

夾雑イオンを含む製塩プロセス排出溶液から 有価資源を高品位・高効率に回収するための晶析技術開発

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

海水淡水化プロセスの副生成物として塩濃度が海水よりも高い濃縮海水が排出される。この濃縮海水の全塩分濃度を下げて海洋環境への影響負荷を低減すると同時に、溶存する有価金属イオンから資源を回収できるようになれば、環境負荷低減と有価資源回収が同時に実現可能となる。ここでは、海水中の溶存イオンのうち Mg^{2+} に着目した。淡水化プロセスと製塩プロセスに Mg 回収プロセスを組み合わせることで統合化することができれば、淡水と塩さらに有価資源が得られることになる。 Mg^{2+} を溶解度の観点から $Mg(OH)_2$ として回収する既往研究があるが、 $Mg(OH)_2$ 以外の別の化合物が同時に析出してしまふ可能性がある。そこで、 Mg 回収にどのプロセス流体を選択すべきかを明らかにできれば高効率な統合プロセスの実現のために有効となる。そこで、本研究では様々なプロセス流体から $Mg(OH)_2$ のみを効率よく回収するための条件を見出すことを目的とし、使用する原料であるプロセス流体の成分や組成と、析出する Mg 化合物の種類や結晶品質との関係を検討することとした。

2. 実験方法

既往研究から Mg^{2+} の炭酸塩が析出してしまうことが分かっていたので、溶液の pH と二酸化炭素の影響にも着目した。二酸化炭素の影響を化学平衡計算し、また実験で得られる結果を比較することで二酸化炭素の影響を調べた。実験系としては海水淡水化と製塩プロセスから排出される海水、濃縮海水、かん水、にがり原料溶液とし、塩基を添加し実験を行った。

3. 実験結果及び考察

実験で得られた結晶を XRD で分析することで、不純物の種類を評価できた。さらに、pH によって変化する化学種を表した pH-species の図を化学平衡計算によって作成できた。化学平衡計算ではどの原料溶液でも二酸化炭素の影響を考慮すれば、実験結果を上手く表現できることがわかった。そのため、二酸化炭素の溶存濃度は析出物質を決定する重要な条件となっていることが示された。

4. 結論

本研究では化学平衡計算と実験を合わせることで各原料溶液から $Mg(OH)_2$ を回収するための支配的条件を見出すことができた。また、それぞれの条件で得られた結晶品質を、同時に析出する夾雑物質の観点から評価することで $Mg(OH)_2$ の回収にどのプロセス流体を選択すべきかの方針を示すことができた。

1. 研究目的

世界的な水不足問題を解決するための 1 つの方法として海水の淡水化が行われている。しかし、このプロセスで

は淡水の副生成物として塩濃度が海水よりも高い濃縮海水が排出される。そのまま海に排出すると海水のイオン濃度が増え、海洋環境に影響を及ぼす可能性があるため、

イオン濃度を下げる処理が必要である。このイオンに着目すると、濃縮海水には様々なイオンが夾雑しており、有価金属も多く含まれている¹⁾。濃縮海水中の塩の選択的な回収²⁾ができれば、濃縮海水のイオン濃度を下げるとともに有価資源も得ることができ、海水淡水化と金属イオン回収の両方が実現可能となる。濃縮海水中に最も多く含まれるのは Na^+ であるが Na^+ については、その回収技術が海水を原料とした製塩プロセスとして日本国内では成熟している。

Na^+ の次に多く含まれる Mg^{2+} について考えると、 Mg^{2+} は食品・医療・材料などで利用価値があり³⁾、近年ではMgを使った電池などエネルギー関連素材にも展開できる可能性⁴⁾を持っており、海水からの回収方法を考えることは充分価値がある。機能性材料としての需要が高い $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として結晶化させることが考えられるが、多種類のイオンを含む夾雑イオンの溶液からの晶析となるため所望の結晶以外が析出する可能性がある。また Fig. 1 のように、淡水化プロセスと製塩プロセスにMg回収プロセスを組み合わせると統合化⁵⁾することができれば、淡水と塩さらに有価資源が得られることになる。このような統合化プロセスを考えた場合、各プロセス溶液の溶液組成に注目しながら、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結晶が析出するか否か、あるいは他の結晶の析出可能性があるかどうかを検討することは重要な検討事項となる。

海水淡水化や製塩プロセスでは、プロセスの各段階で組成の異なるプロセス流体が排出される。どの段階のプロセス流体を資源回収に利用するのが良いか検討することで、海水淡水化プロセスと $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 回収プロセスとを効率よく組み合わせる指針が得られると考えた。そこで本研究では、複雑な多成分溶液である濃縮海水から所望の結晶を選択的に得る方法を検討した。なお本実験では、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および他の夾雑イオンの溶解度の観点から、塩基である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を溶液に添加して結晶を析出させる反応晶析を用いた。この統合化プロセスのグローバル展開を考えると、海水を原料とする製塩技術を持つ日本はアドバンテージを持っていると言える。

2. 研究方法

本研究では、海水淡水化関連のプラントに由来するかん水(Brine)とにがり(Bittern)を主な原料溶液とした。用いた溶液はすべて文献⁶⁾に示された組成をもとに調製した。晶析方法には反応晶析を用いた。原料溶液に対し水酸化カルシウムを添加することで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結晶を析出させた。海水淡水化プロセスおよび製塩プロセスをコンビナート化したプロセスに、Mg回収プロセスを組み合わせると統合化プロセスを提案することを考え、海水淡水化および製塩プロセスで排出される可能性のある複数のプロセス流体について実験を行う必要があると考えた。

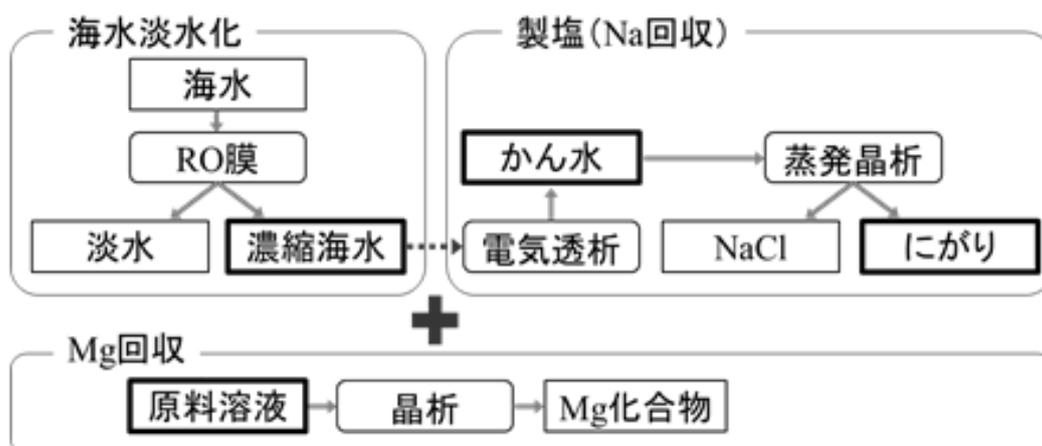


Fig. 1. Scheme of integrated of desalination, salt production and Mg recovery process

かん水を蒸発濃縮して製塩を行うとき、濃縮液量と溶液成分の関係を現したのが Fig. 2 である。目的物質の生成を、塩基の添加による難溶性の $Mg(OH)_2$ 結晶を生成する反応晶析として、プロセスを設計することとした。想定しているプロセス流体の種類とそれぞれの濃度を Table 1 に示した。

既往研究では、同じ反応系を用いて塩基の添加方法を工夫した研究や、濃縮海水とにがりの温度を変化させ比較した研究も行われてきている⁷⁾。しかし既往研究で、炭酸塩の析出の可能性は指摘されていたことから本研究では反応晶析で重要な pH と空気中の二酸化炭素の影響に着目した。二酸化炭素の影響の有無を化学平衡計算でシミュレーションを行い、また実験で得られた結果と比

較することで空気中の二酸化炭素の影響を調べることにした。

反応晶析には析出物の溶解度を表す溶解度積があるため、pH の変化は反応に大きく影響する。pH によって変化する溶液中の化学種を表した関係を“pH-species”という。いくつかの溶液について pH-species は知られているが、海水からの資源回収について pH-species を利用した例はない。もし、海水の pH-species がわかると pH を変化させた時に海水から何が析出し、またその濃度も分かることになる。pH-species を考察するために、化学平衡計算を MINEQL ソフト (Environmental Research Software) を用いて行った。これは、金属の形態を共存物質の濃度、pH から熱力学データベースを用いることで平衡計算が行えるソ

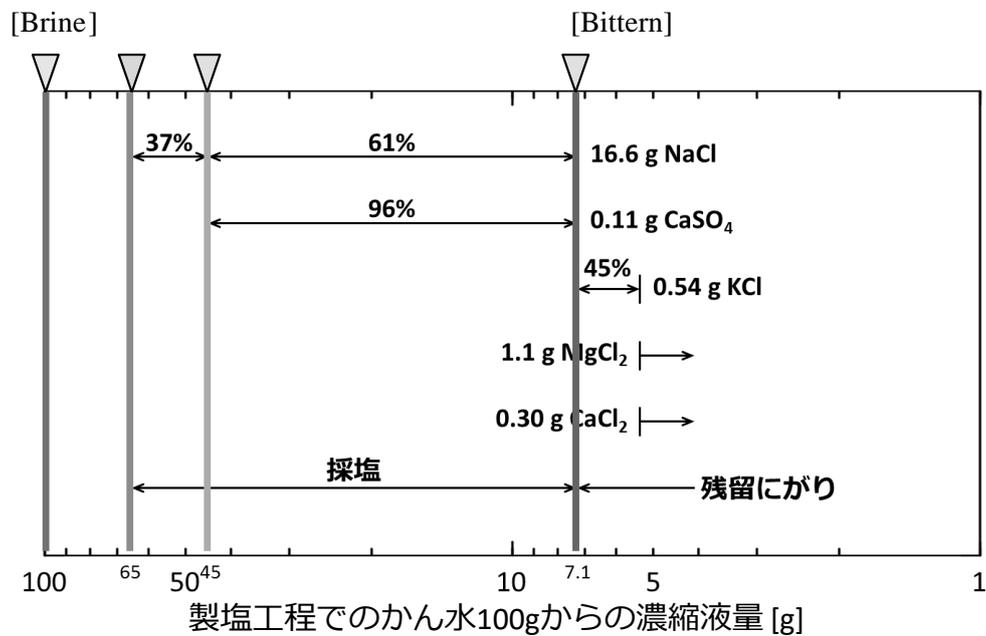


Fig. 2. Solution composition of concentrated process fluid by evaporation

Table 1. Concentration of dissolved ions

| | にがり | かん水 | 濃縮海水 | 海水 |
|-------------|-------|-------|--------|----------|
| Na^+ | 0.699 | 3.270 | 0.977 | 0.4799 |
| Mg^{2+} | 2.230 | 0.055 | 0.1116 | 0.0546 |
| K^+ | 0.821 | 0.046 | 0.0188 | 0.009308 |
| Ca^{2+} | 0.657 | 0.027 | 0.0215 | 0.0106 |
| Cl | 7.290 | 3.470 | 1.14 | 0.5594 |
| SO_4^{2-} | 0.002 | 0.004 | 0.0584 | 0.0289 |
| HCO_3^- | 0 | 0 | 0.0049 | 0.002392 |

フトウェアである。平衡計算で得られた二酸化炭素が存在する場合と存在しない場合のかん水および海水の pH-species 結果をそれぞれ Fig. 3 に示す。

この結果から、かん水の場合、pH 値が 10~12 範囲では、二酸化炭素が存在する時は $Mg(OH)_2$ 以外に $CaMg(CO_3)_2$ と $CaCO_3$ の炭酸塩である不純物が析出することと、二酸化炭素が存在しない時(窒素パーズ雰囲気可を想定)は $Mg(OH)_2$ 結晶以外の結晶は析出しないことが分かった。従って、 $Mg(OH)_2$ 結晶を回収する時は、二酸化炭素の影響が大きいことから、実験でも二酸化炭素の影響を考慮することとした。

実験では 100g の原料溶液(海水、濃縮海水、かん水あるいはにがり)と攪拌子を入れた 2 つのフラスコを用意し、それぞれのフラスコを 30°C の恒温槽に入れた。粉末塩基 ($Ca(OH)_2$) を添加する前に片方のフラスコについては窒素で 15 分間パーズし、二酸化炭素を脱気した。そして、塩基を添加した後も、片方のフラスコについては窒素パーズを続けた。両者とも反応時間 1.5h 後とした。反応停止後、X 線回折装置(XRD)を用いて同定し、外形は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。ろ過中の二酸化炭素の吸収を防ぐために実験は窒素で満たしたグローブ

バッグ内で行った。

3. 研究結果・考察

3.1 海水の場合

海水を用いた条件で得られた結晶の XRD 解析結果と析出した結晶の SEM 画像を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 から、二酸化炭素の存在にかかわらず、 $Mg(OH)_2$ 結晶以外に $CaCO_3$ 結晶が析出したことが分かった。

3.2 濃縮海水の場合

原料として濃縮海水を用いた条件で得られた結晶の XRD 解析結果と析出した結晶の SEM 画像を Fig. 5 に示した。 $Mg(OH)_2$ 以外の結晶が析出した。

3.3 かん水の場合

原料としてかん水を用いた条件で得られた結晶の XRD 解析結果と析出した結晶の SEM 画像を Fig. 6 に示した。

Fig. 6 では、二酸化炭素を除去しないときは、 $Mg(OH)_2$ 結晶以外に $MgCO_3$ 結晶が析出したことが分かった。一方、窒素パーズすると $Mg(OH)_2$ 結晶のみが得られた。これらの結果から、かん水から $Mg(OH)_2$ 結晶の回収には二酸化炭素の影響を充分評価しておく必要があることが分かる。

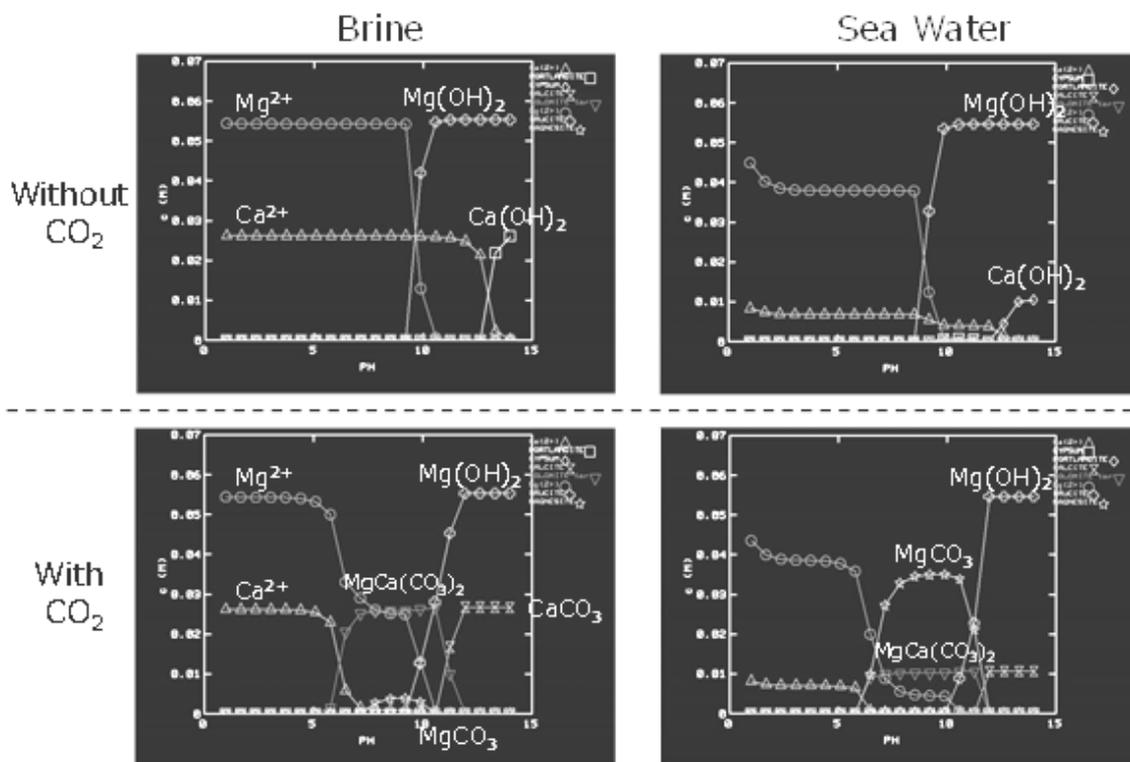


Fig. 3. pH-species of brine and sea water

Sea water

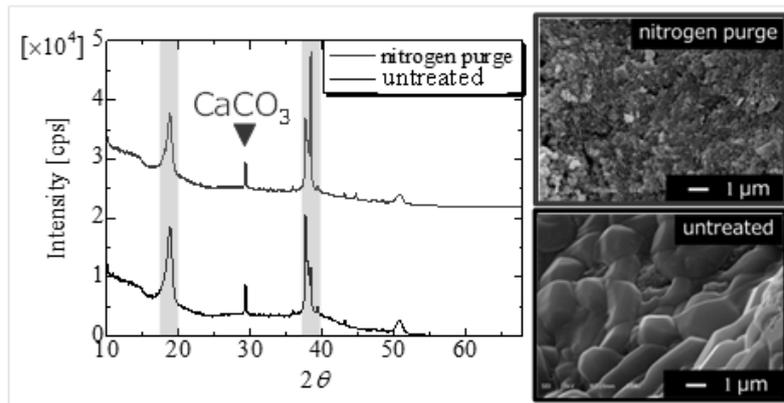


Fig. 4. XRD results under the condition of 30°C sea water and SEM photomicrographs of deposited crystals under the condition of sea water

Conc. Sea water

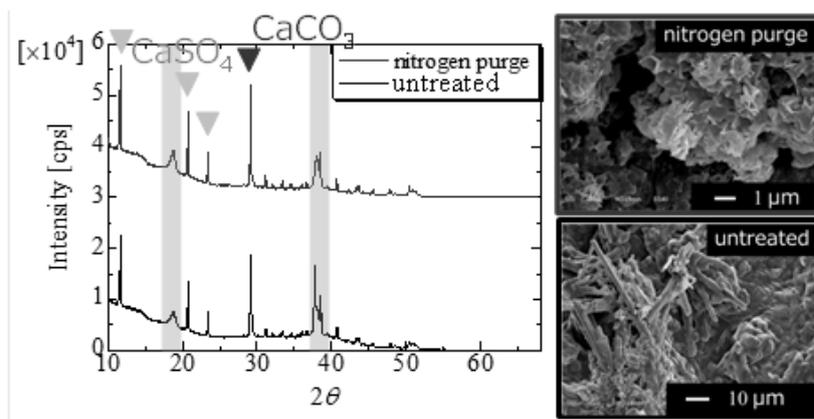


Fig. 5. XRD results under the condition of 30°C concentrated sea water and SEM photomicrographs of deposited crystals under the condition of concentrated sea water

Brine

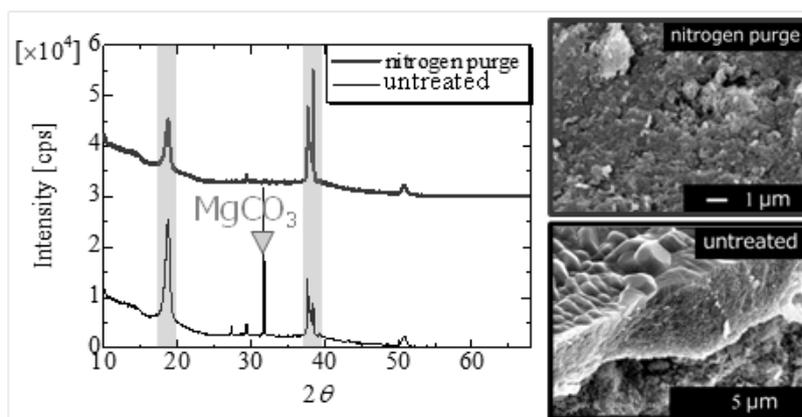


Fig. 6. XRD results under the condition of 30°C brine and SEM photomicrographs of deposited crystals under the condition of brine

実験結果を考察するためにかん水の実験結果を比較したまとめを **Table 2** に示した。**Table 2** からは、実験結果と平衡計算結果の一致は二酸化炭素の存在の有無で異なった。二酸化炭素が存在しない時に両者は一致したが、二酸化炭素が存在する場合は完全には一致しなかった。平衡計算と実験の二酸化炭素の濃度が異なると考えられ、詳細に実験結果を表現するためには、溶存する二酸化炭素濃度を合わせる必要がここで再確認できた。

3.4 にがりの場合

原料としてにがりを用いた条件で得られた結晶の XRD 解析結果と析出した結晶の SEM 画像を **Fig. 7** に示した。

Fig. 7 の XRD 解析の結果からは、にがりでは不純物は析出せず水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ のみが得られた。にがり中に溶存しているマグネシウムイオン (Mg^{2+}) の濃度は高く、 $Mg(OH)_2$ に対する過飽和も他の成分に比べて高いため、 $Mg(OH)_2$ 結晶が優先的に析出したと考えられた。

3.5 結果の比較

海水淡水化プロセスと製塩プロセスで排出される、海水、濃縮海水、かん水、にがりを原料溶液とすることで、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 結晶を得るための反応晶析を行った。反応晶析では添加物によって溶液内の pH が変化するので、所望の結晶以外の炭酸塩が多く析出してしまうことから、空気中の二酸化炭素の影響に着目したところ、二酸化炭素の影響がある可能性が分かった。二酸化炭素の影響を調べたところ $Mg(OH)_2$ の析出に対して、にがりでは二酸化炭素の影響を受けにくい、かん水は二酸化炭素の影響を受けやすいことが分かった。

析出した不純物の数で原料による違いを評価した結果を **Table 3** に示す。ここで、 $Mg(OH)_2$ のみが析出した場合は“○”， $Mg(OH)_2$ 以外の不純物が1つの場合は“△”，2つ以上の時は“×”を付け評価した。さらに、化学平衡計算結果についても同じように評価して **Table 3** に示した。

Table 2. Comparison between simulation and experiment

| | Simulation | Experiment |
|-------------------------|--|---|
| with CO ₂ | CaMg(CO ₃) ₂ , CaCO ₃ , Mg(OH) ₂ | MgCO ₃ , Mg(OH) ₂ |
| without CO ₂ | Mg(OH) ₂ | Mg(OH) ₂ |

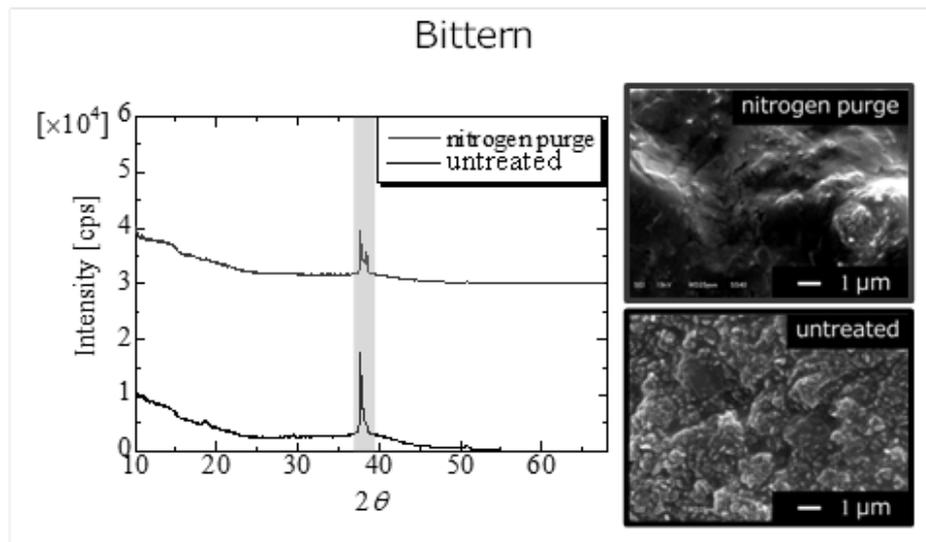


Fig. 7. XRD results under the condition of 30°C brine and SEM photomicrographs of deposited crystals under the condition of brine

Table 3. Evaluation of reaction crystallization by using brine and bittern

| | CO ₂ | Temperature | Sea Water | Con. Sea water | Brine | Bittern |
|--------------|---|-------------|-----------|-------------------|-------|---------|
| Experimental | with CO ₂ (Untreated) | 30 °C | △ | × | ○ | △ |
| | without CO ₂ (N ₂ Purge) | 30 °C | △ | × | ○ | ○ |
| Simulation | with CO ₂ (Untreated) | 30 °C | △ (×) | △ (×) | △ (×) | ○ (△) |
| | without CO ₂ (N ₂ Purge) | 30 °C | △ | △ | ○ | ○ |

○ : only MH deposit

() : Depends on CO₂ concentration

△ : one impurity deposit

× : more than two kinds of impurities deposit

実験結果と計算結果の一致は二酸化炭素の存在の有無で異なった。しかし、化学平衡計算の結果は、溶存する二酸化炭素量を適切に設定することで、実験結果と一致させることは可能である。(環境温度の水溶液に対する二酸化炭素の飽和濃度よりも低い条件で、実験結果と一致する。)

以上の結果から、Mg(OH)₂ 結晶の析出は、原料とする水溶液(プロセス流体)の組成あるいは濃度によって影響を受けるので、原料の選択が重要であることがわかった。さらに、析出する沈殿物に対する二酸化炭素の影響が大きいことが確認でき、二酸化炭素存在下であると、不純物が析出しやすいことが分かった。また、溶存する二酸化炭素の濃度を正確に入れることができれば、シミュレーションを有効活用できる可能性を示せた。

4. 結論・今後の課題

海水淡水化と製塩プロセスを統合化したプロセスから排出されるプロセス流体を原料として、プロセス流体中に溶存しているマグネシウムイオンを水酸化マグネシウム Mg(OH)₂ として回収することを考えた。海水中に溶存する多くの夾雑イオンから Mg(OH)₂ 結晶以外に炭酸塩が析出してしまふことから空気中の二酸化炭素の影響を考慮の必要があると考え、二酸化炭素に着目した。夾雑イオンから所望の Mg(OH)₂ 結晶を析出させる反応晶析では、平衡計算を行うことで溶液内のイオン濃度を pH-species として

見える化し効率的な回収方法の予測を試みた。その結果、二酸化炭素の影響を数値計算することで反応に対する二酸化炭素の影響が確認でき考察することができた。

二酸化炭素の影響を確認したところ、にがりには二酸化炭素の影響を受けにくいことが分かった。かん水は二酸化炭素の影響を受けやすいことが分かった。Mg(OH)₂ 結晶を回収する際は、海水へ溶存する二酸化炭素の濃度を考慮する必要性を示せた。以上の検討事項は、様々なプロセス流体に応じて Mg(OH)₂ 結晶のみを安定的に析出させる条件を検討するための一手法になることが提案できた。この様に、二酸化炭素の溶存濃度は析出物質を決定する重要な条件であることが示せたと同時に、化学平衡計算ではいずれの原料でも二酸化炭素の影響を考慮すれば、実験結果を上手く表現できることがわかった。

以上、本研究では化学平衡計算と実験を合わせることで各原料から Mg(OH)₂ 結晶を回収するための支配的条件を見出すことができた。また、それぞれで得られた結晶の品質を不純物析出の観点から評価することで Mg(OH)₂ 結晶の回収に、原料としてどのプロセス流体を選択するべきかの方針を示せた。

今後、化学平衡計算の精度をさらに高めると同時に、Mg(OH)₂ 結晶の成長速度を測定するなど、より実用的なプロセスを検討するのに必要なデータの蓄積を行う計画である。

5. 文献等

- 1) Takiyama, H., et al., *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **64**, 318-322 (2010)
- 2) Tsuge, H., *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 237-246 (2009)
- 3) Takiyama, H., *Japanese J. Multiphase Flow*, 25, 12-19 (2011)
- 4) Yabe, T., *J. Plasma Fusion Res.* **83**, 578-582 (2007)
- 5) Takiyama, H., *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 2-7 (2009)
- 6) Hashimoto, H., *J. of Cookery Sci. of Jpn.*, **23**, 138-145 (1990)
- 7) Wada, S. et al., *J. Cryst. Eng. J.*, 48, 94-98 (2015)

Development of Crystallization Technology for Recovering Valuable Resources from Salt Production Process including Multi-component Ions with High Grade and High Efficiency

Hiroshi TAKIYAMA

Department of Chemical Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (TUAT)

Summary

Introduction In the desalination process of seawater, it is possible to simultaneously reduce the environmental load and recover valuable resources by lowering the total salt of the concentrated sea water. There are previous studies to recover Mg^{2+} as $Mg(OH)_2$, in which another compound other than $Mg(OH)_2$ may precipitate at the same time. Therefore, it is necessary to consider the process of recovering only the compound of Mg. By combining seawater desalination process and salt recovery process with Mg recovery process as an integrating process, fresh water and salt and valuable resource $Mg(OH)_2$ will be obtained at the same time. The Mg precipitates changes depending on component and composition of process fluid. So, it is necessary to consider the relation between the process fluid and species and crystal quality of Mg precipitates. The purpose of this proposed study is to investigate a method of recovering $Mg(OH)_2$ from various process fluid which consists of various ions and composition.

Results and Discussion It is considered that as the total salt concentration decreases, more impurities precipitated. By confirming the influence of carbon dioxide in the air, it was found that the bittern and concentrated seawater are less susceptible to carbon dioxide, but brine and seawater are more susceptible to carbon dioxide. When recovering $Mg(OH)_2$, it was possible to show the necessity of considering the concentration of carbon dioxide dissolved in seawater. Consequently, it can be said that conditions for stable precipitating of $Mg(OH)_2$ were determined for various different process fluids. In the chemical equilibrium calculation, it was found that the experimental results can be expressed well if any influence of carbon dioxide is taken into consideration in any fluid. So it was shown that the dissolved concentration of carbon dioxide is an important condition for determining precipitated materials.

Conclusion It was possible to find the dominant condition for recovering $Mg(OH)_2$ from each process fluid by combining chemical equilibrium calculation and experiment. In addition, by evaluating the quality of crystals obtained from each in terms of contaminants, we could show the policy of which process fluid should be selected for the recovery of $Mg(OH)_2$.