
助成研究報告書

理工学プロジェクト研究

(2011－2013年度)

海水総合利用プロセス開発におけるボトルネック的課題の検討

Studies on Bottleneck Problems in the Process Development for Comprehensive
Utilization of Seawater

The Salt Science Research Foundation
Project Research Report

平成27年3月



公益財団法人
ソルト・サイエンス研究財団

プロジェクト研究報告書 目次

理工学分野

11A-13A 海水総合利用プロセス開発におけるボトルネック的課題の検討

1	まえがき	
	市村 重俊 (神奈川県立工科大学)	1
2	海水総合利用プロセスにおける膜ファウリング対策とナノろ過法の適用性の検討 (11A1-13A1)	
	市村 重俊 (神奈川県立工科大学)	7
3	スケーリング対策と海水資源利用を目指した溶存カルシウム・マグネシウムの回収と 高品位化 (11A2-13A2)	
	松本 真和 (日本大学)	21
4	ハイブリッド型太陽熱脱塩装置と逆電気透析装置との持続可能なリサイクルシステムの 構築 (11A3-13A3)	
4.1	太陽電池とのハイブリッド型膜蒸留脱塩装置 (PV/MD) の性能評価	
	村瀬 和典 (中央大学)	35
4.2	逆電気透析 (RED) システムの開発とその有効性の評価	
	比嘉 充 (山口大学)	49
4.3	ハイブリッド型膜蒸留脱塩装置 (PV/MD) と逆電気透析装置 (RED) とを組み込んだ 海水利用プロセスの有効性の検討	
	村瀬 和典 (中央大学)、比嘉 充 (山口大学)	57

CONTENTS

PROJECT RESEARCHES OF PHYSICAL SCIENCE, ENGINEERING

11A – 13A Studies on Bottleneck Problems in the Process Development for Comprehensive Utilization of Seawater

1	Forword	
	Shigetoshi Ichimura (Kanagawa Institute of Technology)	3
2	Membrane Fouling in Integrated System for Complete Usage of Seawater Resources and Applicability of Nanofiltration (11A1 – 13A1)	
	Shigetoshi Ichimura (Kanagawa Institute of Technology)	2 0
3	Recovery and Upgrading of Calcium and Magnesium for Scaling Prevention and Utilization of Seawater Resources (11A2 – 13A2)	
	Masakazu Matsumoto (Nihon University)	3 3
4	Processing of a Sustainable Recycle System with a Hybrid Solar Distillator and a Concentration Cell by Reverse Electrodialysis (11A3 – 13A3)	
4 . 1	Evaluation on a Solar-Driven Membrane Distillator Hybridized with a Photovoltaic Panel (PV/MD)	
	Kazuo Murase (Chuo University)	4 7
4 . 2	The Development of a Reverse Electrodialysis (RED) System and Evaluation of the Feasibility	
	Mitsuru Higa (Yamaguchi University)	5 6
4 . 3	Integrated Sea Water Technologies with a Solar-Driven Membrane Distillator Hybridized with a Photovoltaic Panel (PV/MD) and Reverse Electrodialysis (RED)	
	Kazuo Murase (Chuo University) , Mitsuru Higa (Yamaguchi University)	6 4

まえがき

市村 重俊

プロジェクトリーダー

神奈川工科大学応用バイオ科学部准教授

海水を利用する産業は淡水化、製塩など多岐にわたる。淡水化では海水の約 40%の水を、製塩では海水中の塩分の約 30%を回収している。現状ではそれぞれが独立して運用されており、水が除かれた濃縮海水と塩分が除去された希釈海水が排出されている。このような淡水化と製塩プロセスのハイブリッド化を志向すると、有用成分の濃縮を含め今後の海水資源利用の可能性も高まるものと考えられる。しかし、こうしたハイブリッドプロセスを構築しようとする場合、これまで個別に実用化してきた場合とは異なり、新たな解決すべき課題がいくつか想定される。本プロジェクト研究では、海水総合利用プロセス開発におけるボトルネック的課題の検討、すなわち、膜ファウリング対策、スケール対策、消費電力を低減するためのエネルギー利用技術について検討を行った。

市村は、膜ファウリング対策として、(1)前処理用耐ファウリング性膜の開発にあたり、海水の前処理として利用が増加している精密ろ過膜(MF 膜)に対して表面処理の有効性を検討した。MPC ポリマーの一種である PMSi91 を用いてセラミック製 MF 膜の表面処理を行ったところ、処理膜がバイオフィウリングに対して高い耐性を示した。さらに分画性を向上させるため表面処理条件の影響を検討した結果、透水性の低下は見られたものの、耐ファウリング性を維持したまま孔径 50 nm の膜の分画分子量を UF 膜レベルの数千程度にすることに成功した。次いで(2)海水処理へのナノろ過膜(NF 膜)の適用性について、有機物によるファウリング対策とスケ-

ール対策が同時に可能になる NF 膜を用いた海水の前処理、および、NF 膜を用いた RO 濃縮海水の処理を想定し、市販 NF 膜の性能評価を行った。人工海水による性能評価では、膜によって二価イオンに対する阻止性が変化した。一方、人工海水を連続的に濃縮した結果、濃縮の進行とともにスケールリングが発生し、膜の性能が低下した。NF 膜の適用には、それ自身のファウリング対策とスケール対策が必要となるなど課題は多いが、特に二価イオンの分離濃縮に対しては有望であり、想定される複数のプロセスについてその課題を整理した。

松本らは、スケール対策として、溶存 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ の分離・回収法を確立するとともに、海水資源利用に向けた Ca 塩、 Mg 塩の合成、高品位化が可能なプロセスの開発の検討を行った。模擬濃縮海水から CO_2 マイクロバブルの導入によって回収した CaCO_3 のリン酸および水酸化処理によりアパタイト類を生成させる二段プロセス、および模擬濃縮海水へのリン酸・水酸化処理を行う一段プロセスについて検討を行った結果、二段でのアパタイト製造プロセスでは、(1)模擬濃縮海水に CO_2 気泡を供給した場合、 MgCO_3 は生成せず、 CaCO_3 のみ生成する、(2) CO_2 気泡の微細化によりアラゴナイト型 CaCO_3 微粒子の生成効率が增大する、(3)水溶液中に懸濁させた CaCO_3 は pH が 7.0 でのリン酸・水酸化処理によりヒドロキシアパタイト(HAP)に転換されることを明らかにした。一方、一段での HAP プロセスでは、模擬濃縮海水にリン酸・水酸化処理を行った場合、水溶液 pH が 4.7 以上の領域では HAP が生成し、pH の増加に伴い HAP の生

成速度および結晶性が増大する知見を得た。さらに、Ca 回収後の模擬濃縮海水を利用した炭酸マグネシウムの晶析現象において、炭酸イオンの供給手法、水溶液 pH および水溶液温度の影響について検討を行った結果、(1) CO₂ 微細気包供給下での塩基性炭酸マグネシウム生成量はミリサイズの気包供給および液相混合に比べ増大し、60 min での CO₂ 基準の転化率はほぼ 100%に達する、(2) CO₂ 微細気包供給下において、水溶液 pH を 8.0、水溶液温度を 333 K まで増加させると核発生誘導期が短縮し、塩基性炭酸マグネシウムの選択率が增大する、(3) CO₂ 微細気包供給により塩基性炭酸マグネシウム微粒化が図れることが確認された。

村瀬は、消費電力を低減するためのエネルギー利用技術について、太陽エネルギーの光電効果と熱効果とを同時に活用できる太陽電池パネルと膜蒸留型脱塩装置とをダイレクトに複合化した装置 (PV/MD) の性能評価を行い、その有効性を検討した。また、ハイブリッド装置の効率向上のために、高光電変換効率で、冷却効果が貢献する変換効率への温度依存が高い多結晶型パネルの選定、高造水効率に向けた二重効用型膜蒸留装置の効果も検討した。その結果、二重効用化は造水効率に貢献するものの、逆にパネル裏面の蓄熱性を高めるため、太陽電池の冷却効果は望めない結果が得られたので、装置面積当たりの造水性能は劣るものの、一段式の膜蒸留装置が最適であった。また、ハイブリッド装置の構成や最適な操作条件を検討するために、一次元の物質及び熱収支による数値シミュレーションモデルを構築し、パラメーターの影響を検討した。さらに、製塩・脱塩プロセスなど海水利用プロセスとの複合化を想定して、濃縮装置や予熱装置としての操作条件に関しても数値解析により検討を行い、複合化プロセスに求め

られる性能を得た。

また、比嘉は、逆電気透析 (RED) 発電が直接濃度差エネルギーを電力に変換するため変換ロスが少なく、低エネルギー密度の海水における優位性が高いと報告されていることから、システムの実用化に向け、2 種類のイオン交換膜を用いて種々の運転条件下で発電特性評価を行い、その有効性を評価した。その結果、市販イオン交換膜で、0.58 W/m² の出力密度が得られ、膜対数の増加と、膜間距離の低減により、出力密度が増加することが示された。

さらに、村瀬と比嘉は、海水の総合利用プロセスとして、濃縮装置の ED や脱塩装置の RO 及び ED と RO の複合化プロセスと PV/MD 及び RED の複合化プロセス案を提案し、ED と PV/MD 及び RED PV の性能を重視して脱塩よりも低濃縮装置として PV/MD の操作条件や自然エネルギーの年間発電量と同等のエネルギー回収に必要な RED の運転状況などを試算した。PV/MD と RED の性能評価によって、持続可能で再生可能な海水資源およびエネルギー回収プロセスとしての有効性を示した。また、代替エネルギープロセスとして複合化や実用化にむけて最も重要であるコスト低減に向けて、膜開発や長期運転における膜性能劣化、PV/MD 及び RED のスケールアップなど今後の克服すべき課題を提示した。

本プロジェクトにより、海水総合利用プロセス開発におけるボトルネック的課題 3 題について、研究の進展が見られる一方、それぞれの課題についてさらに解決すべき問題点が明らかとなっている。プロジェクト終了後の研究の続行により、それらの問題点が解決されて、海水の総合利用プロセスが実用化されることが期待される。

Foreword

Shigetoshi Ichimura

Project Leader

Associate Professor, Kanagawa Institute of Technology

There are a wide range of industry including the desalination and the salt manufacture that are using seawater. The desalination collects approximately 40 % of water in seawater and the salt manufacture collects 30 % of salt in seawater. As each industry is independently managed under the present conditions, the concentrated seawater by the desalination and the diluted seawater by the salt manufacture are exhausted. The hybrid of the desalination and the salt manufacture process promotes to utilization of seawater including of other useful ingredients. However, some new problems should be settled when such a hybrid process would be built. In this project study, “Studies on Bottleneck Problems in the Process Development for Comprehensive Utilization of Seawater”, examination of 3 bottleneck problems such as counter-plan of membrane fouling, scaling and reducing consumption electricity energy use technology in the process, were carried out.

Ichimura studied (1) effectiveness of the surface treatment of MF membrane, which use is increasing as pre-treatment of seawater. By the surface treatment of MF membrane using 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) polymer, the treated membrane showed a high anti-fouling ability. Furthermore effects of the surface treatment condition for improvement of molecular weight cut-off ability were examined. The cut-off level of MF membrane with pore size 50 nm, keeping anti-fouling ability and decreasing permeability became equal to the UF membrane of ca. thousands molecular cut-off level by the treatment. (2) For pre-treatment of seawater and concentrated seawater by RO using NF membrane for both anti- organic fouling and anti-scaling, the ability of NF membranes on the market were examined. Permeability of the divalent ion varied in each membrane in the assessment of efficiency using artificial seawater. On the other hand, scale occurred with successive concentration of artificial seawater and the ability of the membrane was decreased. There are problems for application such as fouling and scaling, however NF membrane seems to be hopeful especially for separation of divalent ion.

Matsumoto et al. studied the recovery and upgrading method of Ca and Mg in systems for utilization seawater resources based on the desalination and salt production process to prevent scaling in reverse osmosis (RO) and electro dialysis (ED) units. As a two-stage process of Ca^{2+} recovery, CaCO_3 generation using the dissolved Ca^{2+} ion in the brine solution and CO_2 bubbles, and conversion to HAP were examined. Additionally, in order to simplify and facilitate the process, the one-stage process of HAP generation including treatment of phosphoric acid and hydroxide was also investigated. The experimental results in a

two-stage process are as follows; 1-1) when CO₂ bubbles were continuously supplied to the brine solution, only CaCO₃ was crystallized, 1-2) aragonite fine particles were produced by minimizing bubble size, 1-3) the suspended CaCO₃ particles in the solution were almost converted to HAP with and treatment of phosphoric acid and hydroxide at a solution pH of 7.0. Moreover, the following results were obtained by examination about one-stage process of HAP generation, 1-4) When the brine solution was treated using with phosphoric acid and hydroxide, HAP was generated in the range over 4.7 solution pH. Furthermore, the effects of CO₃²⁻ feeding method, solution pH and temperature on reactive crystallization of MgCO₃ in the removed Ca²⁺ brine solution can be summarized as follows; 2-1) when CO₂ minute-bubbles were continuously supplied to the removed Ca²⁺ brine solution, the produced moles of 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O was higher than that obtained with milli-sized bubble method and solution mixing methods, and the selectivity reached to 100%, 2-2) nucleation and crystallization of 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O in minute-bubble method were enhanced with an increase in solution pH and temperature, 2-3) the production of 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O fine crystals was accelerated by using minute-bubble method.

Murase studied a solar-driven membrane distillator hybridized with a photovoltaic panel (PV/MD) simultaneously utilize the photovoltaic and thermal energy of solar for reducing consumption electricity energy use technology in the process. A double effect membrane distillator with a photovoltaic panel (PV/MEMD) was also investigated in the laboratory test using a solar simulator in order to improve the distillate productivity. The improvement of MD was a negative factor for electric conversion efficiency due to the reduced cooling effect of cell temperature by MD. The electrical conversion efficiency primarily contributes to advance energy saving efficiency due to the electric power generation efficiency for a conventional power plant. Case studies of a single PV, PV/MD without flow rate, PV/MD without a phase change, PV/MD and PV/MEMD with parallel or counter flow were experimentally and numerically facilitated for the validity of hybridization of PV with MD. The optimal condition of PV/MD depends on salinity and the flow rate of sea water. PV/MD is classified into desalination device but functions as a salt concentrator at the low concentrate ratio for the emphasized electric generation. The integrated processes of PV/MD with seawater technologies driven by electric power, ED or RO were estimated for the total utilization of seawater technologies.

Higa evaluated the potential of commercial IEMs (ion-exchange membranes) and poly (vinyl alcohol) (PVA)-based IEMs for application in RED (reverse electro dialysis). The basic transport properties for RED operation: the membrane resistance and ionic selectivity of the IEMs were measured by using conventional methods. The open circuit voltage of the RED system decreases with decreasing the concentration ratio between the seawater and the river water side solutions (r) because the electromotive force across the CEMs and AEMs decreases with decreasing r . The inner-electrical resistance of the system increases with increasing r because the electrical resistance at the river water side of the system increases with r . Therefore, the maximum power density, P_{MAX} of the commercial IEMs was 0.58 W/m² when r was about 20. P_{MAX} of the PVA-based IEMs was lower than that of the commercial IEMs because of the effect of the internal concentration polarization of the support layer of the PVA-based IEMs on the decrease in the

effective concentration ratio between the seawater and river water sides.

Furthermore, Murase and Higa proposed integrated process such as ED with PV/MD, RO with RED and PV/MD, ED with RED and PV/MO, and ED-RO with RED and PV/MD. PV/MD operating condition and RED driving condition of each process was calculated. They showed the effectiveness of recovery process for sustainable and recyclable of seawater resources and energy and also the problem for cost reduction that should be overcome such as membrane deterioration in long-term driving PV/MD and RED and scale up of PV/MD and RED.

By this project, there is the progress of the study about three problems of the bottleneck in the process development for comprehensive utilization of seawater. On the other hand, the problems that should be settled in each bottleneck more become clear. By the continuation of the study after the project end, it is expected that those problems are solved and the process for comprehensive utilization of seawater is put to practical use.

海水総合利用プロセスにおける膜ファウリング対策とナノろ過法の適用性の検討

市村 重俊

神奈川工科大学応用バイオ科学部

概要 近年の水問題や資源問題に関連し、各国で海水利用技術の開発が進められている。日本では、逆浸透膜(RO膜)による海水淡水化プロセスとイオン交換膜(IE膜)による電気透析製塩プロセスをハイブリッド化した海水総合利用プロセスが提案されている。これは、膜分離法、晶析法、吸着法などの各種分離操作から構成されており、その実現にはこれら要素技術の確立とフローの最適化が課題となる。本研究では、海水総合利用プロセスの中心となるRO膜やIE膜のファウリングに対して(1)前処理用耐ファウリング性膜の開発、(2)海水処理へのナノろ過膜(NF膜)の適用性の検討を行った。

(1)では、海水の前処理として利用が増加している精密ろ過膜(MF膜)や限外ろ過膜(UF膜)に対して、表面処理の有効性を検討した。ここでは、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)と3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン(MPTS)の共重合体(MPC: 90 mol%, MPTS: 10 mol%)であるPMSi91を用いてセラミック製MF膜の表面処理を行った。緑膿菌を用いたバイオフィーム形成試験では、処理膜がバイオフィウリングに対して高い耐性を示した。また、多糖類(アルギン酸ナトリウム)とタンパク質(パパイニン)を用いたファウリング試験により耐ファウリング性も確認された。ただし、基材の孔径がファウリング物質に比べ大きい場合は、細孔内部の閉塞が生じ表面処理の効果が見られなかった。また、短時間の表面処理を行った膜では、透水性を低下させることなく分画性能が向上した。さらに分画性を向上させるため表面処理条件の影響を検討した結果、透水性の低下は見られたものの、耐ファウリング性を維持したまま孔径50 nmの膜の分画分子量をUF膜レベルの数千程度にすることに成功した。

(2)では、有機物によるファウリング対策とスケーリング対策が同時に可能になるNF膜を用いた海水の前処理、および、NF膜を用いたRO濃縮海水の処理を想定し、市販NF膜の性能評価を行った。使用した三種類のNF膜は、その分画分子量からいずれもふるい効果による有機物除去に有効と考えられた。人工海水による性能評価では、膜によって二価イオン(カルシウムイオン、マグネシウムイオン、硫酸イオン)に対する阻止性が変化した。一方、人工海水を連続的に濃縮した結果、濃縮の進行とともにスケーリングが発生し膜の性能が低下した。NF膜の適用には、それ自身のファウリング対策とスケール対策が必要となるなど課題は多いが、特に有機物の分離濃縮に対しては有望であり、想定される複数のプロセスについてその課題を整理した。

1. 研究目的

世界的な水不足により、逆浸透法(RO)による海水淡水化技術があらためて注目されている。同時に、閉鎖海域では、淡水化の副産物として排出される大量の濃縮海水とそれに含まれる各種薬品による環境影響が問題になっており¹⁾、RO濃縮海水の活用が重要な課題となっている²⁾。一方、資源不足が深刻な日本では以前からRO

濃縮海水に対する関心が高く、さまざまな検討がなされてきた³⁻⁴⁾。ROによる海水淡水化プロセスと電気透析法(ED)による製塩プロセスをハイブリッド化した海水総合利用プロセスもその一つである⁵⁻⁶⁾。実現には資源回収技術の確立など依然として多くの課題があるが、取水した海水の有効利用につながる前処理法も重要と考えられる。

ROプロセスでは、膜の高性能化とエネルギー回収技

術の発達により大幅なコスト削減が実現したが、ファウリング対策によってさらなる改善が見込める。RO 膜および ED で利用されているイオン交換 (IE) 膜はいずれも、濁質や有機物質による汚染と、CaCO₃、Mg(OH)₂、MgCO₃、CaSO₄ などのスケール成分による汚染を考慮する必要がある。濁質とスケール成分については従来法での処理が可能であるが、有機物質に関しては、RO 膜のファウリング対策としてより厳しい前処理が必要となっている。

海水総合利用プロセスにおける複雑な資源回収の実現には、精密ろ過 (MF) 膜やそれよりも孔径が小さい限外ろ過 (UF) 膜による前処理が必要になると予想される。実際、近年は UF 膜の適用例も報告されている⁷⁾。また、篩い効果の他に静電効果による分離が期待されるナノろ過 (NF) 膜が適用できれば、有機物とともにスケール成分であるの分離が可能となるため、RO 膜と IE 膜のファウリングおよびスケール対策だけでなく、新たな資源回収法の開発も期待される。想定される NF の適用例を **Table 1** に示す。

一方、低分子量物質の分離のために、用いる膜の孔径を小さくすれば、高い操作圧力が必要となり、単位圧力あたりの透過係数 (単位圧力あたりの透過流量) は低下する。したがって、必要な分離性を持ちつつ透過性が高い、さらに耐ファウリング性に優れたより高性能な膜の開発が必要と考えられる。

本研究では、海水の前処理膜のファウリング対策として 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine ポリマー (以下 MPC ポリマー) による表面処理⁸⁾の効果を検討すること、また、NF 膜の適用性を明らかにすることを目的とする。

2. 研究方法

2.1 MF 膜の表面処理と性能評価試験

公称孔径 50、100、200、500 nm の管状シラス多孔質ガラス膜 (SPG テクノ社製、以下 SPG 膜) を基材膜として MPC ポリマーによる表面処理を行った。MPC ポリマーには 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランとの共重合体である PMSi91 を用い、膜表面のシラノール基とのシランカップリング反応により処理を行った⁸⁾ (**Fig. 1**)。

まず、酸処理した SPG 膜を特級エタノールで濃度調整した PMSi91 溶液に浸し、これをエタノール雰囲気下で 20 分間乾燥後、安定化处理、親水化处理を行い MPC 処理膜とした。処理条件として、処理時間、ポリマー濃度、pH 等の影響を検討した。処理後の状態は XPS および SPM 観察で分析した。また、緑膿菌をモデル細菌として培養液中に孔径 200 nm の平膜を浸漬し、所定時間経過後、FITC 複合コンカナバリンによる多糖染色とエチジウムブロマイドによる核染色の処理後 CLSM 観察を行い、耐バイオフィアウリング性の評価も行った。透過試験は、25°C に温調した供給液を一定流量で循環させる定圧クロスフロー

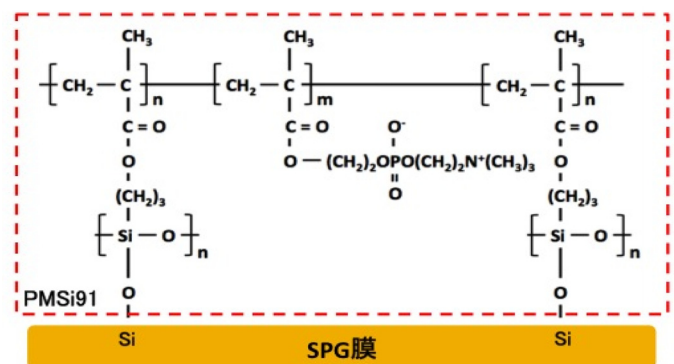


Fig. 1. Surface modification with PMSi91

Table 1. Application of NF for seawater treatment

Feed for NF		Product of NF	post NF
Sea water →	NF →	low scalant and low organic foulant	RO
			ED
			NF
RO → Brine → ED → dilute →	NF →	concentrate of divalent ions without SO ₄ ²⁻	Cr

方式で行い(Fig 2)、透過流束 J_v とみかけの阻止率 R_{obs} を測定した。表面処理の影響を明らかにするため、多糖類の Pullulan とポリスチレンラテックス(以下 PSL)を利用して溶質サイズ、圧力、線速、電解質濃度が膜性能に及ぼす影響を検討した(Table 2)。また、多糖類のアルギン酸ナトリウムとタンパク質のパパインを用いたファウリング試験も行った。

2.2 NF 膜の性能評価試験

使用した NF 膜を Table 3 に示す。素材は NTR-7450 がスルホン化ポリエーテルスルホン (SPES)、NTR-729HF および NTR-7250 がポリビニルアルコール系ポリアミド (PVA-PA) である。

膜性能は、流通式攪拌セルによる定圧ろ過実験により透過流束 J_v と見かけの阻止率 R_{obs} で評価した。水温は 25°C、操作圧力は 7450 膜および 729HF 膜では 1 MPa、7250 膜では 2 MPa とした。NF 膜の篩い効果を検討するため、グルコース、スクロース、ラフィノース、PEG1000 (平均分子量 1,000)、Dextran4 (平均分子量 4,000)、Dextran8 (平均分子量 8,000) の中性溶質を利用して分画性能を評価した。また、電解質に対する分離性能は、10 mM の NaCl 溶液、人工海水等を用いた。人工海水の組成を Table 4 に示す。RO 濃縮水は海水の 2.4

倍濃縮を想定した。膜の性能を安定させるため、実験開始後 2 時間以降の透過液を分析した。単成分溶質の濃度は TOC と電気伝導度計により、アニオン濃度はイオンクロマトグラフィーにより、カチオン濃度は ICP により定量した。また、NF 膜のファウリング性について検討するため、ファウリングモデル物質としてアルギン酸ナトリウムを純水または模擬海水に 1、5、10 ppm の濃度で加え透過試験を行った。

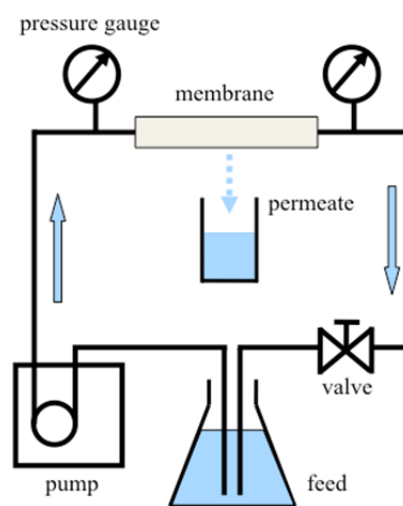


Fig. 2. Apparatus for filtration experiments

Table 2. Solute for filtration experiments

		MW	diameter [nm]
Pullulan (Showa Denko)	P100	100K	18 *
	P200	212K	27 *
	P400	380K	36 *
PSL (Thermo Scientific)	20nm STD	—	21 **

* estimated from MW

** nominal value and result by DLS measurement

Table 3. Nanofiltration membrane

	NTR7450	NTR729HF	NTR7250
Material	SPES	PVA-PA	
MWCO [Da]	1000	300-400	
L_p [$m s^{-1} Pa^{-1}$]	2.4×10^{-11}	1.5×10^{-11}	1.0×10^{-11}
NaCl R_{obs} [-]	0.61	0.77	0.88

Table 4. Composition of Seawater

	concentration [g/kg]					
	SO ₄	Ca	Mg	Cl	Na	K
Artificial Seawater	2.61	0.40	1.27	18.96	10.55	0.35
RO Brine	6.26	0.96	3.05	45.50	25.32	0.84

3. 結果と考察

3.1 MPC ポリマー処理膜の性能評価

濃度 0.2% のポリマー溶液で処理した膜を用いて XPS および SPM 分析を行った。XPS の分析結果を **Table 5** に示す。これにより MPC ポリマー由来の窒素とリンが確認された。ただし、一部のサンプルでは未検出のものも見られた。60 分処理した

孔径 50 nm の管状膜を走査型プローブ顕微鏡 (SPM) により観察した結果を **Fig. 3** に示す。処理膜 (b) は基材膜 (a) に比べ凹凸が細かく高低差が小さくなり、処理により細孔構造に変化が生じることが確認された。

ポリマー溶液濃度を 0.02 wt% とし表面処理を行った孔径 0.05 および 0.5 μm の膜の透水性を **Fig. 4** に示す。いずれの

Table 5. Results of XPS analysis

membrane	time [min]	Atomic Conc %						
		C	O	Si	N	P	N/P	
0.2 μm (flat)	0	19.1	65.7	15.2	0.0	0.0	—	
	60	front	46.1	40.1	13.2	0.3	0.4	0.8
		back	37.5	41.7	15.2	2.3	3.3	0.7
	120	front	35.1	45.8	16.8	0.9	1.5	0.6
		back	65.2	27.0	6.1	0.9	0.9	1.0
	0.05 μm (tubular)	0	0.7	82.4	16.9	0.0	0.0	—
60		outer	21.9	53.3	22.6	0.6	1.6	0.3
		inner	72.5	23.8	3.3	0.1	0.3	0.5
120		outer	19.4	55.7	22.5	0.8	1.8	0.4
		inner	76.8	20.2	3.0	0.0	0.0	—
120		outer	65.3	27.7	6.2	0.5	0.4	1.0
	inner	22.0	58.3	17.4	0.6	1.7	0.3	

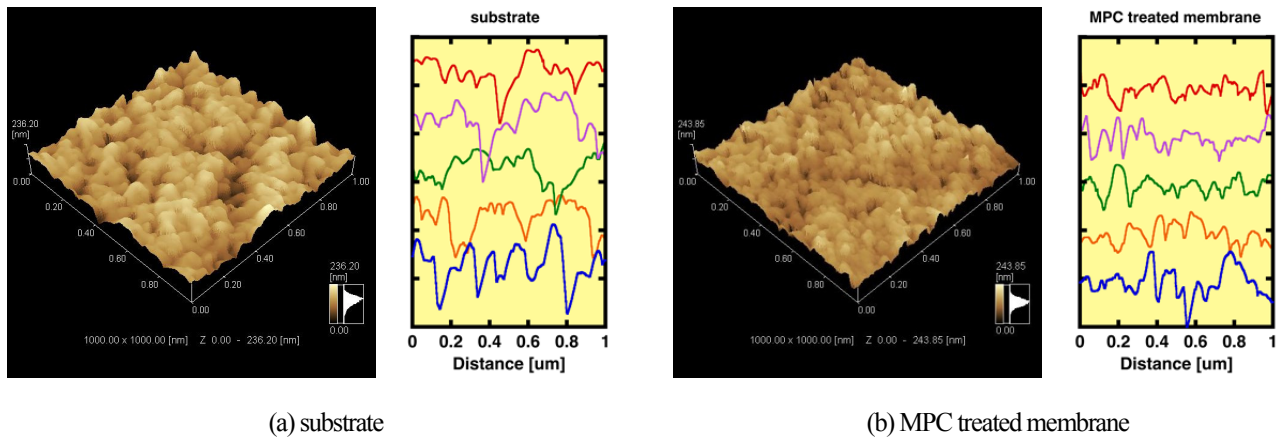


Fig. 3. Results of surface observation by SPM

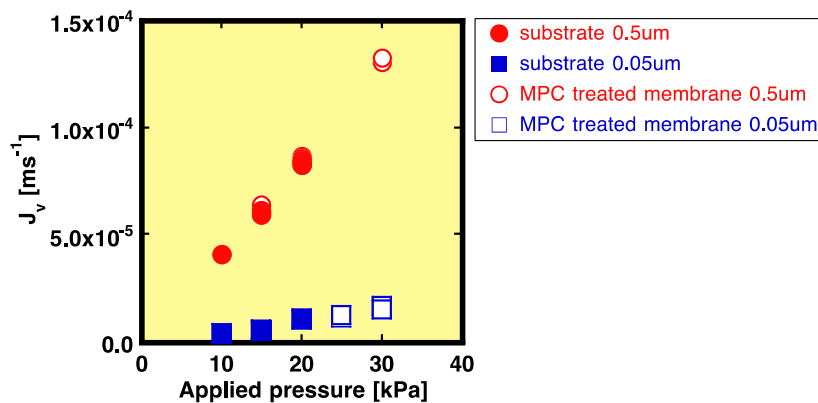


Fig. 4. Effect of surface treatment on pure water permeability

孔径においても基材膜と処理膜で同程度の透過流束を示し、表面処理による変化は見られなかった。これは、ポリマー層が水の透過抵抗にならないことを示しており、MPCポリマーによる表面処理の大きな特長である。

上記の孔径が異なる膜を利用して 1,000 ppm のアルギン酸ナトリウム水溶液を用いたファウリング試験を行った。結果を Fig. 5 に示す。孔径 0.05 μm の MPC ポリマー処理膜は、未処理の基材膜に比べ若干ではあるが高い透過流束を維持し、多糖類によるファウリング抑制に効果があることが確認された。

一方、孔径 0.5 μm の膜では、処理の有無によらず透過流束が低下した。圧力を一定として膜面流速のみを変化させた結果を Fig. 6 に示す。流速を低下後に増加させても透過流束に大きな変化が見られなかったことから、細孔内部の閉塞が透過流束の低下の原因と考えられた。これは、表面処理の効果を検討する場合、孔径によるファウリング機構の変化も考慮する必要があることを示している。

以下では、表面処理の効果が確認された孔径 0.05 μm (50

nm) の膜を利用した。プルランに対するみかけの阻止率が透過流束 J_v の逆数で整理した結果を Fig. 7 に示す。MPC 処理膜は基材膜に比べ高い阻止性能を示した。これはポリマー鎖により孔径が縮小したためと考えられる。

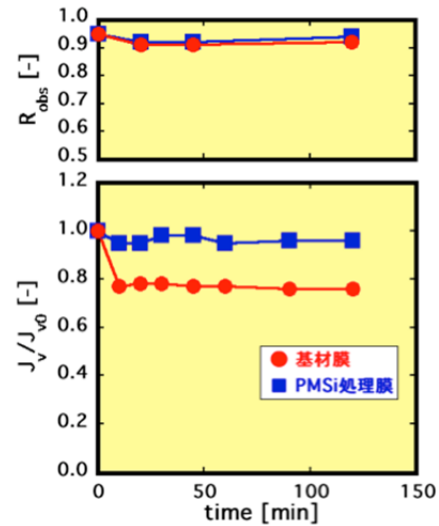


Fig. 5. Effect of surface treatment on flux and rejection of 0.05 μm pore size membrane

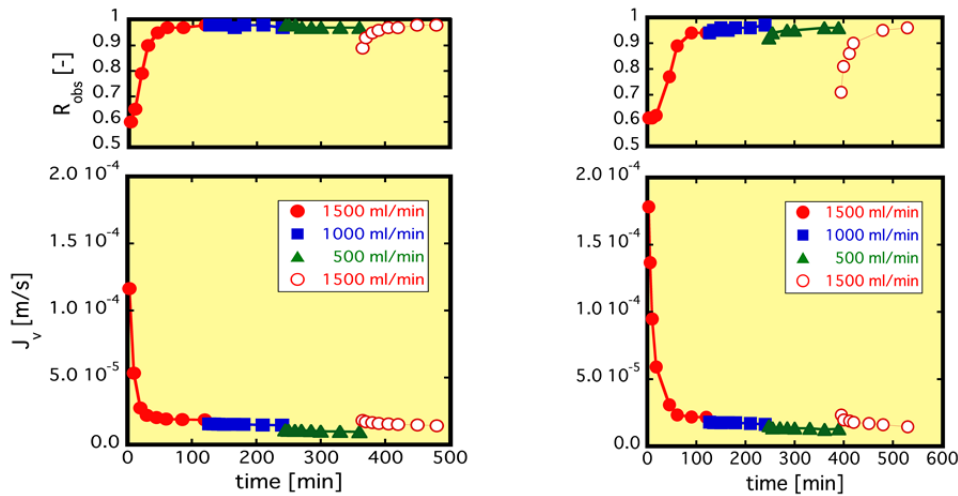


Fig. 6. Effect of surface treatment and flow rate on flux and rejection of 0.5 μm pore size membrane

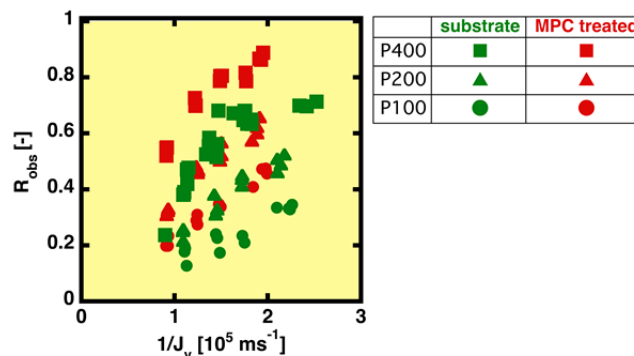


Fig. 7. Effect of flux on Robs

R_{obs} の透過流束依存性は濃度分極によるものである。そこで、濃度分極式により膜面濃度を推算し真の阻止率 R を算出した。結果を **Fig. 8** に示す。通常は透過流束 J_v の増加 ($1/J_v$ の低下) とともに R は増加する傾向を示すが、基材膜、MPC 処理膜ともに R は低下した。これは SPG 膜の表面層がアルカリエッチングにより拡大しているためと考えられる。

そこで、**Fig. 9** に示す二層モデルで細孔構造の解析を行った。この構造における輸送方程式は(1)式で与えられることから、**Fig. 8** をカーブフィッティングすることで各層の輸送係数 (σ, P) を求めた。さらに、これらを細孔モデルにより解析し各層の孔径を評価した^{9, 10)}。

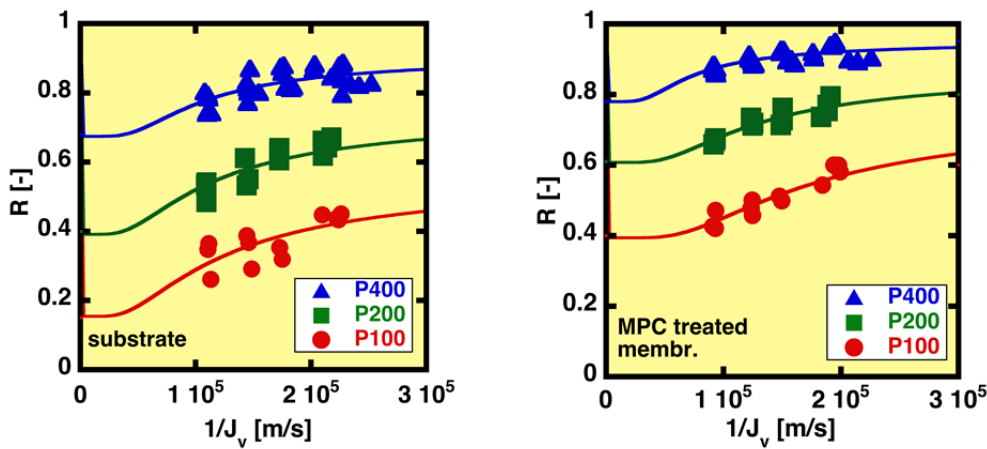


Fig. 8. Dependency of real rejection on flux

Table 6. Results of pore model analysis

	r_{pA} [nm]	r_{pB} [nm]	r_{pA}/r_{pB} [-]
substrate	50	35	1.43
MPC treated membrane	40	28	1.43

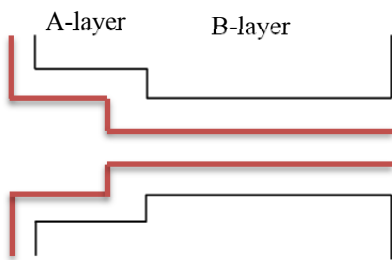


Fig. 9. Double-layer structure

$$R = 1 - \frac{(1 - \sigma_A)(1 - \sigma_B)}{(1 - F_A)(1 - \sigma_B) + F_A(1 - \sigma_A)(1 - \sigma_B F_B)} \quad (1)$$

$$\text{where } F_A = \exp\left\{-\frac{J_v(1 - \sigma_A)}{P_A}\right\}, F_B = \exp\left\{-\frac{J_v(1 - \sigma_B)}{P_B}\right\}$$

孔径の評価結果を **Table 6** に示す。A 層と B 層はいずれも MPC ポリマー処理により細孔半径 r_p が減少し、ポリマー鎖の長さは 10nm 程度と推算された。このポリマー層は、水の透過抵抗が非常に小さいことから、透過流束を維持しつつ分画性能をさらに向上させることが可能になると考えられる。

未処理の基材膜を利用して PSL の透過実験を行った結果を **Fig. 10** に示す。粒子径はプルランと同程度であるが、圧力

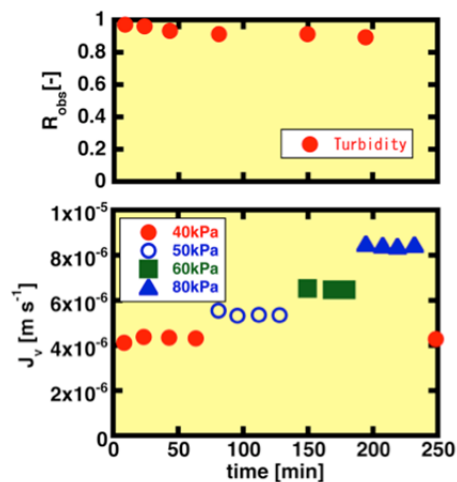


Fig. 10. Effect of applied pressure on flux and rejection for PSL

を増加させても粒子の透過性に大きな変化は見られなかった。

これは、粒子と膜間に働く静電的相互作用によるものと考えられた。そこで静電反発力を遮蔽するため、電解質として KCl を添加して実験を行った。圧力および KCl 濃度の透過流束に対する影響を Fig. 11 に、阻止率に対する影響を Fig. 12 に示す。基材膜と MPC 処理膜のいずれもファウリングによる透過流束の低下は見られなかった。基材膜では 5 mM 以上の KCl 濃度で阻止率が低下したが、MPC 処理膜ではいずれの条件

においても無添加の場合と同様であった。

以上の結果は、基材膜の高い阻止率が粒子と膜間の静電反発力によるものであることを示している。また、PSL とプルランのサイズが同程度であることを考慮すると、静電反発力が無視できる条件になれば、プルランと同様の阻止性能を示すことが予想できる。一方、MPC 処理膜では、静電反発力以上の効果がポリマー鎖により生じていると考えられる。粒子と膜表面にはいずれも電気二重層が存在する。この厚みを Debye 長の逆数(κ^{-1})として見かけ上の粒子径の増加および細孔径の

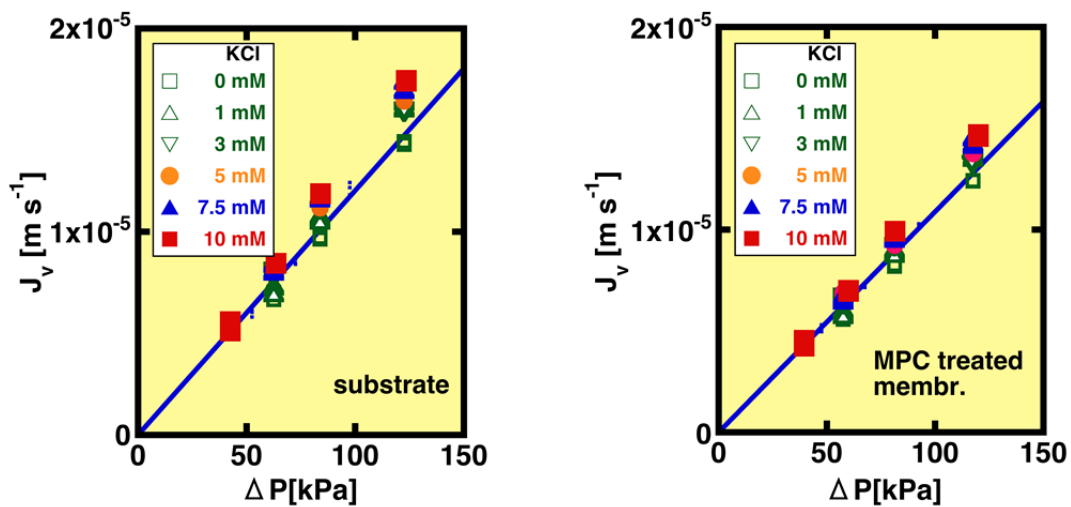


Fig. 11. Effect of KCl concentration on J_v for PSL

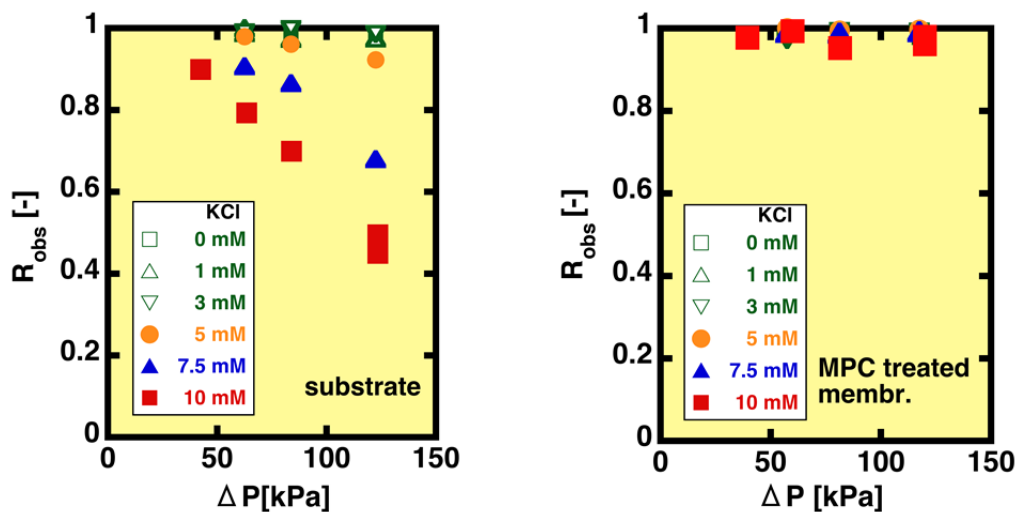


Fig. 12. Effect of KCl concentration on R_{obs} for PSL

減少として考慮すると、Table 7 のように整理できる。なお、細孔径は Table 6 で得られた値を利用した。基材膜の場合、5 mM の条件において粒子と細孔のサイズ比 q は 0.3 程度となる。MPC 処理膜では、10 mM の条件においても q がそれより大きいことから、ポリマー鎖によるサイズ排除効果が高い阻止率の要因と示唆された。

MPC ポリマーを利用した表面処理により細孔構造の制御が可能になれば非常に興味深い膜となる。そこで、孔径 50 nm の基材膜を利用し、処理条件が膜性能に及ぼす影響をあらためて検討した。ポリマー濃度を 0.5 wt% とした場合の 24 時間処理膜の透水性能を Fig. 13 に示す。この場合、基材に比べ透過性が大きく低下した。特に、水分および pH 調整を行った場合にその傾向が顕著に表れた。

水分および pH 調整を行わない条件について、処理時間と純水透過係数 L_p の関係を整理した結果を Fig. 14 に示す。短時間の処理では基材膜と同程度か若干増加したのに対し、24 時間および 48 時間処理では低下する傾向が確認され

た。その傾向はポリマー濃度が高い場合により顕著であった。

パパイム溶液による耐ファウリング性試験を行った。結果を Fig. 15 に示す。透過性が低いため基材との直接的な比較はできないが、ろ過初期の性能を基準にした場合は、いずれの処理膜も高い透過性を維持することが確認された。

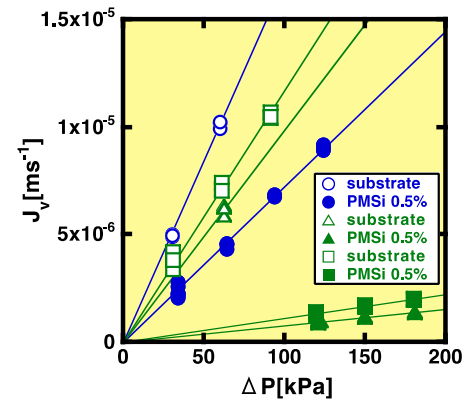


Fig. 13. Effect of polymer concentration on pure water flux

Table 7. Effect of Debye length on particle size and pore size

KCl [mM]	κ^{-1} [nm]	$r_s' = (r_s + \kappa^{-1})$ [nm]	substrate		MPC treated membrane	
			r_p' ($r_p + \kappa^{-1}$) [nm]	$q = r_s'/r_p'$ [-]	r_p' r_p [nm]	$q = r_s'/r_p'$ [-]
1	9.6	19.6	40.4	0.49	40	0.49
3	5.6	15.6	44.4	0.35	40	0.39
5	4.3	14.3	45.7	0.31	40	0.36
7.5	3.5	13.5	46.5	0.29	40	0.34
10	3.0	13	47.0	0.28	40	0.33
-	0.0	10	50.0	0.20	40	0.25

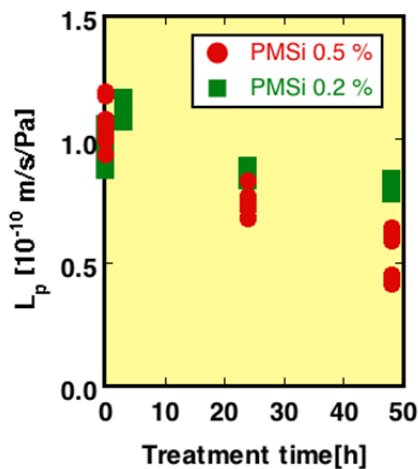


Fig. 14. Effect of treatment time and polymer concentration on L_p

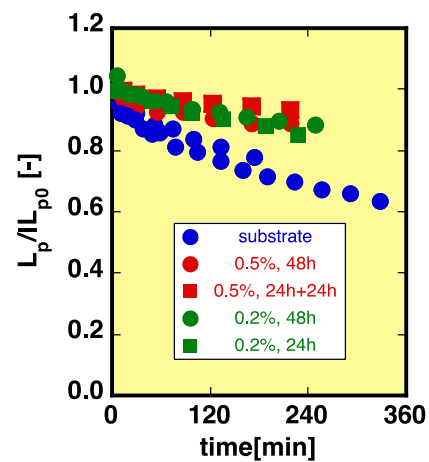


Fig. 15. Results of fouling experiment

さまざまな分子量の中性溶質を用いて分画性能を評価した結果を Fig. 16 に示す。Fig. 13 において透水性が著しく変化した膜 (図中 0.5%, 24h) では、分画分子量が数千程度、すなわち限外ろ過膜レベルの分画性を示した。また、Fig. 15 と同程度の耐ファウリング性も確認できた。

3. 2 NF 膜の性能評価

使用した NF 膜のゼータ電位を Fig. 17 に示す。いずれの膜も中性領域では負に帯電していることが分かる。このことから、膜性能は pH および供給液の組成によって変化することが予想されるが、以下では pH 調整は行わずに実験を行った。

純水透過試験の結果を Fig. 18、非荷電性溶質に対する阻止性評価の結果を Fig. 19 に示す。NaCl の阻止率が高い 729HF 膜と 7250 膜で傾き (透過係数) が小さく、分子量分画曲線は同程度となった。一方、NaCl の阻止率が低い 7450 膜の透過係数が最も大きく、分画分子量は他に比べ一桁大きな値を示した。ただし、有機物除去を目的とした海水処理ではいずれも十分な分画性能である。なお、分画分子量と同程度かそれ以上の分子量の溶質 (PEG1000, Dextran4, Dextran8) では、膜への吸着が原因と考えられる透過流束の低下が見られた。また、図から除外したが、PEG1000 に対する阻止率は非常に低く、溶質の分子構造や物性が膜性能に大きな影響を及ぼすことが示唆された。

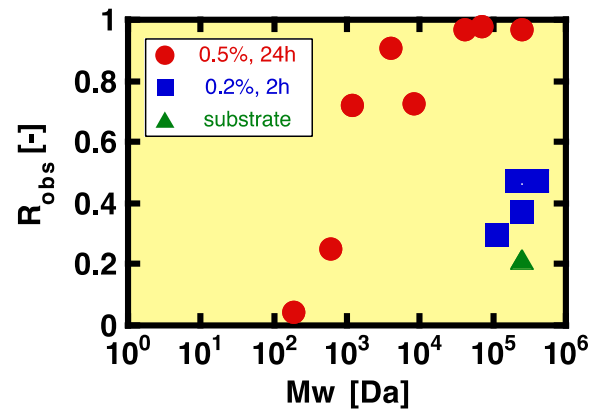


Fig.16. Effect of surface treatment on MWCO curve

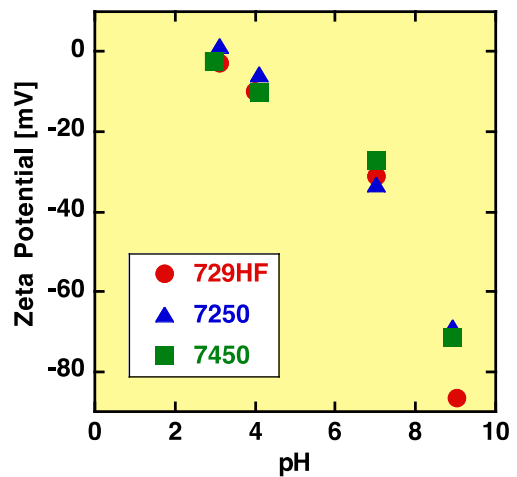


Fig. 17. Effect of pH on zeta-potential

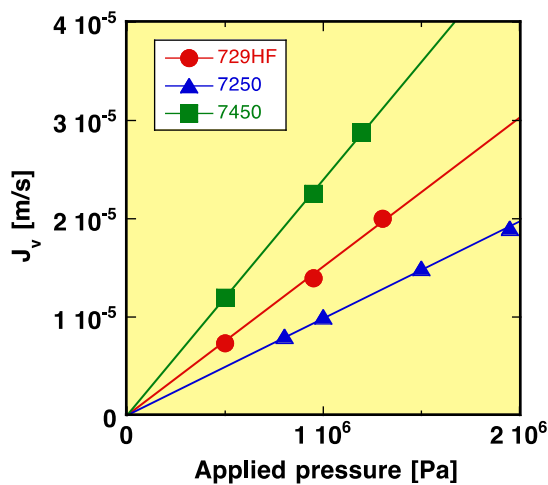


Fig. 18. Pure water flux of NF membranes

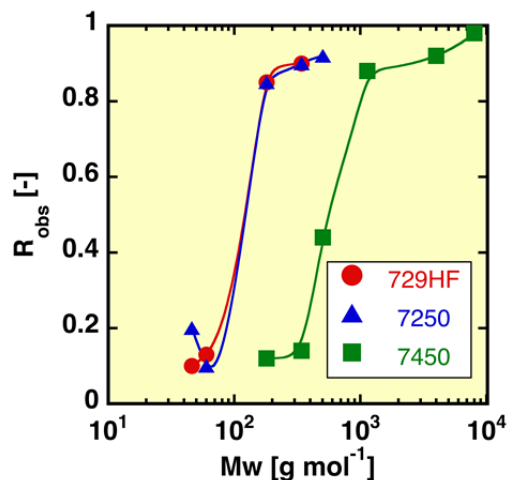


Fig. 19. Molecular weight cut-off curve of NF membranes

人工海水を利用して膜の性能評価を行った結果を **Table 8** に示す。L_p の比は、純水に対する実験時の透過係数を示している。7450 膜では純水に比べ2割程度低下したが、分画分子量が小さくかつNaClに対する阻止率R_{obs}が高い他の膜では低下が大きかった (Table 4 に示す組成の供給液を連続してろ過する場合、経時的な性能の低下は見られなかった)。729HF および 7250 膜は、スケールの原因となるSO₄²⁻に対して9割程度、Ca²⁺に対して5割程度、Mg²⁺に対して7割程度の阻止性能を示した。

NF 膜を海水の前処理として利用する場合、モジュール内でイオンが濃縮する。特に、阻止率が高いイオンの場合はスケールの形成が問題になる。また、水の

回収率を高くする場合はより注意が必要となる。人工的に調製したRO濃縮水を用いて行った透過試験 (**Fig. 20**) では、経時的な透過流束の低下が確認された。

そこで、人工海水を用いて供給液のみを循環させる濃縮実験を行った。いずれの膜も透過流束の低下が生じ、7250 膜では目視でも確認できるスケールが膜表面に見られた。X線回折およびSEM観察の結果 (**Fig. 21**) より、CaSO₄・2H₂Oの可能性が高いと考えられる。

初期の膜性能を利用して回収率がバルク中の二価イオン濃度に及ぼす影響を検討した。推算結果を **Fig. 22** に示す。透過流束は一定と仮定した。

Table 8. Performances of NF membranes for artificial sea water

membrane	MWCO [Da]	L _p /L _{p0} [-]	R _{obs} [-]			
			NaCl*	SO ₄	Ca	Mg
NTR-7450	1000	0.78	0.61	0.21	0.11	0.11
NTR-729HF	300-400	0.23	0.77	0.89	0.56	0.76
NTR-7250		0.50	0.88	0.99	0.45	0.69

* single solute

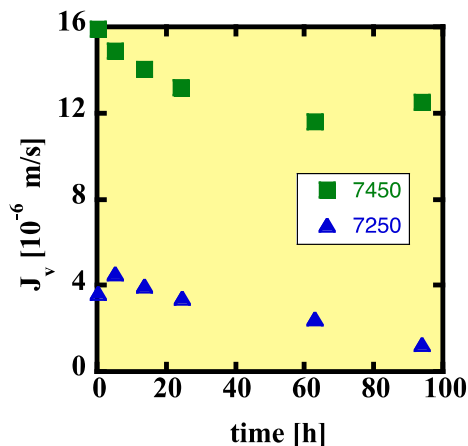


Fig. 20. Time course of flux for artificial RO brine

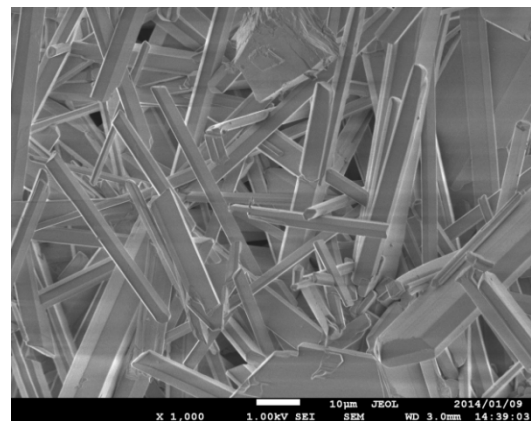


Fig. 21. SEM image of scale on 7250 membrane surface

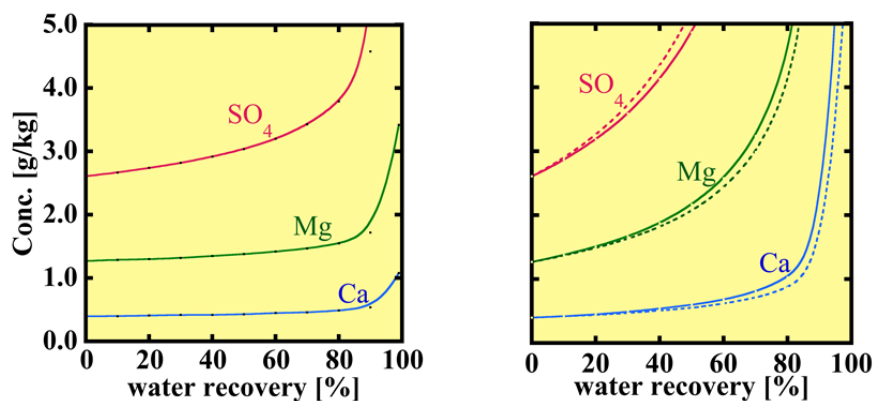


Fig. 22. Results of estimation of ion concentration. Left: 7450, Right: 7250 (broken), 729HF (bold)

濃縮実験の結果と推算結果を比較したものを **Fig. 23**、**Fig. 24**、**Fig. 25** に示す。ここでは、 SO_4^{2-} と Ca^{2+} のみを示す。推算結果は実験結果と良く一致した。阻止性が低い 7450 膜では濃度変化が小さいにもかかわらず透過流束 J_v が低下したのに対し、729HF 膜および 7250 膜では、濃度が上昇するタイミングで透過流束の低下が生じている。以上の結果は、NF 膜の性能低下が、濃度によるものだけでなく、膜素材や表面形状の影響を受けることを示唆している。

アルギン酸ナトリウムを純水および模擬海水に添加した場合の透過流束の変化を **Fig. 26** に示す。阻止率はいずれも 0.85~0.9 程度となった。純水に添加した場合は濃度の影響が小さかったが、人工海水の場合は 10 ppm の場合に急激な透過流束の低下が生じた。これは、 Ca^{2+} の反応により不溶性のアルギン酸カルシウムが生成し膜面に付着したためと考えられる。この場合は、純水

洗浄では十分な回復がみられなかったが、1 および 5 ppm では、純水洗浄のみで初期性能に戻る可逆的な挙動を示し、ファウリング状態が異なることが示唆された。

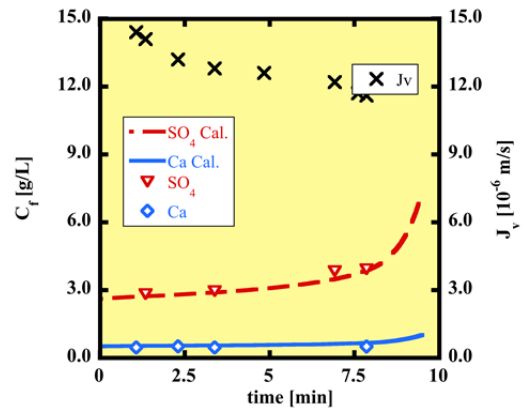


Fig. 23. Time course of flux and concentration of SO_4^{2-} and Ca^{2+} for 7450 membrane

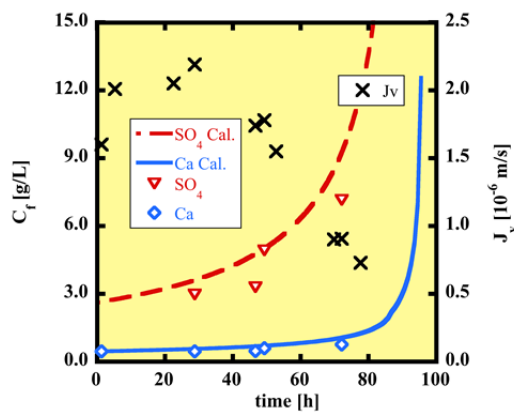


Fig. 24. Time course of flux and concentration of SO_4^{2-} and Ca^{2+} for 729HF membrane

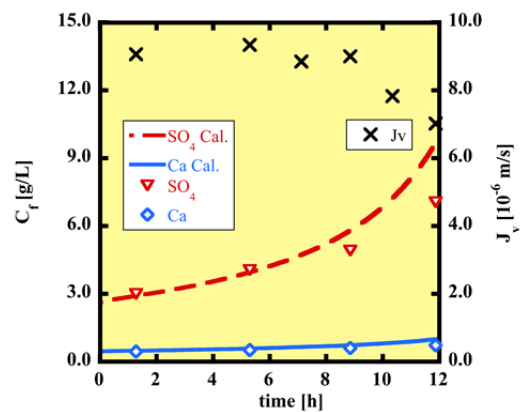


Fig. 25. Time course of flux and concentration of SO_4^{2-} and Ca^{2+} for 7250 membrane

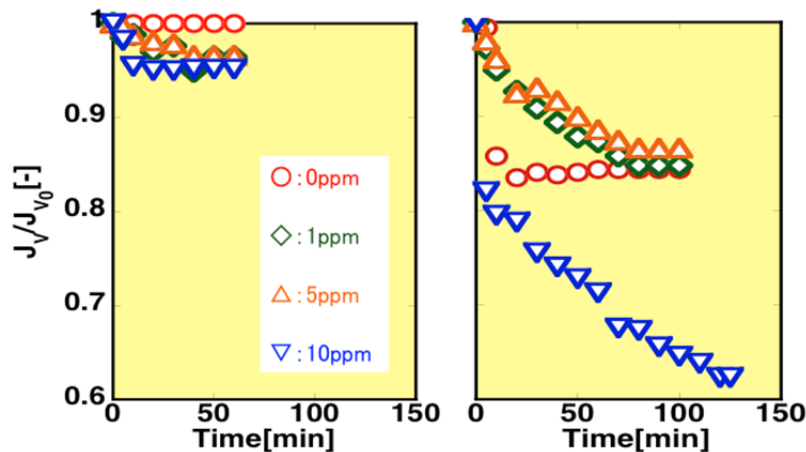


Fig. 26. Effect of concentration of sodium alginate on flux for pure water (left) and artificial seawater (right) at 0.5MPa

4. まとめ

近年の水問題や資源問題に関連し、各国で海水利用技術の開発が進められている。日本では、逆浸透膜(RO膜)による海水淡水化プロセスとイオン交換膜(IE膜)による電気透析製塩プロセスをハイブリッド化した海水综合利用プロセスが提案されている。これは、膜分離法、晶析法、吸着法などの各種分離操作から構成されており、その実現には、これら要素技術の確立とフローの最適化が課題となる。本研究では、海水综合利用プロセスの中心となるRO膜やIE膜のファウリングに対して(1)前処理用耐ファウリング性膜の開発、(2)海水処理へのナノろ過膜(NF膜)の適用性について検討した。

(1)では、前処理膜としてMF膜を想定し、MPCポリマーを用いた表面処理によるファウリング対策としての効果を検討した。ここでは、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)と3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン(MPTS)の共重合体(MPC: 90 mol%, MPTS: 10 mol%)であるPMSi91を用いてセラミック製MF膜の表面処理を行った。その結果、多糖類(アルギン酸ナトリウム)とタンパク質(パパイン)をモデル物質とした透過試験によりファウリング抑制効果が確認された。緑膿菌を用いたバイオフィルム形成試験では、処理膜がバイオフィウリングに対して高い耐性を示した。基材の孔径がファウリング物質に比べ大きい場合は、細孔内部の閉塞が生じ表面処理の効果が見られなかった。また、短時間の表面処理を行った膜では、透水性を低下させることなく分画性能が向上した。さらに分画性を向上させるため表面処理条件の影響を検討した結果、透水性の低下は見られたものの、耐ファウリング性を維持したまま孔径50 nmの膜の分画分子量をUF膜レベルの数千程度にすることに成功した。処理条件の最適化により、画期的な膜の開発が期待される。

(2)では、有機物によるファウリング対策とスケール対策を同時に実現可能なNF膜を用いた海水の前処理について検討した。あわせて、RO濃縮海水のNF処理についても検討を行った。使用したNF膜はいずれもふるい効果による有機物除去に有効なものであったが、RO濃縮海水の試験では経時的な透過流束の低下が生じた。人工海水による性能評価では、膜によって二価イオン(カルシウムイオン、マグネシウムイオン、硫酸イオン)に対する

阻止性が変化した。人工海水の連続濃縮実験では、濃縮の進行とともにいずれの膜も透過流束は低下した。糖類(アルギン酸ナトリウム)を低濃度添加した条件においても、ファウリングによる透過流束の低下が生じた。海水処理へのNF膜の適用にはスケール対策およびファウリング対策が必要となるため、現時点では前処理として利用することは困難である。しかし、供給液組成にあわせて膜を最適化することができれば、特に二価イオンの分離濃縮に対して有効なツールになりうる。

参考文献

- 1) I. Safrai and A. Zask: Reverse osmosis desalination plants — marine environmentalist regulator point of view, *Desalination*, **220**, 72 (2008)
- 2) D. H. Kim: A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates, *Desalination*, **270**, 1 (2011)
- 3) H. Ohya, T. Suzuki, S. Nakao: Integrated system for complete usage of components in seawater, *Desalination*, **134**, 29 (2001)
- 4) 長谷川正巳: 海水資源に関する研究の歩み -日本専売公社1971年度報告書の概要, 日本海水学会誌, **63**, 209 (2009)
- 5) 長谷川正巳: 我が国における海水資源利用の現状と将来, 日本海水学会誌, **62**, 72 (2008), 私が期待する海水综合利用技術とは, 日本海水学会誌, **66**, 26 (2012)
- 6) 滝山博志, 大村亮, 正岡功士, 三角隆太, 松本真和, 尾上薫: 海水溶存資源の総合的利用技術, 日本海水学会誌, **64**, 318 (2010)
- 7) 小原知海, 多田直樹, 岩堀博, 石原悟: UF膜によるRO海水淡水化前処理の実例, 日本海水学会誌, **63**, 372 (2009)
- 8) M. Kyomoto, T. Moro, K. Saiga, F. Miyaji, H. Kawaguchi, Y. Takatori, K. Nakamura, K. Ishihara: Lubricity and stability of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) polymer layer on Co-Cr-Mo surface for hemi-arthroplasty to prevent degeneration of articular cartilage, *Biomaterials*, **31**, 658 (2010)
- 9) S. Ichimura, T. Tsuru, S. Nakao, and S. Kimura: Analysis

of Linear Macromolecule Transport through Aluminum Anodic Oxide Membranes by Pore Model, *J. Chem. Eng. Japan*, **33**, 141 (2000)

10) 市村重俊, 山口猛央, 中尾真一 : 細孔モデルによる多孔質ガラス膜の構造評価, *化学工学論文集*, **26**, 675 (2000)

Membrane Fouling in Integrated System for Complete Usage of Seawater Resources and Applicability of Nanofiltration

Shigetoshi Ichimura

Kanagawa Institute of Technology, Faculty of Applied Bioscience, Department of Applied Bioscience

Summary

Membrane fouling caused by adsorption of organic foulants onto membrane surfaces is a difficult problem. In this study, (1) effectiveness of the surface modification of microfiltration (MF) membrane for seawater pretreatment and (2) ability of both anti-organic fouling and anti-scaling of nanofiltration (NF) membranes on the market were examined.

By the surface modification of ceramic MF membrane with 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) polymer that is a well-known artificial biomaterial, the membrane showed a high anti-fouling ability. Higher rejection by keeping original water permeability was observed. The change in pore size was estimated by analyzing the flux dependency of real rejection with membrane transport theory. Furthermore effects of the surface treatment conditions on molecular weight cut-off ability were also examined. The cut-off ability of the membrane with pore size 50 nm showed ca. thousands molecular which is the same level of ultrafiltration (UF) membranes.

The NF membranes used in this study had ca. a thousand molecular weight cut-off, which means lots of organic foulants in seawater can be rejected. The performance, permeate flux and rejection, of the membrane depended on ion concentration and ion composition. Permeability of the divalent ion of NF membranes varied in each membrane in the assessment of efficiency using artificial seawater. On the other hand, scale occurred with successive concentration of artificial seawater and the ability of the membrane was decreased. There are problems for application such as fouling and scaling, however NF membrane seems to be hopeful especially for separation of divalent ion.

スケーリング対策と海水資源利用を目指した 溶存カルシウム・マグネシウムの回収と高品位化

松本 真和¹、和田 善成²、尾上 薫²

¹日本大学生産工学部、²千葉工業大学工学部

概要 本研究では、淡水化および製塩プロセスを核とした海水総合利用システムにおいて、スケーリング対策としての溶存 Ca・Mg の分離・回収法を確立するとともに、海水資源利用に向けた Ca 塩、Mg 塩の合成および高品位化が可能なプロセスを開発することを目的とした。濃縮海水中の溶存 Ca の効果的な分離・回収法としては、Ca 塩類の溶解度の観点から、難溶性塩である炭酸カルシウム (CaCO₃) を二酸化炭素 (CO₂) との反応晶析によって得る手法が考えられる。さらに、CaCO₃ はリン酸および水酸化処理を行うことで、生体材料として有望なヒドロキシアパタイト (HAP; Ca₅(PO₄)₃(OH)) などのリン酸カルシウム塩類として高品位化できる。また、Ca 回収後の濃縮海水と CO₂ との反応晶析によって、所望の結晶品質 (結晶構造、粒径、形状、純度) を有する炭酸マグネシウム (MgCO₃) を製造できれば、溶存 Mg の回収および高品位化も同時に達成できる。

平成 23、24 年度では、模擬濃縮海水への CO₂ 微細気泡の導入によって CaCO₃ を生成させた後、得られた CaCO₃ の一部にリン酸および水酸化処理を行い、HAP を生成させる二段プロセス、および濃縮海水にリン酸・水酸化処理を行う一段プロセスについて検討を行った。その結果、二段での HAP 製造プロセスでは、1) 模擬濃縮海水に CO₂ 気泡を供給した場合、MgCO₃ は生成せず、CaCO₃ のみ生成する; 2) CO₂ 気泡の微細化によりアラゴナイト型 CaCO₃ 微粒子の生成効率が增大する; 3) 水溶液中に懸濁させた CaCO₃ は pH が 7.0 でのリン酸・水酸化処理により HAP に転換されることを明らかにした。一方、一段での HAP 製造プロセスでは、濃縮海水にリン酸・水酸化処理を行った場合、水溶液 pH が 4.7 以上の領域で HAP が生成し、pH の増加にともない HAP の生成速度および結晶性が增大する知見を得た。

さらに、平成 24、25 年度では、Ca 回収後の模擬濃縮海水を利用した MgCO₃ の晶析現象において、炭酸イオンの供給手法、水溶液 pH および水溶液温度の影響について検討を行った結果、1) CO₂ 微細気泡供給下での塩基性炭酸マグネシウム生成量は、ミキササイズの気泡供給および液相混合に比べ増大し、60 min での CO₂ 基準の転化率はほぼ 100 % に達する; 2) CO₂ 微細気泡供給下において、水溶液 pH を 8.0、水溶液温度を 333 K まで増加させると核発生誘導期が短縮し、塩基性炭酸マグネシウムの選択率が增大する; 3) CO₂ 微細気泡の供給により塩基性炭酸マグネシウムの微粒化が図れることを明らかにした。

1. 緒言

海水は多量のイオン成分を含んでおり、特に、資源に乏しく、海に囲まれている我が国において海水中のイオン成分を資源として利用することができれば非常に有益である。実用化されている主な海水利用プロセスとしては淡水化と製塩が挙げられる。淡水化では海水中の水を逆浸透 (RO) によって分離回収し、濃縮海水を排出している。

また、製塩では海水中の塩分を電気透析 (ED) で濃縮後、蒸発晶析によって回収し、ED において脱塩海水を排出している。したがって、淡水化および製塩プロセスのハイブリッド化を指向すれば、各々の産業において効率的なプロセスを構築できるものと考えられる。さらに、淡水化・製塩ハイブリッドプロセスにおける排海水中の有用成分の濃縮を図れば、海水資源利用の可能性も高まる。しかし、ハイブ

リッドプロセスでの海水資源利用を指向し、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) 等の成分濃度を増大させると、RO および ED においてこれまで以上にスケーリングを起こす可能性がある¹⁾。

そこで、本研究では、スケーリング対策としての溶存 Ca・Mg の分離・回収法を確立するとともに、海水資源利用に向けた Ca 塩、Mg 塩の合成および高品位化について検討を行った。濃縮海水中の溶存 Ca の効果的な分離・回収法としては、溶解度の観点から二酸化炭素 (CO₂) との反応晶析によって炭酸カルシウム (CaCO₃) を生成させる手法が考えられる。CaCO₃ には、安定型のカルサイト、準安定型のアラゴナイト、不安定型のパテライトの三つの結晶構造 (多形) が存在し、多形により形状や溶解度などの物理化学的性質が異なる。CaCO₃ の晶析プロセスでは多形の均一化および粒径の微細化が望まれていることから、結晶品質を制御することで高品位化が図れる。さらに、CaCO₃ にリン酸および水酸化処理を行うことで、生体材料として有望なハイドロキシアパタイト (HAP) などのアパタイト類として高品位化できる可能性がある²⁾。また、脱 Ca 濃縮海水からの効果的な Mg の分離・回収法としては、CO₂ との反応晶析による炭酸マグネシウム (MgCO₃) の製造が考えられる。MgCO₃ は、斜方晶の結晶構造を有する塩基性炭酸マグネシウムと三方晶および斜方晶の正炭酸マグネシウムに分類でき、塩基性炭酸マグネシウムには 4MgCO₃・Mg(OH)₂・4H₂O、4MgCO₃・Mg(OH)₂・8H₂O、および 3MgCO₃・Mg(OH)₂・3H₂O、正炭酸マグネシウムとしては MgCO₃ や MgCO₃・3H₂O などの擬似多形が存在する³⁻⁷⁾。これらの炭酸塩の溶解度や密度などの物理化学特性や形状は、多形や擬似多形の結晶構造に依存することから、多形制御を行えば高品位化が図れる。特に、ゴムやプラスチック用の充填剤、医薬品、化粧品、食品添加剤として使用されている塩基性炭酸マグネシウムでは⁴⁻¹⁰⁾、各分野において安定した効果を得るために、数 μm 以下への微粒化が望まれている。

本報告では、模擬濃縮海水への CO₂ 微細気泡の導入によって溶存 Ca を CaCO₃ として回収した後、得られた CaCO₃ の一部をシードとして用い、リン酸および水酸化処理により HAP を生成させる二段製造について報告する。さらに、工程の簡素化・簡便化を目指し、多段工程ではなく、リン酸・水酸化処理を同時に行う一段での HAP 製造に

ついても述べる。また、脱 Ca 濃縮海水として CaCO₃ 飽和濃度に相当する Ca 塩を含む Mg 塩水溶液に、炭酸イオンを含む水溶液および気泡径の異なる CO₂ 気泡を供給した場合の MgCO₃ の晶析現象について述べる。さらに、水溶液 pH および水溶液温度の影響についても報告する。

2. 濃縮海水中の溶存 Ca・Mg の分離・回収の反応スキームおよび操作因子

本研究における溶存 Ca および Mg 回収の反応スキームおよび操作因子をそれぞれ Fig. 1、2 に示す。

Process ① 二段での HAP 製造

①-1 溶存 Ca と CO₂ の反応晶析による CaCO₃ の製造

①-2 CaCO₃ を出発原料とした HAP の製造

Process ② 一段での HAP 製造

Process ③ Ca 回収後の濃縮海水からの MgCO₃ 製造

ここで、日本国内における食塩の年間生産量は約 1,300,000 t/y であり、海水から食塩を回収した後に排出される苦汁量 (約 3,000,000 t/y)¹¹⁾ から求めた Ca の排出量は約 28,000 t/y (7×10⁸ mol/y) となる。また、プロセス全体から排出される CO₂ 量は、食塩の生産量 1,300,000 t/y に対し、約 1,120,000 t/y (2.5×10¹⁰ mol/y)¹²⁾ であることから、約 7×10⁸ mol の Ca を CaCO₃ としてほぼ全量回収すれば、CO₂ 排出量を 3 % 程度削減できる。さらに、CaCO₃ の一部から HAP を製造することで Ca 回収コストの低減が図れる。これは、HAP を用いる生体材料市場は年々拡大しており¹³⁾、HAP の市場価格が CaCO₃ の約 200 倍高い¹⁴⁾ ことに起因する。すなわち、本技術を確立することで、海水溶存 Ca の回収・高付加価値化を同時に達成できるプロセスが構築できると考えられる。また、約 3,000,000 t/y の苦汁に含まれる約 87,000 t/y (36×10⁸ mol/y) の Mg を MgCO₃ として全量回収すれば、CO₂ 排出量をさらに 14 % 程度削減できる。

3. 実験装置および方法

3. 1 模擬濃縮海水からの Ca 回収と高品位化

3. 1. 1 実験装置

Fig. 3 に分散式および自吸式気泡発生器^{15, 16)} を組み込んだ半回分式の反応晶析装置を示す。炭酸イオンの供給源として、市販の CO₂ ガス、バランスガスとして N₂ を用いた。微細気泡は攪拌 (1,000 min⁻¹) で生じる負圧とインペ

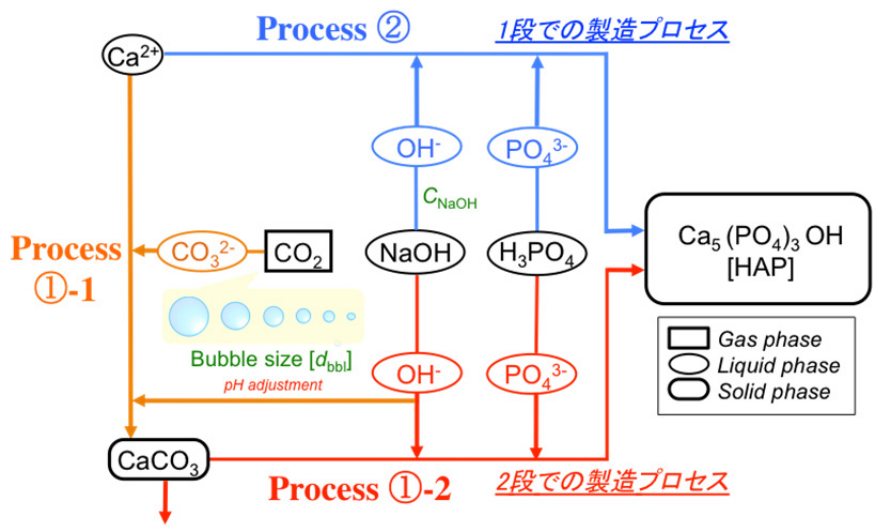


Fig. 1. Investigation items of recovery and upgrading of Ca

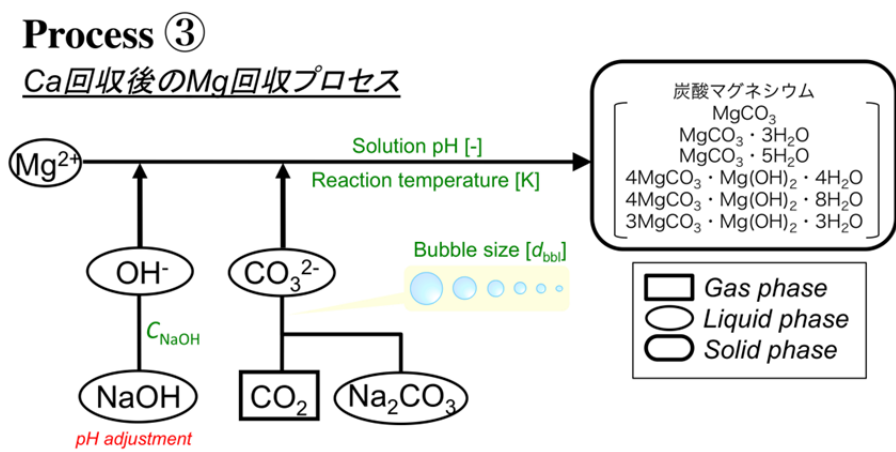


Fig. 2. Investigation items of recovery and upgrading of Mg

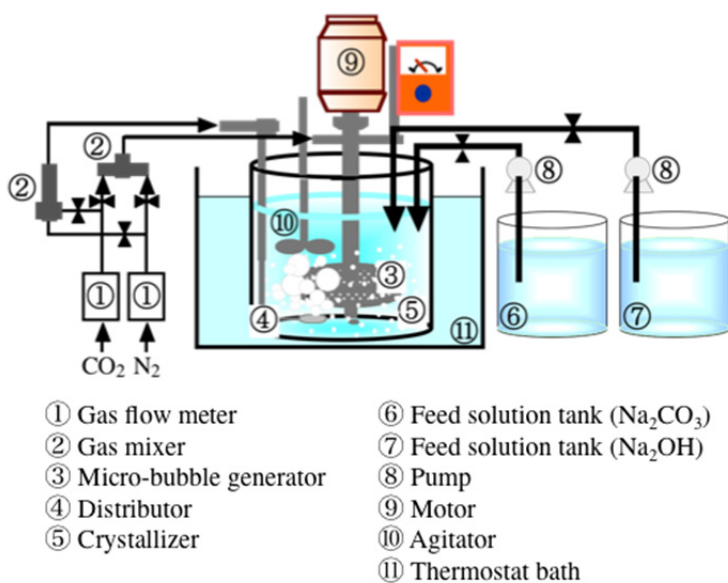


Fig. 3. Semi-batch type crystallization apparatus equipped with bubble generator

ラーの剪断力を利用した自吸式気泡発生器(Tech. Ind 製)を用いて発生させた^{15, 16)}。CO₂ モル供給速度(F_{CO_2})は2.23 mmol/(l・min)の条件下で平均気泡径(d_{bb1})が40 μmの気泡を得た。ミリサイズの気泡($d_{bb1}=2000$ μm)は分散式気泡発生器を用いて発生させた。散気板の細孔径は20–120 μm、攪拌速度は800 min⁻¹である。

3. 1. 2 二段での HAP 製造(Process ①)

a) 溶存 Ca と CO₂ の反応晶析による CaCO₃ の製造 (Process ①-1)

模擬濃縮海水は、実際の製塩苦汁に相当する濃度に調製した¹⁷⁾。塩化カルシウム(CaCl₂)、塩化マグネシウム(MgCl₂)および塩化ナトリウム(NaCl)、塩化カリウム(KCl)、臭化ナトリウム(NaBr)の濃度はそれぞれ725、1309、697、903、159 mmol/lである。反応温度(T_s)が298 Kにおいて、650 mmol/lのアンモニア(NH₄OH)水溶液でpHを8.2に調整した模擬濃縮海水2,000 mlに d_{bb1} が40 または2,000 μmのCO₂気泡を180 min連続供給し、炭酸塩を生成させた。晶析中の水溶液 pH は NH₄OH 水溶液の滴下により8.2で一定に保った。

b) CaCO₃を出発原料とした HAP の製造

(Process ①-2)

T_s が298 Kの条件下において、イオン交換水に50.0 mmol/lのCaCO₃粉末を添加した懸濁液(400 ml)に水酸化ナトリウム(NaOH)およびリン酸(H₃PO₄)水溶液を90 min連続供給した。H₃PO₄のモル供給速度($F_{H_3PO_4}$)は2.5 mol/(l・min)で一定とした。水溶液pHは1.5 mol/lのNaOH水溶液の滴下により7.0–11.0の範囲で一定に保った。

3. 1. 3 一段での HAP 製造(Process ②)

CaCl₂、MgCl₂、NaClの濃度がそれぞれ725、1309、697 mmol/lである模擬濃縮海水を調製した。 T_s が298 Kにおいて、模擬濃縮海水200 mlにNaOHおよびH₃PO₄水溶液をそれぞれ100 ml混合した。混合前のH₃PO₄水溶液濃度($C_{H_3PO_4}$)は0.10 mol/lで一定とし、混合前のNaOH水溶液濃度(C_{NaOH})を0.13–0.40 mol/lの範囲で変化させた。反応時間(t)は0–30 minとした。

3. 1. 4 物性測定

所定時間の晶析操作を行った後、直ちに懸濁液を吸引ろ過し、313 Kで減圧乾燥させた。固体生成物の定性はX線回折(XRD, RINT2100: Rigaku Co.)で行い、粒径分布の測定はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置

(LA-920, HORIBA Ltd.)を用いて行った。また、非晶質の沈殿生成物は973 Kで300 minの焼成後⁹⁾、XRDによる定性を行った。

3. 2 脱 Ca 濃縮海水からの Mg 回収と高品位化 (Process ③)

3. 2. 1 実験装置

3. 1項と同様の半回分式晶析装置を用いた。 F_{CO_2} が11.2 mmol/(l・min)の条件下で d_{bb1} が20 μmの気泡を得た。ミリバブル(d_{bb1} が2,000 μm)は分散式装置を用いて発生させた。散気板の細孔径は20–120 μmである。また、攪拌速度は800 min⁻¹である。

3. 2. 2 実験操作

脱 Ca 濃縮海水は、製塩苦汁¹¹⁾から溶存 Ca を CaCO₃として回収した後の濃縮海水に相当する濃度に設定し、主要3成分のNaCl、CaCl₂、MgCl₂を用いて調製した。脱 Ca 濃縮海水の組成はNaCl、CaCl₂、MgCl₂が各々0.70、0.005、1.31 mol/lである。2.0 mol/l-NaOH水溶液でpHを7.0または8.0に調整した模擬濃縮海水400 mlに d_{bb1} が20 μmのCO₂気泡を連続供給し、炭酸塩を生成させた(以下、CO₂微細気泡法)。 T_s は298–333 Kの範囲で変化させた。晶析中の水溶液 pH は NaOH または HCl 水溶液の添加により一定に保った。所定時間反応させた後、結晶懸濁液をろ過分離し、373 Kで真空乾燥させた。また、比較として分散器を用いて d_{bb1} が2,000 μmのミリ気泡を供給した場合(以下、CO₂ミリ気泡法)、1.5 mol/l-Na₂CO₃水溶液を3 ml/min(炭酸イオンのモル供給速度($F_{CO_3^{2-}}$)は11.2 mmol/(l・min))で供給する場合(以下、液相混合法)についても検討した。

3. 2. 3 物性測定

沈殿生成物の定性はXRD法を用いて行い、各炭酸マグネシウムの選択率はXRD測定により得られたピーク強度比から算出した。また、粒径分布は走査型電子顕微鏡(SEM, JSM-6300: JOEL)を用いた画像解析法により測定した。

4. 実験結果および考察

4. 1 溶存 Ca の回収と高品位化

4. 1. 1 二段での HAP 製造 (Process ①)

a) 溶存 Ca と CO₂ の反応晶析による CaCO₃ の製造 平均気泡径を変化させた場合の炭酸塩の晶析現象

模擬濃縮海水に d_{bb1} が 40 または 2,000 μm の CO_2 気泡を連続供給した場合の生成物収量を反応時間および単位容積基準の CO_2 モル供給量 Q_{CO_2} で整理した結果を Fig. 4 に示す¹⁸⁾。図中の破線は Q_{CO_2} がすべて CaCO_3 に転換した場合の収量を表す。 d_{bb1} が 40 μm では、 Q_{CO_2} が 36 mmol/l 程度で CaCO_3 の生成が確認され、 d_{bb1} が 2,000 μm では、100 mmol/l 程度の Q_{CO_2} が必要であった。これより、 CO_2 微細気泡の導入は、 CaCO_3 の生成効率を増大させることがわかる。 CaCO_3 の生成に必要な Q_{CO_2} の低減は気泡の微細化による物質移動速度および気泡の帯電性の増加にともなう局所過飽和度の増大に起因すると推察される。また、 d_{bb1} によらず得られた CaCO_3 多形はアラゴナイト型のみであった。さらに、本実験条件下では CO_2 気泡の供給による MgCO_3 の生成は確認されなかった。

平均気泡径が CaCO_3 の粒径分布に及ぼす影響

d_{bb1} を変化させた場合の粒径分布の比較を Fig. 5 に示す¹⁸⁾。 d_{bb1} が 40 μm では、 Q_{CO_2} が 54 mmol/l において平均

粒径 (d_p) が 3.5 μm の微粒子が得られ、 d_{bb1} が 2,000 μm ($d_p=10.1 \mu\text{m}$) に比べ減少した。

微粒子の生成は、微細な気-液界面での局所過飽和の増大にともなう優先的な核発生に起因すると考えられる。また、 d_{bb1} が 40 μm における粒径分布は、反応時間の増大にともない高粒径側へ移行し、平均結晶成長速度は 10.6 $\mu\text{m/h}$ であった。上述の結果より、模擬濃縮海水への CO_2 気泡径の微細化は Q_{CO_2} が 134 mmol/l 以下では微粒子生成に寄与するが、過度の供給は結晶成長を促進することが示唆された。

b) CaCO_3 を出発原料とした HAP の製造

NaOH 水溶液の滴下により水溶液 pH を変化させた CaCO_3 懸濁液に H_3PO_4 水溶液を 90 min 連続供給した。ここで、水に対する HAP の溶解度は、水溶液 pH が 9.0 付近で極小値を示す¹⁹⁾ことから、水溶液 pH は 7-11 の範囲に設定した。得られた沈殿生成物は CaCO_3 および HAP 前駆体^{20, 21)}と考えられる非晶質であった。生成物を特定

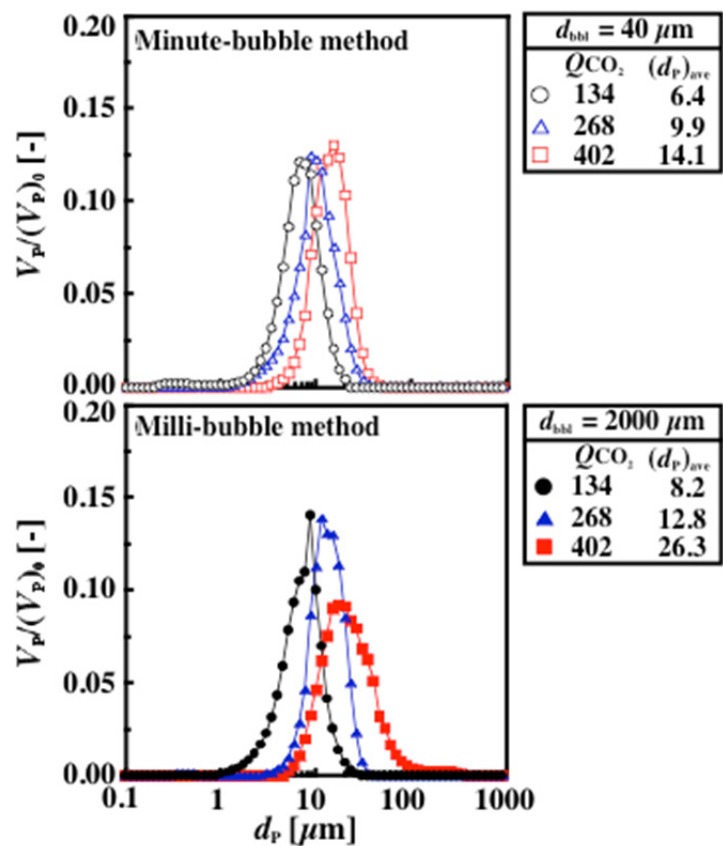
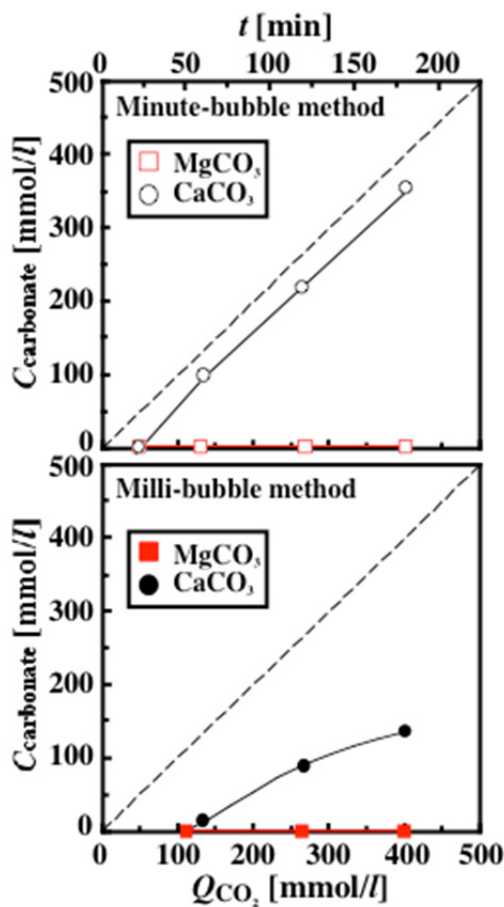


Fig. 4. Comparison of time changes in produced concentration of carbonates

Fig. 5. Comparison of crystal size distribution of CaCO_3

するため焼成操作を行い、得られた生成物のXRDパターンを Fig. 6 に示す¹⁸⁾。水溶液 pH が 9.0 以上では残留 CaCO_3 および CaO に起因するピークのみが確認された。 CaO の生成は CaCO_3 の焼成にともなう脱炭酸に起因すると考えられ、水溶液 pH が 9.0 以上の領域では液相中での CaCO_3 の反応はほとんど生じないと推察される。一方、水溶液 pH が 7.0 では、残留 CaCO_3 および CaO に加え HAP のピークが得られた。ここで、水溶液 pH と t が 90 min で得られた各生成物重量の相関を Fig. 7 に示す¹⁸⁾。残留 CaCO_3 重量は水溶液 pH の低下にともなう減少する傾向を示した。これは、水溶液 pH の低下にともなう CaCO_3 溶解度の増加に起因すると思われる。

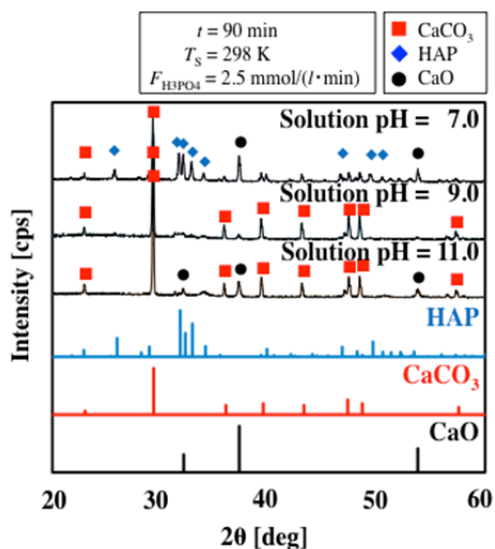


Fig. 6. Comparison of X-ray diffraction patterns of solid products

4. 1. 2 一段での HAP 製造 (Process ②)

模擬濃縮海水に H_3PO_4 および NaOH 水溶液を添加することで沈殿を生成させた。ここでは、 C_{NaOH} によって水溶液 pH を変化させた。Fig. 8 に反応晶析中の水溶液 pH の時間変化を示す¹⁸⁾。水溶液 pH は C_{NaOH} の増加にともない増大する傾向を示し、 C_{NaOH} が 0.30 mol/l 以上の領域では 9.0 でほぼ一定となった。これは、高濃度で存在する MgCl_2 、 NaCl などの塩類による pH 緩衝作用に起因すると考えられる。また、晶析中の水溶液 pH はいずれの C_{NaOH} においても 1 min 以降で一定となった。 C_{NaOH} が 0.20、0.25、0.30 mol/l において得られた沈殿生成物の XRD パターンを Fig. 9 に示す¹⁸⁾。 C_{NaOH} が 0.13 mol/l の条件下では沈殿

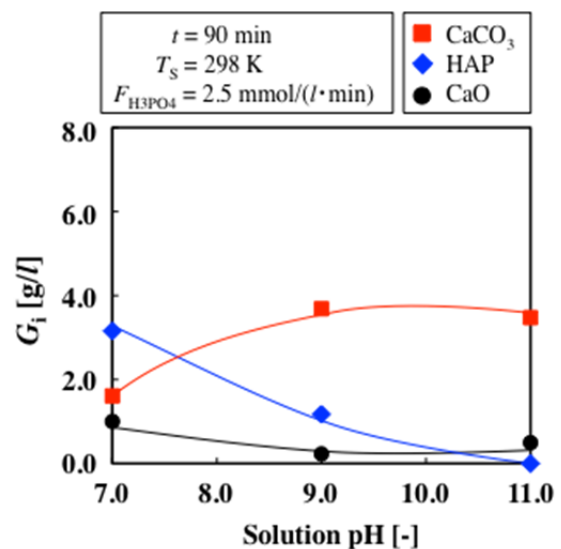


Fig. 7. Relation between solution pH and suspended weight of products

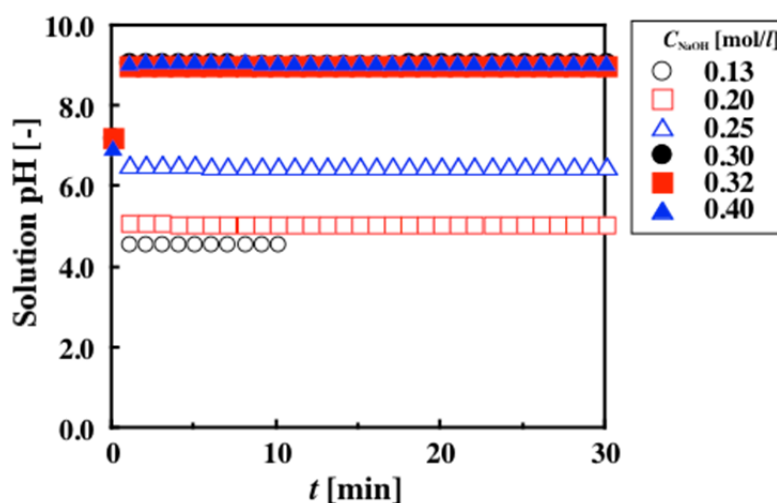


Fig. 8. Time changes in solution pH

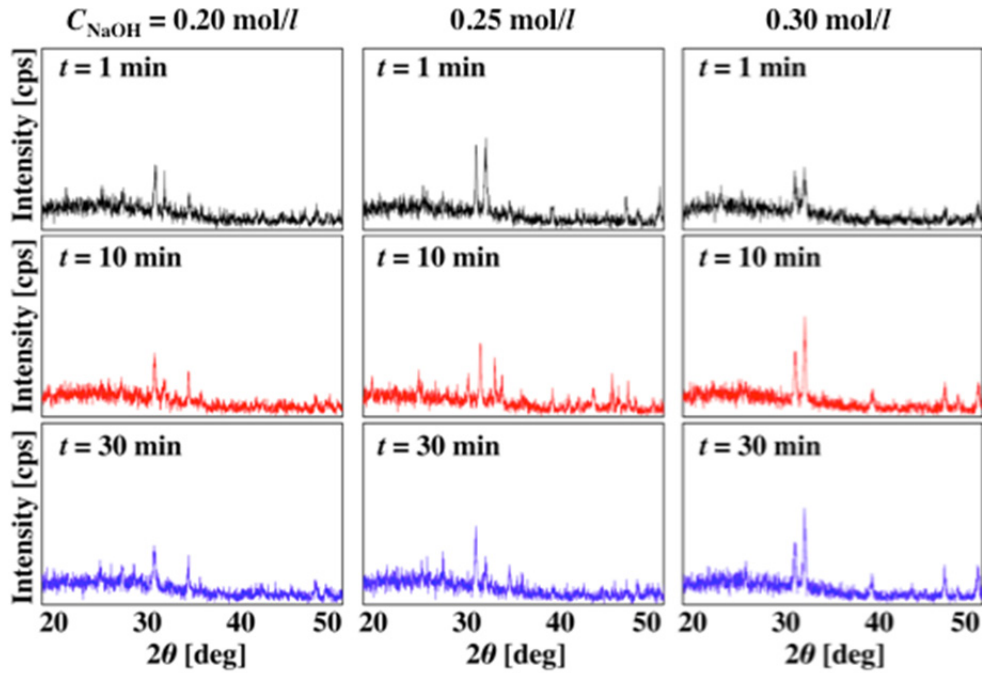


Fig. 9. Comparison of X-ray diffraction patterns of solid products

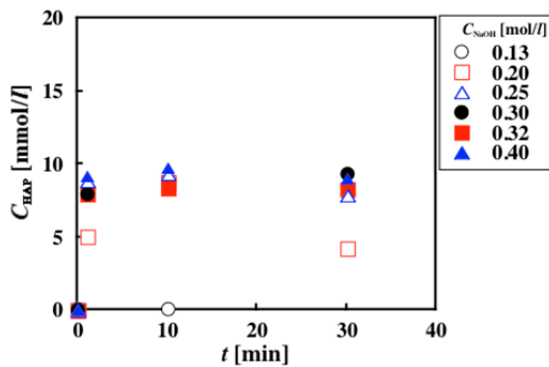


Fig. 10. Time changes in produced concentration of HAP

生成は確認されず、 C_{NaOH} が 0.20 mol/l 以上において HAP ピークのみが確認された。 C_{NaOH} を変化させた場合において、得られた HAP の生成モル濃度 C_{HAP} の時間変化を Fig. 10 に示す¹⁸⁾。 C_{NaOH} の増加に応じて C_{HAP} が増大する結果となった。これは、水溶液中の OH⁻ イオン濃度の増加にともない HAP の過飽和が増加したことに起因すると考えられる。さらに、Fig. 11 に水溶液 pH と HAP のモル生成速度および XRD ピーク強度の相関を示す¹⁸⁾。水溶液 pH が 4.7 以上で HAP の生成が確認され、pH の増加にともない HAP 生成速度が増大傾向を示した。また、XRD ピーク強度は水溶液 pH の増加に応じて高くなることが明らかとなった。

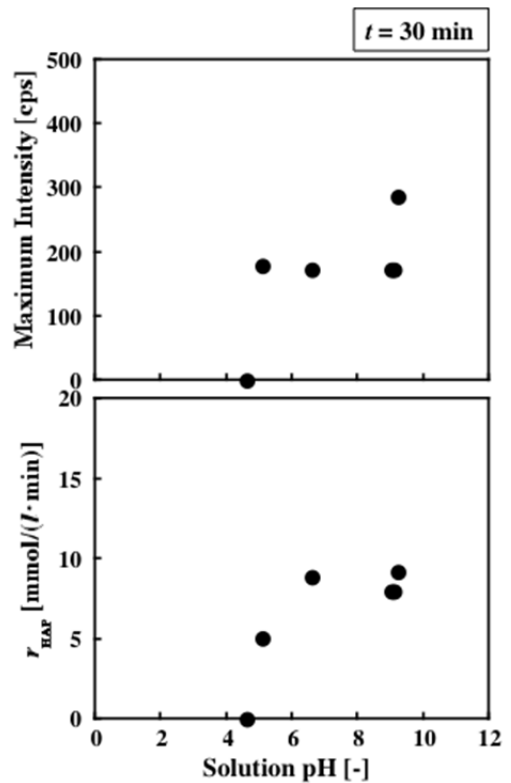


Fig. 11. Effects of solution pH on production rate and maximum intensity of HAP

4. 2 溶存 Mg の回収と高品位化

4. 2. 1 CO₂ 気泡の導入および微細化が MgCO₃ の晶析現象に及ぼす影響

NaOH 水溶液の添加量の比較

T_S が 333 K、水溶液 pH が 8.0 で脱 Ca 濃縮海水に d_{bb1} の異なる CO₂ 気泡または Na₂CO₃ 水溶液を 60 min 連続供給した。添加した NaOH の累積量 (Q_{NaOH}) の時間変化を Fig. 12 に示す。供給手法によらず、 Q_{NaOH} は反応時間の増加により増大した。また、ミリ気泡法の Q_{NaOH} は液相混合法に比べ顕著に増加した。さらに CO₂ 気泡を 20 μm まで微細化することで Q_{NaOH} が増大することがわかる。これは、気泡の微細化にともなう気-液界面積および滞留時間の増大による CO₂ の物質移動量の増大に起因すると推察される^{22, 23)}。

生成モル濃度の比較

i) 水溶液 pH を変化させた場合

T_S が 333 K での微細気泡法、ミリ気泡法、および液相混合法において、水溶液 pH を 7.0 または 8.0 に変化させた場合 MgCO₃ の生成モル濃度の時間変化の比較を Fig. 13 に示す。 T_S が 333 K ではいずれの水溶液 pH においても主生成物として 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O が得られた。ま

た、沈殿生成物中に NaCl が含まれることが確認された。これは、水溶液 pH の調整剤である NaOH 水溶液の添加にともなう Na⁺ イオンの増加に起因すると考えられる。水溶液 pH が 7.0 での液相混合法では 16 min で核発生を生じ、60 min で 0.22 mol/l の 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O が生成した。ミリ気泡法では、気泡の供給開始から 45 min 後に核

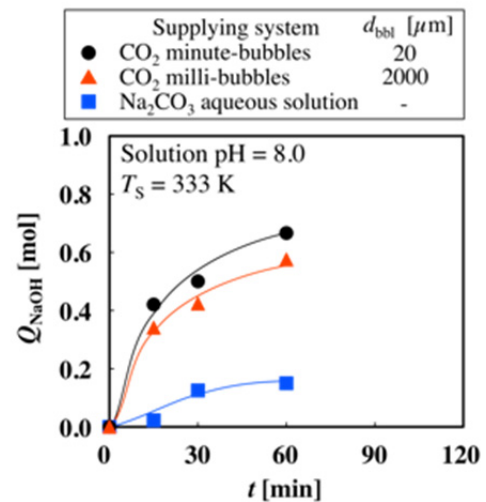


Fig. 12. Time changes in accumulation moles of added NaOH

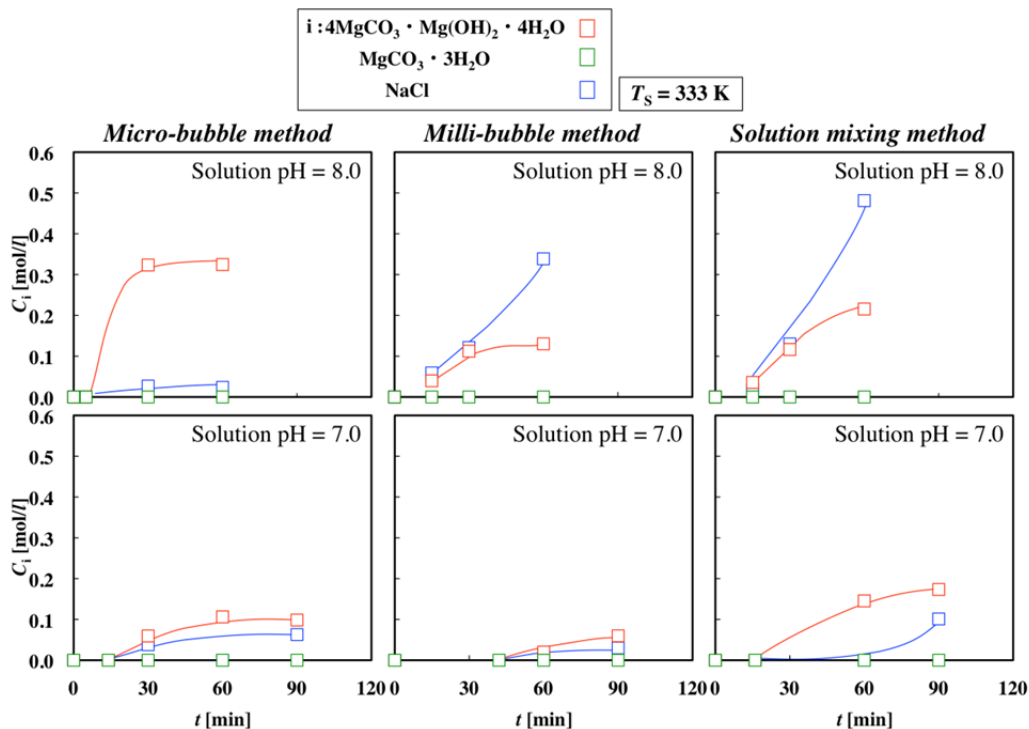


Fig. 13. Comparison of time changes in production moles of magnesium carbonate

発生が認められ、60 min において 0.13 mol/l の $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が得られた。気泡の導入による核発生誘導期の遅延および生成モル濃度の低下は、ミキササイズ気泡の短い滞留時間に起因する液相中の CO_2 濃度の減少によると考えられる。 d_{bbi} を 20 μm まで減少させた微細気泡法では、核発生誘導期が約 15 min まで短縮され、60 min での $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の生成モル濃度が 0.28 mol/l まで増加する結果となった。この際の CO_2 基準の転化率はほぼ 100 % である。これは CO_2 気泡の微細化にともなうガス溶解の促進に起因すると考えられる。さらに、水溶液 pH を 8.0 まで増加させた条件下では、いずれの手法においても核発生誘導期が短縮され、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の生成モル濃度が増大した。これは、水溶液 pH の

増加にともなう CO_3^{2-} イオン濃度の増大に起因すると推察される。

ii) 水溶液温度を変化させた場合

水溶液 pH が 8.0 一定下において T_s を 313 - 333 K の範囲で変化させた場合における MgCO_3 生成モル濃度の時間変化を Fig. 14 に示す²⁴⁾。いずれの T_s 、 CO_2 供給手法においても 15 min 以内での結晶核の発生が認められた。 T_s が 313 K において Na_2CO_3 水溶液を供給した場合、いずれの t においても $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が得られた。 d_{bbi} が 2,000 μm の CO_2 気泡を導入した場合には、晶析初期において $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が主生成物であったが、時間経過にともない $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が得られた。さらに、 CO_2 気泡の微細化により、30 min 以内で得られる

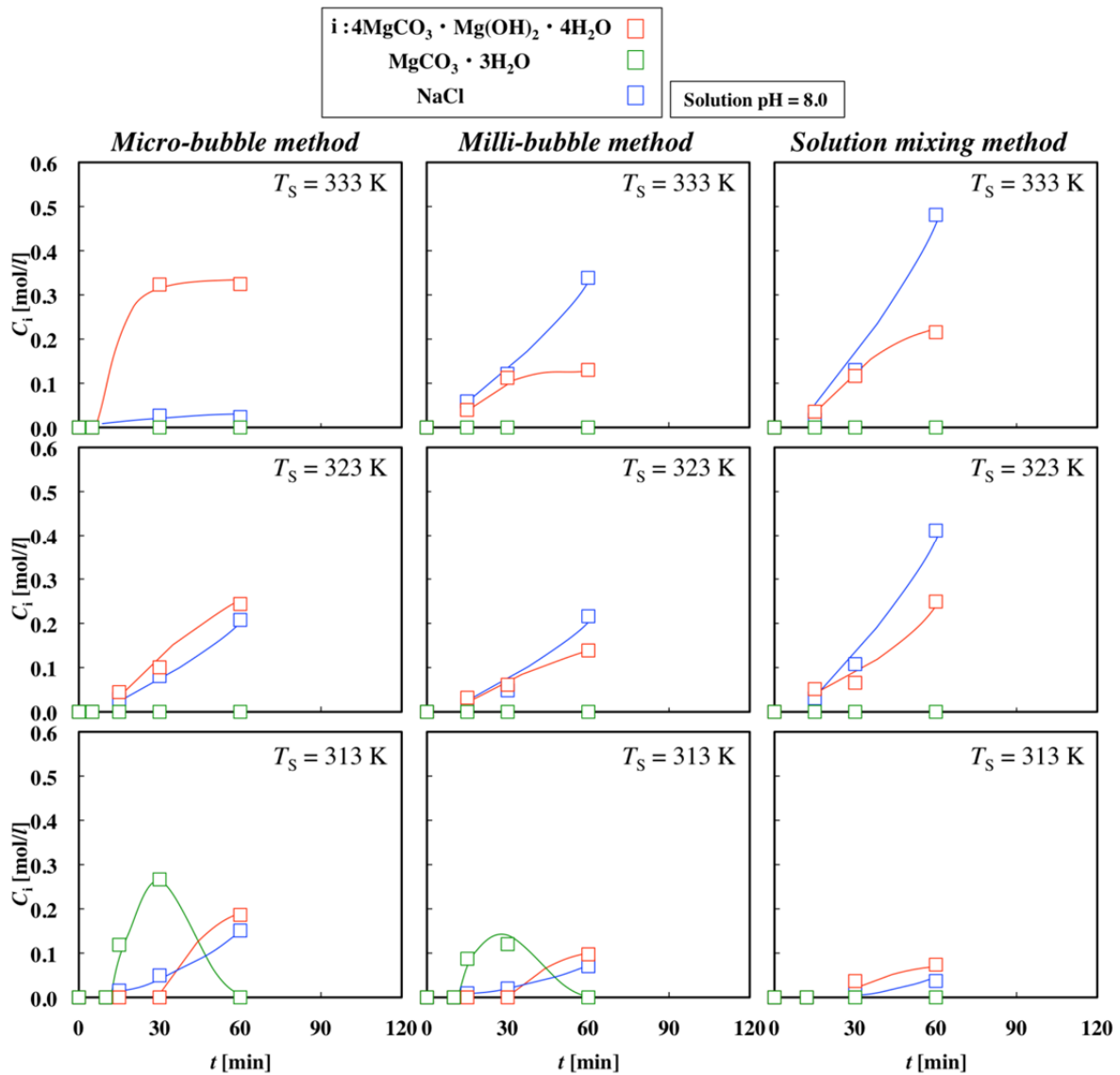


Fig. 14. Comparison of time changes in production moles of magnesium carbonate

MgCO₃·3H₂O および 60 min で得られる 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O の生成モル濃度が増大し、60 min での CO₂ 基準の転化率はほぼ 100%に達した。また、T_Sを 333 K まで増加させた場合、いずれの CO₂ 供給手法および t においても 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O が得られ、微細気泡法での 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O の選択率はほぼ 100%に達した。

粒径分布の比較

水溶液 pH が 8.0、T_Sが 313 K、t が 60 min で得られた 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O の粒径分布の比較を Fig. 15 に示す²⁴⁾。Na₂CO₃ 水溶液を供給した場合、分布幅が 6 – 85 μm、平均粒径($d_{p,av}$)が 23.6 μm の幅広い粒径分布が得られた。CO₂ ミリ気泡供給では分布幅が 6 – 45 μm、($d_{p,av}$)が 17.3 μm の分布が得られ、CO₂ 気泡の導入により粒径分布の低粒径側への移行と分布幅の減少が確認された。さら

に、CO₂ 微細気泡供給では($d_{p,av}$)が 4.7 μm まで顕著に減少し、均一で微細な 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O 結晶が生成することがわかる。CO₂ 気泡の導入および微細化による微粒子の生成は、微細気泡の負の表面電位による気-液界面近傍での Mg²⁺イオンの濃縮にともなう局所過飽和度の増大に起因すると考えられる²⁵⁾。t が 60 min で得られた 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O 結晶の SEM 画像の比較を Fig. 16 に示す²⁴⁾。いずれも花弁状の結晶が凝集した球状結晶がみられ、凝集の程度は CO₂ 気泡の導入および微細化により緩和される傾向が観察された。これは、微細気泡の滞留による微小結晶同士の接触頻度の低下による凝集抑制に起因すると考えられる。

T_Sが 298 – 333 K の範囲において、水溶液 pH が 8.0 で CO₂ 微細気泡を 60 min 連続供給した場合に得られた結晶の粒径分布の比較を Fig. 17 に示す²⁴⁾。T_Sを 298 K か

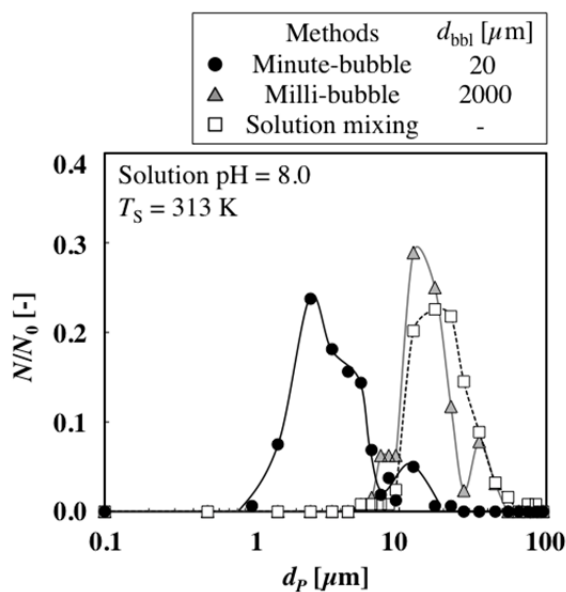


Fig. 15. Comparison of crystal size distribution of basic magnesium carbonate

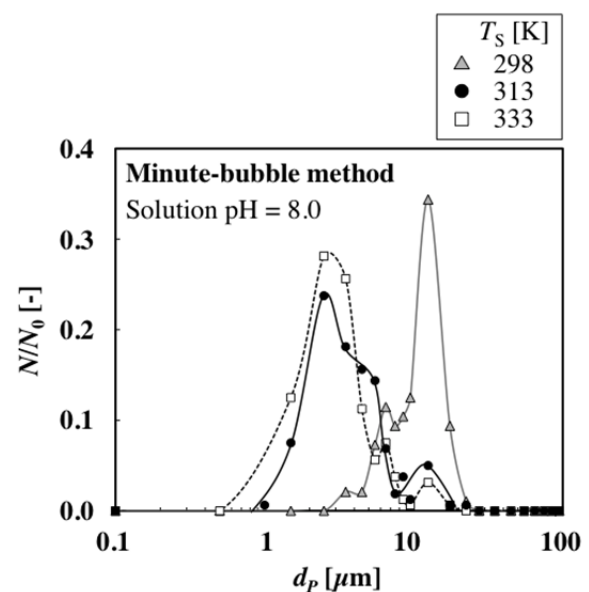


Fig. 17. Comparison of time changes in production moles of magnesium carbonate

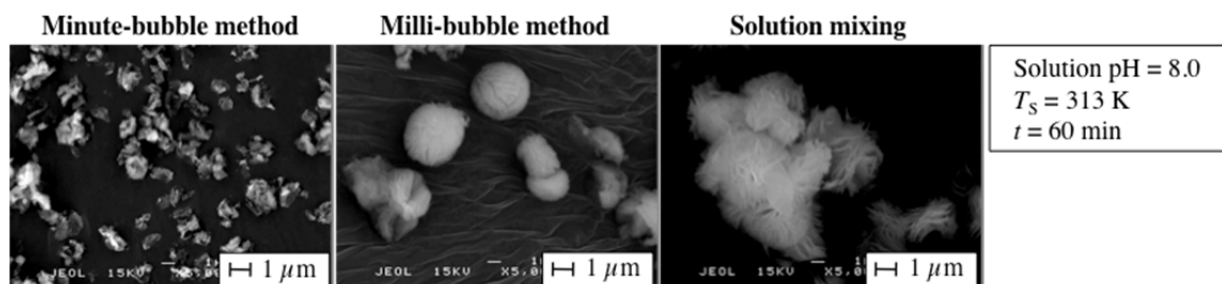


Fig. 16. Comparison of SEM photographs of basic magnesium carbonate

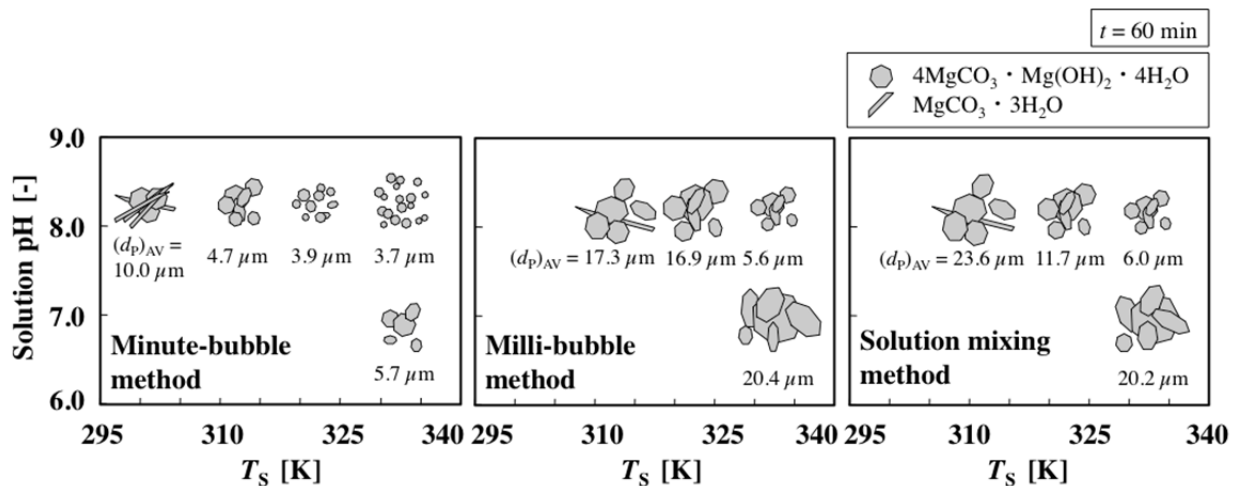


Fig. 18. Produced map of magnesium carbonates in each methods

ら 313 K に増加させると粒径分布は顕著に低粒径側に移行し、 $(d_p)_{AV}$ が 10 μm から 3.9 μm まで減少した。また、 T_s を 333 K まで増加させた場合の $(d_p)_{AV}$ は 3.7 μm であり、粒径分布の移行はわずかであった。

水溶液温度と pH による生成領域の整理

上述の実験結果より、異なる CO_2 供給法における各 MgCO_3 の生成領域を水溶液 pH および T_s で整理した結果を Fig. 18 に示す²⁴⁾。水溶液 pH が 7.0 – 8.0、 T_s が 298 – 333 K の範囲では、 CO_2 微細気泡供給下において水溶液 pH および T_s を高く設定することで、微細な $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を選択的に生成できることがわかる。また、 CO_2 気泡の微細化にともなう $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微粒子の生成促進効果は、水溶液 pH および T_s が低い場合、すなわち液相内のみかけの過飽和が低い場合に増加した。

5. 結言

模擬濃縮海水への CO_2 微細気泡の導入によって溶存 Ca を CaCO_3 として回収した後、得られた CaCO_3 の一部をシードとして用い、リン酸および水酸化処理を行うに二段での HAP 製造、および濃縮海水にリン酸・水酸化処理を行う一段での HAP 製造について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

二段での HAP 製造:

- 1) 模擬濃縮海水に CO_2 気泡を供給した場合、 MgCO_3 は生成せず、 CaCO_3 のみ生成する。
- 2) CO_2 気泡の微細化によりアラゴナイト型 CaCO_3 微粒

子の生成効率が增大する。

- 3) 水溶液中に懸濁させた CaCO_3 は pH が 7.0 でのリン酸・水酸化処理により HAP に転換される。

一段での HAP 製造:

- 1) 模擬濃縮海水にリン酸・水酸化処理を行った場合、水溶液 pH が 4.7 以上の領域では HAP が生成する。
- 2) 水溶液 pH の増加にともない HAP 生成速度および結晶性が增大する。

さらに、Ca を回収した後の模擬濃縮海水を利用した MgCO_3 の晶析現象において、炭酸イオンの供給手法、水溶液 pH および水溶液温度の影響について検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) CO_2 微細気泡供給下での $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 生成量はミリサイズの気泡供給および液相混合に比べ増大し、60 min での CO_2 基準の転化率はほぼ 100%に達する。
- 2) CO_2 微細気泡供給下において、水溶液 pH を 8.0、水溶液温度を 333 K まで増加させると核発生誘導期が短縮し、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の選択率が增大する。
- 3) CO_2 微細気泡の供給により $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の微粒化が図れる。

上述の実験結果より、濃縮海水への CO_2 気泡の微細化導入により溶存 Ca をアラゴナイト型 CaCO_3 微粒子として回収した後、得られた CaCO_3 の一部をリン酸・水酸化処理によって HAP に転換する。さらに、Ca 回収後の脱 Ca 濃縮海水から $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微粒子を生成すれば、

海水溶存 Ca および Mg の回収および高品位化を同時に達成するためのプロセスが構築できるものとする。

6. 参考文献

- 1) 中村耕三, 宮本潤哉, 中村剛, 日本海水学会誌, **65**(5), pp. 289-293 (2011)
- 2) 上田裕清, 新田邦之, 中嶋卓也, 広浜陽一, 笠原英充, 花崎実, 源吉嗣郎, 無機マテリアル, **5**(272), pp.28-35 (1998)
- 3) H. Wen-Yi, S. Tzer-Shin, *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **25**(4), pp.515-521 (2004)
- 4) 松田伸一, 池上隆康, 小浜弘之, 石膏と石灰, **202**, pp.142-151 (1986)
- 5) 日本海水学会・ソルトサイエンス研究財団共編, ”海水の科学と工業”, 東海大学出版会 (1994)
- 6) 柘植秀樹, 谷川貴信, 榎原正登, 日本海水学会誌, **50**(2), pp.58-63 (1996)
- 7) Z. Zhang, J. Zhang, Q. Zhang, J. Chen, Z. Liu, X. Liang, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth Des.*, **7** (2), pp.337-342 (2007)
- 8) 松田伸一, 池上隆康, 池末明生, 石膏と石灰, **232**, pp.177-184 (1991)
- 9) 柘植秀樹, 高橋裕志, 藤原英司, 日本海水学会誌, **55**(6) pp.408-418 (2001)
- 10) 柘植秀樹, 大谷奈都子, 日本海水学会誌, **56**(5) pp.340-345 (2002)
- 11) 塩事業センター編, ”海水と製塩データブック”, pp.54-91 (2006)
- 12) 環境省および経済産業省編, “地球温暖化対策の推進に関する法律に基づく温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度による平成 22(2010)年度温度効果ガス排出量の集計結果”, pp.19-48 (2013)
- 13) 金枝敏明, “新産業・新市場の創出を図る表面改質人工関節の現状と表面処理”, *Mech. Surf. Tech.*, **17**, pp.20-23 (2013)
- 14) 化学工業日報社編, “14303 の化学商品”, pp.78-83 (2003)
- 15) M. Matsumoto, T. Fukunaga, M. Suzuki, K. Onoe, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**(1), pp.11-18 (2010)
- 16) M. Matsumoto, T. Fukunaga, K. Onoe, *J. Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, pp. 1624-1630 (2010)
- 17) 正岡功士, 加留部智彦, 中村彰夫, 日本海水学会誌, **62**(2), pp.104-111 (2008)
- 18) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, **68**(6), pp.323-329 (2014)
- 19) E. Fernandez, F.J. Gil, M.P. Ginebra, F.C.M. Driessens and J.A. Planell, *J. Mater. Sci.*, **10**, pp.170-173 (1999)
- 20) 中平敦, 木島一倫, J. Ying, 粉体および粉末冶金, **44**(4), pp.340-344 (1997)
- 21) A. Milev, G. S. K. Kannangara and B. Ben-Nissan, *Mater. Lett.*, **57**(13) pp.1960-1965 (2003)
- 22) 松本真和, 砂 真理, 尾上 薫, 日本海水学会誌, **58**(5), pp.475-486 (2004)
- 23) 尾上 薫, 松本真和, 秋谷鷹二, 日本海水学会誌, **56**(5), pp.357-361 (2002)
- 24) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌 (投稿中)
- 25) M. Matsumoto, Y. Morita, M. Yoshinaga, S. Hirose and K. Onoe, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **42**(1), pp.s242-s248 (2009)

Recovery and Upgrading of Calcium and Magnesium for Scaling Prevention and Utilization of Seawater Resources

Masakazu MATSUMOTO¹⁾, Yoshinari WADA²⁾, Kaoru ONOE²⁾

¹⁾ College of Industrial Technology, Nihon University, Narashino, Japan

²⁾ Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology

Summary

In systems for utilizing seawater resources based on the desalination and salt production process, to prevent scaling in reverse osmosis (RO) and electrodialysis (ED) units, the calcium (Ca) and magnesium (Mg) recovery and upgrading method was studied. From the viewpoint of solubility of salts, the synthesis of calcium carbonate (CaCO₃) by reactive crystallization between the dissolved Ca²⁺ in seawater/brine and carbon dioxide (CO₂) can be considered as an effective separation/recovery method. The obtained CaCO₃ is able to upgrade to hydroxyl apatite (HAP) with treatment of phosphoric acid and hydroxide. Moreover, the remained Mg²⁺ ion can be recovered from the removed Ca²⁺ brine solution by using reactive crystallization of magnesium carbonate (MgCO₃).

In this paper, as a two-stage process of Ca²⁺ recovery, CaCO₃ generation using the dissolved Ca²⁺ ion in the brine solution and CO₂ bubbles, and conversion to HAP were examined. Additionally, in order to simplify and facilitate the process, the one-stage process of HAP generation, including treatment of phosphoric acid and hydroxide, was also investigated. The experimental results in a two-stage process were as follows: 1-1) when CO₂ bubbles were continuously supplied to the brine solution, only CaCO₃ was crystallized; 1-2) aragonite fine particles were produced by minimizing bubble size; and 1-3) the suspended CaCO₃ particles in the solution were almost converted to HAP with treatment of phosphoric acid and hydroxide at a solution pH of 7.0. Moreover, the following results were obtained by examination about one-stage process of HAP generation: 1-4) when the brine solution was treated with phosphoric acid and hydroxide, HAP was generated in the range over 4.7 of solution pH; and 5) the generation rate and crystallinity of HAP increased with an increase in solution pH. Furthermore, the effects of CO₃²⁻ feeding method, solution pH and temperature on reactive crystallization of MgCO₃ in the removed Ca²⁺ brine solution can be summarized as follows: 2-1) when CO₂ minute-bubbles were continuously supplied to the removed Ca²⁺ brine solution, the produced moles of basic magnesium carbonate (4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O) was higher than that obtained with milli-sized bubble method and solution mixing methods, and the selectivity of 4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O reached to 100%; 2-2) nucleation and crystallization of 4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O in minute-bubble method were enhanced with an increase in solution pH and temperature; and 2-3) the production of 4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O fine crystals was accelerated by using minute-bubble method.

太陽電池とのハイブリッド型膜蒸留脱塩装置(PV/MD)の性能評価

村瀬 和典

中央大学工学部応用化学科

概要 海水資源を回収する操作はすべて分離・濃縮操作であるため、環境への負荷が小さい再生可能・持続可能なエネルギーを駆動力とする必要がある。脱塩・製塩プロセスで太陽エネルギーが広く活用されているが、低変換・低利用効率であるためメガソーラー設備が必要である。そこで、太陽エネルギーの光電効果と熱効果とを同時に活用できる太陽電池パネルと膜蒸留型脱塩装置とをダイレクトに複合化した装置(PV/MD)の性能評価を行いその有効性を検討した。

太陽電池パネルが吸収した太陽熱を用いて膜蒸留による脱塩を同時に行うことができる。屋外実験では防水性からハイブリッド化に適した二重ガラスのアモルファス Si セルを挟んだパネルを用い、膜蒸留用膜(PTFE 膜)で塩水をパネル裏面に支持しながら流下させ、蒸気の拡散層を経由して裏面の放熱板で凝縮させる装置で、パネル裏面を流下する塩水により太陽電池の冷却が期待できる。ハイブリッド化の有効性は、太陽電池パネル単体、膜蒸留装置単体とハイブリッド装置との比較や特に供給流量と流量方向の操作条件因子を検討するために、ソーラーシミュレーターを構築し、実験室内での性能実験を行い検討した。

ハイブリッド装置のエネルギー利用効率を評価する際に、熱と電気という異質のエネルギー源を伴うため、個別効率の総和の効率ではなく、同質のエネルギーに変換した省エネルギー効率を用いた。ハイブリッド装置の効率向上のために、高光電変換効率で、冷却効果が貢献する変換効率への温度依存が高い多結晶型パネルの選定、高造水効率に向けた二重効用型膜蒸留装置の効果も検討した。二重効用化は、まず蒸気の凝縮板裏面に塩水を供給して蒸気の凝縮熱を利用して予熱した後、パネル裏面に塩水を供給して蒸発を促進する方法である。二重効用では、予熱部と蒸発部とに液を供給する方向、即ち上昇流と下降流及び並流と向流の操作条件による影響について検討した。熱交換器では一般に向流操作が熱効率としてはよいが、膜蒸留装置では凝縮液が下降流であったため、並流操作の有効性が示された。二重効用化は造水効率に貢献するものの、逆にパネル裏面の蓄熱性を高めるため、太陽電池の冷却効果は望めない結果が得られたので、装置面積当たりの造水性能は劣るものの、一段式の膜蒸留装置が最適であった。

ハイブリッド装置の構成や最適な操作条件を検討するために、一次元の物質及び熱収支による数値シミュレーションモデルを構築し、パラメーターの影響を検討した。さらに、膜蒸留装置は本来脱塩装置ではあるが、製塩・脱塩プロセスなど海水利用プロセスとの複合化を想定して、濃縮装置や予熱装置としての操作条件に関しても数値解析により検討を行い、複合化プロセスに求められる性能を得た。

1. 研究の背景と目的

海水資源を回収する操作はすべて分離・濃縮操作であるため、この操作を行うためにはエネルギーの有効利用が不可欠である。脱塩・製塩プロセスにおいて、従来太陽熱エネルギーの利用がなされてきたが、エネルギー利用効

率が低く、大規模で生産効率の高い脱塩・製塩技術には不向きであった。しかし、地球温暖化を始めとしたグローバルな環境問題により、化石燃料の代替エネルギー利用は避けられない状況である。太陽エネルギー、風力、地熱、波力、バイオマスをはじめとして再生可能エネルギーが脱

塩技術に導入されているが、電気または熱エネルギーの一方に限定されている^[1]。低変換効率の難点を打破するために、メガスケールのプロセス化や熱または電気エネルギーを同時や併用するハイブリッド化またはコジェネレーション化によるプロセス技術が着目されている。そのため、グローバルでコジェネレーションな太陽エネルギーは、海水利用技術には最も適したエネルギー資源である。

一方、海水利用技術において膜利用技術の進歩は目覚ましく、逆浸透膜法 (RO) や電気透析法 (ED) の脱塩技術が現在主流である。しかし、両技術とも分離・濃縮推進エネルギーは電気エネルギーであり、再生可能エネルギーのコジェネレーション化が図られたとしても、利用可能なエネルギー形態が限定される欠点がある。蒸発プロセスを原理とした脱塩技術においても、熱資源に限定した利用技術である。太陽電池の普及により太陽エネルギーの光変換を利用した RO や ED システム開発がなされているが、低光変換効率による設備コストにより再生可能エネルギーの有効利用率は、現状の発電設備と比較してまだまだ代替とはなりうる状況にはない。ED によるかん水生成と多重効用蒸発缶 (MED) によるせんごう工程で構成される日本の製塩プロセスは、ED への電気及び MED への熱エネルギーを利用する優良なコジェネレーション工程であるが、再生可能エネルギーによる代替にはハイブリッド化によるエネルギー変換が必要である。多成分有価資源である海水からの有効な回収プロセスを行うためには、ハイブリッド化による省エネルギー技術、再生可能で再循環系の省資源化プロセスの導入が必要である。

自然エネルギーの中で特に太陽エネルギーは、その波長特性により光変換と熱変換を同時にすなわち直接的にハイブリッド化できる唯一のエネルギー資源である。太陽電池により光変換が可能であり、蒸発法により太陽熱変換利用の脱塩技術として有効であり、ハイブリッド化されれば太陽エネルギーを直列的な利用ではなく並列同時利用が可能となる。そのため、海水利用プロセスとして太陽エネルギーを利用した分離・濃縮に必要な発電システムと海水の分離・濃縮プロセスとをハイブリッド化する装置を開発することができれば、海水使用技術へのコジェネレーションで再生可能なエネルギーシステムを導入することができ、環境への負荷の小さい再生可能なシステム構築に貢献できる。一般的には平板である太陽電池 (PV) によって光変

換を利用するため、熱利用の蒸発法であれば太陽エネルギーの光と熱の同時利用が可能となる。特に膜蒸留法 (MD) は、気液界面を膜で支持することが可能であるためハイブリッド化に最適である。

一般に高効率な太陽電池の性能はセル温度に依存しているため、空冷や水冷による熱交換を備えた PV/T 装置開発の研究^[2]が行われているが、冷却が目的であるため熱回収までは備えてはいない。一方、膜蒸留法による脱塩装置は、膜を介して蒸気が拡散する領域の状態により、膜のみの直接接触 (DCMD)、蒸気が拡散する空気層をもつ AGMD、真空層の VMD や蒸気拡散層内の空気流を取り入れた SGMD に大きく分類される。膜蒸留式の脱塩性能は、蒸発と凝縮間の温度差に依存するため、高温側への熱エネルギー供給が造水コストに大きく依存するものの、蒸発であるため比較低温度差でも可能であるため、熱エネルギーコスト削減には太陽熱の利用は有効手段である^[3,4]。それ故、太陽電池パネルと膜蒸留式脱塩装置とを直接結合することによって、太陽電池パネルを冷却し、熱交換で吸熱した熱を膜蒸留式脱塩装置の熱源として回収することが可能となる。直接結合によって同一の設置面積で光電変換と熱回収し蒸発に利用できるハイブリッド化 (PV/T に対して PV/MD と名付ける) を達成できるため、その有効性や性能評価を、試作し数値モデルによる実証を行った。性能評価モデルを構築することによって、既存のプロセスへの組み込みや新規なプロセスの提案を目指している。

2. 研究方法

太陽電池パネルと平膜による平板型の膜蒸留式脱塩装置とを直接結合したハイブリッド装置の有効性や性能評価を行うために、試作器を用いてハイブリッド化による太陽電池パネル性能、膜蒸留式脱塩装置性能への有効性の実証実験を、屋外及び再現性のために実験室内で行う。ハイブリッド装置の設計や操作因子が及ぼす性能評価に必要な数値モデル^[5-8]を構築して、設計・操作条件の影響度を予測・評価する。

2.1 屋外実験によるハイブリッド型膜蒸留装置 (タイプ 1)^[9]

Fig. 1 にタイプ 1 の太陽電池パネルと膜蒸留式脱塩装置とを一体化したハイブリッド装置断面の模式図を示す。

タイプ 1 は屋外でハイブリッド化の有効性を実証するために、1 太陽電池パネルには KANEKA 製のアモルファスシリコン型でガラス板を表裏2層構造で挟み込んだパネルを使用した。パネルの厚みは 11 mm、大きさは 0.98 m×0.95 mで最大出力 60 W の特性をもつ。膜蒸留装置は、日東電工製の PTFE(Poly Tera Fluoro Ethylene)膜 (NTF-5200, 孔径 1 μm, 厚み 85 μm, 空隙率 80%) で、蒸気が拡散する空気層の厚みは 5 mm で、2種類のポリエチレンメッシュをスペーサーに用いた。太陽電池パネルと膜蒸留装置とは黒色の PET シートを介して接着し、凝縮板にはステンレス板を使用した。大学内の校舎屋に設置し、英弘精機製の I-V カーブトレーサー MP-160、全天日射計 MS-602、各部の温度測定と造水量を測定した。太陽電池パネル単体、膜蒸留装置単体およびハイブリッド装置それぞれについて、別日程ではあるが実測をおこなった。

2. 2 ハイブリッド型二重効用膜蒸留装置(タイプ 2)^[10]

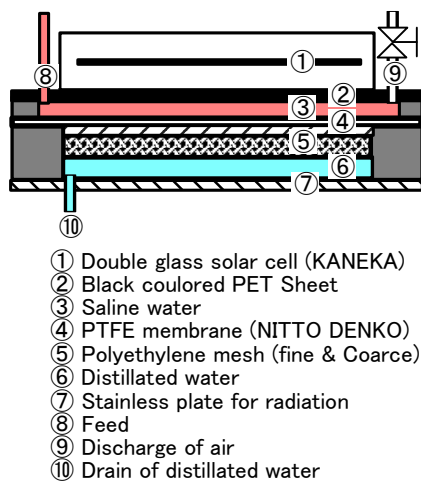


Fig. 1. PV/MD (Type1)

タイプ 1 のハイブリッド装置の屋外実験によって、ハイブリッド化の有効性が確認できたので、高効率化を目指してより高光電効率の太陽電池の選択と造水性能を期待できるタイプ 2 の性能評価を、日射量の再現性のあるソーラーシミュレーターを用いて行った。Fig. 2 にタイプ 2 の装置断面図を示す。太陽電池パネルには高効率な京セラ製多結晶型パネル (KD95SX-RP, Panel size=1.043*0.66 m², 最大出力 90W/m²) を用い、タイプ 1 より発電効率への温度依存性がより高いパネルである。膜蒸留装置と2段の二重効用化に変更した。二重効用の PV/MD (PV/MEMD) の有効性を確認するために、Fig. 3 に示す操作条件の影響を実験及び数値計算により評価した。ケース①は太陽電池パネル単体、ケース②は二重効用装置で予熱効果のない一方向供給、ケース③から⑤は二重効用で向流、並流操作条件である。ケース④は、数値計算で評価した。太陽電池パネル裏面を流れる海水方向は上向きに固定した。

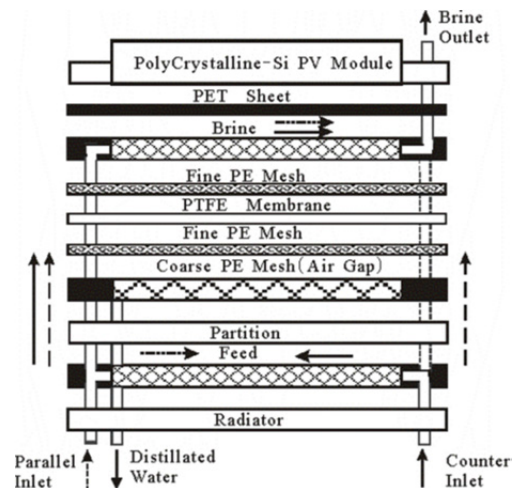


Fig. 2. PV/MD (Type2)

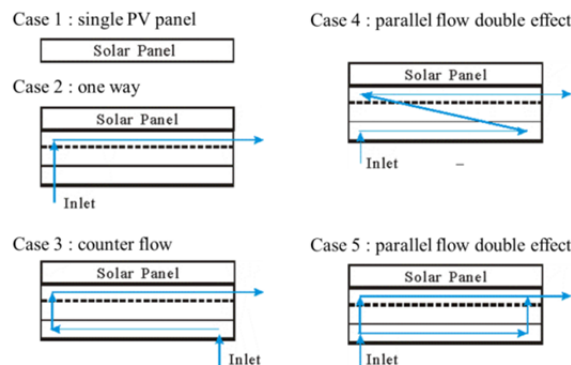


Fig. 3. Flow patterns

2.3 単段ハイブリッド型膜蒸留装置(タイプ3)^[11]

タイプ2ではハイブリッド膜蒸留装置の太陽熱利用効率(造水効率)向上を目的として二重効用化の影響を検討したので、タイプ3では太陽電池パネルの光電変換効率向上を目的として、1段の膜蒸留式ハイブリッド装置の操作条件、特に供給流量の影響を検討した。タイプ2と同様に、数値モデルを用いて設計・操作条件のケーススタディを行い、有効性を検討した。太陽電池パネルとして、タイプ1での二重ガラス式アモルファスSiパネルではなく、タイプ2での多結晶型Siパネルを想定した。膜蒸留装置に用いるPTFE膜はタイプ1から3まで、同じ物性であるが、スペーサーの間隔はタイプ2と同間隔とした。海水综合利用プロセスへの応用を想定して、供給海水濃度を一般の海水濃度の3.5 wt%ではなく、製塩プロセスのEDで排出される希釈海水の2.0 wtに設定して数値計算を行い、日射量に対する供給流量や濃縮率に関する操作条件を検討した。

2.4 シミュレーションモデル

Fig. 4はタイプ1~3のPV/MDの性能予測と操作条件各パーティションにおける熱収支式

Glass cover of PV panel [T_G]:

$$\rho_G \ell_G C_{P,G} \frac{dT_G}{dt} = \alpha_G I + U_{CG} (T_C - T_G) - U_{GA} (T_A - T_G) - \phi \sigma (T_G^4 - T_{Sky}^4) \quad (1)$$

Polycrystalline Si PV cell [T_C]:

$$\rho_C \ell_C C_{P,C} \frac{dT_C}{dt} = \alpha_C \tau_G I - U_{CG} (T_C - T_G) - U_{CT} (T_C - T_T) \quad (2)$$

Back sheet of PV panel [T_T]:

$$\rho_T \ell_T C_{P,T} \frac{dT_T}{dt} = U_{CT} (T_C - T_T) - U_{TS} (T_T - T_S) \quad (3)$$

Saline Water [T_S]:

$$\rho_S \ell_S C_{P,S} \left(\frac{dT_S}{dt} + u_S \frac{dT_S}{dx} \right) = U_{TS} (T_T - T_S) - U_{SM} (T_S - T_M) - D \lambda_{Latent} \quad (4)$$

PTFE Membrane [T_M]:

$$\rho_M \ell_M C_{P,M} \frac{dT_M}{dt} = U_{SM} (T_S - T_M) - U_{MD} (T_M - T_D) \quad (5)$$

Distillated Water [T_D]:

$$\rho_D \ell_D C_{P,D} \left(\frac{dT_D}{dt} + u_D \frac{dT_D}{dx} \right) = U_{MD} (T_M - T_D) - U_{DR} (T_D - T_R) + D \lambda_{Latent} \quad (6)$$

Radiator [T_R]:

$$\rho_R \ell_R C_{P,R} \frac{dT_R}{dt} = U_{DR} (T_D - T_R) - U_{RA} (T_R - T_A) \quad (7)$$

を評価するための数値モデル(タイプ3)と物質及び熱収支式を以下に示す。PV/MDはMDによる太陽電池の冷却効果を有し、太陽熱を利用するため、供給流れ方向に関する一次元非定常モデルとした。Fig. 4.4では、太陽電池パネルのカバーガラス(T_G)、PVセル(T_C)、バックシート(T_T)、供給水(T_S)、PTFE膜(T_M)、凝縮水(T_D)、放熱板(T_R)の積層構造として収支式を設定した。

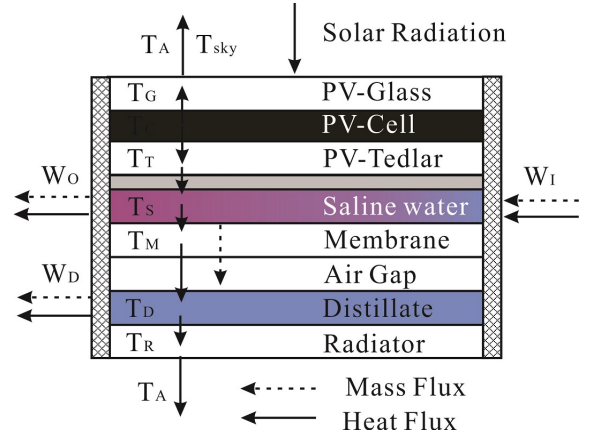


Fig. 4. A schematic diagram of PV/MD (Type-3)

物質収支式は以下の式を用いた。

Mass flow rate of Feed [W_0]:

$$-\frac{dW_o}{dx} = W_D W, \quad S_I W_I = S_O W_O \quad (8)$$

Permeate flux [W_D][21]:

$$W_D = \frac{\pi D_V}{RT_{Av}} \left(\frac{1}{\delta / \varepsilon^{3.6} + Z_{airgap}} \right) \frac{\Delta P}{P_{BM}} \quad (9)$$

3. 研究結果と考察

3.1 PV/MD の有効性(タイプ1)^[9]

太陽電池パネルとのハイブリッド型膜蒸留装置(PV/MD)の性能を評価するための次式の変換効率によって評価する。Recovery Ratio(RR)や Gain Output Ratio(GOR)が広く使われているが、熱と電気エネルギーとを等価に変換した Energy Saving efficiency を用いて、ハイブリッドの有効性を評価する。

(1) Photovoltaic panel

Electric conversion efficiency

$$\eta_{electric} = \frac{P_{max}}{I} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{I} [\%] \quad (10)$$

Cell temperature dependence

$$\eta_{electric} = \eta_0 [1 - \beta_0 (T_C - T_0)] \quad (11)$$

(2) Membrane distillator

Thermal conversion efficiency

$$\eta_{thermal} = \frac{\lambda_{Latent} \sum W_{Di}}{\sum I_i} [\%] \quad (12)$$

(3) Hybrid system

Total efficiency

$$\eta_{total} = \eta_{thermal} + \eta_{electrical} [\%] \quad (13)$$

Energy saving efficiency

$$\eta_{saving} = \eta_{thermal} + \frac{\eta_{Saving}}{\eta_{power}} \quad (14)$$

Fig. 5 は、屋外実験から一日における光電変換効率分布を示す。アモルファスシリコン型の太陽電池モジュールであるため、変換効率への温度の依存性は低く、ほぼ一定の変換効率を発生していることが示された。日射量が多い7月および8月の月平均した変換効率の **Table. 1** より、8月よりも7月の方が平均日射量が多いものの、変換効率ではほとんど差がなく同等の性能が得られた。

3.1.2 ハイブリッド化による造水効率への影響

一日当たりの総日射量と日射量分布とが類似した実測値を用いて、MD 単体と PV/MD との造水量分布を比較した。日射量が増加する午前および減少する午後で、造粒量の応答の差がみられるが、一日当たりの総造水量の傾向はハイブリッド化による影響は小さいと考えられる。

一日当たりの総造水量および総造水効率の比較を **Fig.**

6 に示す。ほぼ同一日射量でのばらつきは、日射変動が大きく影響した。**Fig. 7** 中でほぼ同等の総日射量であるデータの造水量と熱効率を **Table. 2** に示す。造水量はほぼ同じであるが、ハイブリッド化により熱効率は 14%ほど減少した。

3.1.3 ハイブリッド装置のエネルギー効率

式 (13)、(14) からハイブリッド装置としての性能を評価した(**Table. 3**)。ハイブリッド化は 14%の造水効率の低下をもたらしたが、省エネルギー率で太陽電池パネル単体よりも 32%増加した。**Fig. 8** は明らかに一体型ハイブリッド装置の有効性を示している。太陽エネルギーの利用効率が高い6、7、8月における月平均のエネルギー効率を **Table 4** に示す。本ハイブリッド装置は 30%以上のエネルギー効率を示し、有効性が得られた。

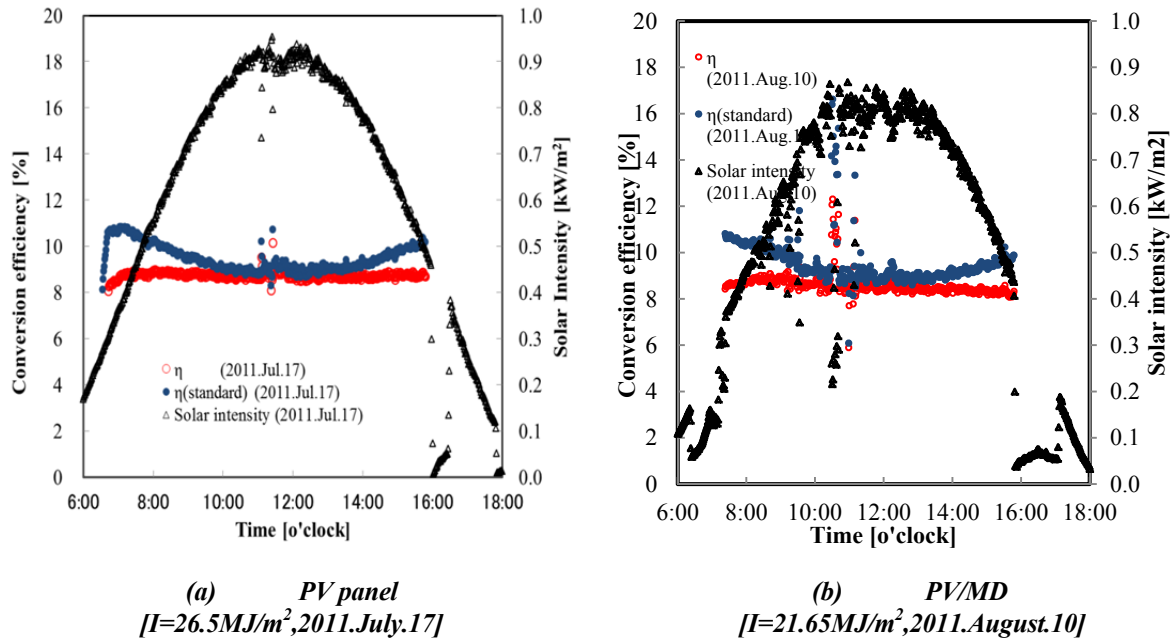


Fig. 5. 変換効率分布の比較

Table. 1 月平均の変換効率

	Solar intensity [MJ/m ²]	Efficiency η_{electric} [%]	Standard Efficiency $\eta_{\text{electric,STD}}$ [%]
PV(2011.July)	25.4	8.56	9.58
PV/MC(2011.August)	22.0	8.60	9.50

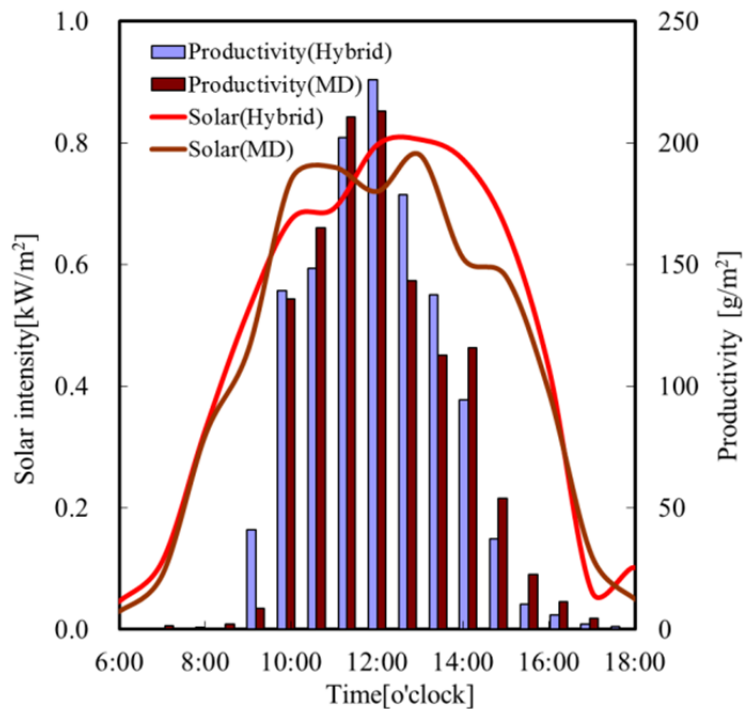
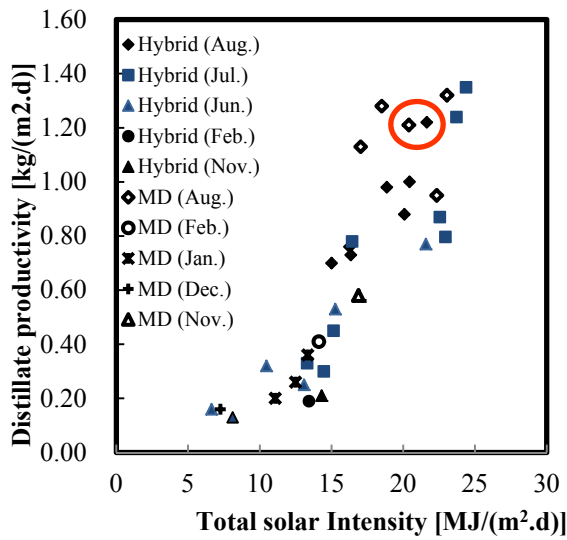
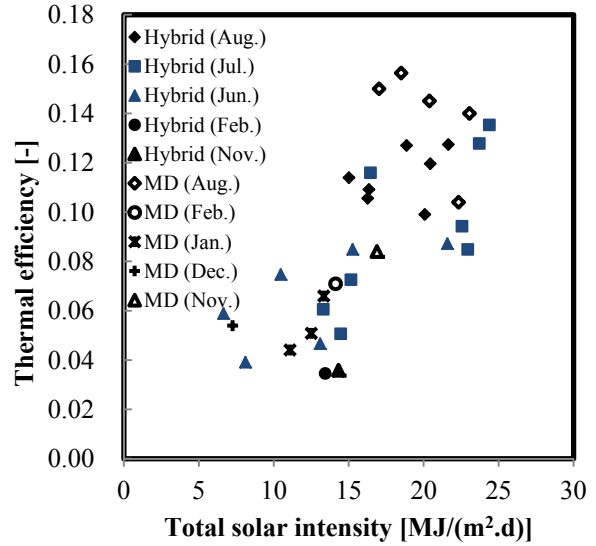


Fig. 6. 造水量分布の比較



(a) Distillate Productivity



(b) Thermal efficiency

Fig. 7. 総造水量および熱効率に及ぼす総日射量の影響

Table. 2 造水量および熱効率

	Solar intensity [MJ/(m ² ·d)]	Distillate productivity [kg/(m ² ·d)]	Thermal efficiency η_{thermal} [%]
MD (2010.Aug.11)	20.4	1.21	14.5
PV/MD(2011.Aug.10)	21.6	1.22	12.7

Table. 3 エネルギー効率の比較

	Solar intensity [MJ/m ²]	Efficiency η_{electric} [%]	Solar intensity [MJ/m ²]	Efficiency η_{thermal} [%]	Efficiency η_{saving} [%]
PV	25.4	9.58			25.2
MD			23.1	9.3	9.3
PV/MD	22.0	9.50	20.4	8.4	33.4

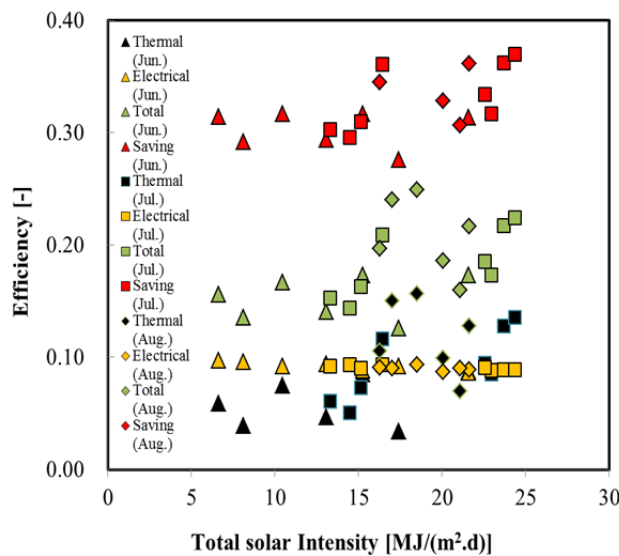


Fig. 8. 月平均のエネルギー効率

Table. 4 エネルギー効率の比較 (月平均)

	Solar intensity [MJ/(m ² ·d)]	Electrical Efficiency $\eta_{\text{electrical}}$ [%]	Solar intensity [MJ/(m ² ·d)]	Thermal Efficiency η_{thermal} [%]	Saving Efficiency η_{saving} [%]
June.2011	13.2	6.1	9.2	15.3	30.3
July.2011	19.1	9.3	9.1	18.3	33.1
August.2011	19.1	11.8	9.0	20.8	33.5

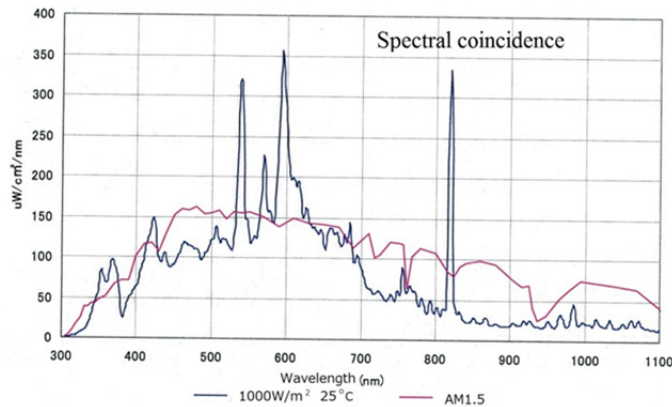


Fig. 9. Spectral distribution

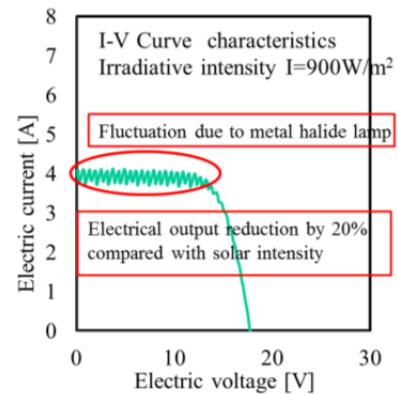


Fig. 10. I-V Curve Diagram

3. 2 二重効用 PV/MD (PV/MEMD) の有効性(タイプ 2)^[10]

3. 2. 1 ソーラーシミュレーターの評価

PV/MD の有効性が確認されたので、PV および MD の性能を高めるために、高効率 PV と2段の二重効用 MD の有効性を、ソーラーシミュレーターによる屋内実験を行った。構築したソーラーシミュレーターは、照射強度 360 W のメタルハライドランプを 20 個配列し、ランプ照度 1,000 W/m² における場所むら、スペクトル合致度 (Fig. 9)、時間変動の実測値は JIS 規格の C クラスと判定された。Fig. 10 は、このシミュレーターを用いて測定した太陽電池パネルの出力結果で、メタルハライドランプ特有の変動がみられ、公称出力性能は公表値の 20% 減であったが、特性は屋外条件とほぼ同一であった。

3. 2. 2 発電・造水効率への影響

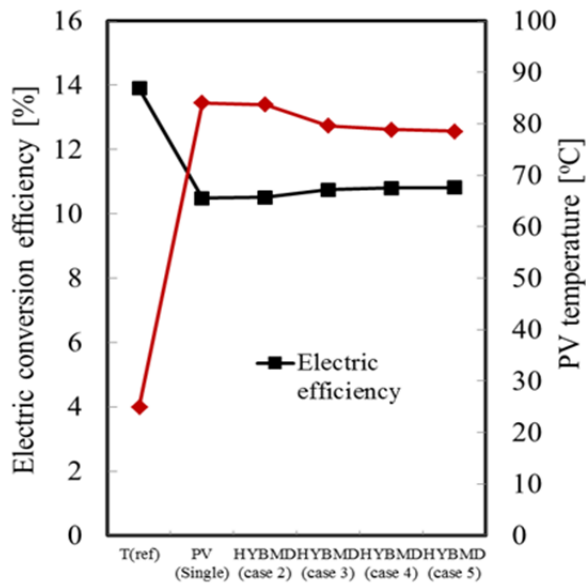
Fig. 11 より、PV パネル裏面の温度の冷却効果がみられ、一定の光電変換効率への寄与が確認された。ケース 2 は PV/MD であるが、蒸気凝縮部裏面に海水が供給されないため、空気層が伝熱抵抗となり温度低下がみられなかったと考えられる。造水効率に関して、ケース 3 の向流による液

循環方向の効果を示している。

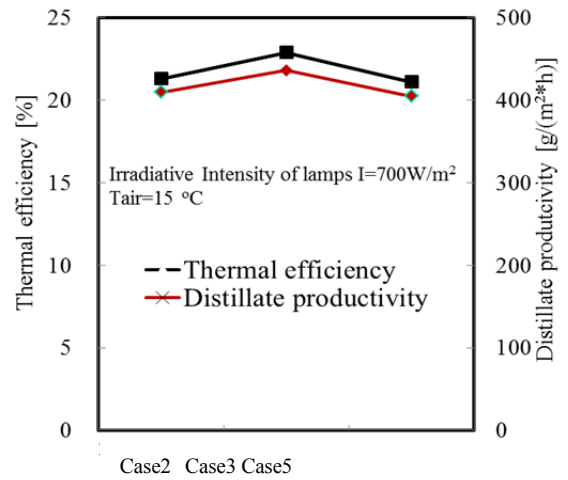
Table 5 からハイブリッド化による PV パネルの著しい冷却効果は見られなかったが、二重効用化と最適な操作条件による造水効率の向上により、ハイブリッド化によるエネルギー利用効率向上を確認した。

3. 2. 3 数値モデルによる予測

二重効用化による PV への影響は小さいので、数値モデルにより操作条件が造水性能に及ぼす影響を検討した。PV パネルのカバーガラス(T_G)、PV セル(T_C)、2 段供給水(T_S)、凝縮水(T_D)、パーティション(T_P)、1 段供給水(T_F)、放熱板(T_R)の 7 層について、定常一次元モデルを用いた物質およびエネルギー収支式より数値解析した。温度分布より、並流および向流操作による各部平均温度に差は見られなかったが、ケース 5 では二重効用ではなく並列接続であるため、ケース 3 と 4 と比較して低い温度分布が得られ、Fig. 11 の結果を裏付けている。さらに、造水量に及ぼす供給流量および照射強度の影響を Fig. 12 に示す。低供給流量では高日射量時にドライアウトに相当する造水量の低下が確認できた。低日射量と高日射量とでは、向流及び並流供給のそれぞれの優位性が示された。



(a) Electric efficiency

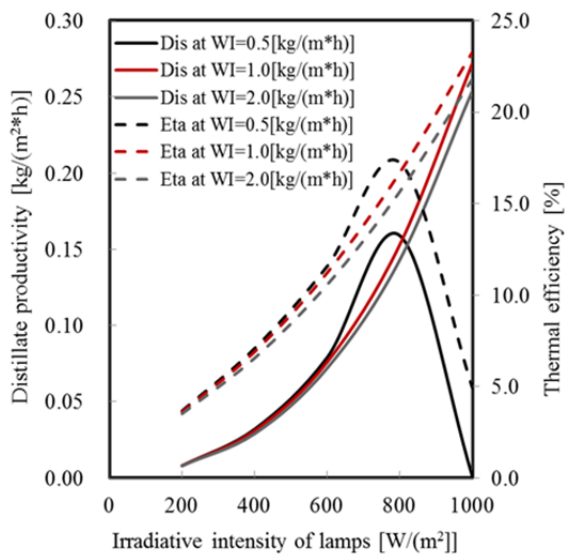


(b) Thermal efficiency

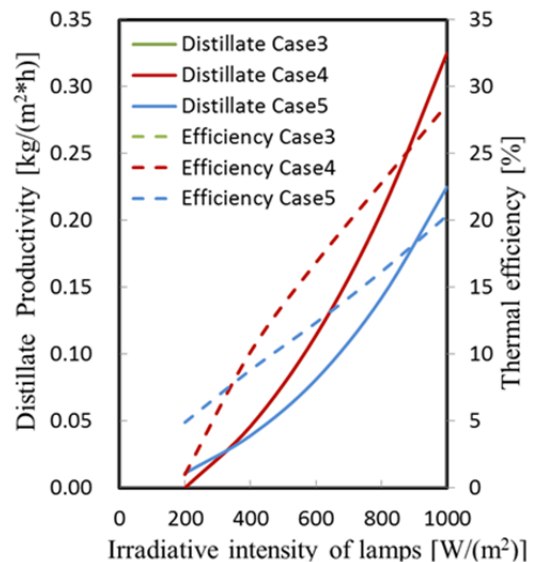
Fig .11. Effect of PV/MEMD on efficiencies

Table. 5 Electric, thermal and energy saving efficiencies

	Electric efficiency[%]	Thermal Efficiency[%]	Energy saving efficiency[%]
Case 2(One way)	10.75	21.3	49.6
Case 3(Parallel)	10.80	22.9	51.3
Case 5(Parallel)	10.81	21.1	49.6



(a) Inlet flow rate



(b) Operational conditions

Fig. 12. Effect on distillate productivity

3. 2. 4 PN/MEMD によるエネルギー利用効率の予測

数値モデルによるPV/MEMDのエネルギー利用効率に及ぼす操作条件を Fig. 13 に示す。低日射量では並流操作のPV/MEMDが有効であるものの、日射量が増加するにつれてPVパネル単体での温度の増加による発電効率の低下とPV/MEDの向流操作が有効であることが示された。高日射量ほど太陽電池の発電量は増加する一方で温度依存性による発電効率は低下がみられた。一方、ハイブリッド化装置では膜蒸留装置による冷却効果よりも造水効率の増加によりエネルギー利用効率が向上し、ハイブリッドおよび二重効用化の有効性が顕著な結果となった。

3. 3 単段ハイブリッド型膜蒸留装置(タイプ3)^[11]

PV/MDのハイブリッド化は発電と脱塩の両面性を両立させる条件の策定を検討したが、海水利用プロセスにPV/MDを導入した新しいプロセスに応じた性能評価をするために、発電装置としての性能向上すなわちPVパネル

の冷却効果に重点をおいたタイプ3の検討を行った。それ故、PV/MEMDではなく1段のPV/MDでさらに詳細な構成要素に関する評価として数値予測を中心に評価した。タイプ2のPVパネルとPTFE膜の物性を用いた。非定常モデルから定常の静特性で評価した。構成モデルとしては、①PVパネルのみ、②蒸発を伴わない冷却流れをもつPVパネル(PV/T)と③蒸発を伴うPV/MDのケーススタディとした。低供給流量の条件では、PV単体よりもPV/MDのガラスカバー温度が上昇した結果も得られたので、日射量に応じた供給流量の設定が重要であることが分かった。

3. 3. 1 流量分布

一例として、PV/MDを既存の製塩プロセスに応用することを想定して、濃縮装置としてのPV/MDの操作条件について検討した。前述のように、EDによりかん水生成の廃液として生じる濃度が2.0 wt程度の希釈海水を3.5 wt%程度の海水濃度までに濃縮して再循環するプロセスを想定して、

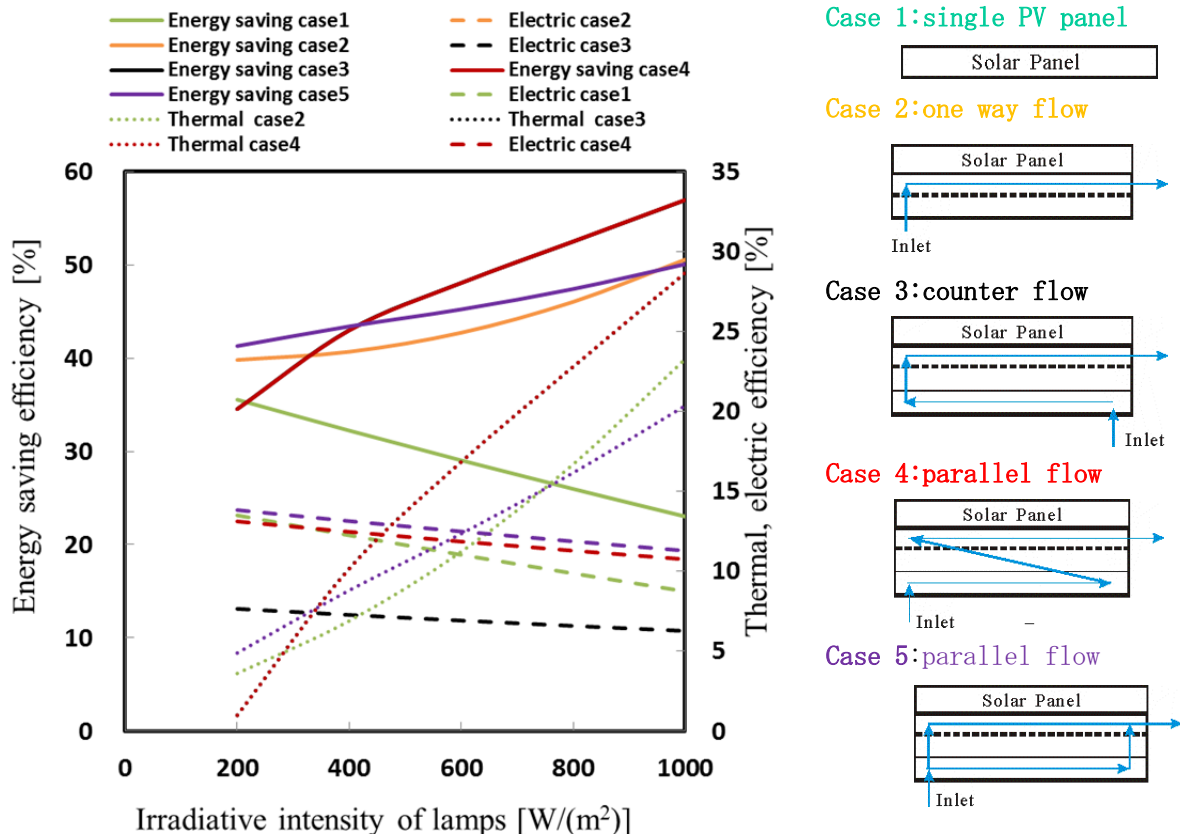


Fig. 13. Effect of solar intensity on energy saving efficiencies

PV/MD の性能評価を数値モデルにより検討を行った。ハイブリッドの両効率を最適するよりも PV 性能すなわち MD による冷却効果を重点とした。Fig. 14 から、設定した供給流量と日射強度の条件下で、所定の濃縮率を達成することが可能であることがわかる。

タイプ 2 ではハイブリッド装置効率の熱効率促進による向上を目的としたが、タイプ 3 では光電効率の促進、すなわち MD による冷却促進を目的とした。ハイブリッド装置の省エネルギー効率としても、熱効率よりも光電効率の寄与が大きい。さらに太陽熱利用及び蒸発法であるため、脱塩装置よりも濃縮装置として MD の役割が重要であるといえる。

4. 今後の課題

持続可能な自然エネルギーの根本的な課題である低利

用効率の欠点を補完するために、特に光電変換と熱変換エネルギーを有する太陽エネルギーを同時に有効利用できるハイブリッド装置を考案し、その有効性を実測及び数値計算により一定の成果を上げることができた。しかし、日射量分布の気候変動性に対応したハイブリッド装置の非定常な動特性の評価及び年間を通じた性能評価のためのデータ収集がさらに必要である。さらには実用化に向けて、気候変動に対する発電及び熱利用による濃縮熱性能の定常供給プロセスの付帯が必要である。また、膜利用の脱塩技術であるため、スケール等連続運転による性能低下、定期運転計画への対応が必要である。AGMD 型の膜蒸留と太陽電池パネルとのハイブリッド装置の性能評価を行い、光電変換効率の向上を第一優先目的と想定したが、低日射量における熱変換利用の点で直接膜蒸法(DCMD)の検討も必要である。

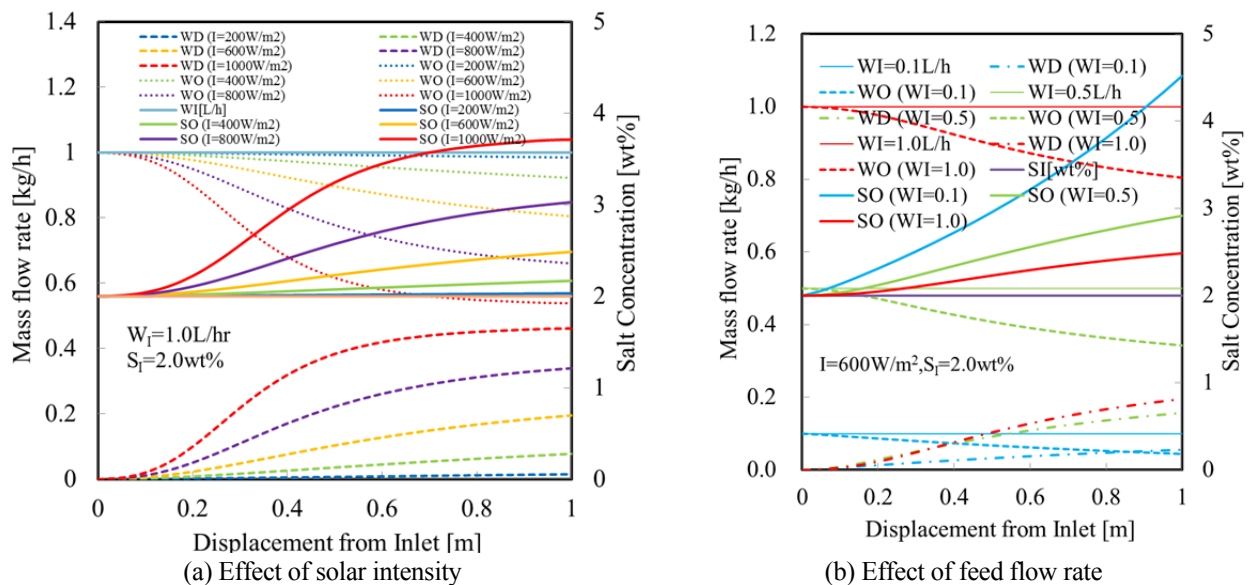


Fig. 14. Profiles of mass flow rate and salt concentration along displacement from inlet

引用文献

- [1] C.Li *et al.*, Solar assisted sea water desalination: A review, *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 19 (2013) 136-163
- [2] K.Moradi *et al.*, A review of PV/T technologies: Effects of control parameters, *Int. J. Heat Mass Transfer*, 64 (2013) 483-500
- [3] H.Chang *et al.*, Modeling and optimization of a solar driven membrane distillation desalination system, *Renewable energy*, 35 (2010) 2714-2722.
- [4] R.B.Saffarini *et al.*, Technical evaluation of stand-alone solar powered membrane distillation systems, *Desalination*, 286 (2012) 332-341
- [5] H.Chang *et al.*, Experimental and simulation study of a solar thermal driven membrane distillation desalination process, *Desalination*, 286 (2012) 400-411
- [6] M.R.Qtaishat and F.Banat, Desalination by solar powered membrane distillation systems, *Desalination* 308 (2013) 186-197
- [7] K.E.Amori and H.M.T. Al-Najjar, Analysis of thermal and electrical performance of a hybrid (PV/T) air based solar collector for Iraq, *Applied Energy*, 98 (2012) 384-395
- [8] A.S.Alsaadi *et al.*, Modeling of air-gap membrane distillation process: A theoretical and experimental study, *J. Membrane Sci.*, 445 (2013) 53-65
- [9] K.Murase *et al.*, Evaluation of a solar membrane distillator hybridized with a photovoltaic cell, *DWT*, 51 (2013) 686-694
- [10] Proc. of 1st Int. Conf. on Desalination using Membrane Technology, Barcelona, Spain (2013)
- [11] Proc. of Conf. & Exhi. on Desalination for the Environment; Clean Water and Energy, Limassol, Cyprus (2014)

Evaluation on a Solar-Driven Membrane Distillator Hybridized with a Photovoltaic Panel (PV/MD)

Kazuo Murase

Department of Applied Chemistry Faculty of Science and Engineering Chuo University

Summary

Renewable and sustainable energies for soft environment are indispensable for sea water technologies, salt and desalination processes, which consume driven energy due to the separation or concentration processes. Solar energy is one of the most practical natural resources by using photovoltaic cells or thermal collectors. However Sea water technologies demand for the mega-scale device due to the low efficiency. A solar-driven membrane distillator hybridized with a photovoltaic panel (PV/MD) simultaneously utilize the photovoltaic and thermal energy of solar energy. The specification contributes to the reduction of a mega-scale device. The heat absorbed by a photovoltaic panel is utilized for membrane distillation directly contacted under the panel, which cools down the panel. The hybridization produces the synergistic effect of photovoltaic (PV) and thermal application. The double glass amorphous-Si PV panel manufactured by Kaneca Co. Ltd. and the polycrystalline-Si panel by Kyocera were respectively selected for water resistance and high conversion efficiency, which depends on cell temperature. A flat type of air gap membrane distillation (AGMD) using PTFE membrane by Nitto denko Co. Ltd. produces distilled water driven by solar thermal energy. The energy saving efficiency was experimentally and numerically evaluated for validity of a hybrid PV/MD due to the various energy grades. The optimal operational and design parameters depend on application for desalination or salt concentration. A double effect membrane distillator with a photovoltaic panel (PV/MEMD) was investigated in the laboratory test using a solar simulator in order to improve the distillate productivity. The improvement of MD was a negative factor for electric conversion efficiency due to the reduced cooling effect of cell temperature by MD. The electrical conversion efficiency primarily contributes to advance energy saving efficiency due to the electric power generation efficiency for a conventional power plant. Case studies of a single PV, PV/MD without flow rate, PV/MD without a phase change, PV/MD and PV/MEMD with parallel or counter flow were experimentally and numerically facilitated for the validity of hybridization of PV with MD. The optimal condition of PV/MD depends on salinity and the flow rate of sea water. PV/MD is classified into desalination device but functions as a salt concentrator at the low concentrate ratio for the emphasized electric generation. The integrated processes of PV/MD with sea water technologies driven by electric power, ED or RO were estimated for the total utilization of sea water technologies

逆電気透析 (RED) システムの開発とその有効性の評価

比嘉 充

山口大学大学院理工学研究科

概要 【研究目的】化石燃料の代替エネルギー源として太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーが注目されている。しかしこれらのエネルギーは低稼働率、設置場所が限定されるなどの問題点がある。そのためこの欠点を補完する新しい再生可能エネルギーが求められている。その一つとして注目されているのが塩分濃度差エネルギーを利用した RED 発電である。RED 発電は直接濃度差エネルギーを電力に変換するため変換ロスが少なく、低エネルギー密度の海水における優位性が高いと報告されている。本研究ではシステムの実用化に向け、2 種類のイオン交換膜を用いて種々の運転条件下で発電特性評価を行い、その有効性を評価する。

【実験】市販陰イオン交換膜 (Neosepta CMX, AMX) 及びポリビニルアルコール (PVA) 系複合イオン交換膜を 10 対使用した自作の RED テストスタックで発電評価を行った。このテストスタックでは電極に銀、塩化銀電極を使用し、流通させる溶液は模擬海水 (0.5 M NaCl) と電極溶液 (3.0 M NaCl) とし、模擬河川水はイオン交換水と NaCl 溶液を混ぜて種々の NaCl 濃度に調整して使用した。また膜間距離は 1.0 mm、0.5 mm で実験を行った。

【結果と考察】RED テストスタックの出力密度 (P_{MAX}) は模擬海水と模擬河川水の濃度比 (r) の減少と共に増加し、 $r = 15 \sim 20$ 付近で最大値を示した。 P_{MAX} は膜間距離が短い方が、スタック抵抗が低くなるため高い値を示した。膜間距離 0.5 mm と 1.0 mm における P_{MAX} の実験値とシミュレーション値との比較を行うとそれぞれ、シミュレーション値に対して約 7 割と約 9 割の値を示し、1.0 mm の実験値の方が理論値により近い値を示した。これは膜間距離が長くなることで、膜と溶液界面における濃度分極が抑制されたことや、2つのスペーサーの厚さ、形状の違いによる遮蔽効果の違いに起因すると考えられる。市販膜と PVA 系複合膜の P_{MAX} を比較すると、市販膜の方が高い値を示し、また PVA 系複合膜は膜の設置方向により P_{MAX} の値に違いが生じ、ポリマー側が低濃度側を向いている場合が、支持体側が低濃度側を向いている場合よりも、 P_{MAX} は高い値を示した。これは表面が滑らかなポリマー側が低濃度側を向いている場合は、この界面の濃度分極の P_{MAX} の寄与は小さいが、多孔性の支持側が低濃度側を向いている場合は、高濃度側から低濃度側への塩の移動に伴って支持体内のイオン濃度が上昇し、内部濃度分極の P_{MAX} の寄与が大きくなるためであると考えられる。

本研究より、市販イオン交換膜で、 0.58 W/m^2 の出力密度が得られ、膜対数の増加と、膜間距離の低減により、出力密度が増加することが示された。今後、RED の実用化には高出力と耐汚染性を両立する発電スタック、低圧損の原水前処理システム、汚染物質の洗浄方法の開発が必要不可欠である。

1. 研究の背景と目的

化石燃料の代替エネルギー源として太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーが注目されている。しかしこれらのエネルギーは低稼働率、設置場所が限定されるなどの問題点がある。そのためこの欠点を補完する新

しい再生可能エネルギーが求められている。その一つとして注目されているのが塩分濃度差エネルギー (Salinity Gradient Power: SGP) である。この SGP とは、海水や、河川水などの2つの塩溶液間の塩分濃度差を利用して発電する技術である。全世界には多くの河川があり、河川水は

常に海に流れている。この全世界にある河川水が海水と混合したときに発生するエネルギーは980 GWと推定され¹⁾、現在稼働中の全世界の水力発電出力(800GW)より多い。世界中の河口付近は電力消費地に近いため、小設置面積で安定に電力を供給可能なSGPは、有望な再生可能エネルギー源として期待できる。

濃度差発電は浸透圧発電(Pressure Retarded Osmosis: PRO)と逆電気透析(Reverse Electro Dialysis: RED)発電の二種類がある。PRO発電は海水と淡水間の浸透圧差を駆動力として膜を透過する水流によりタービンを回して発電を行う。これに対し、RED発電は濃度差エネルギーを直接電気エネルギーにして取り出すシステムである。PRO発電は高エネルギー密度(高塩濃度)の濃縮海水が駆動溶液の場合は正味出力が高い。一方RED発電は直接濃度差エネルギーを電力に変換するため変換ロスが少なく、低エネルギー密度の海水を利用した濃度差発電ではPRO発電より優位性が高いと報告されている²⁾。

このRED発電は名前の通り、電気透析(Electro Dialysis: ED)の逆プロセスである。EDシステムでは陽イオン交換膜(CEM)と陰イオン交換膜(AEM)を1対として、これを2つの電極間に数千対配置したスタックを使用する。そしてこのCEMとAEMの間に海水などの塩水を流して、2つの電極に電圧をかけると、スタックの出口からは濃縮された海水と、淡水が出る。一方、RED発電では、海水と河川水をCEMとAEMの間のスペーサーに流すと、このCEMとAEMの両側に、その濃度差に応じて電位が発生する。例えばCEM及びAEMの両側に100倍の濃度差を有する海水と淡水を流すと、それぞれ約60 mV、-60 mVの電位が生じる。そのためCEMとAEMの1対で約0.12 Vの起電力が得られ、3,000対を有するRED発電では約340 Vとなる。

このRED発電の理論出力密度 P_{MAX} は式(1)-(2)を用いて算出することができる。

$$W_{MAX} = NA \frac{\left[t_{ave} RT \ln\left(\frac{a_c}{a_d}\right) / F \right]^2}{R_m + \left(\frac{d_c}{\kappa_c}\right) + \left(\frac{d_d}{\kappa_d}\right) + \left(\frac{A}{N}\right) R_{el}} \quad (1)$$

$$P_{MAX} = \frac{W_{MAX}}{2NA} \quad (2)$$

ここで W_{MAX} は最大出力(W)、 P_{MAX} は最大出力密度($W m^{-2}$)、 N は膜の組数(-)、 A は有効膜面積(m^2)、 t_{ave} は

AEMとCEMの平均的な輸率(-)、 T は絶対温度(K)、 a_c は海水の活量($mol dm^{-3}$)、 a_d は河川水の活量($mol dm^{-3}$)、 R_m はAEMの膜抵抗とCEMの膜抵抗の和(Ωm^2)、 d_c は海水側の膜間距離(m)、 d_d は河川側の膜間距離(m)、 κ_c は海水の伝導度($S m^{-1}$)、 κ_d は河川水の伝導度($S m^{-1}$)、 R_{el} は電極抵抗(Ω)、 R は気体定数($8.314 J mol^{-1} K^{-1}$)、 F はファラデー定数($96,500 C mol^{-1}$)である。

式(1)よりREDシステムの起電力の大きさは、海水と河川水の濃度比、イオン交換膜と陰イオン交換膜の性能、及び単位セルの数(スタック数)に依存する。電流の大きさはREDシステムの内部抵抗に依存し、この内部抵抗は低濃度側溶液と高濃度側溶液の溶液抵抗、陽、及び陰イオン交換膜の膜抵抗、電極抵抗の和であり、膜間距離と有効膜面積に依存する。

本研究ではシステムの実用化に向け、2種類のイオン交換膜を用いて種々の運転条件下で発電特性評価を行う。発電特性評価の結果を基にスタック数、膜間距離、動作温度や膜特性が発電特性へ与える影響についての検討、実験値と理論値との比較を行う。

2. 研究方法

2.1. 荷電密度を考慮した新規出力密度の理論式

これまでのRED発電の研究においては、0.5 M NaClを用いて測定した膜の輸率から出力密度を計算していた。しかし、これでは塩濃度の変化に対する正確な出力密度の予測は困難である。特に海水淡水化プラントから排出する高濃度塩水を使用した場合に、計算値と実際の値に大きな差が生じることが予測される。そこで本研究ではDonnan平衡の理論に基づいて輸率を算出し、これを使用して出力密度を算出した。この式を以下に示す。

$$E_{m1} = \frac{RT}{F} \ln(r) \quad (3)$$

$$E_{m2} = -\frac{RT}{F} \frac{r_m - 1}{z_i r_m - z_a} \ln\left(\frac{C_i^L - Y}{C_i^R - Y}\right) - \frac{RT}{z_i F} \ln\left(r \frac{C_i^L}{C_i^R}\right) \quad (4)$$

$$r_m \equiv \frac{\bar{\omega}_c}{\bar{\omega}_a} \quad Y \equiv \frac{z_a z_x C_x}{z_c (z_c r_m - z_a)} \quad r = \frac{a_c}{a_d} \quad (5)$$

$$t_{ave} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_{m2}}{E_{m1}} \right) \quad (6)$$

式(6)で得られた平均輸率 t_{ave} を式(1)に代入して、出力

を算出した。

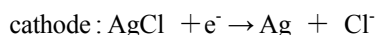
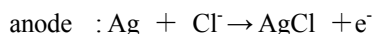
2. 2. 実験方法

2. 2. 1. スタックの構造部位

Fig. 1 に本研究で使用した RED スタックの概略図を示す。RED スタックの主な構成部分は電極セル及び溶液供給セル、陰イオン交換膜、陽イオン交換膜、ガスケット、支持網である。

2. 2. 2. 電極セル

本研究では RED システムに銀-塩化銀電極を使用した。各電極で起こる反応は以下の通りである。



2. 2. 3. ガスケット

ガスケットの働きは膜間距離の保持及び海水と河川水における流路の分離である。本研究で使用したガスケットの厚みは 1.0 mm と 0.5 mm である。ガスケットは型抜きを使用して打ち抜いて作製した。

2. 2. 4. スペーサーネット

膜間距離 1.0 mm、0.5 mm 用のスペーサーネットの厚さは 0.75 mm 及び 0.48 mm を使用した。スペーサーネットの働きはスタック内の海水と河川水の流れを乱流にして、膜/溶液界面での濃度分極を低下させること、及び膜間距離の保持である。スペーサーネットもガスケットと同様に型抜きを使用して打ち抜いて作製した。

2. 2. 5. イオン交換膜

本研究では市販のイオン交換膜は Neosepta CMX(Astom Co., Japan)、Neosepta AMX(Astom Co., Japan)、Neosepta CM-1(Astom Co., Japan)と Neosepta AFN(Astom Co., Japan)を使用した。また AK 及び CK はポリビニルアルコールをベースにした高分子カチオンと高分子アニオンを支持体上に塗布して作製した、複合構造を有する陰イオン交換膜と陽イオン交換膜である。どの膜もガスケットと同様に型抜きでプレス機に挟むことによって加工した。これらのイオン交換膜の特性を **Table 1** に示す。

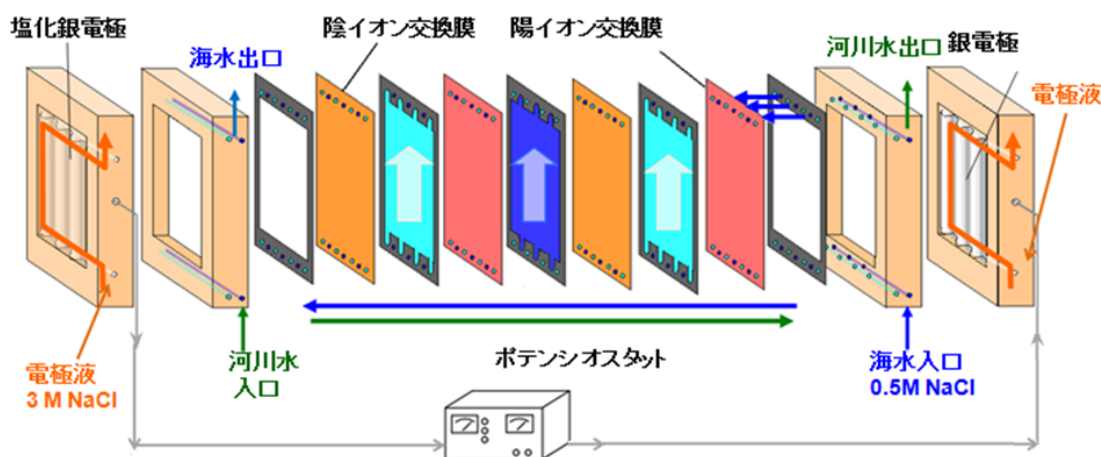


Fig. 1. Schematic diagram of a RED system

Table 1. Characteristics of cation exchange membranes and anion exchange membranes used in this study.

	IEC [meq/g]	Permselectivity [%]	Resistance [$\Omega \text{ cm}^2$]	^{a)} SD [%]	Thickness [μm]
AMX	1.4~1.7	0.98<	2.5~3.5	0.25~0.30	160~180
CMX	1.5~1.8	0.98<	2.5~3.5	0.25~0.30	170~190
AK	0.8	0.94<	2.6	-	150
CK	0.9	0.96<	3.1	-	160

a) Swelling degree

2. 6. RED 試験装置による発電特性評価

Fig. 2 に RED テストシステムの写真と、発電のためにスタック内に供給する溶液の流れの概略図を示す。流通させる溶液は模擬海水 (0.5 M NaCl) と電極溶液 (3.0 M NaCl) とし、模擬河川水はイオン交換水と NaCl 溶液を混ぜて種々の NaCl 濃度に調整して使用した。また、海水及と河川水及び電極溶液は送液ポンプによって送液した。そして上記の状態では RED スタックにポテンシオスタットを接続し、I-V 測定を行うことで発電特性を評価した。

3. 研究結果と考察

3. 1. 膜間距離の変化における発電特性評価

Fig. 2 に示す RED テストセルにおいてスタック数は 10 対とし、陽イオン交換膜に CMX、陰イオン交換膜に AMX を使用し、膜間距離が 0.5 mm と 1.0 mm について RED 発

電試験を行った。この試験における開放電圧 (V_{OC})、短絡電流 (I_{SC})、及び出力密度 (P_{MAX}) と供給した模擬海水と模擬河川水の濃度比 (r) との関係それぞれ Fig. 3、Fig. 4、Fig. 5 に示す。Fig. 5 より、膜間距離が 0.5 mm と 1.0 mm の両方において、 P_{MAX} は r の減少と共に増加し、 $r = 15 \sim 20$ 付近で最大値を示した。これは r の減少は模擬河川水側の塩水濃度の増加を意味するので、Fig. 4 に示すように r の減少と共に、模擬河川水側の流路抵抗が減少し、RED テストセルに流れる電流値が増加したためである。また膜間距離 0.5 mm の場合の方が I_{SC} は高い値を示している。これはガスケットによる膜間距離の減少により、溶液中のイオン濃度が少ない模擬河川水側の流路抵抗が減少したためである。その後 P_{MAX} は r の減少に伴い減少した。これは Fig. 3 に示すように r の減少に伴い、河川水側の塩濃度が増加することで、イオン交換膜を挟んだ両液間の

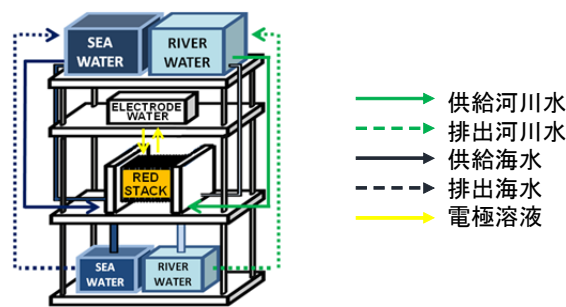


Fig. 2. Schematic diagram and photograph of a RED test system.

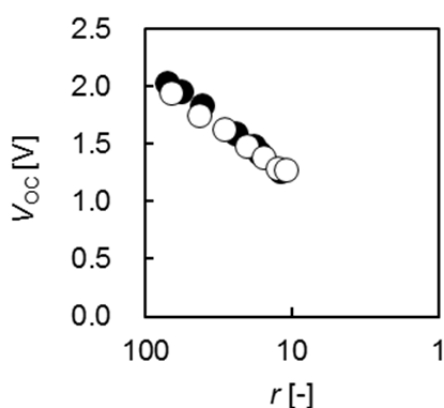


Fig. 3. Open circuit voltage, V_{OC} , as a function of concentration ratio between the sea water and river water sides, r . Liner velocity was 1.3 cm/s. Number of cells, $N=10$. The temperature was 25 °C. Sample membranes were AMX and CMX.

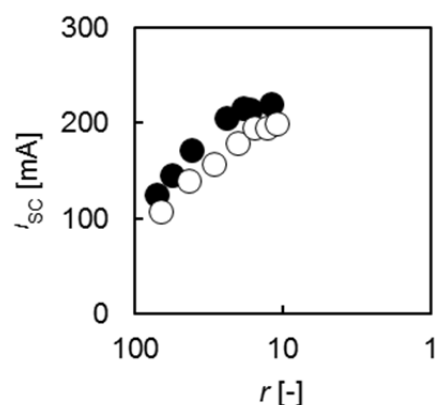


Fig. 4. Short circuit current, I_{SC} , as a function of concentration ratio between the sea water and river water sides, r .

電位差が小さくなり、その電位差の和である開放電圧が減少したからである。膜間距離の異なる場合において開放電圧を比較すると、膜間距離が 0.5 mm と 1.0 mm の場合では開放電圧はほぼ同等の値を示した。これは、膜間距離は開放電圧には影響を与えず、両者の膜を挟む溶液の濃度差が同じ場合には電位差が同じ値となるためである。

膜間距離 0.5 mm と 1.0 mm における P_{MAX} の実験値とシミュレーション値との比較を行うとそれぞれ、シミュレーション値に対して約 7 割と約 9 割の値を示し、1.0 mm の実験値の方が理論値により近い値を示した。これは膜間距離が長くなることで、膜と溶液界面における濃度分極が抑制されたことや、2つのスペーサーの厚さ、形状の違いによる遮蔽効果の違いに起因すると考えられる。

3. 2. 対数と出力密度との関係

RED スタックのスタック数を変化させて発電特性評価を行った。ここで、陽イオン交換膜 (CMX) 及び陰イオン交換膜 (AMX) で RED スタックを作製し、スタック内の模擬海水・模擬河川水の流れは両溶液共に下側から供給した。この時 N を対数 (-)、 P_{MAX} を最大出力密度 (W/m^2) とする。

Fig. 6 に P_{MAX} と N の関係を示す。 P_{MAX} は N の増加に伴い増加した。これは RED スタックではスタックのセルの対数が増えても、電極は 1 対であることから、式(1)の分母の項で示されるように、 N の増加に伴い、発電スタック全体に対する電極抵抗 R_{el} の寄与が減少するためであると考えられる。

3. 3. 塩溶液濃度と出力密度との関係

次に RED スタックの供給溶液濃度を変化させて発電特性評価を行った。ここで、陽イオン交換膜 (CMX) 及び陰イオン交換膜 (AMX) は各 10 枚で RED スタックを作製し、スタック内の模擬海水・模擬河川水の流れは両溶液共に下側から供給した。この時 C_s : 模擬海水濃度 (mol/dm^3)、 P_{MAX} : 最大出力密度 (W/m^2) とする。

Fig. 7 に P_{MAX} と C_s の関係を示す。実線は本研究で提唱した新理論式であり、破線が従来の理論式である。 P_{MAX} は C_s の増加に伴い増加した。これは、 C_s の増加に伴い最適な濃度比における河川水側の溶液濃度が増加し、河川水側の溶液抵抗が減少したためであると考えられる。また、高濃度の模擬海水においては新理論式の方が従

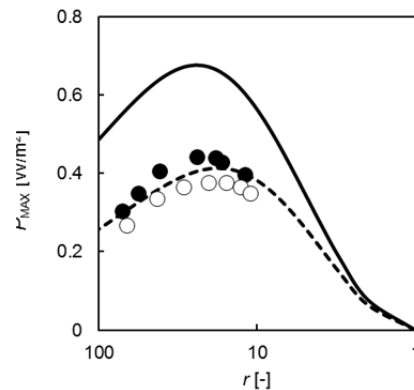


Fig. 5. Power density, P_{MAX} , as a function of concentration ratio between the sea water and river water sides, r . Liner velocity was 1.3 cm/s. Number of cells, $N=10$. The temperature was about 25 °C. Sample membranes were AMX and CMX. The simulations: dotted curve, $d = 1.0$ mm; solid curve, $d = 0.5$ mm. Makers in this figure are same as those in Fig. 4.

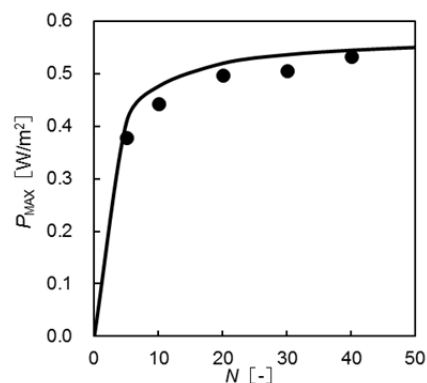


Fig. 6. Theoretical power density, P_{MAX} , as function of number of stack, N . The experiment: ●; the simulation: solid curve.

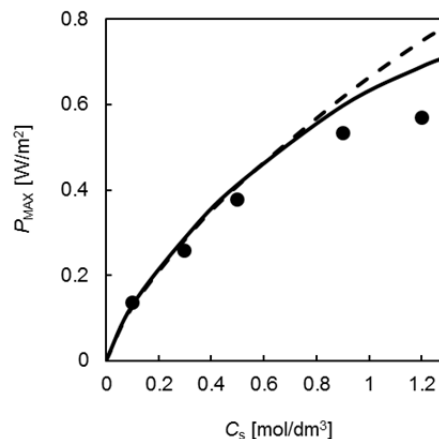


Fig. 7. Theoretical power density, P_{MAX} , as function of concentration ratio, r . The experiment: ●, CMX and AMX, the simulations: solid and broken curves.

来の理論式よりも近い値を示した。これは、新理論式において出力密度は荷電密度から算出した輸率を用いているのに対し、旧理論式は動的輸率を用いて出力密度を算出しているためと考えられる。動的輸率の輸率は0.5 M NaClを用いて測定を行うのが一般的であるが、塩溶液濃度の変化に伴い膜の輸率も変動する事が知られている。そのため、模擬海水が0.5 M NaCl以下においては実験値と2つの理論値が近い値を示したのに対し、高濃度においては実験値と旧理論値の差が大きくなったと考えられる。

3. 4. 出力密度と塩溶液温度との関係

RED スタックシステムの塩溶液温度を変化させ発電特性評価を行った。ここで、陽イオン交換膜(CMX)及び陰イオン交換膜(AMX)は各10枚でREDスタックを作製し、スタック内の模擬海水・模擬河川水の流れは両溶液共に下側から供給した。ここで N : 対数(-)、Temp: 塩溶液濃度(°C)とする。

Fig. 8 に P_{MAX} と温度の関係を示す。 P_{MAX} は温度の増加に伴い増加した。これは、理論式に示すように温度の増加に比例して電圧が増加するためである。また、温度の増加に伴い理論値と実験値の差が減少した。これはNaCl溶液の活量は温度によって変動するのに対し、理論値にはこの温度変化によりNaCl溶液の活量変化が考慮されていないためと考えられる。

3. 5. 複合イオン交換膜における膜面方向と出力密度との関係

市販イオン交換膜(CMX, AMX)とPVA系複合イオン交換膜(CK, AK)を用いて作製したRED発電スタックの発電出力を比較した。市販イオン交換膜は膜内に支持布がほぼ完全に埋め込まれており、対象な構造をしている。一方、PVA系イオン交換膜は、支持体の上部にイオン交換層がコーティングされている構造を有しているため、表面にイオン交換層が形成している面と、支持体面では明らかに異なった非対称な構造を有している。ここで膜間距離0.5 mmとし、陽イオン交換膜と陰イオン交換膜は各10枚でREDスタックを作製して、スタック内の模擬海水・模擬河川水の流れは共に河川水を下側から供給して上から排出した。

Fig. 9 にこれらの膜における出力密度 W_{MAX} と塩溶液濃度比 r との関係を示す。ここで白四角プロットはAMXとCMXの結果であり、白丸プロットはPVA系複合イオン交

換膜を用い、イオン交換膜のポリマー層を高濃度溶液側に向けた場合、黒丸プロットはイオン交換膜のポリマー層を低濃度溶液側に向けた場合の結果である。**Fig. 9** より、市販膜、PVA複合膜の両方のイオン交換膜においても W_{MAX} は r の減少とともに増加し、最大値となった後に減少した。この出力密度の最大値は市販イオン交換膜が 0.58 W/m^2 であるのに対して、PVA系複合イオン交換膜は、イオン交換膜のポリマー層を高濃度側に向けた場合が 0.36 W/m^2 、ポリマー層を低濃度側に向けた場合が 0.42 W/m^2 となった。この結果よりPVA複合イオン交換膜は市販膜よりも低い出力密度となり、かつPVA複合イオン交換膜の出

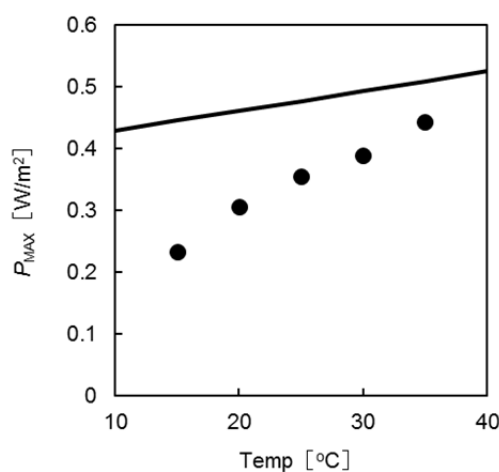


Fig. 8. Theoretical power density, P_{MAX} , as function of temperature. The experiment: ●, CMX and AMX, the simulation: solid curve.

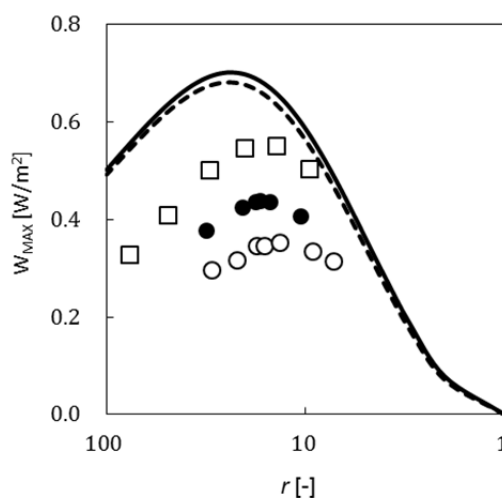


Fig. 9. Theoretical power density, P_{MAX} , as function of concentration ratio, r . The experiment: ●, CK and AK; ○, CK and AK, □, AMX and CMX, the simulation: solid curve, AMX and CMX; dash curve, CK and AK.

力密度は膜の配置方向で異なることが判明した。つまりポリマー層を高濃度側に向けた時に比べて、低濃度側に向けた場合は約 2 割高い出力密度を示した。またこの出力密度が最大値となる r は、前者の場合が $r=20$ 付近であり、後者の場合は $r=15$ 付近であった。これは濃度分極の違いに起因すると考えられる。つまり、ポリマー層は表面が滑らかであるため、この面における濃度分極は少ない。しかし支持体側は多孔性であるため、この内部における濃度分極は大きくなる。高濃度側から低濃度側へイオンが濃度勾配に従って拡散するが、この時、ポリマー層が低濃度側に向け場合では、その膜と溶液界面での濃度分極は、低濃度側溶液の移動により、低く抑えられるが、支持体側を低濃度側に向けた場合は、支持体内部における塩の拡散による濃度分極が顕著になり、見かけの濃度比 r よりも、実際の濃度比が小さくなるため、出力密度が低下したと考えられる。

4. 今後の課題

本研究より市販イオン交換膜で、 0.58 W/m^2 の出力密度が得られ、膜対数の増加と、膜間距離の低減により、出力密度が増加することが示された。さらに、Donnan 平衡の理論より輸率を計算することで、より正確なシミュレーション結果を得ることができた。しかし、現在での最大出力密度は 0.58 W/m^2 と低い値である。これを 1.0 W/m^2 以上に上げるためには、(1) 低膜抵抗のイオン交換膜の開発、(2) 河川

水側の膜間隔の低減、が必要となる。また現在の電気透析用のイオン交換膜は高価なため、低製造コストの RED 発電用イオン交換膜の開発に取り組む必要がある。これらの実験結果は実験室レベルの小型装置の結果であるため、今後は、より実用系に近いスケールで発電特性を行う必要がある。

また、昨年 12 月オランダの Wetsus からスピニアウトした REDstack 社がオランダ北西の大堤防近くのアフスルイディクに 200 kW の RED システム建設し、 500 MW 級 (Botlek)、 $1,000 \text{ MW}$ 級 (Rotterdam) の建設計画がある³⁾。しかし、Wetsus は 2.2 W/m^2 の世界最高出力を得ているが流路汚染により、出力が 3 日で約半分に低下したと報告している⁴⁾。このため RED の実用化には高出力と耐汚染性を両立する発電スタック、低圧損の原水前処理システム、汚染物質の洗浄方法の開発が必要不可欠である。

5. 引用文献

- 1) B.E. Logan and M. Elimelech, *Nature*, **488**, 313 (2012)
- 2) J. W. Post, J. Veerman, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, K. Nijmeijer and C. J. N. Buisman, *J. Membr. Sci.*, **228**, pp218-230 (2007)
- 3) 3rd Osmosis Membrane Summit – Barcelona April 26-27, 2012
- 4) D. Vermaas et al., *Environ. Sci. Technol.*, **45** (2011) 7089

The Development of a Reverse Electrodialysis (RED) System and Evaluation of the Feasibility

Mitsuru Higa

Applied Fine Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Summary

Salinity gradient power (SGP) is a renewable energy that is available when two solutions of different salinity mix. The global potential for SGP is calculated to be 980GW when the flow of all rivers in the world is taken into account. There are two membrane-based technologies that can change SGP into useful electricity: reverse electrodialysis (RED) and pressure retarded osmosis (PRO). The key components in a RED system are ion-exchange membranes (IEMs). This study evaluates the potential of commercial IEMs and poly (vinyl alcohol) (PVA)-based IEMs for application in RED. We have prepared PVA-based IEMs from PVA and polyelectrolytes. The basic transport properties for RED operation: the membrane resistance and ionic selectivity of the IEMs were measured by using conventional methods. We have built a simulation method for theoretical power density of RED by substituting the values of the transport properties into the equations of the simulation. The obtained theoretical power density of a RED cell with PVA-based IEMs was compared with that with commercially-available IEMs (Neosepta CMX and AMX).

The RED stacks used in this study consist cation exchange membranes (CEMs) and anion exchange membranes (AEMs) that are piled in an alternating pattern between a cathode and anode. The cathode and the anode were AgCl and Ag plates, respectively. Electrode solutions (3M NaCl), the concentrated salt solution (0.5 M NaCl, “seawater side”), and the diluted salt solution (various concentrations of NaCl, “river water side”) were fed to the stack. The two types of spacer: 1.0 mm and 0.5 mm were used in the RED tests to control the inter-membrane distance.

The open circuit voltage of the RED system decreases with decreasing the concentration ratio between the sea water and the river water side solutions (r) because the electromotive force across the CEMs and AEMs decreases with decreasing r . The inner-electrical resistance of the system increases with increasing r because the electrical resistance at the river water side of the system increases with r . Therefore, the maximum power density, P_{MAX} of the commercial IEMs was 0.58 W/m^2 when r was about 20. P_{MAX} of the PVA-based IEMs was lower than that of the commercial IEMs because of the effect of the internal concentration polarization of the support layer of the PVA-based IEMs on the decrease in the effective concentration ratio between the seawater and river water sides.

The development of a RED stack with high power density and high anti-fouling properties, and a pretreatment system with low energy consumption will be essential.

ハイブリッド型膜蒸留脱塩装置 (PV/MD) と逆電気透析装置 (RED) とを組み込んだ海水利用プロセスの有効性の検討

村瀬 和典¹, 比嘉 充²

¹中央大学理工学部応用化学科, ²山口大学大学院理工学研究科物質化学専攻

概要 海水資源から製塩や淡水だけでなく、有価資源を回収する総合利用プロセスを構築するためには、海水の濃縮・分離回収に必要なエネルギー資源を持続可能に確保する必要がある。そのため、持続可能な自然エネルギーや再生可能な代替エネルギーを導入し、海水資源を再利用する再循環型の環境に配慮した省資源化プロセスの構築が期待されている。製塩や脱塩プロセスにおいて現在主流である電気透析法 (ED) や逆浸透膜法 (RO) の省エネルギー化に向けて、ED-RO の複合化がなされているが、資源およびエネルギー回収プロセスの開発はますます重要である。

太陽電池と膜蒸留式脱塩装置とのハイブリッド装置 (PV/MD) は、太陽光と太陽熱とを同時に利用するため、低エネルギー密度の自然エネルギーの課題を克服し、さらに海水利用を行えることが期待できる。一方、近年脱塩プロセスから排出される濃縮海水処理が問題視され、再循環型の環境に配慮した再利用プロセスとして、海水の濃度差を利用したエネルギー回収プロセスが着目されている。浸透圧発電は濃度差に起因する浸透圧を利用して水理発電機を要するが、逆電気透析法 (RED) は酸化還元反応を利用する電池と同様に、電気化学的な反応により電気透析技術を同等の設備で濃縮海水を利用できるだけでなくエネルギーを回収システムとして期待される。そこで、PV/MD 及び RED を、資源およびエネルギー回収プロセスとして海水総合利用と複合化するために、装置特性の解析をそれぞれ分担して、性能予測をするためのモデルの確立を行った。

海水の総合利用プロセスとして、濃縮装置の ED や脱塩装置の RO 及び ED と RO の複合化プロセスと PV/MD 及び RED の複合化プロセス案を提案した。ED と PV/MD 及び RED PV の性能を重視して脱塩よりも低濃縮装置として PV/MD の操作条件や自然エネルギーの年間発電量と同等のエネルギー回収に必要な RED の運転状況などを試算した。PV/MD と RED の性能評価によって、持続可能で再生可能な海水資源およびエネルギー回収プロセスとしての有効性を示すことができた。今度、代替エネルギープロセスとして複合化や実用化にむけて最も重要であるコスト低減に向けて、膜開発や長期運転における膜性能劣化、PV/MD 及び RED のスケールアップなど今後の克服すべき課題を提示した。

1. 研究の背景と目的

海水資源から製塩や淡水だけでなく、有価資源を回収する総合利用プロセスを構築するためには、海水の濃縮・分離回収に必要なエネルギー資源を持続可能に確保する必要がある。そのためには、持続可能な自然エネルギーや再生可能な代替エネルギーを導入すること求められる。さらに、海水資源を再利用する再循環型のシステムにより、

環境に配慮した省資源化プロセスの構築が期待されている。

持続可能なプロセスには自然エネルギーの有効利用が欠かせない。特に太陽熱および太陽光変換の双方を利用でき、グローバルな資源である太陽エネルギーが広く導入されている。現在主流である脱塩プロセスにおける逆浸透膜法 (RO) や製塩濃縮プロセスにおける電気透析法 (ED)

は、ともに電気エネルギーを駆動力とするので、太陽電池による光電発電や熱電素子を利用した太陽熱発電を導入した報告^[1]がされている。しかし、自然エネルギーは一般に低エネルギー密度の資源であるため、集光・集熱装置を備えた大規模な発電システムが必要であり、メガスケールとなる設置面積や設備コストが大きな課題といえる。この課題を克服する方法として、太陽光及び太陽熱を同時に利用することで省エネルギー化を可能とするハイブリッド脱塩装置(PV/MD)の開発を検討してきた。

一方、製塩濃縮や淡水化プロセスでは不必要な資源は再利用されずに除去されている。ROによる海水淡水化プラントが乱立する中東地域においては、ROから廃棄される濃縮海水が問題視されており、濃縮海水の再処理、排出削減技術が提案^[2,3]されている。製塩プロセスで排出される希釈海水を脱塩プロセスで再利用するED-RO複合化プロセス^[4]や脱塩プロセスから排出・廃棄される濃縮海水を製塩プロセスで再利用し、環境負荷の小さいRO-ED複合化^[5,6]が検討されている。ED-RO複合化プロセスは、濃縮及び脱塩双方においてメリットが大きい、駆動力として同種の電気エネルギーへの集中となる。また、最終的にROから排出される濃縮海水の処理や再利用までなされていない。消費エネルギーと排出液処理の双方に貢献できる技術として、再生可能な代替エネルギー技術である浸透圧発電(PRO)や濃度差発電・逆電気透析法(RED)が着目されており、濃縮海水を排出するROとの複合化プロセス^[7,8]が検討されている。PROは浸透圧エネルギーを膜モジュールにより流体エネルギーに変換し、それを水車

により運動エネルギーに、そして発電機を使用して電力に変換するため、変換ロスが大きい。また、水力発電機等の付帯設備を必要とする。それに対してREDは濃度差エネルギーを電極により直接電気エネルギーに変換するため、変換ロスが少なく、また付帯設備の点で有利である。そこで本研究ではREDを海水総合利用プロセスに組み込むべき装置として検討した。

太陽エネルギーを利用したハイブリッド型脱塩装置および逆電気透析装置を海水総合利用プロセスに導入できれば、持続可能で再生可能な海水総合利用プロセス構築に大いに貢献できるため、導入プロセスフローを提案する。

2. 研究方法

海水を総合利用するには、海水に含まれている有価資源をすべて無駄なく活用するので、海水の濃縮・脱塩・回収が複雑に組み合わされた複合化プロセスとなる。そのため、既存の製塩濃縮プロセスと脱塩プロセスに、ハイブリッド型膜蒸留脱塩装置(PV/MD)および逆電気透析装置(RED)についての性能評価を基に得た知見を踏まえて複合化を提案する。

2.1 EDとPV/MDとの複合化プロセス案

PV/MDは太陽電池による発電に加え、太陽熱を同時に回収して脱塩あるいは濃縮のハイブリッド装置である。そこで、電気を駆動力とする製塩濃縮プロセスのED装置への電力供給としての役割だけでなく、EDから排出される希釈海水を濃縮して再利用するEDとPV/MDと複合化がFig. 1に示すプロセスである。PV/MDを脱塩装置としてよりもED

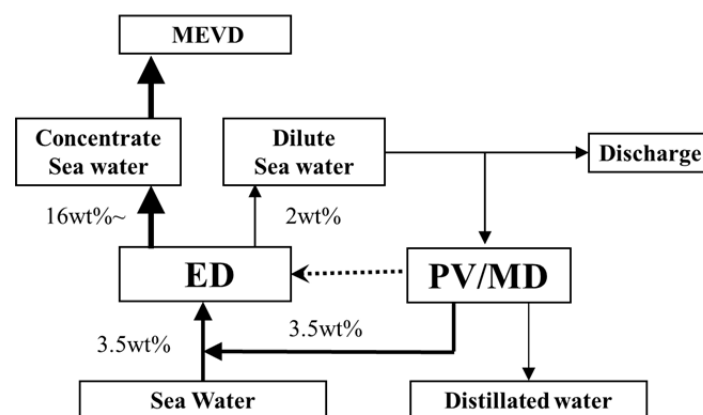


Fig. 1. Integrated process of ED with PV/MD

で排出した希釈海水を海水原料と同等の濃度まで濃縮を目的とすれば、PV/MD の処理量を増加させ PV の冷却に効果がより期待できる。実用上 ED による海水濃縮に必要なエネルギーをすべて PV で賄うにはメガスケール設備、集光・集熱設備及び日照変動による安定供給設備を付加する必要がある。PV/MD の開発は市販の標準仕様の太陽電池のパネルを利用したため、実スケールの最小構成単位での性能を活用できる。

2. 2 ROとPV/MD、REDのハイブリッドプロセスの提案

RED の発電性能は駆動力の濃度差に依存するので、再生可能から RO の排出海水を利用した複合化案を Fig. 2 に示す。このプロセスでは RO により淡水を製造するため、河川水を RED に供給することは実用的ではない。さらに RED で河川水をそのまま使用すると RED スタックの内部抵抗が大きくなり、出力は低下するため、通常の河川水よりも高い塩水濃度の溶液を供給する必要がある。そこで、ここでは一般的に河川水よりも高い塩分濃度を有する下水処理水を RED の供給水として使用する。製塩プロセスにおける ED は濃縮に電気エネルギーを消費するが、製塩の結晶化では一般に熱エネルギーを利用するので、コジェネレーション化した高効率のプロセスである。RO の脱塩プロセスは高圧ポンプ動力が主要であるため、RED と複合化できれば再生可能な代替エネルギーとして大いに期待できる。ここでは、分散型のエネルギー供給を想定し

て、PV/MD をさらに組み込んだプロセス案とした。

2. 3 EDとPV/MD、REDのハイブリッドプロセスの提案

RED の発電性能は濃度差に依存するが、PRO よりも比較的 low 濃度海水に適している。そのため、RO で排出される高濃度海水の処理には RED より PRO の方が適している。それ故、ここでは海水と河川水との濃度差を利用し、Fig. 3 のように ED に導入する同程度の海水を RED に供給する複合案を提案する。ED は希釈海水を排出するため、本提案では環境変移として希釈海水処理が大きな問題となりかねない。この場合は濃縮処理化か脱塩化処理が有効となる。ED と RO との処理量の差から ED-RED と RO との複合化はより期待できる。ED-RO の最大の課題である消費エネルギー問題があるため、RED で補完するとしても大型な設備が予想される。ここでは省エネルギー型の循環プロセスを想定して、Fig. 3 のようにエネルギー消費プロセスの導入ではなく、発電プロセスの導入として、希釈海水を PV/MD で濃縮する複合化案を提案する。RED による発電の寄与率に応じたスケールアップが要求されるが、分散型の再生可能なエネルギー供給としての効果が大いに期待できる。実用上、再生可能で持続可能なエネルギーですべて代替するためにはコスト面で大きな課題があるので分散型供給でインテリジェントなネットワークの構成も必要となる。

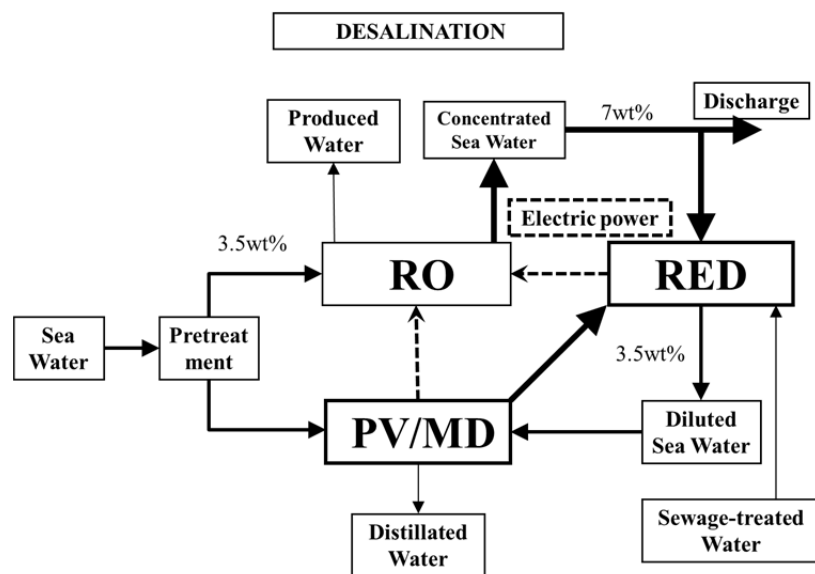


Fig. 2. Integrated process of RO with RED and PV/MD

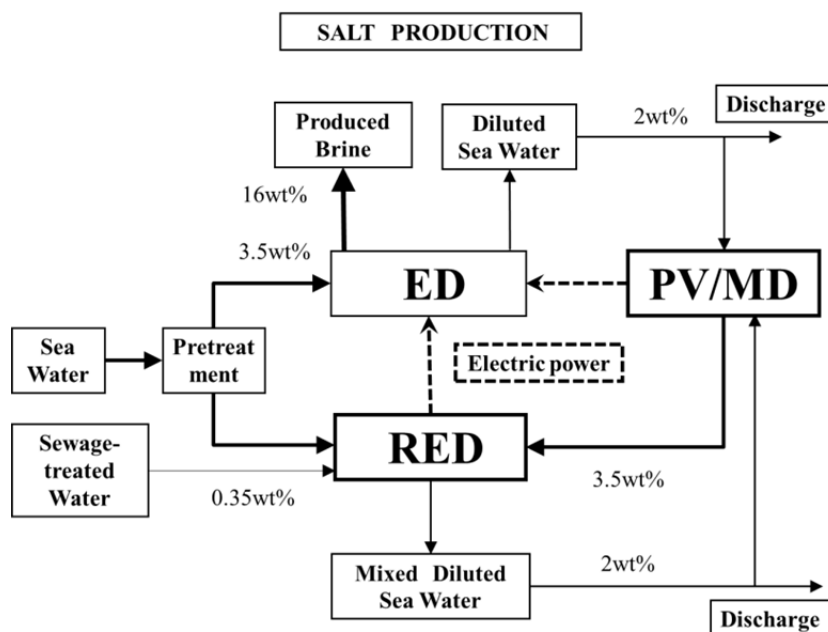


Fig. 3. Integrated process of ED with RED and PV/MD

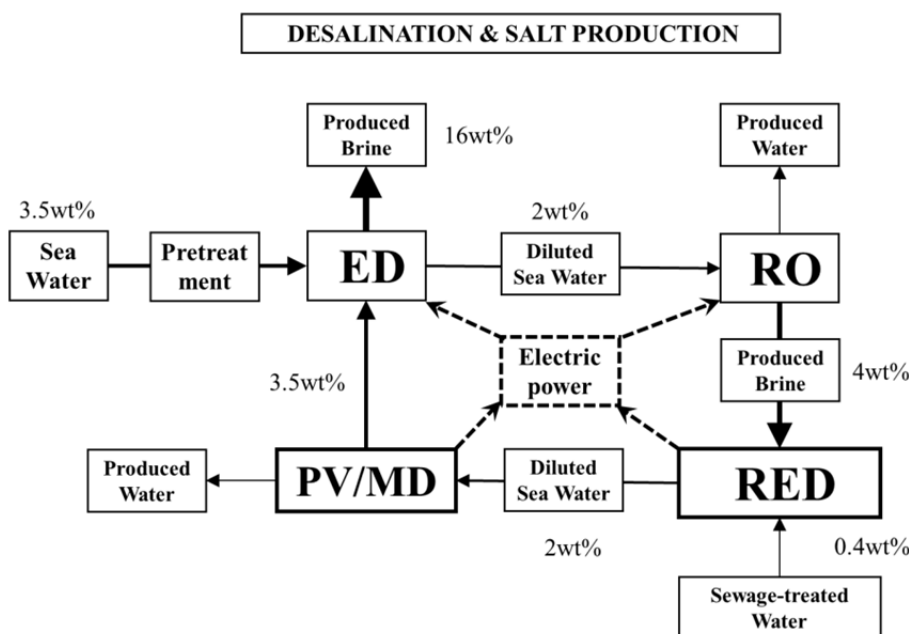


Fig. 4. Integrated process of ED-RO with RED and PV/MD

2. 4 ED-RO と PV/MD、RED のハイブリッドプロセス案

ED-RO 複合化は同種のエネルギー消費量の課題が解決されれば有効なプロセスである。その課題の克服には倍増するエネルギー消費を低減できる発電プロセスの導入が不可欠なので、ED-RO プロセスに RED と PV/MD との発電を組み合わせた複合化プロセス案を Fig. 4 に示す。ED-RO 複合プロセスは海水の濃縮と脱塩を同時のおこなわせるものであるが、再循環のための再生可能な複合化

として海水処理量の設定が重要となる。この場合も下水処理水を RED の供給水として使用する。

3. 結果及び考察

PV/MDとREDとを組み合わせた複数のプロセス案を提案したが、そのプロセス評価までは解析できなかった。複合化への試算として、PV/MDおよびREDそれぞれ発電効率に関する数値シミュレーションを用いて試算した結果を

示す。

3. 1 PV/MDによる複合化プロセスへの有効性

Fig. 1のようにPV/MDを脱塩装置としてではなく希釈海水の濃縮装置とみなした複合化プロセスにおける供給流量の計算結果を Fig. 5に示す。低濃縮比の条件に必要な顕著な冷却効果はあまり見られなかったが、500 W/m²以上の日射量に対して供給流量を増加することができるので、循環プロセスへの複合化として期待できる。

3. 2 RED による発電効率

RED のスケールアップに向けて、ポンプの消費電力も考慮した正味の発電効率を評価する数値シミュレーションを用いて、既存の風力発電と同等の発電量を得るためのRED のスケールを試算した。算出したモデルイオン交換膜の膜特性は Table 1 のとおりである。

また、RED の運転条件は、有効膜面積 1 m²、6,000 対、

膜間距離 0.2 mm、塩水濃度 0.6 mol/dm³、電極抵抗 0Ω、液温 25°CRED としてシミュレーションを行った。出力密度は濃度比 20 で最大値となり、塩水濃度の増加に伴い輸率が低下するので、膜電化密度から種々の溶液濃度における輸率を算出して、海水と河川水の持つ濃度差エネルギーを求め、総発電量との比から発電効率を計算した。その結果、塩水濃度による最大出力密度の相関をよく表すことができた。供給液流量の増加に伴い電力出力密度が増加するため、ポンプの消費電力を考慮する必要がある。

Fig. 6 より、供給液流量が 6,000 L/min 時に最大 2.3 W/m²の正味出力密度が得られた。2,000 kW の風力発電と同等の年間発電量を得るために必要なRED 台数と溶液流量を試算した。(Table 2)

2 倍の濃縮海水を用いるとさらに 9 台で海水と河川水が 37152 t/d 必要な事が示唆された。

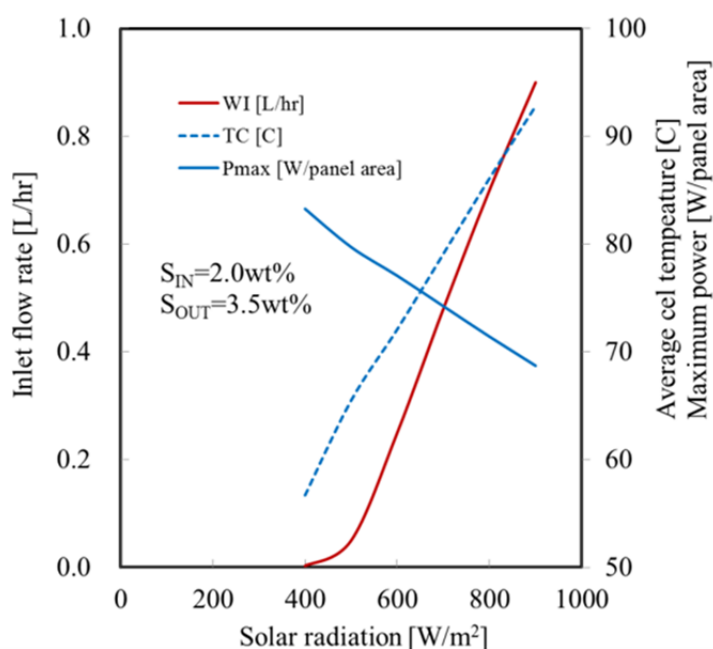


Fig. 5. Simulated inlet flow rate at the given concentration ratio

Table 1. Membrane Characteristics

モデル IEM	膜抵抗 R_m [Ω cm ²]	膜電荷密度 C_x [mol/dm ³]
IEM A*[Neosepta (株)アストム]	3.0	2.0
IEM B	0.2	1.8

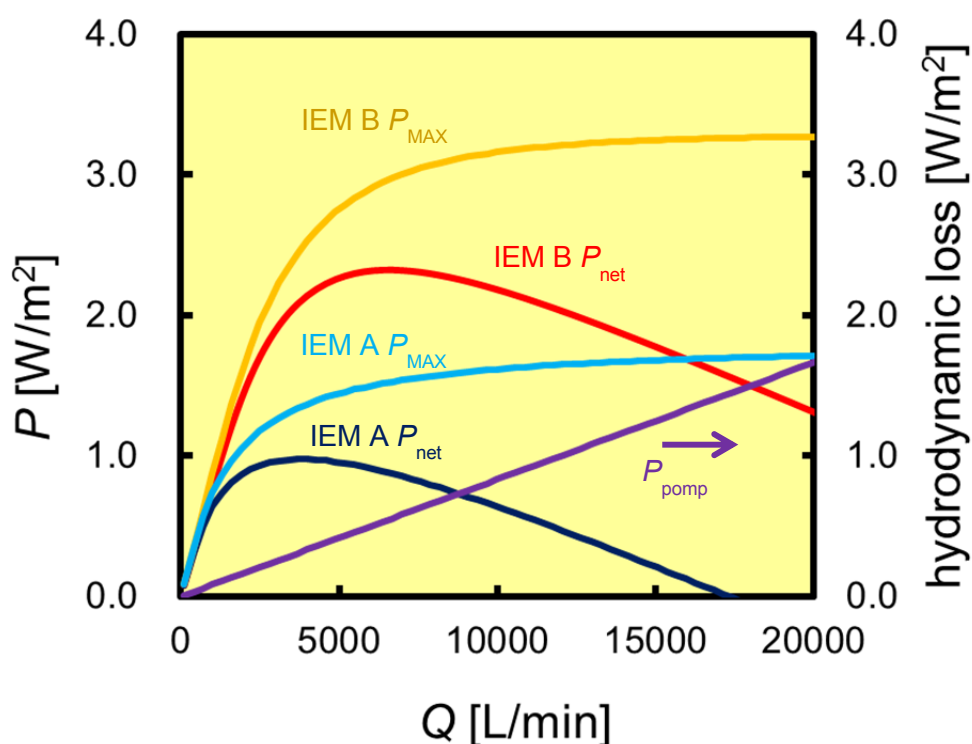


Fig. 6. Effect of saline feed flow rate on the gross and net maximum power density

Table 2. Operational condition of RED

モデル膜	RED 台数 [-]	溶液供給量 [10 ³ L/min]	一台あたりの溶液供給量 [L/min]
IEM A	96	48	500
IEM A	36	125	3,500
IEM B	90	45	500
IEM B	15	90	6,000

4. 今後の課題

PV/MDとREDのそれぞれの特性を評価するシミュレーションモデルを構築することができたが、複合化したプロセス評価を検討する必要がある。特に、PV/MDは日射変動により一定の出力密度を得ることができないので、複合化には安定した電力供給へのプロセスを付帯する必要がある。さらに、PV/MDとREDともに膜技術を用いており、長期運転による膜性能劣化や洗浄工程など実用化に向けた

プロセス評価も必要である。持続可能で再生可能なプロセスを構築するには代替エネルギーの導入は不可欠であり、従来の電力供給と分散型の電力供給システムのプロセス評価の検討も必要である。

引用文献

- [1] A. Ali-Karaghoul and L.L.Kazmerski, Energy consumption and water production cost of conventional

- and renewable-energy –powered desalination processes, *Renewable and sustainable energy review*, 24(2013) 343-356
- [2] A. Subramani and J.G. Jacangelo, Treatment technologies for reverse osmosis concentrative volume minimization: A review, *Sep. Pur. Tech.*, 122 (2014) 472-489.
- [3] J. Morillo *et al.*, Comparative study of brine management technologies for desalination plants, *Desalination*, 336 (2014) 32-48
- [4] D.Thampy *et al.*, Development of hybrid electrodialysis -reverse osmosis domestic desalination unit for high recovery of product water, *Desalination*, 282 (2011) 104-108
- [5] Y.Tanaka *et al.*, Ion-exchange membrane electroalytic salt production using brine discharged from a reverse osmosis seawater desalination plant, *J. membrane Science*, 222 (2003) 71-86
- [6] K.Paraneeth *et al.*, Economic treatment of reverse osmosis reject of textile industry effluent by electrodialysis-evaporation integrated process, *Desalination*, 333 (2014) 82-91
- [7] B.J.Feinberg *et al.*, Thermodynamic analysis of osmotic energy recovery ant a reverse osmosis desalination plant, *Environmental Science Technology*, 47 (2013) 2982 -2989
- [8] W.Li *et al.*, A novel hybrid process of reverse electrodialysis and reverse osmosis for low energy seawater desalination and brine management, *Applied Energy*, 104 (2013) 592-602

Integrated Sea Water Technologies with a Solar-Driven Membrane Distillator Hybridized with a Photovoltaic Panel (PV/MD) and Reverse Electrodialysis (RED)

Kazuo Murase¹, Mitsuru Higa²

¹Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University

²Applied Fine Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Summary

Renewable and sustainable energies for soft environment are indispensable for sea water technologies, salt and desalination processes, which consume driven energy due to separation or concentration processes. The energy saving and the treatment of discharged concentrated salinity from the primary desalination process such as RO should be mainly resolved in sea water technologies. The developments of a solar-driven membrane distillator hybridized with a photovoltaic panel (PV/MD) and reverse electrodialysis (RED) are promising technologies as electric power generations using alternative energy resources.

PV/MD directly composes of a photovoltaic panel (PV) for electric power generation by solar photovoltaic energy and a membrane distillator for desalination by solar thermal energy. Direct hybridization reduces the mega-scale installation area and advances the double energy saving efficiency of electric conversion and thermal efficiencies. The dependence of a cell temperature on electric conversion demands for cooling effect of a PV panel by MD and absorbed thermal energy in PV panel is recovered into distillation.

On the other hand salinity gradient power technologies such as RED and pressure retarded osmosis (PRO) are largely respected for osmotic energy recovery (OER) and reduction of waste seawater effluent from desalination process. RED has several advantages of equivalent ED technology and no additional device of hydraulic generation compared with PRO. Moreover a new type of ion exchange membrane optimal for RED and an alternative simulation method for theoretical power density have been developed.

The integrated sea water processes of the primary technologies such as RO, ED or combined ED-RO with a PV/MD and a RED stack will be respected for the low consumption of specific energy and sea water resources.

プロジェクト助成研究報告書 (理工学)
Project Research Report (Physical Science, Engineering)

平成 27 年 3 月
March, 2015

公益財団法人ソルト・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>

I S B N 9 7 8 - 4 - 9 0 2 1 9 2 - 3 9 - 1

助成研究報告書

理工学プロジェクト研究(2011-2013)

海水総合利用プロセス開発におけるボトルネック的課題の検討

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団