

逆浸透法による海水濃縮に関する シミュレーション（第1報） 一段逆浸透法による海水濃縮シミュレーション

吉川直人

要旨

一段逆浸透法による海水濃縮シミュレーションを行い、所要膜面積、所要エネルギーについて電気透析法と比較した。その結果、所要膜面積については逆浸透法の方が電気透析法より小さく有利であった。一方、所要エネルギーについては電気透析法の方が逆浸透法と比較して有利であった。本シミュレーションは実際のプロセスとは異なる種々の問題点は残るが、膜の透過、分離性能から所要膜面積、所要エネルギーの定量的な把握を可能にした。

1. 緒 言

現在、製塩工場の海水濃縮工程には電気透析法が用いられている。しかし、電気透析法は多大な電力を必要とするため、製塩コストを低減するためには、これに置き換わる新しいプロセスの開発が求められている。

逆浸透法は海水淡水化等に用いられている成熟した技術である。また、必要な電力は主としてポンプ動力であるため、海水濃縮に適用した場合、電気透析法と比較してランニングコストの低減が期待できる。一方では、高い浸透圧に打ち勝つ圧力を与える必要がある点、塩分を濃縮するために大量の水を除去する必要がある点に問題がある。

そこで、本報告では逆浸透法による海水濃縮の可能性について基礎的な知見を得るために、一段逆浸透法による海水濃縮シミュレーションプログラムを作成し、塩化ナトリウム単成分系において種々の条件の元でシミュレーションを行い、所要エネルギー、所要膜面積を算出した。また、算出した所要エネルギーと所要膜面積について電気透析法との比較を行った。

2. 方 法

2.1 基礎式¹⁾

Fig. 1 にシミュレーションモデル図を示す。シミュレーションに用いる基礎式は以下のように導出した。

物質収支より eqs. (1), (2) が導出できる。

$$Q_1 = Q_2 + Q_3 \quad (1)$$

$$C_1 Q_1 = C_2 Q_2 + C_3 Q_3 \quad (2)$$

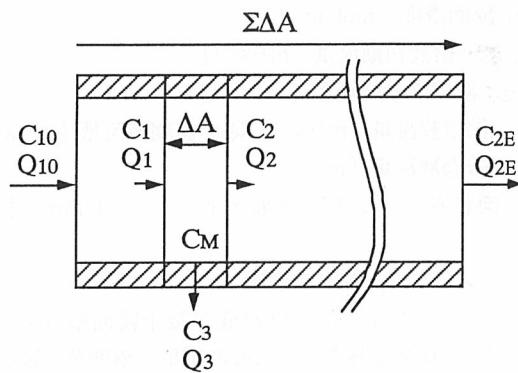


Fig. 1 シミュレーションモデル図

透過液流量は溶質の反射係数を 1 とした場合、純水透過係数を用いて eq. (3) で表せる。

$$Q_3 = L_p \Delta A [P - \{\pi(C_M) - \pi(C_3)\}] \quad (3)$$

真の阻止率は eq. (4) で表せる。

$$R = \frac{C_M - C_3}{C_M} \quad (4)$$

濃度分極式より膜面濃度は eq. (5) を用いて表せる。

$$\frac{C_M - C_3}{C_1 - C_3} = \exp(J_v/k) \quad (5)$$

透過流束は eq. (6) で表せる

$$J_v = Q_3 / \Delta A \quad (6)$$

一方、NaCl を 1 モル生産するための所要エネルギー

は、高圧エネルギーの回収を行わない場合には、eq.(7)で表せる。

$$W = P / \{C_{2E}(1-F)\} \quad (7)$$

また、回収率は eq.(8)で表せる。

$$F = \frac{Q_{10} - Q_{2E}}{Q_{10}} \quad (8)$$

P : 操作圧力 [Pa], ΔA : 微小膜面積 [m^2]

L_p : 純水の透過係数 [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$]

k : 物質移動係数 [$m \cdot s^{-1}$]

R_{obs} : 見かけの阻止率 [-], R : 真の阻止率 [-]

$\pi(C_M), \pi(C_3)$: 浸透圧 [Pa]

J_v : 透過流束 [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$]

C_{10} : 供給液初期濃度 [$mol \cdot m^{-3}$]

C_{2E} : 濃縮液最終濃度 [$mol \cdot m^{-3}$]

C_1 : 供給液濃度 [$mol \cdot m^{-3}$]

C_2 : 濃縮液濃度 [$mol \cdot m^{-3}$]

C_3 : 透過液濃度 [$mol \cdot m^{-3}$]

C_M : 膜面濃度 [$mol \cdot m^{-3}$]

Q_{10} : 供給液初期流量 [$m^3 \cdot s^{-1}$]

Q_{2E} : 濃縮液最終流量 [$m^3 \cdot s^{-1}$]

Q_1 : 供給液流量 [$m^3 \cdot s^{-1}$], Q_2 : 濃縮液流量 [$m^3 \cdot s^{-1}$]

Q_3 : 透過液流量 [$m^3 \cdot s^{-1}$]

F : 回収率 [-], W : 所要エネルギー [$J \cdot mol^{-1}$]

2.2 シミュレーション手順

シミュレーションは、供給液が微小膜面積 ΔA を通過する時に膜を透過する透過液の流量、濃度及び膜を透過せずに通過する濃縮液の流量、濃度を順次算出する方法により行った。

Fig. 2 にシミュレーションプログラムのフローチャートを示す。また、フローチャートの説明を以下に示す。

- ① $R, L_p, C_{10}, Q_{10}, C_{2E}, P, k, \Delta A$ の値を設定する。
- ② $C_1 = C_{10}, Q_1 = Q_{10}$ と置く。
- ③ eq.(5)を C_3 について解くと eq.(4)'となる。

$$C_3 = C_M(1-R) \quad (4)'$$

eqs. (6), (7)を用いて Q_3 について解くと eq.(9)が導出できる。

$$Q_3 = \log \left(\frac{C_M - C_3}{C_1 - C_3} \right) k \Delta A \quad (9)$$

また、eq.(9)に eq.(4)'を代入し、 Q_3 を Q_{31} と置くと eq.(10)が導出できる。

$$Q_{31} = \log \left(\frac{C_M R}{C_1 - C_M(1-R)} \right) k \Delta A \quad (10)$$

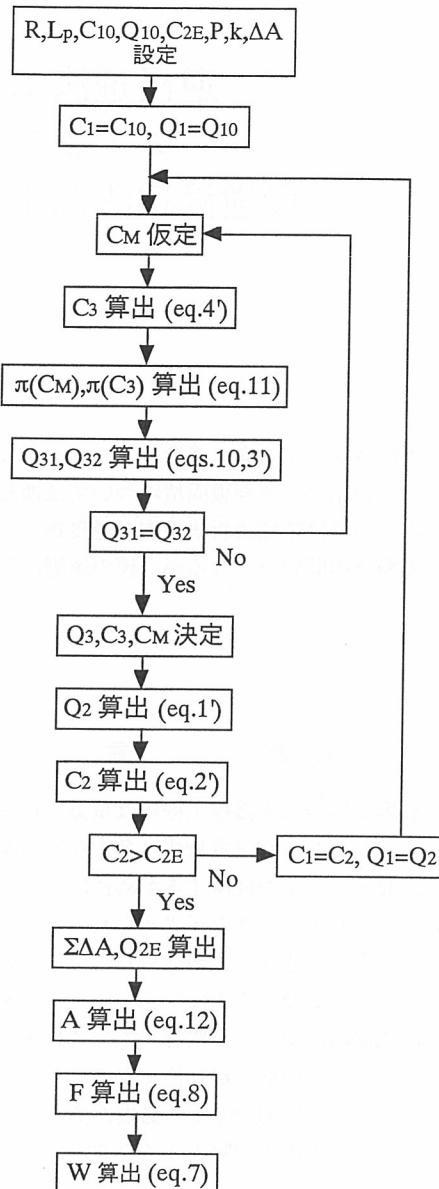


Fig. 2 シミュレーションプログラムフローチャート

一方、eq.(3)の Q_3 を Q_{32} と置くと eq.(3)'となる。

$$Q_{32} = L_p \Delta A [P - \{\pi(C_M) - \pi(C_3)\}] \quad (3)'$$

C_M を仮定することにより、eq.(10)を用いて Q_{31} を eq.(4)'を用いて C_3 を算出する。また、NaCl濃度 $C [mol \cdot m^{-3}]$ と浸透圧 $\pi(C) [Pa]$ の関係²⁾から eq.(11)に示す関係式を作成し、この式を用いて $\pi(C_M), \pi(C_3)$ を算出する。

$$\begin{aligned} \pi(C) = & -5182.8 + 4605.1 C + 0.083172 C^2 \\ & + 8.1257 \times 10^{-5} C^3 \end{aligned} \quad (11)$$

さらに、eq.(3)'を用いて Q_{32} を算出する。

eq.(10)と eq.(3)'から各々算出した Q_{31}, Q_{32} が一致

するまで C_M の仮定を繰り返し、 Q_{31}, Q_{32} が一致したときの値を Q_3 の決定値、このときの C_M の仮定値を C_M の決定値とする。また、 C_3 は C_M の決定値から決定する。

④ eq. (1) を Q_2 について解くと eq. (1)' となる。

$$Q_2 = Q_1 - Q_3 \quad (1)'$$

Q_3 は③で決定されているため、eq. (1)' より Q_2 が決定できる。

⑤ eq. (2) を C_2 について解くと eq. (2)' となる。

$$C_2 = \frac{C_1 Q_1 - C_3 Q_3}{Q_2} \quad (2)'$$

C_3, Q_3 は③、 Q_2 は④で決定されているため、eq. (2)' より C_2 が決定できる。

⑥ 決定した C_2 を C_1 , Q_2 を Q_1 と置き換え③～⑤を繰り返すことにより膜面積を順次増加させ、シミュレーションを継続する。

⑦ $C_2 > C_{2E}$ になった時点でシミュレーションを終了し、 $C_2 = C_{2E}$ の時の膜面積 $\Sigma \Delta A$ を算出する。また、このときの Q_2 の値を Q_{2E} とする。

⑧ NaCl の生産速度は $C_{2E} Q_{2E}$ で表すことができる。また、 Q_{2E} は⑦で算出されているため、NaCl を 1 秒あたり 1 モル生産するための所要膜面積 A は eq. (12) で算出できる。

$$A = \frac{\Sigma \Delta A}{C_{2E} Q_{2E}} \quad (12)$$

⑨ Q_{2E} は⑦で算出されているため、eq. (8) より回収率 F が算出できる。

$$F = \frac{Q_{10} - Q_{2E}}{Q_{10}} \quad (8)$$

⑩ 回収率 F は⑨で算出されているため、eq. (7) より NaCl を 1 モル生産するための所要エネルギー W が算出できる。

$$W = P / \{C_{2E}(1-F)\} \quad (7)$$

2.3 シミュレーション条件

シミュレーションは初期供給液流量 $Q_{10} = 2.0 \times 10^{-6} [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$ 、初期供給液濃度 $C_{10} = 500 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ 、最終濃縮液濃度 $C_{2E} = 3000 [\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ 、微小膜面積 $\Delta A = 1.0 \times 10^{-5} [\text{m}^2]$ を一定として、 R, L_p, P, k を以下に示す範囲で変動させて行った。なお、微小膜面積 ΔA の設定はシミュレーションに先立ち所要膜面積の決定に影響を与えない値を検討し設定した。

$$R = 0.75, 0.80, 0.85, 0.90, 0.95, 0.99 [-]$$

$$\begin{aligned} L_p &= 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 \\ &\quad \times 10^{-12} [\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \\ P &= 17, 18, 19, 20 [\text{MPa}] \\ k &= 3, 4, 5, 6 \times 10^{-5} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}] \end{aligned}$$

3. 結果及び考察

3.1 シミュレーション実行例

Figs. 3～6 にシミュレーション実行例として、真の阻止率 0.95 [-]、操作圧力 20 [MPa]、物質移動係数 $5 \times 10^{-5} [\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ を一定として、純水透過係数をパラメータとした時の濃縮液濃度、透過液濃度、濃縮液流速、透過流束の膜面積による変化を示す。

Fig. 3 に濃縮液濃度の変化を示す。膜面積の増加に伴い、低濃度の透過液が濃縮液から除去されるため濃縮液濃度は増加した。また、純水透過係数の増加に伴い透過流束が増加するため、濃縮液濃度の増加速度は増大する。このため、純水透過係数の増加に伴い、最終濃縮液濃度 3000 [mol · m⁻³] に達する時の膜面積は減少した。

Fig. 4 に透過液濃度の変化を示す。真の阻止率を一

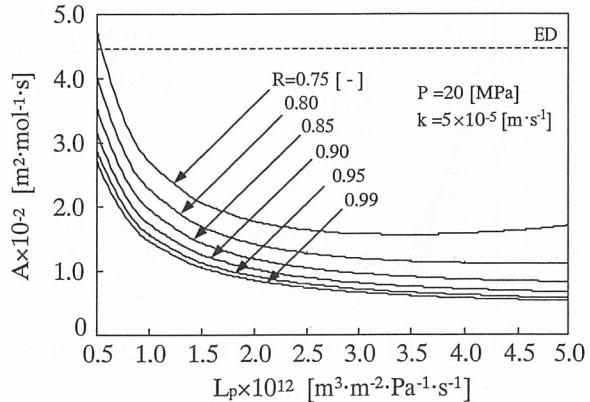


Fig. 3 膜面積による濃縮液濃度の変化

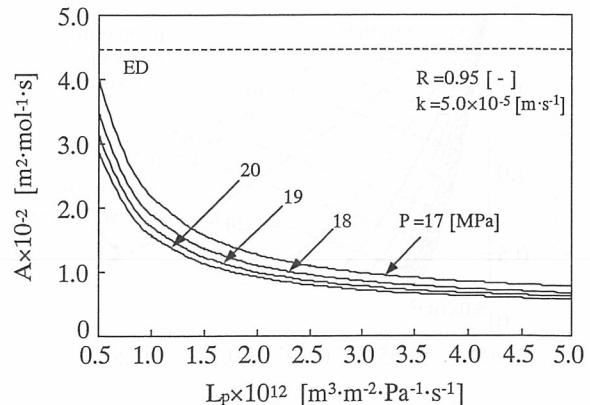


Fig. 4 膜面積による透過液濃度の変化

定としてシミュレーションを行ったため、濃縮液濃度の増加に伴い透過液濃度は増加した。

Fig. 5 に濃縮液流速の変化を示す。膜面積の増加に伴い透過液量は増加するため濃縮液流速はそれに伴い減少した。

Fig. 6 に透過流束の変化を示す。透過流束は膜面積の増加に伴い減少した。これは、膜面積の増加に伴い濃縮液流速が減少するため(**Fig. 5** 参照)と膜面積の増加に伴い濃縮液濃度が増加し(**Fig. 3** 参照)、濃縮液の浸透圧が増加することにより有効圧力が減少するためである。

3.2 所要膜面積

Figs. 7~11 にシミュレーション結果より算出した塩化ナトリウムを1秒あたり1モル生産するための所要膜面積を示す。また、参考値として、製塩工場の稼働状況報告³⁾から算出した電気透析における所要膜面積447.7[m²·mol⁻¹·s]も同時に示す。

Fig. 7 に真の阻止率0.95[−]、物質移動係数 5×10^{-5} [m·s⁻¹]を一定として、操作圧力をパラメータとした時の純水透過係数と所要膜面積との関係を示す。操

作圧力の増加に伴い所要膜面積は減少した。これは、操作圧力の増加に伴い透過流束が増加するためである。また、同図に示したシミュレーション領域において、所要膜面積は電気透析法と比較して小さくなかった。

Fig. 8 に操作圧力20[MPa]、物質移動係数 5×10^{-5} [m·s⁻¹]を一定として、真の阻止率をパラメータとした時の純水透過係数と所要膜面積との関係を示す。真の阻止率の増加に伴い所要膜面積は減少した。これは、真の阻止率の増加に伴い供給液の濃縮速度が増加するためである。また、同図に示したシミュレーション領域において、所要膜面積は低阻止率、純水透過係数の小さい一部の条件を除いて電気透析法と比較して小さくなかった。

Fig. 9 に操作圧力20[MPa]、真の阻止率0.95[−]を一定として、物質移動係数をパラメータとした時の純水透過係数と所要膜面積との関係を示す。物質移動係数の増加に伴い所要膜面積は減少した。これは、物質移動係数の減少に伴い膜面濃度が増加し、有効圧力差が減少するためである。また、同図に示したシミュレーション領域において、所要膜面積は電気透析法と比較して小さくなかった。

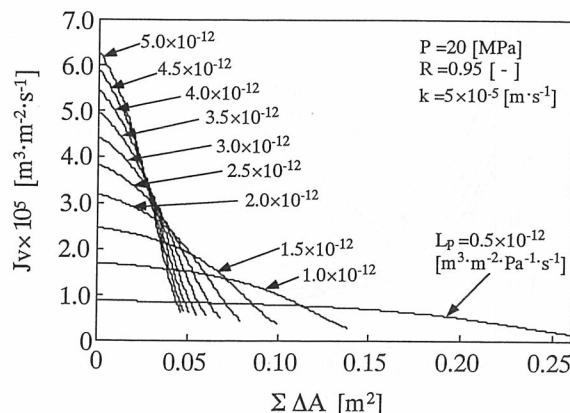


Fig. 5 膜面積による濃縮液流速の変化

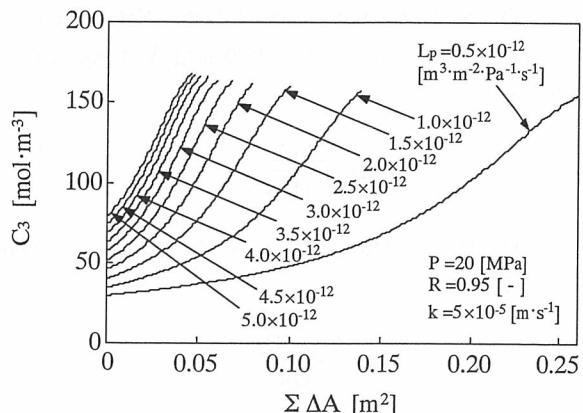


Fig. 7 操作圧力による所要膜面積の変化

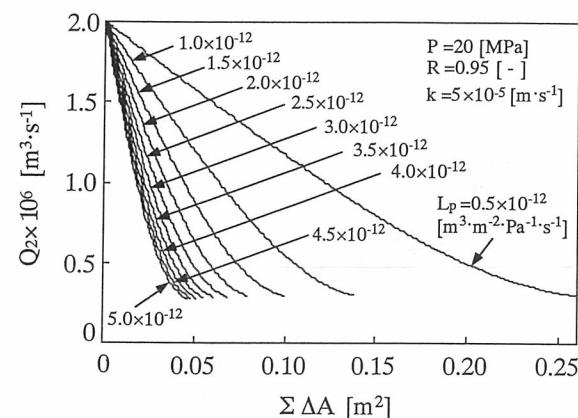


Fig. 6 膜面積による透過流束の変化

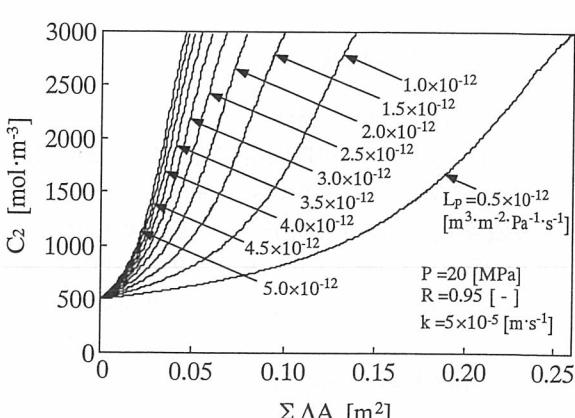


Fig. 8 真の阻止率による所要膜面積の変化

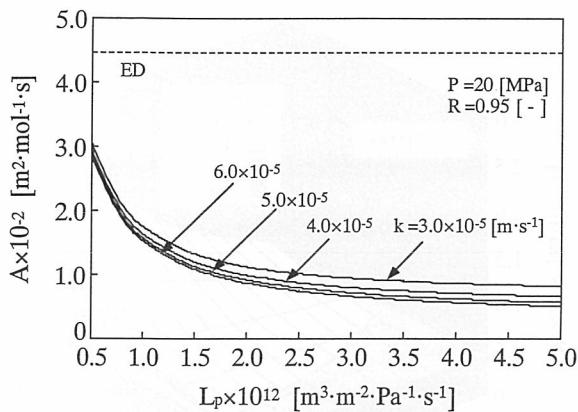


Fig. 9 物質移動係数による所要膜面積の変化

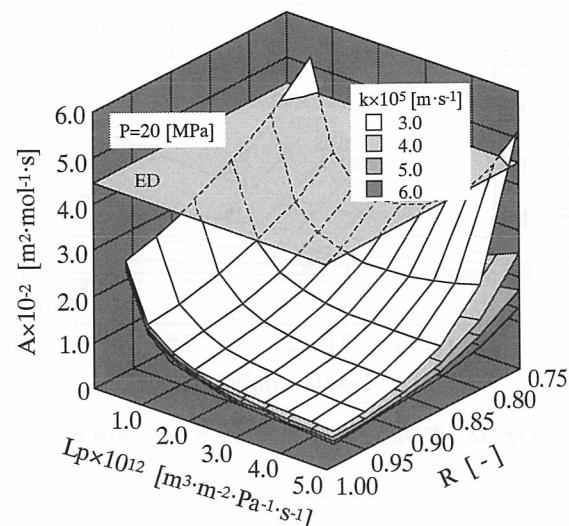


Fig. 11 真の阻止率、純水透過係数と所要膜面積との関係（操作圧力 20 MPa）

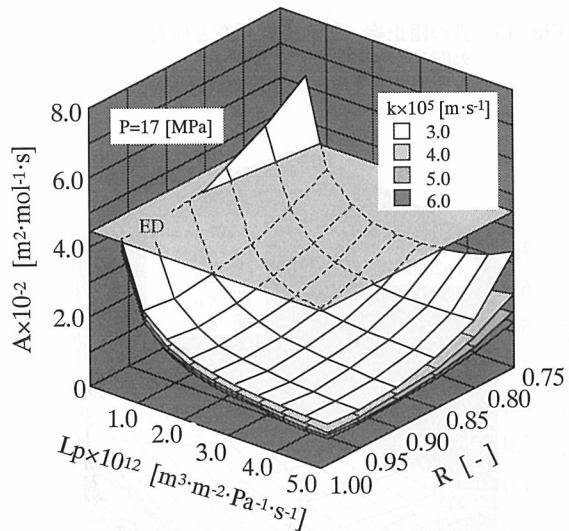


Fig. 10 真の阻止率、純水透過係数と所要膜面積との関係（操作圧力 17 MPa）

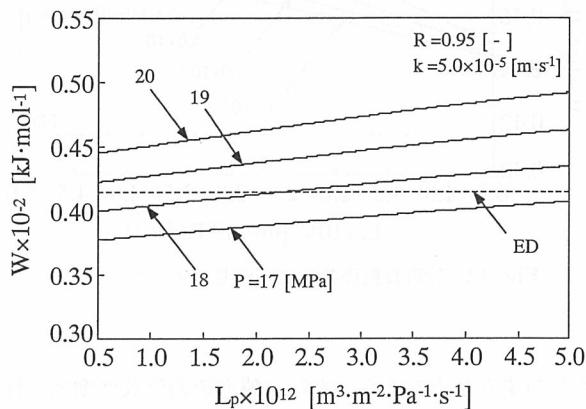


Fig. 12 操作圧力による所要エネルギーの変化

Figs. 10, 11 に操作圧力 17, 20[MPa] で物質移動係数をパラメータとした時の真の阻止率、純水透過係数と所要膜面積との関係を示す。これら図は操作圧力一定の場合の本シミュレーション領域の諸条件と所要膜面積との関係を総合的に示した図であり、逆浸透法と電気透析法との所要膜面積の比較ができる。これらの図に示したシミュレーション領域においては、所要膜面積は低阻止率、純水透過係数の小さい一部の条件を除いて電気透析法と比較して小さくなつた。

3.3 所要エネルギー

Figs. 12~16 にシミュレーション結果より算出した塩化ナトリウムを 1 モル生産するための所要エネルギーを示す。また、参考値として、製塩工場の稼働状況報告³⁾から算出した電気透析における AC 透析電力原単位 $197.17[\text{kWh} \cdot \text{t}^{-1}] = 41.48[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$ も同時に示す。

Fig. 12 に真の阻止率 0.95[-]、物質移動係数 $5 \times 10^{-5}[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ を一定として、操作圧力をパラメータとした時の純水透過係数と所要エネルギーとの関係を示す。所要エネルギーは操作圧力の増加に伴い増加した。また、純水透過係数の増加に伴い微増した。これは、純水透過係数の増加により透過流束は増加し、それに伴い濃度分極により膜面とバルクの濃度差が増加し、有効圧力差が減少するためである。同図に示したシミュレーション領域において所要エネルギーは操作圧力 19[MPa] で電気透析法とほぼ同等であった。

Fig. 13 に操作圧力 20[MPa]、物質移動係数 $5 \times 10^{-5}[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$ を一定として、真の阻止率をパラメータとした時の純水透過係数と所要エネルギーとの関係を示す。真の阻止率の増加に伴い所要エネルギーは減少した。これは、真の阻止率の増加に伴い供給液の濃縮効率

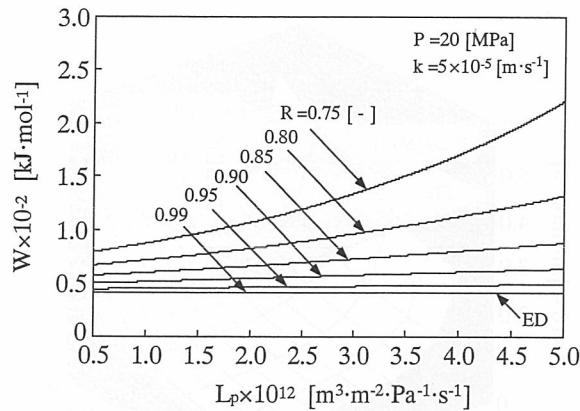


Fig. 13 真の阻止率による所要エネルギーの変化

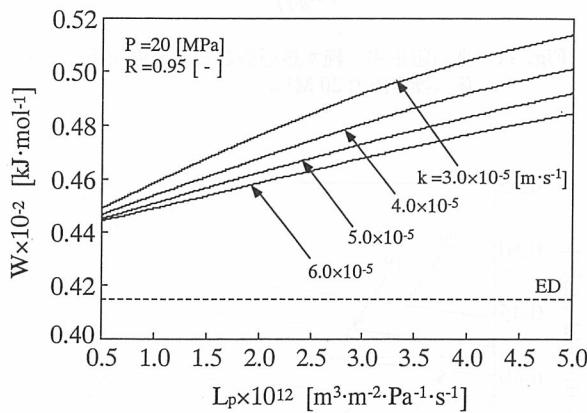


Fig. 14 物質移動係数による所要エネルギーの変化

が増加するためである。また、純水透過係数の増加に伴い所要エネルギーは微増した。この理由は Fig. 13 で説明したとおりである。同図に示したシミュレーション領域において、所要エネルギーは電気透析法とほぼ同等であった。

Fig. 14 に操作圧力 20[MPa]、真の阻止率 0.95[−]を一定として、物質移動係数をパラメータとした時の純水透過係数と所要エネルギーとの関係を示す。物質移動係数の増加に伴い所要エネルギーは減少した。これは、物質移動係数の減少に伴い膜面濃度が増加し、有効圧力差が減少するためである。また、純水透過係数の増加に伴い所要エネルギーは微増した。この理由は Fig. 13 で説明したとおりである。同図に示したシミュレーション領域において、所要エネルギーは電気透析法と比較して大きくなつた。

Figs. 15, 16 に操作圧力 17, 20[MPa] で物質移動係数をパラメータとした時の真の阻止率、純水透過係数と所要エネルギーとの関係を示す。これら図は操作圧力一定の場合の本シミュレーション領域の諸条件と所要エネルギーとの関係を総合的に示した図であり、逆浸透法と

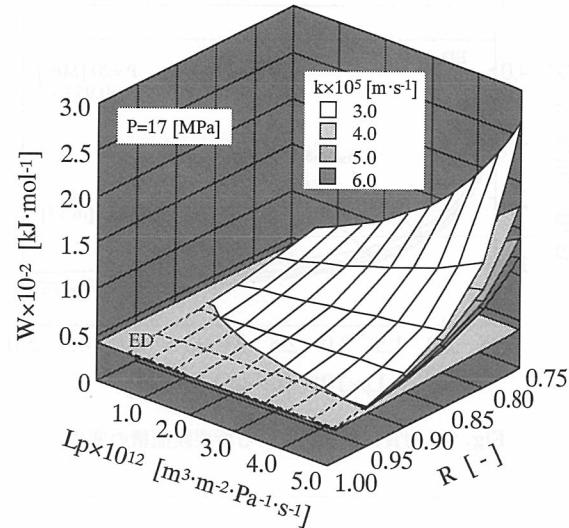


Fig. 15 真の阻止率、純水透過係数と所要エネルギーとの関係（操作圧力 17 MPa）

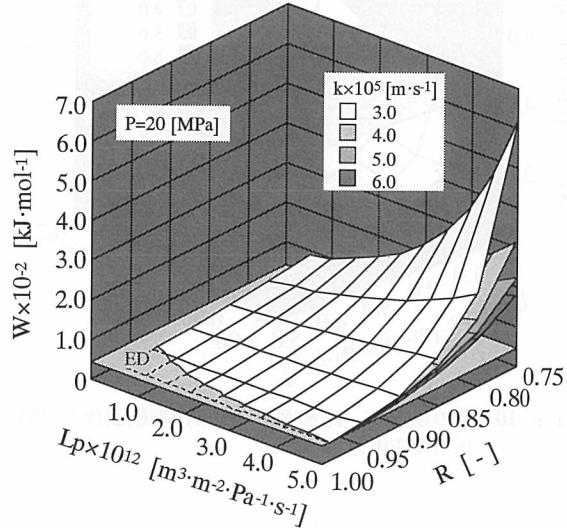


Fig. 16 真の阻止率、純水透過係数と所要エネルギーとの関係（操作圧力 20 MPa）

電気透析法との所要エネルギーの比較ができる。これらの図より所要エネルギーは、真の阻止率の影響を大きく受け、真の阻止率の減少に伴い増加した。また、これらの図に示したシミュレーション領域において、高阻止率の一部の条件を除いて所要エネルギーは電気透析法と比較して大きくなつた。

本シミュレーションはすべての供給液を設定した操作圧に加圧する一段海水濃縮法について行ったため、エネルギー的には不利である。しかし、これを二段法に置き換えると、供給液を大量に処理する一段目の操作圧は低減でき、高圧となる二段目の供給液量は減少するため所

要エネルギーは軽減できると考えられる。ただし、それに伴い所要膜面積は増加することが考えられる。

4. 要 約

逆浸透法による海水濃縮の可能性について基礎的な知見を得るために、一段逆浸透法による海水濃縮シミュレーションを行った。本シミュレーションは海水を塩化ナトリウムの単成分水溶液としている点、スケール析出を考慮していない点、有効圧力を大きく設定している点、真の阻止率を一定値として扱っている点に問題点は残る。しかし、膜の透過、分離性能から所要膜面積、所要エネルギーの定量的な把握をすることができる。

今後は、本シミュレーションプログラムを基本として、前述した種々の問題点をクリアしたシミュレーションを行うとともに、膜の性能評価を実際にを行い、シミュレーションの精度を向上させることが必要である。

文 献

- 1) 大矢晴彦，“逆浸透法・限外ろ過法 I 理論”，p. 19, 77, 253 (1976)
- 2) 日本海水学会，“海水利用ハンドブック”，p. 130 (1974)
- 3) 勤塩事業センター技術部，“平成 9 年度イオン交換膜式塩生産関係資料”，p. 30 (1997).

Abstract

Computer Simulation of Concentrating Seawater by Reverse Osmosis Process (I) Simulation of Concentrating Seawater by One Stage of Reverse Osmosis Process

Naohito YOSHIKAWA

A computer simulation of concentrating seawater by one stage of reverse osmosis process was carried out to compare this process with an ion-exchange membrane electrodialysis process in term of energy consumption and membrane area. Results showed that the membrane area in this process was smaller than that in the electrodialysis process; however, the energy consumption of this process was higher than that of the electrodialysis process. There are some differences between this simulation and the actual process, however, this simulation is able to determine the membrane area and the energy consumption of this process using the permeability and separability of the reverse osmosis membrane.