 36-42 (2009)  
吉川直人, 塩製造技術高度化研究開発事業2009年度報告, 海水総合研究所研究報告, **12**, 55-60 (2010)  
吉川直人, 塩製造技術高度化研究開発事業最終報告, 海水総合研究所研究報告, **13**, 21-40 (2011)

## 特許

永谷 剛, 吉川直人, 大村信彦, 製塩用陽イオン交換膜およびその製造方法, 特開2008-255350 (2008)  
永谷 剛, 吉川直人, 製塩用陰イオン交換膜およびその製造方法, 特開2008-255351 (2008)  
永谷 剛, 吉川直人, 大村信彦, 製塩用陽イオン交換膜およびその製造方法, 特開2009-256638 (2009)  
永谷 剛, 加留部智彦, 一価陰イオン選択透過性製塩用陰イオン交換膜及びその製造方法, 特開2012-201693 (2012)

## 発表

永谷 剛, 加留部智彦, 吉川直人, 電子線グラフト重合法による次世代イオン交換膜の開発(第1報), 日本海水学会第60年会研究技術発表講演要旨集, 42-43, (2009)  
永谷 剛, 加留部智彦, 吉川直人, 大村信彦, 土田 清, 電子線グラフト重合法による次世代イオン交換膜の研究開発(第2報), *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**, 140 (2010)  
加留部智彦, 永谷 剛, 吉川直人, 土田 清, 浅田勝利, 電子線グラフト重合法による次世代イオン交換膜の研究開発(第3報), *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **65**, 140 (2011)  
永谷 剛, 加留部智彦, 吉川直人, 土田 清, 浅田勝利, 電子線グラフト重合法による次世代イオン交換膜の研究開発(第4報), *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **65**, 141 (2011)  
永谷 剛, 加留部智彦, 吉川直人, 土田 清, 浅田勝利, 電子線グラフト重合法による次世代イオン交換膜の研究開発(第5報), *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **66**, 123 (2012)  
T. Nagatani, T. Karube, and N. Yoshikawa, Development of Ion-Exchange Membrane Using an Electron-Beam-Induced Graft Polymerization Method, 9th World Congress of Chemical Engineering (2013)  
永谷 剛, 「電子線グラフト重合法を用いたイオン交換膜の開発」永谷、平成27年度一般社団法人先端膜工学研究推進機春季講演会・膜工学サロン(2016)  
T. Nagatani, T. Karube, and N. Yoshikawa, DEVELOPMENT OF ION-EXCHANGE MEMBRANE USING AN ELECTRON-BEAM-INDUCED GRAFT POLYMERIZATION METHOD Program, RadTech Asia 2016, 45, Tokyo (2016)  
T. Nagatani, T. Karube, N. Yoshikawa, Development of Ion-Exchange Membrane Using an Electron-Beam-Induced Graft Polymerization Method **2018 World Salt Symposium**, Paper ID: WSS18-046, Utah (2018)  
永谷 剛, 「わが国固有の塩作り「イオン交換膜製塩法」一次世代イオン交換膜の開発一」電気透析および膜技術研究会シンポジウム(2018)  
永谷 剛, 「電子線グラフト重合法を用いた省エネルギー製塩用イオン交換膜の開発」ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム(2019)

## 投稿論文

T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (I) Cation-Exchange Membranes, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**, 300-307 (2017) (Japanese)  
T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (II) Anion-Exchange Membranes, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **72**, 96-103 (2018) (Japanese)  
T. Nagatani, T. Sasaki and K. Saito, Production of Polyethylene-Based Ion-Exchange Membranes for Electrodialysis of Seawater Using Electron-Beam-Induced Graft Polymerization (III) Mono-Valent Anion Selective Anion-Exchange Membranes, *MEMBRANE*, **43**, 231-237 (2018) (Japanese)



## 次世代イオン交換膜の実用化に向けて

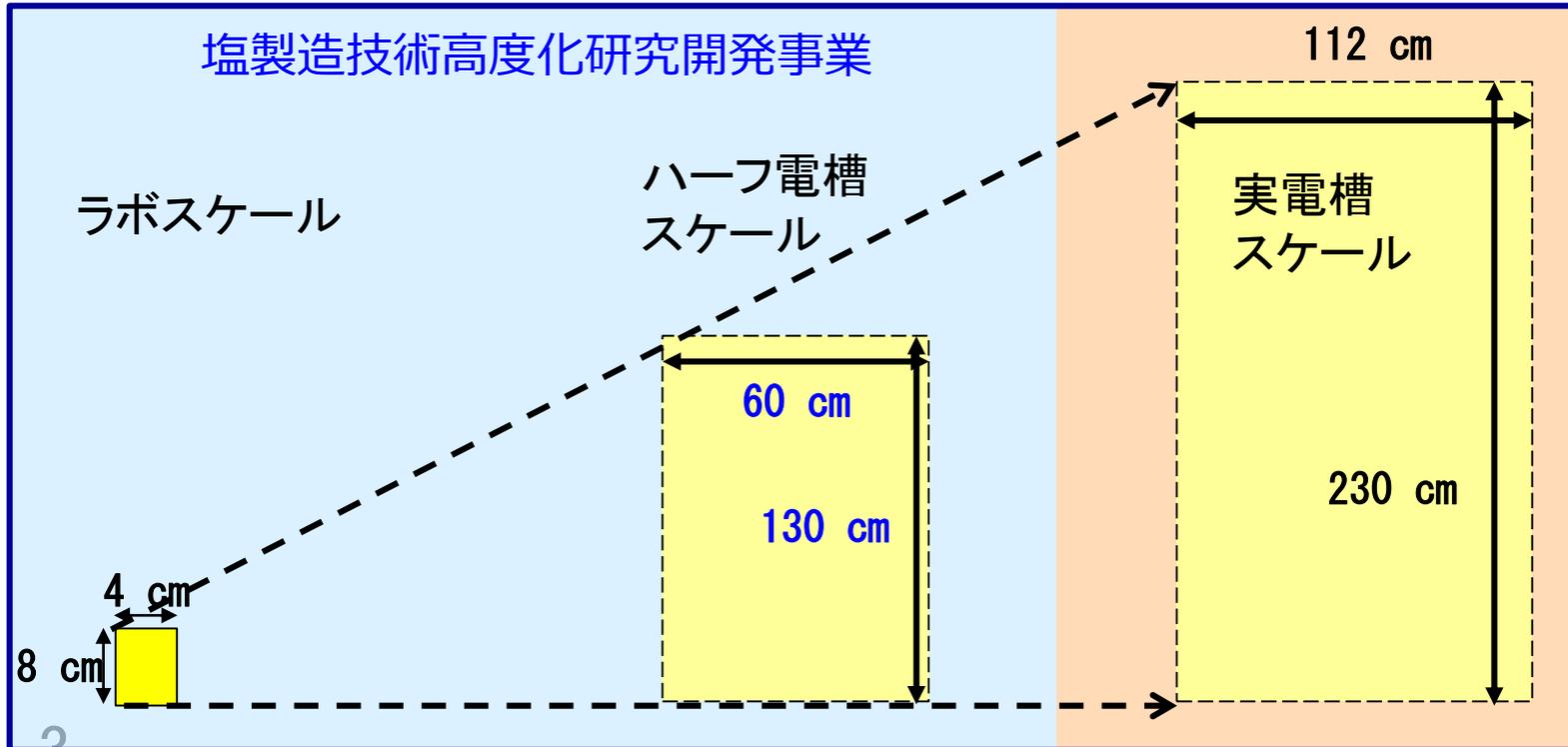
2019.12.6

AGCエンジニアリング株式会社

田柳 順一

1. 塩事業センター様との共同研究の経緯
2. 新膜の性能
3. FORBLUE™商品群のご紹介

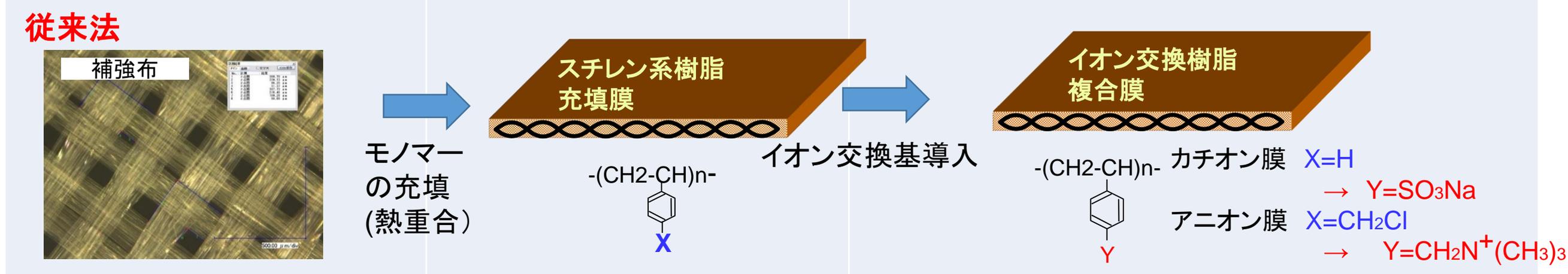
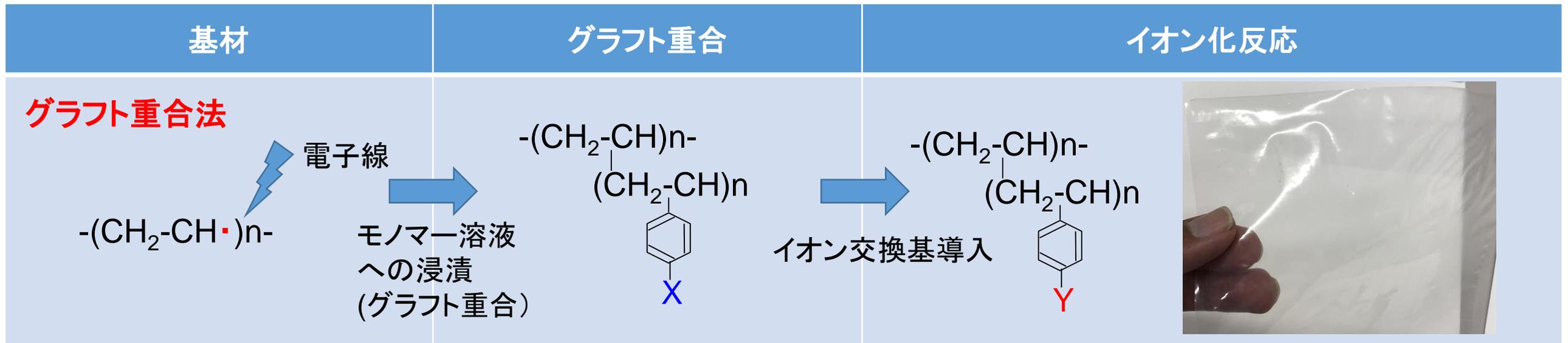
# 共同研究～商業生産までの経緯



## 実用化へ向けてのポイント

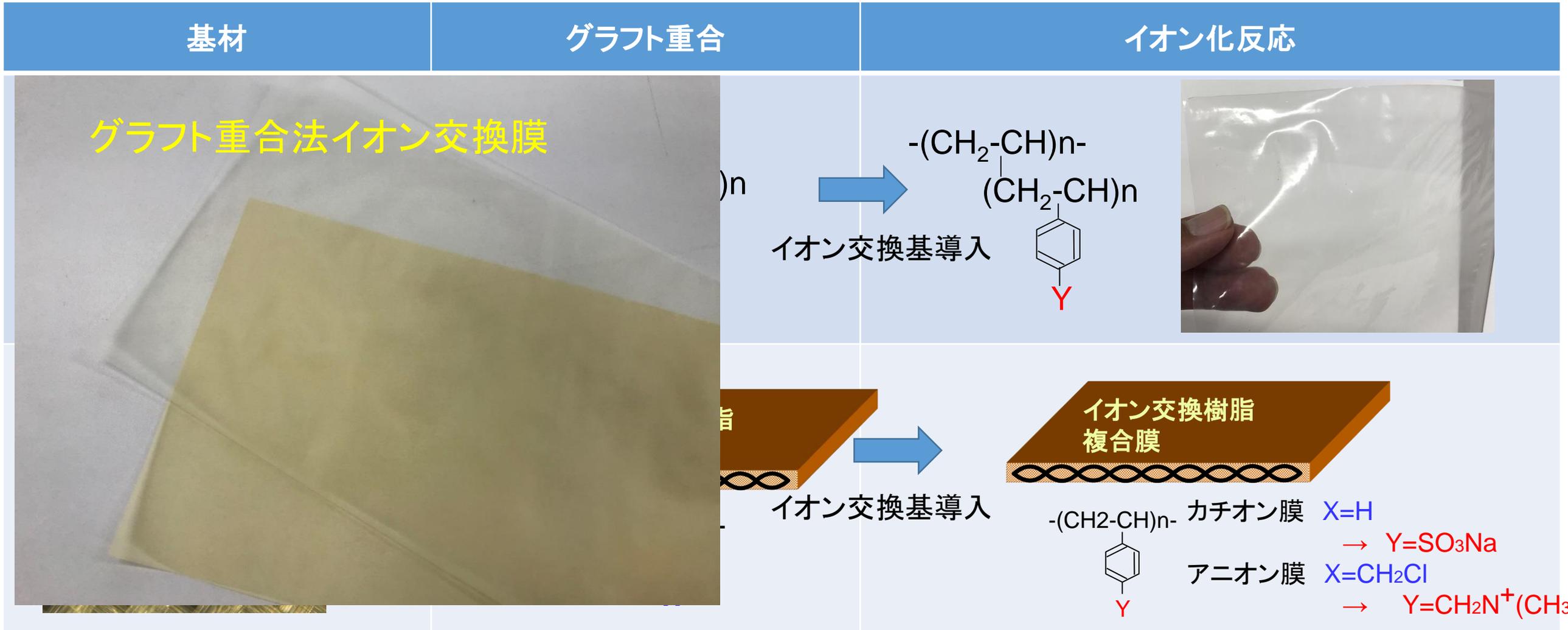
- 量産スケールでの製膜条件の最適化
- 製塩用次世代膜の  
パイロット電槽での評価  
実電槽実装テスト  
各テストフィードバックと改良

# グラフト重合イオン交換膜とは



- ・ラジカル活性化(電子線照射)フィルムにスチレン系モノマーをグラフト重合後、イオン交換基を導入
- ・互いに非相溶な材料 (フィルム と イオン交換樹脂) を分子レベルで結合・均一に分散させることが可能
- ・フィルムのしなやかさを保持した非補強タイプのイオン交換膜(現行膜同等の性能)の開発に成功!

# グラフト重合イオン交換膜とは



- ・ラジカル活性化(電子線照射)フィルムにスチレン系モノマーをグラフト重合後、イオン交換基を導入
- ・互いに非相溶な材料 (フィルム と イオン交換樹脂) を分子レベルで結合・均一に分散させることが可能
- ・フィルムのしなやかさを保持した非補強タイプのイオン交換膜(現行膜同等の性能)の開発に成功!

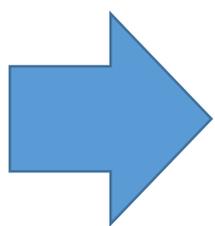
# 共同研究～商業生産までの経緯



開発当初:ハーフ電槽サイズ



新膜 実電槽サイズ(112×230cm)

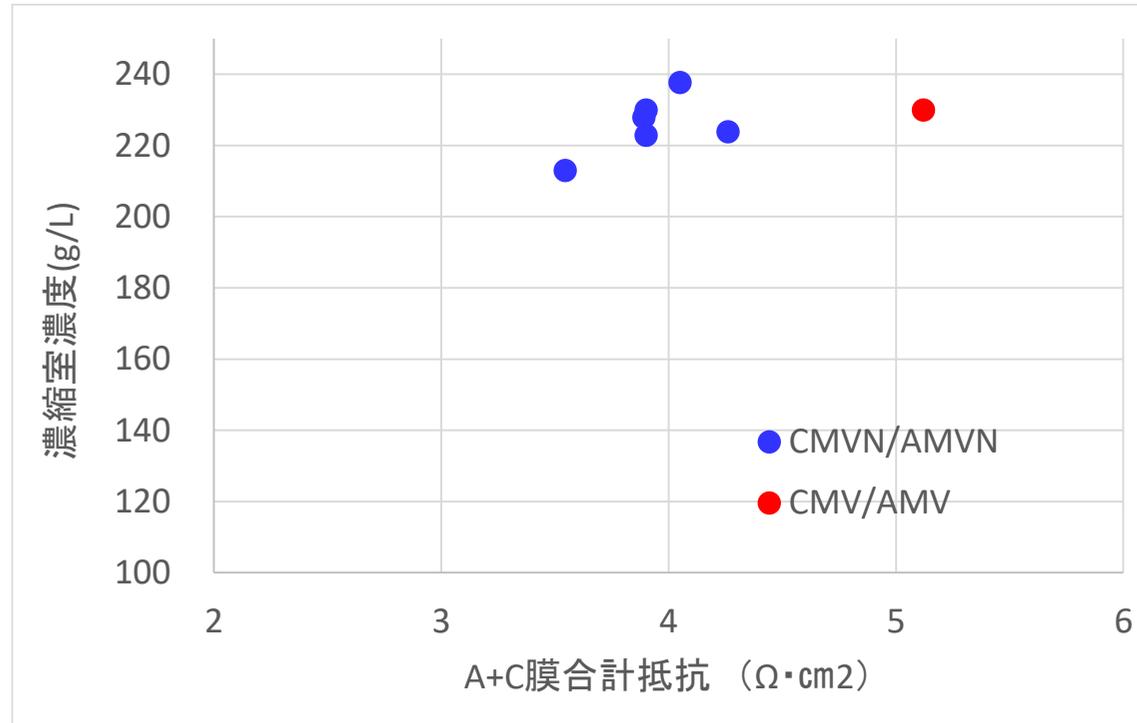


	旧セレミオン膜		新セレミオン膜	
	CMV	AMV	CMVN	AMVN
Type	CMV	AMV	CMVN	AMVN
Resistivity [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	2~4	1~4	1~3	1~3
Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	100~115	90~130	75~95	80~120
Transport Number [-]	>0.96	>0.96	>0.96	>0.96
Burst Strength [kPa]	200~240	200~250	230~270	260~300
Feature	brittle	brittle	flexible	flexible

最大の特徴はフィルムのような均質性としなやかさ  
 実電槽での取り扱いが容易  
 新膜は2019年より商業生産を開始

# 標準用途新膜 (CMVN/AMVN) の濃縮性能

※弊社独自NaCl水脱塩試験結果



グラフト重合法イオン交換膜の基本性能は、従来膜より高い濃縮性能を有する

ハーフスケール電槽 (60\*130cm)での性能評価結果

対現行膜 比率 組合せ	濃縮液 Cl濃度	電力原単位
新C膜／新A膜	1.14	0.94
現行C膜／現行A膜	1.00	1.00

※現行膜を1.0としての相対比較値

- ◆新膜は現行膜と比較し
  - 高い濃縮性能
  - 低い電力原単位
- ◆1価イオン選択透過性は セレミオン現行膜と同等
- ◆性能は120日間安定に推移

次世代膜(セレミオン膜)は、AGC株式会社FORBLUE™ファミリーとして AGCエンジニアリングが販売します

商品名	セレミオン®	フレミオン®	FORBLUE™ Sシリーズ	サンセップ®
構造上の特徴	炭化水素系 陽／陰イオン交換膜	パーフルオロ 陽イオン交換膜	パーフルオロ 陽イオン交換膜	フッ素系樹脂 中空系モジュール
主な用途	 <p>海水濃縮(製塩) 廃水処理、酸回収</p>	 <p>食塩電解 (苛性ソーダ製造)</p>	 <p>水電解・燃料電池 レドックスフロー電池</p>	 <p>空気(ガス)の加湿・除湿 (例: 計装エアー除湿)</p>
取り扱い	AGCエンジニアリング	AGC化学品カンパニー	AGC化学品カンパニー	AGCエンジニアリング

FORBLUE™の詳細は <http://www.agc-chemicals.com/jp/ja/fluorine/products/forblue/>

ご清聴ありがとうございました