●特集：気体・蒸気分離膜の実用化の現状と展望

水蒸気除去用高分子膜と除湿装置

寺田一郎・岩元純治郎・三宅晴久

旭硝子株式会社中央研究所 ☎ 221 横浜市神奈川区羽沢町 1150

Polymeric Membrane for Dehumidification and Air Dryer System

Ichiro Terada, Junjiro Iwamoto and Haruhisa Miyake

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

1150 Hazawa-cho, Kanagawa-ku, Yokohama 221, Japan

Water vapor permeation properties of fluorinated ion exchange polymer membranes were evaluated. Functional group in side chain end, measurement temperature and membrane thickness were varied. Permeation rate of these membranes were in the order of $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$ and $-\text{COOH}$ type. Permeation rate and separation factor of water to other gases exhibit high value. Permeation rate was not proportional to reciprocal of the membrane thickness such as typical gas separation membrane. Hollow fiber was fabricated by the fluorinated ion exchange polymer, and dehumidifier module was assembled. Dehumidification performance was measured by dew point meter. In the case of typical dehumidifier module (membrane area 0.02 m^2 , module length 22 cm), dew point of dried air reached -30°C when air flow rate was 20 NL/min. and purge air rate was 20%. Membrane performance of the module was kept constant about 3 years at 40°C .

Key words : dehumidifier module/hollow fiber/fluorinated ion exchange membrane/water vapor permeation

1. 緒言

除湿や加湿といった調湿操作はガス分離の中でも最も身近で重要なプロセスである。この調湿を行うシステムとしては、吸着法や冷凍法、膜法が挙げられるが、中でも膜法は樹脂や液の再生が不要であり、メンテナンスが容易、装置が軽量でコンパクトで、収納や移動が簡単、ダスト等を含ま

ないクリーンな空気が得られる、現在問題となっているフロンを使用しない、などの特徴を持ち、新しいシステムとして最近注目されている。

膜法による調湿の原理は、通常のガス分離膜と同様で、膜の両側の水蒸気分圧差を駆動力として水蒸気が膜内を透過するものである。従ってこれに用いられる素材としては、水を取り込む力が強くしかも低湿度においても透過性の高いもの、さ

Fig. 1 Chemical structure and high-order structure of fluorinated ion exchange polymer.

Table 1 Water vapor permeability of fluorinated ion exchange membrane with different functional group.

Functional group	Membrane thickness (μm)	Permeation rate ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)
$-\text{SO}_3\text{H}$	70	0.035~0.075
$-\text{SO}_3\text{Na}$	70	0.010~0.016
$-\text{COOH}$	70	<0.005
$-\text{COONa}$	70	0.003~0.021

らに水蒸気を選択透過性が高いものが必要である。このような素材の1つとして我々はフッ素系イオン交換ポリマーに着目し、高性能除湿膜モジュールを開発した(商品名サンセップ-W)。以下にその結果を報告する。

2. 各種フッ素系イオン交換ポリマーの構造と水蒸気透過基礎特性

フッ素系イオン交換ポリマーの1次構造および高次構造をFig. 1に示す。フッ素系イオン交換ポリマーはテトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルの共重合体であり、ビニルエーテル側鎖の末端に親水性の官能基($-\text{SO}_3\text{H}$ など)が結合している。水の存在下では隣接する官能基どうしが会合し、クラスター構造を形成する。

各種膜の水蒸気透過性能は、平膜を用いて1次側に水蒸気を満たし2次側に乾燥空気を流し得られる空気湿度から算出するか、または2次側を減圧にしてトラップし、トラップした水の重量か

Fig. 2 Downstream side R. H. dependence of water vapor permeability of cellophane and fluorinated ion exchange membrane.

Fig. 3 Water content of fluorinated ion exchange membrane in different relative humidity.

ら評価した。

Fig. 2に代表的な炭化水素系親水性膜であるセロハンとフッ素系イオン交換膜(スルホン酸型)の水蒸気透過量の乾燥側湿度依存性を示す。乾燥側湿度が比較的高い領域では両者とも大きな性能の相違はないが、乾燥側湿度が低い領域ではフッ

Fig. 4 Temperature dependence of water vapor permeation rate.

Fig. 6 R. H. dependence of tensile strength.

素系イオン交換膜はセロハンと比較して高い水蒸気透過性を示し、フッ素系イオン交換膜が除湿膜素材の要求特性として重要な、水を取り込む力が強く、しかも低湿度においても高い水蒸気透過性

Fig. 5 Membrane thickness dependence of water vapor permeation rate.

を保持する特性を持っていることが明らかである。

そこで、フッ素系イオン交換膜に関して、官能基の種類と温度、膜厚を変化させ水蒸気透過性能を測定した。結果を Table. 1 に示す。カルボン酸型 (-COOM) とスルホン酸型 (-SO₃M) とを比較すると、-SO₃H 型が水蒸気透過性が最も高く、次に -COONa 型、-SO₃Na 型、-COOH 型の順となった。この理由を調べるために種々の湿度における各膜の含水率を測定した。Fig. 3 にその結果を示す。膜の 1 次側のように相対湿度の高い領域では -COONa 型の含水率が高いが、膜の 2 次側のように相対湿度の低い領域では -SO₃H 型の含水率が高い。親水性が高く膨潤する膜の透過性の律速段階は抵抗の高い 2 次側と考えられ、低湿度領域で高い含水率を持つ -SO₃H 型膜の水蒸気透過性が高くなるものと推測される。また -SO₃Na 型の方が -SO₃H 型より低湿度における含水率が低く透過性が低くなるのは、明確ではないがイオニックな相互作用によるものと考えられる。カルボン酸型の -COOH の場合、さらに含水率は低く水蒸気透過性も低くなるものと考えられる。

次に -SO₃H 型膜の温度を変化させた場合の水蒸気透過性を Fig. 4 に示す。高温側では若干低下がみられるが、極めて高い透過速度を示した。また、窒素、酸素等に対して高い分離係数を示し

Fig. 7 SEM photograph of hollow fiber.

Fig. 9 Schematic representation of dehumidifier system.

ている。

Fig. 5 にこの膜の水蒸気透過性の膜厚依存性を示す。通常、ガス分離膜においては厚みに逆比例して透過速度は増大するが、この膜の場合厚みの依存性は小さい。水蒸気により膜が膨潤し、膜内部のある程度まで水が極めて早く移動していることが予測される。

また、Fig. 6 にこの膜の引張り強度の相対湿度依存性を示した。親水性ポリマーは乾燥状態では高強度であっても含水状態では強度が極端に低下するものがあるが、このポリマーは相対湿度 100% でも比較的高い強度を示し、強度低下は約 30% にとどまった。

3. モジュール構造と除湿性能

次に、このフッ素系イオン交換ポリマーを用い

Fig. 8 Photograph of dehumidifier module.

Fig. 10 Purge air rate dependence of dew point of module.

て中空糸膜を成形し、それらを束ねて両端をポッティング剤で固め、中空糸膜モジュールを作成することとした。中空糸の構造としては、支持体を用いる複層膜構造と単層膜構造とが考えられる。複層膜では機能層を薄くできるというメリットがあるが、拡散律速層ができること、製造が容易でないことなどのデメリットもある。一方、単層膜の場合には製造は容易であるが、機能層が強度保持層を兼ねるため厚みが増大し、一般的には透過性が低下する欠点がある。しかしながらこの膜の場合には、前述のように水蒸気透過性の膜厚依存性が低く、膜厚が増大しても透過性があまり低下しないため単層膜構造を採用することとした。中空糸の外径は約 $550\mu\text{m}$ でフッ素系イオン交換ポリマー単体からなる均質膜である。中空糸の走査型電子顕微鏡写真と代表的なモジュールの写真を Fig. 7 および 8 に示す。

Fig. 11 Flow rate dependence of dew point and pressure loss.

得られたモジュールを用いた除湿装置の基本フローを Fig. 9 に示す。圧縮された空気はクーラー、ドレン分離器、フィルターを通してモジュールに入り、乾燥された製品空気の一部をパージして除湿を行うために用いる。モジュールの除湿性能は露点計を用いて測定した。モジュールの性能は乾燥空気の到達露点、空気利用率、処理能力で評価される。代表的なモジュール（膜面積：0.02 m²、モジュール長 22 cm）の性能を Fig. 10, 11 に示す。流量 20 NL/分の場合、80%の空気利用率でほぼ -30°C の露点を得られる。0.02 m² と小型であるにもかかわらず -20°C の露点の乾燥空気であれば 100 l/分を越える流量で得られ、処理能力も大きいことがわかる。ポリマーが化学的に安定であり、膜構造も単純であることから、モジュールは優れた耐久性を示した。Fig. 12 に連

Fig. 12 Durability of dehumidifier module at room temperature.

Fig. 13 Durability of dehumidifier module at different temperature.

続運転の結果を示す。室温で約 4 年間にわたって安定した性能を発現している。このモジュールの耐久性の操作温度依存性を Fig. 13 に示す。40°C においても約 3 年間安定した性能を発現している。

この除湿モジュールの応用例としては、工作機械（ロボット）用空気や分析機器用空気、計装空気等の脱湿や防爆エリアでの脱湿、機器の腐食防止、医療機器への応用などが挙げられ現在一部の用途で適用されつつあり、今後の展開が期待される。

（受付 1996 年 6 月 18 日 掲載決定 7 月 2 日）