

脱カリウム苦汁からマグネシウムの分離回収に向けたプロセスの構築

日大生産工 (院)

○宇井 隼之介

日大生産工

佐藤 敏幸, 古川 茂樹

1. 緒論

海水を原料とした製塩は、まず初めにイオン交換膜電気透析法などにより NaCl を高濃度に濃縮したかん水を製造後、複数の真空蒸留缶により濃縮、濾過および乾燥の工程を経て NaCl の結晶を取り出している。本プロセスの最終工程で副生される廃液が苦汁である。苦汁は、塩の生産量の約 20%にあたる年間 30 万トンが排出されているが、豆腐作りなどの食品製造に利用される以外に活用されることがなく、大部分が希釈されて海洋へと放出されていることから環境への影響が懸念されている。

近年、苦汁に含まれている金属成分の有効利用に関する研究が注目されている。苦汁には、海水と比較をしてカリウム、マグネシウムおよびカルシウムなどの金属イオンが高濃度で含まれており、そのうち含有量が最多なカリウムは、冷却操作のみで KCl を結晶として取り出すことができることから医薬品の原料などへの利用が期待できる。

一方、カリウム除去後の脱カリウム苦汁(脱 K 苦汁)中にはマグネシウムが高濃度で含まれている。マグネシウム化合物の一つである水酸化マグネシウム[Mg(OH)₂]は、医薬品、難燃剤および排煙脱硫剤などの用途に加え、様々なマグネシウム化合物の前駆体となるため、次世代の電池としての利用が期待されている。Mg(OH)₂ は、水に対して難溶性の物質であるため過飽和の状態を保ちながらアルカリ添加による pH 操作により容易に生成が可能であるが、次世代材料としての利用にむけては、用途に合わせた Mg(OH)₂ の形状を制御できるプロセスの構築が鍵となる。

そこで本研究では、脱 K 苦汁に含まれるマグネシウムから効率よく高品質な水酸化マグネシウムの反応晶析²⁾を目的とする。具体的には、反応温度、反応時間、pH およびアルカリ濃度と添加量を操作因子として反応晶析を行い、生成される Mg(OH)₂ の純度向上および粒子形状の制御について検討した。

2. 実験方法

出発物質には、製塩会社より提供された脱 K 苦汁、実験結果の比較として苦汁と同等の組成で調製した試料(疑似苦汁 A~D)および人工海水をそれぞれ使用した。また、pH 調整剤としてアンモニア水を 5 倍希釈したもの(5D-NH₃ aq.)を使用した。

実験は、内容積 50 cm³ のメディウム瓶に 40 cm³ の各苦汁を加え、5D-NH₃ aq.を用いて pH を調製後、一定温度に設定した定温乾燥器内で任意の時間で反応晶析を行った。反応終了後、pH を測定した後に吸引ろ過により白色粉末を得た。回収した生成物については、相同定に XRD, 粒子の形状観察・粒径評価に SEM を用いてそれぞれ行った。

次に、Mg(OH)₂ の純度向上を目的として、出発物質である脱 K 苦汁に陰イオン交換樹脂を用いてイオン交換を行い、同様の条件で反応晶析を行なった。回収した生成物については、上記と同様の分析を行い、さらに FT-IR によるイオン交換前後における置換基変化の確認を行った。

また、反応晶析やイオン交換により回収した Mg(OH)₂ を用いて TG-DTA による焼成操作を行い MgO へと変化させる³⁾ことで、回収した Mg(OH)₂ の純度や結晶形状などの違いが MgO の品質におよぼす影響について調査した。

3. 結果

pH 調整剤として様々な濃度の NH₃ aq.を調整して反応晶析を行い、生成相におよぼすアルカリ溶液の添加量および pH の影響について調査した。その結果、pH 8.0~8.3, NH₃ aq.添加量 2-4 cm³ の条件において Mg(OH)₂ の生成を確認した。しかし、上記以外の条件では回収した生成物の XRD の回折ピークより、主生成物として Mg(OH)₂ が生成したが NaCl, KCl, CaCO₃ などの副生成物が確認された条件と Mg(OH)₂ が生成せず、(Mg₃(OH)₅(H₂O)₃Cl) · nH₂O や

Evaluation of crystal of Magnesium Using bittern after removing potassium ion given by the sea salt manufacturing process.

Shunosuke UI, Toshiyuki SATO, and Shigeki FURUKAWA

$m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの複塩の生成が確認された条件に分けられた。これは、pH 調整剤として用いた NH_3 aq.濃度に影響を受け、 NH_3 aq.が高濃度の条件では NH_3 aq.の添加と同時に脱 K 苦汁との界面において $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が急激な核化により生成され、それを基盤として他の不純物結晶が成長したと考えている。また、 NH_3 aq.濃度が低い場合では反応晶析の際に Mg^{2+} が優先的に反応せず、 K^+ や Ca^{2+} などと同時に反応することで、これらを含んだ副塩が生成したと考えている。同様に、各疑似苦汁および人工海水を出発物質として用いて、上記条件で反応晶析を行った結果、すべての条件において主生成物として $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成を確認した。また、イオン交換後の脱 K 苦汁を用いて反応晶析を行った。回収した生成物の XRD パターンを Fig. 1 に示す。結果より、イオン交換前の脱 K 苦汁を用いた時に見られていた 18° および 21° 付近の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 由来ではないピークがイオン交換後の脱 K 苦汁を用いた場合には消滅していたことから、反応前に出発物質となる脱 K 苦汁にイオン交換を行うことで生成する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の純度向上が可能になることが明らかになった。

次に、反応晶析により生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を用いて TG-DTA 分析を行った。その結果を Fig. 2 に示す。結果より、赤線で示した水酸化マグネシウム純物質の DTA 曲線は 161°C において発熱ピーク、 375°C および 472°C において吸熱ピークを示すのに対し、黒線で示した実験試料では 161°C において発熱ピーク、 342°C および 477°C において吸熱ピークをそれぞれ確認し、 $340\text{--}380^\circ\text{C}$ 付近の吸熱温度に差が生じたことから、XRD による相同定では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の単離を確認していたが、実際は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の他に不純物が含まれていると明らかになった。また、焼成前後の生成物の SEM 画像を Fig. 3 に示す。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ では、フレーク状の結晶が様々な角度で存在したのに対して焼成後の MgO では結晶表面に高さのばらつきは無く、大きなプレート状の結晶へ変化しているとわかった。

今後は、吸熱・発熱ピークを確認した焼成温度における副生成物の同定を行い、その生成過程を解明することで、高純度で均一な粒子形状を有する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶析条件の最適化にむけて検討を進めていく。

謝辞

実験で使用した脱 K 苦汁はナйкаイ塩業株式会社より提供していただいた。ここに謝意を表す。

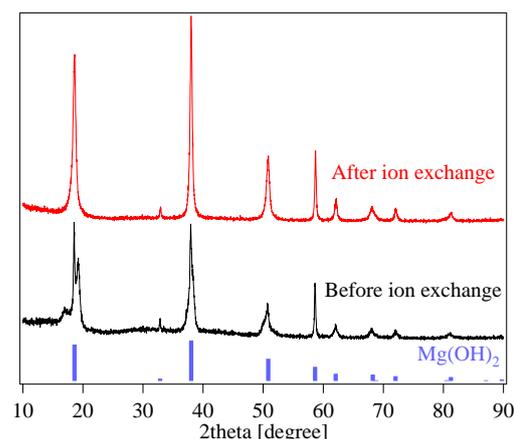


Fig.1 イオン交換前後の脱 K 苦汁を用いた反応晶析による生成物の XRD パターン

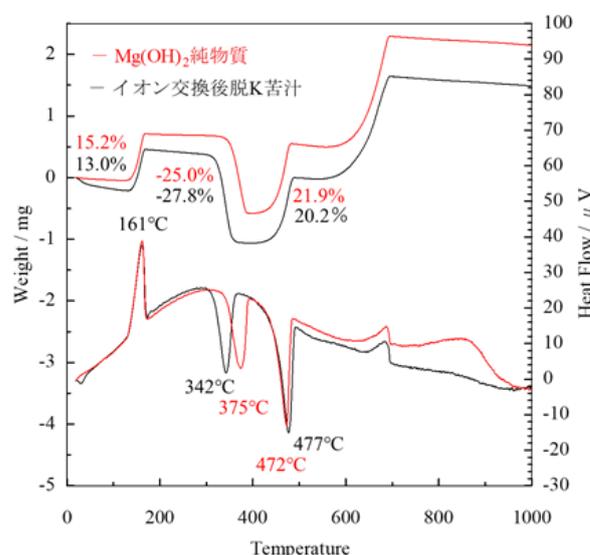


Fig.2 脱 K 苦汁より生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の TG-DTA 曲線(上: TG, 下: DTA)

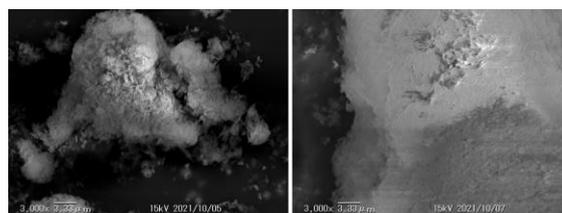


Fig.3 焼成前後における生成物の SEM 画像 (左: 焼成前 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, 右: 焼成後 $[\text{MgO}]$)

参考文献

- 1)公益財団法人塩事業センター, 海水と製塩—データブック—
- 2)室谷寛, 白崎高保, 小平博之, 日本塩学会誌, **11**, 208-212(1957)
- 3)佐藤太一, 生駒修治, 小沢房治, 中村高遠, 水酸化マグネシウムの熱分解, 石膏と石灰, **N** o.181, (1982)