

## 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と共同研究を進めてきた(20年度～22年度)。現在、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。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不可欠な素材のみならず、次世代二次電池、チタン製錬の還元用金属として利用され、さまざまな応用研究が期待されている。にがりの水溶液電解や金属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。昨年度、助成研究の報告では苦汁の水溶液電解においてこれまで、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下することを明らかにし、大電力消費の電解では分解電圧が下がれば大幅なエネルギー削減に繋がる技術として期待できる。このような背景のもと、本年度は(1)マグネシウム熔融塩電解用の原料となる塩化マグネシウムの精製技術。(2)ダイヤモンド被覆電極の作製で問題となる剥離の抑制技術を主に進めてきた。本助成研究報告では熔融塩電解用原料の無水塩化マグネシウム生成について報告する。

### 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<sup>(8)</sup>、マグネシウム<sup>(9,10)</sup>、リチウム<sup>(11,12)</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と共同研究を進めてきた(20年度～22年度)。これまで、海水の総合利用<sup>(13)</sup>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)および、食用塩回収後のにがり(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(臭素回収方法およびその装置:特

願 2010-247477)を開発した。現在、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<sup>(13)</sup>。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ている。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不可欠な素材のみならず、次世代二次電池、チタン製錬の還元用金属などさまざまな分野への利用が期待されている。にがりの水溶液電解や金属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。金属の熔融塩電解精錬<sup>(14)</sup>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。昨年度の助成研究報告において、にがりの水溶液電解で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電解電圧が低下することを明らかにした。電力消費の大きい電解で電解電圧の低下は大幅なエネルギー削減に繋がる。このような背景のもと、本年度は、(1)マグネシウム熔融塩電解用の原料となる無水塩化マグネシウムの生成技術<sup>(14,15)</sup>、(2)ダイヤモンド被覆電極の作製で問題となる剥離の抑制技術を主に進めてきた。本助成研究では特に、マグネシウム熔融塩電解用原料の塩化マグネシウム生成について報告する。

## 2. 膜透過高濃度塩水から熔融塩電解用の無水塩化マグネシウム生成

### 2.1 無水塩化マグネシウムの生成

資源の乏しい日本にとって、資源の確保は重要な課題である。特に日本は島国であり陸上資源に恵まれているとは言いがたい。しかし、海水を資源と考慮するならば使用可能な量は莫大である。

海水には実に様々な元素が含まれている。これらの元素を分離、回収する技術が確立されたならば資源枯渇問題の解決策になる。特に、マグネシウムなどの資源が効率

よく海水から安価に分離・回収できれば工業素材としての有用性が期待できる。現在、行われているマグネシウムの生成方法には(1)焼成ドロマイトとケイ素鉄との混合物を高温真空条件下で加熱、ケイ素の還元作用により発生したマグネシウム蒸気を冷却し、凝結させる熱還元法(ピジョン法)。(2)海水に石灰乳を加えることで水酸化マグネシウムを沈殿、次に、塩化水素を加えることで塩化マグネシウム6水和物を得ている。その後、これを脱水・蒸発を経て、熔融塩電解(グラファイト電極を使用)により金属マグネシウムと塩化水素を生産する電解法(Dow法)が知られている。図1に塩化マグネシウムの精製・精錬プロセスを示している。電解製錬に先立ち海水の晶析過程で得られる塩化マグネシウム6水和物そのまま電解に用いることはできず、無水化の処理を行う必要がある。そこで、本助成研究では塩化マグネシウム6水和物から無水塩化マグネシウムの生成について検討したので報告する。

### 2.2 膜透過高濃度塩水から低温と高温蒸発における塩化マグネシウム水和物の晶析

#### 2.2.1 低温蒸発における塩化マグネシウム水和物の晶析

ピジョン法の熱還元は高温真空条件下での加熱を伴い、CO<sub>2</sub>削減に向けた世界の動向を考えると近代的な生産とは言い難い。一方、Dow法で使用する石灰乳は石灰石を加熱焼成し、消化により水酸化マグネシウムを沈殿、それ

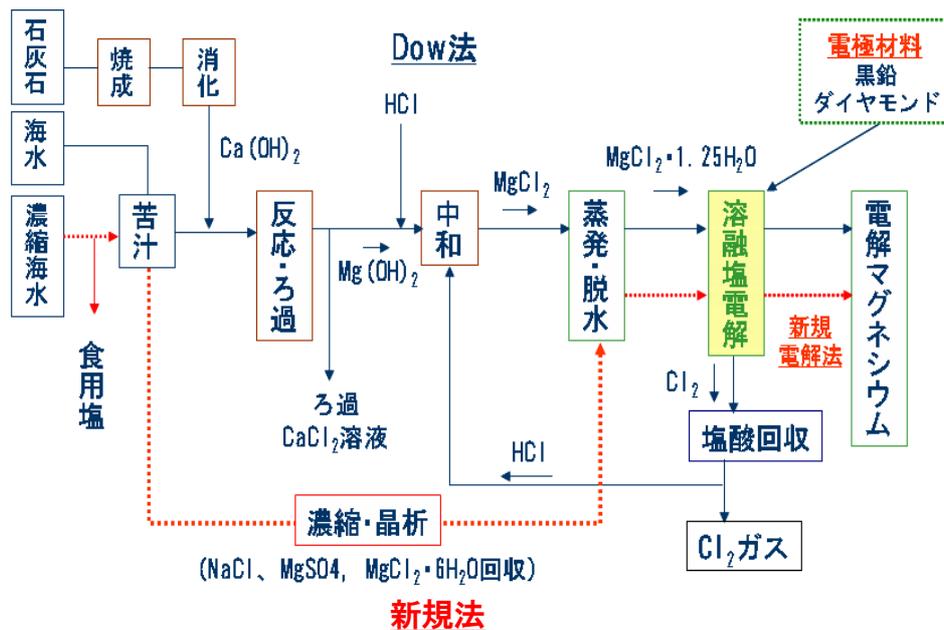


図1. 塩化マグネシウムの精製・精錬プロセス

に、塩化水素を加えることで塩化マグネシウム6水和物を得ている。これらのピジョン法や Dow 法は地球環境(CO<sub>2</sub> 排出削減)の観点からしても改善が望まれる生成プロセスと考えられる。そこで、省エネルギーの観点から本生成プロセスを提案し、地球環境に配慮した生成方法について検討した。

海水の逆浸透膜処理で排出する高濃度塩水を有効利用しようとする研究が盛んに行われている。実験ではこの排出する高濃度塩水を用い、溶存量の多い金属資源物質であるマグネシウムの分離・回収技術について研究を進めている。排出する高濃度塩水は海水の密度が  $d=1.03$  であるのに対し、海水の 2 倍程度(海水密度は  $d=1.07$ )まで濃縮されており、低コストによる塩の製造やその他の物質を回収するのに好都合である。

本生成プロセスでは排出する高濃度塩水(海水密度  $d=1.07$ )を用い、先ず、溶解度の差を利用し、硫酸カルシウム2水和物。次に、塩化ナトリウム(食塩)の回収を行った。その後、塩化ナトリウムの回収後に排出するろ過液(にがり:海水密度  $d=1.25$ , 1.7リットル)を用い、1. 低温蒸発、2. 高温蒸発による繰り返し晶析を行った。晶析は蒸発温度を  $50^{\circ}\text{C}$  と  $100^{\circ}\text{C}$  に設定し、加熱蒸発を行った。蒸発で所定の海水密度に達した後は室温( $25^{\circ}\text{C}$ )まで自然冷却を行った。これら蒸発温度の繰り返し晶析で生成した結晶構造は X 線回折装置(理学 Rint1100)を用いて評価

すると共に、繰り返し晶析で生成した晶析量や海水密度についても測定し、蒸発温度が繰り返し晶析で生成した結晶の構造。および、晶析量と海水密度との関わりについて検討を行った。

にがり 1.7 リットル(海水密度:  $d=1.25$ )から低温蒸発( $50^{\circ}\text{C}$ )の繰り返し晶析(1 st から 9 th)で得られた結晶の X 線回折パターンを図 2 に示す。また、にがり(海水密度:  $d=1.25$ )から低温蒸発( $50^{\circ}\text{C}$ )の繰り返し晶析で得られた結晶の晶析量とろ過液の海水濃度との関係を図 3 に示す。

図 2 に示した X 線回折パターンから塩化ナトリウムに起因する回折線が晶析 1 st から晶析 4 th で確認されると共に、回折ピーク強度は弱まった。また、図 3 に示した塩化ナトリウムの晶析量は晶析回数が増すに従って減少した。晶析 1 st の晶析量(晶析後の海水密度  $d=1.35$ )は 280 g であった。晶析 5 th 以上では塩化ナトリウムに起因する回折線は確認されなくなった。また、晶析 2 nd から晶析 4 th では複数の硫酸マグネシウム水和物に起因する回折線が確認され、硫酸マグネシウムを成分とする水和物であることが分かった。晶析 5 th 以上は塩化マグネシウム6水和物を成分とする回折線が確認された。さらに、晶析 5 th 以上の晶析総量(晶析後の海水密度  $d=1.355$ )は 162 g であった。これらの結果から、低温蒸発( $50^{\circ}\text{C}$ )繰り返し晶析では晶析毎に塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム水和物、塩化

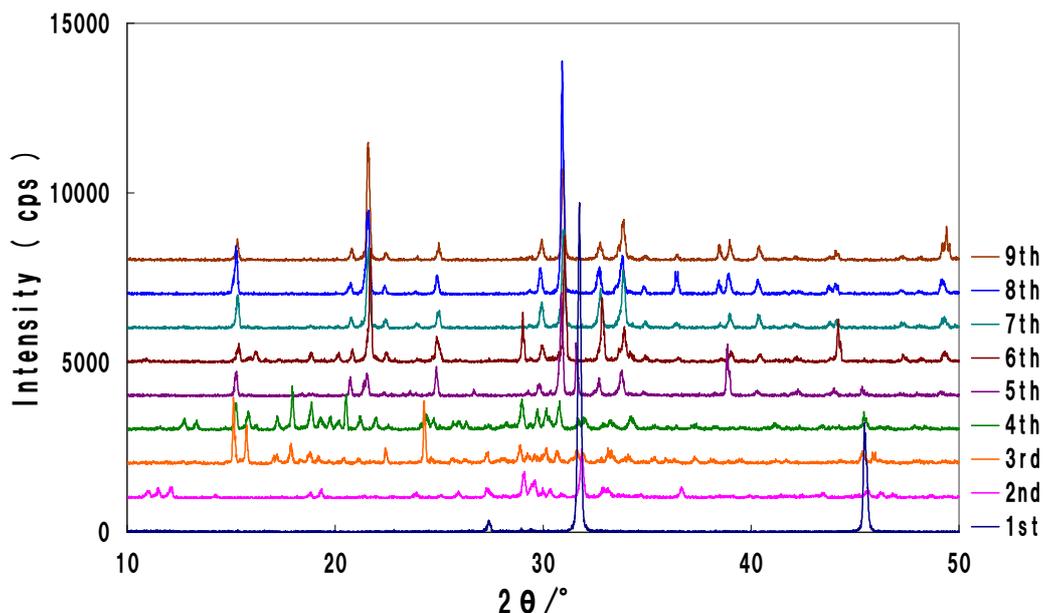


図 2. にがり(海水密度:  $d=1.25$ )から低温蒸発( $50^{\circ}\text{C}$ )の繰り返し晶析で得られた結晶の X 線回折パターン

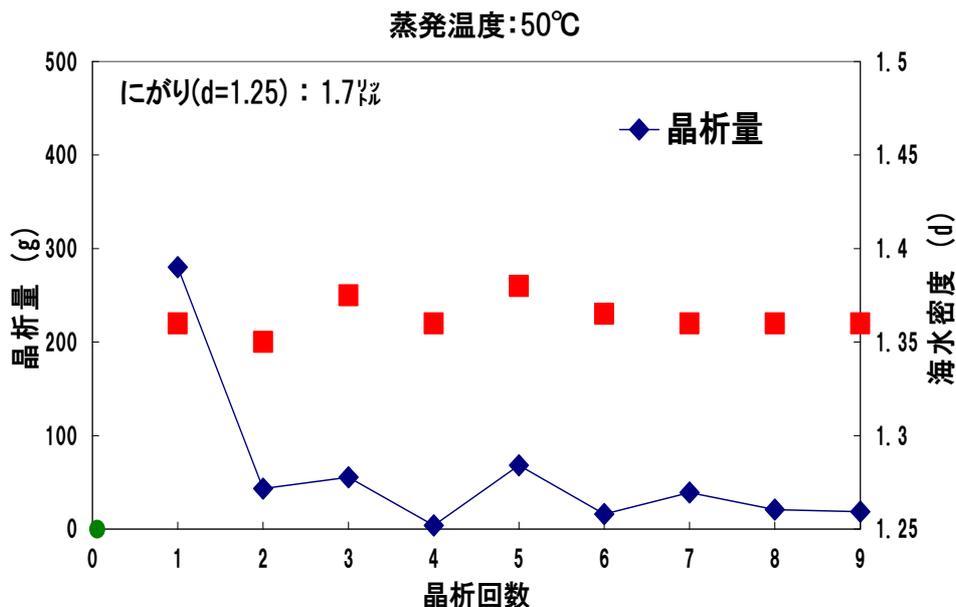


図 3. にがり(海水密度: d=1.25)から低温蒸発(50℃)の繰り返し晶析で得られた晶析量とろ過液の海水濃度との関係

マグネシウム6水和物を選択的に生成できることが分かった。晶析毎に得られた生成物は再晶析処理を施すことにより高純度化が図れることも確認した。

### 2. 2. 2 高温蒸発における塩化マグネシウム水和物の晶析

にがり 1.7 リットル(海水密度: d=1.25)から高温蒸発(100℃)の繰り返し晶析(1 st から 9 th)で得られた結晶の X 線回折パターンを図 4 に示す。また、高温蒸発(100℃)の繰り返し晶析で得られた結晶の晶析量とろ過液の海水濃度との関係を図 5 に示している。図 4 に示す高温蒸発(100℃)の繰り返し晶析で得られた結晶の X 線回折パターンから塩化ナトリウムは晶析 1 st から晶析 3 th で確認された。また、晶析回数が増すに従って回折ピーク強度は弱まって晶析量の減少が見られた。一方、晶析 4 th 以上では確認されなかった。晶析 1 st の晶析量(晶析後の海水密度 d=1.35)は 375 g であった。晶析 2 nd から晶析 4 th では硫酸マグネシウム水和物、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム水和物に起因する回折線が確認され、それらを含む混合生成物であることが分かった。図 5 に示す高温蒸発(100℃)の繰り返し晶析で得られた塩化ナトリウムの晶析量は晶析回数が増すに従って大幅に減少することが分かった。晶析 5 th 以上では塩化マグネシウム6水和物に起因する回折線が現れており、塩化マグネシウム6水和物の生成を確認することができた。さらに、晶析 5 th 以上

の晶析総量(晶析後の海水密度 d=1.355)は 10 g であった。以上の結果から、高温蒸発による繰り返し晶析では低温蒸発の繰り返し晶析と異なって塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム水和物や塩化マグネシウム6水和物を選択的に生成することは難しく、また、無水化の原料となる塩化マグネシウム6水和物の晶析量は低温蒸発の晶析量に比べて 1/15 程度まで減少することが分かった。よって、高温蒸発の繰り返し晶析では晶析時間の短縮に加え晶析回数の低減を図れるが、選択的に特定の生成物を得ることは難しく、新たな晶析技術が重要であると考えられる。

## 3. 無水塩化マグネシウムの生成方法

### 3. 1 蒸発法で晶析した塩化マグネシウム6水和物の無水化

マグネシウムは他の金属に比べて海水中の溶存量が多く、低温蒸発などで塩化マグネシウム6水和物として容易に晶析させることが可能である。しかし、(1) 式で示すように塩化マグネシウム6水和物はそのまま加熱すると徐々に結晶水を失うが、加水分解も進行してしまい塩基性塩が生成する。さらに、(2) 式で示すように生成した塩基性塩が熱分解によって酸化マグネシウムを生成する。酸化マグネシウムは融点が 2,800 度以上と非常に高いゆえに電解に用いることはできない。塩化マグネシウム6水和物を加熱処理により無水化するには塩化アンモニウムの添

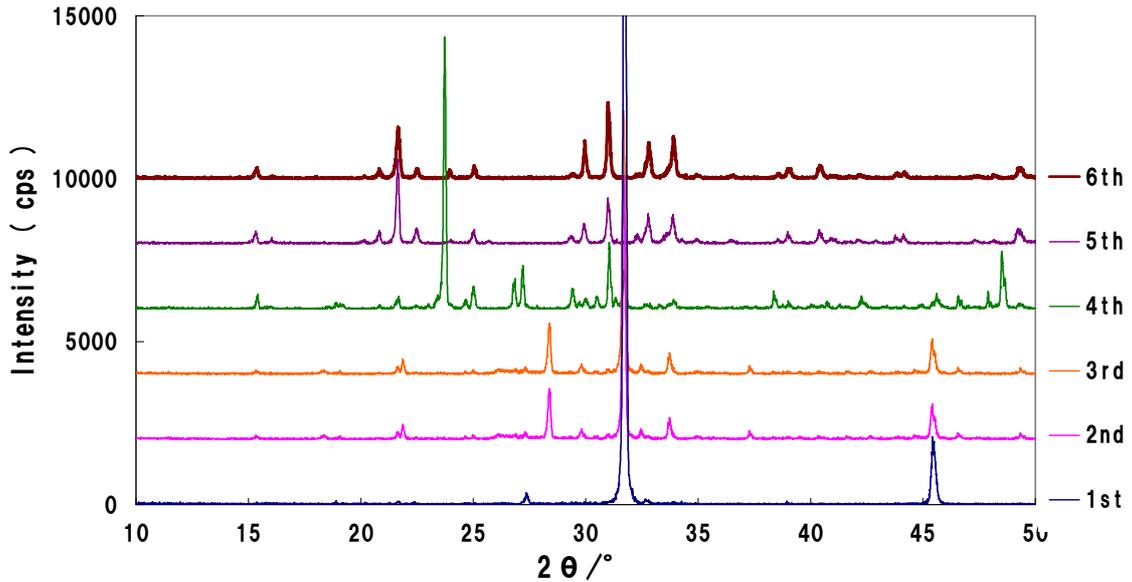


図 4. にかり(海水密度:d=1.25)から高温蒸発(100°C)の繰り返し晶析で得られた結晶の X 線回折パターン

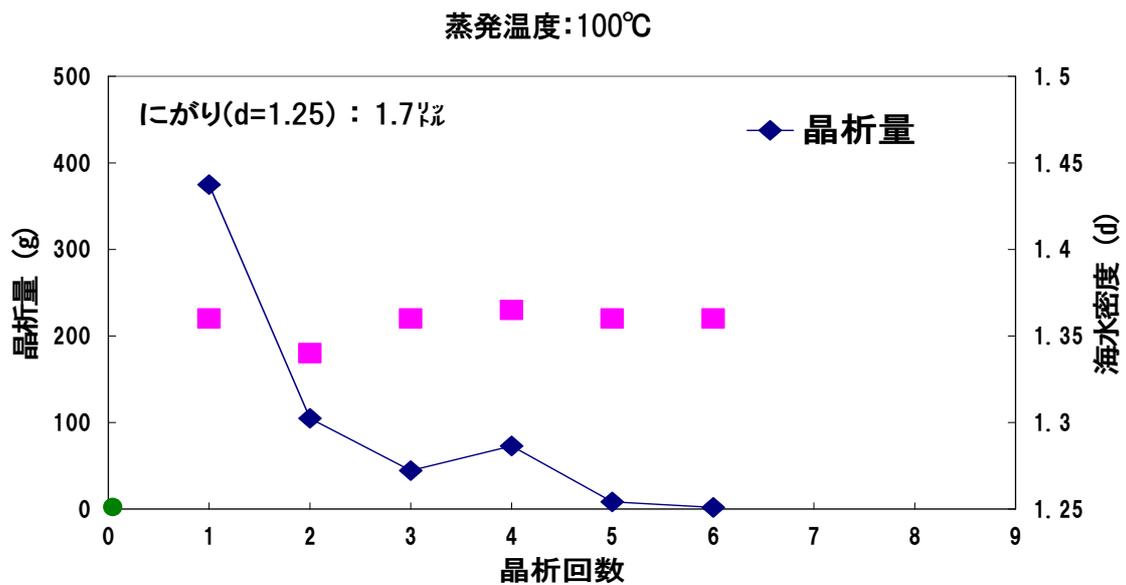
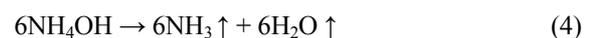
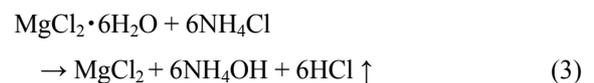
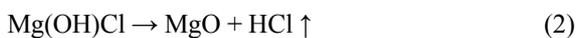


図 5. にかり(海水密度:d=1.25)から高温蒸発(100°C)の繰り返し晶析で得られた晶析量とろ過液の海水濃度との関係

加方法。あるいは、塩化水素気流中での処理がある。しかし、塩化水素は腐食性が高く溶解炉などの装置を傷めてしまうことが懸念される。また、取り扱いにも十分に注意を払わなければならない。よって、本研究では(3)、(4)式の塩化マグネシウム6水和物に塩化アンモニウムを添加する方法で無水化を検討した。



### 3. 2 実験方法

原料となる塩化マグネシウム6水和物にはにかりを低温蒸発の繰り返し晶析で得られた結晶を用いた。得られた塩化マグネシウム6水和物は潮解性が極めて高いので 50°C に保たれた恒温乾燥炉(Yamato-DX401)に保管して使用

毎に取り出して使用した。図 6 に無水塩化マグネシウムの生成装置の概略図を示す。塩化マグネシウム6水和物の融解には通電形式の電気炉を用いた。電気炉はセラミックス製の耐熱炉(石川製作所一丸型炉円筒型)にニクロム線コイルを通してボルトスライダの電圧を操作して温度を制御した。電気炉内の中心温度は白金-白金ロジウム熱電対を用いて測定した。更に、その電気炉はステンレス製の容器内に設置した。容器内はオイル回転ポンプを用いて真空引きが可能で、雰囲気ガスの置換ができるようにした。また、実験中に発生するガスは容器外に設置された水酸化ナトリウム水溶液(1 mol/dm<sup>3</sup>)と塩酸(1 mol/dm<sup>3</sup>)水溶液を通じて中和吸収させた。生成物は X 線回折装置(理学-RINT1100)を用いて分析、評価した。本研究では無水塩化マグネシウム生成に及ぼす加熱時の温度、加熱時間、雰囲気ガス、塩化マグネシウム6水和物と添加物の塩化アンモニウムとの重量比(モル比)などの影響について調べた。

### 3.3 加熱融解における無水塩化マグネシウムの構造安定性について

先に、無水塩化マグネシウム試薬(和光試薬)を用い、加熱融解における無水塩化マグネシウムの構造安定性について検討した。加熱融解前後の生成物について X 線回折装置を用いて構造評価を行った。加熱処理は窒素雰囲気中で 750°C、1 時間行った。加熱前と後の X 線回折パターンを図 7 に示す。加熱前と後では無水塩化マグネシウムに起因する回折線および、回折ピーク強度も差異は確認されなかった。また、酸化マグネシウムに起因する回折線についても確認されなかった。この結果から、容器内に酸素など反応性ガスが残存しないことを確認すると共に、加熱融解が無水塩化マグネシウムの構造に影響を与えないことが分かった。

図 8 に得られた生成物の X 線回折パターンを示す。最初に 250°C の低温における加熱処理を行ったところ無水塩化マグネシウムの生成を示す回折線は確認されなかった。一方、350°C から 450°C では 50°C 間隔に温度を変化させて加熱処理を行った。その結果、無水塩化マグネシウムに起因する回折線が現れ、無水塩化マグネシウムの生成物を確認することができた。また、加熱温度の上昇につれて回折ピーク強度も高くなることも確認された。しかし、加熱温度が 400°C を越えると酸化マグネシウムに起因する回折線が現れ、酸化マグネシウムの生成が起き始めていることが分かった。

### 3.4 無水塩化マグネシウム生成に及ぼす加熱温度の効果

さらに、700°C の加熱処理において得られた生成物の X 線回折パターンでは無水塩化マグネシウムの生成に起因

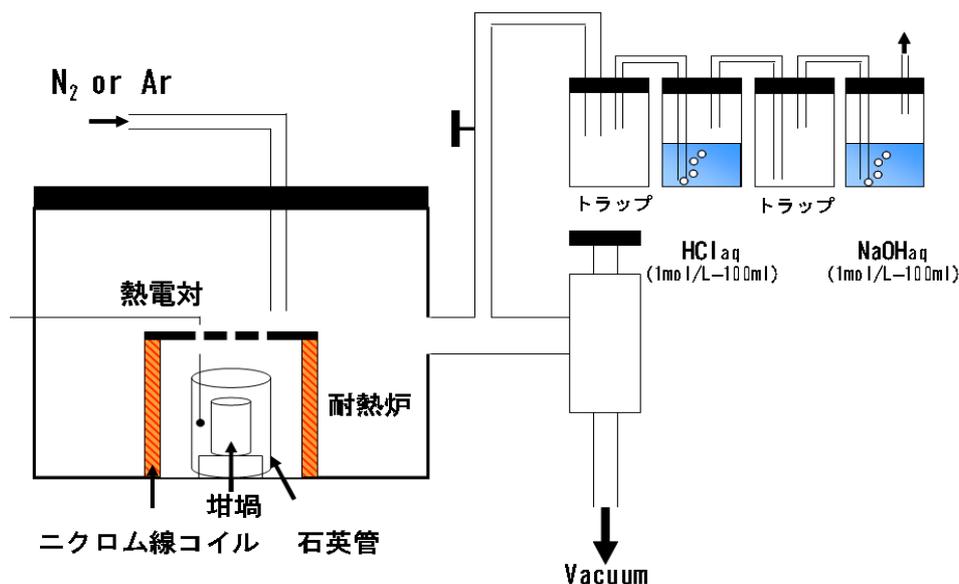


図 6. 無水塩化マグネシウムの生成装置

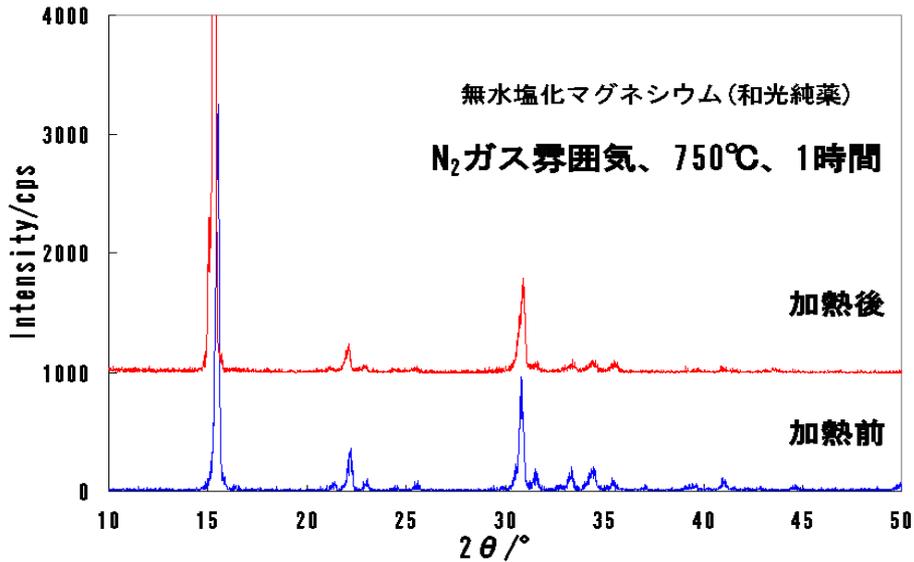


図 7. N<sub>2</sub> ガス雰囲気下における加熱融解前後の X 線回折パターン

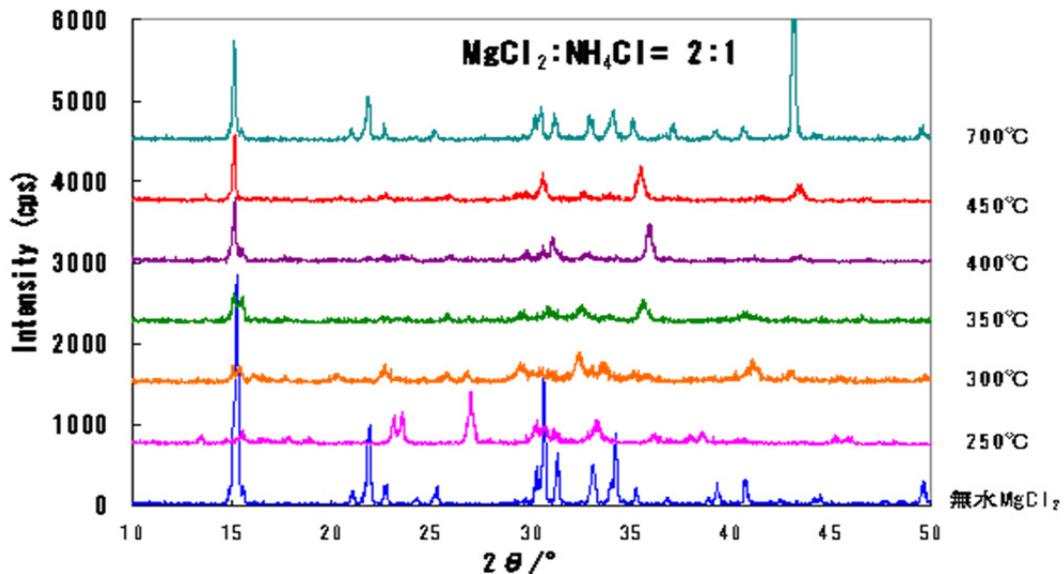


図 8. 加熱温度変化で得られた生成物の X 線回折パターン

する回折線に加えて酸化マグネシウムの生成に起因する回折線が強く現れていた。このことから、(1)、(2) 式で示すように高温で処理すると添加物の塩化アンモニウムが急速に分解されて塩化アンモニウムの不足状態が起きる。その結果、塩化マグネシウム6水和物が優勢に分解されて塩基性塩を生成する。その塩基性塩の分解で酸化マグネシウムが生成したと考えられる。一方、塩化アンモニウムは337.8℃で分解することから、350℃～450℃の加熱範囲では添加した塩化アンモニウムと塩化マグネシウム6水和物の分解が均等に起きたと考えられ、塩化マグネシウム水

和物の無水化が容易に起きたと考えられる。以上の結果から、塩化アンモニウムの添加による無水塩化マグネシウム生成における加熱温度は450℃が最適であることが分かった。

### 3. 5 無水塩化マグネシウム生成に及ぼす塩化マグネシウム6水和物と塩化アンモニウムの重量比(モル比)の効果

塩化マグネシウム6水和物と塩化アンモニウムの混合物を加熱時間1時間、450℃の加熱温度で塩化マグネシウム6水和物と塩化アンモニウムの重量比(モル比)を変え

て加熱処理を行った。得られた生成物の構造を評価した。

得られた生成物の X 線回折パターンを図 9 に示す。結果より、塩化アンモニウムを添加していない場合は酸化マグネシウムの回折ピーク強度が強く現れていることが確認された。一方、塩化アンモニウムを加えることにより無水塩化マグネシウムに起因する回折線が現れ、酸化マグネシウムに起因する回折線は確認されず、酸化マグネシウムの生成が抑制されていると考えられる。また、塩化アンモニウムの重量比(モル比)が増大するほど無水塩化マグネシウムの回折ピーク強度は増す傾向にあった。この結果、(3)、(4) 式から、塩化アンモニウム添加量の大きさがアンモニア、塩化水素、水の分解を高め、蒸発・脱水による無水化が促進したと考えられる。

### 3. 6 無水塩化マグネシウム生成に及ぼす加熱時間の効果

塩化マグネシウム6水和物と塩化アンモニウムの重量比(モル比)を 1:3(1:10.8)、加熱温度 450°C の条件化、加熱時間をそれぞれ 1 時間、0.5 時間として加熱処理を行った。得られた生成物の構造を X 線回折装置を用いて評価した。図 10 に生成物の X 線パターンを示す。加熱時間の短縮は製造コストの観点から重要なファクターとなる。

加熱温度 450°C で 3 時間の加熱処理を行うと酸化マグ

ネシウムの生成が図 7 の回折パターンから確認された。そこで、製造コストの低減に向けた加熱処理時間について検討を行った。加熱処理時間変化における X 線回折パターンを図 10 に示す。450°C、1 時間の加熱処理では酸化マグネシウムに起因する回折線が現れ、弱々しい回折ピーク強度が確認された。一方、加熱処理時間が 0.5 時間では酸化マグネシウムの回折線は現れず、無水塩化マグネシウムの回折ピーク強度は 1 時間加熱に比べて弱く、所々に塩化マグネシウム6水和物の回折線が確認された。このことから、短時間の加熱処理では蒸発・脱水による無水化が起きにくいと考えられた。以上の結果、高純度の無水塩化マグネシウム生成物を得るためには 1 時間以上の加熱処理時間が重要であると考えられる。

### 3. 7 無水塩化マグネシウム生成に及ぼす雰囲気ガスの効果

塩化マグネシウム6水和物と塩化アンモニウムの重量比(モル比)1:2(1:7.5)、加熱温度 450°C、加熱時間 1 時間の下、加熱処理時の雰囲気それぞれ窒素雰囲気、アルゴン雰囲気として無水塩化マグネシウム生成に及ぼす雰囲気ガスの影響を検討した。図 11 に得られた生成物の X 線回折パターンを示す。窒素雰囲気に対してアルゴン雰囲気が無水塩化マグネシウムの回折ピーク強度が強く現れていることが分かった。これは、希ガス元素であるアル

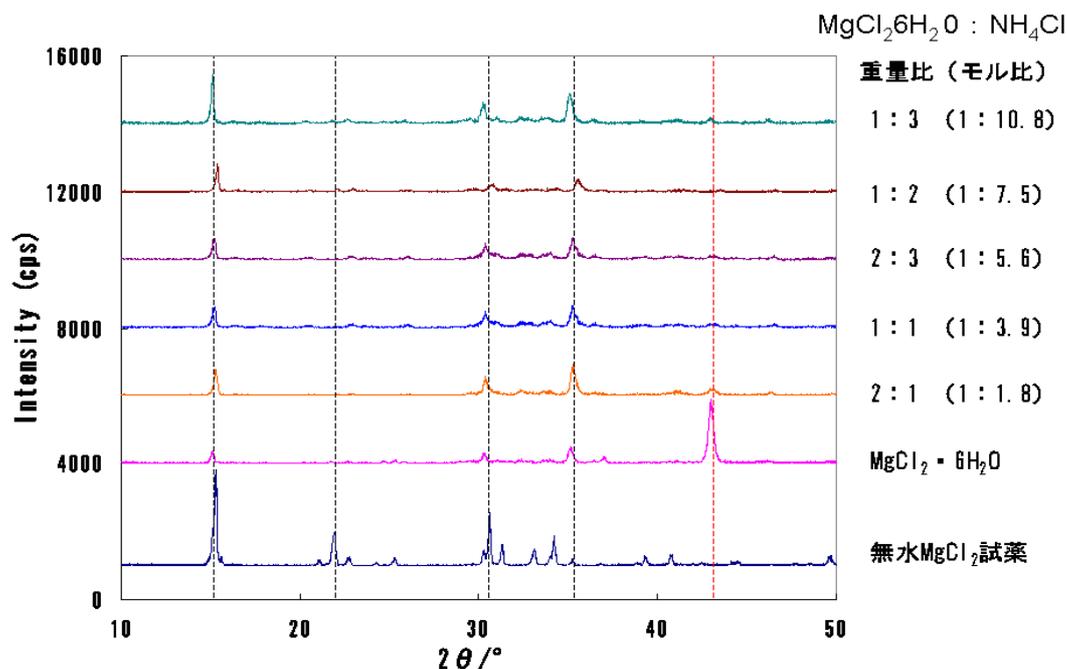


図 9. 塩化マグネシウム6水和物と添加した塩化アンモニウムの重量比(モル比)で得られた生成物の X 線回折パターン

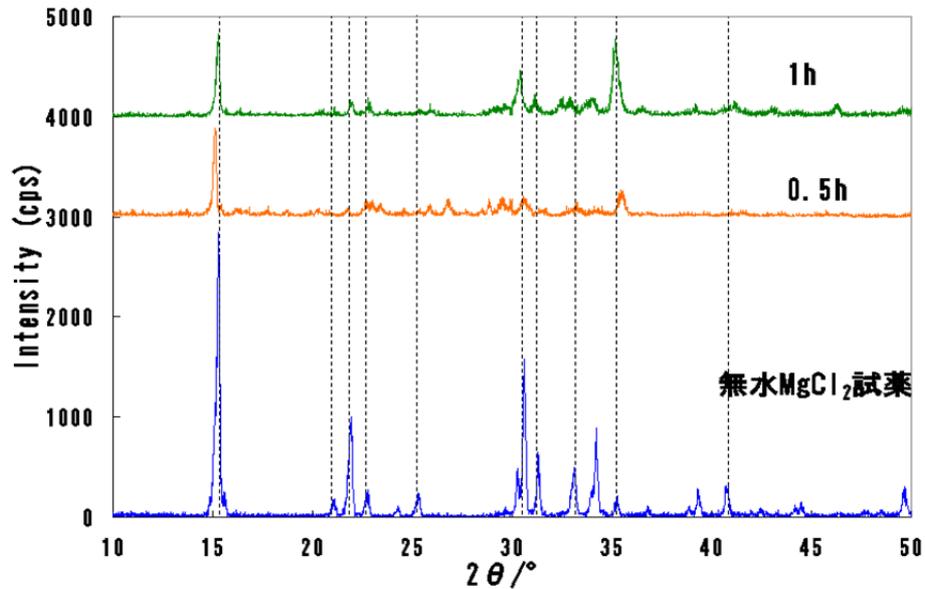


図 10. 加熱時間変化で得られた生成物の X 線回折パターン

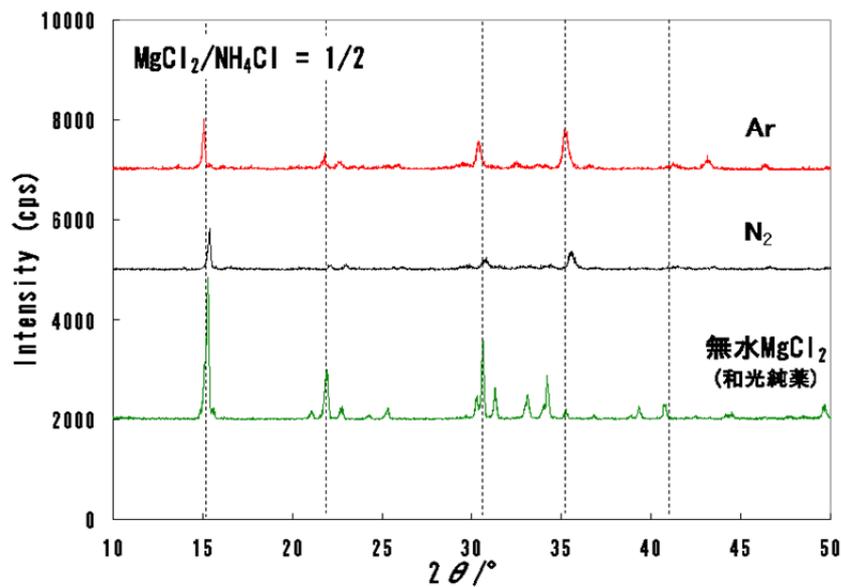


図 11. 雰囲気ガスの違いで得られた生成物の X 線回折パターン

ゴンの反応性が極めて低いのにに対して、不活性ガスの窒素はマグネシウムと反応して窒化マグネシウム  $Mg_3N_2$  が生成する。しかし、X 線回折パターンからは窒化マグネシウム  $Mg_3N_2$  の生成に起因する回折線は確認されなかった。これらの結果から、比較的安価で反応性がない希ガス元素のアルゴンを雰囲気ガスとして用いることにより無水塩化マグネシウムの生成および結晶性の向上に効果的であると考えられる。

#### 4. 総括

電解に先立ち、高濃度塩水の繰り返し晶析で塩化マグネシウム6水和物が得られた。しかし、塩化マグネシウム6水和物はそのまま電解に用いることができず、無水化処理を行う必要がある。そこで、本研究では塩化マグネシウム6水和物から無水塩化マグネシウム生成に及ぼす1. 加熱温度、2. 塩化アンモニウムの添加量、3. 加熱時間、4. 雰囲気ガスの効果について調べ、以下のことを明らかにし

た。

- 250℃における低温では無水塩化マグネシウムの生成は確認できない。加熱温度を上げると徐々に無水塩化マグネシウムの生成が確認でき、450℃の加熱処理で酸化マグネシウムの生成をほぼ抑制し、無水塩化マグネシウムを得ることができた。より高温の加熱処理では添加した塩化アンモニウムの急峻な分解反応が起きてしまうために酸化マグネシウムの生成を抑えることは難しくなる。
- 塩化アンモニウムを添加し塩基性塩生成反応を抑えることで加熱処理による酸化マグネシウムの生成反応を抑制することができる。また添加量の増加に応じて抑制効果が高くなることが確認できる。
- 短時間の加熱処理では塩化マグネシウム6水和物の完全な蒸発・脱水を行うことは困難である。無水塩化マグネシウムを得るためには最低でも1時間以上の加熱処理による蒸発・脱水を進行させる必要がある。
- 窒素雰囲気下での加熱処理では窒化マグネシウムの生成反応が起きてしまう。そこで、希ガス元素であり反応性が皆無のアルゴンで雰囲気置換を行うことによりこの反応を抑制することができる。

## 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) Hayri Yalcin, Timur koc and Vecchi Pamuk. Int J Hydrogen Energy, Vol. 22 No.10/11 Page. 967-970 (1997.10)
- 9) 田村他 現代電気化学 培風館 (1977)
- 10) 電気化学便覧 第4版 電気化学協会編
- 11) 大井健太、無機イオン交換体、(株)エヌ・ティー・エス (2010)
- 12) 久保輝一朗 無機合成化学II 共立出版 1972年
- 13) 滝山博志他 日本海水学会誌、63(4). P318-322(2010)
- 14) 柘植秀樹 日本海水学会誌 63(4). P234-245(2009)
- 15) 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

本報告の一部は本学工学系研究科博士前期課程田尾晋太郎氏の協力。また、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団(助成番号1101)および、23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11012A)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 Electrolysis Magnesium Technique—

Susumu Ikeda

Analytical Research Center for Experimental Sciences, Saga University

### Summary

Securing resources is an important issue in Japan because of its limited supply of natural resources. In particular, this island country is lacking in terrestrial resources. However, an enormous amount of marine resources is available if seawater is regarded as a resource. Seawater contains various elements. Establishing technologies for extracting such elements from seawater and collecting them can be a solution for the depletion of resources. In particular, magnesium extracted from seawater will be useful as an industrial material. Currently, there are two methods of smelting magnesium. One is the thermal reduction method (Pidgeon process), in which a mixture of sintered dolomite and ferrosilicon is heated at a high temperature in vacuum. Magnesium vapor generated by the reduction by silicon is cooled and coagulated. The other is the electrolytic method (Dow process), in which magnesium hydroxide is precipitated by adding lime milk to seawater and then the obtained precipitate is mixed with hydrogen chloride to produce magnesium chloride hexahydrate. This is dehydrated and electrolyzed using graphite electrodes to produce magnesium and hydrogen chloride. Magnesium chloride hexahydrate obtained during the process of condensing seawater cannot be directly applied to electrolysis and requires the dehydration process. In this paper, we report a method of dehydrating magnesium chloride hexahydrate to produce magnesium chloride.