

海水凍結による製塩に関する実験的研究

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 水産大学校
	公開日: 2024-10-11
	キーワード (Ja):
	キーワード (En): Salt production; Freeze concentration; Seawater; Pool freezing; Forced convection freezing
	作成者: 渡邊, 敏晃, 中村, 誠, 太田, 博光
	メールアドレス:
	所属:
URL	https://fra.repo.nii.ac.jp/records/2012063

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.



海水凍結による製塩に関する実験的研究

渡邊敏晃^{1†}, 中村 誠², 太田博光¹

Experimental Study on Salt Production by Freezing Seawater

Toshiaki Watanabe, Makoto Nakamura and Hiromitsu Ohta

Abstract : In Japan, mainly method of production of salt is two species at present, one is ion exchange membrane method, another is sun breaching method. Ion exchange membrane method has advantages as follows; large-scale production, short processing time, labor saving, by mechanizing all process. All process have carried out indoors, its lot area is small, this method is not affected by weather conditions. Disadvantage is that this method strongly depends on electric energy. Sun breaching method has advantages that this method can directly use solar energy as natural energy without energy exchange. Disadvantage is that small-scale production, long processing time, high cost, by not mechanizing all process. In this method, partial process have carried out outdoor, therefore, this method is affected by weather conditions, and production is unstable. This method require many man power and large lot area. We consider that introduction of technology of freezing into process of salt production. That is freeze concentration. Repeatedly freeze concentration reaches high concentration of seawater. In this study, process of concentration of seawater is focused on production of salt. Experiments on freeze concentration of seawater carried out in the both case of pool freezing and forced convection freezing. The aim of study is to discuss on efficient method of concentration of seawater using freezing.

Key words : Salt production, Freeze concentration, Seawater, Pool freezing, Forced convection freezing

緒 言

現在、日本における塩の精製は二種類の 방법이主流である。一つはイオン交換膜製塩法、もう一つは天日製塩法である¹⁾。前者の利点は全製塩工程が機械化できるため、短時間で大量生産でき、人手も少なくてよい。また全工程を室内で行うことも可能で敷地面積も小さくすることができ、天候に左右されず安定生産できる。欠点は製法上、全面的に電気エネルギーを必要とすることである。後者の利点は天日という自然エネルギーを直接的に使用することである。欠点は全製塩工程が機械化できないため、人手・敷地を要するとともに長時間で少量生産となり、商品コストが高いこと、工程の一部は屋外で行われるため、天候が悪いと製塩できず、生産量に安定性がないことである。これ

らのことにより現在は、塩の約8割がイオン交換膜製塩法により精製されており、昔ながらの天日製塩法で約1割の塩が精製されている¹⁾。ここで今回、これらと異なる製塩方法として、製塩工程に冷凍技術を取り入れ、凍結濃縮技術を用いた製塩を試みた。海水は冷凍させると海水中の水分のみが凍結し、塩分を含まない氷と、塩分濃度の高くなった海水に分離することが出来る。海水の冷凍を繰り返すことにより、塩分濃度の非常に高くなった海水を取り出して製塩する。現在、この凍結濃縮技術は工業排水の減量化、飲料の減量化に使われている^{2, 3)}。製塩に凍結濃縮を取り入れる利点はイオン交換膜法同様で製塩工程のほとんどが機械により行われ、人手、敷地を要せず、短時間で大量生産が可能である。また、屋内での実施が可能のため、天候に左右されず安定した生産を実現できる。欠点は現段

1 水産大学校海洋機械工学科 (Department of Ocean Mechanical Engineering, National Fisheries University)

2 水産大学校水産学研究科 (Graduate School of Fisheries Science, National Fisheries University)

〒759-6595 下関市永田本町2-7-1 (2-7-1 Nagata-honmachi, Shimonoseki 759-6595)

† 別刷り請求先 (corresponding author): watanabe@fish-u.ac.jp

階において冷熱が高熱よりも費用がかかり商品として高くなることが挙げられ、現段階では、イオン交換製塩法、天日製塩法より、実用性は非常に少ないと考えられている⁴⁻⁶⁾。ただし、これら冷熱の高コストは近年の新エネルギー革新による冷熱開発により、低コスト化の波が押し寄せようとしている。本研究ではこれらの背景を踏まえ、海水凍結による製塩に着目した。特に、この製塩法で一番重要となる海水濃縮工程に着目する。海水凍結を繰り返し、効率のよい海水濃縮方法について検討する。

実験装置および方法

本研究ではプール凍結と循環凍結の2種類の実験を行った。プール凍結とは容器に海水を貯めた状態で凍結を行ない、循環凍結とは海水をポンプにより循環させ、強制対流を起こした状態で凍結を行なうものである。Fig.1に代表して循環凍結の場合の実験装置系統図を示す。冷却水循環装置（クールエース，CA-1110A型，東京理化機器株式会

社製）と銅製のU字パイプ（外径15mm，長さ600mmの銅パイプを加工，これが凍結面となる）を耐寒ホースにより繋げた閉ループ方式である。U字パイプは凍結させる海水を満たした凍結タンク（プラスチック製，縦75mm，横170mm，深さ55mm）にセットされる。循環用のポンプが設置され，吸込みにより発生する循環で凍結タンク内の海水を攪拌するとともに，吐出した海水をU字パイプ上部に吹きかけるように調整した。プール凍結の場合は強制循環ポンプが存在しないだけである。

冷却水循環装置の設定温度は -20°C とし，まず海水タンク内の海水を90分凍結させる。その後，タンクに残った海水と凍結面にできた氷を分離し，それぞれ質量・体積を測定して海水密度を算出する。測定には海水濃度屈折計（サリニティ，S/Mill-E，株式会社アタゴ製，測定範囲0～100‰，測定精度 $\pm 1\%$ ）とメスシリンダー，電子天秤を併用した。たとえば濃縮前の質量1015.0g，体積1000.0 cm^3 であった海水が90分の凍結により，質量1010.1g，体積993.90 cm^3 へと変化する。同時に海水濃度屈折計も使用し

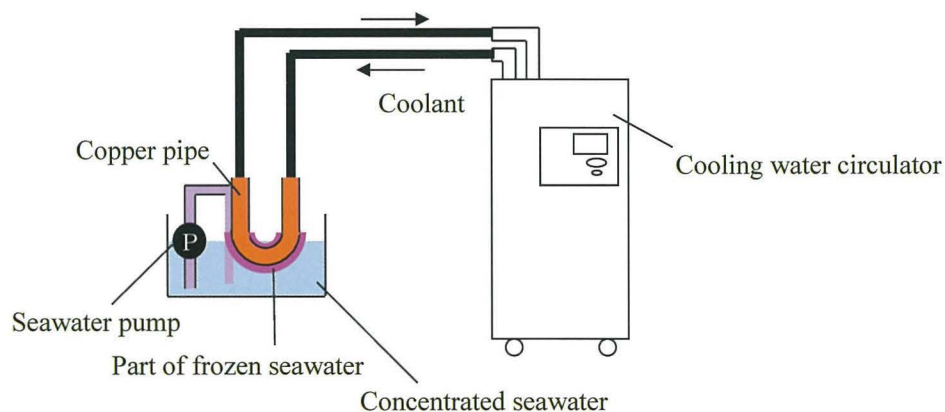


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus in the case of forced convection freezing

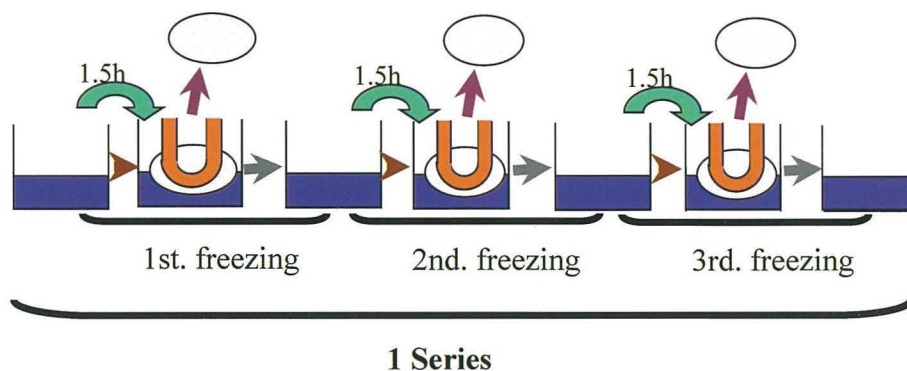


Fig. 2 Schematic diagram of experimental method

て塩分濃度をチェックする。このとき形成された氷の性状は光沢をもつ白濁したものであった。本実験ではこの工程を1回凍結と呼ぶ。次に、1回凍結で残った濃縮海水を使用し、同様に凍結、分離、測定を行う。これを2回凍結と呼ぶ。本実験は、プール凍結では3回凍結、循環凍結では5回凍結まで行い、1回凍結から最終凍結までの一連の工程を1 Seriesと呼ぶ (Fig.2参照)。

なお、本実験に用いた海水は水産大学校棧橋において採取したもので、海水密度は $1.015 \sim 1.016 \text{ g/cm}^3$ である。

実験結果と考察

プール凍結と循環凍結

Fig.3～6にプール凍結でのそれぞれ設定温度を -5°C 、 -10°C 、 -15°C 、 -20°C とし、凍結回数と海水密度の変化を示す。全てのグラフにおいて海水密度は凍結回数に相関せず、ばらつきが見られる。また、凍結させることで海水密度が減少し、残った海水が希釈されている場合もある。特に -20°C のグラフでは、2回凍結、3回凍結でのばらつきは、他温度のグラフに比べ大きく、3回凍結ではすべて希釈されている。Fig.7に循環凍結で -20°C における凍結回数と海水密度の変化を示す。Fig.6と比べ、ばらつきはなく、安定して濃縮されている。凍結回数に比例して海水密度は増加している。また海水が濃縮されずに、海水密度が減少することはない。

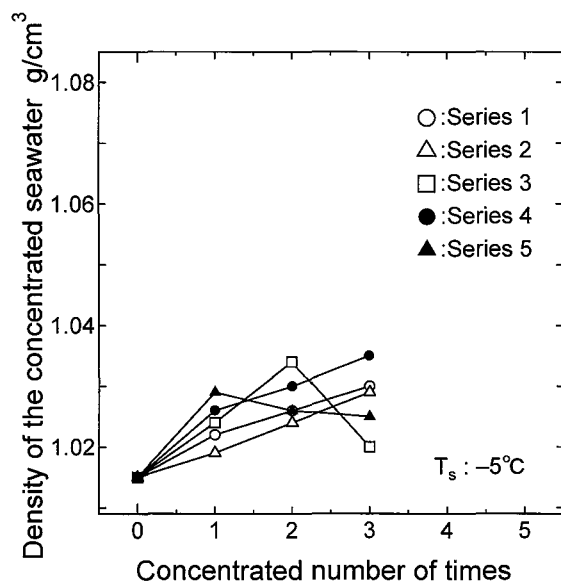


Fig. 3 Density of the concentrated seawater history (pool freezing $T_s = -5^\circ\text{C}$)

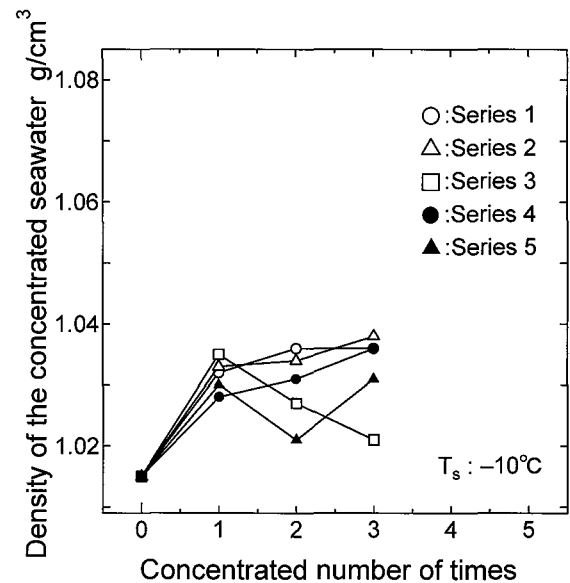


Fig. 4 Density of the concentrated seawater history (pool freezing $T_s = -10^\circ\text{C}$)

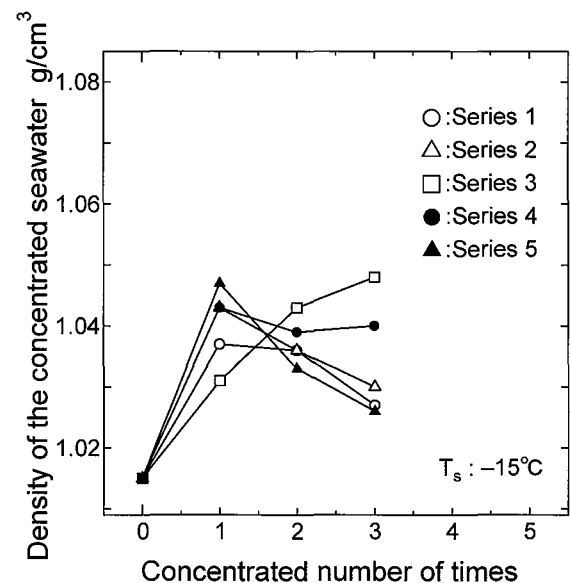


Fig. 5 Density of the concentrated seawater history (pool freezing $T_s = -15^\circ\text{C}$)

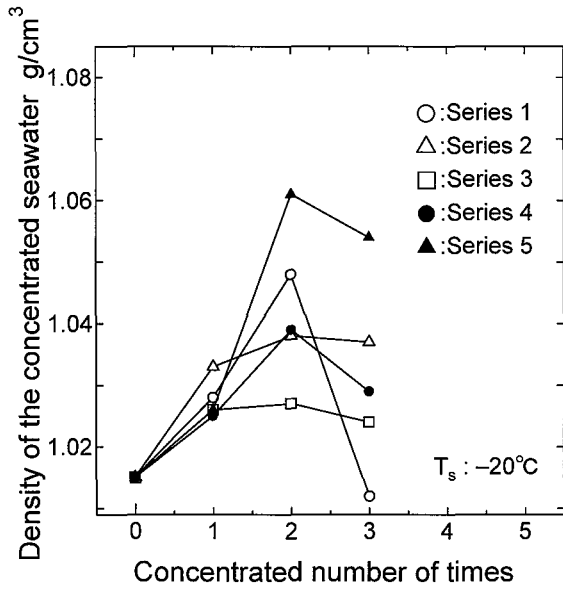


Fig. 6 Density of the concentrated seawater history (pool freezing $T_s = -20^\circ\text{C}$)

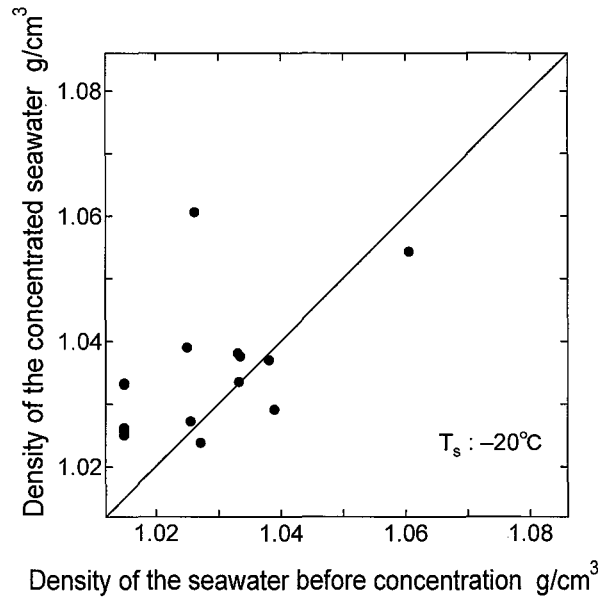


Fig. 8 Density of the concentrated seawater vs. density of the seawater before concentration (pool freezing $T_s = -20^\circ\text{C}$)

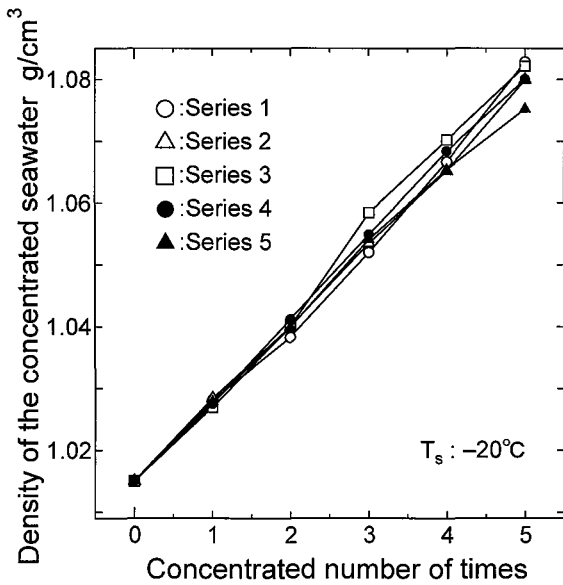


Fig. 7 Density of the concentrated seawater history (forced convection freezing $T_s = -20^\circ\text{C}$)

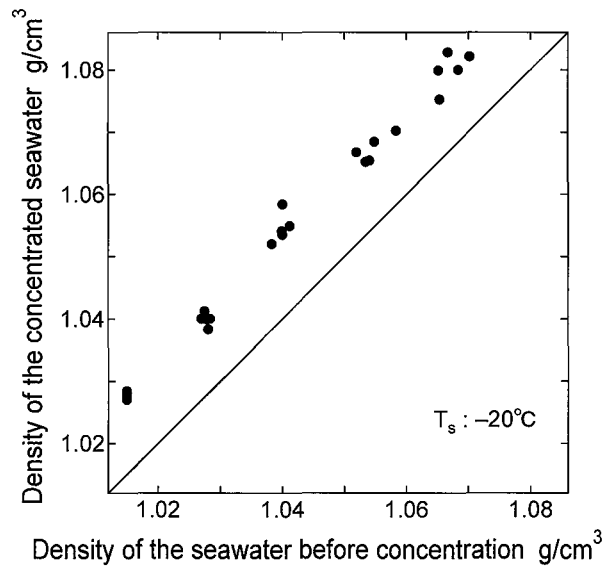


Fig. 9 Density of the concentrated seawater vs. density of the seawater before concentration (forced convection freezing $T_s = -20^\circ\text{C}$)

Fig.8にプール凍結において, Fig.9に循環凍結においての海水密度の濃縮前と濃縮後の相関を示す。どちらも図中の補助線(対角線)は濃縮率0%を示し, データがこの線より上部にあれば濃縮, 下部にあれば希釈されていることを示す。プール凍結では海水密度がここでもばらつき, 海

水密度の濃縮前と濃縮後では相関関係がないと考えられる。循環凍結では, すべてが濃縮域に分布しており, かつ, 濃縮後の海水密度は凍結前の海水密度に比例して増加している。凍結前の海水密度が高いと, 濃縮後の海水密度も高くなっているように, 互いに相関関係があり, 凍結後

の海水密度は凍結前の海水密度に依存することがわかる。

Fig.10にプール凍結において、Fig.11に循環凍結においての -20°C における海水密度の濃縮前と濃縮率の相関を示す。なお、濃縮率は $\llcorner (\text{濃縮後の海水密度} \div \text{濃縮前の海水密度}) \times 100 \gg$ で求められる百分率と定義する。また図中の補助線は濃縮率0%を示す。プール凍結ではばらつきに統一性がなく、濃縮率は不安定である。循環凍結では、ばらつきに統一性があり、濃縮海水が高密度、低密度に関わらず濃縮率は1.0~1.5%で一定している。

これら全ての図よりプール凍結では濃縮が不安定で、循環凍結では安定であるとの結果が得られた。ただし、凍結タンクは密閉ではなく大気開放していたので、大気の状態による影響を確認する必要がある。Fig.12 (a) ~ (c) にはプール凍結に関して、Fig.13 (a) ~ (c) には循環凍結に関して、(a) 大気圧、(b) 温度、(c) 湿度と濃縮海水密度の関係を示す。図中のデータは濃縮前密度により記号分けされている。Fig.12 (a) ~ (c) をみると、プール凍結に関しては、前出の図と同様ばらつきが大きく、大気圧、温度、湿度との相関は判断できない。Fig.13 (a) ~ (c) では大気圧、温度、湿度すべてに関し、得られた濃縮海水密度は濃縮前密度ごとにきれいに層状にならび、一定となっていることから、影響は小さいと明言できる。

そこで改めてプール凍結における濃縮の不安定の理由を考えてみると、プール凍結では、凍結タンク内の海水循環がなく、海水の密度分布が不均一である。もちろん生じた密度差により対流が起きると予測できるが、その対流だけでは、海水密度の均一を保つには不十分であったのだと考えられる。結果、不均一な濃度分布の状態で水が形成され、場合によっては多くの塩分を含んだ氷が形成されるにいたったものと考えられる。これらの詳細は形成された氷の塩分濃度分布を詳細に調べるなどして今後検討していきたい。プール凍結の3回目の凍結時において濃縮されておらず、逆に濃度が下がったのは、この形成された氷への塩分取り込みが顕著な例であったからだと考えられる。

凍結濃縮限界

Fig.14にさらに循環濃縮を10回続けて計15回の凍結を行った結果を示す。6回目の凍結以降もばらつきはなく、安定した値が得られた。密度 1.120g/cm^3 (10回目凍結以降) 付近でグラフは横ばいになり、凍結により海水を濃縮する時の限界の存在が示唆される。Fig.15に凍結前と凍結後の海水密度の相関を示す。凍結前と凍結後の海水密度は

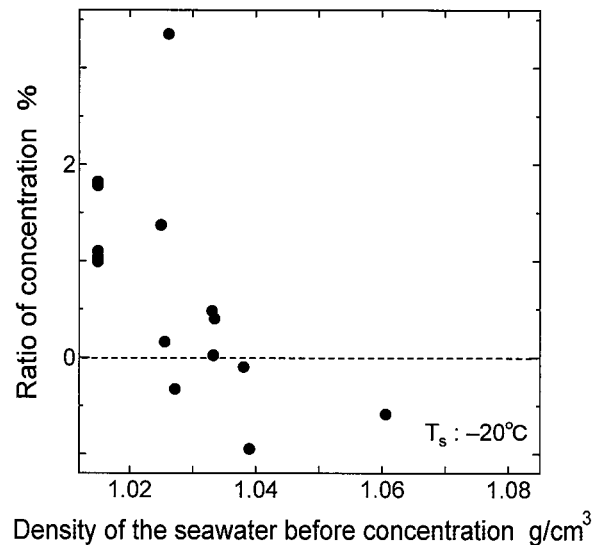


Fig. 10 Ratio of concentration vs. density of the seawater before concentration (pool freezing $T_s = -20^{\circ}\text{C}$)

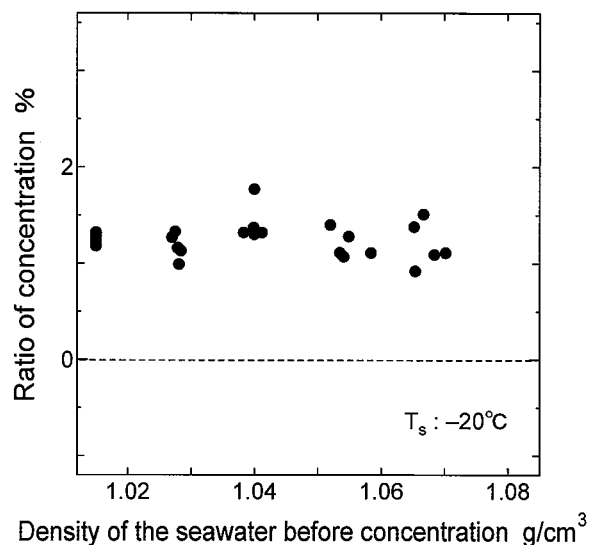


Fig. 11 Ratio of concentration vs. density of the seawater before concentration (forced convection freezing $T_s = -20^{\circ}\text{C}$)

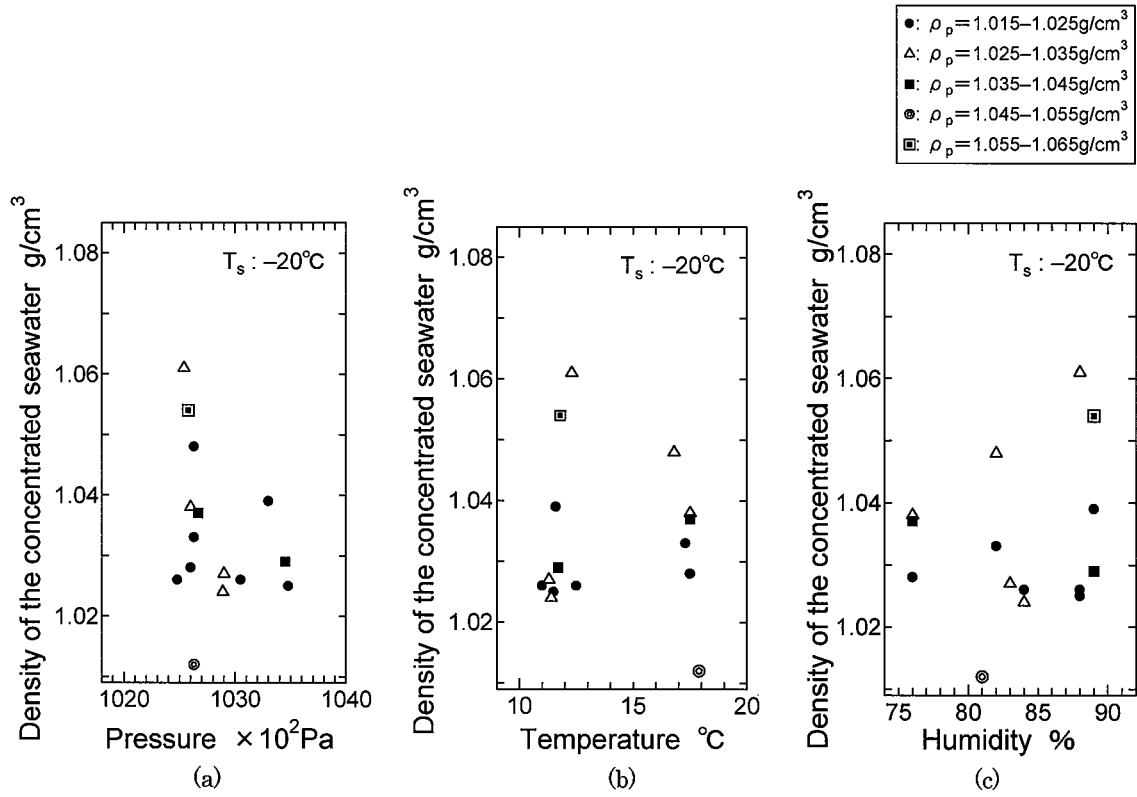


Fig. 12 Influence of pressure, temperature and humidity (pool freezing)

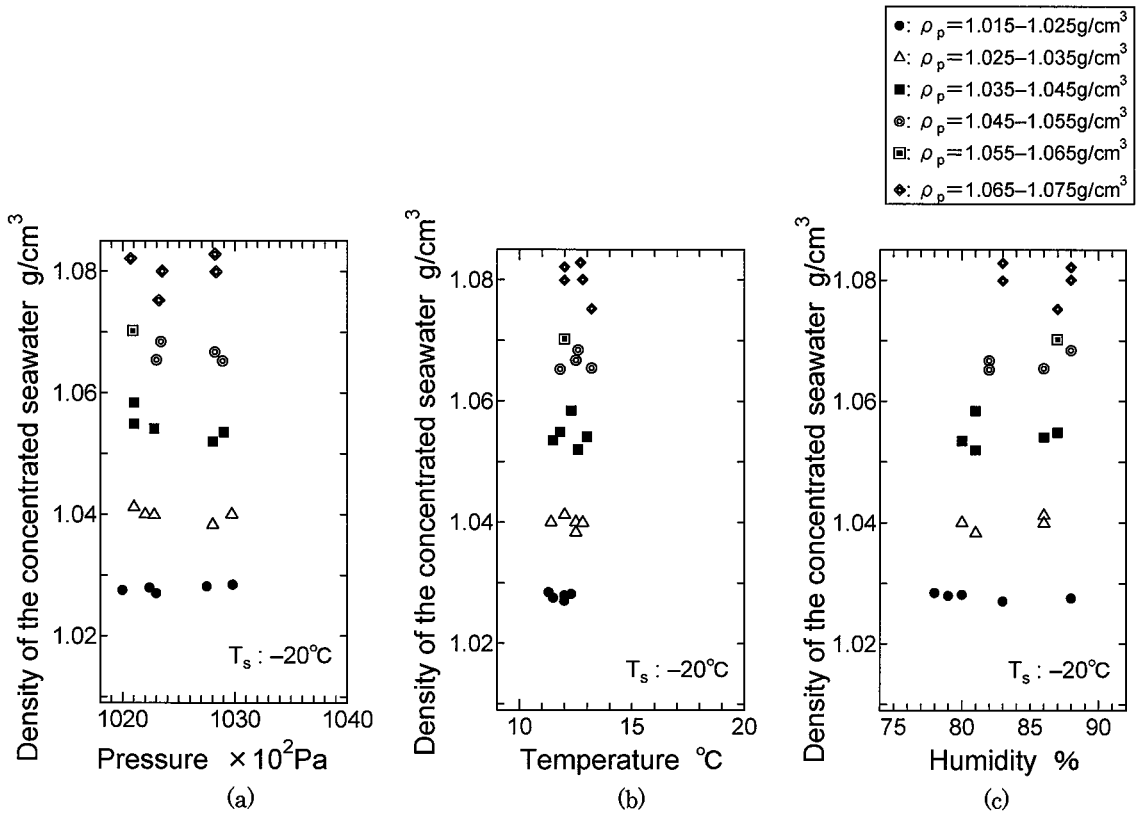


Fig. 13 Influence of pressure, temperature and humidity (forced convection freezing)

凍結後に依存するが、高密度の海水を濃縮させると濃縮できにくいことがわかる。Fig.16にこの時の濃縮率に関するグラフを示す。濃縮率は密度 1.110g/cm^3 （8回目凍結）付近より減少しはじめ、密度 1.120g/cm^3 （10回目凍結以降）付近で、ほぼ0%となっている。16回濃縮以降の濃縮率はさらに0%に近づき、収束すると推測できるので、凍結による濃縮の限界密度としては前述のFig.14, 15と総合し、

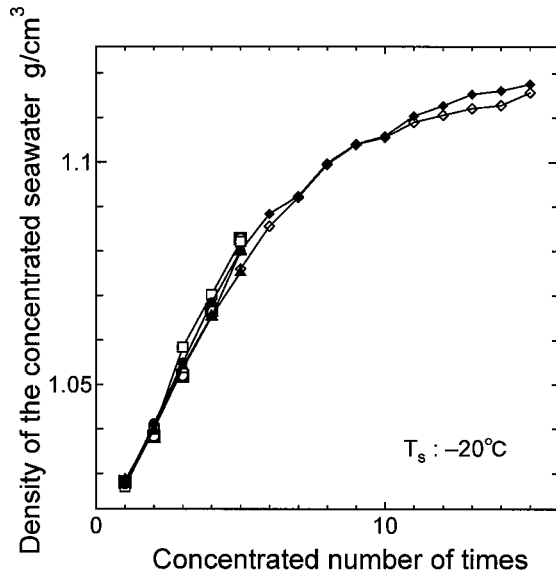


Fig. 14 Density of the concentrated seawater history (forced convection freezing $T_s = -20^\circ\text{C}$)

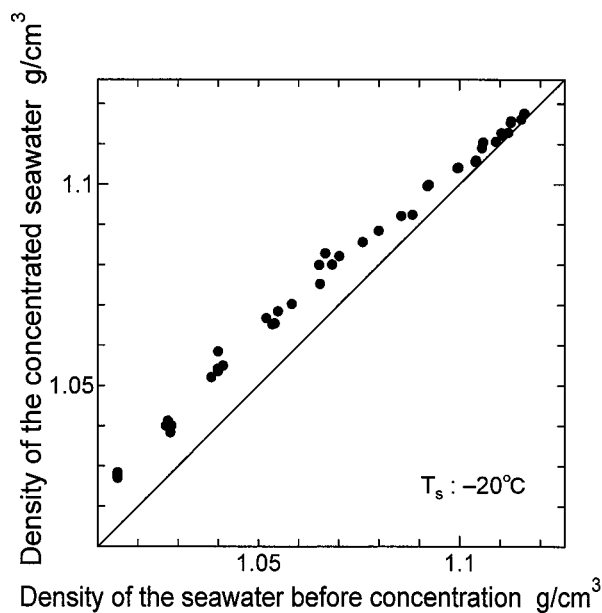


Fig. 15 Density of the concentrated seawater vs. density of the seawater before concentration (forced convection freezing $T_s = -20^\circ\text{C}$)

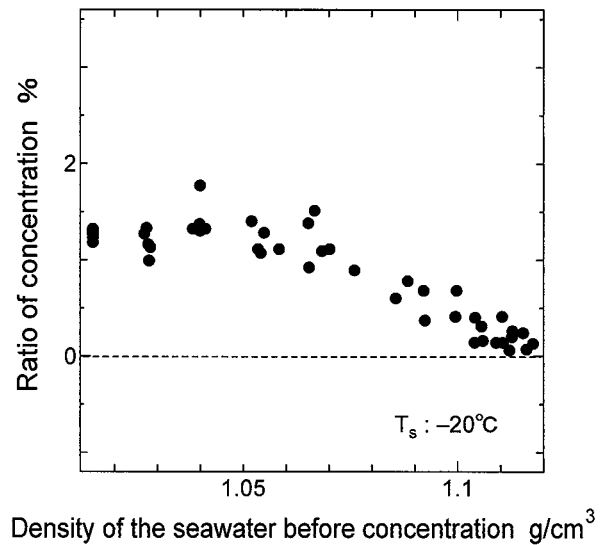


Fig. 16 Ratio of concentration vs. density of the seawater before concentration (forced convection freezing $T_s = -20^\circ\text{C}$)

密度 1.120g/cm^3 程度と推察される。

結 言

海水を冷却させると、海水中的の水分が凍結されるということから、この原理を製塩法の第一段階の“海水濃縮”に適用した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) プール凍結では濃縮が不安定であるが、循環凍結では安定した濃縮が実現する。
- (2) 凍結濃縮は大気圧、温度、湿度の影響は小さく、濃縮前密度に強く依存する。
- (3) 凍結による海水の濃縮限界密度は 1.120g/cm^3 程度と推察される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、実験とデータ解析に共に取り組んでくれた、当時水産大学校海洋機械工学科の4年生の藤岡修司君と熱流体工学研究室の皆様には謝意を表します。

参考文献

- 1) 橋本壽夫, “製塩法と塩の品質”, 社団法人日本食品科学工学会誌, (2002), Vol.49, No.7, pp.437-446.

- 2) 佐藤浩, “凍結分離法による水再生技術”, 社団法人日本冷凍空調学会誌, (1999), Vol.74, No.857, pp.196-200.
- 3) 宮脇長人, “凍結濃縮法の最近の進歩とその応用”, 社団法人日本冷凍空調学会誌, (2002), Vol.77, No.891, pp.31-37.
- 4) 塩の情報室, [<http://www.siojoho.com>]
- 5) 水の科学・化学館③, [<http://homepage1.nifty.com/shincoo/m133kagaku3.html>]
- 6) ほくでん地域総研 ニュース, [<http://www.hepco.co.jp/corporate/souken/-outline/outline.html>]