塩製造技術高度化研究開発事業 2008 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 2008

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1-3).

3年目の今年度は、次世代イオン交換膜の開発については、膜合成法の最適化、膜の選択処理法について検討した。また、膜合成のスケールアップの検討を実施し、パイロットスケール膜合成装置を構築した。

一方, 合理的・効率的な採かん工程の構築に向け, 高速 ろ過装置の実用化検討を継続するとともに, 電槽構造の最 適化検討, ろ過海水の水質管理に関する検討を実施した.

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. これま

での検討から、電子線グラフト重合法を開発手法に選定するとともに、膜の濃縮性能、実用性が良好であった超高分子量ポリエチレンフィルムを開発用基材として選定した³⁾. 今年度は、膜合成法の最適化、膜の選択処理について検討するとともに、ベンチスケール膜合成装置を用いてスケールアップの検討を実施し、パイロットスケール膜合成

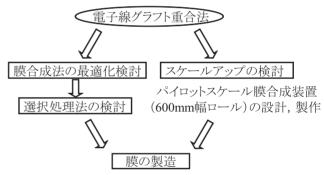


図1 次世代イオン交換膜開発の進め方

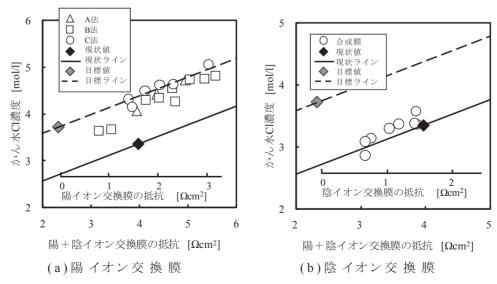
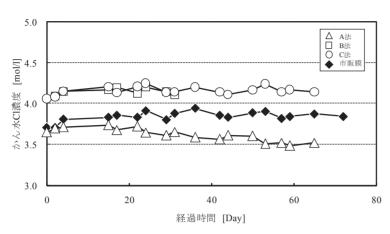


図2 膜の濃縮性能

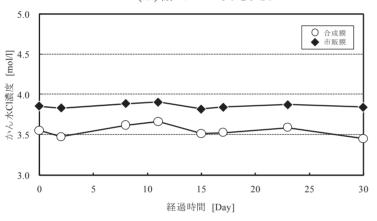
装置を構築した.

2.1 膜合成法の最適化検討

超高分子量ポリエチレン基材を用いる電子線グラフト重合法の最適化について検討した. 陽イオン交換膜に関して



(a)陽イオン交換膜



(b)陰イオン交 換 膜

図3 長期濃縮試験結果

は、3種類の合成法について、陰イオン交換膜に関しては、これまでの検討結果から選定した1種類の方法について、陽・陰イオン交換膜の濃縮性能、濃縮性能の長期安定性、膜の強度、寸法安定性を評価することにより検討した.

2.1.1 膜の濃縮性能

膜の濃縮性能は膜抵抗の測定(NaCl 0.5 mol/l, 25 \mathbb{C})と,有効面積 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 \mathbb{C})により評価した.なお,濃縮試験において,陽イオン交換膜を評価する場合の対イオン交換膜には,AGC (㈱製の陰イオ交換膜 ASA(膜抵抗 2.4 Ω cm²)を,陰イオン交換膜を評価する場合の対イオン交換膜には,AGC (㈱製陽イオン交換膜 CSO (膜抵抗 2.4 Ω cm²)を用いた.

図2に合成した陽・陰イオン交換膜の抵抗の和とかん水 C1 濃度との関係を示す. 現状値, 現状ライン, 本プロジェクトの目標値, 目標ラインについても併せて示す1).

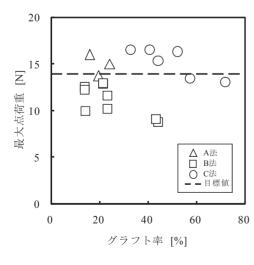
陽イオン交換膜については、C法で合成した膜の濃縮性能が最も高く、合成した陽イオン交換膜と市販膜を組み合わせた場合においても、目標ライン上を推移した。

陰イオン交換膜についても、現状ラインを超える 濃縮性能が得られた。

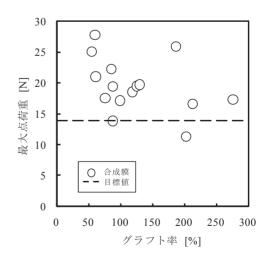
2.1.2 濃縮性能の長期安定性

膜の濃縮性能の長期安定性を評価するため、2.1.1項に示した装置,方法により濃縮試験を実施した. 図3に長期濃縮試験結果として,かん水Cl濃度の経時変化を示す.

陽イオン交換膜については、B法、C法を用いた場合には、長期安定性は良好であった. しかし、



(a)陽イオン交換膜



(b)陰イオン交換膜

図4 膜の強度

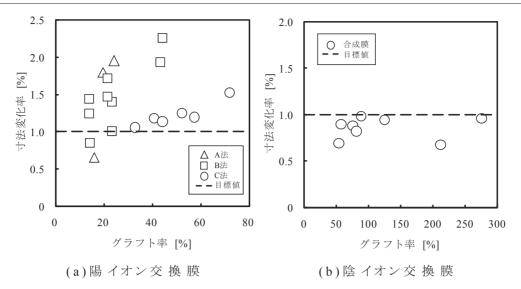


図5 膜の寸法安定性

A法を用いた場合には、濃縮性能は低下した.

一方, 陰イオン交換膜については, 1ヶ月間の 短期間ではあったが, 濃縮性能に低下は見られな かった.

2.1.3 膜の強度

膜のハンドリング性能を評価するため、(株)オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTG-1210を用いて引っ張り強度試験を実施した。試験片は5×50mmの短冊型とし、引っ張り速度5cm/minで最大点荷重を測定した。

図4にグラフト率と最大点荷重との関係を示す.目標値は、市販膜の最大点荷重とした.なお、グラフト率とは、基材単位重量当たりに重合したモノマー量を質量%で表わした値であり、重合の進行状況を表す.

陽イオン交換膜については、A法、C法を用いた場合において、目標値をほぼ達成した。陰イオン交換膜については、強度は高く、合成したほとんどの膜で目標値を達成した。

2.1.4 膜の寸法安定性

電気透析装置装着時の膜の寸法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.

図5 にグラフト率と寸法変化率との関係を示す. 目標値は、 市販膜の寸法変化率とした.

陽イオン交換膜については、C 法の寸法変化率が最も小さく、目標値と比較して多少高かったが、実用上問題のない値であった。除イオン交換膜については、すべての合成膜において、寸法変化率は目標値と比較して十分小さく、寸法安定性には問題はなかった。

表1 膜合成法の評価結果のまとめ (a) 陽イオン交換膜

| 合成法 濃縮性能 長期安定性 強度 寸法安定性 総合評価 A法 ○ × ○ △ × B法 ○ ○ △ △ C法 ○ ○ ○ ○ (b) 陰イオン交換膜 合成法 濃縮性能 長期安定性 強度 寸法安定性 総合評価 - ○ ○ ○ ○ | (u) 1% 1 4 1 2017/10 | | | | | | |
|--|----------------------|------|-------|-------------|-------------|-------------|--|
| B法 ◎ ○ △ △ △ △ △ C法 ◎ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ ○ | 合成法 | 濃縮性能 | 長期安定性 | 強度 | 寸法安定性 | 総合評価 | |
| C法 〇 〇 〇 (b) 陰イオン交換膜 | A法 | | × | \circ | \triangle | × | |
| (b) 陰イオン交換膜 | B 法 | 0 | 0 | \triangle | \triangle | \triangle | |
| | C 法 | 0 | 0 | \circ | 0 | 0 | |
| 合成法 濃縮性能 長期安定性 強度 寸法安定性 総合評価 - ○ ○ ○ ○ | (b) 陰イオン交換膜 | | | | | | |
| - 0 0 0 0 | 合成法 | 濃縮性能 | 長期安定性 | 強度 | 寸法安定性 | 総合評価 | |
| | _ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

2.1.5 総合評価

表1に陽・陰イオン交換膜合成法の評価結果をまとめて示す.

陽イオン交換膜については、C 法を用いて合成した膜の 濃縮性能が最も高く、長期安定性についても現在のところ 問題はない、また、強度、寸法安定性についても実用上の 問題はないため、C 法を最適合成法として選定した.

陰イオン交換膜については、濃縮性能は現状ラインを少し上回る程度であったが、現在のところ長期安定性に問題はなく、強度、寸法安定性も良好であったことから、本法を最適合成法として決定した.

2.2 選択処理法の検討

前項で選定した膜合成法を適用し合成した陽・陰イオン 交換膜について,選択処理の検討を開始した.

選択処理の検討は、陽イオン交換膜については、AGC エンジニアリング㈱、㈱アストムに依頼した. 一方、陰イオン交換膜については、当所において検討した.

選択処理の評価実験には、2.1.1 項に示した装置、方法を用いた、ただし、供給溶液は、陽イオン交換膜を評価する場合には、NaCl~0.5~mol/l、 $Ca^{2+}~0.01~mol/l$ 、 $Mg^{2+}~0.05~mol/l$ になるように調製した、また、陰イオン交換膜

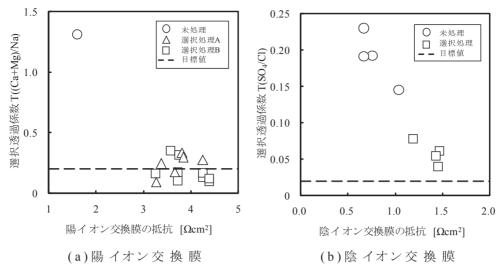


図6 膜抵抗と選択透過係数との関係

を評価する場合には、NaCl 0.5 mol/l、 SO_4^{2-} 0.03 mol/l になるように調製した.

選択性は,以下に示す選択透過係数により評価した.

$$\begin{split} &T(\left(Ca+Mg\right)/Na) = \frac{C_{_{C}}(Ca+Mg)/C_{_{D}}(Ca+Mg)}{C_{_{C}}(Na)/C_{_{D}}(Na)} \\ &T(SO_{_{4}}/Cl) = \frac{C_{_{C}}(SO_{_{4}})/C_{_{D}}(SO_{_{4}})}{C_{_{C}}(Cl)/C_{_{D}}(Cl)} \end{split}$$

T(j/i):i イオンに対するj イオンの選択透過係数

 $C_D(i)$:供給液のiイオン濃度 [mol/l] $C_C(i)$:濃縮液のiイオン濃度 [mol/l]

図6に膜抵抗と選択透過係数との関係を示す. 目標値は, 市販膜の選択透過係数とした.

陽・陰イオン交換膜ともに選択処理により選択透過係数 は低減し、処理効果が得られた.しかし、陰イオン交換膜 については、目標値に達しなかった.また、処理により膜 抵抗が増加する傾向が見られた.

選択処理については、検討を開始した段階であり、今後は、処理条件について詳細に検討し、本グラフト重合膜に 適合した処理法を決定する.

2.3 膜合成のスケールアップの検討

採かん工程の効率化検証試験に向け,実用化モデル透析装置(有効膜面積50 dm²)に装着可能なイオン交換膜を合成するためのスケールアップの検討を開始した.

検討にあたっては、基礎合成結果を基に、有効膜面積 2 dm² 規模のベンチスケール合成装置 (グラフト重合装置, 陽イオン交換基導入装置) を試作し、それらを用いた検討結果より、50 dm² 規模のパイロットスケール合成装置を設計、製作した.



図7 合成した重合膜の一例

2.3.1 ベンチスケール膜合成装置を用いる検討

ベンチスケール合成装置を用いて, 2 dm² 規模のロール 状のイオン交換膜の合成について検討するとともに, パイロットスケール膜合成装置を設計するための知見を得た.

1) グラフト重合装置の検討

ベンチスケールグラフト重合装置を用いて、グラフト重合のスケールアップについて検討した。検討には幅200 mm、長さ10 mのロール状基材を用いた。検討結果より、陽、陰イオン交換膜の合成に至適なグラフト率に、再現性よく制御することが可能であった。

図7に合成した重合膜の写真を示す.合成した重合膜の 形状は重合前の状態をほぼ維持しており、膜の上下および ロールの内外において、外観に大きな差異は見られなかった.

一部の膜について、数十箇所の膜厚を測定したが、ばらつきは、 $4 \mu m$ 以内であり、均一性は良好であった。また、重合膜の表面には多少のしわが見られたが、交換基導入後には改善され、 $2 dm^2$ の電気透析装置に組み込んで評価することが可能であった。

2) 陽イオン交換基導入装置の検討

ベンチスケール陽イオン交換基導入装置を用いて、陽イオン交換基導入のスケールアップについて検討した。陰イオン交換基の導入については、陽イオン交換基導入とほぼ同様の方式で実施できるため、検討しなかった。

合成した一部の膜について、数十箇所の膜厚と膜抵抗を測定した。膜厚のばらつきは $5 \mu m$ 以内であり、膜抵抗のばらつきは $0.3 \Omega cm^2$ 以内であった。膜厚、膜抵抗ともにばらつきは小さく、また、膜抵抗は測定したどの部位においても十分に低くなっていたことから、イオン交換基の導入が膜の内部まで均一に行われていると考えられる。

2.3.2 パイロットスケール膜合成装置の設計、製作

ベンチスケール膜合成装置を用いて、ロール状のイオン 交換膜の合成が可能であり、膜の均一性も良好であったこ とから、同様の方式のパイロットスケール膜合成装置(グ ラフト重合装置、陽イオン交換基導入装置、陰イオン交換 基導入装置)を設計、製作した。

各装置の形状,使用温度,循環流量,材質についてはベンチスケール合成装置および操作条件を基に,装置の容量については合成するイオン交換膜の幅を60cm,最大長さを100mとして設計,製作した.

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8に構築に向け た考え方を示す。

今年度は、高速ろ過装置の至適操作条件の設計法を構築するとともに、電槽構造の最適化検討を昨年度に引き続いて実施した。また、ろ過海水の水質管理指標の明確化について検討した。

3.1 高速ろ過装置の至適操作条件の設計法

原料海水水質は立地,季節により異なるため,装置の操作条件は、それに応じて変更する必要があった。そこで、 海水水質に応じた装置の至適操作条件設計法について検討 した.

検討にあたっては,原料海水の積分球濁度から凝集剤添加濃度を決定し, ろ過速度, ろ材層高を設計することとした.

装置の操作指標(ろ過時間,清澄化時間)はろ過装置の 圧力損失の経時変化により決定できるため,凝集剤添加濃 度,ろ過速度,ろ材層高をパラメータとして,圧力損失の 経時変化を算出するシミュレーションを実施した.

ろ過試験時の実測値とシミュレーションによる推定値と は良好に一致したため、本ミュレーションにより、原料海 水の濁度に応じた装置の至適操作条件の設計が可能となっ た.

3.2 電槽構造の最適化検討

電槽構造を最適化するためには、海水を供給する脱塩室の最適化を図ることが特に重要である。図9に脱塩室構造の最適化の進め方をまとめ示す。

本検討では、電槽の解体洗浄間隔を延長させるだけでなく、透析電力原単位の低減も視野に入れ、脱塩室における膜間隔を現状の0.5 mm 程度から0.4 mm に低減すること

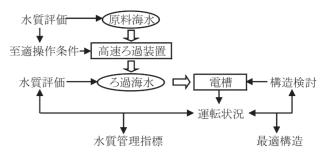


図8 採かん工程の構築に向けた考え方

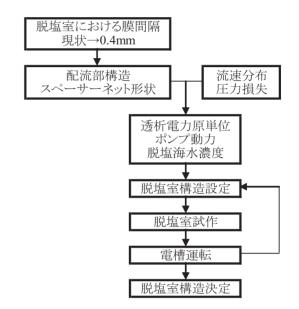


図9 脱塩室構造最適化フロー

を前提とした.

現行の電槽構造を基にした場合,構造を変更できる箇所は,配流部の構造とスペーサーネットの網目形状であり,これらを変化させ,流速分布,圧力損失を測定した.

また,これらの測定結果を基に透析電力原単位,ポンプ動力.脱塩海水濃度を勘案し,脱塩室構造を決定した.

現在, 試作した脱塩室を用いて, 電槽運転試験を実施中である.

3.3 ろ過海水の水質管理指標の検討

電槽の解体洗浄間隔を延長するためには、ろ過装置により海水を清澄化することが重要である。しかし、ろ過海水水質と電槽への濁質付着との関係が明らかでないため、解体洗浄間隔を延長するためのろ過海水の水質管理指標は明確でない

また、3.1 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ると考えられるが、これまでの検討では、ろ過海水の水質評価には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、ろ過海水の水質管理指標を明確にするため、レー

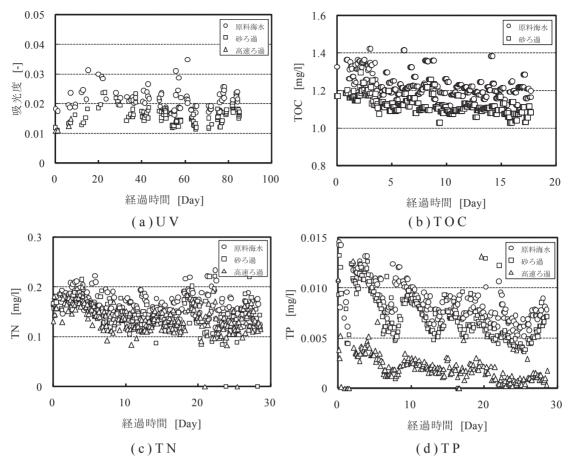


図10 水質評価装置による測定結果の一例

ザー濁度計(日本電色工業㈱製 NP500T) に加え,有機物全体を測定する TOC計(㈱島津製作所製 TOC-4110),簡易に一部の有機物を測定する UV計(㈱島津製作所製UVM-402),富栄養化の指標となる全窒素,全リンを測定する TN, TP計(㈱島津製作所製 TNPC-4110)を用い、海水水質と濁質付着との関係について検討することとした.

図10 に当所における測定結果の一例を示す. いずれの 測定装置についても安定化を図ることができた. また, 原 料海水, 砂ろ過海水, 高速ろ過海水の間で測定値に差が見 られる場合もあった.

現在,水質評価装置を工程検証試験場所へ移設し,測定を継続中である。今後は,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,ろ過海水の水質管理指標の明確化を図る.

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 イオン交換膜の研究開発,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研究開発については、超高分子量ポリエチレン基材を用いる電子線グラフト重合法を開発手

法に選定し, 膜合成法の最適化検討, 選択処理法の検討, スケールアップの検討を実施した.

検討の結果, 膜合成法の最適化検討はほぼ終了したが, 選択処理法の検討が課題として残った. また, 膜合成のスケールアップの検討により, パイロットスケール膜合成装置を構築した.

次年度は、選択処理法の検討を継続するとともに、最終的な膜合成法を決定する。また、パイロットスケール膜合成装置を用いて膜合成のスケールアップ技術を確立するとともに、工程検証試験に用いる膜を合成する。

一方, 合理的, 効率的な採かん工程の構築については, 高速ろ過装置の至適操作条件設計法, 電槽構造の最適化, ろ過海水の水質管理指標の明確化に取り組んだ.

次年度は、脱塩室構造の最適化検討を継続し、最終的な 脱塩室構造を決定する。また、ろ過海水の水質評価を継続 し、電槽解体洗浄間隔を延長するための水質管理指標を明 確にする

引用文献

 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 Cen-

- ter of Japan, 9, pp. 48-50 (2007).
- 2) N. Yoshikawa, "Research and Development Project for High-Degree Seawater Concentration Process for Salt- Manufacturing Technology: Annual Research Report 2007", Research Institute of Salt and Sea Water Science the Salt Industry Cen-
- $\textit{ter of Japan}, \textbf{10}, \text{pp. } 25\text{-}28 \ (2008)\,.$
- 3) 永谷剛, 加留部智彦, 吉川直人, 大村信彦, 西井啓, "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) 開発用基材の選定 ", 日本海水学会第60年会研究技術発表会講演要旨集, pp. 42-43 (2009).