

製塩と海水淡水化とを統合したプロセスからマグネシウム資源を 高効率に回収するための晶析操作法の開発

滝山 博志

東京農工大学大学院工学研究院

概要

1. 背景および目的

近年、海水淡水化プロセスと有価資源回収プロセスを複合したプロセスが注目されている。このプロセスでは副生成物として濃縮海水と苦汁が生じる。このプロセスでマグネシウム Mg イオンを水酸化マグネシウム (MH) として回収する場合、どの時点で回収するかが課題となる。具体的には、濃縮海水から MH を得るか、苦汁から MH を得るかである。そこで本研究では実際に濃縮海水と苦汁に対して反応晶析を用いて MH を析出させた。得られた MH を回収率と結晶化度の観点から比較した。それらの結果から結晶工学的知見から、 Mg 回収プロセス向上のための基礎データを得ることを目的とした。

2. 実験方法

反応晶析は原料として濃縮海水と苦汁を用意し、その原料に対して水酸化カルシウム (CH) を粉末あるいは、タブレット状で添加することで行った。温度条件はそれぞれ、303 K, 323 K, 340 K とした。反応時間を 3 日間とし、反応終了後に析出物を濾過し乾燥させた。それぞれで得られる MH に対して電子顕微鏡で形状の観察を行い、X 線回折装置にて結晶相を同定した。さらに X 線ピークに対してシェラー式を用いて結晶子サイズを算出した。

3. 実験結果及び考察

CH をタブレット添加することで、CH の結晶粒子の外形が大きくなった。また、どの温度条件でもタブレット添加を用いると結晶子サイズが大きくなり、結晶性も高いことから、タブレット添加を採用した。次に原料の違いによる MH 結晶の品質および収率を比較した。

濃縮海水を原料として用いた場合、特に低温領域ではある程度の結晶化度で高い回収率で結晶を得ることができた。一方、苦汁を原料として用いた場合、高温領域でのみ MH 結晶を回収することができ、低温領域では MH 結晶を回収することができなかった。

4. 結論

本研究では濃縮海水と苦汁のそれぞれから得られた水酸化マグネシウム (MH) を、回収率と結晶化度の観点から比較した。濃縮海水では幅広い温度範囲で MH を回収することができた。特に濃縮海水の場合、低温条件でもある程度の結晶化度で高い回収率で MH を回収することができた。一方、苦汁の場合、低温条件では MH を回収することができなかった。高温条件でのみ苦汁からは MH を回収できた。このように、濃縮海水と苦汁を回収率と結晶化度の観点から比較することによって、 Mg 回収プロセスを構築するための基礎データを得ることができた。

1. 研究背景

現在、世界人口増加に伴う水不足が懸念されている。

この問題の解決策の一つとして、海水淡水化技術が注目されている。これは逆浸透膜 (RO 膜) を利用したプロセス

として確立されており、この技術は日本が有するトップシェア技術の一つでもある。ところが、淡水化を行う際には環境負荷の高い濃縮海水が生じ、この金属イオン濃度をいかに低減できるかが課題となっている。近年、海水淡水化プロセスと有価資源回収プロセスが組み合わせられた複合化プロセスが注目されている。もし、濃縮海水から高い純度で金属イオンを回収することができれば、環境負荷を低減する事ができ、かつ金属イオンを有価資源として回収する事ができる。海水中に含まれる金属イオンの中で最も割合の大きい Na イオンに関しては塩生成プロセスによって回収する技術が熟成している。しかし、二番目に多く含まれている Mg イオンの回収技術については更に高効率化できる期待がある。

Mg 化合物の一つである水酸化マグネシウム(MH)は、難燃性物質として注目されている。溶液中からMH結晶を有価資源として回収するために、晶析技術を用いる方法がある。MH結晶は水に対する溶解度が極端に低く、蒸発晶析や非溶媒添加晶析、冷却晶析を用いた場合では、MHの単離が難しい。そのため、夾雑イオン中からMHを単離する場合、多くの場合反応晶析が用いられている。MHを効率良く回収できれば、環境負荷低減および有価

資源回収の両方に対して満足できるようになる。

この時、反応晶析をプロセスのどの時点で行うかが問題となる。ここで二つの方法が考えられる(**Fig. 1**)。一つ目は海水淡水化プロセスで生成する濃縮海水に対して反応晶析を行い、先にMHを回収し、残った残液からNaClを回収する方法である(Process A)。二つ目は海水淡水化プロセスで得られた濃縮海水からまずNaClを回収する。次に残った残液、つまり苦汁から反応晶析によってMHを回収する方法である(Process B)。

しかし、この二つのプロセスの比較については未検討である。そのため本研究では、この二つのプロセスを比較した。海水淡水化プロセスで生ずる濃縮海水および苦汁に対して、反応晶析を用いてMHを析出させた。それぞれから得られたMH結晶を回収率と結晶化度の観点から比較することによってMg回収プロセスのための基礎データを得ることを目的とした。

2. 実験方法

Table 1 に用いた濃縮海水と苦汁の組成を示す。なお、苦汁はDIASALT製である。

濃縮海水の温度を 303 K, 323 K, 340 K にそれぞれ設

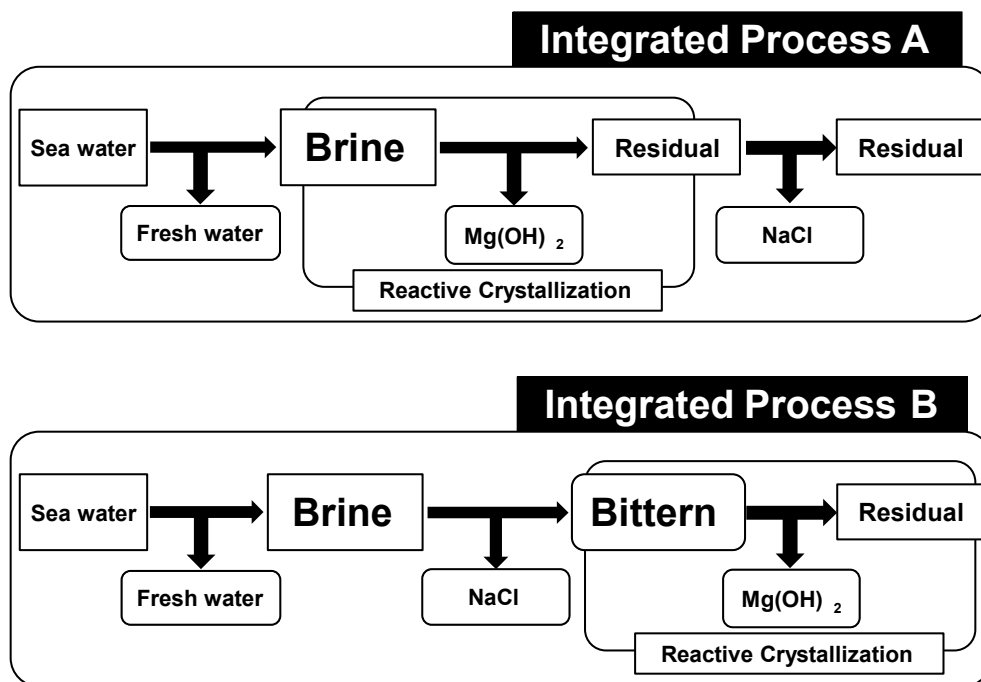
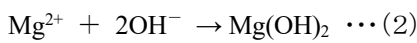
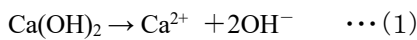


Fig. 1. Integrated process for obtaining MH from brine (Top) and bittern (Bottom)

Table 1. Contents of Brine and Bittern of 500 g

Material		NaCl	MgCl ₂	KCl	CaCl ₂	CaSO ₄
Brine	Mass[g]	86.1	2.8	1.5	1.2	0.23
	Composition [%]	17.2	0.56	0.3	0.24	0.046
Bittern	Mass[g]	16.3	84.5	24.3	28.9	1.12
	Composition [%]	3.3	16.9	4.9	5.8	0.22

定した。ここに原料である水酸化カルシウム(CH)を粉末状とタブレット状でそれぞれ 0.08 g 添加した。反応式は次の通りである。



CHが溶解することで反応が進行するので、溶解速度の検討も同時に行った。具体的には CH を粉末添加する手法と、タブレット化して添加する手法である。タブレット状の CH は約 0.01 g の CH をマイクロ錠剤成形器によって成形した錠剤を用いた。添加した後、攪拌せず静置させて 3 日間反応させた。反応終了後に析出物を濾過し乾燥させた。それぞれで得られる MH に対して電子顕微鏡(SEM)で形状の観察を行い、X 線回折装置を用いて結晶相を同定した。得られた X 線ピークに対してシェラー式を用いて結晶子サイズを導出し比較した。

3. 結果と考察

(1)CH 添加手法の影響

CH 添加手法の違いに対する結晶粒子の違いを Fig. 2 に示す。原料は濃縮海水である。

CH をタブレット添加することで、CH の結晶粒子が大きくなっていることが分かる。さらに、CH 添加手法の違いによる XRD の違いを温度毎に Fig. 3 に示す。

Fig. 3 で、(A), (B), (C) は CH タブレット添加での結果を示し、(a), (b), (c) は粉末添加の結果を示す。それぞれ、温度は 303 K, 323 K, 343 K である。全ての条件下で目的物質である MH 結晶が析出していることが分かった。ただし、タブレット添加の高温条件では原料である CH 結晶が溶け残っていることが分かる。また、粉末添加の高温条件の XRD ピークは非常に弱いことが分かる。

次に XRD 結果を用いてシェラー式より算出した結晶子サイズを Fig. 4 に示す。

シェラー式で用いた XRD ピーク位置は $\theta = 37.98^\circ$ でシェラー定数は 0.9 を用いた。Fig. 4 で、●はタブレット、▲は粉末の結果を示す。この結果からどの温度でもタブレット状で CH を添加した方が結晶子サイズは粉末よりも大きいことが明らかになった。

(2)濃縮海水原料と苦汁原料との違い

原料の違いによる MH 結晶の形態を SEM で比較した。まず濃縮海水を原料として得られた MH 結晶を Fig. 5 に示す。CH はタブレット添加した。

温度によって結晶が異なる形態を持つことが分かる。一方、苦汁からも同様に温度によって異なる形態の結晶が得られた (Fig. 6)。

原料の違いによる MH 結晶の形態を XRD 測定結果で比較した。XRD 測定結果を Fig. 7 に示す。

原料に濃縮海水を用いた場合には、XRD 解析結果より全ての結晶が MH であることが分かった。しかし、原料に苦汁を用いた場合、XRD 解析の結果から 323 K と 343 K から得られた結晶は MH であったが、304 K から得られた結晶は異なる Mg 塩であることが分かった⁽¹⁾。これらの結果から、溶液組成や温度の違いが MH 結晶の形態に影響を与えることが分かる。そして低温領域の苦汁では Mg は MH として回収できないことが分かった。

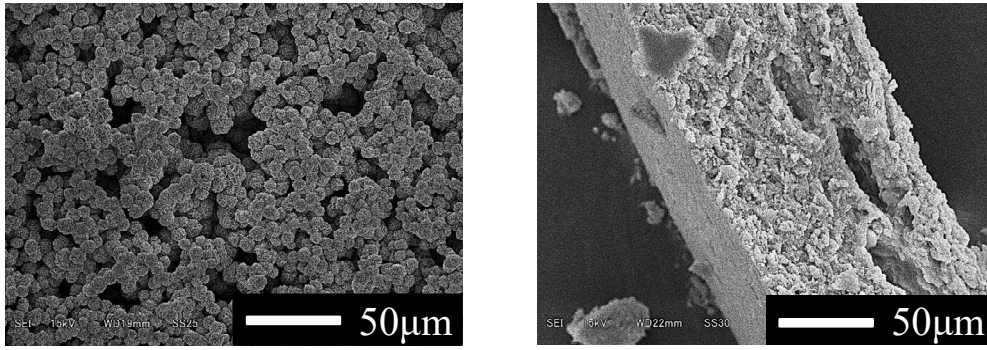
次に結晶化度および回収率について比較した。結晶化度は Eq. (3)で、回収率は Eq. (4)にて算出した。

$$\text{Crystallinity} [-] = \frac{\text{MH peak } I_R [-]}{\text{MH standard peak } I_R [-]} \quad (3)$$

$$\text{Yield} [-] = \frac{\text{Actual MH [mol]}}{\text{Theoretical MH [mol]}} \quad (4)$$

Fig 8 に結晶化度と温度の関係を表し、Fig. 9 に回収率と温度の関係を表す。

▲は濃縮海水から得られたデータ、○は苦汁から得ら



(a) Tablet

(b) Powder

Fig. 2. SEM photomicrographs of precipitates obtained by using CH tablet (a) and powder (b)

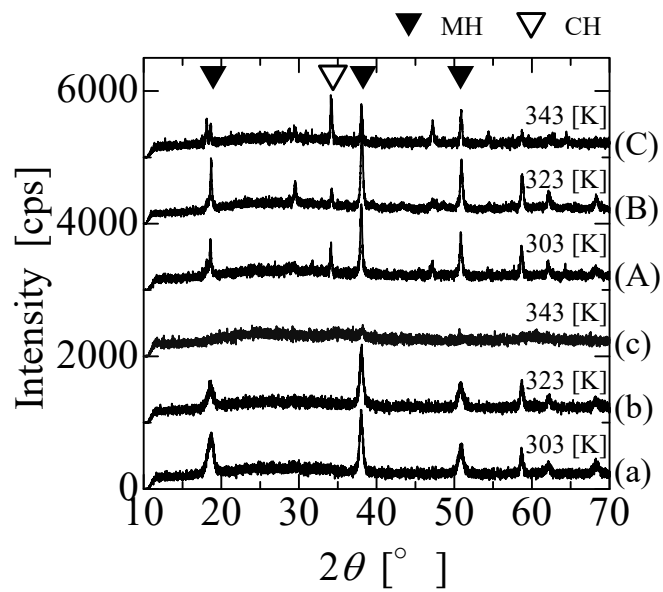


Fig.3. XRD powder pattern of precipitates obtained using CH tablet (A, B and C) and powder (a, b and c) under different temperature conditions

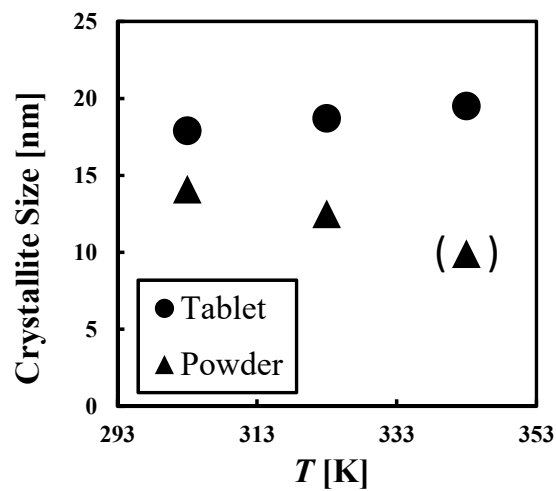
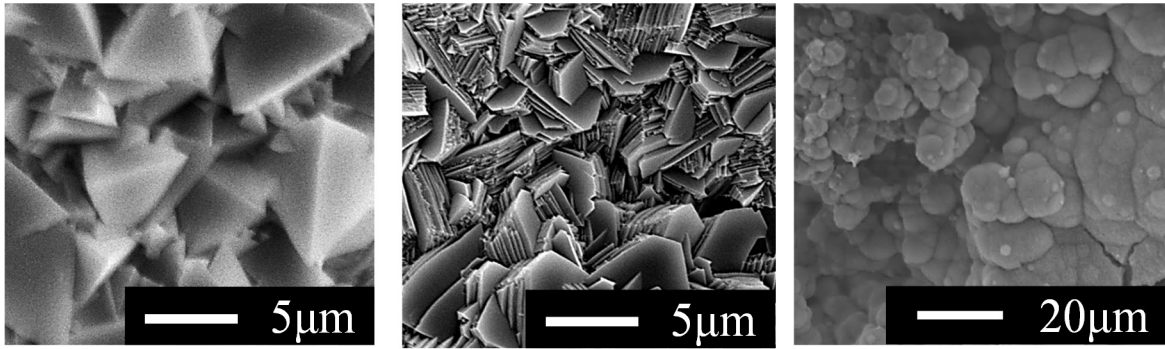


Fig. 4. Temperature dependence of crystallite size under different CH addition method



(X) 303 K (Y) 323 K (Z) 343 K

Fig. 5. SEM photomicrograph of precipitates obtained from brine

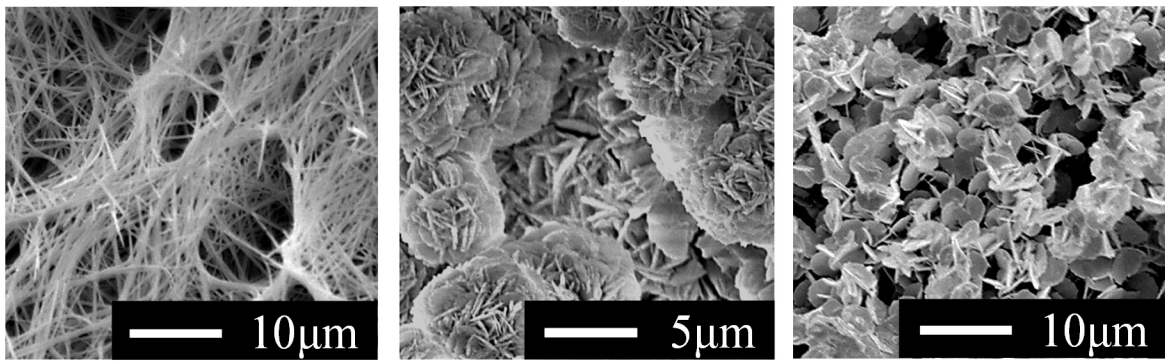


Fig. 6. SEM photomicrograph of precipitates obtained from bitterm

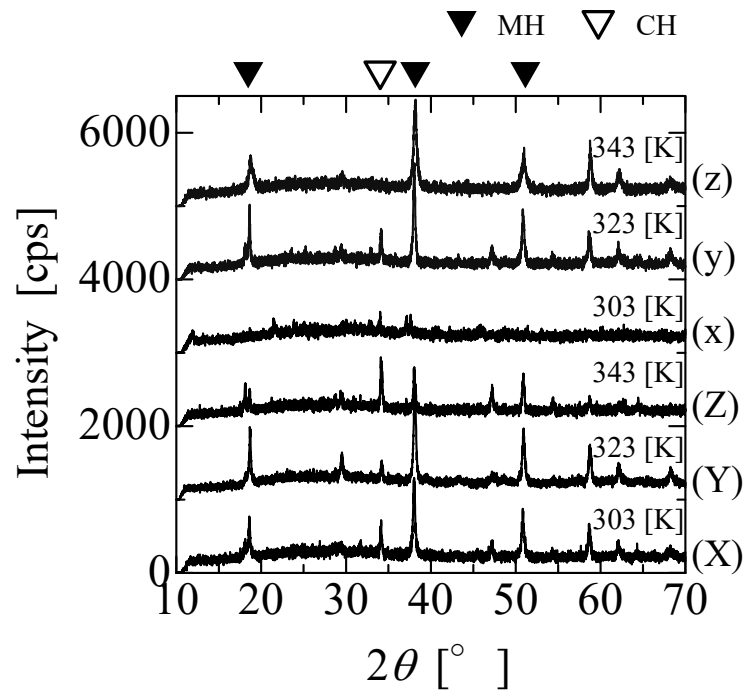


Fig. 7. XRD results obtained from brine and bitterm

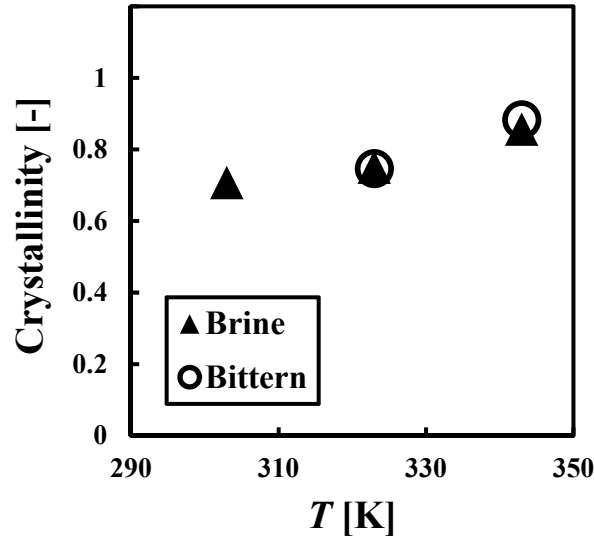


Fig. 8. The relationship between MH crystallinity and operation temperature under the different resources

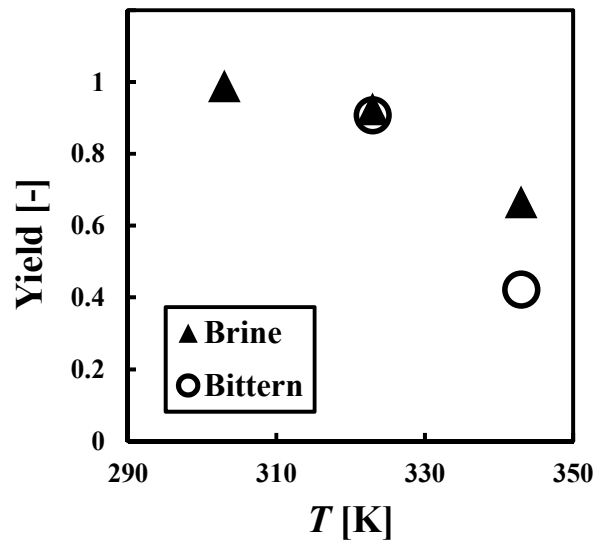


Fig. 9. The relationship between MH yield and operation temperature under the different raw resource material

れたデータを表す。濃縮海水と苦汁のどちらでも温度が高くなるにつれて結晶化度が増加している。MHの析出は二段階で考えられる。CHが溶解してOH-イオンが生成する。そのOH-イオンと溶液内のMgイオンが反応してMHが生成する。反応晶析での反応速度は温度に比例する。つまり高温条件の方がMHを生成する速度は速い。しかし、CHの溶解度は低温ほど高く、温度に対して負の依存性を持つ⁽²⁾。つまり高温条件の方がCHは溶けにくい。つまりCHの溶解が律速段階となる。低温領域ではこのプロセスの逆の速度過程となる。そしてMHの水に対する溶解

度が温度に対して比例する。そのため高温条件よりも低温条件の方がMHが多く析出する。そのため高温条件の方が溶液内でのMHの過飽和は緩やかとなる。以上の結果、高温条件の方が、結晶化度が高くなると考えられる。

回収率について、濃縮海水と苦汁どちらも温度が高くなるにつれて減少している。この結果もMHの溶解度が温度に比例していることが理由であると考えられる。苦汁の温度303 KではMHを得られていない。

以上より、濃縮海水を原料として用いた場合、全温度領域でMgイオンをMHとして回収することができている。特

に低温領域ではある程度の結晶化度で高い回収率で結晶を得ることができた。一方、苦汁を原料として用いた場合、高温領域でのみMH結晶を回収することができ、低温領域ではMH結晶を回収することができなかった。また、高温領域では回収率は低い、最も高い結晶化度でMH結晶を得ることができている。すなわち、MH結晶の品質や収量についてプロセスの選択を考えるための基礎データを提供できたといえる。

4. 結論

本研究では濃縮海水と苦汁のそれぞれから得られた水酸化マグネシウム(MH)を、回収率と結晶化度の観点から比較した。濃縮海水では幅広い温度範囲でMHを回収することができた。特に濃縮海水の場合、低温条件でもある程度の結晶化度で高い回収率でMHを回収することがで

きた。一方、苦汁の場合、低温条件ではMHを回収することができなかった。高温条件でのみ苦汁からはMHを回収できた。このように、濃縮海水と苦汁を回収率と結晶化度の観点から比較することによって、Mg回収プロセスを構築するための基礎データを得ることができた。

5. 参考文献

- 1) Altmaier, M., V. Neck, V. Metz, R. Muller, and T. H. Fanghanel; "Solid-liquid Equilibria of $Mg(OH)_2(cr)$ and $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O$ in the System Mg-Na-H-OH- H_2O at 25°C," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 3595-3601 (2003)
- 2) Stephen, H. and T. Stephen; *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, 1st ed., pp. 244, Pergamon Press, Oxford, UK (1963)

Development of Crystallization Technology for Magnesium Resource Recovery from Integrated Process of Salt Production and Seawater Desalination

Hiroshi TAKIYAMA

Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

Summary

Introduction If sea water desalination process is integrated with a resource recovery process, a reduction in environmental load and production of valuable resources can be achieved. Mg^{2+} ion is the second most abundant ion in sea water. However, the development of Mg^{2+} ion recovery method is not sufficient. The Mg^{2+} recovering method in magnesium hydroxide (MH) form from brine has been studied. Brine and bittern are produced when the sea water desalination process is integrated with the resource recovery process. When MH is recovered from concentrated sea water, two kinds of raw resource materials brine and bittern can be considered. However, the MH recovery process using brine as a raw resource material is not compared with the recovery process using bittern. This is because there is almost no fundamental data of MH crystals for process comparison, and MH crystals are produced as ultra-fine particles. Therefore, the purpose of this study is to propose the fundamental data for development of the MH recovery process in an integrated process. In particular, the prevention method of fine MH crystal deposition is investigated, and the yield and crystallinity of MH crystals are compared from crystallization technology aspects.

Results and Discussion From the result of comparison of the two kinds of CH addition methods into concentrated sea water, the CH tablet addition method prevents precipitation of fine MH crystals. From the results of comparison between brine and bittern as the raw resource material, it was clear that the yield and crystallinity of MH crystals were strongly dependent on temperature and the raw resource material. Under the low temperature condition, brine should be used as a raw resource material in order to obtain MH crystals. Under the high temperature condition, there are two candidates in priority order. When MH yield has high priority, brine should be used as the raw resource material. On the other hand, bittern should be used when priority is given to MH crystallinity.

Conclusion The production method of MH crystals with high yield and crystallinity has been proposed. It is clear that the yield and crystallinity of MH crystals are strongly dependent on temperature and the kind of raw resource material. These results show a strategy for improvement in process efficiency when MH crystals are recovered from the sea water desalination process.