

論文の要旨

題目 分離膜による脱湿プロセスの構築と評価

(Construction and evaluation of dehumidification process via membrane separation)

氏名 鈴木 翔

脱湿、除湿プロセスは多くの工業用途で実用化されており、分離膜を用いた膜式の他、吸着式、冷凍式と 3 種類に分類が可能である。膜式による除湿は、膜間の水蒸気圧差を駆動力とし、膜中を水蒸気が透過することによって行われる。除湿原理を活かし、他方式と比べ除湿器本体がシンプルなため、本体のみならず、プロセスもコンパクトに設計可能である。そのため、自由度が高くメンテナンスが容易なメリットを持ち、様々な場面での応用が期待されている。

除湿膜モジュールでは、有機高分子が主に膜材質として用いられ、パーフルオロスルホン酸樹脂を使用したモジュールが市販されている。パーフルオロスルホン酸膜は、クロールアルカリや燃料電池プロセスを主用途として普及しているが、高い水蒸気透過性能を活かした応用として、中空膜状に加工され、除湿膜モジュールとして使用されている。

本研究では、パーフルオロスルホン酸中空膜の除湿用途としての包括的な評価を目的とし、基礎的な膜単体の除湿性能評価、およびモジュールの除湿性能評価として出口相対湿度のシミュレーションを行った。

パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は、操作温度、相対湿度依存性を持つことが既存研究によって報告されている。水蒸気透過率は、水蒸気が膜を透過する際の速度の尺度のため、膜モジュールの設計、除湿計算をする上での要であり、より正確な測定が重要である。しかし、既存研究の測定方法の多くでは、水蒸気透過率が相対湿度依存性を持つにも関わらず、フィード側が飽和水蒸気量近くのガスを用いるのに対して、透過側は絶乾ガスを用いている。そのため、膜間の相対湿度差が大きく、膜中で透過係数の勾配が生じる条件での測定であった。膜軸方向、膜厚方向共に相対湿度変化を可能な限り小さくした擬平衡状態での水蒸気透過率測定を確立する必要がある。

パーフルオロスルホン酸膜の既存研究の多くが、固体高分子燃料電池や、直接メタノール燃料電池を対象とした水透過に限定されており、除湿膜モジュールの特性を理解するには、不十分である。そのため、既存研究では、性能評価に使用された膜は平膜であったが、本研究では、市販除湿膜モジュールで使用される中空膜(外径: ϕ 3.0mm / 内径: ϕ 2.5mm)を使用して各測定を行った。また、パーフルオロスルホン酸膜が緻密な高分子膜であることから、溶解拡散則に基づき、擬平衡状態で測定した水蒸気透過率の温度湿度依存性の解析を行った。更に、水蒸気透過率が、湿度によって変化する除湿計算方法を提案した。市販除湿膜モジュールの性能特性を示すと共に、除湿膜モジュールの出口相対湿度計算を行った。

本論文は全 5 章で構成しており、概要を以下に示す。

第 1 章では、除湿膜、除湿膜モジュール、および水蒸気透過膜としてのパーフルオロスルホン酸膜に関しての現状の課題について解説し、本研究の位置づけを示した。

第 2 章では、パーフルオロスルホン酸中空膜の単体としての除湿性能評価を行った。擬平衡状態での水蒸気透過性能測定を行うために、膜間の相対湿度差が可能な限り最小となる評価条件を検討した。まず、膜軸方向の相対湿度変化を小さくするために、膜長さを 80mm と短くしたテストモジュールモジュールを用いた。フィード側相対湿度に対して、テストモジュールで測定される水蒸気透過率が擬平衡状態となるよう、フィード側供給流量がスweep側供給流量に対して過多となり、フィード側とスweep側の供給相対湿度差が可能な限り小さい条件を検討した。フィード側流量 10 L(std)/min, スweep側流量 1 L(std)/min, 膜間の相対湿度差 20%を有効膜面積および測定精度から最適条件とした。操作温度 10–40 °C, 供給ガス相対湿度 0–90%の広範囲の水蒸気透過性能測定を行い、10, 20°C の高湿度域で $10^{-5} \text{ mol} / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 程度の高い水蒸気透過率を得た。また、水蒸気透過率は温度が低くなるほど、相対湿度が高くなるほど増加した。一方で、除湿膜モジュールは様々な状況で使用されるため、供給ガス種依存性を検討したところ、CO₂ ガスを供給した際に水蒸気透過率が減少した。CO₂ ガスの水蒸気透過率への影響は、特に高湿度域で大きく、CO₂:Air 供給比率を 0:10 から 1:9 としただけで約 20%の水蒸気透過率が減少した。

第 3 章では、パーフルオロスルホン酸膜が、緻密な高分子膜であることから、溶解拡散則を用いて水蒸気透過率の解析を行った。パーフルオロスルホン酸膜の水蒸気透過率は操作温度が低くなるほど、相対湿度が増加するほど増加した。パーフルオロスルホン酸中空膜は緻密な高分子膜であるため、溶解拡散則($P = SD$)が適用でき、水蒸気透過係数(P : 水蒸気透過率×膜厚さ)は、水蒸気溶解度係数(S)と水蒸気拡散係数(D)の積で考えられる。水蒸気溶解度係数を求めるために、パーフルオロスルホン酸中空膜の含水率(含水量 / 膜乾燥重量)を重量法によって測定した。得られた含水率は相対湿度によって整理され、相対湿度 50%を起点とする特徴的なシグモイド型を示した。含水率を供給水蒸気圧で標準化して得た水蒸気溶解度係数は操作温度が低くなるほど増加し、相対湿度依存性は、低湿度(30% RH 以下)域および高湿度(70% RH 以上)域では増加したものの、それ以外では大きな差は生じなかった。一方で、水蒸気拡散係数は溶解拡散則に従い、測定した水蒸気透過率と溶解度係数から求め、操作温度が高いほど相対湿度が増加するほど増加した。水蒸気溶解度係数、拡散係数ともにアレニウスプロットに従うと、いずれも相対湿度によらず傾きは一致した。この際の見かけの活性化エネルギーは、水蒸気溶解度係数、水蒸気拡散係数それぞれで -42.7 kJ/mol , 15.1 kJ/mol を示した。活性化エネルギーの絶対値から、水蒸気透過率の温度依存性は、溶解度係数の影響が支配的であることが示された。水蒸気拡散係数は低湿度域と高湿度域では、 10^2 の差が生じたのに対し、水蒸気溶解度係数では湿度による大きな差は生じなかった。よって、水蒸気透過率の相対湿度依存性は、水蒸気拡散係数の影響が大きいことが示された。溶解度係数と水蒸気拡散係数のアレニウスプロットを用い、詳細な水蒸気透過率を定式化した。温度湿度によって膜軸方向で水蒸気透過率が変化する、除湿膜モ

ジュールの出口相対湿度計算を検討した。広範囲の操作温度(10–40 °C), 相対湿度(0–90%), 膜間の相対湿度差が大きい条件, 異なるスイープ方式(外部, 自己)においても, 実験値と計算値は良好に一致した。本研究にて提案する, 膜軸方向で水蒸気透過率が変化する除湿シミュレーションの有用性を示した。

第4章では, 有効長の短い(80 mm)テストモジュールから得た, パーフルオロスルホン酸中空膜の基礎的な除湿特性の応用例とし, 市販除湿膜モジュールの除湿性能評価を行った。膜モジュールは, 外径: ϕ 3.0 mm / 内径: ϕ 2.5mm の膜を1本使用したシングル膜モジュールと, 外径: ϕ 0.58 mm / 内径: ϕ 0.36mm の膜を複数本使用(膜束)したマルチ膜モジュールを対象とした。膜(モジュール)軸方向にも水蒸気透過率の水蒸気分圧依存性を考慮したシミュレーションが, 有効膜面積の大きい市販膜モジュールでも有効か検証した。市販膜モジュール性能は, フィード入口流量を減少させる程出口ガス相対湿度が低くなる(除湿度が向上)ことが, シングル, マルチ膜モジュール共に示された。広範囲の条件(操作温度(10–40 °C), 異なるスイープ方式(外部, 自己), 供給流量, 有効膜面積)で, 実験値と計算値の出口相対湿度を比較した。フィード側供給相対湿度 90%に対して, 出口側相対湿度が 10%以下と大きく変化する条件でも, 実験値と計算値は良好に一致した。また, 膜束構造のモジュールでは, 膜が不規則に外筒シェル内に配置されるため, スイープ流が理想的に膜と接触せず, 有効膜面積が減少する。そのため, 膜配置の影響を考慮する必要があるが, 膜面積に対する有効係数となる接触効率を検討することで良好な除湿シミュレーションが行えた。

第5章では, 以上によって得られた結果を包括的に総括し, パーフルオロスルホン酸膜の今後の展望を示した。