

No.8804 海水中の溶存資源回収における反応晶析

柘植秀樹(慶応義塾大学理工学部)

1. 研究目的

海水中の溶存資源回収の際の反応晶析に関しては晶析理論にもとずいて検討された研究は少ない。工業的に用いられているマグネシウム塩は海水と石灰乳の反応により生成される水酸化マグネシウムを原料として製造される。本研究では、水酸化マグネシウムの生成を速度論的な立場からとらえ、その反応晶析特性に及ぼす操作因子の影響について考察した。

2. 研究方法

反応晶析装置としては連続式完全混合槽型晶析槽とみなせる直径0.1mのアクリル製攪拌槽を用いた。原料溶液としては塩化マグネシウム水溶液と水酸化カルシウム水溶液を用い、液液反応により水酸化マグネシウムを生成させた。Table 1は実験条件を示したもので、Series Iは原料を化学量論比で供給した場合、IIは原料供給比を変化させた場合、IIIは塩素イオン濃度を変化させた場合である。表中の $C_F$ 、 $C_0$ および $\theta$ は、各々原料水溶液濃度、槽内みかけ初濃度および液滞留時間である。反応液のサンプリングは液滞留時間の10倍時に行い、濾過、乾燥後、電子顕微鏡(SEM)により粒径および粒径分布を測定した。

3. 実験結果および考察

水酸化マグネシウム結晶の最大径の粒径分布を片対数グラフにプロットするとほぼ直線で近似できたので、結晶成長は $\Delta L$ 法則に従うと考え、結晶の成長速度と核発生速度を求めた。

3.1 結晶の形状係数:  $Mg(OH)_2$  結晶は一定の直径と厚さの比を有する円盤状のユニットが結合したものと考えられるので、そのユニットの数 $n_u$ に対応する結晶の体積形状係数 $f_v$ を予め計算で求めた。平均ユニット数 $\bar{n}_u$ は $OH^-$ および $Cl^-$ 濃度の増加に伴い、増加する傾向があり、両イオン濃度  $[mol/l]$  の関数として式(1)により相関できた。

$$\bar{n}_u = 7.41 [OH^-]^{0.134} [Cl^-]^{0.168} \quad (1)$$

3.2 核発生速度 $B^0$ と結晶成長速度 $G$ の関係: 液滞留時間の増加と共に $B^0$ および $G$ は減少するが、これは $\theta$ の増加と共に単位時間当たりの原料供給量が減少するためであると考えられる。また、重量基準の粒径分布が最大値を示す重量モード径 $l_m$ も $\theta$ の増加と共に減少する傾向を示す。次に、 $OH^-$ と $Cl^-$ 濃度をパラメータとしたときの $B^0$ と $G$ の間には正の相関関係がみられ、 $B^0 = kG^i$ で整理できる。ここで、指数 $i$ は $OH^-$ および $Cl^-$ 濃度の増加に伴い増加し、それらの関数として整理できた。

$$i = 2.63 [OH^-]^{0.124} [Cl^-]^{0.209} \quad (2)$$

4. 今後の課題

より広範囲な $[OH^-]$ および $[Cl^-]$ に対してデータの蓄積をはかること、また原料反応液をより海水に近い組成で行うことが必要であろう。

Table 1 実験条件

Series	Run No.	$C_F$ [mol/m <sup>3</sup> ]			$C_0$ [mol/m <sup>3</sup> ]			$\theta/100$ [s]
		MgCl <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaCl	
I	1	10.4	2.50	0	2.02	2.01	0	3 6 12 18
	2	26.0	6.04	0	4.90	4.90	0	3 6 12 18
	3	52.3	12.6	0	10.2	10.2	0	3 6 12 18
	4	78.4	18.1	0	14.7	14.7	0	3 6 12 18
II	5	110.5	12.2	0	20.7	9.92	0	3 6 12 18
	6	53.0	6.06	0	10.2	4.89	0	3 6 12 18
	7	52.3	12.6	0	10.2	10.2	0	3 6 12 18
	8	51.9	15.1	0	10.2	12.2	0	3 6 12 18
	9	51.8	18.0	0	10.2	14.5	0	3 6 12 18
III	10	52.3	12.6	0	10.2	10.2	0	3 6 12 18
	11	52.7	12.2	105.	9.88	9.88	19.7	3 6 12 18
	12	52.1	12.1	419.	9.79	9.79	78.8	3 6 12 18



## No.8804 海水中の溶存資源回収における反応晶析

柘植秀樹(慶応義塾大学理工学部)

## 1. 研究目的

海水中には多くの有用物質が溶存しており、食塩の外にマグネシウム塩や臭素が工業的に海水から製造されている。このうち、マグネシウム塩は海水と石灰乳の反応により生成される水酸化マグネシウムを原料として生成される。従って、海水から水酸化マグネシウムを回収する際には、工業的規模の反応晶析装置において生成する水酸化マグネシウム結晶を溶液から分離するのに適した粒径、形状になるように制御することが必要となる。しかしながら、この晶析現象の速度論については必ずしも明らかにされていない。既往の研究をみると、Packer<sup>2)</sup>は、回分式晶析器を用いて $Mg(OH)_2$ を沈澱させ、最終的な結晶径や成長速度に関し検討している。また、Dabir<sup>1)</sup>は、硬水の軟水化プロセスで、連続晶析による $Mg(OH)_2$ の沈澱について研究しているが、晶析装置設計という点に関しては不明な点が多い。

本研究では、実用晶析装置設計の基礎研究として、海水中に溶存するマグネシウム回収の際の反応晶析について速度論的な立場から検討した。晶析方法としては連続式完全混合槽型晶析槽(MSMPR型晶析槽)とみなせる攪拌槽を用い、海水のモデル物質としての塩化マグネシウム水溶液と水酸化カルシウム水溶液との液液反応により水酸化マグネシウムを生成させた。得られた水酸化マグネシウムの粒径および粒径分布を電子顕微鏡により測定し、結晶成長速度、および核発生速度を求め、これらの晶析速度に及ぼす原料初濃度、液滞留時間、供給原料比、および塩素イオン濃度などの操作因子の影響について検討した。

## 2. 実験装置および方法

## 2.1 実験装置

実験装置をFig. 1に示した。フィードタンク1を出た原料 $Ca(OH)_2$ 水溶液、および $MgCl_2$ 水溶液は、ポンプ2により送られ、コックで所定の流量にそれぞれ調整されロータメータ3で流量を測定された後、晶析槽4へ導かれ、反応後液出口6より流出する。液の混合攪拌は6枚平羽根タービン型攪拌翼で行った。晶析槽中にはpH電極を挿入し、pHメーター10とレコーダー11で液pHの経時変化を記録した。また、サーミスタ温度計8を挿入して反応温度を測定した。なお、反応温度を一定に保つため晶析槽は恒温槽12に浸されている。

2.2 MSMPR型晶析装置による $Mg(OH)_2$ の生成

30 lフィードタンクに蒸留水をとり十分窒素置換した後に、所定質量の $Ca(OH)_2$ を加え、良く攪拌し、さらに約半日間静置しこれを原料 $Ca(OH)_2$ 水溶液とした。この $Ca(OH)_2$ 水溶液の濃度は、フェノールフタレインを指示薬として、容量分析用N/100塩酸で滴定して求めた。

20 lフィードタンクに蒸留水をとり十分窒素置換した後に、所定質量の $MgCl_2$ を加え、良く攪拌し、さらに約半日間静置しこれを原料 $MgCl_2$ 水溶液とした。この $MgCl_2$ 水溶液の濃度は、pH約10の $NH_4Cl-NH_3$ 緩衝液によってpH調整した $MgCl_2$ 水溶液にBT(エリオクロム・ブラックT)を指示薬として、0.01 M EDTA標準溶液によって滴定して求めた。

はじめに晶析槽に蒸留水を満たし、恒温槽をセットして晶析槽内温度を所定温度とすると共に、フィードタンクおよび晶析槽内を充分窒素で置換した。次に、pH電極およびサーミスタ温度計を晶析槽に挿入し、インペラーによる攪拌を開始した。また、槽内容積を一定に保つため、コンスタントヘッドで液高を調整した。また、溶液中のCa(OH)<sub>2</sub>水溶液と空気中のCO<sub>2</sub>ガスとの反応を防ぐため、実験中はフィードタンク内にN<sub>2</sub>ガスを流し続けた。さらに、コンスタントヘッド5中にもN<sub>2</sub>ガスを吹き込み、生成粒子の沈澱を防止した。

反応は所定流量に保った原料Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液、および原料MgCl<sub>2</sub>水溶液を同時に晶析槽へ送り込み開始させた。反応中は、pHと晶析槽内温度を液滞留時間の約1/2の時間毎に測定した。反応開始時より液滞留時間の約10倍時が経過し、pHが一定になり定常状態となったことを確認した後、反応液を晶析槽より所定量サンプリングして操作を終了した。得られた反応液は直ちにミクロフィルターでろ過し、約半日間デシケーター中で減圧乾燥させてMg(OH)<sub>2</sub>を得た。

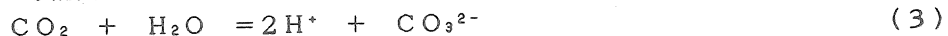
得られたろ液に7N NaOHを加え、残存しているMg<sup>2+</sup>を全て沈澱させた後、NN希釈粉末を指示薬として、0.01M EDTA標準溶液によって滴定してCa<sup>2+</sup>濃度を求めた。また、ろ液をpH約10のNH<sub>4</sub>Cl-NH<sub>3</sub>緩衝溶液によって滴定してMg<sup>2+</sup>濃度とCa<sup>2+</sup>濃度の和を求め、ろ液中のMg<sup>2+</sup>濃度を得た。

## 2. 3 反応系

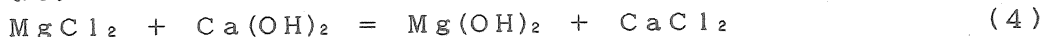
MgCl<sub>2</sub>、およびCa(OH)<sub>2</sub>は水溶液中では以下のように解離する。



また、空気中の炭酸ガスが水に溶解すると、



ここで、MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>は容易に水に溶解する。Table 1 に本反応に関連した難溶性塩の溶解度積K<sub>sp</sub>を示した。なお、pK<sub>sp</sub> = -logK<sub>sp</sub>である。表中のpK<sub>sp</sub>の値より、Mg(OH)<sub>2</sub>の溶解度が最も小さく、従ってMgCl<sub>2</sub>水溶液とCa(OH)<sub>2</sub>水溶液を混合した場合析出するのはMg(OH)<sub>2</sub>である。また、溶液中の炭酸イオンの濃度が高くなるとCaCO<sub>3</sub>が生成してしまうので空気の混入を防ぐ必要がある。従って、MgCl<sub>2</sub>とCa(OH)<sub>2</sub>の反応式は以下のようになる。



## 2. 4 実験条件

Table 2 に実験条件を示した。表中のC<sub>F</sub>、C<sub>0</sub>およびθはそれぞれ、原料水溶液濃度[mol/m<sup>3</sup>]、槽内見かけ初濃度[mol/m<sup>3</sup>]および液滞留時間[s]を示す。なお、見かけ初濃度は次式で表される。

$$C_0(i) = C_F(i) \cdot F_i / F \quad (5)$$

ここで、C<sub>0</sub>(i)はi成分の見かけ初濃度[mol/m<sup>3</sup>]、C<sub>F</sub>(i)はi成分の原料水溶液濃度[mol/m<sup>3</sup>]、F<sub>i</sub>はi成分の原料水溶液供給速度[m<sup>3</sup>/s]およびFは溶液供給速度[m<sup>3</sup>/s]である。Fについては次式が成立する。

$$F = F_{\text{MgCl}_2} + F_{\text{Ca(OH)}_2} \quad (6)$$

F<sub>MgCl<sub>2</sub></sub>はMgCl<sub>2</sub>原料水溶液供給速度[m<sup>3</sup>/s]およびF<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>はCa(OH)<sub>2</sub>原料水溶液供給速度[m<sup>3</sup>/s]である。



Series I では、原料  $MgCl_2$  水溶液、および  $Ca(OH)_2$  水溶液を化学量論比で供給し、その見かけ初濃度  $C_0$  の影響を調べた。Series II では原料  $MgCl_2$  水溶液および  $Ca(OH)_2$  水溶液の原料供給比の影響を調べた。Series III では原料  $MgCl_2$  水溶液および  $Ca(OH)_2$  水溶液を化学量論比で供給し、さらに  $MgCl_2$  水溶液に  $NaCl$  を添加して塩素イオンの濃度変化の影響を調べた。

## 2. 5 X線回折

Run 3, 6, 9 および 12 の  $\theta = 1200$  [s] の実験で得られた結晶粉末をそれぞれよく乾燥させた後に試料ホルダーに取り付け、Table 3 に示した条件でX線回折を行った。

## 2. 6 電子顕微鏡による $Mg(OH)_2$ の結晶形状、粒径分布および形状係数の測定

MSMPR型晶析装置で生成した  $Mg(OH)_2$  結晶の形状を観察し、粒径分布(CSD)を測定するため、走査型電子顕微鏡(SEM)を使用した。粒径分布は、Fig. 2に示すようにSEM写真上の各粒子の最大径をデジタイザーで約300個の粒子について測定し求めた。 $Mg(OH)_2$  結晶はFig. 3に示す円盤状のユニットが結合したと見られる形をしていた。この  $Mg(OH)_2$  結晶を構成する基本ユニットはFig. 4に示すような球の中心を含むように切りだした円盤であると考えられる。

そこで、結晶ユニットの直径  $L$  と厚さ  $D$  の比をデジタイザーで約50個の粒子について測定し平均値を求め、 $L$  と  $D$  との比はほぼ一定値 6.4 をとると仮定できるので、以下の計算では  $L/D = 6.4$  の値を用いた。

ユニットが結合している数をユニット数  $n_u$  とすると、ユニット数  $n_u$  が 1~3 の値を取るときの結晶の形を Fig. 5 に示した。このような形状の結晶体積を計算し、ユニット数  $n_u$  に対する結晶の形状係数  $f_v$  を求め、Fig. 6 に示した。さらに、この結晶のユニット数  $n_u$  を約 100 個の粒子について測定し平均ユニット数  $\bar{n}_u$  を求めた。

## 2. 7 MSMPR型晶析装置による結晶生成に関する理論<sup>3)</sup>

MSMPR型晶析装置では結晶の排出速度と溶液の排出速度が等しいので、槽内に存在する結晶のうち粒径  $L - (1/2)dL$  と  $L + (1/2)dL$  との間に存在する結晶数  $N(L)dL$  は、式(7)で表される。

$$\begin{aligned} N(L)dL &= F' dt \cdot \exp(-Ft/V) \\ &= F' dt \cdot \exp(-(L-l_0)/G\theta) \end{aligned} \quad (7)$$

ここで、 $F'$ 、 $F$ 、 $t$ 、 $V$ 、 $l_0$ 、 $G$  および  $\theta$  はそれぞれ、種晶供給速度 [number/s]、溶液供給速度 [ $m^3/s$ ]、時間 [s]、晶析槽体積 [ $m^3$ ]、種晶粒径 [m]、成長速度 [ $m/s$ ] および液滞留時間 [s] を表す。従って、結晶の個数密度関数  $N(L)$  [number/m] は、次式となる。

$$N(L) = (F'/G) \exp(-(L-l_0)/G\theta) \quad (8)$$

重量基準の粒径分布関数  $W(L)$  [ $kg/m$ ] が最大となる粒径(重量モード径)を  $l_m$  とすると、 $l_m$  は次式で表される。

$$l_m = 3G\theta \quad (9)$$

種晶無添加の場合、 $F'$  は晶析槽内での結晶核の生成速度に相当し、 $l_0 = 0$  である。従って式(

8) は次のように表される。

$$N(L) = (F' / G) \exp(-L / G\theta) \quad (10)$$

Fig. 7はMg(OH)<sub>2</sub>結晶の粒子数nと粒径Lを片対数紙にプロットした粒径分布を示したものである。この関係が直線近似できることより、「幾何学的に相似な同一の物質の結晶は同一線速度で成長する」としたΔL法則が適用できる。また、完全混合槽と仮定しているため、核発生速度B<sup>0</sup> [number/m<sup>3</sup>·s] および結晶成長速度G [m/s] は次式で表される。

$$B^0 = 9P_r / 2\rho_c V_f v l m^3 \quad (11)$$

$$G = l_m / 3\theta \quad (12)$$

ここで、式(11)中の結晶生産速度P<sub>r</sub> [kg/s] はマグネシウムイオンの物質収支より次式で求められる。

$$P_r = M(C_0(Mg^{2+}) - C(Mg^{2+}))F \quad (13)$$

ここで、Mは水酸化マグネシウムの分子量[kg]、C<sub>0</sub>(Mg<sup>2+</sup>)はMg<sup>2+</sup>の見かけ初濃度[mol/m<sup>3</sup>]、C(Mg<sup>2+</sup>)は槽内Mg<sup>2+</sup>濃度[mol/m<sup>3</sup>]およびFは溶液供給速度[m<sup>3</sup>/s]を表す。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 反応中の槽内pHの変化

Figs. 8-1, -2は、槽内pHを液滞留時間θをパラメータとして時間tに対して示した代表的な図で、Fig. 8-1は化学量論比で原料を供給した場合、Fig. 8-2はMgCl<sub>2</sub>過剰の場合である。図より、各θに対してはほぼ5θでpHが一定となり定常状態となっていると見なせる。このpHの一定値をpH<sub>s</sub>とする。

#### 3. 2 Mg(OH)<sub>2</sub>結晶のX線回折

得られたMg(OH)<sub>2</sub>結晶の代表的なものについてX線回折を行い、その結果をFig. 9に示した。この図はRun 6で液滞留時間θ=1200[s]の試料の測定結果で、図中のθは回折角である。

粉末X線回折法の結果より、結晶はMg(OH)<sub>2</sub>であることが確認された。また、不純物としてCaCO<sub>3</sub>が認められたが、これはろ過時および乾燥時に生成したものと考えられる。

#### 3. 3 結晶の電子顕微鏡写真

得られたMg(OH)<sub>2</sub>結晶の代表的な電子顕微鏡写真をFigs. 10-1, 2および3に示した。

Fig. 10-1は、Series Iの写真で、(a), (b), (c), (d)の順に初濃度が増加している。写真より、初濃度の増加に伴い、ユニット数n<sub>u</sub>も増加する傾向がある。

Fig. 10-2は、Series IIの写真で、(a), (b), (c), (d), (e)の順に定常状態におけるpH<sub>s</sub>が増加、すなわちOH<sup>-</sup>濃度が増加している。写真より、OH<sup>-</sup>濃度の増加に伴い、ユニット数n<sub>u</sub>も増加する傾向があることがわかる。

Fig. 10-3は、Series IIIの写真で、(a), (b), (c)の順にCl<sup>-</sup>濃度が増加している。Cl<sup>-</sup>濃度の増加に伴い、ユニット数n<sub>u</sub>も増加する傾向があることが認められる。

### 3. 4 結晶形状に及ぼす操作条件の影響

Mg(OH)<sub>2</sub>結晶の基本ユニットが結合している数であるユニット数 $\bar{n}_u$ は $\theta$ に対してはほぼ一定であったが、OH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度の増加と共に $\bar{n}_u$ は増加する傾向を示した。 $\bar{n}_u$ とOH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度との間には相関関係がみられたので、2変数最少2乗法によりFig. 11に示すように式(14)によりほぼ±15%で相関できた。

$$\bar{n}_u = 7.41 [\text{OH}^-]^{0.134} [\text{Cl}^-]^{0.168} \quad (14)$$

ここで[OH<sup>-</sup>]および[Cl<sup>-</sup>]は槽内OH<sup>-</sup>およびCl<sup>-</sup>濃度[mol/m<sup>3</sup>]である。

Mg(OH)<sub>2</sub>の結晶構造はCdI<sub>2</sub>型であるので、 $n_u=1$ の結晶がMg(OH)<sub>2</sub>結晶の基本的な形であると考えられる。従ってこの相関式は、OH<sup>-</sup>およびCl<sup>-</sup>が溶液中に多く存在するほど生成した結晶核の表面が不規則に成長することを示していると考えられる。

### 3. 5 形状係数の決定

3. 4で述べたように平均ユニット数 $\bar{n}_u$ はOH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度の関数であるので、形状係数は以下のように決定した。

各Runでの平均pH<sub>s</sub>を求め、[OH<sup>-</sup>]および[Cl<sup>-</sup>]の平均値を算出し、この平均値を用いて式(14)より $\bar{n}_u$ を求めた。ついで、得られた $\bar{n}_u$ の計算値に対応する形状係数 $f_v$ をFig. 6に示した $f_v$  vs.  $n_u$ のグラフから読み取り、各Runに対する平均形状係数とした。得られた $f_v$ の値をTable 4に示した。表中の $\bar{n}_u \text{ exp}$ および $\bar{n}_u \text{ cal}$ はそれぞれ、 $\bar{n}_u$ の測定値および計算値である。なお、核発生速度 $B^0$ は式(11)に $f_v$ を代入して計算した。

### 3. 6 重量モード径、結晶成長速度および核発生速度に及ぼす液滞留時間の影響

Fig. 12は懸濁密度 $M_T$ と液滞留時間 $\theta$ との関係を両対数紙に示したもので、原料初濃度の増加に伴い $M_T$ は増加するが、 $\theta$ の変化に対する $M_T$ の変化はほとんど無く、初濃度が大きい範囲(Run 3~5, 7~12)では $M_T$ はほぼ一定である。しかし、初濃度が小さくなると $M_T$ の $\theta$ 依存性が大きくなる傾向がある。これは溶液濃度の低下にともない反応時間の影響が大きくなるためと考えられる。

Fig. 13は重量モード径 $l_n$ と液滞留時間 $\theta$ との関係を両対数紙に示したもので、 $\theta$ の増加に伴い、 $l_n$ は減少する傾向を示すが、絶対値の変化は余り大きくない。また、 $l_n$ と $\theta$ との関係は直線となることから式(15)で整理できる。

$$l_n = k_1 \theta^{\alpha_1} \quad (15)$$

ここで、 $\alpha_1$ の値は総て負でSeriesにより異なった。

Table 5には $\alpha_1$ の値を各Runについて示した。Series Iは化学量論比で原料を供給した実験であるが、このシリーズでの $\alpha_1$ は $\alpha_1 = -0.146$ でほぼ一定であった。また、OH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度の増加に伴い、 $l_n$ と $\theta$ との関係を示す直線の傾きの絶対値 $|\alpha_1|$ が小さくなる傾向がみられた。これは、これらのアニオンの増加に伴い、 $\theta$ の変化に対する $l_n$ の変化が小さくなることを示している。なお、Series Iで $\alpha_1$ がほぼ一定になったのは、アニオン濃度の範囲が小さかったためであると考えられる。

Fig. 14は結晶成長速度 $G$ と液滞留時間 $\theta$ との関係を両対数紙に表したもので、 $\theta$ の増加に伴い $G$ は減少した。また、 $G$ と $\theta$ との関係は直線となることから式(16)で整理できる。

$$G = k_g \theta^{\alpha_g} \quad (16)$$

Table 5 に各Runの $\alpha_g$ の値を示したが、Series I では $\alpha_g$ は-1.145でほぼ一定である。Series II およびSeries III ではOH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度の増加に伴い、Gと $\theta$ との関係を示す直線の傾きの絶対値 $|\alpha_g|$ が小さくなり、1に近づく傾向がみられた。このことはFig. 13に示す $l_m$ と $\theta$ の関係および式(12)によっても得ることができる。なお、Series I で $\alpha_g$ がほぼ一定になったのは、 $l_m$ と $\theta$ の関係と同様に、アニオン濃度の範囲が小さかったためと考えられる。

Fig. 15は核発生速度 $B^0$ と液滞留時間 $\theta$ との関係を両対数紙に表したもので、 $\theta$ の増加に伴い $B^0$ は減少する傾向を示した。また、 $B^0$ と $\theta$ との関係は直線となることから式(17)で整理できる。

$$B^0 = k_b \theta^{\alpha_b} \quad (17)$$

ここで、 $\alpha_b$ の値は総て負でSeriesにより異なる。Table 5 に各Runの $\alpha_b$ の値を示した。

Series I では初濃度の増加に伴い、 $B^0$ と $\theta$ との関係を示す直線の傾きの絶対値 $|\alpha_b|$ が大きくなる傾向がみられた。これは、Fig. 12で述べた $M_T$ と $\theta$ の関係の考察より、初濃度の増加に伴い、槽内懸濁密度 $M_T$ の $\theta$ 依存性が小さくなるためである。また、Series II およびSeries IIIではOH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度の増加に伴い、 $|\alpha_b|$ が大きくなる傾向がみられた。このことは、これらのアニオンの増加に伴い $\theta$ の変化に対する $B^0$ の変化が大きくなることを示している。これは、 $l_m$ およびGに及ぼす $\theta$ の影響とは逆の傾向である。

$l_m$ 、Gおよび $B^0$ と $\theta$ の関係について総合して考えると以下ようになる。 $\theta$ の増加に伴い、単位時間当りの原料供給量が減少し、G、 $B^0$ とも減少する。重量モード径 $l_m$ の $\theta$ 依存性もGおよび $B^0$ の $\theta$ 依存性と同様の傾向を示したが、絶対値の変化は余り大きくなかった。これは、 $\theta$ の増加に伴いGが減少するために $\theta$ の影響が小さくなったものと考えられる。なお、 $\theta$ の増加に伴い $l_m$ が若干減少したのは $\theta$ 増加の効果よりもG減少の効果が大きかったためと思われる。

また、OH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度の増加に伴い、 $l_m$ およびGの $\theta$ 依存性は小さくなり、 $B^0$ の $\theta$ 依存性は大きくなったが、この原因としてはMg(OH)<sub>2</sub>の過飽和度がOH<sup>-</sup>濃度およびCl<sup>-</sup>濃度の変化により影響を受けたためと考えられる。

### 3. 7 核発生速度と結晶成長速度との関係

Fig. 16は核発生速度 $B^0$ と結晶成長速度Gとの関係を両対数紙に表したものである。図中の実線は各Runごとの $B^0$ とGの関係を表し、 $B^0$ とGの間には正の相関関係がみられ式(18)で整理できる。

$$B^0 = k G^i \quad (18)$$

ここで、 $i$ はkinetic orderである。図より求めた各Runの $i$ の値をTable 6に示した。

Fig. 16中の破線は、化学量論比で原料を供給した場合(Series I)、また、一点鎖線は、片方の原料が過剰の場合(Series II)、およびNaClを添加した場合(Series III)の $B^0$ とGとの関係を $\theta$ パラメータで表したものである。

化学量論比で原料を供給した場合の $B^0$ 、Gおよび $\theta$ の関係は、2変数最少2乗法近似によりほぼ $\pm 15\%$ で近似でき、式(19)を得た。

$$B^0 = 3.98 \cdot 10^{76} G^{10.1} \theta^{11.0} \quad (19)$$

また、片方の原料が過剰な場合、およびNaClを添加した場合の $B^0$ 、 $G$ および $\theta$ の関係は、 $M_T$ がほぼ等しくFig. 16で一点鎖線によく乗っているRun 3, 8, 9, 11および12のデータについて2変数最少2乗法によりほぼ±10%で近似でき、式(20)を得た。

$$B^0 = 5.79 \cdot 10^3 G^{-1.02} \theta^{-2.69} \quad (20)$$

ここで、式(19)および(20)を比較すると、 $G$ および $\theta$ の指数の差が大きい。これは式(20)が適用できるデータは $M_T$ がほぼ一定であるのに対し、式(19)が適用できるデータは $M_T$ の変化域が大きいことが原因であると考えられる。

一方、物質収支により誘導される $B^0$ と $G$ の関係は式(21)で表される。

$$B^0 = (1/6 f v \rho_0) M_T \theta^{-4} G^{-3} \quad (21)$$

上式より、 $B^0$ は $M_T$ 、 $\theta$ および $G$ の指数の積として整理できる。化学量論比で原料を供給する場合、すなわち $M_T$ の変化域が大きい場合、 $B^0$ と $G$ の関係を $\theta$ パラメータで表すには、 $M_T$ を $\theta$ および $G$ の関数として整理する必要がある。本研究では未だこの関係は明かでないが、今後のデータの蓄積が必要と思われる。

一方、片方の原料を過剰に加えた場合とNaClを添加した場合の $B^0$ 、 $G$ および $\theta$ の関係が $M_T$ がほぼ一定であることより同じ式で整理できるということは、NaClの添加が原料過剰供給と同一の効果を及ぼすことを示している。これは、3.6でも述べたように $Mg(OH)_2$ の過飽和度が $H^+$ 濃度および $Cl^-$ 濃度の変化により影響を受けるためと考えられる。

### 3.8 kinetic order $i$ に及ぼす操作条件の影響

$i$ は $OH^-$ 濃度および $Cl^-$ 濃度の増加に伴い、増加する傾向がある。そこで2変数最少2乗法により $i$ を $[OH^-]$ と $[Cl^-]$ の関数としてFig. 17に示したように±10%で相関でき、式(22)を得た。

$$i = 2.63 [OH^-]^{0.124} [Cl^-]^{0.209} \quad (22)$$

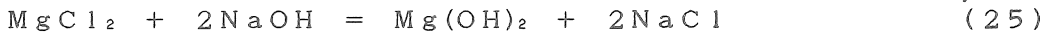
ここで、 $[OH^-]$ および $[Cl^-]$ の単位は $[mol/l]$ である。なお、 $i$ をイオン強度 $\mu$   $[mol/l]$ および全アニオン濃度 $C_{tot}$   $[mol/l]$ で相関することも試みたが、イオン強度 $\mu$ あるいは全アニオン濃度 $C_{tot}$ のみで $i$ を相関することはできなかった。なお、ここで用いたイオン強度 $\mu$ および全アニオン濃度 $C_{tot}$ は式(23)および(24)により求めた。

$$\mu = (4 [Mg^{2+}] + 4 [Ca^{2+}] + [Na^+] + [OH^-] + [Cl^-]) / 2 \quad (23)$$

$$C_{tot} = [OH^-] + [Cl^-] \quad (24)$$

ここで、 $[Mg^{2+}]$ 、 $[Ca^{2+}]$ 、 $[Na^+]$ 、 $[OH^-]$ および $[Cl^-]$ の単位は $[mol/l]$ である。

Dabirら<sup>1)</sup>は式(25)で示される反応系での $Mg(OH)_2$ の反応晶析に関し、 $i$ が $OH^-$ 濃度で整理できることを示し、式(26)を提出している。



$$i = 8100 [OH^-] - 0.43 \quad (26)$$

Fig. 18は $i$ と $[OH^-]$ をプロットしたもので、本実験結果とDabirら<sup>1)</sup>の結果が示してある。Dabirら<sup>1)</sup>が提出した $i$ の値は本実験結果よりも大きい、この原因としては以下のことが考えられる。

- ① Dabirらはアルカリとして溶解度の大きいNaOHを用いており、比較的溶解度が小さい $Ca(OH)_2$ を用いた本実験とは反応系が異なる、
- ② Dabirらの実験では見かけ初濃度が小さい。その見かけ初濃度は本実験のRun 1と同程度であるが本実験の主要な濃度の約5分の1である、
- ③ CSD解析にCoulter Counterを用いており、解析方法が異なる、
- ④

Dabirらは結晶の形状や凝集に関して考慮していない。

従って、Dabirらの結果と本実験の結果を直接比較することは困難であると思われる。

## 5. 結言

MSMPR型晶析装置を用い、 $MgCl_2$ 水溶液と $Ca(OH)_2$ 水溶液の液液反応による $Mg(OH)_2$ の反応晶析実験を行い、以下のことが明かとなった。

① 結晶の形状は反応溶液中のアニオンの濃度に対して変化し、結晶の平均ユニット数 $\bar{n}_u$ と $OH^-$ 濃度および $Cl^-$ 濃度との間には式(14)が成立する。

$$\bar{n}_u = 7.41 [OH^-]^{0.134} [Cl^-]^{0.168} \quad (14)$$

②  $\theta$ の増加に伴い、 $l_n$ 、 $G$ および $B^0$ は減少する傾向を示し、式(15)、(16)、(17)で整理できた。

$$l_n = k_1 \theta^{\alpha_1} \quad (15)$$

$$G = k_0 \theta^{\alpha_0} \quad (16)$$

$$B^0 = k_0 \theta^{\alpha_0} \quad (17)$$

また、 $OH^-$ 濃度および $Cl^-$ 濃度の増加に伴い、 $l_n$ および $G$ の $\theta$ 依存性は小さくなり、 $B^0$ の $\theta$ 依存性は大きくなった。このように、 $OH^-$ 濃度および $Cl^-$ 濃度の変化が重量モード径 $l_n$ 、結晶成長速度 $G$ 、核発生速度 $B^0$ の $\theta$ 依存性に影響を与えるのは、 $Mg(OH)_2$ の過飽和度が $OH^-$ 濃度および $Cl^-$ 濃度の変化により影響を受けるためと考えられる。

③ 化学量論比で原料を供給した場合の $B^0$ 、 $G$ および $\theta$ の関係は、式(19)で相関できた。

$$B^0 = 3.98 \cdot 10^{76} G^{10.1} \theta^{11.0} \quad (19)$$

また、片方の原料が過剰な場合、および $NaCl$ を添加した場合の $B^0$ と $G$ と $\theta$ の関係は式(20)で相関できた。

$$B^0 = 5.79 \cdot 10^3 G^{-1.02} \theta^{-2.69} \quad (20)$$

式(20)では $M_T$ はほぼ一定であるが、原料を過剰に加えた場合と $NaCl$ を添加した場合の $B^0$ 、 $G$ および $\theta$ の関係が同じ式で整理できるので、 $NaCl$ の添加が原料過剰供給と同一の効果を及ぼすことが明らかになった。

④  $[OH^-]$ 、 $[Cl^-]$ をパラメータとした場合の $B^0$ と $G$ の間には正の相関関係がみられ式(18)で整理できた。

$$B^0 = k G^i \quad (18)$$

ここで $G$ の指数であるkinetic order  $i$ は $OH^-$ 濃度および $Cl^-$ 濃度で整理でき、式(22)を得た。

$$i = 2.63 [OH^-]^{0.124} [Cl^-]^{0.200} \quad (22)$$

### [使用記号]

$B^0$	: 核発生速度	[number/m <sup>3</sup> ·s]
$C(i)$	: 成分 <i>i</i> の槽内濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_0(i)$	: 成分 <i>i</i> の見かけ初濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_F(i)$	: 成分 <i>i</i> の原料水溶液濃度	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{tot}$	: 全アニオン濃度	[mol/l]
$D$	: $Mg(OH)_2$ 結晶ユニットの厚さ	[m]

F	: 溶液供給速度	[m <sup>3</sup> /s]
F'	: 種晶供給速度	[number/s]
f <sub>v</sub>	: 体積形状係数	[-]
$\bar{f}_v$	: 平均体積形状係数	[-]
G	: 結晶成長速度	[m/s]
i	: kinetic order	[-]
k	: 式(18)の係数	[m/s <sup>i</sup> ]
k <sub>B</sub>	: 式(17)の係数	[m/s <sup>α<sub>B</sub></sup> ]
k <sub>G</sub>	: 式(16)の係数	[m/s <sup>α<sub>G</sub></sup> ]
k <sub>i</sub>	: 式(15)の係数	[m/s <sup>α<sub>i</sub></sup> ]
L	: 結晶粒径	[m]
l <sub>θ</sub>	: 種晶粒径	[m]
l <sub>n</sub>	: 重量モード径	[m]
M	: 分子量	[kg]
M <sub>T</sub>	: 槽内懸濁密度	[kg/m <sup>3</sup> ]
N(L)	: 個数密度関数	[number/m]
n <sub>v</sub>	: ユニット数	[number]
$\bar{n}_v$	: 平均ユニット数	[number]
pH	: 反応槽内pH	[-]
pH <sub>s</sub>	: 反応槽内定常pH	[-]
P <sub>r</sub>	: 結晶生産速度	[kg/s]
t	: 時間	[s]
V	: 晶析槽容積	[m <sup>3</sup> ]
W(L)	: 重量基準の粒径分布関数	[kg/m]
α <sub>B</sub>	: 式(17)の指数	[-]
α <sub>G</sub>	: 式(16)の指数	[-]
α <sub>i</sub>	: 式(15)の指数	[-]
θ	: (平均)液滞留時間	[s]
μ	: イオン強度	[mol/l]
ρ <sub>c</sub>	: 結晶密度	[kg/m <sup>3</sup> ]
[Ca <sup>2+</sup> ]	: 槽内カルシウムイオン濃度	[mol/l]
[Cl <sup>-</sup> ]	: 槽内塩素イオン濃度	[mol/l]
[Mg <sup>2+</sup> ]	: 槽内マグネシウムイオン濃度	[mol/l]
[Na <sup>+</sup> ]	: 槽内ナトリウムイオン濃度	[mol/l]
[OH <sup>-</sup> ]	: 槽内水酸化物イオン濃度	[mol/l]

## [引用文献]

- 1) Dabir, B., R. W. Peters and J. D. Stevens:  
Ind. Eng. Fundam., 21, 298 (1982).
- 2) Packter, A.: Crystal Res. and Technol., 20,  
329 (1985).
- 3) 城塚正、豊倉賢、杉山文彦: 化学工学, 30, 833 (1966).

Table 1 Solubility Products  $K_{sp}$

	$pK_{sp}$ [-]
Mg(OH) <sub>2</sub>	11.15
CaCO <sub>3</sub>	8.40
MgCO <sub>3</sub>	7.46
Ca(OH) <sub>2</sub>	5.26

Temperature: 25 °C

Table 2 Experimental Conditions

Series	Run No.	$C_F$ [mol/m <sup>3</sup> ]			$C_o$ [mol/m <sup>3</sup> ]			$\theta/100$ [s]
		MgCl <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaCl	
I	1	10.4	2.50	0	2.02	2.01	0	3 6 12 18
	2	26.0	6.04	0	4.90	4.90	0	3 6 12 18
	3	52.3	12.6	0	10.2	10.2	0	3 6 12 18
	4	78.4	18.1	0	14.7	14.7	0	3 6 12 18
II	5	110.5	12.2	0	20.7	9.92	0	3 6 12 18
	6	53.0	6.06	0	10.2	4.89	0	3 6 12 18
	7	52.3	12.6	0	10.2	10.2	0	3 6 12 18
	8	51.9	15.1	0	10.2	12.2	0	3 6 12 18
	9	51.8	18.0	0	10.2	14.5	0	3 6 12 18
III	10	52.3	12.6	0	10.2	10.2	0	3 6 12 18
	11	52.7	12.2	105.	9.88	9.88	19.7	3 6 12 18
	12	52.1	12.1	419.	9.79	9.79	78.8	3 6 12 18

Temperature: 25 °C

N=450rpm

Table 3 Experimental Condition

(X-Ray Diffraction)

Target	Cu
Filter	Monochro
$2\theta$	17~63°
Voltage	30kV-P
Current	15mA
Count Full Scale	800c/s
Time Constant	2s
Scanning Speed	2°/min
Chart Speed	2cm/min
Soller Slit	4deg
Receiving Slit	0.3mm



Table 4 Volume Shape Factor

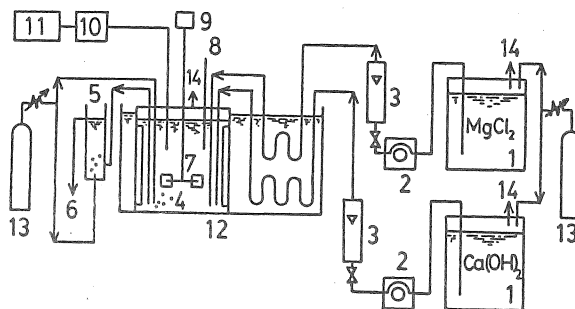
Run No.	[OH <sup>-</sup> ] [10 <sup>-3</sup> mol/l]	[Cl <sup>-</sup> ] [10 <sup>-3</sup> mol/l]	$\bar{Nu}_{exp}$	$\bar{Nu}_{calc}$	$\bar{f}_v$
1	1.20	4.00	1.28	1.19	0.141
2	1.20	9.76	1.39	1.39	0.162
3,7,10	1.20	20.5	1.58	1.57	0.173
4	1.35	29.4	1.40	1.69	0.189
5	0.141	41.3	1.21	1.33	0.156
6	0.214	20.4	1.26	1.25	0.147
8	4.37	20.4	1.82	1.86	0.205
9	7.41	20.4	1.81	2.00	0.219
11	1.48	39.5	1.85	1.80	0.200
12	1.62	98.4	2.36	2.13	0.230

Table 5  $\alpha_1, \alpha_g, \alpha_B$

Series	Run No.	[OH <sup>-</sup> ] [10 <sup>-3</sup> mol/l]	[Cl <sup>-</sup> ] [10 <sup>-3</sup> mol/l]	$\alpha_1$ [-]	$\alpha_g$ [-]	$\alpha_B$ [-]
I	1	1.20	4.00	-0.146	-1.146	-0.374
	2	1.20	9.76	-0.146	-1.146	-0.501
	3	1.20	20.5	-0.146	-1.146	-0.544
	4	1.35	29.4	-0.145	-1.145	-0.577
II	5	0.141	41.3	-0.130	-1.130	-0.503
	6	0.214	20.4	-0.138	-1.138	-0.515
	7	1.20	20.5	-0.146	-1.146	-0.544
	8	4.37	20.4	-0.107	-1.107	-0.706
	9	7.41	20.4	-0.0941	-1.094	-0.730
III	10	1.20	20.5	-0.146	-1.146	-0.544
	11	1.48	39.5	-0.0972	-1.097	-0.675
	12	1.62	98.4	-0.0925	-1.093	-0.721

Table 6 kinetic order

Series	Run No.	kinetic order i [-]
I	1	0.326
	2	0.437
	3	0.474
	4	0.504
II	5	0.445
	6	0.452
	7	0.474
	8	0.638
	9	0.667
III	10	0.474
	11	0.615
	12	0.660



- |                     |               |                             |
|---------------------|---------------|-----------------------------|
| 1 Feed tank         | 6 Liquid exit | 11 Recorder                 |
| 2 Pump              | 7 Impeller    | 12 Const. temp. bath        |
| 3 Liquid flow meter | 8 Thermometer | 13 N <sub>2</sub> -Cylinder |
| 4 Crystallizer      | 9 Motor       | 14 Gas exit                 |
| 5 Constant head     | 10 pH meter   |                             |

Fig. 1 Experimental apparatus

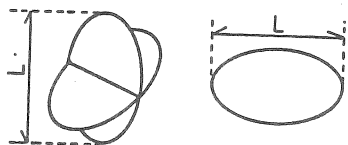


Fig. 2 Crystal size



Fig. 3 Model of Mg(OH)<sub>2</sub> crystal

Fig. 4 Base unit of crystal

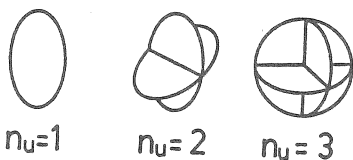


Fig. 5 Model of crystal shape

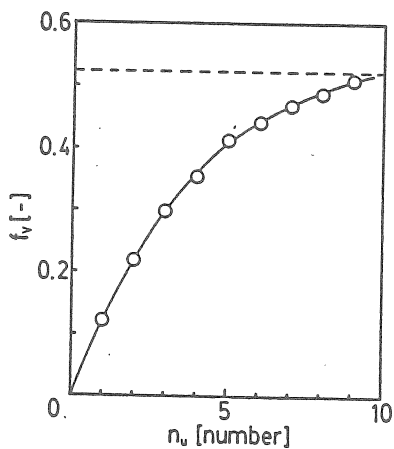


Fig. 6  $f_v$  vs.  $n_u$

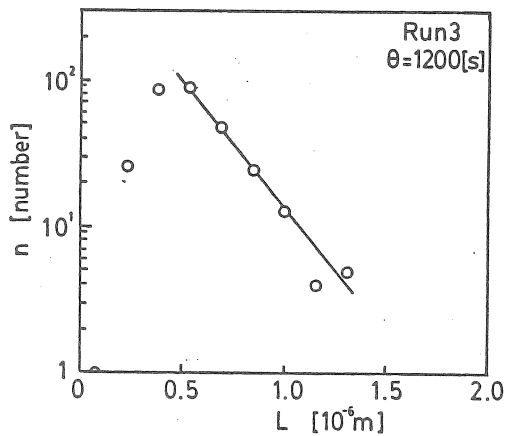


Fig. 7  $n$  vs.  $L$

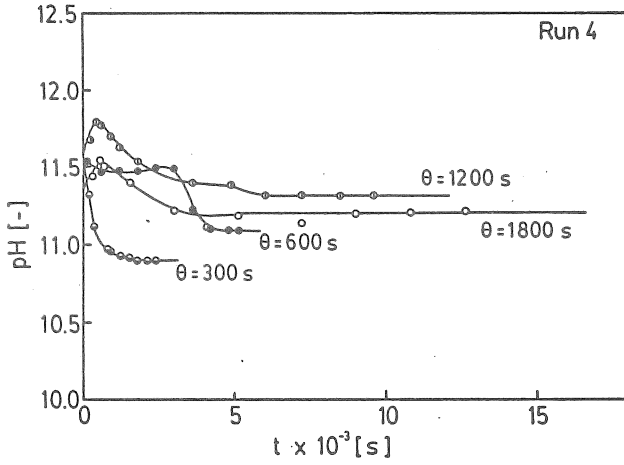


Fig. 8-1 pH vs. t

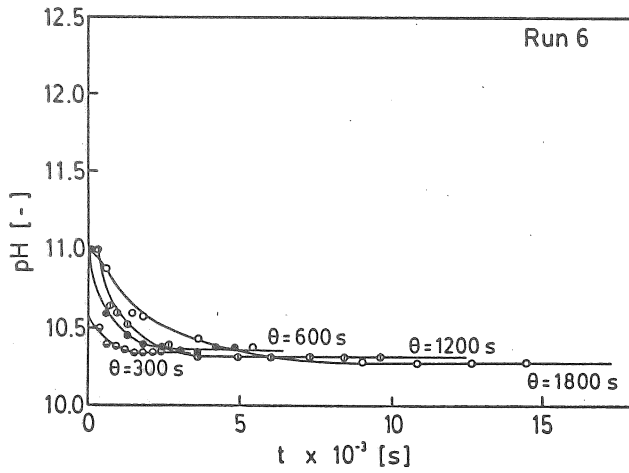


Fig. 8-2 pH vs. t

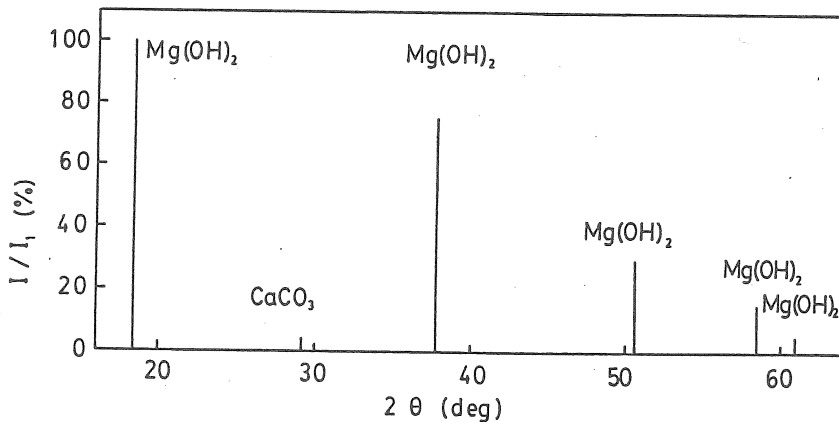
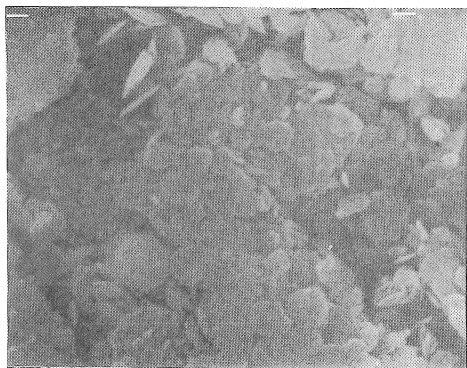
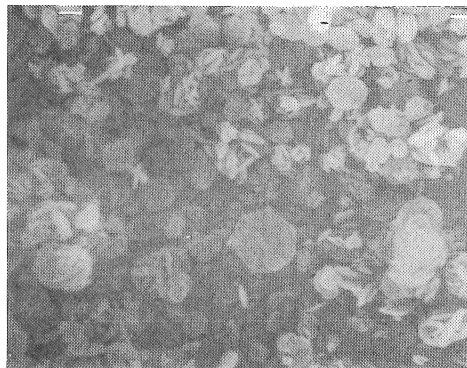


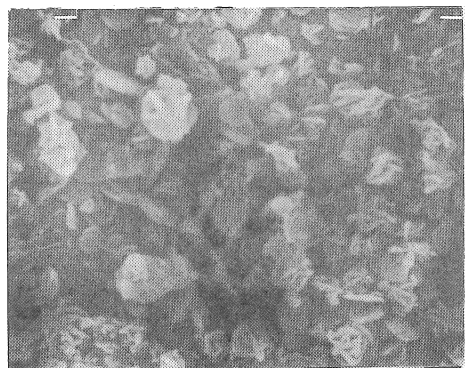
Fig. 9 X-Ray Diffraction Run6  $\theta=1200[s]$



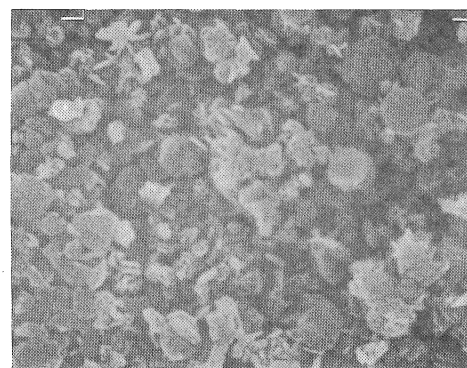
(a) Run 1



(b) Run 2



(c) Run 3

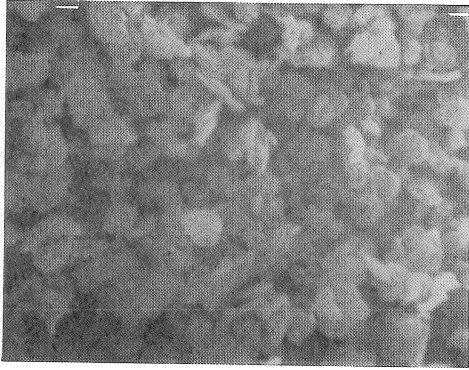


(d) Run 4

10  $\mu\text{m}$

Fig. 10-1 SEM Photograph

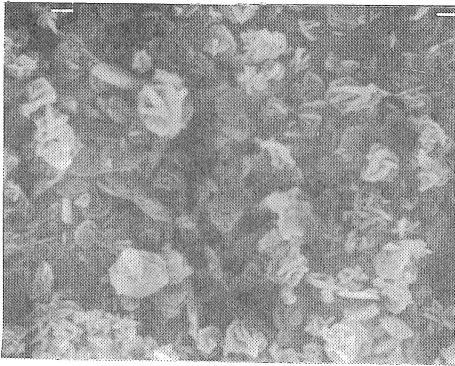
(Series I)



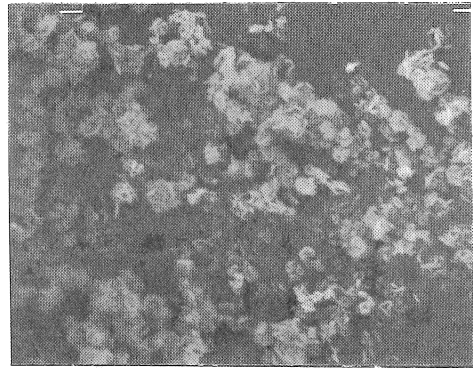
(a) Run 5



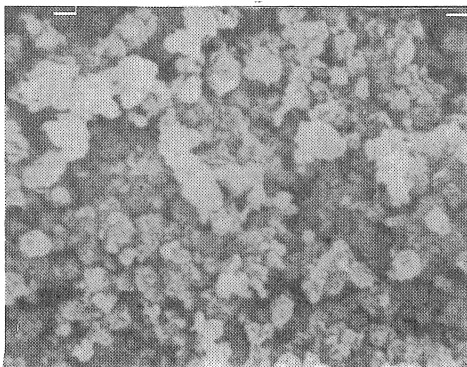
(b) Run 6



(c) Run 7



(d) Run 8



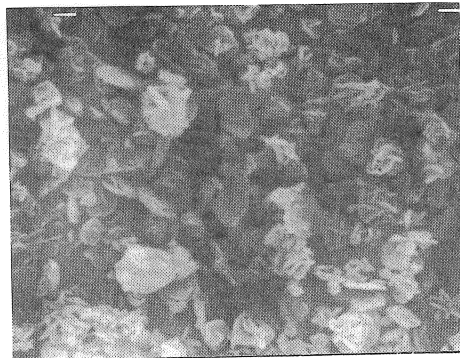
(e) Run 9



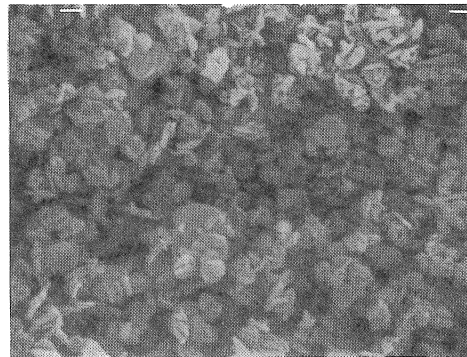
Fig. 10-2

SEM Photograph

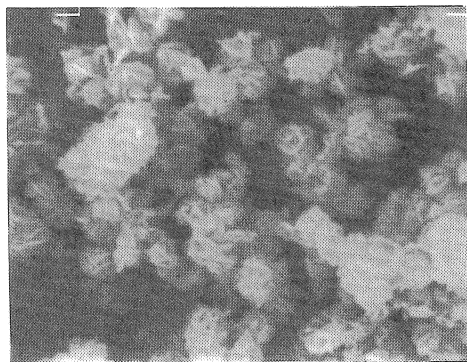
(Series II)



(a) Run 10



(b) Run 11



(c) Run 12

┌──────────────────┐  
10  $\mu$ m

Fig. 10-3 SEM Photograph  
(Series III)

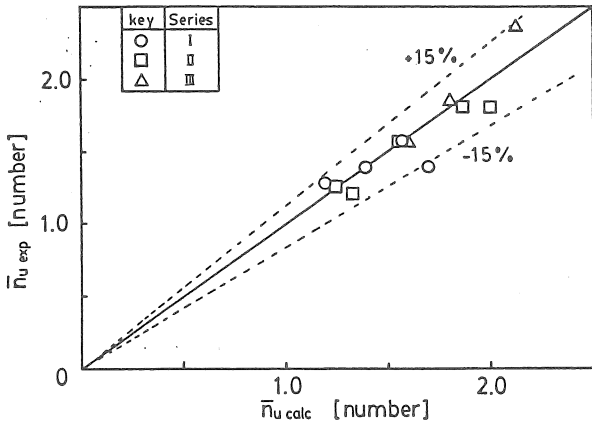


Fig. 11  $\bar{n}_u \text{ exp}$  vs.  $\bar{n}_u \text{ calc}$

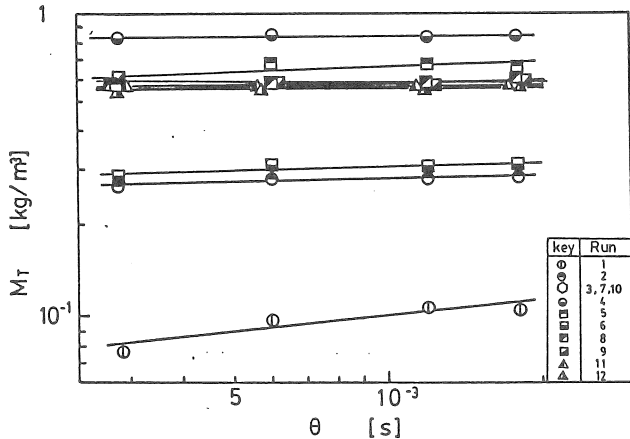


Fig. 12  $M_T$  vs.  $\theta$

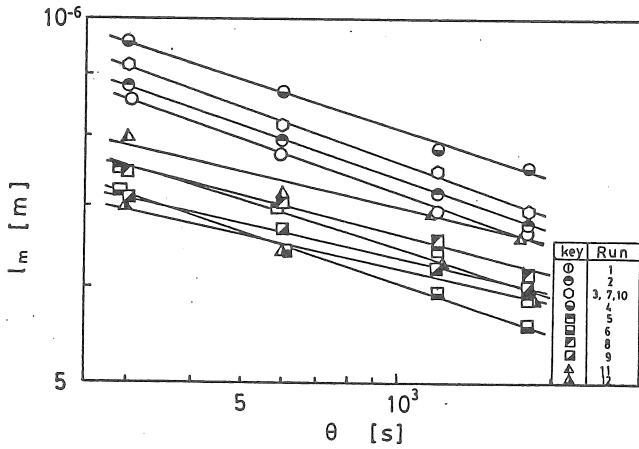


Fig. 13  $l_m$  vs.  $\theta$

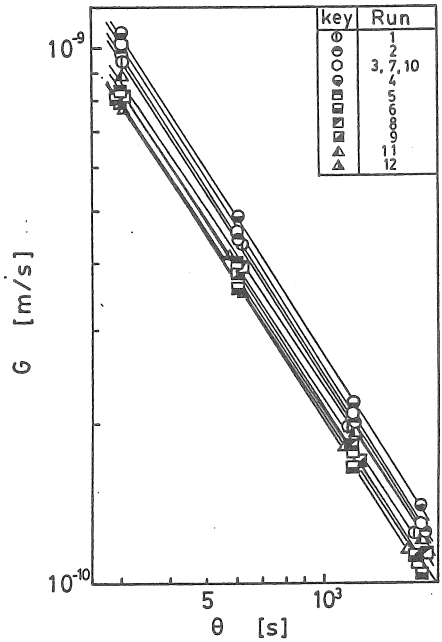


Fig. 14  $G$  vs.  $\theta$

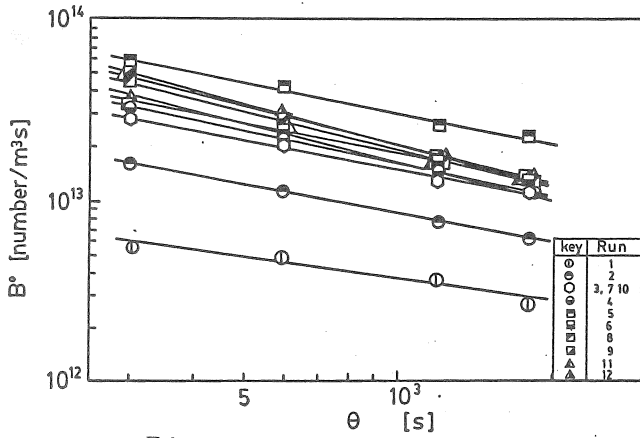


Fig. 15  $B^\circ$  vs.  $\theta$

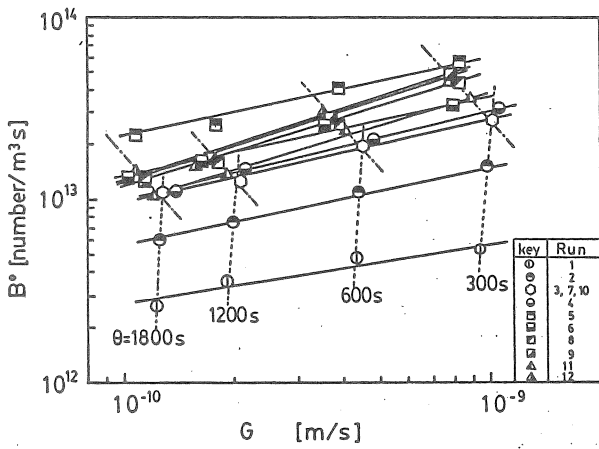


Fig. 16  $B^\circ$  vs.  $G$

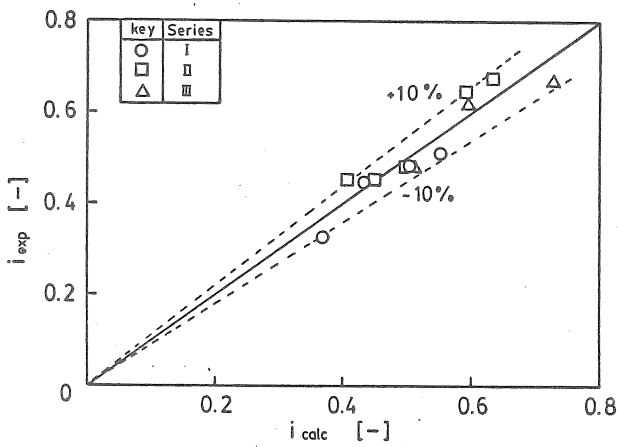


Fig. 17  $i_{exp}$  vs.  $i_{calc}$

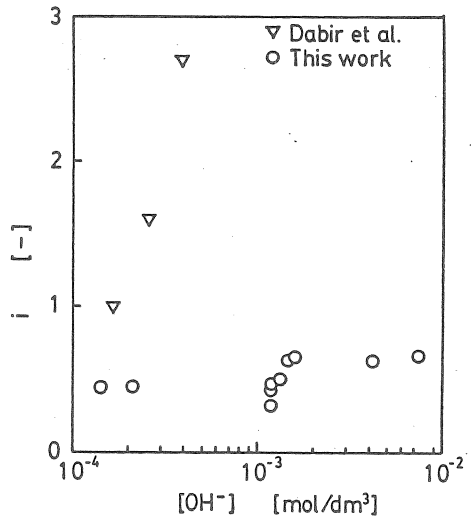


Fig. 18  $i$  vs.  $[OH^-]$