

18

助成番号 0018

高濃度塩濃縮による製塩システムの開発

助成研究者：吉田 章一郎（東京大学 生産技術研究所）
 共同研究者：谷岡 明彦（東京大学大学院理工学研究科）
 須藤 雅夫（静岡大学 工学部 物質工学科）
 山内 昭（九州大学大学院理学研究科）
 三好 浩文（大阪府立大学 先端科学研究所）
 江原 亮（IMEリサーチ）

1. 海水を効率よく高濃度に濃縮できれば製塩コストが低減され、将来的に工業塩生産も可能と考えられる。効率を最大限高める方法として、電気透析により海水を9倍程度に濃縮し、飽和溶液に近い状態から蒸発工程にかけることが考えられる。理論的には、従来のイオン交換膜の電気抵抗値を変えることなく、電気浸透係数と浸透係数を半分にすれば高度濃縮が可能となる。これらを達成するためには、低水分率下での輸送現象の解明、新規イオン交換膜の開発、新たな電気透析システムの確立、ファウリング問題の解決などを図ることが不可欠である。

本研究では、高度塩濃縮を念頭に置いたイオン交換膜の設計・合成、電気透析・晶析システムの設計など製塩プロセス全体の高効率化への指針構築を目的に、総合的かつ組織的に調査・研究を進めることによって今後の展開の基盤を作ろうとするものである。

2. 今年度は、イオン交換膜における水の浸透特性に着目して高濃度塩濃縮の要件を検討した。

まず限界電流密度、飽和電流密度、操作電流密度および浸透係数など膜パラメータとの関係をもとに、製塩コストを低減するための最適電流密度計算法を検討した。

一方、既存の製塩装置におけるデータをもとに、食塩と水の移動係数を諸条件で補正した数種の回帰曲線を用いて算出し、飽和かん水が得られる条件をシミュレーションした。

さらに現在のイオン交換膜について、電気浸透係数及び浸透係数の文献値、計算値、実測値を比較検討した。それらの係数値をもとに到達塩濃度を概算すると高濃度(6.8 M)となり、おおよその膜設計指針が得られる。浸透係数が少し小さい値を持つ膜であれば期待できるが、電気抵抗を上げることなく含水率を下げることであれば可能である。

3. 含水率の低い膜が得られれば水の移動が抑制され、高濃度かん水製造が可能となるが、その際生じるイオン移動量の低下や有効荷電密度の減少を如何に抑えるかがポイントとなる。

最近、膜の中の水酸基を増やすとイオン交換容量が増加する結果が得られている。また、結晶性ポリスチレンをベースにしたイオン交換膜では、含水率とイオン交換容量が比較的高くても透水量が通常のイオン交換膜より小さいという予備的知見が得られている。さらなる膜のキャラクターゼーションと膜内物質移動のメカニズムの検討が必要である。

4. 新規製塩システムの設計とシミュレーションに関して検討を加え、新しいイオン交換膜の開発指針、装置設計と操作条件について解析を行った。

1 8

助成番号 0018

高濃度塩濃縮による製塩システムの開発

助成研究者：吉田 章一郎（東京大学 生産技術研究所）
 共同研究者：谷岡 明彦（東京大学大学院理工学研究科）
 須藤 雅夫（静岡大学 工学部 物質工学科）
 山内 昭（九州大学大学院理工学研究科）
 三好 浩文（大阪府立大学 先端科学研究所）
 江原 亮（IMEリサーチ）

1. 研究目的

海水を効率よく高濃度に濃縮できれば、製塩コストが低減され、将来的に工業塩生産も可能と考えられる。現在の製塩プロセスでは、イオン交換膜電気透析により海水を5倍程度に濃縮した後、蒸発工程により結晶化されている。効率を最大限高めるための方法として、海水を9倍程度に濃縮し、飽和溶液に近い状態から蒸発工程にかけることが考えられる（Table 1）。

理論的には、従来のイオン交換膜の電気抵抗値を変えることなく、電気浸透係数と浸透係数を半分にすれば高度濃縮が可能となる。これらを達成するためには、低水分率下での輸送現象の解明、新規イオン交換膜の開発、新たな電気透析システムの確立、ファウリング問題の解決を図ることが不可欠である。

本研究では、申請者らが数年来実施してきた輸送現象と膜特性に関する基礎研究を深化させるとともに、高度塩濃縮を念頭に置いたイオン交換膜の合成および電気透析・晶析システムの設計など製塩プロセス全体の高効率化への指針構築を目的に、総合的かつ組織的に調査・研究を進めることによって今後の展開の基盤を作ろうとするものである。

Table 1 Highly concentration of seawater

	c /wt%	c/M	osmotic pressure/atm
Seawater	3.5	0.61	30
Brine	17.0	3.5	170
Saturated seawater	26.4	5.4	260

2. 研究課題

上記目的を達成するためには、基礎研究、開発研究、実施・評価の3段階に分けて進める必要があるが、基礎および開発研究に関わる要件と可能性に関しては、以下の課題が挙げられる。

2.1 基礎研究

1) 輸送現象 (高浸透圧下での水輸送、イオン輸送と水和水、低含水率下でのイオン交換基と膜内イオンの活量係数およびイオンの拡散)

2) 膜材料 (低含水率・高移動度・高選択性を有する膜の設計と新規材料の合成および製膜)

3) システム (新規システムの設計とシミュレーション)

4) プロセス制御 (微生物によるファウリングと水酸化物析出の制御)

2.2 開発研究

1) 従来の膜の再評価と改質、および新規高分子材料の可能性

2) 実用膜特性の要件 (電流効率、分離性能、イオン選択性、強度など)

3) 実用システムの要件 (電気透析槽、スペーサー、電極、安全性など)

4) プロセス制御の要件 (膜劣化、製品の組成など)

以上の課題のうち、今年度は水の浸透に着目し、高濃度塩濃縮の要件について検討した。すなわち、電気透析による海水濃縮におけるパラメータのシミュレーション、既存の製塩データからの水及び食塩の移動係数計算、イオン交換膜のキャラクタリゼーション、製塩システムの開発指針、新規イオン交換膜の開発指針について検討した。

3. イオン交換膜電気透析法海水濃縮における飽和電流密度と限界電流密度

3.1 海水濃縮の要件

イオン交換膜電気透析法により海水を濃縮するとき、濃縮液濃度を最大値まで増加させる高濃度塩濃縮操作を採用すれば、蒸発工程におけるエネルギー費と設備費が低下する。電気透析槽に与える電流密度を操作電流密度 operation current density $(I/S)_{ope}$ 、濃縮液が飽和する電流密度を飽和電流密度 saturation current density $(I/S)_{sat}$ 、水解離が発生する電流密度を限界電流密度 limiting current density $(I/S)_{lim}$ とおくと、高濃度塩濃縮においてトラブルを防止するためには $(I/S)_{ope} < (I/S)_{sat} < (I/S)_{lim}$ が成り立たなければならない。Iは全電流、Sは膜面積、I/Sは電気透析槽の平均電流密度である。本報ではこの不等号が成り立つ条件について述べる。

3.2 飽和電流密度

電気透析槽における脱塩液と濃縮液の流れをFig.1に示す。電解質濃度は脱塩室と濃縮室の入口(x=0)におい

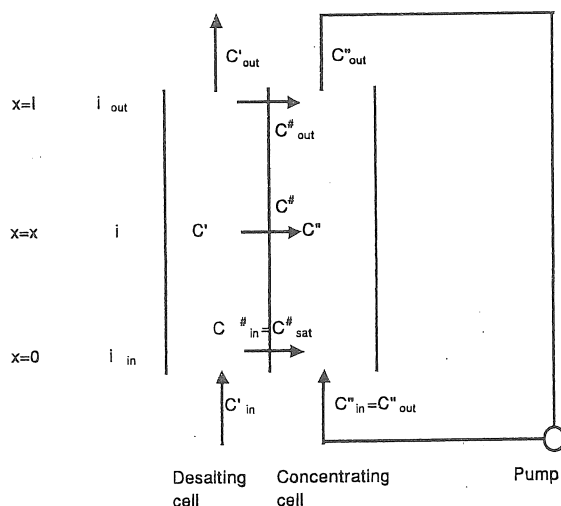


Fig.1 Distribution of electrolyte concentration in a concentrating cell

て C'_{in} および C''_{in} 、入口から x 離れた点において C' および C'' 、出口 ($x=1$) において C'_{out} および C''_{out} である。電流密度は $x=0$ において i_{in} 、 x において i 、 $x=1$ において i_{out} である。これらの間に $C'_{in} > C' > C'_{out}$ および $i_{in} > i > i_{out}$ が成り立つ。 $x=0$ 、 x および 1 において膜を通して脱塩室から濃縮室に移動する液中の電解質濃度を C^*_{in} 、 C^* 、 C^*_{out} とおくと $C^*_{in} > C^* > C^*_{out}$ が成り立つ。電気透析槽を飽和電流密度 $(I/S)_{sat}$ で運転すると、 $i_{in} = i_{sat}$ および $C^*_{in} = C^*_{sat}$ が成り立ち、濃縮室入口において電解質が析出する。 $(I/S)_{sat}$ は次のように導かれた⁽¹⁾。

$$(I/S)_{sat} = i_{sat} / \zeta_{in} = \frac{(C''_{sat} - C'_{in})(\mu + C''_{sat} \rho)}{\zeta_{in}(\lambda - C''_{sat} \phi)} \quad (1)$$

ζ_{in} は電流密度不均一係数である。 λ (総括輸率)、 μ (総括拡散係数)、 ϕ (総括電気浸透係数) および ρ (総括浸透係数) は電気透析槽に組み込まれた膜のセル特性で、海水濃縮実験結果を用いて各特性は次のような ρ の関数で示された⁽²⁾。

$$\lambda = 3.333 \times 10^{-2} - 4.263 \times \rho^{-6} \rho \quad (2)$$

$$\mu = 9.745 \times 10^{-5} \rho + 1.611 \times 10^{-6} \rho^2 - 3.585 \times 10^{-10} \rho^2 \quad (3)$$

$$\phi = 1.255 \rho^{0.5} - 7.709 \times 10^{-2} \rho + 1.154 \times 10^{-3} \rho^{1.5} \quad (4)$$

3.3 限界電流密度

電気透析槽ではイオン交換膜を介して多数の脱塩室と濃縮室を交互に並べ、両室に電解質水溶液を供給しつつ通電する。電気透析槽内では室間液流速分布、室間・室内電解質濃度分布、槽内電流密度分布を生じ、限界電流密度はこれらの影響を受ける。電気透析槽の限界電流密度とは、液流速および電解質濃度の最も低下した脱塩室出口において膜表面の電解質濃度がゼロになるときに電気透析槽に与えられた平均電流密度である^{(3),(4)}。電気透析槽の脱塩室液流速比 $\xi = (u - \bar{u})/\bar{u}$ 、 u : 脱塩室液流速、 \bar{u} : 各脱塩室間の平均液流速] は正規分布で近似される。正規分布の標準偏差を σ とおくと、電気透析槽の限界電流密度は次式で示された。

$$(I/S)_{lim} = \frac{aFr \zeta_{out} (1 - 3\sigma) \bar{u} (\bar{u}_{out})^s C'_{in}}{aF(1 - 3\sigma)^{1-s} \bar{u} + lr \zeta_{out} \eta (\bar{u}_{out})^s} \quad (5)$$

a : 脱塩室膜間隔、 l : 脱塩室流路長、 η : 電流効率、 F : ファラデー定数、 $\bar{u} = (\bar{u}_{in} + \bar{u}_{out})/2$ 、

\bar{u}_{in} 、 \bar{u}_{out} : 脱塩室入口および出口における脱塩室間平均液流速、 ζ_{out} : 電流密度不均一係数 $[(I/S)/i_{out}]$ 、 r 、 s : イオン交換膜の限界電流密度式 ($i_{lim} = rC'u^s$) における係数。

3.4 総括浸透係数 ρ と飽和電流密度 $(I/S)_{sat}$ および限界電流密度 $(I/S)_{lim}$ の関係

脱塩室入口液流速 u_{in} および脱塩室流路長 l をパラメータにとり、(1)式~(4)式および(5)式を用いて $(I/S)_{sat}$ および $(I/S)_{lim}$ を求め、これらを ρ に対してプロットして Fig.2 と Fig.3 に示す。両図において ρ 対 $(I/S)_{sat}$ 線と ρ 対 $(I/S)_{lim}$ 線の交点では(6)式が成り立つ。

$$(I/S)_{opc} = (I/S)_{sat} = (I/S)_{lim} \quad (6)$$

例えば Fig.2 の $u_{in} = 5 \text{ cm/s}$ において、 $\rho = 23.96 \text{ cm}^4/\text{eq} \cdot \text{h}$ の膜を用いれば $(I/S)_{opc} = 5.15 \text{ A/dm}^2$ のとき

(6)式が成り立つ。一方、 $\rho < 23.96 \text{ cm}^4/\text{eq} \cdot \text{h}$ の膜を用い、 ρ 対 $(I/S)_{\text{sat}}$ 線以下の $(I/S)_{\text{ope}}$ で電気透析槽を運転すれば(7)式が成り立つ。

$$(I/S)_{\text{ope}} < (I/S)_{\text{sat}} < (I/S)_{\text{lim}} \quad (7)$$

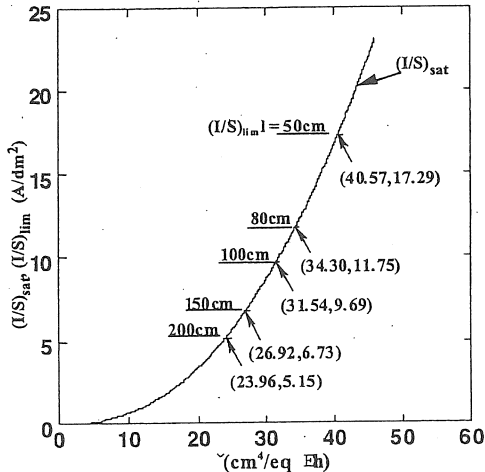


Fig.3 Overall osmotic coefficient, saturation current density and limiting current density
 $a=0.05 \text{ cm} \quad C_{\text{in}}=0.6 \text{ eq/dm}^3 \quad u_{\text{in}}=5 \text{ cm/s}$
 $\alpha=0.1 \quad \beta=1.1$

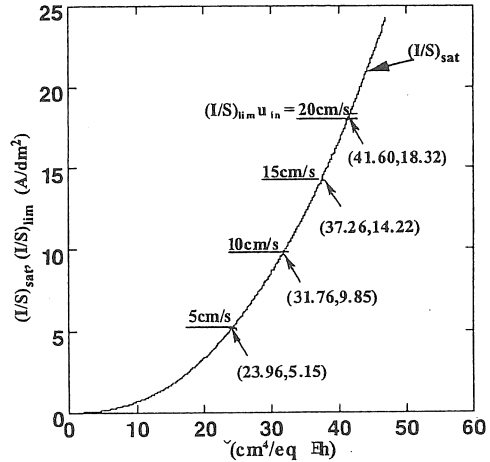


Fig.2 Overall osmotic coefficient, saturation current density and limiting current density
 $a=0.05 \text{ cm} \quad C_{\text{in}}=0.6 \text{ eq/dm}^3 \quad \beta=200 \text{ cm}$
 $\alpha=0.1 \quad \beta_{\text{out}}=1.1$

3.5 最適電流密度

Fig.2とFig.3において ρ の小さい膜を用いれば $(I/S)_{\text{ope}}$ は減少するので、電気透析工程における電力消費は低減する。一方、 ρ の大きい膜を用いると $(I/S)_{\text{ope}}$ は増加するので電気透析工程における設備費は低減する。製塩コストを低減するためには上記の現象をもとに最適化計算を行い、 $(I/S)_{\text{ope}}$ を最適電流密度 optimum current density $(I/S)_{\text{opt}}$ に一致させる必要がある。

4. 製塩データに基づく食塩と水の移動係数算出

製塩工場における既存のデータに基づいて、食塩と水の移動係数を算出し、飽和食塩水製造の可能性を検討した。 Table 2. Parameters calculated from data of a salt production plant

Table 2 は製塩データをまとめたもので、各記号はT: 透析温度、I: 電流密度、C: 濃度差、N: 塩質量速度、W: 水質量速度、N/W: かん水濃度、N/I: 塩電

T °C	I A/m ²	C Cl g/l	N NaCl g/m ² h	W H ₂ O g/m ² h	N/W	N/I NaCl g/Ah
25.2	299	89.7	494	2,862	0.186	1.653
22.0	299	94.3	501	2,580	0.194	1.675
19.5	309	92.7	523	2,593	0.202	1.691
18.0	288	100.2	482	2,356	0.204	1.672
17.8	297	99.9	495	2,462	0.201	1.668
16.8	285	101.1	482	2,346	0.206	1.693
16.8	284	102.2	473	2,322	0.204	1.665
16.2	277	95.9	463	2,258	0.205	1.673
15.8	318	93.4	539	2,610	0.207	1.695
13.7	308	98.9	517	2,451	0.211	1.677
25.2	318.0	102.2	539.1	2662.4	0.211	1.695
13.7	277.0	89.7	463.5	2258.3	0.186	1.653
	1.15	1.14	1.16	1.18	1.14	1.03

気量比である。上10行は月間の収支及び平均値を用いて求め、透析温度の高い方から並べた。下3行は上から順に最大値、最小値、及びその比である。質量濃度Nは電気量に比例するが、Wは温度の影響も受け、かん水濃度は温度上昇により低減する。

シミュレーションにあたり、セル間の食塩と水の移動現象、及び定数、変数を次のようにする。ただし、Leak (L)は装置に不可避な定数として付け加えた。N, Wをそれぞれ被説明変数とし、I, Cを説明変数、Lを説明定数とすれば、

$$N = L + I(T) + C(T)$$

$$W = L + I(T) + C(T)$$

係数IとCには必要により温度補正項も加えて求める。

そこで、Nを回帰式

$$N = N(L) + [n/i]I + [n/it]IT$$

で計算した結果がTable 3であり、係数[n/i]と[n/it]は、それぞれ1.838、-0.002となった。電流比例項に温度補正項を加えると相関係数が0.9816と向上した。また、各変数に依存したNをTable 4にまとめる。

一方、水の質量速度については、かん水生産量から次の回帰式を用いて計算した。

$$W = W(L) + [w/i]I + [w/it]IT$$

その結果がTable 5とTable 6であり、係数[w/i]と[w/it]の値はそれぞれ7.3656と0.0795となった。そのときの食塩濃度はTable 4とTable 6の値の比としてTable 7のようになった。0.25 (25%)は飽和食塩水濃度に近い値である。

移動物質	移動速度	駆動力		
食塩	N	電位差	濃度差	圧力差
水	W	電気透析	濃度透析	Leak
パラメータ		I	C	L

Table 3. Calculated data of salt transport rates

I	IT	N obs	N calc	calc/obs
A/m2	A°C/m2	NaCl g/m2h	NaCl g/m2h	
299	7535	494	497	1.01
299	8578	501	499	1.00
309	8026	523	519	0.99
288	5184	482	482	1.00
297	5287	495	498	1.01
285	4788	482	477	0.99
284	4714	473	475	1.01
277	4487	463	463	1.00
318	5024	539	537	1.00
308	4220	517	521	1.01

Table 4. Mass transport rates of salt

N (L)	N (I)	N (IT)	N calc
-37	550	-15	497
-37	550	-13	499
-37	568	-12	519
-37	529	-11	482
-37	546	-11	498
-37	524	-10	477
-37	522	-10	475
-37	509	-9	463
-37	585	-10	537
-37	566	-9	521

Table 5. Calculated data of water transport rates

I	IT	W obs	Wcalc	calc/obs
A/m2	A°C/m2	H2O g/m2h	H2O g/m2h	
299	7535	2,662	2654	1.00
299	8578	2,580	2578	1.00
309	8026	2,593	2608	1.01
288	5184	2,356	2386	1.01
297	5287	2,462	2461	1.00
285	4788	2,346	2333	0.99
284	4714	2,322	2320	1.00
277	4487	2,258	2250	1.00
318	5024	2,610	2595	0.99
308	4220	2,451	2457	1.00

Table 6. Mass transport rates of water

W L	W i	W i t	W I
-147	2202	599	2801
-147	2202	523	2725
-147	2276	479	2755
-147	2121	412	2534
-147	2188	420	2608
-147	2099	381	2480
-147	2092	375	2467
-147	2040	357	2397
-147	2342	400	2742
-147	2269	336	2604

Table 7. Concentration of NaCl

(N/W) L	(N/W) i	(N/W) i t	(N/W) I
0.251	0.250	-0.026	0.177
0.251	0.250	-0.026	0.183
0.251	0.250	-0.026	0.188
0.251	0.250	-0.026	0.190
0.251	0.250	-0.026	0.191
0.251	0.250	-0.026	0.192
0.251	0.250	-0.026	0.193
0.251	0.250	-0.026	0.193
0.251	0.250	-0.026	0.196
0.251	0.250	-0.026	0.200

4. イオン交換膜における電気浸透係数と水の浸透係数の測定と評価

我が国はイオン交換膜を用いた電気透析法により、海水濃縮過程を経て塩製造が行われている。現在の濃縮度は5倍程度である。これから塩のフリーマーケット化に伴い外国の安い塩との熾烈な競争が予想される今日、より低コストかつ効率的な高濃度塩濃縮技術の開発が望まれる。まず考えられることは新規な機能性膜の開発であるが実際は大変難しい。

そこで、電気透析過程を再検討して海水濃縮度を現状の2倍程度まで引き上げられないかどうかを検討した。Fig.4は一般によく知られた陽イオン交換膜、陰イオン交換膜を用いた電気透析系の物質移動を示している。これから濃縮液の到達濃度は次式で与えられる。

$$C = \frac{(t_{Na} + t_{Cl} - 1)I/F - D_s \Delta C/l}{\beta I + L_p RT \Delta C}$$

式中の4つの熱力学的膜パラメータ、輸率、拡散係数、電気浸透係数、水透過(水浸透)係数によって到達濃度の評価が可能となる。従来この膜パラメータは各企業や研究者がそれぞれ独自の表現法で記述してきたが⁵⁾、ここでは比較が容易なように一般的な熱力学に基づいた表現を用いた。この式の分子の項はモル数を表し、分母の項は水体积を表している。まず単純に分子が大きく分母が小さければ大きな到達濃度が得られることになる。分子の第一項は膜のイオン選択性

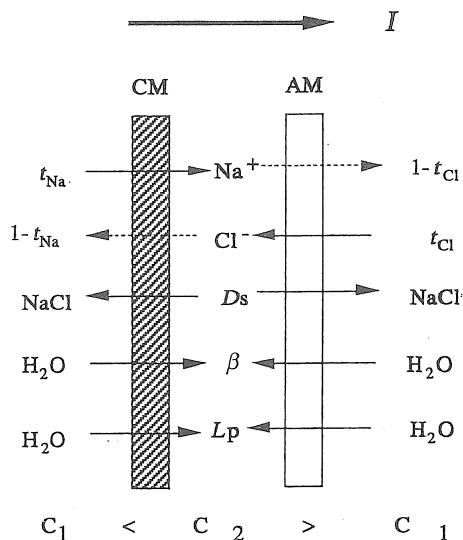


Fig.4 Mass transfer in a electrodesialysis system
 t_{Na} , t_{Cl} : transport number, D_s : diffusion coefficient of salt, β : electro-osmotic coefficient, L_p : osmotic coefficient

でこの値は現在輸率が1に近くこれ以上の向上はあまり期待できない。続く第2項は拡散係数であるが、膜中の塩の拡散係数はかなり小さく⁶⁾、分子全体の値への寄与は殆どないであろう。そこで分母の値が半分になれば従来の2倍の到達濃度が期待される。分母の第一項は電気浸透係数で、第2項は水浸透(水透過)係数であり、いずれも濃縮相中に入ってくる水分量である。これが小さいほど濃縮効果があがる。本研究ではこの分母の二つの項に注目し、検討した。Table 8は各膜メーカーが発表した値および我々の実験室で求めた値を同じ基準で比較した結果である。Table 8によると電気浸透係数 β は 10^{-3} 、水浸透係数 L_p は 10^{-8} のオーダーとなる。勿

Table 8 Electroosmotic coefficients and osmotic coefficients

maker	membrane	$\beta / 10^{-3} \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$	$L_p / 10^{-8} \text{cm}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$
Asahi Glass	Selemin CMV	0.97	2.67
		0.95*	2.09*
	Selemin AMV	0.81	1.92
		1.85*	1.59*
Tokuyama	Neosepta CIMS ⁷⁾	0.62	3.39
	Neosepta CL-25T	0.84**	3.76*
	Neosepta ACS-2	0.52**	3.63
	Membrane II ⁸⁾	1.42	8.35

* experimental data, **calculated data from reference 7)

論両者は操作の際の電流密度および濃縮相と海水濃度との差に依存して増加する。これらをそれぞれ30 mA/cm²および5.5 mol/lとして計算してみると、到達濃度は6.8 mol/lとなった。この概算にはまだ詳細な検討が必要であるが、これによりおおよその膜設計指針が得られる。即ち、ここで与えた電気浸透係数と水浸透係数がこの値以下をもつ膜が高濃度塩濃縮に必要なことになる。ここで用いた数値はほぼ現在の膜の値であるのでこれよりも少し小さな値をもつ膜で十分な成果が期待される。この二つの膜パラメーターは膜含水率に大きく依存するので含水率の小さかつそれ程膜抵抗を大きくしない膜合成設計がひとつの指針として与えられる。例えば水浸透係数を1割下げた膜だと電気浸透係数にも同程度に影響し、十分な濃縮が得られることになる。このような膜製造は可能であると考えられる。

5. 新規システムの設計とシミュレーション

5.1 はじめに

高濃度塩を得るため、従来の製塩システムよりも効率の良い新規システムの設計と装置操作を考案する。このため、電流密度を上げてイオンの膜内移動流束を上げ、透析液がイオン交換室内を1回透過する場合の移動量の向上を図る。また、電気透析装置から考察した高濃度塩濃縮に伴うイオンの逆拡散量と水の移動量の縮小を検討する。

5.2 方法と結果

5.2.1 新しいイオン交換膜の開発

イオン交換膜電気透析装置を用いて塩を濃縮する場合、イオンの膜内移動流束 J_m ($\text{k-mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は、(1)式のように電流による正流束と、濃縮液と脱塩液の濃度差による拡散量、即ち、逆流束で表される。

$$J_m = \frac{(\tau_a^K + \tau_b^A - 1)I}{F} - \frac{D_m(C_c - C_d)}{t_m} \quad (1)$$

ここで、 I は電流密度 (A m^{-2})、 F はファラデー定数 (coul mol^{-1})、 τ_a^K と τ_b^A は輸率、 C_c と C_d は濃縮室と脱塩室の溶液濃度 (k-mol m^{-3})、 D_m はイオンの膜内拡散係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 t_m は膜厚 (m) である。

高濃度塩を効率よく得るには、(1)式の J_m を大きくする必要がある。この内、第1項に含まれる輸率は、もう既に改良、開発されているように思われる。また、高濃度になると、逆拡散によるイオンの移動量が非常に影響してくるため、第2項に含まれる D_m の小さな膜を開発する必要がある。

次に、高濃度塩濃縮操作では、印可電流、濃度差、及び流速の増加に伴う圧力差による水の移動を考慮する必要性が通常の濃縮操作よりもある。これらを推進力とする膜内を透過する水の移動流束 J_w ($\text{k-mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は、(2)式で表される。

$$J_w = \frac{E_w I}{F} + \frac{D_w(C_c - C_d)}{t_m} + \frac{L_w(P_d - P_c)}{t_m} \quad (2)$$

ここで、 D_w は溶質の高濃度差による水の膜内浸透係数 ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 E_w は高電流密度による水の膜内電気浸透係数、 L_w は高圧力差による水の膜内透過係数 ($\text{k-mol m s}^{-1} \text{h-pa}^{-1}$)、 P_c と P_d は濃縮室と脱塩室の圧力 (h-pa m^{-2}) である。

従って、高濃度塩濃縮操作では、(1)式中の D_m と、(2)式中の D_w 、 E_w 、及び L_w が小さい新しい膜を開発する必要がある。

5.2.2 装置設計

交換溶液が電気透析装置内を1回透過するだけで高濃度塩を得る新規システムを設計するためには、(1)式の J_m を大きくする必要がある。この J_m に一番影響を及ぼす電流密度 I の値を大きくする設計とシミュレーションを検討する。限界電流密度 I_l の推算式は、(3)式⁹⁾で表される。

$$Sh = \frac{0.095}{\tau_m - \tau_s} \frac{(H/L)^{1/3} M^{1/3}}{\{n(t-d)\}^{1/2} \{(1-\varepsilon)^2/\varepsilon\}^{3/5}} Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3)$$

ここで、 H と L はイオン交換室の幅と長さ (m)、 d はスパーサーを編んでいる繊維の直径 (m)、 n および t はスパーサーの枚数および厚さ (m)、 ε はスパーサーの空隙率、 τ_m と τ_s はイオン交

換膜内と交換溶液中のイオンの輸率、 $Re (=Hu / \nu)$ は流速に関する Reynolds 数、 $Sc (= \nu / D_s)$ は液特性に関する Schmidt 数、 $Sh (=HI_1 / C_{d0} D_s F)$ は限界電流密度 I_1 ($A m^{-2}$)を表す Sherwood 数、 C_{d0} 、 D_s 、及び u は脱塩室の溶液濃度($k\text{-mol } m^{-3}$)、イオンの拡散係数($m^2 s^{-1}$)、流速($m s^{-1}$)、 M はスパーサーにより流体が混合される係数¹⁰⁾、 ν は動粘度($m^2 s^{-1}$)である。

(3)式の無次元数を限界電流密度 I_1 に書き換えた式が(4)式である。

$$I_1 = \frac{0.095 D_s^{2/3} F \nu^{1/3}}{(\tau_m - \tau_s) H^{1/6} L^{1/3}} \frac{M^{1/3}}{\{n(t-d)\}^{1/2} \{(1-\epsilon)^2 / \epsilon\}^{3/15}} C_{d0} u^{1/2} \quad (4)$$

(4)式より、限界電流密度 I_1 を大きくするためには、膜間隔 H が薄い、入口と出口間隔 L が短い装置を作成すると良いことが解る。また流速 u を大きくすると良い。流速を上げるとイオン交換室内の圧力が上がるため、イオン交換室の枠及びイオン交換膜を頑丈に作る必要がある。また、使用するスパーサーは、細い繊維径 d を使用し、厚さ t は厚く、空隙率 ϵ が大きなスパーサーを編むと良いことが解る。しかし厚さ t はスパーサーを入れるイオン交換室の膜間隔 H に制限される。

5.2.3 入口濃度

新規システムで高濃縮液を得るためには、高電流が必要である。高電流を流せるためには、(4)式より脱塩室の濃度 C_d を高くする必要がある。この電気透析装置の脱塩液の入口濃度 C_{d0} を上げるため、飲料水用に沖縄などで運転されているRO装置の濃縮排水を、電気透析装置の入口溶液として利用するシステムが良い。さらに、この利点はRO装置からの廃液を使用するために、電気透析装置の前処理としての濾過が不必要である。

さらに、高濃縮塩を得るため、脱塩液の一部を還流するとさらに高濃縮液が得られる。

この様に、RO装置と組合せ、透析液の流速を速く流し、透析液の一部を還流する新規システムを用いたイオン交換膜電気透析装置は、高濃度塩濃縮が可能である。

5.2.4 今後の課題

以上の結果、RO装置の出口濃縮液を電気透析装置の入口溶液とし、脱塩室の流速を上げ、濃縮室の流速を下げ、さらに、透析液の一部を還流した新規システムを用いたイオン交換膜電気透析装置は、十分に飽和溶液近くまで濃縮することが可能である。しかし、飽和溶液近くまで濃縮すれば、塩結晶の析出などをさらに検討する必要がある。さらに、操作温度についても今後検討していく。

6. 新規イオン交換膜の開発指針

電気透析による海水濃縮において、電気浸透係数(β)と浸透係数(L_p)を現在の膜より半分になれば飽和海水が得られる。水の移動量を減少させるには、 β に関してはイオンとともに移動する水(含水和水)を減らすことと、 L_p に関しては膜の含水率を低下させることである。

イオンとともに移動する水を減らすためには、①イオン交換膜中の空間を小さくする、②温

度を下げる、③水和水を破壊する界面活性剤を付与することなどが考えられる。また、含水率を低下させるには、①化学的、物理的架橋を入れる、②イオン交換基あたりの水の量を減じる、③構造を制御するなどが考えられる。しかし、含水率の低下に伴って、イオン移動度の低下や有効荷電密度の低下が生じてしまうため、高濃度濃縮が達成できない。したがって、移動度や有効荷電密度を減らすことなく水の移動量が減少するような膜の開発が必要となる。

最近、膜の中の水酸基を増やすと見かけのイオン交換容量が増加することが示唆される結果が得られている。また、結晶性ポリスチレンをベースにしたイオン交換膜では、シンジオタクチックとアタックチックの組成を変えることにより、含水率とイオン交換容量が高いにも関わらず透水量が半分になるという予備的知見が得られている。

今後、これら膜特性の再現性と膜内物質移動のメカニズムについて検討する。

7. 今後の課題

海水を飽和に近い濃度まで濃縮するためには、膜の電気浸透係数と浸透係数の両者を半分にすればよい。この膜設計指針を念頭に置いて、電気透析における電流密度をこれら浸透係数の関数として表したシミュレーションによる最適化、既存の製塩データに基づいた水と食塩の移動係数の計算、現在のイオン交換膜における電気浸透係数と浸透係数の測定を行い、高濃度濃縮を達成するための指針が得られた。一方、膜材料の検討により、荷電密度を下げることなく水の移動量を低くする予備的知見を得た。また、高濃度塩濃縮のための装置設計と操作条件についての検討を行った。今後これらの結果を詳細に比較検討し、他の研究課題と合わせて総合的な調査・研究を推進することにより高濃度塩濃縮の具体的指針を構築する。

参考文献

- 1) Y. Tanaka, Regularity in ion-exchange membrane characteristics and concentration of seawater, *J. Membr. Sci.*, **163** (1999) 287
- 2) Y. Tanaka, *J. Membr. Sci.*, in press
- 3) Y. Tanaka, M. Iwahashi and M. Kogure, Distribution of electro-dialytic condition in an electro-dialyzer and limiting current density, *J. Membr. Sci.*, **92** (1994) 217
- 4) Y. Tanaka, Current density distribution and limiting current density in ion-exchange membrane electro-dialysis, *J. Membr. Sci.*, **173** (2000) 179
- 5) 膜処理技術体系 (上巻)、(1991)
- 6) H. Miyoshi *et al.*, *Desalination*, 4843(1983)
- 7) F. Hanada *et al.*, *7th Symposium on Salt*, Vol. II, 53(1993)
- 8) Y. Tanaka, *Bull. Soc. Sea Water*, **38**(5), 257(1985)
- 9) H. Miyoshi, T. Fukumoto, and T. Kataoka, *Sep. Sci. Technol.*, **23** (6&7), 585 (1988).
- 10) H. Miyoshi, T. Fukumoto, and T. Kataoka, *Desalination*, **42**, 47 (1982).

Development of Salt Production System Based on Highly Concentration of Seawater

Shoichiro YOSHIDA¹, Akihiko Tanioka², Masao SUDOH³, Akira YAMAUCHI⁴,
Hirofumi MIYOSHI⁵ and Leo EHARA⁶

¹ Institute of Industrial Science, University of Tokyo, ² Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, ³ Department of Materials and Science and Chemical Engineering, Shizuoka University, ⁴ Graduate School of Science, Kyushu University, ⁵ Research Institute of Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture, ⁶ IEM Research

Summary

Highly concentration techniques of seawater are promising for developing highly efficient salt production systems. Seawater is concentrated by about 5 times using a present electro dialysis process. If a concentration factor can be increased by 8 or 9 times, saturated seawater should be obtained. In principle it is necessary to reduce water transport by use of the ion exchange membrane which has low electroosmotic and low osmotic coefficients.

We have analyzed mass transfer parameters by thermodynamic consideration, determination of electroosmotic and osmotic coefficients, calculating mass transfer rates from the data of salt manufacturing plants, and simulation of transport phenomena for designing plants and the optimal characteristics of the membrane for highly concentrating seawater have been estimated.

Novel ion exchange membranes based on crystalline polystyrene have been fabricated. These membranes gave low water permeability and high ion permeability and will be useful for the highly concentration of seawater. The optimization of membrane preparation methods and characterization of the fabricated membranes are required to enhance the membrane performance.