

## 膜透過高濃度塩水から有価な資源物質の分離・回収に関する研究 —省エネルギーにおけるマグネシウム製錬技術の開発—

池田 進

佐賀大学総合分析実験センター

**概要** 福岡地区水道企業団淡水化センターの逆浸透膜処理で真水が生産され、水道水として家庭に供給されている。一方、副産物の濃縮海水は大部分が沿岸廃棄されている。この廃棄される濃縮海水の有効利用や環境負荷低減を目的に、濃縮海水に含まれる塩、ハロゲン、水素、マグネシウム、リチウム等の有価資源物質の分離・回収技術について福岡淡水化センター(20年度～22年度)および、海洋エネルギー研究センター(22年度)との共同研究を進めてきた。マグネシウムの回収は国内唯一の製錬企業が1994年に撤退しており、100%を海外(特に中国)に頼っているのが現状で、海外に頼らない安定供給や電解コストの低減に向けた新しい製錬(地金)技術の開発が重要課題となりつつある。現在、中国のレアメタルの輸出規制が大問題となり、海水の淡水化設備等から出る濃縮排水からの有用資源回収技術に関する調査がNEDO事業として採択され、国策による本格的な研究事業として取り上げられつつある。特に、調査事業ではリチウム、ウラン、マグネシウム、カリウムの回収技術に関する研究開発である。マグネシウム製錬(素材)分野を除く鑄造、塑性加工、熱加工、表面処理など他分野では国家プロジェクト(NEDO事業)や地域イノベーション事業として盛んに研究開発が行われてきた。今後、マグネシウムの地金は自動車、電気、航空機など基幹産業に必要不可欠な素材になるのみならず、次世代二次電池の正極活物質としての研究開発が期待されている。さらに、海水の水溶液電解や金属塩化物の熔融塩電解精錬では電解回収に莫大な電力が消費されることから、省エネに向けた電解法、電極材料の技術開発が求められている。金属の熔融塩電解精錬では電極や電解槽にグラファイトが主に使用され、電極の電解特性や電解槽の加熱に莫大な電力が消費されて高コストの要因になっている。これまで、高濃度塩水の電解において臭素や塩素の分解電圧はグラファイト電極に対してダイヤモンド被覆電極を用いると分解電圧を低くすることができ、電力消費の大きい電気透析用や電解用の電極材料としての利用が期待できる。このような背景により、22年度助成研究ではマグネシウム熔融塩電解原料の塩化マグネシウム精製技術および、ダイヤモンド被覆電極作製技術の構築を中心に行った。現在、作製したダイヤモンド被覆の電極を用いたマグネシウム熔融塩電解の電気化学特性および精錬技術について鋭意研究を進めているところである。

### 1. はじめに

福岡地区水道企業団淡水化センターの逆浸透膜処理で真水が生産され、水道水として家庭に供給されている<sup>(1)</sup>。一方、副産物の濃縮海水は大部分が沿岸廃棄されている。この廃棄される濃縮海水の有効利用<sup>(2,3)</sup>や環境負荷低減を目的に、濃縮海水に含まれる塩<sup>(4,5)</sup>、ハロゲン<sup>(6,7)</sup>、水素、マグネシウム<sup>(8,9)</sup>、リチウム<sup>(10)</sup>等の有価資源物質の分離・回収技術について福岡淡水化センター(20年

度～22年度)および、海洋エネルギー研究センター(22年度)との共同研究を進めてきた。福岡地区水道企業団淡水化センターとの共同研究では図1に示す海水資源の総合利用プロセスにおいて、製塩技術(粒状塩及びその製塩方法:特願 2010-15770、特開 2010-202500、解説論文:久松、池田:日本海水学会誌 Vol.64(5), 250-255(2010))および、食用塩回収後ののがり(苦汁)(10～500倍の高濃度塩水)を利用した臭素の電解回収技術(臭素

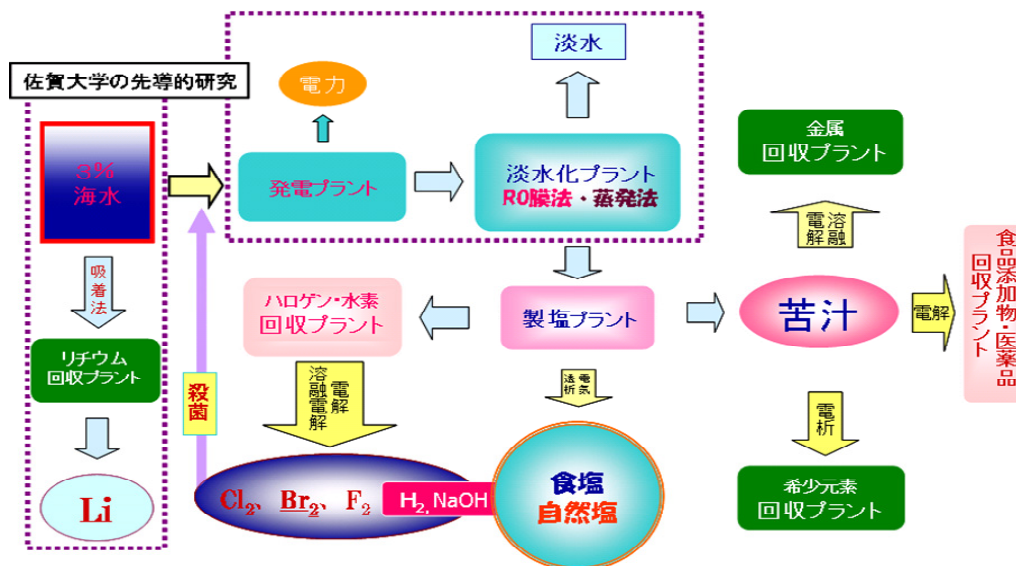


図 1. 海水の総合利用プロセス

回収方法およびその装置:特願 2010-247477)を開発することができた。最近、中国のレアメタルの輸出規制が大問題となり、海水の淡水化設備等から出る濃縮排水からの有用資源回収技術に関する調査が NEDO 事業として採択され、国策による本格的な研究事業として取り上げられつつある。特に、調査事業ではリチウム、ウラン、マグネシウム、カリウムの回収技術に関する研究開発である。リチウムの回収は豊富な南米諸国と国内大企業間との提携で共同開発が進んでいる。一方、マグネシウムの回収は国内唯一の製錬企業が生産コストの面から 1994 年に撤退しており、100% を海外(特に中国)に頼っているのが現状である。海外に頼らない安定供給や電解コストの低減に向けた新しい省エネルギー製錬(地金)技術の開発が重要課題となりつつある。マグネシウム製錬(素材)分野を除く鋳造、塑性加工、熱加工、表面処理など他分野では国家プロジェクト(NEDO 事業)や地域イノベーション事業として盛んに研究開発が行われてきた。今後、マグネシウムの地金は自動車、電気、航空機など基幹産業に必要な不可欠な素材になるのみならず、次世代の二次電池材料としての研究開発が期待されている。さらに、海水の水溶液電解や金属塩化物の熔融塩電解精錬では電解回収に莫大な電力が消費されることから、省エネルギーに向けた電解法、電極材料の技術開発が求められている。金属の熔融塩電解精錬では電極や電解槽にグラファイトが主に使用され、電極の電解特性や電解槽の加熱に莫大な電力

が消費されて高い生産コストの要因になっている。これまで、高濃度塩水の電解においてダイヤモンド被覆電極にするとグラファイト電極よりも臭素や塩素の分解電圧が低い<sup>(1)</sup>。低い過電圧のダイヤモンド被覆電極は電力消費の大きい電気透析用や電解用の電極材料としての利用が期待できる。このような背景により、22 年度助成研究ではマグネシウム熔融塩電解用原料の塩化マグネシウム精製技術および、ダイヤモンド被覆電極作製技術の構築を中心に進めてきた。現在、作製したダイヤモンド被覆の電極を用いたマグネシウム熔融塩電解の電気化学特性および精錬技術についても鋭意研究を進めているところである。

## 2. ダイヤモンド被覆電極の電気化学反応における優位性

### 2.1 ダイヤモンド作製技術

ボロンドープダイヤモンド薄膜の合成は図 2(a)に示すマイクロ波プラズマ CVD 装置を用いた。合成した薄膜表面 SEM 像を図 2(b)に示す。電極の下地基材に Mo、Si を用いた。電極の大きさ、膜厚は 25 mm φ、20 μm であった。

### 2.2 ダイヤモンド電極の電気化学特性

図 3 にサイクリックボルタムメトリー装置と電解セルの概略図およびダイヤモンド電極を用いた 0.5 mol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の電流電位曲線(CV 測定)を示す。また、海水密度(d)が d=1.03 から d=1.28 の範囲で CV 測定を行った。さらに、

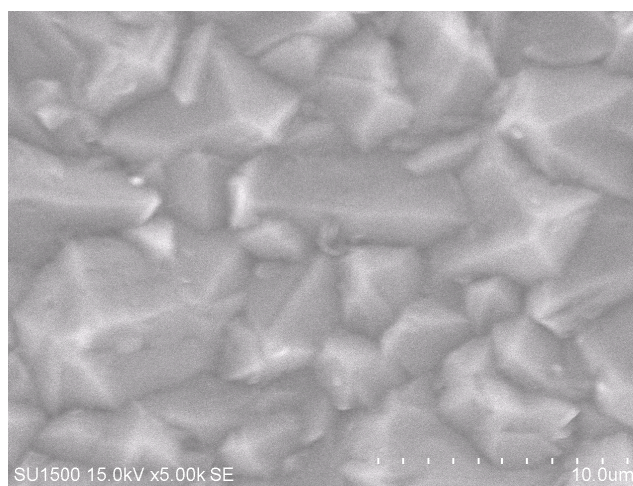
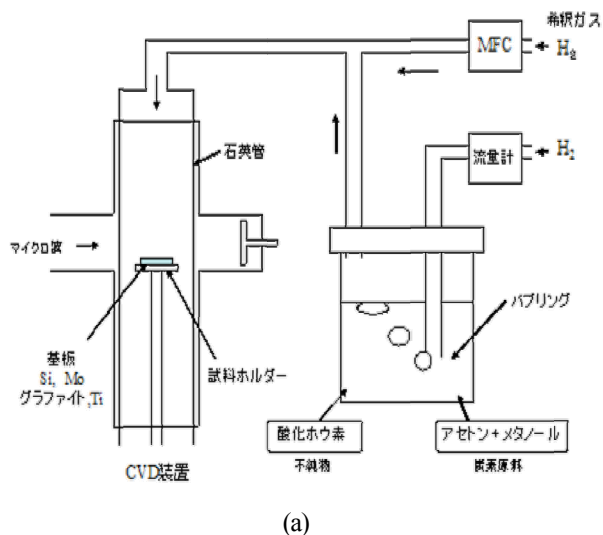


図 2. ボロンドープダイヤモンド薄膜合成装置 (a) と薄膜表面 SEM 像 (b)

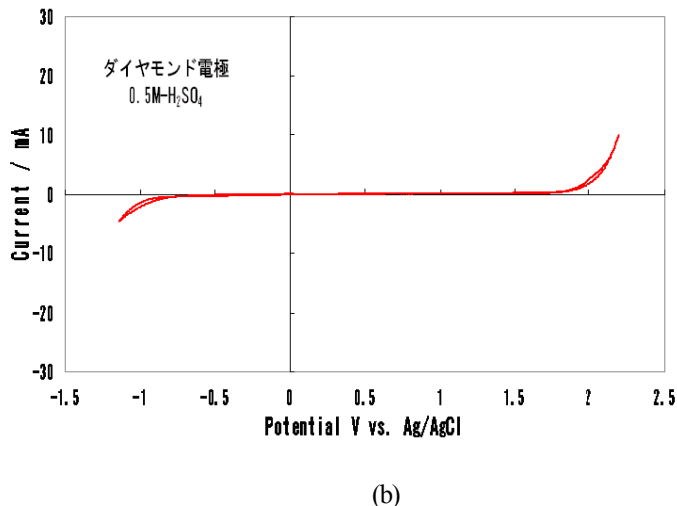
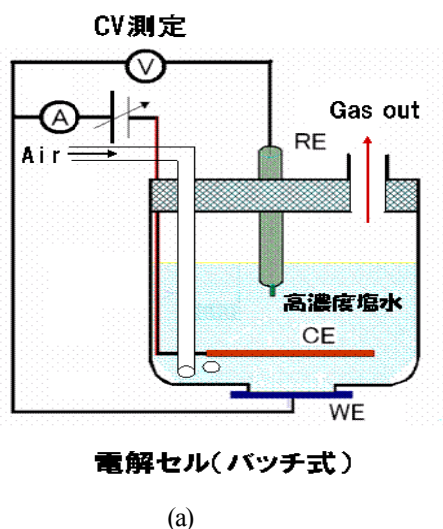


図 3. サイクリックボルタムメトリー (CV 測定) 装置と電解セルおよびダイヤモンド電極を用いた 0.5 mol-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液の電流電位曲線

定電圧装置を用いて高濃度塩水の電解を行った。電解で発生したガスはバブリングで回収槽に送り、1 M-NaOH 水溶液に吸収させた。吸収したガス成分を含む溶液の分析には蛍光 X 線分析装置 (島津製) を用いた。

### 2. 3 ダイヤモンド薄膜の結晶構造と導電性の関係

図 4 はダイヤモンド薄膜の結晶構造がホウ素-炭素源ガス流量と抵抗率におよぼす影響を示している。流量が増加するに従って成長した薄膜の結晶は(111)面、(110)面、(100)面、無定形へと構造の変化および、抵抗率の低下がみられた。流量変化に伴う結晶表面の構造変化は電

極界面での海水の電解反応に影響を及ぼすと考えられる。

### 2. 4 高濃度塩水の電気化学特性

図 5 は海水密度  $d=1.26$  (塩回収後の濾過液) の CV 測定における電流電位曲線を示している。横軸に電位 V (vs. Ag/AgCl)、縦軸に電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) (右) と電流/電圧の差微分曲線 (左) を示している。臭素の分解は 1.34 V で始まり、1.53 V で電流密度が最大となった。塩素の分解は 1.56 V で始まり、臭素を含まない塩素のみの分解が 1.83 V 以上で確認された。すなわち、電圧の制御によっては

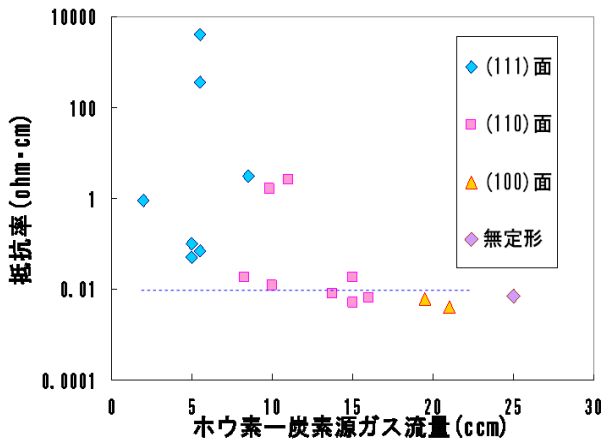


図 4. ダイヤモンド薄膜の結晶構造がホウ素-炭素源ガス流量と抵抗率に及ぼす影響

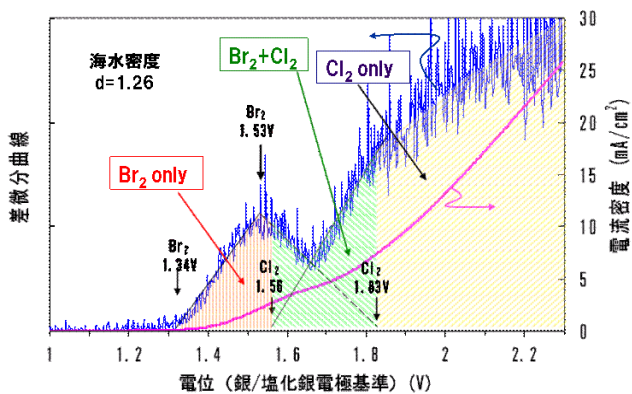


図 5. 海水密度  $d=1.26$  (塩回収後の濾過液) の CV 測定における電流電位曲線

選択的に臭素や塩素が電解回収できることを示唆している。また、臭素や塩素の分解電圧はグラファイト電極に対してダイヤモンド被覆電極を用いると分解電圧を低くすることができ、電力消費の大きい電気透析用や電解用の電極材料として高い有用性が分かる。

### 3. マグネシウム溶融塩電解の電気化学特性および精錬技術<sup>(12)</sup>

#### 3.1 背景

現在、中国のレアメタルの輸出規制が問題となり、海水の淡水化設備等から出る濃縮排水からの有用資源回収技術に関する調査が NEDO 事業として取りあげられ、本格的な国策事業への進展が期待されている。特に、調査

事業ではリチウム、マグネシウム、カリウム、ウランの回収技術に関する研究である。日本のマグネシウム製錬(素材)分野は国内唯一の製錬企業が 1994 年に撤退しており、100% が海外に頼っているが、海外に頼らない安定供給や電解コストの低減に向けた新しい製錬(素材)技術の開発が重要となりつつある。一方、マグネシウム製錬(素材)分野を除く鋳造、塑性加工、熱加工、表面処理など他分野では国家プロジェクトや地域イノベーション事業として盛んに研究開発が行われた。今後、マグネシウム地金は自動車、電気、航空機など基幹産業に必要な不可欠な素材のみならず、次世代二次電池の正極材料としての研究開発が予想されている。高濃度塩水の水溶液電解や金属塩化物の熔融塩電解精錬では電解回収に莫大な電力を消費し、省エネに向けた電解技術の構築が求められている。金属塩化物の熔融塩電解精錬では電極や電解槽にグラファイトが主に使用され、電極特性や電解槽の加熱が電力消費の要因になっている。これまでの研究において、高濃度塩水の水溶液電解では臭素や塩素の分解電圧がグラファイト電極に対してダイヤモンド被覆電極を用いると、分解電圧が低いことを明らかにしている。大電力消費の電解で分解電圧が低ければ大幅なエネルギー削減になる。このような背景により、研究ではマグネシウム溶融塩電解に不可欠な原料の塩化マグネシウム精製技術、および、ダイヤモンド被覆電極の作製技術を主に進めてきた。作製したダイヤモンド被覆の電極を用いたマグネシウム溶融塩電解の電気化学特性および精錬技術について検討を鋭意行っているところである。

#### 3.2 塩化マグネシウムの精製・精錬の優位性

図 6 に塩化マグネシウムの精製・製錬プロセスを示している。Dow 法の塩化マグネシウム精製では石灰石の焼成に 2.569 G ジュールのエネルギーが消費される。また、製錬では電解とグラファイト電解槽の通電加熱に 20 kW/kg-電解 Mg の電力を消費することが報告されている。一方、本方法は高濃度塩水(塩分濃度 7%)を出発原料に低温(天日)の多段階晶析過程を経ることで食塩、硫酸マグネシウム水和物、塩化マグネシウム水和物が得られる。これら晶析過程の電力エネルギーは不要であることから優位な精製プロセスであることが分かる。図 7 に多段階の晶析を経て得られる塩化マグネシウム水和物の X 線回折パターンを示している。天日晶析過程で得られる本方法の塩

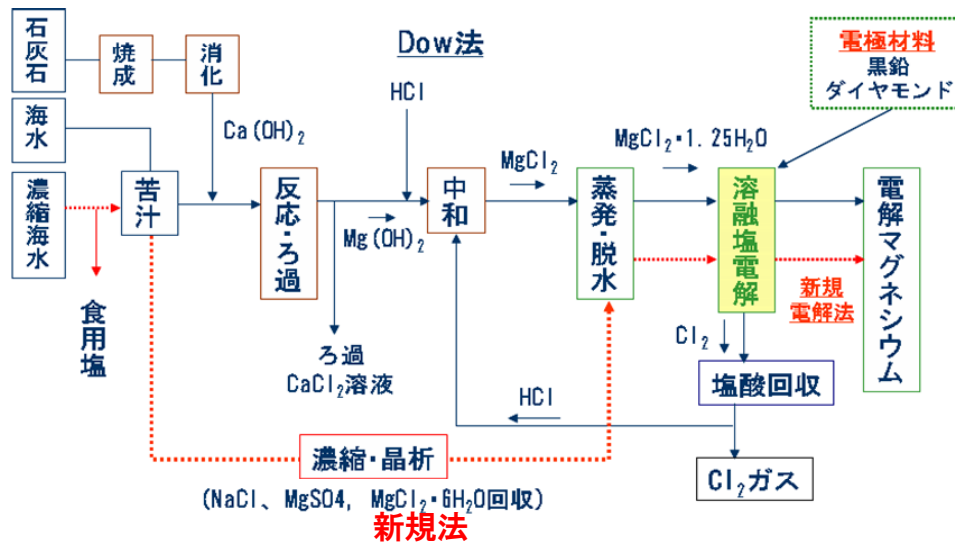


図 6. 塩化マグネシウムの精製・精錬プロセス

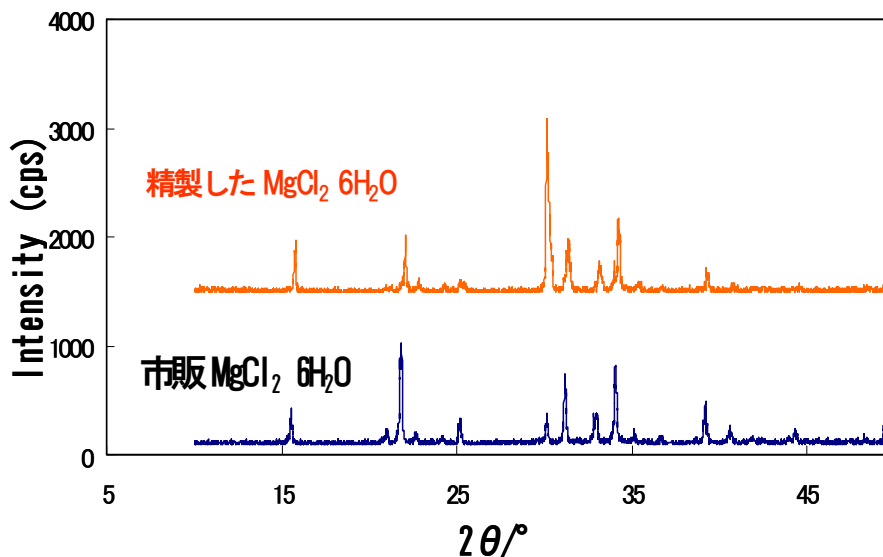


図 7. 多段階晶析を経て得られた塩化マグネシウム水和物

化マグネシウム水和物と市販されている塩化マグネシウム水和物の回折パターンとは一致が見られ、本方法の晶析過程が塩化マグネシウム水和物精製に問題ないことを示唆している。熔融塩電解の原料である無水塩化マグネシウムは塩の電解で得られる Cl<sub>2</sub> ガスを高温下にある塩化マグネシウム水和物中に導入し、蒸発・脱水を経て得ている。

### 3.3 マグネシウム熔融塩電解・製錬

Dow 法のマグネシウム精製・製錬では 16.5～22 kWh/kg の電力が熔融塩電解で消費される。その主因が電解電力やグラファイト槽の加熱電力である。中でも、溶

融塩電解の電力消費を左右する電極材料の問題が挙げられる。この問題の解決策として、陽極や陰極にダイヤモンド被覆電極を熔融塩電解に利用する。この方法は熔融塩電解で有効な手段であるか否かは次年度の研究を待たねばならないが、電力消費の削減に繋がる可能性は高い。その根拠として、ダイヤモンド被覆電極を高濃度塩水の電解に用いた場合、塩素の分解電圧が低くなることを確認しているからである。これまで、グラファイト電解槽をカソード極に利用した場合、ダイヤモンド被覆電極よりも分解電圧が高く、電力消費の低減には繋がらない。従って、ダイヤモンドを被覆したカソード電極による電解を提

唱している。これまでグラファイト電解槽の内壁にダイヤモンド被覆の合成を試みたが、かなり困難でダイヤモンドの被覆電極を作製するまでには至らなかった。そこで、筒状や網状の Mo 基材上にダイヤモンドを被覆した電極の作製を試みた。図 8 は筒状や板の Mo 基材上に導電性ダイヤモンド薄膜(BDD)を作製した外観図(a)と表面 SEM 写真(b)および X 線回折パターン(c)を示している。Mo基材上に均一な薄膜の析出が確認された。

### 3. 4 マグネシウム溶融塩電解製錬装置

研究は実験室レベルの装置を立ち上げ、電熱線加熱あるいは高周波やマイクロ波照射加熱でマグネシウムの溶融塩電解製錬を行っている。装置の概略を図 9 に示す。まず、電解製錬の熱供給源として電熱線による通電加熱。マグネシウムの溶融塩電解で回収が確認できれば、ダイヤモンド合成に使用している最大出力 1.2 kW のマイクロ波照射加熱装置を使用する。ダイヤモンド被覆した円筒状あるいは網状の電極(両極に)をグラファイト坩堝の内側に設置する。電解中に発生する塩素ガスは回収して再利用する。電解浴の温度は 600 - 650℃とする。

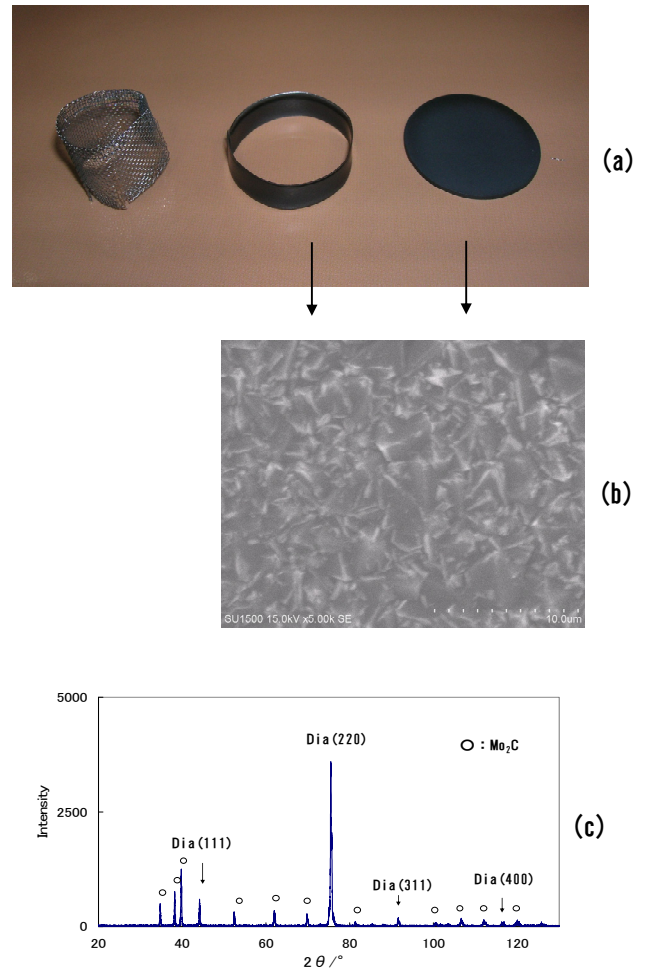


図8. Mo基材上(筒状、板状)に合成したBDDダイヤモンド薄膜の外観 (a) と表面 SEM 写真 (b) および X 線回折パターン(c)

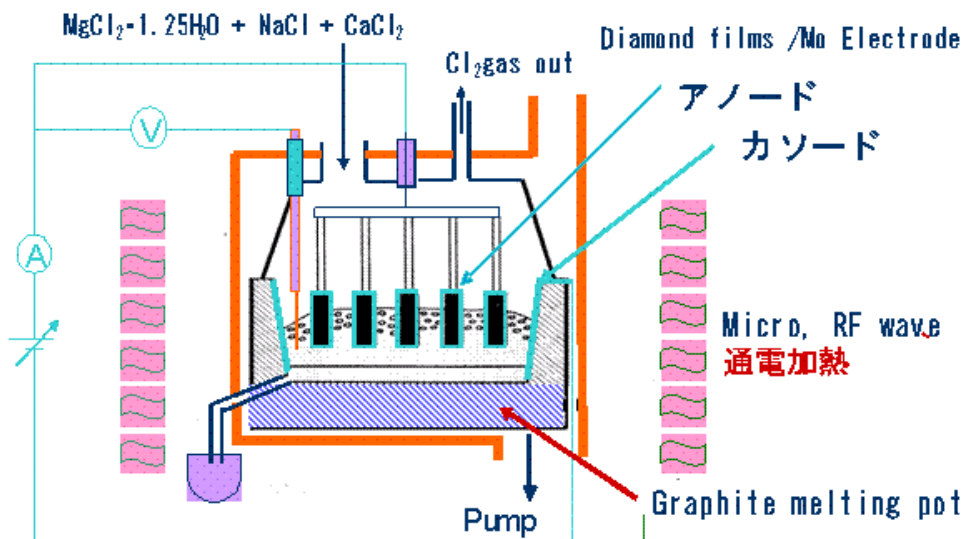


図 9. マグネシウム電解精錬装置および電解反応式。A:陽極(Dia/Mo), B:陰極(Dia/Mo), C:参照電極(Ag)

表 1. マグネシウム電解浴の組成(電気化学便覧 第4版 電気化学協会編)<sup>(9)</sup>

電解法	MgCl <sub>2</sub>	NaCl (含有量/wt%)	CaCl <sub>2</sub>	晶析開始温度 (°C)	導電率 (S/cm)
Dow 法	25	45-60	15-25	650	2.23
IG 法	8-16	35-45	30-40	575-600	2.00
Alcan 法	15-25	30-35	20-30	620-640	2.22

#### 4. 今後の研究

金属マグネシウム回収に向け、塩化マグネシウムの導電率が低いために塩化ナトリウム、塩化カルシウムなどの電解浴組成の改善を視野に電解製錬を実施する(表 1)。溶融塩電解質中のある特定の部分の電位を負荷が変動しても一定に保つ定電位分極装置(ポテンシオスタット)を用いた電解精錬についても検討してみる。さらに、3電極法の CV 測定を実施することで電解の電気化学的反応メカニズムの解明も図る。

#### 文 献

1. 福岡地区水道企業団淡水化センター パンフレット
2. 茅陽一監修、新エネルギー大辞典、工業調査会(2002.02)
3. S.J. Kim *et al.*, “Direct seawater desalination by ion concentration polarization”, *Nature Nanotech.*, Vol.5, 297 (2010)
4. 橋本壽夫、たばこと塩産業新聞「塩百科」記事
5. 橋本壽夫、塩の辞典、東京堂出版 2009 年
6. ペルメレック電極(株)カタログ

7. TOSOH Research & Technology Review, Vol.47(2003)

8. 田村他 現代電気化学 培風館 (1977)

9. 電気化学便覧 第4版 電気化学協会編

10. 大井健太、無機イオン交換体、(株)エヌ・ティー・エス (2010)

11. Hayri Yalcin, Timur koc and Vecchi Pamuk, *Int J Hydrogen Energy*, Vol.22 No.10/11 Page.967-970 (1997.10)

12. 独立行政法人物質・材料研究機構エコマテリアル研究センター、金属元素の製錬・精製段階における環境負荷算定に関する調査 調査報告書(平成 15 年 3 月)

#### 謝 辞

本研究の一部は公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団(助成番号 1003)および、22 年度佐賀大学海洋エネルギー研究センター全国共同利用研究の助成(採択番号 10004A)を受けて行われたものである。また、福岡地区水道企業団海の中道奈多海水淡水化センターから高濃度塩水の提供を受けて研究を行ったものである。記して、謝意を表す。

## Utilization of the High Concentration Seawater - Development of the Low Energy Fused Salt Electrolysis Magnesium Technique -

Susumu Ikeda

Analytical Research Center for Experimental Sciences, Saga University

### Summary

Japan has been completely dependent on overseas suppliers (particularly Chinese suppliers) for its supply and recycling of magnesium since the only domestic smelting company withdrew from the magnesium business in 1994. To realize a stable supply of magnesium without depending on overseas suppliers and reduce the cost of electrolysis, it has become important to develop new smelting technologies (material technologies). Thus far, the research and development of magnesium-related technologies, including molding, plastic processing, thermal processing, and surface treatment, excluding smelting technologies (material technologies), has been intensively carried out in national projects (supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO) and regional innovative projects. In the future, magnesium will become an essential material for use in key industries, such as the automobile, electric, and airplane industries. The research and development of magnesium as a cathode material used in next-generation secondary cells is also expected to progress. Moreover, the technological development of electrolytic methods and electrode materials that can contribute to energy saving is necessary because a huge amount of power is consumed by electrolytic extraction during the electrolysis and the fused salt electrolysis of chloride. In fused salt electrolysis, graphite is mainly used for electrodes and electrolytic cells, and the heating of such electrolytic cells and the low performance of graphite electrodes are responsible for the high power consumption. We clarified that the decomposition voltages for bromine and chlorine were suppressed using boron doped diamond (BDD) electrodes instead of graphite electrodes during the electrolysis of high-concentration seawater discharged from desalination plants. Because a lower decomposition voltage leads to a reduction in power consumption, boron doped diamond (BDD) electrodes are expected to be used for fused salt electrolysis and electrolysis. Under these circumstances, we have promoted the research and development of a technology for refining magnesium chloride, a component of magnesium electrolytic baths, and a technology for fabricating boron doped diamond (BDD) electrodes. In addition, we are intensively carrying out research on the electrochemical characteristics of a magnesium fused salt electrolysis system employing the developed boron doped diamond (BDD) electrode and its refining technology.