

発表番号 22 (0512)

凍結融解法による海水の凍結淡水化に関する研究

脇坂 港 (九州工業大学大学院生命体工学研究科)

凍結濃縮法は、水分を氷の形で取り除くことにより濃縮を達成する方法で、高品質な濃縮(ヒートダメージがなく、成分の構成比が一定)を達成する方法として知られている。ところが、従来の凍結濃縮法は、低濃度溶液の濃縮に限られ、濃縮倍率も低かった。凍結融解法において、融解条件の制御により、融解初期に原液比数倍の濃縮液が得られることから、凍結濃縮装置への応用が検討されている。本研究では、融解後期に得られる希薄液に着目し、海水淡水化への適用を、ラボ～パイロットスケールのプロトタイプ機で検証した。

従来の凍結濃縮法では、海水を高度に濃縮することは困難とされたが、凍結融解法による20%以上に濃縮可能となることを確認した(図1)。凍結融解法で海水を食

塩・濃縮海水(ニガリ)・淡水に分離することが可能なことを確認した。

また、装置のエネルギー効率向上に関して、熱源として、フロン404aで駆動する冷凍機1台を搭載し、ブライン(エチレングリコール)を冷却(あるいは加温し)、凍結器内を循環させることにより、凍結槽内に投入した海水と熱交換を行い、格子状の熱交換器内の溶液を凍結(あるいは融解)させる装置構造とした。その結果、従来装置の冷凍機能力と比較して、約55%の省エネルギー化を実現した。エネルギー効率が向上した結果として、生産性が2倍に向上(従来の半分の処理時間で、同等の性能が得られる)した。

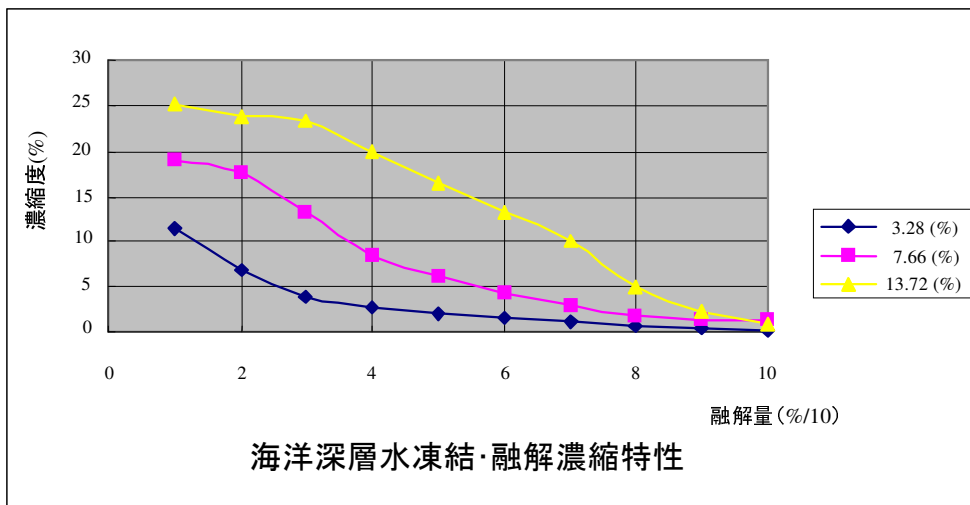


図1. 凍結融解法による海水の濃縮特性

助成番号 0512

凍結融解法による海水の凍結淡水化に関する研究

脇坂 港 (九州工業大学大学院生命体工学研究科)

1. 緒言

凍結濃縮技術は、高品質な濃縮を達成する技術として知られる。溶液を部分的に凍結し、水分を氷の形で除去して濃縮を達成する方法では、濃縮倍率が低く、低濃度溶液の濃縮に限定される点や装置コストが高いことから普及には至らなかった。しかしながら、他の濃縮法に比して高品質な濃縮液が得られる凍結濃縮法は、医薬品や液状食品(ジュースやコーヒーなど)の濃縮など上流プロセスから、廃液処理といった下流プロセスにいたるまで、広いニーズが存在する¹⁾。

さて、凍結融解法は、効果的な汚泥の脱水技術として知られている。固液分離のみならず、マレーシアの特産品であるパームオイルの製造廃液に適用した際、従来の凍結濃縮法から発想を逆転して、溶液を一旦完全に凍結させた後、融解条件の制御により高濃度溶液からも融解初期に濃縮液が得られることを見出した²⁾。

そこで、凍結融解法による新たな凍結濃縮プロセスを着想し、単一系の食品成分(NaCl や糖類、ミルクタンパク)の濃縮に関する基礎的検討を行った³⁾。NaCl 溶液や糖(デキストラン除く)溶液の場合、融解初期に4から5倍濃縮を達成したものの、成分濃度の上昇に伴い、濃縮効果が低減した。また、デキストランとミルクタンパクの場合には、高い濃縮効果が得られなかった。次に、二成分系として、単一系の食品成分に塩化ナトリウムを添加した場合の影響を検討した。すると、塩化ナトリウムの添加により、デキストランおよびミルクタンパク溶液のいずれにおいても、凍結融解処理において、融解初期に濃縮液を得ることが出来た。これはすなわち、凍結融解による食品成分の凍結濃縮において、凝固点降下が影響を及ぼすものと示唆された⁴⁾。

また、平成14年度から北九州市内の民間企業と共同で、新たな凍結濃縮装置の実用化開発を進めている。

図1は、平成14年度に製作した試作1号機である。焼酎廃液処理向けに固形分除去機能を備え、日量1トンの処理能力を有する。しかしながら、再現性良く濃縮を達成することが出来なかった。そこで、平成15年度は、製氷を行う熱交換器の形状と、熱交換形式に改良を加え、所望の濃縮性能を実現した(図2)。



図1 焼酎廃液向凍結濃縮プロトタイプ



図2 有機酸濃縮向凍結濃縮プロトタイプ

引き続き、処理量3リットルのラボ装置を製作した(図3)。TLOを通じた飲料メーカーなどからの濃縮用途における試験依頼に応えるためと、大学・研究機関向けの実験機器としての実用化の可能性を探るためである。しかしながら、同装置は、凍結と融解に各々1台の冷凍機を擁し、1台の冷凍機で凍結と融解を行う図1、2の装置とはコンセプトを異とするため、スケールアップに伴うエネルギー効率やコストに関する議論をすることが出来ない。

エネルギー効率を改善するために冷凍機1台で駆動するパッケージタイプの凍結濃縮装置の開発を行い、海水を対象に、省エネルギーかつ高品質な海水淡水化を達成するための条件について検討を行った。



図 3 ラボスケール凍結濃縮プロトタイプ

2. 実験方法

実験には、北九州エコタウン実証研究エリア内九州工業大学実証研究施設に既設の、ラボ～パイロットスケールの凍結融解式凍結濃縮装置を活用した。また、サンプルには、北九州市の響灘より取水した海水を用いた。

まず、1/4 半期には、温度条件を計測・制御可能なラボスケールの凍結融解装置を用いて、目標値(25%以上の濃縮海水と0.05%以下の淡水の製造)を達成するための運転パラメータ(凍結条件、融解条件)の検討を行った。

つづく2/4 半期には、パイロットスケールの凍結融解装置を用いて、ラボスケールで得られた知見に基づき、再現性が得られるか検証した。

さらに3/4 半期には、エネルギー効率に関する検討を行った。図3に示すラボスケールのプロトタイプで、凍結融解時の温度履歴を解析し、システム全体の所要エネルギーの実測値と理論値の比較を行う。システムの中で、エクセルギー損失の大きい箇所については、凍結時の冷凍機廃熱を融解時の熱源とするなど装置構造の改造を行い、エネルギー効率の向上を図った。(以後、本報では図3に示す同装置(従来機と呼ぶ)との比較において、エネルギー効率の向上について議論する)

最後に4/4 半期には、実験データに基づき、凍結融解法による製塩とミネラル飲料製造について、経済性を評価した。

3. 結果

3.1 凍結融解法による海水淡水化の検討

海洋深層水を凍結・融解濃縮装置で濃縮した結果を図4に示す。パラメータは、融解時の濃度の高い方から30%容量の溶液を凍結・融解することを3回行ったときの原液濃度である。

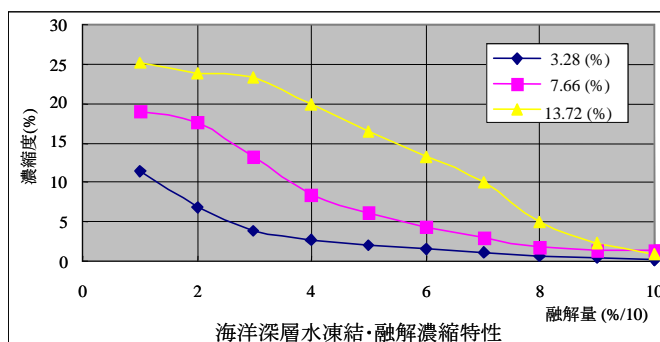


図 4 凍結融解法による海水の濃縮特性

凍結濃縮法で得られた濃縮海水の化学分析結果を表1に示す。凍結・融解法で塩分濃度25%に濃縮するとミネラル構成比に変化が生じた。食塩の析出が発生し、濃縮海水はニガリ水となっていることが考えられる。

表 1 凍結濃縮海水の化学分析結果

	原水	第1画分	第2画分	第3画分
塩分	3.330	-	-	-
NO ₃ -N[10 ⁻⁷ g/L]	223.3	-	-	-
PO ₄ -P[10 ⁻⁷ g/L]	50.49	-	-	-
SiO ₂ -Si[10 ⁻⁵ g/L]	20.39	13.21	5.750	5.441
K ⁺ [10 ⁻³ g/L]	3.689	8.116	4.404	4.083
Mg ²⁺ [10 ⁻¹ g/L]	1.155	2.673	1.459	1.361
Ca ²⁺ [10 ⁻² g/L]	3.786	7.343	3.829	3.625
Cl ⁻ [10 ⁻⁷ g/L]	1.874	2.560	2.090	2.077
SO ₄ ²⁻ [10 ⁻¹ g/L]	2.583	-	-	-
Na ⁺ [g/L]	10.3	26.1	71.3	69.8

3.2 凍結濃縮装置の省エネルギー化に関する検討

図5に、今回開発した装置のフローシートを示す。熱源として、フロン404aで駆動する冷凍機1台を搭載し、ブライン(エチレングリコール)を冷却(あるいは加温し)、凍結器内を循環させることにより、凍結槽内に投入した溶液と熱交換を行い、格子状の熱交換器内の溶液を凍結(あるいは融解)させる。凍結融解法による凍結濃縮では、融解条件を制御することが最も重要である。凍結用と融解用の2基のタンク内のブラインを連通させることにより(凍結融解切り替え時のラグタイムの解消と凍結時間と融解時間のバランスも図る)、これまでの知見により最適な融解条件を達成する容量となるように設計した。装置内の伝熱能力を改善すべく、原液供給量の低減など設計段階で可能な改善を施した。

熱交換器の形状について、図1の装置においては、平板状であったため、温度成層により凍結塊の厚みがまちまちとなり、均一な融解を実現出来ず、所望の濃縮性

能が得られなかった。これに対して、図2の装置においては熱交換器の形状を、格子状とすることにより、格子を区切る金属フィンからの伝熱により、各凍結塊が均一に融

解される。また、凍結と融解時に、それぞれ個別に温度一定としたブラインを供給する装置構造とした。以上の改良により、再現性良く所望の濃縮性能が得られた。

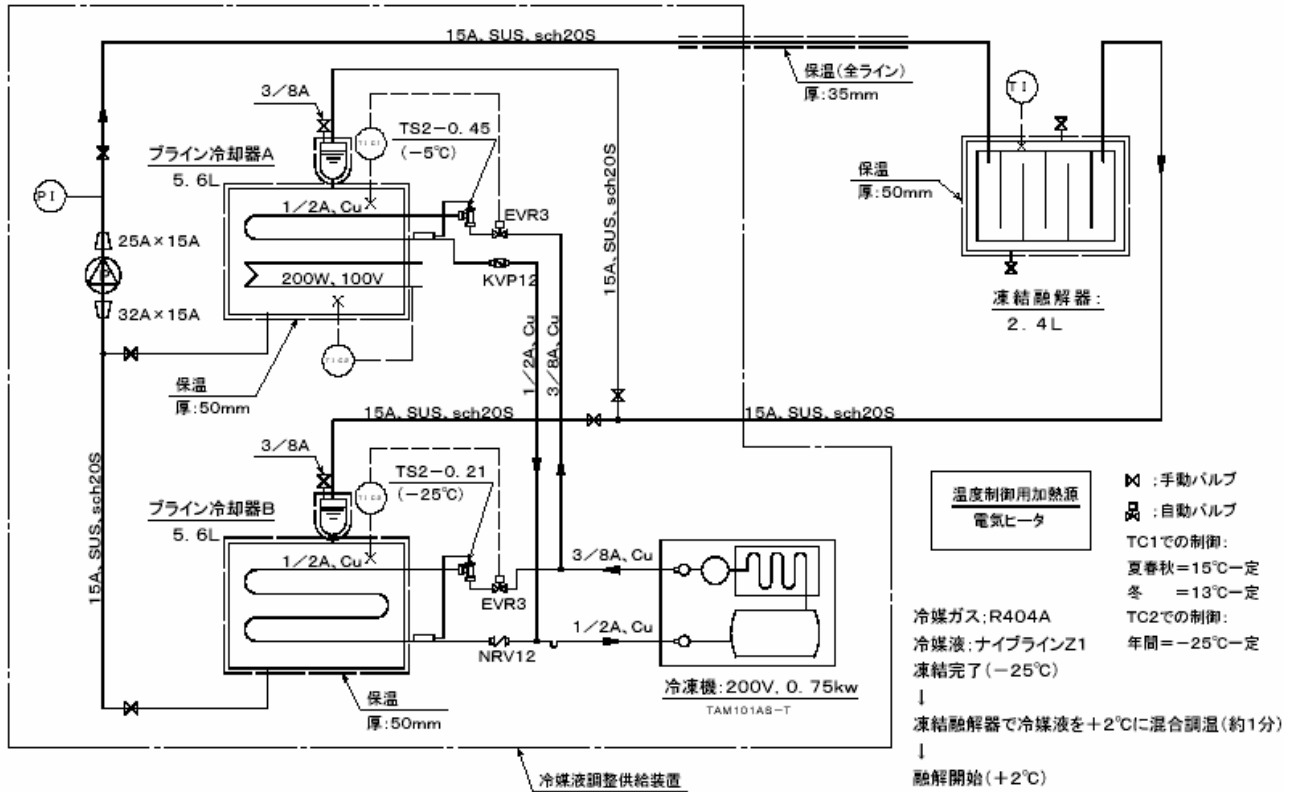


図5 凍結融解法による凍結濃縮装置エンジニアリングフローシート

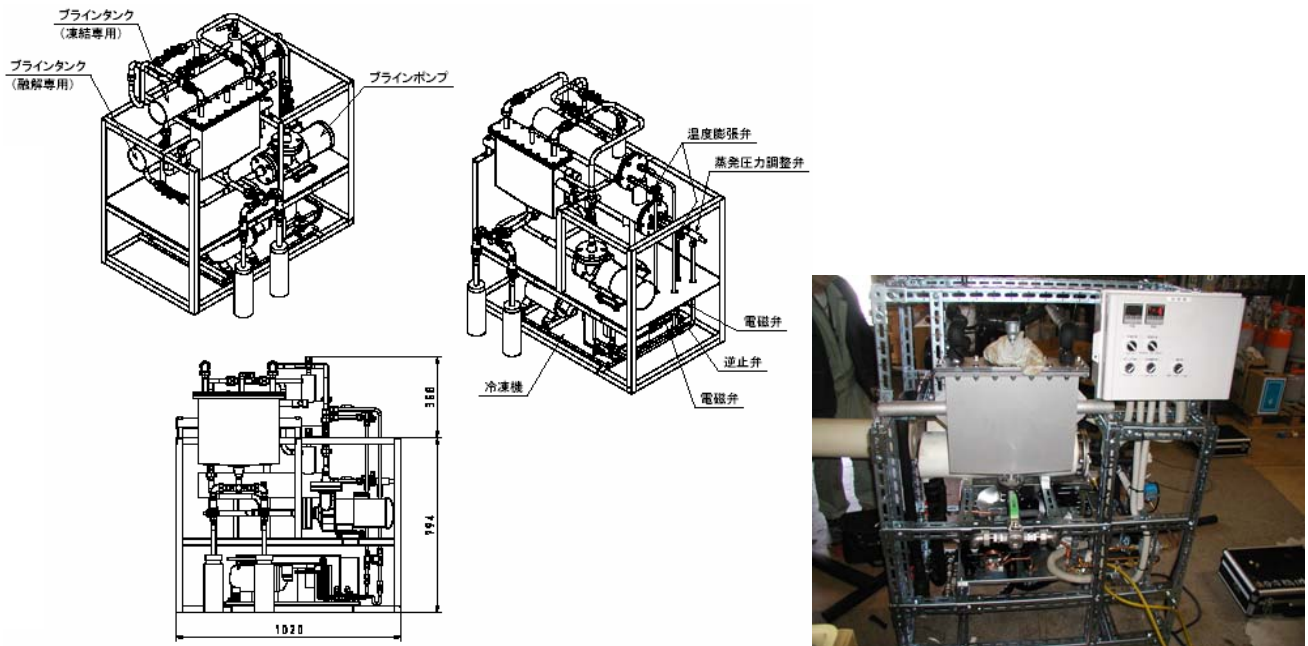


図6 凍結融解装置(左:CAD, 右:写真)

図3の装置も、熱交換器の形状は同一である。ただし、格子の寸法を変更し、凍結塊1個あたりの比表面積が約35%増大する設計とした。この分の放熱が抑えられることにより、投入熱量も減少する。今回の装置では、エネルギー効率向上の一環として、フィンの厚みを、4mm(従来機)から2mm(今回)減少させた。これにより、伝熱抵抗が、 $0.29[m^2hr^{\circ}C/kcal]$ (従来機)から $0.14[m^2hr^{\circ}C/kcal]$ (今回)に半減したことが、生産性を2倍に向上させた最大の要因と推察される。さらに、熱交換器の形状として、格子状を採用している最大の理由は、スケールアップ時は、7格子の数を増やすだけで対応できるため、スケールアップ係数を考慮する必要がないからである。

図6に、改造を施した凍結融解装置の全体図を示す表2に、今回開発機と従来機の性能比較をまとめた。ほぼ同量の原液処理量に対して、冷凍機所要台数が、2台(従来機)→1台(開発機)となることによって、より小さな所要動力(55%の省エネ)でより多くの製氷能力を実現出来た。併せて、未凍結液量が少ないことから、冷却に要する顕熱分も節約出来る。

表2 開発機の性能(図3の従来機との比較)

	液投入量 [L]	凍結量 [L]	未凍結液量 [L]	冷凍機動力 [kW]
従来機	3.0	0.9	2.1	1.35
開発機	3.5	1.5	2.0	0.75

3.3 凍結融解法の経済性試算

図7に示す5倍濃縮のフローに基づき(融解液の1/3が濃縮液、1/3の中間濃度液、1/3の希薄液を回収、濃縮液に3回凍結融解処理を施し、5倍濃縮液を得る)、凍結融解法のランニングコストに関する試算を行った。

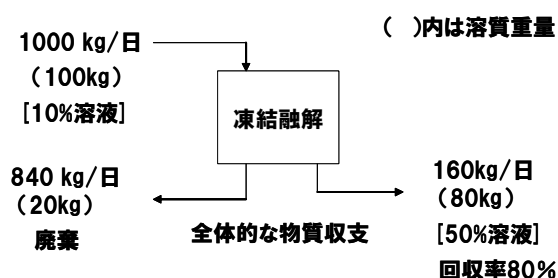


図7 凍結融解法による5倍濃縮フロー

まず、希薄液(濃縮を目的とする場合には廃液)の3倍量は必ず凍結されているはずである。従って、 $(840 - 20) \times 3 = 2,460$ kgの凍結操作が全体で必要となる。潜熱

+顕熱で100 kcal/kg とすると、 $2,460 \times 100 = 246,000$ kcal/日が必要。ここで、冷凍機の成績計数を1.5と仮定すると、 $246,000 / 860 / 1.5 = 191$ kWhが必要。夜間電力の8時間で操作すると、冷凍機は $191 \text{ kWh} / 8 = 24 \text{ kW}$ の規模になる。夜間電力8円/kWhとすると、 $191 \text{ kWh} \times 8 \text{ 円/kWh} = 1,528$ 円。濃縮液1kgの電気代は $1,528 / 160 = 9.6$ 円/kgとなる。昼間の電気も使い、18時間運転の場合は以下の通り。平均14円/kWhの電気代とすると $14 \text{ 円} / 8 \text{ 円} = 1.75$ であるので、 $9.6 \text{ 円} \times 1.75 = 16.8$ 円/kgとなる。しかし、この場合は冷凍機の能力は $191 \text{ kWh} / 18 \text{ h} = 11 \text{ kW}$ でよい。すなわち、冷凍機サイズが小さくなるので、インシヤルコストが下がる。以上の試算から、濃縮物1kgを得るには、約1kWhの電力量が必要とわかる(ただし、取水その他のコストは、ここでは対象外とする)

4. 結言

本研究では、融解後期に得られる希薄液に着目し、海水淡水化への適用を、ラボ～パイロットスケールのプロトタイプ機で検証した。

従来の凍結濃縮法では、海水を高度に濃縮することは困難とされたが、凍結融解法による20%以上に濃縮可能となることを確認した。凍結融解法で海水を食塩・濃縮海水(ニガリ)・淡水に分離することが可能なことを確認した。

また、装置のエネルギー効率向上に関して、熱源として、フロン404aで駆動する冷凍機1台を搭載し、ブライン(エチレングリコール)を冷却(あるいは加温し)、凍結器内を循環させることにより、凍結槽内に投入した海水と熱交換を行い、格子状の熱交換器内の溶液を凍結(あるいは融解)させる装置構造とした。その結果、従来装置の冷凍機能力と比較して、約55%の省エネルギー化を実現した。エネルギー効率が向上した結果として、生産性が2倍に向上(従来の半分の処理時間で、同等の性能が得られる)した。

参考文献

- 1) 脇坂港, 白井義人. 凍結濃縮技術とその最近の動向. 日本冷凍空調学会論文集, 18(4), pp.365-375, (2001)
- 2) Phang Lai Yee, Minato Wakisaka, Yoshihito Shirai, Mohd.Ali.Hassan, Freezing and Thawing Technique for the Removal of Suspended Solids and Concentration of Palm Oil Mill Effluent(POME), Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.35, No.10, pp.1017-1019, (2002)
- 3) Phang Lai Yee, Minato Wakisaka, Yoshihito Shirai,

Mohd.Ali.Hassan, Effects of Single Food Components on Freeze Concentration by Freezing and Thawing Technique, Japan Journal of Food Engineering, Vol.4, No.3, pp.77-82, (2003)

4) Phang Lai Yee, Minato Wakisaka, Yoshihito Shirai,

Mohd.Ali.Hassan, Effects of Sodium Chloride on Freeze Concentration of Food Components by Freezing and Thawing Technique, Japan Journal of Food Engineering, Vol.5, No.2, pp.97-102, (2004)

0512

Desalination of Seawater by Freezing and Thawing Technique

Minato Wakisaka
Kyushu Institute of Technology

Summary

Freezing and thawing technique which highly concentrated solution obtained at the earlier stage of thawing under controlled thawing rate has been applied to freeze concentration equipment. While focusing on the diluted solution obtained at the latter stage of thawing, Application of freezing and thawing technique to desalination of seawater has been examined in this study.

Concentration more than 20% from seawater has been successfully achieved by freezing and thawing technique, although it was difficult to achieve it by conventional freeze concentration method. Freezing and thawing technique showed good separation of seawater into mineral salts and highly concentrated solution and freshwater.

Prototype of freeze concentration equipment has been developed by improving its energy efficiency. Effective utilization of cheaper electricity at night would promise good economical feasibility of freezing and thawing application to desalination.