海水溶存資源の総合的有効利用技術

Integrated Effective Utilization Technologies for Resources Dissolved in Seawater

滝山 博 志**
TAKIYAMA Hiroshi

Abstract In resource-starved Japan, sea water resources have attracted attention until now. However, there is no utilization example technology except for a salt and water. It is apprehensive about resource reservation becoming difficult in the near future. Then, it is required to investigate the integrated utilization technology of sea water and brine-concentrate resources in detail. In this report, the following five contents were mainly investigated. (1) Evaluation of concentrated brine produced by desalination process. (2) Re-consideration of the resources which dissolved in sea water. (3) Reappraisal of the production economy of the resources which dissolved in sea water and brine-concentrate and investigation of the high-value-added technology of the chemical compounds originating in the resources which dissolved in sea water. (4) Combination with salt and bitter treatment processes. (5) Proposal of integrated utilization process for sea water and brine-concentrate resources.

Keywords: Seawater resources, Brine-concentrate, Desalination

1. 緒 言

グローバルな複合型問題として、エネルギー需要増加や世界の人口増加、地球温暖化、食糧不足、淡水不足等がある。このような背景から持続可能な資源やエネルギーの開発と確保が全世界的に必要不可欠となっている。20 世紀は Black Gold すなわち石油戦略の時代であったが、21 世紀は Blue Gold すなわち水戦略の時代といわれるように、特に、淡水の確保は世界的な問題となってきた。Fig. 1 に示すように、生命が利用できる水は地球に存在する水のわずか 0.01% [1]で、世界人口 67 億人のうち、約 9 億人が安全水を、そして、26 億人が衛生設備を利用できないといわれている。そして、水ビジネス市場は 2025 年に 110 兆円へ拡大するとの試算もある[2]。そうなる、陸上だけでなく、産業として未成熟な海水に

も目を向ける必要性が出てくる。

Fig. 1 The water resources in the world.

* 2011.2.7 受付

** 東京農工大学大学院生物システム応用科学府 〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16
TEL: (042)388-7480 FAX: (042)388-7480 E-mail: htakiyam@cc.tuat.ac.jp

海水にはもちろん水不足を解消する Blue Gold が豊富であると共に、海水中には様々な資源が溶存している。そこで、本報では、海水溶存資源の総合的利用技術に関する可能性を検討するために、製塩および淡水化プロセスを核とした、高度海水利用システム構築の可能性を概説したい。

2. 海水淡水化と溶存資源回収

現在全世界では約 14,000 基の淡水化プラントが稼働しており、その造水能力は約 5 千万 m^3/d 規模になっている[3] (Fig. 2)。そのうち、約 6 割のプラントで海水を原料にして淡水が製造されている (Fig. 3)。淡水回収率は高いところで 60%、多くの場合は 40% 以下である。そうすると、海水から淡水を製造した後の残差、すなわち濃縮海水が多量に環境に排出されることになる。

Fig. 2 Cumulative desalination capacity growth.

Fig. 3 Feed water quality for desalination plant.

少なからず原料海水よりも、塩濃度が高くなって環境中に排出されるので、環境に悪影響が出ることは否めない。すなわち、環境負荷を低減させる意味でも濃縮海水中の溶存資源を回収し環境に戻す必要が出てくる。Table 1 に示すように、淡水化プラントは中東に多いが、米国やスペインも淡水生産量が多い[3]。既に米国では、排出される濃縮海水中の塩化物の 1 日最大許容負荷量 (TMDL: Total Maximum Daily Load) が設定されており、スペインでも濃縮海水処理規制のための調査が開始されている。

淡水化技術はいくつか種類があるが、海水淡水化で多く利用されているのは Fig. 4 に示すように逆浸透膜プロセス (RO) である[3]。

Table 1 Desalination countries.

Country	Capacity (Millions m^3/d)	%
Saudi Arabia	10.8	17
UAE	8.4	13
USA	8.1	13
Spain	5.2	8
Kuwait	2.8	5
Algeria	2.7	4
China	2.3	4
Qatar	1.7	3
Japan	1.5	2
Australia	1.2	2

Fig. 4 Contracted desalination plants by technology.

例えば RO 膜の前後でナトリウム濃度がどの程度変化するかを淡水化率 50% で計算すると、379 mM

の原料溶液に対して、淡水中には7 mMが残存し、濃縮海水中にはナトリウムが751 mM程度濃縮されることになる[4]。このナトリウム濃度の濃縮海水を直接環境中に戻すと、環境に負荷がかかる。よって、環境負荷を低減するためにはこの濃度を下げるすなわち、濃縮海水から塩等の溶存資源を回収する必要性が出てくる。

3. 海水溶存資源の評価

海水中には、天然に存在する多くの元素が溶存していると言われるが、その濃度が希薄であることから、工業的に利用されているのは、ナトリウムを含め数える程度である。海水に溶存する 1 ppm 以上の主要元素について、Table 2 にその存在形態と濃度をまとめた。その他にも、Table 3 に海水溶存稀少元素の代表例をまとめた[5]。海水中には、全世界的に資源の争奪が行われているような IT 産業基盤を支える元素も希薄ながら存在していることがわかる。

Table 2 Dissolved elements in seawater.

Element	Chemical Species	Concentration [ppm]
Cl	Cl ⁻	18.8×10 ³
Na	Na ⁺	10.77×10 ³
Mg	Mg ²⁺	1.29×10 ³
S	SO ₄ ²⁻ , NaSO ₄ ⁻	905
Ca	Ca ²⁺	412
K	K ⁺	380
Br	Br ⁻	67
Sr	Sr ²⁺	8
B	B(OH) ₃ , B(OH) ₄ ⁻	4.4
Si	Si(OH) ₄ ⁻	2
F	F ⁻ , MgF ⁺	1.3

稀少金属元素に関して、資源を海外からの輸入に頼っている日本は市場価格の予期せぬ乱高下の影響を非常に強く受ける。資源自給率をアップするためにも、海水淡水化により生ずる濃縮海水中に溶存している物質に注目しておく必要がある。

ここで、海水から採取可能な溶存資源の世界動向の一部を紹介しよう。U.S. Geological Survey [6] では 1950 年代からの生産量や価格の推移のデータが蓄積されている。まず価格変動の基準として

食塩の経時変化を Fig. 5 に示す。

Table 3 Dissolved rare resources in seawater.

Element	Chemical Species	Concentration [ppm]
Ar	Ar	0.62
Li	Li ⁺	0.18
Rb	Rb ⁺	0.12
I	IO ₃ ⁻ , I ⁻	0.06
Ba	Ba ²⁺	0.02
Mo	MoO ₄ ²⁻	0.01
U	UO ₂ (CO ₃) ₃ ⁴⁻	0.003

Fig. 5 Changes in production and value for salt.

Fig. 6 Changes in production and value for magnesium metal.

食塩でも年々価格が上昇していることがわかる。金属マグネシウム、臭素、リチウムの推移についても同様な推移を Fig. 6 から Fig. 8 に示す。

マグネシウムは苦汁成分として知られているが、最近の電子機器の合金材料や、製鋼耐火材などの高温耐火材として広く使用されている。さらに、医薬品や肥料としても使用されている。また、臭素は耐燃剤や農薬で使用されてきている。リチウムは電池材料として最近特に注目されている元素である。2000年に価格が大幅に動いているが、これはチリの資源メーカーがリチウムの市場開拓のために価格を下げたことに起因している。海水からのリチウム回収技術は日本を中心に多くの研究者によって報告されてきている[7, 8]。

Fig. 7 Changes in production and value for bromine.

Fig. 8 Changes in production and value for lithium.

最近では具体的な数値として、海水淡水化プロセスから溶存資源を回収した場合の価格を、計算する例も発表され始めている。Table 4 に、チュニジアのスキラにある淡水化プロセスでの概算値を示す[9]。このプラントは 42 万 m³/d の取水で 16.8 万 m³/d の淡水を RO 方式で製造しているブ

ラントである（淡水回収率 40%）。ルビジウムの様な稀少金属だけではなく、マグネシウムにも充分回収価値がありそうなのが分かる。

Table 4 List of valuable element in la Skhira.

Element	Available quantity [t/y]	Value [M\$/y]
Na	1.5×10^6	180
Mg	1.9×10^5	525
K	5.3×10^4	8
Rb	17	1300
P	10	0
In	3	0.9
Cs	0.07	4
Ge	0.01	0.02

4. 海水溶存資源採取の経済性評価

海水溶存資源の経済性を評価する際、横軸に海水中溶存物質の濃度、縦軸に市場価格をプロットした Driscoll の図が多く引用される。しかし、この評価は「溶存元素」の海水濃度が基準となっており、化成品製造を考えると、化合物での評価も必要であると思える。そこで、縦軸を化合物の価格とし、プロットし直した評価[10]を Fig. 9 に示す。

Fig. 9 Economic valuation for resources dissolved in seawater.

図は海水溶存元素から成り立つ Mo 化合物、Ba 化合物等を、溶存元素濃度の低い順から示している。破線は、現在既に海水を原料として製造されている化合物を基準に、生産性が維持可能な境界

を示している。破線より上にプロットがあれば、その化合物は経済的に採取可能と考えられる。■で示したプロットは現在海水を利用して製造している、あるいは、研究が進んでいる化合物を示している。先ほどのマグネシウムや、リチウム、カリウム、そしてカルシウムに関しては、化合物の種類に依存するが、境界よりも上にプロットされており、充分生産性を確保できる可能性があることがわかる。

海水溶存資源の有効利用を考えたとき、その利用範囲の拡張も重要である。ここでは海水から充分採取可能と思われる物質について付加価値を高める意味で、医薬品や食品などへの展開を考えてみたい。

海水溶存イオンを、カチオンとアニオンに分け、それぞれの組み合わせ物質について調査した結果がある[10]。その結果の一部を Table 5 に紹介しよう。

Table 5 Relationships among pharmaceutical agents, food additives and chemical compounds with anion and cation dissolved in seawater.

	Cation				
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
Anion	Cl ⁻	○	◎	◎	◎
	SO ₄ ²⁻	◎	◎	□	◎
	CO ₃ ²⁻	□	□	◎	◎
	Br ⁻	○	○	○	—
	NO ₃ ⁻	□	□	—	—
	HCO ₃ ⁻	○	—	—	—
	NO ₂ ⁻	□	—	—	—

◎ : pharmaceutical agents and food additives

○ : pharmaceutical agents

□ : food additives

— : unregistered

医薬品の場合、純度などの品質制御が極めて重要となるが、Table 5 の場合、35 種類のうち、14 種類が医薬品として登録されている。食品添加物を合わせると 23 種類ある。もう少し具体的に、医薬品として使われているイオンの組み合わせ化合物を Table 6 に示す。数値は薬価である。

生産規模は食塩には遠く及ばないと思うが、生産量が少なくとも、高付加価値製品への応用を考えておけば、濃縮海水処理費用を軽減できる可

能性がある。

Table 6 Applications and prices of pharmaceutical agents compoundable from materials dissolved in seawater.

NaCl	Correction of electrolyte in electrolyte fluid replacement, lavage of tunica mucosa bronchiorum, etc.	0.63/g
MgCl ₂	The agent for peritoneal dialysis	0.32/ml
CaCl ₂	Treatment of hypocalcemia, correction of electrolyte in electrolyte fluid replacement, etc.	92/20ml
KCl	Potassium supply in continuous insulin administration, potassium supply for diarrhea, etc.	0.94/g
NH ₄ Cl	Electrolyte fluid replacement for low-chloride alkalosis	60/20ml
MgSO ₄	For cholelithiasis, for costiveness	0.86/g
K ₂ SO ₄	Vasodilating agent	1.37/g
NaBr, KBr	For childhood intractable epilepsy, sedative agent for anxiety tension state	5.1/g
NaHCO ₃	Improvement of gastritis condition, acid-suppressing agent for gastritis, etc.	0.84/g
MgCO ₃	Improvement of gastritis condition, acid-suppressing agent for gastritis, etc.	1.24/g
CaCO ₃	Improvement of gastritis condition, acid-suppressing agent for gastritis, etc.	0.84/g

5. 製塩と苦汁工業との連携

海水溶存資源に関して日本は先駆的で、膜分離や蒸発法をメインにした製塩プロセスは既に効率化が図られており、海水から食塩を効率よく採取している。また、製塩プロセスから排出される苦汁を主とした海水溶存資源の利用方法も熟成した技術である。そこで、この章では製塩および苦汁プロセスに着目する。

製塩プロセスは海水を原料とし、「採かん」と「煎ごう」の二つの工程から成り立っている。海水を複数回ろ過し、その海水をイオン交換膜によって、塩分濃度を 3.5% から 20% 程度の「かん水」に濃縮する。残りは塩分濃度 2% の希釈海水とな

る。次に、多重効用蒸発晶析装置によって、かん水を煮つめながら、食塩結晶のスラリーを製造する。この時、食塩以外の物質が析出しないように、最後まで煮つめず、苦汁分の水を残しておく。このプロセスで食塩は結晶として取り出されるが、その他のカリウムやカルシウム、マグネシウムは Fig. 10 に示すように濃縮されてゆく。食塩は 2 段目の晶析装置でおよそ 13%、苦汁中には約 6% が残存することになる。

Fig. 10 Concentration of brine, mother liquor and bittern in salt process.

ここでマグネシウムに関して注目すると、かん水から苦汁になるまで 16 倍濃縮されていることが分かる。すなわち、海水淡水化後の濃縮海水の塩濃度を環境負荷低減のために下げようと考えた場合、製塩プロセスと組み合わせると、既に希薄溶液が濃縮されていることになるので、溶存資源を回収し易くなることが考えられる。もちろん淡水と食塩の製造バランスは充分考慮しなければならぬ。

日本では古くから苦汁から有価物を採取する技術が製塩工業と共に発達している。現在行われている、苦汁工業での資源回収のフローの例を Fig. 11 に示す[10]。苦汁からは Fig.10 に示したカリウム、マグネシウム、カルシウム以外に、臭素などが採取されている。多少の違いはあると思うが、苦汁を出発物質とした最終製品には医薬品などの高付加価値材料もあることから、熟成した日本の技術であるが、海水淡水化が注目される中、苦汁工業に再度着

目することが重要になっていると思う。

Fig. 11 Recovery process for bittern [10].

6. 高度海水利用プロセス

海水淡水化プロセスと製塩プロセスを融合すると、環境低負荷型のプロセスが構築できるだけでなく、海水の取水設備や、濾過などの前処理設備が共有できることになり、スケールメリットが期待できる。また、既に述べてきているように、淡水化プロセスから排出される濃縮海水を製塩プロセスの原料にすれば、経済的メリットが増加する。複合システムについては、既往の報告で、発電所の冷却用海水と、そこからの廃熱および炭酸ガスを用いてリチウムを回収するシステムが提案されている[11]。また、環境に配慮した海水資源利用システムも提案されている[12]。

製塩プロセスと海水淡水化プロセスを複合化した場合、現状の食塩流通方式であると、淡水製造量と、食塩製造量のバランスが合わない。食塩が大量に余ることとなる。国内の食塩用途をみる

Fig. 12 Process flow diagram for integrated utilization process of sea water resources [13].

と、年間約 800 万トンの消費量に対し、700 万トン はソーダ工業用であり、しかもそのほとんどを輸入に頼っている。食塩の時給量は約 140 万トンである。従って、国内の場合、国産塩がソーダ工業で恒常的に使用されるような流通の仕組みを作れば、塩の需要供給収支を考えられるようになると思える。

資源国による資源の囲い込みが進むと、消費国による資源獲得競争が激しくなることは予想しやすいので自給可能な資源について、その自給率アップは必須である。

以上の背景を考慮に入れると、例えば Fig. 12 に示すような高度海水利用プロセスを構想することができる[13]。このプロセスは、淡水化プロセス、製塩プロセス、電解ソーダプロセスの複合プロセスである。海水を濾過、不要成分を除去した後、海水中からマグネシウムを除去する。次に、CO₂ を炭酸カルシウムとして固定化する。淡水化プロセスおよび製塩プロセスでは硫酸イオンがスケールの原因となることがあるので、淡水化の

逆浸透膜プロセスの前段階では硫酸イオンを除去しておく。逆浸透膜プロセスで淡水が生成され、残差の濃縮海水からは稀少金属が吸着剤によって回収される。イオン交換膜を透過したかん水は製塩プロセスに送られ、食塩が製造される。苦汁は冷却され、塩化カリウムが回収される。食塩は電解ソーダプロセスの原料となる。濃縮海水中の有価ガス成分も電解ソーダプロセスで得る。現在、様々な企業あるいは研究所でこのような複合プロセスの開発あるいはプロセス開発に必要な要素技術の開発が行われている。

7. まとめにかえて

本報では、海水溶存資源の総合的利用技術に関する可能性を検討するために、水不足というグローバルな複合問題から派生する濃縮海水処理の観点から、海水利用システム構築の可能性を概説した。

最近では石油メジャーならぬ水メジャーが現れ、巨大企業が水ビジネスを寡占化している。周りを

海に囲まれている我が国は淡水化あるいは製塩、苦汁工業などの脱塩に直接展開できる技術を、今まさに世界に発信すべきではないかと思う。論文をレビューすると、海水を対象とした研究ブームには周期性があるようで、1980年代は海洋開発、1990年代は海洋資源、そして2000年代は海洋利用に関する研究が多くなっていた。2010年代も海水を対象とした研究が多くなっているが、この研究技術開発が長く続き、技術が熟成することを期待したい。

謝辞

この解説で使用したデータ整理の一部は、財団法人ソルト・サイエンス研究財団、助成番号 09S1 を受け実施した。ここに感謝の意を表する。

参考文献

- [1] Ministry of the Environment, The Project of Environmental Economic Growth Vision (in Japanese), Tokyo (2010).
- [2] Ministry of Land, Infrastructure and Transport, Japanese Water Resources in 2010 (in Japanese), 49, Tokyo (2010).
- [3] International Desalination Association, Desalination in 2008 Global Market Snapshot, 1-2, (2009).
- [4] Desalination and Water Purification Research and Development Program Report No.111, Zero Discharge Seawater Desalination, 21-22, Colorado (2006).
- [5] Katoh, S., The Status Quo and the Prospect of Extraction of Resources in Seawater (in Japanese), Kagakukougaku, Vol.55, 341-347 (1991).
- [6] Kelly, T.D. and G.R. Matos, Historical Statistics for Mineral and Material Commodities in the United States, U.S. Geological Survey Data Series 140 (2010).
- [7] Ooi, K. and K. Sakane, Technologies on Industrialization of Lithium Recovery from Seawater, Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan, Vol.57, 261-264 (2003).
- [8] Yoshizuka, K., Development Trend of Rare Metal Recovery Technology from Seawater (in Japanese), Kagaku Kougaku, Vol.71, 377-381 (2007).
- [9] Dirach, J.Le., S. Nisan and C. Poletiko, "Extraction of strategic materials from the concentrated brine rejected by integrated nuclear desalination systems, Desalination, Vol.182, 449-460 (2005).
- [10] Takiyama, H., Development and Effective Utilization Technology of Resources Dissolved in Seawater, Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan, Vol.63, 2-7 (2009).
- [11] Ohya, H., T. Suzuki and S. Nakao, Integrated System for Complete Usage of Components in Seawater: A Proposal of Inorganic Chemical Combinat on Seawater, Desalination, Vol.134, 29-36 (2001).
- [12] Hasegawa, M., Present and Future of Exploitation of Sea Water Resources in Japan, Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan, Vol.62, 72-75 (2008).
- [13] Takiyama, H., R. Ohmura, K. Masaoka, R. Misumi, M. Matsumoto and K. Onoe, Integrated Utilization Technologies of Sea Water Resources, Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan, Vol.64, 318-322 (2010).