

塩製造技術高度化研究開発事業 2009 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 2009

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¹⁻¹⁷⁾。

今年度は、次世代イオン交換膜の開発については、膜の選択処理法について検討するとともに、工程検証試験用膜を製造した。

一方、合理的・効率的な採かん工程の構築に向け、電槽構造の最適化検討を継続するとともに、工程検証試験の実施に向け、装置類をナイカイ塩業㈱へ移設した。

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。昨年度は、電子線グラフト重合法を用いる次世代イオン交換膜合成法の最適化検討を実施するとともに、膜の選択処理法の検討を開始した。また、膜合成のスケールアップについて検討し、パイロットスケール膜合成装置を構築した。

今年度は、膜の選択処理法について検討を継続し、処理法を決定した。また、パイロットスケール膜合成装置を用いて工程検証試験用膜を製造した。

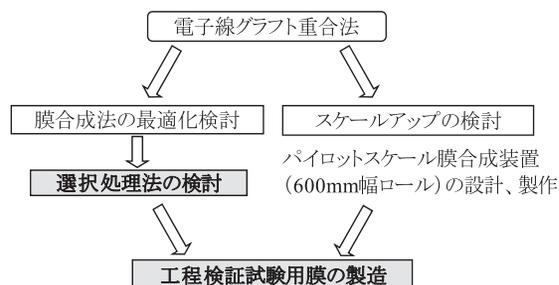


図 1 次世代イオン交換膜開発の進め方

2.1 選択処理法の検討

2.1.1 評価方法

膜の選択処理法は、膜の濃縮性能、選択性により評価した。膜の濃縮性能、選択性は、膜抵抗の測定 (NaCl 0.5 mol/L, 25°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 (電流密度 3 A/dm², 25°C) により検討した。なお、濃縮試験において、合成した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 (株)製の陰イオン交換膜 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 (株)製陽イオン交換膜 CSO (膜抵抗 2.4 Ω cm²) を用いた。

選択性は、以下に示す選択透過係数を評価指標とした。

$$T((Ca+Mg)/Na) = \frac{C_c(Ca+Mg)/C_d(Ca+Mg)}{C_c(Na)/C_d(Na)}$$

$$T(SO_4/Cl) = \frac{C_c(SO_4)/C_d(SO_4)}{C_c(Cl)/C_d(Cl)}$$

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]

2.1.2 陽イオン交換膜

図 2 に陽イオン交換膜の合成手順を示す。当所において合成した陽イオン交換膜の選択処理を AGC エンジニアリング(株)に依頼した。選択処理は片面処理で、3 水準 (Level 1, 2, 3) で実施した。処理の強さは Level 3 > 2 > 1 とした。

図 3 に選択処理を施した膜の濃縮性能と選択性を示す。未処理の場合についても併せて示す。

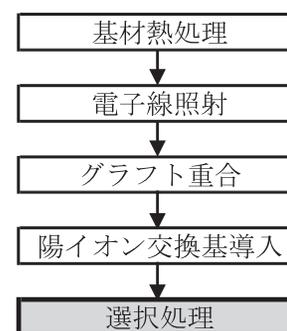


図 2 陽イオン交換膜の合成手順

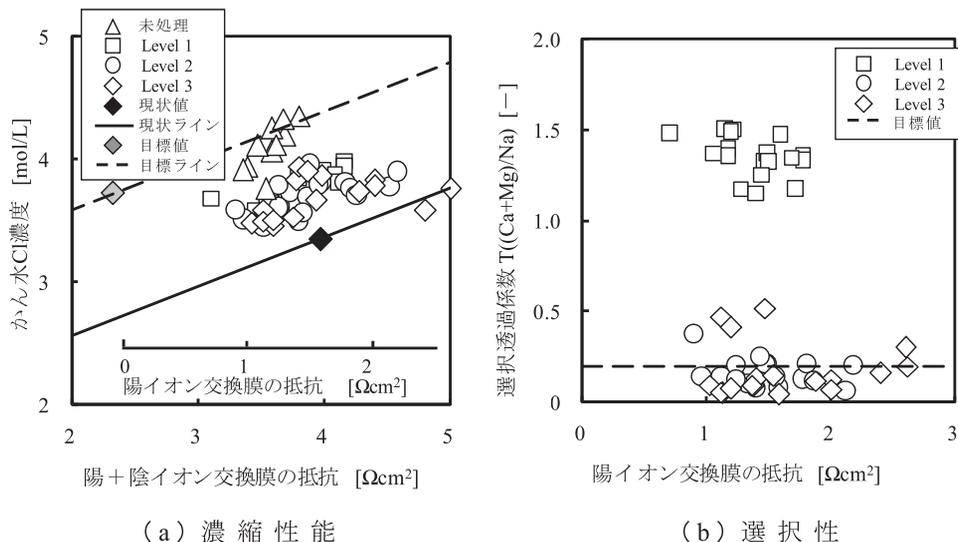


図3 陽イオン交換膜の性能

選択処理を施すことにより、膜の濃縮性能は低下し、現状ラインと目標ラインの中間程度の値となった。一方、選択性については、Level 2, 3 で処理した場合に目標とする選択透過係数をほぼ達成した。

本選択処理法は現行膜に合わせて開発された方法であり、現時点で次世代イオン交換膜に完全に適合させることは難しい。今後、次世代イオン交換膜用に新たな選択処理法を開発する必要があると考えられるが、プロジェクトでは、本選択処理法を採用することとした。

2.1.3 陰イオン交換膜

図4に陰イオン交換膜の合成手順を示す。合成はすべて当研究所において実施し、選択処理は陰イオン交換基導入前に施した。処理面は両面とした。

図5に選択処理を施した膜の濃縮性能と選択性を示す。濃縮性能は、現状ラインと比較して高く、選択性については膜の抵抗が $1.5 \Omega\text{cm}^2$ 以上において目標値を達成した。また、濃縮性能は選択処理を施していない場合と同等であり、選択処理により濃縮性能が低下する傾向は見られなかった。これより、本選択処理法を採用することとした。

2.2 工程検証試験用膜の製造

昨年度製作した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他）を用いて、工程検証試験用膜を製造した。

膜の製造には、厚さ $50 \mu\text{m}$ 、幅

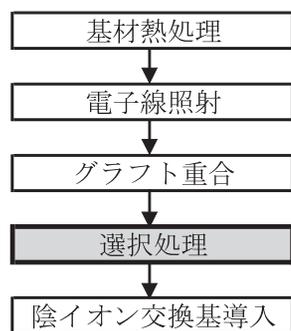


図4 陰イオン交換膜の合成手順

600 mm の超高分子量ポリエチレン基材を用いた。

2.2.1 陽イオン交換膜

表1に製造した陽イオン交換膜の一覧を示す。グラフト重合には長さ80 mの基材を用い、陽イオン交換基導入時にはそれを半分に分け、40 mずつ処理した。なお、表に示した膜抵抗、かん水Cl濃度、電流効率、膜の選択処理を施す前の膜について2.1.1項で述べた評価法を用いて測定した値である。

これまでに、合計400 mの膜の製造を終了した。また、目標とするグラフト率50～60%をほぼ達成し、濃縮性能も良好であった。

製造した陽イオン交換膜を裁断加工し（図6）、有効膜面積 50dm^2 の実用化モデル透析装置に装着し（図7）、選択処理を施した。現在、試験運転を開始した状況である。

2.2.2 陰イオン交換膜

表2に製造した陰イオン交換膜の一覧を示す。グラフト重合には長さ40 mの基材を用いた。これまでに、合計160 mの重合膜の製造を終了した。また、目標とするグラフト率50～60%を概ね達成した。

今後は、残りの重合膜を製造するとともに、選択処理、陰イオン交換基導入を実施し、製造した陽、陰イオン交換膜による工程検証試験を開始する。

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、電槽構造の最適化に向け、脱塩室における膜間隔を低減させることを目的に試作した脱塩室枠を実用化モデル透析装置に装着し、試運転を実施した。また、工程

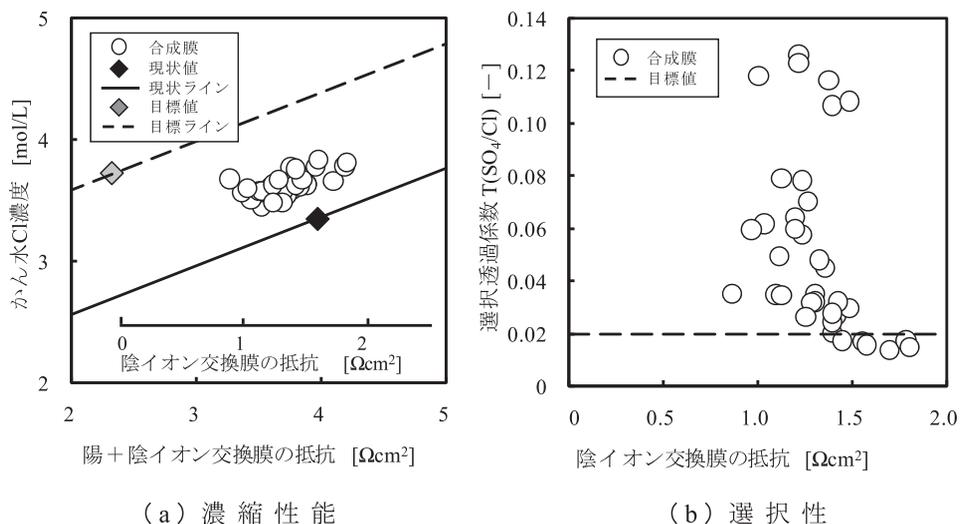


図5 陰イオン交換膜の性能

表1 製造した陽イオン交換膜一覧

Run No.	基材厚さ μm	グラフト率 %	膜厚 μm	膜抵抗 Ωcm ²	かん水 Cl 濃度 mol/L	電流 効率 %
1-1	50	62.4	63	1.18	4.06	95.1
1-2				1.29	4.19	95.2
2-1		53.4	64	1.41	4.35	95.6
2-2				1.19	4.25	95.8
3-1		58.6	61	0.99	3.94	94.3
3-2				1.14	3.75	93.4
4-1		57.6	68	0.96	3.91	94.7
4-2				1.28	4.33	95.0
5-1		54.7	70	1.22	4.12	94.5
5-2				1.08	4.11	93.8

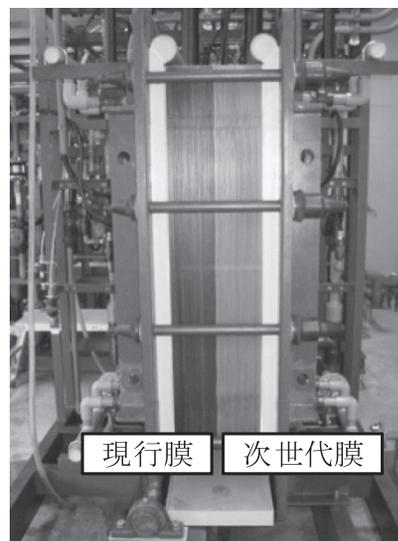


図7 実用化モデル透析装置に装着した膜の状態

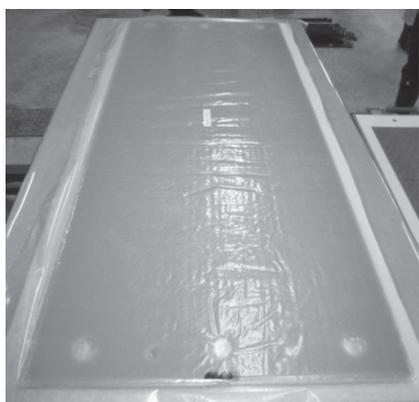


図6 裁断加工した陽イオン交換膜の写真

表2 製造した陰イオン交換膜一覧

Run No.	基材厚さ μm	グラフト率 %
1	50	61.8
2		63.4
3		59.3
4		57.8

検証試験の実施に向け、高速ろ過装置、実用化モデル透析装置、および水質評価装置をナイカイ塩業㈱へ移設し、装置運転の安定化を図った。

3.1 電槽構造の最適化検討

脱塩室における膜間隔を 0.4 mm に低減した試作脱塩室

枠を実用化モデル透析装置に装着し、試運転を実施した。図9に定電圧運転を実施した際の電流と電圧の経時変化を示す。比較のため、現行型の室枠を用いた場合についても示す。

17日間と短期間であったが、試作室枠を用いた場合に

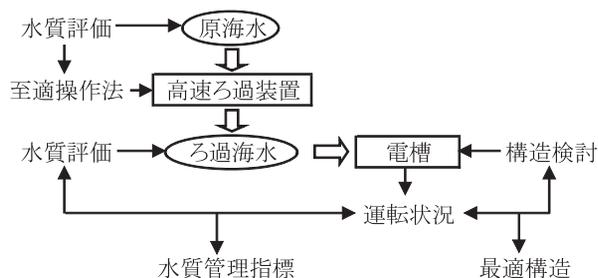


図8 採かん工程の構築に向けた考え方

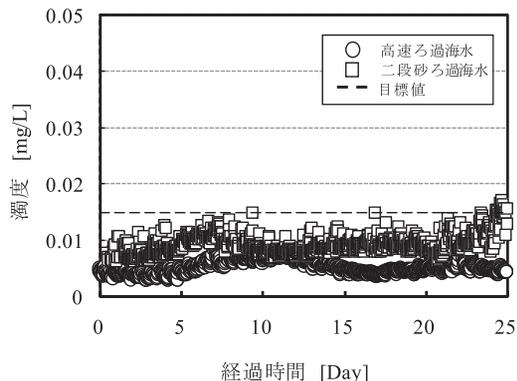


図10 ろ過海水濁度の経時変化

においても、電流の低下は見られなかったため、試作室枠を工程検証試験に用いることとした。

3.2 工程検証試験に向けた装置運転の安定化検討

工程検証試験の実施に向け、高速ろ過装置、実用化モデル透析装置、水質評価装置をナイカイ塩業㈱に移設し、装置運転の安定化を図った。以下に運転状況を示す。

3.2.1 高速ろ過装置

図10に高速ろ過装置により得られたろ過海水濁度の経時変化を示す。比較のため、二段の砂ろ過装置を用いた場合のろ過海水の濁度についても併せて示す。濁度は日本電色㈱製レーザー濁度計 NP-500T を用いて測定した。

高速ろ過海水の濁度は、目標値を達成しており、装置運転の安定性が得られた。また、二段砂ろ過海水の濁度についても十分低い値であった。

3.2.2 実用化モデル透析装置

図11に実用化モデル透析装置を定電流で運転した際の電流、電圧の経時変化を示す。電流の低下は見られず、安定した電槽運転が実現できた。

3.2.3 水質評価装置

図12に日本電色㈱製積分球濁度計 WA systemV を用いて測定した原料海水の濁度の経時変化を示す。また、図13に㈱島津製作所製オンライン TOC 計 TOC-4110、オンライン全窒素・全リン計 TNPC-4110、紫外線吸光度自動測定器 UVM-402 を用いて測定した全有機炭素 (TOC)、全窒素 (TN)、全リン (TP)、および紫外線 (UV) 吸光度

の経時変化を示す。なお、ろ過海水の濁度の経時変化については、図10に示したとおりである。

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、二段砂ろ過海水、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。

4. 結 言

塩製造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、膜の選択処理法の検討を実施するとともに、工程検証試験用膜を製造した。一方、合理的、効率的な採かん工程の構築については、電槽構造の最適化に向け、試作した脱塩室枠を用いて試験運転を実施した。また、工程検証試験の実施に向け、装置類をナイカイ塩業へ移設し、装置運転の安定化を図った。

次年度は、残りの陰イオン交換膜を製造するとともに、製造した陽、陰イオン交換膜を実用化モデル透析装置に装着し、工程検証試験を実施することにより、次世代イオン交換膜の濃縮性能、実用性を検証する。

また、高速ろ過装置、実用化モデル透析装置、水質評価装置を用いる工程検証試験により、電槽解体洗浄間隔の延長について検討するとともに、合理的、効率的な採かん工程を構築する。

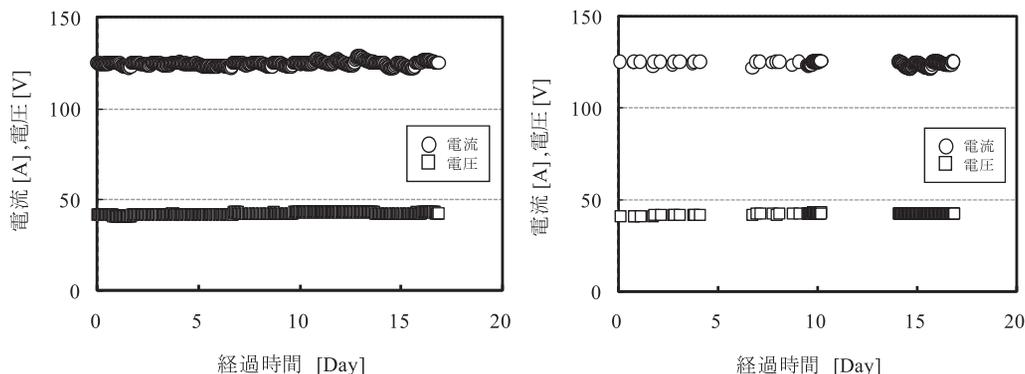


図9 試運転結果

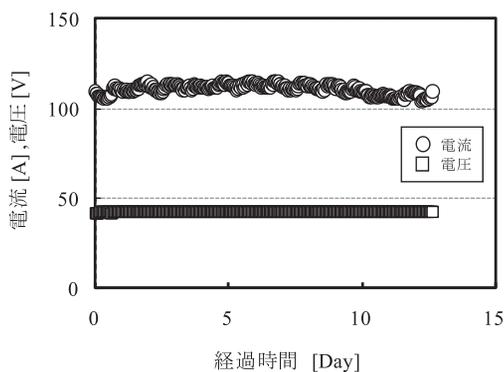


図 11 実用化モデル透析装置の運転状況

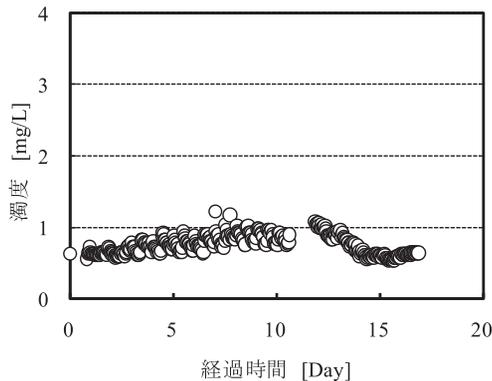
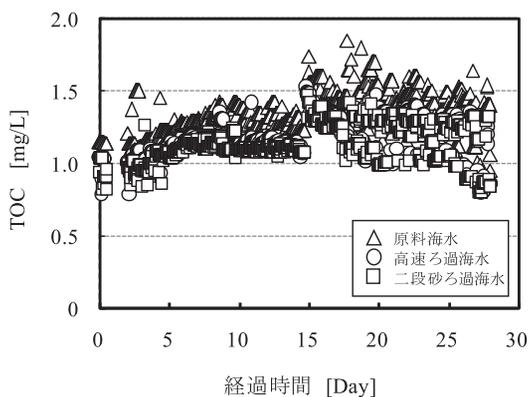
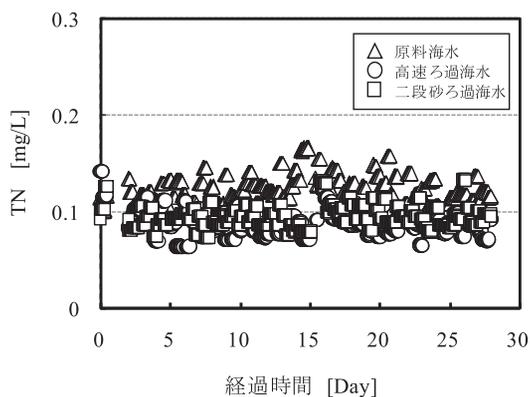


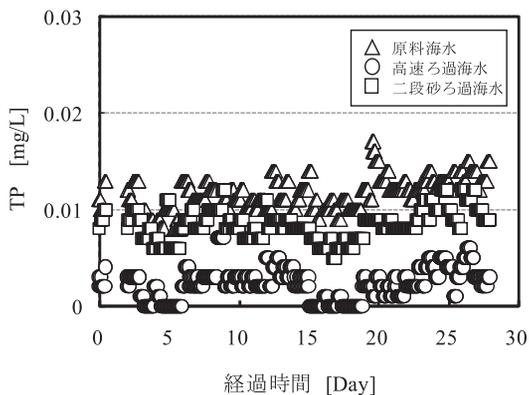
図 12 原料海水濁度の測定結果



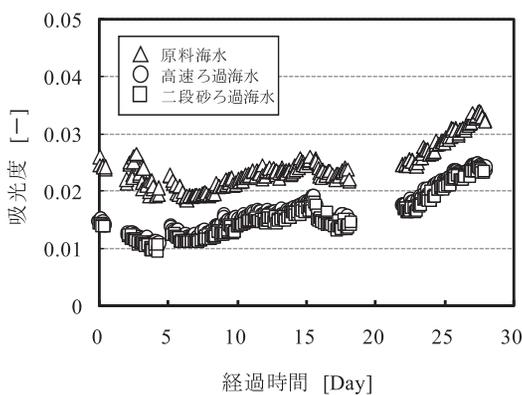
(a) TOC 測定結果



(b) TN 測定結果



(c) TP 測定結果



(d) UV 測定結果

図 13 ろ過海水水質の測定結果

引用文献

- 1) 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**, pp.48-50 (2007).
- 2) 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**, pp.25-28 (2008).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 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**, pp.36-42 (2009).
- 6) 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研究開発(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).
- 7) 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).
- 8) 永谷剛, 西井啓, 吉川直人, “製塩用陽イオン交換膜およびその製造方法”, 特開 2009-96821 (2009).

- 9) 吉川直人, 永谷剛, 斎藤恭一, 三好和義, 宮澤忠士, “陽イオン交換膜, 陰イオン交換膜およびこれらの製造方法”, 特開 2009-126971 (2009).
- 10) 加留部智彦, 大村信彦, 吉川直人, “陽イオン交換膜およびその製造方法”, 特開 2009-96923 (2009).
- 11) 加留部智彦, 大村信彦, 吉川直人, “陰イオン交換膜およびその製造方法”, 特開 2009-144041 (2009).
- 12) 加留部智彦, 大村信彦, 吉川直人, “陽イオン交換膜およびその製造方法”, 特開 2009-173828 (2009).
- 13) 加留部智彦, 大村信彦, 吉川直人, “陰イオン交換膜およびその製造方法”, 特開 2009-173786 (2009).
- 14) 加留部智彦, 大村信彦, 吉川直人, “陽イオン交換膜およびその製造方法”, 特開 2009-215449 (2009).
- 15) 加留部智彦, 大村信彦, 吉川直人, “陰イオン交換膜およびその製造方法”, 特開 2009-215500 (2009).
- 16) 加留部智彦, 永谷剛, 吉川直人, 大村信彦, “細孔フィリング法による次世代イオン交換膜の研究開発”, 海水誌, **64**, p.139 (2010).
- 17) 永谷剛, 加留部智彦, 吉川直人, 大村信彦, 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 2 報) - 膜合成法の最適化検討 -”, 海水誌, **64**, p.140 (2010).