

発表番号 9

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）

山内 昭（九州大学大学院理学研究院）

三好 浩文（大阪府立大学先端科学研究所）

江原 亮（IBMリサーチ）

1. 製塩プロセスにおいて、イオン交換膜電気透析により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、効率は最大となって製塩コストの低減につながり、将来的には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、新規な膜開発やシステムの改良を伴うことになり、他の分野への波及効果も期待される。電気透析で飽和溶液まで海水を濃縮するためには、イオン交換膜の電気抵抗を低く維持したまま水の浸透係数と電気浸透係数を小さくする必要がある。

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、上記課題の総合的かつ組織的な調査・研究を実施し、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した。

2. 電気透析法による海水濃縮において重要な因子である電気浸透係数と浸透係数（ろ過係数、水透過係数）を市販のイオン交換膜について基本的な単位系に基づき整理し、相互に比較した。また実際の製塩時のデータを物理化学的な立場から再整理し、電気透析系における主な因子間の相関性を調べた。そのうち電気浸透係数とかん水濃度との関係から、飽和海水濃度を得るために必要な電気浸透係数が見積もられ、その値が膜の設計指針となり得るとして提唱した。すなわち、膜の電気浸透係数 β と濃度差による水の浸透係数 L_p はそれぞれ $0.6 \times 10^3 \text{cm}^3 \text{C}^{-1}$ 以下と $0.92 \times 10^8 \text{cm}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$ であればよいことがわかった。

3. 水の移動を抑制した新規イオン交換膜の開発を念頭において、結晶性ポリスチレンおよび多孔質ポリエチレンをベースにした荷電膜の試作を行い、その特性を検討した。結晶性ポリスチレン膜では、含水率が大きくても透水量が小さく、膨潤も抑制された。多孔質ポリエチレン膜にポリイオンを埋め込んだ膜では、含水率が小さく水の透過量が低くても十分な固定イオン濃度を維持できた。いずれの膜も非架橋であり、イオン伝導性や電荷密度を維持したまま透水量の小さい膜が得られている。同時に膜の電気抵抗を低く維持するためには、膜素材の選択、膜構造の制御、薄膜化と複合構造などが重要な設計指針であると考えた。

4. 高度濃縮を効率よく達成するための一手段として、逆浸透/電気透析ハイブリッドシステムおよび高温・高電流密度運転の可能性を検討した。また、限界電流密度を大きくするための電気透析槽スペーサの重要因子について解析した。高効率電気透析システムを開発するためには膜表面濃度分極層を如何に破壊するかが基本であり、高濃度下での膜輸送現象と膜特性の解析を推進しつつ、駆動力とは別の高次場の導入が重要課題となる。

16

助成番号 0216

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）

山内 昭（九州大学大学院理学研究院）

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

現在我が国の製塩法では、イオン交換膜電気透析による海水濃縮（さいかん）工程で得られるかん水を、次の多重効用缶による蒸発晶析（せんごう）工程で製品となる食塩を製造している。さいかんコストはかん水濃度の上下によって増減するが、せんごうコストはかん水濃度にほぼ逆比例し、蒸発負荷が小さいほど低くなる。したがって、両者を合わせたコストが最小となるかん水濃度が最適とされている。

現在の製塩プロセスでは、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、得られたかん水が飽和濃度であれば濃縮工程と晶析工程が専門分化されるので効率は最大となる。そこで電気透析による海水濃縮が低コストで飽和濃度まで達成できれば、製塩プロセス全体のコストが大幅に低減され、将来的には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新規な膜の開発やシステムの改良を伴うことになり、他の分野への波及効果も期待される。

イオン交換膜電気透析で海水を効率よく飽和濃度まで濃縮するためには、高効率電気透析システムの確立とともに、水の透過を出来るだけ抑制したイオン交換膜の開発が必要となる。さらに、高濃度下での膜輸送現象と膜特性の解析やファウリング問題の解決など総合的なアプローチも不可欠である。

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、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、高度塩濃縮による高効率製塩システム開発への基盤作りを目指すものである。

2. 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かん水濃度は、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²⁾。

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

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 ：ファラデー一定数、 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。

(1)式は Fig.1 に示したように陽イオン及び陰イオン交換膜からなる電気透析系において、物質収支の考察より得られるが、一般には3番目の式で表現されることが多い¹⁾。2番目の式は熱力学の立場から考察されるもので、 k_s : 塩の拡散係数 ($= D_s/l$) と k_w : 水の浸透係数 ($= L_p RT$) において両者に違いがあるが、カッコ中に与えた物理量を考慮すると同じである。この式の分子の項は塩の透過流束、分母は水の体積流束を意味し、その比は塩流束と水流束の比、即ち塩濃度に近似できる。

そこで Fig.1 の2つの陽・陰イオン交換膜で囲まれた内側の塩の濃縮度を上げるためには、そこに入ってくるイオンの移動量(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ると可能であり、もし膜の電気抵抗を上げることなくこれら浸透係数と電気浸透係数が既存イオン交換膜の半分になれば飽和に近い濃度をもったかん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ことになる。

3. 電気浸透係数 (β) と浸透係数 (L_p ; ろ過係数) の評価

上の議論で(1)式の分母の2つの項の和が小さくなれば濃度が上がる。そのためには電気浸透係数と浸透係数が重要となり、それぞれの値が小さければ濃縮効果がよいことになる。市販のイオン交換膜については既に若干の値が文献として与えられているが、その定義が膜メーカーによって異なり、全体としての比較が容易でないため、Table 1 でまず単位系を統一した。更に確認のため、電気浸透係数および浸透係数測定用ガラスセルを用いてその値を測定した。電気浸透係数はイオン交換膜を介した両側の電解質溶液濃度を等しく保ち、一定電流で通電したときの体積変化を測り求めた。また浸透係数は同じガラスセルの一方側に 0.5 mol dm^{-3} スクロース溶液を、他

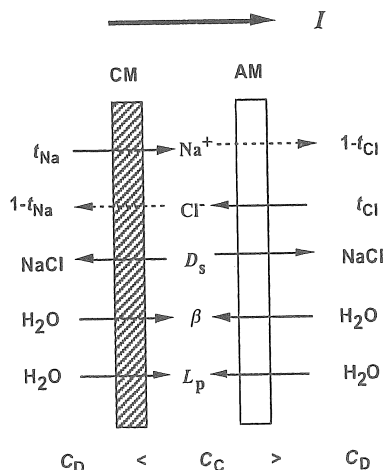


Fig. 1 Mass balance in electro透析 system. t_{Na} or t_{Cl} is ion transport number. D_s is salt diffusion coefficient, β , electroosmotic coefficient, and L_p , filtration coefficient (water osmotic coefficient), respectively.

方に純水を置いたときの体積変化から求めた^{3, 4)}。これらの値を含めこれまでの文献値を Table 2 にまとめた^{5, 6)}。

Table 2 から、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ることがわかる。田中の電気透析に関する研究によれば⁵⁾、ここでの L_p は論文中の総括浸透係数 ρ に相当するが、塩濃縮における妥当値と塩が析出する限界値としてそれぞれ 30 および 16.3 ($\text{cm}^4 \text{eq}^{-1} \text{h}^{-1}$) と報告されている。これを著者らの立場から評価すると、それぞれ 3.36×10^{-8} および 1.83×10^{-8} ($\text{cm}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$) となり、この値は Table 2 に与えたデータの範囲内となっている。このことから、現行のイオン交換膜を用いた製塩時にはこの程度の水移動が希釈側と濃縮側の濃度差によって起こることがわかる。塩が析出する L_p の限界値を膜一枚の値にすると 0.92×10^{-8} ($\text{cm}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$) となり、Table 2 に示した現状の膜より小さい値が要求されることになる。

Table 1 Conversion of physicochemical quantities

Practical	Fundamental
Current density, $I / \text{A m}^{-2}$	$I / \text{mA cm}^{-2} \times 10^{-1}$
Salt (NaCl) transport rate, $N / \text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	$J_s / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1} \times (1.625 \times 10^{-6})$
Water transport rate, $W / \text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$	$J_v / \text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1} \times (2.78 \times 10^{-8})$
Electroosmotic coefficient, $(W / I) / \text{g A}^{-1} \text{h}^{-1}$	$\beta / \text{cm}^3 \text{C}^{-1} \times (2.78 \times 10^{-4})$
Diffusion coefficient, k_s	D_s / l l : Membrane thickness
Osmotic coefficient, k_w	$L_p RT$ L_p : Filtration coefficient

Table 2 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	Selemion CMV	0.97	2.67
		0.95*	2.09*
	Selemion 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 ³⁾	1.42***	8.35***

* experimental data, **calculated data from reference⁶⁾

***values estimated for a pair of cation and anion exchange membranes

4. 製塩時のデータ解析

ある製塩会社の一年間の製塩時のデータを Table 3 に示した。そこに月間の収支および平均値を用いて求めた年間の 10 種類の温度とそれに応じて変化した電流密度、その結果得られた濃度差、塩質量透過速度、水質量速度を与えた。更に、塩質量変化速度と水質量変化速度の比から得られるかん水濃度、および塩質量速度と電流密度の比である塩電気量比も同時に示した。

実際の製塩会社の製塩時のデータに基づき、その電気浸透係数と浸透係数がどのような値を示しているのかを検討した。Table 3 に月間の収支および平均値を用いて求めた年間の 10 種類の温度とそれに応じて変化した電流密度、その結果得られた濃度差、塩質量透過速度、水質量速度を示した。さらに Table 3 には、塩質量変化速度と水質量変化速度の比から得られるかん水濃度、および塩質量速度と電流密度の比である塩電気量比を同時に示した。これから判るように海水温度は季節により 10℃以上の変化が生じるが、それに応じて電流密度が変るため、ほぼ一定の電気量当たりの塩生成が安定に行われていることを示している。ここでのデータの単位は工場出荷の実用的なものとなっているが、我々の検討はあくまで基礎的立場に基づいた膜物性値としての評価を行おうとしているため、まず Table 1 に従ってこれらの物性値の単位変換を行った。

本研究の目的は現在の製塩を行っているデータに基づいた電気浸透係数や浸透係数がどのような値であるのかを知ることである。そこで (1) 式を用いて各温度において得られた濃縮塩の濃度から各物性値の評価を試みた。その際、式中の分子の第二項は濃縮相から脱塩相への塩の拡散による効果であるが、これを支配する拡散係数は文献にもあるように無視できる程小さいと考えた⁷⁾。さらに分母の二つの項の内、第二項は浸透流によって生じる水増加の影響であるが、これは水透過係数 L_p に依存する。この水透過係数については Table 1 によると非常に小さな値であり、分母の第一項に比べ無視できる。結局、電氣的に影響が大きい分母および分子中の第一項が塩の

Table 3 Salt producing data

$T/^\circ\text{C}$	$I/\text{A m}^{-2}$	$\Delta C(\text{Cl})/\text{g L}^{-1}$	$N(\text{NaCl})/\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$	$W(\text{H}_2\text{O})/\text{g m}^{-2}\text{h}^{-1}$	$(N/W)/\text{g}(\text{NaCl})/\text{g}(\text{H}_2\text{O})$	$(NI)/\text{g}(\text{NaCl}) \text{A}^{-1}\text{h}^{-1}$
25.2	299	99.7	494	2.662	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	1.666
16.8	285	101.1	482	2.346	0.206	1.693
16.6	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

T : Temperature, I : Current density, ΔC : Concentration difference, N : Salt transport rate,

W : Water transport rate, N/W : Brine concentration, NI : Salt over current ratio

濃縮が一番影響が大きいと考えると分子の輸率と分母の電気浸透係数が電気透析法による塩濃縮の効果を決定することになる。一方、得られる塩濃度に関しては、Table 3 における食塩移動速度と水移動速度の比から得られるかん水濃度を塩濃度とした。

5. 製塩を支配する主な因子間の相関性

Table 3 のデータを Table 1 の統一された単位系に基づきそれぞれの膜物性値を求めた。その中の主な物性値の温度依存性を Fig. 2 に示す。単位面積 (cm^2)・単位時間 (s) 当たりの g 数で表わされた体積流束は Fig. 2a に見られるように若干の温度依存性を示した。一方、同じく単位面積 (cm^2)・単位時間 (s) 当たりのモル数で与えられた塩流束は、Fig. 2b から判るようにほとんど温度に依存していない。これから製塩プロセス中の膜を介した溶質移動はほぼ一定に保たれているといえる。その塩流束と体積流束の比として与えられるかん水濃度は Fig. 2c に見られるように温度上昇とともに若干低下した。また体積流束をその温度における電流密度で割った量として求められた電気浸透係数を Fig. 2d に示したが、この値は若干温度とともに上昇した。この Fig. 2a と Fig. 2d の結

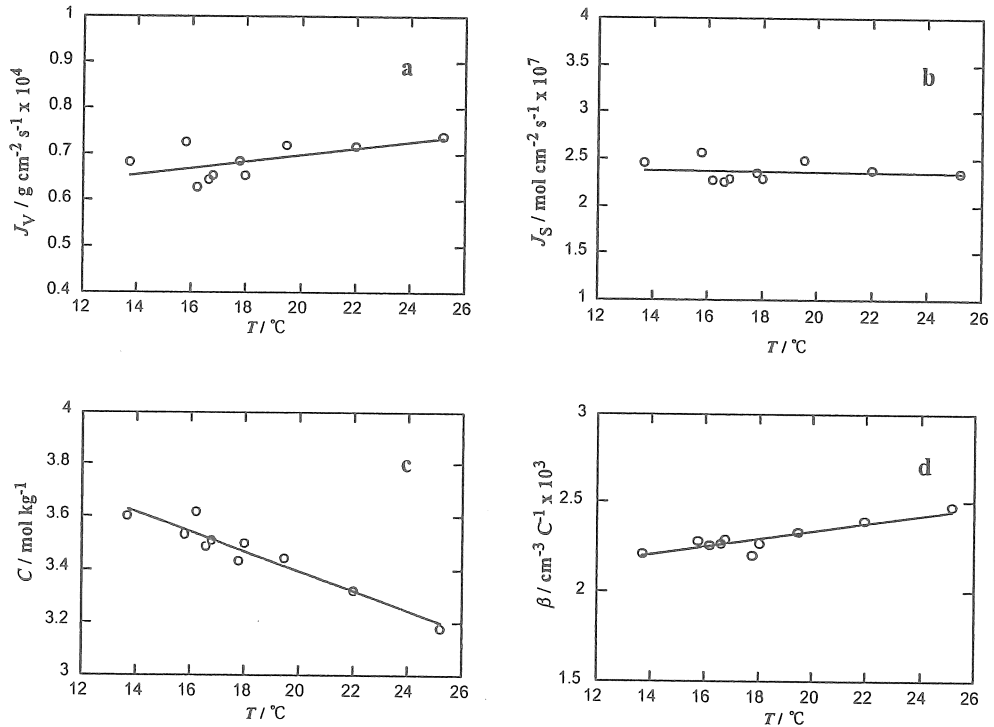


Fig.2 Temperature dependence of several factors in electro dialysis.

a) Solvent (water) flux, b) Solute (salt) flux, c) Brine concentration, d) Electroosmotic coefficient.

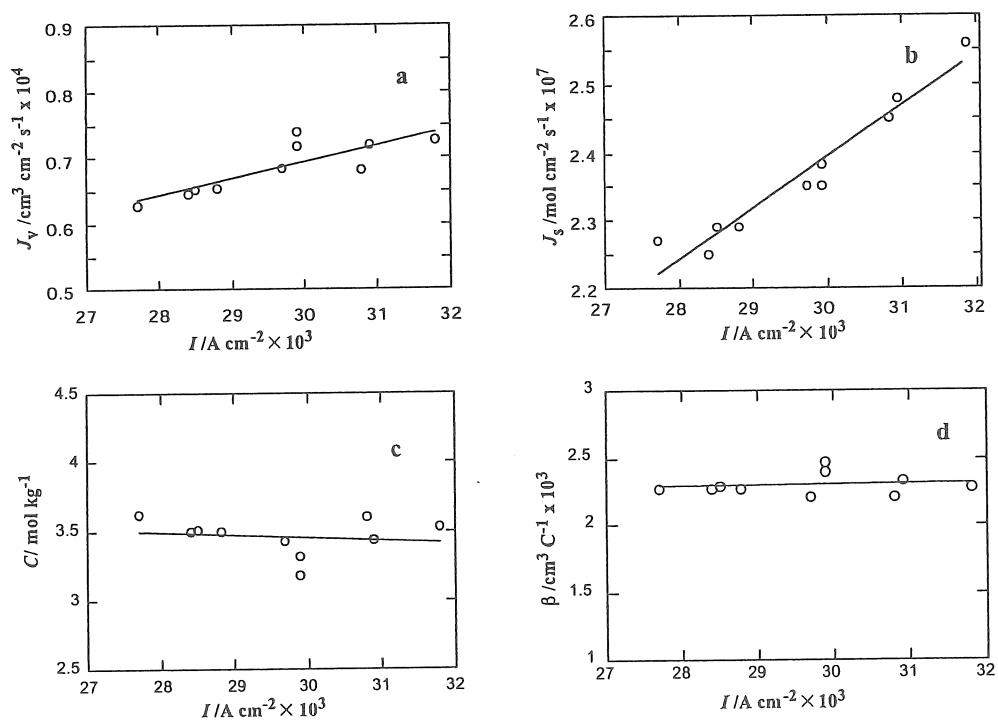


Fig.3 Current density dependence of several factors in electrodialysis.

a) Solvent (water) flux, b) Solute (salt) flux, c) Brine concentration, d) Electroosmotic coefficient.

果を考慮すると、温度上昇によるかん水濃度の低下の原因は体積流束の増加によるものと考えられる。換言すると、溶媒移動と溶質移動の温度依存性は溶媒のほうがより温度に影響を受け易いことが原因となっている。Fig. 3 には主な物性値の電流密度依存性を示した。Fig. 3a、3b にはそれぞれ体積及び塩流束の電流密度依存性が見られ、電流密度に比例してそれぞれ増加がみられた。このことは当然のことながら、電流密度が各流束の駆動力となっていることを示している。この流束の比はかん水濃度であるが、これは Fig. 3c に示したようにほぼ一定の値となった。この理由は電流密度の増加により膜を介した塩移動も大きくなるが、同じ程度に電気浸透による水移動も大きくなり塩濃縮効果に変化がないことを示している。Fig. 3d に電気浸透係数と電流密度の関係を示した。この関係は Fig. 3a の体積流束が電流密度に対して直線的に増加していることから考えると、その勾配が一定となるため、当然電流密度に依存しない結果となっている。Fig. 4 にプロセス中のカチオンあるいはアニオンの輸率と濃縮かん水濃度との関係を示したが、この濃度範囲においてほぼ一定値となった。その平均値は $t_{\pm} = 0.88$ であった。このことから電気透析槽でのかん水濃縮プロセスが安定に進行していることを示している。

6. 電気浸透係数と塩濃度

電気浸透係数と濃縮かん水濃度との関係を調べたところ、Fig. 5 に示されるような興味ある結果が得られた。この結果は電気浸透係数が小さくなる程、得られる濃縮かん水濃度は高くなることを示唆している。一般に電気浸透係数とはイオンが膜を透過する際にイオンの周りに水和した水分子をどの程度伴って運ぶかを示す値であり、これが大きいと濃縮された塩が薄まり濃縮の効率が悪くなる。これから電気浸透係数が小さい程かん水濃縮率が向上することになる。そこで Fig. 5 に与えられた関係から、横軸のかん水濃度を飽和

海水濃度に相当する 5.5 mol dm^{-3} まで延長した位置の電気浸透係数を見積もると、およそ $1.2 \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ となる。Fig. 1 の物質収支の考察ではカチオンとアニオン交換膜の2枚の膜を用いているので実質、膜一枚当たりの値にすると電気浸透係数は $0.6 \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ であれば飽和海水濃度が得られることになる。現在の市販膜の値は Table 1 に与えられているが、それらの値と比べるとほぼ同程度である。ここでの考察には浸透係数を無視しうるため、海水の飽和濃縮実

現にはこれよりも少し低い値が必要かもしれないが、この目標値はそれほど非現実的な値ではなく、ひとつの膜設計の指針になりうると期待される⁷⁾。

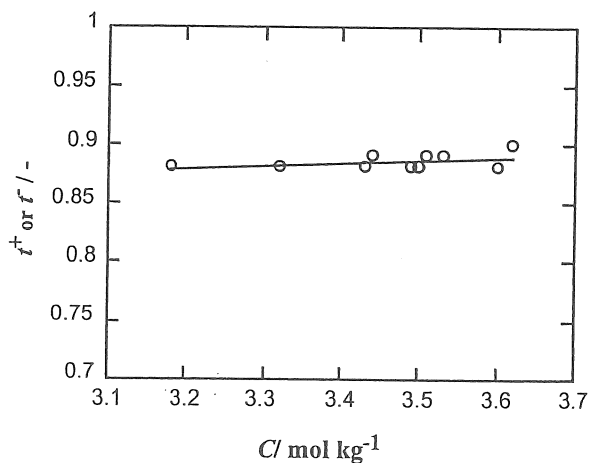


Fig.4 Relation between transport number of cation or anion and brine concentration.

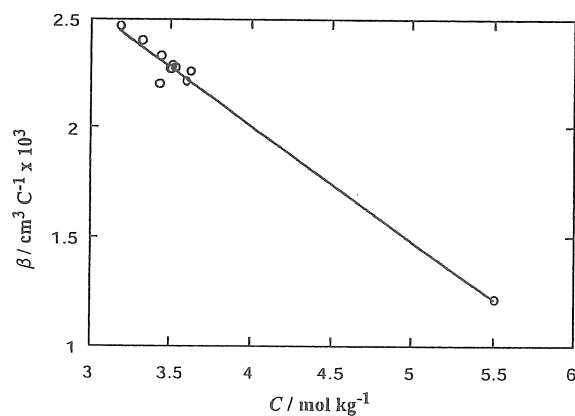


Fig.5 Relation between electroosmotic coefficient and brine concentration.

7. 飽和かん水による製塩のエネルギー消費

7. 1 晶析における水の蒸発量

膜の総括浸透係数 ($\rho = L_p RT$)⁹⁾ が小さいほど水の蒸発量（蒸発負荷）が減少し、蒸発缶蒸発エネルギーと蒸発缶設備費の低減につながる。塩が析出する限界値での蒸発水分量 (w) と蒸発缶蒸発量 (W) は、 $3.4 \text{ t(water)/t(NaCl)}$ と 85.1 t(water)/h となり、 3.6 M かん水でのそれぞれの値 4.41 と 110 より小さい⁸⁾。江原の試算⁹⁾ においても、 w の値は 3.4 M のかん水で $4.48 \text{ t(water)/t(NaCl)}$ 、飽和かん水で $2.7 \text{ t(water)/t(NaCl)}$ で、ほぼ一致した結果になった。

7. 2 消費電力

一方現状の膜で消費電力をシミュレーションすると、膜の総括浸透係数が小さくなるとともに電力原単位が上昇する。塩が析出する限界値での透析電力原単位と製塩工場の全電力原単位は、それぞれ 222 kWh/t(NaCl) 、 382 kWh/t(NaCl) であり、 3.6 M のかん水を得る海水濃縮での値 187 および 341 より高くなる。これは、浸透係数の小さい膜ほど電気抵抗が高くなるためと考えられる。電気抵抗を低く維持したまま浸透係数の小さい膜の開発が必要となる。

8. 新規イオン交換膜の開発指針

以上の結果から飽和かん水を製造するための要件をまとめると Table 4 になる。高度塩濃縮のためのイオン交換膜の要件は、電気抵抗を上げずに電気浸透係数と水の浸透係数を小さくすることであり、その目標値は Table 4 に示した通りである。

Table 4 The values required for saturated brine production

Parameters	Normal brine (3.4~3.6 M)	Saturated brine (5.5 M)
Electro-osmotic coefficient ($\beta \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{C}^{-1}$)	0.6~1	<0.6
Water osmotic coefficient ($L_p \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{N}^{-1} \text{s}^{-1}$)	1.6~3.8	0.92

電気浸透流に関しては、イオンとともに海水側からかん水側へ移動する水（水和水を含む）を減らすことであり、浸透に関しては、浸透圧差でかん水側へ運ばれる水の移動を抑えることとなる。そのためには、膜素材の選択、膜の構造制御、膜の含水率を低減させることなどが考えられる。しかし、単に含水率を低下させてもイオンの移動度低下や有効荷電密度の減少を伴う問題点がある。以上のことを念頭において以下の製膜法について検討し、それぞれの膜特性を調べた。

8. 1 結晶性ポリスチレンを基材としたイオン交換膜

シンジオタクチックポリスチレン (stPS) とアタクチックポリスチレン (atPS) の混合比を変えてキャストし、そのあとスルホン化した膜の特性を Table 5 に示す。含水率は市販のイオン交換膜 (K-101) よりむしろ高いが、イオン交換容量は同等もしくはより大きく、透過水量は同等もしくは低くなっている。とくに stPS と atPS の比が 3:7 の膜では、イオン交換容量とイオン伝導度

が市販膜より高く、透過水量が低く抑えられていることは興味ある結果である。この膜は非架橋であり、これらの特性は膜の構造に由来するものと考えられる。

Table 5 Characteristics of crystalline polystyrene membrane

	stPS=5 / at PS=5	stPS=3 / at PS=7	K-101
water content (%)	66.5	64.2	24.4
ion exchange capacity (meq./dry g)	1.54	2.03	1.55
water permeability (g/h)	0.16	0.07	0.12
ionic conductivity (mS/cm)	26.9	73.1	59.4

8. 2 ポリエチレン多孔膜へのポリイオンの埋め込み

多孔質のポリエチレン膜にポリスチレンを埋め込んでスルホン化した陽イオン交換膜と4級ピニルピリジンまたはクロロメチルスチレンを埋め込んでアミノ化した陰イオン交換膜について、含水率の異なる膜の特性を Table 6 に示す。水の透過量は市販膜に比べて小さく、含水率が小さくても荷電基が適量導入されているので固定イオン濃度は高く維持されている。また、荷電基が均一に分布した膜 (K-HOM, A-4VP) が作製できている。

Table 6 Characteristics of porous polyethylene membrane

	type	w_w (wt%)	IEC (meq./g dry)	C_x (mol/L)	d (μm)	L_p ($\text{L}/\text{m}^2 \text{ h MPa}$)
Cation Exchange Membrane	K-HTR1	3.5	0.28	7.9	50	N.A
	K-HTR2	6.1	0.41	6.3	50	N.A
	K-HTR3	16	0.41	3.3	50	N.A
	K-HTR4	27	0.67	1.9	50	N.A
	K-HOM1	6.7	0.62	8.6	50	N.A
	K-HOM2	15	1.5	8.5	50	0.34
	K-HOM3	40	2.9	4.2	50	5.8
Anion Exchange Membrane	K-501	30	1.5	5.5	170	-
	A-4VP1	9	0.58	5.9	50	N.A
	A-4VP2	11	0.71	5.6	50	0.13
	A-4VP3	22	0.77	2.7	50	0.89
	A-CMS1	14	0.8	4.5	50	0.21
	A-CMS2	12	0.67	4.9	50	0.15
	A-CMS3	6	0.42	6.2	50	N.A
A501	26	1.4	5.4	140	-	

w_w : water content, IEC: ion exchange capacity, C_x : fixed charge density,

d : thickness of membrane, L_p : hydraulic permeability

8. 3 膜の設計

以上のように従来のイオン交換膜のように架橋せずに水の透過を抑制し、イオン移動度を維持する試みを行った。電気抵抗を低くするためには、①可塑剤や増粘剤などの第3の物質を入れない、②布を入れずに膜の強度を維持し、出来るだけ膜厚を小さくする、③高濃度かん水に接する側に荷電基密度が高く高架橋の膜、あるいは高濃度塩溶液に接すると含水率が低くなるフルオロカーボン系膜との複合膜を作製する、④フルオロカーボン系膜で表面コーティングする、など総合的な検討が必要である。

9. 海水濃縮システムの設計指針

9. 1 逆浸透/電気透析ハイブリッドシステム

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できれば効率が高まる。その際、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。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℃の高温で操作すると約4倍の移動流束が得られることがわかった。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。ただし、高温・高電流密度で操作すると電気浸透と濃度差による浸透流も上昇することが問題点であり、かん水濃度をどこまで高くできるかの詳細な検討が必要である。

9. 2 実用システムの設計

電気透析槽のスペーサーの改良によって限界電流密度を大きくすることが出来る。すなわち、太い繊維で、全体の厚さを薄く、しかも空隙率が大きくなるように編んだスペーサーがよい。いづれにしても、膜表面濃度分極層を破壊するための新しい発想が要求される。

引用文献

- 1) 谷岡明彦, 海水誌, 53(1), pp.12-17 (1999)
- 2) 糸井 滋, 膜分離プロセスの設計法, 日本膜学会編集, 喜多見書房, pp.51-50 (1985)
- 3) A.Yamauchi, J.Tateyama, B.Etoh, M.Takizawa, Y.Sugito and S.Do, *J. Membr. Sci.*, 173, pp.275-280 (2000)
- 4) T.Fukuda and A.Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 73(12), pp.2729-2732 (2000)
- 5) 田中良修, 海水誌, 38(5), pp.257-282 (1985)
- 6) K.Hirayama, F.Hanada, T.Sata, and Y.Mizutani, 7th Symposium on Salt, Vol.II, pp.53-58(1993)
- 7) 山内 昭, 江原 亮, 吉田章一郎, 海水誌, 57(2), pp.128-133 (2003)
- 8) 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)
- 9) 江原 亮, 海水誌, 53(1), pp. 25-29 (1999)

Development of Salt Production System Based on Highly Concentration of Seawater

Shoichiro YOSHIDA¹, Akihiko TANIOKA², Akira YAMAUCHI³,

Hirofumi MIYOSHI⁴ and Leo EHARA⁵

¹Institute of Industrial Science, University of Tokyo, ²Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, ³Graduate School of Science, Kyushu University,

⁴Research Institute of Advanced Science and Technology, University of Osaka Prefecture,

⁵IEM 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 a present electrodialysis 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, the conventional membrane parameters such as electroosmotic coefficient, β and filtration coefficient, L_p were rearranged on the basis of fundamental physicochemical units about the ion exchange membranes and summarized. On the other hand, the salt producing data in electrodialysis were analyzed from basic physicochemical aspect and the factors controlling the effective salt enrichment were investigated. It turned out that the electroosmotic coefficients play an important role in electrodialysis and the value required for saturated brine concentration was proposed that the β and L_p were $0.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ and $0.92 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively.

Novel ion exchange membranes based on a crystalline polystyrene and a porous polyethylene embedded polyelectrolyte, polystyrene sulfonate or polyvinylpyridine, have been fabricated. These non-bridged membranes gave low water permeability and high ionic conductivity and will be useful for the highly concentration of seawater.