

製塩苦汁の物性評価とその利用に関する新規戦略
－未利用資源を活用する－

日大生産工(院) ○久保 成永
日大生産工 佐藤敏幸, 日秋俊彦

1. 背景

我が国は、イオン交換膜電気透析法により濃縮した海水(かん水)を蒸発晶析することで製塩を行っている。NaClを作る製塩の最終工程で廃液となるのは苦汁と呼ばれる。苦汁には K^+ や Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの有用金属資源が高濃度に溶存しているが、食品用以外には十分に活用されていない。 Mg^{2+} は $Mg(OH)_2$ として回収すれば、焼成することで医薬品として多く必要とされるMgOを生成することができ、他のMg化合物の中間体としても有用である。また、難燃剤としての用途もあるため、今後は需要が高まると期待される。しかし、 Mg^{2+} が高濃度になるほど $Mg(OH)_2$ としての回収が難しいため、現状ではイオン交換膜電気透析の廃液や Mg^{2+} の濃度が低い海水そのものを原料として作られている。本研究は、 Mg^{2+} が豊富に含まれる苦汁に着目し、苦汁から Mg^{2+} の回収を目的とするものである。

製塩工程において蒸発缶から排出される苦汁は高温であり、これを冷却することでKClの回収ができる。これはKClの水に対する溶解度が低いことによる。KClを回収した後の苦汁は脱K苦汁と呼ばれ、他の金属に比べて Mg^{2+} 濃度が高い。 Mg^{2+} を含む溶液から、 $Mg(OH)_2$ として取り出す方法は、沈殿剤として石灰を添加する方法が一般的であるが、塩基性水酸化マグネシウムが沈殿するため、 $Mg(OH)_2$ の選択的な回収は困難である¹⁾。また、生成物の粒子径が小さく、ろ過、乾燥工程に時間がかかることも課題である。これらの課題を解決するために、

本研究は、脱K苦汁にNaOHを加えることで、水溶液のpH上昇を把握し、 $Mg(OH)_2$ を回収するための基礎研究を行った。実験には製塩会社に提供していただいた製塩脱K苦汁を用いている。また、比較のために市販の人工海水を用いて実験を行った。

2. 原理

$Mg(OH)_2$ のような水に対して難溶性の水酸化物を沈殿させるためには、過飽和を保持しながら水溶液のpHを溶解度積より算出できるpH以上に設定する必要がある。 $Mg(OH)_2$ の溶解度積($K_{sp,Mg(OH)_2}$)の算出方法を式(1)に示す。

$$K_{sp,Mg(OH)_2} = [Mg^{2+}](2[OH^-])^2 \quad (1)$$

$K_{sp,Mg(OH)_2}$ は 1.2×10^{-11} とした²⁾。 $Mg(OH)_2$ の飽和水溶液を想定すると、 OH^- から H^+ を算出してpHを求めると、pHが10.5以上の時に $Mg(OH)_2$ は沈殿する。さらに、水溶液中に Mg^{2+} が豊富に溶存しており、 Mg^{2+} が飽和濃度以上であれば共通イオン効果が生じると推測される。共通イオン効果とは、構成する物質の一方が飽和濃度以上に溶存している(本実験系では Mg^{2+})時に、他方の成分の溶解度が減少する現象で、 Mg^{2+} 濃度が高くなるにつれて $Mg(OH)_2$ が沈殿する理論pHは10.5よりも小さくなることが考えられる。

3. 実験方法

Mg^{2+} の供給源には人工海水及び脱K苦汁を使用した。人工海水はMARINE ART SF-1を所定量の純水で希釈して使用した。脱K苦汁と人工海水中の Mg^{2+} および Cl^- の溶存量を表1に示す。沈殿剤はNaOH(> 97%, 関東化学株式会社)を使用した。

初めに、内容積が50 cm³の試験管に人工海水と脱K苦汁を所定の体積比でそれぞれ50 cm³調製した。その後、試験管を1分間振とうしてからNaOHの固体を1粒(84.4 ± 5 mg)添加して、5時間静置後、試験管を1分間振とうしてからpHを測定した。

表1 原料中の Mg^{2+} および Cl^- の溶存量

原料	Mg^{2+} g/dm ³	Cl^- g/dm ³
脱K苦汁	50.3	247.6
人工海水	1.02	35.9

New Strategy about the Application and the Evaluation of Property
for Bittern discharged in Salt Manufacturing Process
－ Utilization of the Unused Resource －

Akira KUBO, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

4. 結果および考察

図1に各原料へNaOHを添加する前後のpH変化および式(1)を用いて算出した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が沈殿する理論pHをそれぞれ示す。NaOHを添加する前のpHが人工海水は8.36, 脱K苦汁は5.83であり, 脱K苦汁の濃度が増加するにつれてpHは減少することがわかる。さらに, NaOHを添加した後のpHは, 脱K苦汁の濃度が増加するにつれて減少することがわかった。 Mg^{2+} は, 水溶液中で Cl^- とキレートを形成していることが推測される²⁾。そのため, 人工海水の濃度増加に伴い, 反応後のpHが増加したのは, 脱K苦汁を人工海水で希釈することにより, 原料中の Cl^- 溶存量が減少したため, NaOHを添加した時に OH^- との反応が起こりやすくなりpHは増加したと推測される。NaOHを加えた後のpHと式(1)より算出した理論pHを比較すると, 本実験系は濃度が0の時(人工海水)に反応後のpHが理論pHよりも大きくなった。一方, 原理に基づいて原料の体積を 50 cm^3 から 1000 cm^3 に増加させると, 水溶液中の Mg^{2+} 濃度が増加して理論pHが減少することが図1より確認できる。したがって, 本実験系をスケールアップし, 沈殿剤を添加して反応晶析を行うことで, 脱K苦汁を活用し未利用資源から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を選択的かつ高効率に回収することができると推測した。表1より, 脱K苦汁中の Mg^{2+} は海水よりも多く溶存していることが確認できるため, 本アプローチは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の回収量が現在のプロセスよりも増加することが期待できる。

一方, 脱K苦汁を希釈せずに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を回収するプロセスは非常に興味深いアプローチである。図2に脱K苦汁または人工海水にNaOHを一粒加えた時の様子を示す。結果より, 人工海水にNaOHを加えるとスラリー状の生成物が沈殿したのに対して脱K苦汁にNaOHを加えると, 前者とは異なる結果になった。これは, 加えたNaOHの表面は過飽和が大きく, pHが高いことが推測されるので, NaOHの表面上で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成し, 粒子径の大きな生成物が回収できる。既往の研究より, 製塩苦汁にタブレット状の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えると, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成することが報告されている⁴⁾。そのため, 現在は希釈海水に石灰乳を加えて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が製造されているが, 固体で沈殿剤を添加して $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を生成すると, 生成物の粒子径は増大し, ろ過と乾燥時間の短縮が期待できる。

本実験結果は, 脱K苦汁を希釈して $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を回収することは, 未利用資源を利用した有価資源の回収に向けた基礎データとして有用だといえる。

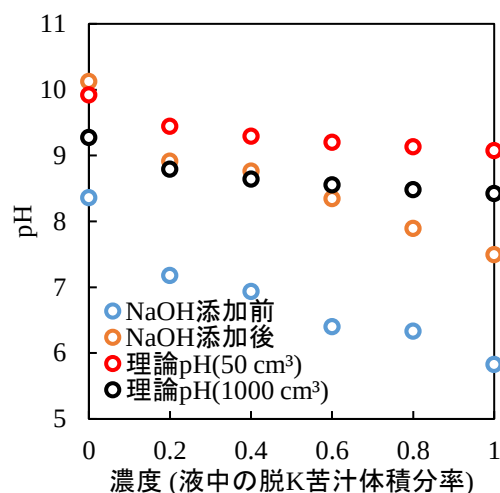


図1 各原料にNaOH添加前後のpH変化および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の理論pH



図2 製塩脱K苦汁または人工海水にNaOHを加えた時の様子 (左: 脱K苦汁, 右: 人工海水)

「参考文献」

- 1) H. Yoshizawa, "Recovery and Its Utilization of Valuable Resources dissolved in Sea Water", *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, (2018), p.207-211
- 2) 今任稔彦, 角田欣一, 「クリスチャン分析化学 I. 基礎編」, 丸善出版株式会社, (2019), p.449
- 3) Q. Yuan, Z. Lu, P. Zhang, X. Luo, X. Ren and T. D. Golden, "Study of the synthesis and crystallization kinetics of magnesium hydroxide", *Mater. Chem. Phys.*, (2015), p.734-742
- 4) S. Wada, J. Iijima and H. Takiyama, Crystallization Operation Method for Recovering Mg Resources from the Sea Water Desalination Process, *J. Chem. Eng. Jpn.*, (2015), 94-98

謝辞

本研究は公益社団法人ソルト・サイエンス研究財団の助成により行いました。また, 本実験で用いた製塩脱K苦汁はナйкаイ塩業株式会社より提供していただきました。ここに謝意を表します。