

塩製造技術高度化研究開発事業 2007 年度報告

吉 川 直 人

Research and Development Project for High-Degree Seawater Concentration Process for Salt-Manufacturing Technology: Annual Research Report 2007

Naohito YOSHIKAWA

1. 緒 言

イオン交換膜法製塩工場の採かん工程における大きな課題である透析電力原単位低減、海水の高濃度濃縮、電気透析装置（以下、電槽）の解体洗浄間隔の延長に向け、平成18年度より5ヶ年計画で、次世代イオン交換膜の開発、合理的・効率的な採かん工程の構築に取り組んでいる¹⁾。

2年目の今年度は、昨年度に引き続き、次世代イオン交換膜合成の基礎的検討を海水研開発推進グループ、千葉大学、東京工業大学において実施するとともに、スケールアップの検討を開始した。一方、合理的・効率的な採かん工程の構築に向け、高速ろ過装置の工程試験を継続するとともに、電槽構造の最適化検討を開始した。

2. 次世代イオン交換膜の開発

図1に次世代イオン交換膜開発の進め方を示す。今年度は、昨年度に引き続き、電子線グラフト重合法、細孔フィ

リング法による膜合成の基礎的検討を実施し、開発手法を決定した。また、電子線グラフト重合法については、スケールアップの検討を開始した。

2.1 基礎的検討

膜の濃縮性能の向上を図るとともに、長期安定性、膜の強度、膜の寸法安定性について検討し、膜の実用性を評価した。

1) 濃縮性能

膜の濃縮性能は膜抵抗の測定（25℃）と、有効膜面積8 cm²の小型電気透析装置を用いた濃縮試験（供給溶液NaCl 0.5 mol/l、電流密度3 A/dm²、25℃）により評価した。

図2に電子線グラフト重合法、細孔フィリング法により合成した陽・陰イオン交換膜の抵抗の和とかん水Cl濃度との関係を示す。

いずれの方法を用いた場合においても、目標値に近い濃縮性能を示す膜の合成が可能であった。

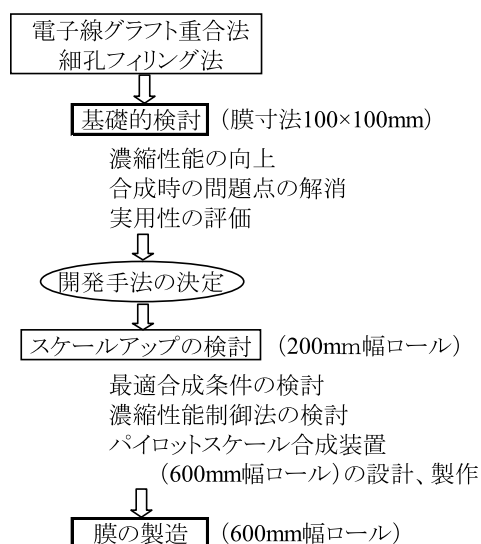


図1 次世代イオン交換膜開発の進め方

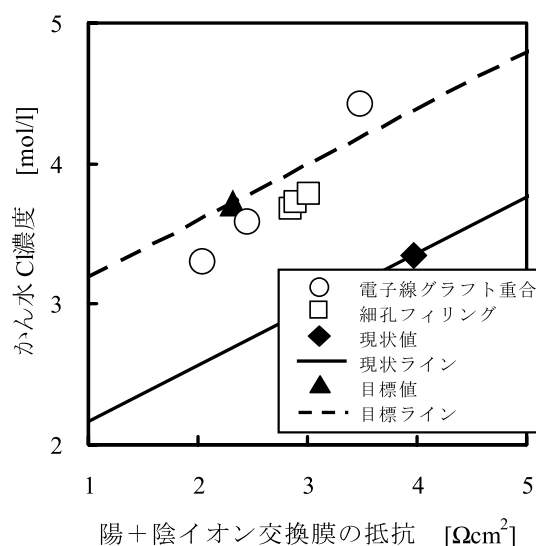


図2 膜の濃縮性能

2) 膜の強度

膜の強度測定には、(株)オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTG-1210 を用いた。試験片は 5×50 mm の短冊型とし、引っ張り速度 5 cm/min で荷重と伸度との関係を測定した。

図 3 に最大点荷重と荷重/伸度との関係を示す。最大点荷重は膜の強度を表し、荷重/伸度は膜の伸びにくさを表す。膜のハンドリング性を考慮した場合、強度が高く、伸びにくいことが必要であり、目標ラインの右上の領域にあることが望ましい。

電子線グラフト重合法を用いた場合、概ね目標領域の強度が得られた。一方、細孔フィリング法を用いた場合には、使用した基材が薄いため、荷重/伸度は小さく、伸びやすかった。

3) 長期安定性

合成した膜の長期安定性を評価するため、1) 項に示し

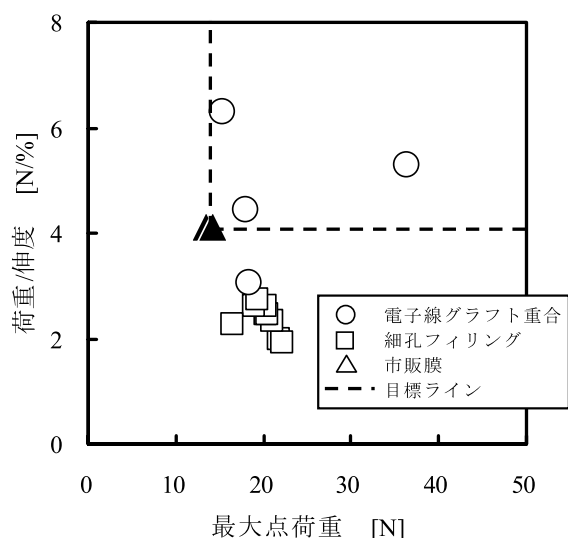


図 3 膜強度の測定結果

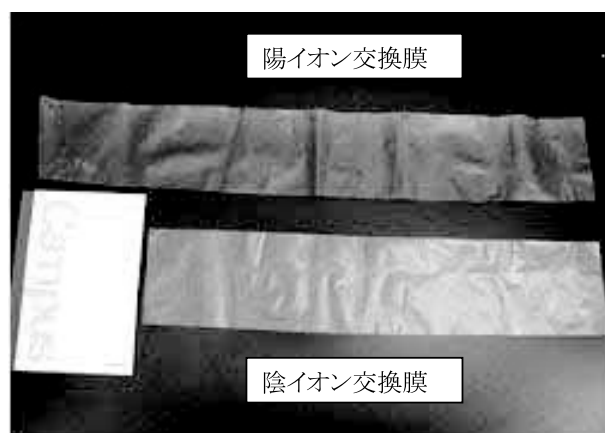


図 4 ロール合成膜の写真

た濃縮試験を 2 週間程度連続で実施した。電子線グラフト重合法、細孔フィリング法のいずれについても膜の濃縮性能は変化せず、現在までのところ膜の劣化は見られなかった。

4) 寸法安定性

電気透析装置装着時の膜の安定性について評価するため、寸法変化率を測定した。寸法変化率は 0.5 mol/l と 3.5 mol/l の NaCl 溶液に膜を浸漬させた時の膜の寸法変化の度合いを表し、この値が小さい程寸法安定性は良好である。

電子線グラフト重合法については、低グラフト率の膜において、寸法変化率は市販膜と同等であった。一方、細孔フィリング法については、市販膜と比較して寸法変化率は十分に小さく、寸法安定性は良好であった。

5) 開発シーズの選定

以上の基礎的検討の結果より、電子線グラフト重合法については、濃縮性能、実用性ともに良好であった。一方、細孔フィリング法については、使用した基材が薄く、膜の強度に問題があった。現在のところ、開発に適した厚い基材の入手は不可能なため、電子線グラフト重合法を次世代イオン交換膜の開発シーズとして選定し、細孔フィリング法については、将来に向け膜合成技術を確立しておくこととした。

2.2 スケールアップの検討

電子線グラフト重合法による膜合成のスケールアップに向け基礎的な知見を得るため、 $10 \times 85 \text{ cm}$ のロール状基材を用いて合成を試みた。図 4 に合成した膜の写真を示す。グラフト重合、イオン交換基導入時における膜の形状安定性は良好であった。また、膜の濃縮性能も基礎的検討において合成した膜と同等であった。

3. 合理的、効率的な採かん工程の構築

電槽の解体洗浄間隔の延長に向け、当所が開発した高速ろ過装置による海水の清澄化を起点とした合理的、効率的な採かん工程の構築に取り組んでいる。図 5 に構築に向けた考え方を整理する。

今年度は、高速ろ過装置の工程試験を継続するとともに、水質評価法の検討、電槽構造の最適化検討を開始した。

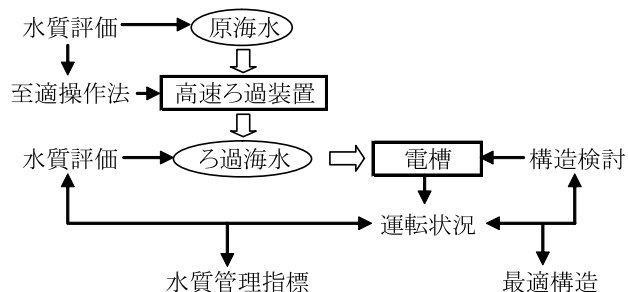


図 5 採かん工程の構築に向けた考え方

3.1 高速ろ過装置の開発

これまでに図 6 に示すパイロットスケール装置を構築し、安定運転を実現した。

また、これとは別に製塩工場 2 工場において工程試験を実施し、種々の海水水質に対する至適操作法を確立するとともに、電槽への濁質付着の低減に有効であることを明らかにした。

残された課題は、原海水水質の変動に対して迅速に対応し、至適操作を実現することであり、これについては、積分球濁度計等の水質評価装置を利用し、検討する。

3.2 ろ過海水水質管理指標の検討

前項で述べた高速ろ過装置は電槽への濁質付着の低減に

有効であったが、ろ過海水水質評価には、これまで濁質全体を測定するレーザー濁度計だけを用いており、これによる水質管理で十分であるかについては不明である。

そこで、水質管理指標を明確にするため、レーザー濁度計に加え、有機物全体を測定する TOC 計、簡易に一部の有機物を測定する UV 計、富栄養化の指標となる全窒素、全リンを測定する TN、TP 計を用い、海水水質と濁質付着との関係について検討を開始した。

図 7 に一例として、日本電色(株)製レーザー濁度計 NP-500T を用いて測定した高速ろ過海水、2 段砂ろ過海水の濁度の経時変化を示す。

今後は、検討を継続し、これらの水質評価装置から水質管理に適した装置を選定し、管理指標の明確化を図る。

3.3 電槽構造の検討

解体洗浄間隔を延長するためには、清澄な海水を電槽に



図 6 高速ろ過装置

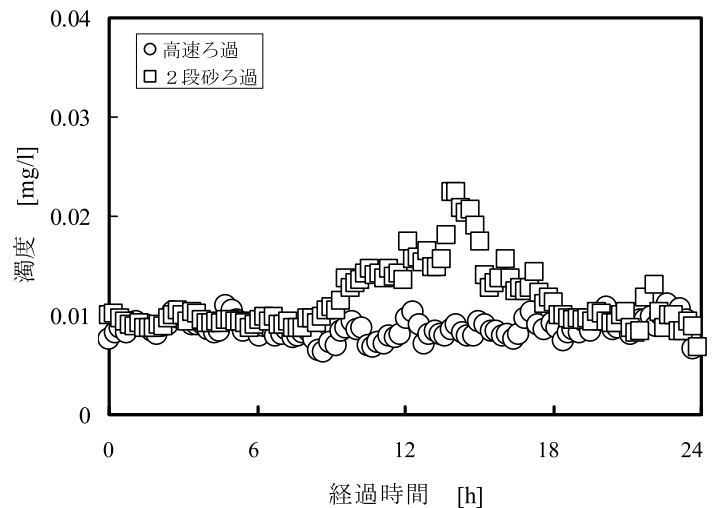


図 7 ろ過海水濁度測定結果

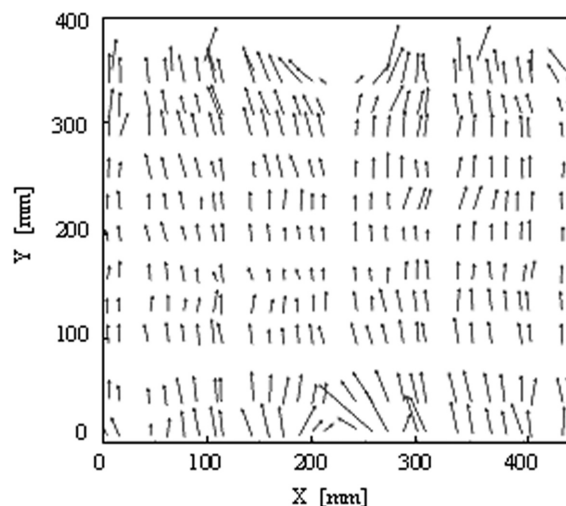


図 8 流速分布測定例

供給するとともに、電槽構造、特に海水を供給する脱塩室の構造を最適化することが重要である。

最適化には、脱塩室における海水の分散状態を把握する必要があり、それには流速分布を測定する技術が必要である。

図 8 にダンテック・ダイナミクス(株)製 LDV 流速計を用いて、モデル化した脱塩室の流速分布を測定した例を示す。

本装置は、微小な箇所の測定が可能であるため、厚さが薄く、スパーサーネットが内部に装着された脱塩室の流速分布の測定に対応可能であった。

今後は、流速分布測定結果と電槽運転との関係を検討し、電槽構造の最適化を図る。

4. 結 言

塩製造技術高度化研究開発事業において実施した次世代イオン交換膜の開発、合理的・効率的な採かん工程の構築の概要について述べた。

次世代イオン交換膜の開発については、基礎的検討により開発手法を決定し、スケールアップの検討を開始した。また、採かん工程の構築については、高速ろ過装置の工程試験を継続するとともに、電槽構造の検討、水質管理指標の検討を開始した。

2008 年度は、次世代イオン交換膜合成のスケールアップについて検討するとともに、パイロットスケールの合成装置を設計、製作する。一方、採かん工程の構築については、高速ろ過装置の原海水水質変動への対応を検討するとともに、ろ過海水の水質管理指標の明確化を図る。また、電槽構造の最適化検討を継続し、最適構造を明らかにする。

引 用 文 献

- 1) N. Yoshikawa, "Research and Development Project for High-Degree Seawater Concentration Process for Salt-Manufacturing Technology : Annual Research Report 2006", *Research Institute of Salt and Sea Water Science the Salt Industry Center of Japan*, **9**, pp.48-50 (2007).