

製塩苦汁から KCl を分離・回収する条件の検討

日大生産工(院) ○中安 亮太
日大生産工 佐藤 敏幸, 日秋 俊彦

1. 諸言

日本の製塩プロセスは、海水 (NaCl 3.5%) をろ過した後、イオン交換膜電気透析法により、濃縮海水(NaCl 濃度約 20%)であるかん水を生成し、水分を蒸発させることで NaCl を製造している。かん水から NaCl を分離する際に排出される排水が苦汁であり、K, Mg および Ca といった有用資源が多く含まれていることから、苦汁からの効率的な資源の回収が求められている。

有用資源の回収方法として、苦汁を冷却などの温度操作や化学反応を利用することで工業的に有用な資源を結晶として取り出している。しかし、低濃度の各種イオンを含む苦汁の活用には、正確な溶液物性が必要であり、有効な資源回収プロセスの構築にむけては、目的物質の反応場における溶解度¹⁾の把握が鍵となる。苦汁中に含まれている有用資源の中でも、肥料や食品添加物として用いられる KCl は、冷却晶析で分離・回収されているが、収率 30% であることから更なる収率を向上が必要となる。

本研究は、海水中に含まれている有用資源の分離・回収プロセスにおいて、晶析操作の運転条件決定に不可欠な過溶解度測定を目的とするものである。本研究では、実機に基づいたラボスケールの冷却晶析装置を作製し、KCl および苦汁の過溶解度の測定を行い、攪拌速度²⁾、冷却速度³⁾などの条件が過溶解度に及ぼす影響についての検討を行った。

2. 実験方法および測定方法

KCl の水に対する過溶解度測定は、図 1 に示すパイレックスガラス製小型測定装置を用いて冷却晶析により行った。本装置は、取り外し可能な内容積約 60 cm³ の平衡セル(a)と

外側が真空ジャケット(b)になった二重管式冷媒ジャケット(c)で構成されている。これは、平衡セルの保温性を向上させ、温度の制御を容易にする効果と、試料溶液が過飽和になり、結晶が析出する様子を目視で確認できる構造とした。冷却速度、攪拌時間および攪拌速度の条件を変更して、諸条件が過溶解度にどのような影響を与えるか検討した。

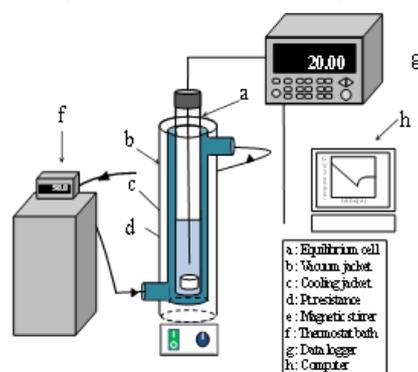


図 1 過溶解度測定装置の概略図

実験は、まずセル内に試料を約 20 ml を充填し、恒温槽を用いて、343.15 K~293.15 K の範囲で冷却ジャケット内に加熱または冷却した熱媒を送液し、水槽とジャケット内を循環させることでセル内を平衡状態とした。冷却速度は、-1.0~0.25 K/min である。測定時には、試料溶液を十分に攪拌するためにマグネティックスターラを用いて攪拌し、セル内の平衡温度はデータ収集スイッチユニットに接続した白金測温抵抗体により±0.01 K の精度で測定後、デジタル値としてパーソナルコンピュータに約 1 秒毎に記録した。攪拌速度、冷却速度及び攪拌時間の条件を操作因子として実験を行った。

Study on conditions to separate and recovery of KCl from salt bittern

Ryota NAKAYASU, Toshiyuki SATO, and Toshihiko HIAKI

3. 実験結果と考察

3.1 過溶解度測定

まず、図1に示すガラス製小型測定装を用いて行った過溶解度測定の結果を図2に示す。KClの水に対する過溶解度曲線と溶解度⁴⁾曲線を示している。過溶解度は、溶媒が過飽和の状態に核発生し結晶が生成し始める濃度である。本実験の過溶解度は、セル内で結晶の生成し始めたところを目視で確認し、結晶の析出温度から求めた。

次に、図3には過溶解度測定において攪拌速度、攪拌時間、冷却速度の条件を変更して行い得られた過溶解度曲線について示す。グラフがほぼ同様の形になったが、攪拌時間が異なるグラフを比較すると大きな差がなく与える影響は小さいと考えられる。一方で冷却速度や攪拌速度が変化すると、グラフの形状が変わることから、それらの影響が大きいことが確認された。

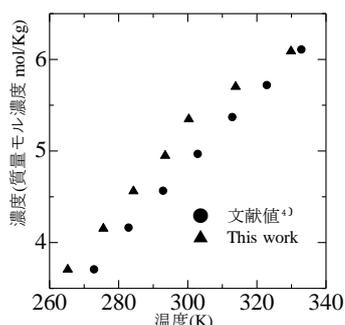


図2 過溶解度と溶解度

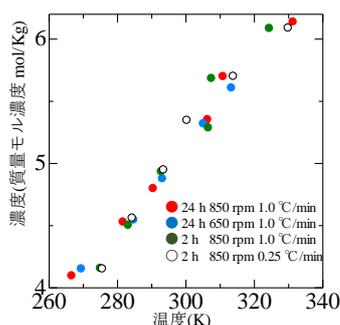


図3 各条件における過溶解度

3.2 ラボスケール装置による測定

以上の結果から、より実際のプロセスに近い状態で行うために、測定装置を実機に基いたラボスケールの測定装置に変更し、原料に苦汁を用いて実験を行った。図4には、内容積が1000 mlの測定装置を示す。測定は試料を500 mlとし先の実験方法と同様に行い、マグネティックスターラの代わりに攪拌翼を使用した。

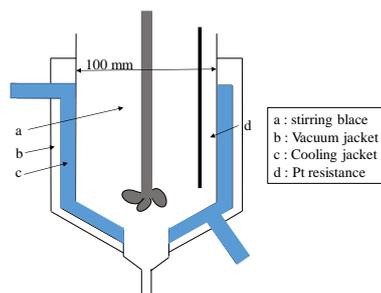


図4 実機を基にした測定装置

図5には苦汁を原料として、攪拌速度、冷却速度を変更して冷却晶析によって分離を行い得られた結晶のXRDの結果を示した。

得られたピークより結晶中には、目的成分であるKClと塩であるNaClが含まれていることが確認された。攪拌速度、冷却速度の条件を変更したが、得られる結晶組成は、変化しないことが確認された。

今後は、原子発光などを用いることで、冷却晶析後の各資源の含有量を分析し、物質収支を調査して、冷却晶析におけるKClの分離・回収における最適条件を検討する。

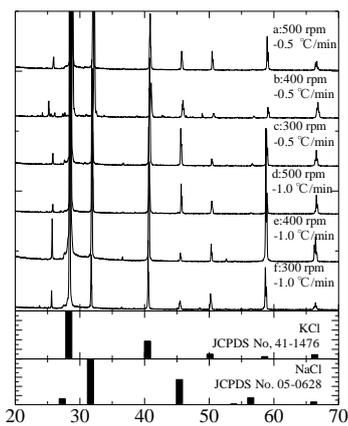


図5 各条件のXRDパターン

謝辞

本研究は、公益社団法人ソルト・サイエンス財団の助成により遂行できました。ここに感謝いたします。

参考文献

- 1) 塩事業センター，海水と製塩データブック，株式会社トッパンプロスプリント，p17，2006.
- 2) Shanfeng *et al*, CRYSTAL GROWTH and DESIGN, vol.10, p.2541–2547, 2010.
- 3) 北村光孝，多形現象と制御技術-晶析と多形の基礎から多形制御の実際まで-，株式会社エヌ・ティー・エス，2018.
- 4) Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th, 2008.