

沖縄県内製塩企業向けイオン交換膜法による 海水濃縮技術の研究開発

中村英二郎、宮城猛*1、山田博美*2

沖縄県内製塩企業向けの安定的で効率的なかん水生産方法として、イオン交換膜法による海水濃縮技術の研究開発を行い、塩分約20%のかん水を効率的に生産することが出来る装置を完成させた。この装置で生産するかん水の化学組成は、県内製塩企業が求めるカルシウム、マグネシウム、カリウムを多く含み、スケールの原因となる硫酸イオンは低減させることができた。これにより、同装置を用いたかん水を利用して従来と同等の塩が生産でき、なおかつエネルギーの低減および安定的な製塩が可能となった。

1 はじめに

沖縄県内の製塩は、1694年に那覇の泊で始められたと伝えられている¹⁾。その後、塩の生産に適した那覇、泡瀬、豊見城、羽地、具志川で、入浜式塩田による製塩が行われていた。沖縄戦を経て、1972年の本土復帰前まで同様な製塩が行われていた。一方、国内製塩業界は1971年に塩専売法のもと第4次塩業整備でイオン交換膜法製塩が実用操業を開始し、従来の製塩法による塩の生産が禁止された。そのため、本土復帰によって、県内の塩田を用いた製塩は禁止となり、県内で海水から塩を作ることは一旦途切れた。

1997年になると塩専売法が廃止され、自由に塩の製造・販売を行うことが可能になった。これを機に国内には多くの製塩企業が生まれた。県内でも創業が相次ぎ、現在では中小合わせて20社を超える企業が塩を生産している。県内で生産される塩は、きれいな海から生産される良いイメージがあり、一般的な特徴として海水由来のカルシウムやマグネシウム、カリウムなどの元素を多く含むことである。

現在の県内製塩企業による塩の生産は、塩分約3.5%の海水を直煮法や塩田法（入浜式、流下式）、RO（逆浸透）膜法による濃縮でかん水をつくり、さらにかん水を煮詰めることによって塩結晶を析出させる方法が一般的である。海水から塩を得るには大量の水分を除去しなくてはならないが、高湿多雨な気候である本県では、塩田法による海水の濃縮では効率的で安定した蒸発濃縮は期待できない。また、直煮法およびRO膜法を組み合わせた濃縮の場合、エネルギーを大量に消費する課題がある。さらに、これらの方法で濃縮したかん水は海水由来の硫酸イオンを多分に含み、晶析工程時に硫酸カルシウムがスケールとして発生し、晶析に使用する平釜に貼り付き熱効率低下の原因になっている。

そこで、これらの問題を解決するために、国内において低コストで安定的な海水濃縮技術として利用されているイオン交換膜法を応用して、県内製塩企業向けに、ナトリウムに加え、カルシウム、マグネシウム、カリウムを多く含み、硫酸イオンは低減した塩分約20%のかん水を生産する技術の研究開発を行った。

1-1 イオン交換膜電気透析装置

イオン交換膜は、イオン交換樹脂を塩化ビニル繊維などに付着させ膜状にしたもので、陽イオン交換膜は陰イオンの、陰イオン交換膜は陽イオンの通過を阻止する性質を持つ膜である。イオン交換膜電気透析装置では、図1のように陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配置して、膜の両端に+電極と-電極を設置し電荷をかけることで、膜間にあるイオンが電気泳動して動く。泳動した陽イオンは陽イオン交換膜を、陰イオンは陰イオン交換膜を透過する。逆に、陽イオンは陰イオン交換膜を、陰イオンは陽イオン交換膜を透過できない。これによりイオンが濃縮される膜間と減少する膜間に交互に層となる。

濃縮層には、陽イオンおよび陰イオンが共に濃縮され、

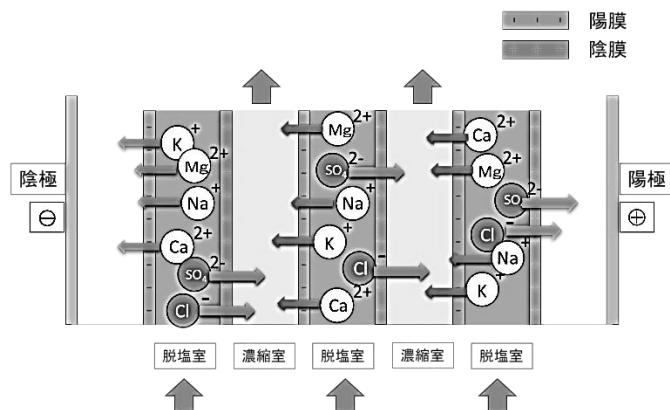


図1 イオン交換膜電気透析装置の構成

*1有限会社エム・ティー・シー

*2元有限会社エム・ティー・シー

ポンプにより循環して回収される。イオンが減少する脱塩層もポンプで循環することにより、新しい海水が供給される。最終的に濃縮液は塩分20%程度まで濃縮され、晶析工程に供される。

2 実験方法

2-1 イオン交換膜電気透析装置における操作設計モデルの構築

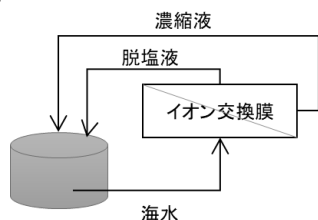
2-1-1 海水濃縮試験方法

今回の実験室規模の研究に用いた装置（以下、ラボ用装置）は、図2に示す旭化成製AC-02型（イオン交換膜実効面積：2 dm²（100×200mm））である。脱塩液濃度を変化させない連続式と、濃縮液を回収して脱塩液濃度が薄くなるバッチ式の濃縮試験をそれぞれ行った。実験の模式図を図3に示す。



図2 ラボ用イオン交換膜電気透析装置

(1) 連続式



(2) バッチ式

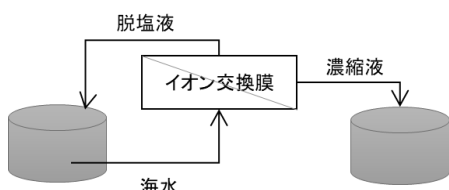


図3 濃縮試験の模式図

装置構成は、アストム製イオン交換膜（無選択性陽イオン交換膜、1価選択透過性陰イオン交換膜）10対でスタックを組み上げた。電極液（陽極）は、5%亜硫酸ナトリウム水溶液、電極液（陰極）は10%塩酸+海水

(2:3)を用いた。実験に用いた海水は、浜比嘉島の製塩所で採取されたものから分取し、目開き20μm及び1μmの糸巻きフィルターでろ過をして実験に供した。濃縮効率は温度により変動するため、冷却管及びヒーターを用いて、25,30,35℃と3つの脱塩槽の温度条件で行った。整流器の運転条件は、電流値制御として2, 3, 4 A/dm²の3つの条件で行いその際のかん水をサンプリングした。

2-1-2 かん水の分析方法

イオン交換膜透析装置を用いて濃縮されたかん水について、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム、塩化物イオン、硫酸イオンを測定した。また、濃縮試験時には、時間当たりのかん水発生量を測定した。

マグネシウム、カルシウム、カリウムは、Agilent製MP-AES4200を用いて発光分析にて測定を行った。塩化物イオンは、硝酸銀溶液滴定のモール法にて測定を行った。硫酸イオンは、Thermo Fisher Scientific製イオンクロマトグラフィーICS-2100を用いて測定を行った。ナトリウムは、塩類結合計算により算出した²⁾。

2-2 イオン交換膜法による海水濃縮装置の開発

有効面積2 dm²のラボ用装置の運転条件に基づいて、実証試験として用いることが可能となる5 dm²のイオン交換膜法による海水濃縮装置（以下、実証装置）の開発を行った。

イオン交換膜は、AGC製イオン交換膜（無選択性陽イオン交換膜、1価イオン選択透過性陰イオン交換膜）を150対使用し、県内の小規模製塩企業が1日で使用できるかん水150Lを生産できる能力を有する設計を行った。

腐食に強い材料を用いて接合、溶接、配管等の製作方法を検討した。また、制御盤、計測機器類、整流器、ポンプ、スタック、濃縮水槽等各機能別にレイアウト分けして操作性、メンテナンス性の向上を考慮して設計した。

2-3 イオン交換膜法による海水濃縮運転評価

2-3-1 実証装置による実証試験

開発した実証装置を用いて、運転条件を検討するための実証試験を行った。運転条件は、海水1tを用いて電流値制御により15A（3 A/dm²）で透析してかん水を生成した。脱塩側には、漢那漁港で採取し目開き20μmと1μmの糸巻きフィルターでろ過した海水1tを準備して、温度制御は行わずスタックの脱塩層に循環させた。濃縮側は予め海水を50L入れてから、液を循環させて濃縮を行った。バッチ式濃縮により、脱塩側から濃縮側へ塩分を移動させることにより濃縮し、終点は脱塩液の塩分が

2.0%となる点とした。生成したかん水は生成量を記録し、かん水中のマグネシウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム、塩化物イオン、硫酸イオンの含有量を測定した。

この海水濃縮実証試験を行うことにより、かん水が安定的に生産可能であるのか確認した。また、スケールの有無についても判断を行った。

2-3-2 晶析試験による塩の評価

ラボ用装置により生成したかん水を用いて、小型晶析装置により塩の試作を行った。晶析工程に利用した装置を図4に示す。ステンレス製の容器に電気ヒーターと攪拌ペラを組み合わせて、攪拌しながら加熱を行い塩の晶析を行った。晶析した塩は、ざるに敷いたさらし布の上でにがり切りを行って仕上げた。

試作した塩は、塩試験法²⁾に準拠した分析方法で、強熱減量、不溶解分、マグネシウム、カルシウム、カリウム、ナトリウム、塩化物イオン、硫酸イオンの含有量を測定した。



図4 ラボ用小型晶析装置

3 実験結果および考察

3-1 ラボ用装置による連続式濃縮試験

ラボ用装置による連続式濃縮試験は、脱塩槽の濃度を変化させずに濃縮を行うことにより、イオン交換膜の持っている特性を測定することを目的としている。ラボ用装置を所定の脱塩液温度、電流密度でコントロールして、かん水濃度が定常状態になるまで稼働させた。その際のかん水のイオン濃度を表3に示す。脱塩水温度25,30,35℃の3条件では、同じ電流密度であれば、温度が高くなるほどイオン濃度は低くなる傾向を示した。また、各温度条件とも電流密度が高くなるほど、イオン濃度が高くなる傾向を示した。塩類結合計算でナトリウム濃度を算出して得られる塩分組成濃度および純塩率を表4に示す。純塩率は、全塩類合計値に占める塩化ナトリウムの割合

であり、この値が大きいほど塩化ナトリウムの含有率が高いことになる。今回生成したかん水の純塩率は70%代前半であり、通常塩の生産に使用されている電気透析装置によるかん水と比較をして、低い値を示している³⁾。これは、陽イオン交換膜として無選択性膜を使用しているためであり、カルシウムやマグネシウム、カリウムが膜を透過してかん水中に濃縮されている。一方、陰イオン交換膜は選択性を有しており、硫酸イオンの透過が制限された。そのため、スケールの原因となる硫酸カルシウムについては、どの実験条件においても2 mg/kg以下となっていることから、これらの膜の組み合わせでスケール析出を防止できる可能性は高い。

表5にかん水中の各イオンのイオン当量濃度を示す。イオン当量濃度は、モル濃度を求めてイオンの価数を乗じた値である。次にすべてのイオン当量濃度を合計した総イオン当量濃度と電流密度の関係を示したのが、図5である。各脱塩液温度共に相関性が高く、傾きをそろえ、切片を整理するときれいな平行直線を示す。この関係を数式にすると以下の式が導けた。

$$\begin{aligned} \text{かん水総イオン当量濃度 [eq./kg]} = & \\ & 0.736 \times \text{電流密度 I [A/dm}^2] \\ & + 3.6747 - (\text{脱塩水温度 [}^\circ\text{C]} - 35) \times 0.076 \end{aligned}$$

このことから、今回使用したラボ用装置においては、電流密度と脱塩水温度が分かれば、かん水のイオン当量濃度を計算で求めることが可能である。

次に採かん量とかん水総イオン当量濃度から電荷移動量を算出して、単位面積・単位時間あたりの当量イオン移動量を求め、電流密度との相関を図6に示す。イオン移動量は、温度には依存せず、電流密度のみに依存することが分かる。この関係を数式にすると以下の式が導けた。

$$\begin{aligned} \text{当量イオン移動量 [eq./dm}^2 \cdot \text{対} \cdot \text{h}] = & \\ & 0.0648 \times \text{電流密度 I [A/dm}^2] \end{aligned}$$

これらのラボ用装置の基礎的なデータでは、電流密度4 A/dm²まで直線関係で運転できたが、実証試験の電流密度は、大型化することから膜に負荷をかけない3 A/dm²とし、脱塩液の温度については、管理を行うのが容易な35℃以下の範囲内で運転を行うこととした。

3-2 ラボ用装置によるバッチ式濃縮試験

バッチ濃縮試験では、実際にかん水を製造するような方法で運転し、かん水を一定時間ごとに採取して、濃縮

表3 ラボ用装置による連続式濃縮試験かん水のイオン濃度

No.	脱塩水温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	イオン濃度 (g/kg)						計
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
1	25	2	48.2	3.15	3.68	7.29	104.6	0.64	167.5
2	25	3	53.6	3.63	3.87	8.08	115.8	0.68	185.6
3	25	4	59.0	3.96	3.99	8.40	125.6	0.71	201.6
4	30	2	43.1	2.91	3.65	7.77	97.8	0.62	155.9
5	30	3	49.6	3.30	4.01	8.07	109.6	0.64	175.2
6	30	4	53.2	3.70	4.11	8.51	117.0	0.69	187.3
7	35	2	40.8	2.67	3.63	7.06	91.9	0.62	146.7
8	35	3	48.0	3.20	3.90	7.63	105.6	0.67	169.0
9	35	4	53.4	3.42	4.02	8.34	116.4	0.64	186.2

表4 ラボ用装置による連続式濃縮試験かん水の塩類組成濃度および純塩率

No.	脱塩水温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	塩類組成濃度 (g/kg)					計	純塩率 (%)
			NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	CaSO ₄		
1	25	2	122.6	6.01	9.45	28.57	1.11	167.7	73.1
2	25	3	136.2	6.93	9.92	31.64	1.24	185.9	73.3
3	25	4	149.9	7.54	10.22	32.90	1.31	201.9	74.3
4	30	2	109.7	5.55	9.39	30.43	1.06	156.1	70.3
5	30	3	126.1	6.29	10.36	31.62	1.13	175.5	71.8
6	30	4	135.3	7.06	10.60	33.34	1.23	187.5	72.1
7	35	2	103.8	5.09	9.33	27.65	1.06	146.9	70.6
8	35	3	122.1	6.10	10.02	29.89	1.18	169.3	72.1
9	35	4	135.7	6.52	10.38	32.69	1.15	186.4	72.8

表5 ラボ用装置による連続式濃縮試験かん水のイオン当量濃度

No.	脱塩水温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	イオン当量濃度 (eq./kg)						計
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	
1	25	2	2.10	0.07	0.18	0.60	2.95	0.01	5.91
2	25	3	2.37	0.09	0.20	0.68	3.32	0.01	6.65
3	25	4	2.63	0.09	0.20	0.71	3.63	0.01	7.26
4	30	2	1.86	0.07	0.18	0.63	2.73	0.01	5.48
5	30	3	2.18	0.08	0.20	0.67	3.12	0.01	6.26
6	30	4	2.34	0.09	0.21	0.71	3.34	0.01	6.70
7	35	2	1.76	0.06	0.18	0.58	2.57	0.01	5.15
8	35	3	2.09	0.07	0.19	0.63	2.98	0.01	5.98
9	35	4	2.35	0.08	0.20	0.69	3.32	0.01	6.65

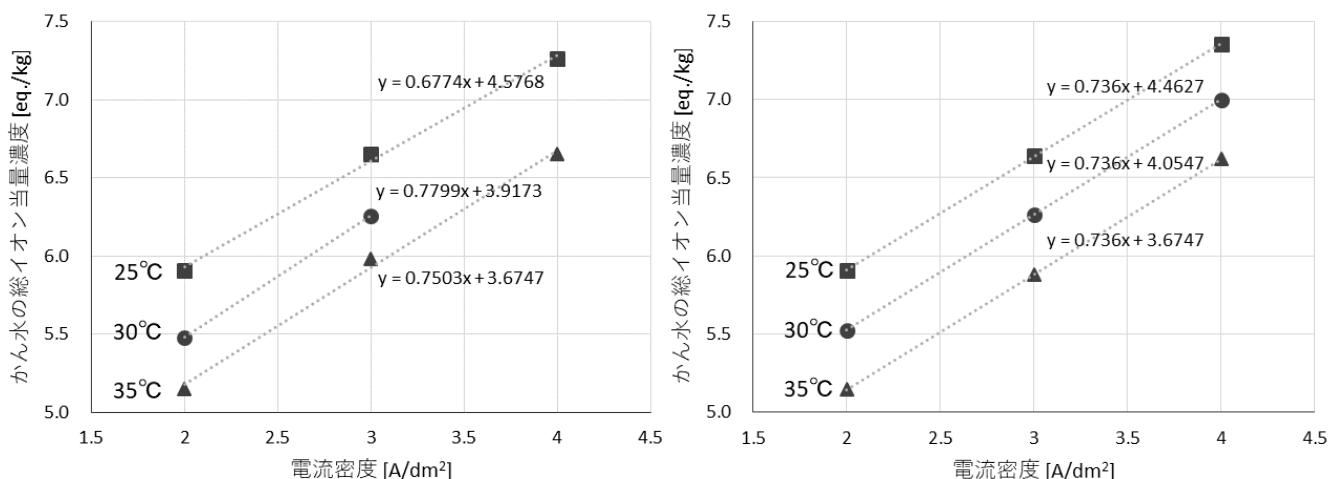


図5 かん水の総イオン当量濃度と電流密度の関係（左：生データ、右：整理したデータ）

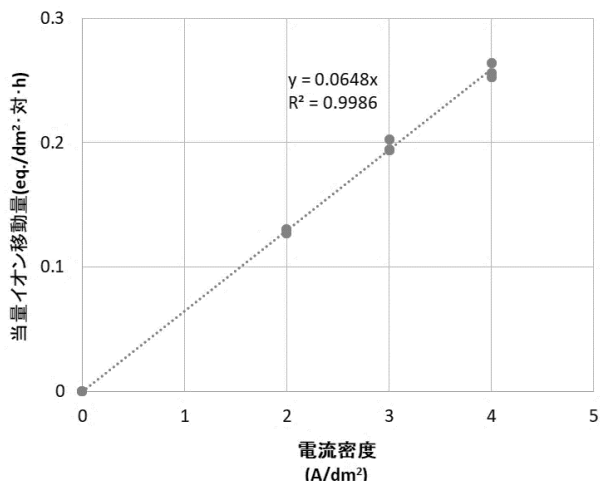


図6 当量イオン移動量と電流密度の関係

時の化学成分変化の測定を行った。かん水および脱塩液の各イオン濃度と脱塩率の相関を調べた。脱塩率とは、脱塩槽に入れた海水から塩分が除かれた割合を示したものである。

図7にかん水中のイオン濃度と脱塩槽の脱塩率の関係を示す。マグネシウムは、脱塩率5%時の約6.5g/kgから脱塩率20%になると約8.5g/kgに濃度が最大となり、脱塩が進むと濃度が徐々に低下した。カルシウムとカリウムについても似たような挙動を示し、脱塩率10%でいったん濃度が最大になり、脱塩率20%以降は漸減した。ナトリウムは、脱塩率が大きくなるにつれ、ゆるやかに濃度が高くなった。硫酸イオンについては、脱塩率10%でいったん濃度が下がり、脱塩率が上がるにつれて徐々に濃度が上昇した。このように、海水濃縮をどの程度まで行うかによって、かん水の化学組成が変化する。例えば、マグネシウム、カルシウム、カリウムを多く含んだかん水を利用したい場合には、脱塩率20%程度まで濃縮したかん水を利用すれば良い。陽イオン交換膜は非選択性膜を使用しており、ナトリウム以外のイオンの選択透過係数が高い特徴のある膜である。陰イオン交換膜は、1価選択透過性の膜なので、2価の硫酸イオンは透過が抑制されている。しかしながら、脱塩率が高くなり1価の塩化物イオンが少なくなると硫酸イオンが徐々に透過している。硫酸イオンはスケールである硫酸カルシウムの結晶を析出させるため、工程管理上なるべくかん水には入らないほうが好ましい。このため、海水濃縮運転の終点として硫酸イオン濃度がまだ大きく上昇しない、脱塩率40%で装置を停止するものとした。この場合、通常の海水の塩分は約3.5%であるので、脱塩水の塩分が約2.0%となった点で終了する条件である。

図8は、脱塩水のイオン濃度の変化を示している。ほとんどのイオンは、脱塩率が高くなるにつれて直線的に

濃度が下がるのに対して、硫酸イオンだけが、脱塩率が大きくなるにつれて濃度が上昇している。これは、陰イオン交換膜に1価選択透過性膜を使用しているため、2価の硫酸イオンが膜を透過することが難しく、イオンとともに水が膜を透過し、脱塩水量が減少するためと考える。

脱塩率が進むにつれ、脱塩水中のイオンが減少することから水の電気分解が起こりやすい状況になる。水の電気分解では、水素が発生すると共に、水酸化物イオンが発生し、アルカリ性のMg(OH)₂となる。この現象が生じると、アルカリ性に弱いイオン交換膜が溶けて孔を生じ、濃縮液と脱塩液が混ざることにより濃縮の効率が著しく低下する。この点からも高い脱塩率まで濃縮を行うのではなく、脱塩率40%で濃縮装置を停止させるほうが良い。

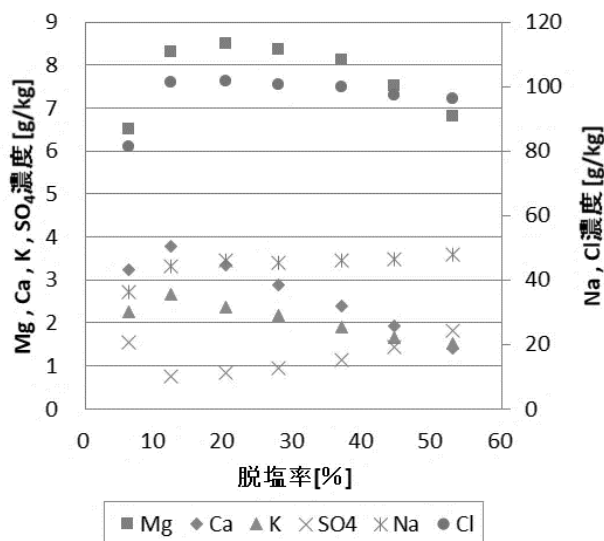


図7 バッチ式濃縮試験のかん水イオン濃度変化

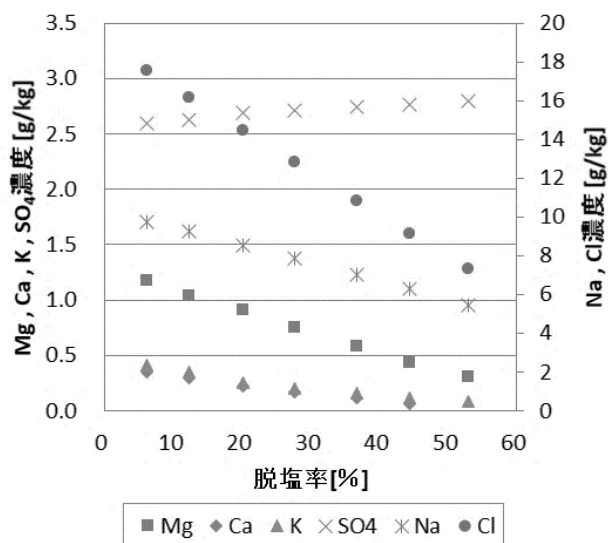


図8 バッチ式濃縮試験の脱塩水イオン濃度変化

その場合、脱塩率40%で脱塩水を入れ替えることになるため、頻繁に海水が必要となる。そのため、海が近く、海水が容易に採取できる場所で濃縮作業を行うのが好ましいと考える。

3-3 実証装置による実証試験

ラボ用装置を用いて基本的な運転条件を求めることが出来たので、これに基づいて実証装置の開発を行った。完成した装置を図9に示す。

同装置の構成として、AGC製有効面積5dm²イオン交換膜（無選択性陽イオン交換膜、1価選択透過性陰イオン交換膜）を150対スタックにセットした。また、実証試験の運転条件として、電極液（陽極）5%亜硫酸ナトリウム水溶液 50L、電極液（陰極）9.9%塩酸 20L+海水 30L、濃縮液として予め海水 50L、脱塩液として海水 1tをそれぞれの槽に準備した。各溶液は、電極液流量：0.9m³/時、濃縮液流量：2.0 m³/時、脱塩液流量：2.0 m³/時でそれぞれ循環させ、気泡を含まないようにした。

実証試験により、開発した装置は表6に示す特性を有することが確認された。これらは、目標としていた小規模製塩所が1日で使用するかん水150Lを、10時間で生産することが出来る能力を有することを示している。また150Lのかん水を濃縮するために必要な電力量は、約25kWhであり、1kWhの電気料を30円と仮定すると、750



図9 イオン交換膜法による海水濃縮装置

表6 イオン交換膜法による海水濃縮装置諸特性

生産かん水塩濃度	約20%
生産かん水量	約15L/時間
海水利用率	約40%
1tの海水から採れるかん水量	約60L
1tの海水を濃縮する電力量	約10kWh

円の電気代で濃縮することが可能である。従来のガスや灯油を用いた平釜での濃縮と比較して、エネルギーに関する大幅なランニングコスト削減が可能である。

実証装置を用いて得られたかん水の各イオン濃度の測定結果を表7に示す。ラボ用装置の結果と同様に、電流密度が大きくなると各イオン濃度が濃くなる傾向を示した。また、ラボ用装置の結果と比較をすると、同じ条件であればイオン濃度は高くなる傾向を示し、特に脱塩水温度25°C、電流密度3 A/dm²の時にイオン濃度の合計が232.9g/kgとなった。百分率に換算すると塩分23.29%になる濃いかん水が得られている。濃いかん水が得られるのは、晶析には有利であるが、これ以上高濃度になるのであれば、イオン交換膜間に塩の結晶が生じる可能性があり、故障の原因となるため注意が必要である。濃くなりすぎない条件で濃縮を行うのが好ましいので、電流密度3 A/dm²を運転条件とした。

実証試験により得られたかん水の塩類組成濃度および純塩率を表8に示す。純塩率は約75%となっており、ラボ用装置の結果と比較をして若干高い値となった。海水の純塩率は約77%であるので、これに近い値となった。一方、スケールの原因となる硫酸カルシウムの値は、最大1.43g/kgとなり、ラボ用装置の結果と比較をして高い値であった。この濃度ではスケールは発生しないと考えられるが、これ以上濃度が上昇する場合は生じる恐れがあるので、注意を要する。

表9には、実証試験で得られたかん水のイオン当量濃度を示す。ラボ用装置と同じ条件の結果と比較をして、高いイオン当量濃度であった。また、ラボ装置と同様に電流密度との相関があるので、得たいかん水濃度から電流密度を算出することが可能となる。

表10に、実証装置とラボ用装置の電荷移動量当たりの消費電力の比較を示した。ラボ用装置と比較をして実証装置の消費電力は、低い値となった。この違いは、イオン交換膜のメーカーが異なることや、イオン交換膜の大きさと組数が異なることによる諸条件の違いにより生じているものと考えられる。より大型である実証装置のほうが、電荷移動量当たりの消費電力が低いことから、効率の良いかん水製造が可能である。

実証試験でかん水を繰り返し生産したところ、安定的に装置を稼働させることが可能であった。また、試験終了後にスタックを解体してイオン交換膜を確認したところ、スケールの発生は認められなかった。

県内製塩企業の海水と、県内製塩企業の海水を蒸発させたかん水、実証装置で得られたかん水の化学組成を表11に示す。イオン交換膜を使用したかん水は、海水を加熱蒸発させたかん水と比較をしてカルシウムイオンを多

表7 実証装置のかん水イオン濃度

No.	脱塩水温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	イオン濃度 (g/kg)						
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	計
1	25	2	62.6	3.97	4.54	8.29	131.8	0.88	212.1
2	25	3	68.8	4.29	4.55	9.43	144.8	1.01	232.9

表8 実証装置のかん水塩類組成濃度および純塩率

No.	脱塩水温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	塩類組成濃度 (g/kg)					純塩率 (%)	
			NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	CaSO ₄		計
1	25	2	159.2	7.58	11.54	32.45	1.25	212.1	75.1
2	25	3	174.9	8.18	11.44	36.92	1.43	232.9	75.1

表9 実証装置のかん水イオン当量濃度

No.	脱塩水温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	イオン当量濃度 (eq./kg)						
			Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	計
1	25	2	2.72	0.10	0.23	0.68	3.72	0.02	7.47
2	25	3	2.99	0.11	0.23	0.78	4.08	0.02	8.21

表10 実証装置とラボ用装置の電荷移動量当たりの消費電力の比較

	脱塩水温度 (°C)	電流密度 (A/dm ²)	総イオン当量濃度 (eq./L)	採かん量 (L/dm ² ・対・h)	電荷移動量 (eq./dm ² ・対・h)	セル電圧 (V)	1対当たりの消費電力 (W/dm ²)	電荷移動量当たりの消費電力 (W/eq.)/dm ² ・h)
イオン交換膜による	25	2	8.49	0.0157	0.133	51.1	0.14	1.02
海水濃縮装置	25	3	9.43	0.0216	0.204	64.2	0.26	1.26
ラボ用イオン交換膜	25	2	6.57	0.0197	0.130	1.70	0.17	1.31
透析装置	25	3	7.40	0.0274	0.203	2.80	0.42	2.07

表11 県内製塩企業海水、かん水、実証装置試作かん水の比較

		イオン濃度 (g/kg)						
		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	計
県内製塩企業	採取した海水	10.58	0.44	0.39	1.28	19.0	2.86	3.5
県内製塩企業	かん水	64.50	2.61	0.69	7.86	116.2	13.31	20.5
海水濃縮装置	試作かん水	60.53	2.87	3.19	8.62	126.0	0.98	20.2

く含み、硫酸イオンは少ない。これは、硫酸カルシウムのスケールにより、かん水中からカルシウムが除去された後のためである。この結果より、当初目標としていた、カルシウム、マグネシウム、カリウムを多く含み、硫酸イオンを低減した、塩分約20%のかん水を、イオン交換膜による実証装置を用いて得ることが出来た。

3-4 晶析試験による塩の評価

ラボ用装置で生産したかん水を使用し、晶析試験を行った際の母液中イオン濃度の変化を図10に示す。

横軸は比重を示しており、水分を蒸発させ濃縮が進めば比重が大きくなる方向にイオン濃度が変化していく。ナトリウムイオン濃度は、比重1.20程度まで高くなり、そこから一気に濃度が下がる挙動を示す。これは、塩化ナトリウムが晶析していることを示しており、ボーメ度で約25度から急激に結晶が生じている。

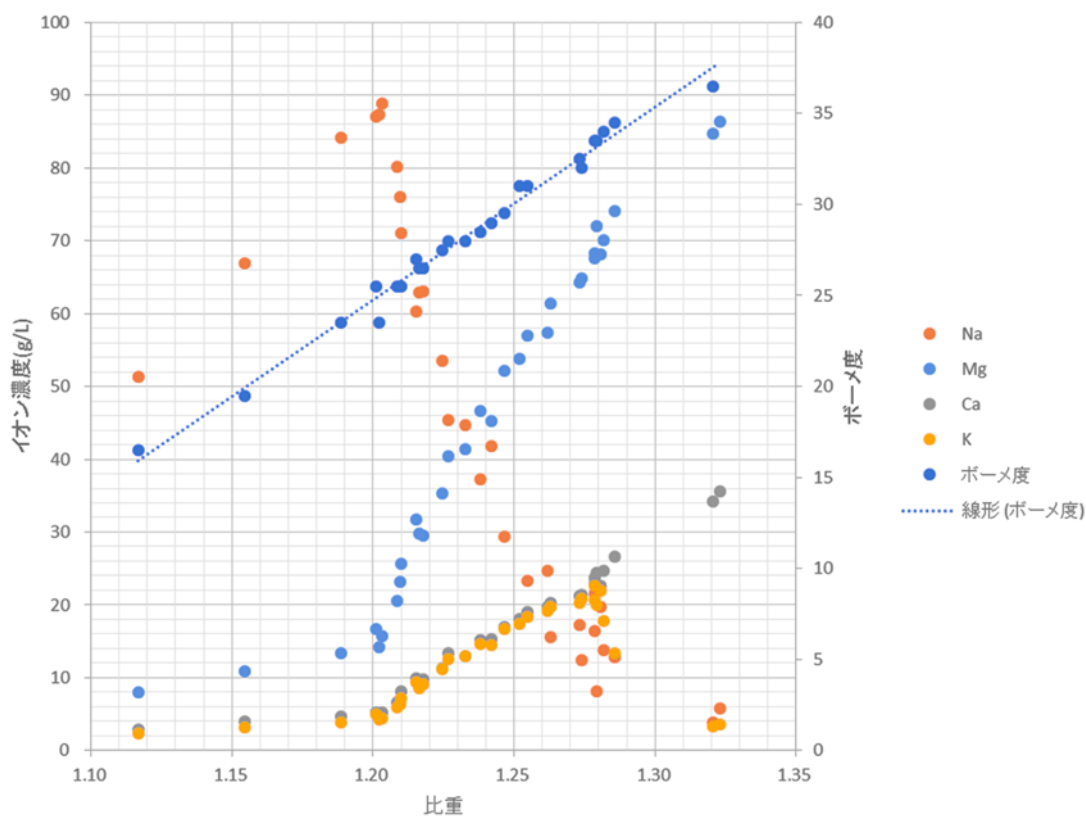


図10 ラボ用装置のかん水を用いた晶析試験におけるイオン濃度

表12 ラボ用装置での塩とその他の塩との比較

試料名	乾燥減量 (140°C) (%)	不溶 解分 (%)	(g/100g)							計
			Na	Mg	Ca	K	Cl	SO ₄		
イオン交換膜透析装置での塩	3.29	0.01	36.83	0.11	0.64	0.07	57.04	1.74	99.7	
県内製塩所 A	2.41	0.18	36.89	0.58	0.25	0.22	57.93	1.77	100.2	
県内製塩所 B	5.73	0.00	35.63	0.36	0.24	0.16	55.35	1.67	99.1	
県内製塩所 C	4.55	0.04	33.93	1.33	0.24	0.43	54.82	2.99	98.3	
塩事業センター 食塩	0.11	0.00	39.17	0.01	0.01	0.07	60.45	0.09	99.9	

ナトリウムの次にイオン濃度が大きく下がり始めるのは、カリウムである。比重1.25程度からカリウム濃度の上昇が緩やかになり、比重1.28程度からカリウム濃度は急激に下がる。塩化カリウムの結晶が生じることにより、このような濃度の変化が生じる。塩化カリウムの結晶は独特の苦みを有するので、塩中にあまり多くの塩化カリウムを含まないようにするには、晶析の終点を比重1.25程度、ボーメ約30度にする対応することが可能である。

マグネシウムとカルシウムは、イオン濃度が下がらないことから比重1.32程度までは結晶は生じない。実際の塩製品には、マグネシウムやカルシウムを含んでいるが、

これは、にがり塩の周囲にまとわりついたまま乾燥することで、塩に含有することになるためである。カルシウムは、炭酸カルシウムや硫酸カルシウムの粒子として存在する場合もある。

表12にラボ用装置のかん水を用いた塩とその他の塩との成分の比較を示す。県内製塩所(A-C)の塩と比較してマグネシウムとカリウムが若干少ないが、その他の成分については、概ね似たような化学組成を示した。マグネシウムとカリウムはにがりに多く含まれる成分であり、製塩工程のにがり切りによりコントロールされる。すなわち、晶析方法、にがり切りの方法を変更することにより、塩の化学成分の調整を行うことは可能であると考え

る。

したがって、実証装置を県内の製塩所で利用することにより、従来と同等の塩が生産でき、なおかつエネルギーの低減および安定的な生産が出来るようになるものとする。

4 まとめ

イオン交換膜法を利用して、県内製塩企業向けに、カルシウム、マグネシウム、カリウムを多く含み、硫酸イオンを低減した塩分約20%のかん水を生産するための海水濃縮装置の研究開発を行った結果、以下の知見が得られた。

- ①イオン交換膜（無選択性陽イオン交換膜、1価選択透過性陰イオン交換膜）を150対使用し、県内の小規模製塩企業が1日で使用するかん水150Lを生産できる能力を有する海水濃縮装置を開発し、試作を行うことが出来た。
- ②実証装置を用いて得られたかん水は、海水から水分を加熱蒸発させたものよりもカルシウム、マグネシウム、カリウムを高い割合で含み、この時のかん水純塩率は約75%である。
- ③実証装置を用いて得られたかん水中の硫酸イオンは、低い濃度となり、イオン交換膜間等にスケールなどの発生は認められなかった。
- ④実証装置を用いることで、塩分約20%のかん水を生産することが可能であり、海水1tを濃縮する電力量は約10kWhである。また、約4時間で60Lのかん水を得ることが出来、装置を10時間稼働させることで、小規模製塩所が使用する1日あたり150Lのかん水を得ることが可能である。
- ⑤ラボ用装置で生産を行ったかん水を使用して晶析試験を行った結果、県内製塩所の塩と比較して同様な化学組成の塩を得ることが出来た。晶析工程やにがり切りの条件を管理することで、実証装置を用いて従来と同等の塩が生産でき、なおかつエネルギーの低減および安定的な塩の生産が出来る。

なお、この研究報告は、平成29,30年度ものづくり基盤技術強化支援事業（沖縄県事業）「沖縄県内製塩企業向け多品種変量製塩装置を実現する為のイオン交換膜法による海水濃縮システムの開発」（2017技018）で行った内容の一部である。

謝辞

県内に最新の製塩技術をご指導いただきました故 長谷川正巳博士に多大なる感謝を申し上げます。先生のご

指導により県内製塩技術が発展するよう、今後も研鑽を進めます。

イオン交換膜透析装置についてご指導いただきました塩事業センター海水総合研究所の皆様にご感謝申し上げます。

株式会社高江洲製塩所 高江洲優様に研究で使用する海水を提供いただきました。また、有限会社ティード・サイエンス 松村敦様にイオン交換膜透析装置の現場試験にご協力いただきました。この場を借りて御礼申し上げます。

また、ものづくり基盤技術強化支援事業の事務局である沖縄TLO 大城朋様、国吉和男様のご指導に感謝致します。

参考文献

- 1)「塩」－屋我地マースを見直す－,1991,名護博物館
- 2)塩試験方法第4版,2013.9,公益財団法人塩事業センター
- 3)杉田静雄,日本海水学会誌,39,357(1986)

Research and development of seawater concentration through ion exchange membranes for salt producers in Okinawa

Eijiro NAKAMURA, Takeshi MIYAGI*¹ and Hiroko YAMADA*²

Okinawa Industrial Technology Center

*¹ Membrane Technology Co.,Ltd

*² Former affiliation : Membrane Technology Co.,Ltd

To enable stable and efficient production of brine water at salt producers in Okinawa, we conducted studies on the seawater concentration through ion exchange membranes and created a device that enables efficient production of brine water at a salt concentration of approximately 20%. The brine water produced using this device contained large amounts of calcium, magnesium, and potassium, and small amounts of sulfate ions, causative substances of scale formation, as required by salt producers in Okinawa. Thus, salt comparable with conventional sea salt was able to be produced from brine water using the device, enabling stable salt production with reduced energy.

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。