

イオン交換膜法かん水の濃縮特性

正岡 功 士, 加留部 智 彦, 中 村 彰 夫, 篠 原 富 男

要 旨

現状のイオン交換膜法かん水相当の組成をもつ、モデルかん水および濃縮液を調製し、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩化物、臭化物および硫酸イオンを対象に、濃縮過程における溶解平衡データを測定した。得られた結果を解析し、純塩率87~93%、濃縮温度50~90℃の範囲でイオン交換膜かん水濃縮液中の塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、臭化マグネシウム濃度をモデル化した。モデルは製塩工場の晶析装置内溶液の組成を良好に再現した。

1. 緒 言

イオン交換膜製塩法では、かん水中にナトリウムおよび塩化物イオンの他に、海水由来の共存イオンが比較的多量に存在し、晶析工程で濃縮される。そのため、製品純度などの品質を制御するには、かん水の濃縮過程における組成変化を把握することが重要である。

イオン交換膜法かん水（以下、イオンかん水）の濃縮特性については、1970年頃に多くの研究者^{1)~11)}によって報告されているが、それ以降、報告例は見当たらない。一方、最近のイオンかん水は、膜の2価イオン難透過性処理技術の進歩により、相対的に1価イオンの透過性が向上し、それに伴ってカリウム、臭化物イオン濃度も増大したため、それらイオンの濃縮過程での挙動が注目されるようになった。

本研究では、最近のイオンかん水組成を基に、純塩率との関係を検討してモデルかん水を設定し、それを濃縮した場合の組成変化を解析することにより、濃縮特性を数式で表すことを試みたので報告する。

2. モデルかん水の設定

図1に、最近のイオンかん水の各イオン濃度¹²⁾ C_i [g/kg] と全塩分濃度 C_{total} [g/kg] との比を、純塩率 P_{NaCl} [%] に対して点綴する。両者は膜種に関係なく、(1)式に示すように純塩率 P_{NaCl} と直線関係で示される。

$$\frac{C_i}{C_{total}} = a_i + b_i P_{NaCl} \quad (1)$$

回帰直線から算出される各イオンの係数 a_i , b_i は以下通りである。

$$\begin{aligned} a_{Na} &= 2.1 \times 10^{-3} & b_{Na} &= 3.902 \times 10^{-3} \\ a_K &= 4.5 \times 10^{-2} & b_K &= -3.00 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

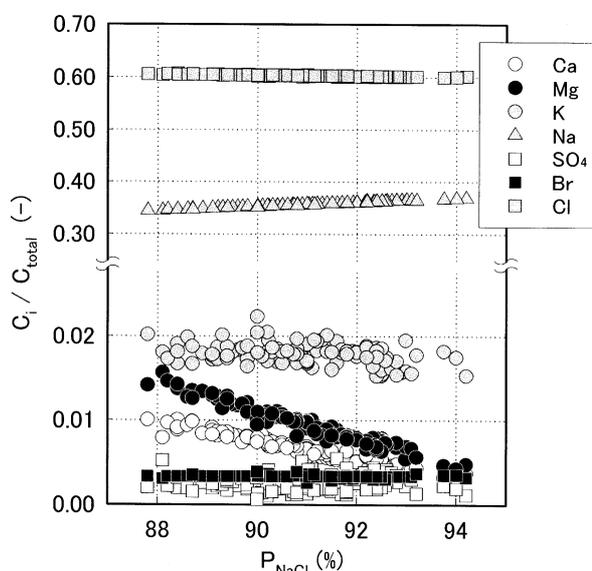


図1 かん水の純塩率と組成の関係

$$\begin{aligned} a_{Ca} &= 1.045 \times 10^{-1} & b_{Ca} &= -1.077 \times 10^{-3} \\ a_{Mg} &= 1.589 \times 10^{-1} & b_{Mg} &= -1.642 \times 10^{-3} \\ a_{Cl} &= 6.897 \times 10^{-1} & b_{Cl} &= -9.51 \times 10^{-4} \\ a_{SO_4} &= -3.7 \times 10^{-3} & b_{SO_4} &= 6.8 \times 10^{-5} \\ a_{Br} &= 3.3 \times 10^{-3} & b_{Br} &= 0 \end{aligned}$$

本報告ではかん水組成は(1)式にしたがって決定できると考え、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩化物、臭化物および硫酸イオンを対象としてモデルかん水組成を設定した。モデルかん水は純塩率を87, 90および93%の3種類とし、各かん水の全塩分濃度が250 g/kgとなるように初期濃度を設定した。3種類のモデルかん水組成を表1に示す。

表1 モデルかん水の組成

P _{NaCl} (%)	イオン組成 (g/kg)							全塩分濃度 (g/kg)
	Ca	Mg	K	Na	SO ₄	Br	Cl	
87.0	2.69	4.01	4.77	85.39	0.55	0.83	151.74	250.00
90.0	1.89	2.78	4.55	88.32	0.60	0.83	151.03	250.00
93.0	1.08	1.55	4.32	91.24	0.66	0.83	150.31	250.00

3. 実験方法

2項で設定したモデルかん水を20倍まで濃縮した場合の塩類溶液を次のように調製した。図2に調製方法をフローシートで示す。マグネシウム、カルシウム、カリウム、臭化物、硫酸イオンについては、モデルかん水の中の組成がそのまま所の濃縮倍率まで濃縮されるとして、添加量を決定した。

所定量の塩化カルシウム無水和物および塩化マグネシウム6水和物を、常温で蒸留水に添加し、スターラーで攪拌して完全に溶解させた。これを所定温度(50, 70, 90℃)に昇温し、塩化カリウム、臭化ナトリウムおよび塩化ナトリウムを所定量添加して、温度を保持したまま12時間以上攪拌した。最後に、予め調製した既知濃度の硫酸ナトリウム水溶液を所定量添加して、再び12時間以上攪拌した。得られた上澄み液をモデル濃縮液として採取し、塩試験方法¹³⁾に従って、各イオン濃度を測定した。

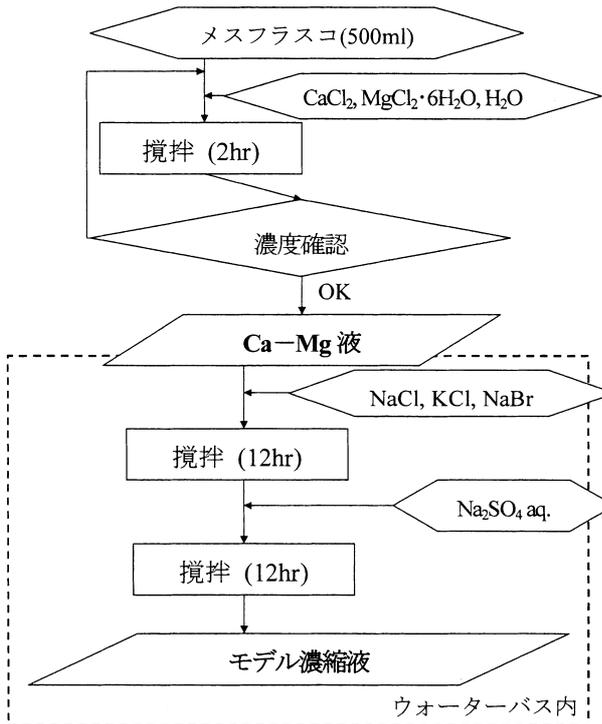


図2 モデル濃縮液の調製方法

4. 結果および考察

4.1 イオンかん水の濃縮挙動

モデルかん水の濃縮過程の溶解平衡を温度および純塩率ごとに、図3～図11に示す。

濃縮が進むに従って、多くのイオンは濃縮倍率とともに増加するが、図3では、まず2倍濃縮の時点で、ナトリウムイオン濃度が減少し、塩化ナトリウムが析出した。次に硫酸イオンが減少し、液底体として硫酸カルシウムが析出した。濃縮がさらに進むとカリウムイオン濃度が減少し、塩化カリウムの析出が生じた。図4～図11についても、減少するイオンや、析出する塩類などは同様であった。以下は、図3～図11を基に、温度、純塩率の濃縮挙動への影響を述べる。

塩化ナトリウムの析出点は、純塩率や温度によって変化は見られず、何れも濃縮倍率が2倍以下であった。また、析出後は温度および純塩率が高くなるほどナトリウムイオン濃度が高くなった。

硫酸カルシウムの析出は、50℃(図3～図6)および70℃の純塩率87%では塩化ナトリウム析出以降であった。一方、70℃の93%および90℃(図7～図11)では、

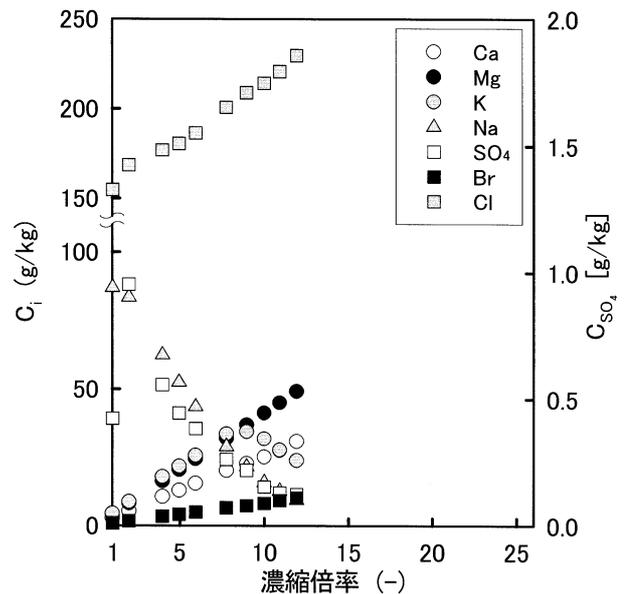


図3 イオンかん水の濃縮挙動

P_{NaCl} = 87%, t = 50℃

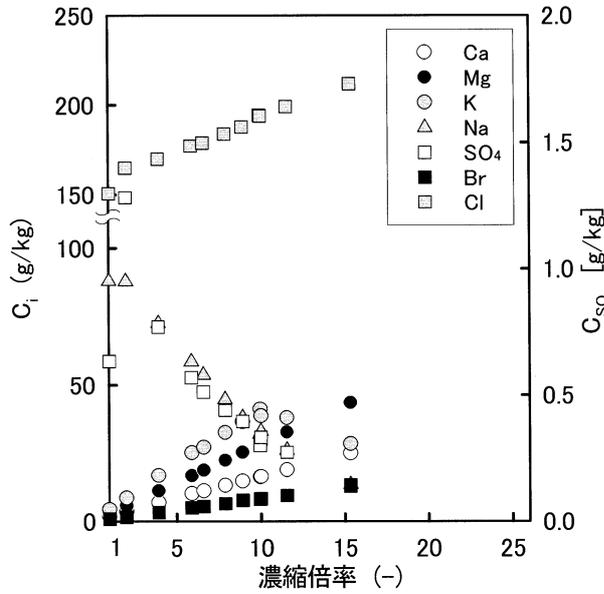


図4 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 90%, t = 50°C

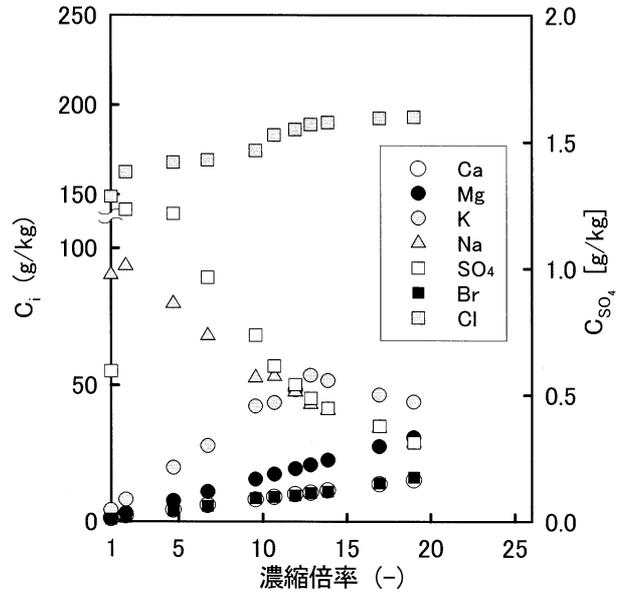


図5 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 93%, t = 50°C

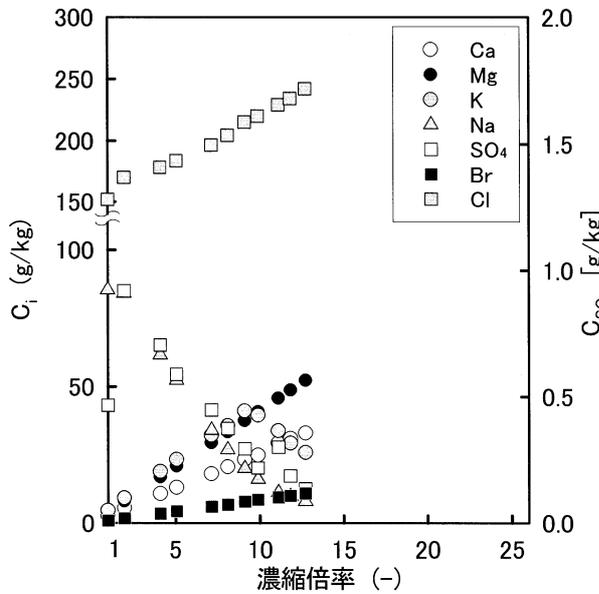


図6 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 87%, t = 70°C

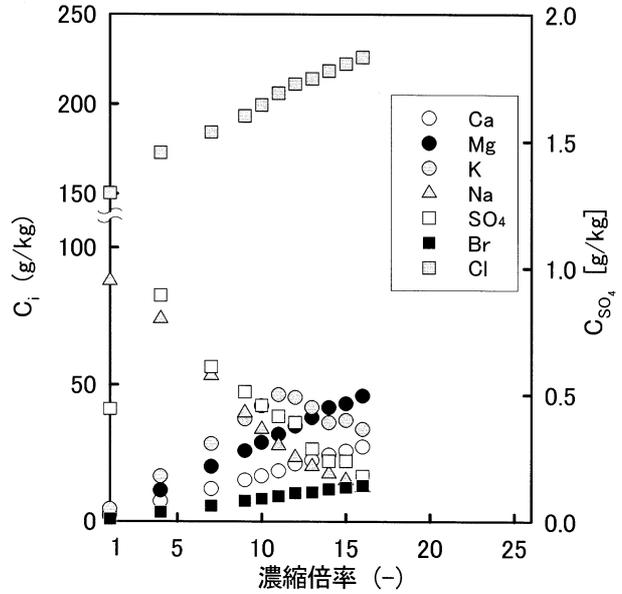


図7 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 90%, t = 70°C

塩化ナトリウムの析出と同じく濃縮倍率2倍でも析出した。また、濃縮液中の硫酸カルシウムの溶解度は非常に低く、硫酸イオン濃度は2 g/kg以下であった。析出点以降の硫酸イオン濃度は50および70°Cでは純塩率が高く、温度が低いほど高くなったが、90°Cにおいては測定データの再現性が低く、明確な挙動は不明であった。

イオンかん水の濃縮限界となる塩化カリウムの析出点

は、温度や純塩率によって異なり、温度および純塩率が高くなるほど高い濃縮倍率となった。

また、マグネシウムおよび臭化物イオンについては、図3～図11の何れの場合においても析出は生じなかった。この結果は、臭化物イオンがカーナライト析出領域で析出するとした林らの報告¹⁴⁾に一致するものと考え、臭化物イオンは臭化マグネシウムとして析出すると仮定

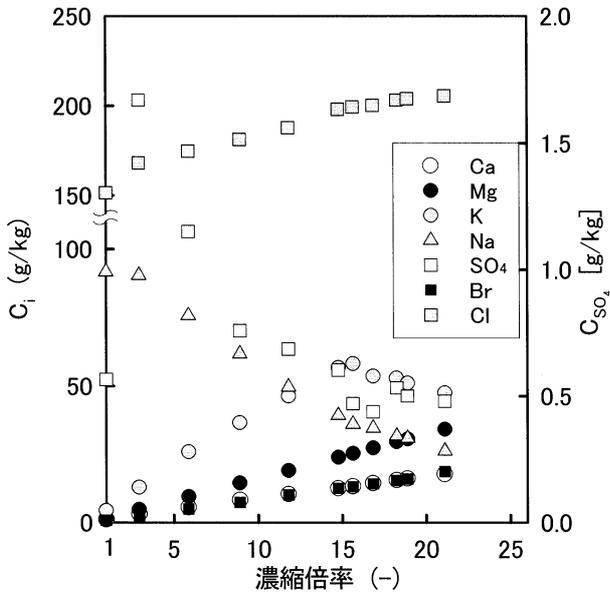


図8 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 93%, t = 70°C

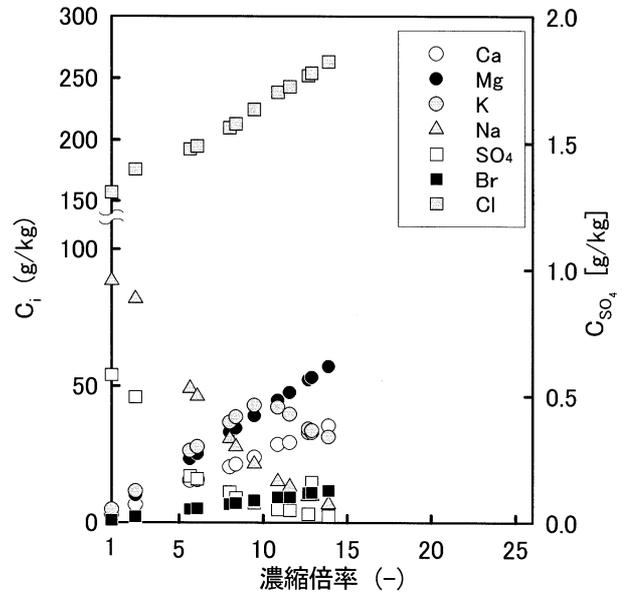


図9 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 87%, t = 90°C

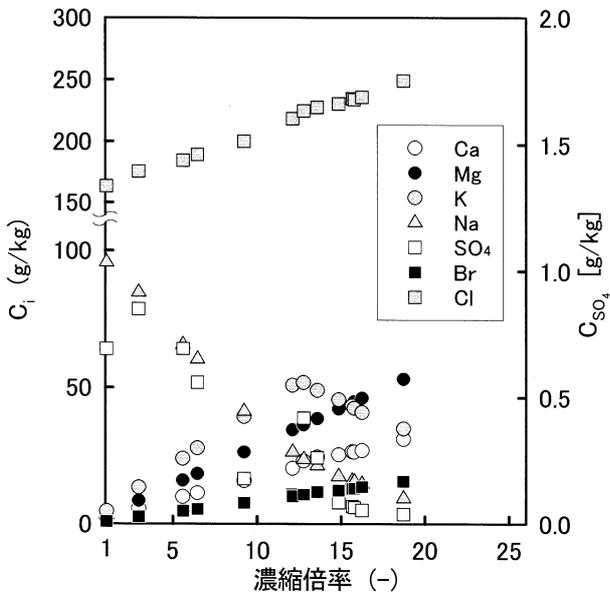


図10 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 90%, t = 90°C

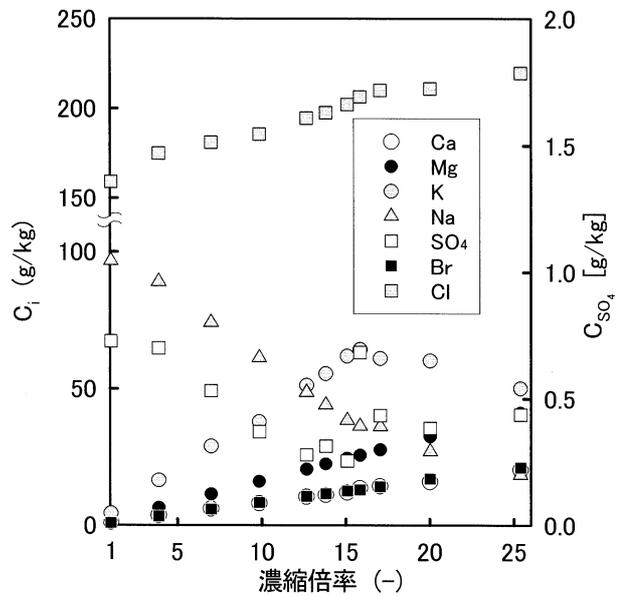


図11 イオンかん水の濃縮挙動
P_{NaCl} = 93%, t = 90°C

して検討を実施した。

4.2 濃縮過程における塩類の挙動とそのモデル化

(1) 式より、かん水中の各イオン濃度比が純塩率で決定されるため、その濃縮液は、純塩率、濃縮温度および濃縮度で決定されると思われる。本実験範囲ではカーナライト析出領域までの検討は行わなかったため、マグネシウムイオン濃度を濃縮倍率の指標として用いるこ

とができる。ここで、マグネシウムイオン濃度 C_{Mg} [g/kg]、純塩率 P_{NaCl} [%] および温度 t [°C] を説明変数として定義すると、その他のイオン濃度 C_i [g/kg] は (2) 式で表せる。

$$C_i = f(C_{Mg}, P_{NaCl}, t) \quad (2)$$

以降は、(2) 式を基に、濃縮過程における各塩類濃度

について検討した結果を報告する。ただし、硫酸カルシウムについては、水和状態の転移挙動が複雑なこと、また、液中の硫酸イオン濃度が低いことを考慮して液中には溶存していないと考えた。

1) 臭化マグネシウム

臭化物イオンは4.1項で述べた通り、本検討の範囲内では濃縮過程において析出がおこらず、マグネシウムイオン濃度の増加に伴って増加した。析出しないイオンは、液温に関係なくかん水中のマグネシウムイオン濃度との比を維持したまま濃縮されるため、(1)式とその係数を用いて以下のように導かれる。

$$C_i = \frac{a_i + b_i C_{NaCl}}{a_{Mg} + b_{Mg} P_{NaCl}} C_{Mg} \quad (3)$$

(3)式を臭化物イオン濃度に適用 (i = Br) して、(1)式の係数を用いれば、濃縮液中の臭化物イオン濃度が推定できる。したがって、濃縮液中の臭化マグネシウム濃度 C_{MgBr_2} [g/kg] は(4)式のようになる。

$$C_{MgBr_2} = \frac{(M_{Mg} + 2M_{Br})}{2M_{Br}} \cdot \frac{(a_{Br} + b_{Br} P_{NaCl})}{(a_{Mg} + b_{Mg} P_{NaCl})} C_{Mg} \quad (4)$$

ただし、 M_{Mg} : マグネシウム原子量, M_{Br} : 臭素原子量

2) 塩化カルシウム

カルシウムイオンはマグネシウムイオンの増加に伴って増加するが、その一部は硫酸マグネシウムとして析出する。ここで、前述した通り濃縮液中には硫酸カルシウムは溶存しないと考えると、かん水として供給される硫酸イオンは濃縮過程で全て硫酸カルシウムとして析出することになる。このような仮定を基に、(1)式からカルシウムイオン濃度 C_{Ca} [g/kg] を推定する式を導出すると、以下のようになる。

$$C_{Ca} = \frac{a_{Ca} + b_{Ca} P_{NaCl} - (a_{SO_4} + b_{SO_4} P_{NaCl}) \frac{M_{Ca}}{M_{SO_4}}}{a_{Mg} + b_{Mg} P_{NaCl}} C_{Mg} \quad (5)$$

ただし、 M_{Ca} : カルシウム原子量, M_{SO_4} : 硫酸イオン分子量

したがって、濃縮液中の塩化カルシウム C_{CaCl_2} [g/kg] は(6)式のようになる。

$$C_{CaCl_2} = \frac{(M_{Ca} + 2M_{Cl})}{M_{Ca}} \cdot \frac{a_{Ca} + b_{Ca} P_{NaCl} - (a_{SO_4} + b_{SO_4} P_{NaCl}) \frac{M_{Ca}}{M_{SO_4}}}{a_{Mg} + b_{Mg} P_{NaCl}} C_{Mg} \quad (6)$$

ただし、 M_{Cl} : 塩素原子量

3) 塩化カリウム

濃縮液中のマグネシウムおよびカリウムイオン濃度と

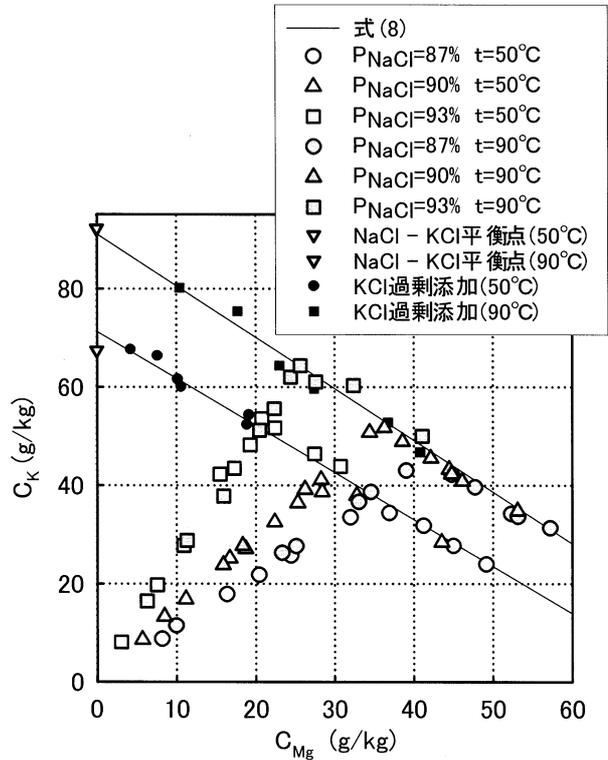


図12 C_{Mg} と C_K の関係

の関係を図12に示す。また図中に、塩化カリウムが析出していない濃縮液および塩化ナトリウム飽和水溶液に、それぞれ過剰の塩化カリウムを添加して平衡にさせた溶液のカリウムイオン濃度を併記した。

前述した通りカリウムイオンは、純塩率ごとにマグネシウムイオン濃度の増加とともに増加し、塩化カリウム析出点 (Mgイオン濃度25~40 g/kg付近) を境界に析出し、濃度が低下した。

塩化カリウム析出点までの濃縮液におけるカリウムイオンは臭化物イオンと同様に(3)式にしたがって濃縮されるため、塩化カリウム濃度 C_{KCl} [g/kg] は、(7)式で算出される。

$$C_{KCl} = \frac{(M_K + M_{Cl})}{M_K} \cdot \frac{(a_K + b_K P_{NaCl})}{(a_{Mg} + b_{Mg} P_{NaCl})} C_{Mg} \quad (7)$$

塩化カリウム析出点以降では、純塩率による影響は見られず、マグネシウムイオン濃度の増加とともに直線的な濃度低下を示した。また、図中の溶解度線をマグネシウムイオン濃度0 g/kgまで外挿すると、塩化カリウムを過剰に添加した溶液のカリウムイオン濃度のプロット上、および各温度でのKCl - NaCl - 水系の平衡濃度とほぼ一致した。したがって温度一定条件でマグネシウムおよびカリウムイオン濃度 C_K [g/kg] の関係は以下のように示される。

$$C_K = A_K + B_K C_{Mg} \quad (8)$$

ここで A_K , B_K は係数である。したがって、塩化カリウム濃度 C'_{KCl} [g/kg] は(9)式で示される。

$$C'_{KCl} = \frac{(M_K + M_{Cl})}{M_K} \cdot (A_K + B_K \cdot C_{Mg}) \quad (9)$$

ただし, M_K : カリウム原子量,

さらに, (8), (9)式は純塩率に関わらず, 温度ごと平行で, 切片である塩化カリウム-塩化ナトリウム-水系の溶解平衡濃度は温度に比例し増加した。したがって, A_K および B_K は以下のように算出した。

$$A_K = 0.4299t + 52.57$$

$$B_K = -1.069$$

ただし, t は温度 [°C]

なお, (7)式と(9)式の交点は塩化カリウムの析出点である。

また, 塩化カリウム析出点以降の領域では, ナトリウムイオン濃度についても純塩率の影響がみられなかった。このことは, 塩化カリウムと塩化ナトリウムの溶解平衡に対する他のイオンの寄与がマグネシウムイオン濃度で整理できることを示唆している。この要因としては, 純塩率が変化した場合の臭化物イオン濃度の影響が小さいことと, 純塩率や濃縮過程におけるCa/Mg比の変化が小さいことが考えられる。

4) 塩化ナトリウム

濃縮液のマグネシウムおよびナトリウムイオン濃度の関係を図13に示す。ナトリウムイオンはマグネシウムイオン濃度が10 g/kg以下で析出し, 以降はマグネシウムイオンの増加とともに濃度が低下し, その挙動は塩化カリウム析出点の前後で異なった。

塩化ナトリウム析出点以前のナトリウムイオン濃度は, (3)式に従って濃縮されると考えられ, 塩化ナトリウム濃度 C_{NaCl} [g/kg] は, (10)式で与えられる。

$$C_{NaCl} = \frac{(M_{Na} + M_{Cl})}{M_{Na}} \cdot \frac{(a_{Na} + b_{Na} P_{NaCl})}{(a_{Mg} + b_{Mg} P_{NaCl})} C_{Mg} \quad (10)$$

ただし, M_{Na} : ナトリウム原子量

塩化ナトリウム析出点から塩化カリウム析出点までの領域では, 塩化ナトリウム飽和濃度は他の塩類との間で(11)式のような関係で表せることが知られている¹⁵⁾。

$$C_{NaCl} = a + bC_{MgCl_2} + cC_{CaCl_2} + dC_{KCl} + eC_{MgBr_2} \quad (11)$$

(11)式に, これまでに述べた各塩類の濃度を代入すると, ナトリウムイオン濃度 C_{Na} [g/kg] は以下のようになる。

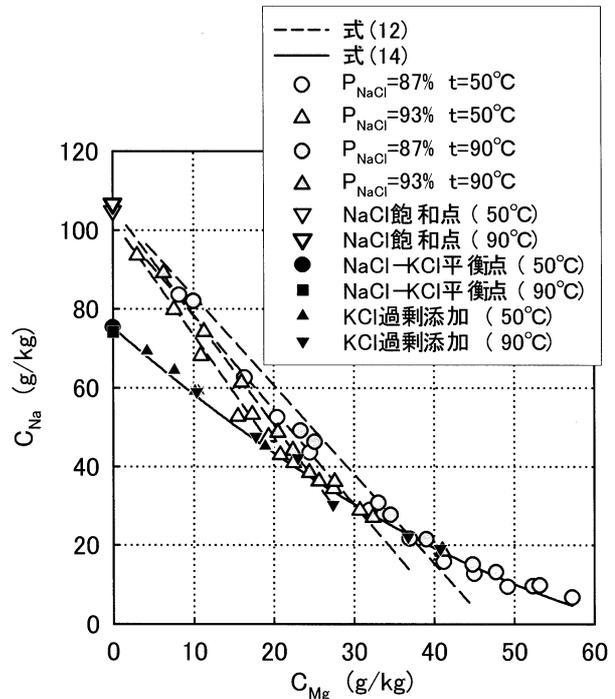


図13 C_{Mg} と C_{Na} の関係

$$C_{Na} = A_{Na} + B_{Na} C_{Mg} \quad (12)$$

ここで, 図13に示す純塩率および温度ごとの回帰線は直線で示され, (12)式と一致した。また, 回帰直線の切片は, 各温度での塩化ナトリウム飽和濃度とほぼ一致し, 傾きは, 温度ごと, 純塩率ごとに異なった。これらのことから(12)式の各係数 A_{Na} および B_{Na} を検討したところ, 以下のように算出された。

$$A_{Na} = (8.44 \times 10^{-2})t + 98.33$$

$$B_{Na} = -(8.421 \times 10^{-2})P_{NaCl} + (3.63 \times 10^{-3})t + 4.737$$

したがって, 塩化ナトリウム濃度 C'_{NaCl} [g/kg] は, (13)式で表せる。

$$C'_{NaCl} = \frac{(M_{Na} + M_{Cl})}{M_{Na}} \cdot (A_{Na} + B_{Na} \cdot C_{Mg}) \quad (13)$$

なお, (10)および(13)式の交点は塩化ナトリウム析出点である。

塩化カリウムが析出する領域においては, ナトリウムイオン濃度は純塩率や温度による差異は無く, マグネシウムイオン濃度に対して曲線的に減少した。また回帰曲線をマグネシウムイオン濃度0 g/kgまで延長すると, カリウムイオンの場合と同様に, 図13の塩化カリウムを過剰に添加した溶液のプロット上, および温度依存性の小さい塩化カリウム-塩化ナトリウム-水系の溶解平衡濃度を通過した。そこで, この領域におけるナトリウム

イオン濃度 C_{Na} は、温度および純塩率に関わらずマグネシウムイオンで整理できると考えて、以下のような実験式を作成した。

$$C_{Na} = A'_{Na} + B'_{Na}C_{Mg}^2 + C'_{Na}C_{Mg} \quad (14)$$

$$A'_{Na} = 75.87$$

$$B'_{Na} = 1.04 \times 10^{-2}$$

$$C'_{Na} = -1.835$$

したがって、塩化ナトリウム濃度 C''_{NaCl} [g/kg] は、(15)式で表せる。

$$C''_{NaCl} = \frac{(M_{Na} + M_{Cl})}{M_{Na}} \cdot (A'_{Na} + B'_{Na}C_{Mg}^2 + C'_{Na}C_{Mg}) \quad (15)$$

4.3 実験式の精度検証

これまでに述べた各塩類濃度モデルの検証として、製塩工場の晶析装置内溶液の分析データ¹²⁾のうち、晶析温度が50～90℃の範囲にある14缶の液組成を推定した。なお推定は、かん水組成分析値から算出した純塩率と、各缶の温度、マグネシウムイオン濃度を用いた。

臭化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化カリウムお

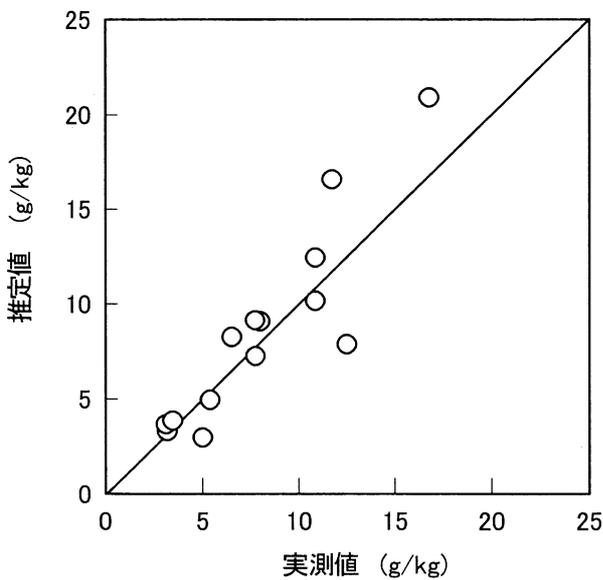


図14 臭化マグネシウム濃度の推定結果

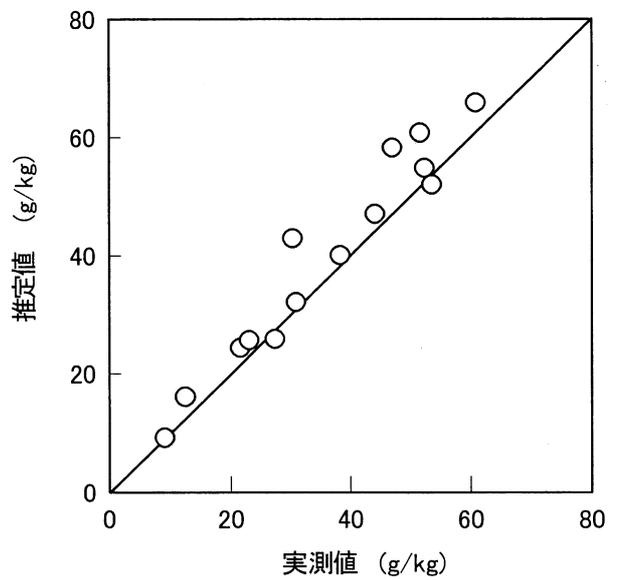


図15 塩化カルシウム濃度の推定結果

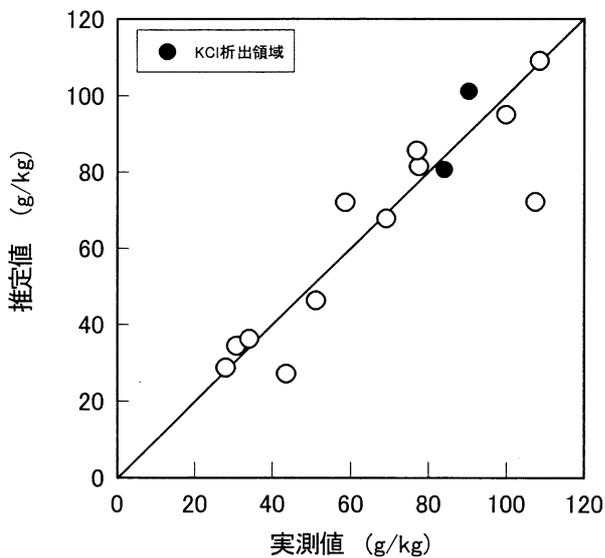


図16 塩化カリウム濃度の推定結果

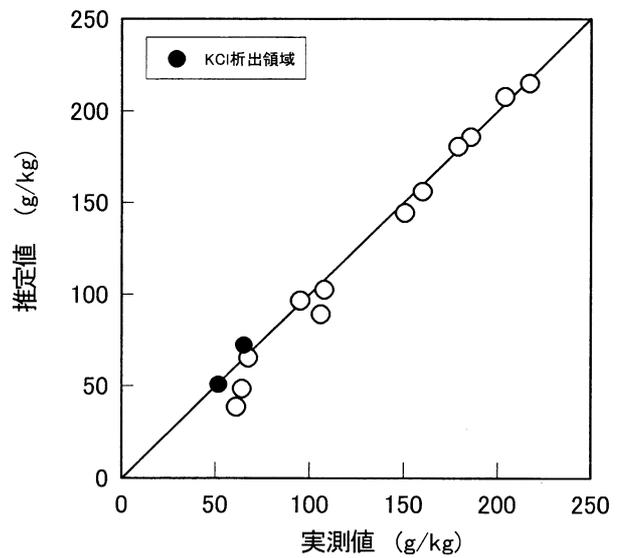


図17 塩化ナトリウム濃度の推定結果

よび塩化ナトリウム濃度の推定結果をそれぞれ図14～17に示す。実測値と推定値はいずれも良好に相関されており、モデルの妥当性が確認された。このうち図16および図17に黒丸で示したプロットは、塩化カリウム析出点を超えて濃縮されている缶であると考えられ、これらについても良好に推定できた。

5. 結 言

ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩化物、臭化物および硫酸イオンを対象に、現状のイオン交換膜法かん水相当の組成をもつ、モデルかん水および濃縮液を調製し、濃縮過程における溶解平衡データを測定した。

得られた結果を解析し、純塩率87～93%、濃縮温度50～90℃の範囲でイオン交換膜法かん水濃縮液中の塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、臭化マグネシウム濃度をモデル化した。モデルは製塩工場の晶析装置内溶液の組成を良好に再現した。

引用文献

- 1) 武本長昭, “イオン交換膜かん水組成の規則性” 日本海水学会誌, **24**, p. 213 (1971)
- 2) 本山正夫, 岡 俊平, “イオン交換膜かん水の25℃における恒温蒸発の実験的検討 (その1)” 日本海水学会誌, **21**, p. 187 (1968)
- 3) 本山正夫, 門田 稔, “イオン交換膜かん水の25℃における恒温蒸発の実験的検討 (その2)” 日本海水学会誌, **23**, p. 68 (1969)
- 4) 松尾哲男, 長南康子, “各種イオン交換膜かん水の蒸発濃縮” 日本海水学会誌, **20**, p. 247 (1967)
- 5) 松尾哲男, 天神信美, “両イオン選択かん水, 混合かん水等の蒸発濃縮” 日本海水学会誌, **21**, p. 90 (1968)
- 6) 岡本速雄, 小西武夫, 工藤妙子, 有田正俊, “イオン交換膜かん水のせんごう試験 (第1報) イオン交換膜かん水の濃縮特性” 防試報告, **22**, p. 31 (1969)
- 7) 松尾哲男, 武田明子, 広井 功, 斎藤 進, “食塩純度の高いイオン交換膜かん水の濃縮変化 (その1)” 日本海水学会誌, **22**, p. 307 (1968)
- 8) 天神信美, 杉田静雄, “イオン交換膜かん水の利用に関する試験 (第5報) イオン交換膜かん水の真空蒸発における液組成” 小試報告, **13**, p. 80 (1969)
- 9) 松尾哲男, 武田明子, “イオン交換膜かん水の属する平衡系の塩化カリウム, カーナライト系の析出域” 日本海水学会誌, **25**, p. 129 (1971)
- 10) 林 真敬, 福田 隆, 吉村徳衛門, 綾井政雄, “イオン交換膜かん水の濃縮によるにがりの処理に関する試験 (第1報) にがりの60mmHgにおける濃縮” 防試報告, **21**, p. P19 (1968)
- 11) 増沢 力, 松尾哲男, 天神信美, “製塩工場におけるイオン交換膜かん水の濃縮試験” 日本海水学会誌, **23**, p. 162 (1970)
- 12) (財) 塩事業センター内部資料 (1999)
- 13) (財) 塩事業センター, “塩試験方法” (2002)
- 14) 林 真敬, 福田 隆, 吉村徳衛門, 綾井政雄, “イオン交換膜かん水の濃縮によるにがりの処理に関する試験 (第2報) にがりの真空及び大気圧における濃縮” 防試報告, **22**, p. 79 (1969)
- 15) 長谷川正巳, 伊藤浩士, “製塩工程の自動化技術 (第2報) 差圧法による缶内液組成管理方法の検討” 日本海水学会誌, **51**, p. 369 (1997)

Abstract

Concentration Characteristic of Ion Exchange Membrane Brine

Koji MASAOKA, Tomohiko KARUBE, Akio NAKAMURA and Tomio SHINOHARA

The current composition of ion exchange membrane brines was modeled and the characteristics of concentrated brine solutions were examined, in terms of sodium, potassium, calcium, magnesium, chloride and bromide ion contents. Each ion content increased with brine concentration. Sodium chloride, calcium sulfate and potassium chloride in the brine were separated. From the obtained dissolution equilibrium data, dissolved-salt content was modeled, with the sodium chloride purity of the initial brine, temperature and magnesium ion content as factors. The models of sodium chloride, potassium chloride, calcium chloride, and magnesium bromide compositions were the same as that of the mother liquor in crystallizers used in salt manufacturings.