

製塩工程における 海水資源回収の現状と展望

Contents

1. 製塩工程における海水資源回収の現状と海水総合研究所の取り組み
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 次長 正岡功士
2. マグネシウム、カルシウム、カリウム塩の活用調査
JFEテクノリサーチ株式会社ビジネスコンサルティング本部 調査研究部主査 副部長 上原健一
3. 製塩苦汁から製造される水酸化マグネシウムの純度と不純物
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 研究員 峯尾隼人
4. カーナライト晶析を利用した新規塩化カリウム回収方法
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 研究員 邑上泰平
5. 製塩工程溶液を用いた炭酸カルシウム析出挙動と炭酸ガス固定化の実用性
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所 研究員 中原 憬

協賛：一般社団法人日本塩工業会、全国輸入塩協会、日本特殊製法塩協会、
公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団、日本海水学会、たばこと塩の博物館
公益社団法人化学工学会、NPO法人JDA協会、日本海洋学会、分離技術会、
一般社団法人資源・素材学会、一般社団法人環境資源工学会、
一般社団法人軽金属学会、一般社団法人粉体工学会、
一般社団法人日本粉体工業技術協会

2021年12月8日(水)

講演1

製塩工程における海水資源回収の現状と 海水総合研究所の取り組み



(公財) 塩事業センター・海水総合研究所
正岡功士

日本の製塩事情

- ・海水をイオン交換膜で濃縮する独自の製塩技術が確立されている。
- ・製塩工程では海水由来の種々の無機イオンが濃縮されており、一部は資源として製品化されている。

本講演では

- ・日本の製塩工程および資源回収工程を紹介する。
- ・海水資源回収に関する海水総合研究所の取組みを概説する。

一般的に、塩は天日塩(40%)、岩塩(60%)として回収される

→食用塩は天日塩、岩塩を水に溶かし、精製、再結晶により製造される

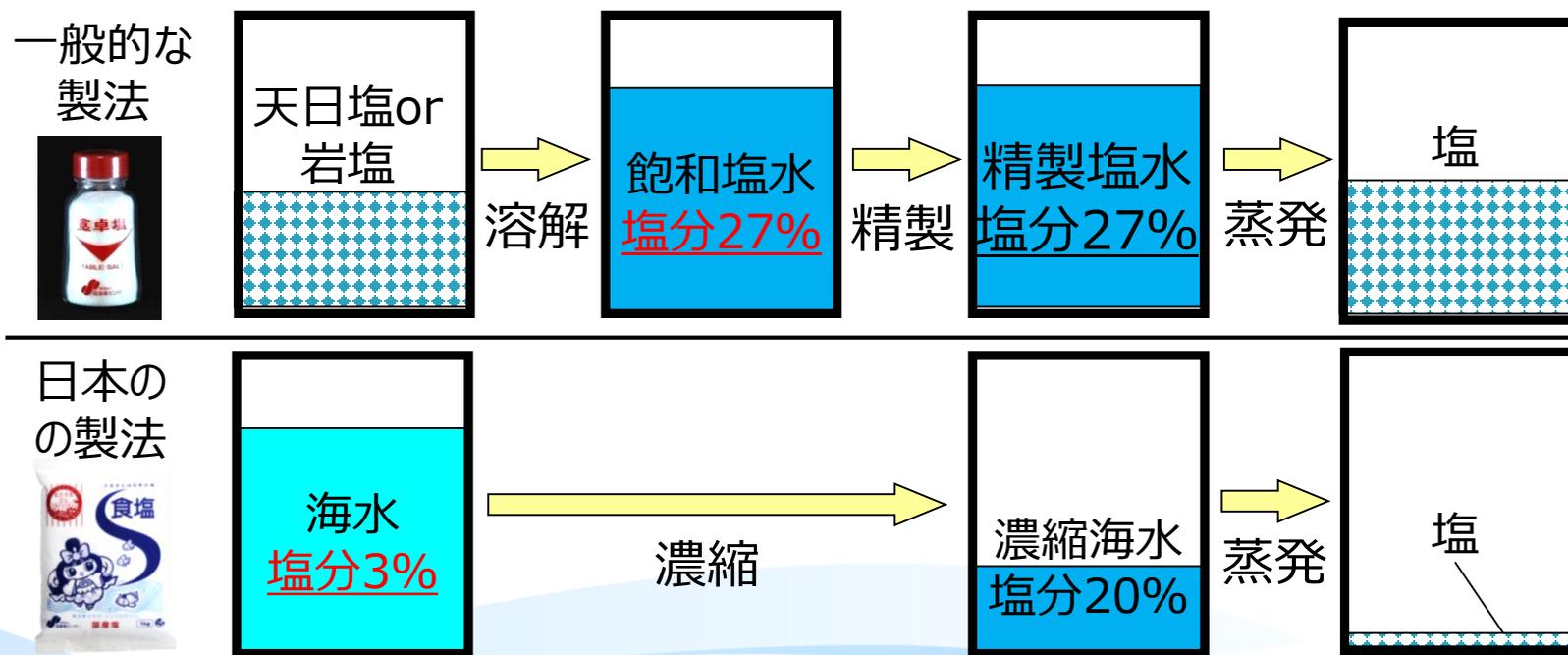


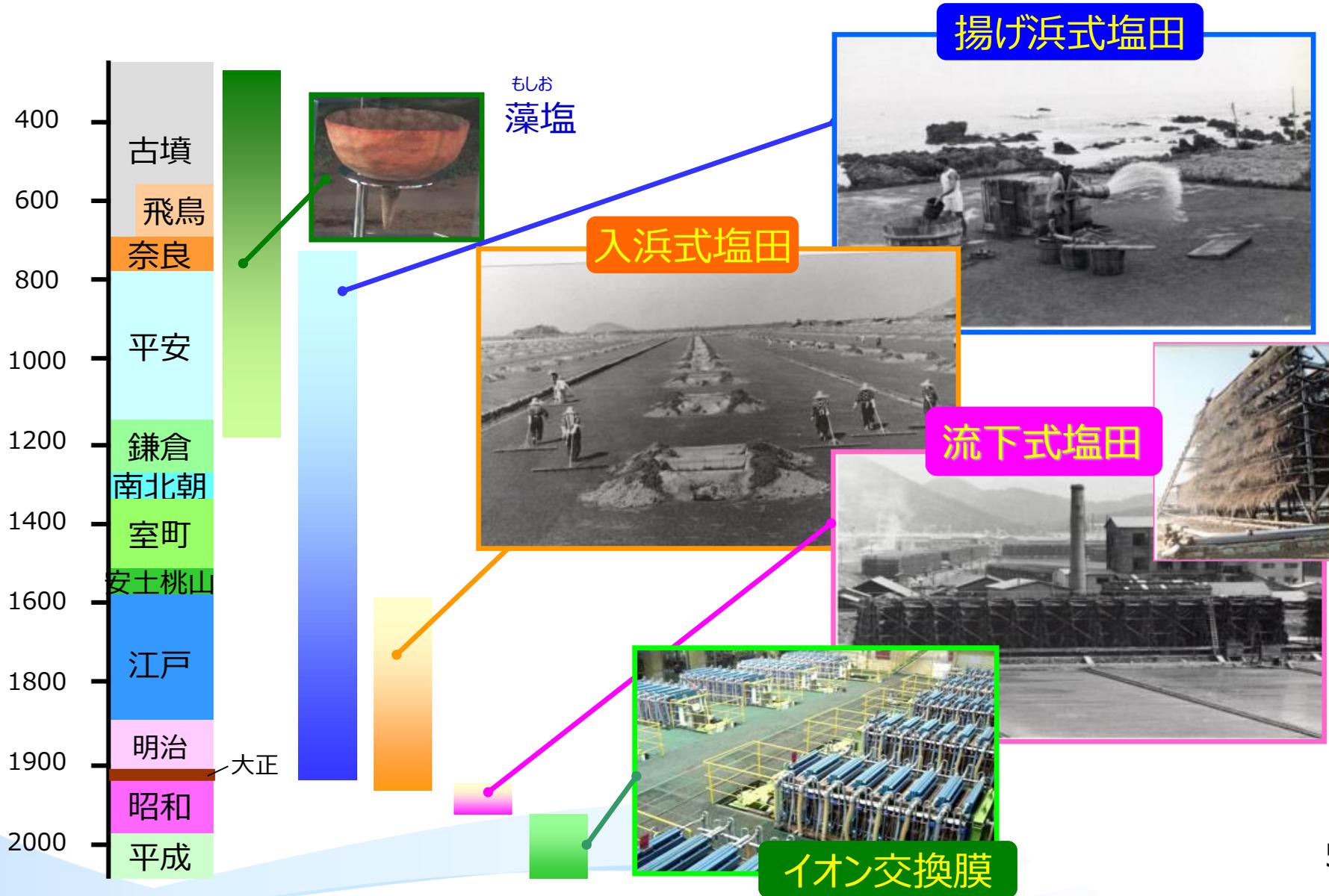
天日塩の回収



岩塩の回収

- 岩塩層がない
- 天日塩田に不向き（高湿多雨、狭い国土）
 - 海水(塩分3%)から塩を得るしかない！
 - 海水を濃縮してから結晶化する独自の製塩法が発達





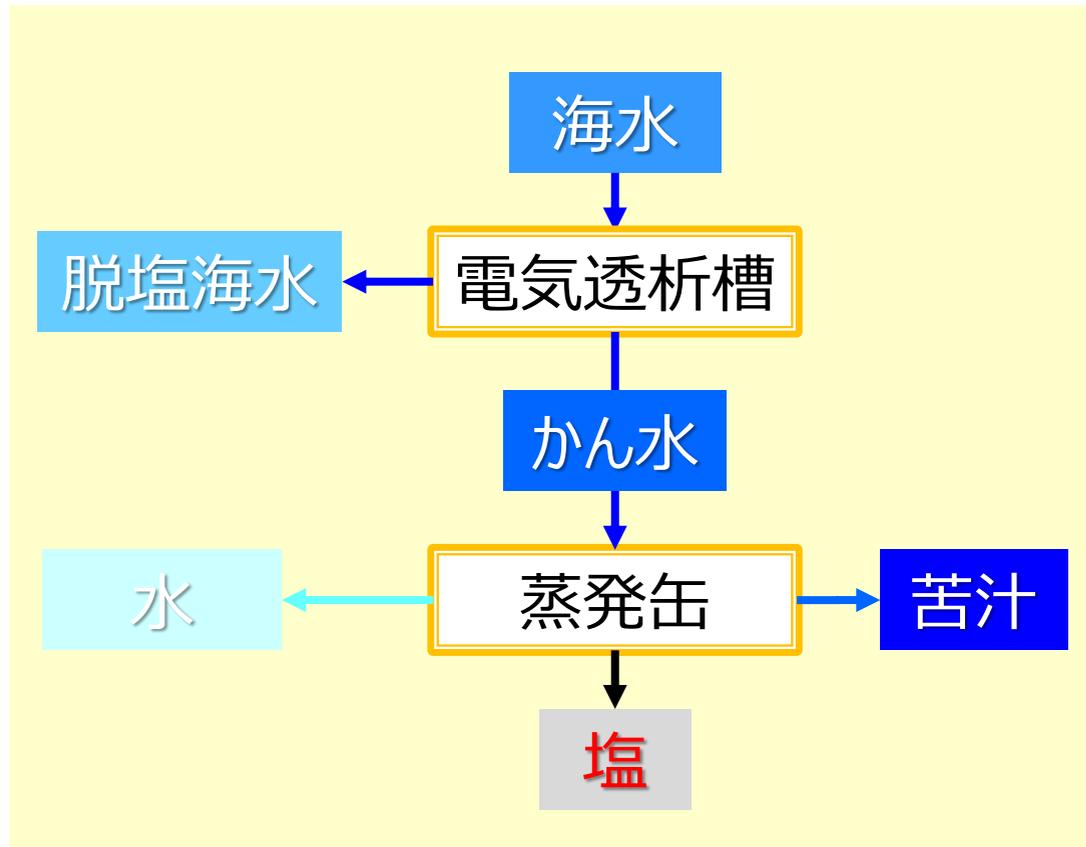
- ・イオン交換膜を用いて濃縮した海水を蒸発させて塩を結晶化する
- ・1972年本格稼動し、現在でも国産塩の大部分はこの方法により生産され、食用塩として消費されている

イオン交換膜(イオン膜)電気透析装置



真空多重効用式蒸発缶(たて釜)

- ・製塩工程では塩化ナトリウム、水、苦汁を得ることができる

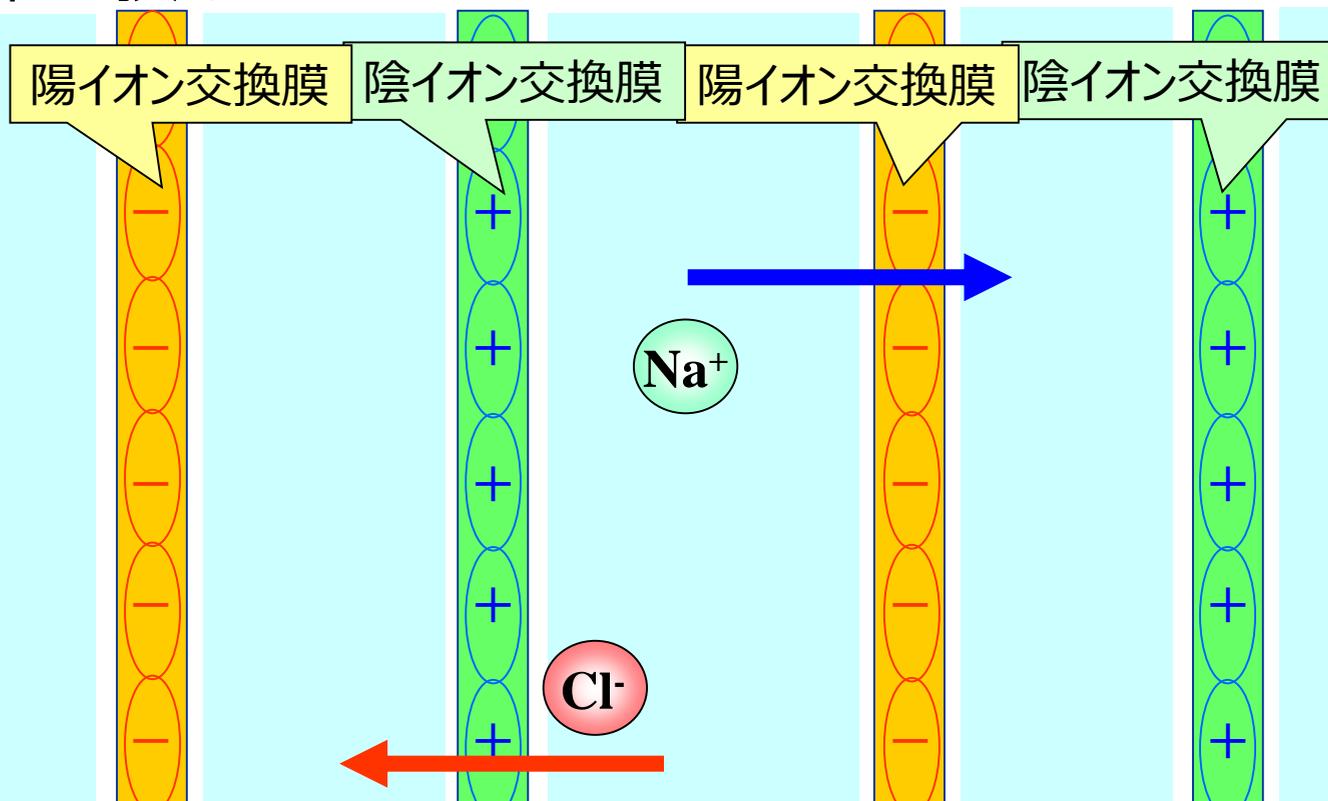


イオン交換膜が組込まれた透析槽により、塩分20%程度まで濃縮



イオン交換膜電気透析のしくみ

- 陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列し、平板形の電極で挟みこむ



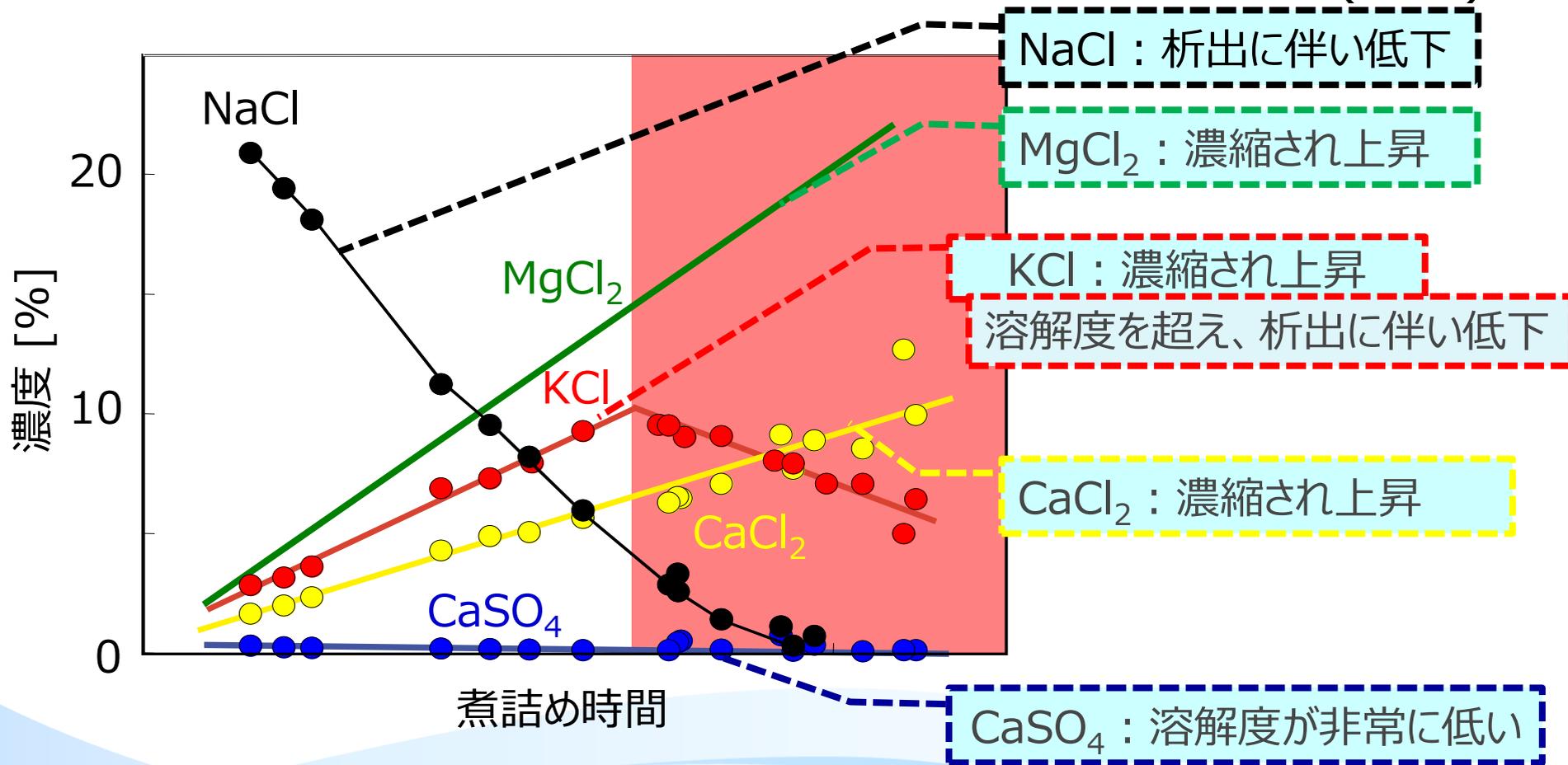
- 電極間に電圧を印加すると、陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に向かって移動する
- 陽イオンは陽イオン交換膜を透過するが、陰イオン交換膜を透過できない
- 陰イオンは陰イオン交換膜を透過するが、陽イオン交換膜を透過できない

イオン交換膜で濃縮した海水を加熱し、蒸発させて塩を析出させる

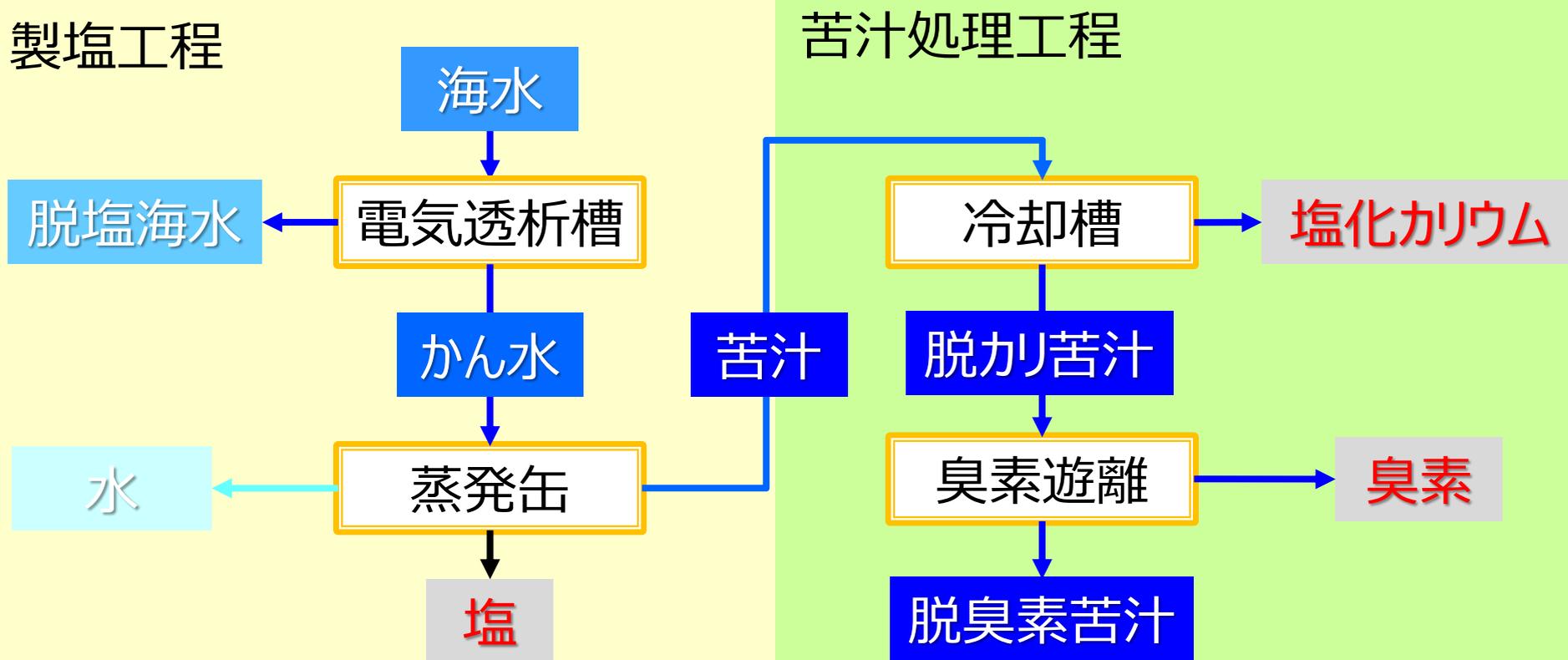


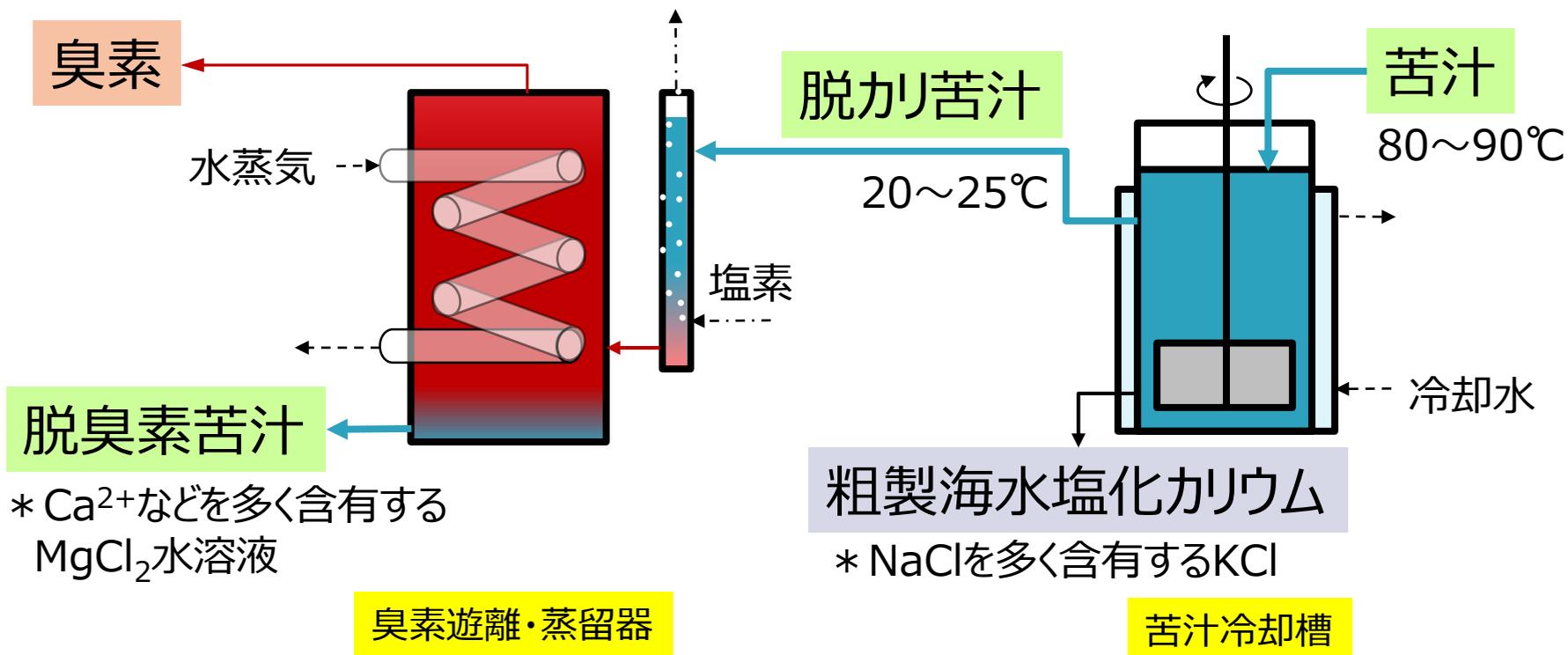
真空多重効用式蒸発缶(たて釜)

- かん水は Cl^- 、 Na^+ 以外にも海水由来の無機イオンを含む
- 不純物イオンは母液中で数パーセントオーダーまで濃縮される
- 濃縮されたかん水は KCl 析出点を目安に装置外へ排出される(苦汁)



- ・製塩工程では塩化ナトリウム、水、苦汁を得ることができる
- ・苦汁処理工程では塩化カリウム、臭素、塩化マグネシウム水溶液(脱臭素苦汁、脱カリ苦汁)を得ることができる





	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Total
海水	0.04	0.13	0.04	1.08	0.26	0.01	1.90	3.33
かん水	0.14	0.21	0.34	6.71	0.04	0.06	11.50	19.00
脱塩海水	0.03	0.08	0.03	0.88	0.40	0.01	1.37	2.83
苦汁	2.31	3.40	5.50	2.56	0.03	1.01	22.48	37.25
脱カリ苦汁	2.53	3.72	2.14	2.20	0.03	1.10	20.18	31.89
脱臭素苦汁	2.44	3.85	2.22	2.27	0.03	0.19	21.35	32.31

- かん水の硫酸イオン濃度は海水よりも低い
- 脱塩海水の塩分は海水と大きく変わらない（海水利用率が低い）
- 苦汁の各イオン濃度はかん水と比較して顕著に高い
- 苦汁からのカリウムイオン回収率は低い
- カルシウムイオンは製品として回収されていない

○無機塩類の需要・供給に関する調査

- ・マグネシウム、カルシウム、カリウム塩の調査（講演2）

○塩化カリウムの回収率の向上、高付加価値化

- ・粒径制御技術の検討
- ・回収率向上の検討（講演4）

○苦汁(低純度の塩化マグネシウム水溶液)の高付加価値化

- ・高純度水酸化マグネシウムの製造技術の検討（講演3）
- ・塩化マグネシウム高純度化の検討

○カルシウムイオンの有効利用

- ・炭酸カルシウムによる炭酸ガス固定化技術の検討（講演5）

- 日本の製塩工程を紹介するとともに、製塩工程における資源回収の現状と海水総合研究所の取り組みを概説した。
- 海水総合研究所では、脱炭素化やSDGsの理念に適う新しい取り組みや協働できる仲間を探しています。ご興味をお持ちの方はお気軽にお問い合わせください。

我々の強み

- 海水科学、製塩技術に関する知識、経験
- 大学、製塩企業等との連携

我々の弱み

- 実装置の製造ができない
- 販売先の探索経験が少ない
- 海外への展開経験が少ない

主な成果発信媒体

- 日本海水学会
- 海水総合研究所報告

マグネシウム、カルシウム、カリウム塩の 活用調査

2021年12月8日

JFEテクノリサーチ株式会社

ビジネスコンサルティング本部

調査研究部 上原健一

はじめに

- 製塩において塩を取り出したあとの濃い塩水（以下、苦汁とする）には、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）およびカリウム（K）が多く含まれる。
- こうした成分の活用を検討するうえで、各成分の化合物形態、化合物形態毎の用途、市場における生産量、価格等は重要な指標となる。



マグネシウム、カルシウムおよびカリウムに関する市場調査を実施し
その結果を報告

海水と苦汁の組成

- 塩は、海水を原料としてつくられており、製塩後の苦汁には、海水由来のマグネシウム、カルシウムおよびカリウムが多く含まれる。

表2.1. 海水と苦汁の組成の一例(単位:g/kg)

	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	Br	H ₂ O
海水	10.78	0.399	0.412	1.28	19.35	2.69	0.067	-
苦汁	20.7	55.4	20.8	34.3	213.2	1.5	5.1	649.0

調査の目的

- マグネシウム、カルシウムおよびカリウムに関して、どのような活用が考えられるかを探索するための市場調査を目的。
- 具体的には、工業用原料、食品添加物、あるいは医薬品原料などにおいて、マグネシウム、カルシウムおよびカリウムを含む関連物質としてどのようなものがあり、それらの生産量、製造方法、マテリアルフロー、輸出入量・金額および技術開発動向などを調査するものである。



これらの調査結果の一部を報告

調査の方法

□情報

■各種文献、報告書、白書、Web情報など:

- JOGMEC: 鉱物資源マテリアルフロー
- 財務省: 貿易統計
- 経済産業省: 生産動態統計年報化学工業統計編
- USGS: Mineral Commodity Summaries
- Web情報: Wikipedia など

マグネシウム、カルシウムおよびカリウム含有関連物質の情報収集

- マグネシウム、カルシウムおよびカリウムを含む、工業用原料、食品添加物および医薬品原料の関連物質情報の収集
 - 収集された関連物質：

元素	工業用原料	食品添加物	その他	合計
マグネシウム (Mg)	13種類 16品目	2種類 2品目	2種類 2品目	17種類 20品目
カルシウム (Ca)	18種類 19品目	14種類 14品目	6種類 6品目	38種類 39品目
カリウム (K)	31種類 34品目	13種類 13品目	25種類 25品目	69種類 72品目

Mg、Ca、および、K含有工業用原料・食品添加物・医薬品原料・医薬品一覧

□ 収集された関連物質について一覧作成(一部抜粋)

表1. マグネシウム・カルシウム・カリウムが含まれる工業用原料・食品添加物・医薬品原料・医薬品一覧

元素	No.	化合物名	化学式	CAS No.	原料	製造
						反応式
マグネシウム	Mgl01	マグネシウム	Mg	7439-95-4	(I) MgCl ₂ ・1.25H ₂ O (II) 2MgO・CaO+フェロシリコン	(I) 電気分解法 ・MgCl ₂ ⇒Mg+Cl ₂ (II) フェロシリコン還元法 ・2MgO+2CaO+Si⇒2Mg+2Ca・SiO ₂
	Mgl01P	マグネシウム粉末	Mg	7439-95-4		
	Mgl02	塩化マグネシウム	MgCl ₂	7786-30-3	製塩副生苦汁	・MgCl ₂ ・6H ₂ O⇒MgCl ₂ +6H ₂ O
	Mgl02B	副生塩化マグネシウム	MgCl ₂	7786-30-3	四塩化チタン+マグネシウム	・TiCl ₄ +2Mg⇒Ti+2MgCl ₂
	Mgl03	過塩素酸マグネシウム	Mg(ClO ₄) ₂	10034-81-8	過塩素酸+水酸化マグネシウム	・2HClO ₄ +Mg(OH) ₂ ⇒Mg(ClO ₄) ₂ +2H ₂ O

Mg、Ca、および、K含有工業用原料・食品 添加物・医薬品原料・医薬品一覧

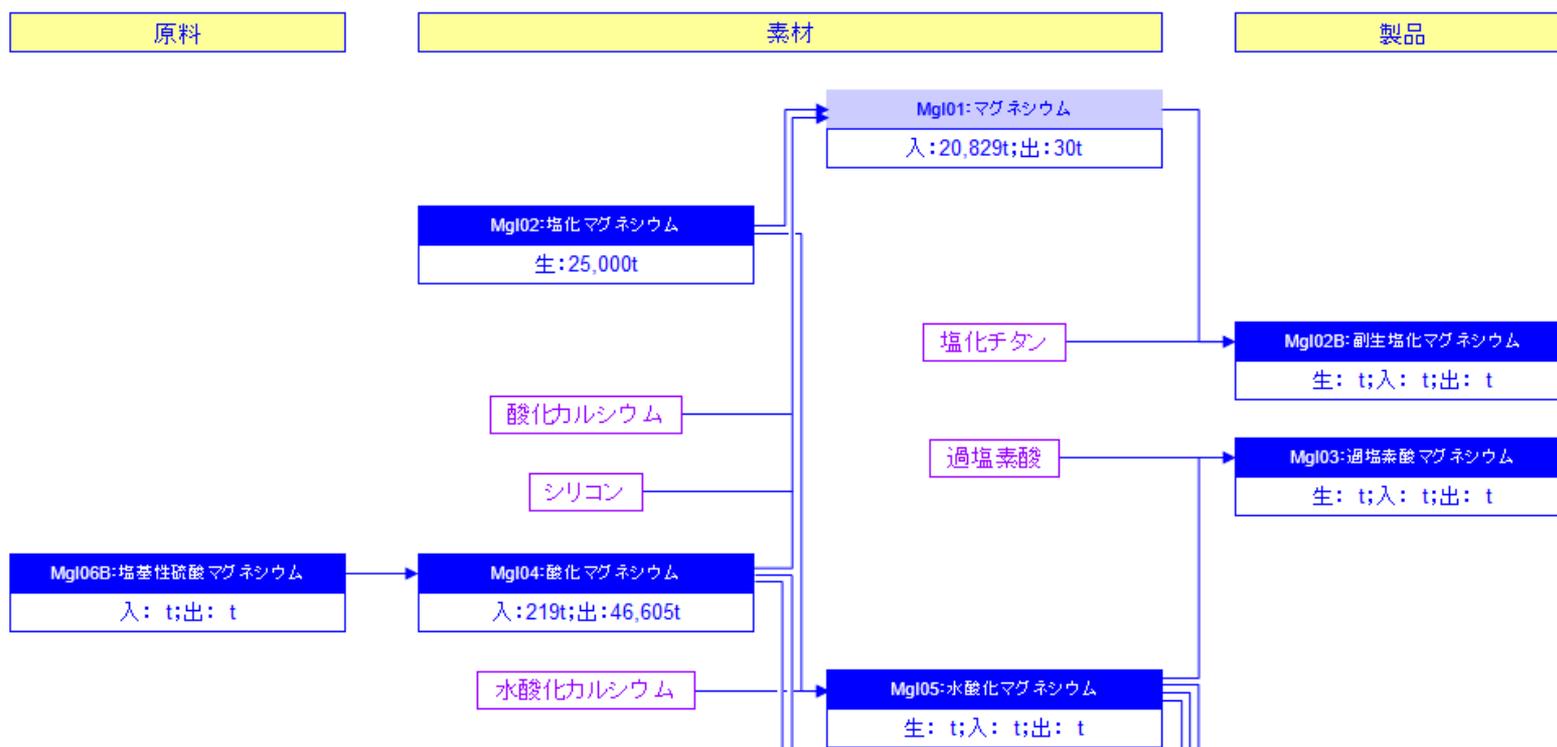
□項目：

- 元素
- No.
- 化学式
- MSDS
- 製造業者
- 生産：生産量 | 輸入 | 輸出 | 自給率 | データ取得年度
- 排出・移動量：データ取得年度
- 価格：フレーク | 液状 | データ取得年度
- 規格：試薬 | 日本薬局方 | 肥料取締法 | 食品添加物公定書 | 毒性 | その他
- 分類：大分類 | 小分類
- 化合物名
- CAS No.
- 製造方法：反応式 | 製造フロー
- 用途

マテリアルフロー

- 「マグネシウム・カルシウム・カリウムが含まれる工業用原料・食品添加物・医薬品原料・医薬品一覧」の原料あるいは製造方法の情報を元にマテリアルフローを作成(一部抜粋)

表2.1.1. マグネシウム(工業用原料)のマテリアルフロー



輸出入量：マグネシウム関連物質

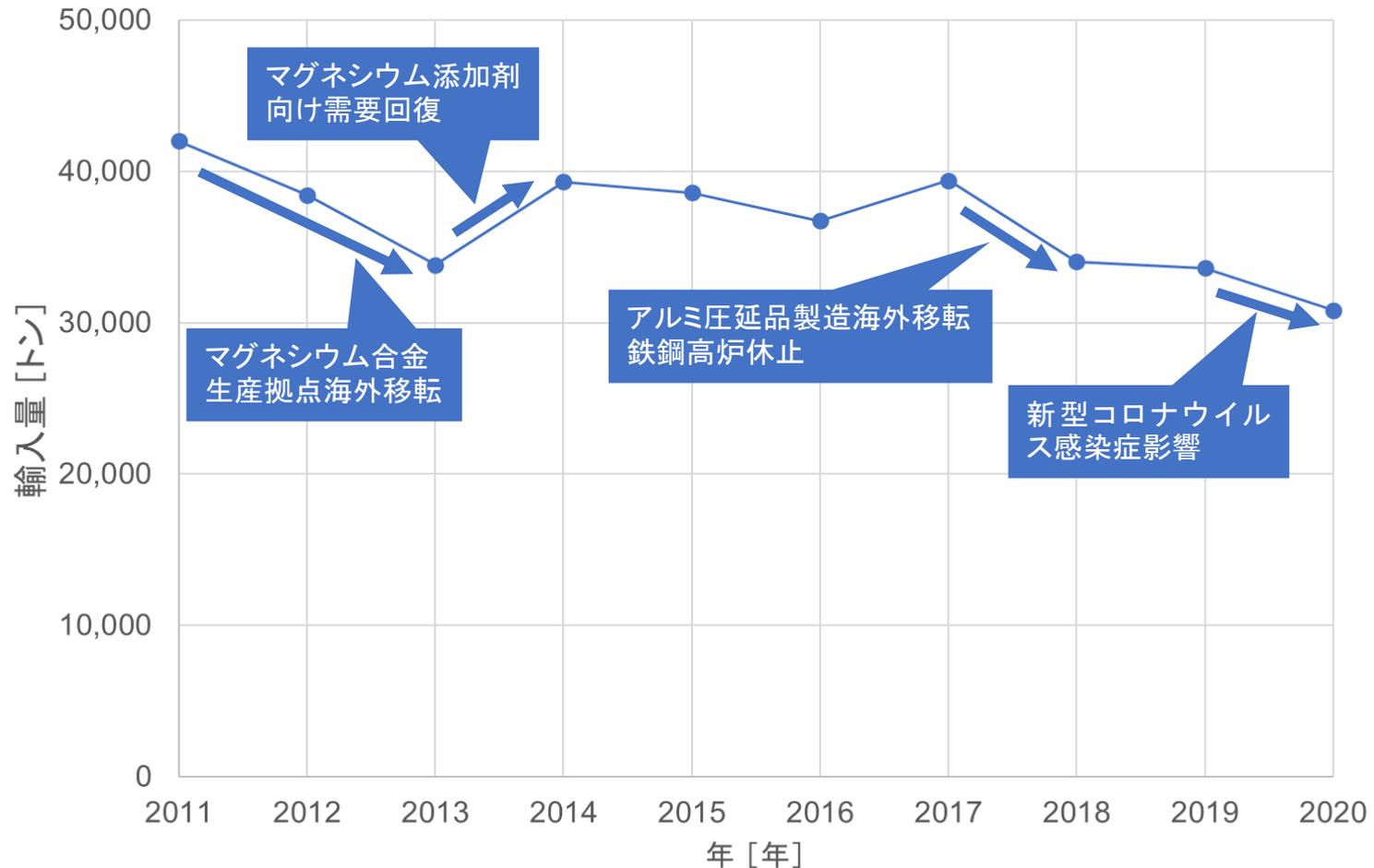
□ マグネシウム関連物質の輸出入量(単位:トン)

マグネシウム関連物質		分類	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
卑金属	マグネシウム	輸出	2,631	852	766	818	1,273	918	391	469	418	321
		輸入	42,025	38,459	33,843	39,316	38,600	36,745	39,410	34,029	33,634	30,837
無機化学品	塩化マグネシウム	輸出	1,079	888	1,166	1,064	1,248	1,219	1,328	1,236	1,300	1,403
		輸入	36,522	36,473	33,398	36,595	33,863	36,044	32,553	39,195	31,940	30,409
	マグネシウムの水酸化物及び過酸化物	輸出	10,110	10,390	11,806	12,688	13,570	14,553	15,251	14,001	12,466	11,261
		輸入	13,565	13,405	13,853	13,816	6,993	6,802	6,777	5,409	7,336	9,805
	硫酸マグネシウム	輸出	1,433	1,414	1,500	1,817	1,879	2,467	2,952	2,732	2,673	2,640
		輸入	7,235	7,009	9,929	8,203	11,563	12,009	13,539	14,542	13,656	12,504
鉱物性生産品	酸化マグネシウム	輸出	48,913	45,449	49,472	53,369	52,482	48,761	55,858	48,605	45,038	40,384
		輸入	385,607	342,049	356,648	387,157	405,696	354,855	435,992	393,260	389,255	341,697
	マグネシアクリンカー	輸出	33,674	30,327	33,044	34,522	33,492	29,876	33,990	26,934	23,043	18,779
		輸入	228,916	188,033	202,511	230,005	218,518	204,391	258,043	218,862	201,682	161,852
	炭酸マグネシウム(天然)	輸出	35	25	25	23	0	37	68	22	59	46
		輸入	724	1,429	1,709	698	986	1,640	2,377	203,701	315,738	265,872

(出典:財務省貿易統計(2011年~2020年)のデータより作成)

輸入量: マグネシウム金属

□ マグネシウム金属の輸入量(単位:トン)



輸出入量:カルシウム関連化合物

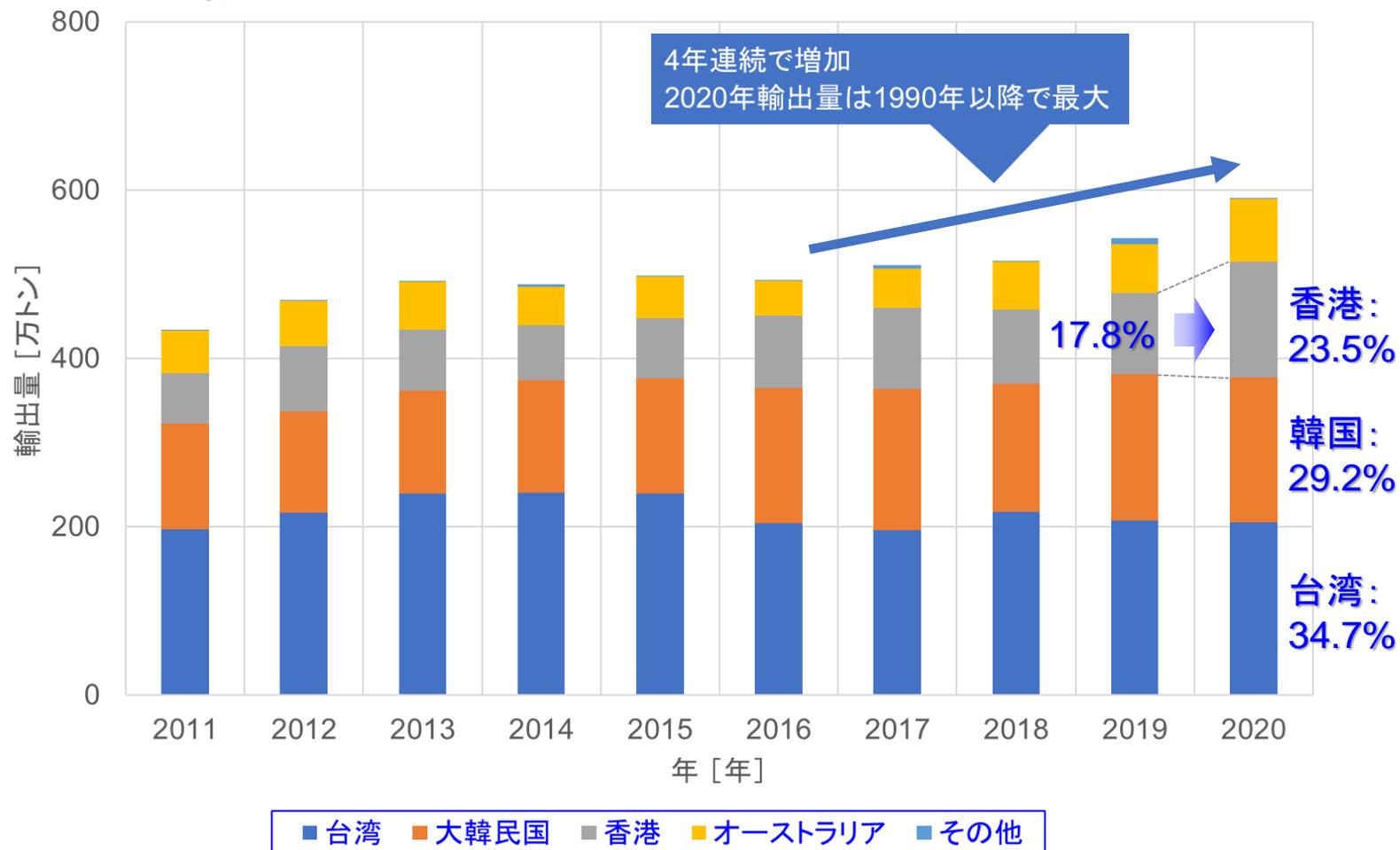
□カルシウム関連化合物の輸出入量(単位:トン)

カルシウム関連物質		分類	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
鉱物性生産品	石灰石	輸出	4,341,194	4,690,120	4,915,002	4,881,879	4,975,716	4,926,027	5,113,909	5,152,567	5,430,164	5,899,072
		輸入	545,240	598,585	682,500	711,091	749,157	547,821	588,224	568,939	574,359	374,369
	生石灰	輸出	1,203	1,376	4,877	3,523	3,590	3,069	3,091	4,597	4,323	3,098
		輸入	6,632	7,063	5,148	3,920	5,300	8,944	6,610	1,741	3,000	2,000
	消石灰	輸出	3,443	3,877	6,338	5,628	3,720	3,901	4,271	4,288	4,713	5,097
		輸入	526	687	565	613	396	254	1,210	1,824	227	1,573
	石膏	輸出	26,945	13,096	13,223	16,474	7,627	5,123	5,076	2,537	33	37
		輸入	1,684,794	1,848,965	2,160,762	2,669,125	2,214,103	2,258,322	2,483,878	2,639,316	2,623,957	2,391,954
無機化学品	カルシウム	輸出	3	1	2	0	3	2	8	0	3	0
		輸入	139	181	206	446	327	373	524	540	441	640
	炭酸カルシウム	輸出	50,243	50,140	49,094	53,386	54,521	57,515	58,817	58,077	57,373	46,893
		輸入	2,142	2,175	1,230	878	1,520	894	505	673	1,010	1,030
	カルシウムりん酸塩	輸出	1,768	3,348	3,226	4,611	3,888	5,180	5,050	5,773	5,251	4,338
		輸入	53,705	48,894	42,651	35,834	35,243	36,234	31,099	30,899	27,815	29,504

(出典:財務省貿易統計(2011年~2020年)のデータより作成)

輸出量:石灰石

□ 石灰石の輸出量(単位:トン)



輸出入量:カリウム関連化合物

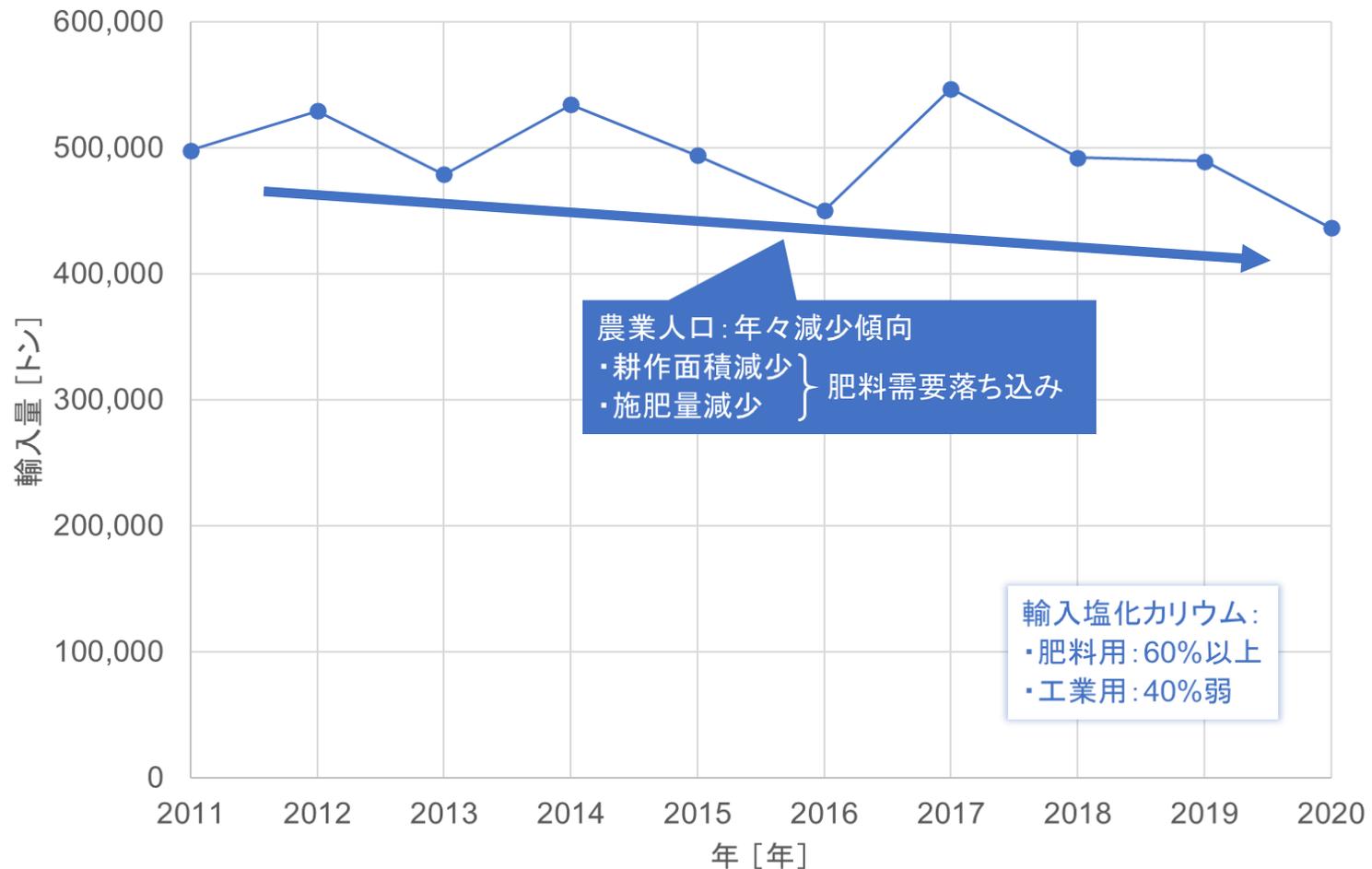
□カリウム関連化合物の輸出入量(単位:トン)

カリウム関連物質		分類	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
肥料	塩化カリウム	輸出	96	75	90	231	438	660	941	1,065	877	642
		輸入	498,140	529,446	479,149	534,365	494,113	450,345	546,850	492,240	489,294	436,628
	硫酸カリウム	輸出	59	68	37	83	68	103	111	37	37	1,566
		輸入	94,662	98,118	94,340	89,332	92,667	74,608	90,094	81,494	81,444	73,532
	鉍物性肥料及び化学肥料(窒素、りん及びカリウムを含むものに限る。)	輸出	22,856	18,837	23,118	20,895	22,657	26,722	30,364	30,288	31,365	29,670
		輸入	135,561	148,150	144,942	117,545	76,907	89,081	91,866	86,502	85,854	73,241
鉍物性肥料及び化学肥料(りん及びカリウムを含むものに限る。)	輸出	80	100	69	206	321	1,659	819	1,076	825	131	
	輸入	1,512	1,657	1,732	1,833	1,873	2,221	1,933	3,018	2,606	2,382	
無機化学品	水酸化カリウム	輸出	2,839	3,404	3,230	7,347	9,177	6,156	5,390	4,640	3,417	4,461
		輸入	21,953	20,004	22,395	26,246	30,565	18,253	12,627	10,743	15,315	11,770
	硝酸カリウム	輸出	1,333	1,967	1,134	1,056	1,717	905	1,331	1,092	1,248	847
		輸入	7,463	7,032	5,553	6,335	6,322	6,510	8,141	9,282	9,260	9,754
	カリウム炭酸塩	輸出	467	444	352	705	954	1,323	794	790	454	2,019
		輸入	9,492	5,644	5,094	4,978	5,624	5,886	6,266	5,861	6,565	5,483
	カリウムリン酸塩	輸出	203	147	250	251	230	231	191	124	112	179
		輸入	2,478	2,795	3,012	3,386	2,948	2,729	3,012	3,202	3,006	2,797

(出典:財務省貿易統計(2011年~2020年)のデータより作成)

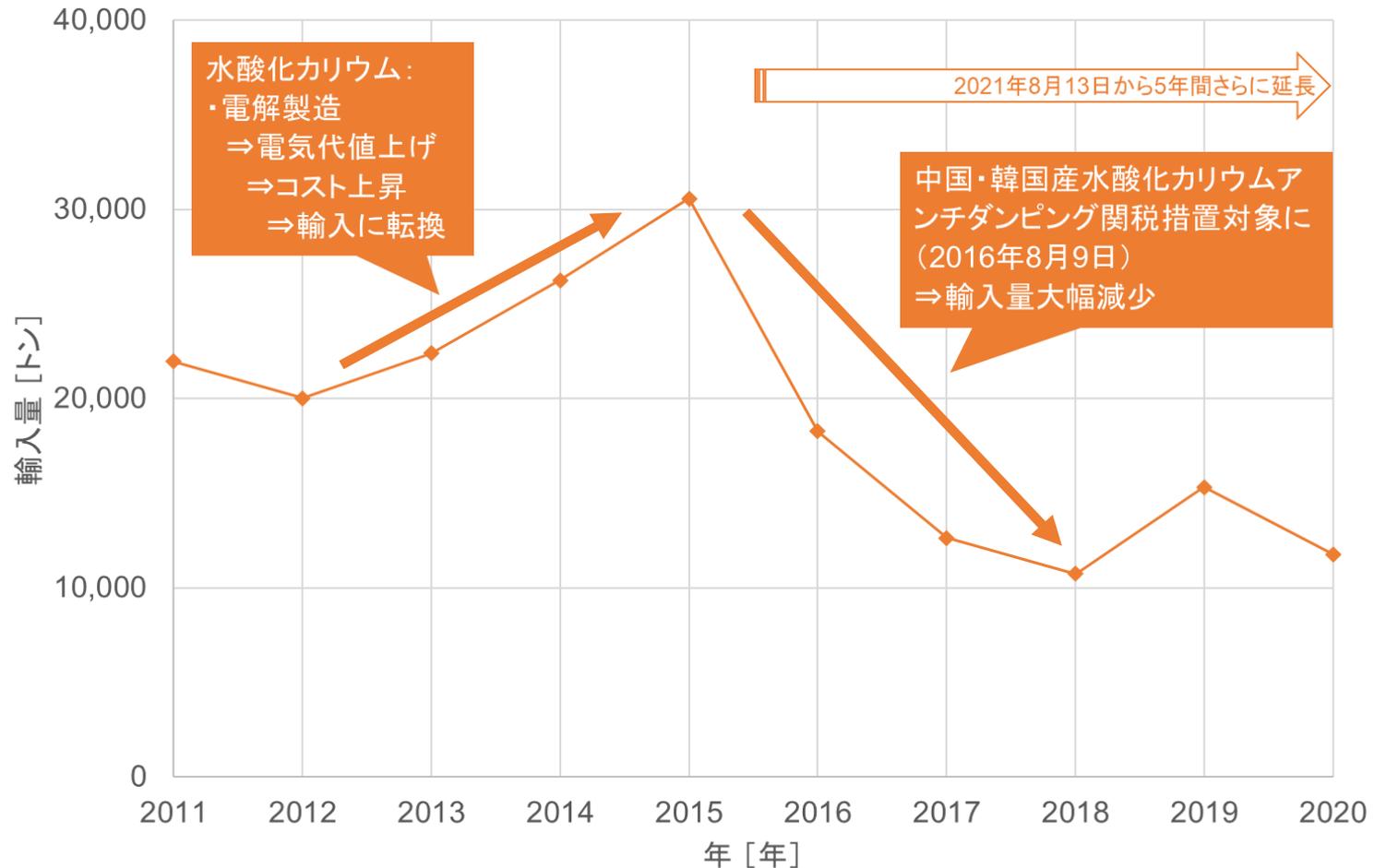
輸入量:塩化カリウム

□ 塩化カリウムの輸入量(単位:トン)



輸入量:水酸化カリウム

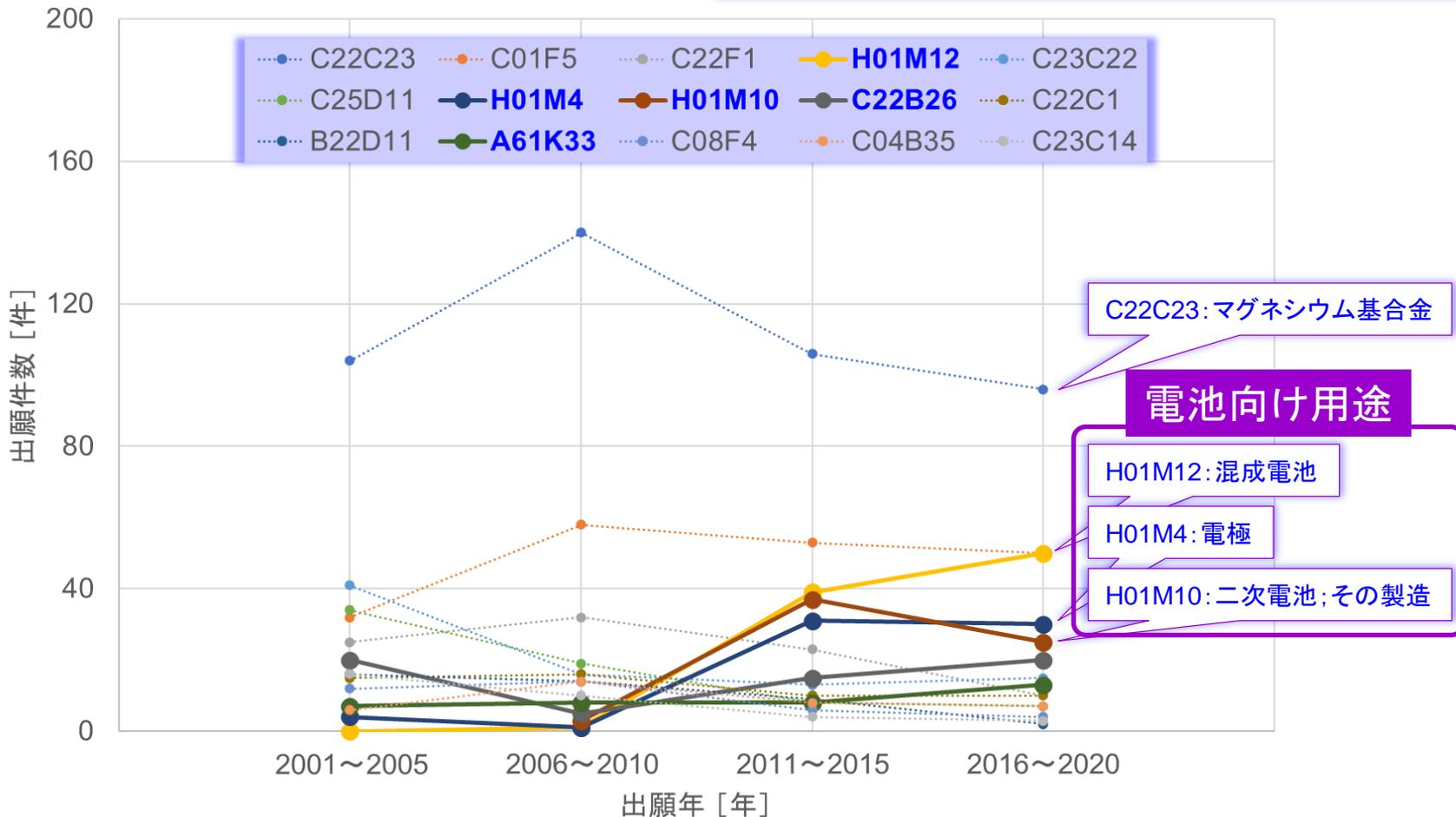
□水酸化カリウムの輸入量(単位:トン)



技術開発動向調査：マグネシウム関連物質

筆頭FI: その特許の主題に付与されるFI
 ⇒ その特許が何を主題としているかを意味する

□ 対象：特許文献（筆頭FI）



技術開発動向調査：マグネシウム関連物質

- 対象：特許文献（筆頭FI）
 - C22C23：マグネシウム基合金の「発明の名称」抜粋
 - 分解速度が調整可能なマグネシウム合金
 - 高強度で生体吸収性のマグネシウム合金
 - マグネシウム合金管材とその製造方法、及びそれを用いてなるステントとその製造方法



生体適合性を活かした用途への展開

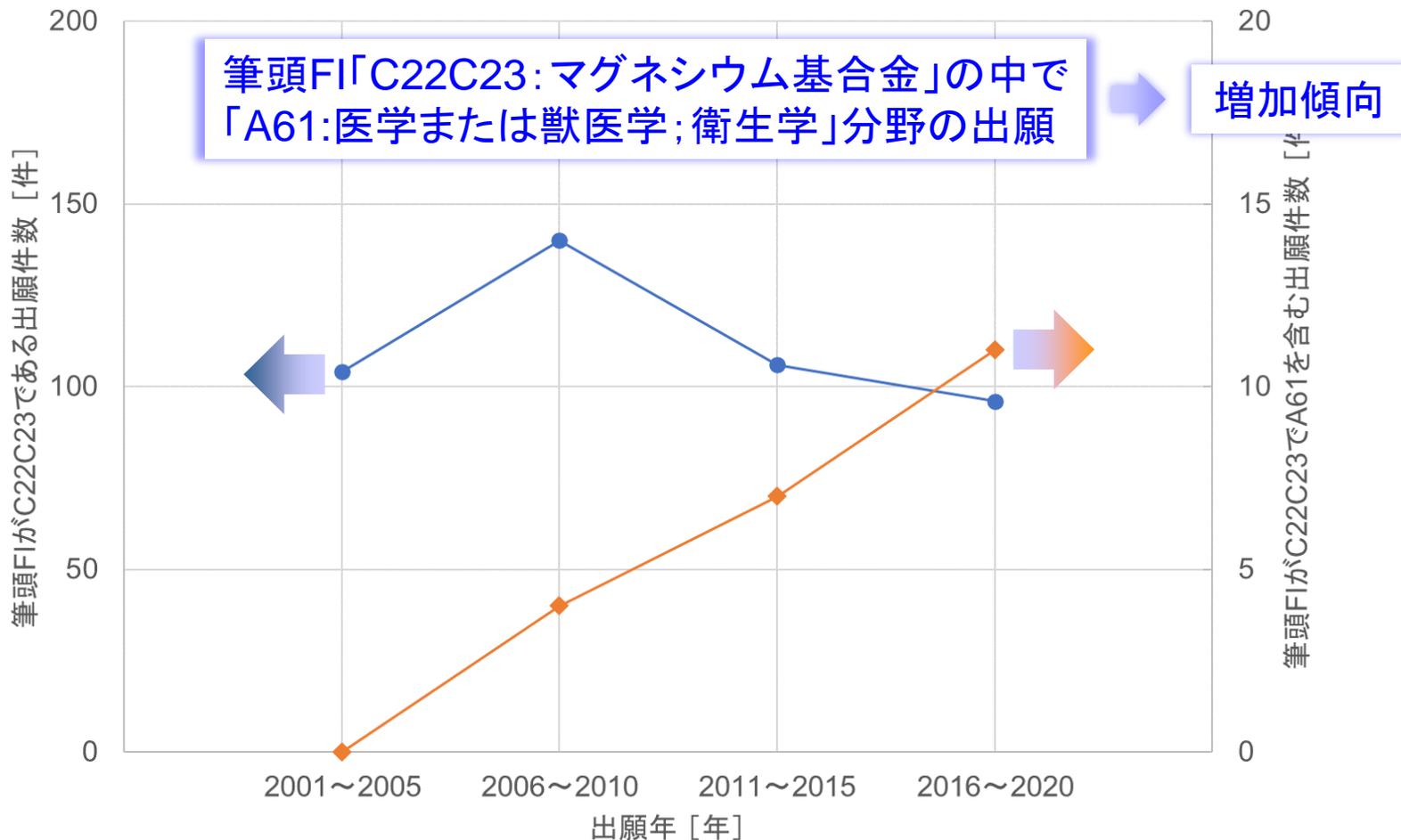


傾向は？

技術開発動向調査：マグネシウム関連物質

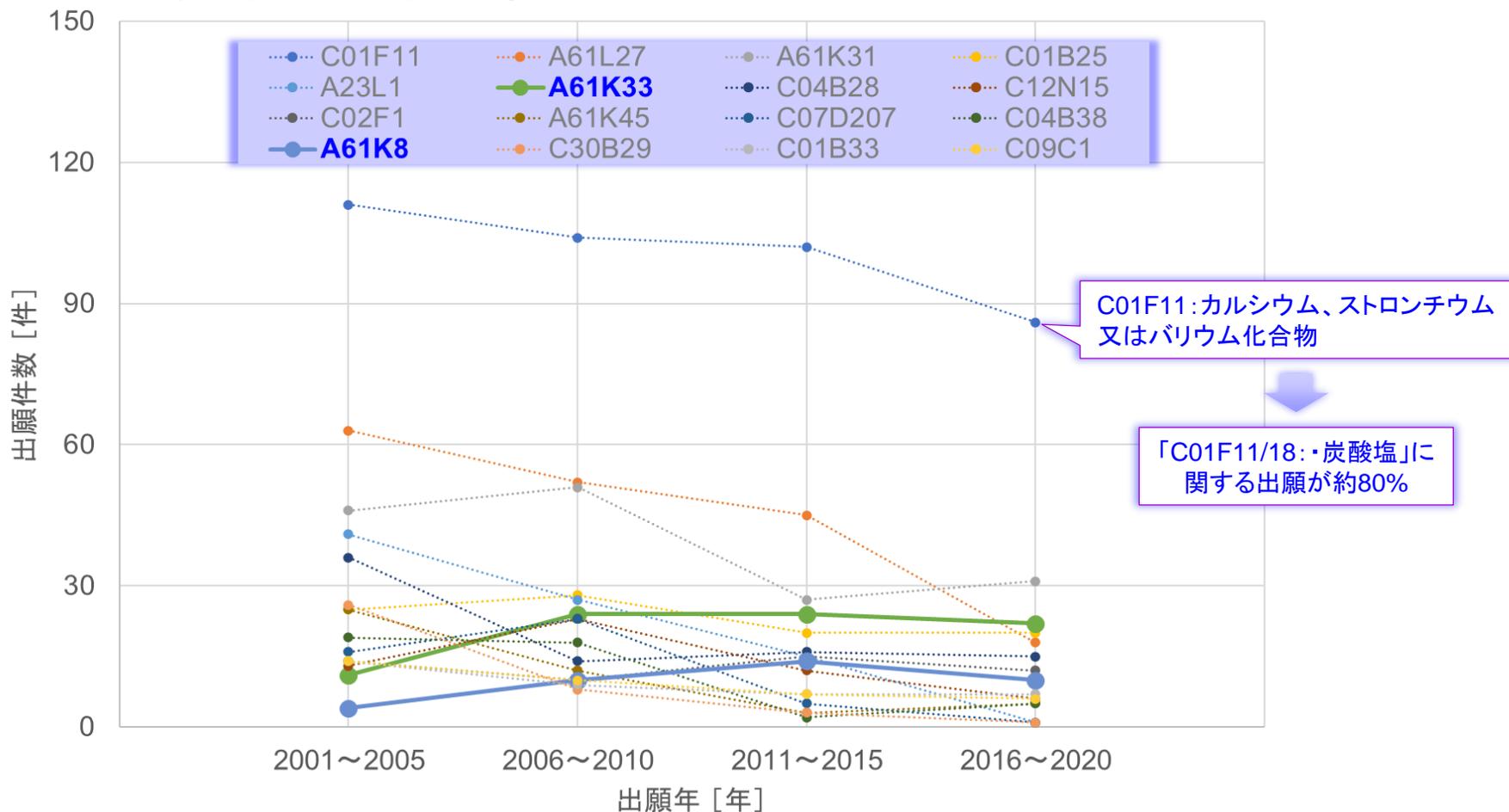
医学または獣医学；衛生学

□ 対象：筆頭FIがC22C23でありA61を含む出願件数



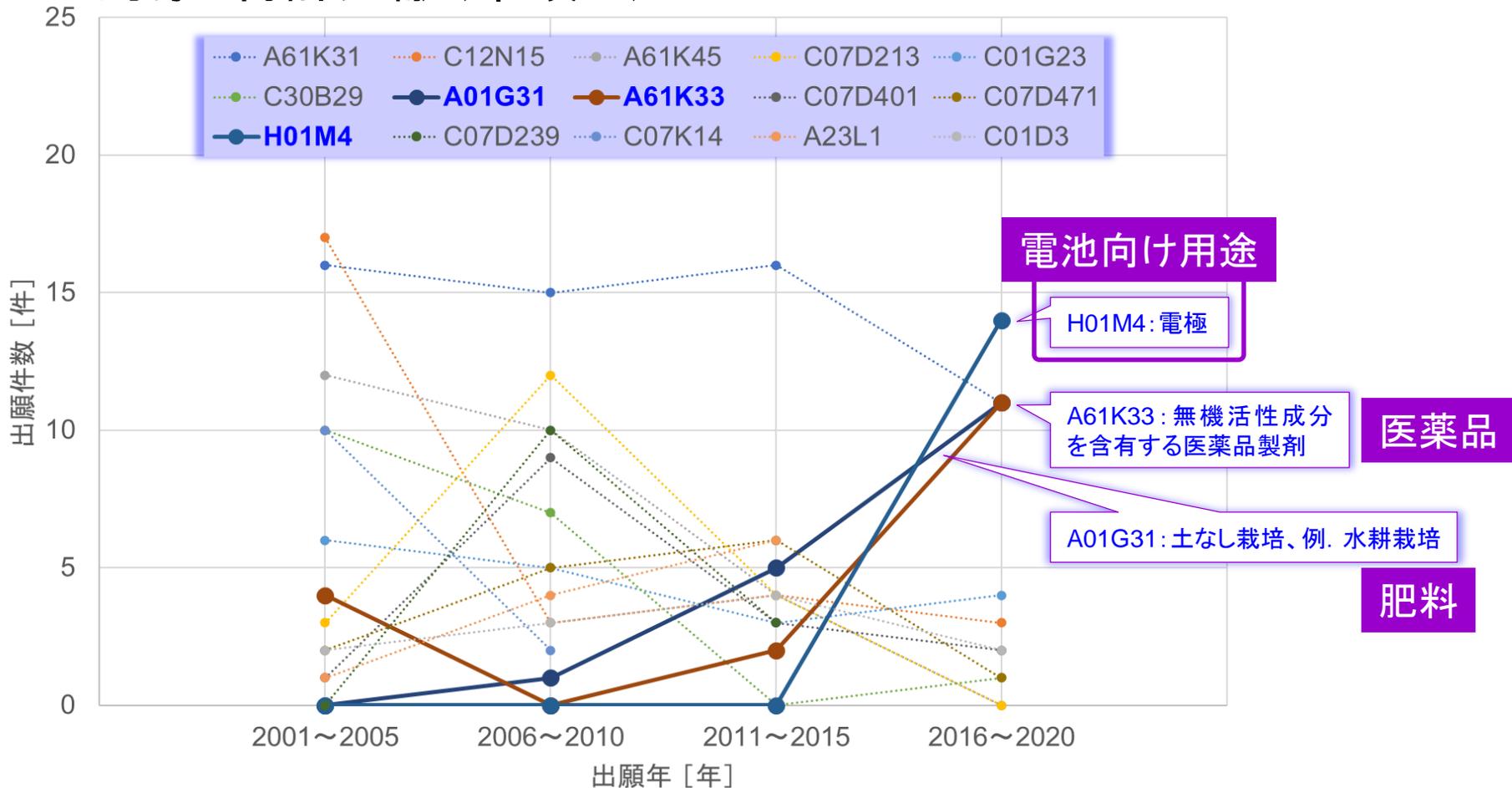
技術開発動向調査:カルシウム関連物質

□ 対象:特許文献(筆頭FI)



技術開発動向調査:カリウム関連物質

□ 対象:特許文献(筆頭FI)



まとめ

■収集された関連物質

マグネシウム17種類(20品目)、カルシウム38種類(39品目)、
および、カリウム69種類(72品目)の情報を収集



マグネシウム、カルシウムおよびカリウムに関する

- ・一覧

- ・マテリアルフロー

を作成

まとめ

■輸出入量

□財務省貿易統計より輸出入量を調査

■マグネシウム関連物質:

- マグネシウム金属:様々な要因により輸入量は増減

■カルシウム関連物質:

- 石灰石:2020年の輸出量は1990年以降で最大

■カリウム関連物質:

- 塩化カリウム:農業人口の減少に伴い肥料需要落ち込み、輸入量は減少傾向の見込み
- 水酸化カリウム:電気代値上げにより輸入へ転換したものの、アンチダンピング関税措置対象により大幅減少

まとめ

■技術開発動向調査

□技術開発の動向を特許文献の出願状況から調査

■マグネシウム関連物質：

- 近年は電池向け用途のほかに生体適合性に基づく医療用途への出願が増加

■カリウム関連物質：

- 近年は電池向け用途への出願が急増

Salt & Seawater Science Seminar 2021
— 製塩工程における海水資源回収の現状と展望 —

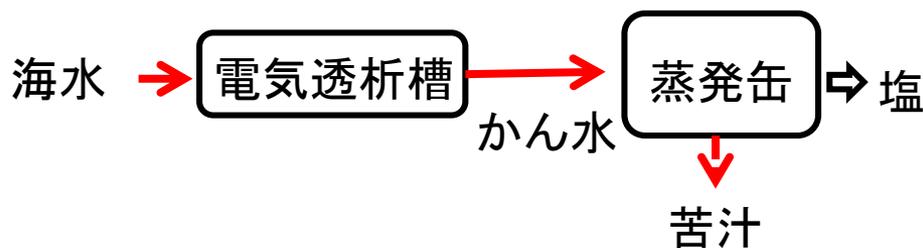
講演③

製塩苦汁から製造される 水酸化マグネシウムの純度と不純物



2021年12月8日
公益財団法人塩事業センター 海水総合研究所
峯尾 隼人

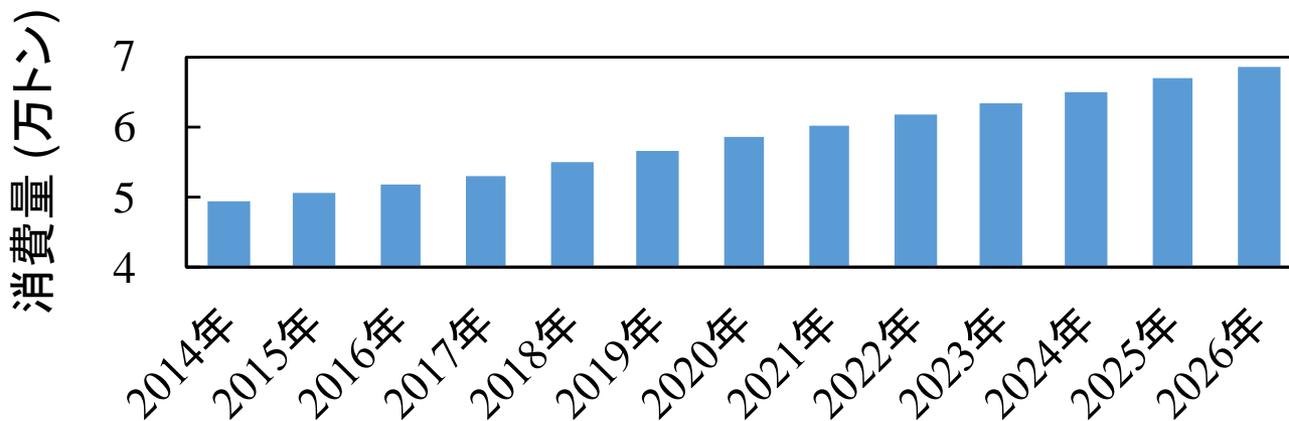
背景



イオン交換膜法製塩の苦汁組成の一例 (g/100g)

	Na	Mg	Ca	K	Cl	SO ₄
苦汁	2.6	3.4	2.3	5.5	22.5	0.03
脱カリ苦汁	2.2	3.7	2.5	2.1	20.2	0.03
脱臭素苦汁	2.3	3.9	2.4	2.2	21.4	0.03

- ・イオン交換膜法製塩の苦汁、脱カリ苦汁、脱臭素苦汁(苦汁)は多くのMgを含んでおり、現状は粗製海水塩化マグネシウムなどとして低価格で販売
- ・水酸化マグネシウム(以下、水マグ)は複数の用途があり、近年需要が増加
 - ⇒ 苦汁中のMgを水マグとして回収することで、Mgをより高価格で販売できる
 - ⇒ 苦汁からの水マグ製造技術について検討



日本における水マグ消費量の推移*

※ Future Market Insights社, “Magnesium Hydroxide Market – Global Industry Analysis and Opportunity Assessment, 2016-2026”

○市販水マグの調査

○苦汁から製造した水マグの純度と不純物の調査

水酸化マグネシウムの製造法

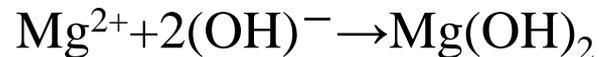
水マグの製造法は鉱石由来、海水由来に大別できる

○鉱石由来

- ・ブルーサイト鉱石(主成分:水マグ)を粉砕することで製造
- ・粉砕したマグネサイト鉱石(主成分:炭酸マグネシウム)を焼成した後、水和槽で80-90°Cの水と反応させることで製造

○海水由来(国内産の製品の大半が該当)

- ・海水にアルカリを添加することで製造



- ・苦汁にアルカリを添加することで製造



苦汁から製造した場合のデメリット

- ①アルカリ添加コストが必要となる
- ②生産量に上限がある

⇒より高価格の水マグを製造した方が良い

水マグの主な用途は工業(排煙脱硫、排水処理)、難燃剤、医薬、試薬である

○工業

- ・排煙脱硫: ボイラーなどの排ガス中の硫黄酸化物の除去に使用
- ・排水処理: 工場から出る排水の中和、重金属の沈殿に使用



医薬用水マグ(錠剤)※

○難燃剤

- ・プラスチックなどの燃焼防止に使用(300°C付近で吸熱分解)

○医薬

- ・下剤や制酸剤などの胃腸薬として使用

○試薬

- ・実験目的の試薬として使用

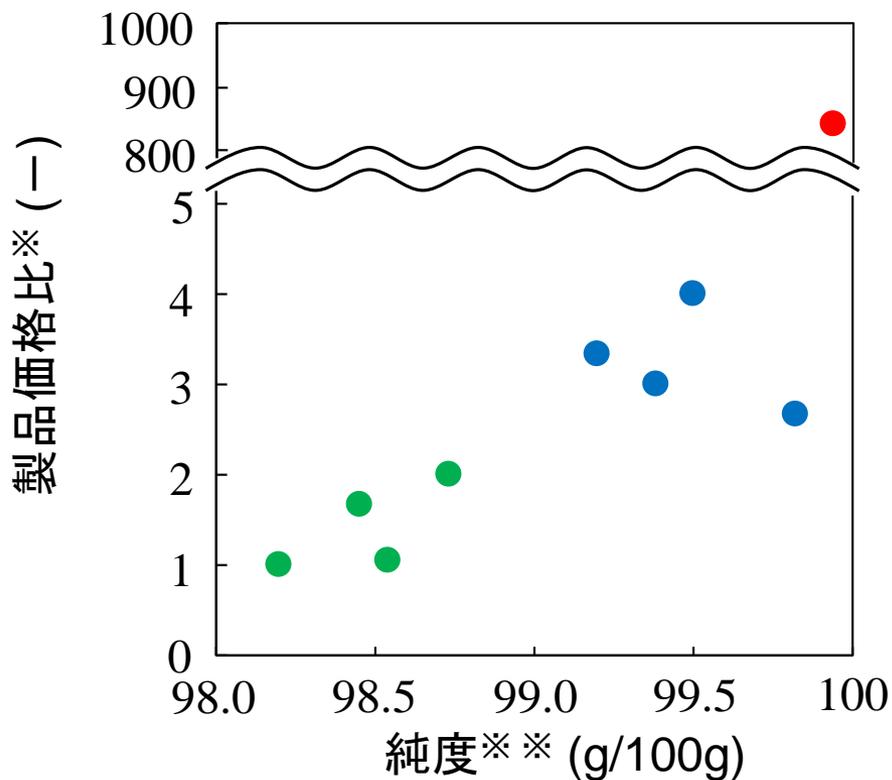


試薬水マグ※※

※医療総合サイトQLifeHPより

※※和光純薬株式会社HPより

市販水酸化マグネシウムの純度と製品価格



● : 試薬
● : 難燃剤
● : 工業

医薬用は入手できず
未検討

純度と製品価格比の関係

・純度が高いほど、製品価格は高い

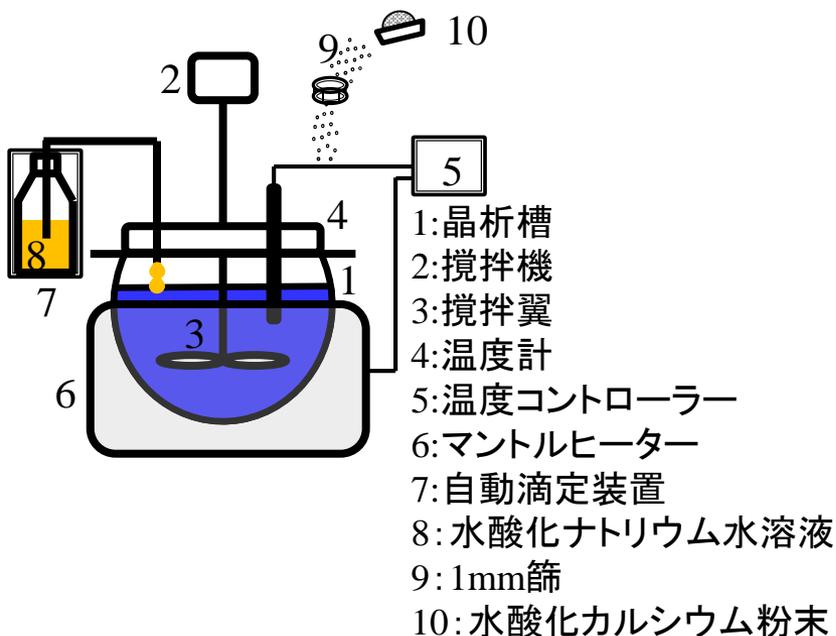
⇒高価な水マグの製造には高純度化技術が必要

※最も安価であった製品の価格と該当製品の価格の比より算出

※※差し引き法により、算出

○市販水マグの調査

○苦汁から製造した水マグの純度と不純物の調査



実験装置図

晶析槽:丸形セパラブルフラスコ(1L)

原料溶液:脱カリ苦汁※

アルカリ:48%水酸化ナトリウム水溶液
or 水酸化カルシウム粉末

攪拌速度:300rpm

晶析温度:60°C

晶析時間:30分(48%水酸化ナトリウム水溶液)
90分(水酸化カルシウム粉末)

※脱カリ苦汁組成

(g/100g)

(ppm)

Na	Mg	Ca	K	Cl	Br	B	SO ₄	Cu	Zn
0.7	4.7	3.4	1.6	22.3	1.3	82.5	40.8	7.0	2.9

①添加するアルカリの量、種類を変化させて、晶析試験を実施

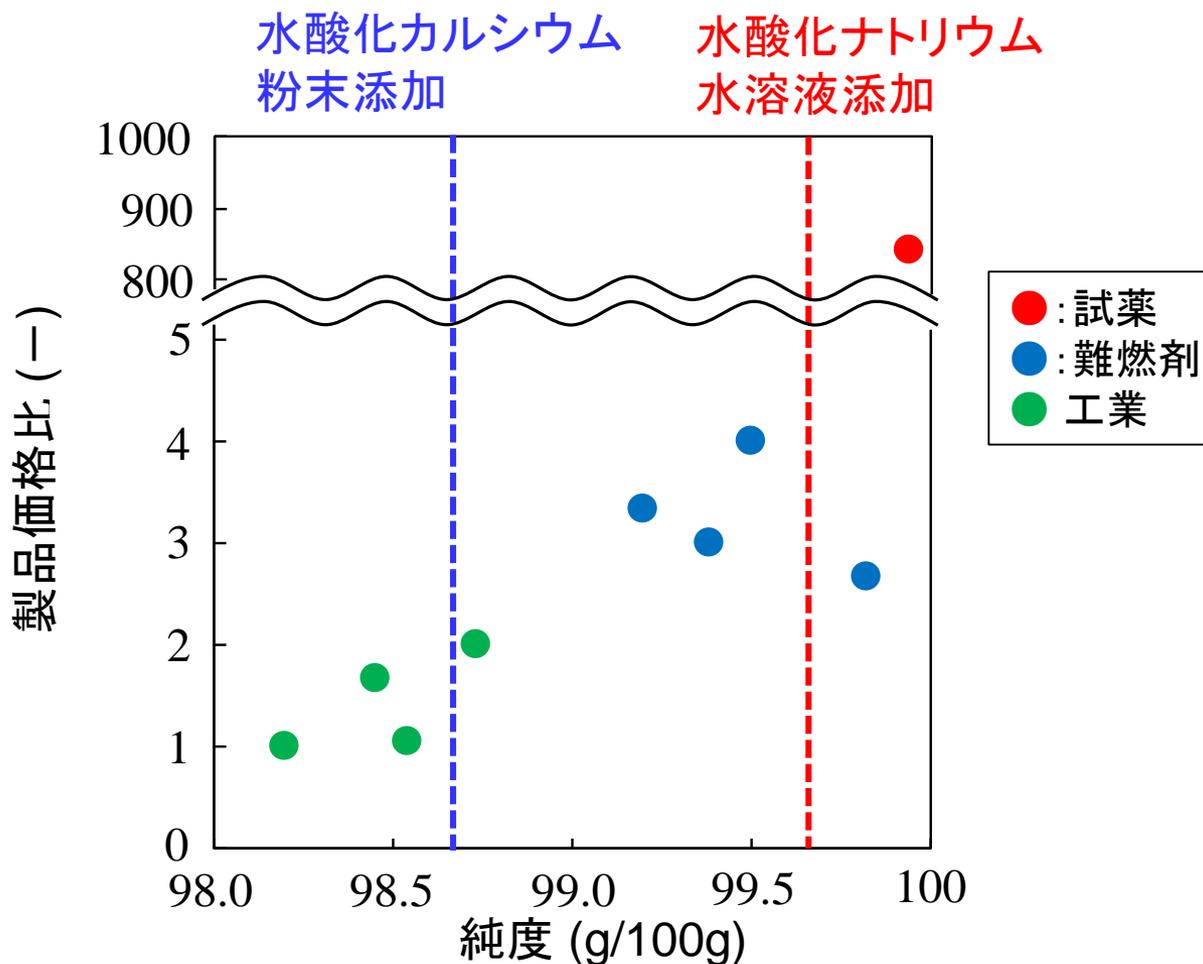
②結晶をMg(OH)₂飽和水溶液で洗浄

③遠心分離機で固液分離

→②と③を10回繰り返して付着母液を除去

④予備乾燥(105°C)後に粉碎し、本乾燥(140°C)後に組成分析

脱カリ苦汁から製造した水酸化マグネシウムの純度



純度と製品価格比の関係

- ・水酸化ナトリウム水溶液を添加して得た水マグの純度は難燃剤水マグと同程度
- ・水酸化カルシウム粉末を添加して得た水マグの純度は工業水マグと同程度

脱カリ苦汁から製造した水酸化マグネシウムの組成

組成分析結果※

サンプル名	反応率※※	Cl	Ca	B	SO ₄	Br	Na	Al	Fe	純度※※※
試薬	-	0.01	<0.01	<0.01	0.02	0.02	0.01	<0.01	<0.01	99.94
難燃剤平均	-	0.05	0.11	0.03	0.30	0.03	<0.01	0.01	0.01	99.47
水酸化ナトリウム 水溶液添加	0.53	0.18	0.07	0.05	0.01	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	99.67
水酸化カルシウム 粉末添加	0.47	0.12	1.12	0.04	0.03	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	98.67

※K、Cu、Znについては測定した結果、すべての試料で0.01g/100g以下であった

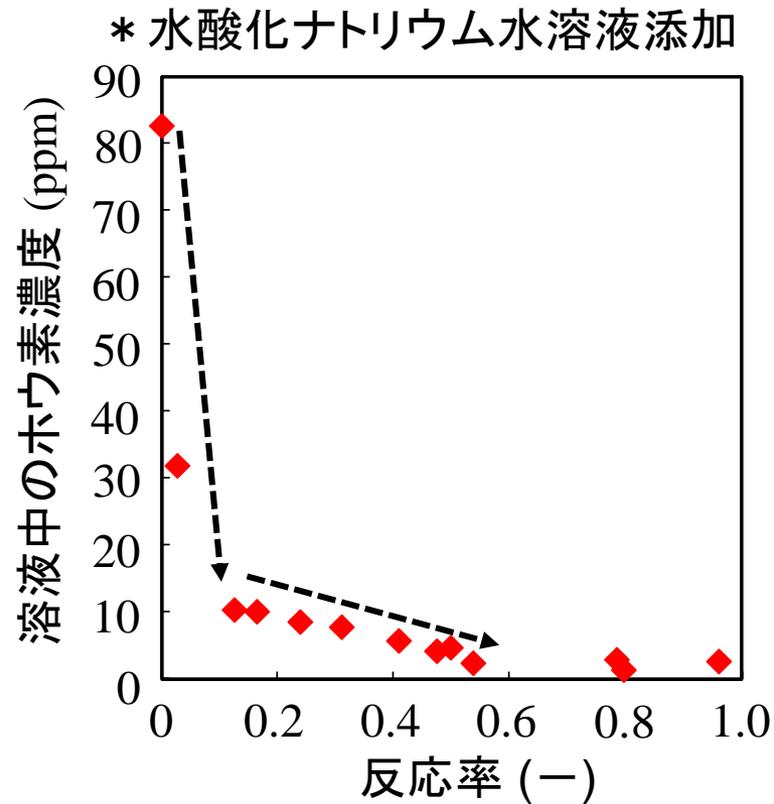
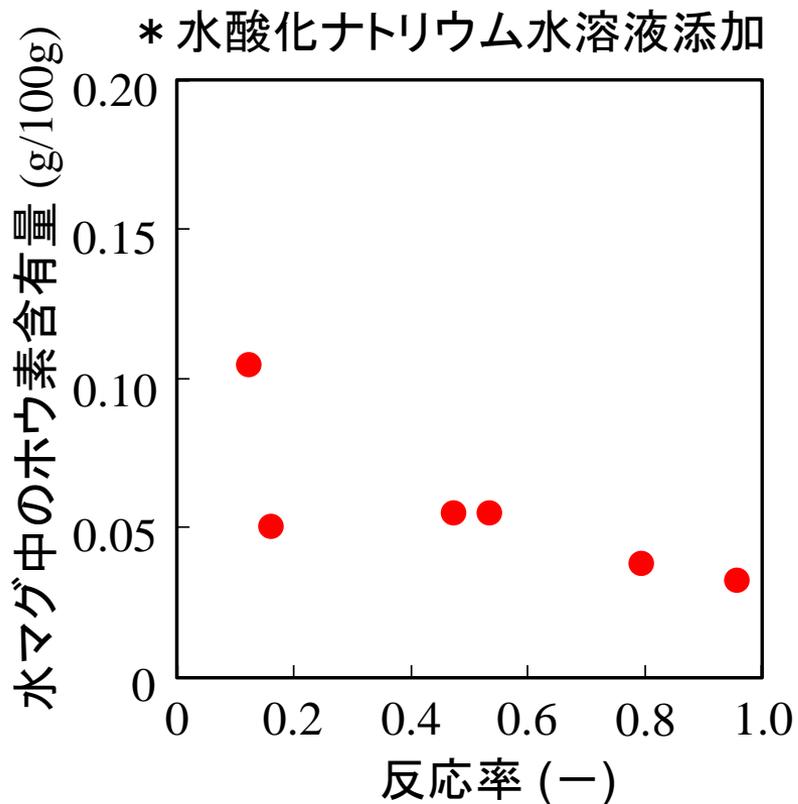
※※脱カリ苦汁中のMg量に対して、水マグとして反応したMg量の割合

※※※差し引き法により算出

- ・脱カリ苦汁から製造した水マグの不純物はCl、Ca、B、SO₄、Br (0.01g/100g以上)
- ・Naが低いことから、不純物は付着母液ではなく、析出物として混入したと推測
- ・水酸化カルシウム粉末添加法の水マグはCaが高い(炭酸カルシウムの混入と推測)
- ・水酸化ナトリウム水溶液添加法の水マグ中の各不純物は、
 - ・Cl: 試薬 < 難燃剤 < 苦汁製造品
 - ・Ca、B: 試薬 < 苦汁製造品 ≒ 難燃剤
 - ・SO₄: 苦汁製造品 ≒ 試薬 < 難燃剤
 - ・Br、Na、Al、Fe: 試薬 ≒ 苦汁製造品 ≒ 難燃剤

⇒以降、含有量が高いCl、Ca、Bについて検討した結果を述べる

反応率とホウ素含有量の関係(水酸化ナトリウム水溶液添加法)

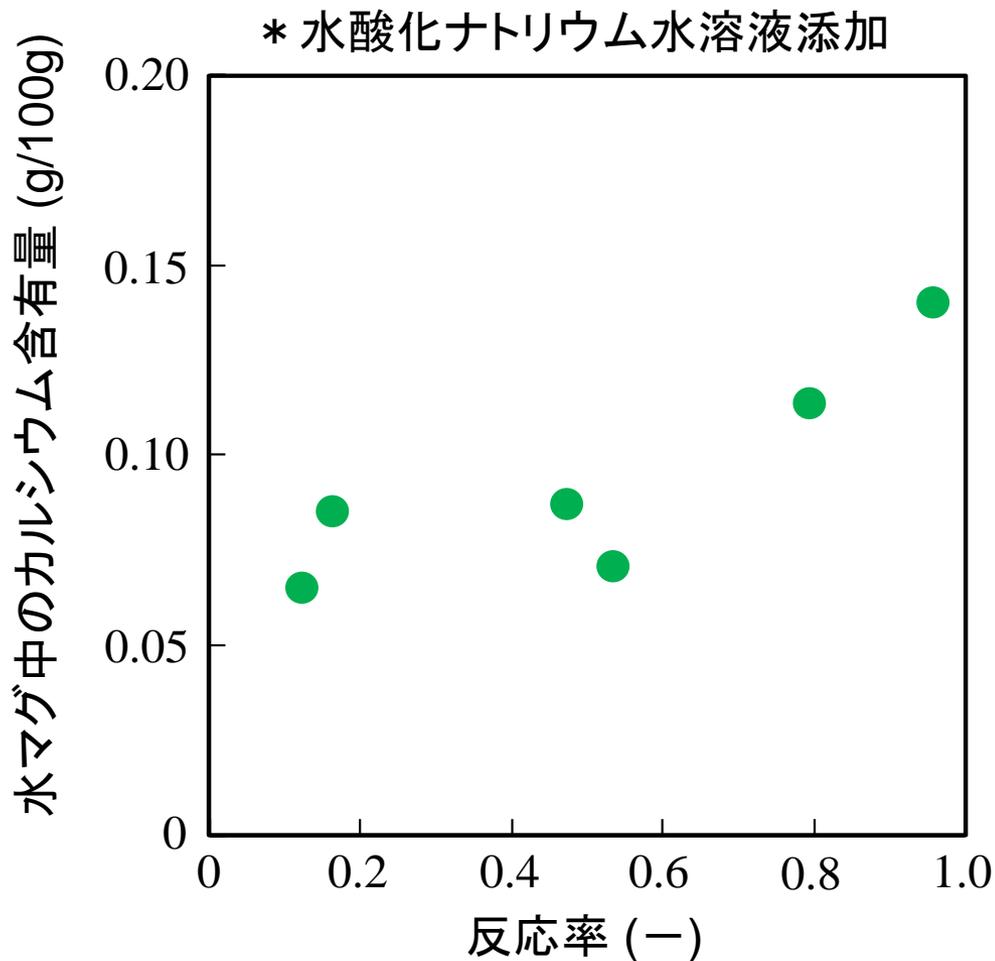


反応率と水マグ中のホウ素含有量の関係

反応率と反応後の溶液中のホウ素濃度の関係

- ・水マグ中のホウ素含有量は反応率が高いほど低くなる(左図)
- ・溶液中のホウ素濃度は反応率とともに急激に低下し、0.1当量以降では低下が緩やかとなる(右図)
- ホウ素は反応初期(反応率0~0.1)に多く析出すると考えられる
- ⇒反応率0~0.1の析出物を除去することで製品のホウ素含有量を低減できる

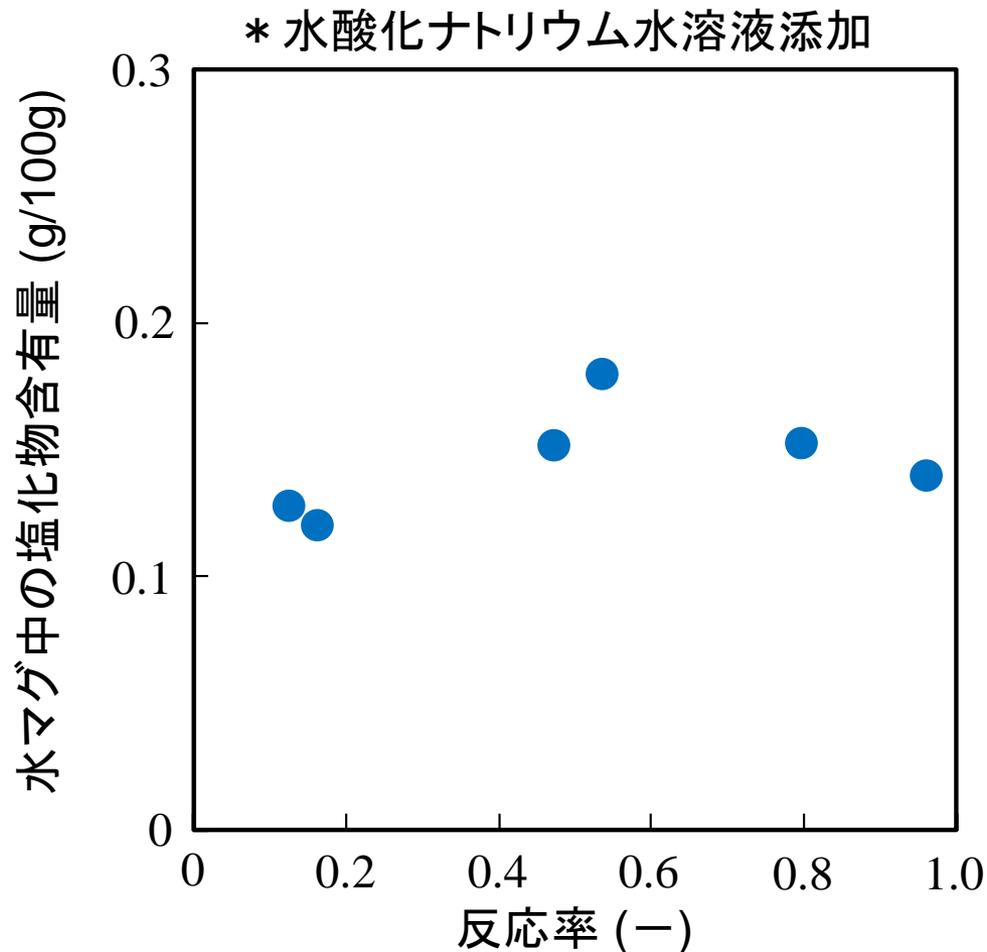
反応率とカルシウム含有量の関係(水酸化ナトリウム水溶液添加)



反応率とカルシウム含有量の関係

- ・カルシウム不純物は全反応率領域で析出し、反応率が高いほど増加する
⇒反応率を高めすぎないことで含有量を抑制できるが抑制効果は低い

反応率と塩化物含有量の関係(水酸化ナトリウム水溶液添加)



反応率と塩化物含有量の関係

- ・塩化物不純物は全反応率領域で析出し、析出量と反応率との相関性は低い
⇒反応率の制御による低減は困難

まとめ

高純度水マグの製造を目的に
苦汁から得られる水マグ中の不純物について検討した

○純度と価格の関係

- ・純度の高い水マグは製品価格が高い傾向がある

○脱カリ苦汁にアルカリを添加して製造した水マグの純度

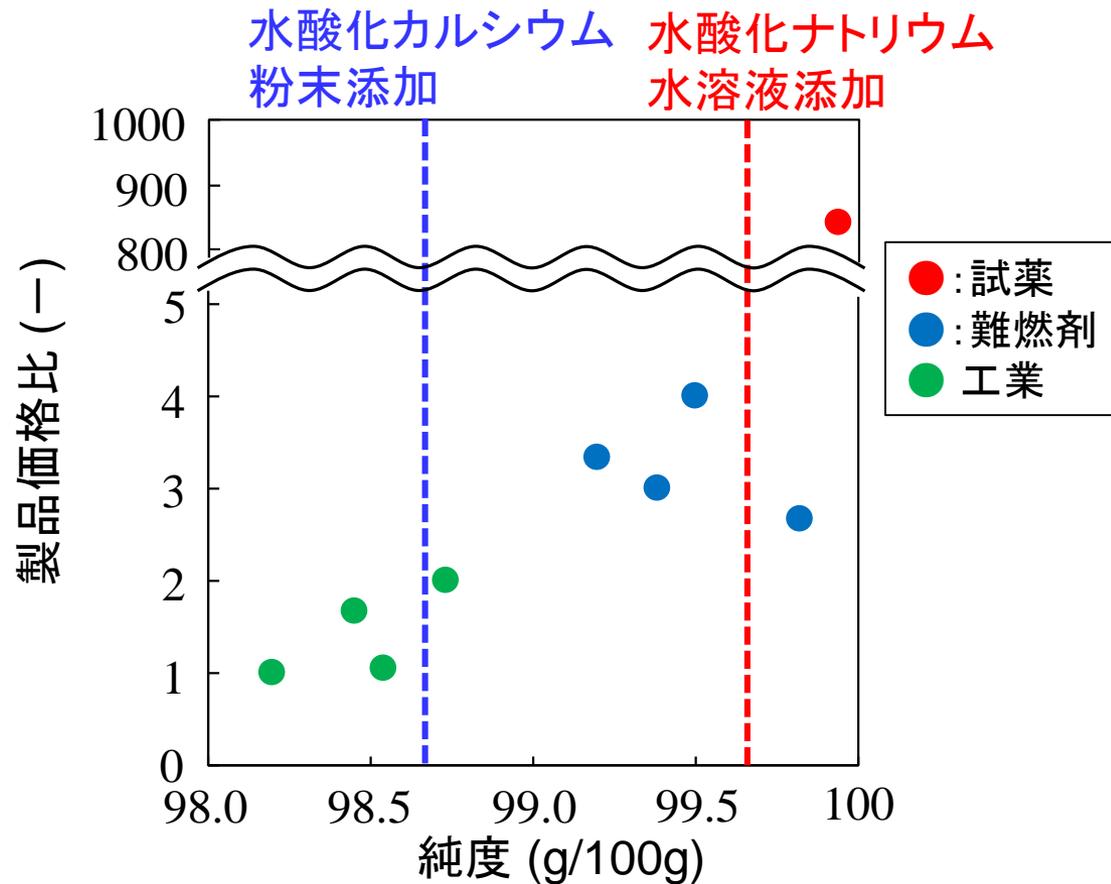
- ・水酸化ナトリウム水溶液を添加した場合は難燃剤水マグと同程度
- ・水酸化カルシウム粉末を添加した場合は工業水マグと同程度

○脱カリ苦汁にアルカリを添加して製造した水マグに含有する不純物

- ・主要な不純物は塩化物、カルシウム、ホウ素
- ・ホウ素含有量は反応率0~0.1の間の析出物を除去することで低減可能
- ・塩化物、カルシウム含有量の低減は困難

水酸化マグネシウムの高純度化にむけた海水総合研究所の取組み

現在、試薬レベルの高純度水マグの製造を目指して
カルシウム、塩化物の低減方法について検討中



以上、ご清聴いただき、ありがとうございました

Salt & Seawater Science Seminar 2021

—製塩工程における海水資源回収の現状と展望—

講演4

カーナライト晶析を利用した 新規塩化カリウム回収方法

(公財)塩事業センター 海水総合研究所
邑上泰平

【用途】

肥料用、食品添加物用、医薬用、化学薬品の原料など、様々な用途で使用される

【製造方法】

海外では、鉱山や塩湖から採取されるカリ岩塩 (NaClとKClの混合物) やカーナライト (KClとMgCl₂の複塩、化学式 $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を原料に製造されている



©Jeff Weissman/Photographic Guide to Mineral Species



©Thomas Witzke/Abraxas-Verlag



カーナライト ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) の写真

日本では、カリ岩塩やカーナライトが採取できないため、大半を海外からの輸入に依存しているが、製塩工程では、苦汁から製造されている

- ・イオン交換膜法製塩工程では苦汁から塩化カリウムを回収している
→苦汁から粗製海水KClへのK回収率が低いことが課題



各種工程溶液の分析値

[g/kg]

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Total
海水	0.4	1.3	0.4	10.8	2.6	0.1	19.0	33.3
かん水	1.4	2.1	3.4	67.1	0.4	0.6	115.0	190.0
苦汁	23.1	34.0	55.0	25.6	0.3	10.1	224.8	372.5
脱カリ苦汁	25.3	37.2	21.4	22.0	0.3	11.0	201.8	318.9

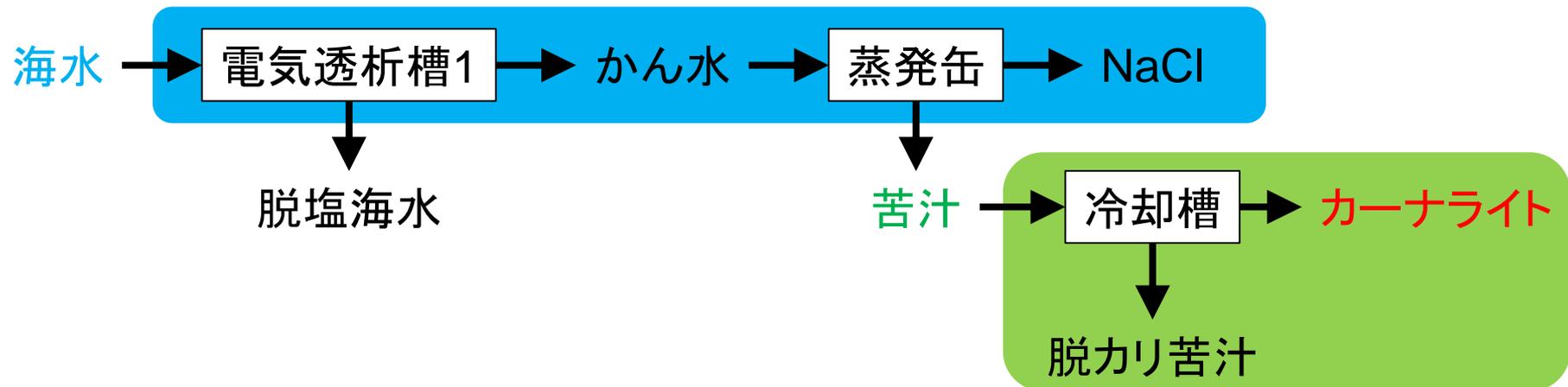
苦汁からのKCl回収率を向上させる方法について、
当所での検討を紹介する

- ・カーナライト晶析を利用したKCl回収方法の概要
- ・KCl回収率の向上効果(検証試験)

粗製海水KClではなく、カーナライト ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)として析出させる

* 苦汁中の水が結晶水として奪われ、液量が減少してKCl回収量が増える

* ただし、カーナライトから MgCl_2 を分離する工程が必要となる

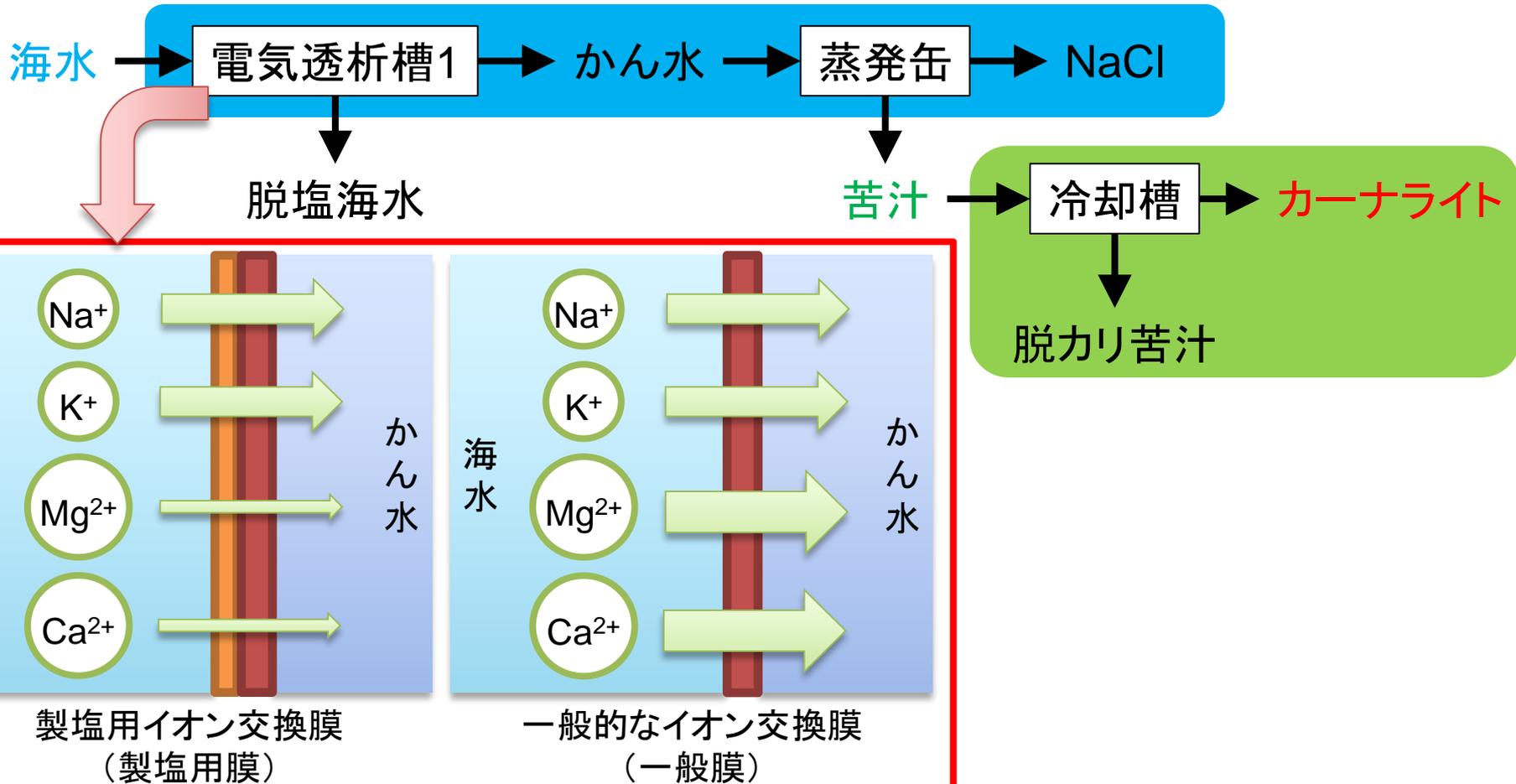


カーナライト晶析を利用した新規KCl回収フロー

カーナライトを析出させる方法

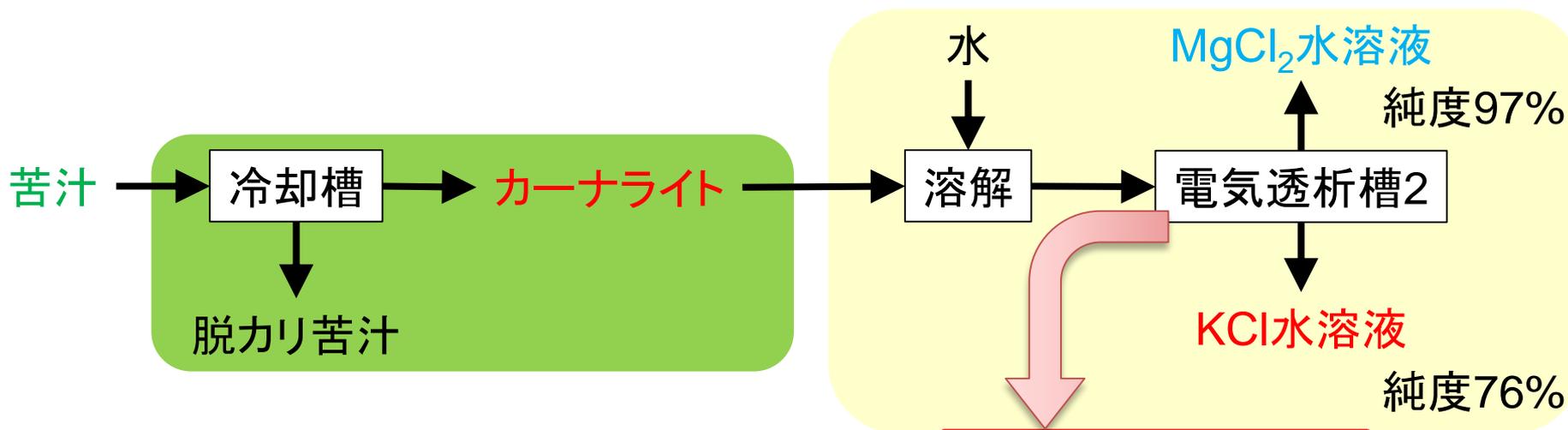
製塩工程において、かん水のMg濃度を高める

⇒ 苦汁のMg濃度が高まり、カーナライト($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)が析出しやすくなる

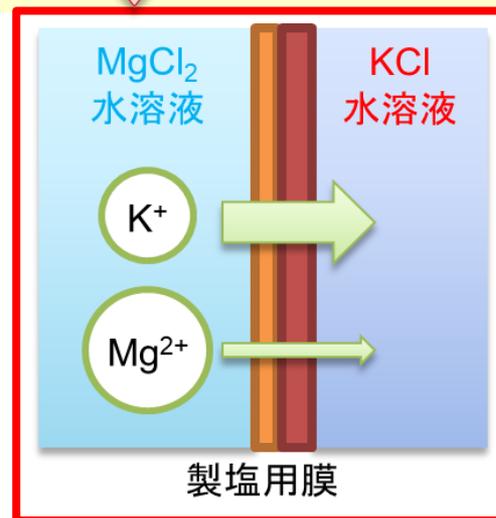


製塩用膜だけでなく、一般膜を組込むことでかん水のMg濃度が高まる

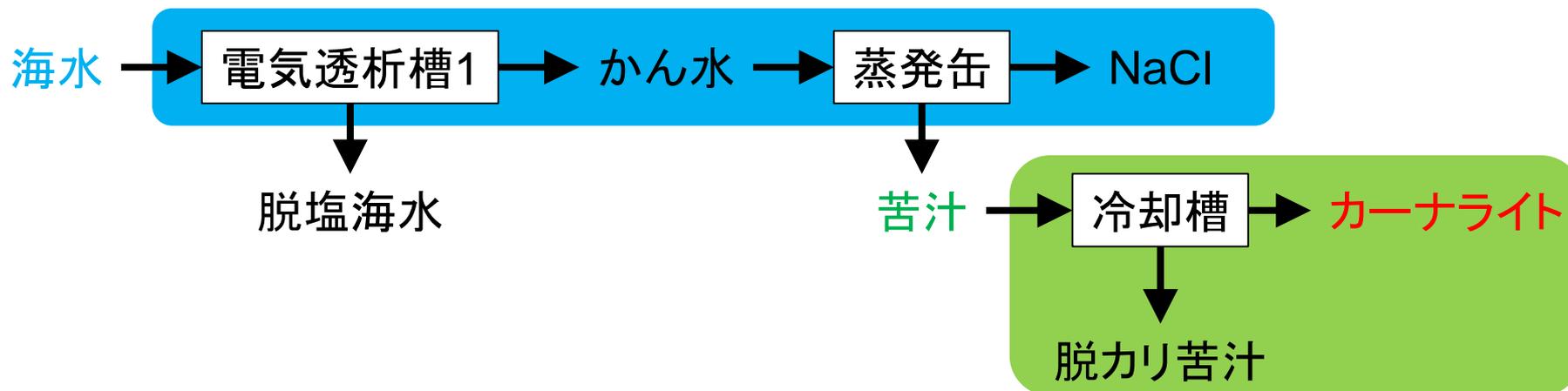
カーナライト水溶液から製塩用膜を使用してMgCl₂水溶液を分離する
⇒ 苦汁から高回収率にてKCl水溶液が、高純度のMgCl₂水溶液が回収できる



カーナライト晶析を利用した新規KCl回収フロー



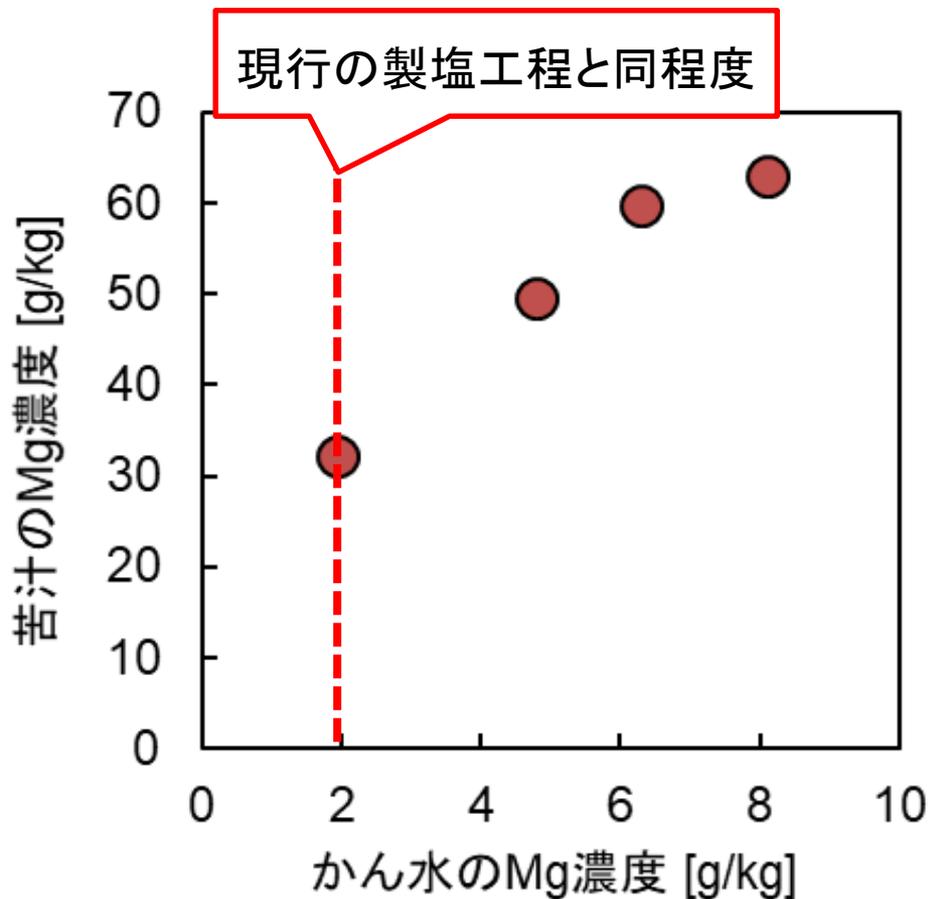
1) 邑上泰平, 加留部智彦, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 73, 125 (2019)
2) 特開2020-049471



カーナライト晶析を利用した新規KCl回収フロー

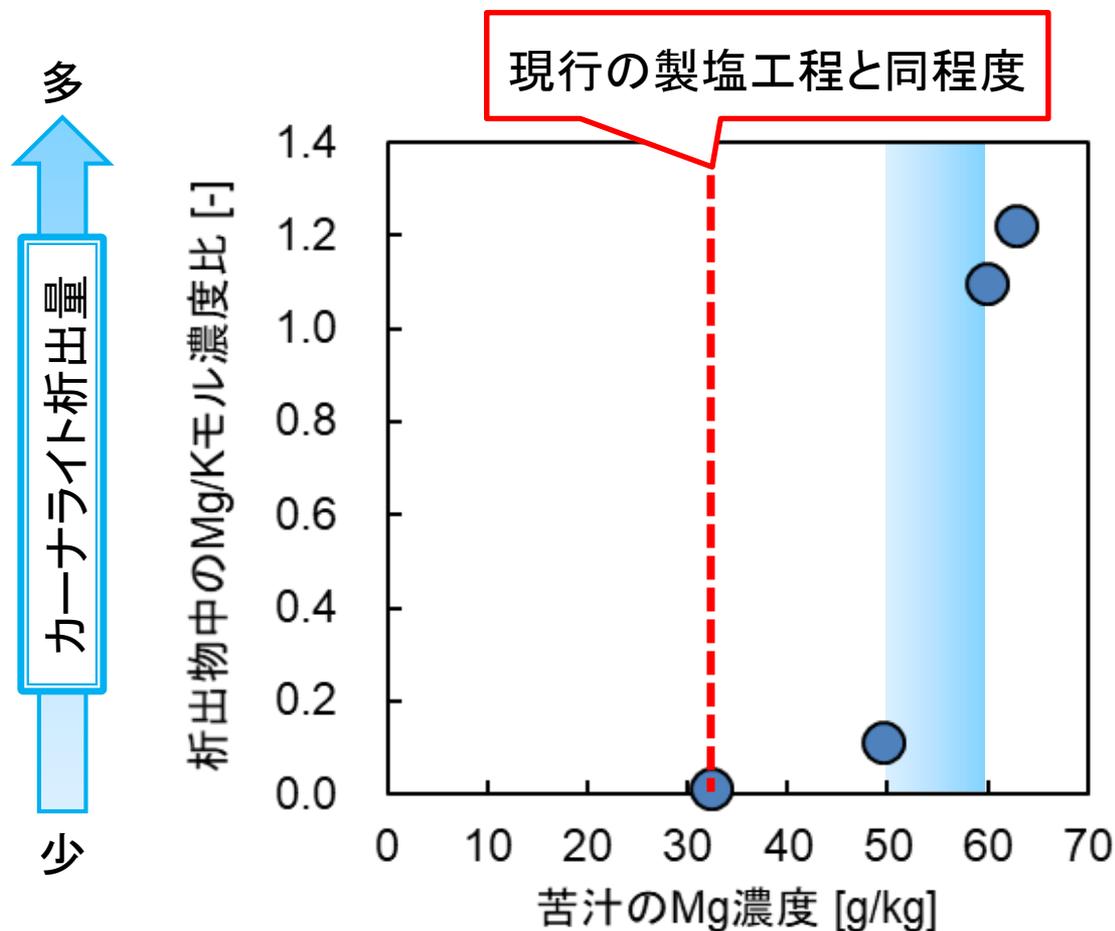
製塩用膜と一般膜の割合を変えて電気透析試験を実施し、
Mg濃度の異なる4種類のかん水を調製
→90°CでMg濃度の異なる4種類の苦汁を調製し、25°Cまで冷却
→析出物の重量と成分分析結果から、KCl回収率を算出

- ・製塩用膜と一般膜の割合を変えることでかん水のMg濃度が変化した
- ・かん水のMg濃度が高いほど苦汁のMg濃度も高くなった



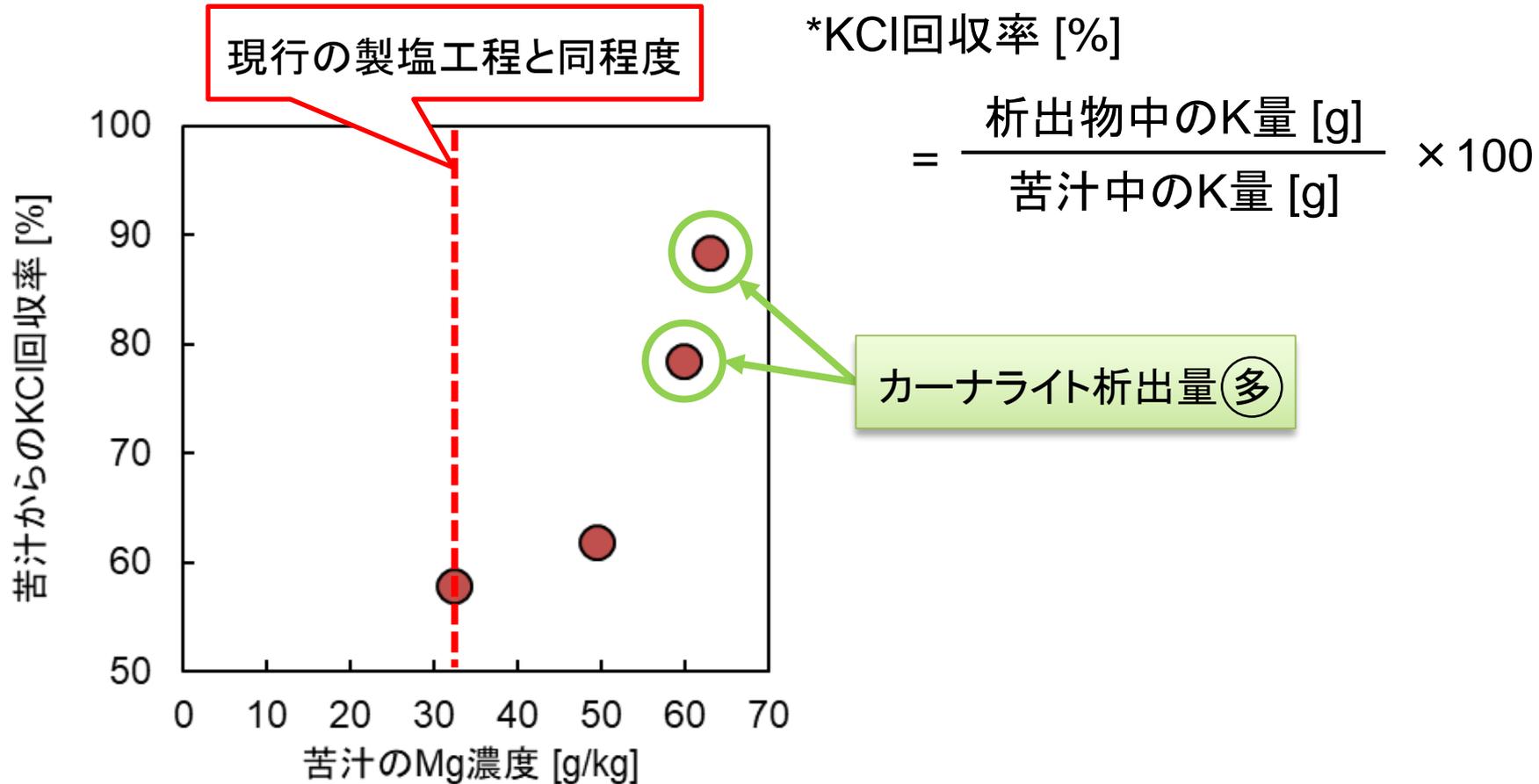
かん水と苦汁のMg濃度の関係

- ・苦汁のMg濃度が高いほど、カーナライトの析出量が増加した



苦汁のMg濃度と析出物中のMg/Kモル濃度比の関係

- ・苦汁のMg濃度が高いほど苦汁からのKCl回収率*が向上した(最大で約90%)

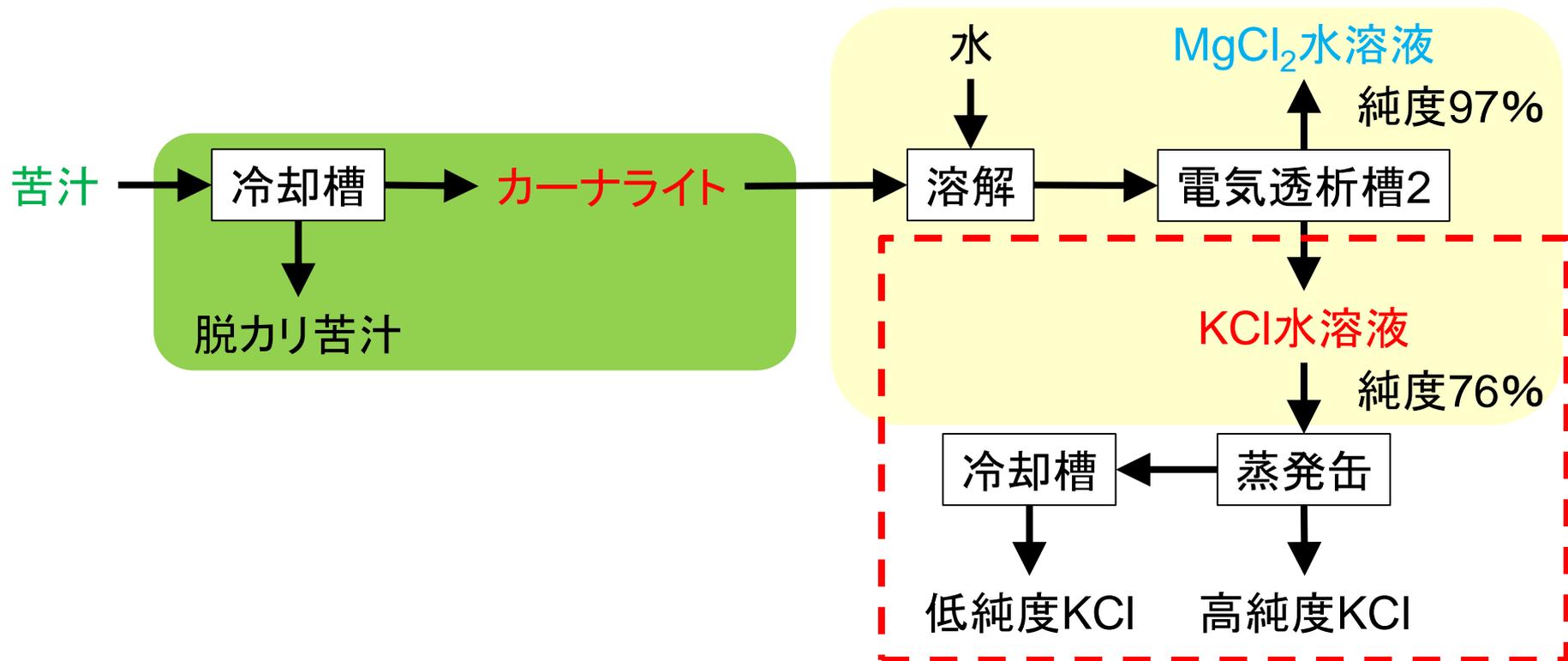


苦汁のMg濃度と苦汁からのKCl回収率の関係

カーナライト晶析を利用して苦汁からのKCl回収率を向上させる方法について紹介した

- ◆ 製塩用膜と一般膜を組み合わせることでかん水のMg濃度を制御できる
- ◆ かん水のMg濃度を高めることで苦汁のMg濃度が高まり、苦汁からカーナライトを析出させることができる
- ◆ カーナライトとして回収することで、苦汁からのKCl回収率を向上させることができる

紹介した方法により得られるKCl水溶液から、効率的、効果的にKCl結晶を回収する方法について検討中



カーナライト晶析を利用した新規KCl回収フロー

ご清聴ありがとうございました

講演5

**製塩工程溶液を用いた炭酸カルシウム
析出挙動と炭酸ガス固定化の実用性**



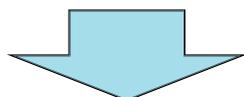
(公財) 塩事業センター・海水総合研究所
中原 憬

はじめに

イオン交換膜法製塩において
 工程溶液中のCaは未利用

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	Cl ⁻	Total
脱加苦汁	25.3	37.2	21.4	22.0	0.3	11.0	201.8	318.9

[g/kg]



未利用のCaを炭酸塩として
 固定化する方法に着目



炭酸ガス固定化・資源化物質の候補¹⁾

本講演では

製塩工程のCaを利用してCO₂を炭酸カルシウムとして
 固定化する検討について紹介する

1) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構, 「次世代火力発電等技術開発 次世代火力発電技術推進事業 CO₂排出削減のための要素技術検討」 (2019)

カルシウムを用いた炭酸塩(炭酸カルシウム)

炭酸カルシウムとは²⁾

- ・ CaCO_3 の化学式で表される白色粉末
- ・ 鉱山から石灰石として採掘される
- ・ セメント、鉄鋼、アスファルト、ゴム、紙、塗料、歯磨き粉、他のCa塩 (CaO 、 Ca(OH)_2 など) の原料に使われる

日本における炭酸カルシウム³⁾

石灰石の国内自給率は100%
 供給量、価格ともに安定している

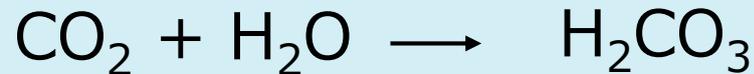
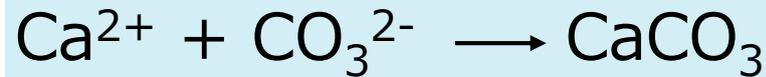


代表的な石灰石鉱山³⁾
 (高知県仁淀川町)

国内の炭酸カルシウムを含むCa塩は主に石灰石由来で賄われており、製塩のCaは利用されてこなかった

2) 日本石灰協会、日本石灰工業組合HP, <<http://www.jplime.com/index.html>> (参照2021.10.21)

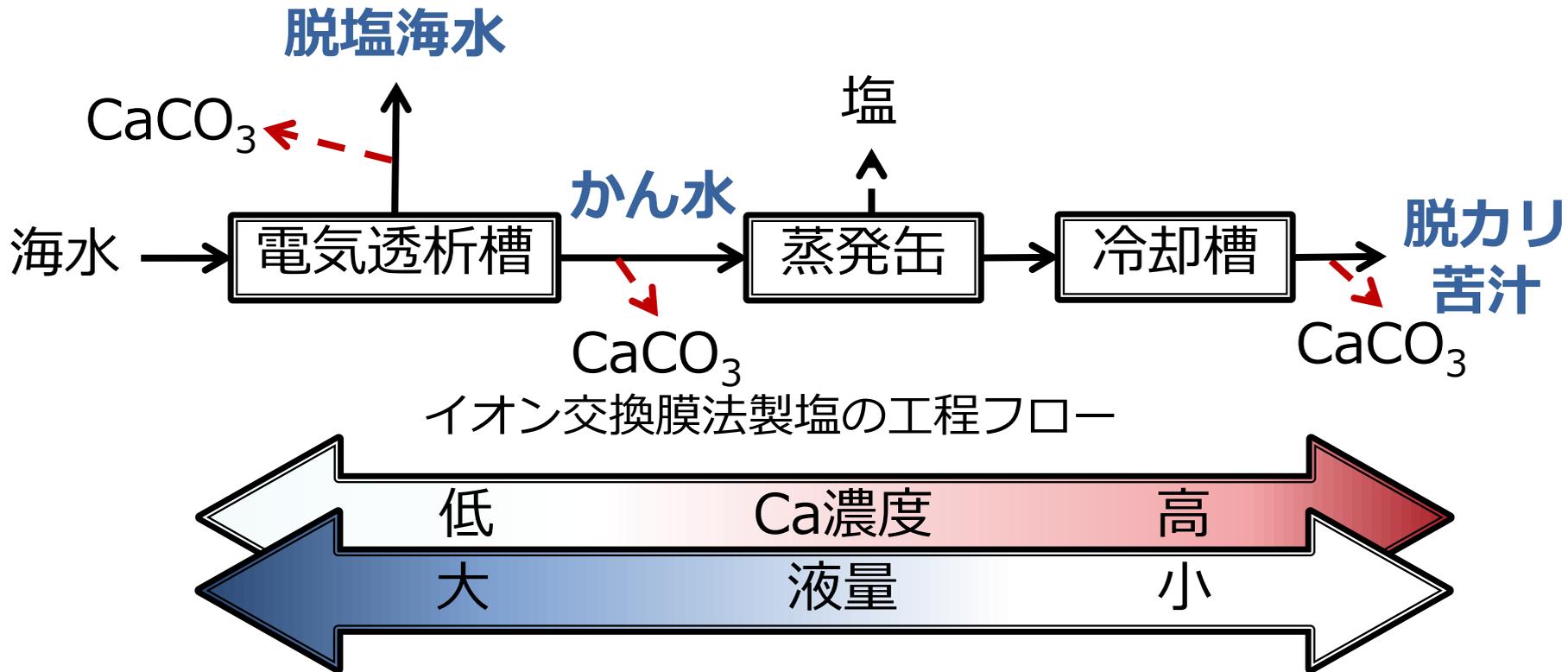
3) 石灰石鉱業協会HP, <<http://www.limestone.gr.jp/introduction/index.htm>> (参照2021.10.21)



pHを高める（アルカリを添加）

CO₂をCaCO₃
(炭酸カルシウム)
として固定化

製塩工程溶液にアルカリと炭酸ガスを供給すれば
比較的容易に析出させることができる



製塩工程溶液によって溶液組成、液量が大きく異なるため、 CO_2 固定化量、コスト、析出物の特性が異なると考えられる

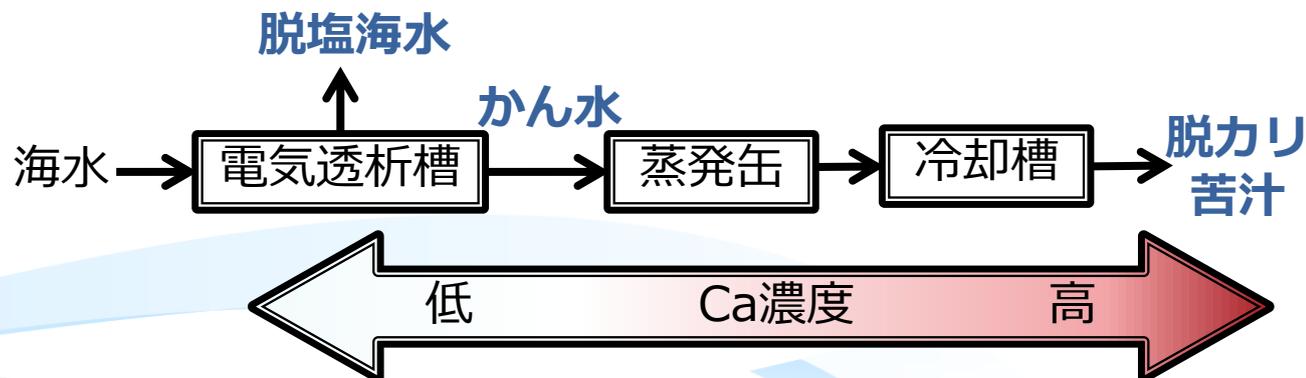
製塩工程のCaを利用してCO₂を炭酸カルシウムとして固定化することを目指した基礎的な検討について紹介する

1. 脱塩海水、かん水、脱カリ苦汁における炭酸カルシウム析出挙動
2. 製塩工場におけるCO₂固定化の実用性に関する試算

工程溶液と同じ組成に調製したモデル溶液に水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液、CO₂ガスを添加して反応させる実験を実施した

	Ca	Mg	K	Na	SO ₄	Br	Cl
脱塩海水	0.3	0.8	0.3	8.8	4.0	0.03	13.7
かん水	1.4	2.1	3.4	67.3	0.3	0.6	106.6
脱カリ苦汁	21.6	37.5	25.9	21.9	0.1	11.1	196.6

[g/kg]



攪拌開始

CO₂ガス通気開始

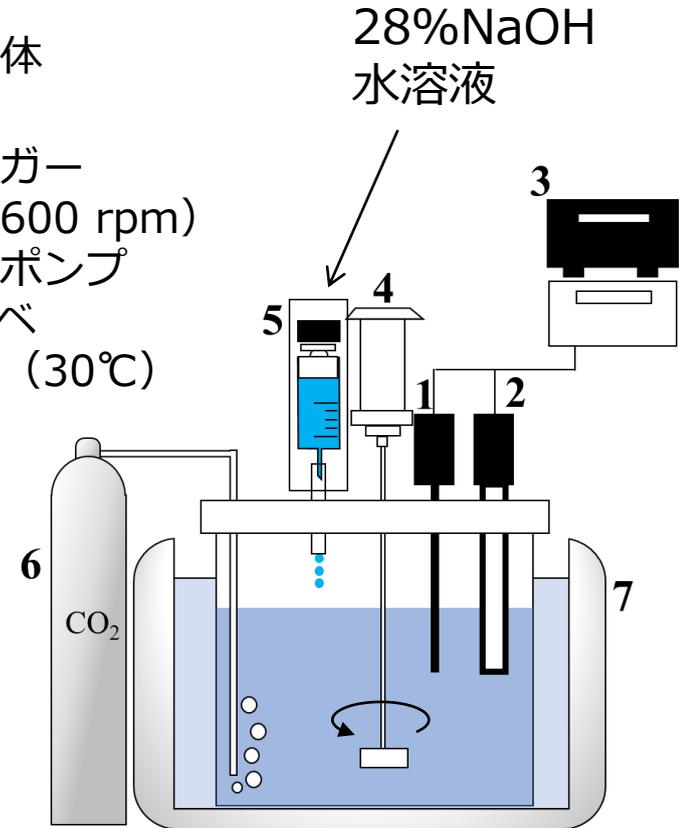
NaOH水溶液添加開始

溶液を経時的にサンプリング
↳成分分析(塩試験方法⁵⁾)

NaOH添加量が所定量に達したら停止

析出物を洗浄、脱水して回収
↳同定分析 (X線回折)

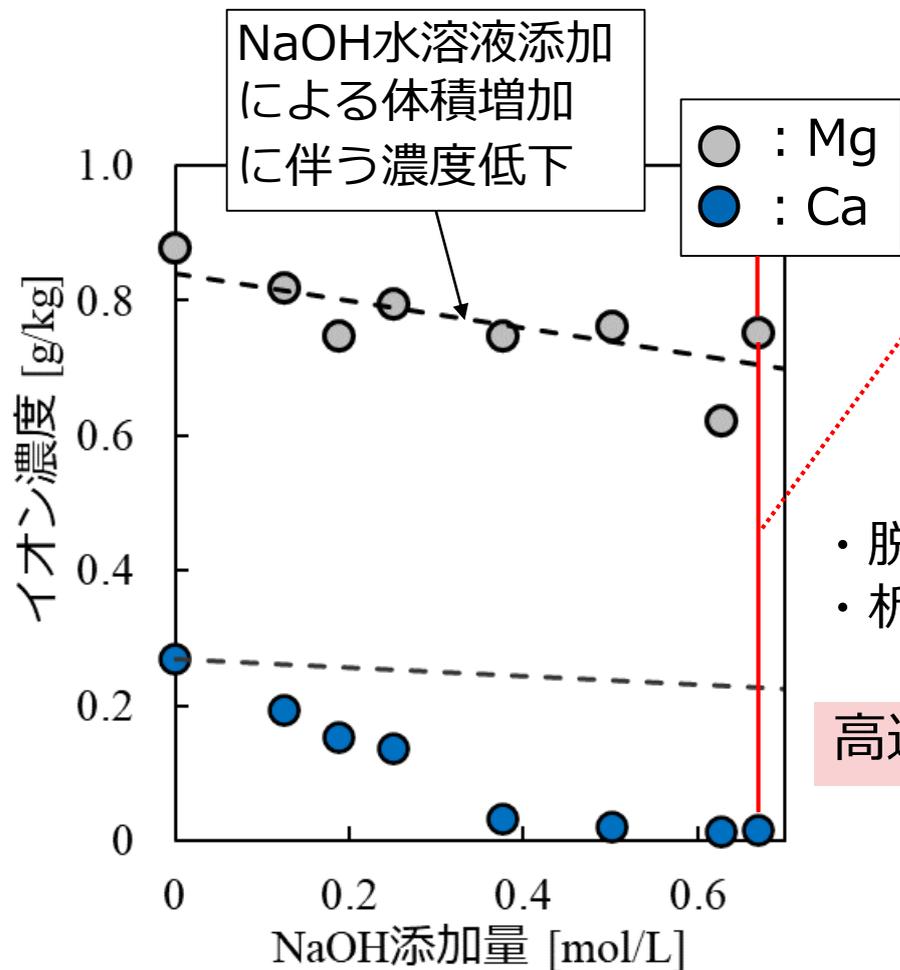
1. 測温抵抗体
2. pH計
3. データロガー
4. 攪拌機 (600 rpm)
5. シリンジポンプ
6. CO₂ボンベ
7. 恒温水槽 (30℃)



実験装置 (1L)

4) 正岡ら, 日本海水学会誌, **73**, 322 - 327 (2019)

5) (公財)塩事業センター, 塩試験方法第5版 (2019)



脱塩海水中のCa, Mgイオン濃度の変化

析出物のX線回折結果

物質名	存在割合* [%]
CaCO ₃ (アラゴナイト)	89
CaCO ₃ (カルサイト)	11

*RIR法

- ・脱塩海水のCaイオンの92%が析出
- ・析出物はCaCO₃のみ

高選択かつ高Ca利用率にて固定化が可能

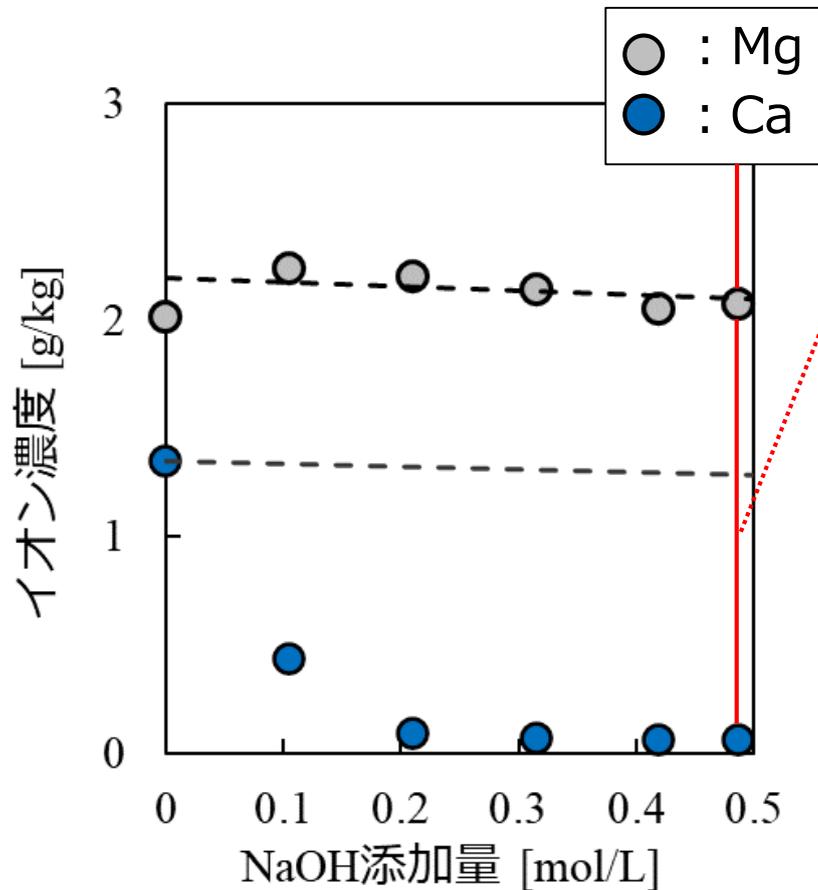
析出物のX線回折結果

物質名	存在割合* [%]
CaCO ₃ (アラゴナイト)	53
CaCO ₃ (カルサイト)	47

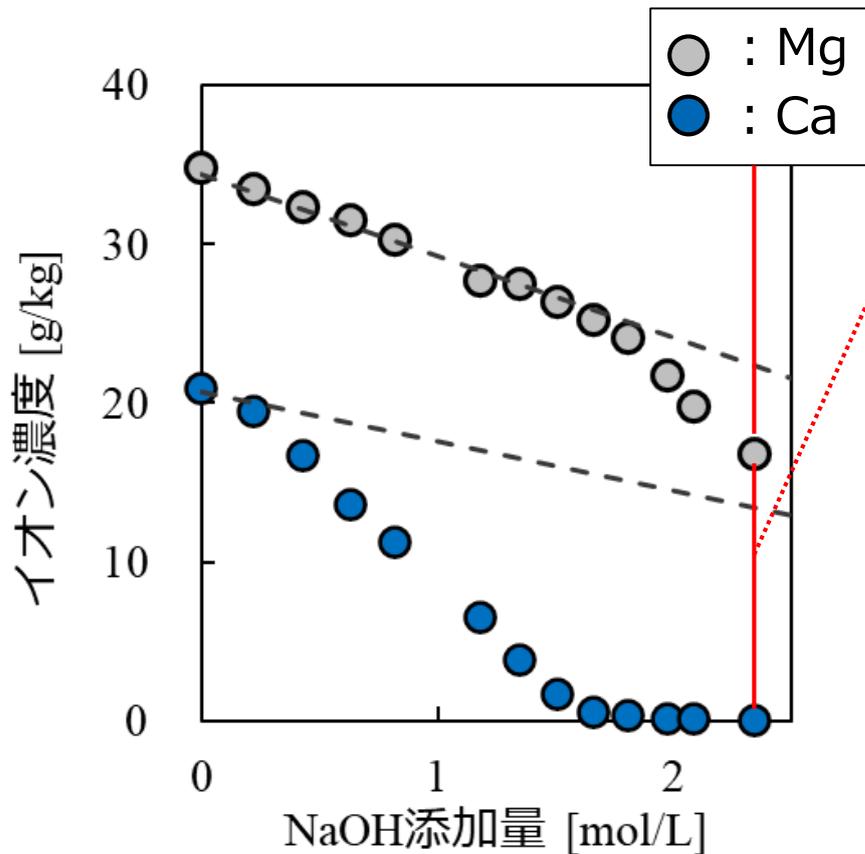
*RIR法

- かん水のCaイオンの95%が析出
- 析出物はCaCO₃のみ

脱塩海水と同様に、高選択かつ高Ca利用率にて固定化が可能



かん水中のCa, Mgイオン濃度の変化



脱カリ苦汁中の
Ca, Mgイオン濃度の変化

析出物のX線回折結果

物質名	存在割合* [%]
$Mg_{0.13}Ca_{0.87}CO_3$	100

*RIR法

- ・ 脱カリ苦汁のCaイオンの99%が析出
- ・ Ca塩析出後にMg塩が析出
- ・ 析出物はドロマイト

脱塩海水、かん水と同様に、高選択かつ高Ca利用率にて固定化が可能

Mgも固定化に利用可能

いずれの溶液もNaOH水溶液、CO₂ガスを添加することで選択的に、かつ高Ca利用率にて固定化が可能

	Ca			析出物
	初期濃度 [g/kg]	実験後濃度 [g/kg]	利用率* [%]	
脱塩海水	0.3	0.02	92	炭酸カルシウム
かん水	1.4	0.09	95	炭酸カルシウム
脱カリ苦汁	21.6	0.3	99	炭酸カルシウム**

*利用率 = $100 \times (\text{Ca初期量} - \text{固定化後のCa量}) / \text{Ca初期量}$

**Mgの析出を考慮せず、Caのみを固定化に利用した場合

製塩工程のCaを利用してCO₂を炭酸カルシウムとして固定化することを目指した基礎的な検討について紹介する

1. 脱塩海水、かん水、脱カリ苦汁における炭酸カルシウム析出挙動
2. 製塩工場におけるCO₂固定化の実用性に関する試算

試算条件

実験結果を基に、塩の生産量18万t/yの製塩工場でCO₂固定化を実施した場合の効果を試算した

ただし、脱カリ苦汁についてはMgの析出を考慮せず、Caのみを固定化に利用した場合について算出

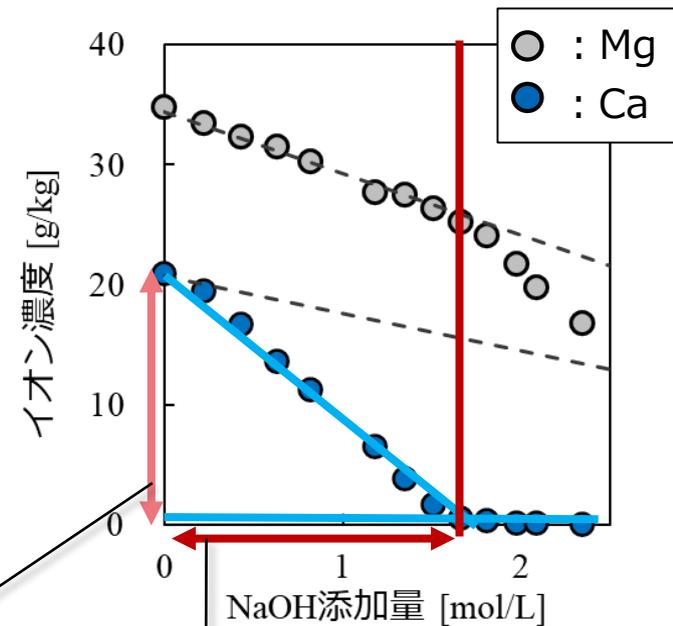
- 1工場の年間CO₂固定化量

- 固定化により獲得できるCO₂排出権取引価格

CO₂排出権単価⁶⁾ : 7,900円/ t-CO₂ (EU)

- 固定化に必要なNaOHコスト

NaOH単価(乾物相当)⁷⁾ : 80円/kg



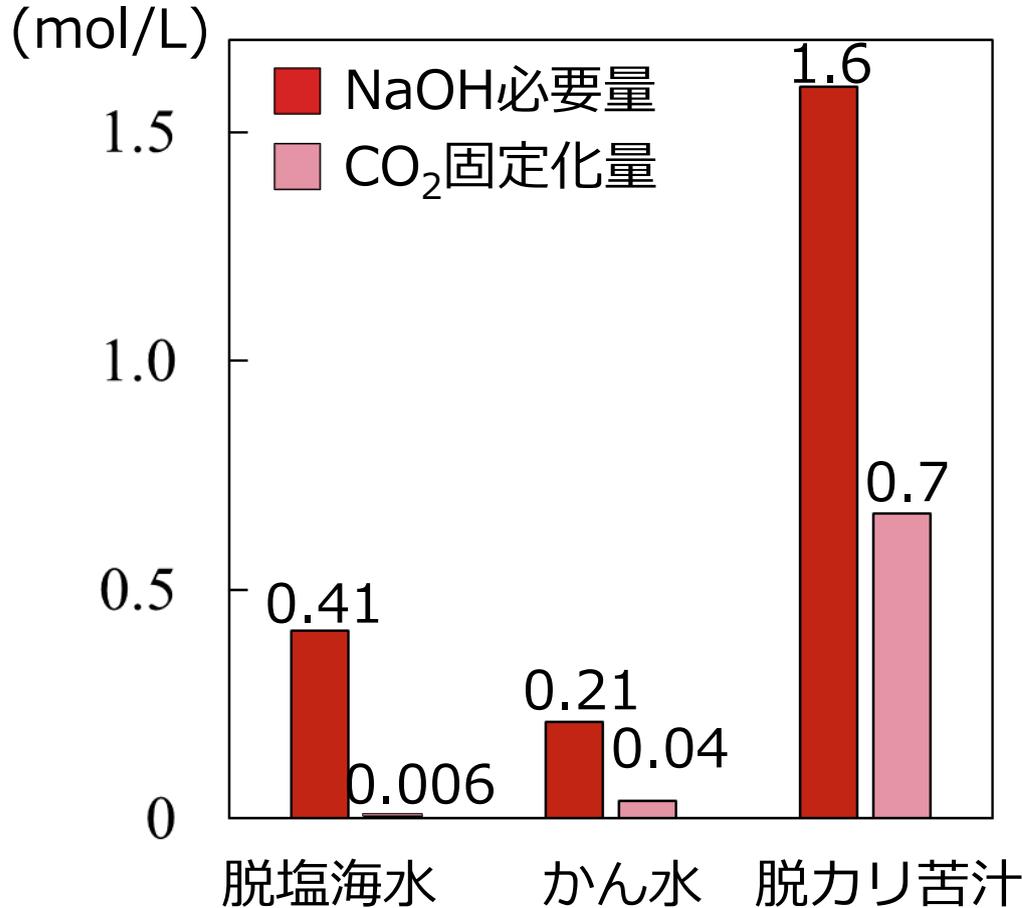
実験前後のCa濃度変化から
CO₂固定化量を算出する⁸⁾

Ca濃度が安定するまでの
 添加量を**NaOH必要量**とする⁸⁾

6) Investing.com, 排出権先物取引, <<https://jp.investing.com/commodities/carbon-emissions-streaming-chart>> (参2021.10.21)

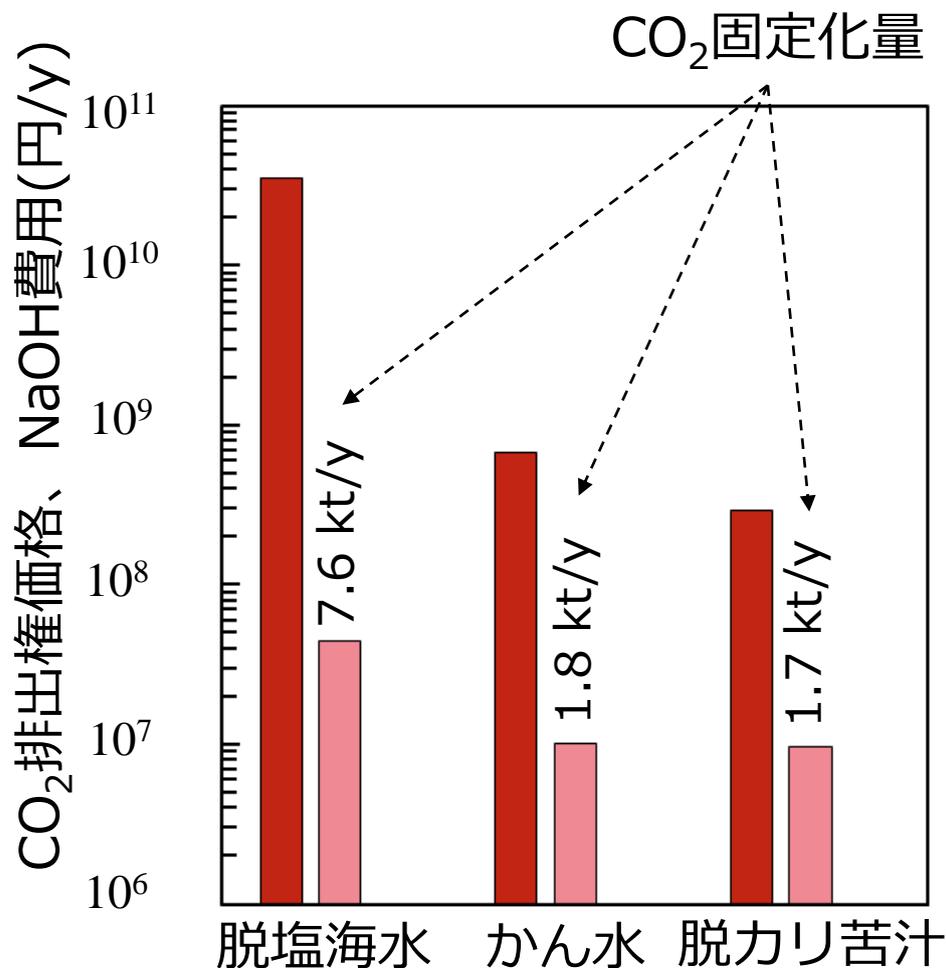
7) 日本経済新聞, 「国内では値下げ要求」, 2020.3.28. 朝刊 電子版,
 <<https://www.nikkei.com/article/DGKKZO57354640X20C20A3QM8000/>> (参照2021.10.21)

8) 中原ら, 日本海水学会誌, **75**, 72 (2021)



- **CO₂固定化量** は…
溶液のCa濃度が高いほど
多くなる

- **NaOH必要量** は…
CO₂固定化量に比例しない



■ NaOH費用
■ CO₂排出権価格

年間CO₂固定化量は…

1工場あたり9.3 kt/y

費用対効果は…

排出権価格 << NaOH費用

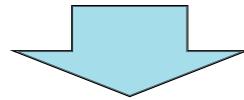
溶液種類別にみると…

- ・ 脱塩海水は固定化量が多いが費用対効果は最も悪い
- ・ 脱カリ苦汁は固定化量が少ないが費用対効果は最も良い

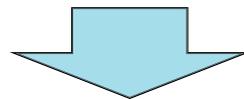


炭酸カルシウムの高付加価値化

石灰石（鉱物としての炭酸カルシウム）は、
緻密な品質制御(粒子径、多形、純度など) が難しい



溶液から結晶化させる過程で品質が制御できれば
差別化に繋がる？



炭酸カルシウムの析出過程を制御する技術の開発

製塩におけるCaの有効利用として、炭酸カルシウム晶析を用いて炭酸ガスを固定化する場合の実用性と課題について紹介しました

- ・ 選択的に炭酸カルシウムを析出させることができる
- ・ 高いCa利用率にて固定化できる
- ・ 製塩1工場あたりの固定化量は年間9千t強
- ・ 固定化により獲得できる排出権ではNaOH費用は賄えない
- ・ 脱塩海水は固定化量は多いがNaOH費用が高く、
脱カリ苦汁はNaOH費用は低いが固定化量が少ない

今後、海水総合研究所では炭酸カルシウムの高付加価値化に取り組んで参ります

本講演におけるデータの一部は神奈川工科大学の卒研生
および日本大学の生産実習生により取得されました