●製品 & 技術

炭化水素系イオン交換膜とその応用例

田中伸幸

株式会社アストム 技術部 開発グループ
〒745-8648 山口県周南市御影町 1-1

Hydrocarbon-type Ion Exchange Membrane and Its Applications

Nobuyuki Tanaka

ASTOM CORPORATION, Technical Division, Research & Development Department,
1-1, Mikage-cho, Shunan-city, Yamaguchi 745-8648, Japan

In Japan, hydro-carbon type ion exchange membranes have been developed to produce table salt by electro-dialytic concentration of seawater. Ion exchange membranes have been applying to many industrial fields such as water treatment, food industry, medical supplies, acid recovery from pickling solution and wastewater treatment etc.

This paper describes the characteristics of our ion exchange membranes and applications of our products with our membranes.

Key words : Ion exchange membrane / Electrodialysis / Desalination / Anti-organic fouling membrane / Diffusion dialysis

1. はじめに

電気透析に用いられる炭化水素系イオン交換膜は、1950年に合成高分子による最初の膜が発表された¹⁾が、国内でもこの頃より研究が開始され、1960年代に世界初の食塩製造プラントが操業を開始して以来、イオン交換膜及び電気透析技術は製塩とともに発展してきた。その後、かん水脱塩等水処理への応用や有機物と塩分の分離能が高いという特徴から、Fig. 1に示すように、食品分野、化学分野、環境分野など、現在ではさまざまな分野で利用されている。

株式会社アストムは、(株)トクヤマと旭化成ケミカルズ(株)の炭化水素系イオン交換膜の製造合弁会社として1995年にスタートし、2004年に営業および技術開発も一体となり、炭化水素系イオン交換膜及びそれを組み込んだ透析装置の応用展開に取り組ん

でいる。炭化水素系イオン交換膜には陽イオン(カチオン)選択透過性を有するカチオン交換膜と陰イオン(アニオン)選択透過性を有するアニオン交換膜、アニオン層とカチオン層を張り合わせた構造を持つバイポーラ膜、などがある。

本稿では、炭化水素系イオン交換膜、電気透析システムの特徴と、最近のトピックスを含めその応用例について紹介する。

2. 炭化水素系イオン交換膜とその特徴

2.1 カチオン交換膜とアニオン交換膜

イオン交換膜に必要とされている性能は、高いイオン選択透過性、低い電気抵抗、実用に耐えうる機械的強度、寸法安定性等であり、これらの性能を満足したものをこれまで上市してきた。Table 1に弊社が販売している代表的なイオン交換膜、ネオセプタの特徴、応用例について示す。これらの膜を使い分けることによって、様々な用途に応用している。その他の特殊なイオン交換膜としては、バイポーラ膜、

Fig. 1 Applications of electrodialysis process with a hydro-carbon type ion exchange membrane.

Fig. 2 Bipolar membrane.

耐有機汚染膜，ED コア等があり，これらについては後述する。

2.2 バイポーラ膜と電気透析モデル

バイポーラ膜はアニオン交換層，カチオン交換層を張り合わせた構造を持つイオン交換膜である．この膜に，水の理論分解電圧 0.83V 以上を印加すると Fig. 2 のように水を H^+ と OH^- に分解することができる．

Fig. 3 のように電気透析装置にバイポーラ膜，アニオン交換膜，カチオン交換膜をセットし液を供給すると，矢印のようなイオンの移動が起り， Na_2SO_4 から H_2SO_4 と $NaOH$ が生成する．反応式は以下のとおりで，中和の逆の反応が進行する．

バイポーラ膜の主な実用例として，有機酸塩から有機酸の生成が挙げられる．でんぷんや糖蜜を原料とし，菌・かびを作用させて有機酸を製造する場合，従来法では石灰乳で中和し有機酸のカルシウム塩を

Table 1 Feature and application of ion exchange membrane

Grade	Feature	Application (example)
<i>Cation exchange membrane</i>		
CMX	Standard	Concentration of inorganics Purification of organics
CMB	High chemical resistance	Alkali removal
CIMS	Mono-cation permselective	Deacidification of metal solution Production of table salt
<i>Anion exchange membrane</i>		
AMX	Standard	Concentration of inorganics Purification of organics
AHA	High chemical resistance	Alkali removal
ACM	Proton blocking	Acid concentration
ACS	Mono-anion permselective	Nitrate removal from ground water Production of table salt

Fig. 3 Bipolar membrane electro dialysis.

生成させ，熱水に溶解・再結晶を行った後，硫酸を添加して遊離酸を得ているのだが，副産物として大量の石膏が生成するという欠点がある．バイポーラ膜法による有機酸の製造プロセスは，Fig. 4 に示すように発酵法により生成した有機酸塩を電気透析により濃縮し，バイポーラ膜電気透析により有機酸へ変換する．この方法はプロセスが簡単で，副生する $NaOH$ も再利用でき，廃棄物も少なく，ランニングコストも安くなるといったメリットがある．また，バイポーラ電気透析装置を用いた別の応用例として，工場から排出される無機塩をこの装置で酸とアルカリに変換することにより，工場廃棄物大幅削減と，酸，アルカリの再利用という 2 重のメリットが生まれる．

3. 電気透析の応用例

弊社では Figs. 5, 6 に示すように卓上型実験用から

Fig. 4 Flow chart of organic acid production.

Fig. 5 Acilyzer EX3B, small-scale electrodialyzer.

大型プラントまで用途に応じてさまざまな大きさの装置を扱っている。ユーザー様と弊社が一緒になって実験や技術開発を行うことによって、電気透析技術の利用範囲は広がりつつある。ここでは、電気透析技術の応用例について紹介したい。

3.1 醤油の脱塩

まず、醤油の脱塩について説明する。近年の健康志向により、醤油についても食塩含有量は減少傾向にある。最初の材料段階から塩分を抑えることで減塩醤油ができそうであるが、塩分濃度が低いと醸造

Fig. 6 Large scale electrodialyzer.

Fig. 7 Desalination of soy source.

中に腐敗してしまうため、醸造後に塩分濃度を下げる必要があります。それに電気透析法が用いられている。

電気透析による醤油の脱塩例を Fig. 7 に示す。Total N はアミノ酸など醤油のうまみ成分、こく等であり、それらを損なうことなく塩分のみを低減することが可能であることが分かる。さらに、通電時間を調整することによって塩分を自在に調整できる。

3.2 耐有機汚染性に優れたイオン交換膜

脱塩液にマイナス荷電を有した分子量の大きな有機アニオン（例：界面活性剤、一部の日持ち向上剤）を含んでいる場合、この液を電気透析処理すると、アニオン交換膜の表面にマイナス荷電の有機物が堆積し、電圧上昇を引き起こす可能性がある。当社はこの有機汚染を防ぐため、耐有機汚染性に優れたアニオン交換膜の開発に成功し、2007年3月より販売を開始した。このアニオン交換膜には、膜表面に薄い反対荷電層を形成することで、耐有機汚染性を実現している。

Fig. 8 Organic fouling properties of membranes.

Fig. 9 Principle of diffusiondialysis.

界面活性剤の一種であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（DBS）を使った有機汚染性の実験結果をFig. 8に示す．表面反対荷電層を付与した膜は付与しない膜と比較して大幅に電圧上昇が抑えられており，このことは有機汚染が大幅に改善されていることを示す．この新膜はすでに梅調味液脱塩に導入されており，洗浄頻度が大幅に改善されたという実績がある．

3.3 拡散透析（DD）

弊社のアニオン交換膜ラインナップにAFNがあるが，これは拡散透析用として用いられている．拡散透析法とは，アニオン交換膜を挟んでその両側の液の濃度差を利用する酸の回収方法である（Fig. 9）．
金属の酸洗処理を続けると酸洗浴中の有効酸濃度が低下し，また溶解している金属塩濃度が増加することにより，時間と共に酸洗効果が低下する．酸回収用拡散透析装置は有効酸（図中Acid）と溶解金属（図中M）の分離を連続的に行い，酸洗浴の濃度を一定にコントロールする．また回収した有効酸は酸洗工程に戻し再使用される．図中のAはAFNである．拡散透析はイオンの移動に電気を使わないため，ラ

Table 2 Application example of EDR

	Unit	Underground Water	Product Water
Sodium Ion (Na)	mg/L	34	24
Chloride Ion (Cl)	mg/L	56	11
Total Hardness	mg/L	320	56
Nitrate Ion	mg/L	6.1	1.8
Electric Conductivity	μS/cm	750	220
Power Consumption	kWh/m ³	-	0.3

Fig. 10 Tubular ion exchange membrane (EDCORE).

ンニングコストが電気透析より抑えられるメリットがある．

3.4 極性転換方式電気透析（EDR）

EDRとは，通常の電気透析分離技術に加え，極性を定期的に切り替えることにより，イオン交換膜表面に堆積するスケール付着を抑制し，経済性を高めたものである．地下水の硬度成分除去，硝酸性窒素除去などに利用されている．

EDRの応用例について説明する．地下水の硬度・硝酸性窒素除去を目的として，弊社EDR装置を使って水処理を行った．処理方法は，まずフィルターに通した後EDRを用いた．Table 2に示すように原水の総硬度が320 mg/Lだったものが，処理後56 mg/Lまで減少した．

3.5 EDコア

これまでは平膜のイオン交換膜を紹介してきたが，継ぎ目のない滑らかな表面の管状イオン交換膜を使用した丸隔離膜電極装置であるイーディーコア（Fig. 10）について紹介する．この膜の特徴として，長時間使用しても汚染がほとんどない，膜の破れ，しわの発生の心配がない，透水性が皆無であること

が挙げられる。このことから自動車、建材、家電等の電着塗装及び脱塩・濃縮等に利用されている。

3.6 その他の電気透析応用技術

弊社のイオン交換膜を用いた技術は本稿で紹介した技術以外にもさまざまな技術がある。ここでは最近確立されつつある電気透析技術について簡単に紹介する。

バイポーラ膜はこれまで高温領域での使用は、膜の劣化を招くため推奨していなかったが、電力原単位が高温の方が低いため、現在耐熱性のバイポーラ膜の開発を進めており、現在ユーザー評価段階に入っている。

さらに、鉄鋼業界からの要望で、ステンレス洗浄廃液から遊離酸のみならず硝酸、フッ酸の全酸回収が必要とされており、電気透析と溶媒抽出の組み合わせによりそれが実現できるため、提案を行っている。

4. おわりに

イオン交換膜は身近なところで使用されており、イオン交換膜技術の裾野を広げつつある。今後も顧客のニーズにマッチした膜を開発し、各産業分野のさらなる発展に寄与できる技術を提供していきたい。

文 献

- 1) Juda W, McRae MA : *J. Am. Chem.Soc.*, **72** 1044 (1950)

(Received 10 December 2009 ;

Accepted 5 February 2010)