

# 製塩と海水淡水化とを統合したプロセスから有価資源を高効率に回収するための サイドカット位置と至適濃度条件の検討

滝山 博志, 西丸 萌々子, 工藤 翔慈

東京農工大学大学院工学研究院

## 概要

### 1. 背景および目的

製塩と海水淡水化とを統合したプロセスは、資源確保および環境負荷低減の観点で注目されてきている。この統合化プロセスでは、プロセスの各段階で夾雑イオン組成の異なるプロセス流体が排出される。そこで、どの段階のプロセス流体をサイドカットし、資源回収の原料溶液に利用するのが良いか検討すれば、資源回収に有効なプロセスを構築できると考えた。そこで本研究では、初期の塩濃度に着目しながら、いくつかの原料溶液を対象に、濃縮海水から所望の資源を結晶として選択的に得る方法を検討した。なお本実験では、 $Mg(OH)_2$  (以下 MH) を回収対象とし、塩基である  $Ca(OH)_2$  (以下 CH) を溶液に添加する反応晶析系を用いた。

### 2. 実験方法

濃縮海水、かん水、にがり、またそれらの混合溶液を原料溶液として実験を行った。添加する CH は粉末状とタブレット状の2種類の形態で添加し、結果を比較した。得られた結晶については、X線回折装置 (XRD) での分析と走査型電子顕微鏡 (SEM) での観察を行った。

### 3. 実験結果及び考察

CH の添加方法を比較した結果、粉末状 CH を添加した場合には MH 結晶だけでなく  $CaCO_3$  結晶も析出した。よって、MH 結晶のみを選択的に析出させるためには CH の添加方法の考慮が必要であることがわかった。次に様々な原料溶液組成について検討した。いずれのプロセス流体を用いた場合でも CH をタブレット添加すれば、MH 結晶が選択的に得られた。また XRD のピークパターンを比較すると、原料溶液組成によってピーク形状が異なることが明らかになった。そこで結晶品質の指標の1つである結晶子サイズを算出し整理した結果、原料溶液組成と品質との間のマッピングを作成することができた。

### 4. 結論

海水淡水化と製塩プロセスそしてマグネシウム回収を組み合わせた統合プロセスを考え、MH を回収するための原料としてのプロセス流体の選択指針を結晶品質の観点で検討した。MH 結晶のみの選択的な生成のためには CH の添加方法の考慮が必要で、タブレット添加が有効であった。また、結晶品質を考慮した MH 結晶の生成には原料溶液組成の選択が重要であることが明らかになった。具体的には、本研究で想定したプロセス流体の組成範囲では、かん水に近い組成が結晶品質の高い MH 結晶を生成できることが明らかになった。以上総括すると、本研究によって、MH を回収するための統合プロセスでの原料溶液の選択指針を示すことができた。

### 1. 研究背景

水不足の解決策の1つとして、海水淡水化プロセスが

注目されている。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変化し、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。濃縮海水中の塩の選択的な回収<sup>(1)</sup>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を得ることができ、海水淡水化と金属イオン回収の統合プロセスの提案が可能になる。

濃縮海水中に最も多く含まれるのは  $\text{Na}^+$  で、わが国では古くから製塩プロセスを発達させ回収方法を確立してきた<sup>(2)</sup>。一方、次に多く含まれる  $\text{Mg}^{2+}$  については、食品・医療・材料などで利用価値があるにも関わらず回収方法については未確立である。 $\text{Mg}^{2+}$  塩のひとつで、機能性材料としての需要が高い  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Magnesium hydroxide, 以下 MH) として結晶化させることを考えると、夾雑イオンを含む溶液中から  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  を析出させる必要がある。このとき多種類のイオンを含む溶液を対象に晶析を行うため所望の結晶以外が析出する可能性がある。このように、海水淡水化、製塩、資源回収の統合化プロセスを考えたとき、溶液組成に注目しながら、MH 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である。

海水淡水化・製塩プロセスでは、Fig. 1 のように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 MH 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、MH 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。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  は以下 CH と略す。

## 2. 実験方法

本研究では、海水淡水化関連のプラントに由来する濃縮海水 (Concentrated seawater)、かん水 (Brine)、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に示された組成をもとに試薬によって調製した。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 MH 結晶を析出させた。

具体的な原料溶液は次の通りである。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た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溶液について実験を行った。

Fig. 2 は想定した統合化プロセスの概略図である。海水淡水化プロセスから排出された濃縮海水は、その後の製塩プロセスの予備段階として電気脱イオンプロセスを経て、かん水になる。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. 3 である。本

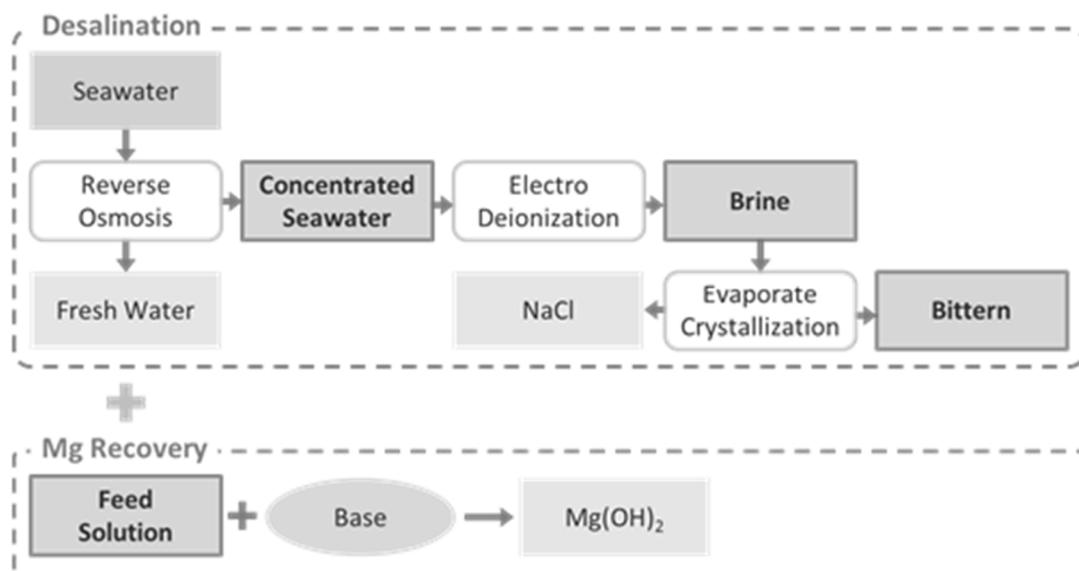


Fig. 1. Scheme of integrated of desalination, salt production and Mg recovery process

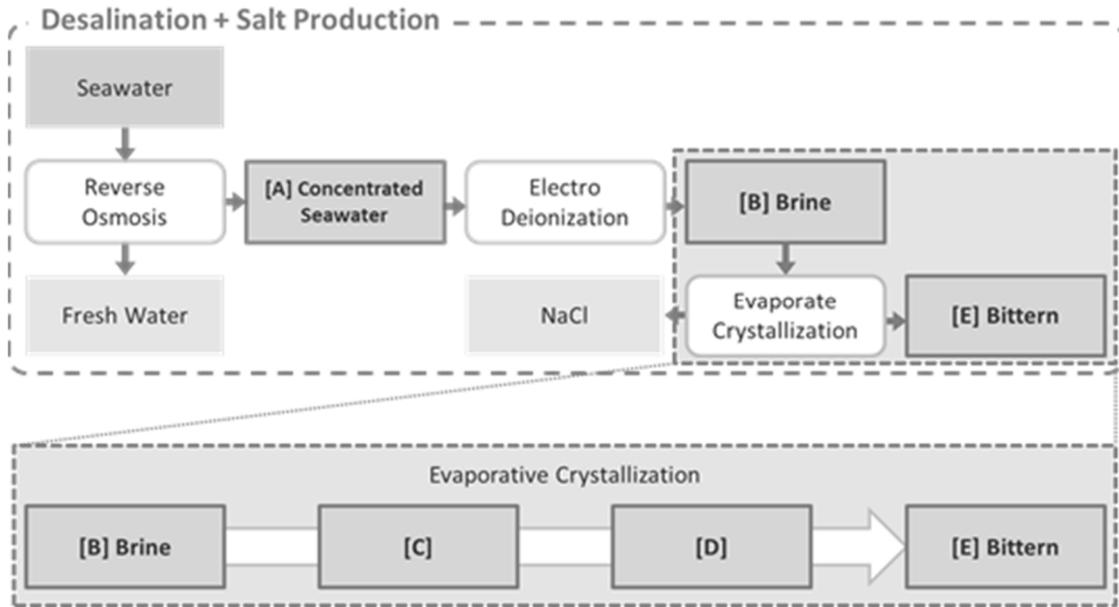


Fig. 2. Process scheme and composition of process fluid for integrated process with desalination and salt production

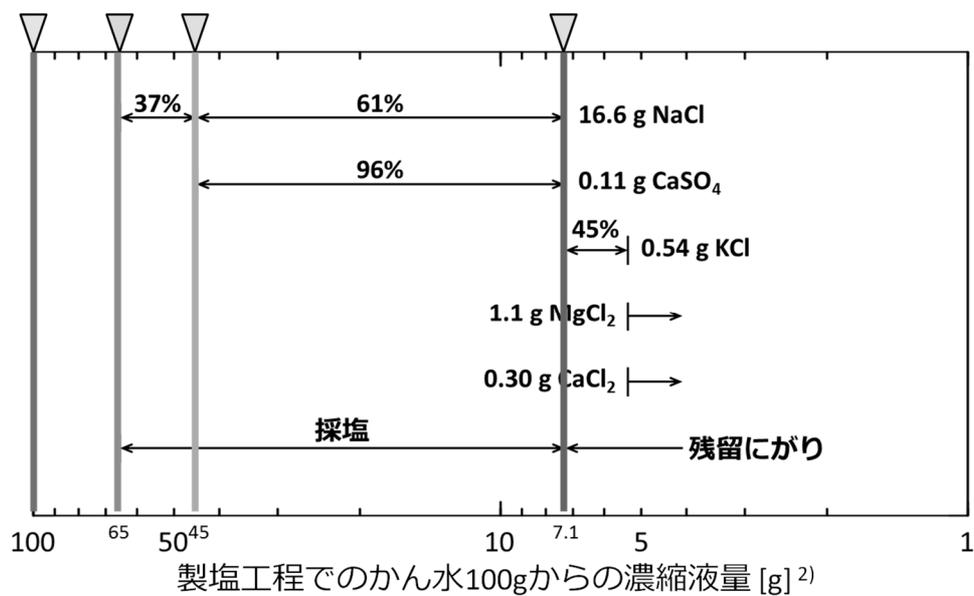


Fig. 3. Solution composition of concentrated process fluid by evaporation

実験では、この蒸発濃縮プロセスでプロセス流体が濃縮海水からにがりに至るまでの組成に着目して実験を行った。具体的には Fig. 2 に記した 4 種類の液について液組成を計算し溶液調製を行った。以下表記のために、各段階のプロセス流体に略称を付けた。

これらの[A]~[E]の溶液組成を Table 1 および Table 2 に示す。

プロセス流体である[B]かん水と[E]にがりは Table 2 のと

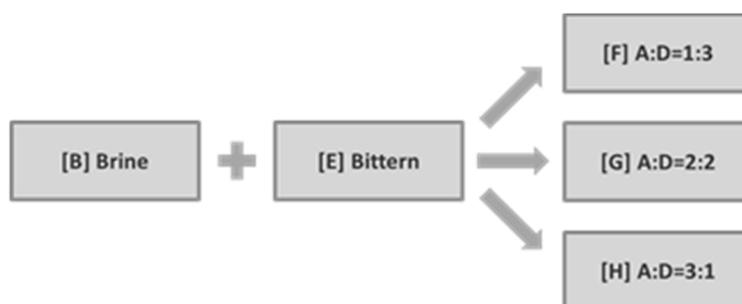
おり組成・濃度が大きく異なる 2 液である。どちらも地球上に豊富にある海水から生成され、プロセスフロー中で大量に排出されるため、比較的手に入れやすい溶液である。そこでこの 2 液を有効に活用して原料溶液組成を様々に振ることができると考え、2 液を様々な割合で混合したのも原料溶液として検討した。混合の仕方(割合)と各プロセス流体の名称を Fig. 4 にまとめた。

**Table 1.** Formula for [A] Concentrated Seawater of 100 g

Material		NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
[A] Concentrated Seawater	Mass [g]	4.79	0.802	0.135	0.0392	2.17	0.229	91.8

**Table 2.** Formula for process fluids of 100 g

Material		NaCl	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	KCl	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
[B] Brine		17.2	1.01	0.309	0.230	0.0571	81.2
[C]	Mass	24.9	1.46	0.447	0.333	0.0828	72.8
[D]	[g]	24.0	2.19	0.671	0.499	0.124	72.5
[E] Bittern		3.26	36.1	4.87	5.79	0.0278	50.0



**Fig. 4.** Preparation for feed solutions [F], [G] and [H]

### 3. 結果と考察

#### (1) 反応速度(結晶化推進力の生成速度)の影響

反応速度, すなわち MH 結晶の結晶化推進力(過飽和)の生成速度による目的の MH 結晶に対する影響を検討した。具体的には CH の添加速度を変更して実験を行った。速い過飽和生成を実現するために, CH を粉末状で添加した場合と, 遅い過飽和生成のために CH をタブレット状に成形しそれを添加した場合を比較した。

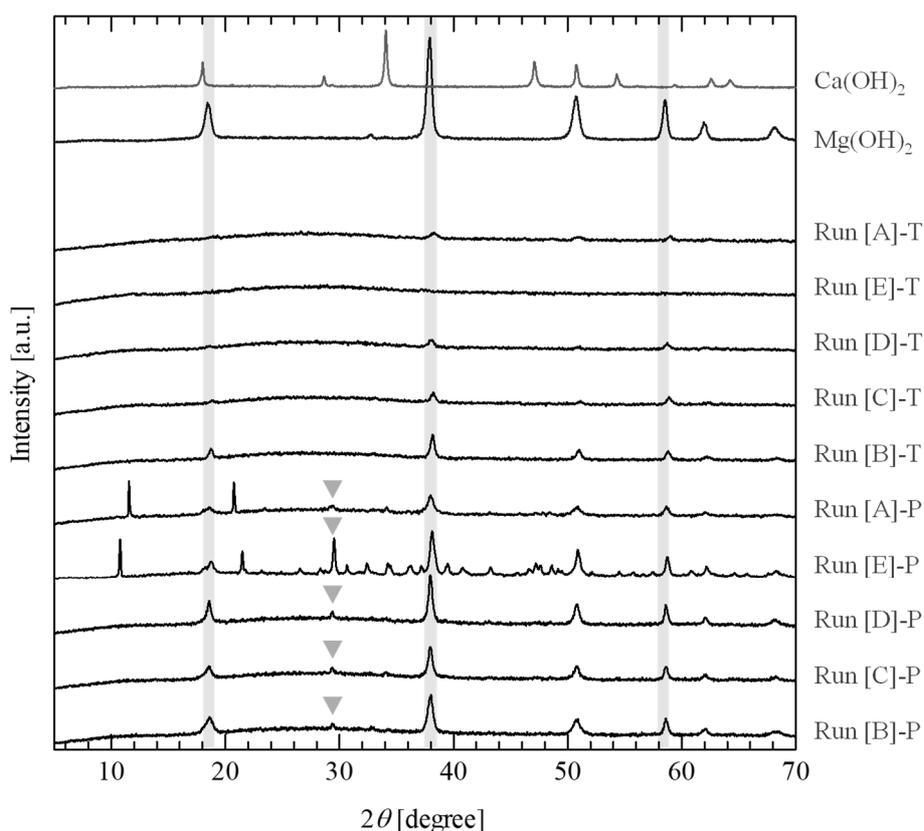
5 種類の溶液[A], [B], [C], [D], [E]に対し, 粉末添加とタブレット添加の 2 種類の CH の添加方法で実験を行った。これらの実験で得られたサンプルである Run [A]-P~Run [E]-P および Run [A]-T~Run [E]-T の XRD ピークパターンを, 参照用試薬データとともに Fig. 5 にまとめた。薄帯を付けてある部分は MH の特徴的なピークが位置する角度を示している。

Fig. 5 より, 溶液 [E]に対してタブレットを添加した Run

[E]-T ではブロードなパターンとなった。特徴的なピークが検出されなかったことから, 結晶が析出しなかった可能性が考えられる。Run [E]-T 以外では各パターンが特徴的なピークを示したため, 結晶が析出したことが分かった。これらのピークを詳しく分析した。

タブレット状 CH を添加した Run [A]-T~Run [D]-T では MH の特徴的なピークが検出された。また, MH ピーク以外の位置にピークが存在しないことから, CH を含む他の結晶のピークは検出されなかったと言える。よってタブレット状 CH を用いた過飽和生成速度が遅い系では, 原料溶液が[E]にがり以外の場合で MH のみを選択的に得ることができたと分かった。

粉末状 CH を添加した Run [A]-P~Run [D]-P でも MH の特徴的なピークが検出された。また MH のピーク以外にもはっきりとしたピークが検出された。特に MH および CH と一致しないピークが Run [A]-P~Run [D]-P に共通して



**Fig. 5.** XRD powder patterns of crystals obtained by using CH powder (Run [X]-P) and tablet Run [X]-T), and reagents of MH and CH as reference

検出されたことが分かった。これに▼印をつけて示した。加えてRun [E]-PにはMHではない細かい多くのピークが検出された。

これらのXRD分析結果より、粉末状CHを用いた過飽和生成速度が速い系では、MH結晶が析出したものの、MH結晶ではない結晶の析出もあり、MHを選択的に得ることはできなかった。つまりMH結晶以外の結晶の析出リスクが存在していることを示しているので、以下はタブレット状CHを用いた実験の検討結果を示す。

## (2)原料組成と結晶品質

複数のXRDピークパターンで、対応する角度のピークの形を比較することで結晶性などの結晶品質を見積もることができる。タブレット状CHを用いれば、確実にMH結晶が得られるので、原料組成を[A]から[H]まで変更し、それぞれのMH結晶について、その結晶外形と結晶品質を検討した。本研究では、結晶性を表す1つの指標と考えるこ

とができる結晶子サイズを算出することで、結晶品質の評価とした。

結晶子とは、X線の回折に寄与する最小単位で、結晶粒の中で単結晶として見なせる部分のことであり、1つの粒は1つ以上の結晶子から構成されている。結晶を構成する最小単位である結晶子が大きければ、結晶成長の際に不純物の取り込みがない、もしくはひずみが少ないと考えることができる。よって本研究では結晶子サイズが大きいほど結晶性がよいとして、結晶子サイズを結晶性の指標として用いた。

結晶子サイズはX線回折結果の半値幅から求めることができる値である。算出の仕方は複数通りあるが、本実験では解析ソフト“Material Data JADE”によって Scherrer’s Equation (Eq. 1) に基づく方法で算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. (1)}$$

ここで  $\beta$  は Bragg 角  $\theta$  での半値全幅[rad],  $K$  は Sherrer 定数であり本研究では 0.94 を用いた。 $\lambda$  は X 線波長で、本実験では X 線源に  $\text{CuK}\alpha$  を用いたため  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$  として計算した。本実験では、MH の XRD ピークパターンで特徴的、かつ最も強く検出される  $2\theta = 37.98^\circ$  のピークにつ

いて結晶子サイズを算出した。原料組成を[A]から[H]まで変更した場合の XRD ピークパターンを Fig. 6 に、そして、それぞれの代表的な結晶を Figs. 7-10 に、結晶子サイズの算出結果を Table 3 にまとめた。

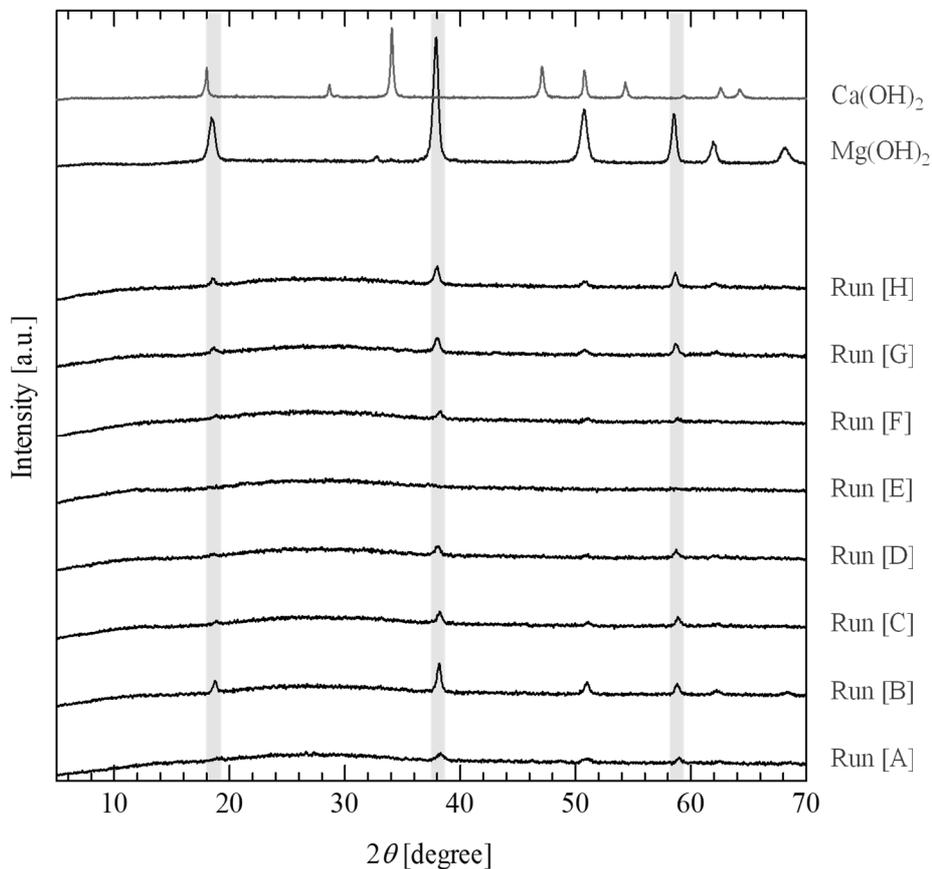


Fig. 6. XRD powder patterns of crystals obtained in Run [A] - Run [H], and reagents of MH and CH as reference

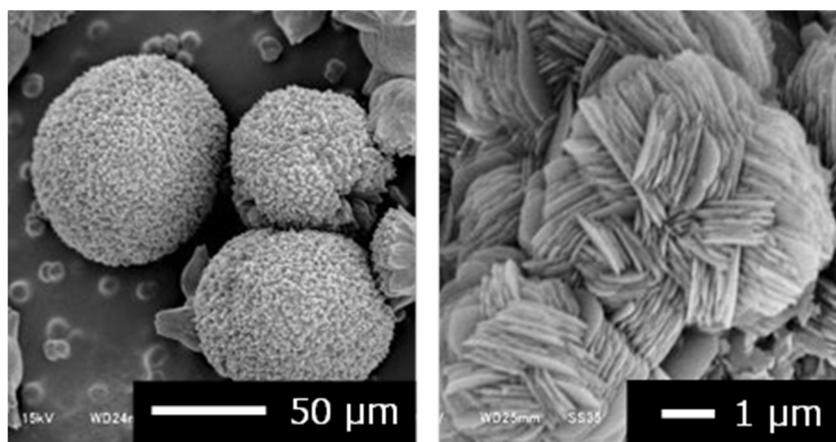
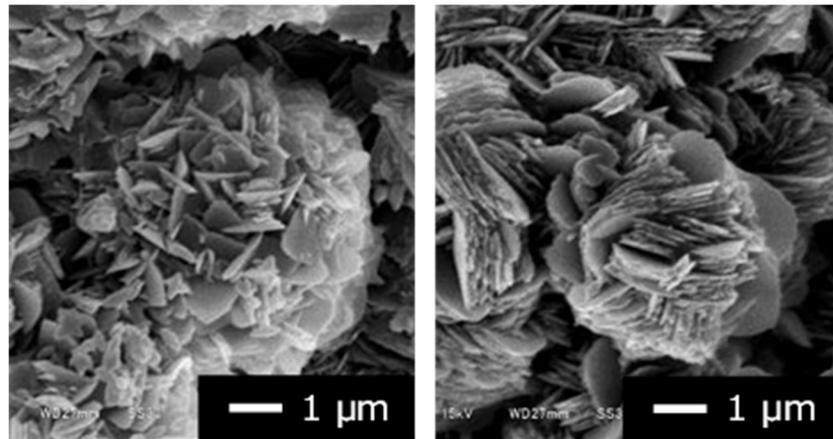
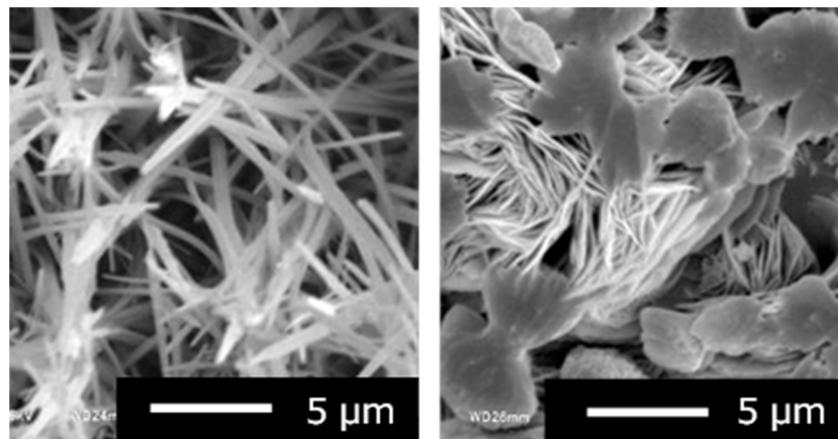


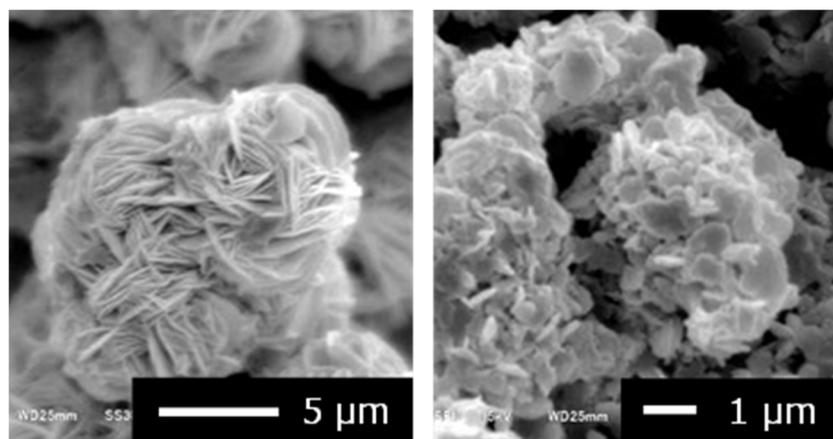
Fig. 7. SEM photomicrograph of obtained crystals (Left: Run [A], Right: Run [B])



**Fig. 8.** SEM photomicrograph of obtained crystals (Left: Run [C], Right: Run [D])



**Fig. 9.** SEM photomicrograph of obtained crystals (Left: Run [E], Right: Run [F])



**Fig. 10.** SEM photomicrograph of obtained crystals (Left: Run [G], Right: Run [H])

**Table 3.** Crystallite size of obtained samples from process fluid

[A]	[B]	[C]	[D]	[E]	[F]	[G]	[H]
159	318	297	222	-	214	172	222

MH の結晶形態としては多数の報告があるが、今回の実験結果でもこのように様々な形が観察された。XRD ピークがブロードだった[E]では、にがりからのサンプルではナノメートルオーダーの径のファイバー状結晶がタブレット表面の全体に析出していることが確認された。[F] から [H]でも同様のファイバー状結晶が析出していた。結晶子サイズが大きい結果が得られた[B], [C]では、比較的形態のはっきりした結晶が観察された。結晶の微細化が起らず、十分に結晶が成長したと考えられる。

結晶子サイズの比較の結果、[B]かん水を原料としたときがもっとも結晶子が大きく、[C]かん水を NaCl が析出する直前まで濃縮した液、[D]CaSO<sub>4</sub> が析出する直前まで濃縮した液と続いた。また[H]かん水とにがりを 3:1 で混ぜた液が、CaSO<sub>4</sub> が析出する直前まで濃縮した液[D]と同程度の結晶子サイズであった。

結晶子サイズを指標とした結晶品質と、溶液組成の関係を整理するために、溶液組成と対応する結晶子サイズを相図の形に整理して考察した。ここで、本実験系を多成分系ととらえると Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, OH<sup>-</sup>, H<sup>+</sup> の 8 成分から成る系であるため、厳密に相図にするために

は 7 次元相図にする必要がある。これは非常に困難である。そこで本研究では影響を及ぼしている可能性が高い成分に着目し、簡易化して考えた。具体的には、Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>イオンに着目した。また溶液濃度の観点から溶媒である H<sub>2</sub>O 量にも着目した。

モル分率を用いた 4 成分型相図として x 軸方向に Na<sup>+</sup>, y 軸方向に Mg<sup>2+</sup>, z 軸方向に H<sub>2</sub>O, その他の成分を原点にとった Fig. 11 を作成した。各溶液の組成を相図上にプロットし、結晶子サイズを整理した。

Fig. 11 には、結晶子サイズと結晶外形も同時に示した。この相図から Mg<sup>2+</sup>組成が大きい部分では結晶性が悪いことが分かる。これは反応物である Mg<sup>2+</sup>が多いことで反応速度が速くなり、結晶析出速度も速くなるためだと推測される。また、H<sub>2</sub>O 組成にも適切な範囲があるということが示唆された。一方、Na<sup>+</sup>組成が大きい部分の 2 点では良好な結晶子サイズが得られている。

以上より、選択的な MH 析出のために溶液組成に着目し、プロセス流体を用いて検討したところ、今回用いた溶液では溶液組成に関わらず MH 結晶のみを得ることができた。一方で結晶品質の指標である結晶子サイズは溶液

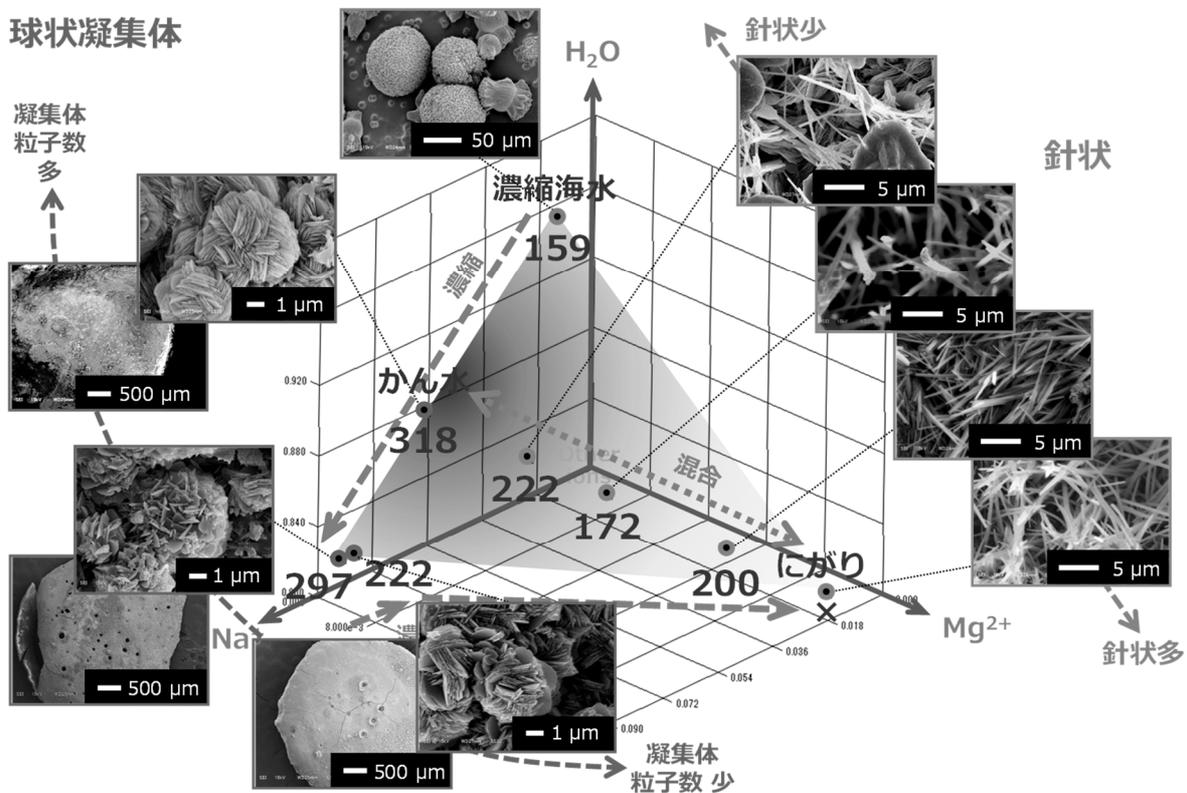


Fig. 11. Multi-component phase diagram in quaternary coordinate of Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O and other ions in solutions

組成によって差があることが分かった。溶液組成と結晶子サイズの関係は四成分型相図で整理・説明することができる可能性が示された。今回用いたプロセス流体ではかん水が最も良い結晶品質の MH を生成できることが明らかになった。

#### 4. 結論

海水淡水化と製塩プロセスそしてマグネシウム回収を組み合わせた統合プロセスを考え、マグネシウムを  $Mg(OH)_2$  として回収するための原料としてのプロセス流体の選択指針を結晶品質の観点で検討した。原料溶液としてのプロセス流体の組成で整理したところ、 $Mg(OH)_2$  結晶のみの選択的な生成のためには水酸化カルシウムの添加方法の考慮が必要であることがわかった。具体的には過飽和の生成速度を遅くするようなタブレット添加が、

$Mg(OH)_2$  結晶の選択的析出には有効であった。また、結晶品質を考慮した  $Mg(OH)_2$  結晶の生成には原料溶液組成の選択が重要であることが明らかになった。具体的には、本研究で想定したプロセス流体の組成範囲では、かん水組成が結晶品質の高い  $Mg(OH)_2$  結晶を生成できることが明らかになった。

以上総括すると、本研究によって、 $Mg(OH)_2$  を回収するための統合プロセスでの原料溶液の選択指針を示すことができた。

#### 5. 参考文献

- 1) Tsuge, H., *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **63**, 237-246 (2009)
- 2) Hashimoto, T., *J. of Cookery Sci. of Jpn.*, **23**, 138-145 (1990)

## Study of Crystallization Operation Conditions for Resource Recovery from Integrated Process of Salt Production and Seawater Desalination

Hiroshi TAKIYAMA, Momoko NISHIMARU, Shoji KUDO

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

### Summary

**Introduction** The integrated process of salt production and desalinization of sea water has attracted attention in the viewpoint of resource recovery and environmental impact reduction. In this integration process, the process fluid with different admixture ion composition is discharged for feed of the resource recovery process. It is necessary to investigate which process fluid is suitable as feed of resource recovery process. It is also important to decide an effective side cut position for the resource recovery. So, this research investigated the production method of desired resources as a selective crystalline particles from the concentrated sea water by using various side cut process fluid. Magnesium hydroxide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (MH) is an object resource and the reaction crystallization method by which  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (CH) is added as a base was used. Reaction crystallization was carried out by using concentration sea water, brine, bittern, and those mixed solutions as feed solution for the resource recovery process. CH powder and CH tablet addition methods were applied to the reaction crystallization. The obtained crystals were analyzed by XRD and were observed by SEM.

**Results and Discussion** As the comparing results of the addition method of CH, not only MH crystal but  $\text{CaCO}_3$  crystal deposited under the condition of CH powder addition. Therefore, it became clear that the selection of addition method of CH was important. The reaction crystallization was investigated under the various feed solution composition. When any process fluid was used, MH crystal was obtained selectively under the condition of CH tablet addition. By comparison of the powder pattern of XRD, it became clear that XRD peak shape changes with process fluid composition. Then, the crystallite size which is an index of crystal quality was evaluated. As the result, mapping between process fluid solution composition and crystal qualities was able to be proposed.

**Conclusion** The integrated process which combined the desalinization of sea water, the salt production, and magnesium recovery was considered, and the side cut strategy of the process fluid for recovering MH was investigated by the viewpoint of crystal qualities. For selective deposition of MH crystal, selection of the addition method of CH was important, and tablet addition was effective. It became clear that process fluid composition is important for the crystal qualities of deposited MH, and that process fluid with brine composition was suitable for MH with high crystal quality. From the results, the side cut strategy for the integrated process for the resource recovery of MH was proposed.