

製塩脱 K 苦汁から反応晶析によって Mg(OH)₂ を回収する条件の検討

日大生産工(院) ○久保 成永 日大生産工 佐藤 敏幸
日大生産工 日秋 俊彦

1 緒言

我が国の製塩プロセスは、海水をイオン交換膜により濃縮した海水を原料に用いている。海水には有用金属資源が溶存しており、製塩後に排出される苦汁や脱 K 苦汁には Mg イオンが最も多く存在している。Mg 化合物において、Mg(OH)₂(以下 MH)は脱硫剤として火力発電所を中心に使用されるなど工業的用途が多いことから、苦汁からの効率的な回収が求められているが、苦汁を原料とした反応晶析による MH の回収は結晶が微粒子であるため、ろ過と乾燥工程における分離効率の向上が課題となっている。我が国で 2017 年に増設された MH プラントは、苦汁を原料とするため、分離効率の向上を目的とした反応晶析による MH の粒子径制御に関する研究が行われている。

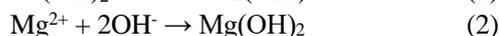
晶析プロセスを検討する上で重要となるのが 2 次核化¹⁾である。2 次核化とは、結晶の存在が原因で生ずる核化であり、ある結晶が攪拌翼や他の結晶と衝突することで新たな結晶の析出を誘発することである。2 次核化の理論に基づいて MH の粒子径制御にむけては、沈殿剤の添加方法²⁾や種類³⁾など、結晶子径や粒子径におよぼす結晶間の衝突の影響に関する研究が多く行われているが、工業装置内で起こる核化は攪拌が主な原因であるのに対して攪拌条件の検討により MH の粒子径制御を行った報告例はない。

そこで本研究では、攪拌条件による MH の粒子径増大を目的とし、原料に MgCl₂、沈殿剤に Ca(OH)₂ を使用した反応晶析を行った。具体的には、反応時間および攪拌条件を操作因子とし、MH の生成効率と結晶子径におよぼす影響について評価を行った。評価方法には、X 線回折装置 (XRD)により検出されたピークを用いた。

2 実験

2.1 原料および操作

MgCl₂・6H₂OおよびCa(OH)₂(富士フィルム和光純薬社製)を原料とし、まず500 mlのビーカーにMgCl₂・6H₂Oを30 g添加し、溶媒として脱イオン水を283 g投入後、205 rpmで1時間攪拌を行ったMgCl₂水溶液を調整した。その後、MgCl₂水溶液にCa(OH)₂を添加してMHスラリーを生成した。このときの反応機構は以下の(1)式および(2)式である。



スラリーを回収後、減圧ろ過を行い約 3 ml の脱イオン水で3度洗浄してから、60 °Cに設定した乾燥機で24時間乾燥した。回収した生成物はXRDによる相同定を行い、結晶子径評価を行った。結晶子径の算出は、X線回折ピークの半値幅から(3)式に示すScherrer式により算出した。

$$\text{結晶子径}[\text{nm}] = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

θ は回折角度($2\theta = 37.8^\circ$)、 K はシェラー一定数($K = 0.9$)、 λ はX線波長($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$)、 β は $2\theta = 37.8^\circ$ における半値幅を使用した。また、MHのXRDピークはJCPDS No. 44-1482を基準とした。

2.2 反応時間、攪拌速度の検討

攪拌機SM-102のシャフトに攪拌翼として直径55 mmの3枚プロペラを取り付けた。攪拌速度は301 rpm、反応時間は60-305 minで行い、各反応時間で生成したスラリーの組成と結晶子径を評価した。次に、反応時間を180 minとしたときに、攪拌速度を301-496 rpmに変化させて、生成したMHの生成効率と結晶子径を評価した。

Study on recovery of Mg(OH)₂ by reactive crystallization from removed potassium bittern of salt production

Akira KUBO, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

3 実験結果および考察

Fig. 1-(A)に反応時間60-305 minのときに生成した粉末のXRDピークを示し、このとき、 $25 \leq 2\theta \leq 35$ のXRDピークをFig. 1-(B)に表す。結果より、XRDの回析ピークはMHのピークと一致したため生成した粉末をMHと同定した。また、Fig. 1-(B)より反応時間240 min 以上のとき、 $2\theta = 29^\circ$ のピークは消滅し、 $2\theta = 34^\circ$ を除いてMH以外のピークが検出されなかったため、生成したMHは不純物が少なかったと考えている。

次に、MHの生成効率におよぼす攪拌速度の影響について検討した。Fig. 2-(A)に、攪拌速度301-496 rpmにおいて生成したMHのXRDピークを示し $25 \leq 2\theta \leq 35$ のXRDピークをFig. 2-(B)に表す。Fig. 2-(B)から、 $2\theta = 29^\circ$ 付近のピークが301 rpmでは微小なピークとして検出されたのに対し、攪拌速度が400 rpm以上のときピークが消滅した。このことから、攪拌速度を上昇させると、攪拌翼とMH結晶の衝突回数が増加して、攪拌効率が上昇するため、MHの生成効率が上昇することが考えられる。

そこで、両方の実験条件で得られた生成物の結晶子径を(3)式を用いて算出した。その結果、攪拌速度が301 rpmのとき時間経過によるMHの結晶子径を比較すると、反応時間が180 minのときに結晶子径が最も大きくなり、反応時間が251 min以上では、180 minのときの結晶子径より小さくなる傾向を示すことが明らかになった。

攪拌速度の変化によるMH結晶子径を検討すると、攪拌速度が遅い時、結晶子径は大きくなることが明らかとなった。攪拌速度が速くなるにつれて、攪拌翼と結晶の衝突回数は増加することから、攪拌速度を速くすることで二次核化が進行し、結晶子径が小さくなったと考えている。

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) 久保田徳昭, 平沢泉, 小針昌則, 晶析工学, 学校法人 東京電機大学 東京電機大学出版局, 2016, 30-53.
- 2) S. Wada, J. Iijima, H. Takiyama, *J. Chem. Eng. Jpn.* **2015**, *48*(1), 94-98.
- 3) J.-P. Mathieu, C. Vogels, A. Rulmont, R. Cloots, *J. Cry. Grow.*, **2003**, *249*, 321-330

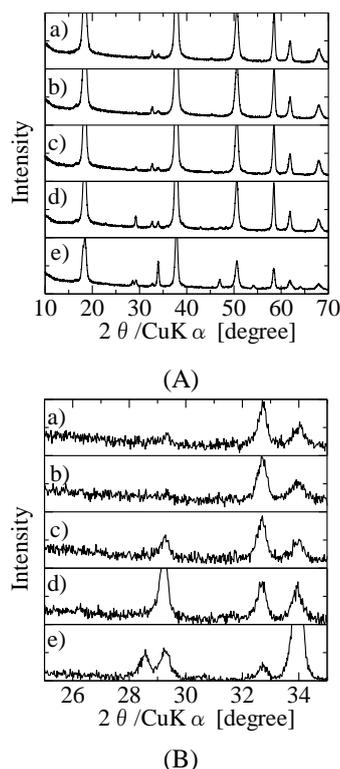


Fig. 1 XRD patterns of the products, a) 305 min, b) 251 min, c) 180 min, d)120 min, e)60 min

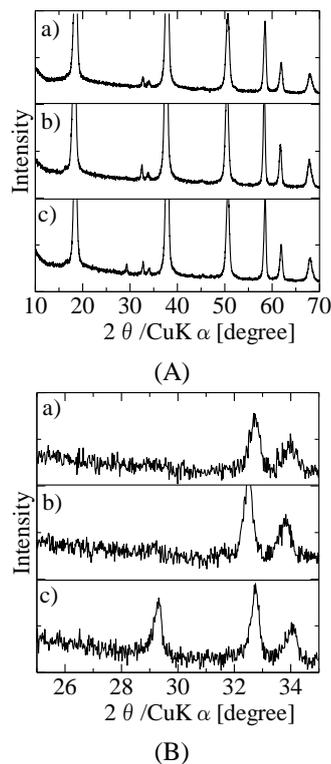


Fig. 2 XRD patterns of the products, a) 496 rpm, b) 400 rpm, c) 301 rpm