

9007 海水中の溶存資源採取における反応晶析

柘植 秀樹(慶應義塾大学)

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、最近晶析理論にもとずいた検討がされ始めた。工業的に用いられ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、過去2年間の貴財団の助成研究に引き続いて、生成する水酸化マグネシウムが凝集している場合について速度論的な立場から検討し、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、硫酸マグネシウムに塩化ナトリウムを加えた3成分系混合水溶液(疑似海水)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。本研究では疑似海水中の塩化ナトリウム濃度及び攪拌回転数を変えることにより、2つのSeriesの実験を行い、原料初濃度、液滞留時間及び攪拌回転数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凝集粒子の粒径分布は滞留時間、攪拌回転数に依存し、攪拌によるアットリッションの影響が顕著でない場合は ΔL 法則が適用できたが、アットリッションの影響がある場合には粒子成長が粒径に依存するBransomモデルに従う場合がみられた。これらのモデルにより、凝集粒子の見かけの成長速度と核発生速度を求めた。

凝集粒子の平均粒径 l_m 、みかけの成長速度 G と発生速度 B^0 は滞留時間 θ の増加と共に減少した。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。また、槽内塩化ナトリウム濃度の増加と共に平均粒径、成長速度は減少し、発生速度は増加した。さらに、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、 $B^0 = k G^i$ で整理できた。ここで、指数 i はアニオン濃度あるいはイオン強度の増加に伴い増加し、イオン強度の関数として次式で整理できた。

$$i = 0.121 \mu^{0.307} \quad (1)$$

4. 今後の課題

本反応晶析を実際の海水に近い共存イオンの存在する状態で行い、水酸化マグネシウムの生成を速度論的に明らかにし、微量成分の反応晶析に及ぼす影響を検討することが必要であろう。

9007 海水中の溶存資源採取における反応晶析

柘植 秀樹（慶應義塾大学）

1. 研究目的

海水中に溶存している有用資源のうち、現在工業的に利用されているのは食塩、マグネシウム塩や臭素である。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。

2年間にわたる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を進めた。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、さらに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、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム及び塩化ナトリウムよりなる3成分系の混合水溶液（以下疑似海水と呼ぶ）と水酸化カルシウム水溶液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凝集体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、見かけの成長速度および発生速度を求め、これらの晶析速度に及ぼす塩化ナトリウム濃度、液滞留時間および攪拌速度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Ca(OH)₂水溶液と疑似

海水（NaCl、MgCl₂およびMgSO₄の混合水溶液）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Mg(OH)₂の生成

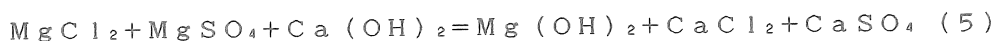
反応開始時より液滞留時間の約10倍時が経過しpHが一定になり定常状態となったことを確認した後、反応液を晶析槽より所定量サンプリングして操作を終了した。得られた反応液はただちにマイクロフィルターで濾過し、約半日間デシケーター中で減圧乾燥させてMg(OH)₂を得た。濾液には7N NaOHを加え、残っているMg²⁺をすべて沈澱させた後、NN希釈粉末を指示薬として、0.01M EDTA標準溶液で滴定してCa²⁺濃度を求めた。また、濾液をpH約10のNH₄Cl-NH₃緩衝液によってpH調整した後、BTを指示薬として、0.01M EDTA標準溶液で滴定してMg²⁺濃度とCa²⁺濃度の和を求めた。そして、後者から、前者を引いてMg²⁺濃度を求めた。

2. 3 反応系

3成分系疑似海水およびCa(OH)₂は水溶液中では以下のように解離する。



また、疑似海水と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C₀は槽内見かけ初濃度で次式より求めた。

$$C_0(i) = C_F(i) \cdot F_i / F \quad (6)$$

ここで、C₀(i)：i成分見かけ初濃度[mol/m³]，C_F(i)：i成分原料水溶液濃度[mol/m³]，F_i：i成分水溶液供給速度[m³/s]，F：原料水溶液供給速度[m³/s]である。なお、Fは溶液の密度が一定と仮定すると、次式より得られる。

$$F = F_{\text{NaCl}} + F_{\text{MgCl}_2} + F_{\text{MgSO}_4} + F_{\text{Ca(OH)}_2} \quad (7)$$

ここで、F_{NaCl}、F_{MgCl₂}、F_{MgSO₄}およびF_{Ca(OH)₂}は各々NaCl、MgCl₂、MgSO₄およびCa(OH)₂の原料水溶液供給速度[m³/s]である。なお、液滞留時間θは300、600、1200、1500および1800秒と変化させた。

Series I では原料中の $MgCl_2$ 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、原料中の $NaCl$ 水溶液の見かけ初濃度を変化させた。Series II では原料の疑似海水と $Ca(OH)_2$ 水溶液の供給量を一定にし、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、攪拌回転数の影響を検討した。

2. 5 X線回折

各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たところ、いずれも凝集しており、この凝集体の粒径分布 (PSD) は写真上に投影された凝集粒子のフェレ径をデジタイザーで300個について測定して求めた。

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、

$$VN(l_1)G\Delta t = VN(l_2)G\Delta t + FN(\bar{l})\Delta l\Delta t \quad (8)$$

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。

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

$$V d(N(l)G) / dl + FN(l) = 0 \quad (9)$$

V/F を液滞留時間 θ [s] とおくと、

$$d(N(l)G) / dl + N(l) / \theta = 0 \quad (10)$$

(1) ΔL 法則が適用できる場合

幾何学的に相似な同一物質の結晶は、粒径によらず同一の速度で成長するとする ΔL 法則が成立すると仮定すると、成長速度 G が一定であるので (10)式は次式で書ける。

$$G d(N(l)) / dl + N(l) / \theta = 0 \quad (11)$$

従って、 $N(l) = N^0(l) \exp(-l/G\theta)$ (12)

すなわち、粒子数 $N(l)$ と粒径 l を片対数紙にプロットし、直線関係が得られれば、 ΔL 法則が適用できることになり、その傾きより成長速度 G を得る。

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

n とすると、次式で与えられる。

$$l_n = 3 G \theta \quad (13)$$

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

$$B^0 = 9 P_r / 2 \rho_c V f_v l_n^3 \quad (14)$$

ここで、 f_v は体積形状係数、 P_r 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。

$$P_r = M (C_0 (Mg^{2+}) - C (Mg^{2+})) F \quad (15)$$

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。

(2) ΔL 法則が適用できない場合

結晶成長が ΔL 法則に従わない場合については Bransom¹⁾、Randolph²⁾ 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 Bransom¹⁾ の式を用いる。

$$G = d l / d t = k l^b \quad (16)$$

ここで、 k 、 b は定数である。(16) 式を (10) 式に代入し整理すると、

$$N(l) = C l^{-b} \exp(-l^{1-b} / (1-b) k \theta) \quad (17)$$

カーブ・フィッティングにより、実測した PSD を最もよく表すように k と b を決定する。得られた k 、 b より重量モード径は、

$$l_n = [(3-b) k \theta]^{1/(1-b)} \quad (18)$$

で与えられる。また、核発生速度 B^0 [No. / $m^3 \cdot s$] は (14) 式で与えられる。

3. 実験結果および考察

3. 1 凝集体の形状および粒径に及ぼす操作条件の影響

Fig. 2 は得られた $Mg(OH)_2$ 凝集粒子の代表的な SEM 写真で、結晶の円盤状ユニットが密に凝集している。昨年度の研究³⁾によれば、結晶を構成する円盤状ユニット数 \bar{n}_u は槽内アニオン濃度で整理できた。

$$\bar{n}_u = 50.1 [OH]^{0.0170} [Cl^-]^{0.330} [SO_4^{2-}]^{0.214} \quad (19)$$

本研究のアニオン濃度を (19) 式へ代入すると $\bar{n}_u = 4.4 \sim 7.0$ と大きい。従って発生したユニット数の多い粒子同士が凝集して、凝集体の成長が進むと考えられる。

Fig. 3 は Run No. 1 の条件で滞留時間を 300, 600, 1200, 1500 および 1800 s の 5 種類について比較したものである。液滞留時間 1500 s までは粒径分布の広い粒子が得られるが、液滞留時間 1800 s ではほぼ均一粒径の凝集粒子が得られた。これは滞留時間が長い場合、攪拌によるアトリッションの影響が大きく、大粒径の凝集粒子が破碎され、均一粒径に近づいたためと思われる。

Fig. 4は、攪拌の影響を調べるためにRun No. 1の液滞留時間1800sにおいて、回転数を $N=132, 213, 306$ と 450rpm の4種類について比較したSEM写真を示す。攪拌回転数 306rpm 以下と 450rpm の写真では粒径分布に明確な差が現れ、攪拌の影響が認められる。また、液滞留時間1500s以下では、いずれも攪拌回転数による粒径の変化は認められなかった。

Fig. 5は、Run No. 6～9での液滞留時間1800sの場合の平均粒径 \bar{d}_n と攪拌回転数 N の関係を示す。攪拌回転数 306rpm までは \bar{d}_n はほぼ一定値を示すが、 450rpm において明らかに \bar{d}_n が低下する。

3.2 凝集体の粒径分布

Figs. 6-A, BはRun No. 2の液滞留時間1200sと1800sのPSDを示す。液滞留時間1500s以下ではAのように直線近似できることから、 ΔL 法則が成り立つことが確認できる。一方、B中の破線は ΔL 法則を適用した場合の計算値、また、実線はBransom modelを適用した場合の計算値を表す。この条件では攪拌によるアトリッションの為、大粒径の凝集粒子が破碎することにより、凝集粒子成長が粒径依存となるので、Bransom modelが適用できると考えられる。

3.3 平均粒径、成長速度および核発生速度に及ぼす液滞留時間の影響

(1) 平均粒径 \bar{d}_n と液滞留時間 θ の関係

Fig. 7は \bar{d}_n と液滞留時間 θ の関係を両対数紙に示したもので、各Runとも滞留時間 θ の増加に伴い平均粒径 \bar{d}_n は直線的に減少した。滞留時間 θ の増加は、凝集体が攪拌によるアトリッションを受ける時間の増加につながるため \bar{d}_n が減少すると考えられる。また、槽内塩化ナトリウム濃度の増加に伴い、 \bar{d}_n は減少する傾向が見られた。

(2) 成長速度 G と滞留時間 θ の関係

Fig. 8は凝集粒子の見かけの成長速度 G と液滞留時間 θ の関係を両対数紙に示したものである。液滞留時間 θ の増加に伴い成長速度 G は直線的に減少するが、これは原料供給量が液滞留時間 θ に伴い減少するためと考えられる。また、槽内塩化ナトリウム濃度の増加に伴い成長速度 G の直線はわずかに低下する傾向がみられたが、これは共存する Na^+ 、 Cl^- などの異種イオン効果のため、粒子成長が妨げられたためと思われる。

(3) 発生速度 B^0 と液滞留時間 θ の関係

Fig. 9は凝集粒子のみかけの発生速度 B^0 と液滞留時間 θ の関係を両対数紙に示したものである。液滞留時間 θ の増加に伴い発生速度 B^0 は減少するが、これは原料供給量の減少のためと考えられる。また、槽内塩化ナトリウム濃度の増加に伴い、発生速度 B^0 は増加したが、これは、共存する Na^+ 、 Cl^- などの異種イオン効果のために粒子成長が抑制されて、結果的に小粒径の粒子数が増加したためと思われる。

3. 4 凝集体の発生速度と成長速度の関係

Fig. 10は凝集粒子の発生速度 B^0 と成長速度 G の関係を両対数紙に示したものである。図中の実線は、槽内塩化ナトリウム濃度をパラメータとした場合で、(20)式で整理でき、その傾きがkinetic order i である。

$$B^0 = k G^i \quad (20)$$

図中の破線は発生速度 B^0 と成長速度 G の関係を液滞留時間 θ をパラメータとして表したもので、物質収支より得られる B^0 と G の関係を表す(21)式より計算される結果と一致する。

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

なお、著者ら⁴⁾は CaCO_3 の凝集粒子の場合も見かけの成長速度 G は、 M_T と θ の関数として整理できることを明らかにしている。

3. 5 kinetic order i に及ぼすイオン濃度、イオン強度の影響

Fig. 11はkinetic order i と塩素イオン濃度の関係を両対数紙に示したもので、塩素イオン濃度の増加に伴い、 i は直線的に増加し、次式で相関できた。

$$i = 0.237 [\text{Cl}^-]^{0.166} \quad (22)$$

3. 6 kinetic order i とイオン強度 μ の関係

Fig. 12はkinetic order i とイオン強度 μ の関係を表したもので、 i は μ の増加に伴い直線的に増加し、次式で相関できた。

$$i = 0.121 \mu^{0.387} \quad (23)$$

4. 結言

MSMPR型晶析装置を用い、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムおよび塩化ナトリウムよりなる3成分混合液と水酸化カルシウム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 凝集粒子が得られ、攪拌によるアトリッションの影響がない場合、その晶析速度については ΔL 法則により解析することができた。

② 槽内塩化ナトリウム濃度の増加に伴い、凝集粒子の成長速度は減少し、凝集粒子の見かけの発生速度は増加した。

③ 槽内アニオン濃度をパラメータとしたとき、凝集粒子の見かけの発生速度と成長速度は(20)式で表され、そのkinetic order i は槽内塩素イオン濃度およびイオン強度により(22)および(23)式で整理できた。

$$i = 0.237 [\text{Cl}^-]^{0.166} \quad (22)$$

$$i = 0.121 \mu^{0.307} \quad (23)$$

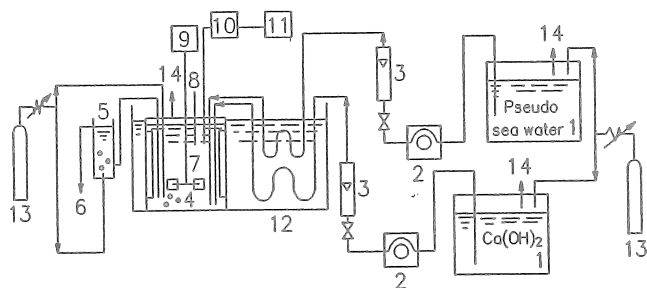
今後の課題

本反応晶析を実際の海水に近い共存イオンの存在する状態で行い、 $Mg(OH)_2$ の生成を速度論的に明らかにしたい。すなわち微量成分の反応晶析に及ぼす影響を検討することが必要であろう。

[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 : AIChE J., 13, 5 (1967).
- 3) 柘植秀樹、小瀧泰：平成元年度ソルト・サイエンス研究報告書(1990)。
- 4) Kotaki, Y. and H. Tsuge : Can. J. Chem. Eng., 68, 435 (1990)。

[謝辞] 本研究を行うにあたり、浅野静雄君(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。



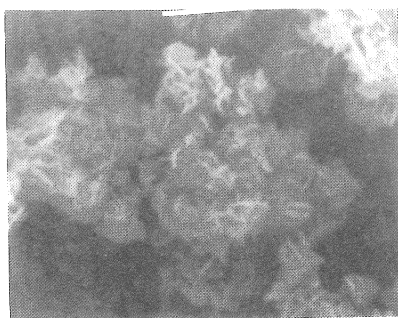
- | | | |
|---------------------|---------------|-----------------------------|
| 1 Feed tank | 6 Liquid exit | 11 Recorder |
| 2 Pump | 7 Impeller | 12 Const. temp. bath |
| 3 Liquid flow meter | 8 Thermometer | 13 N ₂ -Cylinder |
| 4 Crystallizer | 9 Motor | 14 Gas exit |
| 5 Constant head | 10 pH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

Fig. 1 Experimental apparatus

Table 1 Experimental conditions

Series	Run No.	C _{0,NaCl} [mol/m ³]	N [r.p.ml]
I	1	107.5	450
	2	75.0	450
	3	50.0	450
	4	25.0	450
	5	12.5	450
II	6	107.5	132
	7	107.5	213
	8	107.5	306
	9	107.5	450

$C_{0,MgCl_2} = 8.11 \text{ mol/m}^3$
 $C_{0,MgSO_4} = 4.12 \text{ mol/m}^3$
 $C_{0,Ca(OH)_2} = 12.3 \text{ mol/m}^3$
 Residence Time
 $\theta = 300, 600, 1200, 1500, 1800 \text{ s}$
 Temperature = 25°C



2.5μm

Fig.2 SEM photograph

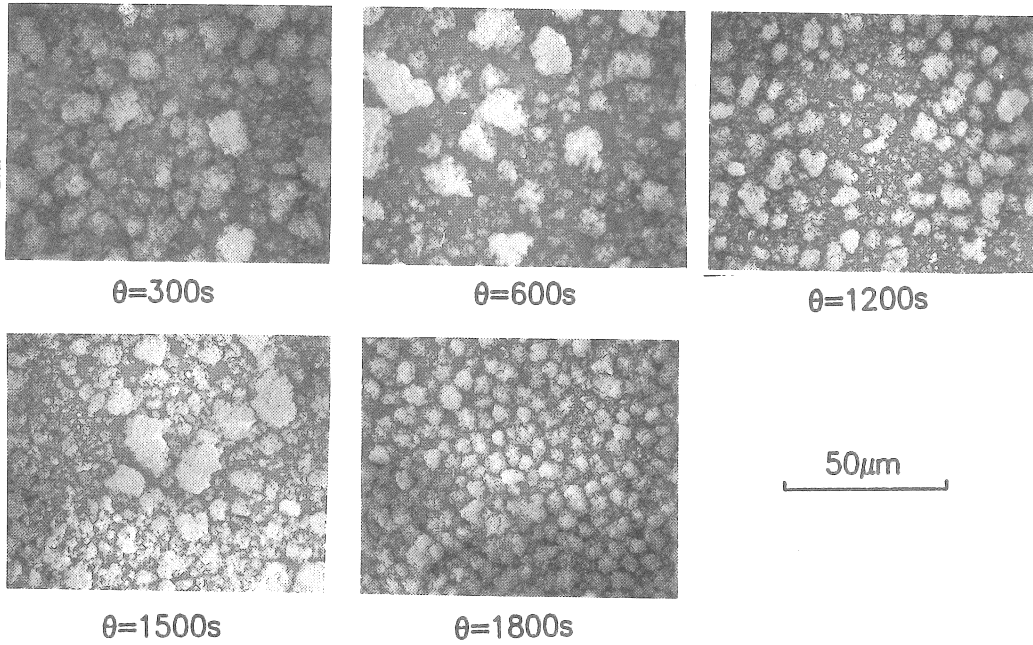


Fig.3 SEM photographs

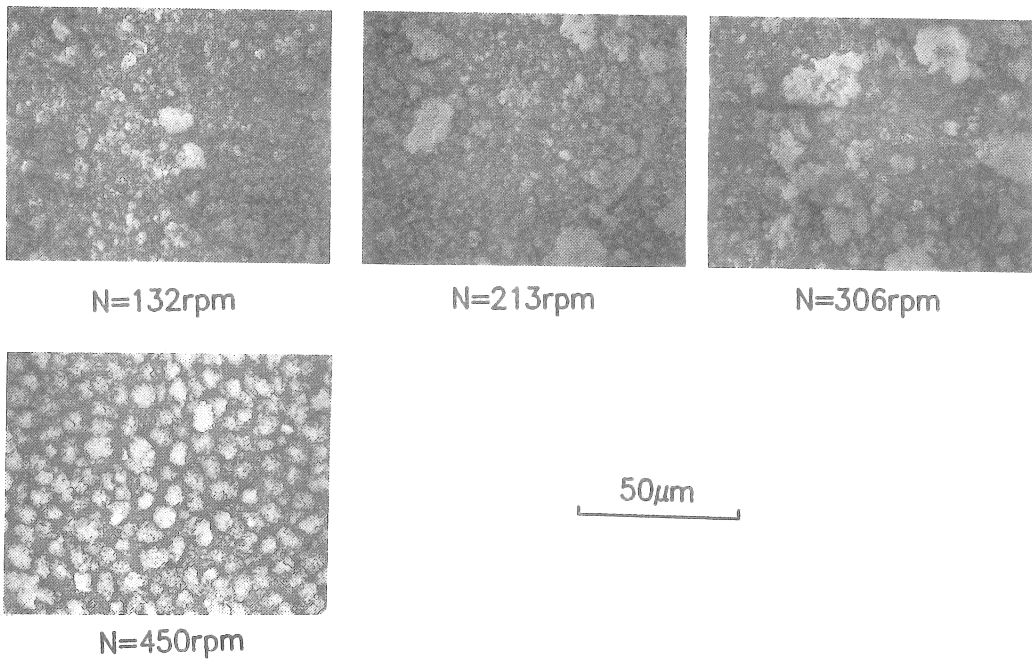


Fig.4 SEM photographs

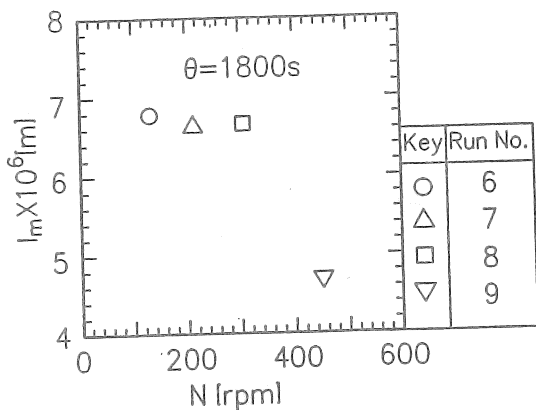


Fig. 5 Relation between I_m and N

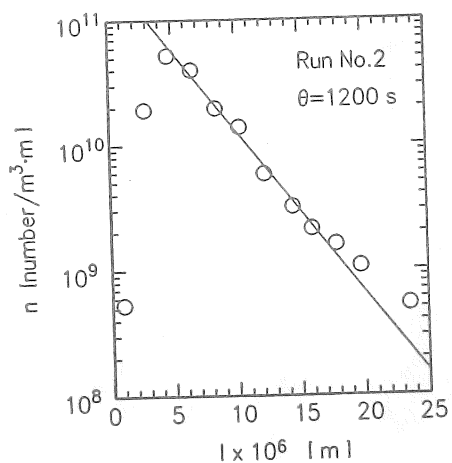


Fig. 6-A Particle size distribution

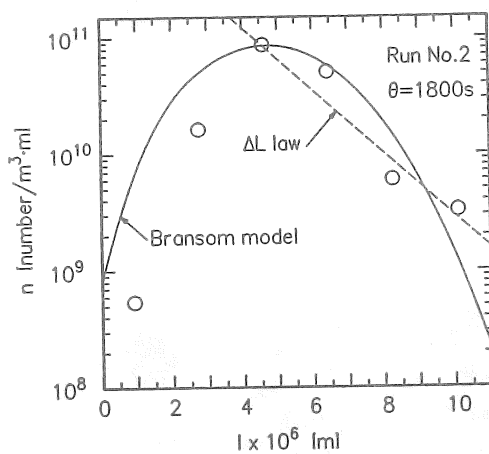


Fig. 6-B Particle size distribution

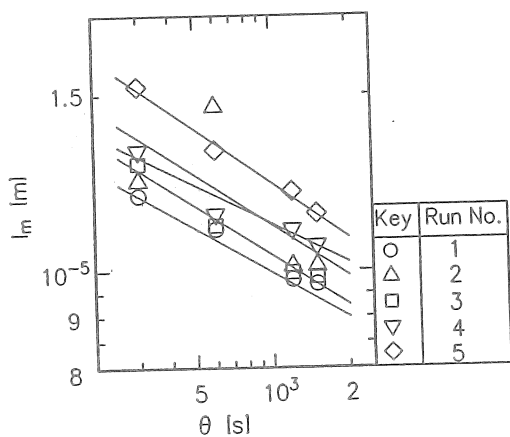


Fig. 7 Relation between I_m and θ

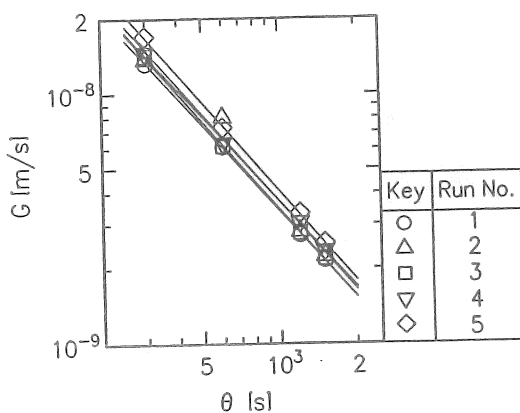


Fig. 8 Relation between G and θ

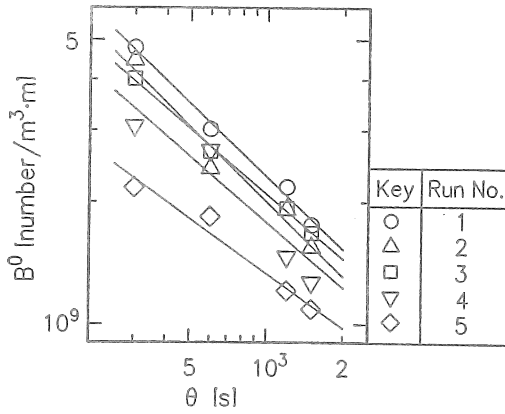


Fig. 9 Relation between B^0 and θ

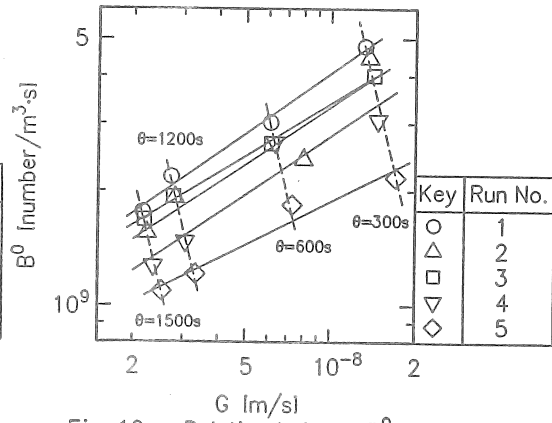


Fig. 10 Relation between B^0 and G

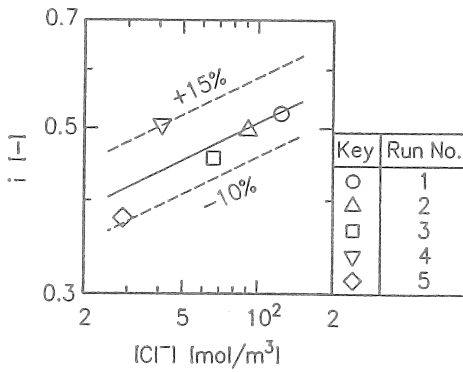


Fig. 11 Relation between i and $[Cl^-]$

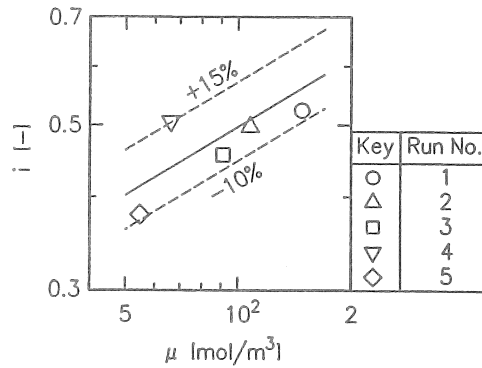


Fig. 12 Relation between i and μ

"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] The kinetics of precipitations in the recovery of dissolved resources in seawater have been studied recently. 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 concentration of sodium chloride, residence time of reactants, and stirrer speed on the crystallization kinetics of $Mg(OH)_2$ and to make clear the effect of the concentrations of anions or the ion strength 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 MSMPR reactor. Mixed solutions of $MgCl_2$, $MgSO_4$ and $NaCl$ (model solution of sea water) 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 of reactants. Agglomerated particles obtained were photographed by the scanning electron microscope and their sizes were analyzed by a digitizer. The particle size distribution of agglomerated $Mg(OH)_2$ is expressed by ΔL law when the attrition by stirrer does not influence or by Bransom model when the attrition affects appreciably. The apparent particle growth rate G and the apparent nucleation rate B^0 were obtained by either model.

[Results and Discussion] The apparent growth rate and nucleation rate of agglomerated particles decrease with increasing residence time owing to the decrease in feed rate. The growth rate decreases and the nucleation rate increases with increasing concentration of sodium chloride. The relations between B^0 and G with concentrations of anions as a parameter are expressed by the power law model, that is, $B^0 = kG^i$. The kinetic order i increases with increasing concentrations of chloride ion or the ion strength by the following correlation:

$$i = 0.121 \mu^{0.307} \quad (1)$$

[Conclusion] Kinetic order i of agglomerated $Mg(OH)_2$ particles made by precipitating $MgCl_2$, $MgSO_4$ and $NaCl$ with $Ca(OH)_2$ is correlated with the ion strength.