

助成番号 9919

高効率ナノ濾過—逆浸透海水淡水化プロセスの開発

助成研究者：高羽 洋充（東京大学大学院工学系研究科）

海水淡水化技術の一つである逆浸透法は蒸発法などと比べて低コストという特徴があるが、淡水を原料とする浄水と比べればその造水コストは2倍以上であり、一層のコスト削減が望まれている。そこで本研究では、造水コストを削減する試みとして高温逆浸透淡水化プロセスを提案した。膜処理に高温海水を用いることで、透過流束の増大による回収率の増加、バイオフィウリングの抑制効果などが期待できる。これらの効果は設備費・運転費の軽減につながり、エネルギー的に優れたプロセスが実現されるものと考えられる。高温海水処理では、いくつかの技術的課題について検討する必要があるが、本研究では、高温海水を利用したときの膜の処理能力を理論計算で明らかにし、エネルギーコストの点からこのプロセスを評価した[1]。

従来の常温逆浸透プロセスとの比較を行うために、常温海水（20℃）を用いた2段階プロセスと高温海水（60℃）を用いた1段階プロセスを想定し、所要膜面積と所要エネルギーを計算した（図1）。両プロセスでの最終的な回収率は60%とし、常温2段階プロセスでは1段目の操作圧力を60気圧（回収率40%）、2段目の操作圧力を90気圧（回収率33%）としている。なおこの図では常温2段階プロセスでの値を1とし、横軸は高温プロセスでの操作圧力となっている。高温プロセスでは物質移動係数が大きくなるために、操作圧力を70気圧としても60%回収が可能であり、常温プロセスと比べエネルギー的に6割、所要膜面積も7割程度と大幅なコスト削減が可能であることが示されている。なお、ここでのエネルギー評価には海水を予熱するためのエネルギーは含まれておらず、何らかの未利用エネルギーを利用して海水を予熱する複合プロセスを想定している。モデル計算として人口100万人規模都市のゴミ焼却場から排出される未利用排熱の有効利用を想定したところ、1日に必要な生活水の約11%を従来の6割程度の膜処理エネルギーで淡水化できることがわかった。

[1] 高羽洋充、中尾真一、海水学会誌、54, 37 (2000).

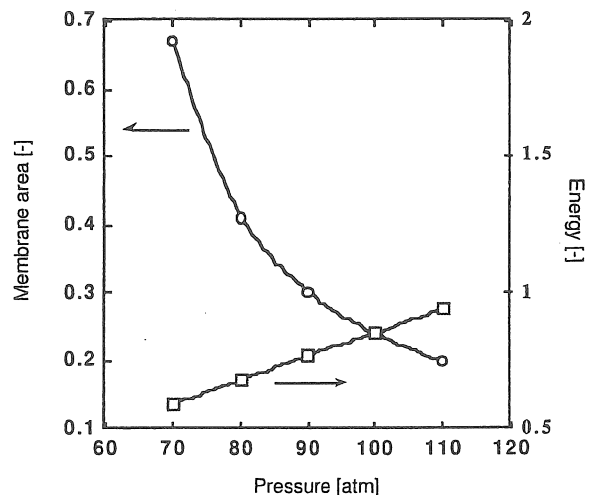


図1 所要膜面積と所要エネルギーの比較結果

助成番号 9919

高効率ナノ濾過—逆浸透海水淡水化プロセスの開発

助成研究者：高羽 洋充（東京大学大学院工学系研究科）

1. 緒言

海水淡水化技術として世界的に最も広く普及している多段フラッシュ法などの蒸発法は、大量のエネルギーを必要とするために、エネルギーコストの安い中近東諸国などを除いては、その造水コストは極めて高いものとなっている。一方、海水淡水化技術の一つである逆浸透法はエネルギー消費量が蒸発法と比べて 1/4 程度という低コストであり、経済的に優れているのが特徴である¹⁾。そのため石油輸入国である日本ではその恩恵が特に大きく、沖縄や福岡で大規模な逆浸透法海水淡水化プロセスが建設あるいは計画されている。

現在の逆浸透法海水淡水化技術では、海水の濃縮に伴って浸透圧が増加することが問題となって淡水の回収率は40%程度となっており、前処理にかなりのコストがかかっていることを考慮するとエネルギー的な無駄が大きい。そのため、常圧と高圧を組み合わせた2段プロセスにすることによって、回収率を向上させ、造水コストを削減する試みが最近行われている³⁾。しかしながら、浸透圧の問題の他に、この高回収率化に伴う膜面でのスケール生成の問題があり、前処理として新たなスケール成分除去プロセスが必要となる。また、高圧力での運転が必要となるために、高回収率が必ずしも大幅なコスト削減にはつながらない可能性がある。

そこで本研究で提案するのが、高温海水を利用した高回収率逆浸透法プロセスである。従来常温海水を用いた操作が行われてきた逆浸透法において、高温海水を供給海水として用いることで、透過流束の増大が期待できることから所用膜面積が減少し、同じプロセス規模でもより低い操作圧力で高回収率を実現することが可能である。また、高温海水を利用したプロセスには、循環海水が高温であることにより、幾つかの長所が生まれると考えられる。例えば、膜性能低下の原因となるバイオフィウリングを微生物の高温殺菌によって抑制することが期待できる。さらには、得られる温淡水を暖房用などの高温水用途として二次利用することで、エネルギー効率のよい複合プロセスを構築できる可能性がある。また、高温淡水は常温水と比べて粘度が低くなるので、送水コストの低減も期待される。

Fig.1 には、本プロセスの概念図を示した。高温海水を利用した逆浸透法プロセスでは、海水を予熱する必要があるため、そのための熱源の確保が必要である。コスト削減のためには、未利用エネルギーを熱源として利用することが望ましく、ゴミ焼却場や工場からの排熱の利用、火力発電所などから排出される冷却水などの未利用エネルギーの有効利用が効果的だと考えられる。

本助成研究では、膜透過理論を用いて高温海水を利用した高回収率逆浸透法プロセスについてのモデル計算を行い、その実現可能性について検証する。

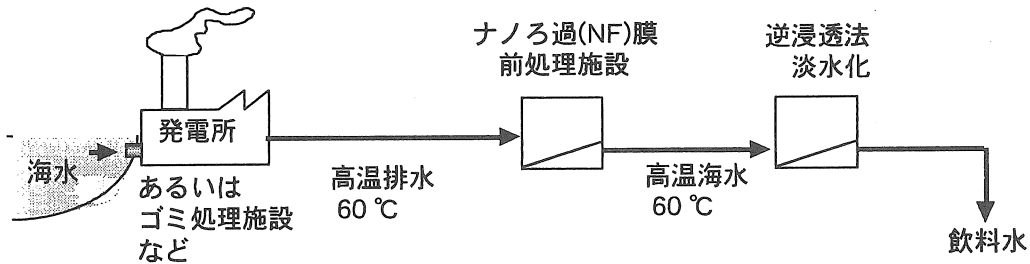


Fig. 1 Schematic figure of hot sea water RO process.

2. 計算方法

高温利用に伴う、逆浸透法プロセスの性能変化の予測、および造水にかかる消費エネルギーへの効果を膜透過理論¹⁾に基づいて計算した。逆浸透膜の透過流束や阻止率は、膜固有の3つのパラメータによって特徴づけることができる。それらのパラメータが与えられているとし、次のような手順で、逆浸透膜の透過流束、および阻止性能の圧力依存性や温度依存性を推算した。

膜の体積透過流束 J_v は Kedem-Katchalsky 式によれば次のように表すことができる。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \Pi) \quad (1)$$

ここで ΔP は操作圧力、 L_p は純水透過係数、 σ は溶質反射係数、 $\Delta \Pi$ は膜両側の浸透圧差である。 $\Delta \Pi$ は膜面溶質濃度 C_m と透過側溶質濃度 C_p の関数であり次式で与えられる。

$$\Delta \Pi = \Pi(C_m) - \Pi(C_p) \quad (2)$$

また、濃度分極を考慮すると、 J_v とそれら溶質濃度との間には物質移動係数 k を用いて次のような関係式が成り立つ。

$$\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} = \exp\left(\frac{J_v}{k}\right) \quad (3)$$

ここで、 C_b は供給液側溶質濃度である。(1) および (3) 式を満足し、さらに溶質濃度を用いて計算される真の阻止率 $R (=1-C_p/C_m)$ が、次に示す Speigler-Kedem 式も満足するように J_v を求める。

$$R = \frac{(1-F)\sigma}{(1-\sigma F)} \quad F = \exp\left\{\frac{-J_v(1-\sigma)}{P}\right\} \quad (4)$$

ここで、 P は溶質透過係数である。 R は、膜面での濃度分極の影響を考慮して、見かけの阻止率を膜本来の阻止率に補正したものである。

以上の式に含まれる $L_p, \sigma P$ が膜固有のパラメータである。これらのパラメータと物質移動係数 k には温度依存性があり、常温海水と高温海水とでは違う値を用いる必要がある。しかしながら、海水粘度 μ および密度 ρ の温度依存式から、これらのパラメータの温度依存性を推論することができる。

- (1) 密度の温度依存性 (全塩分濃度 34.8g/kg 基準)

$$\rho [\text{g/cm}^3] = 5 \times 10^{-4} \times (40-t) + 1.02 \quad t: \text{温度 (}^\circ\text{C)}$$

- (2) 海水の浸透圧の温度依存性 (三宅の式)

$$\pi [\text{atm}] = 1.240 \times a + 0.0045 \times a \times t \quad a: \text{塩素イオン濃度 [g/kg] (海水) = 19 [g/kg]}$$

- (3) 粘度の温度依存性

$$\log \mu [\text{Pa s}] = -1.6478 + 262.37 / (139.18 + t) + \log(1.075 + 0.004 \times t)$$

- (4) 拡散係数の温度補正 ($D \mu / T = \text{定数を仮定}$)

$$D \propto T / \mu$$

- (5) 純水透過係数の温度補正

$$\text{ポアズイコ則より、} L_p \propto 1 / \mu$$

- (6) 溶質透過係数の温度補正

$$P \propto D \propto T / \mu$$

- (7) 物質移動係数[m/s]の温度補正

$$k = S_h \frac{D}{d_h}$$

$$S_h = 0.023 \cdot \text{Re}^{0.875} \cdot \text{Sc}^{0.25} = 0.023 \cdot \left(\frac{u d_h}{\nu} \right)^{0.875} \cdot \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0.25}$$

$$\begin{aligned} \text{つまり} \quad k &\propto D^{(1-0.25)} \cdot \nu^{(-0.875+0.25)} = D^{(1-0.25)} \cdot (\mu / \rho)^{(-0.875+0.25)} \\ &= T^{0.75} \cdot \mu^{(-1.375)} \cdot \rho^{(-0.625)} \end{aligned}$$

これらの式の導出では、参考文献4) のデータを一部参考にした。なお、 σ の温度依存性については、物質移動係数などの他のパラメータと比べて変化が小さいので、温度に関わらず一定とした。また以下の計算では、実際のスパイラルの逆浸透膜モジュールのデータを基に、 $L_p = 2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$, $\sigma = 0.9999$, $P = 1.0 \times 10^{-8} \text{ m/s}$ という値を用いた。

なお、この計算の実行は、今回新たに作成したプログラムを用いて行った。プログラムのフローチャートを Fig. 2 に示す。

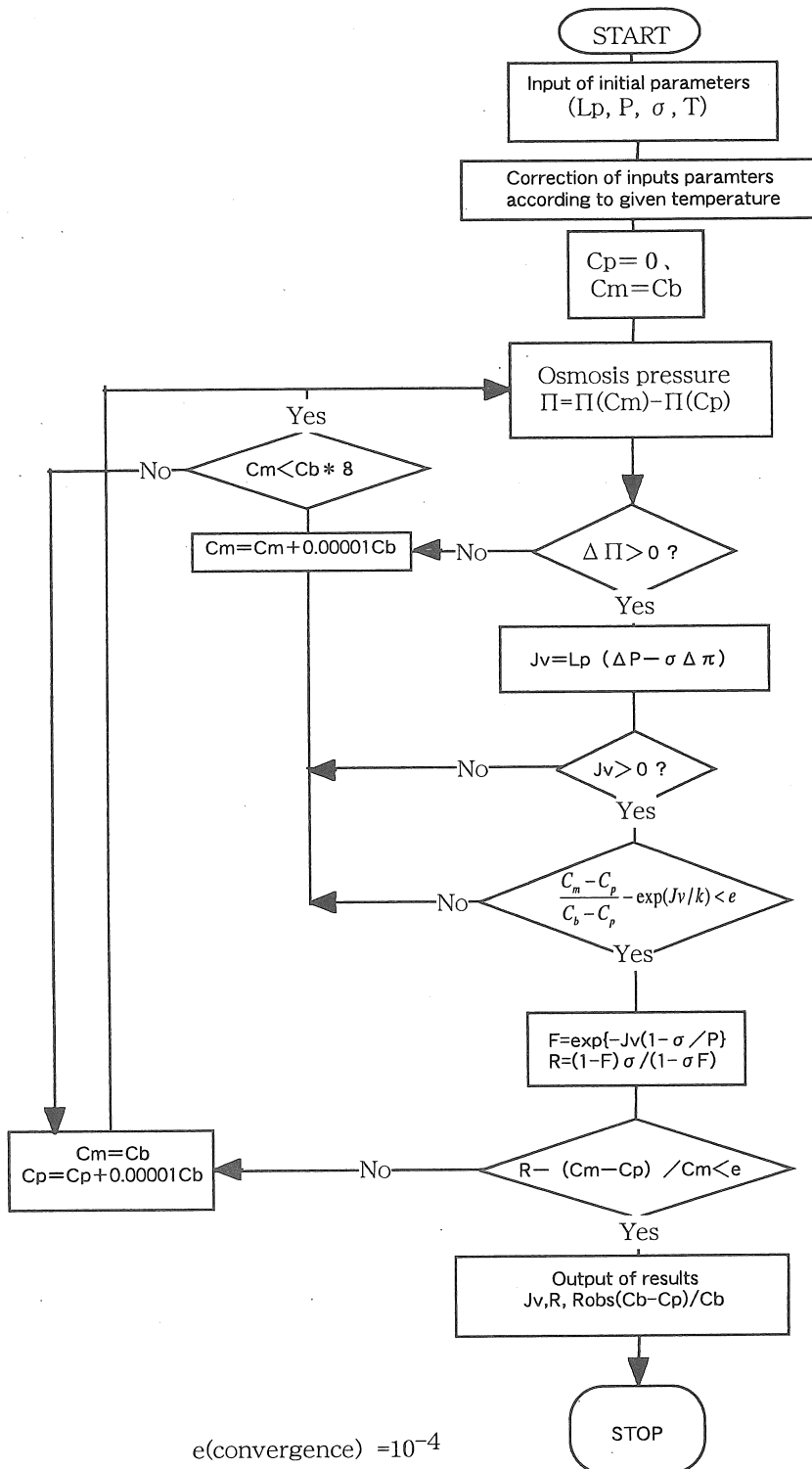


Fig. 2 Flowchart of program for estimating the RO membrane performance, based on polarization model and non-equilibrium permeation theory.

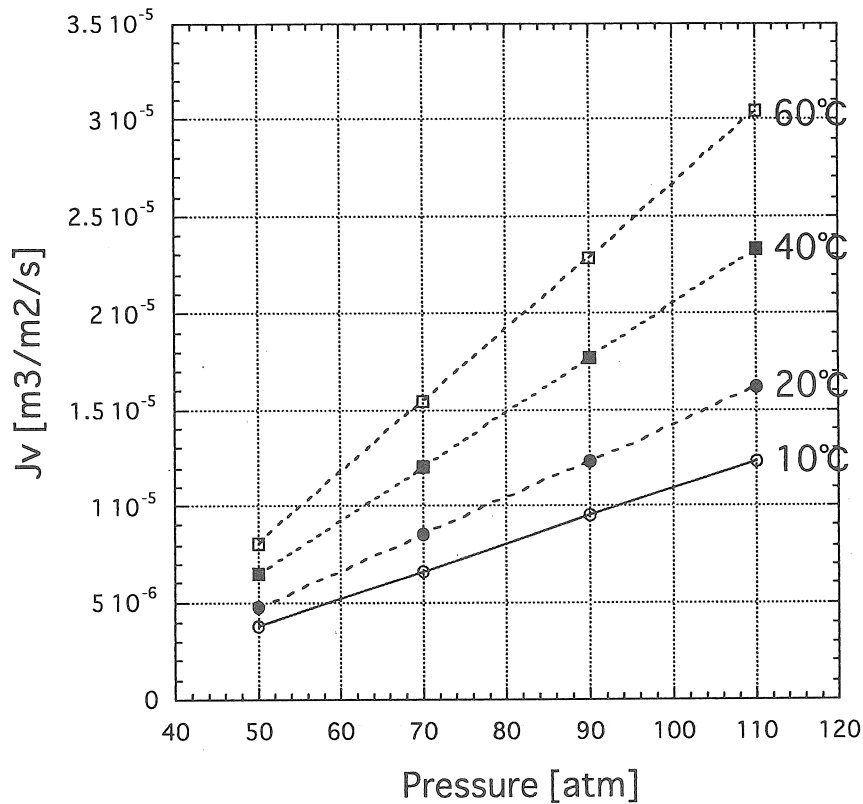


Fig. 3 Change of volume flux as a function of temperature.

3. 結果と考察

3.1 体積透過流束の変化

体積透過流束の温度依存性は、浸透圧と拡散係数の温度依存性によって決定づけられる。温度の上昇に伴う海水粘度の減少は、物質移動係数を大きくし、体積透過流束を増加させる方向に働く。一方、温度の上昇によって海水の浸透圧も増加するが、海水温度が3倍になってもその増加分は5%以下であるので、浸透圧そのものの増加による影響は小さい。結果として、粘度変化の影響の方が体積透過流束に大きく影響すると考えられる。Fig. 3には、体積透過流束の温度依存性についての計算結果を示した。図に示されるように、20°Cの時と比較して、60°Cでは、2倍以上の体積透過流束を得ることができる。この結果は、海水温度を20°Cから60°Cにすることによって、同じ操作圧力の場合、回収率を2倍にできることを意味している。

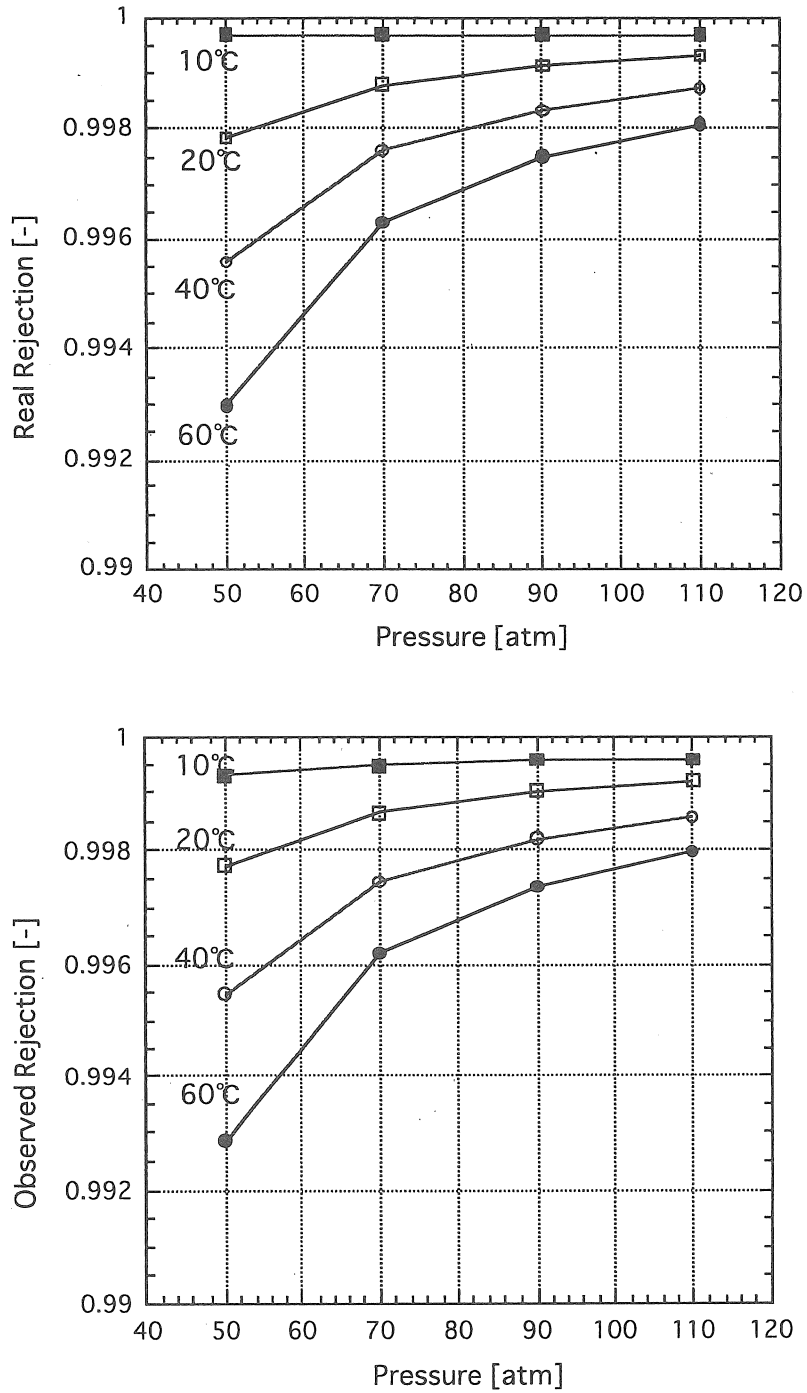


Fig. 4 Change of Cl⁻ rejection as a function of temperature. Upper figure shows real rejection, while the other one shows rejection.

3.2 阻止率への影響

温度の上昇に伴って体積透過流束が増加しても、塩の阻止率が減少してしまえば、飲用に適した淡水を得ることはできない。そのような場合には、多段プロセスなどによって更に塩を除去する必要がある。そこで、高温海水を用いた時の阻止率の変化について調べた。Fig. 4は、温度を上昇させた時の、塩の阻止率の変化についての計算結果である。阻止率は操作圧力の増加、つまりは体積透過流束の増加に伴って大きくなるが、海水温度の上昇によっては減少していく。しかしながら、温度が60℃に上がっても、阻止率は0.9999から0.996(70 atm)程度までしか下がらないことがわかる。ただし、ここでは高温下においても膜の構造は変化しないと仮定しており、その影響については今後の検討が必要である。また、この阻止率低下が実際のプロセスでの水質に与える影響については後章で述べる。

3.3 スケール生成への影響

逆浸透法では、濃度分極現象あるいは濃縮効果によって、阻止されたカルシウム等の膜面濃度が上昇し、それらの一部が過飽和濃度となって膜面に析出してくる場合がある。これはスケールとよばれ、透過流束を減少させて、逆浸透膜の性能を低下させる原因となる。

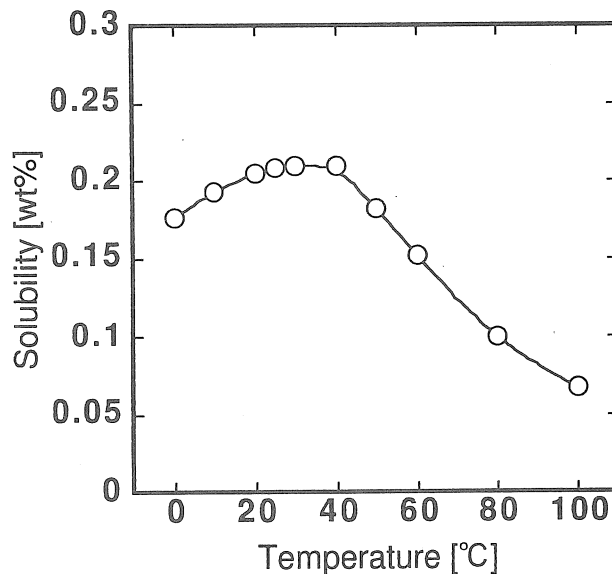


Fig. 5 Change of CaSO_4 solubility in water as a function of temperature⁵⁾.

海水中から生成される可能性がある主なスケール成分のうち、 CaCO_3 、 Mg(OH)_2 、 MgCO_3 については、pH を調整することで析出を防ぐことができるので、問題となるのは CaSO_4 である。

Fig.5 には、水への CaSO_4 溶解度の温度依存性を示した⁵⁾。40℃付近まで、温度上昇に伴い溶解度は増加するが、それ以降は急激に減少していく。このデータは海水への溶解度ではないが、一般に温度の上昇に伴って溶解度は減少していくと考えられる。つまり、

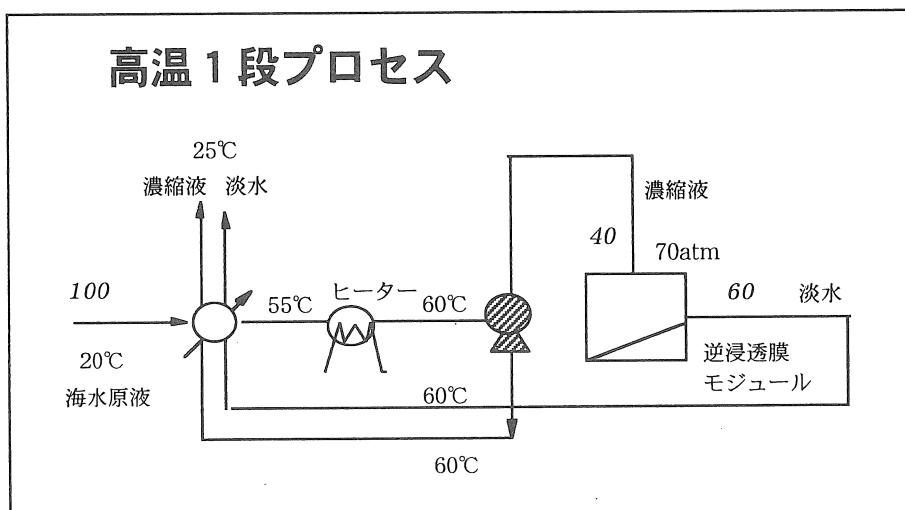
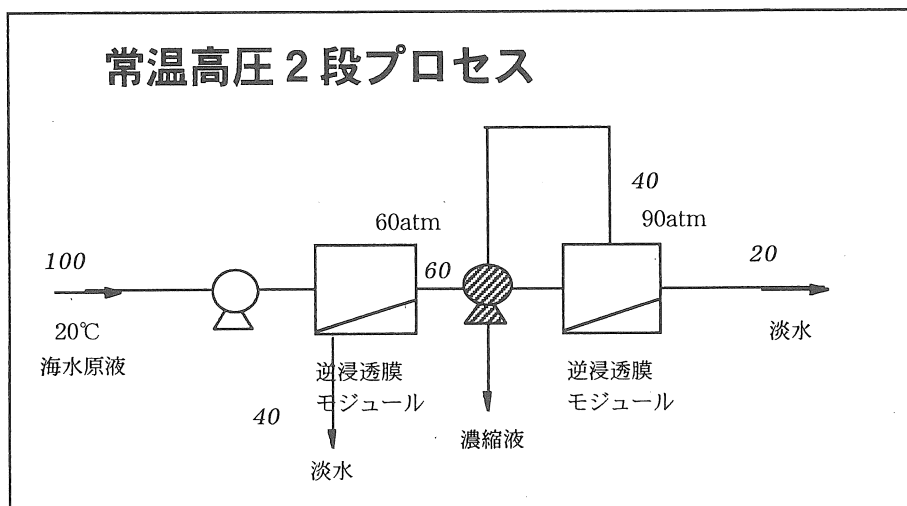


Fig. 6 Flow sheet of two proposed RO processes. Upper one is two-stage high pressure RO process using room temperature seawater as the feed. The other one is single-stage RO process using hot seawater as the feed.

常温海水を用いた逆浸透法ではスケールの生成が起こらない濃縮領域でも、60℃の高温逆浸透法プロセスではスケールが生成してくる恐れがある。常温海水の逆浸透法では、60%回収がスケール生成を起こさない濃縮限界だといわれるが、高温海水プロセスでは同じ回収率でもスケールが生成する可能性があり、逆浸透膜処理の前に何らかのスケール成分除去のための前処理が必要であると考えられる。

3.4 所用膜面積

体積透過流束の増大によって所用膜面積が少なくなれば、装置規模が小さくて済み、省スペースという膜プロセスの利点を一層いかせることになる。ここでは、実際のプロセスを想定した常温高圧2段プロセスと、高温1段プロセスの二つのプロセスについて、回収率60%の場合の所用膜面積の比較を行なった。

Fig.6には、想定した2つのプロセスのフロー図を示した。常温高圧2段プロセスでは、1段目の回収率を40%（操作圧力60気圧）とし、2段目の回収率は33.3%（操作圧力90気圧）、全体で60%の回収率となっている。高温1段プロセスでの操作圧力は、70気圧とした。高温では体積透過流束が大きくなるので、圧損などの影響も小さくなり、常温プロセスと比べより低圧で回収率60%を達成することができると考えられる。また、両プロセスとも、熱交換器によるエネルギー回収、濃縮液の圧力を利用したエネルギー回収を行なうとした。膜モジュールは十字流接触方式とし、膜面積の計算では流れ方向の濃度変化のみを考慮し、圧力変化および温度変化はないものとして計算を行った。また、いずれのモジュールでも同一の膜を用いるとし、膜固有のパラメータについては2.で示したものをを用いた。

透過水量 Q 、および透過側の塩素イオン濃度 C は次式で求められる。

$$Q = \sum_i J_{v,i} \Delta S$$

$$C = \sum_i J_{v,i} C_{p,i} \Delta S$$

1 m³/s (86400 m³/day) の海水を処理するのに必要な膜面積を計算したところ、常温高圧2段プロセスで127,590 m²、高温1段プロセスでは85,300 m²の膜面積が必要であると計算された。この結果は、高温1段プロセスでは常温高圧2段プロセスと比較して67%の膜面積で済むことを示唆している。Fig.7は、高温1段プロセスでの操作圧力を変数として、2つのプロセスの所用膜面積の比（高温1段プロセス/常温2段プロセス）を示したものである。操作圧力の増加によって、膜面積は指数的に減少していき、操作圧力90気圧では常温高圧2段プロセスのわずか30%の膜面積しか必要としないことがわ

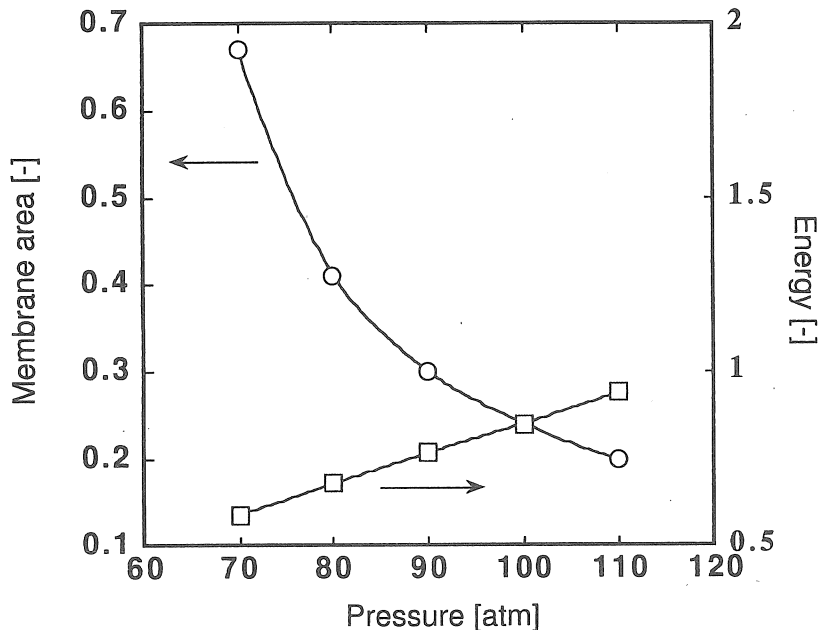


Fig. 7 Ratio of required membrane area and energy consumption for achieving 60 % recovery. Ratio was calculated from the division of the values of two processes; (single-stage RO with hot seawater) / (two-stage high-pressure RO with room temperature seawater).

かる。このような所用膜面積の低面積化は、膜費の削減にも寄与すると考えられる。

3.5 水質への影響

高温1段プロセスにおける透過液の塩素イオン濃度について計算した。その結果を Fig. 8に示す。なお、ここでは3.4と同じく、 $1\text{ m}^3/\text{s}$ ($86400\text{ m}^3/\text{day}$)の海水を処理することを想定している。図に示されているように、操作圧力が小さくなるに従い、塩素イオン濃度は指数関数的に増大する。また、常温2段プロセスにおける塩素イオン濃度の計算値は、約 50 ppm であり、それと比較すると高温化によってかなり水質は低下している。従って、水質という観点からは、なるべく高圧での運転が望ましい。

3.5 造水コスト

先に示した2つのプロセスについて、所用動力を計算した。所用動力は、淡水 1 m^3 を造水するのに必要なエネルギーとして、次の式で求めた²⁾。

$$(\text{所用動力 } [\text{kWh}/\text{m}^3]) = (\text{操作圧力}[\text{kPa}]) \div (\text{回収率 } [-]) \div 3600$$

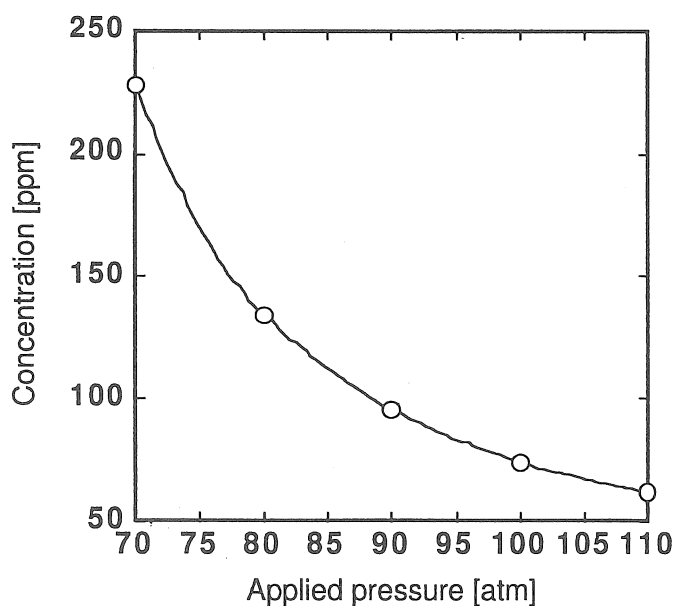


Fig. 8 Relationship of Cl⁻ concentration with operating pressure on single-stage hot seawater RO process.

またエネルギー回収については、膜を透過しなかった高圧の濃縮海水のエネルギーをターボチャージャーでポンプの駆動動力として回収することを想定し、その効率を70%として次式により計算した。

$$(\text{回収エネルギー [kWh/m}^3]) = (\text{所用動力}) \times 0.7 \times (\text{濃縮液比率})$$

なお、常温高圧2段プロセスについての所用動力は、以上の式を用いて次のようになる。

$$\begin{aligned} (\text{所用動力 [kWh/m}^3]) &= (\text{1段目の所用動力}) \times (40/60) \\ &+ (\text{2段目の所用動力}) \times (20/60) \\ &- (\text{回収エネルギー}) \end{aligned}$$

計算結果を Table 1 に示す。この表に示されるように、高温1段プロセスの消費エネルギーは、常温高圧2段プロセスの約60%で済む。ただし、海水の加熱分として5000 kcal/m³の熱量が余計に必要であり、何らかの熱源から熱を供給してやる必要がある。ちなみに、この5000 kcalの熱量を、石油からの発電電力で補うことを想定し、一般的な発電効率として38%および石油の燃焼熱を10000 kcal/kgとして計算すると、50

00 kcal の熱量を得るには2.5 kWh の電力が必要となる。この電力分を所用動力に加算すると、高温1段階プロセスの所用動力は合計で4.8 kWh/m³ となり、常温2段階プロセスと比べてエネルギー的には不利となる。

また、Fig. 7には、操作圧力を変化させたときの所要動力の推移を、常温2段階プロセスにおける所要動力の比として示した。高圧での操作は所要膜面積の低面積化に寄与するものの所要動力は比例的に増大することから、なるべく低圧での操作が望ましいといえる。

Table 1 Calculation results of required energy consumption for achieving 60 % recovery.

	Two-stage high-pressure RO using room temperature seawater	Single-stage RO using hot seawater
Stage 1	4.2 kWh/m ³	3.2 kWh/m ³
Stage 2	7.5 kWh/m ³	—
Energy recovery	3.5 kWh/m ³	0.9 kWh/m ³
Total energy consumption	3.9 kWh/m ³	2.3 kWh/m ³
Required energy for warming seawater	—	5000 kcal/m ³

3.6 未利用エネルギーの利用

海水の予熱に必要な熱量の供給源として、ごみ焼却場の排熱利用を仮定したモデル計算を行なった。人口100万人の都市をモデルとし、その都市のごみ排熱から、どの程度の淡水が生産できるかを算出した。都市モデルの詳細を次に示す。

人口：100万人
 水道水利用量(飲用)：36万 m³/day⁶⁾
 ごみ排出量：1100 t/day⁷⁾
 ごみ処理排熱量：2000 kcal/kg⁷⁾

ごみ焼却場において、未利用の排熱として捨てられているのは、全発熱量の20%以下であるといわれている⁸⁾。この部分での温度レベルは、ボイラー出口で280～300℃程度であり、煙突出口での白煙防止のために150～200℃まで冷却されているので、あ

る程度の熱回収は可能であると考えられる。そこで、全発熱量の10%を未利用の排熱として利用できると仮定すると、1日に海水予熱に利用できる熱量は、 2.2×10^8 kcal となる。この熱量を利用して高温海水1段プロセスで生産できる淡水の量は、1日に4.4万 m³ となる。この場合、このモデル都市の全飲用水の12%を、従来の逆浸透法プロセスの60%のエネルギーで生産できることになる。このように、なんらかの熱的エネルギーを利用する複合プロセスとして淡水化プロセスを構築できれば、造水コストを大幅に削減することが可能である。

4. 結論

高温海水を利用した逆浸透法淡水化プロセスにおける消費エネルギーは、海水予熱分のエネルギーも考慮すると、従来の常温2段プロセスよりも大きくなるが、何らかの未利用エネルギーを利用した高温熱源が確保できる場合には、従来の常温逆浸透法に比べて60%のエネルギーで造水が可能であることがモデル計算で示された。また、高温海水の利用プロセスは、装置のコンパクト化、未利用エネルギーの有効利用、などの長所を持つ優れたプロセスとなる可能性がある。

本プロセスの実現のためには、高温でも使用できる逆浸透膜の開発が必要不可欠であり、今後の技術開発が望まれる。また、高温海水を利用することによるバイオフィウリングへの影響、効率のよいスケール成分の除去技術、プロセスの耐熱性および耐腐食性も含めたデータについて更なる検討が必要である。

参考文献

- 1) 日本膜学会編、”膜分離プロセスの設計法”、喜多見書房 (1985)
- 2) 木村尚史、中尾真一、”分離の技術—膜分離を中心として”、大日本図書 (1997)
- 3) 山村弘之、木原正治、房岡良成、日本海水学会第50年会要旨集、1999、25
- 4) 日本海水学会編、”海水利用ハンドブック”
- 5) 日本化学会編、”化学便覧(基礎編)”、改訂3版、丸善 (1984)、p. II-166
- 6) 参考資料: ”生活都市東京の水道システムを考える会報告”、平成8年11月、東京都水道局 (<http://www.tokyo-teleport.co.jp/tokyo-suido/houkoku.htm#shiryo2>)
- 7) 財団法人 造水促進センター、”平成8年度 未利用エネルギー利用水処理システム調査 報告書”、平成9年3月、p27.
- 8) private communication.

記号表

L_p	純水透過係数 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{Pa s})$]
C_m	膜面溶質濃度 [kg/m^3]
C_p	透過液溶質濃度 [kg/m^3]
C_b	原液溶質濃度 [kg/m^3]
D	拡散係数 [m^2/s]
J_s	溶質の膜透過流束 [$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{s})$]
J_v	膜透過体積透過流束 [$\text{m}^3/(\text{m}^2 \text{s})$]
k	物質移動係数 [m/s]
Re	レイノルズ数 ($= u d_p / \nu$) [-]
Sc	シュミット数 ($= \nu / D$) [-]
Sh	シャーウッド数 ($= k d_p / D$) [-]
d_h	相当直径 [m]
R	真の阻止率 [-]
R_{obs}	見かけの阻止率 [-]
S	膜面積 [m^2]
T	温度 [K]
t	温度 [$^{\circ}\text{C}$]
u	液流速 [m/s]
μ	粘度 [Pa s]
ν	動粘度 ($= \mu / \rho$) [m^2/s]
Π	浸透圧 [Pa]
$\Delta \Pi$	膜両側の浸透圧差 [Pa]
ρ	密度 [kg/m^3]
σ	溶質反射係数 [-]
Q	膜透過全水量 [m^3/s]
C	透過水の平均溶質濃度 [kg/s]

Development of High-efficient Seawater Desalination Process

utilizing nanofiltration and reverse osmosis membranes

Hiromitsu Takaba

Department of Chemical System Engineering, School of Engineering, University of Tokyo, Hongo,
Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan.

Summary

It is an urgent matter in seawater desalination process to lower the cost for producing potable water. In this report, as one of the solution, a novel hot seawater desalination process is proposed and the advantages of the process are discussed. The performance of a reverse osmosis membrane used with hot seawater is evaluated using a polarization model and non-equilibrium permeation theory. It is found that the permeance becomes twice that observed in a conventional process, which means that the needed membrane area will be less than half. The energy consumption in the membrane module is also estimated. The needed energy excluding the energy for warming the feed is about 60% of that needed for a conventional process. The model simulation result of utilizing waste energy from a garbage furnace is also presented. The amount of waste energy from garbage in the city of 1 million populations is enough to produce about 11% potable water of that needed for people in the city. Our proposed process is found to be advantageous economically as well as in terms of the sizes of membrane modules.