

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(東京工業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(IEMリサーチ)

1. 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約5倍に濃縮したのち蒸発工程で結晶化されているが、海水を飽和溶液に近い状態まで濃縮して蒸発工程にかけることができれば効率は最大となり、製塩コストの大幅低減と将来の工業塩生産も可能と考えられる。さらに、高濃度濃縮技術の開発は他の分野への波及効果も期待される。

そこで本研究では、製塩プロセス全体の高効率化への指針構築を目的に、申請者らが数年来実施してきた輸送現象の解明と膜特性に関する基礎研究を深化させるとともに、上記課題の総合的かつ組織的な調査・研究を推進することによって、高度塩濃縮による製塩システム開発への基盤作りを目指すものである。

2. 電気透析による海水濃縮に関する基礎データの構築と総合評価を行った。すなわち、1)水とイオンの輸送に関する膜パラメータの解析と評価、2)製塩データの解析と評価、3)飽和濃縮におけるエネルギー消費のシミュレーション、4)飽和濃縮による製塩システムに関する解析を実施し、新規イオン交換膜の開発指針について検討した。

イオン交換膜の電気浸透係数に関して、実測値と文献値がおおむね一致し、製塩工場でのデータの解析から得られた値ともオーダーで一致した。その結果、飽和濃縮海水が得られる電気浸透係数は約 $0.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ であることが予測された。

海水の電気透析におけるシミュレーションでは、電気消費量および蒸発缶蒸発量と浸透係数との関係を解析し、飽和海水が得られる浸透係数 L_p の限界値は $1.83 \times 10^8 \text{ cm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。エネルギー消費量が最小となる膜パラメータの解明が今後の課題となる。

製塩システムの設計に関しては、逆浸透と電気透析との連結による高度濃縮を達成させる条件について検討し、とくに高温電気透析によるメリットが推測された。

以上、既存の膜特性に基づいて解析を行ってきたが、新規イオン交換膜開発の具体的目標を解明し、膜の設計と合成が課題となる。これまでに、水酸基を持つ高分子素材、結晶性ポリスチレンをベースにした膜、多孔質ポリエチレンにポリスチレンを埋め込んだ膜などを検討し、それぞれ特徴のある膜特性が得られている。これら予備的知見を基礎にして、さらなる推進が必要となる。

18

助成番号 0118

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（東京工業大学大学院理工学研究科）

須藤雅彦（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（IEMリサーチ）

1. 研究目的

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約5倍に濃縮したのち蒸発工程で結晶化されているが、海水を飽和溶液に近い状態まで濃縮して蒸発工程にかけることができれば効率は最大となり、製塩コストの大幅低減と将来の工業塩生産も可能と考えられる。さらに、高濃度濃縮技術の開発は他の分野への波及効果も期待される。

理論的には、イオン交換膜の電気抵抗を低く維持したまま電気浸透係数と水の浸透係数を半分にできれば飽和溶液への濃縮が可能である。そのためには、高濃度下での膜輸送現象と膜特性の解析、新規イオン交換膜の設計と合成、高効率電気透析システムの確立、ファウリング問題の解決など総合的なアプローチが不可欠である。

そこで本研究では、製塩プロセス全体の高効率化への指針構築を目的に、申請者らが数年来実施してきた輸送現象の解明と膜特性に関する基礎研究を深化させるとともに、上記課題の総合的かつ組織的な調査・研究を推進することによって、高度塩濃縮による製塩システム開発への基盤作りを目指すものである。

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・高いイオン移動度・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、スぺーサー、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、今年度は基礎データの構築と総合評価を行った。すなわち、1) 水とイオンの輸送に関する膜パラメータの整理と評価、2) 製塩データの整理と評価、3) 飽和濃縮におけるエネルギー消費のシミュレーション、4) 飽和濃縮による製塩システムに関する解析を実施し、新規イオン交換膜の開発指針について検討した。

3. 高濃度かん水製造におけるイオン交換膜の要件

電気透析で得られる濃縮液の濃度は、イオン交換膜の物質移動係数を用いて (1) 式のように表される。

$$C = \frac{(t_{\text{Na}} + t_{\text{Cl}} - 1) IF - D_s \Delta C l}{\beta I + L_p RT \Delta C} = \frac{(t_{\text{Na}} + t_{\text{Cl}} - 1) IF - k_s \Delta C}{\beta I + k_w \Delta C} \quad (1)$$

ここで、 C : 濃縮液濃度, t_{Na} , t_{Cl} : Na^+ イオンと Cl^- イオンの輸率, I : 電流密度, F : ファラデー定数, D_s : 塩の拡散係数, ΔC : 脱塩液と濃縮液との濃度差, l : 膜の厚み, β : 電気浸透係数, L_p : 水の浸透係数, R : ガス定数, T : 温度, k_s : 塩の拡散係数 ($= D_s/l$), k_w : 水の浸透係数 ($= L_p RT$) である。分子の項は塩の量、分母は水の体積を示し、その比は塩流束と水流束の比に近似できる。

そこで濃縮度を上げるためには、イオンの移動量 (分子の項) を大きくし、水の移動量 (分母の項) を小さくすればよい。水の移動を小さくするには水の浸透係数と電気浸透係数の小さな膜が得られれば可能であり、膜の電気抵抗を上げることなく既存イオン交換膜の半分の値になれば飽和海水が得られることになる。

一方、イオンの移動を大きくするには、限界電流密度を大きくして電流密度の大きい条件で操作できればよい。イオンの輸率は1に近くこれ以上の向上は期待できないので、膜表面の濃度分極を緩和する方法や条件が必要となる。装置面では、線速度を上げるための設計を行い、膜面へのイオン移動を促進するための処理を施せばよい。ただし、電流密度を上げれば電気浸透も大きくなるので、膜の電気浸透係数は小さいほどよい。

4. 膜パラメータの整理と評価

高濃度塩溶液を得るには、とくに (1) 式のイオン移動に伴う水移動 (β) と塩濃度差から生じる浸透圧差で駆動される水移動 (L_p) が重要となってくる。市販膜の β と L_p について実際に測定し、これまで報告された文献値を Table 1 に整理した。その結果、これまで報告された値と今回の測定結果はほぼ同じオーダーであった。

Table 1 Electroosmotic coefficients and osmotic coefficients

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

* experimental data, **calculated data from reference 1)

一方、実際の製塩時のデータを用いて β と L_p の評価を行った。(1)式分子の第2項の塩拡散は無視できるほど小さく、簡略化のために分母第2項も無視した。各文献値の単位を統一するために、製塩データからの計算例をTable 2に示す。これに基づいて各物性値とパラメータとの相関を検討した。Fig. 1とFig. 2には温度との関係、Fig. 3は電流密度、Fig. 4に濃縮濃度との関係を示す。このうち、Fig. 4(A)に示された電気浸透係数(β)と濃縮濃度(C)との関係に注目した。製塩データには季節による温度変動が含まれており、それを考慮して評価するとFig. 5のようになる。これはFig. 4を拡大してさらに高濃度側に外挿したものである。Fig. 5の結果を用いて概算すると、濃縮濃度5.5Mを得るには電気浸透係数(β)が約0.6であればよいことになる。Table 1の結果

Table 2 Calculation of salt production data

Current density	$I = 299(\text{A}/\text{m}^2) = 29.9(\text{mA}/\text{cm}^2)$
Salt transport rate	$N = 494(\text{g}/\text{m}^2\text{h}) = (494/58.5)/(10^4 \times 3600)(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}) = 2.35 \times 10^{-7}(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}) = (t^+ + t^- - 1)IF$
Water transport rate	$W = 2.66 \times 10^3(\text{g}/\text{m}^2\text{h}) = 2.66 \times 10^3/(10^4 \times 3600)(\text{g}/\text{cm}^2\text{s}) = 0.739 \times 10^{-4}(\text{g}/\text{cm}^2\text{s}) = \beta I$
	$N/W = C = (2.35 \times 10^{-7}/0.739 \times 10^{-4})(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})(\text{g}/\text{cm}^2\text{s}) \times 10^3(\text{mol}/\text{g}) = 3.18(\text{mol}/1000\text{g})$
Salt transport rate	$N = (t^+ + t^- - 1)IF = 2.35 \times 10^{-7}(\text{mol}/\text{cm}^2) = (t^+ + t^- - 1)29.9 \times 10^{-3}(\text{A}/\text{cm}^2)/1.965 \times 10^4(\text{mol}/\text{A s})$
Transport number	$t^+, t^- = 0.88$
Water transport rate	$W = \beta I = 0.739 \times 10^{-4}(\text{g}/\text{cm}^2\text{s}) = \beta \times 29.9 \times 10^{-3}(\text{A}/\text{cm}^2)$
Electroosmotic coefficient	$\beta = 2.47 \times 10^{-3}(\text{g}/\text{A s}) = 2.47 \times 10^{-3}(\text{cm}^3/\text{C})$

を参照するとこの程度の値を持つ市販膜もあるが、ここでの扱いは式中の分母第2項を無視しているのもう少し小さな値をもつ膜の開発が必要と考えられ、これは不可能ではないと思われる。

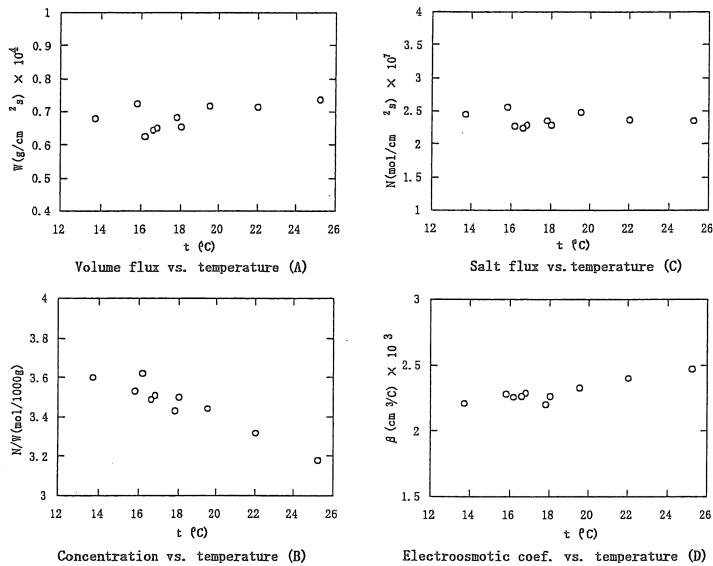


Fig.1 Temperature dependence of physicochemical quantities

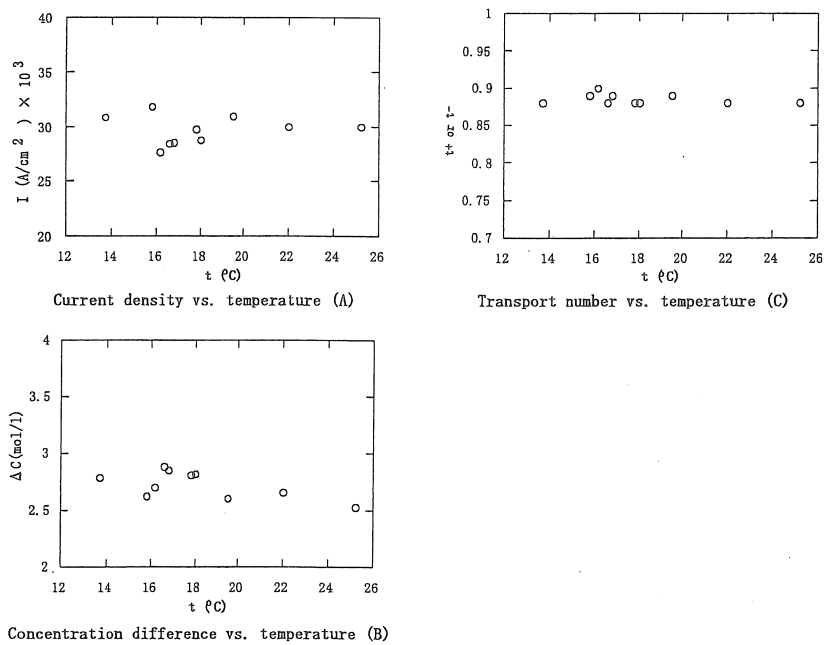


Fig.2 Temperature dependence of physicochemical quantities

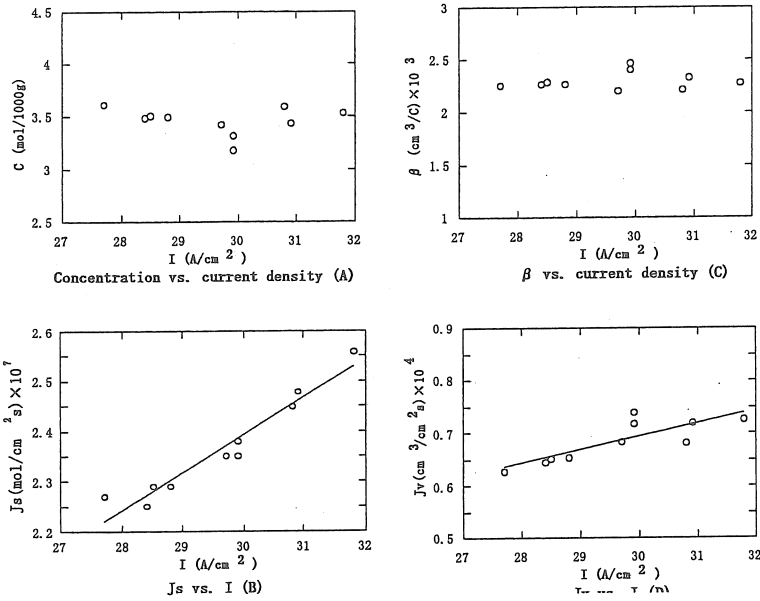


Fig.3 Relationship between physicochemical quantities and current density

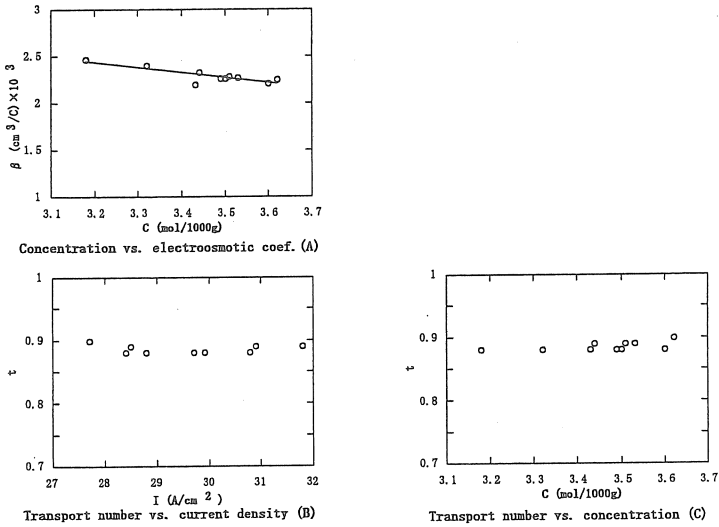


Fig.4 Relationship between physicochemical quantities and concentration of brine

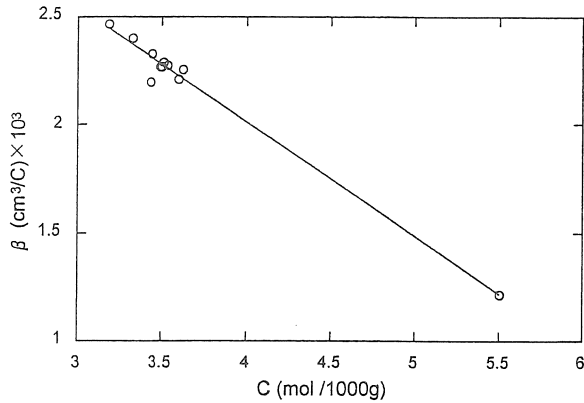


Fig.5 Relationship between electro-osmotic coefficient and concentration of brine

ϕ は総括電気浸透係数、 ρ は総括浸透係数で、これらは膜特性であるとともに陽イオン交換膜と陰イオン交換膜からなる膜対の性能を表す。 λ 、 μ および ϕ は次のような ρ の関数で表されるので³⁾、 ρ を設定すれば λ 、 μ および ϕ を知ることができる。

$$\lambda = 3.333 \times 10^{-2} - 4.263 \times 10^{-6} \rho \quad (4)$$

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

$$\phi = 1.255 \rho^{0.5} - 7.709 \times 10^{-2} \rho + 1.154 \times 10^{-3} \rho^{1.5} \quad (6)$$

5.2 脱塩室および濃縮室内電解質濃度

C' と C'' は次式で示される⁵⁾。

$$C' = (C'_{in} + C'_{out})/2 \quad (7)$$

$$C'_{out} = C'_{in} - (\eta VaF)(I/S)/u \quad (8)$$

$$C'' = \{(A^2 + 2\rho B)^{1/2} - A\}/2\rho \quad (9)$$

$$A = \phi(I/S) + \mu - \rho C' \quad (10)$$

$$B = \phi(I/S) + \mu C' \quad (11)$$

5.3 濃縮液中のイオン組成

濃縮液中の全イオンに対する Na^+ イオンと Cl^- イオンの等量比 r_{Na} 、 r_{Cl} と i との関係は次式で示される⁴⁾。

$$r_{\text{Na}} = 0.8220 + 0.7286(1/i)^{0.5} - 1.644(1/i) + 1.308(1/i)^{1.5} - 0.3575(1/i)^2 \quad (12)$$

$$r_{\text{Cl}} = 0.9921 + 0.02249(1/i)^{0.5} - 0.03424(1/i) + 0.02328(1/i)^{1.5} - 0.005919(1/i)^2 \quad (13)$$

r_{Na} と r_{K} 、 r_{Mg} および r_{Ca} の関係、 r_{Cl} と r_{SO_4} の関係は次式で示される⁴⁾。

$$r_{\text{K}} = 257.367 - 1505.1248r_{\text{Na}}^{0.5} + 3516.1199r_{\text{Na}} - 4100.9295r_{\text{Na}}^{1.5} + 2387.8473r_{\text{Na}}^2 - 555.2593r_{\text{Na}}^{2.5} \quad (14)$$

$$r_{\text{Mg}} = 129.2725 - 595.8955r_{\text{Na}}^{0.5} + 1033.3888r_{\text{Na}} - 796.0024r_{\text{Na}}^{1.5} + 229.2366r_{\text{Na}}^2 \quad (15)$$

5. 実用膜特性の要件

5.1 イオン交換膜の膜対特性

市販のイオン交換膜を用いて電気透析槽を組み、海水を供給して電気透析を行なうことを考える。単位時間あたり単位膜面積あたり1対の膜を透過するイオン量を m 、液量を q 、電流密度を i 、脱塩室内電解質濃度を C' 、濃縮室内電解質濃度を C'' とおくと、 m と q を次式で表すことができた³⁾。

$$m = \lambda i - \mu(C'' - C') \quad (2)$$

$$q = \phi i + \rho(C'' - C') \quad (3)$$

λ は総括輸率、 μ は総括拡散係数、

$$r_{Ca} = 1220.1557 + 6862.3723r_{Na}^{0.5} - 15403.4770r_{Na} + 17250.9372r_{Na}^{1.5} - 9639.9673r_{Na}^2 + 2150.2904r_{Na}^{2.5} \quad (16)$$

$$r_{SO_4} = 1 - r_{Cl} \quad (17)$$

5.4 飽和電流密度

脱塩室から濃縮室に移動する液中の電解質濃度 C^* は濃縮室入口において最大となる。 C^* が飽和濃度 C^*_{sat} に達したとき膜面に塩が析出し、このとき濃縮室入口を流れる電流密度 i_m は膜の飽和電流密度 i_{sat} 、電気透析槽を流れる平均電流密度は電気透析槽の飽和電流密度 $(I/S)_{sat}$ となる。 i_{sat} と $(I/S)_{sat}$ の関係は次式で示される³⁾。

$$(I/S)_{sat} = i_{sat} / \zeta_{in} = \{ (C^*_{sat} - C^*_{in}) (\mu + C^*_{sat} \rho) \} / \{ (\lambda - C^*_{sat} \phi) \zeta_{in} \} \quad (18)$$

5.5 セル電圧と電力原単位

セル電圧 V_{cell} を(19)式～(21)式で表す³⁾。

$$V_{cell} = A_1 i_{out} + A_2 \quad (19)$$

$$A_1 = \phi'_{out} + \phi'' + \phi_{out, memb} \quad (20)$$

$$A_2 = 2(\bar{t}_K + \bar{t}_A - 1)(RT/F) \ln(\gamma'' C'' / \gamma'_{out} C'_{out}) \quad (21)$$

透析電力原単位 $E_{electro}$ は

$$E_{electro} (\text{kWh}/t_{NaCl}) = (I/S) V_{cell} / P_{NaCl} \quad (22)$$

5.6 製塩工場における電力消費量と蒸発水分量

海水を電気透析したときの透析電力原単位 $E_{electro}$ と製塩工場全体の全電力原単位 E_{total} との関係は次式で示される⁶⁾。

$$E_{total} = [E_{electro} + 20 (\text{電極室、給液室、洗浄室電気透析用}) + 30 (\text{脱塩液、濃縮液循環動用}) + 20 (\text{海水供給ろ過動力用}) + 40 (\text{蒸発工程動力用})] \times 1.15 (\text{所内率: ボイラー、発電、公害止動力用}) \quad (23)$$

蒸発缶における塩トンあたり蒸発量 w と蒸発缶に供給されるかん水中の電解質濃度 C との関係は

$$w(t/t_{NaCl}) = 71.43 - 12.33C^{0.5} + 0.8873C - 3.019 \times 10^{-2} C^{1.5} + 4.000 \times 10^{-4} C^2 \quad (24)$$

となるので⁷⁾、蒸発缶蒸発量 W は

$$W(t/h) = w \times P_{NaCl} \quad (25)$$

5.7 総括浸透係数と製塩工場運転成績の関係

以上の数式を用いて m 、 q 、 C^* 、 V_{cell} 、 $E_{electro}$ 、 E_{total} 、 w 、 W 、その他を計算した。 ρ と $E_{electro}$ および E_{total} の関係を Fig.6 に示す。 ρ と w および W の関係を Fig.7 に示す。図中の $\rho < \rho_{sat} = 16.53 \text{ cm}^4/\text{eq} \cdot \text{h}$ において濃縮室中に塩が析出する。ここで示された ρ の限界値 16.3 と妥当値 30 ($\text{cm}^4 \text{ eq}^{-1} \text{ h}^{-1}$) を L_p に換算すると、それぞれ $1.83 \times 10^{-8} (\text{cm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1})$ 、 $3.36 \times 10^{-8} (\text{cm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1})$ となり、Table 1 の値の範囲内にあることは興味深い。

なお、計算条件には次の値を用いた。

脱塩室膜間隔 $a = 0.05 \text{ cm}$ 、脱塩室流路長 $l = 2 \text{ m}$ 、有効膜面積 $S = 2 \text{ m}^2$ 、

NaCl 生産量 $P_{NaCl} = 200,000/8,000 \text{ h} = 25 \text{ t/h}$ 、電流密度 $I/S = 3 \text{ A/dm}^2$ 、電流 $I = 600 \text{ A}$

脱塩室入口液流速 $u = 5 \text{ cm/s}$ 、脱塩室入口電解質濃度 $C'_{in} = 0.6 \text{ eq/dm}^3$ 、

濃縮液中 NaCl 純度 $p = 0.9157 \text{ gNaCl/gElectrolyte}$ 、蒸発缶歩留 $e = 0.95$

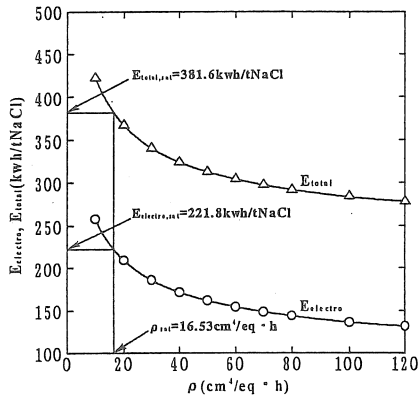


Fig.6 Energy consumption for obtaining one ton of NaCl

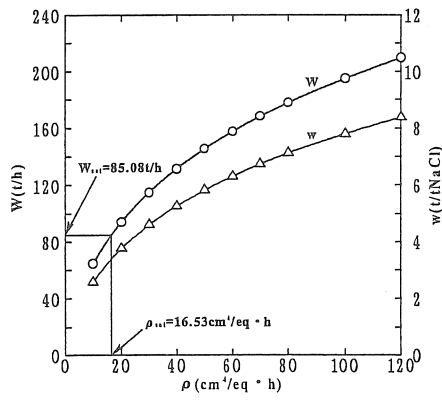


Fig.7 Quantity of evaporated steam in an evaporator

6. 海水濃縮システムの設計と解析

6.1 逆浸透/電気透析システムによる高濃度濃縮

海水の高度濃縮を達成するための一手段として、逆浸透装置から得られる濃縮廃液を電気透析でさらに濃縮することが考える。その際、(1)式の分子に示す塩の移動量を増加させるために電気透析の脱塩室に原水を高流速で導入し、しかも高温で操作すれば濃縮度を上げられる。イオン交換膜内におけるイオンの移動流束(Flux) J_m ($\text{k-mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)は(26)式で表される。

$$J_m = \frac{(\tau_a^K + \tau_b^A - 1)I}{F} - \frac{D_m(C_c - C_d)}{t_m} \quad (26)$$

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 は陽イオン交換膜K内の陽イオンaと陰イオン交換膜A内の陰イオンbの輸率、 C_c と C_d は濃縮室と脱塩室の溶液濃度(k-mol m^{-3})、 D_m は膜内におけるイオンの拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 t_m は膜厚(m)である。

限界電流密度 I_l の温度依存性は(27)式で表わされ、 I は T の1次に比例する⁸⁾。

$$\frac{I_l}{C_0 u^{1/3}} = 1.33 (T + 18.4) \quad (27)$$

またイオン交換膜の輸率($\tau_a^K + \tau_b^A - 1$)と温度 T との関係は(28)式となり、輸率は温度に逆比例する⁹⁾。

$$\tau_a^K + \tau_b^A - 1 = \frac{309}{T + 305} \quad (28)$$

(27)式と(28)式よりイオン交換膜内の移動流束と温度との関係は(29)式で表される。ここで、 J_{ml} は限界電流密度における移動流束である。

$$J_m = 411 \frac{T + 18.4}{T + 305} \frac{C_0 u^{1/3}}{F} - \frac{D_m(C_c - C_d)}{t_m} \quad (29)$$

(29)式に以下の数値を入れて計算した結果がFig. 8である。

$C_c : 4 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $C_d : 2 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$, $C_0 : 3 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$

$D_m : 1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $F : 96,500 \text{ A} \cdot \text{s/mol}$, $u : 5 \text{ cm/s}$, $t_m : 0.015 \text{ cm}$

限界電流密度における移動流束は温度の上昇とともに増大し、80°Cの高温で操作すると約4倍の移動速度が得

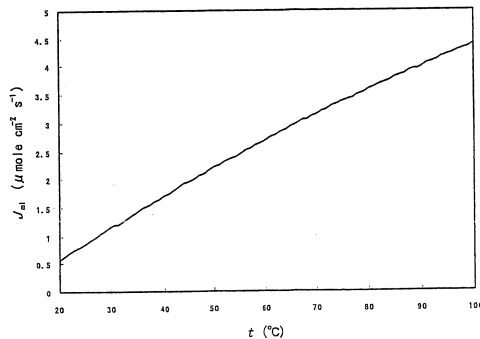


Fig.8 Relationship between salt flux and operating temperature

られる。高温電気透析の利点として、装置がコンパクトになることと、溶解度増加によって析出が抑制できることが挙げられる。電気透析の原水を加熱する熱源としては、発電機の廃熱が利用できる。

以上の特徴をまとめると下記ようになる。

システム	特徴	欠点
RO 装置の濃縮廃液を利用	前処理の濾過が不必要	建設場所が限られる
	高電流が流せる	
脱塩液を高流速で流す	高電流が流せる	脱塩液用を高流速で送るポンプが必要
		イオン交換膜、スペーサー等、電気透析装置を丈夫に作製する必要がある
		濃縮室と脱塩室の圧力差で水が多く移動する
高温で操作	高電流が流せる	高温エネルギーが必要である
	塩の晶析を減少できる	イオン交換膜の輸率が減少する

Fig.8 に示すように高温で操作すると高電流で操作できることがわかった。(1) 式で表されるように電流密度が増加すれば高濃度液が得られるが、電流密度が増加すれば電気浸透項も大きくなるので、今後さらに検討する必要がある。

6.2 実用システム的设计

電気透析槽のスペーサーによって限界電流密度が変動する。限界電流密度 I_1 の推算式は (30) 式のように表される。

$$I_1 = \frac{0.095 C_0 D F}{(\tau_m - \tau_s) H^{1/6} L^{1/3}} \frac{M^{1/3}}{\{n(t-d)\}^{1/2} \{(1-\varepsilon)^2 / \varepsilon^3\}^{1/5}} u^{1/2} S_c^{1/3} \quad (30)$$

ここで、 H と L はイオン交換室の幅と長さ(m)、 F はファラデー定数($C \text{ mol}^{-1}$)、 d はスペーサーを編んでいる繊維の太さ(m)、 n と t はスペーサーの枚数及び厚さ(m)、 ε はスペーサーの空隙率、 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、 $S_c (= \nu/D)$ は液特性に関する Schmidt 数、 C_0 、 D 、及び u は溶液濃度($k\text{-mol m}^{-3}$)、拡散係数($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)、及び流速(m s^{-1})、 ν は動粘度($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)、 M は定数、 m はスペーサーの渦係数である^{10,11)}。したがって、スペーサーを編んでいる繊維の太さ d を太く、スペーサーの厚さ t を薄く、スペーサーの空隙率 ε を大きくなるように編むとよいことがわかる。

7. 今後の課題

海水を飽和近くまで濃縮するためのイオン交換膜の設計指針が得られた。膜の電気浸透係数に関して、実測値と文献値がおおむね一致し、製塩工場でのデータの解析から得られた値ともオーダーで一致した。その結果、飽和濃縮海水が得られる電気浸透係数は約 $0.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ であることが予測された。

海水の電気透析におけるシミュレーションでは、浸透係数と電気消費量および蒸発缶蒸発量との関係が解析でき、飽和海水が得られる浸透係数 L_p の限界値は $1.83 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となった。エネルギー消費量が最小となる膜パラメータの解明が今後の課題となる。

製塩システム的设计に関しては、逆浸透と電気透析との連結による高度濃縮を達成させる条件について検討し、とくに高温電気透析によるメリットが推測された。

以上、既存の膜特性に基づいて解析を行ってきたが、新規イオン交換膜開発の具体的目標を解明し、膜の設計と合成が課題となる。これまでに、水酸基を持つ高分子素材、結晶性ポリスチレンをベースにした膜、多孔質ポリエチレンにポリスチレンを埋め込んだ膜などを検討し、それぞれ特徴のある膜特性が得られている。これら予備的知見を基礎にして、さらなる推進が必要となる。

引用文献

- 1) 7th Symposium on Salt, Vol.II, 53 (1993)
- 2) Y. Tanaka, *Bull. Soc. Sea Water Japan*, **38**(5), 257 (1985)
- 3) Y. Tanaka, *J. Membr. Sci.*, **163**, 277 (1999)
- 4) 田中良修、江原 亮、糸井 滋、後藤藤太郎、海水学会第 52 年会、福岡 (2001)
- 5) Y. Tanaka, *J. Membr. Sci.*, **173**, 179 (2000)
- 6) 電気透析および膜分離技術研究会、工業塩自給の可能性に関する調査研究 (1994)
- 7) 日本専売公社塩事業本部編、イオン製塩数値表 p.15 (1977)
- 8) 三好ら、*海水誌*, **30** (3), 154 (1976)
- 9) H. Miyoshi, *et al.*, *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **19**, 75 (1978)
- 10) H. Miyoshi *et al.*, *Sep. Sci. Technol.*, **23** (6&7), 585 (1988).
- 11) H. Miyoshi *et al.*, *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

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

Summary

Highly concentration techniques of seawater are promising for developing highly efficient salt production systems and lowering a salt production cost. Seawater is concentrated by about 5 times using present electro dialysis process. In principle, if a water transport can be reduced to one-half its present value by employing the ion exchange membrane which carries low water permeability, a saturated seawater should be obtained.

In view of designing a novel ion exchange membrane, we have analyzed mass transfer parameters by determination and thermodynamic consideration of electro-osmotic and osmotic coefficients of ion exchange membranes, calculating mass transfer rates from the data of salt manufacturing, and simulation of transport phenomena for designing plants. After evaluation of resulting data, the optimal characteristics of the membrane for highly concentrating seawater have been estimated. The electro-osmotic (β) and osmotic (L_p) coefficients for concentrating to 5.5 M solution (saturated seawater) were $0.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ and $1.83 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Novel ion exchange membranes based on polymeric materials carrying hydroxyl group, crystalline polystyrene and porous polyethylene embedded sulfonated polystyrene have been fabricated. The crystalline polystyrene membrane gave low water permeability and high salt permeability and will be useful for the highly concentration of seawater.