

水の脱塩処理

Desalination Process in Water Treatment

山 辺 武 郎*

Takeo YAMABE

脱塩法を淡水化と高度脱塩とに分類した。淡水化は塩水を淡水とする方法である。汚水排水等を含めた海水淡水化には多段フラッシュ蒸留法が最も有望で、brackish water の淡水化はイオン交換膜電気透析法、逆浸透法などが有力である。高度脱塩のうち、殺菌を伴う脱塩には蒸留法を用いる必要があり、純水の製造にはイオン交換樹脂法を必要とするが、とくに超純水などの高純度の水にはその方法のうちで混床脱塩法を用いねばならない。

1. ま え が き

水処理の中で、脱塩技術は最も困難な技術の一つである。一般にある特定の成分あるいはイオンを除くのは比較的容易であるが、ナトリウムイオン、塩素イオンなど普通のイオンを含んでいる塩分の多い水から、これらのイオンを除くことは容易でない。

従来このように塩分の多い水から塩分を除く唯一の方法として蒸留法が考えられたが、高価な方法であるので蒸留水を造るような場合を除いては実施されなかった。

しかし、最近のこの方面の進歩は事情を一変させた。ほとんど H₂O そのものに近い高純度の水の製造がイオン交換樹脂を用いて工業的に実施されている。また従来の海水の淡水化など高価で実現は無理であろうという見通しに反して、約 10 年にわたる辛抱強い研究によって蒸留法をとにかく工業化の見通しの立つコストに近づけさらにイオン交換膜電気透析法、逆浸透法、冷凍法など有望な方法をぞくぞく登場させた。

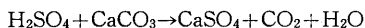
脱塩による公害対策がこのような事情のもとで考慮されることは幸いといわねばならない。以下これらの脱塩法について簡単に解説するが、公害対策のどのような場合にも解決策を見いだすことは可能であろう。

2. 公害対策としての水処理

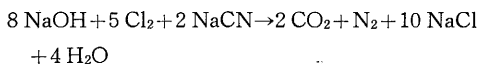
水処理を公害対策として見ると、次の二つの場合が考えられる。

- (1) 有害成分の除去
- (2) 脱塩

有害成分の除去は、害を与えると考えられる成分、たとえば酸、有機物あるいはシアニオンなど有毒成分を除くことで、酸（硫酸）を除くために石灰石で中和し¹⁾



シアニオンを除くのに、アルカリ性で塩素を吹きこみ炭酸ガスと窒素として除くことなどがある²⁾。



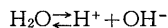
脱塩は溶解しているイオンそのものは害はないが、濃度が大であるために害を招くものを除くことである。

3. 脱塩法の分類

水の塩分濃度の表示方法は普通は ppm (百万分の一) の単位を用いる。したがって 1% は 10,000 ppm である。しかし水の純度が上がるとこの表示方法は適当でなく、比電導度ことに比抵抗で表わすことが多い。

たとえば、海水の濃度は約 35,000 ppm (3.5%) である。しかし各地ではこれより塩分は希薄であるが、なお用水としては使用できない水がある。塩分の大である水を総称して塩水 (saline water) というが、この希薄塩水は brackish water といっている。これらの塩水の濃度を小にして用水として使用しようとした水を淡水 (fresh water) という。

純度の高い水の名称と比抵抗との関係はとくにはっきりとした境界はつけにくい。純水 (pure water) は、 $5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ (オーム・センチ) 以上、超純水は $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上と考えられる。電導度水 (conductivity water) は純粋の H₂O と考えられる水で、この場合も



上式のように電離しているので電導度があり、約 $1.8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ を示す。なお、従来純水を蒸留水 (distilled water) といったことがあるが、今日では蒸留水は水を蒸留して脱塩と同時に殺菌を行なった水を示し、比抵抗ではたかだか $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度しかない。

さて、脱塩法を大別すると次の二つになる。

- (1) 淡水化
- (2) 高度脱塩

淡水化はすでに述べたように、塩水の濃度を小として数百 ppm 程度の用水としたもので、一般には海水淡水化といい、最近ようやく識者の注目を集めて来たものである。

高度脱塩は淡水化と区別する意味でここに用いたが、蒸留水や純水を得る操作であり、その目標は少なくとも数十万 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の純度の水を考えている。普通の公害対策とは直接結びつかないようであるが、たとえば放

* 東京大学生産技術研究所第 4 部

射能の除去などに対しては、この方法を必要とすることがある³⁾。

海水淡水化の方法を大別すると

- (1) 蒸留法
- (2) 膜 法
- (3) 冷凍法
- (4) その他の方法

とすることができる⁴⁾⁵⁾。これらの方法については、次節以後解説をするが、どの方法も塩水を淡水にすると同時に一方では必ず原水よりも濃度が大である塩水を得るわけで、とくに公害対策の場合は、同時に濃縮塩水の処置を考える必要があることはいうまでもない。

高度脱塩は一般に純水の製法として次のように分類できる。

- (1) 蒸留法
- (2) イオン交換樹脂法
 - (A) 複床式脱塩法
 - (B) 混床式脱塩法

しかし蒸留法を純水の製造を目的とすることは希である。イオン交換樹脂法には複床式脱塩法と混床式脱塩法とがあり、前者は純水の純度は劣るが経済的であり、後者は超純水などとくに高純度の純水の製造に供せられる。

4. 蒸 留 法

蒸留法(distillation process)には次の4種の方法がある。

- (1) 多段フラッシュ蒸留法
- (2) 長管縦型蒸留法(LTV法)
- (3) 蒸気圧縮蒸留法
- (4) 太陽熱蒸留法

多段フラッシュ蒸留法(multistage flash distillation process)の原理を図1に示す。予熱され蒸気で加熱された海水はまず第1段の蒸留室で蒸発がおり、生じた蒸気は海水を予熱して凝縮し淡水となる。次に海水は真空度の高い第2段の蒸留室で蒸発がおり、生じた蒸気は同様に海水を予熱し凝縮して淡水となる。以下これをく

り返して淡水と濃縮かん水とを別々に採取する。図の段数は4段であるが、試験プラントでは36段の装置が用いられている。

長管縦型蒸留法(long tube vertical distillation process)はLTV法と称し、多重効用かん蒸留法の1種である。この方法は一つの蒸留かんで発生した蒸気を真空度を高くした次の蒸留かんの加熱に用いると同時に凝縮させる装置で、LTV法は加熱管の内部を予熱された海水が蒸気と平行にフィルム状に落下し、落下溶液の7~8%を蒸留凝縮して淡水とする方法である。

蒸気圧縮蒸留法(vapor compression distillation process)は自己発生蒸気を加圧する方式で、1例をあげると2重効用かんの第2段蒸留かんの蒸気を圧縮機で断熱圧縮して第1段蒸留かんの加熱に用いる。

太陽熱蒸留法(solar distillation process)は温室の形をした蒸留器の底を海水が流れ、太陽熱で蒸発した水を天井のおおいの内面に凝縮させて淡水として集める方法である。太陽熱はエネルギー原価が最も安い、大きな面積を要し、かつ天候に左右される不利がある。

5. 膜 法

膜法(membrane process)として次の3種をあげよう⁶⁾。

- (1) 電気透析法
- (2) 逆浸透法
- (3) オスミオニシス法

膜を通してイオンあるいは溶液が透過する場合の駆動力は電位差、圧力差、濃度差の三つと考えられ、電気透析法は電位差、逆浸透法は圧力差、オスミオニシス法は濃度差により脱塩する方法と考えられる。

イオン交換膜(ion-exchange membrane)はイオン交換樹脂(ion-exchange resin)を膜状にしたものであり、その最大の特長はとくに異符号イオンに対し選択透過性(permeability)を示すことである。陽イオン交換膜は陽イオンを選択的に透過し、陰イオンはほとんど透過せず、逆に陰イオン交換膜は陰イオンを選択的に透過する。

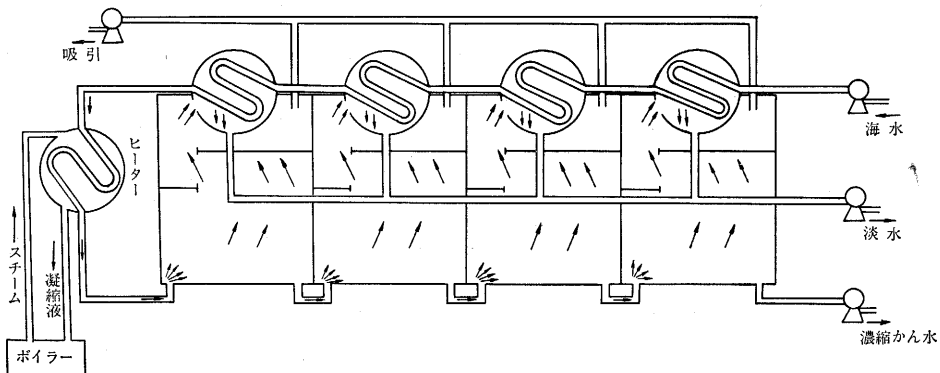


図 1 多段フラッシュ蒸留法原理図

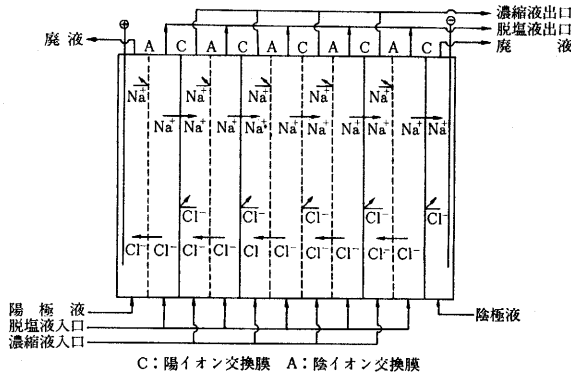


図 2 イオン交換膜電気透析法の原理

イオン交換膜電気透析法 (ion-exchange membrane electro dialysis) の原理を図 2 に示した。陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に多数並べて多室電気透析そうをつくり、塩水を供給しながら両端の電極に直流電圧を加えると、イオンの電位差による移動と膜における選択的透過と相まって、交互にイオンの濃縮される濃縮室とイオンの希釈される脱塩室が生じることによる。

イオン交換膜電気透析における濃度分極現象は膜中と溶液中のイオンの輸率が異なることによって生じる。膜液界面には機械的に十分かきまぜの行なわれない境膜があるが、陽イオン交換膜の陽極側の境膜では、たとえば、塩化ナトリウムするとき、溶液中ではナトリウムイオンの輸率が0.4、膜中の輸率が0.9程度であるので、ある電流密度以上ではイオン空乏層が生じる。これが濃度分極現象でこの電流密度を限界電流密度といい、その結果電流は小となり電気抵抗が大となる。塩化ナトリウムの場合、陰イオン交換膜よりも、陽イオン交換膜の方が分極しやすい。

濃度分極現象が進むと、膜によっては中性かく乱現象が起こる。これは水の電離が起こり、陽イオン交換膜では水素イオン、陰イオン交換膜では水酸イオンが透過す

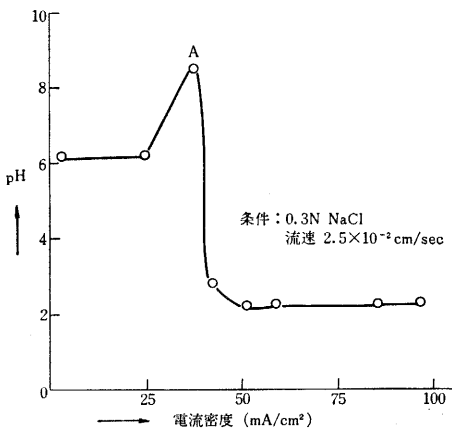


図 3 多室電気透析そうの脱塩室における電流密度と溶液 pH との関係

る現象である。筆者らはこの現象についてくわしく研究し⁷⁾、一般に中性かく乱現象は陰イオン交換膜において生じやすく、その結果脱塩液は酸性に、濃縮液はアルカリ性となることが多いことを確かめた。たとえば電気透析そうにおける脱塩液の pH の変化は、図 3 に示すように陽イオン交換膜の限界電流密度をこえた A 点で一度脱塩液はアルカリ性となるが、その後陰イオン交換膜の限界電流密度を越えるとともに、そのはげしい中性かく乱現象のため脱塩液は酸性になることがわかった。

イオン交換膜電気透析は brackish water の脱塩に最適である。筆者らは本誌速報に示したように、公害対策としての立場より脱塩の要領を応用して酸性河川水から脱酸の研究を行なった。

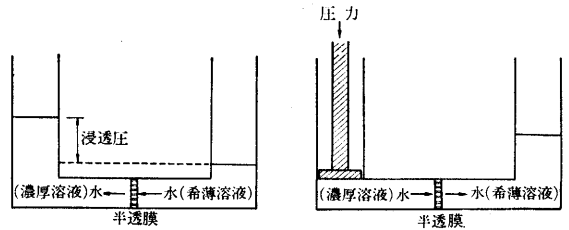


図 4 逆浸透法の原理

逆浸透法 (reverse osmosis)⁸⁾ は膜のもう一つの重要な用途である。半透膜は溶質を通さないで図 4 の左のように水は浸透により希薄溶液から濃厚溶液に移る。その浸透圧に打ち勝つように圧力を濃厚溶液から希薄溶液に加えてやると図の右のように塩水 (濃厚溶液) が脱塩される。

逆浸透法では酢酸セルロースにアセトンと過塩素酸マグネシウムなどを加え成形した膜が脱塩率と水の透過率がよいので注目されている⁹⁾¹⁰⁾。

オスミオニシス法 (osmionisis) は図 5 に示すように、陽、陰イオン交換膜を交互に 4 枚並べ、両端の室に濃厚塩水、中央の 3 室に希薄塩水を供給すると、両端の濃厚

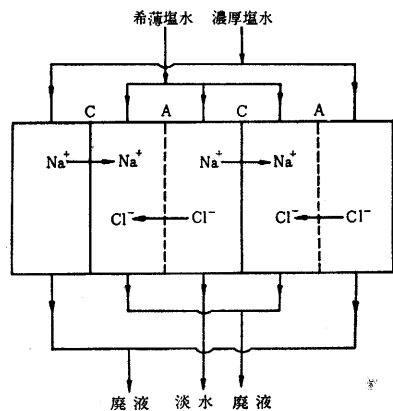


図 5 オスミオニシス法の原理

水溶液から拡散によって、その内側の室にイオンが移動し、図のように真中の室が脱塩される方法である¹⁴。

6. 冷凍法およびその他の方法

塩水を冷すと塩分の少ない水が晶出する。この水から淡水が得られる。これが冷凍法 (freezing process) の原理である。

普通に行なわれる冷凍法は冷媒を用いる方法である。ブタンのような低沸点の冷媒を液状として塩水と直接接触させ、これを蒸発させると塩水から気化熱を奪うので、冷却されて水と濃縮塩水とが混合したスラリーとなり、ついで水を分離して淡水とする。

その他の方法として、種々考案されているが、ここではイオン交換樹脂を用いる方法について述べる。

次節で述べるイオン交換樹脂脱塩法を塩水の淡水化に用いるのは、一般には有利ではないが、とくに塩素イオンの選択性的大である弱塩基性陰イオン交換樹脂に弱酸性陽イオン交換樹脂を併用して brackish water を脱塩する方法がある¹²。

イオン交換樹脂が溶液と接触するとイオン交換が起こると同時に溶液が浸透する。しかし樹脂の固定イオンのため、浸透溶液のイオンは排除され、外部溶液にくらべて浸透溶液のイオン濃度は小である。この現象をイオン排除 (ion exclusion) という¹³。

筆者らはイオン排除を利用した塩水の淡水化法を発表した。¹⁴イオン交換樹脂粒を塩水と接触させたのち、遠心分離機にかける。3000 rpm で間隙水が除かれるが、この溶液の濃度は外部溶液と同じである。しかし、さらに 6000 rpm 以上になると樹脂の浸透水がしぼり出される。この塩水は、イオン排除により濃度は低下している。12000 rpm で 1200 ppm の塩化ナトリウム溶液が約 70% 脱塩され、400 ppm 程度の淡水となって出てくる。

7. 純水の製法

純水の製法として蒸留水の製法は省略してイオン交換樹脂法の複床式脱塩法と混床式脱塩法について述べる¹⁵。

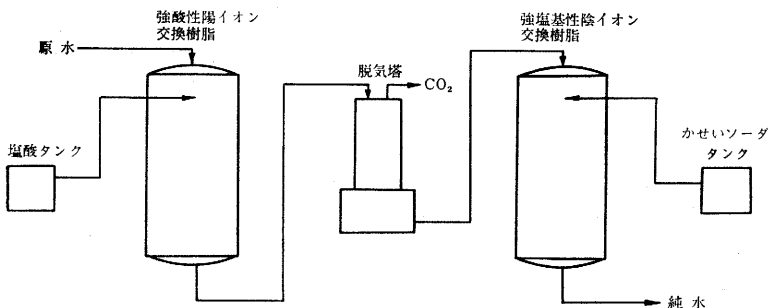


図 6 複床式脱塩法

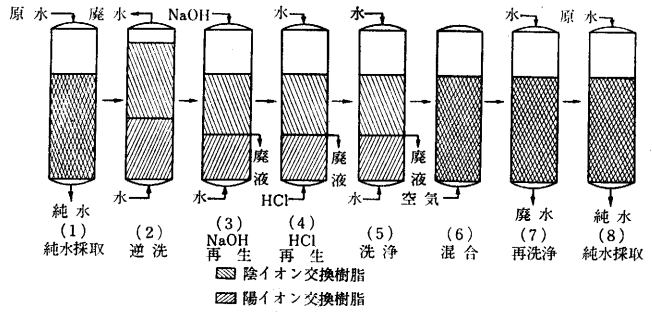
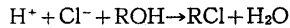
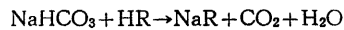
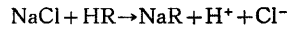


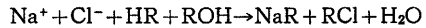
図 7 混床式脱塩法における再生方法

複床式脱塩法 (double bed deionization process) の工程を図 6 に示した。原水を水素形陽イオン交換樹脂と水酸形陰イオン交換樹脂とに直列に通して脱塩する方法である。水素形陽イオン交換樹脂により原水の金属イオンは、すべて水素イオンとなる。また陰イオンに炭酸水素イオンがあると炭酸となり、これは脱気塔で炭酸ガスとして除く。ついで残った酸は水酸形陰イオン交換樹脂によりすべて H₂O となる。



ここに R は樹脂固定イオンを表わす。再生は陽イオン交換樹脂では塩酸、陰イオン交換樹脂はかせいソーダで行なうのが普通である。

混床式脱塩法 (mixed bed deionization process) は水素形陽イオン交換樹脂と水酸形陰イオン交換樹脂とを一つのカラムに混合して脱塩する方法である。



混床式脱塩法の再生方法を図 7 に示す。まず原水を下から上に流し(逆洗という)、密度の大である陽イオン交換樹脂と密度の小である陰イオン交換樹脂とに分離し、図のように陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂を別々に再生し、ついで混合して再生を終わる。

混床式脱塩法で得た水の純度は良く、超純水はこの方法によってのみ得られる。しかし再生が不十分でかつやっかいであるので、あまり高純度の水を要求しない場合は、経済的かつ再生の容易な複床式脱塩法が広く行なわれる。

8. むすび

以上公害対策を念頭におきながら種々の脱塩法について解説した。

海水淡水化としては、今日では多段フラッシュ蒸留法が最も有望視され、最近建設される大規模の装置はほとんどこの装置である。現在のコストは 100 円/t 程度であるが、将

来は少なくとも 60 円/t となるだろうと考えられている。一方水道水などは水源の確保の困難のためにコスト高となるし、また需要の増大に追いつけるかどうか疑問である。したがって水資源の確保の意味で海水淡水化の研究の完成は大いに意義があり、また当然のことながら同時に、塩水の脱塩に公害対策を結びつけることができる。

膜法による淡水化は今日でも 4000 ppm 以下の brackish water の淡水化では最も有望な方法と考えられ、将来は逆浸透法に適した膜の開発などによる飛躍的な発展も不可能ではない。わが国ではイオン交換膜電気透析を用いた海水の濃縮を利用する製塩は、専売法の下ですでに工業化に成功し、将来は全額輸入に頼っている工業塩の一部も自給できる見通しである。この技術はそのまま僅かの補正で脱塩法に導入できて、brackish water の脱塩、特殊な地域たとえば船、島などにおける海水の脱塩、移動可能な小型の装置などはこの方法によるのが有利であろう。

高度脱塩すなわち純水の製法は、今日では確定されている方法である。塩水を直接高度脱塩するのは不利で、数百 ppm 以下の水すなわち淡水から純水を得るのが普

通の方法である。公害対策においても放射能除去など特別の目的には欠くべからざるものといえる。

(1967 年 11 月 27 日受理)

参考文献

- 1) 松田俊治, 田島榮作, 大浦勝, 田中偉介, 工業用水. 1967, No. 106, 26 (1967.7).
- 2) 富士化水工業(株), 工業用水. 1966, No. 91, 73 (1966.4).
- 3) 石原健彦, 杉本仙市, 用水と廃水. 3, 141 (1961).
- 4) 角田吉雄, 用水と廃水. 6, 37 (1964).
- 5) 岡俊平, 海水誌. 19, 302 (1966).
- 6) 山辺武郎, 海水誌. 19, 311 (1966).
- 7) T. Yamabe, M. Senō "Concentration Polarization Effect in Ion-Exchange Membrane Electrodialyses" 2nd European Symposium on Fresh Water from the Sea. Athens, (1967.5.9).
- 8) 石坂誠一, 化学工業資料. 33, 269 (1967).
- 9) C. E. Reid, E. J. Breton, J. Appl. Polym. Sci. 1, 133 (1959).
- 10) S. Loeb, J. W. McCutchan. I & EC Product Rev. Dev. 4, 114 (1965).
- 11) G. W. Murphy, Ind. Eng. Chem. 50, 1181(1958).
- 12) R. Kunin, B. Vassiliou, I & EC Process Des. Dev. 3, 404 (1964).
- 13) 山辺武郎, 工化. 61, 774 (1958).
- 14) 鈴木喬, 妹尾学, 山辺武郎, 日化. 86, 1278 (1965).
- 15) 清水博「イオン交換樹脂」 p. 243~264, 共立出版, (1957).

東京大学生産技術研究所報告刊行予告

第 18 卷 第 3 号

鈴木 弘・橋爪 伸・矢吹 豊 著
市原 幸 則・中島 聰・剣持 銈 治

(英 文)

STUDIES ON THE FLOW STRESS OF METALS AND ALLOYS

金属の塑性変形抵抗の研究

金属材料の変形抵抗は塑性加工の基礎データとして欠くべからざる重要なものである。しかし従来は諸研究は主として常温範囲にとどまり、熱間加工温度まで測定したものは少数の一般鋼種のみで、それ以外はまとまったデータはまだない。高温における材料の変形は複雑な挙動を示し、その測定に多くの困難が伴うからである。

筆者らは変形抵抗の重要さに着目し、特にこの測定に適した試験機を製作し、このような測定方法に伴う多くの問題を明らかにすると共に、広く実用されている材料(非鉄金属 21 種, 鋼 49 種の計 60 種)について 0.1~650 sec⁻¹ の範囲のひずみ速度と各材料の熱間加工までの温度範囲について変形抵抗を測定し、それらの挙動を究明するとともに、結果を塑性加工技術の基礎資料として使用するのに便利な形のデータシートとしてまとめたものである。

(1968 年 2 月末日発行予定)

第 19 卷 第 12 号 正 誤 表 (12 月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
5	左	29	本 文	, そして減少は	, そして減少は
"	"	31	"	と (108) の二	と (108) の
7	"	下 4	"	昭和 65 年には, 労働	昭和 65 年に, は労働
38	右	下 8	筆者紹介	工博削除	工博