

逆電気透析 (RED) 装置を用いた工場排出塩水と 工業用水からのエネルギー回収システム

比嘉 充^{1,2}, 堀 憲次¹, 遠藤 宣隆^{1,2}, 垣花 百合子^{1,2}

¹ 山口大学大学院創成科学研究科, ² 山口大学ブルーエネルギーセンター (BEST)

概要 本研究の目的は、工場から排出される高濃度塩溶液と工業用淡水の間に存在する塩分濃度差エネルギーを電力に変換してエネルギー回収を行う逆電気透析 (RED) 発電システムの構築である。工場内で使用される高濃度塩水は、水質、水量共に安定しており、汚れ成分が少ないため、前処理工程の負担は少ない。また年間を通して水温が 20 °C 以上であるため、RED 発電システムにおいて高出力が期待出来る。このシステムはこれまで排水されていた濃度差エネルギーを回収し、工場の省エネルギー化への貢献が期待される。ここでは塩分濃度差の異なる排水のモデルケースとして、製塩工場プラントを仮定した。このプラントでは、実海水・排海水・高塩濃度かん水・苦水・濃縮水など様々な塩分濃度を有する塩水が存在するため、これらを用いた RED によるエネルギー回収システムの構築のための基礎評価を行った。

この研究では膜面積: 88 cm²/枚の陽イオン交換膜 (CEM)/陰イオン交換膜 (AEM) を使用し、海水用/淡水用の 200 μm 厚みの膜間流路スペーサーを交互に各 10 枚ずつ (= 10 対) 積層し、スタックの両末端を 3 M NaCl 溶液で満たした Ag-AgCl 電極セルで密閉して、総有効膜面積が約 1760 cm² の RED スタックを構築した。そして上記の塩水に存在する Mg²⁺イオンや SO₄²⁻イオンなどの二価イオンが RED 発電出力に与える影響を検討するために標準膜: CMX/AMX と一価選択性膜: CIMS/ACS-8T を使用して、膜電位と膜抵抗を測定し、また 3 パターンの RED スタック: ①CMX/AMX, ②CIMS (L)/ACS-8T (L), ③CIMS (H)/ACS-8T (H) を構築して、これらの開回路電圧 (OCV), スタック抵抗及び発電出力と供給溶液種類との関係を検討した。ここで (L), (H) はそれぞれ一価選択性膜の選択性層をそれぞれスタックの低濃度側, 高濃度側に向けた場合を示す。また比較のために 0.5 M NaCl 水溶液を用いて上記の測定を行った。

全ての膜において二価イオン割合が増加すると膜電位が低下するが、一価イオン選択膜の選択性を低濃度側に向けた場合において最も高い膜電位が得られた。一方、一価イオン選択膜は標準膜よりも高い膜抵抗値を示した。膜電位や膜抵抗の結果から推算した RED 出力は、一価イオン選択膜の選択性を低濃度側に向けた場合に高い値が得られることが予想された。しかし、実排水を用いた結果では、一価イオン選択膜は高い OCV を示したが、スタック抵抗も高くなり、RED 出力では、上記予測のような優位性が十分に得られなかった。この原因として今回使用した RED スタックは配流部の流れ電流が大きく、標準膜と一価イオン選択膜における OCV の差が理論よりも低くなり、一価イオン選択膜使用時に OCV が高くなる利点が反映されなかったことが考えられる。また今回、低濃度側塩水に使用した凝縮水の塩分濃度はかなり低い値であり、スタック OCV の発電出力に対する影響よりも、スタック抵抗の影響が大きくなった可能性がある。今後、RED に使用する原水に最適な配流部構造や低濃度側塩水組成の検討により、海水や濃縮海水を使用する場合において高い出力が得られる RED スタックの開発が期待される。

1. 研究目的

我が国の各種工業分野において酸やアルカリを多量

に使用する工場が多く、一部これらを回収して再利用して

いる工場もあるが、これらの酸やアルカリを中和して処理

する工場も少なくない。この場合、生成する高濃度の塩溶液を環境への影響から工業用水(淡水)で希釈して排水として河川や海に流している。また塩分を含む海水や工業用水(淡水)を冷媒や洗浄等の用途で使用した後に排水として放流する工場もある。このように塩分濃度の異なる塩水や淡水を排水する工場は数多く存在し、また工場の周辺地区全体を考慮した場合には様々な塩分濃度の異なる排水が放出されている。

本研究の目的は、Fig. 1に示すようにこれらの高濃度塩溶液と工業用水の間に存在する塩分濃度差エネルギーを電力に変換してエネルギー回収を行う逆電気透析(Reverse ElectroDialysis: RED)発電システム^[1-6]を構築することである。工場内で使用され、排水される高濃度塩水、及び工業用の淡水は、水質、水量共に安定しており、汚れ成分が少ないため、前処理工程の負担は少ない。また一年中においてその水温が 20°C 以上であるため、RED 発電システムにおいて高出力の発電が期待出来る。このシステムは、これまで無駄に排出されていた各種工業排水に存在する濃度差エネルギーを回収することが可能であり、工場の省エネルギー化に貢献することが期待される。ここでは塩分濃度の異なる排水のモデルケースとして、製塩工場プラントを仮定した。製塩工場プラントでは Fig. 2に示すように、実海水・排海水・高塩濃度かん水・苦水・濃縮水など様々な塩分濃度を有する塩水が存在するため、本研究ではこれらの塩水間に存在する塩分濃度差エネルギーを RED 技術により電力に変換する RED エネルギー回収システム構築のための基礎評価を行う。

2. 研究方法

2.1 使用したサンプル溶液

- A. 凝縮水 (蒸発缶から得た純水)
- B. 苦汁 (蒸発缶からの排水)
- C. かん水 (ED 後の濃縮海水)
- D. 排海水 (ED 後の希釈側海水)
- E. 実海水 (ED 前の取水海水)

2.2 使用膜、および試薬

- AMX [標準陰イオン交換膜(AEM), (株)アストム]
- CMX [標準陽イオン交換膜(CEM), (株)アストム]
- ACS-8T [一価選択性 AEM(片面のみ), (株)アストム]
- CIMS [一価選択性 CEM(片面のみ), (株)アストム]

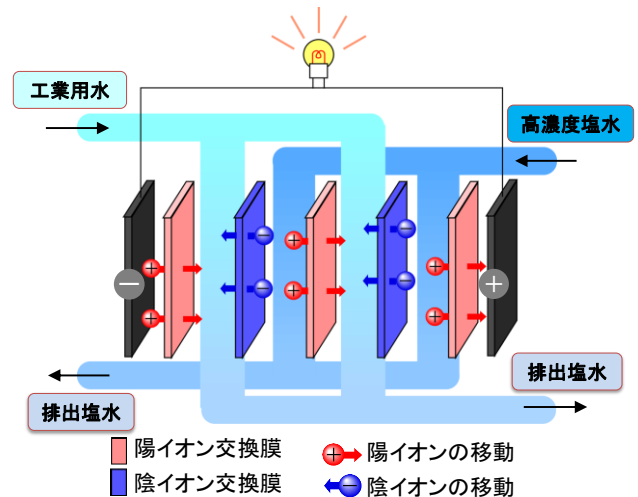


Fig. 1. RED energy recovery system using salty waste waters

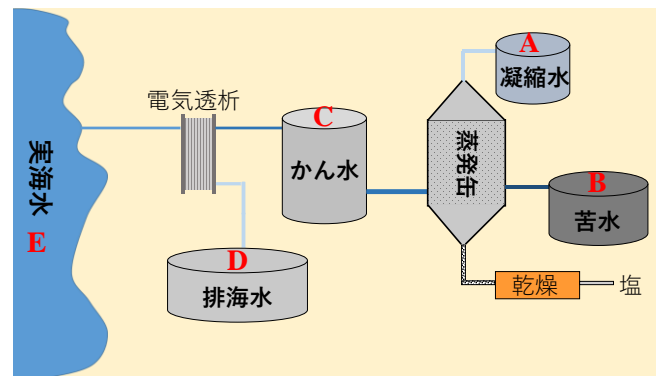


Fig. 2. Solution stream in salt production plant using ED system^[7]

Sodium Chloride [NaCl:ナカライテスク(株)]

Potassium Chloride [KCl:ナカライテスク(株)]

2.3 溶液のイオン組成および伝導度測定

DIONEX 社製のイオンクロマトグラム(IC-1500), および DIONEX 社製のイオンクロマトグラム(IC-2000)を用いて試料溶液中のアニオン種とカチオン種の定性・定量分析を行った。

各サンプル溶液のイオン濃度を、電気伝導度計を用いて測定した。なお C 溶液の伝導度のみ測定範囲外(> 200 mS/cm)であったため、原水を 2 倍に希釈して伝導度を測定し、その値を 2 倍し、C 溶液の伝導度とした。

2. 4 膜抵抗の測定

4 種のサンプル溶液中で膜抵抗を測定した。膜の種類は AEM が 2 種類, CEM が 2 種類である。用いた膜の基礎特性を **Table 1** に示す。

自作の 2 セル型のアクリルセル内に各溶液(溶液 B~E)を満し, セルの間に膜を挟んだ場合 と 挟まない場合の抵抗値を LCR メーターで測定した。測定温度は 25°C であり, 膜はあらかじめ各サンプル溶液に恒温浸透器内で 24 h 浸漬させた。膜を挟んだ場合の抵抗値 (R : 膜抵抗+サンプル溶液抵抗) から, 膜を挟まない場合の抵抗値 (R_0 : サンプル溶液抵抗) を差し引くことで, 以下の式(1)より膜抵抗 R_{mem} を求めた^[8]。

$$R_{mem} = R - R_0 \quad (1)$$

R_{mem} : 膜抵抗 [$\Omega \text{ cm}^2$], R : 測定抵抗値 [$\Omega \text{ cm}^2$],
 R_0 : ブランク抵抗値(溶液抵抗) [$\Omega \text{ cm}^2$]

2. 5 膜電位の測定

低濃度溶液中に各膜を 24 h 浸漬させた後, **Fig. 3** に示す装置を用いて, セル内に低濃度側溶液, 高濃度側溶液を満し, 水温を 25°C に保った状態においてスターラーで攪拌しながら 10 分後に LCR メーターで膜電位を測定した^[9]。なお, 一価選択性膜(CIMS と ACS-T8)は片側にのみ選択化層を有しているため, 選択化層を低濃度側に向けた場合を(L), 高濃度側に向けた場合を(H)と定義した。**Table 2** に用いたサンプル溶液の組み合わせを示す。

Table 1. Properties of cation exchange membranes (CEM) and anion exchange membranes (AEM)

膜種類	IEC [meq/g]	Permselectivity [%]	SD [%]	Cx [mol/dm ³]
AMX	1.4~1.7	0.98 <	25~30	2.0
CMX	1.5~1.8	0.98 <	25~30	2.0
ACS-8T	1.4~2.0	-	20~30	-
CIMS	2.3	0.98 <	39	1.5-2.3

IEC: Ion exchange capacity, SD: Swelling degree, Cx: Charge density

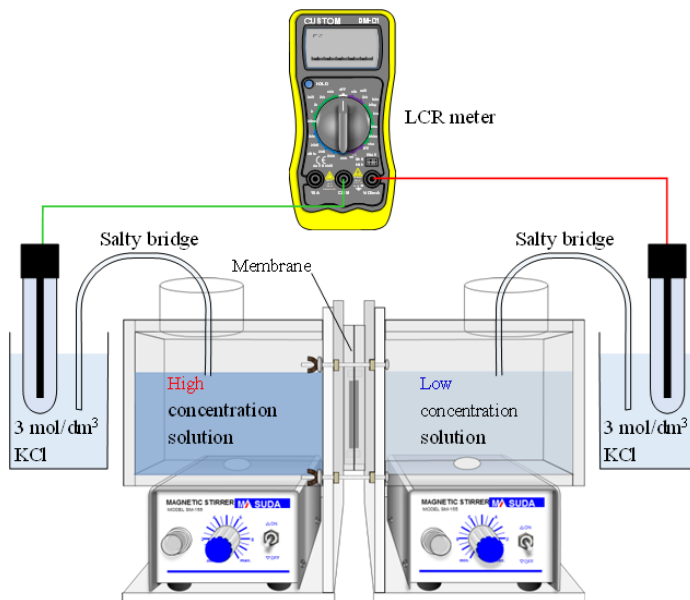


Fig. 3. A schematic diagram of membrane potential measurement system

Table 2. Solution combination for membrane potential measurement

	低濃度(L)側	高濃度(H)側
<u>A</u> -B	(A) 凝縮水	(B) 苦水
<u>A</u> -E	(A) 凝縮水	(E) 海水
<u>A</u> -D	(A) 凝縮水	(D) 排海水
<u>D</u> -B	(D) 排海水	(B) 苦水
<u>D</u> -C	(D) 排海水	(C) かん水
<u>B</u> -C	(B) 苦水	(C) かん水

低濃度溶液として設定したサンプル溶液にはアンダーバーを記載

2.6 RED 出力の理論推算(更なる膜の組み合わせの検討)

2種類の膜の組み合わせにおいて、種々の塩溶液における RED 発電について検討を行った。RED の出力密度[W/m²] は2.3 - 2.5で得られた膜電位と膜抵抗の値から、以下の(2)-(5)式を用いることで推算することが可能である^[10]。

$$E_{OCV(stack)} = N(E_{OCV(AEM)} + E_{OCV(CEM)}) \quad (2)$$

$$R_{stack} = \frac{N}{A}(R_{AEM} + R_{CEM} + \frac{d_c}{k_c} + \frac{d_d}{k_d}) \quad (3)$$

$$P_{Max} = \frac{(E_{OCV(stack)})^2}{4R_{stack}} \quad (4)$$

$$P_{Gross} = \frac{P_{Max}}{2AN} \quad (5)$$

ここで、 P_{max} はスタックの最大出力[W], $E_{OCV(stack)}$ はスタックの開回路電圧 OCV[V], R_{stack} はスタック抵抗[Ω], $E_{OCV(AEM)}$ と $E_{OCV(CEM)}$ は AEM と CEM のそれぞれ1枚の OCV[V], N は対数, R_{AEM} と R_{CEM} は AEM と CEM のそれぞれ1枚の膜抵抗, d_c と d_d は高濃度側と低濃度側の溶液区画の膜間距離, k_c と k_d は高濃度側と低濃度側の溶液の導電率, A は膜一枚当たりの有効膜面積[m²/枚], P_{gross} はスタックの最大出力密度[W/m²]を表す。ここでは P_{gross} が最大となる膜の組み合わせを推算するため、 $E_{OCV(AEM)}$, $E_{OCV(CEM)}$, k_c , k_d , R_{AEM} , R_{CEM} に測定で得られた値をそれぞれ代入して P_{gross} の計算を行った。

2.7 RED 発電試験

膜面積: 88 cm²/枚の CEM/AEM を使用し、海水用/淡水用の 200 μm 厚みの膜間流路スペーサーを交互にそれぞれ 10 枚ずつ (= 10 対) 積層し、スタックの両末端を 3 M NaCl 溶液で満たした Ag-AgCl 電極セルで密閉して、総有効膜面積が約 1760 cm² の RED スタックを構築した(Fig.

4)。このとき、CEM/AEM の種類を①CMX/AMX, ②CIMS(L)/ACS-8T(L), ③CIMS(H)/ACS-8T(H)の3パターンとした。供給溶液の組み合わせとして、A-D((A)凝縮水 - (D)排海水), および A-E((A)凝縮水 - (E)実海水)を用い、それぞれの供給流量(Q)を 1.0 L/min に固定してスタックへと供給した。Ag-AgCl 電極に外部接続した電子負荷装置にて外部印加抵抗を変更することにより電流値を 0.4 mA/s で制御し、発生した電流-電圧曲線を測定することで発電特性評価を行った。また比較用として、同じ伝導度を有する NaCl 水溶液を用いた場合でも同様に RED 試験を行った。

3. 研究結果と考察

3.1 溶液の伝導度およびイオン組成

Fig. 5 に各溶液の伝導度の測定結果を示す。サンプルの伝導度は(A)凝縮水が最も低く、(B)苦水が最も高い伝導度を示した。(E)海水の伝導度が約 50 mS/cm であり、海水濃縮後の(C)かん水が約 265 mS/cm で、希釈海水は約 38 mS/cm であった。

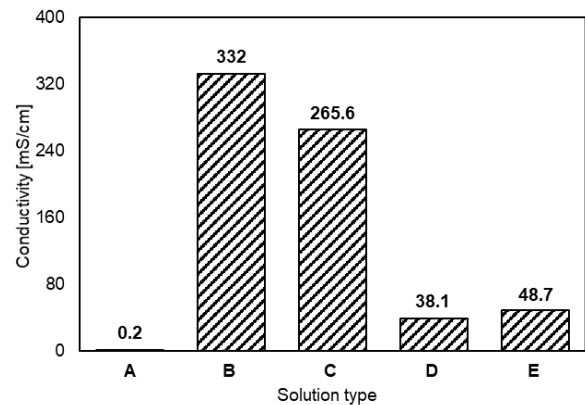


Fig. 5. Ion conductivity of solutions A to E

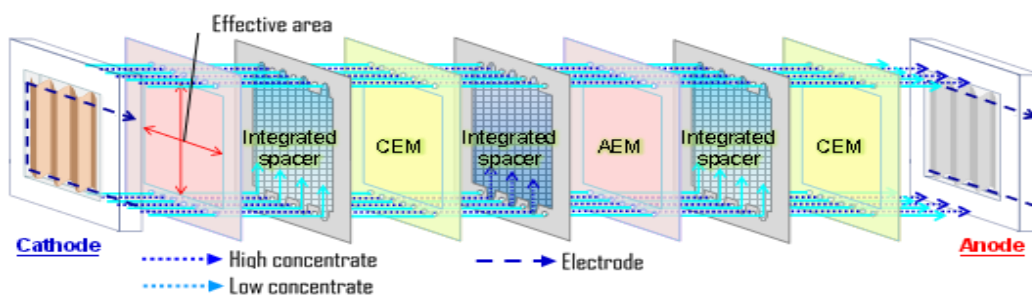


Fig. 4. Simple scheme of a RED stack consisting of IEMs, integrated spacers, and electrodes^[7]

一方, **Table 3** に示すイオン組成に関しては, (B) 苦水中の二価イオン組成が最も高く, 次いで(D) 希釈後海水, (E) 海水, (C) かん水の順であった。これは電気透析による濃縮プロセスにおいて一価イオン選択性を有するイオン交換膜で一価イオンを選択的に透過させているためであると考えられる。

3. 2 膜抵抗 (R_{mem})

Table 4 に各サンプル溶液中で測定した膜抵抗, R_{mem} を示した。また比較用に0.5 M NaCl水溶液を用いた結果も同様に示した。(A) 凝縮水を用いた場合, 溶液抵抗に対して

膜抵抗が非常に小さいため, 今回, 膜抵抗を測定することができなかった。二価イオン濃度が最も高い(B) 苦汁において CEM よりも AEM は比較的低い値を示したが, これは二価カチオンに比べて二価アニオンがあまり溶液に含まれていないためであると考えられる。したがって, RED としてこれらの溶液を用いた場合は, カチオン種が CEM 膜抵抗に与える影響が重要になると考えられる^[11,12]。

Fig. 6 に各サンプル溶液中の二価イオン割合(= $(Mg^{2+} + Ca^{2+}) / (\text{全カチオン量})$ [mol/mol])と膜抵抗の関係を示した。AEM よりも CEM の膜抵抗が二価イオンの影響を強く

Table 3. Ion composition of the solutions (A – E) used in this study

Solution types	Cations				Anions		
	Na ⁺ (%)	K ⁺ (%)	Mg ⁺² (%)	Ca ⁺² (%)	Cl ⁻ (%)	NO ₃ ⁻ (%)	SO ₄ ⁻² (%)
A	82.90 %	7.49 %	9.10 %	0.43 %	98.46 %	0.00 %	1.53 %
B	9.45 %	12.93 %	54.96 %	22.63 %	97.65 %	2.34 %	0.01 %
C	93.11 %	2.95 %	2.62 %	1.31 %	99.91 %	0.00 %	0.09 %
D	83.24 %	1.64 %	13.43 %	1.69 %	92.86 %	0.00 %	7.14 %
E	86.44 %	1.83 %	9.84 %	1.88 %	95.10 %	0.00 %	4.89 %

Table 4. The experiments of membrane resistance (R_{mem}) [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] in the solutions (A-E)

	CMX	CIMS	AMX	ACS-T8
(比較) 0.5 M NaCl	2.56	1.85	2.47	2.24
A. 凝縮水	N.M.*	N.M.*	N.M.*	N.M.*
B. 苦汁	33.50	48.34	5.68	8.78
C. かん水	2.59	2.09	2.09	1.98
D. 排海水	5.07	5.48	2.86	2.92

N.M.*: 溶液抵抗(RとR0)が高すぎたため測定不可であった。

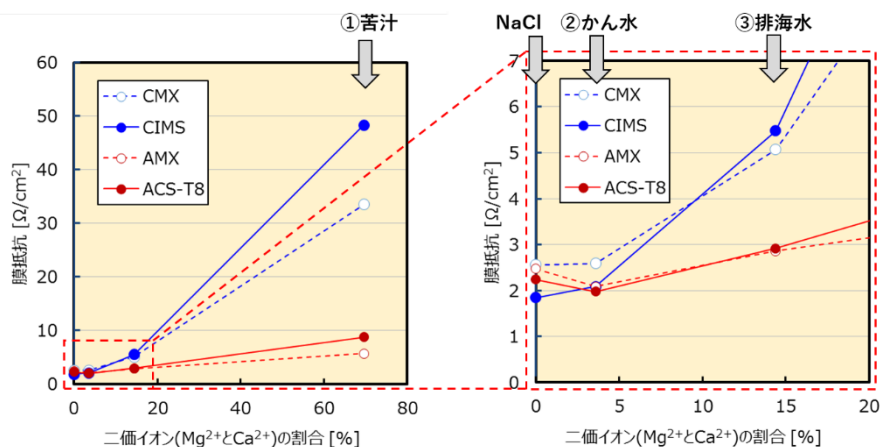


Fig. 6. Membrane resistance of the IEMs as a function of divalent ion composition

受けており、二価イオン組成が増すにつれて膜抵抗が増大した。二価イオン組成が高い苦汁では一価選択性膜 (CIMS と ACS-T8) の方が膜抵抗は高くなるが、組成が 15%程度であれば膜抵抗は標準膜とほぼ等しい値を示した。

3.3 膜電位 (OCV)

Fig. 7 と Fig. 8 に各サンプル溶液 2 種類の組み合わせで測定した開回路電圧, OCV を示した。CEM, AEM ともに一価選択性膜を低濃度側に向けた場合 (CIMS(L), ACS-8T(L)) において高い OCV を示し、次に一価選択性膜を高濃度側に向けた場合 (CIMS(H), ACS-8T(H)) が高く、一価イオン選択透過性を持たない標準膜の OCV が最も低くなることが判明した。これは膜電位において低濃度側のドナン電位が全体の膜電位に占める割合が大きく、低濃度側に一価イオンの選択面を向けることにより、低濃度側から高濃度側への二価イオンの Uphill 輸送が低減し、それに伴う膜電位の減少が抑制されたと考えられる^[11,12]。A-E (凝縮水 - 海水) よりも A-D (凝縮水 - 排海水) の OCV が低い原因としては D の方が E より塩濃度が低いこと、二価イオン組成割合が高いことが挙げられる^[11,12]。ま

た伝導度差が大きい A-B (苦水 - 凝縮水) が最も OCV が高くなると予想されたが、二価イオン組成の割合が高いため OCV は A-E や A-D と大きな差が生じなかった。

3.4 膜の組み合わせから推算したスタック出力

Fig. 9 に A-B (凝縮水 - 苦水), A-D (凝縮水 - 排海水), A-E (凝縮水 - 海水) を用いた場合の、各膜の組み合わせにおける RED 出力密度の推算結果を示す。膜電位と膜抵抗から推算される RED 出力は A-E 利用時が 0.6-0.7 W/m², A-D 利用時が 0.6 W/m², A-B 利用時が 0.45-0.55 W/m² であると予想された。A-B の組み合わせでは B 中に含まれる二価イオン濃度が非常に高いため膜抵抗増加が大きくなり、出力が低くなることがわかった。一価イオン選択膜の向きに関しては、どの条件においても一価イオン選択膜の選択面を低濃度側に向けた条件 (CIMS(L)-ACS-8T(L)) が最も RED 出力密度が高くなるのが計算結果より明らかとなった。以上の結果を実験にて確認するために、出力密度が比較的高くなると予想される A-D および A-E 条件において、一価選択性膜と標準膜を用いて RED 試験を実施した。

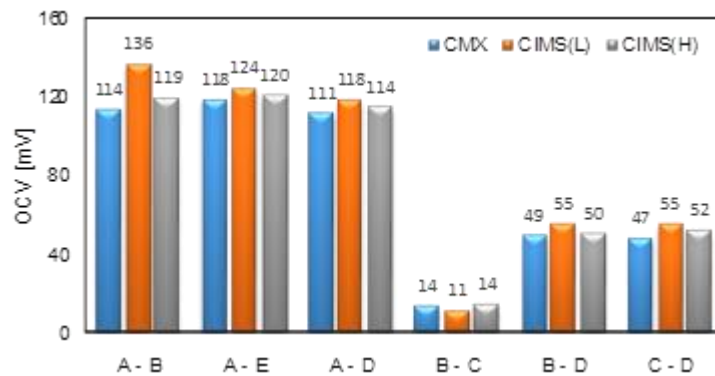


Fig. 7. Obtained membrane potentials of CEMs measured at various solution pairs

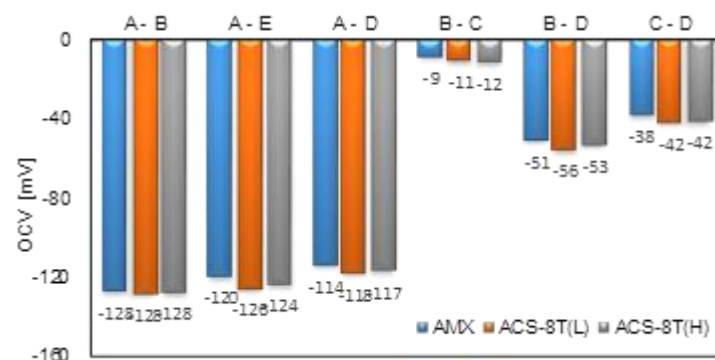


Fig. 8. Obtained membrane potentials of AEMs measured at various solution pairs

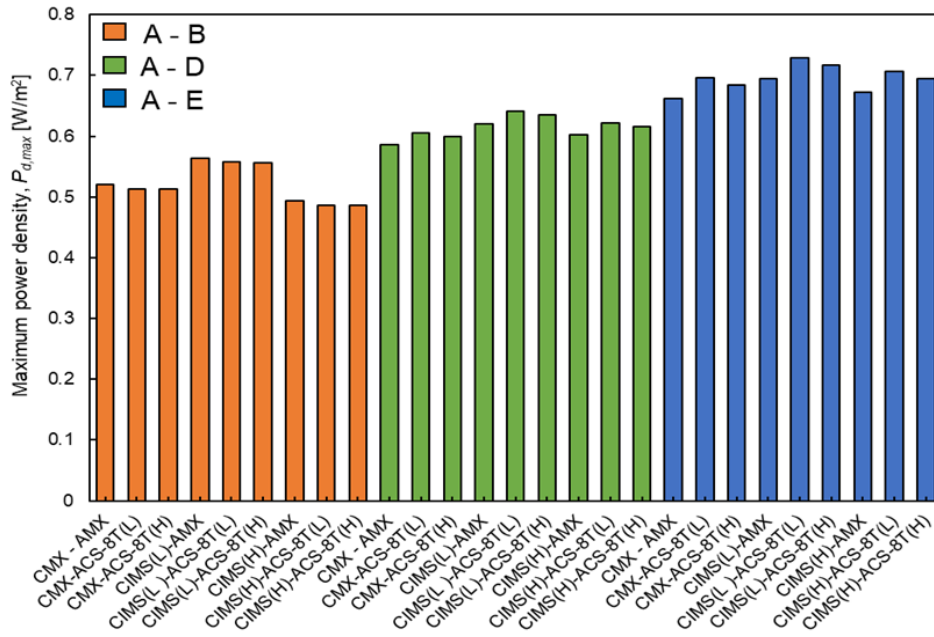


Fig. 9. Maximum power density calculated in terms of eqns (2)-(5)

3. 5 RED 性能

Fig. 10 に RED 発電試験で得られた電流電圧 (I-V) 曲線のデータの一例を示す^[7,10]。ここで y 軸との交点がスタックの OCV[V]である。また曲線の傾きはスタック抵抗に相当する。スタック出力は電流×電圧であるため、この曲線上の各電圧、電流値と縦軸、横軸との交点で形成される直方形の面積に相当する。したがって RED 出力は電流増加に従って徐々に増加し、おおよそ最大電流の半分の電流において最大値を示すことが知られている。ここでは各条件における RED 出力を評価するため、スタック OCV とスタック抵抗について調査を行った。

Fig. 11 に各膜を用いた場合のスタック OCV を示した。A-D(凝縮水 - 排海水), および A-E(凝縮水 - 海水)を用いた場合にはスタック OCV はほぼ同等であり、約 2.0-2.1 V であった。二価イオン組成の比較的低い D および E 溶液を用いた場合においては、一価イオン選択膜を用いることにより、ごくわずかなではあるがスタック OCV の増加が観察された。

また、一価選択性膜 1 枚を用いた膜電位の値が 110-120 mV であり、スタックは AEM と CEM が各 10 枚ずつ積層されているため、予想されるスタック OCV は $2.0-2.1 \times 20$ 枚分 = 約 2.2-2.4 V となり、わずかに低いスタック OCV が得られた。この理由の1つとしてスタック OCV

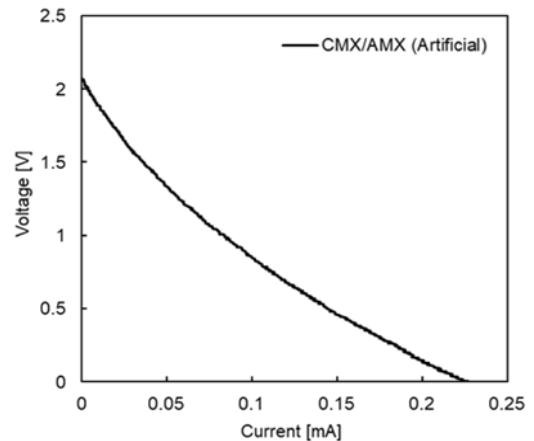


Fig. 10. Typical data of I-V curve in the RED test

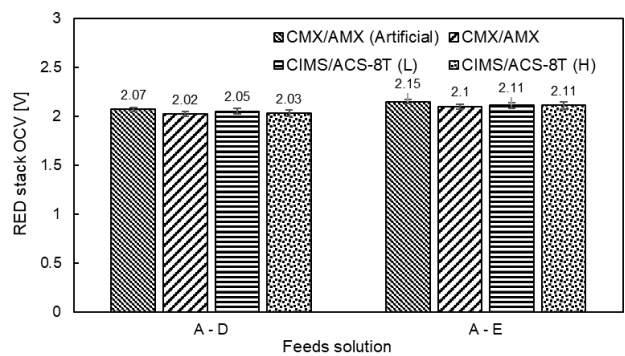


Fig. 11. Stack OCV obtained from the RED test

の場合は配流部による短絡電流に起因する電圧降下が考えられる。膜1枚を用いて測定した膜電位ではA-D(凝縮水 - 排海水)時の方が、A-E(凝縮水 - 海水)よりも若干低かったが、スタック OCV においても若干ではあるがA-Dの方がA-Eよりも低くなる結果が得られ、膜電位から予想された通りの結果が得られた。

Fig. 12 に RED 試験より得られた RED セル抵抗(1セルあたりの抵抗)の値を示した。スタック抵抗は電極部抵抗 + 対数×(1セルの抵抗)で構成され、1セルの抵抗は CEM 抵抗 + AEM 抵抗 + 高濃度側溶液抵抗 + 低濃度側溶液抵抗で構成される。ここでは I-V 曲線の傾きから得られたスタック抵抗から既知である電極抵抗を差し引いた値を対数で割ることで1セルあたりの抵抗を算出した。一価選択性を有さない標準膜(CMX/AMX)においては、比較用に二価イオンを含まない NaCl 水溶液を用いた場合の結果も示している。標準膜の場合においては、NaCl のみの場合より二価イオンを含んだ場合のスタック抵抗が増加している。これは二価イオン含有時に特に CMX の膜抵抗が大きく増加することに起因すると考えられる^[11,12]。実際に膜1枚で行った膜抵抗測定の結果では、D 溶液中では CMX の膜抵抗値が NaCl 溶液よりも2倍高い値となった。一方、一価イオン選択膜を用いた場合では選択面を低濃度側に向けた方が、高濃度側に向けた方よりも抵抗が高くなる結果が得られた。膜1枚で行った膜抵抗測定では交流を用いて測定しているため、膜面方向が膜抵抗に与える影響については検討できなかったが、RED 試験中では一方向にイオンが移動する。例えば CEM では高塩分濃度側から低塩分濃度側への Na⁺イオンの拡散に伴い、Mg²⁺などの二価陽イオンが逆方向に uphill 輸送される。したがって一価イオン選択面を低濃度側に向けた場合(L)においては、低濃度側溶液/CEM の界面における二価陽イオンの分配が抑えられることでこの二価イオンの輸送が低減するために抵抗値の増大につながったと考えられる。一方、選択面が高濃度側に向いている場合(H)においては低濃度側溶液/CEMの界面において二価陽イオンの分配は(L)よりも高くなるため、二価陽イオンの uphill 輸送が(L)よりも多く生じることでスタック抵抗の増加が抑えられたと考えられる。

Fig. 13 に A-D(凝縮水 - 排海水)利用時の、各 IEM を使用した場合における出力密度—電流密度曲線の結果

を示した NaCl 水溶液利用時と比較して二価イオンを含む実液系では出力低下が観察されたが、標準膜および一価イオン選択膜(H)の場合で得られた出力密度がほぼ同等であり、出力密度が最も高くなる結果が得られた。一方、一価イオン選択膜(L)を用いた場合では出力密度が低くなる結果が得られた。一価イオン選択膜(L)の条件ではスタック起電力が最も高くなるが、同時にスタック抵抗も増加するため、OCV 増加と抵抗増加の兼ね合いで得られる出力は、A-D よりも低くなることが明らかとなった。

Fig. 14 に A-E(凝縮水 - 海水)利用時の、各スタック条件における RED 出力密度の結果を示した。(D)排海水よりも二価イオン組成割合が低い(E)海水を利用した場合では、NaCl 水溶液利用時と比較して二価イオンを含む実液系では出力低下が軽減する結果が得られた。また標準膜の方が一価イオン選択膜(H)よりも出力密度が高くなる結果が得られた。一方、今回の測定条件においては A-D

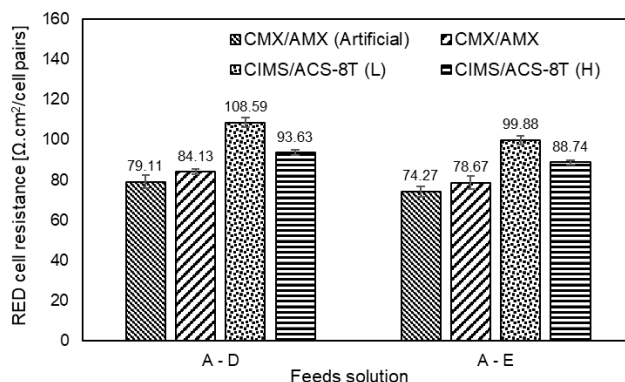


Fig. 12. RED cell resistance obtained from the RED test

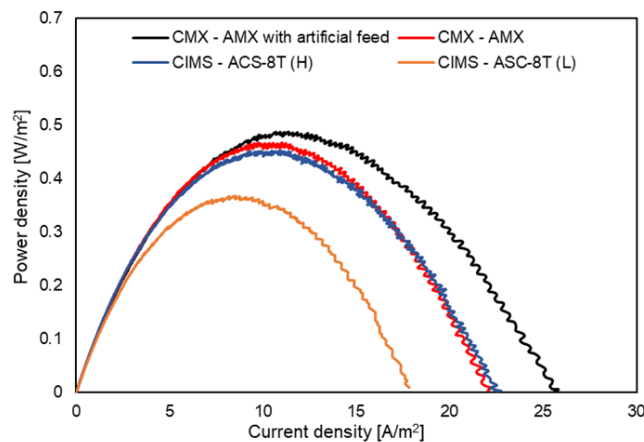


Fig. 13. Power density-current density curve of the RED test using various IEMs in A-D solution combination

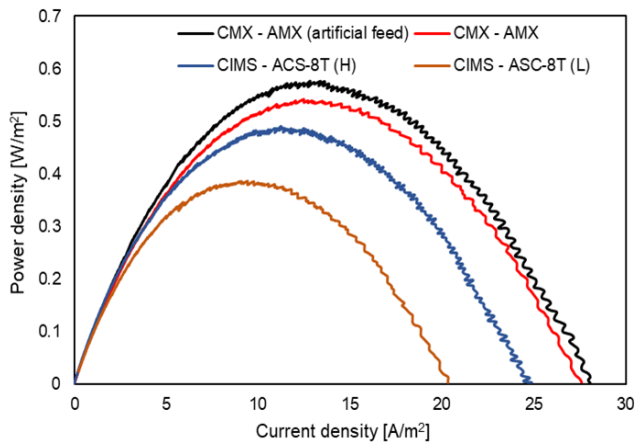


Fig. 14. Power density-current density curve of the RED test using various IEMs in A-D solution combination

の時と同様に、一価イオン選択膜(L)を用いた場合では出力密度が低くなる結果が得られた。

4. 結論

本研究では工場排出塩水と工業用水からのエネルギー回収システムを構築すべく、REDによる塩分濃度差発電プロセスの基礎検討を行った。モデル工業プラントとして異なる塩分濃度の溶液が存在する製塩工場を選定し、凝縮水・苦水・濃縮海水・排海水・海水を各種モデル排水として用いて検討を行った。REDの発電出力を決定する因子として、主に起電力(膜電位)とスタック抵抗(膜抵抗)が挙げられるため、異なる各種排水の組み合わせ時の膜電位、および各排水中での膜抵抗を調査した。膜種として標準膜(CMX, AMX)と一価イオン選択膜(CIMS, ACS-8T)を比較して検討を行った結果、膜電位に関しては二価イオン割合が増大することにより膜電位が低下するが、一価イオン選択膜の選択面を低濃度側に向けた配置条件において最も高い膜電位が得られることが明らかとなった。一方、膜抵抗に関しては、一価イオン選択膜は標準膜よりも高い膜抵抗値となる結果となった。

上記検討より様々な膜・溶液の組み合わせについてRED出力を推算した結果、一価イオン選択膜がRED出力で優位となる試算結果が得られ、さらに一価イオン選択面を低濃度側に向けた条件が好ましいことが予想された。しかしながら、実際に実排水を用いて調査した結果、RED出力はイオン組成に依存する一方で、一価イオン選択膜の優位性が得られず、例えば高濃度側溶液に海水を利

用した場合には標準膜の方が高いRED出力となる結果が得られた。この理由として、今回使用したREDスタックは配流部における漏れ電流が大きく、このため標準膜と一価イオン選択膜におけるOCVの差が理論よりも低くなり、一価イオン選択膜使用時にOCVが高くなる利点が結果に反映されなかったことが考えられる。また今回、低濃度側塩水に凝縮水を使用したがこの溶液の塩分濃度がかなり低い値であったため、スタックOCVの発電出力に対する影響よりも、スタック抵抗の影響が大きくなった可能性がある。

今後、REDに使用する原水に最適な配流部構造や低濃度側塩水組成の検討により、海水や濃縮海水を使用する場合において高い出力が得られるREDスタックの開発が期待される。

5. 参考文献

- [1] B. Zhang, H. Gao, Y. Chen, Enhanced ionic conductivity and power generation using ion-exchange resin beads in a reverse-electrodialysis stack, *Environ. Sci. Technol.* **49** (2015) 14717–14724.
- [2] J.G. Hong, B. Zhang, S. Glabman, N. Uzal, X. Dou, H. Zhang, X. Wei, Y. Chen, Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review, *J. Memb. Sci.* **486** (2015) 71–88.
- [3] R. Long, Z. Kuang, Z. Liu, W. Liu, Temperature regulated reverse electrodialysis in charged nanopores, *J. Memb. Sci.* **561** (2018) 1–9.
- [4] B. Kang, H.J. Kim, D.K. Kim, Membrane electrode assembly for energy harvesting from salinity gradient by reverse electrodialysis, *J. Memb. Sci.* **550** (2018) 286–295.
- [5] X. Zhu, W. He, B.E. Logan, Influence of solution concentration and salt types on the performance of reverse electrodialysis cells, *J. Memb. Sci.* **494** (2015) 154–160.
- [6] A. Daniilidis, D.A. Vermaas, R. Herber, K. Nijmeijer, Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis, *Renew. Energy.* **64** (2014) 123–131.

- [7] S. Mehdizadeh, M. Kuno, M. Yasukawa, Y. Kawabata, M. Higa, Evaluation of energy harvesting from discharged solutions in a salt production plant by reverse electrodialysis (RED), *Desalination* (2019) *accepted*
- [8] S. Mehdizadeh, M. Yasukawa, T. Abo, Y. Kakihana, M. Higa, Effect of spacer geometry on membrane and solution compartment resistances in reverse electrodialysis, *J. Membr. Sci.* **572** (2019) 271-280.
- [9] M. Higa, D. Masuda, E. Kobayashi, M. Nishimura, Y. Sugio, T. Kusudou, N. Fujiwara, Charge mosaic membranes prepared from laminated structures of PVA-based charged layers. 1. Preparation and transport properties of charged mosaic membranes, *J. Memb. Sci.* **310(1-2)** (2008) 466-473.
- [10] M. Tedesco, C. Scalici, D. Vaccari, A. Cipollina, A. Tamburini, G. Micale, Performance of the first reverse electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines, *J. Memb. Sci.* **500** (2016) 33-45.
- [11] M. Kuno, M. Yasukawa, Y. Kakihana, M. Higa, Relationship between cation concentration in a cation exchange membrane and molar fraction of divalent ion, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.* **72** (2018) 120-121.
- [12] M. Kuno, M. Yasukawa, Y. Kakihana, M. Higa, The effect of divalent ions on reverse electrodialysis power generation system, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.* **71** (2017) 350-351.

Energy Recovery System from Factory Waste Salt Water and Industrial Water Using Reverse Electrodialysis (RED)

Mitsuru Higa^{1,2}, Kenji Hori¹, Nobutaka Endo^{1,2}, Yuriko Kakihana^{1,2}

¹ Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University

² Blue Energy center for SGE Technology, Yamaguchi University (BEST)

Summary

The aim of this study is to develop an energy recovery system utilizing useless wastewaters discharged from a plant. Reverse electrodialysis (RED) is one of promising ways for energy harvesting which enable to produce electric energy from salinity gradient between solutions with different salinities. Hence, when wastewaters with different salinities can be available in a plant, a certain amount of useful energy can be recovered before discharging them. Hence, we have investigated its energy potential of an RED energy recovering system using real wastewaters from an industrial plant.

We selected a typical salt production plant as a model case to obtain wastewaters because various types of salty solutions can be available from the plant. The plant applies electrodialysis (ED) process for up-concentration of seawater before evaporation to produce edible salts. We selected five types of salty solutions: (A) evaporated pure water, (B) bittern, (C) brine after ED, (D) dilute after ED and (E) seawater, as the RED feeds. In RED system, two membrane combinations (standard membranes (CMX/AMX) and one-sided monovalent selective membranes (CIMS/ACS-8T)) were used to evaluate the effect of membrane types on the RED performance. Since the RED performance depends on the both membrane potential and membrane resistance, depending on types of feed water due to the different divalent ion composition, a selection of suitable membrane combination is important to get high energy by RED. The RED tests revealed that RED stack with CIMS/ACS-8T showed not so much higher open circuit voltage (OCV) than that with CMX/AMX, even though the membrane potential of CIMS was much higher than of CMX. The stack resistance of CIMS/ACS-8T was higher than that of CMX/AMX, resulting the lower power density of the stack with CIMS/ACS-8T under the experimental conditions. This will be due to the fact that the structure of the distribution part of the RED stack, and the low salinity of the distilled water used as the low concentration side of the RED system will decrease the effect of OCV on the RED.

In conclusions, an RED stack with one-sided monovalent selective membranes operating under the conditions: optimal structure of the distribution part and optimal salinity at the low concentration side will give a high RED performance.