

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2026

| | | | | | |
|----------------------------|--|---------------------------|------------------|---------------------|-------------|
| 専攻名 (専門分野) Department | 総合機械工学専攻 | 氏名 Name | 大石 彰英 | 指導 教員 Advisor | 中垣 隆雄 印 |
| 研究指導名 Research guidance | エクセルギー工学 | 学籍番号 Student ID number | CD 5224B023-8 | | |
| 研究題目 Title | 海水を用いた有価物併産カーボンリサイクル技術実証と応用製品の研究開発 —有価物の回収率と純度の向上のための操作条件の検討— | | | | |

1. 緒言

地球温暖化対策として注目が集まるカーボンリサイクル技術の中でも、CO₂ 鉱物化による炭酸塩固定は水素不要であるため、早期の社会実装が期待される。海水淡水化プラントから排出されるかん水中の Mg²⁺ を用いた CO₂ 鉱物化プロセス (図1) では、石膏、芒硝、食塩などの副生有価物の併産と MgO による CO₂ の半永久的な固定が可能であり、直接的な CO₂ 固定に加え、LC-CO₂ を含めた総合的な CO₂ 削減効果が見込まれる。本プロセスについては、一連の単位操作に関するラボスケールでの基本原理の検証が完了しており、2022 年度より広島県大崎上島において、海水取水 20TPD のパイロットスケール設備を用いた技術実証を行っている。本研究では平衡計算ソフト PHREEQC による

大崎試験結果の模擬とラボスケールの再現試験により、プロセスの有価物の回収率と純度の向上を図った。さらに、実証試験結果に基づく物質収支および消費電力の算定を通じてプロセス改善案を検討した。



図1 海水を用いた CO₂ 鉱物化プロセス

2. 蒸発濃縮操作による高純度石膏の回収

炭酸 Mg を高純度で生成するためには、Mg²⁺、Cl⁻を除いたイオンをかん水中から分離する必要がある。蒸発濃縮操作では、NF かん水中の Ca²⁺ の全量とそれと当量の SO₄²⁻ を石膏 (CaSO₄) として除去する。本研究では石膏の高純度回収操作の一般化を目的に PHREEQC によるシミュレーションを実施し、析出挙動の予測をした (図2, 3)。濃縮倍率 5.7 wt.倍までは CaSO₄ の析出量が増加し、過濃縮条件では CaSO₄ が Na₂Ca(SO₄)₂ (Glauberite) に変質することが示唆された。過濃縮域において SO₄²⁻ 濃度の予測精度が低下したため、飽和指数 SI (式 1) により複塩 Glauberite の過飽和度を補正した結果、SI=0.41 で実験値を良好に再現できた。液相・固相分析により本予測の妥当性が示され、Glauberite の過飽和が生じない高純度石膏回収に適する濃縮倍率を被濃縮液組成から予測することが可能となった。

$$SI = \log_{10} \frac{[M^{+}][A^{-}]}{K_{sp}} \quad (1)$$

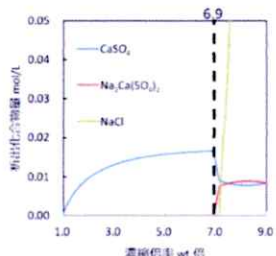


図2 濃縮倍率に対する析出固相 (SI=0.41)

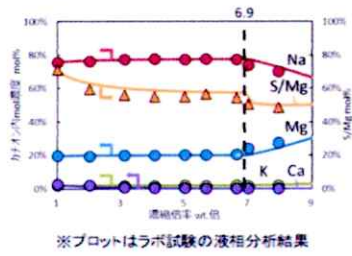


図3 濃縮倍率に対する液相組成 (SI=0.41)

3. 共飽和法による Mg 高純度化

共飽和法では脱硫酸後のろ液に MgCl₂·nH₂O (2 ≤ n ≤ 6) を添加することで、H₂O/MgCl₂ の物質質量比を低下させ、NaCl および KCl を選択的に析出分離する。本研究では PHREEQC を用いて共飽和操作を一般化するとともに必要添加量を予測した (図4, 5)。図4より Mg 純度最大化の領域では、KMgCl₃·6H₂O や MgSO₄·H₂O の析出により、少なくとも Mg ロスが 7.8 mol% 生じることが明らかとなった。図5では、MgCl₂·6H₂O (以下、M6) の飽和点近傍において、濃度駆動力の低下に起因して、Mg²⁺ 濃度を過大評価する傾向が見られた。M6 の飽和指数 SI = -0.06 とすることで実験値を正確に再現でき、Mg ロスを最小化する添加量は 4.4 mol/L と推算された。溶液組成・液温 MgCl₂ の水和数を測定することで、必要添加量の予測が可能となった。

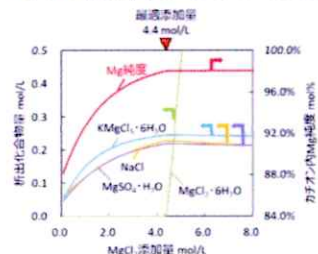


図4 共飽和法の析出固相 (SI = -0.06)

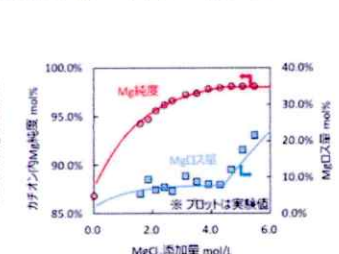


図5 液相組成と Mg ロス (SI = -0.06)

4. プロセスの物質収支および必要電力量の算出

大崎プロセスにおける残留課題として SO₄²⁻ が最終製品まで残留することが挙げられる。そこで、電気透析により生成した NaOH aq を添加し、かん水中の Mg²⁺ を Mg(OH)₂ として回収する NaOH 添加プロセスを考案した。NaOH 添加プロセスとして、Mg²⁺ 全量を Mg(OH)₂ として回収する①Mg(OH)₂ プロセス、MgCl₂ のみを大崎プロセスと同様に生成し、副生有価物を得る②複合プロセスの2種を検討した。物質収支は、溶液反応を PHREEQC により模擬し、固相反応はイオン組成に基づき算出することで、3種のプロセスを評価した。なお、最終製品としては、MgO : MgCl₂ : H₂O = 3:1:8 からなるソレルセメントに炭酸 Mg を 15 wt% 添加した WMaCS® コンクリートの調合を想定した。その結果、WMaCS 生成量は Mg(OH)₂ プロセスにおいて最大となり、海水 20 t あたり 76.0 kg が得られ、CO₂ 固定量は 3.7 kg となった。さらに物質収支結果に基づき各単位操作の必要電力量を算出した (図6)。大崎プロセスでは噴霧乾燥工程が必要電力量削減のボトルネックとなるが、NaOH 添加プロセスでは WMaCS 材料生成操作が並列的に進行するため、噴霧乾燥工程の負荷が低減され、必要電力量も削減できる。大崎プロセスでは EVA2 の濃縮倍率を上昇させることで、析出 NaCl 純度は 89.8 wt% に低下するが、必要電力量を 19.6% 削減可能であることが分かった。

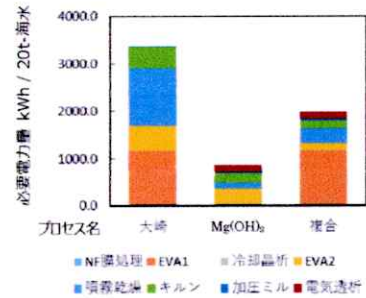


図6 プロセス必要電力量