

# 製塩プロセスで濃縮される未利用資源の高度回収技術の開発

日秋 俊彦

日本大学生産工学部 上席研究員・非常勤講師(元日本大学教授)

## 1. はじめに

日本は岩塩などの資源に恵まれていないため、海水から塩を獲得しなければならない。しかも、降水平均日数が年間約 120 日といわれる日本では、天日だけで塩を作ることができず、エネルギーを使って煮詰めることで塩を獲得してきた。そのような背景から、現在の大規模な製塩プロセスは図1に示すようなイオン交換膜製塩法と呼ばれる日本独自の技術が使われている。その工程は 3 つに分けることができる。はじめに、海から採取した海水をろ過した後、イオン交換膜電気透析装置により高濃度の NaCl を含む濃縮海水、すなわち「かん水」を製造する工程。かん水を複数の真空蒸発缶により濃縮を行い NaCl の結晶を作る「せんごう」工程。最後に、得られた結晶を脱水・乾燥して製品として取り出す工程である。

海水に含まれる約 3.5% の塩類のうち NaCl は約 78% であり、NaCl 以外の有用な資源を取り出すことは重要な課題である。製塩プロセスでは、イオン交換膜電気透析からかん水を作る際に出る大量の希釈海水(90,000,000

t/y) と、かん水を真空蒸発缶によって NaCl 結晶を作る際に出る排水「苦汁」(300,000 t/y) の大部分が未利用資源であり、これらから有用資源を分離し、活用することが重要と考える。そこで筆者らは、ソルト・サイエンス研究財団の平成 29 年度研究助成(理工学分野プロジェクト研究)を得て 5 つの研究課題を掲げ、製塩プロセスにおける未利用資源の高度回収をめざして検討を行ったので、その研究成果について報告する。

## 2. 研究テーマ

本研究プロジェクトは 5 つのサブテーマで構成し、イオン交換膜電気透析排水(以降 ED 排水)および苦汁から未利用資源の高度回収をめざしたものである。各研究者の具体的な研究テーマは以下のようである。

- (1) 電気透析排水に含まれる未利用資源の高度回収  
(工学院大学 赤松憲樹, 神戸大学 新谷卓司)
- (2) にがり成分の用途に応じた製品の製造技術開発  
1. Mg ならびに Ca 化合物の用途別凝集粒子形態

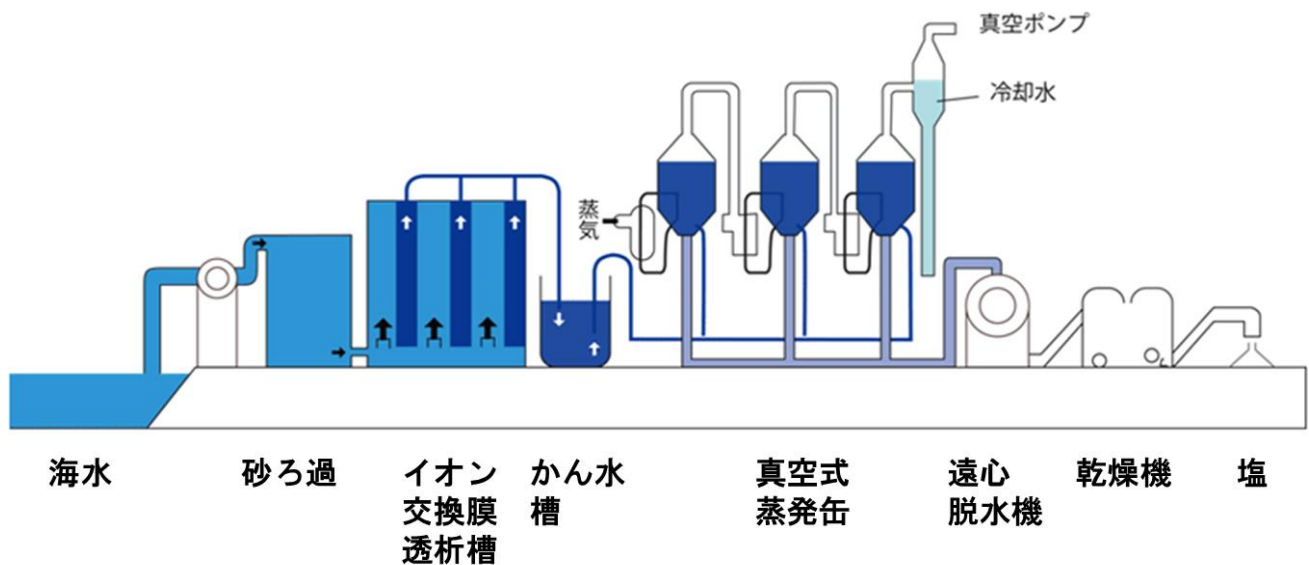


図1 イオン交換膜製塩法 (<https://www.jti.co.jp/Culture/museum/collection/salt/s15/index.html>)

制御技術の開発(同志社大学 白川善幸)

2. 製塩脱 K 苦汁からの炭酸塩の製造と高品位化—品質制御した炭酸塩からの無機蛍光体材料の合成—(日本大学 松本真和)

3. ファインバブルを活用した臭素の選択的酸化と水質浄化への応用(群馬工業高等専門学校 和田善成)

(3) 研究対象となる製品の用途と工業化に向けた製造プロセスの検討(日本大学 日秋俊彦)

各研究テーマの関係を図2に示す。

### 3. 研究成果の概要

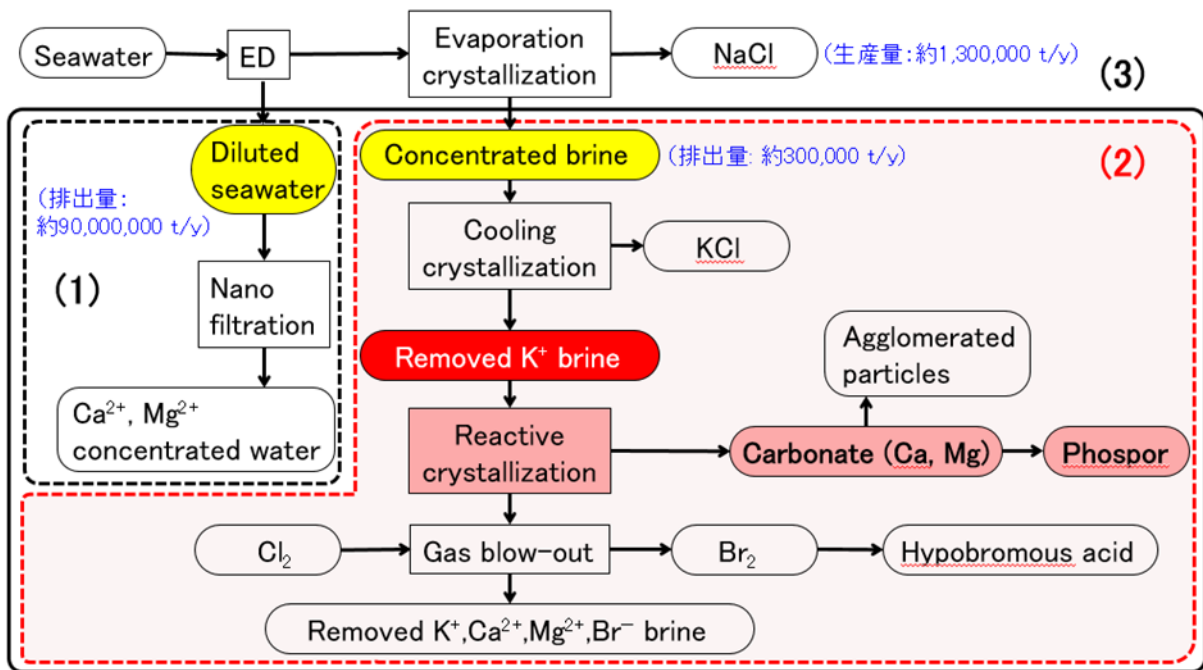
#### 3. 1 電気透析排水に含まれる未利用資源の高度回収—新たなナノ濾過膜の開発—

イオン交換膜法製塩プロセスの第1段階は、前処理として濁質を除去するろ過(一次ろ過, 二次ろ過)を行った後、1価イオン透過性(2価イオン難透過性)イオン交換膜を用いて、電気透析により海水の5倍程度の塩濃度を有するかん水を得ることである。一方で、電気透析に

よって排出されるED排水には、工業的に有用なMgやCaといった2価カチオンが含まれているが、回収されることは無く放流されている。よって、ED排水からこれらの有用資源を低コスト・高効率で回収する技術の開発が求められる。そこで赤松らは、ED排水からMgやCaを回収するためのナノ濾過膜(NF膜)の開発(図3)を行った。

NF膜は、1~2nm程度の細孔と、膜素材に起因する表面荷電が役割を果たす。すなわち、細孔より小さな溶質は膜を透過するが、細孔より大きな質は膜を透過しない、サイズの違いを利用した分離機構と、荷電による分離機構が同時に発現する必要があり、分離系に応じた膜の設計開発が極めて重要であり、本研究で対象とする電気透析排水には、NaClが2wt%程度含まれていることから、NaClとMg, Caを分離する必要がある。しかし、この目的に使用可能な市販のナノ濾過膜は存在しない。そこで赤松らは、図2に示すような正荷電NF膜と負荷電NF膜の両方を作成することとした。

正荷電NF膜では、MgとCaを原液側で保持し、Naは透過させる必要がある。これを実現するためには荷電



サブテーマ(1) ED排水中に含まれる未利用資源の高度回収

(2) 苦汁を原料とする用途に応じた品質を有する製品製造技術の開発

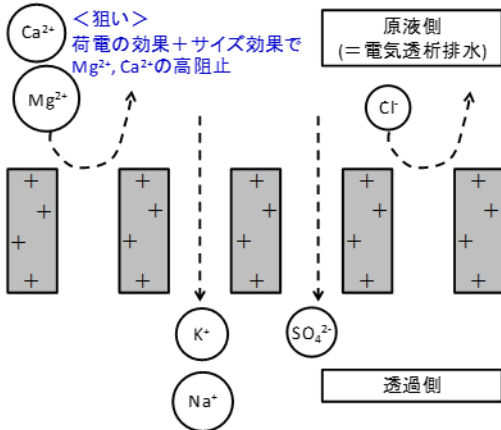
(3) 研究対象となる製品の用途と工業化に向けた製造プロセスの検討

図2 各研究テーマの関係

**正に帯電し、分画が小さなナノろ過膜**

研究開発状況：市販膜なし  
論文レベルでいくつか報告あり

コンセプト：



**負に帯電し、荷電密度が高いナノろ過膜**

研究開発状況：本研究目的達成に必要な荷電密度を有する膜は存在しない

コンセプト：

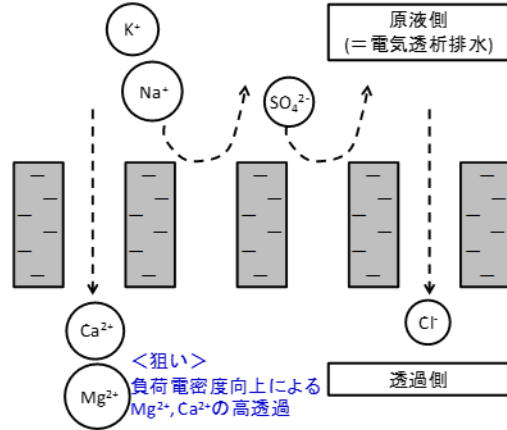


図3 新規ナノろ過膜の開発戦略

量と分画制御が重要である。また負荷電 NF 膜では、逆に、Na を原液側で保持し、Mg と Ca が透過する必要がある。これを実現するためには十分な負荷電導入が重要である。さらに 2 価の陽イオンと 2 価の陰イオンの分離性の向上も重要な開発課題である。本研究では、本目的に使用できる正荷電 NF 膜と負荷電 NF 膜の開発に取り組んだ。

1) 正荷電 NF 膜の開発

プラズマグラフト重合法を利用し、4 級アンモニウムを有する正荷電ポリマーを固定する手法は、膜性能が基材の種類に大きく依存した。研究開始当初は精密ろ過膜(MF 膜, 0.1 $\mu\text{m}$  より大きい粒子を阻止する膜)を基材として用いることで、基材抵抗を大きく低減できること、プラズマグラフト重合法の適用例が非常に多くグラフト固定手法の確立が容易に行えることを期待したが、十分な膜性能を実現できなかった。これは MF 膜の細孔を、荷電を有するグラフトポリマーで NF レベル(=イオン分離が可能な程度)まで塞ぐのは、容易ではないためと考えられる。一方で MF 膜または限外ろ過膜(UF 膜, 0.1 $\mu\text{m}$  の $\sim$ 2nm 程度の粒子を阻止する膜)上にピペラジニアミド層(図4)を界面重合で固定したルース NF 膜を基材とすることで、膜性能を大幅に向上することができたのは、大きな成果と言える。ただしピペラジニアミド層の製膜安定性の観点から、UF 膜を基材として用いる方が、高性

能の NF 膜を作製することができた。また UF 上正荷電 NF 膜を、プラズマグラフト重合法を用いて作製した例は、現時点では存在しない。UF 上のポリアミド層を固定した NF 膜を基材としたとき、MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の阻止率が 0.85, 0.10 であり、大きな差を発現させることができた。実用展開には、さらに阻止率の差を大きくする必要があり、グラフト密度を向上させること、1 分子あたりの正荷電量の多い分子設計およびグラフト固定の検討により、正荷電密度の向上が求められる。

2) 負荷電ナノろ過膜の開発

界面重合による NF 膜形成と同時に荷電導入向上を図る新しい製膜手法を提案し、検討を行った。導入したモノアミンは Iminodiacetic acid (IDA)であるが、IDA はピペラジン(PIP)とトリメソイルクロライド(TMC)の 3 次元架橋に与らず、末端に IDA が TMC の酸クロライド基と

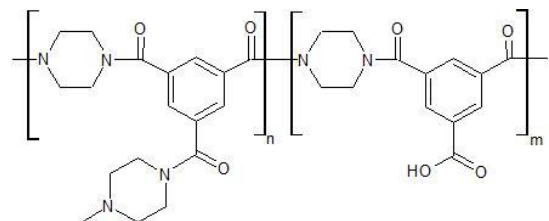


図4 ポリピペラジニアミド

反応するため、荷電量の向上と孔径の拡大が実現できた(図5)。これが NaCl が過剰な条件下において SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>と

Mg<sup>2+</sup>に対して分離性能を発現するために極めて重要であると結論づけることができた。さらに実際の電気透析排水を用いたバッチ式プロセスによる濃縮試験を実施し、本研究で開発した NF 膜によって SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の選択的濃縮、および Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>からの分離が可能であることが示された。バッチ式プロセスを多段化することにより、さらに SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の高濃縮と、Mg<sup>2+</sup>および Ca<sup>2+</sup>と SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の分離が達成されるはずであり、IDA 導入負荷電ナノろ過膜の開発が本研究プロジェクトで大きな成果と言える。製膜手法も簡便であり、今後実用展開に向けて、十分候補となる NF 膜であると考えている。

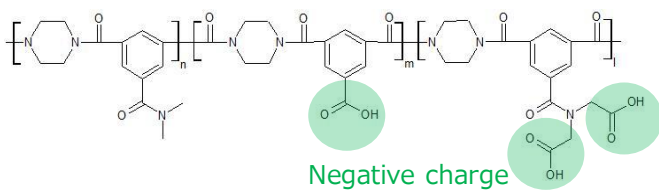


図5 負荷電密度を向上させたポリアミド化学構造

#### 研究成果の発表

- 1) Kazuki Akamatsu, Yukino Igarashi, Takashi Marutani, Takuji Shintani, Shin-ichi Nakao, Development of Novel Positively Charged Nanofiltration Membrane Using Interfacial Polymerization Followed by Plasma Graft Polymerization, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **54** (1) 28-34 (2021).
- 2) Takuji Shintani, Kazuki Akamatsu, Shinnosuke Hamada, Keizo Nakagawa, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka, "Preparation of monoamine-incorporated polyamide nanofiltration membranes by interfacial polymerization for efficient separation of divalent anions from divalent cations.", *Separation and Purification Technology*, **239**, 116530 (2020).

### 3. 2 Mg ならびに Ca 化合物の用途別凝集粒子形態制御技術の開発

製塩工程の最後に排出される苦汁からカリウムを除いた脱カリウム苦汁(脱 K 苦汁)を用いて、残存する Mg, Ca から層状複水酸化物(LDH, 図6)を合成する方法の高度化を検討し、Mg および Ca の高効率回収について検討を行った。また合成した 1 次粒子の 2 次粒子形成において、用途にあった形状に凝集させる技術の開発のために、媒晶効果ならびに凝集性について検討した。これによってハンドリング性の向上と陰イオン交換能などの制御が期待できる。

LDH は、2価の金属水酸化物に3価の金属イオンが固溶した複水酸化物で、水酸化物基本層が正電荷を持つため、層間に負に帯電する陰イオンを挟んだ積層構造の化合物である。LDH は様々な組成を取りうるが、酸中和能による医薬用制酸剤、陰イオン交換能による陰イオン交換体ならびに高分子材料のハロゲン捕捉剤、さらにブルーサイト(Mg(OH)<sub>2</sub>)様基本層の難燃性によるポリ塩化ビニルの熱安定剤などに実用化されている。LDH の形態制御を行うことで更に用途を拡大できると考える。

白川らは、苦汁から取り出したい層状複水酸化物を、3価の金属イオンに Al を選択して、Mg-Al 型のヒドロタルサイト(HT)ならびに Ca-Al 型のヒドロカルマイト(HC)とした。これらを効率よく回収するプロセスを検討するため、はじめに脱 K 模擬苦汁を調製し、HT の共沈法による合成を試みた。次に、得られたそれぞれの HT 粉体について、構造(SEM, XRD), 組成(ICP), 陰イオン交換能(対リン酸イオン)について測定した。また、模

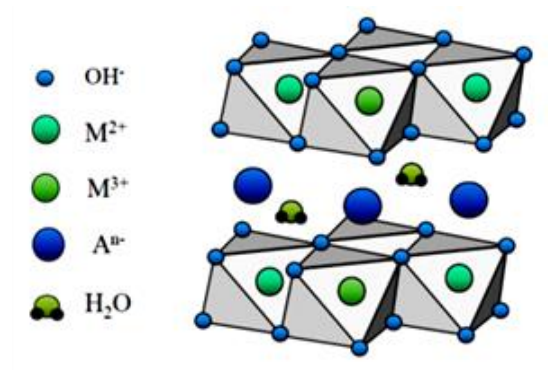


図6 層状複水酸化物構造  
構造式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{n-}$   
M<sup>2+</sup>:Ca, Mg, など, M<sup>3+</sup>:Al など, A<sup>n-</sup>:陰イオン

表1 溶解度積の比較

LDH	Ksp[mol/L] <sup>3+x</sup>
HC	$7.10 \times 10^{-8}$
HT	$2.06 \times 10^{-16}$
*Ca(OH) <sub>2</sub>	$5.50 \times 10^{-6}$
*Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \times 10^{-12}$

\*5th edition-Electrochemical handbook

擬苦汁から作製した HT と試薬から作製した HT のリン酸イオン交換特性について比較した。

続いて Ca 系の HC を合成するプロセスについて検討した。脱 K 模擬苦汁に Al 溶液を混合し、NaOH 水溶液で pH を所定の値にしたが、HT は析出するものの、HC の回収ができなかった。そこで、化学量論組成の溶液から合成した HT と HC について各々の溶解度積を求めたところ、HT の溶解度積は Ca と Mg の水酸化物である Ca(OH)<sub>2</sub> と Mg(OH)<sub>2</sub> の溶解度積よりも小さいことが分かった(表1)。また HT と HC の溶解度積を比較すると、Ksp(HC) >> Ksp(HT)であったため、沈殿形成条件は HT の方が優先的であることが分かった。そこで、Mg と Ca を層状複水酸化物として効率よく回収するには、脱 K 苦汁から HT を回収後、そのろ液を用いて HC を回収することが望ましいことが分かった。ただし、HT 回収において pH 上昇させるために溶液の陽イオン濃度が低くなる。よって HT を分離した後、そのろ液で HC を効率よく作製するには、ろ液の濃縮が必要になると考えられる。

試薬を用いて合成した HC と模擬苦汁から作製した HC の析出粒子の形態を比較した。組成調整して合成した HC は、多面構造を有する板状の層状構造であったが、苦汁由来では層状構造は確認できたものの、不規則な形状をとるものが多かった。これは不純物である K や Na による媒晶効果であると思われる。また、苦汁由来

の粒子は凝集が強くみられた。これも不純物陰イオンが帯電した HC の表面に吸着することで、表面電荷を弱め、HC 粒子間同士の静電反発力を小さくすることで凝集しやすい状態になったためであると考えられる。この結果は、不純物イオンの量によって HC 粒子の凝集が制御できることになり、仕様に合わせた凝集粒子のサイズ制御で、ハンドリング性の向上につながると考えられる。

合成した HC を用いて、湖沼などの富栄養化の原因となる有害な陰イオンとして、リン酸のイオン交換実験を行った。HC 粉体をリン酸水溶液に投入し、その後の溶液のリン濃度変化とイオン交換後の HC の XRD 結果より、合成した全ての HC において塩化物イオンからリン酸イオンへ交換できたことを確認した。HT および HC とも組成調整された溶液から合成した試料の方が模擬苦汁から合成したものよりリン酸イオン交換能は若干高かったが、ほぼ同程度の交換能が見込まれ、実用において使用量をいくらか増やすことで同じ量のイオン交換は達成でき、コストを考えると、充分対抗できるとプロセスであると予想される。

今後の課題としては、量産とどのレベルまで精製された原料ならば想定するレベルの機能を有する層状複水酸化物ができるかを検証することである。量産については、既に図7に示すようなテーラーボルテックスを利用した晶析装置において HT ならびに HC の合成を試行できており、この点については目途が立っている。苦汁原料の精製度については、どの種類の不純物をどこまで許すかによるが、そのためには原料中の不純物の種類と量の違いで合成した試料のイオン交換能と凝集度合いがどう変わるかを見極める必要があり、これについては今後進めていく予定である。

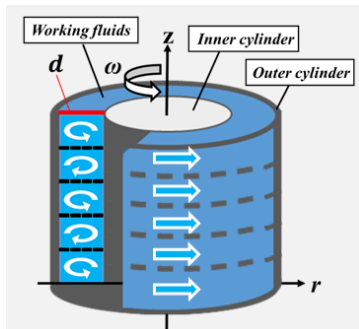


図7 Taylor Vortex 型連続晶析装置

## 研究成果の発表

- 1) T. Kimura, M. Yoshida, R. Harada, H. Tanimoto, M. Matsumoto, Y. Shirakawa, “Effect of Taylor Vortex Flow on Powder Properties in a Synthesis Process of Hydrocalumit from Simulated Seawater”, *Salt and Seawater Science & Technology*, **3**, 13-21 (2023).
- 2) T. Ishiba, S. Masaki, M. Yoshida, M. Matsumoto, Y. Shirakawa, “Synthesis of layered double hydroxide from de-K bittern and its anion exchange property”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **53** (10), 585-591 (2020).

### 3. 3 製塩脱 K 苦汁からの炭酸塩の製造と高品位化—品質制御した炭酸塩からの無機蛍光体材料の合成—

苦汁中の溶存 Ca, Mg の効果的な分離・回収法としては、塩の溶解度の観点から、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) との反応晶析によって炭酸塩を得る手法が考えられ、生成物として炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>)、炭酸マグネシウム (MgCO<sub>3</sub>)、および CaCO<sub>3</sub> と MgCO<sub>3</sub> の複塩であるドロマイト (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) が想定される。特に CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> は、CaCO<sub>3</sub> の結晶多形の一つであるカルサイト構造中の Ca が Mg に置換された構造を有しており、結晶品質 (構造中の Mg/Ca 比および粒径) を制御すれば、発光強度や量子効率に優れた無機蛍光体に転換できる可能性を予測した。

松本らは、まず製塩工程液に CO<sub>2</sub> 気泡を供給する系において、晶析条件による炭酸塩の析出領域の体系化

および CO<sub>2</sub> 気泡供給条件による CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶品質制御を行った。図8に気泡発生装置を組み込んだ半回分反応晶析装置の概略図を示す。

製塩工程液、すなわち、かん水、濃縮かん水および脱 K 苦汁に CO<sub>2</sub> 気泡を供給する系において、晶析条件 (pH, 温度, Mg<sup>2+</sup> および Ca<sup>2+</sup> 濃度) による炭酸塩の析出領域の体系化および CO<sub>2</sub> 気泡供給条件 (気泡径  $d_{bbi}$  および CO<sub>2</sub> 流量  $F_{CO_2}$ ) による CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶品質制御を行った。まず、晶析条件としての水溶液 pH, 温度  $T_S$  および Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, および CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> イオン濃度積が Ca・Mg 炭酸塩の反応晶析に及ぼす影響を明らかにするために、各製塩工程液に平均気泡径  $d_{bbi}$  が 40 μm の CO<sub>2</sub> ファインバブルを流量  $F_{CO_2}$  が異なる条件下で 60 min 連続供給した。Ca・Mg 炭酸塩の析出領域を整理した結果、次の知見を得た。

- 1) 脱 K 苦汁の水溶液 pH および  $T_S$  を変化させた場合では、pH が 5.3 - 6.8,  $T_S$  が 278 - 298 K の範囲で CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が主生成物として得られる。
- 2) pH が 5.3 では  $T_S$  を 333 K 以上に高めるとアラゴナイトが選択的に生成し、 $T_S$  が 298 K で pH を 7.8 以上に高めるとアラゴナイトおよび Mg(OH)<sub>2</sub> が主生成物となる。
- 3) pH が 6.8,  $T_S$  が 298 K において、ED かん水を用いた場合では、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> とアラゴナイトの混合物が得られ、濃縮かん水および脱 K 苦汁では CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> のみが析出する。
- 4) CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の生成速度  $r_{dolomite}$  および CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中の Mg/Ca 比の増加速度  $r_{Mg/Ca}$  は、製塩工程液中の Ca<sup>2+</sup> および Mg<sup>2+</sup> のイオン濃度積  $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$  および

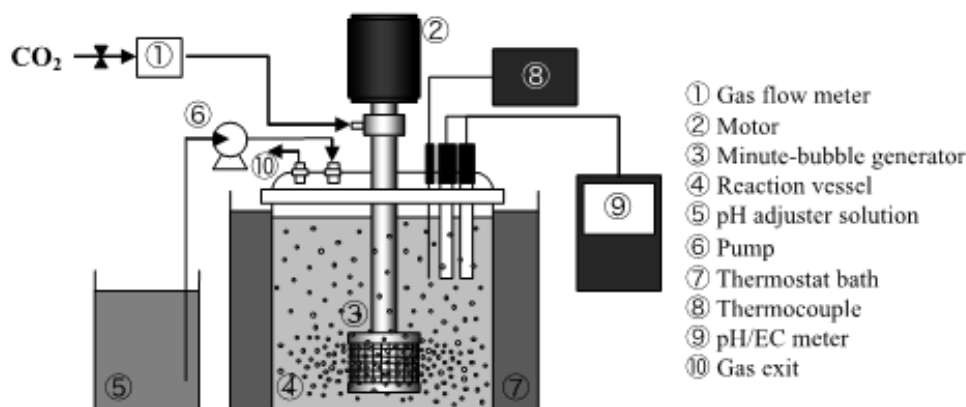


図8 半回分反応晶析装置の概略図

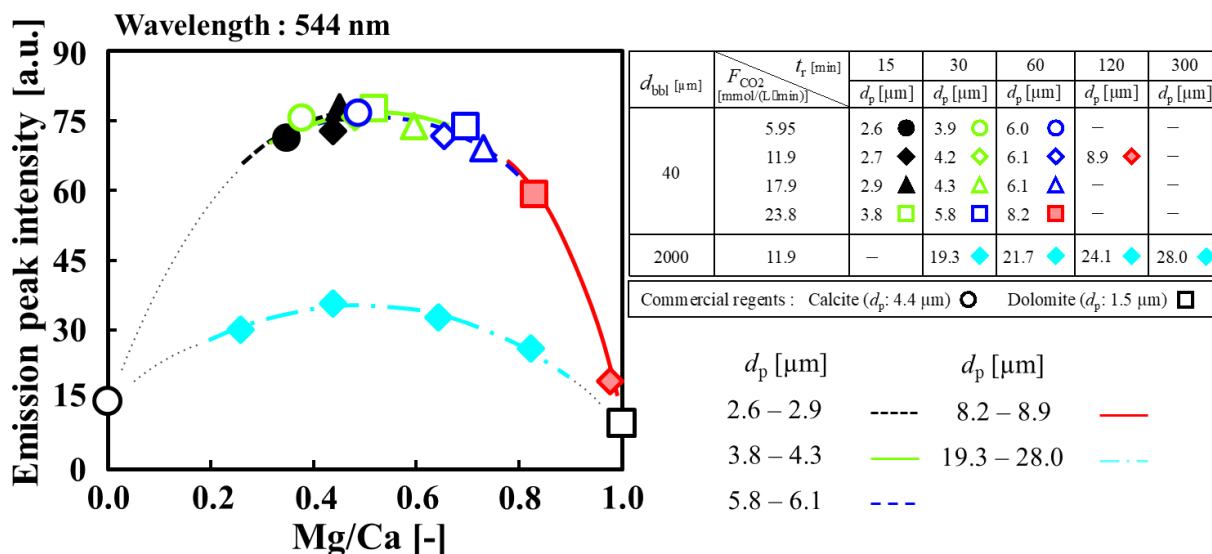


図9 CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の Mg/Ca 比および  $d_p$  と無機蛍光体の発光ピーク強度の関係

$F_{\text{CO}_2}$  の増加にともない増大する。

上述の検討より、pH が 6.8、 $T_S$  が 298 K の脱 K 苦汁を用いて、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶品質 (Mg/Ca 比および平均粒径  $d_p$ ) を制御するために、CO<sub>2</sub> 気泡供給条件 ( $d_{bbl}$  および  $F_{\text{CO}_2}$ ) を変化させた。その結果、以下の知見を得た。

- 1)  $T_S$  が 298 K、 $F_{\text{CO}_2}$  が 11.9 mmol/(l·min) で一定の条件下では、CO<sub>2</sub> 気泡の微細化にともなう CO<sub>2</sub> ガス吸収の促進および気泡の表面電位特性により、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の収量、Mg/Ca 比は直線的に増加し、得られる CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が微粒化する。
- 2)  $T_S$  が 298 K 一定下において  $d_{bbl}$  が 40  $\mu\text{m}$  の CO<sub>2</sub> ファインバブルを供給した場合、 $F_{\text{CO}_2}$  を 23.8 mmol/(l·min) まで増加させることで CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中の Mg/Ca 比が 1.0 に達する。また、 $t_r$  が 60 min での  $d_p$  は、 $F_{\text{CO}_2}$  が 5.95 - 17.9 mmol/(l·min) において 6.0  $\mu\text{m}$  でほぼ一定であり、 $F_{\text{CO}_2}$  を 23.8 mmol/(l·min) まで高めると 8.2  $\mu\text{m}$  まで増加する。

- 3) 本実験条件下では、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の核発生速度の増加にともない Mg/Ca 比の増加速度が増大する。

さらに、得られた Mg/Ca 比および  $d_p$  の異なる CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を TbCl<sub>3</sub> および CeCl<sub>3</sub> の混合溶液に浸漬させ、無機蛍光体に転換した結果、以下の知見を得た。

- 1)  $d_p$  が 2.6 - 8.2  $\mu\text{m}$  の範囲での発光ピーク強度に対する  $d_p$  の影響は、Mg/Ca 比の影響に比べ些少である。
- 2) 254 nm の UV 照射下において、Mg/Ca 比が 0.48 付

近で発光ピーク強度が極大を示す。

- 3) 本実験条件下では、 $d_p$  が 3 - 6  $\mu\text{m}$ 、Mg/Ca 比が約 0.5 の CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 微粒子が発光強度の高い無機蛍光体の合成に適する。

以上の結果より、pH が 6.8、 $T_S$  が 298 K において、脱 K 苦汁に CO<sub>2</sub> ファインバブルを供給する系において、 $F_{\text{CO}_2}$  を増大させれば、溶存 Ca・Mg を Mg/Ca 比の高い CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 微粒子として回収できる。さらに、図9に示すように、 $d_p$  が 3 - 6  $\mu\text{m}$ 、Mg/Ca 比が約 0.5 の CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 微粒子を無機蛍光体の母体結晶として用いれば、発光特性に優れた無機蛍光体が合成でき、Ca・Mg の高品位化が図れることが分かった。また、Mg/Ca 比が 0.5 の CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 微粒子に発光中心となる Tb<sup>3+</sup>イオンおよび増感剤となる Ce<sup>3+</sup>イオンを固溶置換させることで、発光強度の高い緑色無機蛍光体を合成できることを明らかにした。

#### 研究成果の発表

- 1) S. Kamei, K. Masaoka, S. Furukawa, M. Matsumoto, "Sonochemical Synthesis of Dolomite from Removed-K Bittern for Color-Tunable Phosphor Applications", *Salt and Seawater Science & Technology*, **2**, 31-36 (2021).
- 2) T. Kimura, Y. Wada, S. Kamei, Y. Shirakawa, T. Hiaki, M. Matsumoto, "Synthesis of CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

from concentrated brine by CO<sub>2</sub> fine bubble injection and conversion to inorganic phosphor”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **53** (9), 555–561 (2020).

- 3) M. Matsumoto, Y. Wada, Y. Tsuchiya, K. Masaoka, T. Hiaki, “Evaluation of Concentrated Seawater Discharge from the Salt Manufacturing Process for the Crystallization of CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Using the CO<sub>2</sub> Fine Bubble Technique”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **53** (5), 190–197 (2020).
- 4) M. Matsumoto, Y. Wada, Y. Takashima, T. Kimura, S. Kamei, K. Masaoka, T. Hiaki, “Controlling production regions of Ca and Mg carbonates obtained by CO<sub>2</sub> fine bubble injection into concentrated brine”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **74**, 36-43 (2020).
- 5) M. Matsumoto, K. Masaoka, Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe, “Enhanced CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> Production by CO<sub>2</sub> Microbubble Injection into Concentrated brine”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **73**, 65-70 (2019).
- 6) T. Kimura, K. Masaoka, H. Mineo, Y. Wada, T. Hiaki, M. Matsumoto, “Removing Sulfate Ions from ED Brine by Reactive Crystallization of Calcium Sulfate with Adding Calcium Chloride”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **73** (1), 24-29 (2019)
- 7) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, “Effects of CO<sub>2</sub> fine bubble injection on reactive crystallization of dolomite from concentrated brine”, *Journal of Crystal Growth*, **469**, 36-41(2017).
- 8) Y. Tsuchiya, Y. Wada, K. Masaoka, T. Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, “Reactive Crystallization of Dolomite by CO<sub>2</sub> Microbubble Injection into Concentrated Brine”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **71** (2), 103-109 (2017).

### 3. 4 ファインバブルを活用した臭素の選択的酸化と水質浄化への応用

臭素 (Br) を酸化することで得られる次亜臭素酸 (HBrO) は、様々な有機化合物と酸化反応および臭素化反応を生じやすく、脱色作用や殺菌作用に優れた水質浄化剤となることが知られている。そこで、和田らは海水または苦汁に溶存する Br の高度利用技術の開発を目的として、酸化力に優れた O<sub>3</sub> のファインバブルを利用した Br の高品位化としての臭素酸製造、および水質浄化技術の開発に着目し、微細な気-液界面で OH• を生成できる O<sub>3</sub> ファインバブルを利用した水質浄化剤としての Br オキシ酸の製造を行った。

本研究で検討した内容は次の 4 項目である。

- 1) 水への O<sub>3</sub> ファインバブルの導入が液相内酸化力に及ぼす影響
- 2) 模擬海水への O<sub>3</sub> ファインバブルの導入が液相内酸化力に及ぼす影響
- 3) Br 共存下での O<sub>3</sub> ファインバブル導入が液相内酸化力に及ぼす影響
- 4) Br 共存下での O<sub>3</sub> ファインバブルの導入による液相内酸化力の向上が難分解性有機化合物の分解に及ぼす影響

実験で用いたファインバブルによる反応晶析装置は図7と類似の装置であり、オゾン発生装置(昭和環境システム社製, DBD 反応器)を備えている。

反応温度が 298 K において、 $d_{bb1}$  が 50 μm の O<sub>3</sub> ファインバブルを模擬海水 (表2) またはイオン交換水に連続供給した場合、模擬海水中の O<sub>3</sub>, OH•, Br オキシ酸等を含む全ての全酸素種活性種濃度 (C<sub>Os</sub>) はイオン交換水に比べ増大することが確認された。模擬海水中の C<sub>Os</sub> の増大要因を検証するために、模擬海水中の主要 5 成分である MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, KCl または NaBr 水溶液に O<sub>3</sub> ファインバブルを連続供給した。その結果、NaBr 水溶液中の C<sub>Os</sub> が NaBr 以外の塩を含む水溶液に比べ顕著(約 7 倍)に増大したことから、液相内の Br<sup>-</sup> の優先的な逐次酸化反応による Br オキシ酸の生成が液相内酸化力の向上をもたらすことが分かった。

表2 模擬海水の成分および濃度

Solute	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	NaBr
(C <sub>S</sub> ) <sub>0</sub> [mol/l]	0.50	0.05	0.01	0.01	0.001



Br<sup>-</sup>共存下における O<sub>3</sub> 気泡の微細化効果を確認するために、 $d_{bbi}$  が 50 または 2,000  $\mu\text{m}$  の O<sub>3</sub> 気泡を NaBr 水溶液に供給した場合における  $C_{\text{OS}}$  を比較した結果、気泡の微細化にともない Br<sup>-</sup> の共存による  $C_{\text{OS}}$  の増加がより顕著となった。さらに、O<sub>3</sub> ファインバブル供給下における Br<sup>-</sup> の共存効果を詳細に検討するために、初期 NaBr 濃度 ( $C_{\text{NaBr}0}$ ) を 0.0 – 5.0 mmol/L の範囲で変化させた結果、 $C_{\text{NaBr}0}$  の増加にともない酸素種活性種の初期生成速度および  $C_{\text{OS}}$  の定常値 ( $C_{\text{OS}}^*$ ) が増大する知見を得た。

上述の知見より、O<sub>3</sub> ファインバブル供給下における Br<sup>-</sup> の共存による  $C_{\text{OS}}^*$  の増大が有機化合物の分解促進に及ぼす影響を検証するために、代表的な色素の一つであるメチレンブルー (MB) の分解に O<sub>3</sub> ファインバブル供給と NaBr 添加を適用した。その結果、MB の初濃度が 0.5 mmol/L 一定で  $C_{\text{NaBr}0}$  を 0.0 – 5.0 mmol/L の範囲で変化させた場合、MB の一次分解速度定数が ( $C_{\text{NaBr}0}$ ) の増加にともなう  $C_{\text{OS}}^*$  の増大によって増大することを確認した。さらに、MB に比べより難分解な有機化合物として、O<sub>3</sub> との反応性に乏しい *tert*-Butanol (TBA) を選択し、O<sub>3</sub> ファインバブル供給下における Br<sup>-</sup> の共存による難分解性有機物分解の促進効果を検討した。TBA の初濃度が 6.0 mmol/L、 $C_{\text{NaBr}0}$  が 0.0 – 5.0 mmol/L の NaBr/TBA 水溶液に O<sub>3</sub> ファインバブルを連続供給した結果、TBA の 0 次分解速度定数 ( $k_{\text{TBA}}$ ) は  $C_{\text{OS}}^*$  が 0.54 mmol/L ( $C_{\text{NaBr}0}$  が 1.0 mmol/L) で極大値を示した。ここで、各 Br オキシ酸の形態 (HBrO および臭素酸イオン (BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>)) と TBA との反応性を確認するために、O<sub>3</sub> ファインバブルを供給しない系において、NaBr、NaBrO、NaBrO<sub>3</sub> の添加によって TBA を分解した。その結果、TBA は酸化力の高い HBrO/BrO<sup>-</sup> によって分解されるが、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> ではほとんど分解されないことが分かった。これより、NaBr/TBA 水溶液に O<sub>3</sub> ファインバブルを供給する系において、 $k_{\text{TBA}}$  が極大値を示す理由は、O<sub>3</sub> または OH<sup>•</sup> による Br<sup>-</sup> の過剰な酸化反応の進行により、酸化力の高い HBrO /BrO<sup>-</sup> が酸化力の低い BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> に転換されたことに起因することが示唆された。したがって、Br<sup>-</sup> が共存する水溶液への O<sub>3</sub> ファインバブル導入による微細な気-液界面での OH<sup>•</sup> 生成、およびそれにともなう HBrO /BrO<sup>-</sup> の生成促進は、有機化合物の分解促進に効果的であることが分かった。

海水や K, Ca, Mg を除いた苦汁に O<sub>3</sub> ファインバブルを導入し、Br<sup>-</sup> のみを選択的に酸化することで次亜臭素酸や臭素酸イオンなどの Br オキシ酸の生成促進を行い、液相内酸化力の向上により難分解性有機物や殺菌する能力を確認した。さらに、Br オキシ酸の各形態に対する反応性が異なる有機化合物の分解結果より、Br<sup>-</sup> 共存下での O<sub>3</sub> ファインバブル供給による次亜臭素酸の生成促進が難分解性有機化合物の分解に効果的であることを明らかにした。

#### 研究成果の発表

- 1) M. Matsumoto, Y. Wada, S. Matsumiya, K. Onoe, “Enhanced Generation of Active Oxygen Species Induced by O<sub>3</sub> Fine Bubble Injection under H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Addition and UV Irradiation”, *Ozone: Science and Engineering*, **43** (6), 562-570 (2021).
- 2) Y. Wada, K. Onoe, M. Matsumoto, “Organic Compound Degradation Induced by Br Oxidation with O<sub>3</sub> Fine Bubble Injection into Seawater”, *Ozone: Science and Engineering*, **43** (5), 402-412 (2021).
- 3) Y. Wada, K. Onoe, M. Matsumoto, “Acceleration of Bromine Oxyacid Generation and Organic Compound Decomposition by O<sub>3</sub> Fine Bubble Injection into Aqueous Solution Containing Bromide Ions”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **53** (11), 722-728 (2020).
- 4) Y. Wada, S. Uyama, M. Matsumoto, K. Onoe, “Effective Utilization of Bromine in Seawater: Application to Water Purification Technique with Supplying Ozone Minute-bubbles”, *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **73**, 71-75 (2019).

### 3. 5 研究対象となる製品の用途と工業化に向けた製造プロセスの検討

製塩プロセスで排出される未利用資源をどのように回収し、新たな副産物として製造するかを示すのが本研究の目的になるが、それとは別に、苦汁から最初に回収さ

れる塩化カリウム(KCl)と次に回収される Mg を水酸化マグネシウム(Mg(OH)<sub>2</sub>)として高度に回収するための検討を行った。

苦汁から最初に回収されるのはカリウム(K)であり、苦汁に多く含まれる塩の中で特に低温での溶解度が低いため、冷却により回収される。得られる KCl の純度は 95 ~ 99.5% 以上であり、主に農業用、医薬用、食品に使われる。KCl の回収率を上げるのは製品としての量の確保の他に、脱 K 苦汁を利用する上で、配管の閉塞防止の目的もある。

一般に冷却晶析は図10に示すように、塩の溶解度が下がることにより未飽和状態(a)の塩が飽和状態(b)となり、さらに過飽和(c)になって結晶が析出する。この飽和状態と過飽和状態の間を準安定領域といい、準安定領域の幅のことを過冷却度(b→c)という。過冷却度は冷却速

度や水溶液中の溶質濃度によって変化することが報告されており、過冷却度を減少させれば結晶を効率よく回収できる。そこで、本研究では晶析槽の攪拌に着目した。

攪拌は流体の濃度を均一にすると同時に、温度分布を無くすためには不可欠な操作であり、攪拌翼の形状や攪拌速度を変化させることにより流体の混合状態が異なる。また、KCl は水に対して易溶性物質であるため、一次核化に比べて溶液中にすでに存在する結晶などによって誘発される二次核化が起こりやすいことが知られているため、冷却晶析槽内での結晶—結晶間の衝突、結晶—攪拌翼間の衝突、結晶—槽壁間の衝突、結晶—邪魔板間の衝突などが二次核化の要因として考えられる。したがって、本研究では図11に示す旭製作所社製のガラス製三重管式反応容器を改良して晶析槽とした。三重管の構造は、外側から真空ジャケット、熱媒体

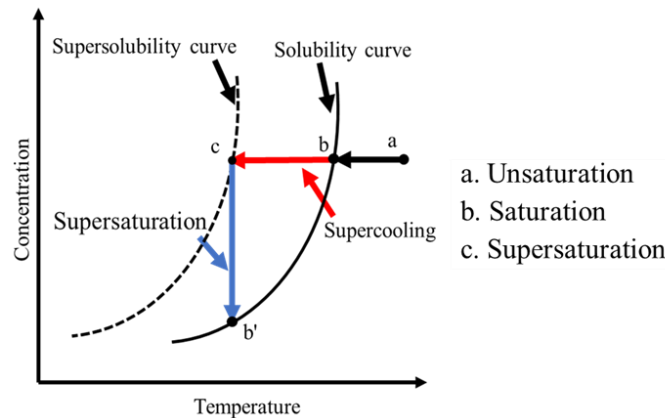
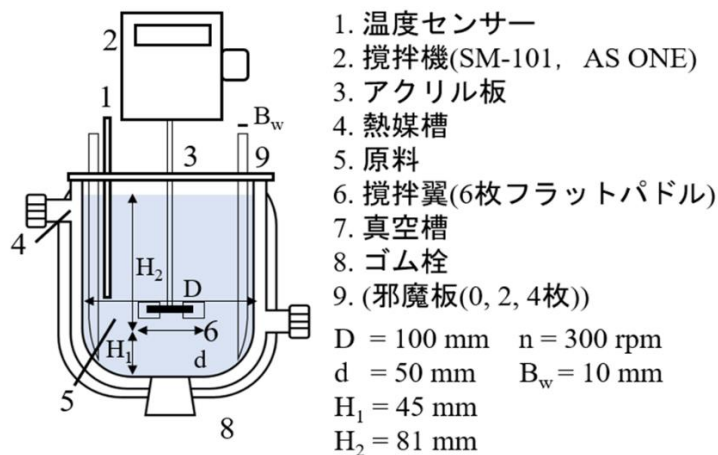


図10 未飽和溶液から冷却により結晶が析出する過程



- 1. 温度センサー
  - 2. 攪拌機(SM-101, AS ONE)
  - 3. アクリル板
  - 4. 熱媒槽
  - 5. 原料
  - 6. 攪拌翼(6枚フラットパドル)
  - 7. 真空槽
  - 8. ゴム栓
  - 9. (邪魔板(0, 2, 4枚))
- D = 100 mm    n = 300 rpm  
d = 50 mm    B<sub>w</sub> = 10 mm  
H<sub>1</sub> = 45 mm  
H<sub>2</sub> = 81 mm

図11 三重管式晶析装置(内容積 1L)

ジャケットおよび晶析槽であり、晶析槽の内容積は約 1 L である。晶析槽内は、外部から任意の温度の熱媒体を循環することで温度設定が可能であり、真空ジャケットで保温することにより、晶析槽内の様子を目視で観察できる構造となっている。また、晶析槽の直径に対して 10%の幅のアクリル板製の邪魔板(9)を 1 枚から 4 枚固定できるようにしている。攪拌機は佐竹化学機械工業社製 ST-3000IIを使用した。

ナイカイ塩業株式会社様より提供していただいた製塩苦汁を用いて、冷却晶析による KCl の回収を行った結果、結晶の析出温度の比較においては、攪拌所要動力(0.50~62.43mW)を増加することにより結晶はより高温で析出することが分かった。これは、攪拌所要動力の増加に伴って吐出流量が増加したことに起因すると考えられる。攪拌所要動力を増加させることにより KCl の結晶核を直ちに析出させ、より短時間で KCl の結晶が得られることが分かった。次に、攪拌所要動力の違いに

よる KCl の回収量を比較した。その結果、攪拌を行なった時は、攪拌を行わなかったときよりも KCl の回収量が約 2 倍増加した。一方、邪魔板の有無に対する KCl の回収量の違いは、邪魔板によって攪拌所要動力が増加し、KCl の回収量が増加した。一方、邪魔板の枚数については、2 枚と 4 枚で比較したところ、その違いは無かった。苦汁を冷却して得られる結晶は、XRD によりシルビナイト(KCl と NaCl の共晶体)であることが分かった。シルビナイトは水で洗浄後 KCl だけを回収することができた。

続いて、脱 K 苦汁から反応晶析により Mg(OH)<sub>2</sub> の回収を行った。Mg(OH)<sub>2</sub> の合成には反応場の pH が重要であり、3 種類の沈殿剤(NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH)を使って検討した。その結果、Ca(OH)<sub>2</sub> を沈殿剤として、苦汁の濃度と生成物の関係について検討した結果、濃度に関わらず生成物は Mg(OH)<sub>2</sub> であった。脱 K 苦汁が低濃度の場合、反応温度が高い場合は pH が低くなり、

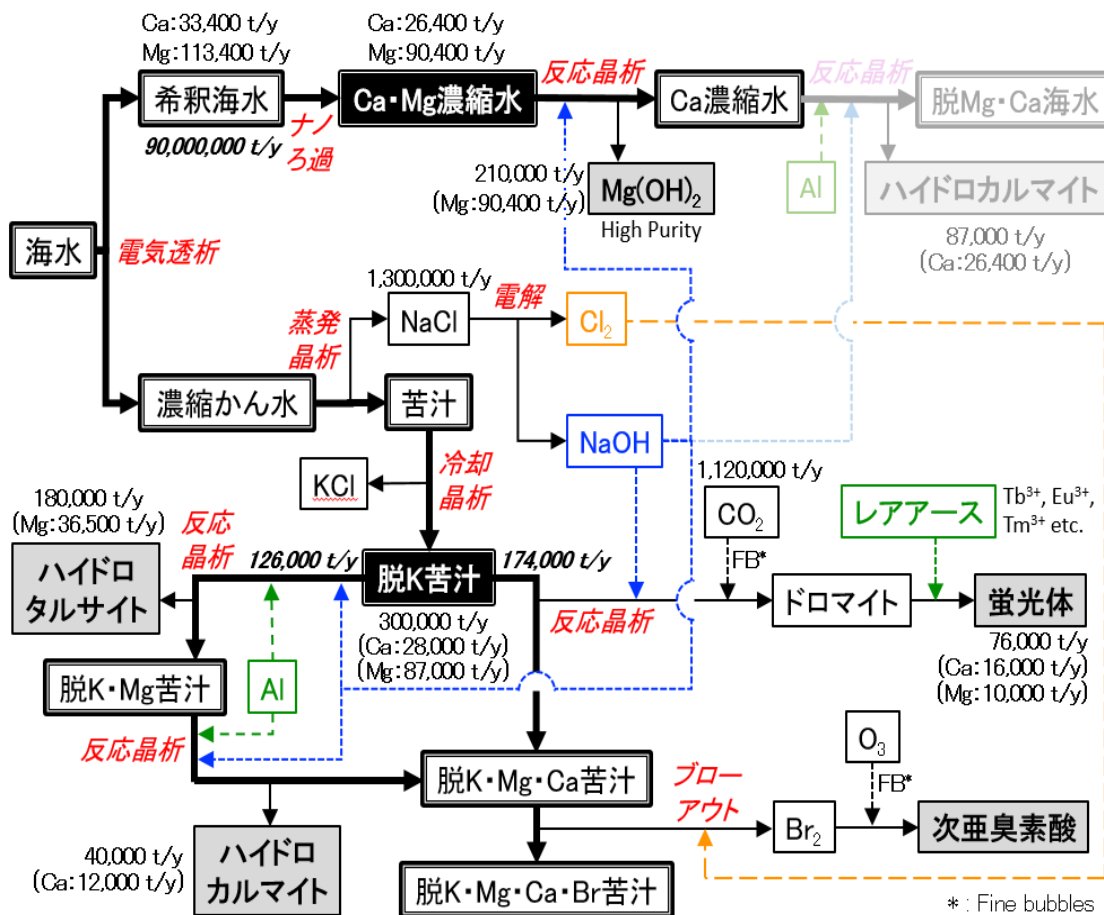


図12 現行製塩プロセスに組み込む場合のフロー

Ca(CO<sub>3</sub>)の析出が抑制でき、Mg(OH)<sub>2</sub>を選択的に回収できる。沈殿剤の違いによる影響は、いずれの沈殿剤でもMg(OH)<sub>2</sub>の結晶が確認されたが、NaOHを使用したときはNaClの生成が、KOHを使用したときはKClの生成が確認された。

#### 研究成果の発表

- 1) A. Kubo, T. Sato, T. Hiaki, "Evaluation for Crystal of Mg(OH)<sub>2</sub> using Bittern after Removed Potassium Chloride given by Sea Salt Manufacturing Process", *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **73**, 343-346 (2019).

#### 4. まとめ

最後に、本研究プロジェクトで検討した内容を現行製塩プロセスに組み込む場合のフローを図12に示す。

以上の研究成果は、通常は海に戻されているイオン交換膜電気透析の排水から有用な資源を回収する技術として、また、NaCl結晶を除いた後に排出される苦汁から有用資源の分離と高品位化につながる技術として、実り多い成果が得られた。詳細は、研究成果をまとめた論文をご参照いただきたい。

#### 【謝辞】

本研究は平成29年度から3年間、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団による研究助成を受けて行いました。厚く御礼申し上げます。また、苦汁を提供して頂いたナйкаイ塩業株式会社様、研究を進めていく過程で助言をいただきました関係者の皆様に、心より感謝申し上げます。

#### 講演者略歴

日秋 俊彦(ひあき としひこ)

日本大学生産工学部上席研究員・非常勤講師。1979年日本大学理工学部工業化学科卒業、1985年日本大学大学院理工学研究科工業化学専攻博士後期課程修了。1985年日本大学生産工学部着任。副手、助手、専任講師、助教授を経て2002年教授、2020年定年により現職。分離技術会:2014-2018会長、2019年よりフェロー。日本海水学会:2014年より評議員、2020年より海水資源・環境研究会代表。化学工学会:2006-2008基礎物性部会部会長。高圧ガス保安協会:2007年より検定分科会主査。1955年生まれ。