

11. 海水中の溶存資源採取における反応晶析 (No.8904)

柘植秀樹(慶応義塾大学)

1. 研究目的

海水中の溶存資源採取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、昨年度の貴財団の助成研究に引き続いて、より実際の反応条件に近い反応系での、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1ℓ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、硫酸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。この原料水溶液の混合比を変えることにより、3つのSeriesの実験を行い、原料初濃度、供給原料比および液滞留時間などの影響について検討した。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、走査型電子顕微鏡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Bransomモデルにより解析し、結晶の成長速度と核発生速度を求めた。

3.1 結晶の体積形状係数: $Mg(OH)_2$ 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 はアニオン濃度 $[mol/\ell]$ の増加に伴い増加し、(1)式により相関できた。

$$\bar{n}_u = 50.1 [OH^-]^{0.017} [Cl^-]^{0.330} [SO_4^{2-}]^{0.214} \quad (1)$$

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 θ 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。アニオン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 はアニオン濃度の増加に伴い増加し、それらの関数として次式で整理できた。

$$i = 7.46 [OH^-]^{0.161} [Cl^-]^{0.130} [SO_4^{2-}]^{0.0526} \quad (2)$$

4. 今後の課題

原料反応液をより海水に近い組成で行うこと、またより広範囲なアニオン濃度に対してデータの蓄積をはかることにより、適切な晶析操作法を明らかにしたい。

10. 海水中の溶存資源採取における反応晶析 (No.8904)

柘植 秀樹 (慶応義塾大学)

1. 研究目的

海水中に溶存している有用資源のうち、食塩、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、従来の研究では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おらず、晶析装置設計という点に関しても不明な点が多い。

昨年度の貴財団の研究助成により、海水中に溶存するマグネシウム塩採取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写真により測定し、結晶成長速度および核発生速度に及ぼす操作因子の影響について検討した。

本年度は反応系をより実際の操作条件に近づけるため、塩化マグネシウムおよび硫酸マグネシウムの混合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は昨年度と同様に電子顕微鏡写真により測定し、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、液滞留時間および供給原料比などの諸因子の影響を明らかにすることを試みた。

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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液、 MgCl_2 水溶液および MgSO_4 水溶液は、ポンプ2により送られ、ロータメータ3で流量測定後、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7で行った。晶析槽中にはpH電極を挿入し、液pHの経時変化を記録した。また、サーミスタ温度計8で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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成

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。得られた反応液はただちにマイクロフィルタで濾過し、約半日間デシケータ中で減圧乾燥させて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を得た。

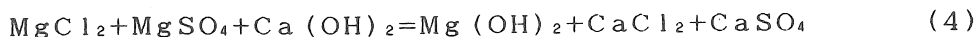
得られた滷液に7N NaOHを加え、残っている Mg^{2+} をすべて沈澱させた後、NN希釈粉末を指示薬として、0.01M EDTA標準溶液で滴定して Ca^{2+} 濃度を求めた。また、滷液をpH約10の NH_4Cl-NH_3 緩衝液によってpH調整した後、BTを指示薬として、0.01M EDTA標準溶液で滴定して Mg^{2+} 濃度と Ca^{2+} 濃度の和を求めた。そして、後者から、前者を引いて Mg^{2+} 濃度を求めた。

2.3 反応系

$Ca(OH)_2$ 、 $MgCl_2$ および $MgSO_4$ は水溶液中では以下のように解離する。



$MgCl_2$ および $MgSO_4$ と $Ca(OH)_2$ の反応式は以下ようになる。



2.4 実験条件

Table 1に実験条件を示した。表中の $C_0(i)$ は槽内見掛け初濃度で次式より求めた。

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

ここで、 $C_0(i)$: i 成分見掛け初濃度 [mol/m^3]、 $C_f(i)$: i 成分原料水溶液濃度 [mol/m^3]、 F_i : i 成分水溶液供給速度 [m^3/s]、 F : 原料水溶液供給速度 [m^3/s]である。なお、 F については溶液の密度が一定と仮定すると次式が成立する。

$$F = F_{MgCl_2} + F_{MgSO_4} + F_{Ca(OH)_2} \quad (6)$$

ここで、 F_{MgCl_2} 、 F_{MgSO_4} および $F_{Ca(OH)_2}$ は各々 $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$ および $Ca(OH)_2$ の原料水溶液供給速度 [m^3/s]である。なお、液滞留時間 θ は300, 600, 1200および1800秒と変化させた。

Series I では原料 $MgCl_2$ 水溶液および $MgSO_4$ 水溶液の槽内初濃度の和と $Ca(OH)_2$ 水溶液の槽内初濃度とが等しくなる化学量論比で供給し、原料 $MgCl_2$ 水溶液と $MgSO_4$ 水溶液の見かけ初濃度の比を変化させた。Series II では原料 $MgCl_2$ 水溶液の供給量を一定にし、 $MgSO_4$ 水溶液および $Ca(OH)_2$ 水溶液の供給量を変化させ、かつ、原料 $MgCl_2$ 水溶液および $MgSO_4$ 水溶液の槽内初濃度の和と $Ca(OH)_2$ 水溶液の槽内初濃度とが等しくなる化学量論比で供給し、化学量論比における硫酸イオン濃度の影響を調べた。Series III では原料 $MgCl_2$ 水溶液の供給量と $Ca(OH)_2$ 水溶液の供給量を一定にし、 $MgSO_4$ 水溶液の供給量を変化させ、化学量論比でない場合の硫酸イオン濃度の影響を調べた。

2.5 X線回折

RUN 3, 6および12の液滞留時間 $\theta = 1200$ sの実験で得られた結晶粉末をよく乾燥させた後に、X線回折を行い、いずれも水酸化マグネシウムであることを同定した。

2.6 走査型電子顕微鏡による粒径分布および結晶形状の測定

走査型電子顕微鏡(SEM)により生成した $Mg(OH)_2$ 結晶の形状を観察し、粒径分布(CSD)を測定した。得られたCSDの代表的な例をFig. 2に示す。CSDは写真上に投影された粒子の最大径をデジタイザーで300個について測定して求めた。また、結晶ユニットの直径 L と厚さ D との比をデジ

タイザーで約50個の粒子について測定し平均値を求めた。さらに、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

MSMPR型晶析装置内に存在する $l_1 \sim l_2$ の粒径範囲の結晶について、時間 Δt における個数収支をとると、

$$VN(l_1)G\Delta t = VN(l_2)G\Delta t + FN(\bar{l})\Delta l\Delta t \quad (7)$$

ここで V は晶析槽体積 [m^3]、 F は溶液供給速度 [m^3/s]、 $N(l_1)$ 、 $N(l_2)$ は粒径が l_1 、 l_2 の結晶の個数密度 [$No./m^3 \cdot m$]、 $N(\bar{l})$ は粒径が $l_1 \sim l_2$ の間にある結晶の平均個数密度である。

(7)式で $\Delta l \rightarrow 0$ とすると、 $N(\bar{l}) = N(l)$ と書けるので、

$$V \frac{d(N(l)G)}{dl} + FN(l) = 0 \quad (8)$$

V/F を液滞留時間 θ [s]とおくと、

$$\frac{d(N(l)G)}{dl} + \frac{N(l)}{\theta} = 0 \quad (9)$$

結晶成長が ΔL 法則に従わない場合についてはBransomら¹⁾、Randolphら²⁾のモデルが提出されているが、本研究では設計への適用が容易な次式で表されるBransomら¹⁾の式を用いる。

$$G = dl/dt = k l^b \quad (10)$$

ここで、 k 、 b は定数である。(10)式を(9)式に代入し整理すると、

$$N(l) = C l^{-b} \exp(-l^{1-b}/(1-b)k\theta) \quad (11)$$

カーブ・フィッティングにより、実測したCSDを最もよく表すように k と b を決定する。Fig. 2中に本法により計算したCSDを実線で示した。得られた k 、 b よりモード径は、

$$l_m = [(3-b)k\theta]^{1/(1-b)} \quad (12)$$

で与えられる。また、核発生速度 B^0 [$No./m^3 \cdot s$]は次式で与えられる。

$$B^0 = 9Pr/2\rho_c V f_v l_m^3 \quad (13)$$

ここで、 f_v は体積形状係数、 Pr は結晶生産速度 [kg/s]で、マグネシウムイオンの物質収支より次式で求められる。

$$Pr = M(C_0(Mg^{2+}) - C(Mg^{2+}))F \quad (14)$$

ここで、 M は $Mg(OH)_2$ の分子量 [kg]、 $C_0(Mg^{2+})$ 、 $C(Mg^{2+})$ は Mg^{2+} の見かけ初濃度と槽内濃度 [mol/m^3]を表す。

3 実験結果および考察

3.1 結晶の電子顕微鏡写真

得られた $Mg(OH)_2$ 結晶の代表的な電子顕微鏡写真をFig. 3に示した。(a)、(b)はSeries IのRun No. 1とSeries IIIのRun No. 10の写真で、 SO_4^{2-} イオン濃度の増加に伴いユニット数が増加する傾向が見られる。

3.2 結晶形状に及ぼす操作条件の影響

平均ユニット数 \bar{n}_u と $[\text{OH}^-]$, $[\text{Cl}^-]$ および $[\text{SO}_4^{2-}]$ の水素イオン、塩素イオン、および硫酸イオンの各アニオン濃度 $[\text{mol/l}]$ との間には相関関係が見られ、3変数最小2乗法により Fig. 4 に示すように次式により約 ± 10% で相関できた。

$$\bar{n}_u = 50.1 [\text{OH}^-]^{0.017} [\text{Cl}^-]^{0.330} [\text{SO}_4^{2-}]^{0.214} \quad (15)$$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結晶構造は CdI_2 型のブルサイトであるので、 $n_u = 1$ の結晶が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結晶の基本的な形であると考えられる。従って、(15) 式はアニオンが槽内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。

3.3 体積形状係数の決定

体積形状係数 f_v は次のようにして決定した。各 Run での平均アニオン濃度を求め、(15) 式を用いて \bar{n}_u を算出した。得られた \bar{n}_u に対応する形状係数 f_v を Fig. 5 に示した f_v と n_u のグラフより読み取り、各 Run に対応する平均形状係数 \bar{f}_v とし、(13) 式より核発生速度 B^0 を計算する際に用いた。

3.4 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. 6 は重量モード径 \bar{r}_m と液滞留時間 θ の関係を両対数紙に表したもので、各 Series とも \bar{r}_m は θ によらず一定値を示した。

Fig. 7 は結晶成長速度 G と液滞留時間 θ の関係を両対数紙に表したグラフで、 θ の増加に伴い G は直線的に減少した。(16) 式で示すこの直線の傾き α_G は、Table 2 に示すように槽内アニオン濃度の変化に対して殆ど変化しない。

$$G = k'_{G0} \theta^{\alpha_G} \quad (16)$$

Fig. 8 は核発生速度 B^0 と液滞留時間 θ の関係を両対数紙に表したグラフで、 θ の増加に伴い B^0 は直線的に減少した。(17) 式で示すこの直線の傾き α_{B0} は Table 2 に示すように Series により殆ど変化しない。

$$B^0 = k'_{B0} \theta^{\alpha_{B0}} \quad (17)$$

3.5 核発生速度と結晶成長速度との関係

Fig. 9 は Series I, II, III に対する核発生速度 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。各 Run ごとの B^0 と G の直線関係は (18) 式で整理し、得られた kinetic order i の値を Table 2 に示した。

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

3.6 kinetic order i に及ぼす操作条件の影響

Figs. 10, 11 および 12 に kinetic order i と槽内水酸イオン濃度、 i と槽内塩素イオン濃度および i と槽内硫酸イオン濃度の各関係を両対数紙に示した。図より、槽内アニオン濃度の増加に伴い i は増加する傾向が見られたので、3変数最小2乗法で整理し、(19) 式を得た。

$$i = 7.46 [\text{OH}^-]^{0.161} [\text{Cl}^-]^{0.130} [\text{SO}_4^{2-}]^{0.0526} \quad (19)$$

(19) 式により、Fig. 13 に示すように約 ± 5% で実験より得られた i を整理できた。

なお、Figs. 10 および 11 中の実線は、それぞれ Series III および I の槽内アニオン濃

度を(19)式に代入して計算した*i*の値を結んだものである。また、Fig. 12中の実線はSeries IIの槽内の平均水酸イオン濃度および塩素イオン濃度を一定値 ($[\text{OH}^-] \doteq 6.30 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{Cl}^-] \doteq 1.90 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$)として(19)式に代入し、計算した値を結んだものである。

Fig. 14は*i*とイオン強度 μ の関係を表したもので、 μ の増加に伴い*i*も増加し、Fig. 15に示すように(20)式により $\pm 8\%$ で相関できた。なお、イオン強度 μ は(21)式により求めた。

$$i = 1.16 \mu^{0.155} \quad (20)$$

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + 4[\text{SO}_4^{2-}] + 4[\text{Mg}^{2+}] + 4[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+]) \quad (21)$$

4 結言

MSMPR型晶析装置を用い、 MgCl_2 および MgSO_4 の混合水溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の液液反応による水酸化マグネシウムの反応晶析実験を行い、以下のことが明らかになった。

1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 結晶の形状は反応液中のアニオン濃度により変化し、結晶の基本ユニットの結合している数 \bar{n}_v は(15)式で整理できた。

$$\bar{n}_v = 50.1 [\text{OH}^-]^{0.017} [\text{Cl}^-]^{0.330} [\text{SO}_4^{2-}]^{0.214} \quad (15)$$

2) 液滞留時間 θ の増加に伴い、重量モード径 l_m は変化しないが、結晶成長速度*G*および核発生速度 B^0 は減少し、(16)、(17)式で整理できた。

$$G = k_G' \theta^{\alpha_G} \quad (16)$$

$$B^0 = k_{B0}' \theta^{\alpha_{B0}} \quad (17)$$

3) 槽内アニオン濃度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得られ、(18)式で整理できた。

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

ここで、*G*の指数であるkinetic order *i*は槽内アニオン濃度で(19)式により、また、イオン強度 μ により(20)式で整理できた。

$$i = 7.46 [\text{OH}^-]^{0.161} [\text{Cl}^-]^{0.130} [\text{SO}_4^{2-}]^{0.0526} \quad (19)$$

$$i = 1.16 \mu^{0.155} \quad (20)$$

[引用文献]

- 1) Bransom S. H., D. E. Brown and G. P. Heeley : Inst. Chem. Eng. Symposium on Ind. Crystallization, P. 26 (1969).
- 2) Randolph, A. D. and T. F. Canniy : AIChEJ., 13, 5 (1967).

[謝辞] 本研究を行うにあたり、寺田研一郎君(慶應義塾大学理工学部応用化学科)の実験的協力を得た。ここに感謝の意を表します。

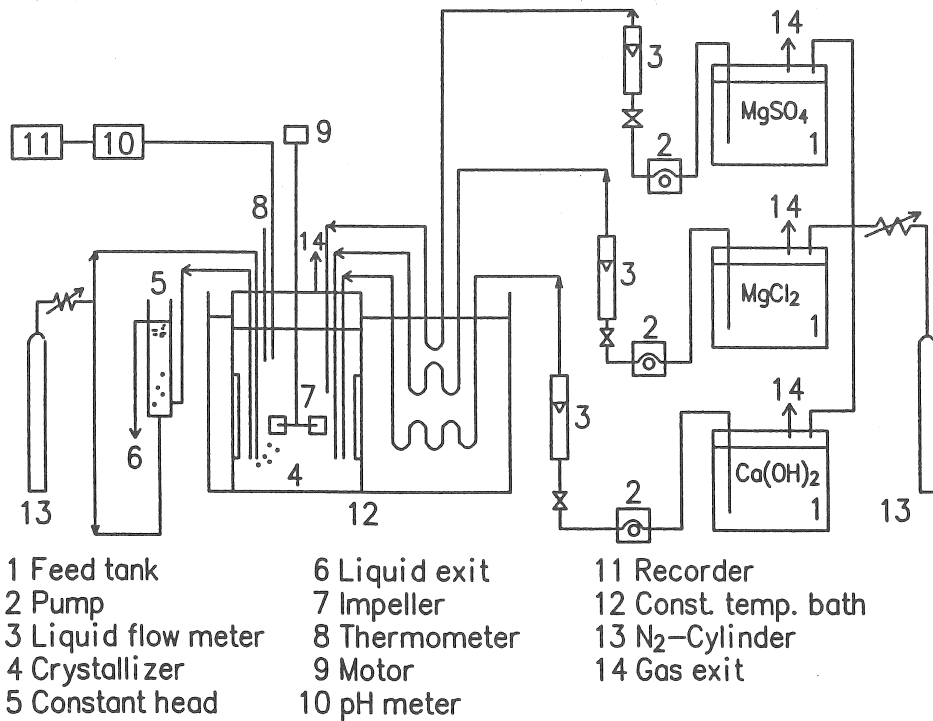


Fig.1 Experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions

Series	Run No.	C ₀ Imol/m ³ l		
		MgCl ₂	MgSO ₄	Ca(OH) ₂
I	1	9.56	0.503	10.1
	2	8.59	0.954	9.54
	3	6.83	2.93	9.75
	4	4.85	4.85	9.69
II	5	8.80	0.880	9.68
	6	9.99	3.01	13.0
	7	9.52	4.76	14.3
	8	9.57	6.70	16.3
	9	9.56	8.60	18.2
III	10	9.68	0.968	9.68
	11	9.67	2.90	9.67
	12	9.79	4.90	9.79
	13	9.95	6.96	9.95
	14	9.67	9.67	9.67

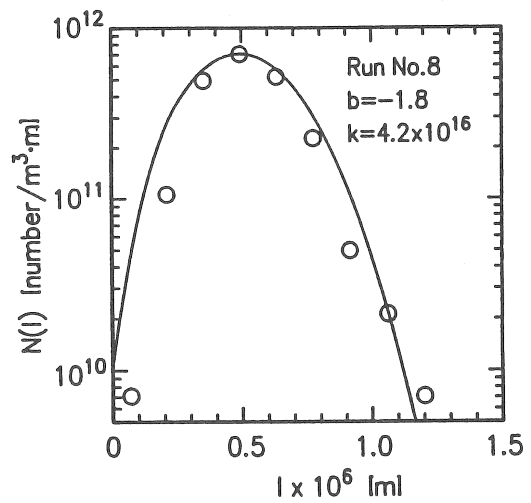
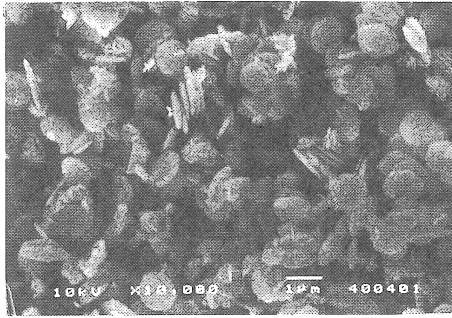
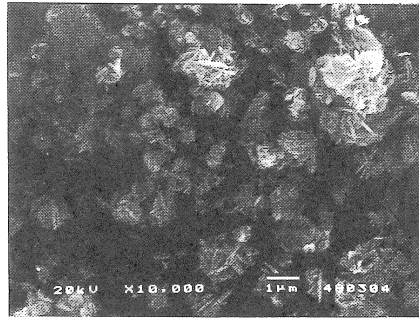


Fig.2 CSD



(a)



(b)

Fig.3 SEM microphotograph

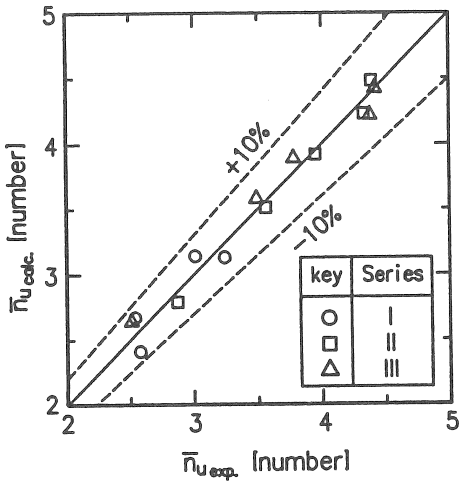


Fig.4 Comparison between $\bar{n}_{u\text{calc.}}$ and $\bar{n}_{u\text{exp.}}$

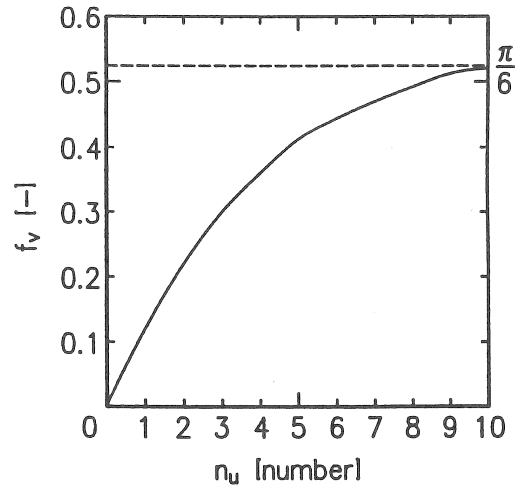


Fig.5 Relation between f_v and n_u

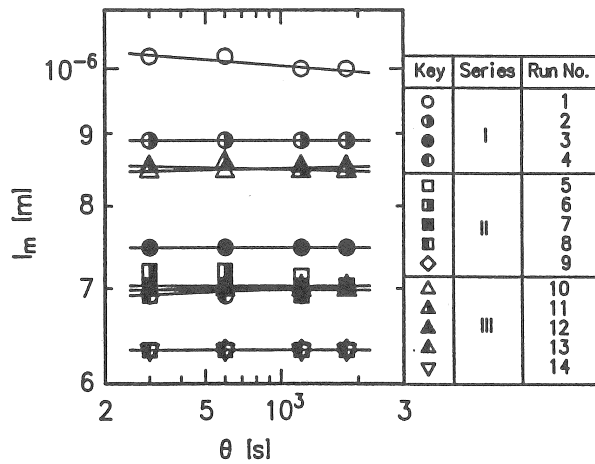


Fig.6 Relation between l_m and θ

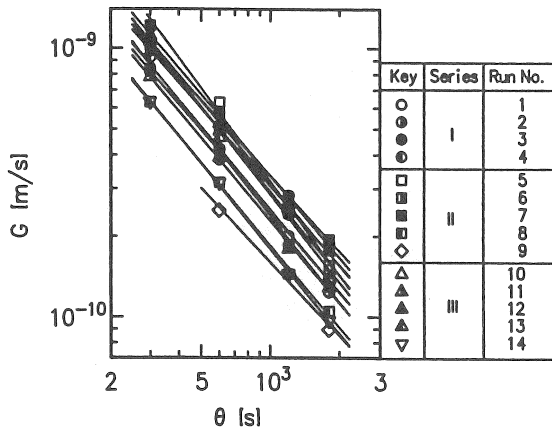


Fig.7 Relation between G and θ

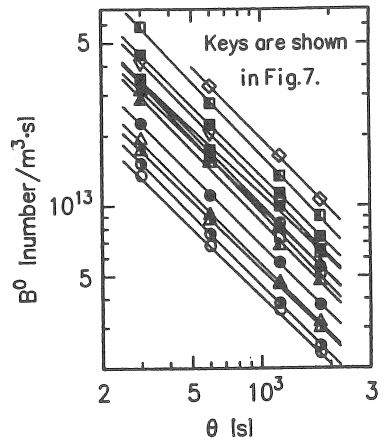


Fig.8 Relation between B^0 and θ

Table 2 Values of α_G , α_{B^0} and i

Series	Run No.	α_G [-]	α_{B^0} [-]	i [-]
I	1	-0.999	-0.970	0.970
	2	-1.03	-1.00	0.963
	3	-1.01	-0.994	0.979
	4	-1.08	-1.02	0.940
II	5	-1.16	-1.06	0.907
	6	-0.929	-0.937	1.00
	7	-0.967	-1.00	1.03
	8	-1.02	-1.04	1.02
	9	-0.915	-1.03	1.11
III	10	-1.03	-1.00	0.963
	11	-1.02	-0.969	0.945
	12	-1.01	-0.963	0.923
	13	-1.08	-1.02	0.923
	14	-1.06	-1.01	0.961

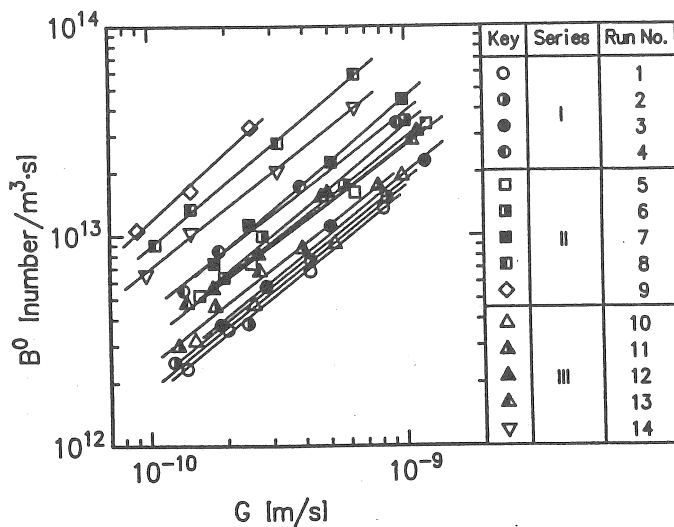


Fig.9 Relation between B^0 and G

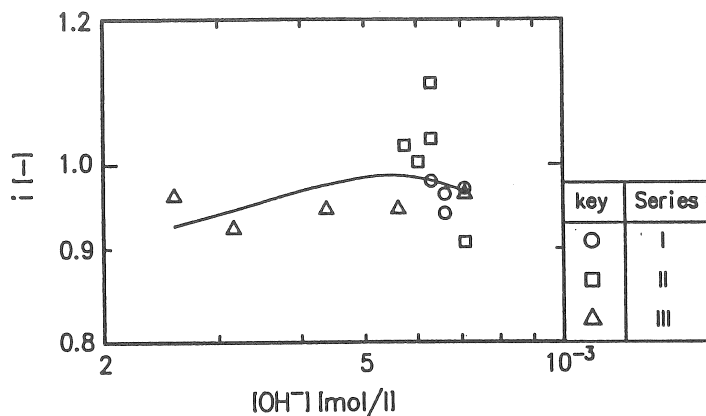


Fig.10 Relation between i and $[\text{OH}^-]$

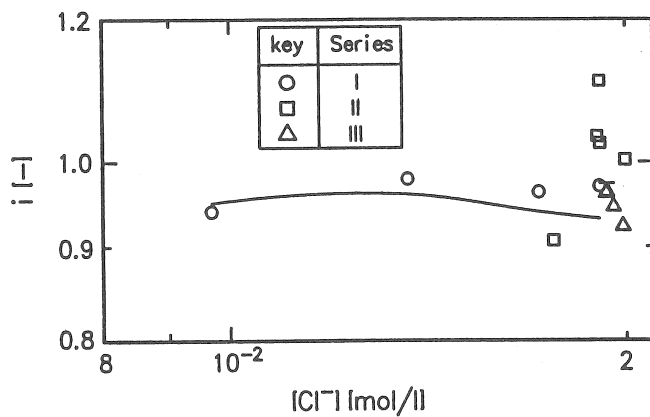


Fig.11 Relation between i and $[\text{Cl}^-]$

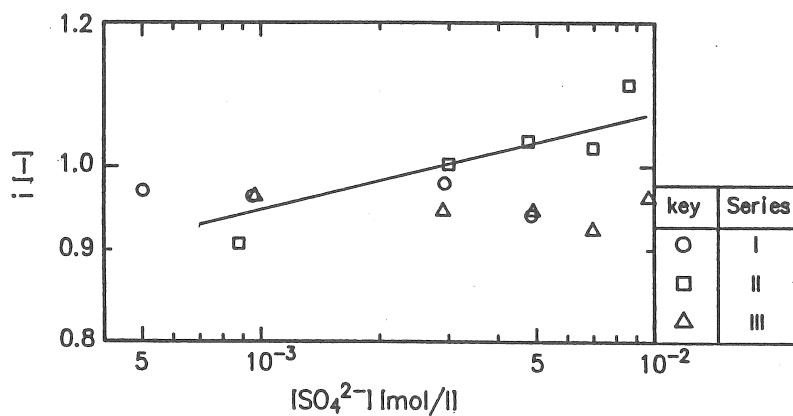


Fig.12 Relation between i and $[\text{SO}_4^{2-}]$

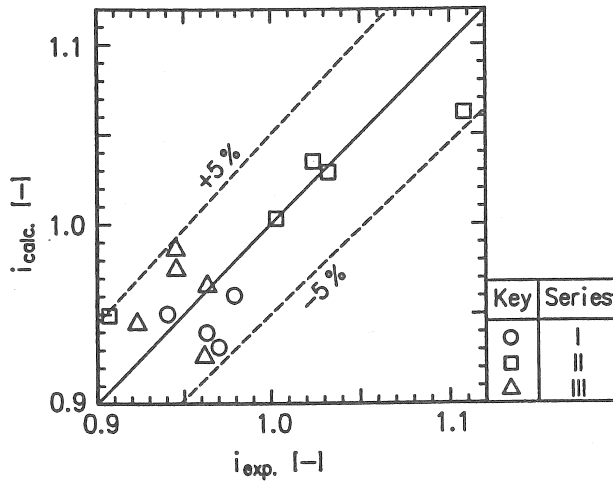


Fig.13 Comparison between $i_{calc.}$ and $i_{exp.}$

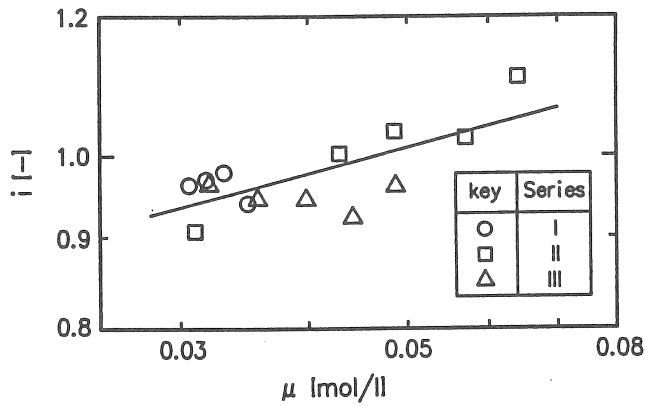


Fig.14 Relation between i and μ

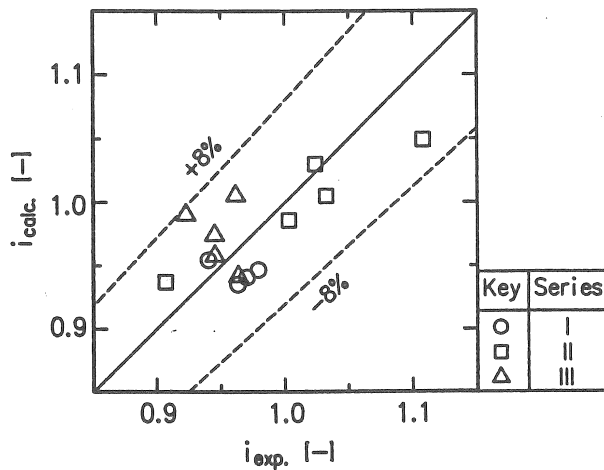


Fig.15 Comparison between $i_{calc.}$ and $i_{exp.}$

"Reactive crystallization in the recovery of dissolved resources in seawater"

Hideki TSUGE and Yasushi KOTAKI
Keio University, Faculty of Science and Technology,
Department of Applied Chemistry

Summary

[Problems] Few studies have been made of the kinetics of precipitations in the recovery of dissolved resources in seawater. Magnesium hydroxide is produced industrially by the precipitation from brine with calcium hydroxide. To make clear the characteristics of the precipitation kinetics is important for better design and more efficient operation of recovery of magnesium hydroxide from brine.

The objectives of this work are to discuss the effect of the operating factors, that is, the initial concentration of feeds, residence time of reactants, feed ratio of reactants, and concentrations of hydroxide, chloride and sulphate ions on crystallization kinetics of $Mg(OH)_2$ and to make clear the effect of the concentrations of anions on the kinetic order in the power law model.

[Experimental methods] The crystallizer was a 1 ℓ stirred tank reactor considered to be a continuous MSMR reactor. $MgCl_2$, $MgSO_4$ and $Ca(OH)_2$ as feed solutions were pumped into the crystallizer continuously to produce $Mg(OH)_2$.

Experiments were conducted with stoichiometric feed ratio and variable feed ratio of reactants. Crystals obtained were photographed by the scanning electron microscope and their sizes were analyzed by a digitizer. The CSD of $Mg(OH)_2$ is expressed by Branson model, so that the crystal growth rate G and the nucleation rate B^0 are obtained.

[Results and Discussion] As the crystal form of $Mg(OH)_2$ is composed of disklike units and its crystal structure is CdI_2 type, the standard unit of $Mg(OH)_2$ crystal is considered to be a disk. The ratio of diameter to thickness of the disk of crystal unit is nearly constant. The crystal volumes were calculated for the unit numbers of disks n_u , so that the volume shape factors were obtained as a function of n_u . Average unit number of disk \bar{n}_u is expressed by a function of concentrations of anions. The relations between B^0 and G with concentrations of anions as a parameter are expressed by the power law model. The kinetic order i increases with increase of concentrations of anions.

[Conclusion] Kinetic order i of $Mg(OH)_2$ made by precipitating $MgCl_2$ and $MgSO_4$ with $Ca(OH)_2$ is correlated with the concentrations of anions.