

イオン交換膜法製塩の技術を活用した 海水総合利用プロセスの検討

Salt & Seawater Science Seminar 2023

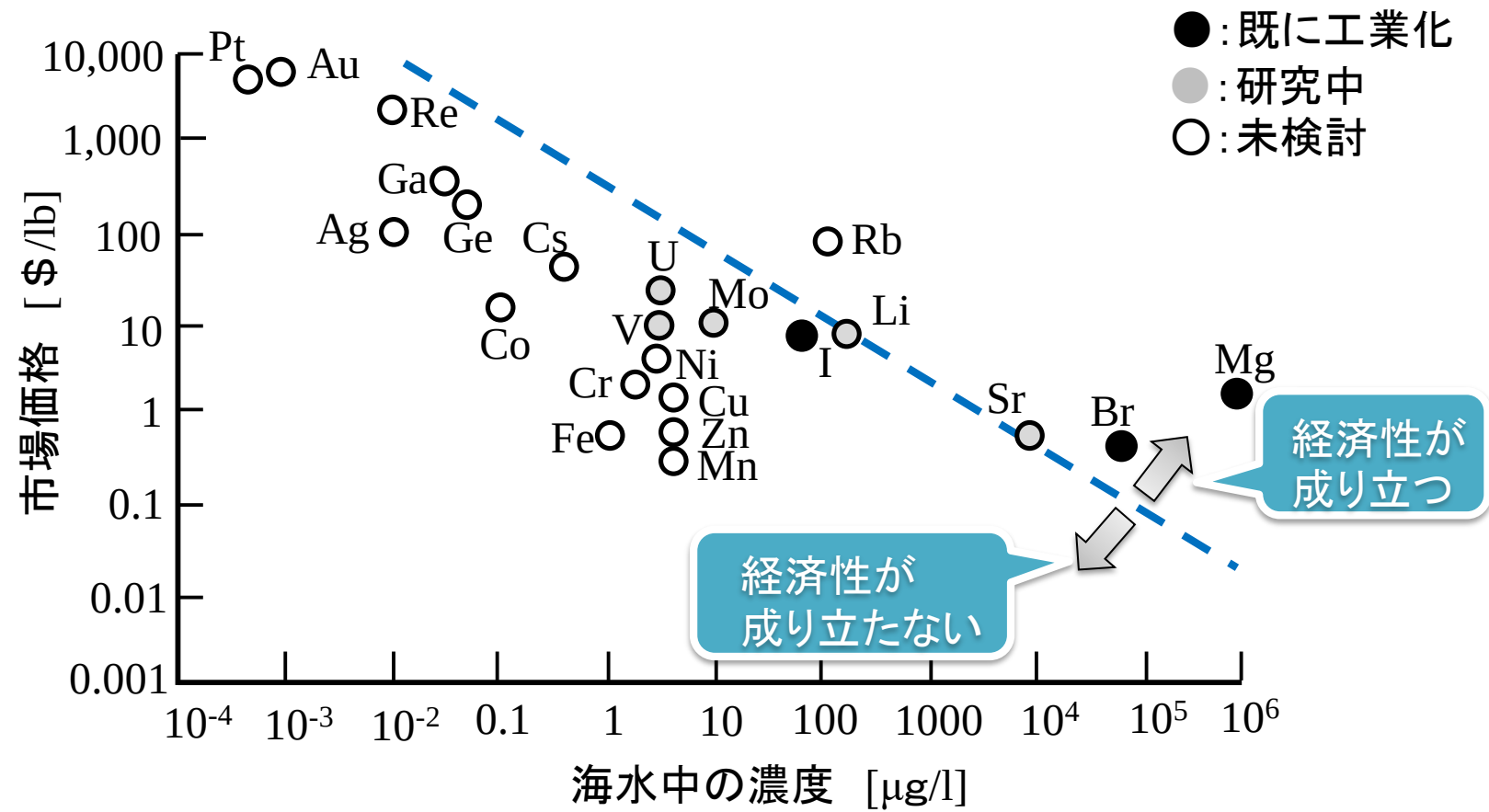
海水総合研究所 加留部智彦

海水中の元素の平均濃度¹⁾(高濃度順に20種類)

	元素名	平均濃度 (mg/kg)		元素名	平均濃度 (mg/kg)
1	塩素	19,350	11	ホウ素	4.5
2	ナトリウム	10,780	12	ケイ素	2.8
3	マグネシウム	1,280	13	酸素	2.8
4	硫黄	898	14	フッ素	1.3
5	カルシウム	412	15	アルゴン	0.62
6	カリウム	399	16	リチウム	0.18
7	臭素	67	17	ルビジウム	0.12
8	炭素	27	18	リン	0.062
9	窒素	8.7	19	ヨウ素	0.058
10	ストロンチウム	7.8	20	バリウム	0.015

海水中には数多くの元素が存在しているが、ほとんどが低濃度である

1) 野崎, 日本海水学会誌, 51, 302 – 308(1997)

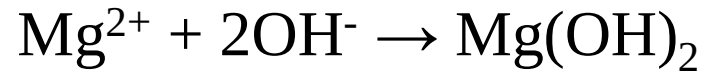


海水からの資源回収を考えた場合、市場価格と海水中の濃度（回収の難易度）との関係から経済性が成り立つ元素は限られている

マグネシウム (Mg)

海水中に1,280 mg/kg 存在

海水に石灰乳 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー) 等のアルカリを添加し、Mgイオンと反応させて水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) として回収



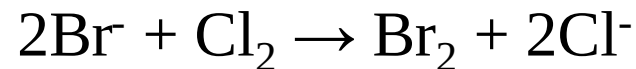
水酸化マグネシウムは、難燃剤、各種マグネシウム塩の原料になる

臭素 (Br)

海水中に67 mg/kg 存在

難燃剤、医薬品等の原料になる

海水を酸性にし、塩素 (Cl_2) を吹き込むことによって臭素を遊離

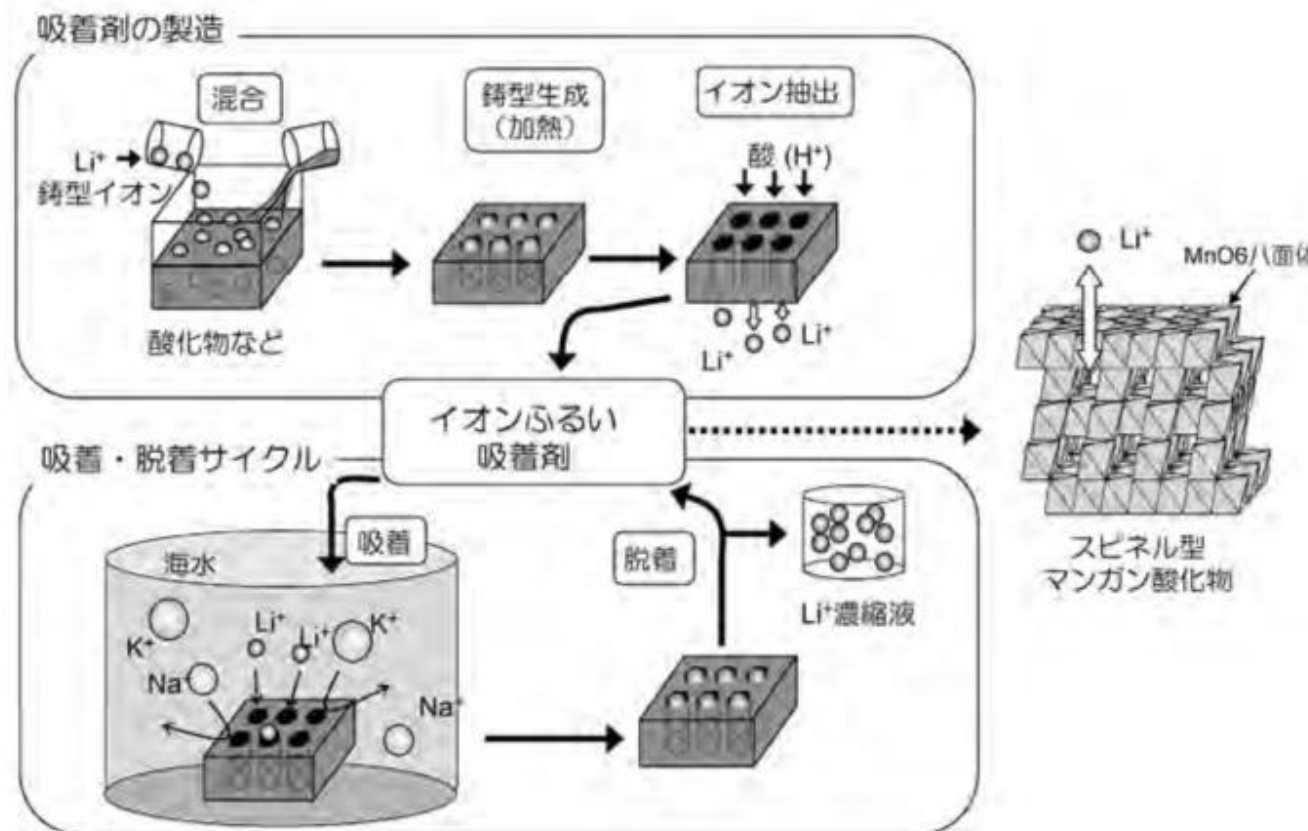


発生塔の上部から、遊離臭素を含む海水を流下させ、下部から多量の空気を送り、臭素を空気中に追い出したのち、臭素－空気の混合ガスから臭素を回収

リチウム (Li)

海水中に0.18 mg/kg 存在

リチウムイオン電池の原料等
に使用
吸着材としてスピネル型マンガン酸化物
を使用して、海水から回収する方法²⁾
が検討されている



2) 大井, 地質ニュース670号, 60 – 69 (2010)

海水からの回収が研究されてきた溶存資源例

ウラン(U)

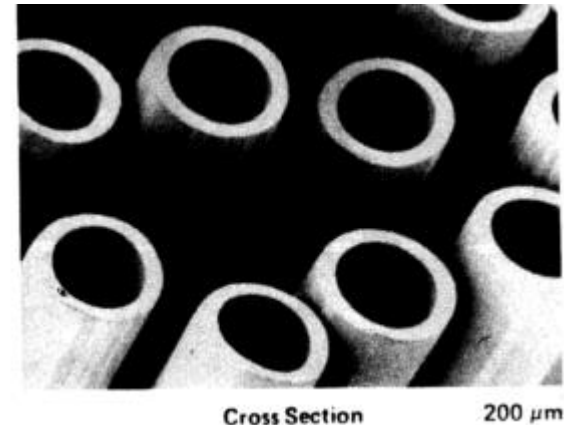
海水中に0.0032 mg/kg 存在

原子力発電用燃料に使用

海水ウランの採取のために、多くの吸着材が研究されている

無機系では含水酸化チタン、有機系ではアミドキシム樹脂がすぐれている³⁾

グラフト重合によって、中空糸繊維にアミドキシム基を導入する検討も実施されている⁵⁾



アミドキシム樹脂によるウランの捕集⁴⁾

3) 海水の科学と工業, 525 – 532(1994)

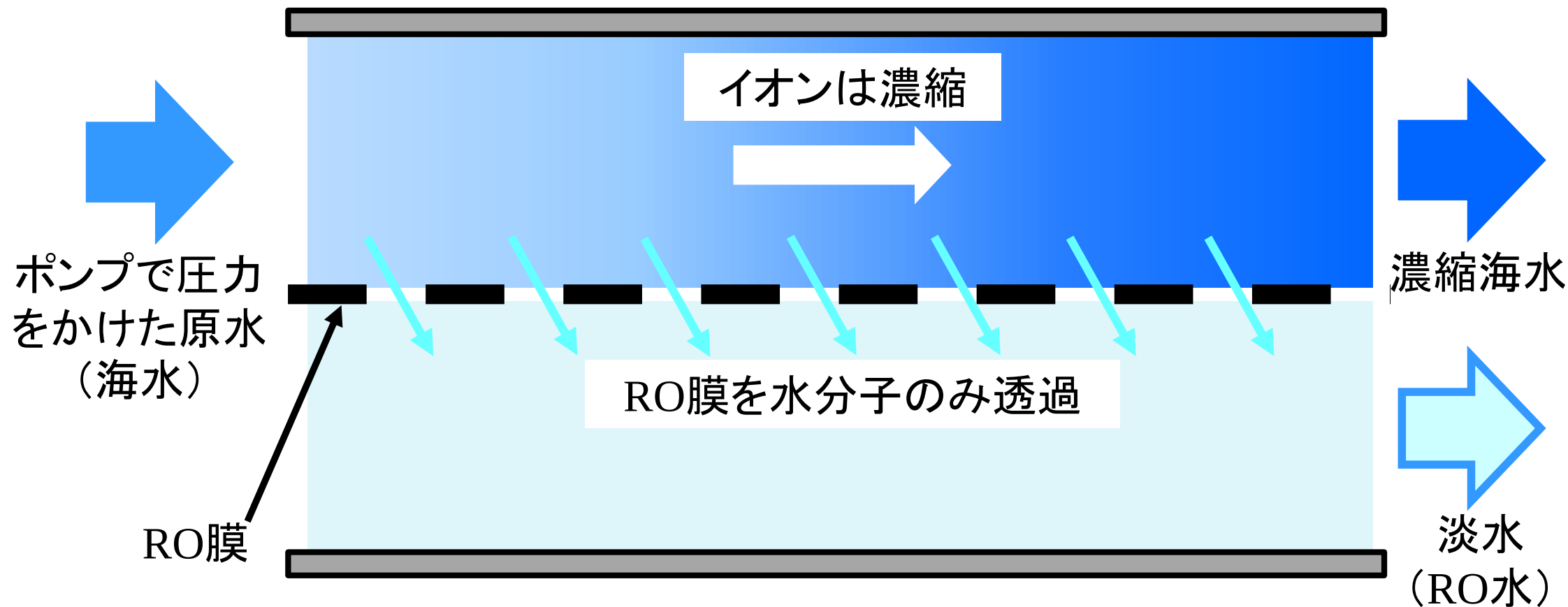
4) 国立研究開発法人 量子科学技術研究機構HP, <https://www.qst.go.jp/site/kankyau/28708.html>

5) 須郷ら, 膜, 13, 272 – 282(1988)

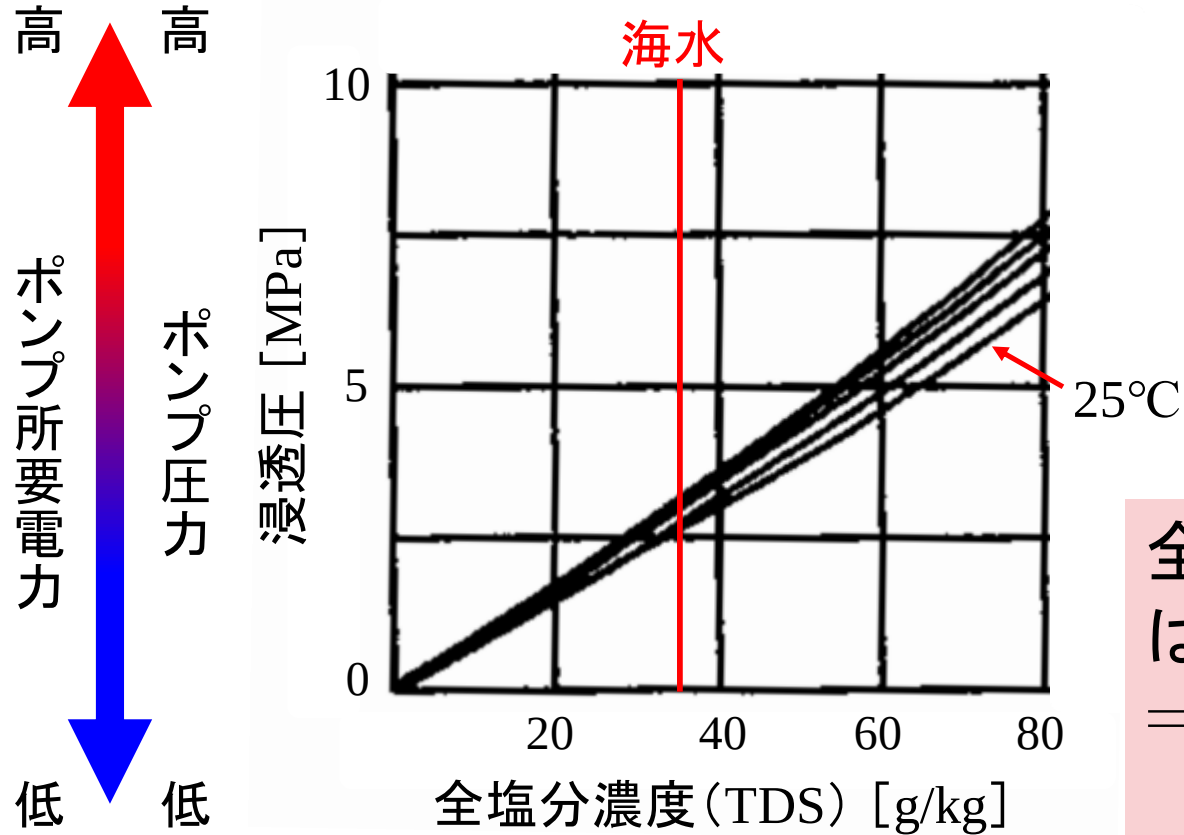
海水中に存在する元素について、様々な回収技術が研究されてきたが、**単体での回収**が経済的に成り立つ元素は少ない

海水中のより多くの資源について、回収を経済的に成立させるためには、**回収コストの低減**が必要
一つの方法として、海水淡水化と資源回収を組み合わせた、海水総合利用プロセスの利用が考えられる

そこで、逆浸透(RO)膜法海水淡水化とイオン交換膜電気透析(ED)法海水濃縮を組み合わせた、海水総合利用プロセスの経済性について検討した



海水に浸透圧以上の圧力をかけてRO膜面に供給し、水のみを透過させて淡水 (RO水) を生成する



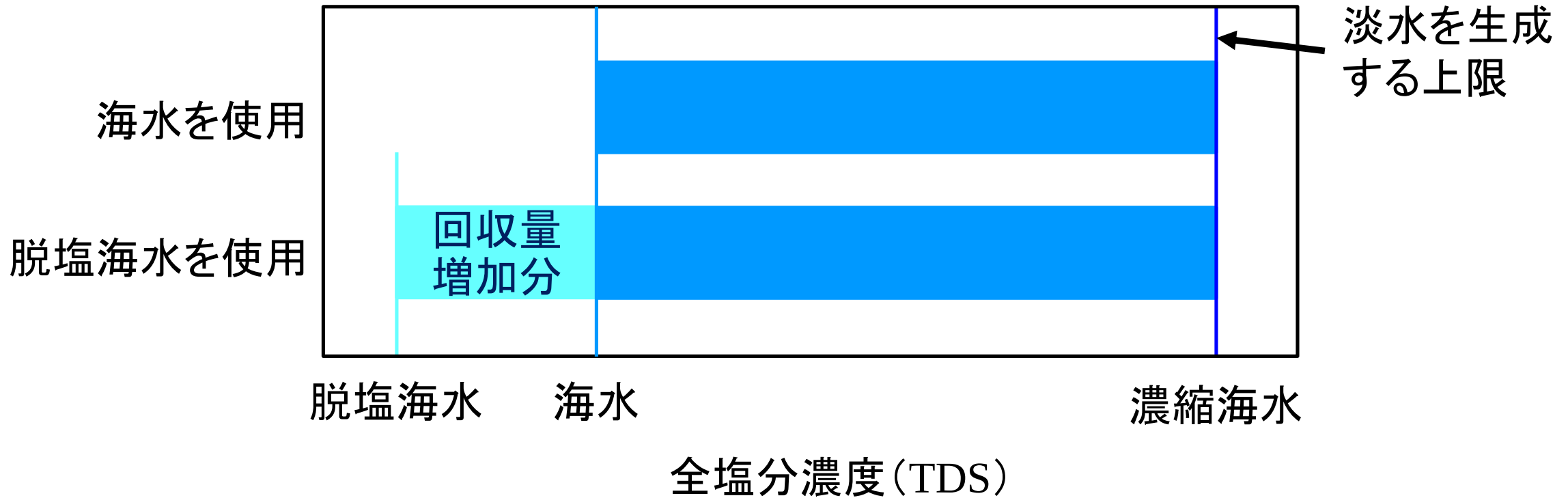
海水、蒸発法かん水(濃縮海水)の浸透圧⁶⁾

全塩分濃度(TDS)が低いほど浸透圧は低い

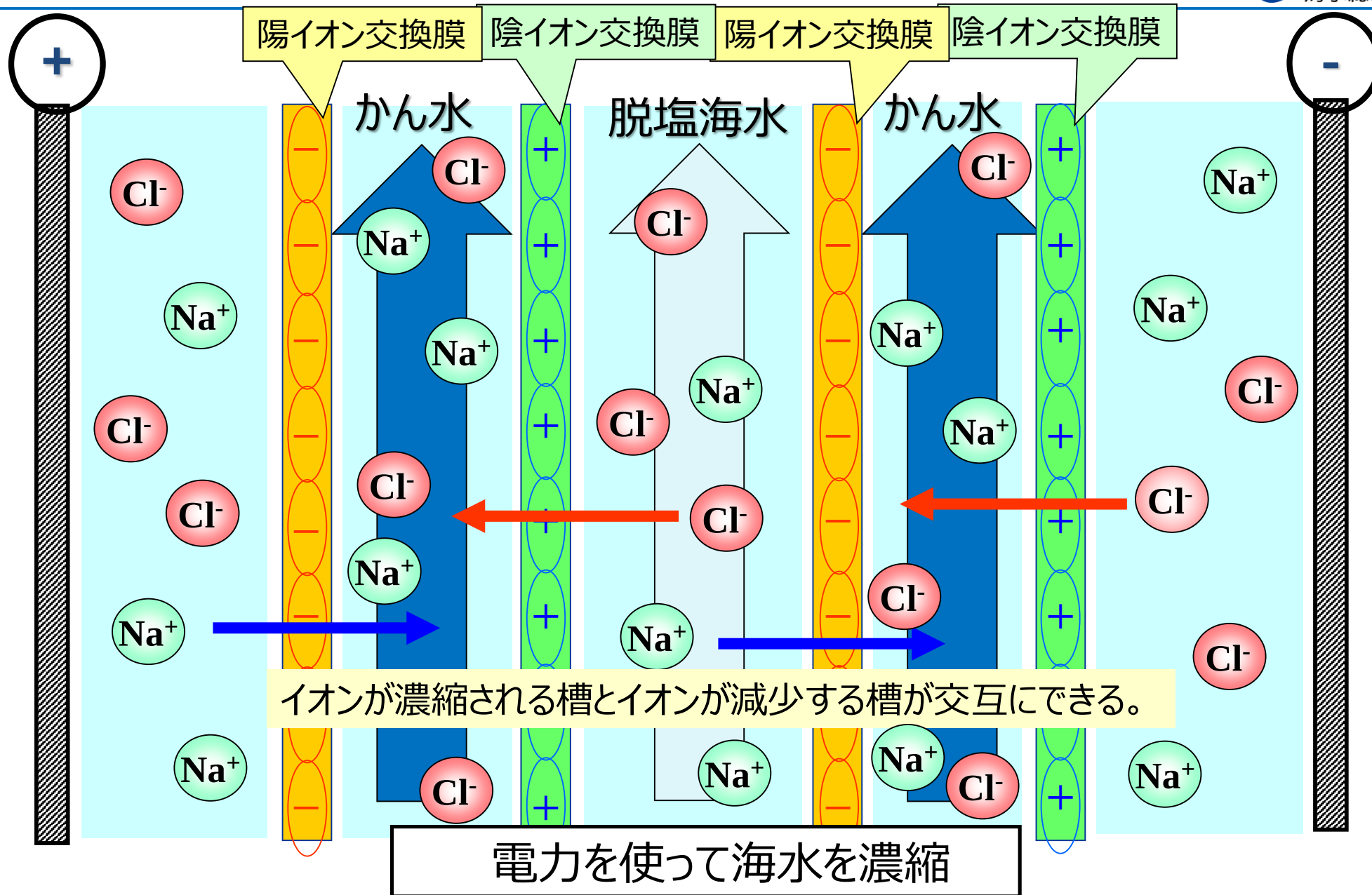
⇒ RO膜法海水淡水化において、**TDS**が低い海水(脱塩海水)を使用すると、所要電力が低く、**エネルギーコストは低い**

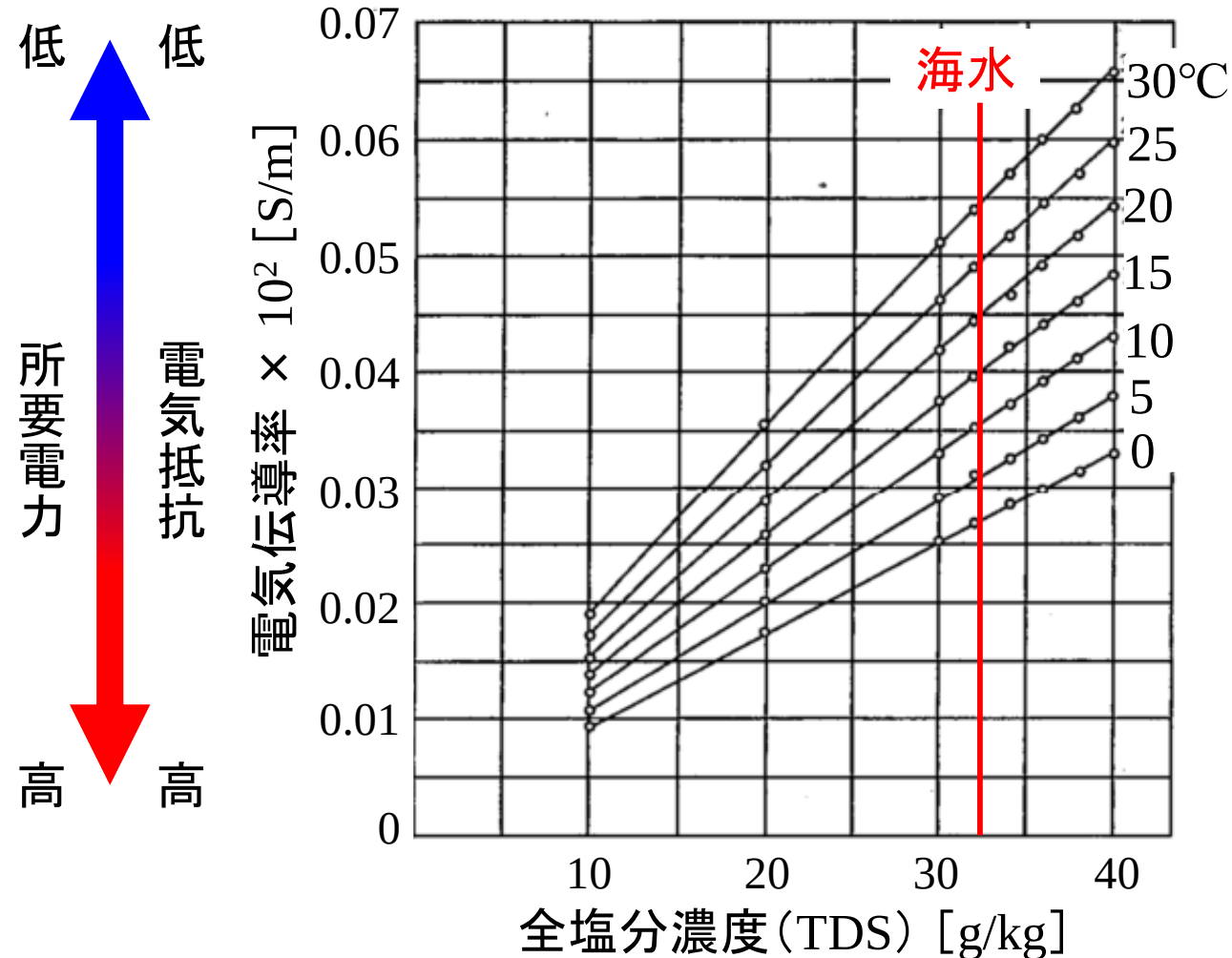
6) 公益財団法人 塩事業センター, 海水と製塩-データブック-(2006)(低濃度側を抜粋)

使用する海水濃度が異なる場合の淡水回収量



濃縮海水のTDSを一定とした場合
TDSが低い脱塩海水を使用すると淡水の回収量は増加



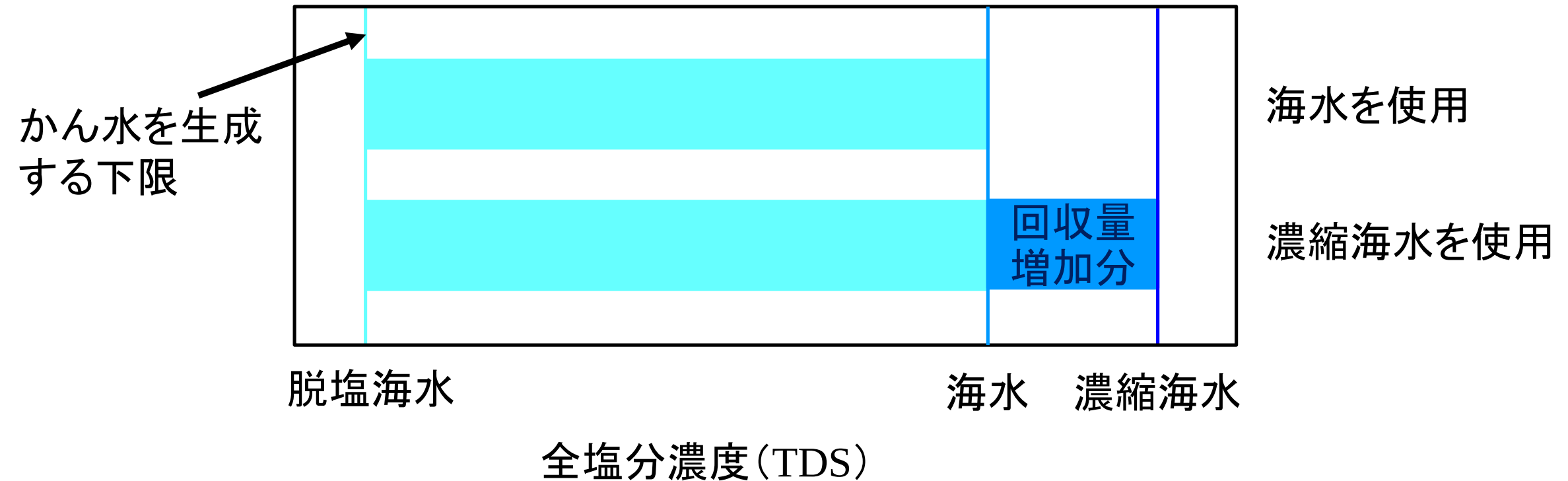


海水の電気伝導率⁷⁾

全塩分濃度 (TDS) が高いほど
電気抵抗は低い
⇒ EDにおいて、**TDSが高い海水**
(**濃縮海水**)を使用すると、所要
電力が低く、**エネルギーコストは**
低い

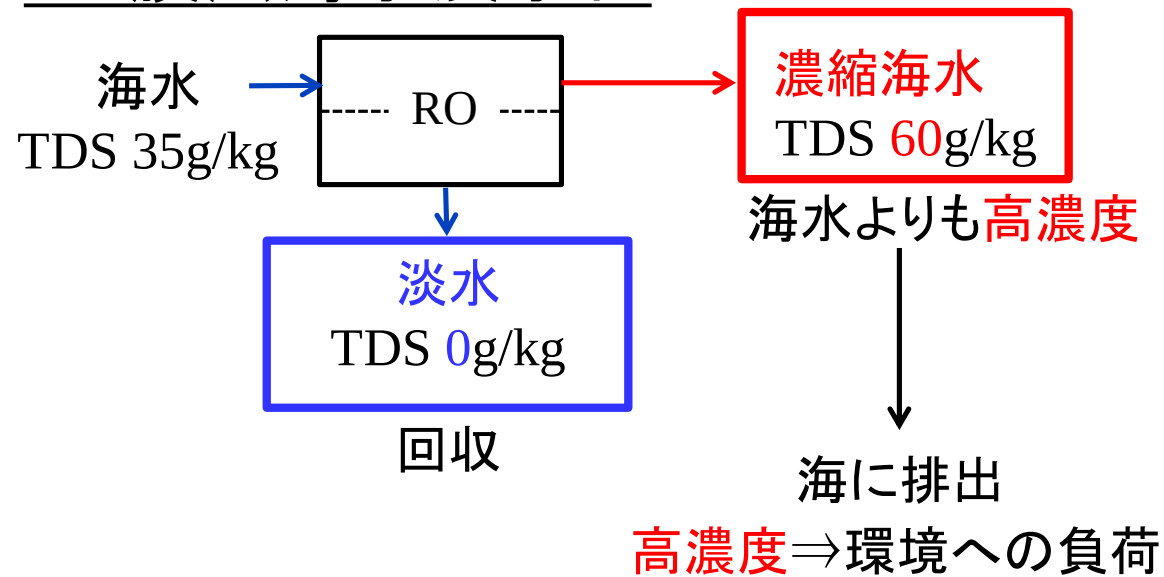
7) 公益財団法人 塩事業センター, 海水と製塩-データブック-(2006)

使用する海水濃度が異なる場合のNaCl回収量

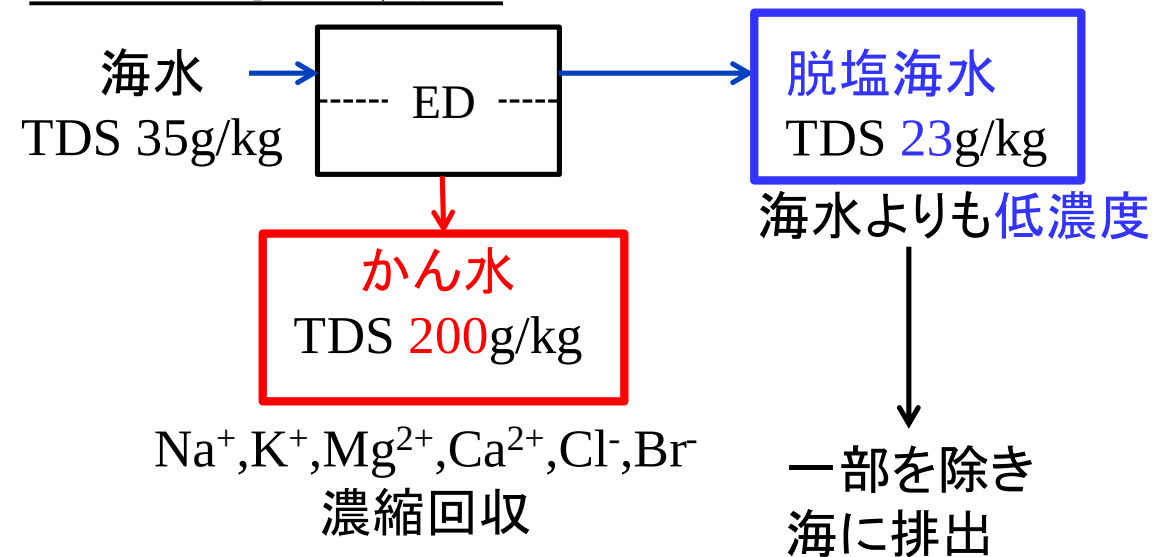


脱塩海水のTDSを一定とした場合
TDSが高い濃縮海水を使用するとNaClの回収量は増加

RO膜法海水淡水化



ED法海水濃縮



現行：海水⇒淡水

原水に海水よりもTDSの低い脱塩海水を使用すると、エネルギー削減、淡水回収量増加

現行：海水⇒かん水

原水に海水よりもTDSの高い濃縮海水を使用すると、エネルギー削減、NaCl回収量増加

RO膜法海水淡水化とED法海水濃縮を上手く組み合わせると、エネルギー削減となり、効率的⁸⁾

8) 長谷川ら, 日本海水学会60周年記念シンポジウム (2011)他

RO膜法淡水化とED法海水濃縮を組み合わせた海水総合利用プロセスにおいて、**所要エネルギー、淡水、NaClの回収量**等について検討した

RO膜法淡水化とED法海水濃縮の統合

- ・ **一過流型プロセス**
- ・ 循環型プロセス
 - 循環型プロセスの課題
 - 排水をともなう循環型プロセス
 - 完全循環型プロセス

海水処理能力10万t/日のRO膜法淡水化、ED法海水濃縮を組み合わせた場合の試算を実施

試算条件

RO 排出される濃縮海水のTDS: 60g/kg

ED 陽イオン交換膜: 2価イオン透過性膜

陰イオン交換膜: 2価イオン難透過性膜

生成されるかん水のTDS: 200g/kg

排出される脱塩海水のTDS: 23g/kg

評価指標

RO水生産量 [t / 日]

RO水の生産量

NaCl回収量 [t / 日]

かん水中に回収するNaClの量

RO電力原単位 [kWh / t-水]

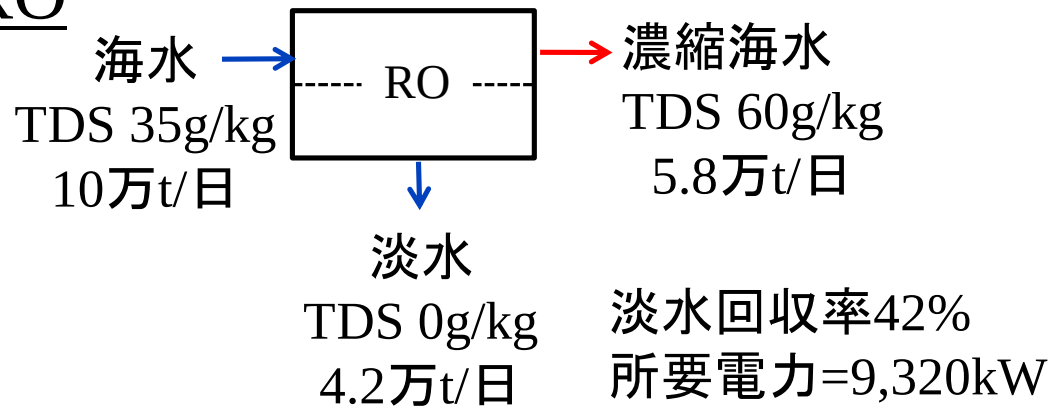
RO水1 t の回収に必要なポンプの電力量

ED電力原単位 [kWh / t-塩]

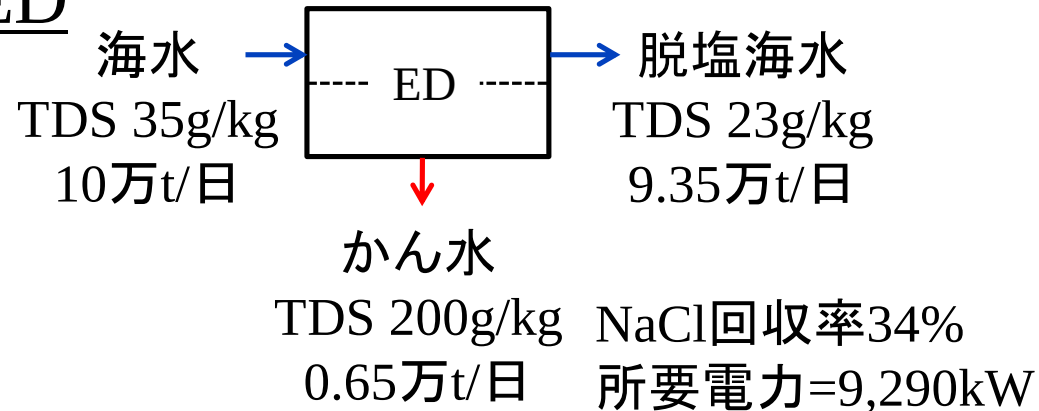
NaCl 1 t の回収に必要な透析電力量

RO膜法淡水化、ED法海水濃縮単独での運転

RO

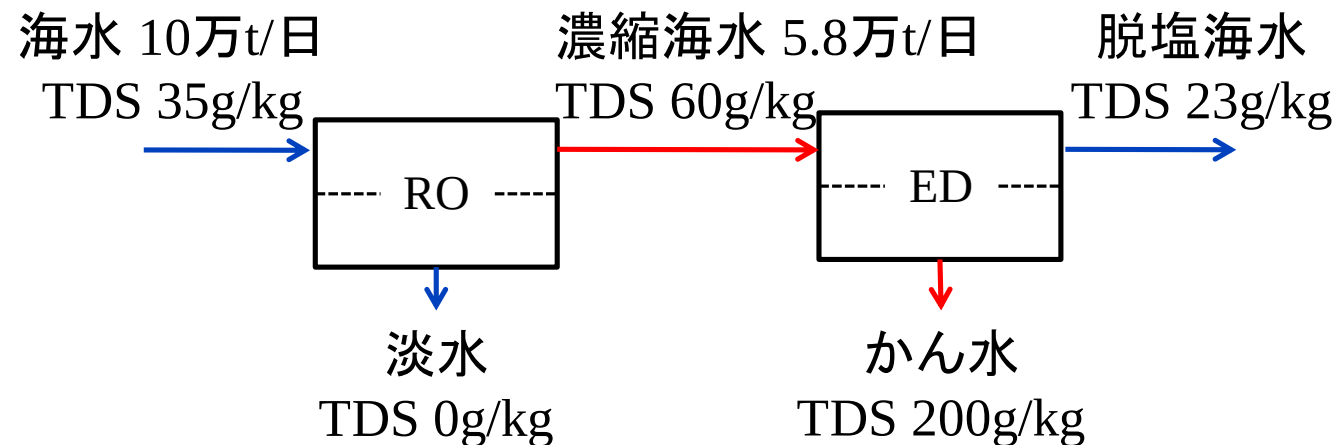


ED



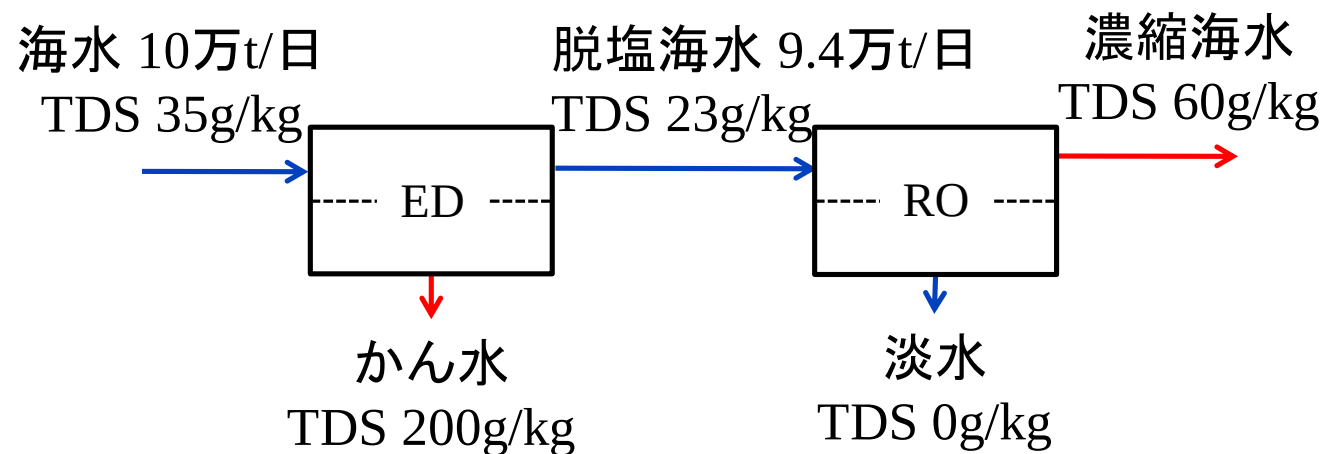
	単位	RO単独	ED単独
処理水(海水)量	t/日	100,000	100,000
RO水生産量	t/日	42,400	-
RO電力原単位	kWh/t-水	5.3	-
NaCl回収量	t/日	-	925
ED電力原単位	kWh/t-塩	-	241

RO+ED一過流型（濃度は設定値）



RO 水回収率*1	1.00倍
電力原単位*1	1.00倍
ED NaCl回収率*2	2.06倍
電力原単位*2	0.87倍

ED+RO一過流型（濃度は設定値）



ED NaCl回収率*2	1.00倍
電力原単位*2	1.00倍
RO 水回収率*1	1.46倍
電力原単位*1	0.70倍

*1 RO単独との比較

*2 ED単独との比較

一過流型では、後段設備において効率が向上する

RO膜法淡水化とED法海水濃縮を組み合わせた海水総合利用プロセスにおいて、**所要エネルギー、淡水、NaClの回収量**等について検討した

RO膜法淡水化とED法海水濃縮の統合

- ・ 一過流型プロセス

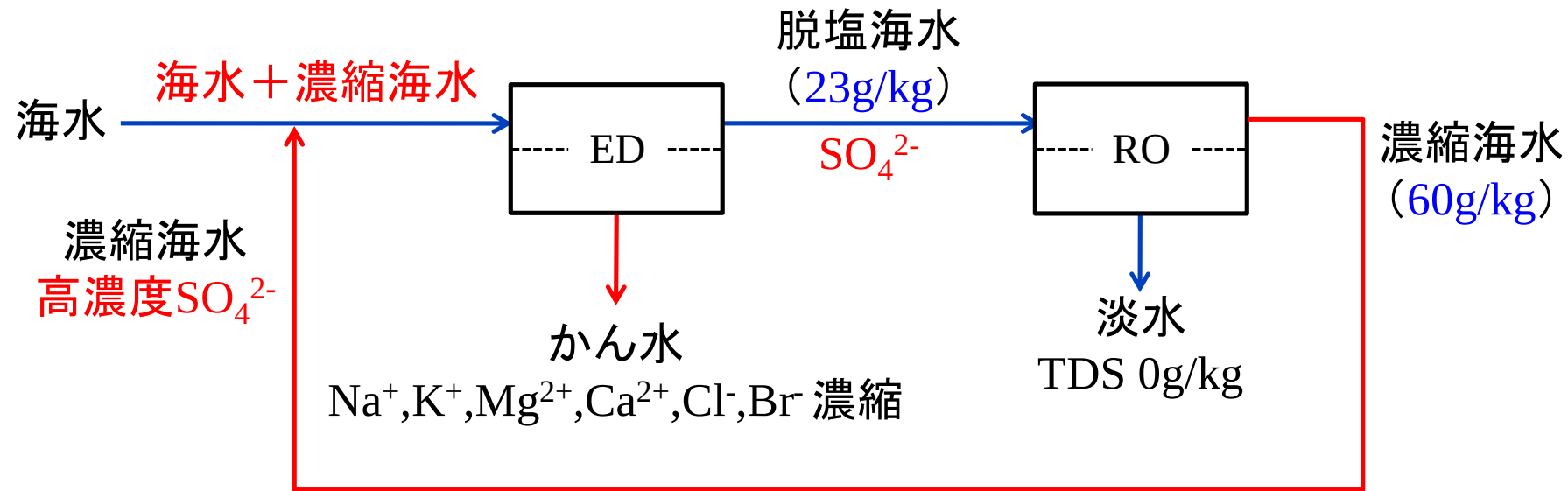
- ・ **循環型プロセス**

循環型プロセスの課題

排水をともなう循環型プロセス

完全循環型プロセス

一過流型では後段設備のみ効率が良くなる
⇒循環型にすると、前段も後段も効率が良くなると考えられる



ただし、 SO_4 イオンは系外に排出できないため高濃度となり、石膏(CaSO_4)が析出する可能性がある

RO膜法淡水化とED法海水濃縮を組み合わせた海水総合利用プロセスにおいて、**所要エネルギー、淡水、NaClの回収量**等について検討した

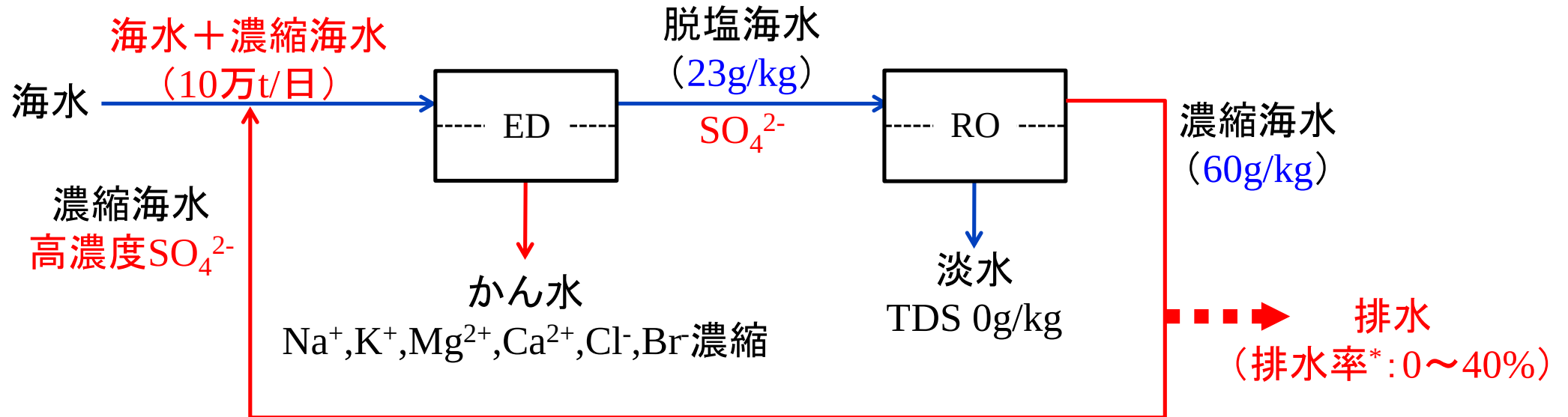
RO膜法淡水化とED法海水濃縮の統合

- ・ 一過流型プロセス
- ・ 循環型プロセス

循環型プロセスの課題

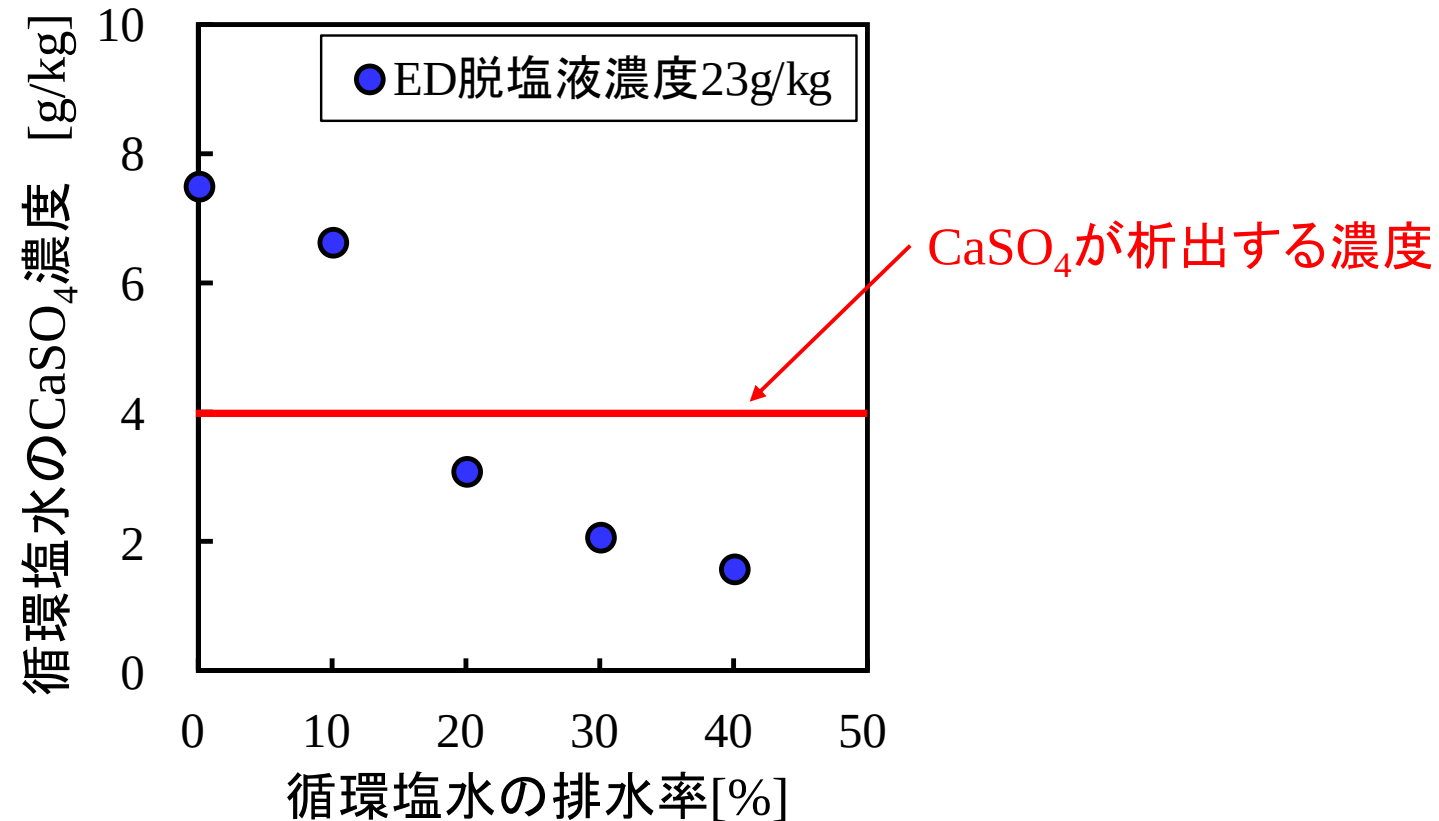
排水をともなう循環型プロセス

完全循環型プロセス



*排水率 = 排水量 ÷ 循環塩水(循環する濃縮海水)の量 × 100

循環塩水(濃縮海水)を一部排水することで、 SO_4 イオン濃度の増加を抑制してはどうか？



CaSO₄は濃度が4g/kgを超えると析出すると仮定⁹⁾すると、循環塩水の20%以上を排出することで析出を抑制できると考えられる

9) 曾我, 長南, 小試報告 11, 115(1966)

	単位	RO単独	ED単独	ED+RO循環 (循環水20%排水)
取水海水量	t/日	100,000	100,000	73,000
処理水量(循環水+海水)	t/日	100,000	100,000	100,000
RO水生産量 ^{*1}	-	1.00	-	1.30
RO電力原単位 ^{*1}	-	1.00	-	0.59
NaCl回収量 ^{*2}	-	-	1.00	1.74
ED電力原単位 ^{*2}	-	-	1.00	0.95

回収量向上

原単位削減

*1 RO単独との比較
*2 ED単独との比較

循環塩水の20%を排出するED+RO循環型プロセスにより、省エネルギー化が達成できると期待できる
しかし、排出する循環塩水は高濃度⇒環境への負荷が懸念

RO膜法淡水化とED法海水濃縮を組み合わせた海水総合利用プロセスにおいて、**所要エネルギー、淡水、NaClの回収量**等について検討した

RO膜法淡水化とED法海水濃縮の統合

- ・ 一過流型プロセス
- ・ 循環型プロセス

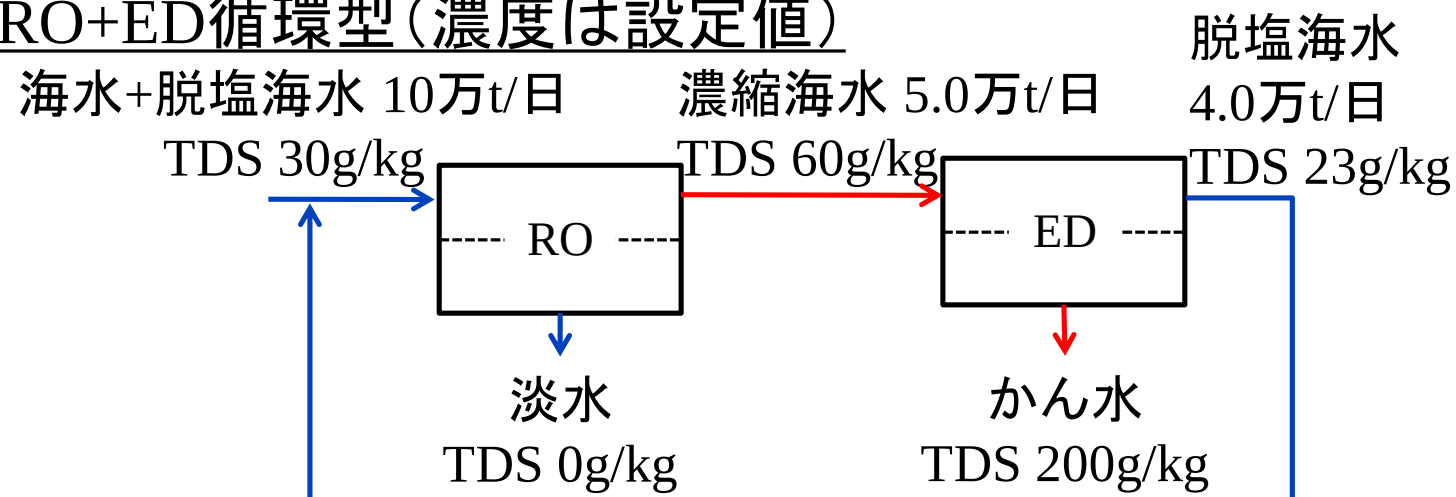
循環型プロセスの課題

排水をともなう循環型プロセス

完全循環型プロセス

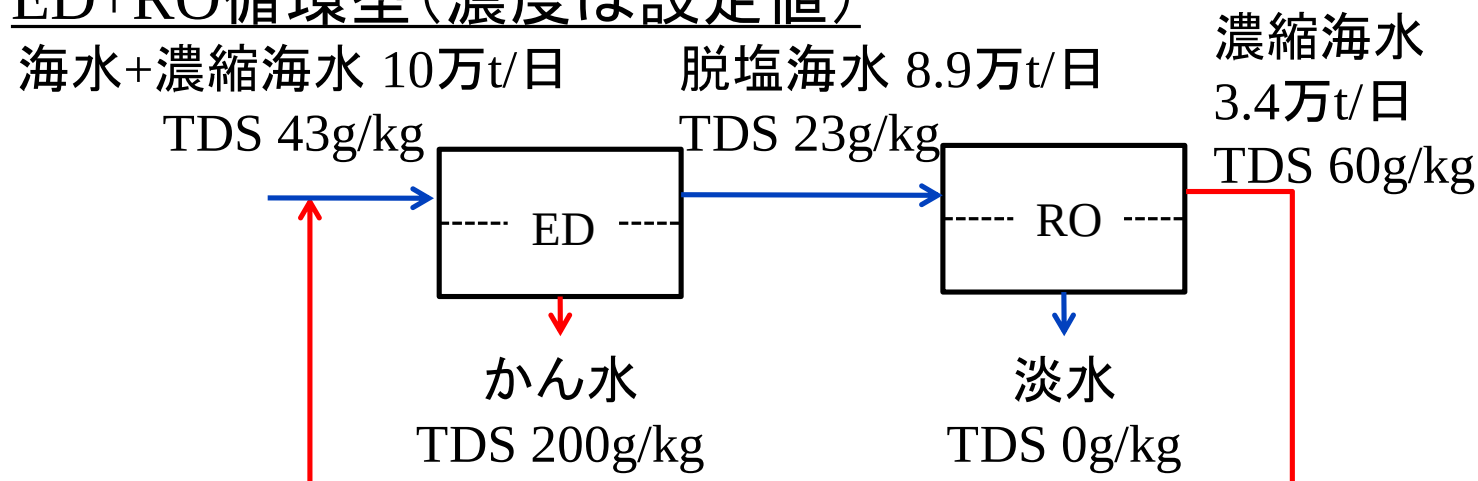
SO₄イオンの除去が可能になり、完全循環型プロセスが成立すると？

RO+ED循環型（濃度は設定値）



RO 水回収率*1	1.19倍
電力原単位*1	0.78倍
ED NaCl回収率*2	2.03倍
電力原単位*2	0.78倍

ED+RO循環型（濃度は設定値）



ED NaCl回収率*2	1.57倍
電力原単位*2	0.84倍
RO 水回収率*1	1.46倍
電力原単位*1	0.46倍

*1 RO単独との比較

*2 ED単独との比較

循環型では、前段設備における効率も向上

	単位	RO単独	ED単独	ED+RO循環 (循環水20%排水)	ED+RO循環
取水海水量	t/日	100,000	100,000	73,000	66,000
処理水量(循環水+海水)	t/日	100,000	100,000	100,000	100,000
RO水生産量 ^{*1}	-	1.00	-	1.30	1.29
RO電力原単位 ^{*1}	-	1.00	-	0.59	0.46
NaCl回収量 ^{*2}	-	-	1.00	1.74	1.90
ED電力原単位 ^{*2}	-	-	1.00	0.95	0.84

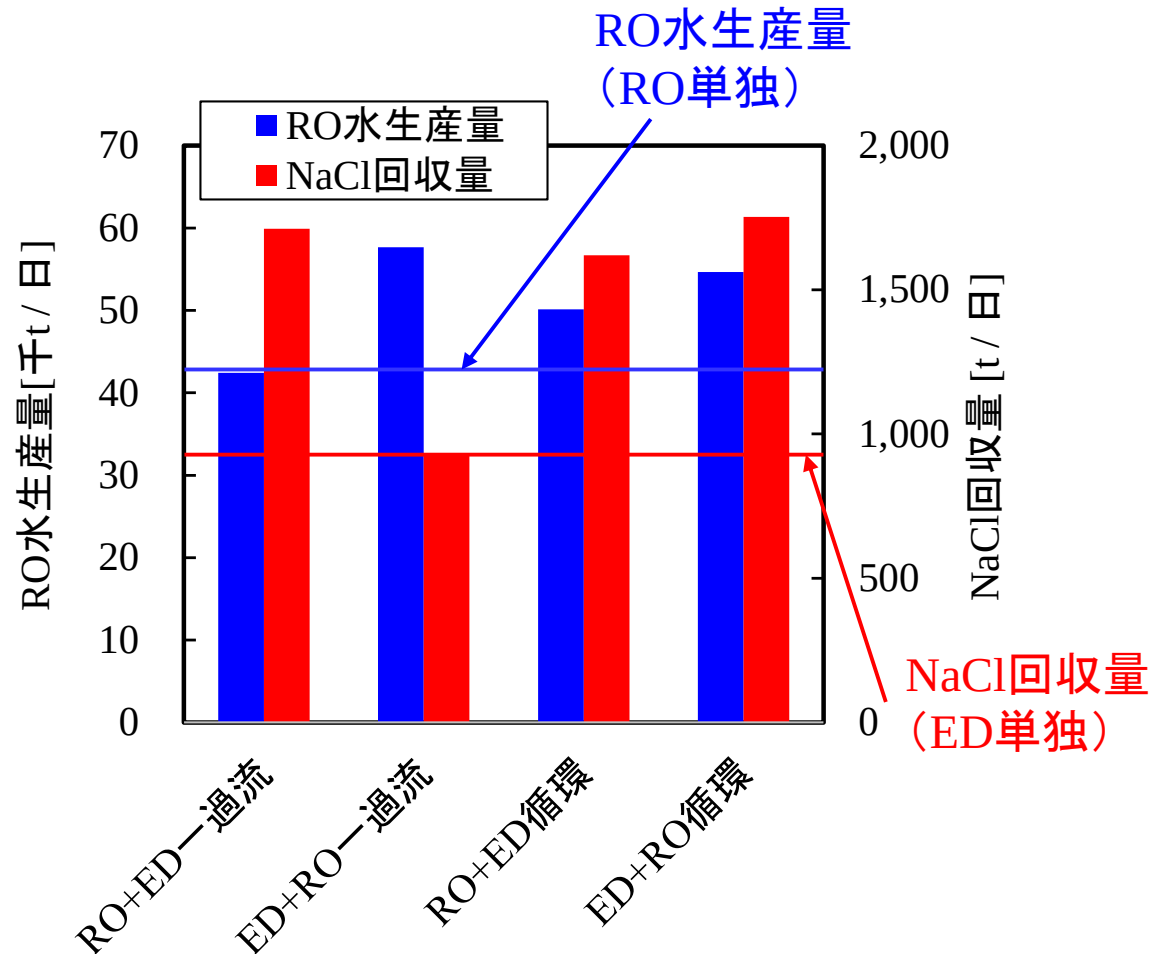
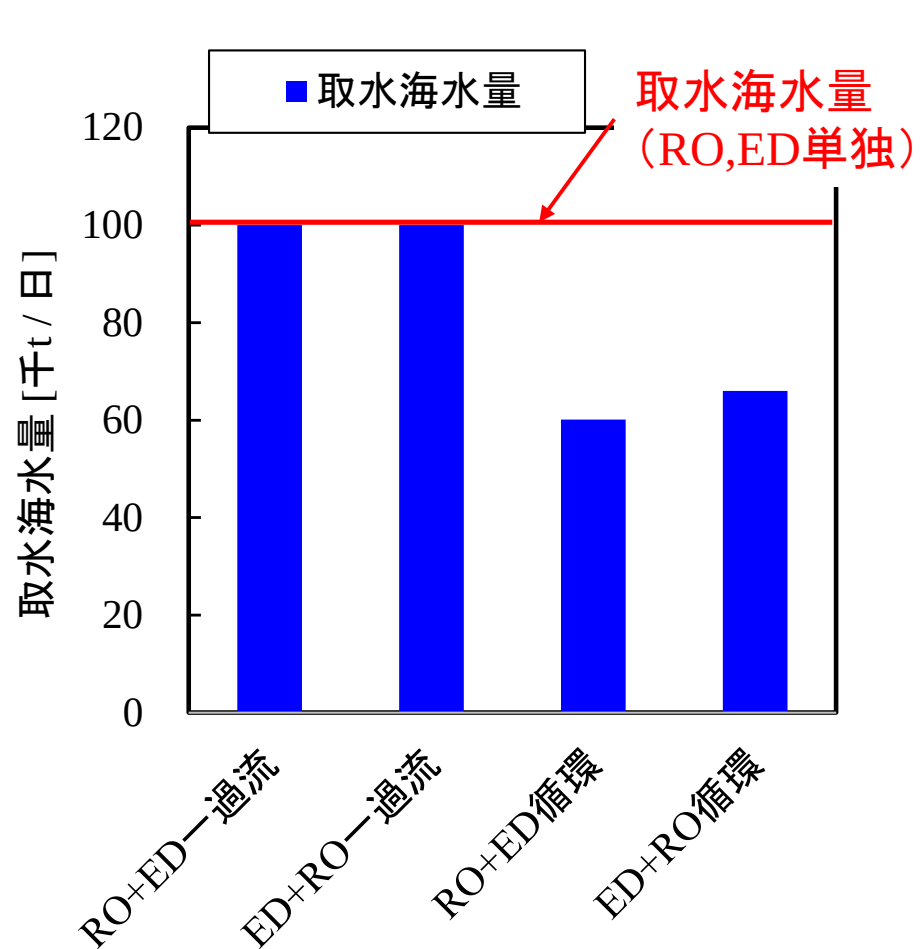
回収量向上

原単位削減

*1 RO単独との比較

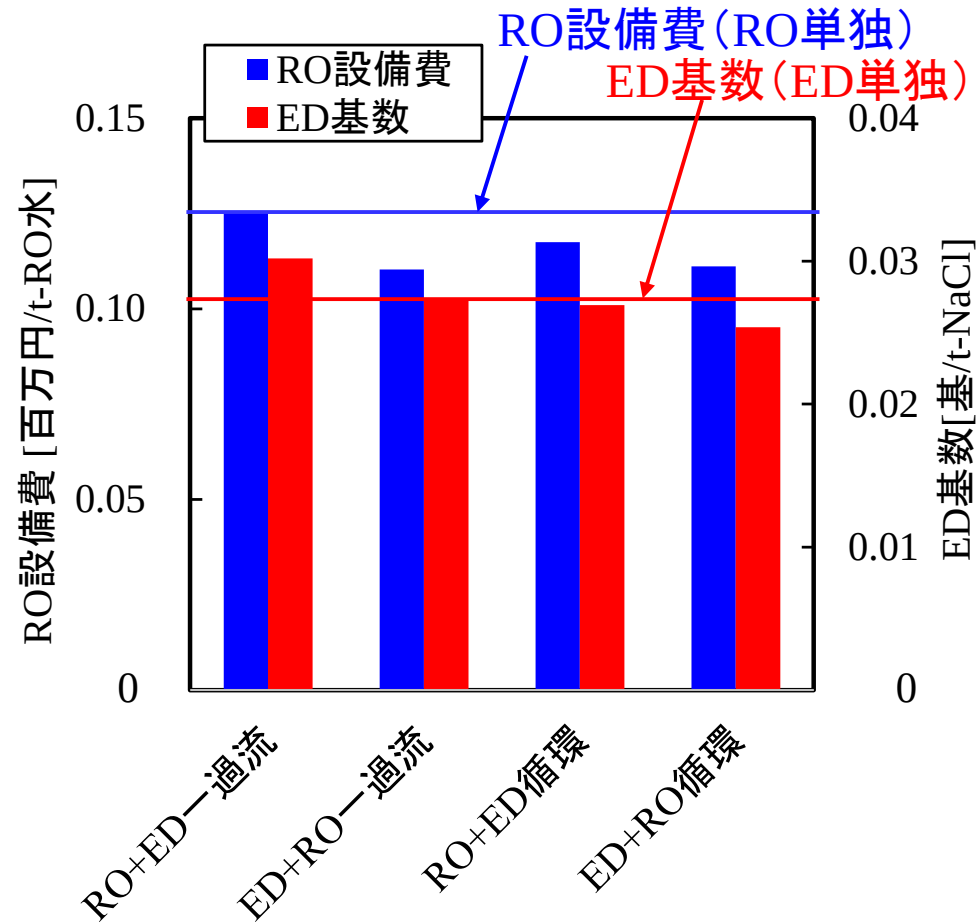
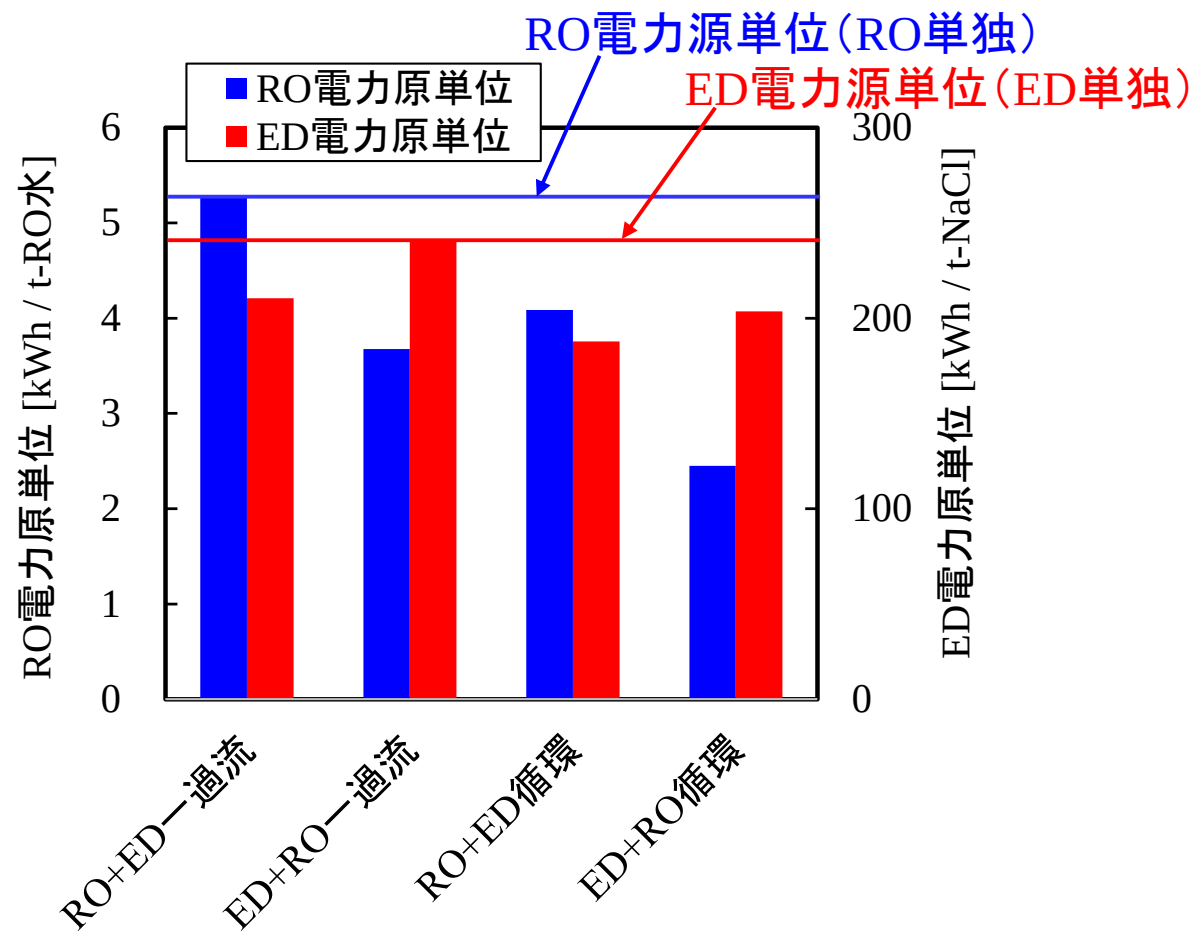
*2 ED単独との比較

ED+RO完全循環型プロセスの方が、循環塩水の20%を排出するプロセスより、省エネルギー化が達成できると期待できる

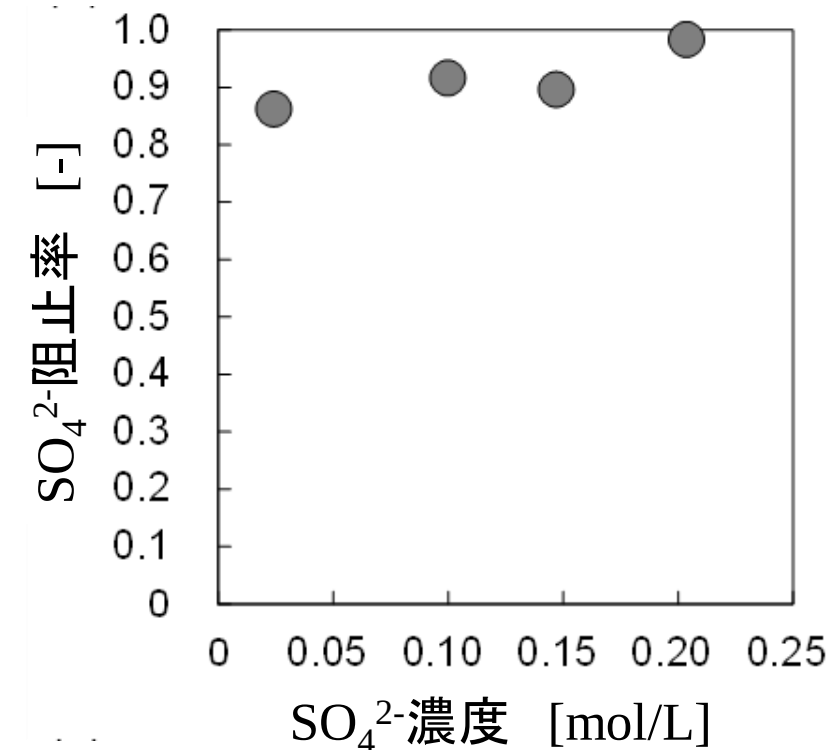
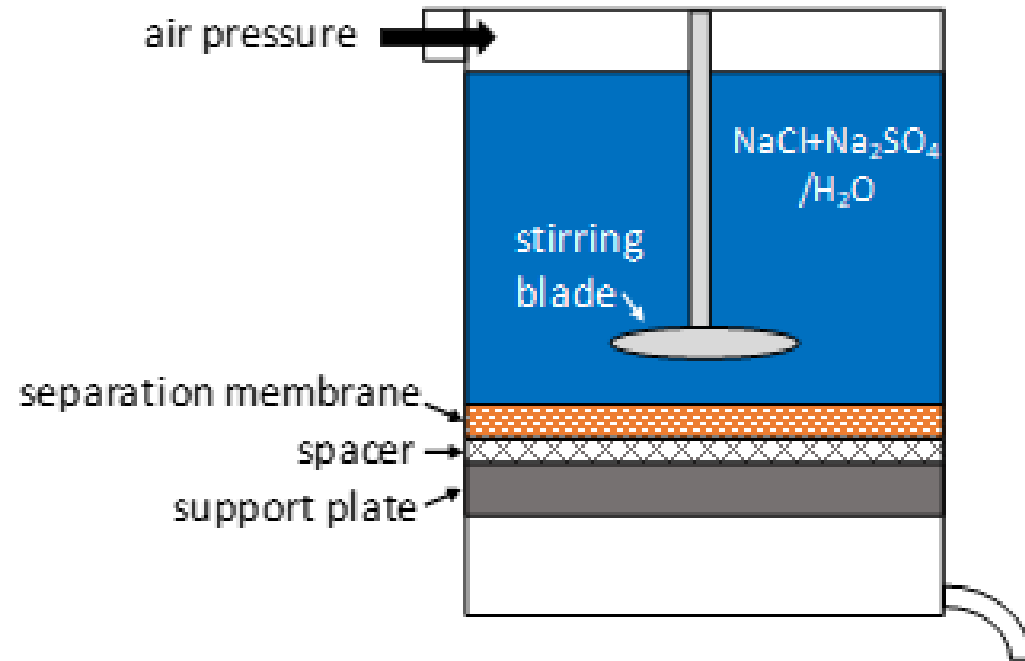


- ・ 取水海水量は循環型では大幅に減少
- ・ 生産量は一過流型では後段設備が、循環型では両者ともに増加
- ・ 循環型の生産量を比較すると、ED+RO循環型の方が若干多い

完全循環型プロセスによる経済性への影響



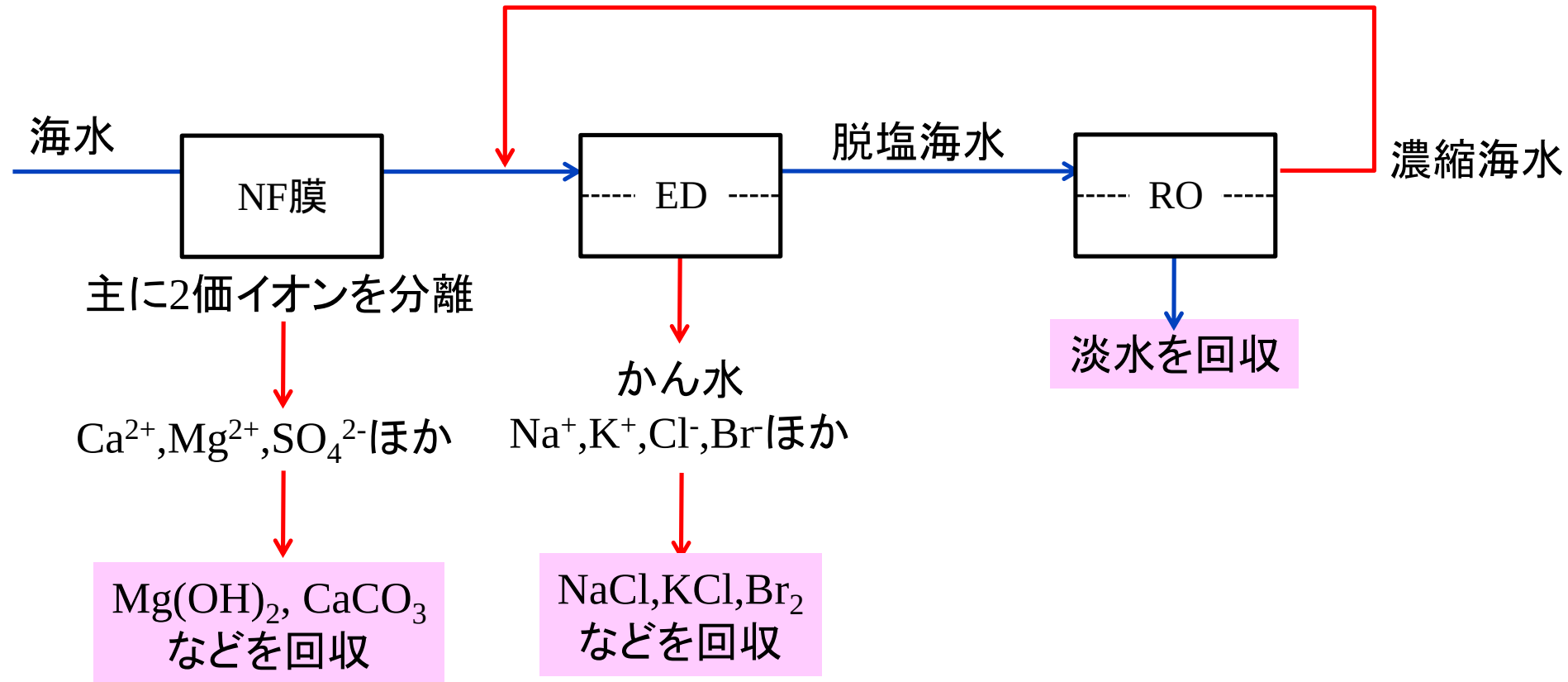
- 電力原単位は一過流型では後段設備で抑制され、循環型では両者ともに抑制される
- 特に ED+RO循環型のRO電力原単位抑制効果が顕著である
- 淡水量当たりのRO設備費(昇圧ポンプ+モジュール)は淡水生産量が多いほど低い
- ED基数には大きな差はないが、循環型の方が少なくなる



Na_2SO_4 溶液+3mol/L NaCl溶液における SO_4^{2-} の阻止率¹⁰⁾

NF膜を使用すると、海水中の SO_4 イオンを選択的に分離除去することが可能

10) 高橋ら, 日本海水学会誌, 76, 233 – 237 (2022)



NF膜を使用することで、

- 前段設備、後段設備ともに効率の良い循環型が達成できる可能性
- 濃縮海水の放出が必要ない可能性⇒海洋の環境負荷を軽減

逆浸透膜法海水淡水化とイオン交換膜電気透析法海水濃縮を
組み合わせた海水総合利用プロセスの経済性について検討した

- 循環塩水の20%を排出するED+RO循環型プロセスにより、省エネルギー化が達成できると期待できるが、環境負荷に課題
- RO+ED完全循環型プロセスにナノろ過膜を適用できれば、省エネルギー化と排水による環境負荷の軽減とが両立できると期待できる