

塩製造技術高度化研究開発事業最終報告

吉川 直人

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

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は、透析電力原単位の低減、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である。

上記課題を達成するためには、次世代イオン交換膜を開発するとともに、合理的・効率的な採かん工程を構築することが必要である。また、これらを開発し、採かん工程の高度化を推進することにより、国内製塩企業の国際競争力強化を図ることができると考えられる。

次世代イオン交換膜の開発については、膜合成法のスクリーニングにより開発手法を決定し、膜合成法の最適化検討を実施した。また、膜合成法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。さらに、構築した膜合成装置により次世代イオン交換膜を製造した。

一方、合理的・効率的な採かん工程の構築に向け、高速ろ過装置の開発、電槽構造の最適化検討、および海水の水質管理指標の検討を実施した。

さらには、次世代イオン交換膜の濃縮性能を確認するとともに、合理的・効率的な採かん工程を構築するための工程検証試験をナイカイ塩業(株)において実施した。

2. 本事業の概要

本事業はイオン交換膜法製造業者の委託を受け、塩事業センターが膜メーカーの研究者、大学研究者と研究開発を実施した。

2.1 開発目標¹⁾

2.1.1 本事業の開発目標

現状の電槽性能である DC 透析電力原単位 150kWh/t-NaCl、かん水 NaCl 濃度 180g/l（電流密度 3A/dm²、海水温度 25℃）を DC 透析電力原単位 120kWh/t-NaCl、かん水 NaCl 濃度 200g/l に向上させること、また、電槽の解体洗浄間隔を現状の 1 年以下から 3 年程度に延長することが本事業の開発目標である。

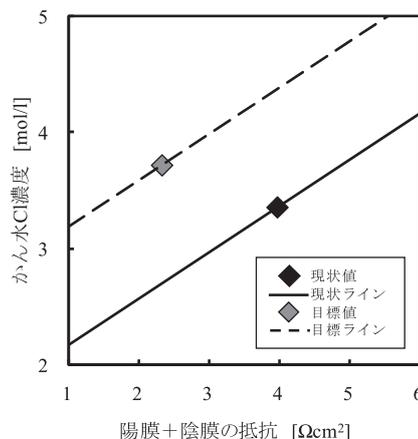


図1 次世代イオン交換膜の開発目標

2.1.2 次世代イオン交換膜の開発目標

次世代イオン交換膜の開発目標を明確にするため、前項に示した現状値、目標値を基に、純塩率 92%、電流効率 90%、電槽の脱塩室および濃縮室における膜間隔 0.5mm、スパーサーの電流遮蔽率 10% の場合の陽イオン交換膜 + 陰イオン交換膜の膜抵抗とかん水 NaCl 濃度との関係を図 1 に示す。

なお、現状、目標ラインは、市販膜、市販電槽を用いた場合の DC 透析電力原単位とかん水 NaCl 濃度との関係を参考に算出した。

現状の陽イオン交換膜 + 陰イオン交換膜の抵抗は 3.97 Ωcm²、かん水 NaCl 濃度は 3.38mol/l であり、これを 2.32 Ωcm²、3.72mol/l に向上させることが目標である。

2.2 開発の進め方¹⁾

2.2.1 開発目標達成に向けた課題

図 2 に開発目標達成に向けた課題を整理する。透析電力原単位の低減、および海水の高濃度濃縮を達成するためには、イオン交換膜の抵抗の低減、高濃度濃縮膜の開発が最も重要であり、これまでの膜合成法とは異なる手法である電子線グラフト重合法、細孔フィリング法による開発を実施した。

また、電槽の解体洗浄間隔を延長するためには、海水の

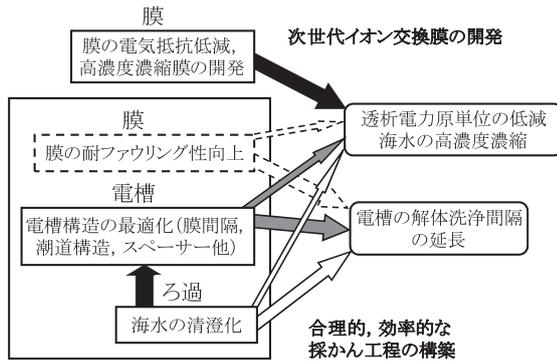


図2 開発目標達成に向けた課題

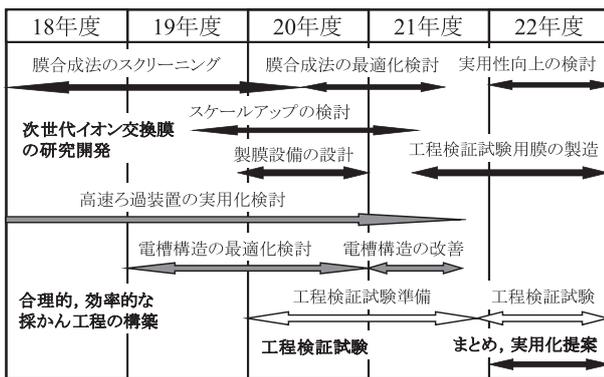


図3 開発スケジュールの概要

清澄化、電槽構造の最適化、膜の耐ファウリング性の向上など、ろ過装置、電槽、膜を一体とした開発が必要である。

本事業では、当研究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て電槽構造の最適化を図り、合理的・効率的な採かん工程を構築することにより、電槽の解体洗浄間隔の延長について検討した。

2.2.2 開発スケジュール

図3に開発スケジュールの概要を示す。本事業では、5年間で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検討、さらには製塩工程において工程検証試験を実施した。

3. 次世代イオン交換膜の開発手法の選定

透析電力原単位の低減、海水の高濃度濃縮を達成するためには、低抵抗で高濃度濃縮が可能なイオン交換膜を開発することが必要である。これまで製塩に用いられているイオン交換膜は、主としてポリ塩化ビニル (PVC) 基材を用い熱重合法により合成されてきた。しかし、この合成法については既に多くの検討がなされており、さらなる性能の向上は難しい。

そこで、本研究では、様々な高分子を基材として用いることができ、従来とは全く異なるイオン交換膜を設計することが可能であると考えられる電子線グラフト重合法、水の膜透過を制御し、膜の低抵抗化、高濃度濃縮が可能であると考えられる細孔フィリング法に着目した。

本項では、種々の基材を用いて電子線グラフト重合法、細孔フィリング法により、陽・陰イオン交換膜を合成し、合成した膜の濃縮性能を評価するとともに、実用性について検討することにより、開発手法を選定した。

3.1 合成膜の評価方法²⁾

3.1.1 濃縮性能評価方法

合成膜の濃縮性能は、膜抵抗測定、小型電気透析装置による濃縮実験により評価した。

(1) 膜抵抗の測定

測定に先立ち、測定対象膜を0.5mol/lのNaCl水溶液に浸漬し、陽イオン交換膜をNa⁺型、陰イオン交換膜をCl⁻型とした。有効膜面積1.77cm²の膜抵抗測定セルの電極間にイオン交換膜を挟み込み、0.5mol/lのNaCl水溶液を電極室に充填し、膜+溶液の電気抵抗を測定した。その後、膜をセルから抜き取り、溶液の電気抵抗を測定した。測定した膜+溶液、溶液の電気抵抗から膜抵抗を算出した。測定は25℃において実施した。

(2) 濃縮実験

小型電気透析装置(有効膜面積8cm²)を用い、供給液として0.5mol/l、25℃のNaCl水溶液を用いて、電流密度3A/dm²において濃縮実験を実施した。

陽イオン交換膜には旭硝子(株)製セレミオンCSO(膜抵抗2.4Ωcm²)、陰イオン交換膜にはセレミオンASA(膜抵抗2.4Ωcm²)を基準膜として用い、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ASA、陰イオン交換膜を評価する場合の対イオン交換膜にはCSOを用いた。

濃縮実験時には、かん水Cl濃度、採かん量を測定し、これらの値を用いて、かん水中のCl量を実験条件から算出される理論Cl量で除した値であるCl電流効率を算出した。

3.1.2 実用性評価方法

実用性は引っ張り試験、寸法変化率の測定により評価した。

(1) 引っ張り試験

実用規模の電槽に装着する膜の面積は1~2m²と大きく、電槽の解体洗浄時には装着された膜を取り出し洗浄する。このため、合成膜はこれに耐え得るハンドリング性能が必要である。

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において試験片破断点より最大点荷重を測定した。

(2) 寸法変化率の測定

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。

任意の大きさのイオン交換膜を0.5mol/lのNaCl水溶液に24時間浸漬させた。この間、液を3回交換した。膜を液から取り出し、膜の縦(A)、横(B)の長さをノギスで

測定した。その後、浸漬する液を 3.5mol/l に交換し、同様に縦 (A'), 横 (B') の長さを測定した。

測定した縦横の長さより以下の式を用いて、縦、横寸法変化率を算出し、それらの平均値を寸法変化率とした。

$$\text{縦寸法変化率 [\%]} = (A - A') / A \times 100$$

$$\text{横寸法変化率 [\%]} = (B - B') / B \times 100$$

3.2 電子線グラフト重合法の可能性検討³⁻⁷⁾

電子線グラフト重合法について、次世代イオン交換膜の開発シーズとしての可能性を検討するため、種々の基材を用いて陽・陰イオン交換膜を合成し、濃縮性能、実用性を評価した。

3.2.1 合成方法

図 4 に電子線グラフト重合法のフローチャートを示す。

(1) 基材

基材には、タマポリ(株)製の高密度ポリエチレン (以下、HDPE, 厚さ 15, 35 μm)、インフレーション法により製造された作新工業(株)製超高分子量ポリエチレン (以下、I-UHMWPE, 厚さ 30 μm)、スカイブ法により製造された超高分子量ポリエチレン (以下、S-UHMWPE, 厚さ 50 μm)、旭硝子(株)製テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体 (以下、ETFE, 厚さ 50 μm) を用いた。

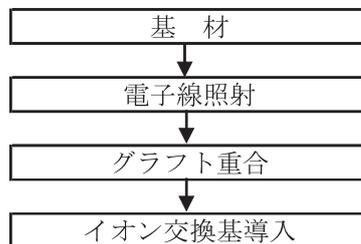


図 4 電子線グラフト重合法フローチャート

(2) 電子線照射

電子線照射は、外部機関への依頼あるいは、岩崎電気(株)製エレクトロカーテン EC250/30/90L により、加速電圧 250kV で実施した。照射線量は適宜変化させた。

(3) グラフト重合

グラフト重合には、重合禁止剤を除去したスチレン (以下、St) あるいはクロロメチルスチレン (以下、CMS)、ジビニルベンゼン (以下、DVB) と膨潤溶媒 (シクロヘキサン等) を用いた。陽イオン交換膜合成時には St, DVB を、陰イオン交換膜合成時には CMS, DVB を使用し、モノマーの比、膨潤溶媒に対するモノマーの割合は適宜変化させた。

グラフト重合は、ガラス製の重合容器内で実施し、重合温度、重合時間を適宜変化させた。

(4) イオン交換基導入

陽イオン交換基の導入には、クロロスルホン酸、1,2-ジクロロエタンの混合溶液を用いた。また、陰イオン交換基の導入には、トリメチルアミン 30% 水溶液、アルコールの混合溶液を用いた。混合溶液の比率、イオン交換基の導入温度、導入時間は適宜変化させた。

3.2.2 合成膜の濃縮性能

図 5 ~ 7 に HDPE, I-UHMWPE, S-UHMWPE 基材を用いて合成した陽・陰イオン交換膜の濃縮性能を示す。

合成した陽イオン交換膜の濃縮性能は、合成陽イオン交換膜 + 市販陰イオン交換膜、および合成陽イオン交換膜の抵抗とかん水 Cl 濃度との関係で、合成した陰イオン交換膜の濃縮性能は、合成陰イオン交換膜 + 市販陽イオン交換膜、および合成陰イオン交換膜の抵抗とかん水 Cl 濃度との関係で示した。

また、2.1.2 項で述べた現状値、目標値、現状ライン、目標ラインについても併せて示した。なお、市販陽イオン交換膜 (CSO)、市販陰イオン交換膜 (ASA) の抵抗はいずれも 2.4 Ωcm^2 とした。

いずれの基材を用いた場合においても、合成イオン交換

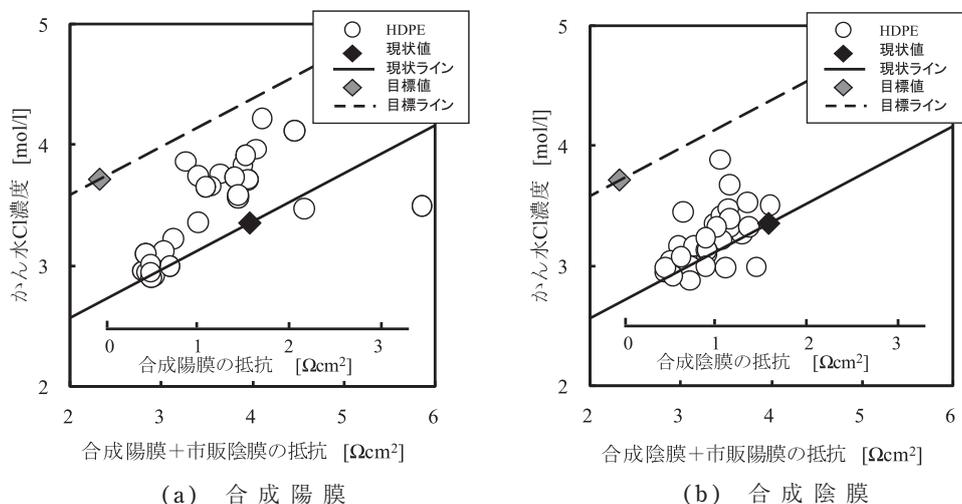


図 5 合成膜の濃縮性能 (HDPE 基材)

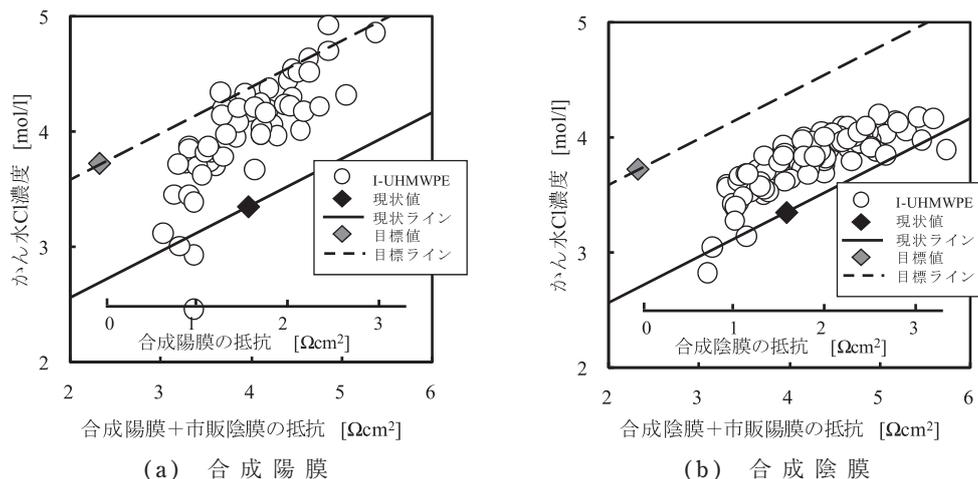


図 6 合成膜の濃縮性能 (I-UHMWPE 基材)

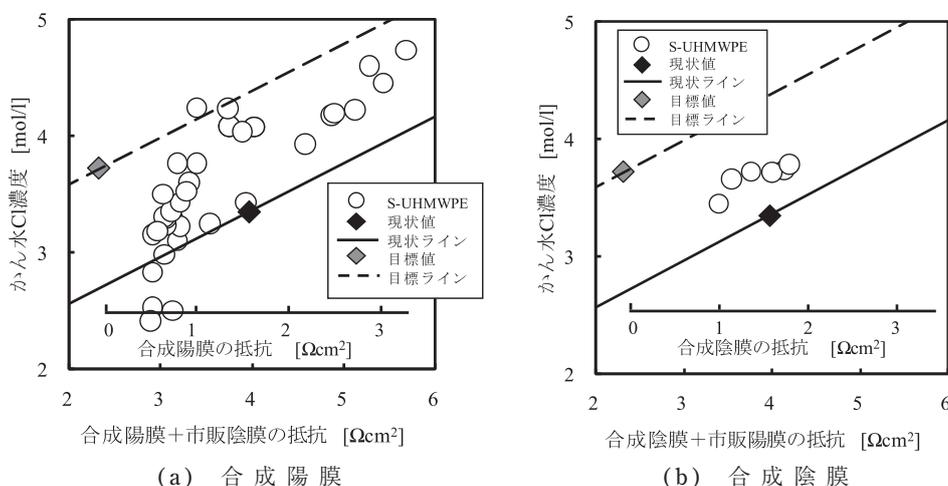


図 7 合成膜の濃縮性能 (S-UHMWPE 基材)

膜 + 市販イオン交換膜との組み合わせによる濃縮性能は現状ライン以上の高い値を示した。また、図には示さなかったが、Cl 電流効率率は 90% 以上であった。これより、HDPE, I-UHMWPE, S-UHMWPE 基材を用いることにより、高い濃縮性能を持つ、陽・陰イオン交換膜が合成できることがわかった。

一方、ETFE 基材を用いた場合、陽イオン交換膜については高い濃縮性能を示す膜が得られたが、陰イオン交換膜については、濃縮性能は低かった。

3.2.3 合成膜の実用性

濃縮性能が良好であった I-UHMWPE, S-UHMWPE 基材を用いて合成した膜の実用性を評価した。HDPE 基材については、合成膜の濃縮性能は良好であったが、脆く破損しやすかったため、開発用基材として不相当であると判断し、実用性については検討しなかった。

図 8 に I-UHMWPE, S-UHMWPE 基材を用いて合成した陽イオン交換膜のグラフト率と引っ張り試験により測定した最大点荷重との関係を示す。併せて市販膜の最大点荷重を目標値として示す。ここで、図の横軸に示したグラフ

ト率は、基材重量に対するグラフト重合により導入されたグラフト鎖の重量であり、グラフト重合の進行度を表す。

I-UHMWPE, S-UHMWPE のいずれの基材を用いた場合においても、最大点荷重は目標値と比較して大きく、高い強度を示す膜が得られた。

図 9 に I-UHMWPE, S-UHMWPE 基材を用いて合成した陽イオン交換膜の寸法変化率の測定結果を示す。I-UHMWPE 基材を用いて合成した膜の寸法変化率は、グラフト率に対してあまり変化せず、目標値に近い値を示した。一方、S-UHMWPE 基材を用いた場合には、グラフト率の増加に伴い、寸法変化率は大幅に増加した。

以上の結果より、I-UHMWPE 基材を用いて合成した膜は、濃縮性能、実用性ともに最良であった。

3.3 細孔フィリング法の可能性検討^{6, 8-14)}

細孔フィリング法について、次世代イオン交換膜の開発シーズとしての可能性を検討するため、種々の基材を用いて陽・陰イオン交換膜を合成し、濃縮性能を評価した。

3.3.1 合成方法

細孔フィリング法のフローチャートを図 10 に示す。

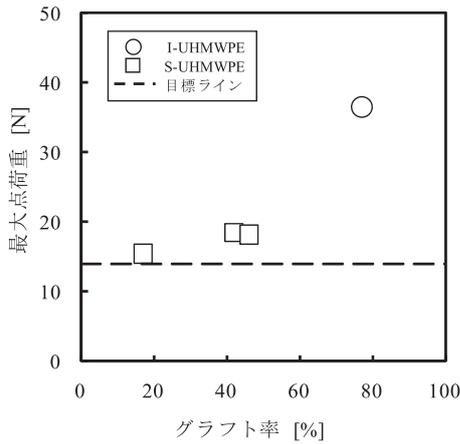


図8 最大点荷重測定結果

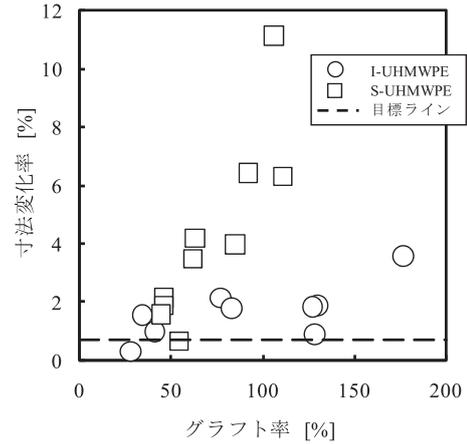


図9 寸法変化率測定結果

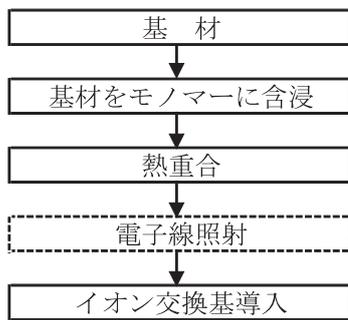


図10 細孔フィリング法フローチャート

(1) 基材

基材には、旭化成ケミカルズ(株)製のポリオレフィン多孔質基材 HIPORE-1080C (厚さ 88 μm , 細孔径 0.13 μm , 空孔率 42%), S-6955 (厚さ 56 μm , 細孔径 0.16 μm , 空孔率 62%), NA635 (厚さ 37 μm , 細孔径 0.048 μm , 空孔率 42%), 東燃化学那須(株)製 UHMWPE 多孔質基材 SETELA-F23DHA (厚さ 23 μm , 細孔径 0.052 μm , 空孔率 39%) を用いた。

(2) 含浸

陽イオン交換膜合成時には St, DVB, 重合開始剤, 陰イオン交換膜合成時には CMS, DVB, 重合開始剤を用いて調製したモノマー溶液に, 基材を含浸させた. モノマー等の比率, 浸漬時間は適宜変化させた.

(3) 熱重合

基材を PET フィルムで両側から挟持し, さらにその外側をガラス板で挟持し, 乾燥機を用いて 60 $^{\circ}\text{C}$ で熱重合を実施した.

(4) 電子線照射

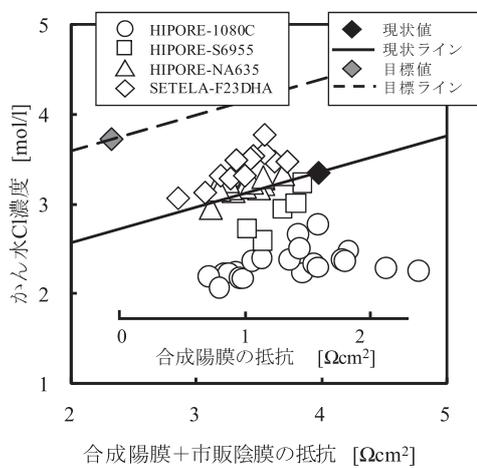
必要に応じて岩崎電気(株)製エレクトロカーテン EC250/30/90L により, 加速電圧 250kV で照射線量 200kGy の電子線を重合膜に照射した.

(5) イオン交換基導入

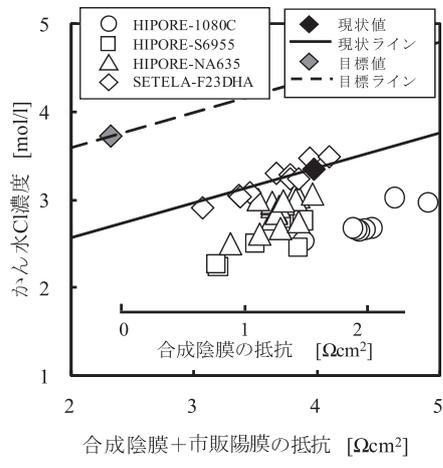
イオン交換基は 3.2.1 項と同様の方法で導入した.

3.3.2 合成膜の濃縮性能

図 11 に HIPORE-1080C, S6955, NA635, SETELA-F23DHA 基材を用いて電子線照射を施すことなく合成した陽・陰イオン交換膜の濃縮性能を示す. 合成した陽・陰イ



(a) 合成陽膜



(b) 合成陰膜

図11 合成膜の濃縮性能 (電子線照射なし)

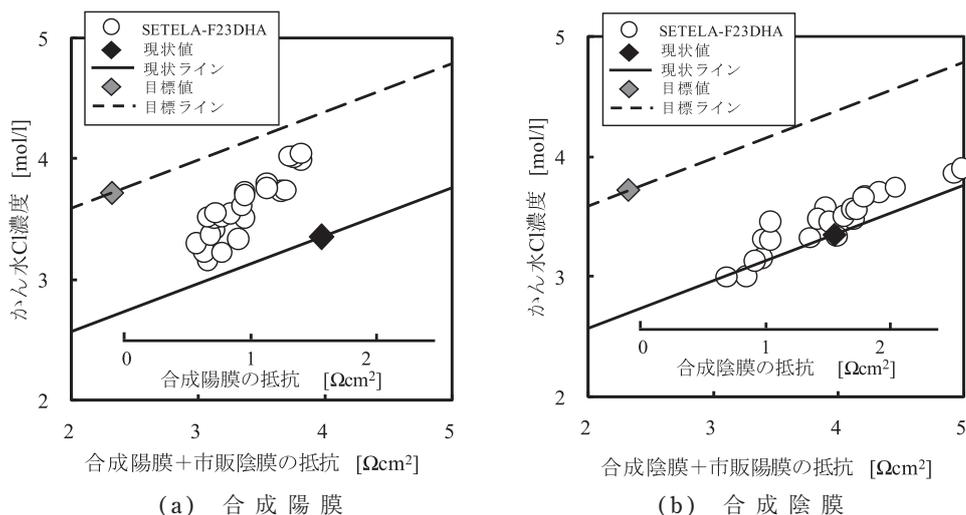


図 12 合成膜の濃縮性能 (電子線照射あり)

オン交換膜の濃縮性能は、3.2.2 項と同様の関係で示した。

細孔径が小さい HIPORE-NA635, SETELA-F23DHA 基材を用いて合成した膜の濃縮性能は、細孔径が大きな HIPORE-1080C, S6955 基材を用いた場合と比較して高かった。このうち強度が高い UHMWPE 製の SETELA-F23DHA 基材を用いた場合、濃縮性能が最も高かった。また、図には示さなかったが、SETELA-F23DHA 基材を用いた場合の Cl 電流効率は 90% 以上と高い値を示した。

合成膜の濃縮性能が最良であった SETELA-23DHA 基材を用いて、熱重合後に電子線照射を施して合成した陽・陰イオン交換膜の濃縮性能を図 12 に示す。

電子線照射により、基材-充填ポリマー間の架橋、基材の架橋、充填ポリマーの架橋が生じるため、濃縮性能は向上した。また、Cl 電流効率は 90% 以上であった。

3.3.3 合成膜の実用性

濃縮性能が良好であった SETELA-23DHA 基材を用いて合成した膜の実用性を評価した。

引っ張り試験により測定した合成陽イオン交換膜の最大点荷重は、平均で 10.1N であり、目標値 (市販膜の最大点荷重 13.5N) と比較して多少小さかった。これは、合成に用いた基材の厚さが 23 μm であり、合成膜の膜厚が市販膜と比較して 1/5 程度であるためである。

一方、合成膜の寸法変化率は、陽イオン交換膜において 0.26%、陰イオン交換膜において 0.15% であり、目標値である 1.0% と比較して十分に小さかったことから、寸法安定性については問題はないと考えられた。

3.4 開発手法の選定のまとめ

電子線グラフト重合、細孔フィリング法を対象に、次世代イオン交換膜の開発手法について検討した。電子線グラフト重合については、I-UHMWPE 基材を用いて合成した膜は濃縮性能、実用性ともに問題はなかった。

一方、細孔フィリング法については、強度が高く、細孔径が小さい SETELA-23DHA 基材を用いて合成した膜の濃

縮性能は良好であったが、基材の厚さが薄いため、実用性に問題が残った。現在、次世代イオン交換膜開発に適した厚さの基材は入手できないため、細孔フィリング法については、適用は難しいと判断した。

以上の結果より、I-UHMWPE 基材を用いる電子線グラフト重合法を開発手法として選定した。

4. 電子線グラフト重合による次世代イオン交換膜合成法の最適化検討

次世代イオン交換膜の開発手法に選定した超高分子量ポリエチレンを基材に用いた電子線グラフト重合法について、重合条件の最適化検討を実施した。

4.1 陽イオン交換膜における最適化検討¹⁵⁻¹⁷⁾

最適なグラフト重合法を選定するため、グラフト重合時のモノマーとして St を用いる方法 (St 法)、St と DVB を用いる方法 (St/DVB 法)、St と CMS を用いる方法 (St/CMS 法) の 3 種類の重合法について検討した。

4.1.1 各重合法の特徴

St 法は架橋剤を用いずに重合する方法であるが、I-UHMWPE 基材は強度が高く、架橋が必要でない可能性もあると考えられるため検討に加えた。

St/DVB 法は、従来からイオン交換膜の合成に用いられており、重合時に DVB により St を架橋する方法である。この方法は、架橋効果は高いが、架橋が不均質になりやすいことが特徴である。

St/CMS 法はイオン交換樹脂の架橋にも用いられている方法であり、陽イオン交換基導入時にフリーデル・クラフツ反応により、St-CMS 間が架橋される。この方法は、St/DVB 法と比較して架橋効果は小さいが、膜を均質に架橋できると考えられる。

4.1.2 合成方法

図 13 に各重合法を用いる陽イオン交換膜の合成法のフローチャートを示す。

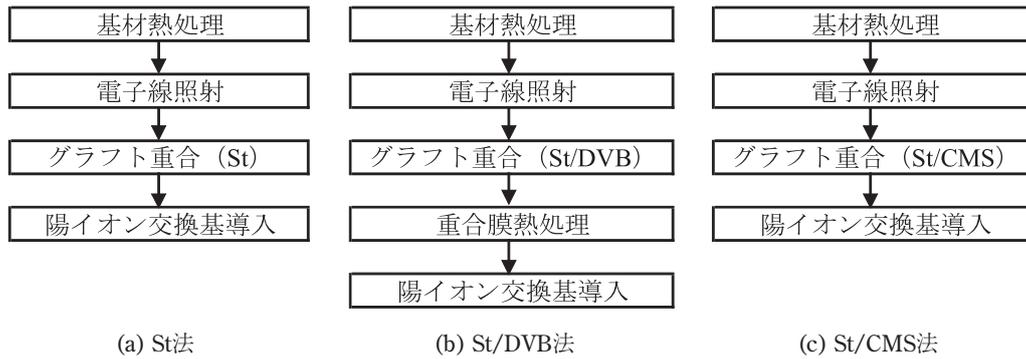


図13 各合成法フローチャート

いずれの方法においても、膜の合成に先立ち基材を均質化するため、熱処理を施した。また、St/DVB法については、膜の架橋が不均質になりやすいため、重合膜についても熱処理を施し均質化する必要があった。

(1) 基材熱処理

作新工業(株)製の厚さ $50\ \mu\text{m}$ の I-UHMWPE 基材，ニューライトイノベートを用い， 155°C で熱処理を 24 時間実施した。

(2) 電子線照射

岩崎電気(株)製エレクトロカーテン EC250/30/90L により，加速電圧 200kV で，基材に電子線を照射した。照射線量は適宜変化させた。

(3) グラフト重合

重合禁止剤を除去した St, CMS, DVB と膨潤溶媒（シクロヘキサン，キシレン等）を用いて，St 法については，St と膨潤溶媒，St/DVB 法については，St, DVB と膨潤溶媒，St/CMS 法については，St, CMS と膨潤溶媒を用いてモノマー溶液を調製した。モノマーの比，モノマーと膨潤溶媒の割合は適宜変化させた。グラフト重合は 50°C で実施し，重合時間は適宜変化させた。

(4) 重合膜熱処理

St/DVB 法については，重合膜熱処理を 150°C で 12 時間実施した。

(5) 陽イオン交換基導入

陽イオン交換基の導入には，クロロスルホン酸を 2% 含む 1,2-ジクロロエタン溶液を用いた。導入温度は 25°C とした。

4.1.3 合成膜の濃縮性能

St 法，St/DVB 法，St/CMS 法により重合して合成した陽イオン交換膜の濃縮性能を 3.1.1 項に示した方法により評価した。

図 14 に合成陽イオン交換膜 + 市販陰イオン交換膜，および合成陽イオン交換膜の抵抗とかん水 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，濃縮性能は良好であり，特に，St/CMS 法を用いた場合が最良であった。

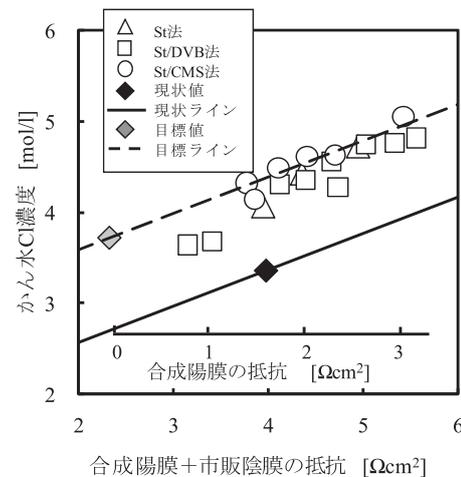


図14 合成陽膜の濃縮性能

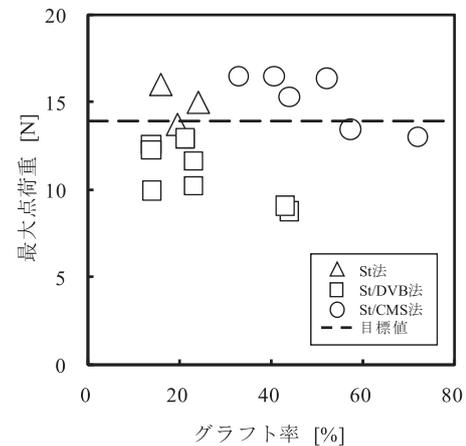


図15 最大点荷重測定結果

4.1.4 合成膜の実用性

(1) 膜強度の評価

図 15 に合成した陽イオン交換膜のグラフト率と 3.1.2 項に示した引っ張り試験により測定した最大点荷重との関係を示す。また，目標値として，市販膜の最大点荷重を同時に示す。St 法，St/CMS 法により重合して合成した膜の強度は，市販膜と同等，またはそれ以上であった。これに対し，St/DVB 法により重合し合成した膜は，DVB の架橋により，

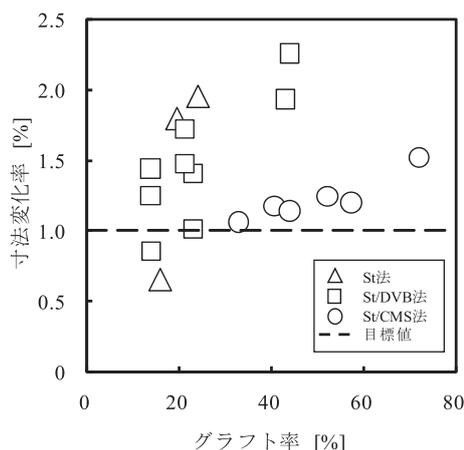


図 16 寸法変化率測定結果

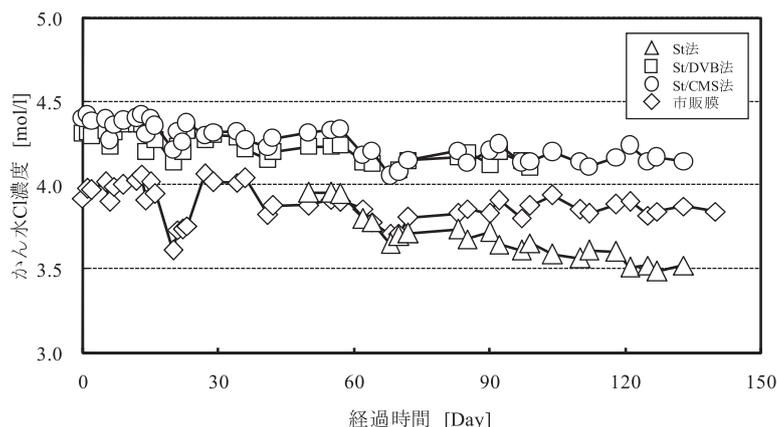


図 17 長期濃縮試験結果

表 1 各重合法を用いて合成した陽イオン交換膜の評価結果

合成法	合成簡易度	濃縮性能	強度	寸法安定性	長期安定性	総合評価
St法	◎	◎	○	△	×	×
St/DVB法	△	◎	△	△	○	△
St/CMS法	◎	◎	○	○	○	◎

膜が脆くなりやすいため、強度は低かった。

(2) 寸法安定性の評価

図 16 にグラフト率と 3.1.2 項に示した方法により測定した寸法変化率との関係を示す。

St 法、St/DVB 法については、寸法変化率はグラフト率の増加に伴い、大幅に増加したため、寸法安定性は悪いと考えられた。

一方、St/CMS 法については、寸法変化率はグラフト率に対して、あまり変化せず、目標値に近い値を示したため、寸法安定性は良好であった。

(3) 長期安定性の評価

図 17 に合成した陽イオン交換膜と ASA を組み合わせて実施した長期濃縮試験における、かん水 Cl 濃度の経時変化を示す。また、CSO と ASA を組み合わせた場合(市販膜)についても併せて示す。

St/CMS 法、St/DVB 法については、60 日経過まではかん水 Cl 濃度は徐々に低下したが、それ以降はほぼ一定となり、それ以降の長期安定性は良好であった。この傾向は、市販膜の場合と同様であり、St/CMS 法、St/DVB 法については、長期安定性には問題はないと考えられた。

一方、St 法については、架橋剤を使用しておらず、かん水 Cl 濃度は徐々に低下し、一定とならなかったため、長期安定性には問題があると考えられた。

4.1.5 陽イオン交換膜における最適化検討のまとめ

表 1 に各重合法を用いて合成した陽イオン交換膜の評価結果をまとめ示す。St/CMS 法は、濃縮性能、実用性ともに良好であり、また、合成経路も複雑ではない。このため、St/CMS 法を陽イオン交換膜合成における最適グラフト重

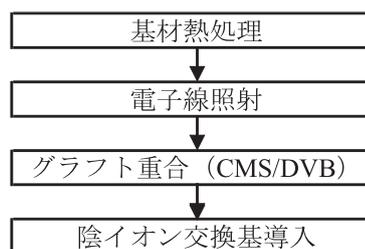


図 18 陰イオン交換膜合成法フローチャート

合法として選定した。

4.2 陰イオン交換膜における最適化検討^{16,17)}

これまでに、CMS と DVB をモノマーとして用いるグラフト重合法により、濃縮性能、実用性ともに良好な陰イオン交換膜が得られることがわかった。ここでは、膜を均質化するため、陽イオン交換膜合成時と同様に、熱処理を施した基材を用いて合成 (CMS/DVB 法) した膜の濃縮性能、実用性について確認した。

4.2.1 合成方法

図 18 に陰イオン交換膜合成法のフローチャートを示す。

(1) 基材熱処理

作新工業(株)製の厚さ 50 μm の I-UHMWPE 基材、ニューライトイノバートを用い、150℃で熱処理を 24 時間実施した。

(2) 電子線照射

4.1.2 項に示した方法により、基材に電子線を照射した。

(3) グラフト重合

重合禁止剤を除去した CMS、DVB と膨潤溶媒 (キシレ

ン)を用いて、モノマー溶液を調製した。モノマーの比、モノマーと膨潤溶媒の割合は適宜変化させた。

グラフト重合は50℃で実施し、重合時間は適宜変化させた。

(4) 陰イオン交換基導入

陰イオン交換基の導入には、トリメチルアミン30%水

溶液を用いた。導入温度は25℃とした。

4.2.2 濃縮性能の評価

合成した陰イオン交換膜の濃縮性能を3.1.1項に示した方法により評価した。

図19に合成陰イオン交換膜+市販陽イオン交換膜、および合成陰イオン交換膜の抵抗とかん水Cl濃度との関係を示す。

図6に示した基材に熱処理を施さないで合成した膜と濃縮性能は同等であった。また、膜の均質性は大幅に向上した。

4.2.3 実用性の評価

(1) 膜強度の評価

図20に合成した陰イオン交換膜のグラフト率と3.1.2項に示した引っ張り試験により測定した最大点荷重との関係を示す。膜の強度は、目標値と同等、またはそれ以上であった。

(2) 寸法安定性の評価

図21に合成した陰イオン交換膜のグラフト率と寸法変化率との関係を示す。寸法変化率は、十分に小さく、寸法安定性は目標値と同等、またはそれ以上であった。

(3) 長期安定性の評価

図22に合成した陰イオン交換膜とCSOを組み合わせ

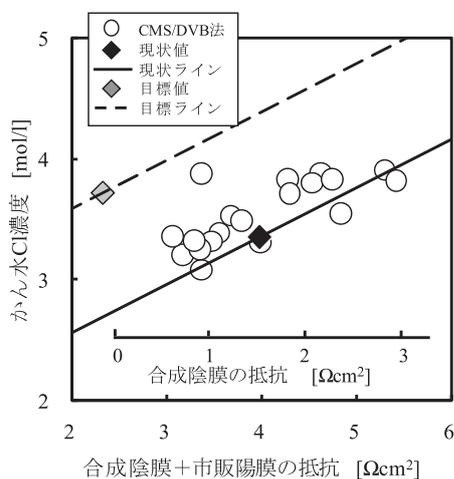


図19 合成陰膜の濃縮性能

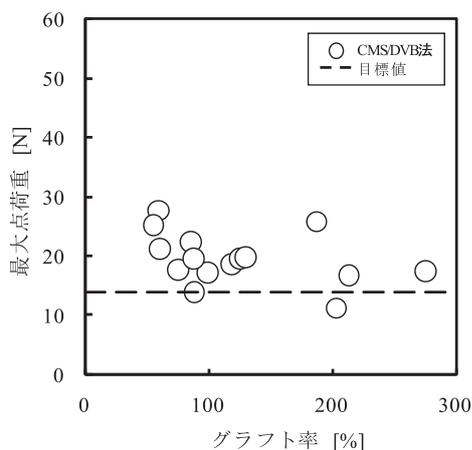


図20 最大点荷重測定結果

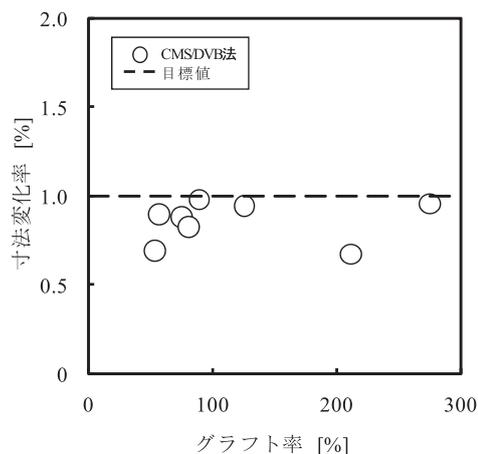


図21 寸法変化率測定結果

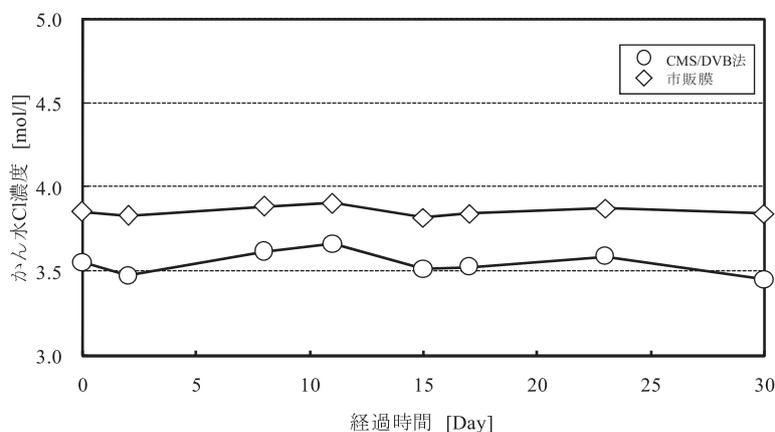


図22 長期濃縮試験結果

表 2 CMS/DVB 法を用いて合成した陰イオン交換膜の評価結果

合成法	合成簡易度	濃縮性能	強度	寸法安定性	長期安定性	総合評価
CMS/DVB法	◎	○	○	◎	○	◎

実施した長期濃縮試験における、かん水 Cl 濃度の経時変化を示す。また、CSO と ASA を組み合わせた場合(市販膜)についても同時に示す。

かん水 Cl 濃度は 30 日間変化しなかった。短期間の検討であったが、濃縮性能の安定性は良好であった。

4.2.4 陰イオン交換膜における最適化検討のまとめ

表 2 に CMS/DVB 法を用いて合成した陰イオン交換膜の評価結果を示す。濃縮性能、実用性ともに良好であり、合成経路も複雑ではなかった。このため、CMS/DVB 法を陰イオン交換膜の最適グラフト重合法として決定した。

5. 電子線グラフト重合法による次世代イオン交換膜合成法のスケールアップの検討

製塩工場における工程検証試験の実施に向け、実用化モデル透析装置(有効膜面積 50dm^2)に装着可能なイオン交換膜を合成するため、膜合成法のスケールアップについて検討した。

検討にあたっては、有効膜面積 2dm^2 規模のベンチスケール膜合成装置を試作し、試作装置を用いた検討結果より、 50dm^2 規模のパイロットスケール膜合成装置を設計、製作した。

5.1 ベンチスケール膜合成装置を用いる検討^{16, 18)}

ベンチスケール膜合成装置を用いて、 2dm^2 規模のロール状のイオン交換膜の合成法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。

ここでは、グラフト重合、陽イオン交換基導入におけるスケールアップの検討結果について述べる。

5.1.1 グラフト重合

図 23 にベンチスケールグラフト重合装置を示す。

電子線を照射した基材(幅 20cm ×長さ 10m)をスパーサーネットとともにロール状に巻き取り装着し、重合槽に装着し、調整槽に充填したモノマー溶液を重合槽に循環させることにより、グラフト重合を行う仕様とした。

グラフト重合のスケールアップについては、グラフト率の制御、重合膜の形状・表面状態、膜厚の均一性により評価した。

本装置により重合した重合膜の一例を図 24 に示す。陽・陰イオン交換膜ともに、合成に至適なグラフト率に制御することが可能であった。また、形状は重合前の状態をほぼ維持しており、重合時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、膜厚は $56\sim 60\mu\text{m}$ の範囲で、平均値は $56.4\mu\text{m}$ であり、均一性は良好であった。



図 23 ベンチスケールグラフト重合装置



図 24 重合膜の一例

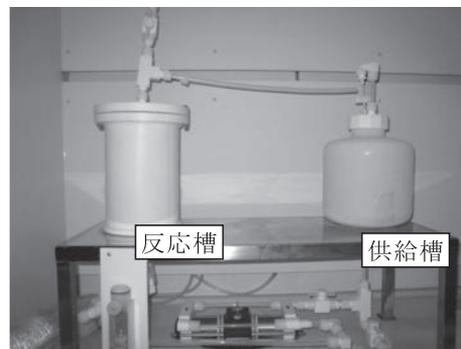


図 25 ベンチスケール陽イオン交換基導入装置

重合膜の表面には多少のシワが見られたが、交換基導入後には改善され、 2dm^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。

5.1.2 陽イオン交換基導入

図 25 に試作したベンチスケール陽イオン交換基導入装置を示す。

反応槽には、グラフト重合膜(幅 20cm ×長さ 10m)をスパーサーネットとともにロール状に巻き取り装着し、供給槽に充填したクロロスルホン酸を 2% 含む 1,2-ジクロロエタン溶液を反応槽に循環させることにより、陽イオン交換基の導入を行う仕様とした。

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、ここでは検討しなかった。

本装置を用いて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。膜厚は $66 \sim 71 \mu\text{m}$ の範囲で、平均値は $68.2 \mu\text{m}$ であり、膜抵抗は $0.90 \sim 1.20 \Omega\text{cm}^2$ で、平均値は $1.09 \Omega\text{cm}^2$ 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た。

5.1.3 ベンチスケール膜合成装置を用いる検討のまとめ

ベンチスケール膜合成装置を試作し、 2dm^2 規模のロール状のイオン交換膜を合成した。合成した膜の均一性は良好であったため、本ベンチスケール膜合成装置を基に 50dm^2 規模のパイロットスケール膜合成装置を設計することが可能であると判断した。

5.2 パイロットスケール膜合成装置の設計、製作^{16,18)}

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膜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。

以下に、設計、製作したパイロットスケール膜合成装置の概要について示す。

5.2.1 電子線ロール照射装置

図 26 に製作した電子線ロール照射装置の写真を示す。

本装置は、繰り出し巻き取り装置を付加することにより、基材フィルムを連続的に照射し、スパーサーネットとともに巻き取ることができる仕様とした。

また、加速電圧はこれまでの検討結果から最大 200kV とした。照射能力は $2000\text{kGy} \cdot \text{m}/\text{min}$ であり、最大照射量である 200kGy を照射する場合においても、長さ 100m の基材を 10 分間で処理することができ、照射時に発生するラジカルが消失しないように設計した。

5.2.2 グラフト重合装置

図 27 に設計、製作したパイロットスケールグラフト重合装置の写真を示す。

本装置はベンチスケールグラフト重合装置を 50dm^2 規模にスケールアップすることにより、幅 60cm のロール状基材のグラフト重合が実施できる仕様とした。

グラフト重合は 50°C において実施するため、温水を調整槽、重合槽のジャケットに循環させる方式を採用した。また、ポンプ、バルブ操作の自動制御機能を付与した。

5.2.3 陽イオン交換基導入装置

図 28 に設計、製作したパイロットスケール陽イオン交換基導入装置の写真を示す。

本装置はベンチスケール陽イオン交換基導入装置を 50dm^2 規模にスケールアップすることにより、幅 60cm の



図 26 電子線ロール照射装置

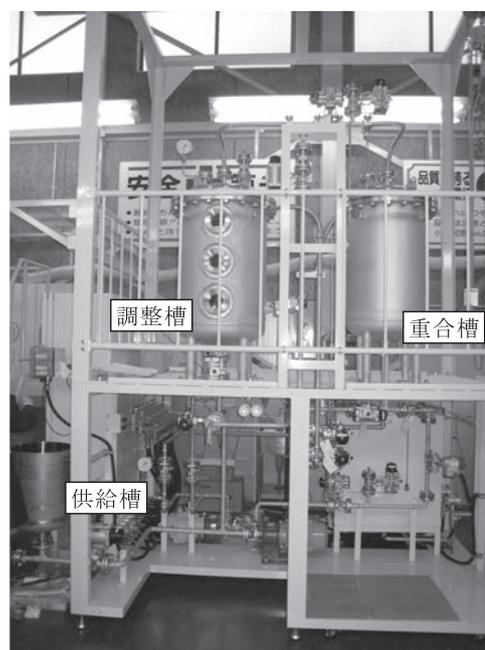


図 27 パイロットスケールグラフト重合装置



図 28 パイロットスケール陽イオン交換基導入装置

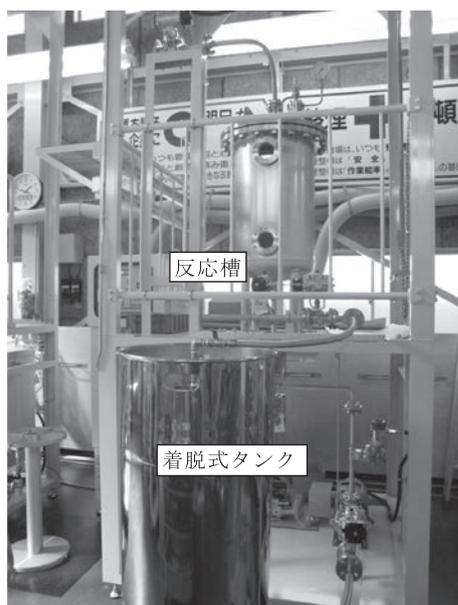


図 29 パイロットスケール陰イオン交換基導入装置

重合膜への陽イオン交換基導入が実施できる仕様とした。

陽イオン交換基導入に用いるクロロスルホン酸は金属材料に対し、腐食性が高いため、槽類の材質はフッ素系樹脂とした。また、ポンプ、バルブ操作の自動制御機能を付与した。

5.2.4 陰イオン交換基導入装置

図 29 に設計、製作したパイロットスケール陰イオン交換基導入装置の写真を示す。

陰イオン交換基導入に用いるトリメチルアミンは悪臭物質であるため、着脱式タンクに充填した後、反応槽を循環させることにより、陰イオン交換基を導入する仕様とした。

また、交換基導入の終了後は、トリメチルアミンを着脱式タンクに回収することにより、臭気が装置外に漏れることを極力抑えることとした。

6. 電子線グラフト重合法による工程検証試験用次世代イオン交換膜の製造

パイロットスケール膜合成装置を用いて、膜合成法の最適化検討結果を基に、工程検証試験に用いる実用化モデル透析装置（有効膜面積 50dm²）に装着する工程検証試験用膜を製造した。以下に、製造方法、結果について述べる。

6.1 製造方法^{19, 20)}

図 30 に陽・陰イオン交換膜の製造フローチャートを示す。

(1) 基材熱処理

新工業(株)製の厚さ 50 μm の I-UHMWPE フィルム、ニューライトイノベートを膜合成用の基材として用いた。製造に用いた基材の長さは、陽イオン交換膜を製造する際には 80m、陰イオン交換膜を製造する際には 45m とした。基材の熱処理は、陽イオン交換膜を製造する際には 153℃、陰イオン交換膜を製造する際には 147℃ で 24 時間以上加熱することにより実施した。

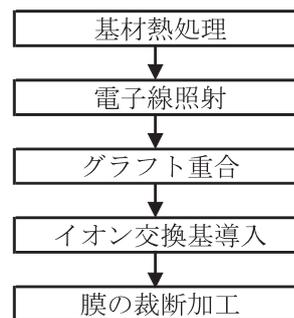


図 30 イオン交換膜の製造フローチャート

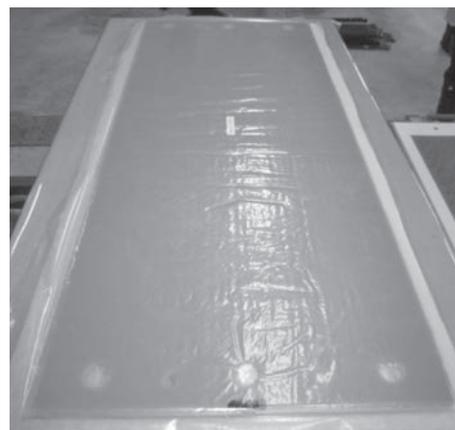


図 31 裁断加工後の膜

(2) 電子線照射

図 26 に示した電子線ロール照射装置を用いて、加速電圧 200kV で熱処理基材に電子線を連続的に照射した。照射線量は陽イオン交換膜を製造する際には 50kGy、陰イオン交換膜を製造する際には 100kGy とした。

(3) グラフト重合

グラフト重合には、図 27 に示したパイロットスケールグラフト重合装置を用いた。陽イオン交換膜を製造する際には、St, CMS, キシレンを用いて、50℃で、陰イオン交換膜を製造する際には、CMS, DVB, キシレンを用いて、50 あるいは 55℃でグラフト重合を実施した。

(4) イオン交換基導入

陽イオン交換基は、図 28 に示したパイロットスケール陽イオン交換基導入装置により、クロロスルホン酸を 2% 含む 1,2-ジクロロエタン溶液を用いて室温で導入した。

陰イオン交換基は、図 29 に示したパイロットスケール陰イオン交換基導入装置により、トリメチルアミン 30% 水溶液を用いて室温で導入した。

(5) 膜の裁断加工

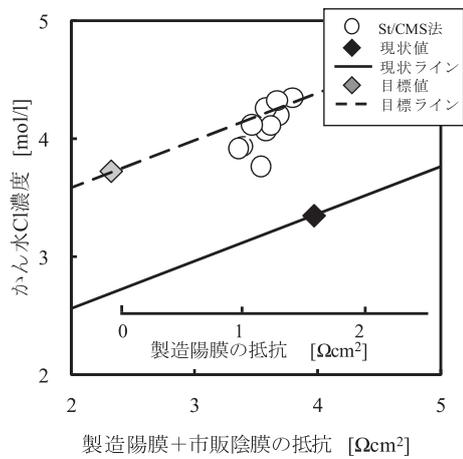
製造した陽・陰イオン交換膜を実用化モデル透析装置に装着するための裁断加工を(株)アストム、AGC エンジニアリング(株)に依頼した。裁断加工後の膜の写真を図 31 に示す。

6.2 製造結果^{19, 20)}

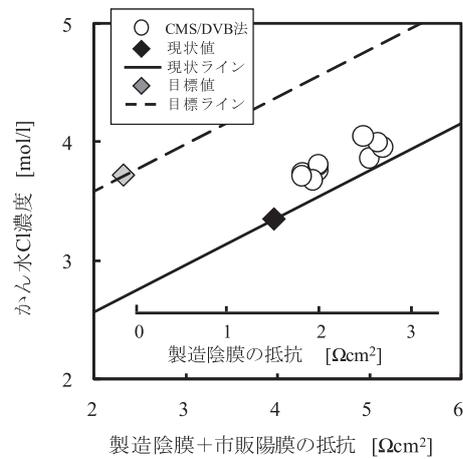
陽イオン交換膜については、5 バッチで 400m、陰イオ

表3 製造したイオン交換膜一覧

(a) 製造陽膜						(b) 製造陰膜					
Run No.	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 %	Run No.	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	62.4	63	1.18	4.06	95.1	1-1	61.8	-	2.04	3.81	94.4
1-2			1.29	4.19	95.2	1-2			2.04	3.82	94.2
2-1	53.4	64	1.41	4.35	95.6	2-1	63.4	-	1.88	3.74	93.9
2-2			1.19	4.25	95.8	2-2			2.05	3.75	93.4
3-1	58.6	61	0.99	3.94	94.3	3-1	57.8	67	1.98	3.67	94.5
3-2			1.14	3.75	93.4	3-2			1.86	3.71	95.2
4-1	57.6	68	0.96	3.91	94.7	4-1	58.1	69	2.60	3.86	95.2
4-2			1.28	4.33	95.0	4-2			2.76	3.95	95.1
5-1	54.7	70	1.22	4.12	94.5	5-1	59.5	69	2.69	4.00	95.0
5-2			1.08	4.11	93.8	5-2			2.55	4.04	94.9

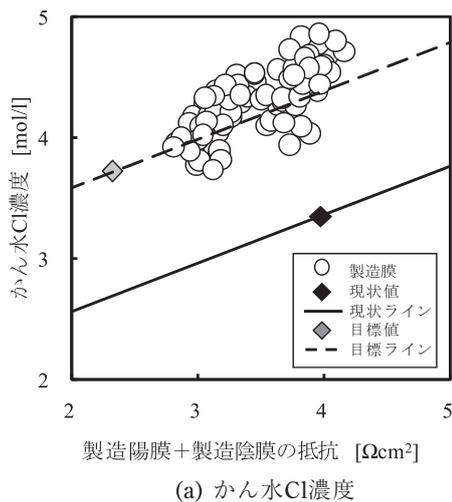


(a) 製造陽膜

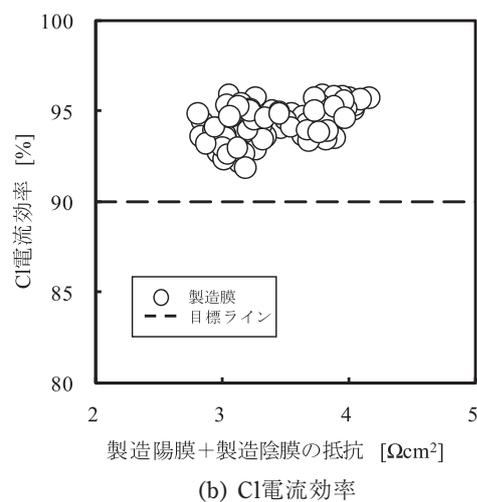


(b) 製造陰膜

図32 製造膜の濃縮性能



(a) かん水Cl濃度



(b) Cl電流効率

図33 製造陽・陰膜を組み合わせた場合の濃縮性能

ン交換膜については、5バッチで225mの膜を製造した。表3に製造したイオン交換膜の一覧を、また、濃縮性能を図32に示す。

濃縮性能は、3.1.1項に示した小型電気透析装置（有効

膜面積8cm²）を用いた濃縮実験、膜抵抗測定により評価した。なお、濃縮実験は、製造したイオン交換膜と市販イオン交換膜を組み合わせて実施した。

グラフト率は陽・陰イオン交換膜ともに、目標値である

50～60%を概ね達成した。また、製造した陽・陰イオン交換膜は4.1.3項に示した基礎合成膜と同等の濃縮性能を示した。

製造した陽・陰イオン交換膜を組み合わせた場合の濃縮性能を推定した。

推定にあたっては、製造陽イオン交換膜+市販陰イオン交換膜と、製造陰イオン交換膜+市販陽イオン交換膜における濃縮試験において膜を透過するNaCl量と液量を合計し、そこから市販陽・陰イオン交換膜による濃縮試験において膜を透過するNaCl量と液量を差し引くことにより、製造した陽・陰イオン交換膜を透過するNaCl量、液量を算出した。算出したNaCl量、液量から製造した陽・陰イオン交換膜を組み合わせた場合のかん水Cl濃度、Cl電流効率を得た。

図33に製造した陽・陰イオン交換膜を組み合わせた場合の濃縮性能を示す。かん水Cl濃度については、ほとんどの膜において目標ラインを大きく上回った。また、Cl電流効率についても90%以上であり、製造した次世代イオン交換膜は目標とする濃縮性能を有することが確認された。

6.3 次世代イオン交換膜の製造のまとめ

パイロットスケール膜合成装置を用いて、工程検証試験に用いる実用化モデル透析装置(有効膜面積50dm²)に装着する工程検証試験用膜を製造した。

製造方法の検討により、有効膜面積50dm²規模の次世代イオン交換膜を製造する技術を確立し、工程検証試験に用いる膜の製造を可能とした。

また、製造した膜は、目標とする濃縮性能を有することが確認された。

7. 合理的、効率的な採かん工程の構築

電槽の解体洗浄間隔を延長するためには、高性能ろ過装置により、海水中の濁質を効率よく除去し、電槽に供給する海水を清澄化するとともに、濁質が付着しにくく、海水の分散性が良好な電槽構造を検討する。すなわち、ろ過装置、電槽を一体とした合理的・効率的な採かん工程を構築することが必要である。

本項では、合理的・効率的な採かん工程の構築に向けた考え方を整理するとともに、これまでに実施してきた高速ろ過装置の開発概要について述べる。また、電槽構造の最適化検討の概要、および海水の水質管理指標の明確化に向けた検討結果について述べる。

7.1 合理的・効率的な採かん工程の構築に向けた考え方⁶⁾

図34に合理的・効率的な採かん工程の構築に向けた考え方を整理する。

高速ろ過装置については、原料海水水質に応じた至適操作を迅速に実現し、清澄なる過海水を安定的に電槽へ供給することが重要である。

一方、電槽については、ろ過海水を供給するために濁質が付着しやすい脱塩室を対象に、濁質が付着しにくく、海水の分散性が良好な構造を検討し、電槽運転状況を確認しながら、最適化していくことが必要である。

さらに、ろ過海水水質と電槽の運転状況との関係を検討し、電槽の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を明確にすることが重要である。

7.2 高速ろ過装置の開発^{6, 16, 21)}

7.2.1 高速ろ過装置の概要

図35に高速ろ過装置の概念図を示す。

本装置は圧縮性繊維状ろ材を用い、ろ過装置の上部を円筒、下部を逆円錐状とすることにより、ろ層上部は粗、下部は密なる層を構成することができる。これにより、ろ層上部では大きな濁質を捕捉し、下部の緻密層で精密なるろを行うことができるため、1段処理で海水の清澄化が可能となる。また、使用する繊維状ろ材は空隙率が高いため、処理速度の高速化が可能となる。

7.2.2 高速ろ過装置の開発概要

これまでに、製塩工場3工場において工程試験を実施し、長期安定性、ろ過性能について検証した結果、当所における検討と同様に清澄な海水が安定的に得られ、電槽における濁質付着の抑制効果を確認した。また、異なる水質の原料海水のろ過に対応するための至適操作法を確立した。

7.2.3 パイロットスケール高速ろ過装置の構築

工程検証試験に用いるパイロットスケール高速ろ過装置を構築した。図36に写真を示す。

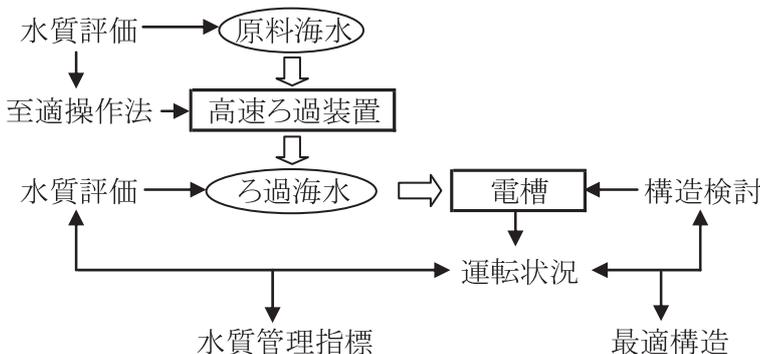


図34 採かん工程の構築に向けた考え方

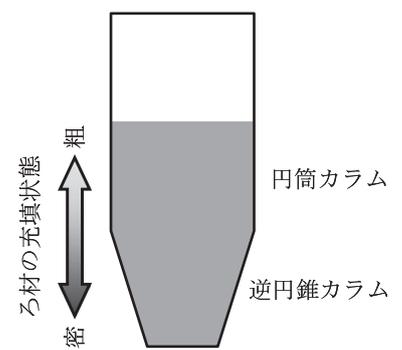


図35 高速ろ過装置概念図



図36 パイロットスケール高速ろ過装置

本装置はこれまで工程試験に使用していた装置をスケールアップし、海水のろ過速度を50t/hとして設計した。

7.3 電槽構造の最適化検討^{6, 16, 19)}

7.3.1 実用化モデル透析装置の構築

電槽構造の最適化検討、および次世代イオン交換膜の工程検証試験に用いる実用化モデル透析装置を構築した。図37に写真を示す。製塩工場の電気透析装置に対応した検討ができるようにアストム型、AGC型の装置を各々構築した。アストム型については、有効膜面積50dm²、膜の対数100対の装置を2台構築した。AGC型については、有効膜面積38.7dm²、膜の対数100対×2スタックとし、各スタックは独立で運転できる仕様とした。

7.3.2 最適化検討の概要

脱塩室構造の最適化検討の進め方を図38にまとめ示す。

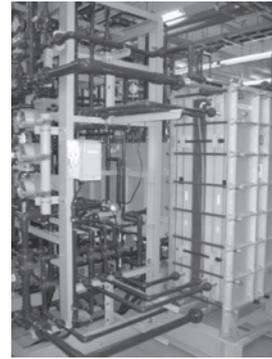
本検討では、電槽の解体洗浄間隔を延長させるだけでなく、透析電力原単位の低減も視野に入れ、脱塩室厚さを現状の0.5mm程度から0.4mmに低減することを前提とした。

図39に脱塩室の模式図を示す。脱塩室は陽・陰イオン交換膜を隔てるためのガスケット、海水を供給、排出するための配流部、脱塩室内に海水を分散させるためのスパーサーネットからなる。

従来型の電槽構造を基にした場合、構造を変更できる箇所は、配流部の構造とスパーサーネットの網目形状であり、これらを変化させ、流速分布測定、圧力損失測定を実施した。

また、流速分布、圧力損失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。

決定した構造を基に、脱塩室枠を試作した。試作した脱塩室枠は7.3.1項に示した実用化モデル透析装置に装着し、試運転を実施することにより、電槽運転に問題がないことを確認した。



(a)アストム型



(b)AGC型

図37 実用化モデル透析装置

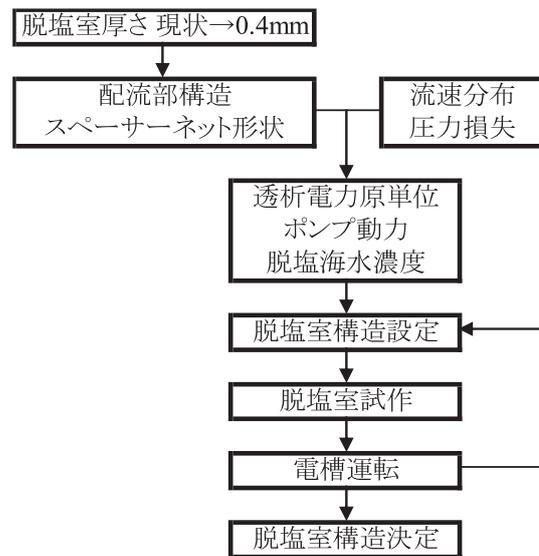


図38 脱塩室構造最適化フロー

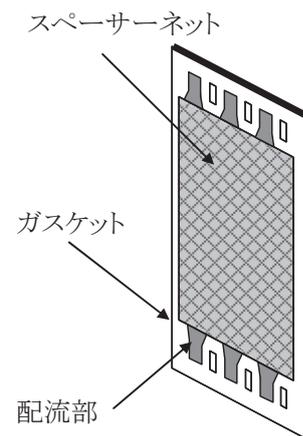


図39 脱塩室の模式図

7.4 海水の水質管理指標の検討^{6, 16, 19)}

7.4.1 原料海水の水質管理指標の検討

これまでの検討により、高速ろ過装置を用いて、原料海水の水質に応じて安定的に清澄なる過海水を得るための高速ろ過装置の至適操作法は確立した。残る課題は、原料海

水の水質を連続で測定し、ろ過操作に反映させることである。

そこで、積分球濁度計（日本電色工業(株)製 WA system V）により、原料海水の濁度を測定することとし、装置の安定化を図った。なお、積分球濁度計の適用の可否については、工程検証試験において判断することとした。

7.4.2 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が明確でない。

また、7.2 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、濁度を測定するレーザー濁度計（日本電色工業(株)製 NP-500T）、有機物全体を測定する TOC 計（株島津製作所製 TOC-4110）、簡易に一部の有機物を測定する UV 計（株島津製作所製 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（株島津製作所製 TNPC-4110）を用いて、ろ過海水の水質評価への適用について検討することとし、装置の安定化を図った。なお、これらの水質評価装置の適用の可否については、工程検証試験において判断することとした。

7.5 合理的・効率的な採かん工程の構築のまとめ

合理的・効率的な採かん工程の構築に向けた考え方について述べるとともに、採かん工程を構築するために必要な高速ろ過装置の開発、電槽構造の最適化検討、および海水水質管理指標の明確化に向けた検討結果について述べた。

高速ろ過装置の開発については、異なる水質の原料海水のろ過に対応するための至適操作法を確立し、清澄なる過海水が安定的に得られることを確認した。また、工程検証試験に用いるパイロットスケール高速ろ過装置を構築した。

電槽構造の最適化検討については、脱塩室構造の最適化検討を実施し、工程検証試験に用いる脱塩室枠を試作した。また、工程検証試験に用いる実用化モデル透析装置を構築した。

海水の水質管理指標の明確化については、原料海水、ろ過海水の水質を評価するための種々の水質測定装置を選定し、安定化を図った。

8. 工程検証試験

パイロットスケール膜合成装置を用いて製造した次世代イオン交換膜の濃縮性能の長期安定性を確認するとともに、合理的・効率的な採かん工程を構築するための工程検証試験をナイカイ塩業(株)において実施した。



図 40 実験室

8.1 試験設備

工程検証試験の実施に先立ち、図 40 に示す実験室をナイカイ塩業(株)に設置した。実験室内に AGC 型、アストム型の実用化モデル透析装置と種々の水質評価装置を、また、屋外にパイロットスケール高速ろ過装置を当研究所から移設した。

8.2 工程検証試験概要

8.2.1 次世代イオン交換膜の濃縮性能の検証

製造した次世代イオン交換膜を AGC 型、アストム型の実用化モデル透析装置（以下、モデル電槽）に装着し、濃縮性能を検証した。以下に工程検証試験の実施概要を示す。

AGC 型電槽

2010 年	3/9 ~ 3/12	製造陽イオン交換膜と市販陰イオン交換膜 (ASA) の装着
	4/14 ~ 6/21	製造陽イオン交換膜と市販陰イオン交換膜 (ASA) による電槽運転
	6/22 ~ 6/23	製造陽・陰イオン交換膜の装着
	6/23 ~ 11/17	製造陽・陰イオン交換膜による電槽運転

アストム型電槽

2010 年	4/12 ~ 4/14	製造陽イオン交換膜と市販陰イオン交換膜 (A192) の装着
	4/28 ~ 8/6	製造陽イオン交換膜と市販陰イオン交換膜 (A192) による電槽運転
2011 年	2/1 ~ 2/2	製造陰イオン交換膜と市販陽イオン交換膜 (K192) の装着
	2/2 ~ 3/31	製造陰イオン交換膜と市販陽イオン交換膜 (K192) による電槽運転

8.2.2 合理的・効率的な採かん工程の構築

合理的・効率的な採かん工程の構築に向け、パイロットスケール高速ろ過装置のろ過性能を検証するとともに、種々の水質評価装置による原料海水、ろ過海水の水質評価法を検討した。

原料海水の濁度測定には日本電色工業(株)製 WA system V を、ろ過海水の濁度測定には、日本電色工業(株)製 NP-500T を用いた。また、ろ過海水の全有機炭素、全窒素、全リ

ン、紫外線吸光度の測定には、(株)島津製作所製 TOC-4110, TNPC-4110, UVM-402 を用いた。

また、電槽構造の最適化検討により試作した脱塩室枠(厚さ 0.4mm) をアストム型のモデル電槽に装着し、濃縮試験を実施した。濃縮試験には市販膜 (株)アストム製 K192, A192) を用いた。

以下に、工程検証試験の実施概要を示す。

高速ろ過装置、水質評価装置

2010年	2/1 ~	高速ろ過装置の運転、水質評価装置による水質測定
2011年	~ 3/31	

電槽構造

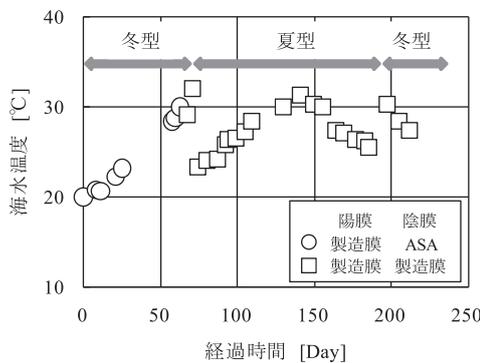
2010年	9/23 ~ 10/19	試作脱塩室枠を用いた電槽運転
-------	--------------	----------------

8.3 工程検証試験結果

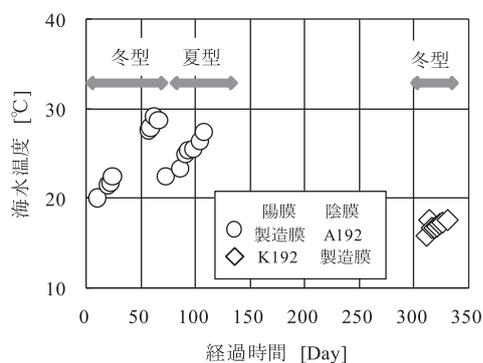
8.3.1 次世代イオン交換膜の濃縮性能の検証

(1) 実用化モデル透析装置の運転条件

モデル電槽の運転に使用した海水温度の経時変化を図 41 に各々示す。海水温度は季節により周期的に変動する。製塩工場では、海水温度が高い夏期は、取水した海水をそのまま用いている (夏型運転) が、海水温度が低い冬期は、取水した海水をせんごう工程のコンデンサーで昇温させる操作を行っている (冬型運転)。

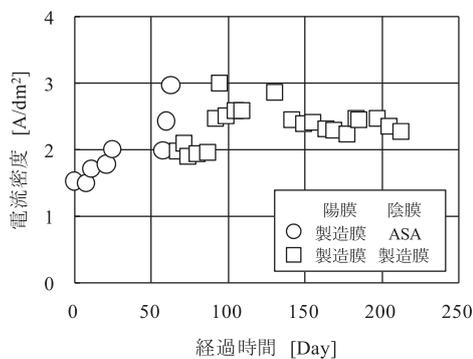


(a) AGC型

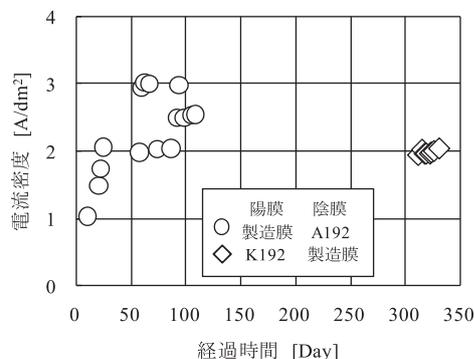


(b) アストム型

図 41 使用海水温度の経時変化



(a) AGC型



(b) アストム型

図 42 電流密度の経時変化

このように、モデル電槽についても、運転に使用する海水温度は変動するため、それに合わせて運転条件を変化させる必要がある。

図 42 に電流密度の経時変化を示す。モデル電槽の運転開始時は低い電流密度で運転し、その後、海水温度に応じて電流密度を適宜変化させた。

(2) 濃縮試験結果

かん水濃度は、使用する海水温度、電流密度の影響を受ける。海水温度が高い場合には、濃度は低くなり、電流密度が高い場合には、濃度は高くなる。

そこで、これらの影響を排除するため、標準条件 (海水温度 25°C, 電流密度 3A/dm²) における Cl 濃度を算出した。算出にあたっては、以下の式を用いて工程検証試験データ (CCI, I, T) から係数 a, b を決定し、基準条件における Cl 濃度を算出した。また、かん水の純塩率を 92% として基準条件におけるかん水 NaCl 濃度を算出した。

$$C_{Cl} = I^{0.33} (a-bT)$$

C_{Cl} : かん水 Cl 濃度 [mol/l]

I: 電流密度 [A/dm²]

T: 海水温度 [°C]

a,b: 係数

図 43 に基準条件におけるかん水 NaCl 濃度の経時変化を示す。装着した膜の抵抗は各々異なるため、組み合わせによりかん水 NaCl 濃度は異なる値を示した。しかし、陽イオン交換膜に製造膜を用いた場合、陰イオン交換膜に製造膜を用いた場合、さらに陽・陰イオン交換膜ともに製造膜を用いた場合のいずれにおいても、かん水 NaCl 濃度は継続してほぼ一定の値を示した。

特に、AGC 型のモデル電槽を用いて実施した製造陽・陰イオン交換膜による濃縮実験において、5 ヶ月間かん水 NaCl 濃度は変化しなかったため、製造陽・陰イオン交換膜の濃縮性能の長期安定性については問題ないと考えられ

た。

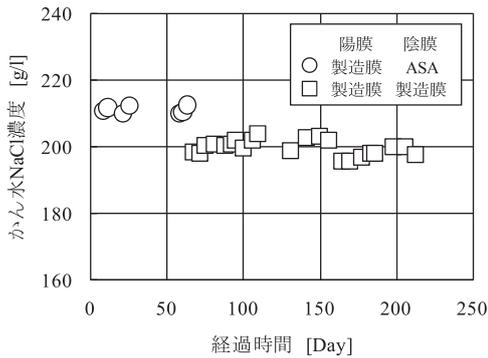
図 44 に Cl 電流効率の経時変化を示す。陽イオン交換膜または陰イオン交換膜に製造膜を用いた場合、陽・陰イオン交換膜ともに製造膜を用いた場合においても Cl 電流効率は概ね 90% 以上の高い値を示した。

8.3.2 合理的・効率的な採かん工程の構築に向けた検討

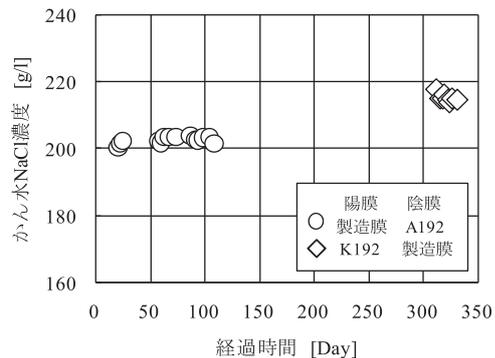
(1) 高速ろ過装置のろ過性能の検証

図 45 に原料海水濁度の経時変化を示す。また、図 46 に高速ろ過装置と砂ろ過装置により処理したろ過海水濁度の経時変化を示す。

原料海水濁度と砂ろ過海水の濁度の変化は連動してお

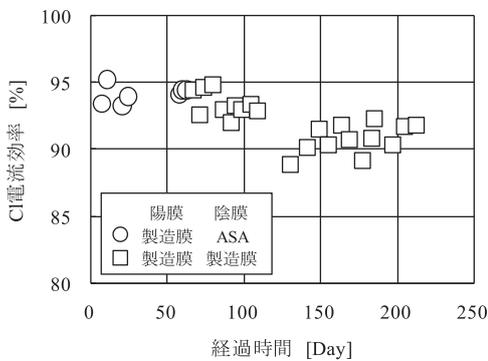


(a) AGC型

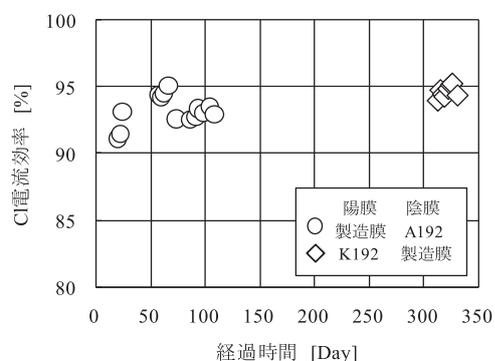


(b) アストム型

図 43 基準条件におけるかん水 NaCl 濃度の経時変化



(a) AGC型



(b) アストム型

図 44 Cl 電流効率の経時変化

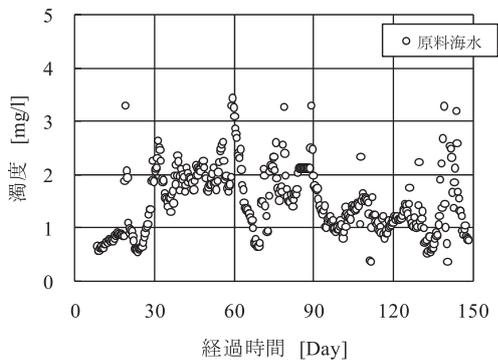


図 45 原料海水濁度の経時変化

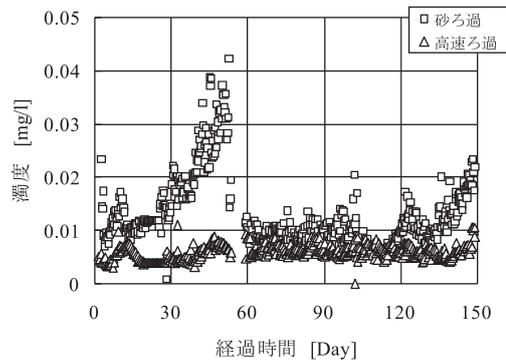


図 46 ろ過海水濁度の経時変化

り、原料海水の濁度が増加する時には、砂ろ過海水の濁度も増加し、ろ過海水濁度の目標値である 0.015mg/l を超える場合が多々見られた。

一方、高速ろ過海水の濁度は、常に 0.01mg/l 以下であり、目標値である 0.015mg/l 以下を達成した。

ナイカイ塩業(株)では、砂ろ過海水を用いた場合、電槽の解体洗浄間隔は1年程度である。本試験において、高速ろ過装置を用いることにより、ろ過海水の濁度を大幅に低減することができたため、確認試験は必要であるが、解体洗浄間隔を3年に延長することは可能であると考えられた。

(2) 海水の水質管理指標の検討

原料海水、ろ過海水濁度の経時変化については、**図 45**、

46 に示した。既に述べたように、原料海水と砂ろ過海水の濁度の変化は連動しており、積分球濁度計、レーザー濁度計により測定した濁度は、各々の水質を表す代表値であると考えられることから、水質評価指標として適切であると判断した。

図 47 に種々の水質評価装置により測定したろ過海水水質の経時変化を示す。

TOC, TN, UV については、原料海水、砂ろ過海水、高速ろ過海水の間に大きな差は見られなかったため、ろ過海水の水質管理指標として用いることは難しいと考えられた。また、TP については、原料海水、砂ろ過海水と高速ろ過海水との間に差は見られた。しかし、原料海水と砂ろ

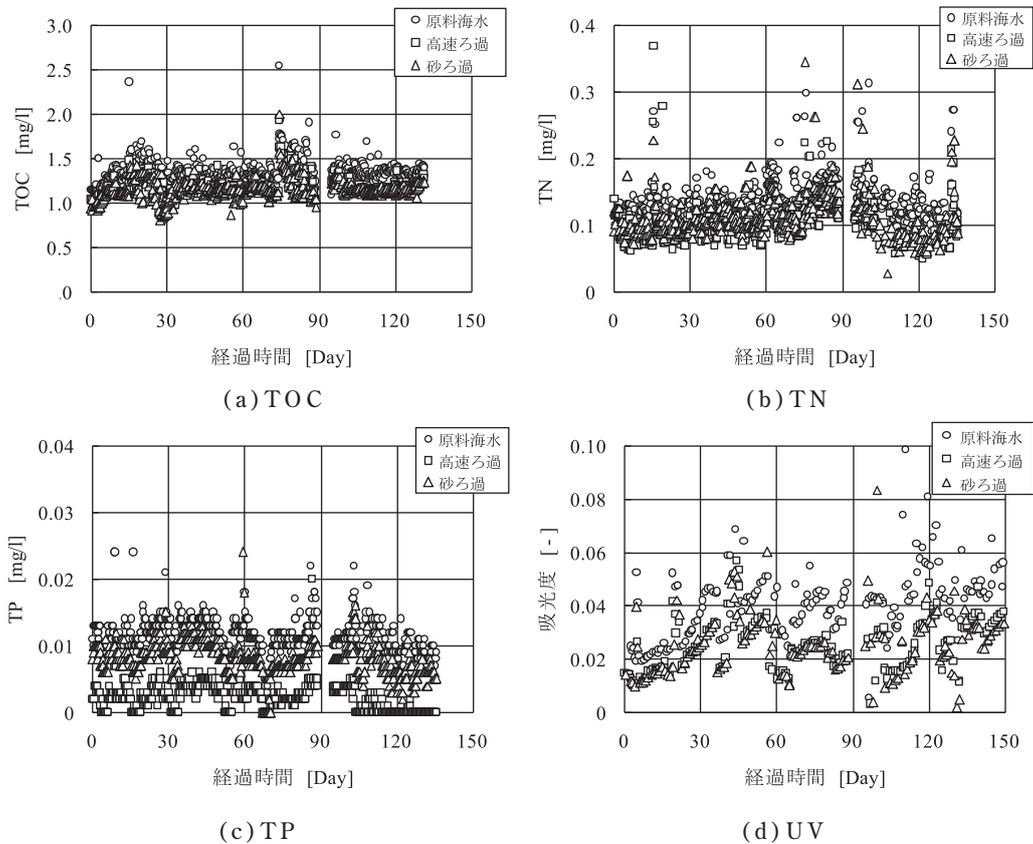


図 47 ろ過海水水質の経時変化

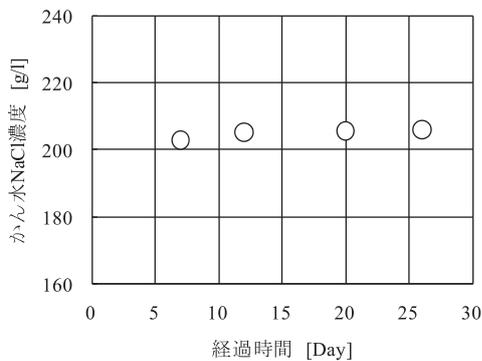


図 48 標準条件におけるかん水 NaCl 濃度の経時変化

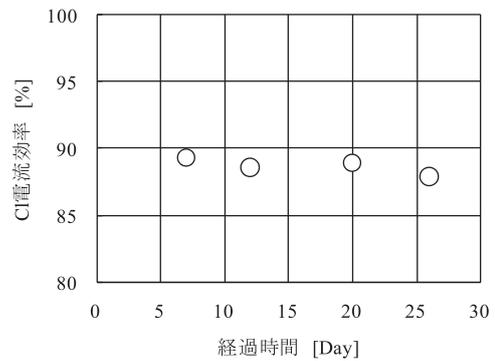


図 49 Cl 電流効率の経時変化

過海水との間に差が見られなかったこと、いずれの海水についても濃度が低かったことから、水質管理指標として適当ではないと判断した。

(3) 電槽構造の最適化検討

試作した脱塩室枠(厚さ 0.4mm)をアストム型のモデル電槽に装着して実施した。図 48 に標準条件におけるかん水 NaCl 濃度の経時変化を、図 49 に Cl 電流効率の経時変化を示す。1ヶ月程度の運転期間であったが、NaCl 濃度は一定であり、Cl 電流効率は 90% に近い値を示したため、長期間の使用にも十分に対応できると考えられた。

8.4 工程検証試験のまとめ

工程検証試験の結果、製造した陽・陰イオン交換膜の濃縮性能の長期安定性は良好であることが確認された。

合理的・効率的な採かん工程の構築に向けた検討においては、海水前処理に高速ろ過装置を適用することにより、ろ過海水の濁度を大幅に低減することができ、確認試験は必要であるが、電槽の解体洗浄間隔を 3 年に延長することが十分可能であると考えられた。

また、原料海水、ろ過海水の水質は、濁度を評価指標とすることが適切であると判断した。さらに、電槽構造の最適化検討により試作した脱塩室枠は、製塩工程においても使用可能であることが示唆された。

9. 結 言

次世代イオン交換膜の開発については、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を実施した。また、膜合成法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。さらに、構築した膜合成装置により次世代イオン交換膜を製造した。

製造した膜は、開発目標を超える高い濃縮性能を示すとともに、実用性についても問題はなかった。また、工程検証試験により、濃縮性能の長期安定性についても良好であることが確認された。

一方、合理的・効率的な採かん工程の構築については、海水前処理に高速ろ過装置を適用することにより、電槽の解体洗浄間隔を 3 年に延長することが十分可能であると考えられた。

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) 益子公男, 大久保和也, 大高尚, “放射線グラフト重合法

によるイオン交換膜の合成”, 海水総合研究所研究報告, **4**, pp.27-40 (2002)

- 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) 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)
- 6) 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)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 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)
- 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 2009-173828 (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 2009-173786 (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 2009-215449 (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 2009-215500 (2009)
- 14) 加留部智彦, 永谷 剛, 吉川直人, 大村信彦, “細孔フィリソ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)
- 15) 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)
- 16) 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)
- 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)
- 18) 加留部智彦, 永谷 剛, 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 3 報) —膜合成法のスケールアップの検討—”, 海水誌, **65**, p.140 (2011)
- 19) 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**, pp.55-60 (2010)
- 20) 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) —パイロットスケール膜合成装置による膜の製造—”, 海水誌, **65**, p.141 (2011)
- 21) 瀧脇哲司, 麻田拓矢, 吉川直人, 長谷川正巳, “高速ろ過装置による至適操作条件設計法の検討”, 海水誌, **64**, pp.305-312 (2010)