

---

---

# 助成研究報告書

---

---

プロジェクト研究

(1999-2000)

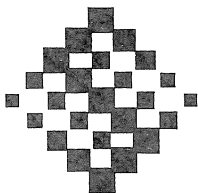
海水濃縮に関する研究

Study on Concentration of Sea Water

The Salt Science Research Foundation

Project Research Report

平成14年3月



財団法人ソルト・サイエンス研究財団

## 海水濃縮に関する研究

### プロジェクト・リーダー

横浜国立大学工学部教授 大矢 晴彦

### 研究チーム

横浜国立大学大学院 奥山 邦人

富山大学 吉田 正道

東京工業大学大学院 扇澤 俊明

静岡大学 溝口 健作

### スペシャル・アドバイザー

九州大学大学院工学部教授 宮武 修

# 海水濃縮に関する研究

## 目 次

海水濃縮に関する研究	1
大矢 晴彦(横浜国立大学)	
1 逆浸透膜性能の迅速評価法に関する研究	6
溝口 健作(静岡大学)	
2 イオン交換膜作成における膜構造の制御に関する研究	22
扇澤 俊明(東京工業大学大学院)	
3 熱(非膜)法による海水濃縮の検討	
3-1 熱法による海水濃縮の単純化モデルによる検討	30
奥山 邦人(横浜国立大学大学院)	
3-2 熱法による海水濃縮の数値シミュレーション	41
吉田 正道(富山大学)	

# 海水濃縮に関する研究

プロジェクト・リーダー：大矢 晴彦（横浜国立大学工学部）

## I. 研究テーマ 「海水濃縮に関する研究」

電気透析法を海水濃縮に用いるようになって約 40 年が経過した。この間に、電気透析技術は各社の精力的な努力により飛躍的に進歩し、プロセスとしてほぼ完成の域に達した。しかし、大学における電気透析膜成膜に関する基礎的な研究が衰退するにともない、1985 年頃から各社の電気透析膜技術開発が停滞気味になっている。

最近、NF（ナノフィルター）膜により多価イオンとくに硫酸根をあらかじめ原海水から除去できるようになったため、従来不可能と考えられていた海水濃縮法にも可能性が見えてきた。そのひとつが逆浸透法である。

一方、熱法も、NF 膜処理によりスケール成分が除去されるので、入熱温度を大幅に上昇させることができるようになった。このため、熱効率の大幅な上昇が見込めるようになり、熱法による海水の淡水化の開発は世界的規模で積極的に進められている。現在、多段フラッシュ法、蒸気圧縮法、多重効用法などが逆浸透法と競合している。これまで逆浸透法が熱法よりエネルギー的に優れているとされてきたが、最近では熱法も逆浸透法と同等のレベルに近づいてきた。そこで、以下 3 つのサブテーマを設けてプロジェクト研究を行った。

### サブテーマ 1. 「逆浸透膜性能の迅速評価法に関する研究」

担当 静岡大学工学部物質工学科教授 溝口 健作

### サブテーマ 2. 「イオン交換膜作成における膜構造の制御に関する研究」

担当 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻  
助教授 扇沢 敏明

### サブテーマ 3. 「熱（非膜）法による海水濃縮の検討」

スペシャル・アドバイザー：九州大学大学院工学研究院教授  
官武 修

#### サブテーマ 3-1. 「熱法による海水濃縮の単純化モデルによる検討」

担当：横浜国立大学大学院工学研究科助教授 奥山 邦人

#### サブテーマ 3-2. 「熱法による海水濃縮の数値シミュレーション」

担当：富山大学工学部物質生命システム工学科助教授 吉田 正道

## II. サマリー

### サブテーマ1. 「逆浸透膜性能の迅速評価法に関する研究」

逆浸透法は周知のように省エネルギー分離濃縮法である。しかし、電気透析法により濃縮した海水の示す浸透圧は 2Mpa 程度であり、逆浸透法により海水を濃縮する場合、20Mpa 以上の高圧に耐えうる逆浸透膜が必要になるが、現存しない。また、どのような高分子を素材として、このような高圧逆浸透膜が得られるかの分子設計の指針すらないのが現状である。これは、逆浸透膜のキャラクタライゼーションに多大の時間と労力を要するために、高分子研究者、とくに大学の高分子研究者が逆浸透膜の研究に興味を示さなくなったためである。そこで、再び大学の高分子研究者に逆浸透膜の研究に興味を持ってもらい高圧逆浸透膜の開発に資することを目的として、逆浸透膜のキャラクタライゼーションの時間を短くする迅速評価法の開発を行った。

膜透過の3つのパラメータ ( $L_p$ ,  $\sigma$ ,  $\omega$ ) を決定するために、2段階透析法を提案した。第一段階では塩のみの透析を行い、 $L_p$ ,  $\sigma$  を求める。第二段階の透析は、膜両側の塩濃度を同一とし、一方のセルに、膜を透過せず浸透圧発生に寄与する大型分子を加え、純水透過係数を測定し、 $L_p$  を求め反射係数  $\sigma$  を決定する。塩の透過係数  $\omega$  は、これと塩および純水の透過流速から求めることができる。酢酸セルローズ膜を対象に、2段階透析により求められた3パラメータは既往の値と比較的よく一致した。

### サブテーマ2. 「イオン交換膜作成における膜構造の制御に関する研究」

イオン交換膜はほとんどの場合、イオン交換基導入前にスチレン-ジビニルベンゼン混合系において重合および架橋することにより成膜されている。この成膜時において形成される膜高次構造（相分離構造、架橋構造など）が、イオン交換膜の性能を大きく左右すると考えられている。しかし、膜の構造制御に関する研究は現在ではあまり行われていない。膜にはその脆さを改良するためにゴムが加えられているが、これが重合成膜時に相分離を誘起し膜の構造を決定しているのではないかと考えられる。この相分離構造を制御することにより、イオン交換膜をより高性能化できる可能性がある。そこで重合成膜時に起きる現象および形成される構造を詳細に調べた。

重合中における相分離構造変化を光散乱測定により追跡し、重合終了後の膜の構造を光学および透過型電子顕微鏡などを用いて調べた。その結果、重合の進行に伴い、光散乱強度が増加し、光散乱プロフィールにピークが出現した。これは、スピノダル分解により相分離が起こり、規則的な構造が形成されたことを意味する。光学顕微鏡の測定結果も規則的な相分離構造の形成を支持している。また、ほぼ純粋なスチレン-ジビニルベンゼン相と、ほぼ純粋なゴム相とに分離していた。さらに、重合速度やゴム成分を変えることにより、この相分離構造のサイズを変えることができることがわかった。これにより、相分離構造の制御が可能であることが示唆された。

### サブテーマ3. 「熱（非膜）法による海水濃縮の検討」

本研究ではスケールメリットが見込めるとともに、NF 膜により多価イオンとくに硫酸根をあらかじめ原海水から除去できるようになったため、より高温（160℃）で入熱が可能になるとともに、晶析で用いる熱を海水濃縮過程にまでおろして用いる可能性がでてきた熱法を再度見直し、これまでの研究開発に関する技術情報およびコンピューターシミュレーションにより、技術上の問題点を把握することを目的として、以下の2つのサブテーマを設けてプロジェクト研究を行った

#### サブテーマ3 - 1. 「熱法による海水濃縮の単純化モデルによる検討」

多重効用法による海水濃縮装置のモデルに基づく性能計算を行い、濃縮工程におけるエネルギー必要量を求めた。現在の電気透析法による海水濃縮と同じエネルギー消費量で海水中のNaCl濃度を20%まで濃縮するために必要となる効用数の最低条件、すなわち造水比（生成する凝縮水量の加熱蒸気量に対する比）は約45と非常に大きくなるが、結晶化までの工程を含めたエネルギー総量を電気透析法のそれと等しく取った場合、NaCl濃度を100%まで達するに必要となる造水比は約14となること、またこの造水比（約14）は原理的には達成可能であることを示した。また、これを可能とするためには、フラッシュ蒸気ならびにその凝縮した水からの徹底した熱回収により、海水の予熱を行う必要があることを示した。

今後、効用缶における蒸発効率を考慮した改良モデルによる検討、エネルギー消費量のみならず、設備費も考慮に入れた経済性の評価、またプロセスそのものについても、起動時以外熱源が不要で一段で結晶析出までの高濃縮が可能とされる蒸気再圧縮法や多重効用法と蒸気再圧縮法を組み合わせたハイブリッドシステムなど、より少ないエネルギーでの濃縮の可能性について検討していく必要があると考える。

#### サブサブテーマ3 - 2. 「熱法による海水濃縮の数値シミュレーション」

多段フラッシュ法よりも伝熱係数を大きくとれる沸騰伝熱を利用する多重効用法による熱法のシミュレーションをおこなった。その結果、採かん工程のみで比較すれば熱法は膜法に遠く及ばないが、採かん工程をせんごう工程と合一した上で徹底した熱回収を行えば、膜法と同等のエネルギー消費量で製塩しうる可能性が示唆された。

## Study on Concentration Concentration of Sea Water

Haruhiko Ohya <sup>a)</sup>, Kensaku Mizoguchi <sup>b)</sup>, Toshiaki Ougizawa <sup>c)</sup>  
Osamu Miyatake <sup>d)</sup>, Kunito Okuyama <sup>e)</sup>, Masamichi Yoshida <sup>f)</sup>

- a) Department of Mat. Sci. & Chem. Eng., Yokohama National University
- b) Department of Mat. Sci. & Chem. Eng., Shizuoka University
- c) Department of Organic & Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
- d) Graduate School of Engineering, Kyushu University
- e) Department of Artificial Environment & Systems, Yokohama National University
- f) Department of Mat., Life & Systems, Toyama University

### Summary

It has been passed about 40 years since electro-dialysis(ED) method was applied to seawater (SW) concentration in the table salt production process. In these decades, technology for SW concentration has been highly developed. However, development of ED has been stagnated during this 15 years. Our research project aims to find out the way to break this stagnation by ②a very basic approach to fabricating ion exchange membrane. And taking account of the recently found fact that NF membrane has capability to remove scale-components: multi-valence ions, particularly sulfate ion, from SW, those might become feasible other methods once considered infeasible such as ① reverse osmosis (RO), ③thermal, etc.

#### ① Proposal of a new evaluation method of RO performance using dialysis

To make RO reality, is indispensable high pressure(up to 20 MPa) resistive RO membrane (HPRO) ,in the development of which we need cooperation from polymer scientists from academic field. They have never paid any interest in the research in RO membrane and its materials because laborious work is needed to characterize the membrane by the conventional method. A two stage dialysis method which does not require laborious work, is proposed to evaluate RO membrane by 3 parameters  $L_p$ (water permeability),  $\omega$  (solute permeability) and  $\sigma$  (reflection coefficient). The measured parameters for cellulose acetate membrane agree well with the reported values by conventional method.

#### ② Phase separation mechanism and morphology development during formation of ion-exchange membrane

The morphology development during polymerization of styrene and divinyl-benzene with the addition of rubber was measured by an apparatus of light scattering measurement, and an optical microscope and a transmission electron. As the polymerization proceed, a peak in light scattering profile appears and then the intensity increases continuously with time. The peak stays at almost constant position. Regular phase-separated structure was observed in polymerized sample by optical microscope observation. From this result and differential scanning calorimeter analysis, it is clearly shown that the morphology in the ion-exchange membrane is formed by phase-separation in styrene phase and rubber via the spinodal decomposition. It is also suggested that the phase separation morphology can be controlled by proper choice of polymerization speed and miscibility between polystyrene and rubber.

### ③ Concentration of seawater by thermal methods

Using computer simulation, an attempt was made to reevaluate thermal SW concentration in view of easiness of scale-up and the possibility of increasing the heating temperature as the results of removal of scale components from the incoming SW by NF membrane. The higher the heating temperature, the higher the the thermal efficiency. Research was carried out on the following 2 sub-sub-themes

#### ③ —① Study on concentration of seawater with high performance by evaporation method

A simplified method is developed in order to analyze multiple-effect distillation process of SW, and feasibility is investigated for concentration with the performance required for salt production. It is estimated as approximately 14, the performance ratio(defined as the ratio of the total distillate rate to the feed steam rate) to concentrate SW from the raw to 100% NaCl with the same energy as that in a conventional ED process combine with multi-effect crystallization. And also thorough heat recovery from the distillate and the vapor generated due to flash evaporation in the effects is suggested to be indispensable for the required high performance ratio

#### ③ —② Numerical simulation of concentration of seawater

The calculation was carried out, using a simulation of multiple-effect of evaporation with boiling heat transfer. The possibility is shown to produce salt by the thermal process by the same energy as that in the conventional production process, provided if it is possible to combine the both processes of concentration and crystallization



## 逆浸透膜性能の迅速評価法に関する研究

助成研究者：溝口 健作（静岡大学 工学部 物質工学科）

### 1. はじめに

素材の合成から製膜システムまでを含め、逆浸透膜（RO）による海水淡水化技術は、日本の誇る技術の一つであり、実際中東地域で多くのプラントが稼働しているほか、沖縄でも日量数万tという大型プラントの運転が開始されている。またこの技術が超純水製造の中核となっており、その結果として、日本の半導体技術が高いレベルを保っていることもよく知られている。

このような海水淡水化技術は、既に大学や公的研究機関から民間企業にトランスファーされ、現在の技術はそのほとんどすべてが、民間企業における研究開発努力の結果であると言ってよい。

しかしながら、RO技術が完全に民間主導となった結果、大学・公的研究機関の研究室では、多くの高分子素材が開発されているにも拘わらず、光機能や電気機能などに注目が集まり、RO機能はほとんど評価されていない。あらゆる分野で世界的な競争が激化する今日、大学等からもあらためて系統的なRO素材開発が進められてしかるべきであろう。

大学等で、新規高分子素材のRO機能が注目されない理由の一つは、簡易迅速なRO性能評価法が存在しないことにある。我々はこのような点を考慮し、透析によるRO性能評価法について検討した。透析は濃度差のみで物質透過・分離をおこなうものであり、通常の透析では、逆浸透性能を表す膜透過パラメーターの決定は困難である。しかし、透析では高圧逆浸透装置が不要であり、透析のみによって膜透過パラメーターが決定できれば、新規高分子素材のRO性能評価は簡略化され、RO用新規高分子素材の開発が大きく加速されることになると期待される。

ここでは、RO性能評価のために新たに提案された透析手法とその実験的検証、および塩水中における膜の構造変化について、現在までに得られた知見を報告する。

### 2. 膜透過の基礎式と2段透析法の提案

新規な膜素材が合成されたとして、これを製膜し、実際に逆浸透（RO）実験を行えばその分離性能は直ちに評価できる。しかし、RO実験には通常数十気圧の圧力を必要とし、実験室レベルでこれを実行することは容易ではない。

そこで、透析によってRO性能を推定することを考えよう。透析では圧力を加えないから、膜の圧密化が生じない。したがって透析による評価が可能であるとしても、結果は厳

密にはROと一致しない。しかし理論的基礎が明確であれば、透析による評価は目安としては十分に役立つであろう。

さて逆浸透、透析における物質の膜透過は、不可逆過程の熱力学に基づく現象論方程式として次のように与えられている<sup>1)</sup>。

$$J_v = L_p (\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) \text{Cav. } s J_v \quad (2)$$

$J_v$  : 浸透流flux,  $J_s$  : 溶質flux,  $\Delta P$  : 機械的圧力

$\Delta \pi$  : 浸透圧, Cav. s : 膜両側の対数平均濃度,  $\sigma$  : 反射係数,  $L_p$  : 純水透過係数

$\omega$  : 溶質透過係数

ここで、3つのパラメーター $L_p$ ,  $\sigma$ ,  $\omega$ が与えられれば、 $\Delta P$ ,  $\Delta \pi$ , Cav. sを測定することで $J_v$ ,  $J_s$ は求められることになり、その結果、広い条件下で膜透過性能を評価することができる。特に加圧下で実際に逆浸透性能を測定すれば、前述のように3パラメーターは比較的容易に決定され、異なる条件下での分離性能が推定できるようになる。

透析では膜の一方を塩水、一方を純水とする。この時、圧力をかけないので $\Delta P=0$ であり、

(1) 式は

$$J_v = -L_p \sigma \Delta \pi \quad (3)$$

となる。したがって $\Delta \pi$ を変えて(塩水濃度を変えて) $J_v$ を測定すれば、 $L_p \sigma$ を求めることはできるが、 $L_p$ ,  $\sigma$ を別々に求めることはできない。

そこで、次のような2段階の透析を行うこととしよう。

<第1段階>

これは通常の透析であり、膜の一方を塩水、一方を純水として $J_v$ ,  $J_s$ を測定する。そして $L_p \sigma$ を求める。

<第2段階>

膜の両側を同じ濃度の塩水とし、一方にはさらに、分子が大きく全く膜透過しない物質A(第3成分、例えば蔗糖)を添加する。そうすると塩水に浸された状態で、A物質の濃度差に基づく浸透圧 $\Delta \pi'$ により、水だけの浸透流( $J_v'$ )が生じる。

$$J_v' = L_p' \sigma' \Delta \pi'$$

この時、A物質はまったく透過しないので、 $\sigma'=1$ である。水の透過については $L_p'=L_p$ と考えてよいので、この結果と第1段階の結果を合わせ、塩についての反射係数 $\sigma$ を算出することが可能となる。

このようにして求められた $L_p$ ,  $\sigma$ を用いれば、第1段階の測定結果( $J_s$ )から、 $\omega$ の値を算出することができる。

図1は、蔗糖共存下での塩透析の概念図である。

### 3. 実験

### 3. 1 使用物質

透析実験の純水には膜透過水（ミリポア、E L I X 3）、食塩、蔗糖には試薬特級品を用いた。

製膜用の酢酸セルロース（CA）はイーストマンE-398-3、アセトン、ホルムアミドは試薬1級である。

### 3. 2 製膜

製膜原液はCA20.8%、ホルムアミド8.3%、アセトン70.91%とした。これを常温でガラス板上に流延し、ガラス棒を移動させて薄膜を形成した。これを2日間デシケーターで乾燥し、氷水に1日浸した後、所定時間の熱処理を行った。膜は使用するまで1%ホルマリン中に保存した。

図2に、得られたCA膜の断面SEM写真例を示す。膜は両表面が緻密になっていることがわかる。

### 3. 3 透析

#### 3. 3. 1 透析装置

使用した透析装置を図3に示す。膜①を隔てて塩水と純水を接触させた時、塩水側③から純水側②に塩が透過し、浸透圧によって反対側に水が透過する。この時の塩透過量（ $J_s$ ）は純水側に設置された白金電極⑬間の電気伝導度変化で測定し、浸透水量（ $J_v$ ）は、サンプル瓶⑦で採取された水量から算出する。透過した純水はその分だけ貯留瓶⑧から供給される。

塩水セル、純水セルはスターラー⑨で攪拌されて、膜面での濃度分極が防止されている。また両セルの外側に恒温水が流れ、セル温度は一定に保たれている。

#### 3. 3. 2 透析条件

両セルの容積は53.32ml、有効膜面積は $2.0\text{ cm}^2$ 、温度は $25^\circ\text{C}$ である。透析時の塩濃度は、 $0.5\sim 1.5\text{ mol/l}$ とした。第2段の透析では、両セルの塩濃度を $0.5\text{ mol/l}$ とし、片側セルに蔗糖を添加した。

なお透析に当たっては、事前に、膜を所定濃度の食塩水に一昼夜以上浸漬した。

### 3. 4 膜の熱処理

本透析装置が順調に運転できるかどうか検証するために、透過性の大きく異なるCA膜での透析実験を行うこととし、そのためCA膜の熱処理を行った。熱処理により、膜構造が緻密化されるので、熱処理時間と透過性能との関係を検討した。

熱処理条件は $80^\circ\text{C}$ で、5、10、15分間である。膜は熱処理の後、1%ホルマリン中に保存した。

#### 3. 4 塩水中での膜構造変化

実際の逆浸透条件下で膜は高い圧力で圧密化されるが、同時に塩による硬化が生じており、その影響も非常に大きい。そこで、CA膜を塩水中に長時間浸漬し、この間の膜厚変化を追跡した。

#### 4. 結果と考察

##### 4. 1 膜熱処理時間の影響

透析実験における純水側の電気伝導度変化、および水の透過量は極めて小さい。そのため透析装置の試作に当たっては、電気伝導度測定回路などにいくつかの改良を必要とした。そこでまず図3の透析装置が十分に機能するかどうか検証する目的で、熱処理時間0, 5, 10, 15分の膜について、塩水側初期濃度0.5mol/lでの透析実験を行った。膜はホルマリンから取り出し、純水で洗浄後、装置にセットした。

純水側の塩透過量変化を図4に示す。これによれば、塩透過量は熱処理による膜の構造変化（緻密化）を良く反映している。このことから本装置による透析実験は可能であると判定された。

図5-1, 2は、サンプル瓶での浸透流測定結果である。30分ごとにサンプル瓶の重量変化を測定した結果では、測定初期に、比較的大きな浸透流が観察され、その後はほぼ一定で推移している。これは、塩水に浸漬されると、初期段階で膜内外の浸透圧差によって膨潤状態の膜内部から水が放出されることを示している。したがって透析に当たっては、事前に塩水中で十分膜を硬化させておくことが必要であると考えられる。

##### 4. 2 塩水中での膜厚変化

0.25, 0.5, 1.0 mol/lの塩水に浸漬したときの膜厚の経時変化を図6に示す。縦軸の膜厚変化度は、(測定時の膜厚) / (測定開始時の膜厚：約25 $\mu$ m)である。いずれも塩水中で膜は収縮（緻密化）し、安定するまでに24時間程度を要することがわかった。このことから、以後の透析実験では、膜を事前に塩水中に24時間以上浸漬することとした。

##### 4. 3 2段透析実験

以上の実験的検討により、本透析装置の性能が把握され、また実験条件もほぼ明らかになったので、次には上記2の説明にしたがった2段階の透析実験を行った。

図7は、第1段の塩のみでの透析実験結果（浸透水量）である。塩水側の濃度を変えて浸透水量を測定し、その結果を横軸に両セル間の浸透圧をとって示してある。浸透圧はvan't Hoffの式から算出した。これから得られた $L_p\sigma$ を、表1に示す。またこの実験での塩透過量の経時変化を図8に示した。

次に第2段の実験として、両セルの塩濃度を等しくして(0.5mol/l)、塩透過および浸透流のない状態を作り、この状態で一方のセルに蔗糖を添加した。この時、蔗糖は分子サイズが大きく、その透過が無視できることはあらかじめTOC測定で確認してある。

蔗糖によって生じた浸透圧での浸透流測定結果を図9に示す。これから塩透析の場合と同様に $L_p\sigma$ が求められるが、今の場合、蔗糖の透析であるので $\sigma = 1$ であり、したがって独立に $L_p$ が求まることになる。さらに塩透析での $L_p\sigma$ から、塩についての反射係数 $\sigma$ が計算できる。

以上の2段階透析実験から、(2)式を用いて塩の透過係数 $\omega$ が計算できる。結果をまとめて表1に示す。

表1には、CA膜による逆浸透(RO)実験結果の文献値も示してある<sup>2)</sup>。今回の透析実験でのCA膜と既往RO実験でのCA膜は同一ではなく、したがって求められた3つのパラメーター値が一致するわけではないが、両者は比較的近い値を示しており、ここで提案された2段階透析によるパラメーター決定法が十分有効であることを示している。なお、塩の反射係数 $\sigma$ は、ここでの透析では $\sigma = 0.556$ 、既往のRO文献値では $\sigma = 0.993$ とかなり大きく異なっているが、これは高い圧力のかかるROでの膜の圧密化を反映しているものと思われる。

## 5. 結論

RO膜素材開発の促進を目的に、簡易迅速な逆浸透性能評価法について検討した。その結果、膜透過の基礎式に含まれる3つのパラメーターをRO実験無しで決定する方法として、2段階透析法が提案された。

またこの方法により、試作CA膜を対象に3つのパラメーターが実測され、得られた値が、既往のRO実験文献値に近いことが認められた。このことは提案された2段階透析法が、RO膜性能評価法として有効であることを示している。

## 6. 付記

本研究遂行に当たって、横浜国立大学大矢晴彦教授より懇切なご教授・ご助言をいただいた。記して感謝の意を表す。

## 文献

1) 妹尾学, 化学総説No. 45, 「機能性有機薄膜」p1, 学会出版センター(1984)

2) K. Mori, H. Ohya, Semenova S. I., T. Kawahara, M. Aihara, Y. Negishi and T. Fujimoto, Desalination, 127(2000) 225-249

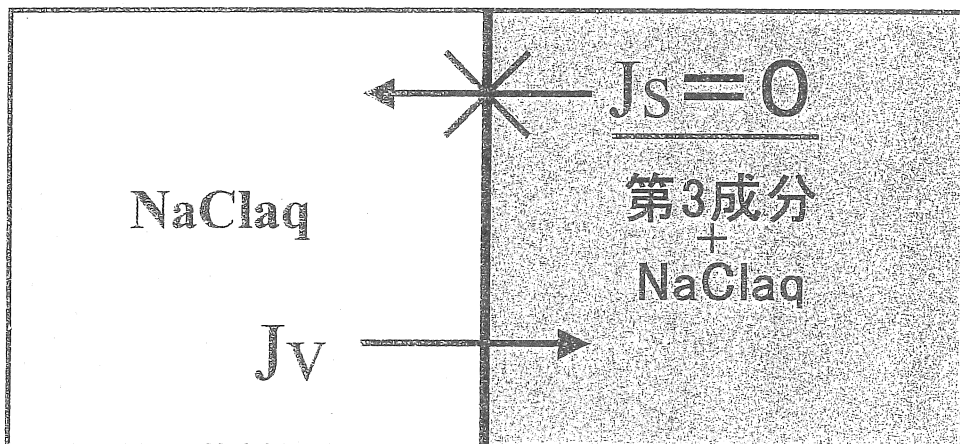


図1 第3成分を加えての透析

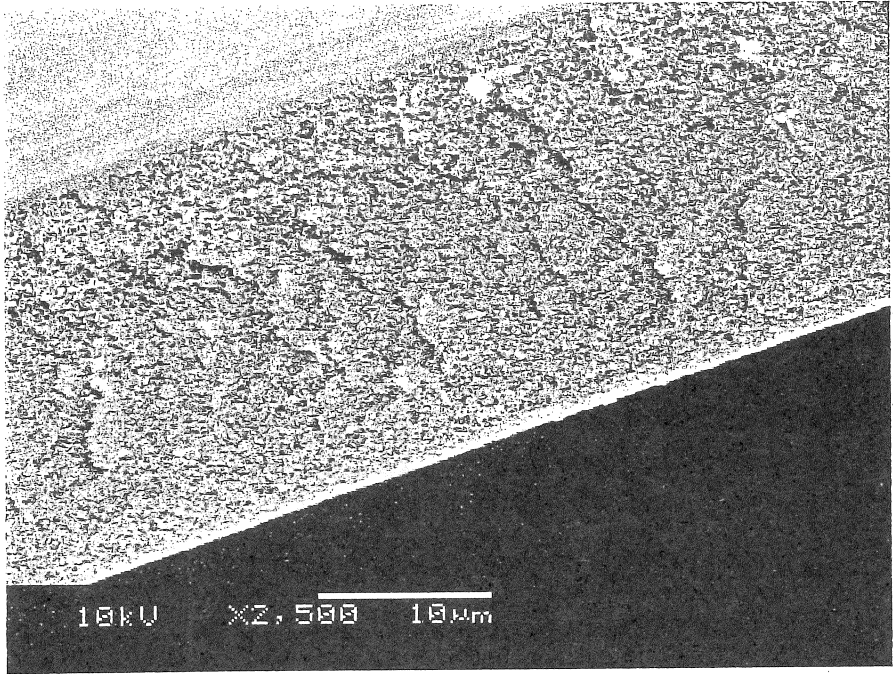
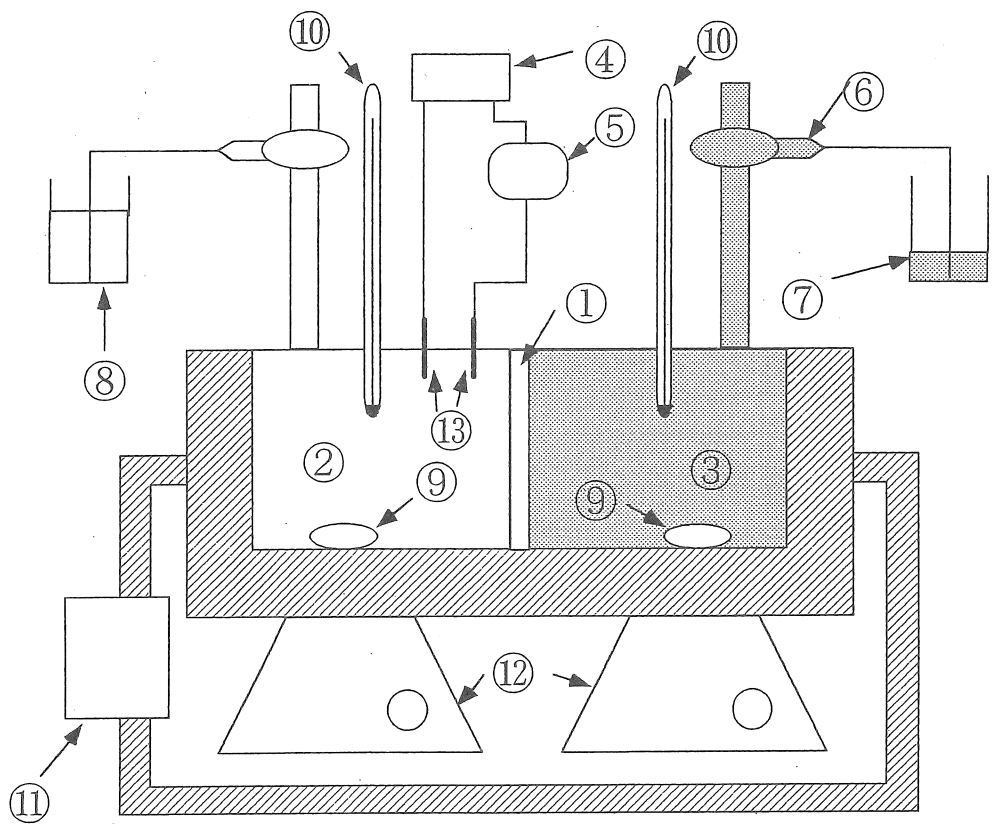


图 2 CA膜断面SEM图



- ①膜 ②純水セル ③塩水セル ④電源 ⑤電圧計
- ⑥浸透水採取キャピラリー ⑦浸透水採取瓶 ⑧貯留瓶
- ⑨攪拌子 ⑩温度計 ⑪恒温循環槽 ⑫スタラー
- ⑬白金電極

図 3 透析実験装置



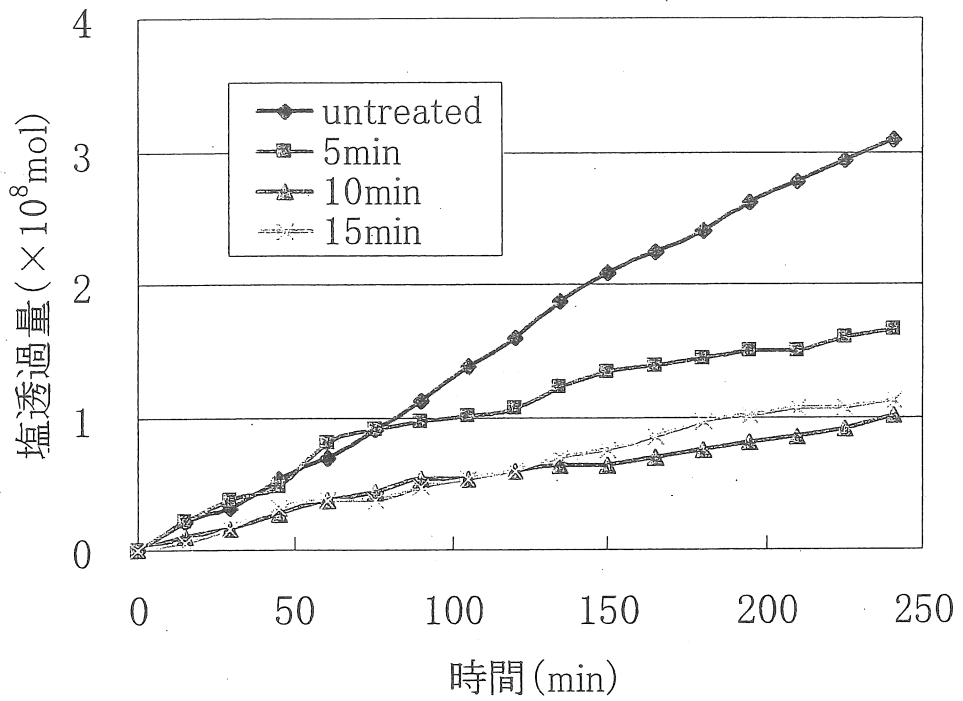


図 4 全塩透過量

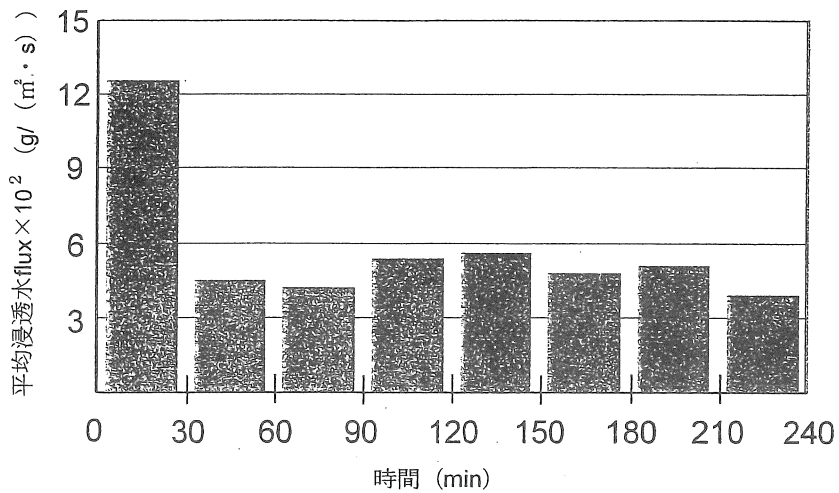


図 5-1 浸透水流束の変化 (2mol/l NaCl)

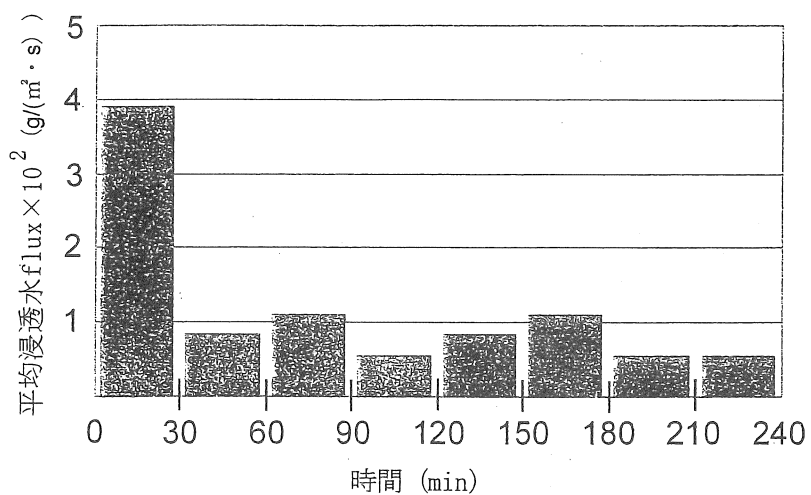


図 5-2 浸透水流束の変化 (0.5mol/l NaCl)

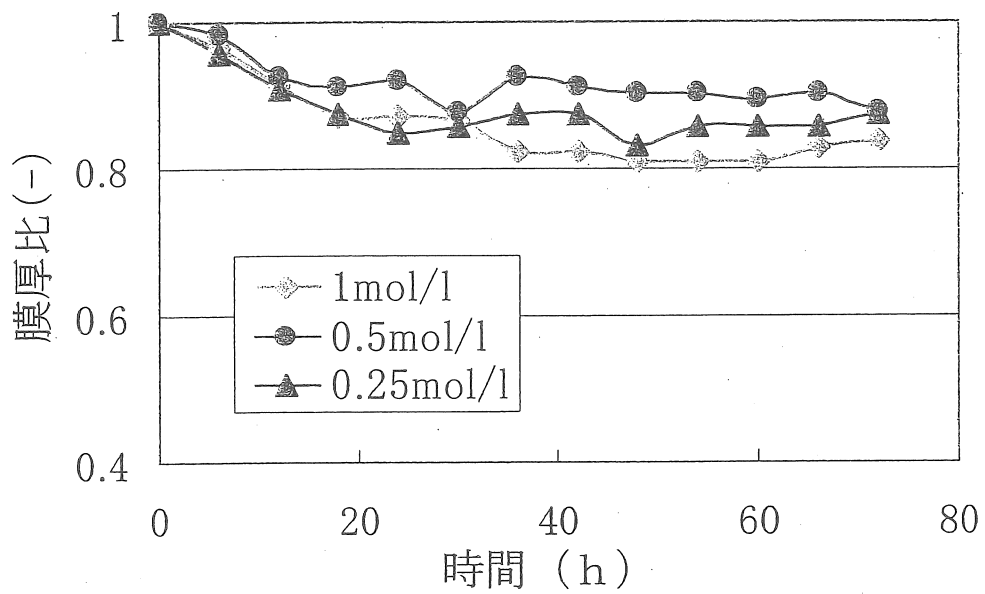


図6 塩水中での膜厚変化

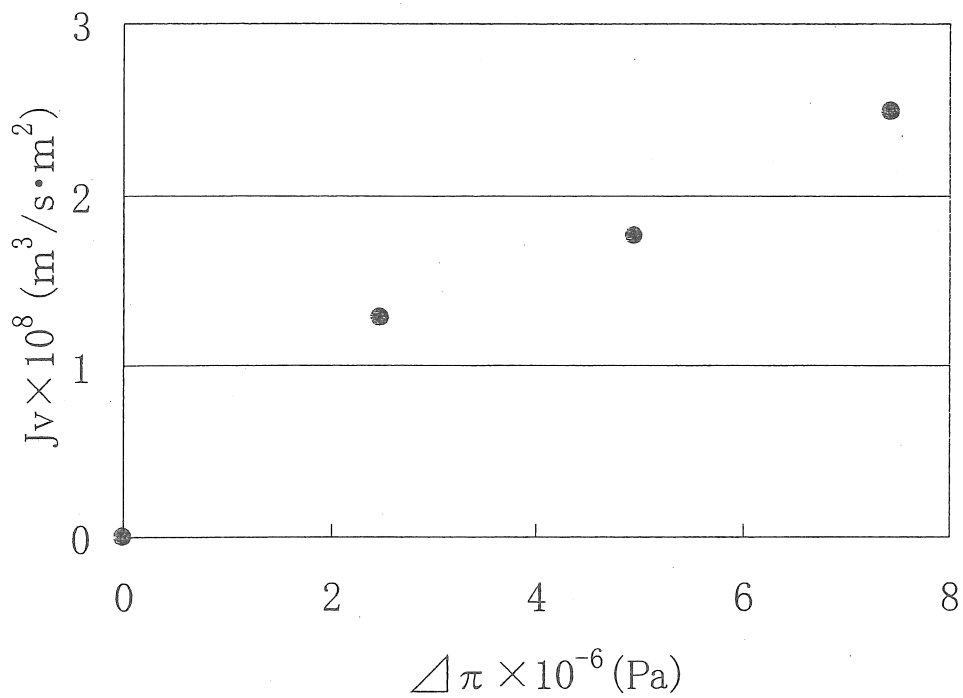


図7 透析実験結果（浸透水流束）

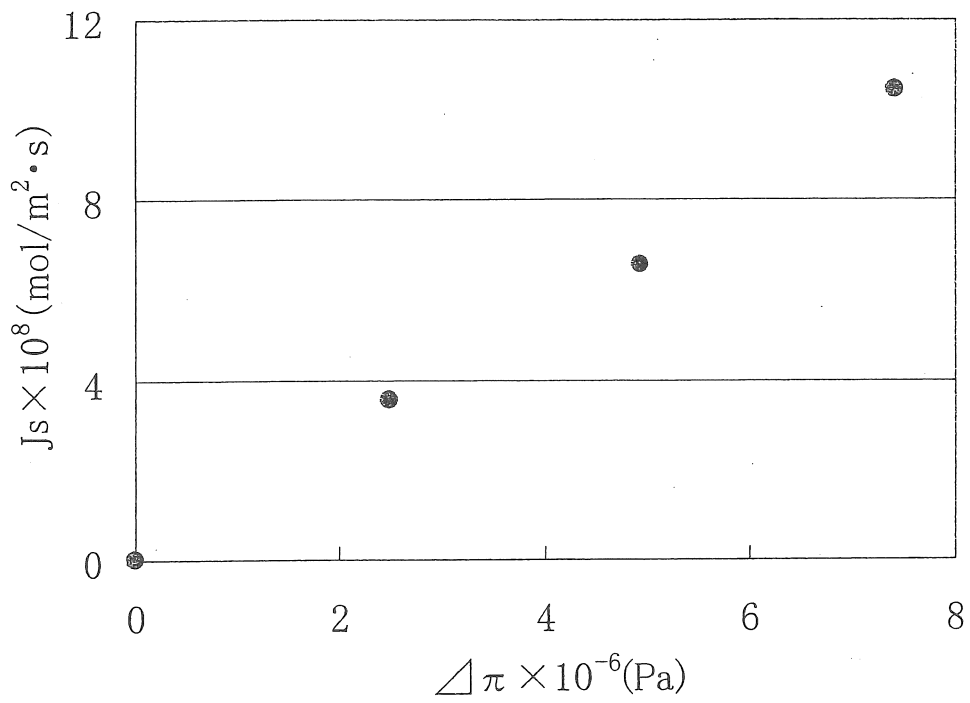


図 8 透析実験結果 (NaCl 流束)

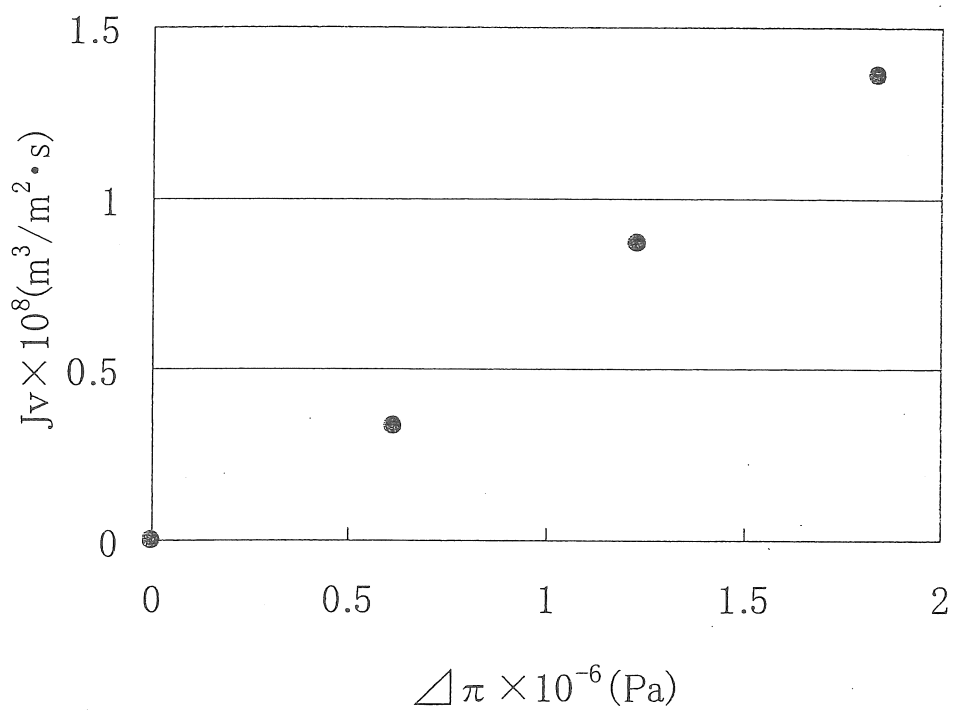


図9 透析実験結果（浸透水流束）

表 1 透析値と文献値

	analytical results(dialysis)	reported values(RO)
$Lp\sigma \times 10^{15}$ ( $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ )	3.56	-
$Lp \times 10^{15}$ ( $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ )	6.4	7.38
$\sigma$ (-)	0.556	0.993
$\omega \times 10^{14}$ ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$ )	1.39	1.3

## Proposal of a new evaluation method of RO performance using dialysis

Kensaku Mizoguchi

Dept. of Materials Sci. & Chem. Eng., Shizuoka Univ.

Though Japan has a high level desalination system using reverse osmosis technique (RO), all of R&D work have been done only by the private companies. Even when new polymer materials are synthesized, optical or electronic properties are evaluated. One of the reasons why much attention is not paid to membrane separation properties is that we don't have a simple and rapid evaluation method for RO properties. In the usual RO evaluation method, we need high pressure.

Here, we propose a two stage dialysis method for evaluating RO membrane performance. Through the method, we can obtain three parameters of membrane permeation :  $L_p$  (water permeability),  $\sigma$  (reflection coefficient of salt),  $\omega$  (salt permeability). In the method, we don't need high pressure. For applying the new method, though we have to take into account the pressurized effect, we can expect to obtain approximate RO performance because membranes become much dense when being dipped in an aqueous salt solution.

In the two stage dialysis method, first of all, we measure permeation fluxes of salt and water. By changing osmotic pressure, namely by changing salt concentration of one side cell of the membrane, we can obtain a combined value of  $L_p \sigma$ . To obtain the values of  $L_p$  and  $\sigma$ , independently, we need another dialysis where the third substance with larger size molecule which can generate osmotic pressure without its permeation ( $\sigma = 1$ ). In the second dialysis, concentrations of salt of both cells are set to be equivalent. Due to the osmotic pressure generated by adding the third substance, we can observe new water permeation. From the result, it is possible to get  $L_p$  and then the  $\sigma$  value of the salt used. Moreover, we can determine the value of  $\omega$  using those two values and permeation fluxes of both water and salt.

For a cellulose acetate membrane, we determined the values of three parameters through the proposed method, and compared to the reported ones for RO experiment. In spite that we didn't apply the same membrane, the values of both cases were very similar. The results suggest that the new method is applicable for estimation of RO performance of a membrane.



## イオン交換膜作成における膜構造の制御に関する研究

助成研究者：扇澤 敏明（東京工業大学大学院理工学研究科）

共同研究者：久保山 敬一（東京工業大学大学院理工学研究科）

内野 雄二郎（東京工業大学大学院理工学研究科）

### 1. 緒言

現在、イオン交換膜の多くはスチレン-ジビニルベンゼン混合系を出発物質として、重合成膜後イオン交換基を導入することにより作成されている（ジビニルベンゼンは架橋構造形成のために加えられる）。この成膜時に形成される膜の高次構造（相分離構造、架橋構造など）がイオン交換膜の性能を大きく左右すると考えられる。しかし、スチレン-ジビニルベンゼン系イオン交換膜の作成方法はある程度確立されており、膜の構造制御に関する研究は現在ではあまり行われていないのが実情である。通常、この膜にはその脆さを改良するためにゴムが加えられているが、これが重合成膜時に相分離を誘起し膜の構造を決定しているのではないかと考えられる。この相分離構造を制御することにより、イオン交換膜をより高性能化できる可能性がある。そこで、本研究では重合成膜時に起きる現象及び形成される構造を詳細に調べた。

### 2. 実験

試料として、スチレン (S) モノマーとジビニルベンゼン (DVB) モノマーを 9:1 で混合したものに、アクリルゴム (AR) (5phr) 及びアゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)を加えたものを用いた。これらを混合した後、Fig.1 に示すように 2 枚のライドガラス間に封入し密封した。このサンプルセルを光散乱測定装置に設置されたヒーター上で一定温度 (80°C) に保ち、重合過程における相分離構造変化を光散乱測定により追跡した (Fig.2)。また重合終了後の構造を光学顕微鏡・透過型電子顕微鏡などを用いて調べた。

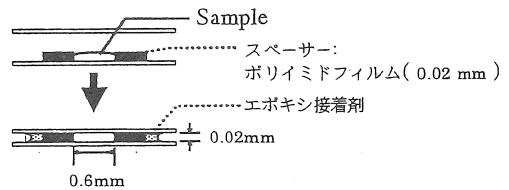


Figure 1. Sample cell for light scattering measurement

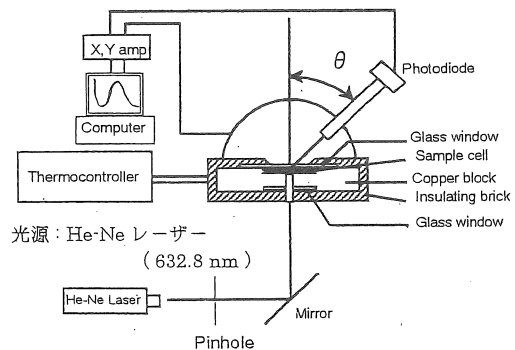


Figure 2. Apparatus of light scattering

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 相分離構造

Fig.3 に重合過程における光散乱プロフィールの経時変化を示す。縦軸は散乱光強度、横軸は散乱ベクトル

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

( $\lambda$ : 試料中における光の波長) である。図から分かるように、最初はほとんど散乱が見られず試料が 1 相状態にある。時間の経過に伴い光散乱強度が増加しピークが出現したが、これは重合の進行に伴い規則的な構造が形成されたことを意味する。Fig.4 は、重合がほぼ終了した段階での光学顕微鏡写真で、この写真から周期的な規則構造が形成されていることが分かる。またこの構造は相互に侵入しあった 2 つの相によって形成されているが (共連続構造)、これはスピノーダル分解によって生じた相分離構造に特徴的なものである。また Fig.3 のピーク位置の波数 ( $q \sim 1.5 \mu\text{m}^{-1}$ ) に対応する長さは約  $4 \mu\text{m}$  であるが、顕微鏡写真中の各相の周期もほぼ同程度のサイズであり、光散乱プロフィールが相分離によって生成したこの構造の成長過程をとらえていることが確認された。

以上のように、この系ではスピノーダル分解機構により相分離することが確認されたわけであるが、どの成分に相分離しているのかを調べるため、スチレン/ジビニルベンゼン/アクリルゴム (S/DVB/AR) 混合系、スチレン/ジ

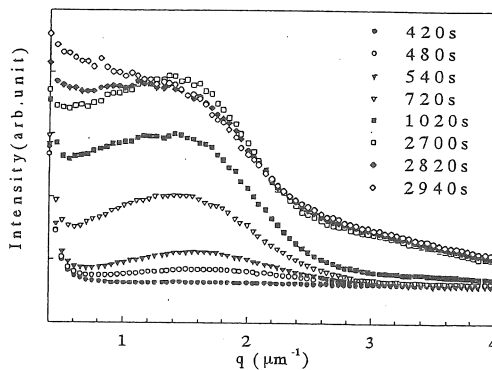


Figure 3. Changes of light scattering profile during polymerization at 80°C in S/DVB/AR.

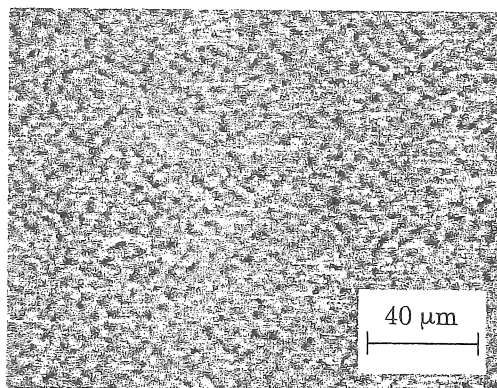


Figure 4. Optical micrograph for S/DVB/AR(NIPOL-AR71) mixture polymerized for 1.5 h at 80°C.

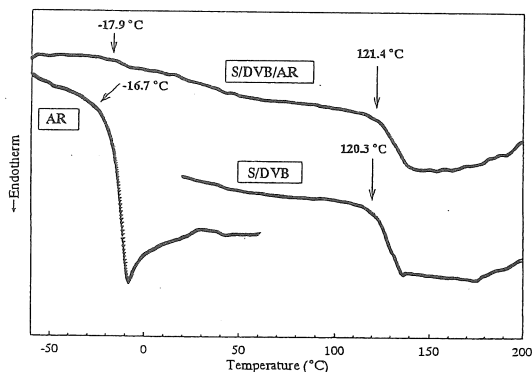


Figure 5. DSC thermograms of specimens polymerized for 10 h at 80°C.

ビニルベンゼン (S/DVB) 混合系、アクリルゴム (AR) のみの3つの試料について示差走査熱量計 (DSC) により熱測定を行った。その結果を Fig.5 に示す。この図より、S/DVB/AR 混合系では $-17^{\circ}\text{C}$ と  $120^{\circ}\text{C}$ 付近に2つのガラス転移点が観測され、DSCの測定結果からも相分離していることが確認された。またこれらの温度はそれぞれ純粋なARとS/DVB混合系のガラス転移温度にほぼ対応している。一方、S/DVB 混合系ではガラス転移点は1つしか観測されなかった。以上のことから S/DVB/AR 混合系では、ほぼ純粋なポリスチレン-ジビニルベンゼン (PS rich) 相とほぼ純粋なアクリルゴム (AR rich) 相に相分離していることが確かめられた。

相分離している各相の成分は判明したが、ポリスチレン-ジビニルベンゼン相とアクリルゴム相が空間的にどのように分布しているのか光学顕微鏡写真でははっきりしないため、S/DVB/AR 混合系の重合後の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行った。Fig.6 に示す TEM 写真は染色剤として  $\text{RuO}_4$  を用いており、アクリルゴム相が染色され暗く写っており、明るい部分は S/DVB の重合体である。この写真からも PS rich 相と AR rich 相に相分離していることが確認できる。また、PS rich 相は粒子状のドメインが隣接しあつた形態をとっており、その粒径は比較的均一である。AR rich 相は、PS rich ドメインのす

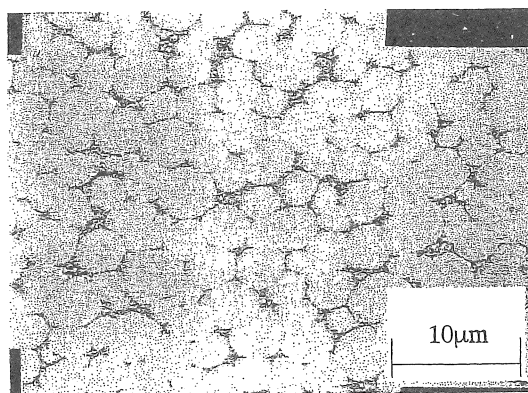


Figure 6. TEM picture of S/DVB/AR stained by  $\text{RuO}_4$ . Bright region: PS rich phase, dark region: AR rich

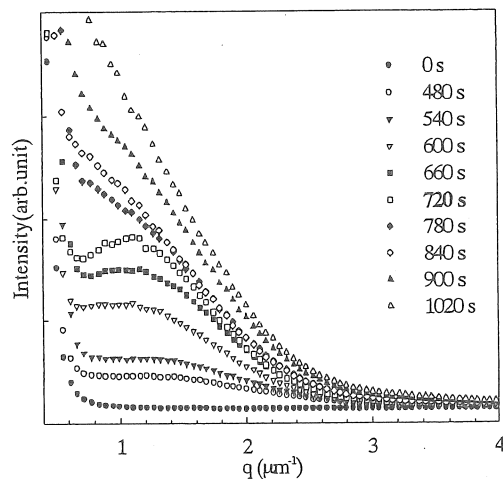


Figure 7. Changes of light scattering profile during polymerization in S/DVB/AR (no inhibitor).

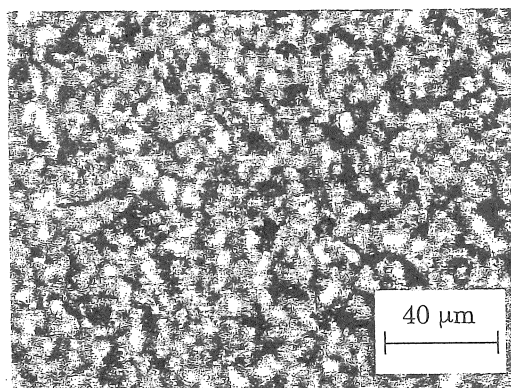


Figure 8. Optical micrograph for S/DVB/AR (no inhibitor) mixture.

き間に存在している。アクリルゴムは炭素原子間に二重結合を持たないため、この重合反応過程においてスチレンとアクリルゴム間には化学結合は生じていないものと考えられ、このことはDSC測定やTEM写真観察の結果においてPS rich相とAR rich相が分離していることから示唆される。

この相分離現象は、スチレンとジビニルベンゼンの重合が契機となって起きており、高分子となったポリスチレンとアクリルゴムが非相溶であることから、重合反応によりスチレンの分子量が増加するにつれてスチレンとゴムとの相溶性が低下する。終いには、混合系は2相領域に突入し、相分離が誘起され、スピノーダル分解機構により進行したものと考えられる。本研究の光散乱測定の結果などにおいて、重合度の変化しない通常の相分離現象とほぼ同様の現象が観察されている。しかしながら、1つ大きく異なる点は、重合度が変化しない通常の相分離現象では多量成分がマトリックス、少量成分がドメインを形成するが、この重合誘起型相分離では、多量成分（スチレン-ジビニルベンゼン）が粒子状のドメインとなっている点である。重合中における粘弾性的な変化が理由であるとされているが詳細についてはよくわかっていない。さらに、本系では、重合だけでなく架橋も同時に形成されるため、ドメイン粒子どうしが合体してより大きな1つの粒子となる

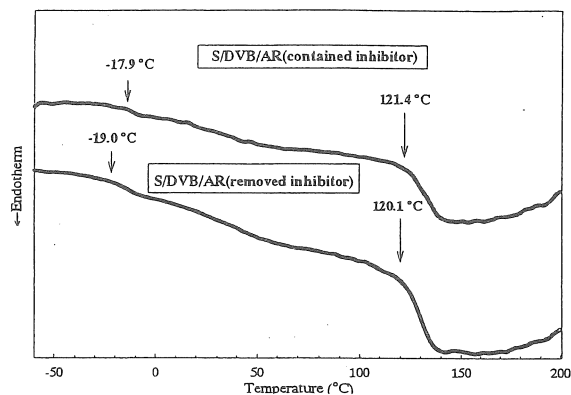


Figure 9. DSC thermograms of S/DVB/AR. This is a comparison between specimens with and without inhibitor.

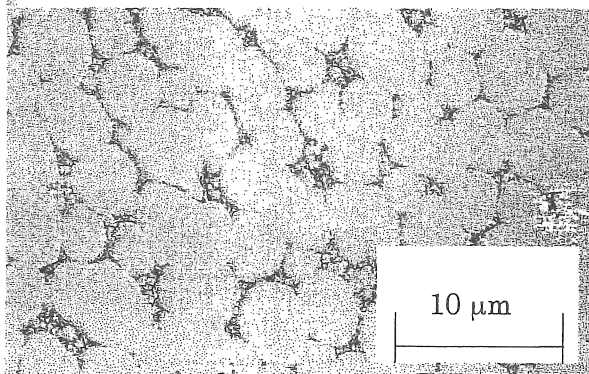


Figure 10. TEM picture of S/DVB/AR (no inhibitor) stained by  $\text{RuO}_4$ . Bright region: PS rich phase, dark region: AR rich phase.

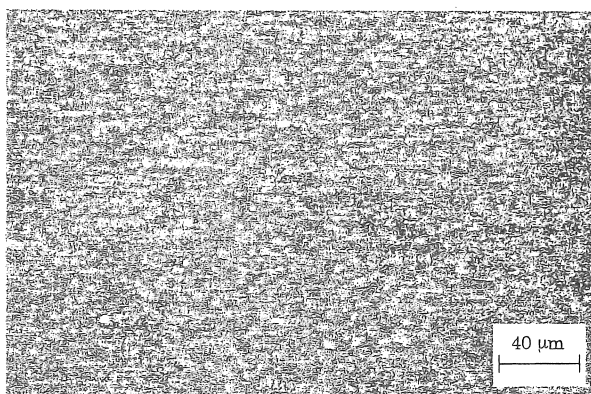


Figure 11. Optical micrograph for S/DVB/AR (NIPOL-72LF) mixture.

のではなく、粒子どうしが粒のまま連結した構造を形成すると考えられる。

### 3. 2 重合速度の影響

先には触れなかったが、ここまでの結果は、スチレンモノマーやジビニルベンゼンモノマー中にあらかじめ重合禁止剤が混入してある試料を用いた場合のものである。重合禁止剤は重合を抑制するため、その有無によって重合速度が変化することが予想される。そこで重合禁止剤を除去した試料についても先と同様の測定を行い、重合禁止剤の効果について検討を行った。

Fig. 7は重合禁止剤の無いS/DVB/AR混合系の80°Cでの重合過程における光散乱プロフィール変化である。重合禁止剤のある場合と同様に、重合の進行に伴い散乱光強度は強くなりピークを持つが、Fig. 3 と比べて散乱光強度の変化が非常に速い。またピーク位置が  $1.1 \mu\text{m}^{-1}$  付近にあり、Fig. 3 に比べて低波数側、すなわち相分離により生成した構造のサイズがより大きく (約  $5.9 \mu\text{m}$ ) なっている。したがって、重合禁止剤が無い方が、重合初期過程における相分離速度が速くなるだけでなく、最終的に得られる構造も大きくなっていることが分かる。つまり重合速度の増加がこれらの違いをもたらしたわけである。Fig. 8 は重合後の試料の光学顕微鏡写真であるが、Fig. 4 と比べて構造が不均一で粗大化しており、光散乱測定の結果と一致する。

次に重合禁止剤の入ったものと除去したものとで DSC 測定結果を比較すると (Fig. 9)、どちらもガラス転移温度が2つあり、それぞれの温度はどちらもほぼ一致していることから、重合禁止剤を除去した系においてもやはり PS rich 相と AR rich 相に相分離していることが確認された。また重合終了後の TEM 写真 (Fig. 10) では、Fig. 6 と同様に PS rich 相と AR rich 相に分離しているが、一方 PS rich 相のドメインどうしが連結して粒系が大きくなったような部分が多く見られ、構造がより不均一になっていることが観察された。

これらの結果から、より構造の粗大化が生じた原因について考察すると以下のようなことが考えられる。まず、重合初期においてS/DVBの重合が進み、分子量の高いポリスチレンの濃度が増加する。ポリスチレンとアクリルゴムとは非相溶であるため、ある濃度で2相領域に突入し、相分離が始まる。しかし、重合禁止剤の有無により、相分離が起きる時点でのポリスチレンの重合度と量に違いがあるはずである。重合禁止剤が存在する混合系では、ラジカルが少なく比較的高分子量のポリスチレンがゆっくりと形成されるがその濃度がある程度の値になった段階で相分離が起きるものと考えられる。相分離の初期では系の粘度は低い、相分離にともない粘度が大きい高分子rich相がより早く生じるために相分離が遅くなる。これに対して、重合禁止剤を除去した混合系では、ラジカルが多いため、比較的低分子量の低スチレン重合物が多い段階 (高濃度) で相分離が起きる。このため、相分離がある程度進行しても系の粘度はすぐに高くないため、より相分離が早く進行しやすい。そのため、構造の粗大化がより早く進行し、構造の不均一化が起きたものと考え

えられる。

以上の結果より、重合反応速度が速くなると相分離初期過程の相分離速度が速くなり、これによって相分離構造も影響を受けることが明らかとなった。

### 3.3 ゴムの影響

次に添加するゴムを替えたときに S/DVB/AR 混合系の相分離構造がどのような影響を受けるのかを調べた。

これまで用いた試料ではアクリルゴムとして NIPOL-AR71 を用いていたが、より分子量の低い NIPOL-AR72LF を添加した S/DVB/AR 混合系（重合禁止剤あり）について他の試料と同様の条件において重合を行い、重合後の相分離構造の光学顕微鏡観察を行い、ゴムを替えた時の構造の比較を行った。

Fig.11 に光学顕微鏡写真を示すが、Fig.4 に比べて構造がより不均一になっていることが分かる。この場合にもやはり、ゴム成分の低分子量化に伴い相分離速度が速くなり、粗大化がより進行することによって不均一になったものと考えられる。詳細については現在検討中であるが、ゴムの分子量によっても構造が変化することが明らかとなった。

## 4. まとめ

本研究により、スチレンージビニルベンゼンにアクリルゴムを添加した系では、S/DVB 重合過程においてスピノーダル分解機構により相分離が起こり、条件を選ぶことによって比較的均一な相分離構造を得られることが明らかとなった。この相分離は PS rich 相と AR rich 相とから成り、PS rich 相は球状のドメインが結合しあっており、AR rich 相がマトリックスとなっている。

このようにして形成された相分離構造にはさまざまなパラメータの影響が考えられるが、本研究では重合速度やゴムの成分の効果について調べた結果、これらを変化させることによって相分離構造のサイズ・均一性が変わることを明らかにした。これにより、相分離構造の制御が可能であることが示唆された。

## 5. 今後の課題

### 5.1 相分離構造制御

相分離構造を制御する場合の条件として、さらに以下のものが考えられ、これらと形成される構造との関係を明らかにする必要がある。

- 重合温度

重合速度および相分離速度が変化するため、形成される相分離構造のサイズが変化し、より幅広いサイズの制御の可能性がある。

- ・ ゴムの種類

ポリスチレンとの相溶性が異なるゴム（例えば、ニトリルゴムなど）を用いることにより、相分離速度が変わり形成される構造が変化する。また、ゴム分子内における二重結合の有無により、ゴム自身も反応に絡む可能性があり、この場合も相分離構造が変わる可能性がある。

- ・ 重合開始剤の添加量

ラジカルの発生量が変わるため、重合速度が変わり、相分離構造が変化する可能性がある。

## 5. 2 架橋構造の均一化

イオン交換樹脂の性能は、架橋の不均一性にも依存する。しかし、架橋構造の評価法は確立しておらず、まずは測定法を研究する必要がある。それとともに架橋の均一化を図るための方法を模索する。

## 5. 3 イオン交換膜としての性能の向上

最終的には、イオン交換膜の性能の向上が図られなければならないため、最適相分離構造を、探索する必要がある。

Phase separation mechanism and morphology development  
during formation of ion-exchange membrane

Toshiaki Ougizawa, Keiichi Kuboyama, Yujiro Uchino

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology

**Summary**

Most of ion-exchange membranes are formed by polymerization of styrene and divinylbenzene and then the ion-exchange groups are introduced into the membrane. In the process of the polymerization, the phase separation takes place and it is considered that the formed morphology affects the performance of membrane remarkably. Usually rubber component is added to the mixture of styrene and divinylbenzene in order to improve the brittleness of the membrane and this may induce the phase separation. In this study, the morphology development during polymerization of styrene and divinylbenzene was measured by a light scattering and a transmission electron microscope. The phase separation mechanism was discussed.

Acrylic rubber was dissolved into mixture of styrene monomers and divinylbenzene monomers at room temperature to make up a 5/90/10 solution. As an initiator  $\alpha, \alpha'$ -azobis(isobutyronitrile) was added to the solution. The sample cell was placed in a hot chamber kept at a polymerization temperature, which was set horizontally on the light scattering stage. The change in light scattering profile with polymerization was measured. At first the solution was homogeneous. As the polymerization proceeded, a peak in light scattering profile appeared and then the intensity increased continuously with time. The peak position was almost constant. For polymerized sample, a regularly phase-separated structure was observed by the optical microscope. Characteristic features of this structure were the periodicity and dual connectivity of the phases. These are the hallmarks that the phase separation took place via spinodal decomposition mechanism. In order to specify the phase-separated phases, a measurement of differential scanning calorimeter was carried out. Two clear glass transition temperatures were observed; one corresponded to almost pure polystyrene-divinylbenzene and another almost pure acrylic rubber. Also it was confirmed that the styrene and divinylbenzene did not phase-separate. From the above, it is clearly shown that the morphology in the ion-exchange membrane is formed by phase-separation into styrene phase and rubber phase via the spinodal decomposition. It is also suggested that the phase-separated morphology can be controlled by changes of polymerization speed and miscibility between polystyrene and rubber.



## 熱（非膜）法による海水濃縮の検討

### — 熱法による海水濃縮の単純化モデルによる検討 —

助成研究者：奥山 邦人（横浜国立大学大学院工学研究科）

#### 1. 研究目的

現在、日本の製塩ではイオン交換膜を用いた電気透析による海水濃縮法が広く利用されているが、この濃縮法は数十年にわたる技術的進歩によりプロセスとしてほぼ完成の域に達している。一方、海水淡水化では、エネルギー消費の観点から熱法(蒸発法)より有利とされてきた膜法に対し、近年熱法の開発が進み(熱の多重回使用法の向上)、エネルギー消費量が膜法に匹敵するほどまで低下してきた<sup>(1)</sup>。このことから、製塩コストを低下させる可能性を探求することを目的として熱法による海水濃縮を検討してみることは重要と考えられる。

本研究は、製塩のための熱法による海水濃縮の経済性に関するフィジビリティ調査検討の一環として、単純化モデルに基づく海水蒸発濃縮装置の性能に関する計算を行い、濃縮工程におけるエネルギー必要量が電気透析法のそれに匹敵する量となりうるための熱の多重利用の条件、また電気透析法と同程度の少ないエネルギーで濃縮を行うための装置システム構成上の要件に関する指針を得ることを目的とする。

#### 2. 熱の多重利用の条件

現在の製塩工程<sup>(2)</sup>では、海水(NaCl:2.67%)は、先ずろ過器により懸濁物を除去され【前処理工程】、次にイオン交換膜電気透析槽で濃縮液(かん水)(NaCl:約20%)と稀釈液(脱塩水)に分けられる【採かん工程】。かん水は多重(3~4重)効用蒸発缶に送られ、煮詰め結晶化され遠心分離機で脱水される【せんごう工程】。塩の種類によっては乾燥機で更に水分を除去され製品化される【乾燥工程】。このうちエネルギーを最も必要とするのは主に採かんとせんごうであり、採かんでの消費電力を約180(kWh/t-NaCl)、せんごうにおける消費熱量を約1100(Mcal/t-NaCl)とすると、発電の熱効率を考慮して、約1500(Mcal/t-NaCl)の熱が濃縮工程で消費されているとみることができる。

本研究では、前処理後の濃縮工程をすべて蒸発法により行うことを前提としている。蒸発法としては、海水淡水化技術として開発の進められている多段フラッシュ法、多重効用法、蒸気再圧縮法等<sup>(3)~(5)</sup>があり、それぞれ利点と欠点があるが、ここでは多段フラッシュ法より熱効率が高いとされる多重効用法について検討を行った。

Fig.1の濃縮装置全体の物質収支図に示すように、着目成分の濃度 $C_F$ 、流量 $F$ (kg/s)で供給される海水が、流量 $V$ (kg/s)の加熱蒸気によって加熱、濃縮され、濃度 $C_P$ 、流量 $P$ (kg/s)の濃

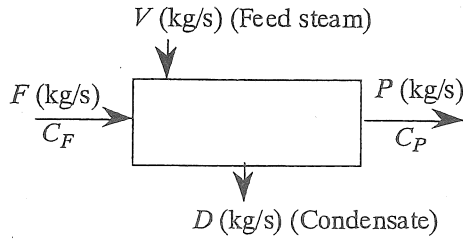


Fig.1 Mass balance in desalination plant

縮液となって流出し、また発生した蒸気から流量  $D(\text{kg/s})$  の凝縮水が得られる。このとき、物質収支は式(1)及び式(2)で表される。また凝縮水量の加熱蒸気量に対する比（以下、造水比と呼ぶ（加熱蒸気の凝縮水量は含まない））を  $\eta$  とすると式(3)、NaClを1トン製造するのに必要な（蒸気の）エネルギー  $E(\text{Mcal/t-NaCl})$  は式(4)で表され、式(1)～(4)から、 $\eta$  と  $E$  の関係式(5)が得られる。ここで  $L(\text{kcal/kg}_{\text{H}_2\text{O}})$  は水の蒸発潜熱である。

$$F = D + P \quad (1)$$

$$C_F F = C_P P \quad (2)$$

$$\eta = \frac{D}{V} \quad (3)$$

$$E (\text{Mcal} / \text{t} - \text{NaCl}) = \frac{V \cdot L}{C_P P} \quad (4)$$

$$\eta = \frac{\left(1 - \frac{C_F}{C_P}\right)}{\left(\frac{V}{F}\right)} = \frac{L}{E} \left(\frac{1}{C_F} - \frac{1}{C_P}\right) \quad (5)$$

いま、海水中にNaClのみ2.67%含まれているものとする。電気透析法による採かん工程のエネルギー消費量を、電気への変換効率を考慮し、熱量としておよそ400 (Mcal/t-NaCl)とみなし、NaCl: 2.67%→20%の海水濃縮（海水中の約85%の水の除去）を、蒸発法を用いて同じ量のエネルギーで行うとすると式(5)から  $\eta = 45.4$ もの大きな値となる。このことは、多重効用法では少なくとも46重以上もの効用数が必要となることを意味し、電気透析が採かん法としてエネルギー的に非常に優れていることを示している。（海水淡水化における効用数は一般に8～14重程度<sup>(4)</sup>、多段フラッシュ法では数段～数十段<sup>(5)</sup>。）また、NaCl: 20%→100%の濃縮を、現在のせんごうのエネルギー消費量( $E=1100$  (Mcal/t-NaCl))で行うとすると、同式から

$\eta=2.04$ となり、実際の効用数3~4が妥当な数であることがわかる。さらに、もし現在の採かんとせんごうを合わせたエネルギー消費量 ( $E=1500$  (Mcal/t-NaCl))で、蒸発法によりNaCl: 2.67%→100%までの濃縮を行うとすると、 $\eta=13.6$ となり、必要効用数は14重以上となる。

### 3. 多重効用法による海水濃縮の単純化モデル

Fig.2に本研究で検討した多重効用蒸発装置のフロー図を、また各要素における作動流体温度レベルの変化の概念図をFig.3に示す。図は3重効用の場合について示しているが、 $N$ 重効用に拡張することができる。基本的にはPorteousによるモデル<sup>(6)</sup>と同様に、蒸気とブライン(濃縮海水)がともに効用缶No.1, 2, ...の順に流れる順流式の構成となっている。

前処理された海水は、各段の効用缶において発生した蒸気及び凝縮液によって予熱され、さらにボイラー蒸気あるいは背圧タービン排気蒸気(加熱蒸気)により加熱された後、第1効用缶に導かれ、加熱蒸気により伝熱管壁を介して加熱され蒸発する。発生した蒸気は、主に次の効用缶の加熱用の蒸気となって伝熱管外に凝縮し、生成水として分離され、供給海水を予熱する。濃縮されたブラインは第2効用缶に導かれ、減圧されてフラッシュ蒸発するとともに、第1効用缶からの蒸気により加熱されて蒸気を発生する。これらを各効用缶で繰り返す。最終段の効用缶で発生した蒸気は海水の予熱に、また最終段の効用缶を出たブラインも供給海水の予熱に用いられるものとする。ここで、第1効用缶入口においても、便宜上減圧が生じるものとする。こうするといずれの効用缶においても上段からの蒸気による蒸発とフラッシュ蒸発が生じることになり、各缶とも同様の扱いをすることができる。図中における記号はそれぞれ以下の量を表す。

$T_{Fin}$  (°C) : 供給海水温度

$T_{max}$  (°C) : 海水最高温度 (=加熱源の蒸気温度に等しいとする)

$\Delta T$  (°C) : 効用缶間のブラインの飽和温度の差

$s$  (kg/s) : 回収熱による予熱後、海水を  $T_{max}$  まで加熱するための蒸気量

$\Delta T_H$  (°C) :  $s$  による海水の温度上昇

$h_i$  (kg/s) : 第  $i$  効用缶 ( $1 \leq i \leq N$ ) における ( $i-1$ ) 段からの蒸気の加熱による蒸発量

$f_i$  (kg/s) : 第  $i$  効用缶におけるフラッシュ蒸発量

$r_i$  (kg/s) : 第  $i$  効用缶への供給蒸気量のうち缶外流出後海水の予熱に消費される量

$w_j$  (kg/s) : 第2~ $i$ 効用缶で生じた凝縮水による第  $i$  番予熱器での海水予熱量に相当する蒸気量

$w_p$  (kg/s) : 第2~ $N$ 効用缶で生じた凝縮水による最終段予熱器での海水予熱量に相当する蒸気量

$b_p$  (kg/s) : 第  $N$  効用缶出口ブラインによる海水予熱量に相当する蒸気量



モデルの単純化のための仮定として、(1)各蒸発缶におけるブラインの蒸発過程は熱平衡を保つ、(2)沸点上昇は無視できる、(3)溶質はNaClのみ、(4)効用缶間のブラインの飽和温度の差( $\Delta T$ )は一定、(5)加熱源からの蒸発濃縮用蒸気に対する各効用缶での蒸発効率 $\eta$ は1、すなわち $h_1 = h_2 = \dots = h_N (= h)$ とする。このとき、造水比 $\eta$ は式(6)のように表される。

$$\eta = \frac{\left(\frac{D}{F}\right)}{\left(\frac{V}{F}\right)} = \frac{N\left(\frac{h}{F}\right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{f_i}{F}\right)}{\left(\frac{h}{F}\right) + \left(\frac{s}{F}\right)} \quad (6)$$

ここで、 $V(\text{kg/s})$ は、第1効用缶に供給される加熱蒸気量 $h$ 及びプロセスから熱回収後海水を $T_{max}$ まで昇温するために必要な加熱蒸気量 $s$ の和、即ち全加熱蒸気量を、また右辺分子第2項はブラインのフラッシュ蒸発による造水量 $D$ への寄与を表す。式ではそれぞれ供給海水量 $F$ に対する比として書き表されている。各缶におけるフラッシュ蒸発量 $f_i$ 、並びに海水の予熱のための加熱蒸気量 $s$ は、それぞれ式(7)及び式(8)で表される。

$$\frac{f_1}{F} = \alpha, \quad \frac{f_i}{F} = \alpha \left\{ 1 - \sum_{i=1}^{i-1} \left( \frac{h}{F} + \frac{f_i}{F} \right) \right\} \quad \text{for } i \geq 2, \quad \alpha = \frac{c_{pl} \Delta T}{L} \quad (7)$$

$$\frac{s}{F} = \frac{c_{pl} \Delta T_H}{L} = \frac{c_{pl}(T_{max} - T_{Fin})}{L} - \left\{ \sum_{i=2}^{N+1} \left( \frac{r_i}{F} \right) + \beta_s \frac{h}{F} \right\} - \left\{ \sum_{i=2}^N \left( \frac{w_i}{F} \right) + \frac{w_p}{F} \right\} - \frac{b_p}{F} \quad (8)$$

ここで $c_{pl}$ は水の比熱を表す。式(8)において、右辺第2項は濃縮過程で生成した蒸気の潜熱による予熱、第3項は凝縮液の顕熱による予熱、そして第4項は出口ブラインの顕熱による予熱の効果を、それぞれ該当する熱量を蒸発潜熱で除した蒸気量として表している。各予熱項は、 $h$ と $f_i$ を用いてそれぞれ式(9)~(12)のように記述される。

$$\frac{r_i}{F} = \beta_s \frac{f_{i-1}}{F}, \quad i \geq 2 \quad (9)$$

$$\frac{w_i}{F} = \beta \frac{c_{pl} \Delta T}{L} \sum_{i=1}^{i-1} \left( \frac{h}{F} + \frac{f_i}{F} \right) \quad (10)$$

$$\frac{w_p}{F} = \beta_p \frac{c_{pl}(T_{satN} - T_{Fin})}{L} \sum_{i=1}^N \left( \frac{h}{F} + \frac{f_i}{F} \right) \quad (11)$$

$$\frac{b_p}{F} = \beta_p \frac{c_{pl}(T_{bp\ out} - T_{Fin})}{L} \cdot \frac{F_{b\ out}}{F}, \quad \frac{F_{b\ out}}{F} = 1 - \sum_{i=1}^N \left( \frac{h}{F} + \frac{f_i}{F} \right) \quad (12)$$

なお、式中  $\beta_s$  は蒸気-ブライン間熱交換率、 $\beta$  は凝縮水-ブライン間熱交換率、 $\beta_p$  は装置出口での流体(凝縮水及びブライン)と供給海水間の熱交換率を表す。式(6)と(8)から明らかなように、各効用缶より流出する流体からの熱回収によるブラインの予熱(式(8)右辺第2~4項)は造水比の増加に寄与する。特に、海水から80%以上の水が蒸発、分離されるような高濃縮を行う場合には、生成した蒸気の潜熱による予熱量と凝縮液の顕熱による予熱量(両者とも、もとは予熱されたブラインがフラッシュ蒸発前に持っている顕熱)の供給海水全予熱量( $T_{Fin} \rightarrow T_{max}$ )に占める割合が大きくなるのが容易に理解されるが、これらの予熱が造水比の増大にも大きく影響することが以下に示される。

式(1),(2)及び式(6)より凝縮水量は式(13)のように表される。

$$\frac{D}{F} = N \left( \frac{h}{F} \right) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{f_i}{F} \right) = 1 - \frac{C_F}{C_P} \quad (13)$$

したがって、与えられた条件  $C_F$ ,  $C_P$ ,  $N$ ,  $\Delta T$  のもとで、式(13)を満足する  $h$  (と  $f_i$ ) を繰り返し計算により求め、さらに  $T_{max}$ ,  $T_{Fin}$ ,  $\beta_s$ ,  $\beta$ ,  $\beta_p$  より  $s$  そして造水比  $\eta$  を順に求めることができる。

例として、 $C_F=2.67\%$ ,  $C_P=20\%$ ,  $T_{max}=160^\circ\text{C}$ ,  $T_{Fin}=25^\circ\text{C}$ ,  $N=20$ ,  $\Delta T=6^\circ\text{C}$ ,  $\beta_s=1$ ,  $\beta=\beta_p=0$  の場合の計算結果を以下に示す。

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{N \left( \frac{h}{F} \right) + \sum_{i=1}^N \left( \frac{f_i}{F} \right)}{\left( \frac{h}{F} \right) + \left[ \frac{c_{pl}(T_{max} - T_{Fin})}{L} - \left\{ \sum_{i=1}^N \left( \frac{f_i}{F} \right) + \frac{h}{F} \right\} \right]} \\ &= \frac{0.739 + 0.123}{0.0369 + \{0.241 - (0.123 + 0.0369)\}} \\ &= \frac{0.739 + 0.123}{0.0369 + 0.0809} \\ &= 7.32 \end{aligned} \quad (14)$$

この場合、予熱としては蒸気の潜熱による分のみを考慮しているが、濃縮過程で生成する蒸気による予熱量が全予熱量の約3分の2を占めていること、また生成蒸気からの熱回収による予熱を十分効率よく行っても、なお、海水を  $T_{max}$  まで昇温するために、第1缶の効用過程に供給される加熱蒸気量 ( $h$ ) の約2倍以上もの加熱蒸気 ( $s$ ) が必要となることがわかる。

蒸気による予熱の効率  $\beta_s$  に関して、以下の試算を行った。Fig.4に予熱器内の流体の温度分布の模式図を示す。蒸気側は凝縮の際、系圧力における飽和温度  $T_{sat}$  を保つ。

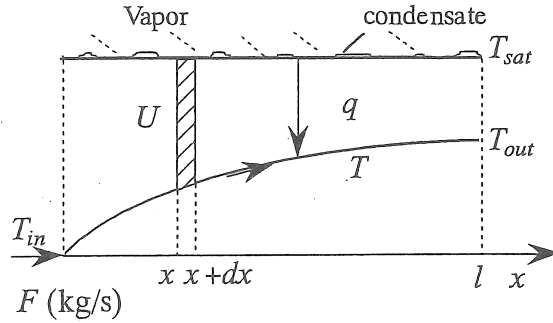


Fig.4 Temperature profiles for vapor and brine streams in a heat recovery stage

一方、海水は温度  $T_{in}$  で予熱器に流入し、蒸気が放出した潜熱により次第に温度が上昇し、出口温度  $T_{out}$  で流出する。微小区間における熱収支式を入口( $x=0$ )から出口( $x=l$ )まで積分すると式(15)が求められ、これより  $\beta_s$  は式(16)となる。

$$\frac{r}{F} = \frac{c_{pl}(T_{sat} - T_{in})}{L} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{UA}{c_{pl}F}\right) \right\}, \quad A = w \cdot l \quad (15)$$

$$\beta_s = 1 - \exp\left(-\frac{UA}{c_{pl}F}\right) \quad (16)$$

ここで、 $U(\text{kcal}/(\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C}))$ は総括伝熱係数、 $A(\text{m}^2)$ は伝熱面積を表す。例として、海水処理量  $F=2600$  (t/h) (NaCl換算で50万(t/y))、予熱器伝熱面積  $A=700$  ( $\text{m}^2$ ) (蒸発缶伝熱面積の約7%)、総括伝熱係数  $U=2000$  ( $\text{kcal}/(\text{m}^2\text{h}^\circ\text{C})$ )とすると、 $\beta_s$  は約0.42となる。

#### 4. 単純化モデルによる計算結果

上述の単純化モデルにより造水比の計算を行った。計算条件は以下のように定めた。先ず、濃縮条件は、現在の採かん工程に相当する NaCl : 2.67→20%の場合 (以後20%濃縮と呼ぶ) 及び採かんとせんごうの二つの工程に相当する NaCl : 2.67→100%の場合 (以後100%濃縮と呼ぶ) の二通りについて行った。ラインの最高温度  $T_{max}$  は、スケール成分( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ など)の析出を避けるため、通常多段フラッシュ法の場合でも121°C以下、濃縮度も2以下に制限されている<sup>(5)</sup>。しかし、スケール成分はNF膜等により除去することが可能と考えられること、また  $T_{max}$  が高いほど効用数  $N$  や蒸発缶における温度差  $\Delta T$  が大きくとれ造水比が大きくなることから、予めスケール成分は海水から除去されているものとし、 $T_{max}=160^\circ\text{C}$  とした。効用数  $N$  については、より少ないエネルギー量で濃縮するために

は効用数を大きくとる必要があること、種々の原因（装置の熱回収率、効用缶の伝熱面積と総括伝熱係数、沸点上昇（20%濃縮で約4℃）、ラインが蒸発を完了しないまま過熱度をもって流出する非平衡性など）により実際に得られる造水比が効用数よりも小さくなること、前節の結果からNaCl：2.67→100%の濃縮を現在の装置と同じエネルギー消費量で蒸発法により行うとすると約14以上の造水比が必要であることなどから、 $N=20$ とした。供給海水温度は $T_{Fin}=25^{\circ}\text{C}$ とし、 $\Delta T$ は $T_{max}$ 、 $T_{Fin}$ 、 $N$ の値から6℃とした。

Fig.5～7に、計算により得られた造水比 $\eta$ の熱回収率 $\beta_s$ 、 $\beta$ 、 $\beta_p$ による変化を示す。

Fig.5は、熱回収が蒸気の潜熱のみによるとき( $\beta=\beta_p=0$ )、蒸気による予熱効率 $\beta_s$ に対する $\eta$ の変化を示している。20%濃縮、100%濃縮のいずれの場合も、蒸気の熱回収をしなければ( $\beta_s=0$ ) $\eta$ は3程度と極めて小さく、 $\beta_s$ の増加とともに顕著に増加し、 $\beta_s=1$ で7.5程度となる。

Fig.6は蒸気潜熱分の熱回収率は100%( $\beta_s=1$ )とし、凝縮液の顕熱分の熱回収率 $\beta$ を変化させた場合の $\eta$ の変化で、装置出口の流体から供給海水への熱回収率 $\beta_p$ が $\beta$ に等しいとした場合と $\beta_p=0$ の場合について示している。いずれの場合も $\beta$ の増加とともに $\eta$ は増加し、 $\beta=0.5\sim 0.6$ 以上で現在の電気透析法と同じエネルギー消費量で100%濃縮を行うとすると最低必要な造水比である13.6を越える。また、 $\beta$ がさらに大きくなると $\eta$ が効用数 $N$ の20を越えるようになるが、これはラインの蒸発が、加熱蒸気の熱の多重利用だけでなく、ライン自体のフラッシュ蒸発によっているためである。

Fig.7は $\beta_s=\beta_p=\beta$ 、すなわちすべての熱回収効率が等しいとした場合の $\beta$ による $\eta$ の変化を示す。この場合も、 $\beta$ が約0.75以上であれば $\eta$ は13.6より大きくなる。

本モデルに基づく限り、高効率での熱回収ができれば、現在の電気透析法と同程度のエネルギー消費で100%濃縮が原理的には可能であることを、これらの結果は示している。



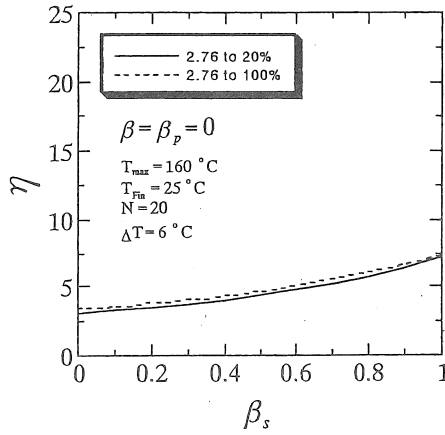


Fig.5 Effect of  $\beta_s$  on performance ratio  $\eta = D/V$

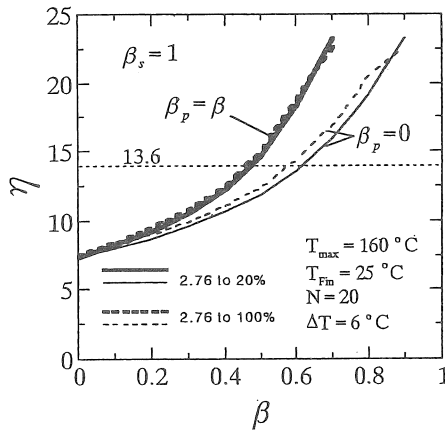


Fig.6 Effect of  $\beta$  on performance ratio  $\eta = D/V$

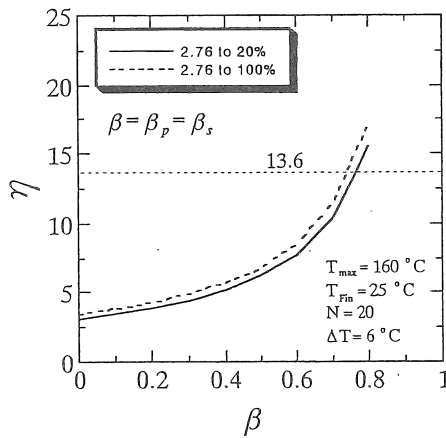


Fig.7 Effect of  $\beta (= \beta_p = \beta_s)$  on performance ratio  $\eta = D/V$

## 5. 結 言

多重効用法を用いた海水濃縮過程の単純化モデルに基づいた解析により、現在の電気透析法による海水濃縮と同じエネルギー消費量で海水中のNaCl濃度100%まで濃縮するために必要となる造水比が原理的には達成可能であることを示した。また、これを可能とするためには、フラッシュ蒸気並びにその凝縮した水からの徹底した熱回収により海水の予熱を行う必要があることを明らかにした。今後、効用缶における蒸発効率を考慮した改良モデルによる検討、エネルギー消費量のみならず設備費も考慮に入れた経済性評価、またプロセスそのものについても、起動時以外熱源が不要で一段で結晶析出までの高濃縮が可能とされる蒸気再圧縮法や多重効用法と蒸気再圧縮法を組み合わせたハイブリッドシステムなど、より少ないエネルギーでの濃縮の可能性について検討していく必要があると考える。

## 引用文献

- 1) G.F.Leitner, "Desalination & Water Reuse", Vol.7/4, (1998), p.16.
- 2) 塩事業センター, "製塩法の基礎知識", (19??), p.7.
- 3) 化学工学協会編, "化学工学便覧, 改訂四版", 丸善, (1978), p.387.
- 4) 造水促進センター, "造水技術(水処理のすべて)", (1983), p.112.
- 5) 日本産業技術振興協会編, "海水淡水化技術", (1978), p.33, p.63.
- 6) A.Porteous, "Saline Water Distillation Processes", Longman, (1975), p.78.

# Study on Concentration of Sea Water with High Performance by Evaporation Method

Kunito Okuyama

Department of Artificial Environment and Systems

Yokohama National University

## Summary

A simplified model is developed in order to analyze multiple-effect distillation process of sea water, and feasibility of concentration with the performance required for salt manufacture is investigated. Number of effects and construction of the system are examined for the distillation by the small energy to be equal to that of concentration by the electro dialysis.

From mass and energy balances for the distillation system, the performance ratio, which is defined as the ratio of the total distillate rate to the feed steam rate, required for the concentration to 20 wt%NaCl by the same amount of energy as that consumed by the electro dialysis is estimated to be approximately 45. Which is much larger than that of conventional desalination plant. Whereas, performance ratio for the concentration from sea water to 100 wt%NaCl with the same energy as that in a current electro dialysis system combined with multi-effect distillation is estimated to be approximately 14, and this value is shown to be feasible in principle, from the analysis based on the model. Thorough heat recovery from distillate and vapor generated due to flash evaporation in the effects is suggested to be indispensable for the attainment of the high performance ratio required.

The efficiency of evaporation in each effect may significantly affect the performance of the system, and therefore, appropriate improvement for the analytical model would be necessary. Examination based on the viewpoint of the total cost including capital costs as well as energy cost is also needed. Alternative methods such as vapor compression distillation and combined ones might be of higher performance and should be examined.

## 熱（非膜）法による海水濃縮の検討

### — 熱法による海水濃縮の数値シミュレーション —

助成研究者：吉田 正道（富山大学工学部物質生命システム工学科）

#### 1. 研究目的

海水濃縮の手法には主として膜法と熱法があるが、我が国の製塩事業では60年代からもっぱら膜法が利用されている。それ以来膜法の技術は飛躍的に進歩し今ではほぼ完成の域に達しているため、膜法にさらなる効率向上を求めるのは非常に難しい。一方、熱法に関しては、その周辺技術に進展が見られ、以前に比べればエネルギー消費量はかなり低下してきた。実際、海水淡水化の分野では実プラントに熱法が導入された事例がある。従って、このような技術を動員して熱法の効率を向上させれば、膜法よりも低い製塩コストが実現できる可能性は十分にあると言えよう。そこで本研究では熱法のシミュレーションを行ってエネルギー消費量、プロセス効率、製塩コストなどを試算し、熱法による海水濃縮の可能性について検討した。

熱法としては、蒸気再圧縮法、多段フラッシュ法、多重効用法などがあり、それぞれ利点と欠点を有するが、ここでは多重効用法を取り上げた。その理由として、沸騰伝熱を利用する多重効用法は多段フラッシュ法よりも伝熱係数を大きくとれ熱効率が高いこと、また蒸気再圧縮法と異なり発生蒸気をそのまま再利用できるためエネルギー的に有利であること、が挙げられる。ただし、蒸発缶の個数を増やして蒸発倍数（発生蒸気量と投入蒸気量の比）を高くすれば所要エネルギーは減少するものの、設備費用は高くなってしまいうため、本研究では蒸発缶数の最適値を勘案した上でプロセス効率や製塩コストを評価した。

#### 2. 多重効用蒸発の原理とシミュレーション

##### 2.1 多重効用蒸発の原理

多重効用蒸発缶とは複数の蒸発缶を順次連結し、一つの蒸発缶で発生した蒸気を次缶へ加熱用蒸気として供給するもので、蒸気の持つ潜熱を有効利用するための一方法である。蒸発缶から出た蒸気は缶内の沸騰液と同温度にあるからこの缶ではもはや熱源となりえない。そこで圧縮法（機械圧縮、熱圧縮）の場合はこの蒸気を圧縮してエネルギーを与え、再度缶に戻す訳だが、多重効用法の場合は蒸気にエネルギーを与えて再利用するのではなく、蒸気が熱源として利用できるような条件にある別の缶に投入して再利用する。すなわち、低圧で運転されている缶ならば沸騰液温も低いいため先の蒸気が熱源となり得る。

例として、順流射H 多重効用蒸発缶の模式図を Fig.1 に示す。第1効用缶の加熱部には高温高圧の加熱蒸気を外部から供給し、それ以降の缶の加熱部へは前缶で発生した蒸気を順次供給する。最後の第3効用缶で発生した蒸気は真空ポンプで低圧に保ちながら凝縮器で

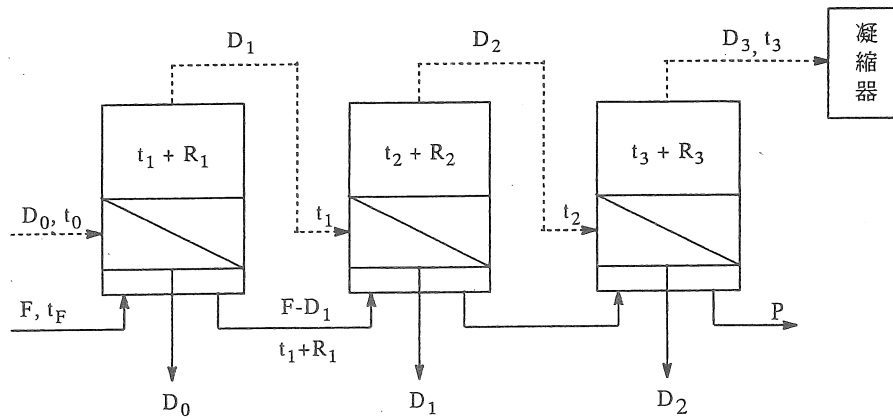


図 順流三重効用蒸発器のフローシート

凝縮させる。こうすれば缶内の圧力および沸騰液温は順に低下してゆくため各缶で発生した蒸気が次缶の熱源として利用可能となる。理想的には  $n$  個の蒸発缶を連結すれば 1 kg の蒸気で  $n$  kg の水を蒸発させることができ、蒸発倍数（造水比とも言う）は  $n$  となる。しかし実際は沸点上昇や熱損失の影響で蒸発倍数は小さくなってしまふ。

## 2. 2 多重効用蒸発缶の設計方程式

Fig.1 に示した順流型三重効用蒸発缶の設計方程式を導出するにあたり、以下の各項を仮定する。

- 1) 缶に供給される加熱蒸気は全て凝縮し、供給温度と同じ温度で缶外に出る。すなわち加熱蒸気が失うのは潜熱のみである。
- 2) 缶内の液体は缶内圧力  $p$  に対応する沸点  $t$  よりも高い温度  $t+R$  で沸騰するため ( $R$  は沸点上昇) 発生蒸気は過熱状態にあるが、次缶に供給される間に熱損失で  $t$  まで下がり、飽和蒸気となる。
- 3) 海水の蒸発潜熱は同温度の水の蒸発潜熱に等しい。すなわち温度依存性は考慮するが濃度依存性は考慮しない。
- 4) 希釈熱は無視する。すなわち海水濃度の上昇に伴う吸熱は考慮しない。
- 5) 各缶の伝熱面積は全て等しい。
- 6) 濃度による沸点上昇のみを考慮し、静圧による影響は無視する。

まず海水全体の物質収支は次式で与えられる：

$$F = D_1 + D_2 + D_3 + P \quad (1)$$

ここで  $F, P$  [ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ] はそれぞれ原液および濃縮液の流量、 $D_i$  [ $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ ] は第  $i$  缶を去る（すなわち第  $i+1$  缶に流入する）蒸気の流量である。

次に塩分の物質収支は

$$C_F F = C_1 (F - D_1) = C_2 (F - D_1 - D_2) \quad (2)$$

となる。ここで  $C_i$  [wt%] は  $i$  缶から排出される液の濃度である。

また、加熱蒸気が缶に与える凝縮潜熱は缶液の蒸発と温度上昇に利用されるから各缶の

熱収支式は次のようになる：

$$\begin{aligned} D_0L_0 &= D_1L'_1 + Fc_{pF}\{(t_1 + R_1) - t_F\} \\ D_1L_1 &= D_2L'_2 + (F - D_1)c_{p1}\{(t_2 + R_2) - (t_1 + R_1)\} \\ D_2L_2 &= D_3L'_3 + (F - D_1 - D_2)c_{p2}\{(t_3 + R_3) - (t_2 + R_2)\} \end{aligned} \quad (3)$$

ここで  $t_i$  [°C] は缶内圧に対する飽和温度， $R_i$  [°C] は沸点上昇， $c_{pi}$  [J·kg<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>] は比熱である。また  $L_i$ ， $L'_i$  [J·kg<sup>-1</sup>] はそれぞれ  $t_i$  および  $t_i + R_i$  における蒸発潜熱を表わす。

最後に，加熱蒸気の放出する凝縮潜熱が全て缶液に伝えられるものとするれば，各缶の伝熱速度は，

$$\begin{aligned} D_0L_0 &= U_1A(t_0 - t_1) \\ D_1L_1 &= U_2A(t_1 - t_2) \\ D_2L_2 &= U_3A(t_2 - t_3) \end{aligned} \quad (4)$$

と表わされる。式中の  $U_i$  は総括伝熱係数 [W·m<sup>-2</sup>·K<sup>-1</sup>]， $A$  は伝熱面積 [m<sup>2</sup>] である。

以上 (1)～(4) 式を  $n$  重効用の場合に一般化すると次のようになる。

$$F = \sum_{i=1}^n D_i + P \quad (5)$$

$$C_F F = C_i \left( F - \sum_{j=1}^i D_j \right) \quad (i=1 \sim n-1) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} D_0L_0 &= D_1L'_1 + Fc_{pF}\{(t_1 + R_1) - t_F\} \quad (i=1) \\ D_{i-1}L_{i-1} &= D_iL'_i + \left( F - \sum_{j=1}^{i-1} D_j \right) c_{p,i-1}\{(t_i + R_i) - (t_{i-1} + R_{i-1})\} \quad (i=2 \sim n) \end{aligned} \quad (7)$$

$$D_{i-1}L_{i-1} = U_i A (t_{i-1} - t_i) \quad (i=1 \sim n) \quad (8)$$

操作条件として原液供給量  $F$ ，濃縮液量  $P$ ，原液温度  $t_F$ ，最終缶温度  $t_n$ ，加熱蒸気温度  $t_0$ ，原液濃度  $C_F$ ，最終缶濃度  $C_n$  を与えると，上記(4)～(6)式は各缶の蒸気蒸発量  $D_i$  ( $i=0 \sim n$ )，缶液温度  $t_i$  ( $i=1 \sim n-1$ )，缶液濃度  $C_i$  ( $i=1 \sim n-1$ )，伝熱面積  $A$  を未知数(合計  $3n$  個)とする連立方程式となる。

なお本計算では蒸発熱については温度依存性を，また沸点上昇  $R_i$  と液比熱  $c_i$  については温度および濃度依存性を考慮した。さらに総括伝熱係数  $U_i$  は缶内温度差および缶液粘度の関数として扱った。従って上記の方程式は非線形となるため，係数行列を逐次修正しながらガウス・ザイデル反復法によって解いた。

### 2. 3 各物性値の計算方法

(a) 蒸発熱 温度  $t$  における蒸発潜熱の算出には文献値[1]を2次関数で近似して求めた次式を用いた：

$$L = 2.500 \times 10^3 t^2 - 2.190 t - 2.500 \times 10^{-3} \quad L [\text{kcal} \cdot \text{kg}^{-1}], t [^\circ\text{C}] \quad (9)$$

Fig.2 に蒸発熱の文献値をプロット点で，近似式を実線で示す。

(b) 沸点上昇 海水の沸点上昇データの文献値[2]を Fig.3 にプロット点で示す。海水濃度

12wt%付近を境に曲線の傾向が異なるため、 $c < 12\text{wt}\%$ では2次式、 $c \geq 12\text{wt}\%$ では3次式として近似式を求めたところ以下の結果を得た。

$c < 12\text{wt}\%$ の場合：

$$R = \left( 5.673 \times 10^{-3} C^2 + 0.1692 C - 7.251 \times 10^{-2} \right) + \left( 7.894 \times 10^{-5} C^2 - 3.689 \times 10^{-4} C + 3.838 \times 10^{-4} \right) t \quad (10)$$

$c \geq 12\text{wt}\%$ の場合：

$$R = \left( 4.448 \times 10^{-5} C^3 + 3.388 \times 10^{-3} C^2 - 0.1216 C + 1.995 \right) + \left( 3.647 \times 10^{-6} C^3 - 2.115 \times 10^{-4} C^2 + 7.872 \times 10^{-3} C - 5.926 \times 10^{-2} \right) t + \left( -5.889 \times 10^{-8} C^3 + 3.501 \times 10^{-6} C^2 - 8.576 \times 10^{-5} C + 5.926 \times 10^{-4} \right) t^2 + \left( 1.963 \times 10^{-11} C^3 + 6.256 \times 10^{-10} C^2 + 3.473 \times 10^{-9} C - 4.219 \times 10^{-24} \right) t^3 \quad (11)$$

ここで、 $R[^\circ\text{C}]$ ,  $C[\text{wt}\%]$ ,  $t[^\circ\text{C}]$  である。この式を用いて得られる近似曲線を Fig.3 に実線で示した。

(c) 比熱 海水の比熱データの文献値を Fig.4 に丸印で示す。これを温度および濃度の3

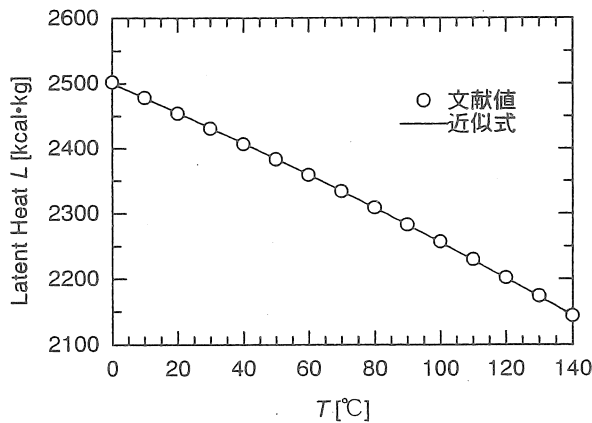


Fig.2 水の蒸発潜熱

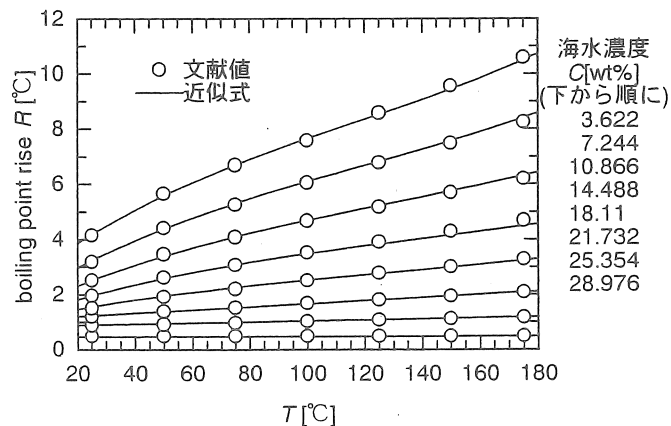


Fig.3 海水の沸点上昇

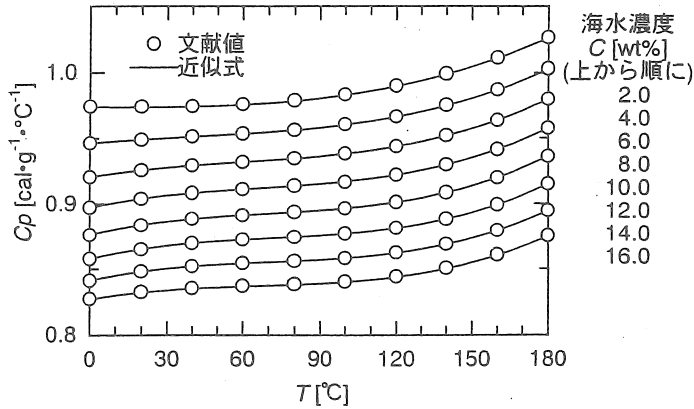


Fig.4 海水の比熱  $C_p$

次関数で近似したところ次式を得た：

$$\begin{aligned}
 c_p = & (8.911 \times 10^{-14} C^3 - 1.791 \times 10^{-10} C^2 + 4.130 \times 10^{-9} C + 2.923 \times 10^{-11}) t^3 \\
 & + (-2.372 \times 10^{-11} C^3 + 5.927 \times 10^{-8} C^2 + 1.378 \times 10^{-6} C + 2.915 \times 10^{-6}) t^2 \\
 & + (3.697 \times 10^{-9} C^3 - 5.904 \times 10^{-6} C^2 + 1.323 \times 10^{-4} C + 2.691 \times 10^{-4}) t \\
 & + (7.620 \times 10^{-8} C^3 + 2.839 \times 10^{-4} C^2 - 1.563 \times 10^{-2} C + 1.004)
 \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 $c_p$  [kcal·kg<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>],  $C$  [wt%],  $t$  [°C] である。Fig.4 の実線はこの近似曲線を描いたものである。

#### 2. 4 蒸発缶の総括伝熱係数

本研究では、垂直長管型薄膜下降式蒸発缶を想定して検討を進める。この装置を選定した理由として、強制循環が不要で運転に要するエネルギーが少なくすむこと、またフルート管、プリーツ管等のような伝熱促進管を用いれば容易に総括伝熱係数を大きく出来ることなどが挙げられる（例えば、伝熱促進管の実績値として 5000~10000 kcal·m<sup>-2</sup>·hr<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup> といった値が報告されている）。また伝熱係数の相関式が幾つか報告されており、伝熱係数と操作条件との因果関係が明らかになっていることも、シミュレーションを行う上では大いに役立つ。

平滑垂直管面上を液膜が流下し、蒸発が液膜自由表面で生じる非沸騰の場合、伝熱係数の推算式として次式が提案されている：

$$h \left( \frac{v^2}{\lambda^3 g} \right)^3 = 3.8 \times 10^{-3} Re_f^{0.4} Pr^{0.65} \quad (13)$$

ここで  $h$  は伝熱係数、 $v$  は粘度、 $\lambda$  は熱伝導度、 $g$  は重力加速度、 $Re$  は膜レイノルズ数、 $Pr$  はプラントル数である。この式より伝熱係数と缶液物性の間には以下の関係が成立することが分かる：

$$h \propto \mu^{-0.42} \rho^{2/3} c_p^{0.65} \lambda^{0.35} \quad (14)$$



いずれの物性も温度、濃度によって変化するが、中でも粘度と比熱の項の寄与が大きいため、ここでは両者の影響を考慮した。すなわち

$$h \propto \mu^{0.42} c_p^{0.65} \quad (15)$$

伝熱促進管を用いた場合、伝熱係数は数倍増加するが、平滑管を基準とする増加率は促進管の種類によってまちまちであり、(14)式が成立するかどうか不明確ではない。しかしここでは議論を簡単にするため、伝熱促進管の場合も(14)式が成立し比例定数のみが増加するものと見なす。

また、総括伝熱係数を求める際は他の部分の伝熱抵抗も考慮する必要があるが、ここでは缶液側の伝熱抵抗が支配的であり、総括伝熱係数の物性依存性は伝熱係数の場合に等しいと仮定する。よって、基準温度および濃度における粘度を $\mu_0$ 、比熱を $c_{p0}$ 、総括伝熱係数を $U_0$ とすれば、総括伝熱係数 $U$ は次式で表わされる：

$$U = U_0 \left( \frac{\mu}{\mu_0} \right)^{0.42} \left( \frac{c_p}{c_{p0}} \right)^{0.65} \quad (16)$$

式中の $U_0$ には流速など流動状態によって定まる因子が全て織り込まれており、運転条件が変われば $U_0$ も変化する。伝熱促進管などを用いる場合、その効果は $U_0$ の値を変えることによって考慮すれば良い。本研究では $U_0$ をパラメータとして扱い、条件によって $U_0$ がどう変化するかについては問わない。また、全ての缶で $U_0$ は同一とした。

Fig.5に $U/U_0$ の温度および濃度に対する変化を示す。低温になる程、また高濃度になる程伝熱能力は低下する。なお $U_0$ の温度および濃度依存性を算出する際必要となる基準温度と基準濃度はそれぞれ $100^\circ\text{C}$ 、 $3\text{wt}\%$ とした。

## 2.5 計算条件

シミュレーションに先立ち、海水濃縮プロセスの条件を次の通り設定する：前処理によ

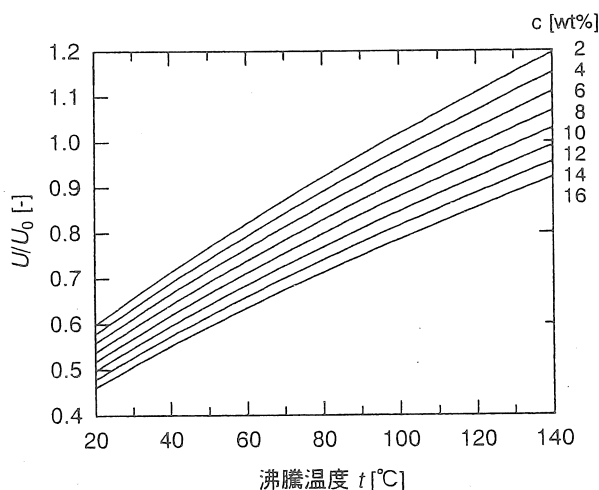


Fig.5 垂直長管型薄膜下降式蒸発缶の正規化総括伝熱係数

Table 1 計算に使用したパラメータ

蒸発缶数	3 缶 ~ 20 缶
加熱用蒸気温度	120°C ~ 160°C
総括伝熱係数	2000, 8000 kcal·m <sup>-2</sup> ·hr <sup>-1</sup> ·°C <sup>-1</sup>
廃熱回収率	0 ~ 90%

ってスケール成分が除去された塩分濃度 3wt%の海水が 25°C で供給される。これを予熱したあと蒸発缶に供給し、25wt%まで濃縮する。生産量は NaCl 換算で年産 50 万トン、操業日数を 340 日とする。すなわち 61 t-NaCl/hr, 1471 t-NaCl/day である。したがって海水供給量は 2033 t/hr, 濃縮液生産量は 244 t/hr となり、この生産条件で除去すべき水量は 1789 t/hr である。

蒸発缶の操作条件では、最終缶の温度を 30°C, すなわち操作圧を 31.8mmHg に固定する。また供給海水の温度は 25°C とし、各缶から排出される凝縮水と熱交換して予熱したのち第 1 缶に供給する。計算では蒸発缶数、加熱用蒸気温度、総括伝熱係数、廃熱回収率をパラメータとし、必要蒸気量、所要伝熱面積、そして各缶の温度、濃度、蒸気蒸発量を算出した。計算に使用した運転条件のパラメータを Table 1 に示す。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 蒸発缶内諸量の分布

20 重効用缶のシミュレーションを行った結果の例を Fig.6 に示す。計算条件は加熱蒸気温度 120°C, 総括伝熱係数 2000 kcal·m<sup>-2</sup>·hr<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>, 廃熱回収率 $\alpha=0$  であり、このとき必要蒸気量 337 t/hr, 各缶の伝熱面積 7280m<sup>2</sup>, 蒸発倍数 5.1 となった。

第 1 缶には 337 t/hr の加熱蒸気が投入されているが、同缶で発生する蒸気はわずか 27.6 t/hr に過ぎず、投入蒸気の 1 割にも満たない。これは蒸気を持つ潜熱の大部分が 25°C の海水を 108°C まで上昇させるのに消費されてしまうためである。従って、供給海水の温度が

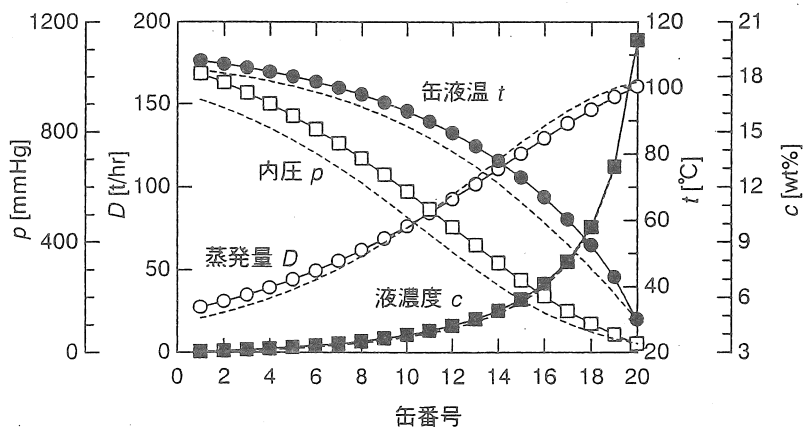


Fig.6 順流20重効用缶の各種分布.  $t_f=120^\circ\text{C}$ ,  $U_0=2000 \text{ kcal}\cdot\text{m}^2\cdot\text{hr}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$ ,  $\alpha=0$

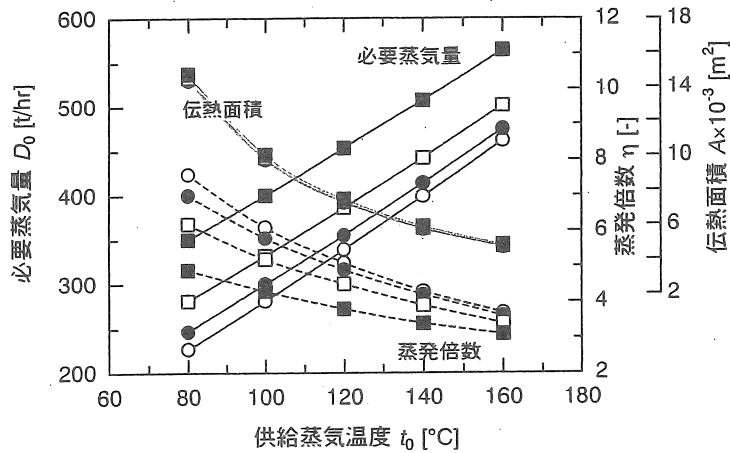


Fig.7 供給蒸気温度の影響 (8段(■), 12段(□), 16段(●), 20段(○))

低いほど後段の加熱に利用できる潜熱量は減少する。このことから蒸発倍数を向上させるためには海水の十分な予熱が不可欠であることが分かる。海水予熱の有効性については後段で検討する。

一方、蒸発量は下流へ進む(缶番号が増加する方向)につれて増加している。この蒸気は、より圧力の低い次缶へ流入した海水の自発的蒸発により生じたもので、その分海水は顕熱を失う。こうして、第1缶において海水に蓄えられた顕熱は段階的に潜熱へと変換されてゆき、その分蒸気の発生量が増加する。

参考のため、伝熱係数を固定して計算した場合の結果を図中に破線で示した。最終缶に近づくほど低温高濃度となり伝熱係数(すなわち蒸発能力)は低下するが、その効果を見捨て計算すると下流側の蒸発量が多くなり、その分上流側の蒸発量が低下する。また、伝熱係数の低下を見捨てると伝熱能力を全体的に高く見積もることになるため、必要蒸気量、缶液温、内圧ともに低い結果が得られる。

### 3. 2 供給蒸気温度の影響

効用数 8, 12, 16, 20 段のそれぞれについて、供給蒸気の温度  $t_0$  を変化させたときの必要蒸気量、伝熱面積、蒸発倍数の変化を Fig.7 に示す。

供給蒸気温度  $t_0$  が増加すると必要蒸気量は増え、したがって蒸発倍率は減少するという一見奇妙な現象が起こる。この原因は第1缶に投入する海水と加熱用蒸気の温度差が大きいためである。3. 1 で述べたように海水温度が低い場合は加熱用蒸気の潜熱はその殆どが海水の加熱に使用され、第1缶で発生する蒸気は大幅に減少してしまう。 $t_0$  が高くなれば第1缶液温も高くなるため、その分海水の加熱に費やされる潜熱が増加する。したがって第1缶で所定量の蒸気を発生させるのに必要な加熱用蒸気の量は、加熱用蒸気の温度が高いほど増加してしまう。

伝熱面積は  $t_0$  の増加に伴いゆるやかに減少している。これは、 $t_0$  が増加すると1缶あた

りの有効温度差が大きくなるため、所定の伝熱量を維持するのに必要な伝熱面積は少なくてもすむことによる。したがって加熱用蒸気温度の上昇は運転費用（必要蒸気量）の増加と設備投資費（伝熱面積）の減少という逆の効果を持つことが分かる。

### 3. 3 伝熱係数の影響

図には示さないが、伝熱係数の基準値  $U_0$  を  $2000\sim 8000 \text{ kcal}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$  の範囲で変化させて計算を行ったところ、必要蒸気量に殆ど変化は見られなかった。これは、1 缶あたりに要求される蒸発量が決まっており、それに必要な蒸発潜熱を第 1 缶に投入した加熱用蒸気で賄う以上、蒸気量を削減することはできないためである。

また、所要伝熱面積と  $U_0$  の間にはほぼ反比例の関係が成立した。これもやはり 1 缶あたりに要求される蒸発量が決まっているためである。すなわち、(8)式中の  $D_{i-1}L_{i-1}$  が確保されれば十分であるから、有効温度差に大きな違いがなければ  $A$  が変わっても  $U_iA$  は変化しない。

### 3. 4 効用数の影響

Fig.7 に示す通り、効用数が増えても伝熱面積は変化しない。この理由は(4)式で説明できる。効用数が 2 倍になれば 1 缶あたりの有効温度差 ( $t_{i-1}-t_i$ ) はほぼ半分になってしまうものの、全段で蒸発させるべき水分量は決まっているため 1 缶あたりに要求される蒸発量  $D_{i-1}$  も半分で済む。したがって  $U_i$  と  $L_{i-1}$  の変化が小さければ  $A$  はほとんど変化しない。

段数が増加すると必要蒸気量は減少し、蒸発倍数は増加する。これは多重効用缶の原理から明らかであるが、蒸発倍数は期待された値に比べるとかなり小さい。また効用数の増加に伴う蒸発倍数の変化には頭打ちの傾向が見られる。この原因は、先に述べたと同様海水温度が低いいため加熱用蒸気の潜熱が海水の加熱に多く費やされ、蒸発に利用できる分が目減りしているためだと考えられる。

以上のように効用数を増やしても 1 缶あたりの設備費は変化しないため、蒸発倍数ができるだけ大きくなるような方策を採り加熱用蒸気に要する運転費を大幅に低減しなければ効用数を増加させるメリットは無い。したがって次節では効用数を増加させる一手段について検討してみる。

### 3. 5 廃熱回収の効果

以上の様に海水の加熱が加熱用蒸気の潜熱を多量に消費してしまうため、低温の海水をそのまま蒸発缶に供給するのは不利である。したがって海水を第 1 缶へ導入する前に十分予熱しておく必要があり、その熱源として蒸発缶の凝縮水を再利用する方法が考えられる。例えば Fig.6 の場合 20 缶のうち第 1 缶から第 13 缶までが  $80^\circ\text{C}$  以上の凝縮水を排出しており、凝縮量自体は少ないものの液温が高いため熱交換用の熱源として十分利用可能である。

そこで、ここでは第 1 缶から第  $n/2$  缶の凝縮水を用いて海水の予熱を行った場合どのような効果が得られるか検討した。なお熱交換器は向流式とするが、計算に際し廃熱回収用熱交換器の伝熱係数や伝熱面積を求めるといった詳細設計は行わず、次式で定義される熱交換器の高温側（凝縮水側）温度効率  $\alpha$  を用いて個々の熱交換器の熱回収能力を見積もる

こととした：

$$\alpha = \frac{t_{c,out} - t_{c,in}}{t_{h,in} - t_{c,in}} \quad (16)$$

ここで  $t$  は流体温度，下添の  $c$  は低温流体， $h$  は高温流体， $in$  は入口， $out$  は出口を示す。

高温側流体が失う熱量と低温側流体が得る熱量は等しいから次式が成り立つ：

$$W_c c_{pc} (t_{c,out} - t_{c,in}) = W_h c_{ph} (t_{h,in} - t_{h,out}) \quad (17)$$

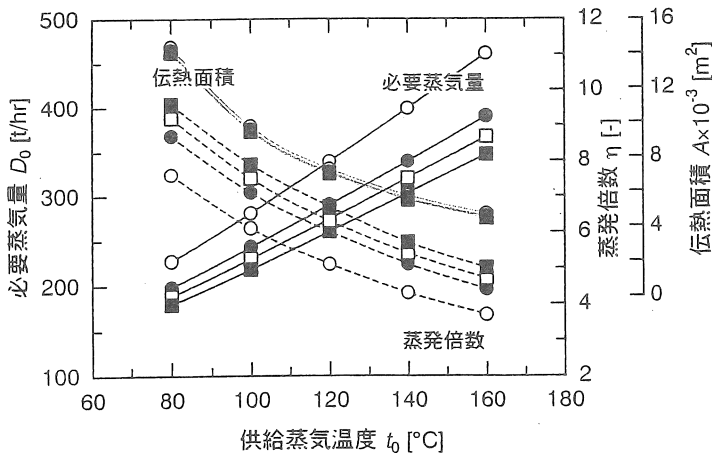
ここで  $W_c$  は予熱される海水の流量 (すなわち  $F$ )， $W_h$  は予熱に利用する凝縮水の流量 ( $D_i$ ,  $i=1-n$  のいずれか) であり， $c_p$  は比熱である。(16), (17)の両式から  $t_{h,out}$  を消去すると次式が得られる：

$$t_{c,out} = t_{c,in} + \alpha K (t_{h,in} - t_{c,in}) \quad \text{where } K = \frac{W_h c_{ph}}{W_c c_{pc}} \quad (18)$$

この式を用いて，海水を各蒸発缶から排出される凝縮水と順次接触させて最終的に到達する温度を算出した。なお，温度効率  $\alpha$  は全ての熱交換器において同一とし， $\alpha=0-0.9$  の範囲で変化させた。 $\alpha=1$  を達成するには膨大な伝熱面積が必要となり非現実的であるためここでは計算していない。

20 重効用缶において，上流側第 1 缶～10 缶の凝縮水により海水を予熱した場合の必要蒸気量，伝熱面積，蒸発倍数の変化を Fig.8 に示す。 $\alpha=0$  は廃熱回収を全く行わない場合の結果である。また，廃熱利用による予熱後の海水温度を Table 2 に示した。

廃熱回収により海水を予熱しても，伝熱面積はわずかに減少する程度で大きな変化は見られないが，必要蒸気量は大幅に削減でき，それに応じて蒸発倍数は増加することが分かる。これは先に述べた通り低温の海水をそのまま供給する場合第 1 缶は予熱缶の働きをせざるを得ないためであり，海水を予熱しておけばその分必要蒸気量は減少し，その効果は蒸気温度が高い時特に顕著である。また蒸発倍数は  $t_0$  の値によらずほぼ一律に増加しており， $t_0$  の高い方が廃熱回収による改善効果は大きいことが分かる。



$t_0$ [°C] \ $\alpha$	0.5	0.7	0.9
80	33.6	36.5	39.2
100	36.4	40.3	43.8
120	39.4	44.2	48.5
140	42.5	48.3	53.5
160	46.1	52.8	58.9

Fig.8 廃熱回収の効果。  $\alpha=0$ (○),  $0.5$ (●),  $0.7$ (□),  $0.9$ (■)

ここでは例として全蒸発缶の半数から廃熱回収を行う場合の結果を示したが、より効率的な廃熱回収を行えば必要蒸気量はさらに削減できる。

#### 4. 膜法との比較

ここでは 20 重効用缶，生産量 61t-NaCl/hr，加熱蒸気温度 120°C，総括伝熱係数  $U_0=2000 \text{ kcal}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$ ，廃熱回収率  $\alpha=0.9$  の場合を例に取り比較検討する。このとき，シミュレーションにより必要蒸気量  $D_0=260 \text{ t/hr}$ ，各缶の伝熱面積  $A=7000\text{m}^2$ ，蒸発倍数  $\eta=6.7$  の結果が得られている。

120°Cにおける飽和蒸気の相対エンタルピーは 647 kcal/kg であるから，この条件で海水を 20wt%まで濃縮するのに要するエネルギーは

$$\begin{aligned} & (260 \times 10^3 \text{ kg/hr}) \times (647 \text{ kcal/kg}) / (61 \times 10^3 \text{ kg-NaCl/hr}) \\ & = 2758 \text{ kcal/kg-NaCl} \approx 2760 \text{ Mcal/t-NaCl} \end{aligned}$$

となる。一方，現状の膜法では海水を 3wt%から 20wt%まで濃縮する採かん工程に要するエネルギーの実績は 180 Mcal/t-NaCl程度と言われているから，このままでは大きく及ばない。

そこで，さらに徹底した廃熱回収をした場合熱法でどこまで所要エネルギーを低減できるか試算してみる。この計算条件で蒸発缶から排出される凝縮水の総エンタルピーは 25°Cの供給海水を 80°Cまで加熱する能力を持つので，徹底した廃熱回収によりその 90%を海水の予熱に使用できたとすれば，蒸発倍数は 14 を超える。この場合でも所要エネルギーは

$$(2758 \text{ Mcal/t-NaCl}) \times (6.7/14) \approx 1300 \text{ Mcal/t-NaCl}$$

であり，膜法の 8 倍強という過剰なエネルギーを要することになってしまう。

したがって膜法で行っている採かん工程を熱法に置き換えることは消費エネルギーの観点から判断してかなり難しいと言わざるを得ない。

ところで，従来の膜法でも採かん工程により濃縮された海水から，晶析操作により食塩を取り出すせんごう工程では多重効用蒸発缶が使用されており，この工程に要するエネルギーは 1100 Mcal/t-NaCl程度と言われている。したがって採かん工程とせんごう工程を合わせて考えれば膜法の所要エネルギーは 1300 Mcal/t-NaCl程度となる。本研究では海水を 20%まで濃縮するプロセスを検討したが，多重効用缶で一気に晶析まで行うプロセスを考えれば，熱法が膜法と同程度の消費エネルギーで実施できる可能性がある。その根拠を以下に示す。

本節では 20 重効用缶で 20wt%まで濃縮するケースを示したが，同条件で 25wt%まで濃縮する場合を計算すると，必要蒸気量  $D_0=261 \text{ t/hr}$ ，各缶の伝熱面積  $A=7400\text{m}^2$ ，蒸発倍数  $\eta=6.9$  の結果が得られた。すなわち，蒸発缶の伝熱面積を 5%ほど大きくしておけば，同じ蒸気量で 25%まで濃縮することができる。これは有効温度差の減少を伝熱面積でカバーできること，および缶液温が全体的に低めに推移するためその分供給蒸気の潜熱を水の蒸発に回せることによる。

多重効用蒸発缶の後段で晶析を行う場合には結晶化熱を考慮する必要があるためこの議論を直ちに拡張することはできないが、20wt%まで濃縮する時とさほど変わらないエネルギーでせんごう工程まで実施できる可能性は十分にあると考えられる。今後この点についてさらに検討を進める必要があると言えよう。

## 5. 結言

熱法による海水濃縮の経済性を膜法と比較検討するため、多重効用蒸発缶を用いた熱法による海水濃縮のシミュレーションを行い、エネルギー消費量、プロセス効率、製塩コストなどを試算した。その結果、採かん工程のみで比較すれば熱法は膜法に遠く及ばないが、採かん工程をせんごう工程と合一した上で徹底した熱回収を行えば、膜法と同等のエネルギー消費量で製塩し得る可能性が示唆された。

## 引用文献

- 1) 化学工学会編：“化学工学便覧改訂六版”，丸善（1999）
- 2) Oak Ridge National Lab.: OSW Res. Devel. Prog. Rep., No.644 (1971)
- 3) 日本海水学会編：“海水利用ハンドブック”，日本海水学会（1974）

## Numerical Simulation of Seawater Concentrating using Thermal Evaporation

Masamichi Yoshida

Dept. of Materials Science and Engineering, Toyama University

A numerical simulation is performed for seawater concentrating by thermal evaporation using a multiple effect evaporator in order to investigate its economical feasibility. Amounts of required energy is compared with that for the seawater concentrating by electrodialysis.

The system considered in the simulation is a series of falling film-long tube vertical evaporators, which do not require mechanisms of forced fluid circulation consuming electric power and whose overall heat transfer coefficient can easily be increased utilizing heat transfer enhanced tubes. The number of evaporators linked in series is 3 to 20 and the forward flow feed is employed. In the calculation, the temperature dependence is considered for the evaporation heat, and both the temperature and concentration dependence is considered for the heat capacity and the boiling point rise. Moreover, in estimating the overall heat transfer coefficient, changes in the viscosity and the heat capacity with temperature and concentration are considered.

Calculations were performed on the supposition that seawater of 3wt%-NaCl at 25°C is concentrated up to 25wt%-NaCl and the flow rate of seawater is 2033 ton/hr, which corresponds to a year production of 500 thousand tons-NaCl. In the calculations, the number of evaporators, the temperature of supplied vapor, and the overall heat transfer coefficient were varied. As the temperature of supplied vapor increases, its flow rate increases, while the heat transfer area and the evaporation ratio decrease. The evaporation ratio gradually decreases its increasing rate with the number of evaporator. The reason can be that most of the latent heat of supplied vapor is used for preheating of the seawater because of the large temperature difference between the supplied vapor and seawater. To obtain an economical effect by increasing the number of evaporator, it is necessary to increase the evaporation ratio. For this purpose, recovery of the sensible heat of drain flowing out of evaporators to preheat the seawater is examined. When recuperators with the temperature effectiveness of 90% are used, the evaporation ratio increases by about 2 when the number of evaporators is 20. Calculated results for the condition that the number of evaporators is 20, the temperature of supplied vapor is 120°C, the overall heat transfer coefficient is  $2000 \text{ kcal}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ , and the temperature effectiveness of recuperators is 90%, show that the thermal evaporation requires 8 times energy of the electrodialysis. However, it is also suggested that the thermal evaporation is comparable to the electrodialysis in view of required energy when the seawater is concentrated up to 26% and the last two or three evaporators are used as crystallizers.



プロジェクト 助成研究報告書 (理工学)  
Project Research Report 1999-2000  
Physical Science & Engineering

---

---

平成14年3月  
March, 2002

財団法人 ソルト・サイエンス研究財団  
The Salt Science Research Foundation

〒106-0032 東京都港区六本木 7-15-14 塩業ビル  
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106-0032 Japan

Tel. 03-3497-5711 / Fax. 03-3497-5712

URL <http://www.saltscience.or.jp>

---

---