
助成研究報告書

理工学プロジェクト研究

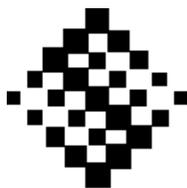
(2017 - 2019年度)

製塩プロセスで濃縮される未利用資源の高度回収技術の開発

Development of Advanced Recovery Technology of Unused Resources in Concentrated
Brine Discharged from Sea Salt Manufacturing Process

The Salt Science Research Foundation
Project Research Report

2021年3月



公益財団法人
ソルト・サイエンス研究財団

プロジェクト研究報告書 目次

理工学分野

17A-19A 製塩プロセスで濃縮される未利用資源の高度回収技術の開発

1	まえがき 日秋 俊彦（日本大学）	1
2	電気透析排水から Mg^{2+} および Ca^{2+} を分離する新規ナノろ過膜の開発（17A1 - 19A1） 赤松 憲樹（工学院大学）	7
3	Mg ならびに Ca 化合物の用途別凝集粒子形態制御技術の開発（17A2 - 19A2） 白川 善幸（同志社大学）	23
4	製塩脱 K 苦汁からの炭酸塩の製造と高品位化—結晶品質を制御した炭酸塩からの無機 蛍光体材料の合成—（17A3 - 19A3） 松本 真和（日本大学）	39
5	ファインバブルを活用した臭素の選択的酸化と水質浄化への応用（17A4 - 19A4） 和田 善成（日本大学）	59
6	分離プロセス設計の鍵となる物性測定と未利用海水資源の高度回収に向けた複合プロ セスの最適化（17A5 - 19A5） 日秋 俊彦（日本大学）	75
7	将来展望 日秋 俊彦（日本大学）	91

CONTENTS

PROJECT RESEARCHES OF PHYSICAL SCIENCE, ENGINEERING

17A-19A Development of Advanced Recovery Technology of Unused Resources in Concentrated Brine Discharged from Sea Salt Manufacturing Process

1	Foreword	
	Toshihiko Hiaki (Nihon University)	3
2	Development of Novel Nanofiltration Membranes for Separating Mg^{2+} and Ca^{2+} from Effluent in Electrodialysis (17A1-19A1)	
	Kazuki Akamatsu (Kogakuin University)	22
3	Development of Morphology Control for Aggregated Particles of Mg and Ca Compounds in Each Application (17A2-19A2)	
	Yoshiyuki Shirakawa (Doshisha University)	38
4	Production and Upgrading of Carbonates from K^+ Removed Brine - Synthesis of Inorganic Phosphor Based on Carbonate with Controlled Crystal Properties - (17A3-19A3)	
	Masakazu Matsumoto (Nihon University)	56
5	Utilization of Bromine in Seawater by Redox Reaction with Fine Supply and Application to WaterPurification (17A4-19A4)	
	Yoshinari Wada (nihon University)	73
6	Measurement of Physical Properties, which is the Key to the Separation Process Design and Optimization of Combined Process for an Advanced Recovery of Unused Seawater Resources (17A5-19A5)	
	Toshihiko Hiaki (Nihon University)	89
7	Outlook for the Future	
	Toshihiko Hiaki (Nihon University)	93

まえがき

日秋 俊彦

プロジェクトリーダー

日本大学生産工学部応用分子化学科教授

日本における大規模な製塩プロセスはイオン交換膜製塩法と呼ばれる。その工程は 3 つに分けることができ、海から採取した海水をろ過した後、イオン交換膜電気透析装置により NaCl が高濃度の「かん水」を製造する工程。「かん水」を複数の真空蒸発缶により濃縮し、NaCl の結晶化を行う工程。最後に得られた結晶を遠心乾燥により製品として取り出す工程である。これらの製塩プロセスは熱エネルギーの回収を工夫し、安価で高品位の NaCl を与えている。一方、NaCl 以外の海水資源として、大量のイオン交換膜電気透析の排水から、有用な資源を回収する技術や NaCl 結晶を除いた後に排出される苦汁から有用資源を分離し、高品位化することが求められており、本理工学プロジェクト研究では、次の 5 つの課題について研究を行った。

(1) 電気透析排水から Mg²⁺ および Ca²⁺ を分離する新規ナノろ過膜の開発 (工学院大学 赤松憲樹)

ろ過した海水をイオン交換膜電気透析装置によりかん水を製造する工程の排水から、Mg²⁺ および Ca²⁺ を分離回収するための新しいナノろ過 (NF) 膜の開発およびプロセス検討を行った。正荷電ナノろ過膜と負荷電ナノろ過膜を複数の手法で開発し、透水性能とイオン分離性能を評価したところ、非常に優れた負荷電 NF 膜の開発に成功した。さらに実排水を用いたイオン分離性の評価に成功し、開発膜によるイオン分離プロセスの設計が可能となった。

(2) Mg ならびに Ca 化合物の用途別凝集粒子形態制御技術の開発 (同志社大学 白川善幸)

苦汁からカリウムを除いた脱 K 苦汁を用いて、残存する Mg, Ca から層状複水酸化物を合成する方法の高度化を

検討し、Mg および Ca の高効率回収について検討をおこなった。また合成した 1 次粒子の 2 次粒子形成において、用途にあった形状に凝集させる技術を開発し、共存する不純物イオンの種類と濃度を制御することにより媒晶効果となつて、ハンドリング性の向上と陰イオン交換能などの制御が可能となることを見出した。

(3) 製塩脱 K 苦汁からの炭酸塩の製造と高品位化-結晶品質を制御した炭酸塩からの無機蛍光体材料の合成- (日本大学 松本真和)

製塩プロセスより得られる製塩工程液からの Ca・Mg の新規回収・高品位化法を開発するために、製塩工程液 (かん水、濃縮かん水および脱 K 苦汁) に CO₂ 気泡を供給する系において、晶析条件 (pH, 温度, Mg²⁺ および Ca²⁺ 濃度) による炭酸塩の析出領域の体系化および CO₂ 気泡供給条件 (気泡径および CO₂ 流量) による CaMg(CO₃)₂ の結晶品質制御を行った。その結果、高い Ca²⁺ および Mg²⁺ 濃度を有する脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブルを供給する系において、CO₂ 流量を増加させれば、高い Mg/Ca 比を有する CaMg(CO₃)₂ 微粒子を製造できる知見を得た。さらに、脱 K 苦汁への CO₂ ファインバブル供給によって得られた Mg/Ca 比が 0.5 の CaMg(CO₃)₂ 微粒子に発光中心となる Tb³⁺ イオンおよび増感剤となる Ce³⁺ イオンを固溶置換させることで、発光強度の高い緑色無機蛍光体を合成できることを明らかにした。

(4) ファインバブルを活用した臭素の選択的酸化と水質浄化への応用 (日本大学 和田善成)

海水または苦汁に溶存する Br の高度利用技術の開発を目的として、微細な気-液界面で OH• を生成できる O₃ ファインバブルを利用した水質浄化剤としての Br オキシ酸

の製造を行った。Br⁻が共存する水溶液への O₃ ファインバブル導入による次亜臭素酸や臭素酸イオンなどの Br オキシソ酸の生成促進によって、液相内酸化力を表す指標としての全酸素種活性種濃度を向上できる知見を得た。さらに、Br オキシソ酸の各形態に対する反応性が異なる有機化合物の分解結果より、Br⁻共存下での O₃ ファインバブル供給による次亜臭素酸の生成促進が難分解性有機化合物の分解に効果的であることを明らかにした。

(5) 分離プロセス設計の鍵となる物性測定と未利用海水資源の高度回収に向けた複合プロセスの最適化(日本大学 日秋俊彦)

製塩プロセスの副産物である苦汁から、塩化カリウム (KCl) と水酸化マグネシウム (Mg(OH)₂) を高度に回収するための研究を行った。その結果、苦汁の冷却晶析では、攪拌所要動力の増加に伴い KCl の結晶がより高温で析出し、KCl の回収量が増加することを明らかにした。一方、脱 K 苦汁から反応晶析により Mg(OH)₂ を回収する場合は、

反応場の pH が重要であり、3 種類の沈殿剤を使って検討した。その結果、反応温度および脱 K 苦汁の濃度によって pH を制御することができ、これにより CaCO₃ の析出を抑制し、Mg(OH)₂ を選択的に沈殿させることを明らかにした。

以上の 5 つの研究成果は、通常は海に戻されていたイオン交換膜電気透析の排水から、有用な資源を回収する技術として、また、NaCl 結晶を除いた後に排出される苦汁から有用資源の分離と高品位化につながる技術として、実り多い成果が得られた。今後、製塩プロセスから得られる化成品としてこれらの技術の利用が期待される。

最後に、理工学プロジェクト研究を実施する機会を頂きました公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団をはじめ、助言をいただきました関係者の皆様に、心より御礼申し上げます。

Foreword

Toshihiko Hiaki

Project Leader

Professor, Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University

Summary

The large-scale salt manufacturing process in Japan is called the salt making by ion exchange membrane method. The process can be divided into three stages: (1) The seawater collected from the sea is filtered, and "brine" with a high concentration of NaCl is produced by the electro-dialysis using ion exchange membrane system. (2) The "brine" is concentrated by several vacuum evaporators and the NaCl is crystallized. (3) Finally, the NaCl crystals are removed as a product by centrifugal drying. These salt manufacturing processes are ingenious in recovering heat energy to give inexpensive and high-grade NaCl. On the other hand, the technology to recover useful resources from a large amount of the effluent in electrodialysis and the separation and refinement of useful resources from the brine after removing NaCl crystals are required. The following five subjects were studied in this project researches science and technology.

(1) Development of novel nanofiltration membranes for separating Mg²⁺ and Ca²⁺ from effluent in electrodialysis (Kogakuin University, Kazuki AKAMATSU)

Novel nanofiltration (NF) membranes were developed for separating Mg²⁺ and Ca²⁺ from effluent in electrodialysis process to produce concentrated seawater from pretreated seawater, and a potential process using the developed membranes was discussed. Various preparation methods were tested to develop positively charged NF membranes as well as negatively charged ones. Throughout the research in this project, a novel negatively charged NF membrane having a high water permeability with a high ion selectivity was successfully developed. Separation tests using a practical effluent were also demonstrated with the developed NF membrane.

(2) Development of Morphology Control for Aggregated Particles of Mg and Ca Compounds in each Application (Doshisha University, Yoshiyuki SHIRAKAWA)

The sophistication of the method for synthesizing layered double hydroxides from residual Mg and Ca using removed K brine, which is obtained by removing potassium from bittern, and investigated the high-efficiency recovery of Mg and Ca was performed. In addition, in the formation of secondary particles of synthesized primary particles, a technology to aggregate them into a shape suitable for the application was also developed, and by controlling the type and concentration of coexisting impurity ions, they showed the effect of crystal habit modifier and it improved handling. It was found that it is possible to control the anion exchange ability.

(3) Production and Upgrading of Carbonates from K⁺ Removed Brine - Synthesis of Inorganic Phosphor Based

on Carbonate with Controlled Crystal Properties - (Nihon University, Masakazu MATSUMOTO)

To develop a utilization system for seawater resources based on the salt production process, a method for recovery and upgrading of Ca and Mg from the concentrated seawater discharge of a salt manufacturer in Japan was examined. The production regions of the Ca and Mg carbonates were classified by solution pH and temperature during CO₂ fine bubble injection into three concentrated seawater samples, i.e., ED brine, concentrated ED brine, and removed KCl bittern. Additionally, to improve the crystal properties of CaMg(CO₃)₂, the average bubble diameter and CO₂ flow rate were varied in removed KCl bittern. The results indicated that minimizing the bubble diameter and the increase in F_{CO_2} during CO₂ bubble injection into removed KCl bittern with a high Ca²⁺ and Mg²⁺ concentrations led to the high-yield crystallization of CaMg(CO₃)₂ fine-particles with higher Mg/Ca ratio. Furthermore, when the obtained CaMg(CO₃)₂ was converted to an inorganic phosphor by immersing it into TbCl₃/CeCl₃ mixed solution, CaMg(CO₃)₂ fine particles with a Mg/Ca ratio of approximately 0.5 were found to be suitable for the synthesis of green inorganic phosphor with a high emission intensity under the experimental conditions employed in this work.

(4) Utilization of Bromine in Seawater by Redox Reaction with Fine Bubble Supply and Application to Water Purification (Nihon University, Yoshinari Wada)

To create the utilization method of dissolved Br in the discharge concentrated bittern of salt manufactory in Japan, the production of Br oxyacid as an upgrading method for Br using O₃ fine bubbles, which enable the acceleration of OH• generation at the minute gas-liquid interfaces, was carried out. O₃ fine bubble injection into solution containing Br such as seawater led to the improvement of oxidation potential in the liquid phase, because oxyacids of Br such as hypobromous acid and bromate ion were generated by the selective oxidation of Br⁻ during the O₃ fine bubble injection into the NaBr solution. Additionally, when the organic compounds have different reactivities for each forms of Br oxyacids were degraded by Br oxyacids, it was cleared that the generation of hypobromous acid with O₃ fine bubble injection and Br coexistence is effective for achieving enhanced degradation of refractory organic compounds.

(5) Measurements of Physical Properties, which is the Key to the Separation Process Design and Optimization of Combined Process for an Advanced Recovery of Unused Seawater Resources (Nihon University, Toshihiko HIAKI)

A study was conducted to recover as much potassium chloride (KCl) and magnesium hydroxide (Mg(OH)₂) as possible from the concentrated brine of the by-products of the salt manufacturing process. In the cooling crystallization of the brine, the KCl crystals were precipitated at higher temperature and the amount of KCl recovered increased with the increase in the power required for stirring. On the other hand, the pH of the reaction field is important for the recovery of Mg(OH)₂ from removed-K brine by reaction crystallization. Three different precipitating agents were used in the experiments. It was found that the pH could be controlled by the reaction temperature and the concentration of removed-K brine, which inhibited the precipitation of CaCO₃ and selectively precipitated Mg(OH)₂.

These five research results are fruitful for the recovery of useful resources from the effluent of ion-exchange membrane electrodialysis, which is usually returned to the sea, and for the separation and refinement of useful resources from the brine after the removal of NaCl crystals. It is expected that these technologies will be used in the future as chemical products obtained from the salt manufacturing process.

Finally, I would like to express our sincere thanks to “Public Interest Incorporated, The Salt Science Research Foundation” for the opportunity to carry out the project researches science and technology and to all those who have given us suggestion.

電気透析排水から Mg^{2+} および Ca^{2+} を分離する新規ナノろ過膜の開発

赤松 憲樹¹, 新谷 卓司²

¹工学院大学先進工学部環境化学科, ²神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科

概要

本研究では、イオン交換膜法製塩プロセスにおける電気透析排水からマグネシウムやカルシウムを分離回収するための、新しいナノろ過膜の開発およびプロセス検討を行った。

新しく開発したナノろ過膜は、正荷電ナノろ過膜と負荷電ナノろ過膜の2種類であり、それぞれ4通り、2通りの製膜方法を検討した。正荷電ナノろ過膜については、基材として限外ろ過膜を用い、ピペラジン(PIP)とトリメソイルクロライド(TMC)の界面重合法によりベースとなるナノろ過薄膜を作製し、その後、正荷電を有する2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドポリマー(MTMAポリマー)をプラズマグラフト重合で固定する手法により作製したものが、優れた膜性能を示した。またPIPとTMCの界面重合法により作製したナノろ過薄膜に、ポリエチレンイミンで表面修飾を行う手法により作製したのも、優れた膜性能を示した。

負荷電ナノろ過膜については、PIPとTMCの界面重合でナノろ過膜を作製する際に、Iminodiacetic acid(IDA)を添加し、高負荷電密度のナノろ過膜をワンステップで調製する手法で作製したものが、純水透過係数・イオン分離性いずれの指標から見ても、最も優れた膜性能を示した。膜性能向上の理由は、IDAを添加することで分画分子量が少し大きくなり、さらに負荷電密度が高くなるためであると結論づけられた。

この最も優れた膜性能を示したIDA導入負荷電ナノろ過膜を用いて、電気透析実排水のバッチ濃縮試験を行ったところ、本研究の目的を達成する期待通りのイオン分離が実現できた。この分離特性は、イオンの物質収支式を連立方程式として記述し、これを数値計算法で解くことで、概ね予測可能であることも明らかとなった。

1. 研究の背景と目的

イオン交換膜法製塩プロセスでは、前処理として濁質を除去するろ過(一次ろ過, 二次ろ過)を行った後、イオン交換膜を用いた電気透析により海水の5倍程度の塩濃度を有する濃縮海水(かん水)を得、これを加熱蒸発する煎ごうにより食塩を得る。電気透析によるかん水製造プロセスの排水には、工業的に有用なマグネシウムやカルシウムといった2価カチオンが含まれているものの、現状は放流されている。よって、電気透析排水からこれらの有用資源を低コスト・高効率で回収する技術の開発が求められている。

本研究では、**図1**に示すようにナノろ過技術に着目し、電気透析排水からマグネシウムやカルシウムを分離回収するための、新しいナノろ過膜の開発およびプロセス検討を行ってきた。ナノろ過膜を用いた分離では、1~2 nm程度の細孔と、膜素材に起因する表面荷電が重要な役割を果たす^[1-2]。すなわちナノろ過では、細孔より小さな溶質は膜を透過するが、細孔より大きな溶質は膜を透過しない、サイズの違いを利用した分離機構(「篩効果」と呼ぶ)と、荷電による分離機構が同時に発現する。よって、分離系に応じた膜の設計開発が極めて重要である。本研究で対象とする電気透析排水には、塩化ナトリウムが2 wt%程度含まれており、ここからマグネシウムやカルシウムを分離

する必要がある。市販されているナノろ過膜もあるが、本目的に使用できる膜は存在しない。本研究では、**図 2** に示すように、正荷電ナノろ過膜と負荷電ナノろ過膜のいずれにも着目した。正荷電ナノろ過膜では、マグネシウムやカルシウムを原液側で保持し、ナトリウムは透過させる必要がある、これを実現するためには荷電量と分画制御が重要と考えられる。また負荷電ナノろ過膜では、逆に、ナト

リウムを原液側で保持し、マグネシウムやカルシウムを透過する必要があり、これを実現するためには十分な負荷電導入が重要と考えられる。さらに2価の陽イオンと2価の陰イオンの分離性の向上も重要な開発課題である。

本研究では 3 年間の研究期間で複数の製膜手法を検討し、本目的に使用できる正荷電ナノろ過膜と負荷電ナノろ過膜の開発に取り組んだ。

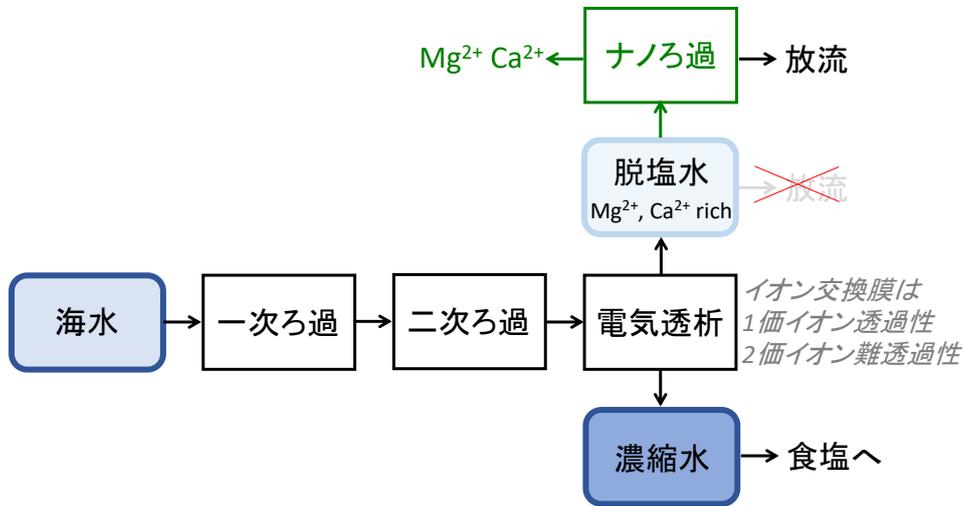
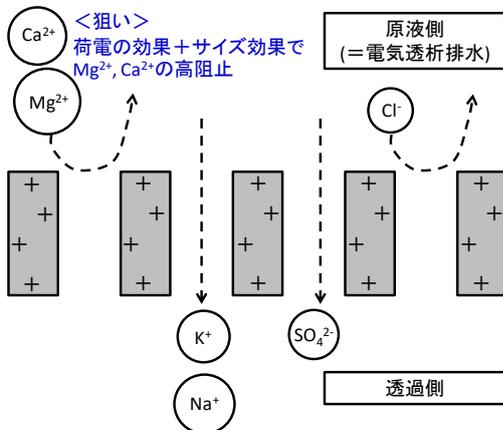


図 1 イオン交換膜法製塩における 2 価カチオン回収プロセス

正に帯電し、分画が小さなナノろ過膜

研究開発状況：市販膜なし
論文レベルでいくつか報告あり

コンセプト：



負に帯電し、荷電密度が高いナノろ過膜

研究開発状況：本研究目的達成に必要な荷電密度を有する膜は存在しない

コンセプト：

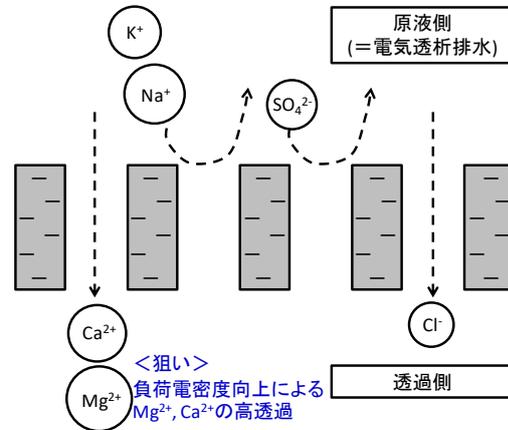


図 2 新規ナノろ過膜の開発戦略

2. 研究方法

2.1 正荷電ナノろ過膜の開発

2.1.1 プラズマグラフト重合を用いた1段製膜

基材としてポリエチレン製精密ろ過膜(細孔径 70 nm)を用いた。モノマー溶液として1または5 wt%の2-メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリド(MTMA, 図3)水溶液を調製し、凍結脱気を3回以上行うことで溶存酸素を除去した。基材にアルゴン 10 Pa 雰囲気下でプラズマ照射を行い、膜面に活性点を生成した。その後、3回以上凍結脱気したモノマー溶液中含浸し、80°Cで所定時間グラフト反応を進行させた^[3-5]。

2.1.2 MF上の界面重合法とプラズマグラフト重合を用いた2段製膜

2.1.1 で用いたポリエチレン製精密ろ過膜上に、ベースとなるルース NF 膜を、ピペラジン(PIP)とトリメソイルクロライド(TMC)の界面重合法を用いて調製した。このベース膜に対し、2.1.1 で用いた手法で MTMA ポリマーをグラフト固定した。ただしモノマー濃度は1 wt%に固定した。

2.1.3 UF上の界面重合法とプラズマグラフト重合を用いた2段製膜

分画分子量 50 万のポリスルホン製限外ろ過膜を基材とし、2.1.2 同様にベースとなるルース NF 膜を、PIP と TMC の界面重合法を用いて調製した。このベース膜に対し、2.1.2 で用いた手法で MTMA ポリマーをグラフト固定した。

2.1.4 界面重合法と荷電性高分子修飾による2段製膜

分画分子量 50 万のポリスルホン製限外ろ過膜を基材とし、ベースとなるルース NF 膜を、PIP と TMC の界面重合

法を用いて調製した。その後、正電荷密度向上のために、カチオン性高分子である分岐状ポリエチレンイミン(PEI)を用い、純水に溶解させて水溶液とし、ベース NF 膜上に注いで浸漬させ、ドレイン後に加熱処理を施した。

2.2 負荷電ナノろ過膜の開発

2.2.1 界面重合法と荷電性高分子修飾による2段製膜

分画分子量 50 万のポリスルホン製限外ろ過膜を基材とし、ベースとなるルース NF 膜を、PIP と TMC の界面重合法を用いて調製した。その後、負電荷密度向上のために、アニオン性高分子であるポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム)(PSS)を用い、純水に溶解させて水溶液とし、ベース NF 膜上に注いで浸漬させ、ドレイン後に加熱処理を施した。

2.2.2 界面重合によるナノろ過膜形成と同時に荷電導入向上を図る1段製膜

水相のモノマーには PIP を、負電荷密度向上を目的として Iminodiacetic acid (IDA) を使用した。PIP と IDA の混合比は 10:0, 7.5:2.5, 6:4, 5:5 とし、最終的に 6:4 を最適比とした。また、添加剤として(±)10-Camphorsulfonic acid (CSA) と Triethylamine (TEA) をそれぞれ 2 wt%, 1 wt% の濃度で添加した。有機相の酸クロライドモノマーには TMC を使用し、0.15 wt% の濃度となるよう n-ヘキサンに溶解させた。支持膜には分画分子量 50 万のポリスルホン製限外ろ過膜を使用し、アミン水溶液に 60 sec 浸漬させたのちに水溶液を除去、次に TMC/ n-ヘキサン溶液に 40 sec 浸漬させ、有機溶液除去後に 100°C, 3 min の条件で加熱処理を施し、PSf 支持膜上に界面共重縮合反応によりポリアミド活性層を合成した(図4)。

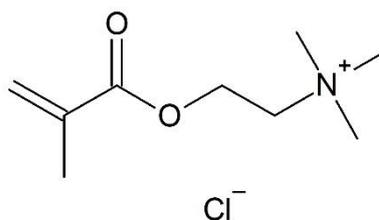


図3 MTMA の化学構造

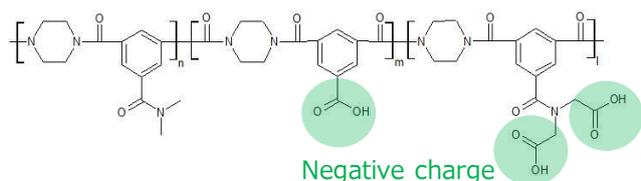


図4 負荷電密度を向上させたポリアミド化学構造

2.3 膜評価

FT-IR, FE-SEM, ゼータ電位測定による膜の評価を行うとともに、クロスフロー式透水試験装置を用い、純水の透水性能、NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, MgSO₄, CaCl₂, CaSO₄などの単成分水溶液供給時の各塩阻止率、グルコース、スクロースなどの有機物の阻止率、NaClおよびMgSO₄の混合成分系水溶液供給時の各イオン阻止率を評価した。原液および透過液中の各種塩濃度は、電気伝導度計(LAQUAtwin, HORIBA)を用いて測定し、定量した。原液および透過液中の有機物の濃度は、全有機炭素濃度測定器(TOC, 島津製作所)を用いて測定し、定量した。原液および透過液中の各種イオン濃度は、イオンクロマトグラフ(LC-20ADSP, 島津製作所)で分析し、定量した。

一連の検討の中で最も性能の高いナノろ過膜に対しては(2.2.2 で作製した膜)、電気透析実排水(ナイカイ塩業株式会社様ご提供)を用いたイオン分離試験も行い、分離性能を評価した。

3. 研究結果

3.1 正荷電ナノろ過膜の開発

3.1.1 プラズマグラフト重合法を用いた1段製膜

重合時間と重合量の関係を図5に示す。重合量は、重合による膜重量の増分[mg]を有効膜面積[cm²]で除したも

のであり、MTMA ポリマー修飾量の指標である。MTMA モノマー濃度の違いはほとんど認められず、また重合時間の増加とともに重合量が増加する傾向が見られた。重合量 4.147 mg cm⁻² の膜は、未処理膜と比べて外観が異なり、膜が透明になっている。これは細孔が MTMA ポリマーで充填されていることを意味する。

膜の FT-IR スペクトルを図6に示す。未処理膜と比較して、重合膜には MTMA ポリマーに由来するピークとして 1723 cm⁻¹ 付近に C=O に由来するピーク、951 cm⁻¹ 付近に 4 級アンモニウムに由来するピークが認められ⁶⁾、重合量が大きいほどこれらのピークも大きくなっている。また膜面の FE-SEM 画像を図7に示す。膜表面および細孔が MTMA ポリマーで修飾され、細孔が小さくなっている状況が確認された。よって、プラズマグラフト重合法による1段製膜により、基材となる精密ろ過膜に MTMA ポリマーを固定し、正荷電を導入することに成功した。

しかし NaCl, CaCl₂, MgCl₂ 2,000ppm の水溶液の透過試験を行ったところ、阻止率がそれぞれ 0.10, 0.10, 0.25 であった。精密ろ過膜に対し直接 MTMA をグラフト固定しても、本研究の目的を達成できる膜の開発は難しいことが分かった。

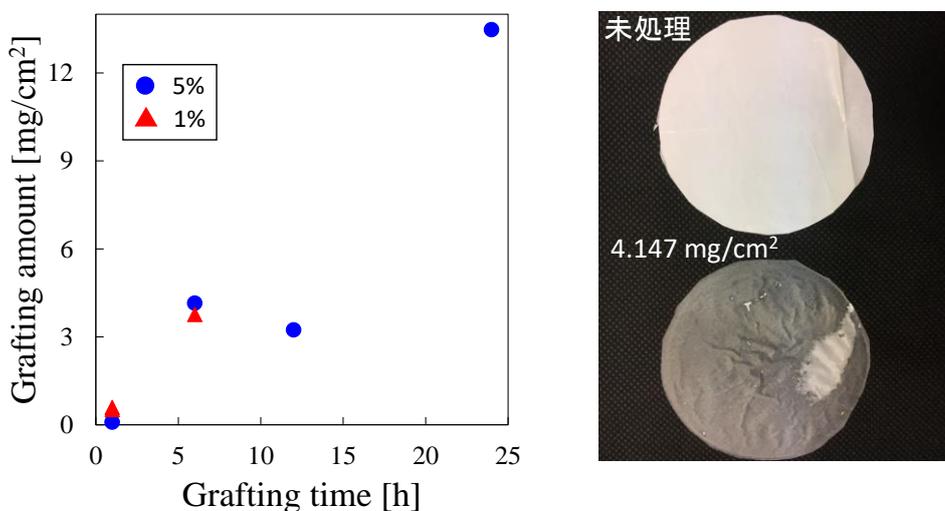


図5. 重合時間と重合量の関係、および膜の外観

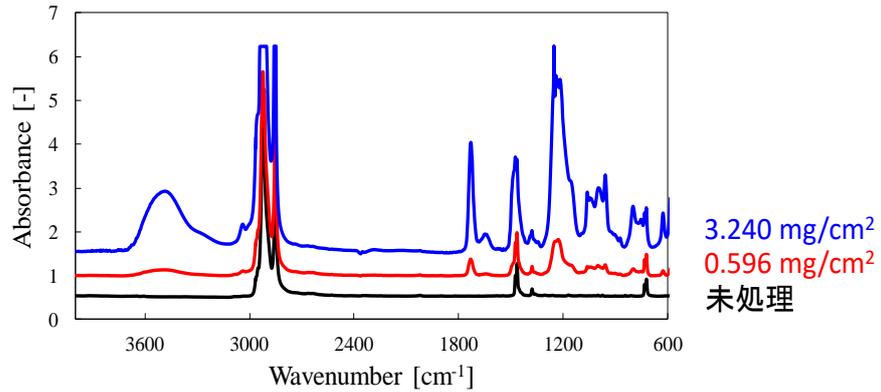


図 6 未処理膜と重合膜の FT-IR スペクトル

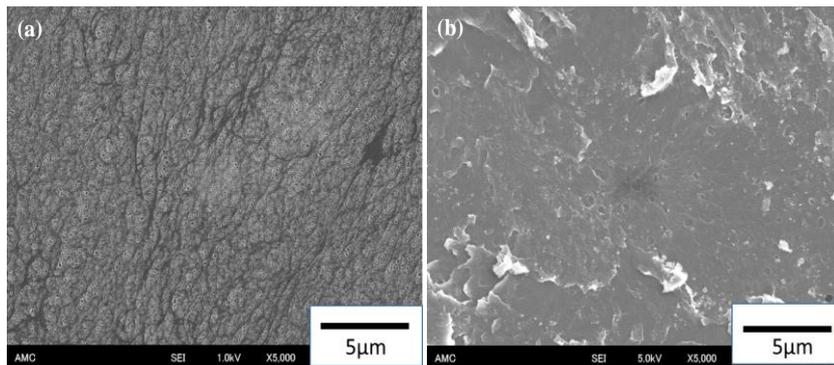


図 7 (a) 未処理膜と(b)重合膜(重合量 0.52 mg cm^{-2})の膜面 SEM

3. 1. 2 MF 上の界面重合法とプラズマグラフト重合法を用いた 2 段階製膜

ポリエチレン(PE)製精密ろ過膜は疎水的であるため、界面重合によりポリアミド層を固定するのが難しかったが、通常は 1 分程度で十分とされる^[7]アミン水溶液の浸漬時間を長くすることで、ベースとなるポリアミドを固定することができた。次にプラズマグラフト重合法を用いて MTMA ポリマーを固定したところ、重合時間を変化させることで、重合量が $0.15 \sim 0.66 \text{ mg cm}^{-2}$ の膜を作製することができた。3.1.1 項同様に、FT-IR や FE-SEM を用いて MTMA の化学的な固定が確認できた。

作製した正荷電ナノろ過膜(重合量 0.24 mg cm^{-2})の、各種塩の阻止率を表 1 に示す。MgCl₂、CaCl₂ の阻止率が高く、次いで MgSO₄、CaSO₄ の阻止率が高くなっている。NaCl の阻止率と Na₂SO₄ の阻止率はほぼ同じであり、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄、CaSO₄ の阻止率と比べて小さい。2 価カチオンを含む塩の阻止率が 1 価カチオンを含む塩

の阻止率より大きく、正荷電ナノろ過膜の特徴が認められる^[6, 8-9]。またこの膜のグルコース、スクロースの阻止率も測定したところ、それぞれ 0.47, 0.68 であった。さらにゼータ電位測定を行い、通常の水溶液の pH で膜が正に帯電していることを明らかにしている。

表 1 作製した膜の各種塩の阻止率

Salt	Rejection [-]	
	MF (PE)	UF (PS)
NaCl	0.20	0.22
CaCl ₂	0.64	0.78
MgCl ₂	0.65	0.85
Na ₂ SO ₄	0.21	0.10
CaSO ₄	0.35	0.33
MgSO ₄	0.44	0.44

同じく正荷電ナノろ過膜(重合量 0.24 mg cm^{-2})の、塩濃度(NaClとMgCl₂)と阻止率の関係を図8に示す。実排水で想定される塩化ナトリウム濃度は20,000 ppm以上であり、このとき塩化ナトリウムの阻止率は0.09であった。塩化マグネシウムの阻止率も原液濃度が高くなるにつれ小さくなるが、塩化ナトリウムの阻止率とは大きな差が生まれる可能性が示唆された。

さらにこの膜を用いて塩化ナトリウムと硫酸マグネシウムの混合系における透過試験を行った。硫酸マグネシウムの濃度はいずれの条件も $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ である。図9に示すように、マグネシウムイオンとナトリウムイオンの阻止率に差が見られた。ただし、マグネシウムイオンと硫酸イオンの分離が十分とは言えず、さらなる正荷電導入量を目指した膜開発が課題となった。

3. 1. 3 UF上の界面重合法とプラズマグラフト重合法を用いた2段製膜

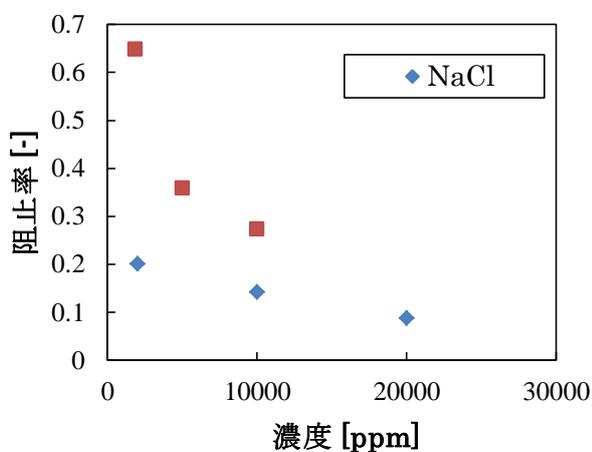


図8 作製したナノろ過膜の各種塩の阻止率の原液濃度依存性

基材をUFに変更することで、さらに簡便に再現性高く製膜ができるようになった。さらにプラズマグラフト重合法によりMTMAも固定できた。図10に示すように、グラフの傾きに相当する純水透過係数もMFを基材として用いた場合と比較して、5.1倍大きな値となった。これは基材の変更により、製膜安定性が増し、短時間で薄膜のルースポリアミド層が形成できるようになったためと考えられる。

作製した正荷電ナノろ過膜の、各種塩の阻止率を、3.1.2との比較として、同じく表2に示す。MgCl₂、CaCl₂の阻止率がそれぞれ0.65から0.85へ、0.64から0.78へと向上した。一方でNa₂SO₄の阻止率は0.21から0.10へ低下した。すなわち、荷電の効果がさらに大きくなり、目的とする分離がより効率的に行えるようになったことを意味している。これも基材の変更によるルースポリアミド層の製膜安定性が寄与していると考えられる。

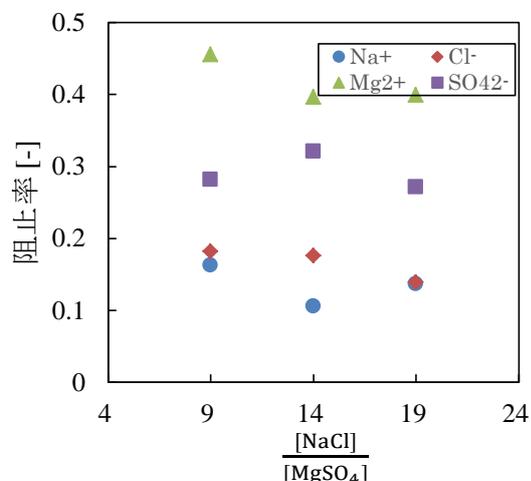


図9 作製したナノろ過膜の混合系における各種イオンの阻止率

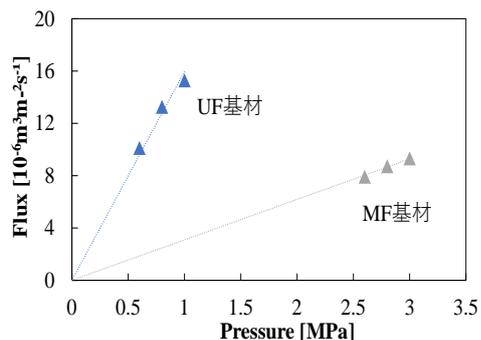


図10 MF基材で作製したナノろ過膜とUF基材で作製したナノろ過膜の透水性の比較

表 2 正荷電修飾条件

表面修飾条件	
Memb.0	ベース膜
Memb.1	分子量1,800, 1 wt%
Memb.2	分子量70,000, 1 wt%
Memb.3	分子量1,800, 5 wt%

塩化ナトリウムと塩化マグネシウムの阻止率の原液濃度依存性を図 11 に示す。実排水で想定される塩化ナトリウム濃度は 20,000 ppm 以上であり、このとき NaCl の阻止率は 0.01 であった。これは MF を基材として作製したナノろ

過膜を用いた場合と比較しても小さな値となっており、NaCl はほぼ保持されず透過することを意味する。すなわち本研究目的により望ましい膜となっている。MgCl₂ の阻止率も原液濃度が高くなるにつれ小さくなるが NaCl の阻止率とは大きな差が生まれる可能性が示された。

さらに、2,000 ppm の MgCl₂ 水溶液をフィードとしたときの、フラックスと阻止率の圧力依存性を図 12 に示す。わずかな変化ではあるが圧力が大きくなると阻止率が大きくなり、0.46 MPa で阻止率は極大値 0.84 を取った。さらに高圧になると阻止率は減少している。これは高圧ではフラックスが大きくなり、濃度分極の影響が出ているためである。

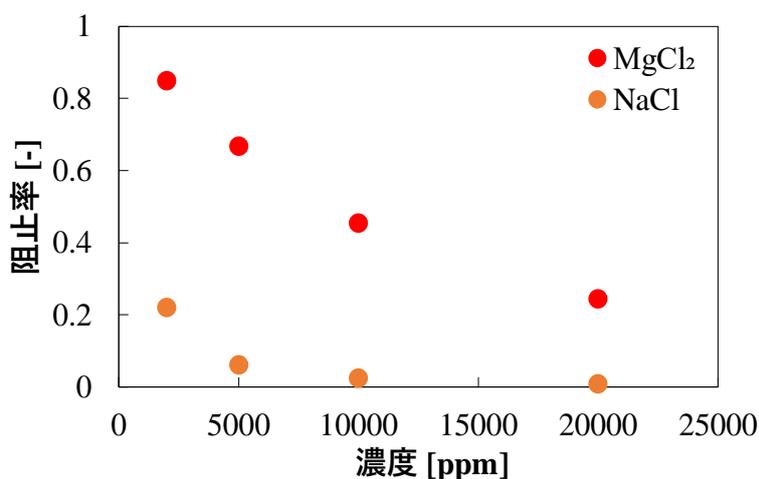


図 11 作製したナノろ過膜の各種塩の阻止率の原液濃度依存性

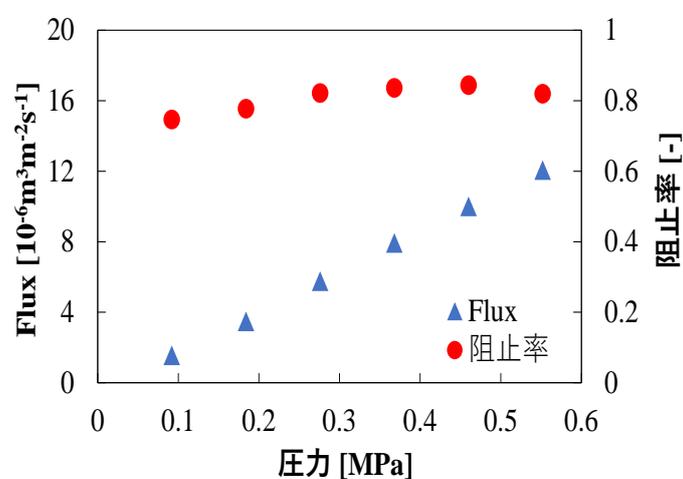


図 12 作製したナノろ過膜のフラックスと MgCl₂ 阻止率の圧力依存性

3. 1. 4 界面重合法と荷電性高分子修飾による 2 段製膜

荷電基導入膜の表面ゼータ電位測定の結果を図 13 に示す。さらに表面修飾後膜の 1,000 ppm NaCl + 1,000 ppm MgSO₄ 混合系における各種イオンの阻止率を図 14 に示す。図 13 より、荷電基導入により膜表面が正に帯電していることが分かる。また図 14 より、Mg²⁺と SO₄²⁻の阻止率に注目すると、表面修飾前後で両阻止率の大小が逆転している傾向が確認された。これは PEI が有する強い正荷

電によって Mg²⁺が膜面から荷電反発を受け、SO₄²⁻には引力が働くようになったためであると考えられる。以上より、PEI による NF 膜の表面修飾が有効であり、表面電荷密度の制御によって Mg²⁺と SO₄²⁻の分離が行える可能性が示唆された。

ただし後述のように、同時に開発を進めた負荷電ナノろ過膜の方が、本研究目的により好適と判断し、負荷電ナノろ過膜の開発に集中した。

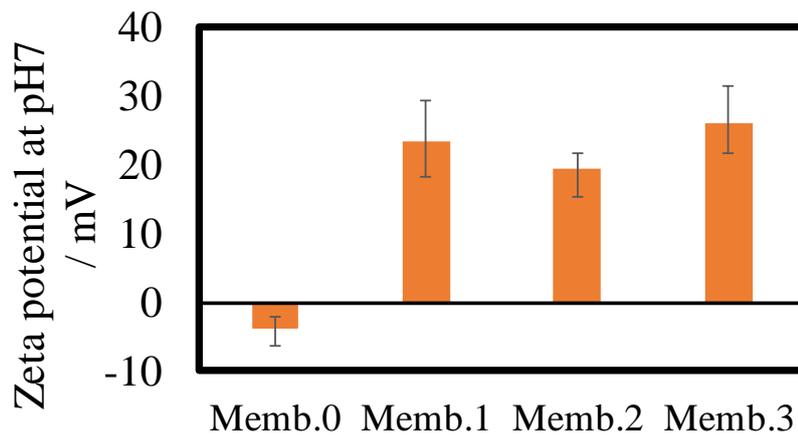


図 13 正荷電膜表面のゼータ電位

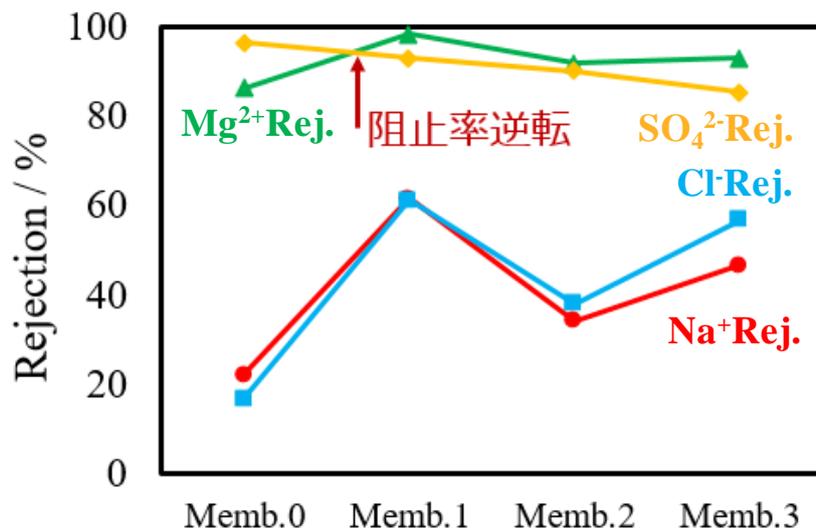


図 14 正荷電膜の各種イオン阻止率

3. 2 負荷電ナノろ過膜の開発

3. 2. 1 界面重合法と荷電性高分子修飾による 2 段製膜

3.1.4 同様に, PSS 修飾により膜表面が大きく負に帯電したことが明らかになった。またこの負荷電膜は, Mg^{2+} と SO_4^{2-} の阻止率に注目すると, 表面修飾によって Mg^{2+} の阻止率が低下し, 両阻止率の差が拡大している傾向が確認された。PSS の有する負荷電によって Mg^{2+} に膜面からより強く引力が働いたためである。よって, PSS による NF 膜の表面修飾が有効であり, 表面電荷密度の制御によって Mg^{2+} と SO_4^{2-} の分離が行える可能性が示唆された。ただし, より負荷電密度を大きくする必要があると結論づけられた。

3. 2. 2 界面重合によるナノろ過膜形成と同時に荷電導入向上を図る 1 段製膜

PIP + TMC における界面重合反応時にジカルボキシル基を有した IDA を加え, 製膜検討を実施した。膜の表面 SEM 写真を図 15 に示す。表面の突起状の構造は IDA 添

加割合が増えるにつれて平らになる様子が確認できる。また ATR-FTIR スペクトルを図 16 に示す。1,245 cm^{-1} には基材のポリスルホンの由来するピークが確認され, 1,634 cm^{-1} にはアミド結合に由来するピークが確認される。さらに 1,740, 1,040 cm^{-1} にカルボキシル基に由来するピークが確認される。このように IDA を添加して, PIP ベースのポリアミド NF 膜が形成できていることが分かる。別途行った透水性の評価等から, PIP:IDA の比を 6:4 とすることを最適条件と決定し, この後の検討を行った。図 17 に示すように, IDA を添加することにより, MWCO は従来の IDA 未添加ピペラジニアミド膜の 286 Da と比較して 378 Da と拡大していることが確認された。また図 18 に示すように, 表面ゼータ電位測定の結果から, 従来の IDA 未添加ピペラジニアミド膜と比較して, さらに負に帯電した状態を実現できたことが分かった。製膜時の狙い通り, IDA による孔径拡大と負荷電導入が達成されたとと言える。

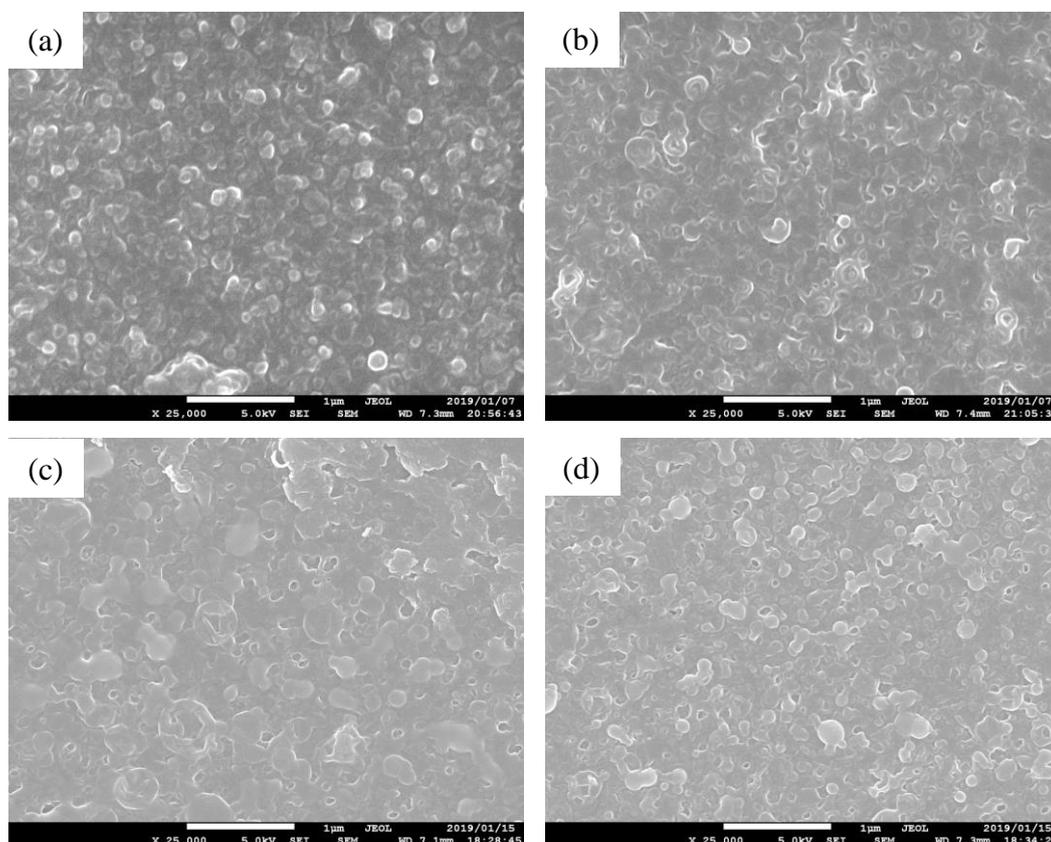


図 15 IDA 添加 NF 膜の表面 SEM 写真
PIP : IDA 比 = (a)10:0, (b)7.5:2.5, (c)6:4, (d)5:5

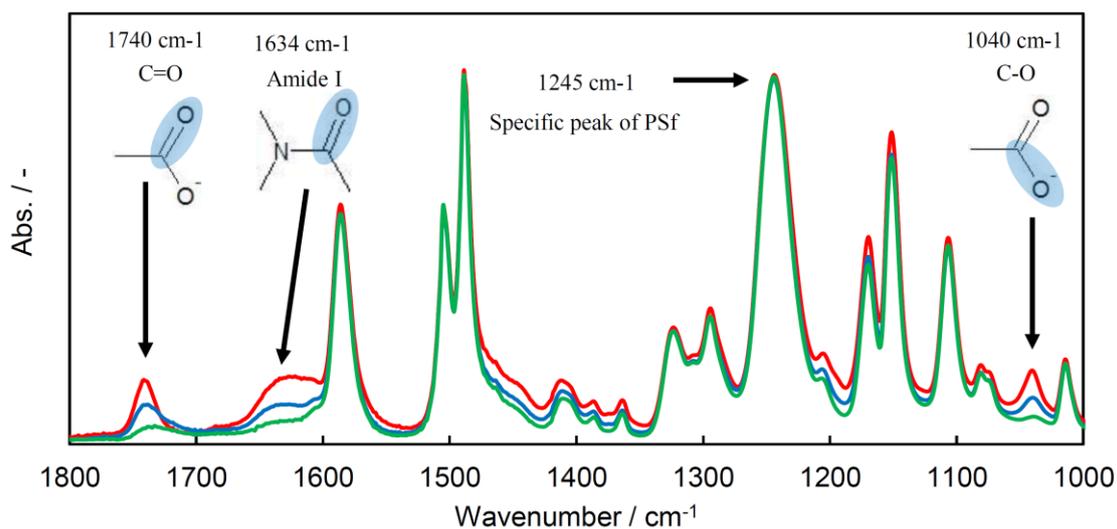


図 16 ATR-FTIR スペクトル

PIP : IDA 比 = 10:0(緑線), 7.5:2.5(青線), 6:4(赤線)

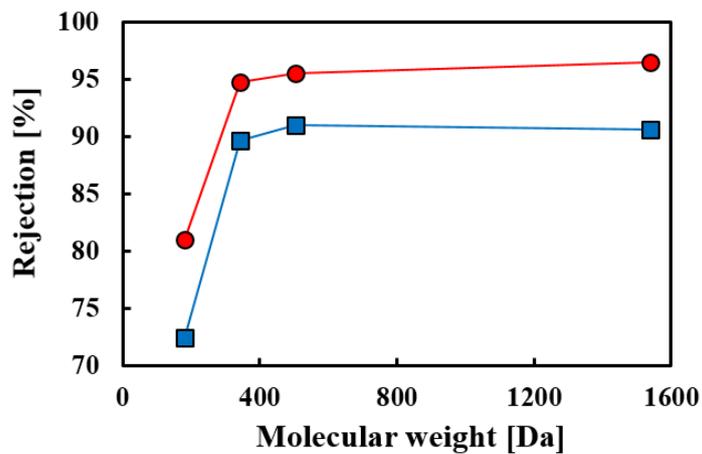


図 17 分画曲線

○: IDA 未添加, □: IDA 添加

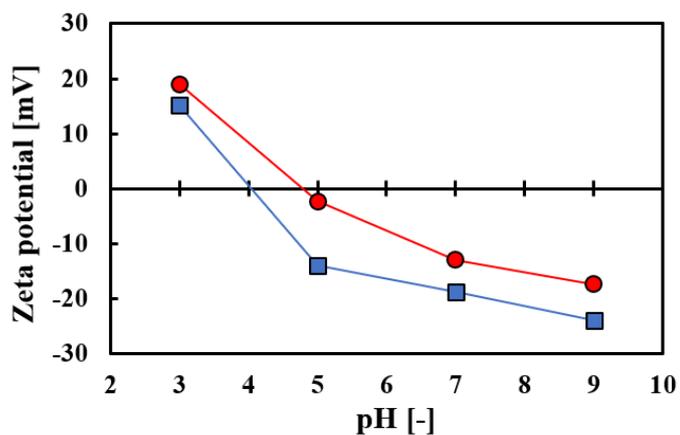


図 18 膜面ゼータ電位の pH 依存性

○: IDA 未添加, □: IDA 添加

更に、供給液としてNaClとMgSO₄の濃度比の変化による各イオン阻止率の変化を確認した。水溶液の[MgSO₄]を0.005 mol/Lとし、濃度比[NaCl] : [MgSO₄]が1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 9 : 1, 14 : 1, 19 : 1となるようにNaClを混合して6種類の供給液を調製してNF膜に供給し、Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻の阻止率を測定した。IDAを添加せず作製した膜を用いた場合を図19(a)、IDAを添加して作製した膜を用いた場合を図19(b)に示す。図19(b)より、供給液中のNaClとMgSO₄の濃度比を変化させた際の各イオンの阻止率の変化から、供給液中の[NaCl]が増加すると、Mg²⁺の阻止率が低下することが示された。これは過剰に存在するNa⁺が供給側の電気的中性を維持するためにSO₄²⁻の対イオンとして存在しやすくなり、IDAの添加によって荷電密度が増加したNF膜をMg²⁺が透過側に移動しやすくなったためであると考えられる。これに対し、IDAを添加せず作製した膜では、このような結果は認められな

かった。この結果より、海水や電気透析排水のようにNaClが過剰に存在する供給液供給時はMg²⁺とSO₄²⁻を分離できる可能性が示された。

図19(c-e)に示すように、この傾向は水溶液の[MgSO₄]を0.005 mol/Lよりも大きくした場合も同様に認められ、NaClが過剰に存在する場合に、Mg²⁺とSO₄²⁻の分離が効率よく行えることが明らかとなった。

さらに、製膜したIDAを添加して作製したNF膜を用いて、0.01mol/LのNa₂SO₄とMgCl₂での分離性能を、市販の荷電膜である日東電工製NTR-7450と比較した^[10]。その結果を図20に示す。市販膜と比較して優れたNa₂SO₄/MgCl₂分離性能が確認された。

以上の結果より、IDAの導入により分画分子量の拡大と負荷電量の増加を達成し、非常に透水性能と塩の分離特性に優れたNF膜を得ることに成功した。

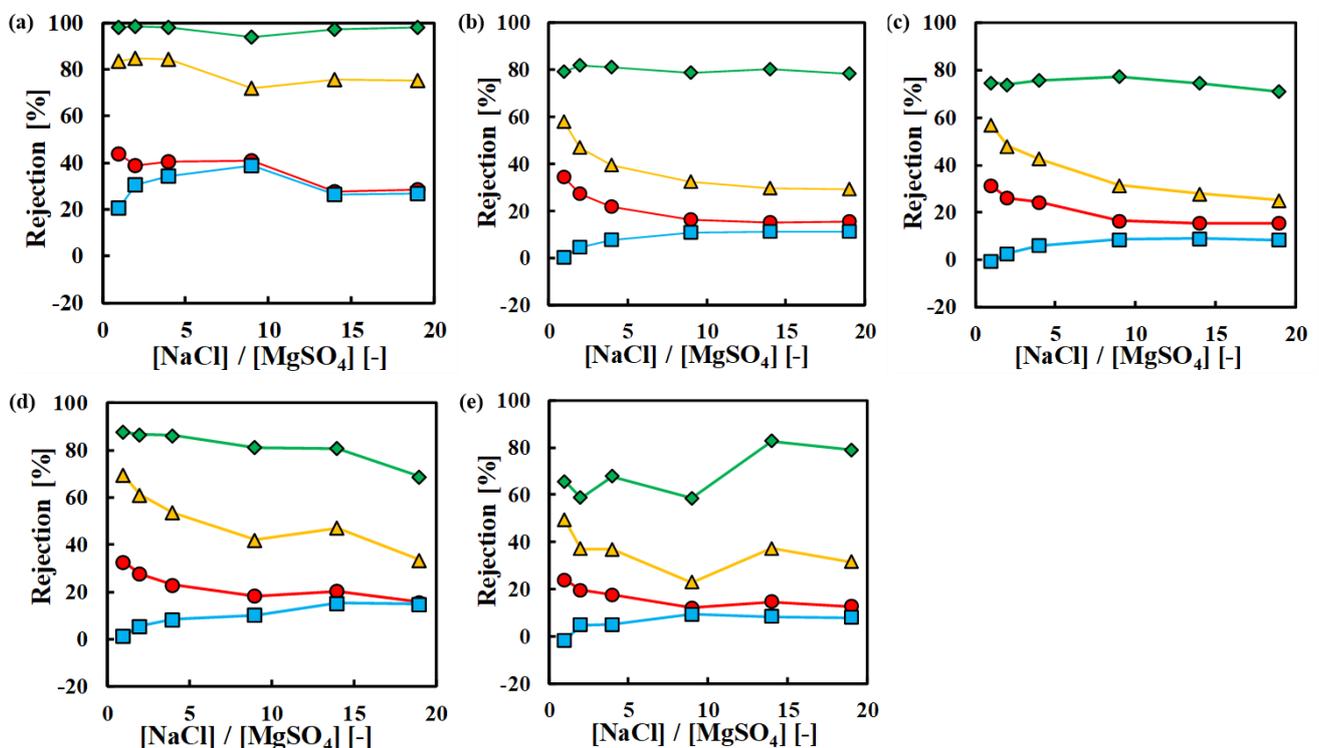


図19 [NaCl]と[MgSO₄]の比と各イオンの阻止率の関係。(a) IDA未添加, (b-e) IDA添加。

[MgSO₄] = 0.005 mol/L (a-b), 0.010 mol/L (c), 0.020 mol/L (d), 0.040 mol/L (e).

(Symbols: circle, Na⁺; triangle, Mg²⁺; square, Cl⁻; and diamond, SO₄²⁻)

3.3 分離濃縮実プロセスへの応用検討

3.2.2 で開発した負荷電NF膜を用いて、**図 21** に示すような、電気透析実排水のバッチ濃縮試験を行った。結果を**図 22** に示す。濃縮側では SO_4^{2-} の選択的濃縮が行われており、透過側では $[\text{SO}_4^{2-}]$ の濃度が低下している一方、 Mg^{2+} は高濃度で存在していることがわかる。濃度比 $[\text{Mg}^{2+}] / [\text{SO}_4^{2-}]$ は初期の電気透析実排水では 1.74 であるが、試験後の濃縮側では 0.90、透過側では 4.95 となっており、透過側では初期の電気透析実排水よりも Mg^{2+} が SO_4^{2-} と分離された状態で回収可能であることが示された。

さらにイオンの物質収支式を連立方程式として与え、これを数値計算的に解くことで濃縮予測を行ったところ、概ねこれが可能であることを確認した。

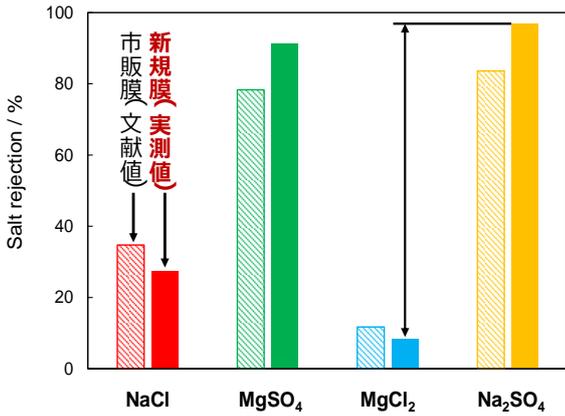


図 20 開発膜と市販膜の性能比較

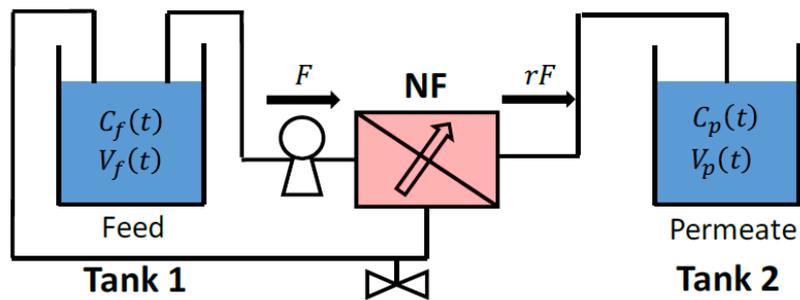


図 21 バッチ濃縮モデル

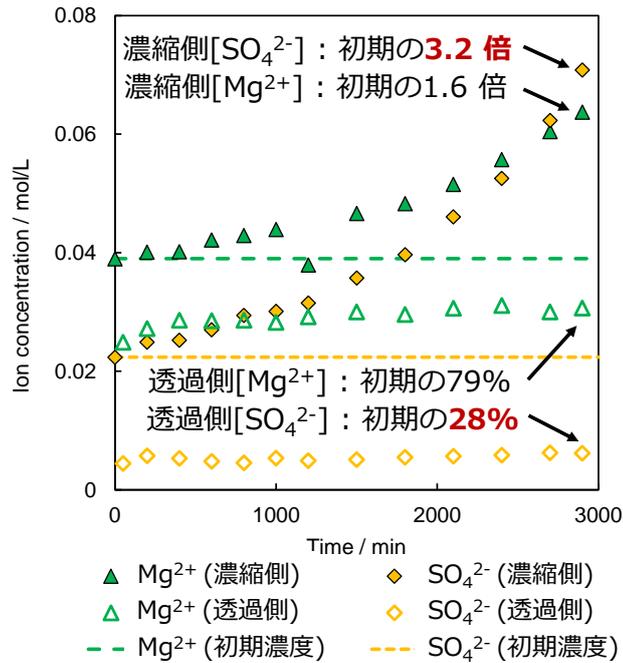


図 22 実透析排水による濃縮プロセス試験

4. 考 察

4.1 正荷電ナノろ過膜の開発

プラズマグラフト重合法を利用し、4級アンモニウムを有する正荷電ポリマーを固定する手法は、膜性能が基材の種類に大きく依存した。研究開始当初はMF膜を基材として用いることで、基材抵抗を大きく低減できること、プラズマグラフト重合法の適用例が非常に多くグラフト固定手法の確立が容易に行えることを期待したが、十分な膜性能を実現できなかった。これは精密ろ過膜(細孔径～数十 nm)の細孔を、荷電を有するグラフトポリマーでNFレベル(=イオン分離が可能な程度)まで塞ぐのは、容易ではないためと考えられる。

一方でMFまたはUF上にピペラジンアミド層を界面重合で固定したルースNF膜を基材とすることで、膜性能を大幅に向上することができたのは、大きな成果と言える。ただしピペラジンアミド層の製膜安定性の観点から、UFを基材として用いる方が、高性能のNF膜を作製することができた。またUF上正荷電ナノろ過膜を、プラズマグラフト重合法を用いて作製した例は、我々の知る限り現時点では存在しない。UF上のポリアミド層を固定したNF膜を基材としたとき、 $MgCl_2$ 、 Na_2SO_4 の阻止率が0.85、0.10であり、大きな差を発現させることができ、本プロジェクト研究で得られた大きな成果の1つである。しかし、実用展開には、さらに阻止率の差を大きくする必要があり、正荷電密度の向上が求められる。具体的には、プラズマグラフト重合法よりもさらにグラフト密度向上が期待される Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)法^[11-12]を用いグラフト密度を向上させること、1分子あたりの正荷電量の多い分子設計およびグラフト固定の検討、などが挙げられる。

界面重合法と荷電性高分子修飾による2段製膜によりPEIを固定する手法も比較的簡便であり、正荷電ナノろ過膜作製に有効な手段と考えられるが、本研究では期間が限られていることもあり、コンセプトを示すにとどまった。検討を加え、性能向上に向けて改善の余地は残されている。

4.2 負荷電ナノろ過膜の開発

界面重合法と荷電性高分子修飾による2段製膜によりPSSを固定する手法は、比較的簡便であり、負荷電ナノろ過膜作製に有効な手段と言える。本研究では期間が限ら

れていることもあり、コンセプトを示すにとどまった。PEIを固定した正荷電ナノろ過膜の開発と同様に、検討を加え、性能向上に向けて改善の余地は残されている。

これに対し、界面重合によるナノろ過膜形成と同時に荷電導入向上を図る新しい製膜手法を提案し、検討した。導入したモノアミンはIDAであるが、IDAはPIPとTMCの3次元架橋に与らず、末端にIDAがTMCの酸クロライド基と反応するため、荷電量の向上と孔径の拡大が実現できた。これがNaClが過剰な条件下において SO_4^{2-} と Mg^{2+} に対して分離性能を発現するために極めて重要であると結論づけることができた。さらに実際の電気透析排水を用いたバッチ式プロセスによる濃縮試験を実施し、本研究で開発したNF膜によって SO_4^{2-} の選択的濃縮、および Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の SO_4^{2-} からの分離が可能であることが示された。バッチ式プロセスを多段化することにより、さらに SO_4^{2-} の高濃縮と、 Mg^{2+} および Ca^{2+} と SO_4^{2-} の分離が達成されるはずであり、IDA導入負荷電ナノろ過膜の開発が本研究プロジェクトで大きな成果と言える。製膜手法も簡便であり、今後実用展開に向けて、十分候補となるナノろ過膜であると考えている。

5. 今後の課題

2017～2019年度の研究期間で、塩化ナトリウムが2 wt%程度含まれる電気透析排水から2価カチオンを分離回収するに必要な、ナノろ過膜の開発を行った。正荷電ナノろ過膜と負荷電ナノろ過膜のいずれの可能性も排除せず検討を行い、いずれも高性能の膜を開発することができた。

その中で、本研究では、PIPとTMCの界面重合によるポリアミド系NF膜作製段階で、1分子中にOH基を2個含むモノアミンであるIDAを添加する新しい手法で作製するナノろ過膜が、本研究目的に合致する膜候補と結論づけることができた。この膜は、IDA導入により、負荷電量が向上し、孔径がわずかに拡大している点が最大の特長と言え、製膜戦略通りのナノろ過膜を作製できた。開発膜を用いることで、塩化ナトリウム高濃度条件下でも2価カチオンと2価アニオンの分離が達成される。

今後の課題として、IDA導入NF膜の大面积化が挙げられる。ただし従来行われているPIPとTMCの界面重合にIDAを添加する手法であるため、通常界面重合法に

よる製膜施設をほぼそのまま使えらる。よって大面積化に大きな障害はないと考えている。また実プロセスを考えると、本研究で開発した NF 膜で電気透析排水を処理し SO_4^{2-} のみ除去された透過液を、さらに市販 NF 膜等で処理するプロセスが必要になる。この点も問題なく解決できると考えているが、実液を用いて実証試験を行う必要がある。

6. 謝辞

本研究はソルト・サイエンス研究財団より支援を受けて行われた。電気透析実排水はナイカイ塩業株式会社よりご提供いただいた。ここに謝意を表す。

7. 文献

- [1] W.-J. Lau et al, Desalination, 245, 321-348 (2009)
- [2] N. K. Saha et al, J. Membrane Sci., 342, 60-69 (2009)
- [3] T. Yamaguchi et al, Macromolecules, 24, 5522-5527 (1991)
- [4] K. Akamatsu et al, Sep. Purif. Technol., 102, 157-162 (2013)
- [5] K. Akamatsu et al, Sep. Purif. Technol., 204, 298-303 (2018)
- [6] P. S. Zhong et al, J. Membrane Sci., 417-418, 52-60 (2012)
- [7] M. Jahanshahi et al, Desalination, 257, 129-136 (2010)
- [8] H. Deng et al, J. Membrane Sci., 366, 363-372 (2011)
- [9] F. Liu et al, React. Funct. Polym., 86, 191-198 (2015)
- [10] B. Van der Bruggen et al, Water Res., 38, 1347-1353 (2004)
- [11] Z. Yang et al, J. Membrane Sci., 550, 332-339 (2018)
- [12] B. M. Carter et al, J. Membrane Sci., 554, 109-116 (2018)

8. 論文業績および学会発表

査読付き論文

- (1) Takuji Shintani, Kazuki Akamatsu, Shinnosuke Hamada, Keizo Nakagawa, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka, Preparation of monoamine-incorporated polyamide nanofiltration membranes by interfacial polymerization for efficient separation of divalent anions from divalent cations, Sep. Purif. Technol., 239, 116530 (2020) DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116530
- (2) Kazuki Akamatsu, Yukino Igarashi, Takashi Marutani, Takuji Shintani, Shin-ichi Nakao, Development of Novel Positively Charged Nanofiltration Membrane Using Interfacial Polymerization Followed by Plasma Graft Polymerization, accepted.
- (3) Kazuki Akamatsu, Ryuya Sasamura, Xiao-Lin Wang, Takuji Shintani, Shin-ichi Nakao, Performance improvement of positively charged nanofiltration membranes prepared using plasma graft polymerization method, in preparation.

学会発表

<国際学会>

- (1) Takuji Shintani, Shinnosuke Hamada, Kazuki Akamatsu, Tomoki Takahashi, Keizo Nakagawa, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka, Development of the Novel Nanofiltration Membrane for Separating Divalent Cation and Divalent Anion in the Electrodialysis Drainage, The 12th Conference of the Aseanian Membrane Society, July 2-5, 2019
- (2) Kazuki Akamatsu, Yukino Igarashi, Takashi Marutani, Takuji Shintani, Shin-ichi Nakao, Development of a novel positively-charged nanofiltration membrane by plasma graft polymerization method, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, September 23-27, 2019

<国内会議>

- (1) 濱田慎之介, 新谷卓司, 赤松憲樹, 中川敬三, 高橋智輝, 長谷川進, 松山秀人, 吉岡朋久, 電気透析

排水から2価陽イオンと2価陰イオンを選択分離する新規ナノろ過膜の開発, 日本海水学会若手会第9回学生研究発表会, 2018年3月8日~10日 (奨励賞受賞(鳴門塩業株式会社賞))

- (2) 濱田慎之介, 新谷卓司, 赤松憲樹, 中川敬三, 高橋智輝, 長谷川進, 松山秀人, 吉岡朋久, 電気透析排水中の2価陽イオンと2価陰イオンを分離する新規ナノろ過膜の開発, 化学工学会第83年会, 2018年3月13日~15日
- (3) 濱田慎之介, 新谷卓司, 赤松憲樹, 中川敬三, 長谷川進, 松山秀人, 吉岡朋久, 電気透析排水中の2価陽イオンと2価陰イオンを高度に選択分離する新規ナノろ過膜の開発と性能評価, 膜シンポジウム2018, 2018年11月13日~14日

- (4) 濱田慎之介, 新谷卓司, 赤松憲樹, 中川敬三, 佐々木雄史, 松山秀人, 吉岡朋久, 電気透析排水から2価陽イオンと2価陰イオンを選択分離する新規ナノろ過膜の開発, 日本海水学会若手会第10回学生研究発表会, 2019年3月7日~9日 (優秀賞受賞)
- (5) 赤松憲樹, 五十嵐千乃, 丸谷貴司, 新谷卓司, 中尾真一, プラズマグラフト重合法を利用した新規正荷電ナノろ過膜の開発, 日本膜学会第41年会, 2019年5月9日~10日
- (6) 赤松憲樹, 笹村颯也, Xiao-Lin Wang, 新谷卓司, 中尾真一, プラズマグラフト重合法を利用した正荷電ナノろ過膜の開発と性能向上, 日本膜学会第42年会, 2020年6月1日~2日

Development of Novel Nanofiltration Membranes for Separating Mg^{2+} and Ca^{2+} from Effluent in Electrodialysis

Kazuki Akamatsu¹, Takuji Shintani²

¹Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, School of Advanced Engineering,
Kogakuin University

²Graduate School of Science, Technology and Innovation, Kobe University

Summary

The objectives of this study are to develop novel nanofiltration membranes that enables the separation and purification of Mg^{2+} and Ca^{2+} from effluents in the electrodialysis process in salt productions, and to design a novel recovery process of these ions using the nanofiltration membranes.

The nanofiltration membranes involve positively charged and negatively charged ones. As for the positively charged nanofiltration membranes, we tested three preparation procedures using the plasma graft polymerization of poly(2-methacryloyloxyethyl)trimethylaminium chloride) and a preparation procedure using post treatment with polyethyleneimine. Among these, the nanofiltration membranes prepared by the interfacial polymerization of piperazine (PIP) and trimesoyl chloride (TMC) onto polysulfone ultrafiltration membranes followed by the plasma graft polymerization showed an excellent performance. Those prepared by the interfacial polymerization of PIP and TMC followed by the surface modification using branched polyethylenimine also showed an excellent performance. As for the negatively charged nanofiltration membranes, we tested two preparation procedures. Among these, the nanofiltration membranes prepared by the interfacial polymerization of PIP and TMC together with iminodiacetic acid (IDA) having negative charges showed the best performance from the viewpoints of pure water permeability and ion separation properties. This is because the molecular weight cut-off was slightly enlarged with higher density of negative charges with the introduction of IDA.

Finally, we demonstrated the feasibility of the novel IDA-incorporated negatively charged nanofiltration membranes to the ion separation from the real effluents in the electrodialysis process in salt productions. We also succeeded in the prediction of the ion separation performance, which will result in the design of a novel recovery process of Mg^{2+} and Ca^{2+} .

Mg ならびに Ca 化合物の用途別凝集粒子形態制御技術の開発

白川 善幸, 石場 徹, 梶 伸哉

同志社大学理工学部

概要

製塩プロセスにおいて排出される大量の苦汁の中には膨大な未利用資源が含まれている。その中でも特に濃度が高い Mg や Ca を原料として利用し、既存の材料の原料コストを下げる製造プロセスを見出すことや新規材料として合成し、その用途開発ができれば、低コスト資源確保ならびに環境負荷の低減が実現できる。本研究では脱 K 苦汁中に残存する Mg, Ca から層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide; LDH) を合成する方法の高度化を検討し、Mg および Ca の高効率回収について検討した。また合成した 1 次粒子の 2 次粒子形成において、用途にあった形状に凝集させる技術の開発のために、媒晶効果ならびに凝集性について検討した。これによってハンドリング性の向上と陰イオン交換能などの制御が期待できる。

苦汁から取り出したい層状複水酸化物は、Mg 系のヒドロタルサイト (HT) ならびに Ca 系のヒドロカルマイト (HC) である。これらを効率よく回収するプロセスを検討するため、はじめに脱 K 模擬苦汁を調製し、HT の合成を試みた。HT の合成については、母液を入れたフラスコに、PC で流量を制御できるマイクロシリンジを用いて、模擬苦汁に Al 溶液を混合した溶液もしくは比較のために調製した Mg, Al を含む混合溶液を滴下し、同時に pH 調整のために NaOH 水溶液をそれぞれ滴下し行った。得られたそれぞれの HT 粉体について、構造 (SEM, XRD)、組成 (ICP)、陰イオン交換能 (対リン酸イオン) を測定した。模擬苦汁から作製した HT と試薬から作製した HT のリン酸イオン交換特性を比較したところ、模擬苦汁を原料とする HT は、イオン交換能が多少下がったが、ほぼ同程度の特性を示すことが分かった。

続いて Ca 系の HC を合成するプロセスについて検討した。脱 K 模擬苦汁に Al 溶液を混合し、NaOH 水溶液で pH を所定の高さまで上げたが、HT は析出するものの、HC の回収ができなかった。そこで、化学量論組成の溶液から合成した HT と HC について各々の溶解度積を求めた。各試料を超純水に溶かし、ICP を用いて各イオン濃度を測定し、その結果を用いて HT ならびに HC の溶解度積を導出した。HT の溶解度積は Ca と Mg の水酸化物である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積よりも小さな溶解度積を示すことが分かった。また HT と HC の溶解度積を比較すると、 $K_{\text{sp}}(\text{HC}) \gg K_{\text{sp}}(\text{HT})$ であったため、沈殿形成条件は HT の方が優先的であることが分かった。そこで、模擬苦汁より HT を析出回収した後のろ液を調べたところ、Ca が 90% 以上残留し、Mg と Al はろ液中にほとんど存在しないことが分かったので、そのろ液を用いて反応させたところ、HC の合成に成功した。以上より、Mg と Ca を層状複水酸化物として効率よく回収するには、脱 K 苦汁から HT を回収後、そのろ液を用いて HC を回収することが望ましい。ただし、HT 回収において pH 上昇させるために溶液の陽イオン濃度が低くなる。よって HT を分離した後、そのろ液で HC を効率よく作製するには、ろ液の濃縮が必要になると考えられる。

次に、試薬を用いて組成を調整した溶液で合成した HC と模擬苦汁から作製した HC の析出粒子の形態を比較した。組成調整して合成した HC は、多面構造を有する板状の層状構造であったが、苦汁由来では層状構造は確認できたものの、不規則な形状をとるものが多かった。これは不純物である K や Na による媒晶効果であると思われる。また、苦汁由来の粒子は凝集が強くみられた。これも不純物陰イオンが帯電した HC の表面に吸着することで、表面電荷を弱め、HC 粒

子間同士の静電反発力を小さくすることで凝集しやすい状態になったためであると考えられる。この結果は、不純物イオンの量によって HC 粒子の凝集が制御できることになり、仕様に合わせた凝集粒子のサイズ制御で、ハンドリング性の向上につながると考えられる。

次にリン酸のイオン交換実験を行った。HC 粉体をリン酸水溶液に投入し、その後の溶液のリン濃度変化とイオン交換後の HC の XRD 結果より、合成した全ての HC において塩化物イオンからリン酸イオンへ交換できたことを確認した。HT および HC とも組成調整された溶液から合成した試料の方が模擬苦汁から合成したものよりリン酸イオン交換能は若干高かったが、ほぼ同程度の交換能が見込まれ、実用において使用量をいくらか増やすことで同じ量のイオン交換は達成でき、コストを考えると、充分対抗できるとプロセスであると予想される。

今後の課題としては、量産とどのレベルまで精製された原料ならば想定するレベルの機能を有する層状複水酸化物ができるかを検証することである。量産については、既にテラーボルテックスを利用した晶析装置において HT ならびに HC の合成を試行できており、この点については目途が立っている。苦汁原料の精製度については、どの種類の不純物をどこまで許すかによるが、そのためには原料中の不純物の種類と量の違いで合成した試料のイオン交換能と凝集度合いがどう変わるかを見極める必要があり、これについては今後進めていく予定である。

1. 研究目的

日本の海水利用の現状は大量のエネルギーを用いて希釈・濃縮操作を行い、水及び塩化ナトリウムの分離、回収を行っている。分離後に排出される苦汁量は年間約 300 万トンに及び、苦汁には海水中に含まれる Mg や Ca が淡水化過程などにより濃縮され、高い濃度で存在している¹⁾。しかし、これらの多くは利用されることなく廃棄され、膨大な未利用資源はその価値を充分に見いだせていない。そこで特に濃度が高い Mg や Ca を利用した材料の開発および製造プロセスの構築ができれば、低コスト資源確保ならびに環境負荷の低減を図ることができる。本研究では脱 K 苦汁中に残存する Ca, Mg を原料とし、海水資源の用途開発・拡大のために、脱 K 苦汁を用いた層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide; LDH)の合成に注目し、合成法の高度化、1 次粒子を所望の形状に凝集させることによる機能付加およびハンドリング性の向上のためのプロセス開発を行う。苦汁から LDH を合成する試みは、以前から行われており、市販されているものもあるが^{2,4)}、本研究では、苦汁からの LDH 製造の高度化と特に材料としての形態制御に注目して研究を行う。それは現在 LDH の用途として、酸中和能による医薬用制酸剤、陰イオン交換能による陰イオン交換体ならびに高分子材料のハロゲン捕捉剤、さらにブルーサイト(Mg(OH)₂) 様基本層の難燃性によるポリ塩化ビニルの熱安定剤などで実用化され

ている^{5,6)}が、LDH の形態制御を行うことで更に用途を拡大できると考えるからである。

LDH は、水酸化物基本層の Mg や Ca が他の多価陽イオンに置換された物質で、置換されるイオンによって多くの種類があるが、その代表例としてマグネシウムとアルミニウムを含む LDH であるハイドロタルサイト(HT)ならびにカルシウムとアルミニウムを含むハイドロカルマイト(HC)が挙げられる。HT および HC のイオン交換すなわち陰イオンインターカレーション特性は、水酸化物基本層内のカチオン置換(Fig. 1)の状態によって、量も含めた陰イオン交換能が決まる⁵⁻¹⁶⁾。したがって、両 LDH を脱 K 苦汁から合成する場合、LDH の構成陽イオン以外の不純物陽イオンの影響を把握することがプロセスのキーとなる。また、実用上の機能化・ハンドリング性向上のために、合成した HT および HC の凝集粒子の作製や形態制御が行えるプロセスが望まれる。しかし、所望の粒子を得るためには第一に過飽和度の制御(溶解度積の導出)が求められる。そこで本報告では、3 年間のまとめとして、苦汁からの Mg および Ca の高効率回収のための HT および HC 合成プロセスの提案、塩化物イオンからリン酸イオンへの陰イオン交換特性、苦汁内に含まれる不純物がもたらす媒晶効果について検討したのでその結果を示す。

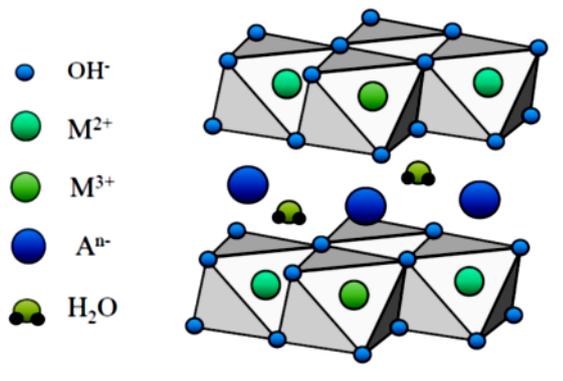


Fig. 1 Schematic diagram of the basic layered structure in hydrotalcite and hydrocalumite.

2. 実験方法

2. 1 溶液調製

はじめに、不純物の影響を検討するために、不純物陽イオン含まない化学量論組成を原料とするHT合成を行った。試薬のマグネシウムとアルミニウム混合溶液から合成したHTの調整について示す。マグネシウム源として塩化マグネシウム六水和物(ナカライテスク株式会社, 純度 98.0%), アルミニウム源として塩化アルミニウム六水和物(ナカライテスク株式会社, 純度 97.0%)を選択した。これらを用いてそれぞれ濃度 1.90 mol/L の塩化マグネシウム水溶液, 塩化アルミニウム水溶液を調製した。pH 調整用として、水酸化ナトリウム(ナカライテスク株式会社, 純度 97.0%)を用いて 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を調製し、また母液としても水酸化ナトリウム水溶液を選択した。用意した水酸化ナトリウム水溶液を pH10.5 になるように準備した。

次に HC の合成では、カルシウム源として塩化カルシウム(ナカライテスク株式会社, 純度 95%), アルミニウム源として塩化アルミニウム(ナカライテスク株式会社, 純度 97%)を選択した。蒸留水 100 ml に塩化カルシウム, 塩化アルミニウムをそれぞれ 11.10 g, 24.14 g 溶解させ、濃度 1 mol/L の水溶液を調整した。続いて、pH 調整用として水酸化ナトリウム(ナカライテスク株式会社, 純度 97%)を蒸留水 100 ml に約 4.0 g 溶解させ、濃度 約 1 mol/L の水溶液を調整した。母液として pH 調製用と同様の NaOH を用い、pH を HC の析出条件に近い 11.5 に合わせた溶液を 40 ml 調整した。実際の脱 K 苦汁の組成を **Table 1** に示す³⁾。模擬苦汁の調整において、表の成分比に近づけ

Table 1 De-k bittern composition produced by ion exchange membrane method

	Na	K	Mg	Ca	Cl	Br
Concentration (g/kg)	7.8	10.5	26.9	8.5	106.8	2.1
Molarity	0.40	0.32	1.34	0.25	3.59	0.031
Molar ratio	1.5	1	5	1	12	0.1

るために、カルシウム源として塩化カルシウム, マグネシウム源として塩化マグネシウム六水和物(ナカライテスク株式会社, 純度 98.0%), ナトリウム源として塩化ナトリウム(ナカライテスク株式会社, 純度 99.5%), カリウム源として塩化カリウム(ナカライテスク株式会社, 純度 99.5%), 臭素源として臭化カリウム(ナカライテスク株式会社, 純度 99.0%)を用い、各イオンが苦汁比率になるよう混合し、模擬苦汁由来原料とした。LDH を構成する三価の金属イオンとして Al を M^{2+} (Mg or Ca) : $Al^{3+} = 2:1, 5:2$ となるように添加した。pH 調整用の水酸化ナトリウム水溶液, 母液の水酸化ナトリウム水溶液は化学量論組成と同様のものを調製した。

次に、模擬苦汁から HT を回収した後のろ液として調整した苦汁の組成を **Table 2** に示す。後述するように、Mg と Al はすべて HT 作製時に析出回収するため Mg を除いた K, Na, Ca, Cl, Br の溶液を調整し、 $Ca^{2+} : Al^{3+} = 2:1, 5:2$ となるように添加した。

2. 2 粒子合成

粒子合成のための実験装置の概略図を **Fig. 2** に示す。装置はマイクロシリンジポンプ (YMC, KeyChem-L), 三口丸底フラスコ 100ml, pH メーター (HORIBA 社, LAQUAact D-71), 攪拌機で構成されている。まず、 M^{2+} と Al^{3+} の金属混合溶液と pH 調整用の水酸化ナトリウム水溶

Table 2 Composition of filtrate after recovery HT

	Na	K	Mg	Ca	Cl	Br
Molar ratio	1.5	1	0	1	12	0.1

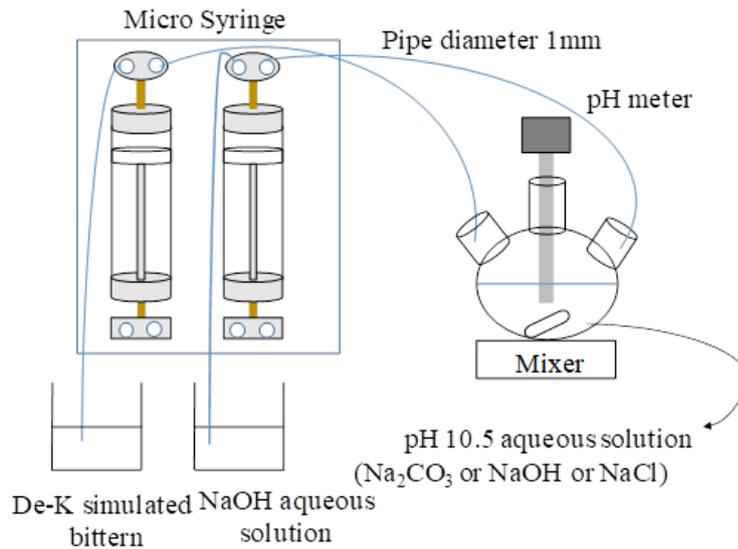
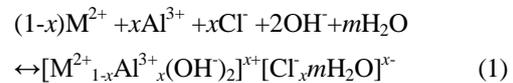


Fig. 2 Experimental apparatus for syntheses of hydroxalite and hydroxalite samples.

液をそれぞれマイクロシリンジに充填した。次に、pH 調整した母液を三口丸底フラスコに pH メーターの先端が十分に浸る 40 ml を入れた。そして、マイクロシリンジと連動したコンピュータを用いて滴下速度を入力し、金属混合溶液を母液に滴下した。その際、pH の低下を防ぐため、pH 調整用の水酸化ナトリウム水溶液を同時に滴下した。滴下中は、攪拌機でスターラーを回しながら実験を行った。滴下終了後は、一日攪拌を行い、固液分離後残留した沈殿物を水でよく洗浄を行った後、100°C の乾燥器で半日乾燥した。なお本稿ではこれ以降、不純物陽イオンを含まない量論組成の原料で作製した HC を R、模擬苦汁から合成した HC は B と表記する。構造解析は XRD, SEM を用い、組成については ICP, EDS によって分析した。

2.3 溶解度積算出

LDH の電離式を(1)の式のように仮定した。この式から平衡定数を(2)式のように定義し、 $m\text{H}_2\text{O}$ は層間水であるため無視し、擬似的な溶解度積 $K_{sp}[\text{mol/L}]$ を(3)式のように定めた。そして、この溶解度積を算出するために量論由来の LDH 各 0.1 g を超純水 50 ml に添加し、一日攪拌を行い、飽和状態であることを確認した後、減圧ろ過して得られたろ液の各濃度を ICP で測定した。なお、Cl の濃度に関しては LDH あたりの Al と同じ比率をとるため、Al と同じ濃度を用いた。また、OH の濃度に関しては pH メーターを用いて pH の値を読み取ることで濃度を算出した。



$$K = \frac{[\text{M}^{2+}]^{1-x} \cdot [\text{Al}^{3+}]^x \cdot [\text{OH}^-]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^x}{[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+} \cdot [\text{Cl}^-_x m\text{H}_2\text{O}]^{x-}} \quad (2)$$

$$K_{sp} = [\text{M}^{2+}]^{1-x} [\text{Al}^{3+}]^x [\text{OH}^-]^2 [\text{Cl}^-]^x \quad (3)$$

次に合成した HC 0.05 g を 1 mol/L に調整した塩酸 50 ml へ添加し一日攪拌を行った。完全溶解していることを確認した後、ICP にて Ca, Al 濃度を測定した。測定の際は ICP の検量線法による定量化を行うために 1,000 ppm Ca, Al 標準溶液 (和光純薬工業株式会社) を 0.1 M 硝酸水溶液でそれぞれ 5, 10, 100, 200 ppm に希釈したものを使用した。ここで係数 x は HC 1 mol に含まれる二、三価の金属イオンのうちの三価の金属イオンの比率を表す。そのため Al の mol 数を Ca と Al の mol 総数で割ったものを係数 x とした。

水和水の物質質量 m は、合成した HC 0.1 g を 200°C で 5 時間加熱し、加熱前後の質量差で求めた。同時に 200°C 加熱することによる構造変化を 100, 200, 300, 500°C で加熱した HC を XRD によって解析した。ここで係数 m は HC 1 mol 当たりの水分子の mol 数を表すため、前述した係数

xよりHCの物質量を算出した値から水分子のmol比を算出した。

2. 4 リン酸イオン交換実験

NaH₂PO₄ (ナカライテスク株式会社)を用いて P 濃度が 100 mg/L の溶液を調製し、この溶液 30 ml 中に得られた LDH 粒子を 20 mg 添加し、5, 10, 30, 60 分間攪拌したものを減圧ろ過し、このろ液中に存在する P 濃度を ICP にて測定した。測定の際は P 濃度をリン酸イオンの濃度とし、検量線による定量を行うために 1,000 ppm P 標準溶液 (和光純薬工業株式会社) を 0.1 M 硝酸水溶液でそれぞれ 5, 10, 100, 200 ppm に希釈したものを使用した。

層間の陰イオンについては、Cl は Mohr 法、その他は EDX、また XRD のピーク位置の変化から、陰イオン交換を確認した。

3. 結果および考察

3. 1 模擬苦汁からの共沈反応

調整した模擬苦汁に対して pH を HC の生成に最適条

件である 11.5¹⁶⁾ に設定し共沈操作により回収した。沈殿物の XRD 結果を Fig. 3 に示す。比較として量論由来の HC も示す。この結果より、模擬苦汁からは HC の沈殿物は確認できず、HT と NaCl のピークが確認された。よって、設定した pH では、調整した模擬苦汁を原料とする場合、HC よりも HT の方が沈殿形成しやすいと考えられる。そこで、HT 沈殿後のろ液の濃度を測定したところ、Table 3 に示すような結果になった。調整した模擬苦汁の組成と比較すると、Mg と Al の濃度が低くなり、その他の元素はそのまま溶存していることが分かった。この結果より、Mg, Al, Ca に関して反応率を計算した結果を Table 4 に示す。これは Mg と Al がほぼ全て HT として析出したと考えられる。これに対し、模擬苦汁に含まれる Ca のうち 3.3% が HT と共沈し、残りの 96.7% がろ液に残留している。この値は当研究グループの同条件で合成した HT に含まれる Ca 量と比較しても妥当な値である。以上の結果は、所定 pH において HC と HT で溶解積に大きな差があることを示すと考えられるため、各 LDH の溶解度積の算出を行った。

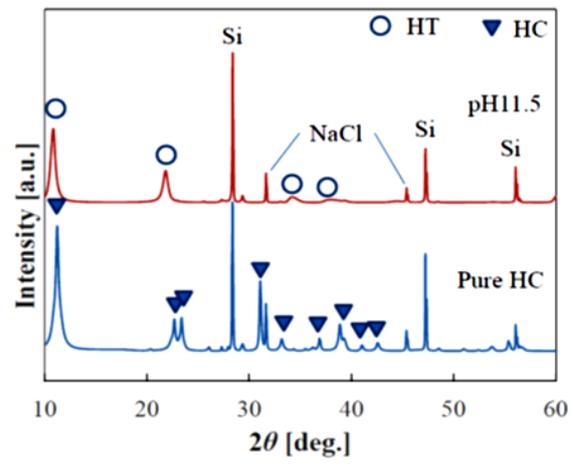


Fig. 3 XRD profiles of the precipitation particles synthesized from the simulated bittern and from the stoichiometric solution at pH 11.5.

Table 3 Solution concentration of De-k bittern before and after co-precipitation

	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺
Before [mol/L]	1.23 × 10 ⁻¹	6.16 × 10 ⁻²	2.46 × 10 ⁻²
After [mol/L]	0.00	3.66 × 10 ⁻⁴	2.38 × 10 ⁻²

Table 4 Reaction rate for solute ions in De-K bittern

	Mg ²⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺
Reaction rate [%]	100	99.4	3.25

3. 2 溶解度積の算出

溶解度積算出のために、量論組成溶液より合成された HC と HT での係数 x ならびに各イオン濃度を測定する必要がある。溶解度積の算出に必要な値は ICP, pH メーターの測定結果より求めた。Cl⁻濃度に関して層間に介在する陰イオンが一価の場合、Al³⁺と同等の値を示すことが構造式より分かるため Al³⁺と同じ濃度を採用した。この結果と超純水に溶出した Ca, Mg, Al, OH 濃度より溶解度積算出を行った結果を **Table 5** に示す。まず、類似した構造を持つ Ca(OH)₂, Mg(OH)₂¹⁷⁾と比較をすると、それぞれ水酸化物よりも LDH の方がより小さな溶解度積を示すことが分かった。これは今回作製した LDH の XRD 結果において、それぞれの Ca ならびに Mg 水酸化物のピークが確認できなかったことから支持される。類似した各水酸化物よりも溶解度積が小さくなった原因として、Al(OH)₃ の溶解度積に着目すると、通常、水酸化アルミニウムは $K_{sp}(Al(OH)_3) = 1.30 \times 10^{-33} \text{ mol/L}$ ¹⁷⁾と非常に低い値を示す。この水酸化アルミニウムが LDH の沈殿物形成を促進していると予想される。

次に、LDH 間での溶解度積を比較すると HC よりも HT の溶解度積が非常に小さいことが分かった。

Table 5 Estimated solubility products

LDH	K _{sp} [mol/L]
HC	7.10×10^{-8}
HT	2.06×10^{-16}
*Ca(OH)	5.50×10^{-6}
*Mg(OH)	5.61×10^{-12}

この溶解度積の差より、Mg を含む苦汁から優先的に HT が析出したことが分かる。金属の組み合わせによって共沈の強弱が変わることが知られている。二価の金属以外にも同様の係数であるとして計算を行うことができ、Mg²⁺が HT として析出することで Mg 濃度が低下し、[Ca²⁺]の 10⁸分の 1 になった時点で Ca の析出が起きることを示す。一般的に溶解度積の差が 10⁵ 以上であれば高純度での完全分別が可能である¹⁸⁾。実際の脱 K 苦汁からの LDH 回収を考えるとより溶解度積の小さな HT を共沈させ、そのろ液に対して同様の共沈操作を行うことにより効率よく HC を回収することができると考えられる。

3. 3 HC の高濃度回収要件

Ca/Al = 2.0, 2.5 に調製した模擬苦汁の組成より K, Na, Br が同量存在すると仮定し、この苦汁より合成された沈殿物の XRD 結果を **Fig. 4** の B2.0, B2.5 に示す。このピーク位置より HC の特徴的なピークを確認することができた¹⁹⁾ (Si は参照試料)。それ以外の目立ったピークは確認できなかったことから K, Na や Br などを含む新たな沈殿物が形成しているとは考えにくい。第一ピークより算出される層間距離 d は量論組成溶液と同様で 0.793 nm であった。これより陰イオンは量論由来と同様のものが層間に介在していると考えられる。また、各条件で合成された HC の画像を SEM で観測したところ R2.0, R2.5 のどちらにおいても報告されている規則的な正六面体の層状構造を確認できた。しかし、苦汁由来は、層状構造は確認できたが、不規則な形状をとるものがほとんどであった。ここで、苦汁由来の HC に対して EDX による元素分析を行った結果、Na, K ともに約 1 at. % ずつ表面に付着していることが分かった。つまり、苦汁由来の HC の粒子形状が不規則であった理由として Na, K が媒晶効果を引き起こしたと考えられる。今回、HC 合成時に苦汁に存在する Na や K が媒晶剤となることで、苦汁由来の HC は結晶成長を阻害されたと考えられる。また、Br においては B2.5, 2.0 どちらも付着、含

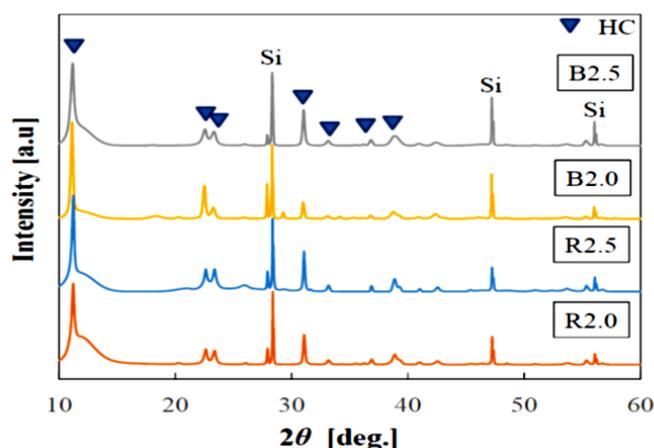


Fig. 4 XRD profiles of HC particles from the stoichiometric solution and the bittern

有が確認されなかったため、Br の媒晶効果は比較的小さいと予想される。これは、Br⁻のイオン半径は塩化物、水酸化物イオンと比べて大きく、またこれらのイオンより濃度がかなり低く、さらに実験結果として層間距離に変化が見られなかったことから、苦汁由来のHCにはBr⁻は介在しないと考えられる。

続いてICPにより係数 x の算出を行った結果を Table 6 に示す。一般的にLDHの係数 x は $0.10 < x < 0.44$ という範囲であることが報告されている²⁰⁾。作製したHCはすべて範囲内に収まっていることが分かった。しかし、仕込み量であるCa/Al = 2.5, 2.0における係数から計算すると $x = 0.286, 0.33$ となるが、どちらも理論値よりも大きい値となった。苦汁由来に関しても同様に理論値よりも大きな値となった。これはNaCl除去のための洗浄時に、イオン化傾向の大きなCaが溶解することによりHCに含まれるAlの量が相対的に増えたことが原因であると考えられる。量論由来と比較して苦汁由来の係数 x が大きくなることに関しては、B2.0, B2.5のHC内に存在を確認したK, NaによりHCの溶解度が上昇したことが原因であると考えられる。係数 m に関しては一般的な範囲等は報告されておらず、HC 1 mol に対して0.6 ~ 0.8程度の含水量であることが分かった。

3. 4 リン酸イオン交換実験

量論組成溶液ならびに苦汁より合成されたHCにおけるリン酸イオン交換の結果を Fig. 5 に示す。この結果より、合成された全てのHCにおいてリン濃度低下が確認できた。Table 7 に各HCにおけるイオン交換量を、同じCa/Al比率で合成した量論組成由来の交換量を100%とした場合の苦汁由来の交換量の比率を示した。全体的にリン酸溶液にHCを添加して約10分間で濃度が大きく低下することが分かる。その後、量論組成由来に関しては平衡に向かっていくことが観察できた。最もリン濃度の低下が確認されたのはR2.0で合成したHCである。R2.0が最低濃度を示した要因として、HCの層の帯電によるものと考えられる。HCでは水酸化カルシウムの基本構造を持ち、二価の金属イオンであるCaのいくつかが三価の金属イオンであるAlに置換されることによって層が正電荷を帯びる。Ca/Al比が2とは理論上Alが最大置換された状態にあると言える。Ca/Al = 2.5よりもAlの置換量が多いため、層の正電荷量が増加し、より正に帯電することからリン酸イオンの保持能力が高まったことが影響し、R2.0がR2.5よりも濃度が下回っていると予想される。よって仕込み量における比率はイオン交換量に影響することが分かった。

Table 6 Concentration of constituent ions of precipitated HCs

R2.5	$[\text{Ca}_{0.66}\text{Al}_{0.34}(\text{OH})_2]^{0.34+} \cdot [(\text{Cl}^-)_{0.34} \cdot 0.754\text{H}_2\text{O}]^{0.34-}$
R2.0	$[\text{Ca}_{0.621}\text{Al}_{0.379}(\text{OH})_2]^{0.379+} \cdot [(\text{Cl}^-)_{0.379} \cdot 0.721\text{H}_2\text{O}]^{0.379-}$
B2.5	$[\text{Ca}_{0.630}\text{Al}_{0.370}(\text{OH})_2]^{0.370+} \cdot [(\text{Cl}^-)_{0.370} \cdot 0.64\text{H}_2\text{O}]^{0.370-}$
B2.0	$[\text{Ca}_{0.595}\text{Al}_{0.405}(\text{OH})_2]^{0.405+} \cdot [(\text{Cl}^-)_{0.405} \cdot 0.812\text{H}_2\text{O}]^{0.405-}$

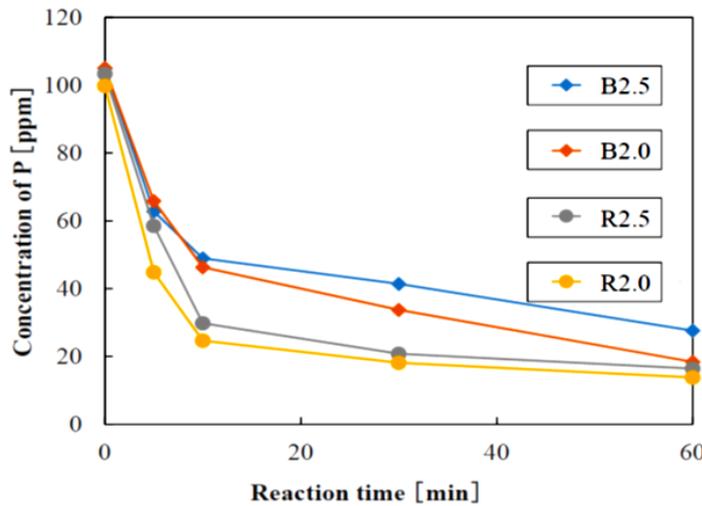


Fig. 5 Reaction time evolution of Phosphate ion exchange in HCs.

Table 7 Exchange rate to phosphate ions in the precipitated HCs

	Experimental value [mg-P/g-HC]	Content [%]
B2.0	130	93.5
R2.0	139	100
B2.5	114	88.4
R2.5	129	100

続いて苦汁由来の HC である B2.5, B2.0 についても、量論由来同様に添加 10 分後までに大きな濃度低下が確認できる。しかし、量論由来である R2.0, 2.5 の HC と比べ速度差が生じ、イオン交換速度が遅くなっていることが分かる。また、Table 7 より同比率で合成された量論由来が取り込んだイオン交換量を 100%としたときの苦汁由来のイオン交換量は B2.0, 2.5 のどちらにおいても約 90%を示した。この苦汁由来の HC におけるイオン交換能の低下は合成時に存在する K, Na が HC に付着することによって、イオン保持能力の低下が起これ、このことが原因で低下すると考えられる。

B2.0, B2.5 におけるリン濃度低下のグラフに、各時間における pH 変化のグラフを追加したものを Fig. 6 に示す。この結果より、初期 pH である 3.5 から HC 添加後に大きく pH が上昇していることが分かる。これは酸性条件下による HC の溶解により層状構造の OH 基が溶液中に放出されることで pH が上昇したと思われる。この pH 上昇によりリン酸イオンの酸解離が生じている。初期条件である約 pH 4 に

おいては、酸解離定数より H_2PO_4^- の存在比率が 96%と一価のリン酸イオンが多く存在している。この状態に HC を添加した後、10 分で pH 約 7 付近まで上昇し、リン酸イオンの価数は二価 38%、一価が 62% の比率をとることが分かる。この pH 変化は、元のリン酸溶液量、HC の投入量によって変化する。したがって、どの程度置換したいかによって、溶液量や投入量を適切に選択しなければならず、各 pH における HC の溶解速度と交換能の変化など検討したうえでプロセスの設計を行う必要がある。

4. 連続プロセスの検討

4. 1 HT の合成

以上の回分反応装置の結果を踏まえ、量産によるコストダウンを目指して、連続プロセスについて検討した。使用した連続式反応晶析装置について説明する。

リアクターライザー（徳寿工作所製 i-CRM 型）は固定された外筒と回転する内筒から構成された貧溶媒晶析装置であり、内筒と外筒は 1 mm のクリアランスで隔てられている。内部に液体を満たし、内筒を回転させると攪拌され、

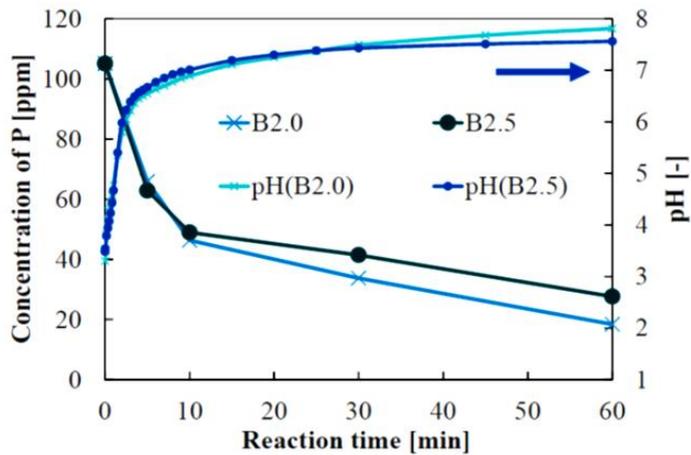


Fig. 6 pH variation with phosphate ion exchange in HCs.

臨界値 $T_a < 41.3$ で Fig. 7 に示すような微小攪拌流(テイラー渦流)が生じる。テイラー渦流動を示す無次元パラメーター T_a (テイラー数)は以下の(4)式で示される。

$$T_a = R_i \omega D / v_k \quad (4)$$

ここで, R_i : 内筒の半径[m], ω : 角速度[rad · s⁻¹], v_k :

動粘度[m² · s⁻¹], D : 外筒の半径 - 内筒の半径[m]である。

この微小攪拌流により物質移動が促進され, 回分型装置と比較して高い結晶成長速度を得ることができる。また, 流入液体の流速・内筒の回転速度は変更可能である。

Fig. 8 に示すように送液ポンプは A 液入口と B 液入口に接続されている。均一な攪拌を行うために, 比重の軽い B 液入口から流入する必要がある^{21, 22}。

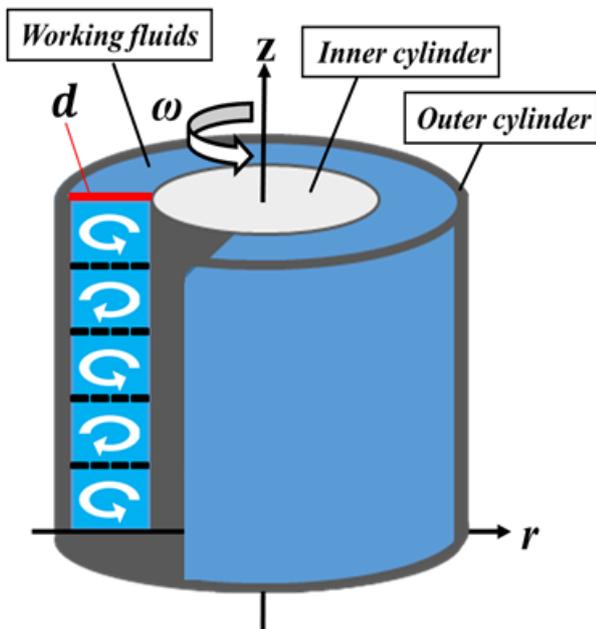


Fig. 7 Taylor vortex flow.

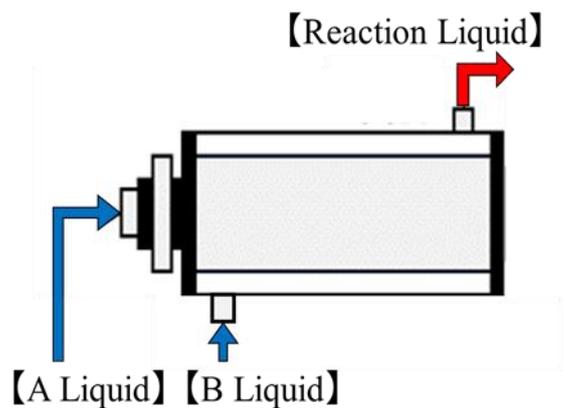


Fig. 8 Schematic drawing of a Taylor vortex reactor.

テイラー渦は、円軸二重円筒の間に流体を充填させて円筒を回転させることで、装置内の流体が同じ高さの積み重なった渦セルを形成している状態のことをいう。また、テイラー渦は容易に作れる渦で外乱に強く、安定性を持った渦である²³⁾。一般的に流体の流れはレイノルズ数がその流れに特有な限界値を超えると、層流状態を維持することができず周囲からのじょう乱の影響により乱流状態に遷移する。その一方で、二重円筒内の流れは、内筒回転数がある値以上になると遠心力の作用でじょう乱が発生し流れは不安定となり、Fig. 7のようなテイラー渦を形成する。また、これらの流れの変化により発生するテイラー数は、次のように与えられている^{21, 22)}。

$T_a < 41.3$: 層流旋回流

$41.3 \leq T_a < 46$: 層流テイラー渦

$46 \leq T_a < 400$: 乱流・遷移テイラー渦

$400 > T_a$: 乱流旋回流

実験条件は回分式と同じで、マグネシウムとアルミニウムを用いた金属混合溶液は $Mg/Al = 2.5$ の比になるようになるように調整し、テイラー渦晶析装置の流出溶液位置に、この金属混合溶液と pH 調整用の水酸化ナトリウムをそれぞれ充填した。pH10.5 の HT を合成するために充填した金属混合溶液と水酸化ナトリウム水溶液の流出速度を約 1:2 の比でそれぞれの溶液を流出させた。混合後の溶液は、沈殿物を減圧ろ過し、溶液と固液分離をした後、100 度の乾燥機に一日入れすり鉢で粉碎し、粒子径を整えた。また、内筒回転数を 2,000 rpm, 3,000 rpm, 4,000 rpm と三段階に分け HT 粒子の合成を行った。内筒回転数 3,000 rpm の実験では、粉体状にした粒子を水で洗浄

し、もう一度減圧ろ過を行うことで副生成物の塩化ナトリウムを除去した。

マイクロシリンジポンプによる滴下方法とテイラー渦晶析装置(内筒回転数 2,000, 3,000, 4,000 rpm)で合成した HT の BET による比表面積結果と XRD による結晶子サイズ及びそれぞれの装置を用いて合成できた粒子の回収量の結果を比較したところ、比表面積は内筒回転数を大きくするほど大きくなっていることが確認できた。しかし、実験時に合成して得た粒子を一日乾燥機で乾燥させた後、すり鉢で粉碎処理により粒子径調整をしているため、内筒回転数が表面に与えた影響かはまだ確認できていない。結晶子サイズにおいては、明らかにマイクロシリンジポンプよりテイラー渦晶析装置で合成したハイドロタルサイトの方が大きくなっていることが確認でき、単位時間あたりに回収できる粒子の量もマイクロシリンジポンプの約 1.6 倍であった。

Fig. 9 に内筒回転数を 2,000, 3,000, 4,000 rpm の三段階変えて合成したハイドロタルサイトの陰イオン交換結果を示す。この結果から確認できるように、内筒回転数を変えても陰イオン交換能にはあまり変化はあられず、現段階では陰イオン交換と比表面積には相関性がないと思われる。一方で、マイクロシリンジポンプとテイラー渦晶析装置で合成したハイドロタルサイト粒子の陰イオン交換結果を比べた結果を比較したところ、テイラー渦晶析装置で合成した HT 粒子の方が陰イオン交換能が高いことが確認できた。よって HT 粒子の陰イオン交換能には結晶子サイズが関係していることと思われる。この原因として、テイラー渦による攪拌が結晶成長に良い環境を与え、結晶子サイズが大きくなり、HT 粒子当たりにおける陰イオン交換量が向上するためであると考えられる。

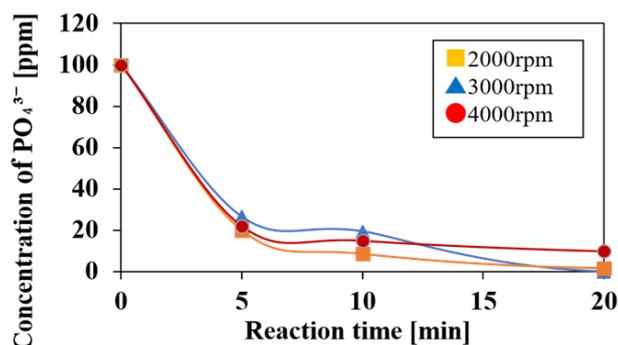


Fig. 9 Reaction time evolution of anion exchange for HT prepared by Taylor Vortex crystallizer

4. 2 HC の合成

はじめに回分反応装置を用いて HC の合成を行うにあたり、HT 合成時とは異なる最適 pH を保持する必要があるため、送液条件をあらためて検討した。金属混合溶液の吐出速度を固定し、水酸化ナトリウム水溶液の吐出速度を変化させて回収したスラリーの pH を **Table 8** に示す。水酸化ナトリウム水溶液の吐出速度を変化させて混合した結果、金属混合溶液と水酸化ナトリウム水溶液を 1:2 の比で流出させることで HC が最も安定して合成する pH 11.5 に近づくことが確認できた。また、この操作により得られた pH11.30 の沈殿物の XRD 結果を **Fig. 10** に示す。この XRD 結果から、HC のピークが確認できた。

続いて、テイラー渦晶析装置を用いた HC の合成を行う

ために、金属混合溶液の流出速度を 150 mL/min に設定し、水酸化ナトリウム水溶液の流出速度を変化させて合成した HC スラリーの pH を **Table 9** に示す。水酸化ナトリウム水溶液の流出速度を変化させて合成した結果、金属混合溶液と水酸化ナトリウム水溶液を 150:240 の比で流出させることで HC が最も安定して合成する pH11.5 に近づくことが確認できた。また、この操作により得られた各 pH の沈殿物の XRD 結果を **Fig. 11** に示す。この XRD 結果から、HC のピークが確認できた。**Fig. 11** の第一ピーク強度を比較すると、pH が 11.5 に最も近い pH11.49 の時に一番高くなっていることが分かる。このことより、pH が 11.5 の時、最も配向性が高いことも確認できた。よって、以降はこの流出速度で合成した。

Table 8 pH variation with NaOH aq. Flow rate change in a Batch reaction

Flow rate [$\mu\text{L}/\text{min}$]		pH
Solution A	Solution B	Solution C
5000	5000	4.85
	7500	10.69
	8000	11.26
	10000	11.30
	12500	12.57

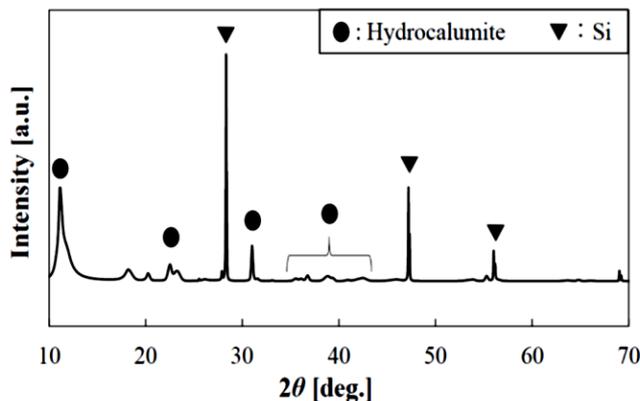


Fig. 10 XRD data of HC prepared at pH11.30

Table 9 pH variation with NaOH aq. flow rate change in Taylor vortex reactor

Flow rate [mL/min]		pH
Solution A	Solution B	Solution C
150	150	6.99
	150	8.67
	175	10.57
	200	10.73
	225	10.76
	240	11.49
	250	13.22

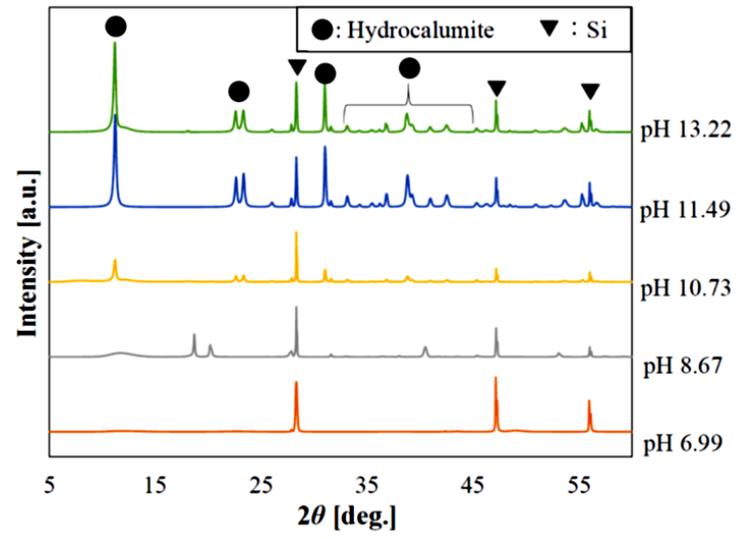


Fig. 11 XRD profiles of HC powder samples prepared at various pHs

金属混合溶液と水酸化ナトリウム水溶液の流出速度の比を 150:240 に固定し、内筒回転速度を 1,000, 1,500, 2,000, 2,500, 3,000, 3,500, 4,000 rpm と変化させて作製した HC について XRD 結果を Fig. 12 に示す。この結果より、内筒回転速度を変化させても、HC のピーク強度に大

きな変化は見られなかった。

そこで、粒子径に着目し、回転速度が及ぼす影響を検討するために、沈降速度を測定し、粒子密度から Stokes の式を用いて、粒子径を算出した結果を、Table 10 に示す。

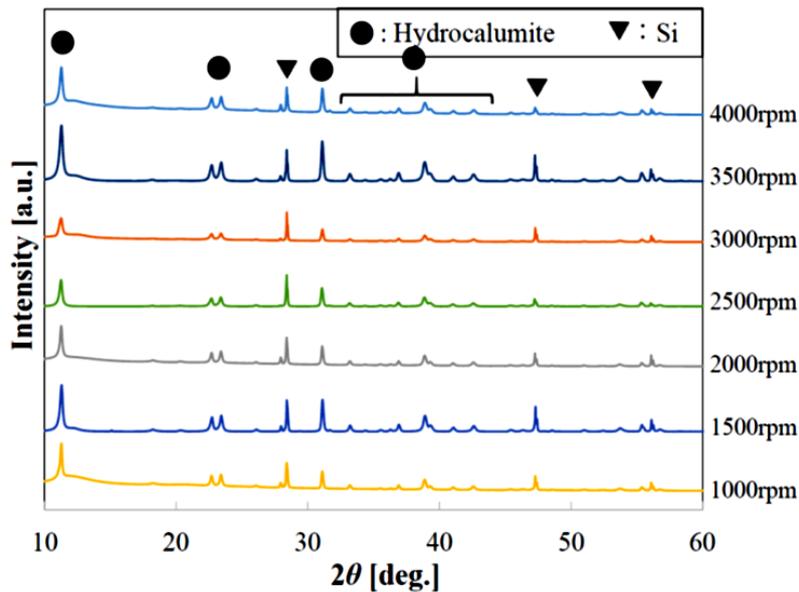


Fig. 12 XRD profiles of HC powder samples prepared at various rotational speeds of cylinder of the reactor

Table 10 Particle sizes of HC samples in each Taylor number

Rotational speed of inner cylinder [rpm]	Taylor number [-]	Particle size [μm]
1000	43.4	3.45
1500	65.1	3.51
2000	86.8	3.50
2500	108.5	3.45
3000	130.2	3.21
3500	151.9	3.63
4000	173.6	3.54

また、Ta 数と粒子径の関係を見たところ、Ta 数が 50 ~ 130 の範囲では Ta 数が大きくなるにつれて、粒子径は小さくなった。この結果は、回転速度が上昇し、攪拌力が上がることで結晶成長が抑制されたからであると考えられる。一方、Ta 数が 130 ~ 170 の範囲では Ta 数が大きくなるにつれて粒子径も大きくなった。この点について、結晶子サイズに着目する。各 Ta 数で合成された HC の結晶子サイズを比較すると、Ta 数が大きくなるにつれて、結晶子サイズは全体的に小さくなった。この結果より、Ta 数が 130 ~ 170 の範囲では、凝集が起こっていると思われる。また、粒子径が小さすぎるため、Stokes の式を用いた沈降速度による粒子径算出では誤差が大きいと考え、レーザー回析式粒度分布測定装置 (MS2000) を用いて、再度、粒子径を測定した。まず、測定前の超音波処理が粒子径に及ぼす影響を調べた。超音波処理時間が長くなるほどナノサイズの粒子割合が減少し、数 μm サイズの粒子割合が増加したため、超音波照射によってナノ粒子間の凝集が促進され

たとえられる。以降の結果では処理せず測定を行った。各回転数で作製した HP 粒子の粒子径分布を見たところ、回転数に関わらずやはり二峰性を示し、大きな違いは見られなかった。

続いて凝集の状態を確認するため、さらに SEM を用いて粒子の観察を行った。回転数の異なる条件で作製した粒子の SEM 画像の例を Fig. 13 に示す。六角形の層状結晶が確認できたが、こちらも回転数による顕著な変化は見られず、粒子径は回転数の変化に依存しないことが分かった。反応時間を 10, 30, 60, 120, 180 秒と変化させて合成した HC の各時間の合成量を検討した。各時間で合成した HC スラリーを洗浄、濾過し、乾燥させた後の質量を Fig. 14 に示す。得られたグラフは比例関係を示しており、近似直線の傾きは 0.0669 となった。よって、本研究で用いたテイラー渦晶析装置は、1 分間で約 4 g の HC が得られることが分かった。

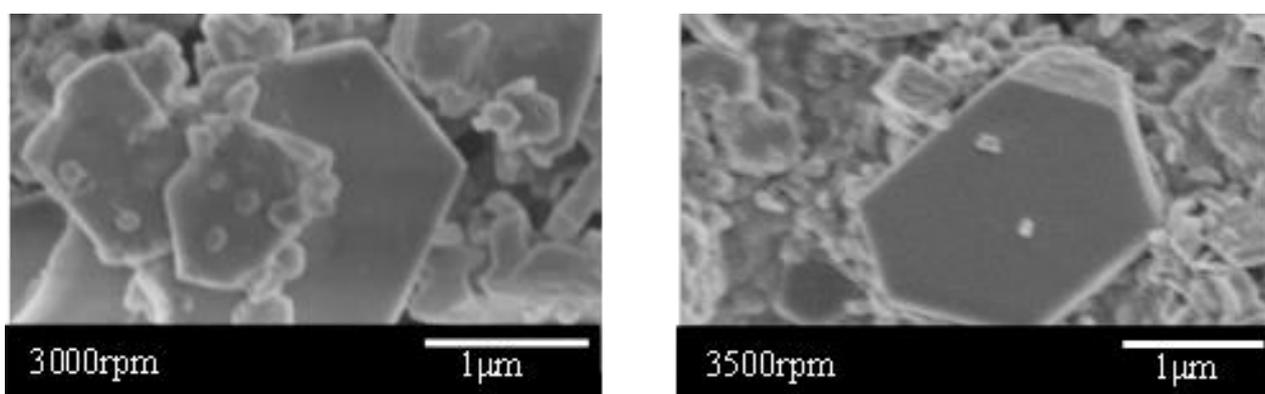


Fig. 13 SEM images at each rotational speed

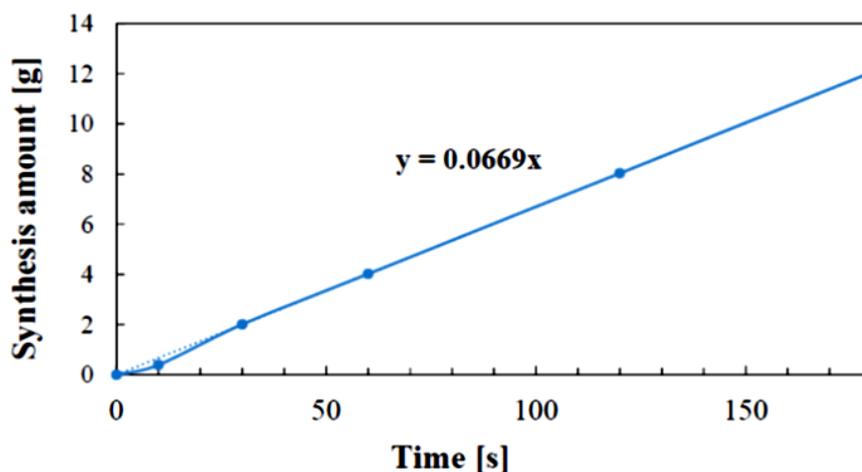


Fig. 14 Synthesis amount per unit time by Taylor process.

イオン交換前後のHCを用いてXRD測定を行い、その構造変化について考察を行った。イオン交換の前後でピーク強度が小さくなっており、これは反応途中で溶解し、結晶性が低くなったと考えられる。また、第1ピーク位置から層間距離を比較したところ、イオン交換後の方が層間距離は小さくなっており、水酸化物層間に介在していた塩化物イオンが、より電荷密度の高いリン酸イオンに置換されることで層を引き付ける力が強くなり、層間距離が小さくなった結果、第1ピーク位置が変化したためであると考えられる。イオン交換の場合、粒子表面への吸着による溶液内リンイオンの減少も考えられるが、XRDの結果より、表面吸着だけでなく、層間のアニオンが交換されていることが分かった。実用におけるハンドリング性は粒子の凝集具合に大きく影響を受けるので、1次粒子の粒子径制御ならびに凝集粒子サイズ、形状の自由度は今後明らかにしていきたい。

5. 結言

本研究において模擬苦汁からのHC合成とそのイオン交換特性に関して検討を行った。アルカリ下で模擬苦汁を原料に共沈操作を行うと、溶解度積の大小関係より存在するMgがHTとしてはじめに析出することが分かった。その際、ろ液には90%以上のCaが残留するため、MgとCaを沈殿分離することができる。さらに、HT回収後のろ液からHCを回収する際のK, Na, Brの影響を検討したところ、NaとKの数%が媒晶剤として取り込んだ塩化物イオン型のHCが沈殿形成することが分かった。さらに、模擬苦

汁由来のHCについてイオン交換能の評価としてリン酸イオンを用いてイオン交換実験を行ったところ、模擬苦汁由来のHCは量論組成から作製したHCの約90%のイオン交換量を示した。

回分式反応装置に加え、Taylor vortexによる連続反応装置でHT, HCを作製し、回分式で得られた試料とイオン交換能について比較検討を行った。

以上より、脱K苦汁からMgならびにCaをLDHとして効率よく回収するには、HTの回収後に、そのろ液で共沈操作を行い、HCを回収することが適切と考えられる。また、回収したHTならびにHCについては、共存する不純物イオンによって媒晶効果が期待できるので、その種類や濃度を制御することによって、ハンドリングしやすい粒子群を得ることができると思われる。

6. 文献

- (1) 財団法人塩事業センター海水総合研究所：SALT&SEAWATER SCIENCE SEMINAR 2011
- (2) H. Takiyama et al, Crystallization Operation Method for Recovering Mg Resources from the Sea Water Desalination Process, J. Chemical Engineering of Japan, Vol. 48, No. 1, 94-98(2015)
- (3) 沿岸・浅海域の資源の有効活用を目指した技術開発, 日本学会議海水科学研究連絡委員会 第19期報告書, 平成17年

- (4) 和嶋隆昌:にがりからの高機能硝酸性窒素吸着材製造プロセスの開発, (公)ソルト・サイエンス研究財団, 2017 年年度報告
- (5) 日比野 俊行:“ハイドロタルサイトの合成と利用, 粘土科学 第 45 卷 第 2 号 102-109 (2006)
- (6) 村山 憲弘, 山本 秀樹, 芝田 隼次:“ハイドロタルサイトの合成とその陰イオン交換特性”環境資源工学 Vol.51, No.2(2004)
- (7) P. Vishnu Kamath et al, Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with Al, Solid State Sciences 7, 1180-1187(2005)
- (8) 成田榮一:“層状複水酸化物のインターカレーション特性とその利用”, 粘土科学 第 46 卷 第 4 号 207-218(2007)
- (9) 尾中 篤, 關 祐威, 増井 洋一:“固体酸・塩基触媒研究の新しい展開”, 有機合成化学協会誌 Vol.63 , No.5(2005)
- (10) 亀田 知人, 吉岡 敏明, 梅津 良昭, 奥脇 明嗣: “ハイドロタルサイトの水環境保全・浄化への応用”, THE CHEMICAL TIMES NO.1(2005)
- (11) 成田 榮一:“陰イオン固定化材としての層状複水酸化物の化学”, 表面技術 Vol.44, No.9(1993)
- (12) 村山 憲弘:共沈法による Ca^{2+} - Mg^{2+} - Al^{3+} 混合溶液からの層状複水酸化物の合成とその有害陰イオン除去特性, 化学工学論文集, 第 38 卷, 第 4 号, 234-241 (2012)
- (13) 芝田 隼次:廃棄物由来の Mg/Al 系ハイドロタルサイトを用いた水溶液中の有害金属イオンの除去, 化学工学論文集, 第 31 卷, 第 4 号, 285-290 (2005)
- (14) 村山 憲弘:製鋼スラグからの層状複水酸化物の合成と評価, 化学工学論文集, 第 38 卷, 第 3 号, 176-182 (2002)
- (15) 芝田 隼次:アルミ再生工程から排出される廃棄物由来を原料とするハイドロタルサイトの合成と物性評価, 化学工学論文集, 第31卷, 第1号, 74-79 (2005)
- (16) Y. Kuwahara, H. Yamashita, Synthesis of Ca-based Layered Double Hydroxide from Blast Furnace Slag and Its Catalytic Applications, ISIJ International, Vol. 55 (2015), No. 7, pp. 1531-1537
- (17) John A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry 5ed., McGRAW-HILL, INC. (1999)
- (18) 木村 優, 中島 理一郎:分析化学の基礎, 東京裳華房 第 12 版 発行, (2006)
- (19) J. Lopes, M. C. R. Bellato, R. S. Vieira, S. O. Ferreira, C. Reis, Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper(II), nickel(II), zinc(II), chromium(VI) and phosphate from aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 5, 5469-5480 (2017)
- (20) 土井健太, 無機イオン交換体-選択的分離機能の発現と応用-, エヌティーエス(2010)
- (21) 水科篤郎, テイラー渦流の流動機構, 京都大学工学部化学工学教室(1971)
- (22) 伊藤竜象, テイラー渦間の物質混合特性, 大阪大学基礎工学部化学工学科 (1989)
- (23) 石垣博, テイラー渦の数値シミュレーション, 航空宇宙技術研究所特別資料, 第 11 回航空機計算空気力学シンポジウム論文集(1944)

Development of Morphology Control for Aggregated Particles of Mg and Ca Compounds in Each Application

Yoshiyuki Shirakawa, Toru Ishiba

Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University

Summary

A large amount of bittern discharged in the salt production process contains a lot of unused resources. If it is possible to find a manufacturing process of a material that uses a particularly high concentration magnesium and calcium, it can realize low cost resource securing and reduction of environmental loads. In this study, we will study the advancement of the method of synthesizing layered double hydroxide (LDH) from calcium and magnesium remaining in de-K bittern, and a technology for morphology control of primary particles and aggregated particles for the application. It can be expected to improve the handling properties and to enhance the functionality such as anion exchange capacity.

In the synthesis of hydrotalcite (HT) of LDH, a mixed solution containing Mg and Al and de-K simulated bittern were dropped using a microsyringe into a three-necked round bottom flask containing mother liquor, and simultaneously sodium hydroxide aqueous solution for pH adjustment. After dripping and precipitation, solid-liquid separation was conducted after an appropriate aging time to obtain HT samples. Hydrocalumite consisting of Ca and Al is another LDH and was also synthesized by the same process of the HT. The structures, ion concentration and anion exchange property of HT and HC were analyzed by SEM, XRD and ICP.

The precipitated particles from the bittern was preferentially Mg-type hydrotalcite as results of the XRD measurements. The synthesis of Ca-type hydrocalumite can be also performed from the solution excluded the hydrotalcite at another higher pH region. All LDHs had chloride ions as charged intercalants for keeping charge neutrality in the layer structures. The anion exchange property was investigated between Cl^- and HPO_4^{2-} . The exchange structures were checked by interlayer distance variation before and after the exchange operation. The anion exchange capacity of the hydrotalcite and hydrocalumite from the bittern showed lower than that from the reagents without impurity cations prepared in stoichiometric concentrations. A recovery process of Mg and Ca ions from the bittern was proposed with a mass production method in this paper.

製塩脱 K 苦汁からの炭酸塩の製造と高品位化 —結晶品質を制御した炭酸塩からの無機蛍光体材料の合成—

松本 真和, 亀井 真之介

日本大学生産工学部

概要

製塩を核とした海水総合利用システムにおいて、スケーリング対策としての溶存 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ の分離・回収法を確立するとともに、海水資源利用に向けた Ca 塩、 Mg 塩の合成、高品位化について検討を行った。濃縮海水中の溶存 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ の効果的な分離・回収法としては、塩の溶解度の観点から、二酸化炭素 (CO_2) との反応晶析によって炭酸塩を得る手法が考えられ、生成物として炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、および CaCO_3 と MgCO_3 の複塩であるドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) が想定される。特に $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ は、 CaCO_3 の結晶多形の一つであるカルサイト構造中の Ca が Mg に置換された構造を有しており、結晶品質 (構造中の Mg/Ca 比および粒径) を制御すれば、発光強度や量子効率に優れる無機蛍光体に転換できる可能性がある。

2017年度では、製塩プロセスより得られる3種の製塩工程液に局所的なイオン濃縮場を創成できるファインバブルを導入する系において、晶析条件による $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 炭酸塩の析出領域の整理を行った。製塩工程液として、イオン交換膜電気透析後のかん水 (ED かん水)、ED かん水を予備蒸発濃縮した NaCl 晶析缶直前の濃縮かん水、および NaCl 蒸発晶析後に排出される苦汁中の K を KCl として回収した後の脱 K 苦汁を用い、操作因子として各工程液の pH および温度 T_S を変化させた。その結果、脱 K 苦汁では、 pH が 5.3 - 6.8、 T_S が 278 - 298 K の範囲で $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が選択的に生成し、 pH が 5.3 で T_S を 333 K 以上に高めるとアラゴナイトが、 T_S が 298 K で pH を 7.8 以上に高めるとアラゴナイトおよび $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が主生成物となることを確認した。また、 pH が 6.8、 T_S が 298 K において、ED かん水を用いた場合では $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ とアラゴナイトの混合物が得られ、濃縮かん水および脱 K 苦汁では $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のみが析出すること、および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成速度および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比の増加速度は、製塩工程液中の $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度積の増加にともない増大することを明らかにした。

2018年度では、脱 K 苦汁より得られる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質 (Mg/Ca 比および粒径) を制御するために、 pH が 6.8、 T_S が 298 K の条件下において、操作因子として CO_2 気泡の平均径 d_{bbi} および CO_2 モル供給速度 F_{CO_2} を変化させた。その結果、 F_{CO_2} が 11.9 mmol/(L \cdot min) で一定の条件下では、気泡の微細化にともなう CO_2 物質移動の促進と気-液界面近傍での Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンの濃縮により、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量および Mg/Ca 比が直線的に増加し、得られる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 粒子が 2 μm 程度まで微粒化した。また、 d_{bbi} が 40 μm において、 F_{CO_2} を 23.8 mmol/(L \cdot min) まで高めると、反応時間 60 min で $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比が 1.0 に達した。これより、気泡の微細化と F_{CO_2} の増大は Mg/Ca 比の高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子の生成に有効であることを確認した。

2019年度では、脱 K 苦汁への CO_2 ファインバブル供給により得られた Mg/Ca 比と平均粒径 d_p の異なる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ に発光中心となる Tb^{3+} イオンおよび増感剤となる Ce^{3+} イオンを固溶置換させることで無機蛍光体への転換を試みた。母体結晶である $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を 0.10 mol/L の $\text{TbCl}_3/\text{CeCl}_3$ 水溶液に 60 min 浸漬させた結果、 Mg/Ca 比および d_p によらず、254 nm の UV 照射下において緑色の発光を示す無機蛍光体を得られ、蛍光体の発光強度は Mg/Ca 比が 0.48 で極大値を

示した。さらに、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の d_p が 2.6 - 8.9 μm の範囲では、発光強度に対する d_p の依存性は $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比の依存性よりも小さいことを確認した。以上の結果より、脱 K 苦汁より得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を無機蛍光体に転換する場合、本実験条件下においては Mg/Ca 比が約 0.5、 d_p が 10 μm 以下の結晶品質を持つ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が発光強度の高い無機蛍光体の合成に適することを明らかにした。

1. 緒言

製塩プロセスでは、膨大なエネルギーを投じて原料である海水を濃縮し、NaCl を蒸発晶析させた後、K・Ca・Mg などが高濃度で溶存する苦汁を排出している。製塩プロセスの効率化を図るためには、苦汁中の K を冷却晶析によって KCl として回収した後の脱 K 苦汁中に残存する Ca・Mg の新規回収・高品位化法の開発が不可欠である。脱 K 苦汁中の Ca・Mg の効果的な分離・回収法としては、塩の溶解度の観点から、 CO_2 との反応晶析によって炭酸塩を生成する手法が考えられる。ここで、日本国内における食塩の年間生産量は約 1,300,000 t/y であり、海水から NaCl を回収した後に排出される苦汁量(約 3,000,000 t/y)から求めた Ca の排出量は約 28,000 t/y (7×10^8 mol/y)、Mg の排出量は約 87,000 t/y (36×10^8 mol/y)となる^{1,2)}。また、プロセス全体から排出される CO_2 量は、約 1,120,000 t/y (2.5×10^{10} mol/y)であることから、苦汁中の Ca・Mg を炭酸カルシウム (CaCO_3)、炭酸マグネシウム (MgCO_3)、およびドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) として全量回収すれば、 CO_2 排出量を約 17%削減できる^{1,2)}。 CaCO_3 には、安定型のカルサイト、準安定型のアラゴナイト、不安定型のバテライトの三つの結晶構造(多形)が存在する。 MgCO_3 は、斜方晶の結晶構造を有する塩基性炭酸マグネシウムと三方晶および斜方晶の正炭酸マグネシウムに分類でき、塩基性炭酸マグネシウムには $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、および $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、正炭酸マグネシウムには MgCO_3 や $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ などの擬似多形が存在する³⁻⁷⁾。これらの炭酸塩の溶解度や密度などの物理化学特性や形状は、多形や擬似多形の結晶構造に依存することから、反応晶析プロセスにおいて用途に応じた多形の均一化および粒径の制御が望まれている。さらに、炭酸塩は蛍光イオンのドーブにより蛍光特性を付与することもできる。例えば、母体結晶の CaCO_3 に、 Eu^{3+} をドーブした赤色発光を示す蛍光体¹⁰⁾ や Sn^{2+} をドーブした青色発光を示す蛍光体^{11,12)}、Mg が固溶

した CaCO_3 に Tb^{3+} をドーブした緑色発光を示す蛍光体¹³⁾ の合成に関する報告がある。しかしながら、単塩や固溶体の炭酸塩を母体結晶として合成された無機蛍光体は、現状では実用化に必要な蛍光特性を得るには至っていない。そこで、本研究では無機蛍光体の母体結晶として $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ に着目した。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ はカルサイト構造中の菱面体の中心部に位置する Ca が Mg に置き換わった複塩構造を有する^{6,9)}。一般に、複塩は単塩や固溶体に比べて物理的・化学的性質に優れ、結晶構造中の各イオンが規則正しく配列されているため、無機蛍光体の母体結晶として用いることで蛍光体としての汎用性のみならず発光強度・量子効率の向上が図れる。また、無機蛍光体の発光強度は、粒径を減少させることで向上できる報告がある¹⁴⁾。上述の知見より、Mg/Ca 比が高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子を蛍光体材料合成の母体結晶として用いれば、発光強度や量子効率に優れる無機蛍光体に転換できる可能性がある。したがって、脱 K 苦汁から高い Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子を高収率で生成し、得られる $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を無機蛍光体に転換できれば、海水溶存 Ca・Mg の回収および高品位化法の一つになりうるものと考えられる。一般に $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析では、バルク溶液中のイオン濃度積の増加にともない Mg/Ca 比が増大し、粒径が減少することから¹⁵⁾、高い Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子を製造するためには、高い Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および CO_3^{2-} イオン濃度が必要となる。

そこで、本研究では局所的なイオン濃縮場を創成できるファインバブルの気-液界面を結晶核化が進行する新規な晶析場として用い、製塩工程液からの Ca および Mg 炭酸塩の反応晶析を行った。気泡の微細化は、i) 気-液界面積の増大による物質移動・反応吸収の促進、ii) 浮力の減少による気泡の平均滞留時間の増大、iii) 気泡の負の表面電位による気-液界面での相互作用などの現象・効果を引き起こす¹⁶⁻¹⁹⁾。その結果、表面電位を有するファインバブルが液相内に長時間滞留することで、微細な

気-液界面を特異的な物質移動および反応現象が生じる新規な反応場として活用できる。本稿では、製塩工程液にCO₂気泡を供給する系において、晶析条件(水溶液pH、温度T_S、および製塩工程液中のCa²⁺およびMg²⁺濃度)と炭酸塩の析出領域の関係、およびCO₂気泡供給条件(平均気泡径d_{bbi}およびF_{CO2})がCaMg(CO₃)₂の結晶品質(Mg/Ca比および平均粒径d_p)に及ぼす影響について報告する。さらに、CO₂気泡供給条件によって品質制御したCaMg(CO₃)₂を出発原料とする無機蛍光体材料合成において、CaMg(CO₃)₂のMg/Ca比およびd_pと無機蛍光体の発光強度の関係について述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 製塩工程液

製塩工程液は、製塩企業より提供を受けたイオン交換膜電気透析後のかん水(EDかん水)、EDかん水を予備蒸発濃縮したNaCl晶析缶直前の濃縮かん水、NaCl蒸発晶析後に排出される苦汁中のKをKClとして回収した後の脱K苦汁の3種類を用いた。主要成分濃度をTable 1に示す。

Table 1 Concentration of concentrated seawater

濃度 [mol/l]	EDかん水	濃縮かん水	脱K苦汁
[Ca ²⁺]	0.031	0.062	0.67
[Mg ²⁺]	0.083	0.18	2.1
[Na ⁺]	2.6	4.0	1.1
[Cl ⁻]	2.9	4.5	6.3
[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	2.7	2.9	3.1
[Ca ²⁺][Mg ²⁺]	0.0026	0.011	1.4
(ln [Ca ²⁺][Mg ²⁺])	-6.0	-4.5	0.36

2.2 実験装置

Fig. 1 に分散式および自吸式気泡発生装置を組み込んだ半回分式反応晶析装置の概要を示す。d_{bbi}が40 μmのCO₂ファインバブルは、モーターの回転(100 V, 100 W, 1500 min⁻¹)によってインペラー背面に生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置¹⁶⁻¹⁹(Tech Ind.製)を用いて発生させた。本実験で用いた自吸式装置は100 V-100 Wから200 V-750Wまで処理量に合わせた装置設計が可能であり、水族館飼育水等の大規模処理プロセスにも実用化されている。F_{CO2}は5.96 - 23.8 mmol/(l·min)である。d_{bbi}が200, 300, 800, または2,000 μmのCO₂気泡は分散式装置を用いて発生させた。d_{bbi}の測定はデジタルマイクロスコープ(VH-5000, Keyence, Co., Japan)またはレーザー回折・散乱式気泡径分布測定装置(LA-920, Horiba, Ltd., Japan)を用いて行った。

2.3 製塩工程液からの炭酸塩の析出領域の体系化

水溶液pHおよびT_Sによる炭酸塩の析出領域の整理を行うために、pHが4.3 - 8.3、T_Sが298 - 348 K、F_{CO2}が11.9 mmol/(l·min)の条件下で脱K苦汁にd_{bbi}が40 μmのCO₂ファインバブルを連続供給し、炭酸塩を反応晶析させた。さらに、Ca²⁺、Mg²⁺、およびCO₃²⁻イオン濃度積が炭酸塩の反応晶析に及ぼす影響を確認するために、pHが6.8、T_Sが298 Kで一定の条件下において、F_{CO2}が5.96 - 23.8 mmol/(l·min)で3種の製塩工程液(EDかん水、濃縮かん水、脱K苦汁)へのd_{bbi}が40 μmのCO₂ファインバブル供給も行った。反応時間t_rは60 min以内とし、晶析中のpHは8.0 mol/l-NaOHおよび1.0 mol/l-HCl水溶液の滴下により一定に保った。所定時間晶析後、結晶懸濁液を水洗

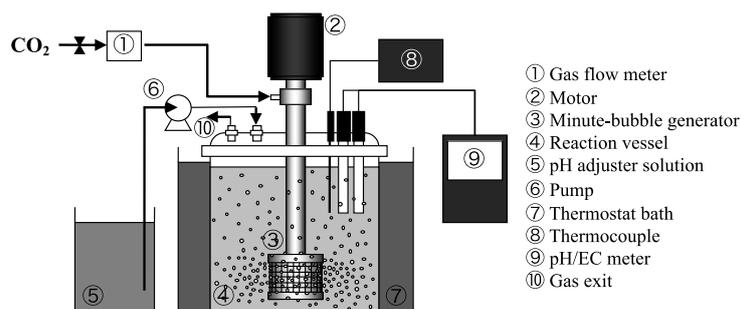


Fig. 1 Semi-batch type crystallization apparatus equipped with CO₂ fine bubble generator

ろ過し、373 Kで乾燥させた。固相生成物はXRDにより同定し、生成物の選択率はピーク面積比より算出した。結晶形状の観察はSEMを用いて行い、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比はカルサイト($2\theta = 29.4^\circ$)から $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ($2\theta = 30.7^\circ$)へのピークシフトより算出した²⁰⁻²²。

2. 4 CO_2 気泡供給条件による $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質制御(脱K苦汁, pH: 6.8, T_S : 298 K)

脱K苦汁に CO_2 気泡を連続供給する系において、 d_{bbi} および F_{CO_2} による $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質制御を目的とし、水溶液pHが6.8、 T_S が298 Kで一定の条件下で脱K苦汁に d_{bbi} が40, 200, 300, 800, または2,000 μm の CO_2 気泡を連続供給し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を反応晶析させた。 t_r は120 min以内とし、 F_{CO_2} を5.96 - 23.8 mmol/(L \cdot min)の範囲で変化させた。晶析中のpHは4.0 mol/LのNaOH水溶液の滴下により一定に保った。所定時間晶析後、結晶懸濁液を吸引ろ過し、373 Kで乾燥させた。固相生成物の同定および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の決定は、2.3項同様にXRDを用いて行った。

2. 5 品質制御した $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を出発原料とした無機蛍光体の合成

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質(Mg/Ca比および d_p)が無機蛍光体の発光強度に及ぼす影響を検討するために、浸漬温度が298 Kにおいて、2.4項で得られた0.50 gの $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を塩化テルビウム(TbCl_3)と塩化セリウム(CeCl_3)の混合溶液に浸漬させた。 TbCl_3 および CeCl_3 の濃度はそれぞれ0.10 mol/lであり、浸漬時間 t_i は60 minとした。比較として、市販のカルサイト(和光純薬工業製、純度: 99.5%, d_p : 4.4 μm)、およびMg/Ca比が1.0の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (吉澤石灰工業製、 d_p : 1.5 μm)についても同様の条件下で浸漬させた。所定時間経過後、結晶懸濁液を吸引ろ過し、313 Kで真空乾燥させた。得られた生成物に分光蛍光光度計(F-7000; Hitachi High-Tech Science Co.)を用いて254 nmの紫外線を励起光として照射し、発光スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

3. 1 製塩工程液からの炭酸塩の析出領域の体系化

3. 1. 1 CO_2 ファインバブルを用いた脱K苦汁からの炭酸塩の反応晶析

(a) 水溶液pHを変化させた場合

CaCO_3 , MgCO_3 , および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 溶解度の水溶液pHに対する依存性はそれぞれ異なることから、水溶液pHの変化にともない析出する炭酸塩が変化する可能性がある。 T_S が298 K、水溶液pHが4.3 - 8.3の脱K苦汁に d_{bbi} が40 μm の CO_2 ファインバブルを連続供給した場合における生成物収量 C_i ($i = \text{aragonite, dolomite, Mg}(\text{OH})_2$)の時間変化をFig. 2に示す。pHが4.3以下では結晶核の生成は確認されなかった。pHを5.3まで増加させると主生成物として $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が得られ、 t_r の増加にともない C_{dolomite} が増大した。これは、pHの増加にともなう $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度積の減少に起因する²²。さらに、pHが8.3では $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, アラゴナイト, および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の混合物が得られた。Fig. 3にpHと炭酸塩および水酸化物塩の生成速度 r_i ($i = \text{aragonite, dolomite, Mg}(\text{OH})_2$)の関係を示す。 r_i は C_i の時間変化の傾きより算出した。 r_{dolomite} はpHが6.8付近で、 $C_{\text{aragonite}}$ はpHが7.8で極大を示し、pHが7.3以上では、pHの増加にともない $r_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ が増大する傾向が得られた。Ohde および Kitano²³)は、 Mg^{2+} および Ca^{2+} 濃度が0 - 2,100 mmol/l および1 - 50 mmol/lの所定値で一定の MgCl_2 - CaCl_2 水溶液に NaHCO_3 水溶液を供給した結果、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成には水溶液中の $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ 比の増大が有効であることを明らかにしている。したがって、pHが8.3での $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成抑制は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出にともなう水溶液中の Mg^{2+} 濃度の低下に起因すると考えられる。

(b) 反応温度を変化させた場合

炭酸塩の溶解度は T_S の増加にともない減少する傾向を示し、 T_S に対する溶解度の依存性は各炭酸塩で異なるため、 T_S によっても析出する炭酸塩が変化することが予想される。水溶液pHが5.3で T_S を278 - 348 Kに変化させた脱K苦汁に CO_2 ファインバブルを連続供給した場合において得られた C_i の時間変化をFig. 4に示す。 T_S が278 Kでは、 t_r の増加にともない C_{dolomite} がわずかに増大する傾向が得られ、 T_S を298 Kに高めると t_r に対する C_{dolomite} の増加が顕著となり、60 minで0.32 mmol/lの $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が得られた。 T_S が333 Kでは、アラゴナイトのみが選択的に得られることがわかる。Fig. 5に T_S と炭酸塩の生成速度 r_i ($i = \text{aragonite, dolomite}$)の関係を示す。 r_i は C_i の時間変化の傾きより算出した。 T_S が308 K付近において、 r_{dolomite} が T_S に対して極大値を示した。また、 T_S が313 K以上で

は, T_S の増加にともない $r_{\text{aragonite}}$ が増大する傾向が得られた。これは, CO_2 溶解量の低下にともなうイオン濃度積の

減少に起因すると推察される。

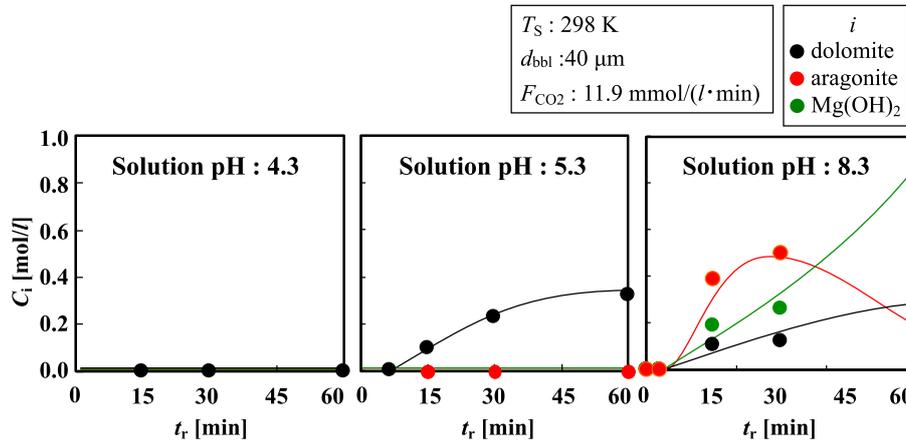


Fig.2 Time changes in C_i at various pH (Removed K brine)

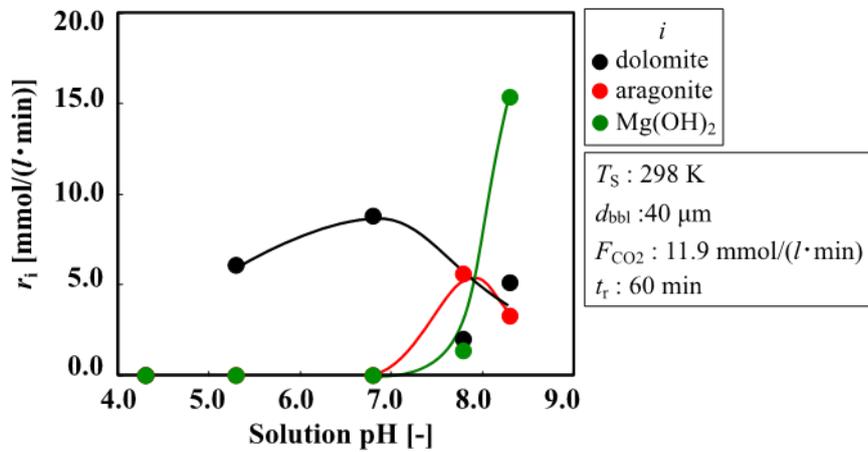


Fig.3 Relation between solution pH and r_i (Removed K brine)

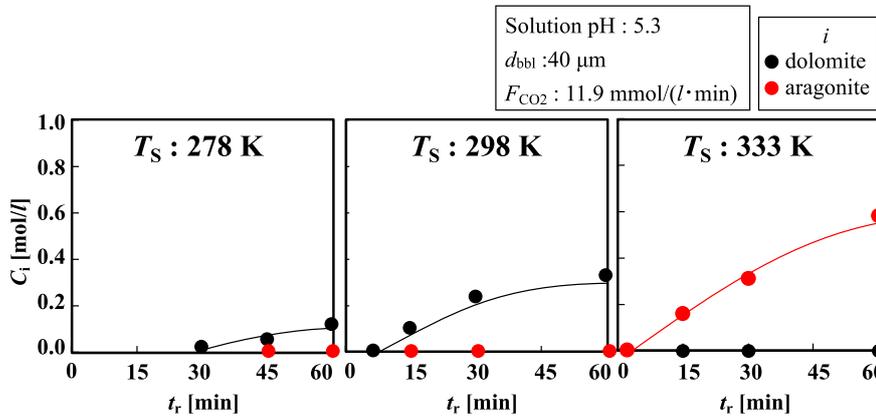


Fig.4 Time changes in C_i at various T_S (Removed K brine)

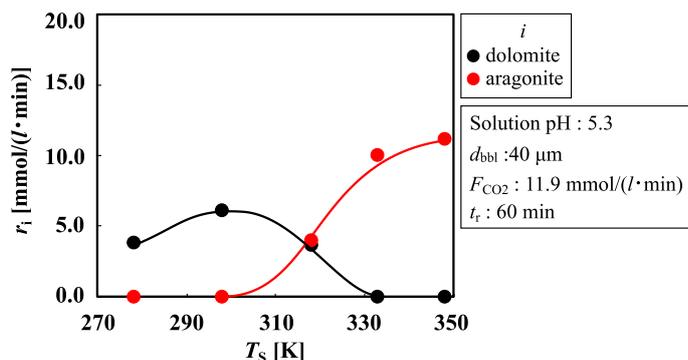


Fig.5 Relation between T_S and r_i (Removed K brine)

(c) 水溶液 pH および反応温度による炭酸塩の析出領域の整理

3.1.1 (a)および(b)項で得られた各 Ca および Mg 塩の析出領域を水溶液 pH および T_S で整理した結果を Fig. 6 に示す。水溶液 pH が 5.3 - 6.8, T_S が 278 - 298 K では, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が主生成物となることがわかる。また, pH が 5.3 では, T_S を 333 K 以上に高めるとアラゴナイトが選択的に生成した。 T_S が 298 K, pH が 7.8 ではアラゴナイトおよび $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が主生成物として得られ, pH を 8.0 まで高めると $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が主生成物となった。

3. 1. 2 CO_2 ファインバブルを用いた異なる製塩工程液からの炭酸塩の反応晶析 (pH : 6.8, T_S : 298 K)

(a) 製塩工程液を変化させた場合

Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度が反応晶析に及ぼす影響を明らかにするため, 製塩企業から提供を受けた 3 種の製塩工程液に d_{bbl} が 40 μm の CO_2 ファインバブルを 60 min 連続供給した。水溶液 pH は 6.8, T_S は 298 K, F_{CO_2} は 11.9 $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$ で一定である。得られた炭酸塩の収量 W_i ($i = \text{aragonite, dolomite}$) の時間変化を Fig. 7 に示す。

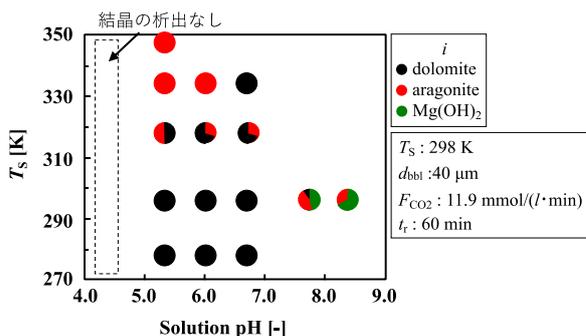


Fig.6 Effects of solution pH and T_S on production regions of Ca and Mg salts (Removed K brine)

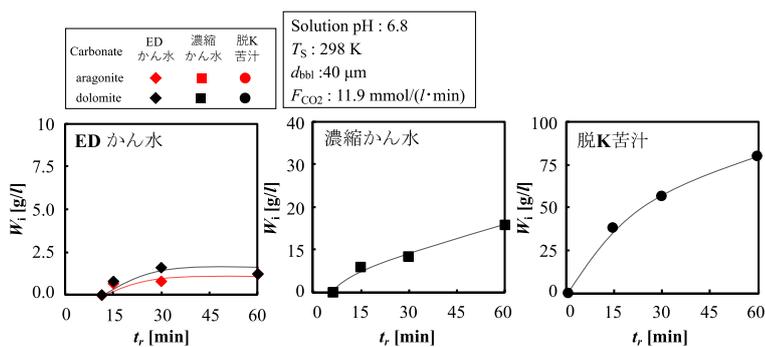


Fig. 7 Time change in W_i in each concentrated seawater

EDかん水では、いずれの t_r においてもアラゴナイトおよび $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が得られたのに対し、濃縮かん水および脱K苦汁ではアラゴナイトの生成は確認されず、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のみが得られた。一般に、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度は結晶中のMgの含有量に対して極大を示し、Mg/Ca比の低い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Mg/Ca比 = 0.042 ~ 0.25)は熱力学的に不安定な結晶構造を有することから、アラゴナイトに比べ溶解度が高くなる²⁴⁾。したがって、EDかん水を用いた場合に変化させたことによる W_{dolomite} の増大は、 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度積の増大に起因すると考えられる。Fig. 8に $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の時間変化を示す。EDかん水を用いた場合では、いずれの t_r においてもMg/Caは0.10でほぼ一定であったのに対し、濃縮かん水および脱K苦汁では、 t_r の増大にともないMg/Ca比が直線的に増大することがわかる。Usdowskiら^{8,9)}は、 T_S が373 K以下の CaCO_3 懸濁系において、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が CaCO_3 中の Ca^{2+} の Mg^{2+} との置換によって生成することを明らかにしている。これより、 t_r に対するMg/Ca比の増加は、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Ca^{2+} と反応液中の残存 Mg^{2+} とのイオン交換に起因すると推察される。

(b) 各製塩工程液において CO_2 モル供給速度を変化させた場合

炭酸塩の反応晶析において結晶化の推進力となる Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、および CO_3^{2-} イオン濃度積が生成物に及ぼす影響について検討するために、pHが6.8、 T_S が298 K一

定の条件下で、 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度の異なる各製塩工程液に F_{CO_2} が5.96 - 23.8 mmol/(l·min)で CO_2 ファインバブルを連続供給した。 Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度が異なる製塩工程液から得られた r_i ($i = \text{aragonite, dolomite}$)を F_{CO_2} で整理した結果をFig. 9に示す。EDかん水を用いた場合、 F_{CO_2} の増加にともない主生成物がアラゴナイトから $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ に変化した。これは、 F_{CO_2} の増加にともなうバルク中の CO_3^{2-} イオン濃度の増大によって $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成が支配的となることに起因すると考えられる。濃縮かん水では F_{CO_2} の増加にともない r_{dolomite} が増大し、脱K苦汁では r_{dolomite} の増大傾向がより顕著となることがわかる。また、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の増加速度 $r_{\text{Mg/Ca}}$ の比較をFig. 10に示す。 $r_{\text{Mg/Ca}}$ は $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の時間変化より算出した。EDかん水を用いた場合では、いずれの F_{CO_2} においてもMg/Caは0.10でほぼ一定であったのに対し、濃縮かん水では F_{CO_2} の増加にともないMg/Ca比が増大した。さらに、脱K苦汁を用いた場合では、 F_{CO_2} の増加にともなう顕著なMg/Ca比の増大が確認された。したがって、 F_{CO_2} の増加にともなうファインバブル滞留数の増加は、 CO_2 物質移動量の増大によるバルク水溶液中の CO_3^{2-} 濃度の増大、および気-液界面近傍での局所的な Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃縮場面積の拡大をもたらす。その結果、高いMg/Ca比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成が促進されると推察される。

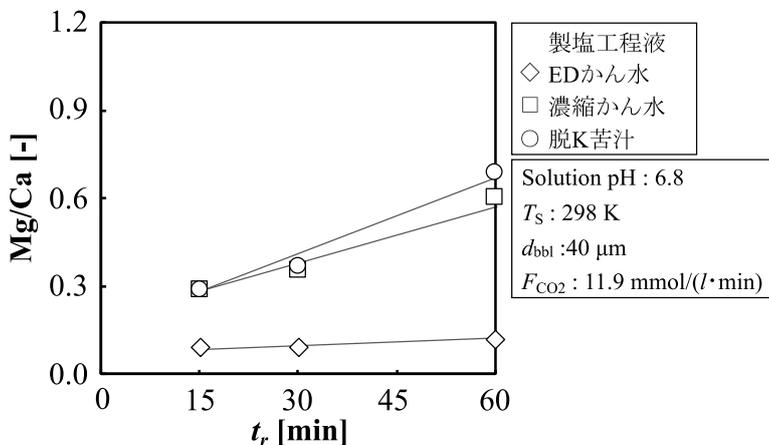


Fig. 8 Time change in Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ in each concentrated seawater

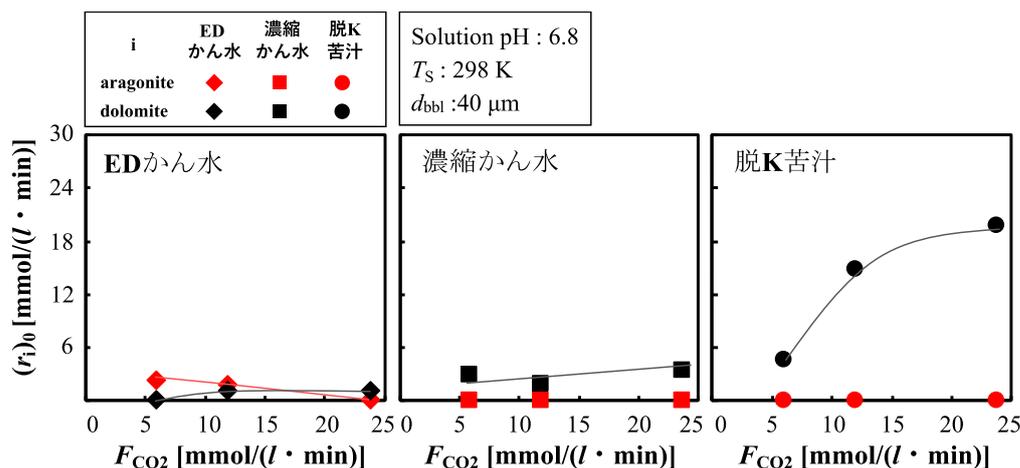


Fig. 9 Effects of F_{CO_2} on r_i in each concentrated seawater

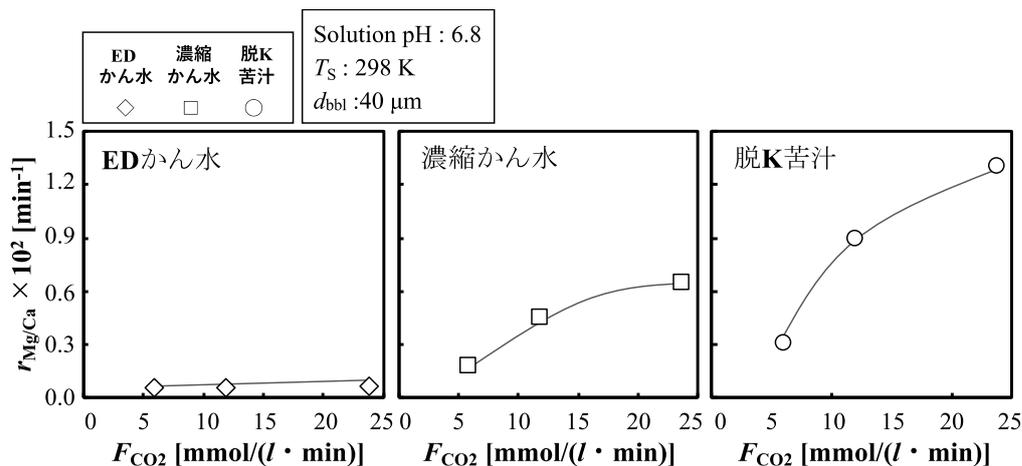


Fig. 10 Effects of F_{CO_2} on $r_{Mg/Ca}$ in each concentrated seawater

(c) $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ イオン濃度積と CO_2 モル供給速度による炭酸塩の析出領域の整理

pH が 6.8, T_S が 298 K の 3 種の製塩工程液に d_{bb1} が 40 μm の CO_2 ファインバブルを連続供給する系において, F_{CO_2} が 5.96 - 23.8 mmol/(l·min) で得られた $r_{aragonite}$ および $r_{dolomite}$ を各製塩工程液中の Ca^{2+} , Mg^{2+} のイオン濃度積 $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ で整理した結果を Fig. 11 a), b) に示す。 F_{CO_2} が 5.96 mmol/(l·min) では, $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ の増加にともない $r_{aragonite}$ が減少し, $r_{dolomite}$ が増大することがわかる。さらに, F_{CO_2} を 23.8 mmol/(l·min) まで増加させると, $\ln [Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ に対する $r_{dolomite}$ の増大傾向が顕著となった。また, Fig. 12 に示した $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ と $r_{Mg/Ca}$ の関係より, $r_{Mg/Ca}$ は $\ln [Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ および F_{CO_2} の増加にともない増大する結果となった。大森ら¹⁵⁾ および藤村ら²⁵⁾ は, Na_2CO_3

水溶液を Ca^{2+} , Mg^{2+} 溶液に連続的に滴下する系で $CaMg(CO_3)_2$ を合成し, Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度および Na_2CO_3 濃度が $CaMg(CO_3)_2$ 中の Mg/Ca 比に及ぼす影響について検討した。その結果, バルク中の Ca^{2+} , Mg^{2+} , および CO_3^{2-} 濃度の増大にともなう過溶解度積の増大が, 高い Mg/Ca 比を有する $CaMg(CO_3)_2$ の生成を促進することを明らかにしている。したがって, $\ln [Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ および F_{CO_2} の増加にともなう Mg/Ca 比の高い $CaMg(CO_3)_2$ の生成は, Ca^{2+} , Mg^{2+} , および CO_3^{2-} イオン濃度積の増加による過溶解度積の増大に起因すると推察される。

3. 2 CO_2 気泡供給条件による $CaMg(CO_3)_2$ の結晶品質制御 (脱 K 苦汁, pH : 6.8, T_S : 298 K)

3. 2. 1 CO_2 気泡の微細化が $CaMg(CO_3)_2$ の結晶品質に及ぼす影響 (F_{CO_2} : 11.9 mmol/(l·min))

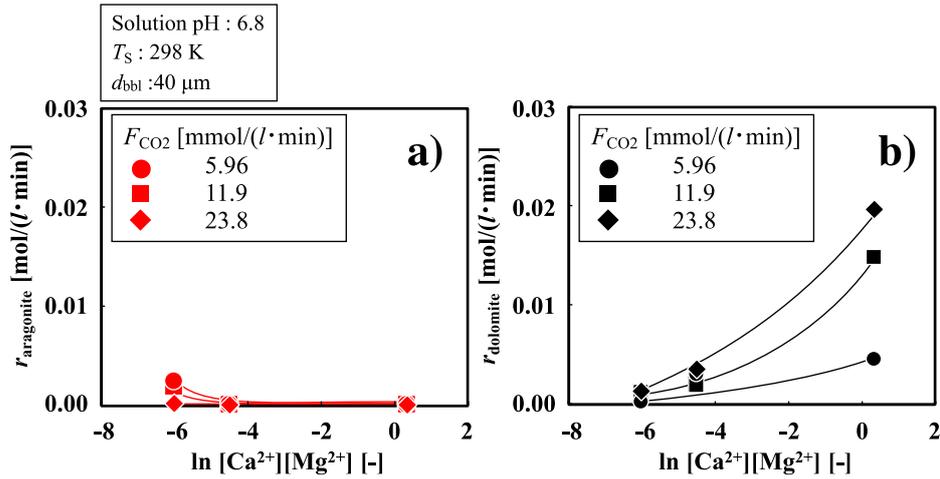


Fig.11 Relation between $\ln [Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ and a) $r_{\text{aragonite}}$ b) r_{dolomite}

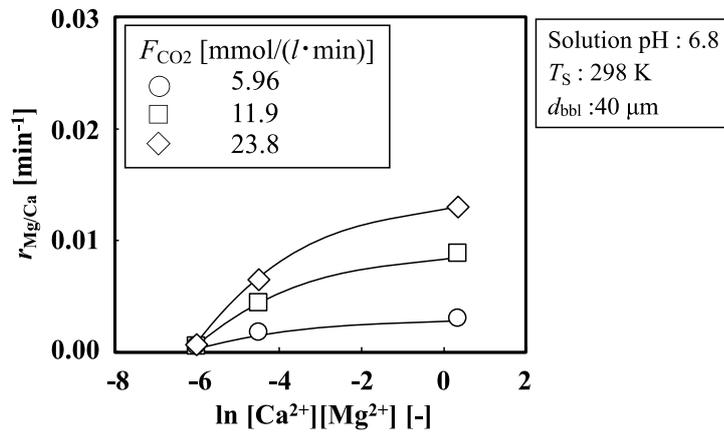


Fig.12 Relation between $\ln [Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ and $r_{\text{Mg/Ca}}$

気泡の微細化が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比および d_p に及ぼす影響を明らかにするために、pH が 6.8、 T_s が 298 K の脱 K 苦汁に d_{bbl} の異なる CO_2 気泡を F_{CO_2} が 11.9 $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$ で連続供給した。得られた生成物収量 W_i ($i = \text{dolomite, NaCl}$), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比、および d_p の時間変化をそれぞれ Fig.13 - 15 に示す。いずれの d_{bbl} においても $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ および NaCl の生成が確認された。NaCl の生成は、NaCl および KCl がほぼ飽和である脱 K 苦汁への NaOH 水溶液の滴下による Na^+ 濃度の増大に起因すると考えられる。核発生誘導期 t_{ind} は d_{bbl} の減少に応じて短縮した。 W_{dolomite} は d_{bbl} によらず t_r の増加にともない増加し、いずれの t_r においても W_{dolomite} および Mg/Ca 比は d_{bbl} の減少にともない顕著に増大した。また、 d_{bbl} が 2,000 μm ではいずれの t_r においても Mg/Ca 比は 0.20 でほぼ一定であったのに対し、 d_{bbl} が 40 μm では Mg/Ca 比が直線

的に増大し、120 min で 0.86 に達することが明らかとなった。また、 d_p はいずれの d_{bbl} においても t_r の増加にともない増大し、 d_{bbl} の減少にともない d_p が減少する傾向を示した。 d_{bbl} が 40 μm での t_r が 15 min における d_p は 2.7 μm であり、 t_r が 60 min まで増加させると 6.1 μm に達した。

これは、気泡の微細化にともなう気-液界面積の増大による CO_2 物質移動の促進、および負の表面電位特性に起因すると推察される。一般に、 d_{bbl} が 10 μm の気泡の単位気相体積基準の表面積を算出すると、1,000 μm の気泡に比べ 100 倍に拡大する。さらに、Young-Laplace 式より、10 μm の気泡の内部圧力は気泡周囲に対し 2.9×10^4 Pa 増加することがわかる。その際、気相側の物質移動抵抗がほぼ無視できると仮定した場合には、気泡の単位時間基準の液相への物質移動量は d_{bbl} を 1,000 μm から 10 μm まで減少させることで 6×10^4 倍に増大する。

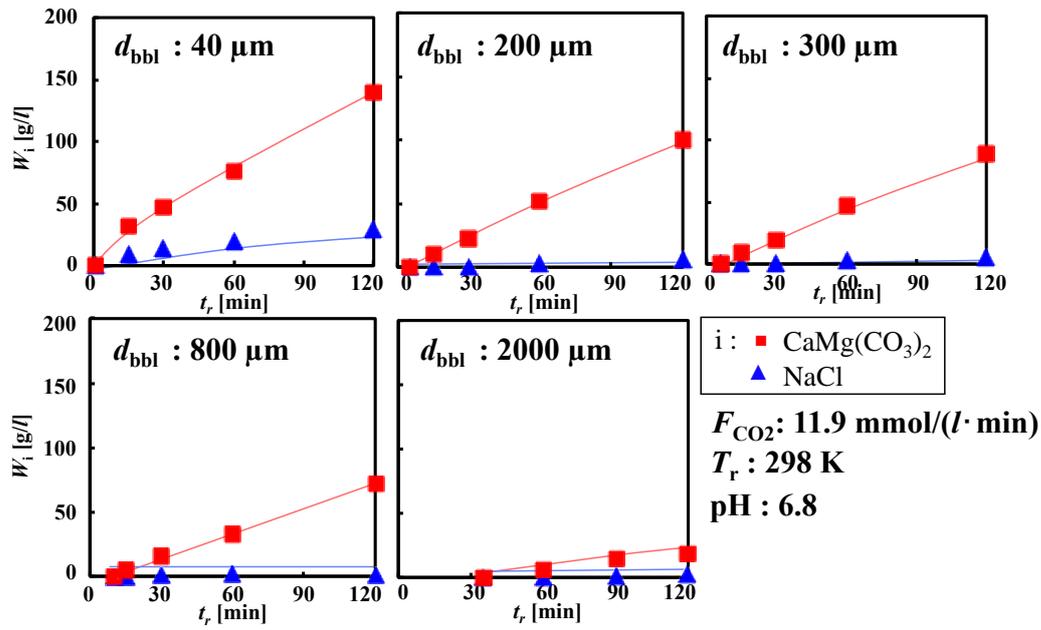


Fig. 13 Time changes in W_i ($i = \text{dolomite, NaCl}$) at various d_{bbl}

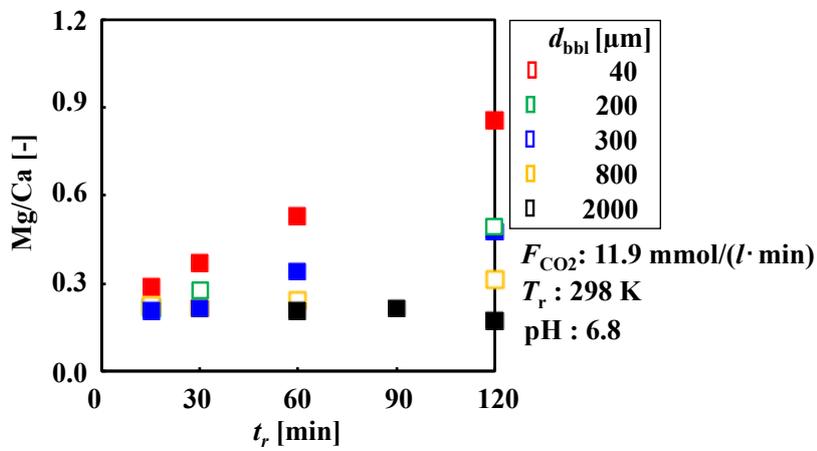


Fig. 14 Time changes in Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ at various d_{bbl}

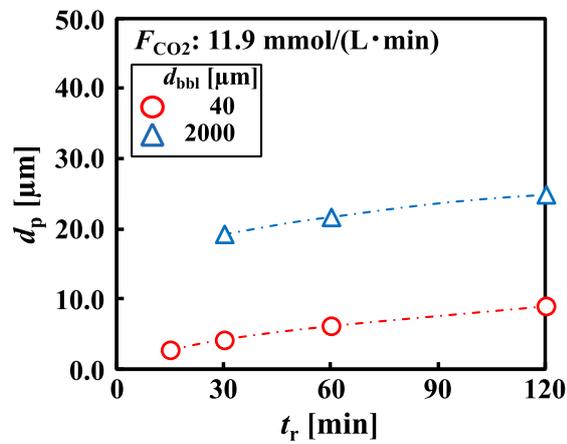


Fig. 15 Time changes in d_p at various d_{bbl}

また、水中における 10 μm の気泡の浮上速度は 1,000 μm の気泡の 1.7×10^3 分の 1 まで減少し、単位浮上距離基準の物質移動量が 1.0×10^8 倍まで増加する²⁶⁾。また、気-液界面の相互作用について検討するために、溶解性の低い N_2 ガスのファインバブルをイオン交換水、0.1 mol/l- CaCl_2 水溶液、または 0.1 mol/l- MgCl_2 水溶液に供給し、気泡の表面電位とみなせるゼータ電位を測定した^{18,19)}。その結果、 d_{bbi} が 10 - 30 μm のファインバブルはイオン交換水中で -50 から -80 mV の電位を有し、0.1 mol/l- CaCl_2 水溶液または MgCl_2 水溶液のゼータ電位は 0 mV に近づくことがわかる。また、0.5 mol/l- NaCl 水溶液系におけるゼータ電位の測定結果^{27,28)}からは、 d_{bbi} が 5 - 20 μm のファインバブルは 0 から -35 mV の表面電位を有し、ゼータ電位の絶対値は NaCl 濃度の増大にともない減少することが明らかになっている。これより、 d_{bbi} が 40 μm の CO_2 ファインバブルを供給する条件下での $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比の増大は、気-液界面近傍での Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の濃縮および CO_2 物質移動量の増大による高い過溶解度積の達成に起因するものと考えられる。

Fig. 16 に d_{bbi} が 40 または 2,000 μm 、 t_r が 120 min で得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の SEM 観察の比較を示す。 d_{bbi} が 2000 μm では 23 μm 程度の凝集体が観察された。一方、 d_{bbi} を 40 μm まで減少させると凝集の程度が緩和され、球状微粒子が得られることを確認した。 CaCO_3 の結晶化に対する速度論的検討によれば、結晶成長に比べ核発生への過飽和の寄与が支配的であることから、高い過飽和条件下では微粒子が得やすくなることがわかっている^{29,30)}。さらに、久保田ら³¹⁾は結晶成長に対して核化速度が相対的に抑制されている場合の BaCO_3 の過溶解度積と核化および成長速度の関係を検討している。その結果、過溶解度積の増大に応じて平均粒径が増大する知見を得ている。これより、微細な気-液界面での局所的な過溶解度積の増大にともなう核発生の促進により $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の微粒化が図れることが示唆された。

3. 2. 2 CO_2 モル供給速度が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質に及ぼす影響 (d_{bbi} : 40 μm)

d_{bbi} が一定下での F_{CO_2} の増加は、供給気泡数の増加にともなう気-液界面積の増加をもたらす、 Mg/Ca 比の高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子の生成効率の増大が期待できる。pH が 6.8、 T_S が 298 K、 d_{bbi} が 40 μm で一定の条件下におい

て、 F_{CO_2} を 1.49 - 23.8 mmol/(l·min) の範囲で変化させた場合の W_i ($i = \text{dolomite, NaCl}$) および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比の時間変化を **Fig. 17** に示す。また、 F_{CO_2} と d_p の関係を **Fig. 18** に示す。 F_{CO_2} が 1.49 mmol/(l·min) では t_r が 36 min において結晶核の生成が確認され、 t_{ind} は F_{CO_2} の増大にともない減少する傾向を示した。また、 F_{CO_2} の増大は W_{dolomite} および Mg/Ca 比の増大を引き起こし、 F_{CO_2} が 23.8 mmol/(l·min) での Mg/Ca 比は 1.0 に達することがわかる。また、 F_{CO_2} が 5.95 - 17.9 mmol/(l·min) での d_p は 6.0 μm でほぼ一定であり、 F_{CO_2} を 23.8 mmol/(l·min) まで高めると 8.2 μm までわずかに増加した。大森ら¹⁵⁾ および藤村ら²⁵⁾ は、 Na_2CO_3 水溶液を Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶液に連続的に滴下する系で $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を合成し、 Na_2CO_3 濃度が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比に及ぼす影響について検討している。その結果、バルク中の CO_3^{2-} 濃度の増大にともなう過溶解度積の増大が、高い Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成を促進することを明らかにした。また Tai ら³²⁾ および Chien ら³³⁾ は、バルク中の過溶解度積と CaCl_2 - Na_2CO_3 水溶液中での CaCO_3 の核発生速度の関係について検討を行い、バルク中の過溶解度積の増大にともない核発生誘導期が短縮する知見を得ている。これらの結果と比較すると、バルク溶液全体の過溶解度積が低い場合でも気-液界面に生じる局所的な高過飽和場により 1.0 の Mg/Ca 比を達成することが示唆された。さらに、 T_S が 373 K 以下の CaCO_3 懸濁系では、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が CaCO_3 中の Ca^{2+} の置換によって生成することを Usdowski ら^{8,9)} が明らかにしている。また Oomori ら²²⁾ は、 T_S が 296 K において 0.9 - 1.0 の Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成には高い Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 濃度および 96 h の反応時間が必要であることを報告している。したがって、 F_{CO_2} の増加にともなうファインバブル滞留数の増加は、 CO_2 物質移動量の増大によるバルク水溶液中の CO_3^{2-} 濃度の増大、および気-液界面近傍での局所的な Ca^{2+} 、 Mg^{2+} および CO_3^{2-} イオン濃縮場の拡大をもたらす。その結果、高い Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成が促進されると推察される。

3. 2. 3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析指標の検討 (pH : 6.8,

T_S : 293 - 313 K, d_{bbi} : 40 - 2000 μm , F_{CO_2} : 1.49 - 23.8 mmol/(l·min))

F_{CO_2} : 11.9 mmol/(l·min), T_r : 298 K, pH : 6.8

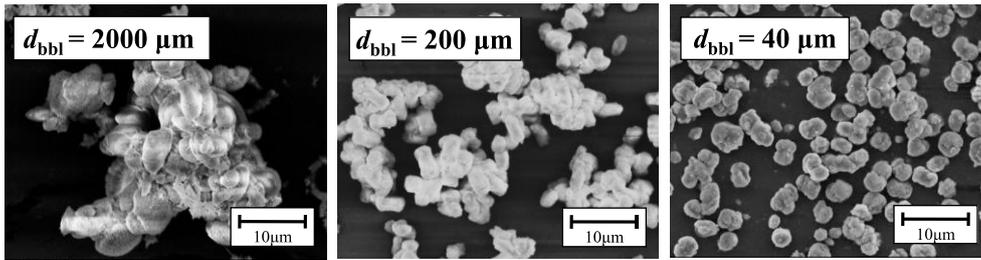


Fig. 16 SEM observations of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ crystallized at various d_{bbl}

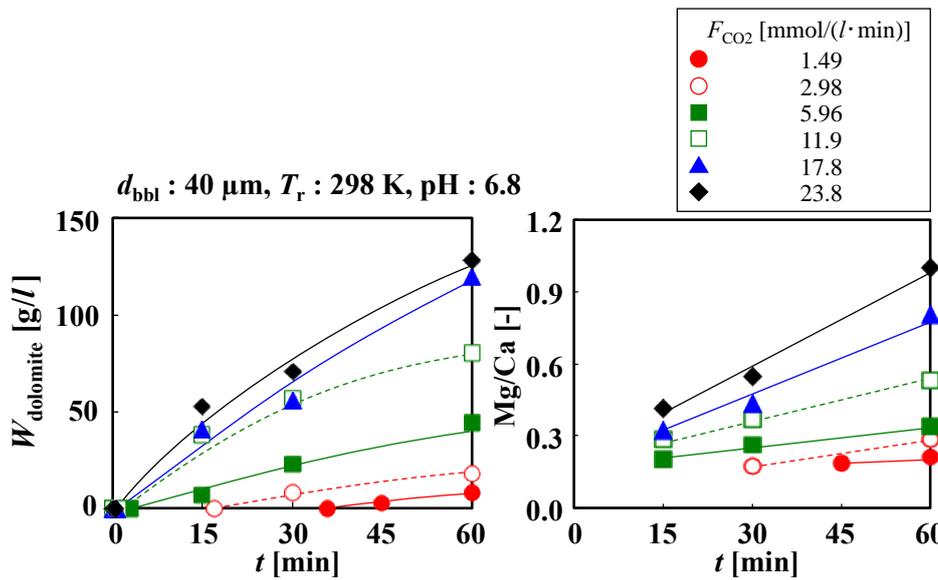


Fig. 17 Time changes in W_i ($i = \text{dolomite, NaCl}$) and Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ at various F_{CO_2}

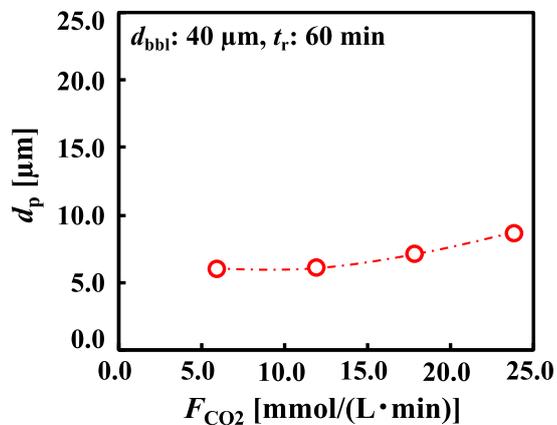


Fig. 18 Effects of F_{CO_2} on d_p

CO₂ファインバブルの気-液界面近傍に創成される局所的な高過飽和場を利用した反応晶析において、CaMg(CO₃)₂の結晶品質を制御するための操作指標としてCaMg(CO₃)₂の核発生速度 r_{nuc} に着目した。pHが6.8, d_{bb1} :40–2,000 μm , および F_{CO_2} :1.49–23.8 $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$ で得られた r_{nuc} と Mg/Ca 比の増加速度 $r_{Mg/Ca}$ の関係を Fig. 19 に示す。比較として, T_S を 293–313 K で変化させた場合の結果も示す。 r_{nuc} は t_{ind} の逆数より, $r_{Mg/Ca}$ は Mg/Ca 比の時間変化の傾きより算出した。図より, 本実験条件下では, r_{nuc} の増加にともない $r_{Mg/Ca}$ が増大することがわかる。一般に, バルク中の CaMg(CO₃)₂ の高い過溶解度積は CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の増大を引き起こす^{15, 25}。柘植ら³³)は生成した CaCO₃ の粒径からバルク中の過溶解度積が核発生に及ぼす影響について検討している。気-液-固系では, 気相は気泡として分散し, 液相中の気-液界面近傍における局所的な高過飽和場では容易に核発生が起こる。一方で, 液-液-固系では, バルク中の過溶解度積が均一であるため, 核発生に対し結晶成長が支配的となる。これより, 気-液界面近傍における局所的な過溶解度積の増大によって核発生の促進が可能であるファインバブルの導入は, 1.0 の Mg/Ca 比を有する CaMg(CO₃)₂ 微粒子の収率向上に有効であることを明らかにした。

3.3 品質制御した CaMg(CO₃)₂ を出発原料とした無機蛍光体材料の合成

3.3.1 CaMg(CO₃)₂ を母結晶とした無機蛍光体の XRD パターンおよび発光スペクトル

d_{bb1} が 40 または 2,000 μm の CO₂ 気泡を pH が 6.8, T_S が 298 K の脱 K 苦汁に連続供給する系において, 得られた CaMg(CO₃)₂ の Mg/Ca 比および d_p が異なる

CaMg(CO₃)₂ を母体結晶とした無機蛍光体の発光強度に及ぼす影響を検討するために, 3.2 項で述べた CaMg(CO₃)₂, 市販のカルサイト型 CaCO₃ および Mg/Ca 比が 1.0 の CaMg(CO₃)₂ を 298 K の TbCl₃ と CeCl₃ の混合溶液に 60 min 浸漬させ, 無機蛍光体を合成した。Fig. 20 に CaMg(CO₃)₂ の浸漬前後の XRD パターンの比較を示す。Liu ら³⁵)は, NaLa(WO₄)₂ に対する Li⁺ と Eu³⁺ の共付活効果を確認するために, NaLa(WO₄)₂:Eu³⁺ 蛍光体粒子を LiNO₃ 水溶液に 30 min 浸漬し, Li⁺ をドーブした。NaLa(WO₄)₂:Eu³⁺ 蛍光体中の Na⁺ と溶液中の Li⁺ 間のイオン交換の進行にともない, NaLa(WO₄)₂:Eu³⁺ 蛍光体に起因する XRD ピークが高角度側に移行した。これは, Li⁺ のイオン半径が Na⁺ のイオン半径に比べて小さいため, 結晶格子がわずかに変化したことに起因する。したがって, 本研究での CaMg(CO₃)₂ に起因する XRD ピークの低角度側への移行は, イオン半径の小さい Mg²⁺ がイオン半径の大きい Tb³⁺ および Ce³⁺ に置換されたことを示唆する。Fig. 21 に t_i が 60 min で得られた無機蛍光体の発光スペクトルの比較を示す。母体結晶の Mg/Ca 比および d_p によらず, 励起波長が 254 nm の紫外線照射下で緑色の発光を示すことを目視で確認した。また, 発光スペクトルでは 489, 544, 584, 621 nm にピークが得られた。Liang³⁶) および Yamashita ら³⁷)は, Tb³⁺ と Ce³⁺ をドーブした LaPO₄ または Zn₂(BO₃)(OH)_{0.75}F_{0.25} の蛍光体を合成し, 各蛍光体の発光ピークが 489, 544, 584, および 621 nm に現れること, および 254 nm の紫外線照射下において緑色発光を示すことを報告した。したがって, 本実験条件下においても脱 K 苦汁から得られた CaMg(CO₃)₂ への Tb³⁺ および Ce³⁺ のドーブにより無機蛍光体が合成されたことが示唆される。

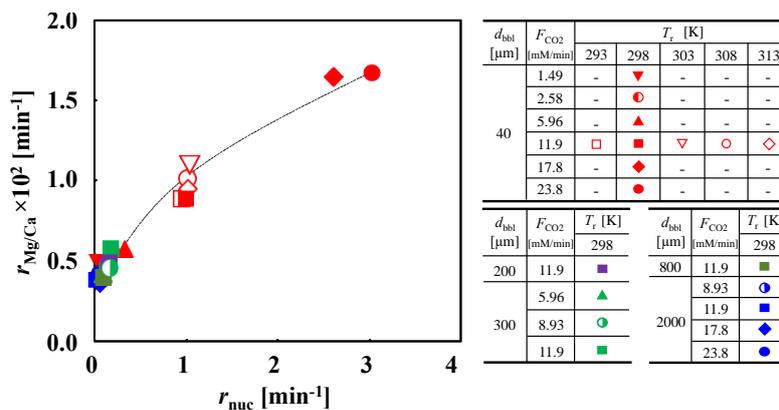


Fig. 19 Relation between r_{nuc} and $r_{Mg/Ca}$

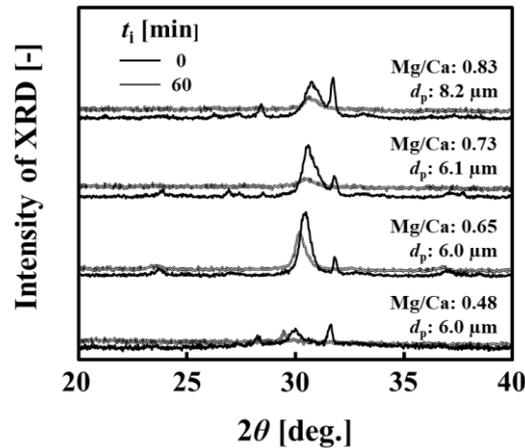


Fig. 20 Comparison of XRD patterns of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ before and after immersion

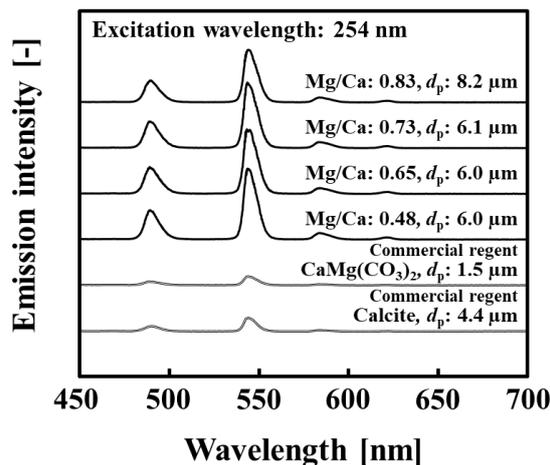


Fig. 21 Comparison of Emission spectra of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ phosphor

3. 3. 2 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質 (Mg/Ca 比および d_p) と無機蛍光体の発光強度の関係

d_{bbi} が 40 μm の CO_2 ファインバブルを pH が 6.8, T_S が 298 K の脱 K 苦汁に連続供給する系において、得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比と 544 nm における発光スペクトルのピーク強度の関係を d_p で整理した結果を Fig. 22 に示す。比較として、 d_{bbi} が 2,000 μm で得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結果も Fig. 22 に示す。無機蛍光体の発光ピーク強度は、 d_p によらず、Mg/Ca 比が約 0.50 で極大値を示した。また、 d_p が 2.6 – 8.2 μm の範囲における d_p に対する発光ピーク強度の依存性は、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の Mg/Ca 比に対する依存性に比べ些少であるが、 d_p を 10 μm 以下に減少させることで発光ピーク強度が大幅に増加した。

一般に、無機蛍光体の発光強度は、母体結晶中の陽イオンが発光中心イオンおよび増感剤イオンと置換されるこ

とで増大する³⁸⁾。安川ら³⁹⁾は、マグネシウムカルシウムハイドロキシアパタイト粒子中の Mg^{2+} と溶液中の Ca^{2+} とのイオン交換メカニズムを検討し、無機結晶の溶解度の増加にともなう表面溶解と再結晶化の促進によって無機結晶中の Mg^{2+} と水溶液の Ca^{2+} のイオン交換速度が増大することを報告している。また、Ries⁴⁰⁾は、水溶液温度が 298 K、様々な CO_2 分圧の条件下において、0.00 - 0.22 の範囲の Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度を測定した結果、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度が Mg/Ca 比の増加にともない増大することを明らかにしている。さらに、Mg/Ca 比が 1.0 の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度は、カルサイト型 CaCO_3 、すなわち、Mg/Ca 比が 0.0 の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度よりも低い値を示す⁴⁰⁻⁴²⁾。

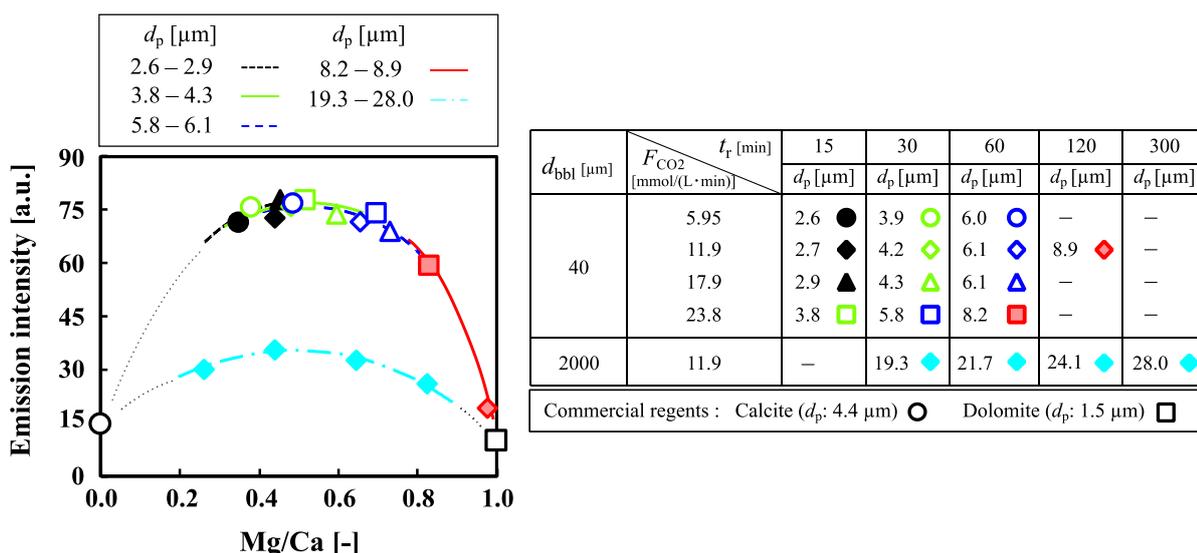


Fig. 22 Relationship between Mg/Ca ratio and emission peak intensity at various d_p values

上述の知見より、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度は結晶構造中の Mg/Ca 比に対して極大値を示すことが示唆される。そのため、本実験条件下で得られた Mg/Ca 比が 0.00 から 0.48 の無機蛍光体の発光ピーク強度の増大は、Mg/Ca 比の増加にともなう $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度の増大によって、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg^{2+} または Ca^{2+} と Tb^{3+} および Ce^{3+} との置換が促進されたことに起因すると推察される。一方、Mg/Ca 比が 0.48 以上の範囲では、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度の低下にともなう表面溶解および再結晶化の抑制によって、 Mg^{2+} または Ca^{2+} と Tb^{3+} および Ce^{3+} との置換が抑制され、無機蛍光体の発光ピーク強度が減少したと考えられる。したがって、本実験条件下では、脱 K 苦汁から得られる 10 μm 以下の d_p および約 0.5 の Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が高い発光強度をもつ緑色無機蛍光体の合成に適することが明らかとなった。

4. 結言

本研究では、製塩プロセスにおける $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ の新規回収・高品位化法を開発するために、製塩工程液に CO_2 気泡を供給する系において、晶析条件による炭酸塩の析出領域の体系化および CO_2 気泡供給条件による $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質制御を行った。さらに、品質制御した $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を出発原料として無機蛍光体材料の合成を行った。まず、晶析条件としての水溶液 pH、温度 T_S

および Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、および CO_3^{2-} イオン濃度積が $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 炭酸塩の反応晶析に及ぼす影響を明らかにするために、製塩プロセスより得られる ED かん水、濃縮かん水、または脱 K 苦汁に平均気泡径 d_{bb1} が 40 μm の CO_2 ファインバブルを F_{CO_2} が異なる条件下で 60 min 連続供給した。 $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 炭酸塩の析出領域を整理した結果、以下の知見を得た。

- 1) 脱 K 苦汁の水溶液 pH および T_S を変化させた場合には、pH が 5.3 - 6.8、 T_S が 278 - 298 K の範囲で $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が主生成物として得られる。
- 2) pH が 5.3 では T_S を 333 K 以上に高めるとアラゴナイトが選択的に生成し、 T_S が 298 K で pH を 7.8 以上に高めるとアラゴナイトおよび $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が主生成物となる。
- 3) pH が 6.8、 T_S が 298 K において、ED かん水を用いた場合には、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ とアラゴナイトの混合物が得られ、濃縮かん水および脱 K 苦汁では $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のみが析出する。
- 4) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成速度 r_{dolomite} および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比の増加速度 $r_{\text{Mg/Ca}}$ は、製塩工程液中の Ca^{2+} および Mg^{2+} のイオン濃度積 $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ および F_{CO_2} の増加にともない増大する。

上述の検討より、pH が 6.8、 T_S が 298 K の脱 K 苦汁を用いて、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶品質 (Mg/Ca 比および平均粒径 d_p) を制御するために、 CO_2 気泡供給条件 (d_{bb1} および F_{CO_2}) を変化させた。その結果、以下の知見を得た。

- 1) T_S が 298 K, F_{CO_2} が 11.9 mmol/(l·min) で一定の条件下では, CO_2 気泡の微細化にともなう CO_2 ガス吸収の促進および気泡の表面電位特性により, $CaMg(CO_3)_2$ の収量, Mg/Ca 比は直線的に増加し, 得られる $CaMg(CO_3)_2$ が微粒化する。
- 2) T_S が 298 K 一定下において d_{bb} が 40 μm の CO_2 ファインバブルを供給した場合, F_{CO_2} を 23.8 mmol/(l·min) まで増加させることで $CaMg(CO_3)_2$ 中の Mg/Ca 比が 1.0 に達する。また, t_r が 60 min での d_p は, F_{CO_2} が 5.95 - 17.9 mmol/(l·min) において 6.0 μm でほぼ一定であり, F_{CO_2} を 23.8 mmol/(l·min) まで高めると 8.2 μm まで増加する。
- 3) 本実験条件下では, $CaMg(CO_3)_2$ の核発生速度の増加にともない Mg/Ca 比の増加速度が増大する。

さらに, 得られた Mg/Ca 比および d_p の異なる $CaMg(CO_3)_2$ を $TbCl_3$ および $CeCl_3$ の混合溶液に浸漬させ, 無機蛍光体に転換した結果, 以下の知見を得た。

- 1) d_p が 2.6 - 8.2 μm の範囲での発光ピーク強度に対する d_p の影響は, Mg/Ca 比の影響に比べ些少である。
- 2) 254 nm の UV 照射下において, Mg/Ca 比が 0.48 付近で発光ピーク強度が極大を示す。
- 3) 本実験条件下では, d_p が 3 - 6 μm , Mg/Ca 比が約 0.5 の $CaMg(CO_3)_2$ 微粒子が発光強度の高い無機蛍光体の合成に適する。

以上の結果より, pH が 6.8, T_S が 298 K において, 高い $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ を有する脱 K 苦汁に CO_2 ファインバブルを供給する系において, F_{CO_2} を増大させれば, 溶存 Ca·Mg を Mg/Ca 比の高い $CaMg(CO_3)_2$ 微粒子として回収できる。さらに, d_p が 3 - 6 μm , Mg/Ca 比が約 0.5 の $CaMg(CO_3)_2$ 微粒子を無機蛍光体の母体結晶として用いれば, 発光特性に優れた無機蛍光体が合成でき, Ca·Mg の高品位化が図れる。

5. 文献

- 1) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, 68(6), pp.323-329 (2014)
- 2) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, 69(4), pp.262-269 (2015)

- 3) H. Wen-Yi and S. Tzer-Shin, *Ceram Eng. Sci. Proc.*, 25(4), pp.515-521 (2004)
- 4) 松田伸一, 池上隆康, 小浜弘之, 石膏と石灰, 202, pp.142-151 (1986) 日本海水学会・ソルトサイエンス研究財団共編, "海水の科学と工業", 東海大学出版会 (1994)
- 5) 柘植秀樹, 谷川貴信, 榊原正登, 日本海水学会誌, 50 (2), pp.58-63 (1996)
- 6) E. Alvarado, L.M. Torres-Martinez, A.F. Fuentes and P. Quintana, *Polyhedron*, 19(22-23), pp.2345-2351 (2000)
- 7) A.N. Copp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 75, p.135 (1996)
- 8) E. Usdowski, *Naturwissenschaften*, 76, pp.374-375 (1989)
- 9) E. Usdowski, Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists, Oxford, pp.345-360 (1994)
- 10) Y. Kojima, N. Endo, T. Yasue and Y. Arai, *J. Ceram. Soc., Jpn.*, 105(3), 395-400 (1997)
- 11) Y. Pan, M. Wu and Q. Su, *Bull. Mater. Res.*, 38, 1537-1544 (2003)
- 12) Y. Kojima, S. Doi, T. Yasue and Y. Arai, *J. Ceram. Soc., Jpn.*, 111(5), 343-347 (2003)
- 13) Y. Kojima, S. Doi, H. Furugori and T. Yasue, *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, 10, 233-240 (2003)
- 14) S. Sadhu, P. S. Chowdhury and A. Patra, *J. Lumin.*, 126, 387-392 (2007)
- 15) T. Oomiri and Y. Kitano, *Geochem. J.*, 21, pp.59-65 (1987)
- 16) M. Matsumoto, T. Fukunaga and K. Onoe, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88, pp.1624-1630 (2010)
- 17) 松本真和, 土屋侑子, 高張宏明, 和田善成, 尾上 薫, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 1 理工学 農学・生物学編, 2015, pp.211-219 (2017)
- 18) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe and M. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, 469, pp.36-41 (2016)
- 19) Y. Tsuchiya, Y. Wada, K. Masaoka, M. Okada, T. Sato, T. Hiaki, K. Onoe and M. Matsumoto, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 71(2), pp.103-109 (2017)

- 20) J. R. Goldsmith and D. L. Graf, *Am. Mineralog.*, 43, pp.84-101 (1958)
- 21) J. R. Goldsmith and O. I. Joensuu, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7, pp.212-230 (1955)
- 22) T. Oomori, K. Kaneshima, T. Taira and Y. Kitano, *Geochem. J.*, 17, (1983) pp.147 - 152
- 23) S. Ohde and Y. Kitano, *Geochem. J.*, 12, pp.115-119 (1978)
- 24) 田中宏一, *日本海水学会誌*, 63(1), pp.21-28 (2009)
- 25) H. Fujimura, T. Oomori, S. Kochi, T.A. Prolla and S. Someya, *Food Chem.*, 99, pp.15-18 (2006)
- 26) H. Tsuge (Ed.), *Micro- and Nanobubbles*, Pan Stanford Publishing, Singapore (2014)
- 27) Y. Wada, M. Matsumoto and K. Onoe, *J. Cryst. Growth*, 448, pp.76-81 (2016)
- 28) M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, 109, pp.21858-21864 (2005)
- 29) J. Garside and M. B. Shah, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 19, pp.509-514 (1980)
- 30) L. D. Swinney, J.D. Stevens and R.W. Peters, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 21, pp.31-36 (1982)
- 31) N. Kubota, T. Sekimoto and K. Shimizu, *J. Cryst. Growth*, 102, pp.434-440 (1990)
- 32) C.Y. Tai and W.C. Chien, *J. Cryst. Growth*, 237, pp.2142-2147 (2002)
- 33) W.C. Chein, C.C. Lee and C.Y. Tai, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 46 pp.6435-6450 (2007)
- 34) 柘植秀樹, 谷川貴信, 榑原正登, *日本海水学会誌*, 50(2), pp.58-63 (1996)
- 35) Y. Liu, Z. G. Lu, Y. Y. Gu and W. Li, *J. Lumin.*, 132, pp.1220–1225 (2012)
- 36) P. Liang, *Adv. Powder Technol.*, 30, pp.974–982 (2019)
- 37) M. Yamashita, T. Akai, M. Murakami and T. Oki, *Waste Manag.*, 79, pp.164–168 (2018)
- 38) X. Huang, H. Guo, L. Sun, T. Sakthivel and Y. Wu, *J. Alloys Compd.*, 787, 865–871 (2019)
- 39) A. Yasukawa, T. Yokoyama, K. Kandori and T. Ishikawa, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 238, pp.133–139 (2004)
- 40) J. B. Ries, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 403, pp.54–64 (2011)
- 41) R. Beck and J. P. Andreassen, *J. Cryst. Growth*, 312, pp.2226–2238 (2010)
- 42) P. Benezeth, U. N. Berninger, N. Bovet, J. Schott and E. H. Oelkers, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 224, pp.262–275 (2018)

Production and Upgrading of Carbonates from K^+ Removed Brine –Synthesis of Inorganic Phosphor Based on Carbonate with Controlled Crystal Properties–

Masakazu MATSUMOTO, Shinnosuke KAMEI

College of Industrial Technology, Nihon University

Summary

To develop a utilization system for seawater resources based on the salt production process, a method for recovery and upgrading of Ca and Mg from the concentrated seawater discharge of a salt manufacturer in Japan was examined. From a salt solubility viewpoint, the synthesis of the carbonates by reactive crystallization between the dissolved Ca^{2+} and Mg^{2+} ions in concentrated seawater and CO_2 can be considered as an effective separation/recovery method. In particular, dolomite ($CaMg(CO_3)_2$), which is the double salt of $CaCO_3$ and $MgCO_3$, has a crystal structure that is derived from the structure of the calcite form of $CaCO_3$ by replacement of Ca^{2+} in the calcite to Mg^{2+} , and it is widely used in various industrial fields. Furthermore, if the increase in Mg/Ca ratio and micronization of $CaMg(CO_3)_2$ can be achieved during the reactive crystallization process, applications as a mother crystal of inorganic phosphor with superior luminescent properties are expected. In this study, to synthesize dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) with desired crystal properties more effectively, the minute gas–liquid interfaces of CO_2 fine bubbles were utilized as new crystallization regions where crystal nucleation is dominant. To classify the production regions of the Ca and Mg carbonates from concentrated seawater derived from salt manufacture discharge by solution pH and temperature (T_S), CO_2 fine bubbles with an average diameter (d_{bb1}) of 40 μm were continuously supplied to removed-K brine, and the Ca and Mg carbonates crystallized at the pH range 5.3 – 8.3 and T_S range 278 – 348 K. Consequently, $CaMg(CO_3)_2$ with high selectivity was crystallized at the pH range 5.3 – 6.8 and T_S range 278 – 298 K, and aragonite form $CaCO_3$ was preferentially produced at $T_S > 333$ K and the pH values 5.3 and 6.0. Moreover, to select the suitable type of concentrated seawater discharge from the salt manufacturing process for the production of $CaMg(CO_3)_2$ with a high Mg/Ca ratio during reactive crystallization, CO_2 fine bubbles with a d_{bb1} of 40 μm were continuously supplied to three concentrated seawater samples, i.e., ED brine, concentrated brine, and removed-K brine, at various CO_2 flow rate (F_{CO_2}) values at a solution pH of 6.8 and a T_S of 298 K, and $CaMg(CO_3)_2$ was crystallized. These samples have different concentration products of Ca^{2+} and Mg^{2+} ($[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$). In the ED brine, the production of $CaMg(CO_3)_2$ was confirmed, along with the production of aragonite $CaCO_3$ as a by-product. $CaMg(CO_3)_2$ was the dominant product crystallized from the concentrated brine and removed-K brine. The molar concentration of the produced $CaMg(CO_3)_2$ and the Mg/Ca ratio of $CaMg(CO_3)_2$ both increased with increasing $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ and F_{CO_2} . Additionally, to improve the crystal properties of $CaMg(CO_3)_2$ such as Mg/Ca ratio and particle size, d_{bb1} and F_{CO_2} values were varied in removed-K brine at a solution pH of 6.8 and a T_S of 298 K. The results indicated that

minimizing the bubble diameter and the increase in F_{CO_2} led to the high-yield crystallization of $CaMg(CO_3)_2$ fine-particles with higher Mg/Ca ratio. Furthermore, when the obtained $CaMg(CO_3)_2$ was converted to an inorganic phosphor by immersing it into 0.10 mol/L of a $TbCl_3/CeCl_3$ mixed solution at 298 K for 60 min, $CaMg(CO_3)_2$ fine particles with an average size of 3 – 6 μm and a Mg/Ca ratio of approximately 0.5 were found to be suitable for the synthesis of green inorganic phosphor with a high emission intensity under the experimental conditions employed in this study.

ファインバブルを活用した臭素の選択的酸化と 水質浄化への応用

和田 善成¹, 尾上 薫²

¹日本大学生産工学部, ²千葉工業大学工学部

概要

製塩プロセスを核とした海水中溶存有用資源の総合利用システムの構築には、海水または現製塩プロセスから排出される苦汁に溶存する Br の高度利用技術の開発が求められる。Br を酸化することで得られる次亜臭素酸 (HOBr) は、様々な有機化合物と酸化反応および臭素化反応を生じやすく、脱色作用や殺菌作用に優れた水質浄化剤となり得る。そこで本研究では、酸化力に優れた O₃ のファインバブルを利用した Br の高品位化としての臭素酸製造、および水質浄化技術の開発に着目した。O₃ をファインバブルとして液相内に導入することで、気-液界面積・気泡滞留時間の増大にともなう O₃ の溶解促進に加え、気-液界面での OH⁻ の濃縮にともなう溶解 O₃ と OH⁻ の接触頻度の増加に起因する OH[•] の生成が促進される。さらに、O₃ ファインバブルを導入する液相内に Br⁻ または Cl⁻ 等のハロゲンイオンが共存する場合には、O₃ との反応による HOBr や次亜臭素酸などオキシ酸の生成による液相内酸化力のさらなる向上が期待できる。

反応温度が 298 K において、 d_{bb1} が 50 μm の O₃ ファインバブルを模擬海水またはイオン交換水に連続供給した場合、模擬海水中の O₃, OH[•], Br オキシ酸等を含む全ての全酸素種活性種濃度 (C_{OS}) はイオン交換水に比べ増大することが確認された。模擬海水中の C_{OS} の増大要因を検証するために、模擬海水中の主要 5 成分である MgCl₂, CaCl₂, NaCl, KCl または NaBr 水溶液に O₃ ファインバブルを連続供給した。その結果、NaBr 水溶液中の C_{OS} が NaBr 以外の塩を含む水溶液に比べ顕著に増大したことから、液相内の Br⁻ の優先的な逐次酸化反応による Br オキシ酸の生成が液相内酸化力の向上をもたらすことが明らかとなった。ここで、Br 共存下における O₃ 気泡の微細化効果を確認するために、 d_{bb1} が 50 または 2,000 μm の O₃ 気泡を NaBr 水溶液に供給した場合における C_{OS} を比較した結果、気泡の微細化にともない Br の共存による C_{OS} の増加がより顕著となった。さらに、O₃ ファインバブル供給下における Br⁻ の共存効果を詳細に検討するために、初期 NaBr 濃度 ($(C_{NaBr})_0$) を 0.0 – 5.0 mmol/L の範囲で変化させた結果、 $(C_{NaBr})_0$ の増加にともない酸素種活性種の初期生成速度および C_{OS} の定常値 (C_{OS}^*) が増大する知見を得た。上述の知見より、O₃ ファインバブル供給下における Br⁻ の共存による C_{OS}^* の増大が有機化合物の分解促進に及ぼす影響を検証するために、代表的な色素の一つであるメチレンブルー (MB) の分解に O₃ ファインバブル供給と NaBr 添加を適用した。MB の初濃度が 0.5 mmol/L 一定で $(C_{NaBr})_0$ を 0.0 – 5.0 mmol/L の範囲で変化させた場合、MB の一次分解速度定数が $(C_{NaBr})_0$ の増加にともなう C_{OS}^* の増大によって増大することを確認した。これは、O₃ ファインバブル供給による Br オキシ酸の生成促進に起因すると推察される。さらに、MB に比べより難分解な有機化合物として、O₃ との反応性に乏しいターシャリーブタノール (TBA) を選択し、O₃ ファインバブル供給下における Br⁻ の共存による難分解性有機物分解の促進効果を検討した。TBA の初濃度が 6.0 mmol/L、 $(C_{NaBr})_0$ が 0.0 – 5.0 mmol/L の NaBr/TBA 水溶液に O₃ ファインバブルを連続供給した結果、TBA の 0 次分解速度定数 (k_{TBA}) は C_{OS}^* が 0.54 mmol/L ($(C_{NaBr})_0$ が 1.0 mmol/L) で極大値を示した。ここで、各 Br オキシ酸の形態 (HOBr および臭素酸イオン (BrO₃⁻)) と TBA との反応性を確認するために、O₃ ファインバブルを供給しない系において、NaBr, NaBrO, NaBrO₃ の添加によって TBA を分解した。その結果、TBA は酸化力の高い HOBr/BrO⁻ によって分解されるが、BrO₃⁻ で

はほとんど分解されないことが明らかとなった。したがって、NaBr/TBA 水溶液に O₃ ファインバブルを供給する系において、 k_{TBA} が極大値を示す理由は、O₃ または OH[•]による Br⁻の過剰な酸化反応の進行により、酸化力の高い HOBr/BrO⁻が酸化力の低い BrO₃⁻に転換されたことに起因することが示唆された。したがって、Br⁻が共存する水溶液への O₃ ファインバブル導入による微細な気-液界面での OH[•]生成、およびそれともなう HOBr/BrO⁻の生成促進は、有機化合物の分解促進に効果的であることを明らかにした。

1. 緒言

製塩プロセスを核とした海水中溶存有用資源の総合利用システムの構築には、海水または現製塩プロセスから排出される苦汁に溶存する Br⁻の高度利用技術の開発が求められる。一般に、Br⁻製造メーカーでは死海など塩分濃度の高い天然濃縮海水(かん水)から Br⁻製品を製造している。しかし、将来的に湖水量の減少や濃度低下などともなう Br⁻原料の入手問題が深刻化する懸念がある^{1,2)}。そのため、地球上にはほぼ無限大に存在すると捉えることもできる海水から臭素を回収する技術の開発が急務とされている。一方、周囲を海に囲われている我が国では、海水から Br⁻を得る方法が主体となっている。さらに、国内の製塩プロセスでは年間約 130 万トンの NaCl 生産にともない約 30 万トンの苦汁を排出しており、カリウム塩およびマグネシウム塩等の化成品製造に利用されなかった排出苦汁は、大部分を海洋へ希釈廃棄している^{3,4)}。国内苦汁利用工業では、NaClの電解により製造した Cl₂ガスを苦汁中へ吹き込むことで溶存臭化物イオン Br⁻を酸化し、生成する Br₂を蒸留精製することで分離・回収している。Br⁻は農薬、医薬、無機薬品、触媒などのファインケミカル分野において必要不可欠な元素として、年々関連製品を含めた需要が増加している。また、Br⁻を酸化することで得られる次亜臭素酸(HBrO)は次亜塩素酸(HClO)と同様に、様々な有機化合物と酸化反応および臭素化反応を生じやすく、漂白作用や殺菌作用に優れた製品となり得る。特に、HBrOは BrO⁻イオンより高い酸化力を有し、Br⁻は Cl⁻に比べて pKa が高いことから、比較的高い水溶液 pH 環境下での水の浄化に適する。しかし、Br⁻のオキシ酸には酸化度合いにより様々な形態が存在し、各形態で酸化力などの特性が異なるため⁵⁾、用途に応じた液相内での Br⁻の精密な酸化還元制御が必要となる。

そこで本研究では、酸化力に優れたオゾン(O₃)のファインバブルを利用した Br⁻の高品位化として臭素酸製造、

および水質浄化技術の開発に着目した。一般に、気泡を微細化すると、i)気-液界面積の増大にともなう物質移動・反応吸収の促進、ii)浮力の減少にともなう気泡の平均滞留時間の増加、iii)気泡の負の表面電位による気-液界面での相互作用が挙げられる。結果として、微細な気-液界面が長時間液相内に留まることで擬似気-液均一混合流体相が創成され、気泡の表面電位特性により気-液界面近傍に生じる局所的な高濃度場を新規反応場として積極的に利活用することができる⁶⁻¹⁰⁾。したがって、O₃をファインバブルとして液相内に導入することで、気-液界面積・気泡滞留時間の増大にともなう O₃の溶解促進に加え、気-液界面での特異的な物質移動・反応現象に起因する OH[•]等の酸素種活性種の生成が促進される。さらに、O₃ファインバブルを導入する液相内に Cl⁻または Br⁻等のハロゲンイオンが共存する場合には、O₃との反応による Cl⁻または Br⁻のオキシ酸の生成による液相内酸化力のさらなる向上が期待できる。

本稿では、基礎検討として塩類を含まない水中での O₃気泡の微細化が液相内酸化力の指標としての全酸素種活性種濃度に及ぼす影響を確認した後に、O₃ファインバブルを模擬海水に供給した場合の酸素種活性種の生成を評価した。さらに、臭化物・塩化物が溶解する水溶液に平均気泡径(d_{bb})が異なる O₃気泡を供給する系において、塩の種類および濃度を变化させた場合に得られる全酸素種活性種濃度および液相物性の変化からオキシ酸の生成が液相内の酸化力に及ぼす影響について検討し、オキシ酸の生成が難分解性有機物の分解速度に及ぼす影響について検討した結果について述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 模擬海水の調製

模擬海水は、NaCl, MgCl₂·6H₂O, CaCl₂, KCl, NaBr 試薬を用いて主要 5 成分のみで調製した。模擬海水中の各塩の初濃度 ((C_S)₀) を Table 1 に示す。

2. 2 実験装置

装置の概要を Fig. 1 に示す。DBD 反応器(昭和環境システム社製)に O₂ ガスをモル流速 (F_{O2}) が 2.79 mmol/(L·min) で供給し、交流 2 次電圧 7.2 kV (1 次電圧 (E₁) は 80 V) での放電により大気圧下で O₃ を生成させた。液容積を 800 ml とした場合の液容積基準の O₃ 供給モル流速 (F_{O3}) は 0.14 mmol/(L·min) である。d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルの発生は攪拌 (3,000 min⁻¹) で生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置 (Tech Ind. 製) を用いた¹⁰⁻¹²)。本実験で用いた自吸式装置は 100 V - 100 W から 200 V - 750W まで処理量に合わせた装置設計が可能であり、水族館飼育水等の大規模処理プロセスにも実用化されている。d_{bbi} が 800 または 2,000 μm の O₃ 気泡は、40 - 50 または 100 - 120 μm の散気板孔径を有する分散式発生器を用いて発生させた。その際、液相の攪拌には 4 枚羽根の攪拌機 (攪拌速度は 800 min⁻¹) を用いた。d_{bbi} の測定はデジタルマイクロスコープ (VH-5000, Keyence, Co., Japan) またはレーザー回折・散乱式気泡径分布測定装置 (LA-920, Horiba, Ltd., Japan) を用いて行った。

2. 3 実験操作

2. 3. 1 水への O₃ 気泡の微細化導入が液相内酸化力に及ぼす影響

O₃ 気泡の微細化が塩類を含まない液相の酸化力に及ぼす影響を確認するため、水溶液温度 (T_S) が 298 K のイオン交換水 800 mL に d_{bbi} が 50 - 2,000 μm の O₃ 気泡を

Table 1 Composition of each salt in the modified seawater

Solute	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂	KCl	NaBr
(C _S) ₀ [mol/l]	0.50	0.05	0.01	0.01	0.001

120 min 連続供給した。液相内の全酸素種活性種濃度 (C_{OS}) は、比色 O₃ 濃度計 (O₃-2Z, 笠原理化製) で測定した。ここで、比色試薬 (DPD) は溶存 O₃ のみならずジカル、ハロゲンのオキシ酸との反応によっても発色するため¹³)、比色 O₃ 濃度計で得られる O₃ 濃度は C_{OS} とみなせる。

2. 3. 2 模擬海水への O₃ 気泡の微細化導入が液相内酸化力に及ぼす影響

多種の塩類を含む水中での酸素種活性種の生成が液相内酸化力に及ぼす影響を検討するため、T_S が 298 K の模擬海水 800 mL に d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルを 120 min 連続供給した。また、模擬海水における C_{OS} の増加要因を検証するために、初期の塩濃度 ((C_S)₀) が 0.0 - 5.0 mmol/L の MgCl₂, CaCl₂, NaBr, NaCl, KCl 水溶液に対しても、それぞれ O₃ ファインバブルの供給を行った。C_{OS} の測定は前項と同様である。また、液相内のハロゲンイオン種の酸化挙動を確認するために、Cl⁻ および Br⁻ 濃度の測定をイオンクロマトグラフィー (IC; 島津製作所社製) により行った。

2. 3. 3 Br 共存下での O₃ ファインバブル供給が液相内の酸化力に及ぼす影響

Br 共存下での O₃ 気泡の微細化導入による液相内酸化力の向上効果を確認するために、T_S が 298 K で、NaBr 初濃度 ((C_{NaBr})₀) が 0.0 - 5.0 mmol/L の NaBr 水溶液に d_{bbi} が 50 または 2000 μm の O₃ ファインバブルを 120 min 連続供給した。C_{OS} の測定は前項と同様である。

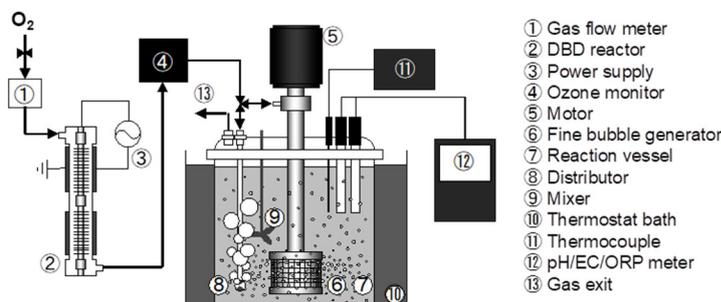


Fig. 1 Semi-batch type reactor equipped with O₃ fine bubble generator

2. 3. 4 Br共存下でのO₃ファインバブル供給による液相酸化力の向上が有機化合物の分解に及ぼす影響

Br 共存下での C_{OS} の増加による有機化合物分解の促進を検証するために、O₃ ファインバブル供給下でメチレンブルー (MB) または *tert*-ブチルアルコール (TBA) の分解を行った。MB は代表的な色素の一つであり、OH \cdot などのラジカル種だけでなく O₃ との反応性が高い有機化合物の一例として選択した。一方、TBA は O₃ との反応性に乏しい難分解な有機化合物として選定した。 T_S が 298 K、初濃度 ($C_{NaBr}0$) が 0.0 - 5.0 mmol/L の NaBr 水溶液 800 mL に d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルを連続供給する系において、O₃ ファインバブルの供給開始から 60 min 後に MB または TBA を添加し、分解操作を行った。MB および TBA の初濃度 ($C_{MB}0$ および $C_{TBA}0$) は、それぞれ 10.0 および 6.0 mmol/L である。分解中の MB 濃度 (C_{MB}) は、吸光光度計 (UV-mini 1240、島津製作所社製) を用いて測定した。測定波長は 664 nm である。TBA 濃度 (C_{TBA}) は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC: 日立ハイテクサイエンス社製) 法により測定した。

3. 結果および考察

3. 1 水へのO₃気泡の微細化導入が液相内酸化力に及ぼす影響

O₃ 気泡の微細化導入による液相内酸化力への影響を確認するため、 F_{O_3} が 0.014 mmol/(L \cdot min) で d_{bbi} が 50 - 2,000 μm の O₃ 気泡を T_S が 293 K のイオン交換水に連続供給した。 C_{OS} の時間変化を Fig. 2 に示す。いずれの d_{bbi} においても、O₃ 気泡供給にともなう C_{OS} の増加が確認され、 t_b が 60 min 以降でほぼ一定となった。さらに、 d_{bbi} の減少にともなう C_{OS} の増加が顕著となり、 d_{bbi} を 2,000 μm から 50 μm に減少させると C_{OS} の一定値 (C_{OS}^*) が約 1.3 倍に高まった。

一般に、 d_{bbi} が 10 μm の気泡の単位気相体積基準の表面積を算出すると、1,000 μm の気泡に比べ 100 倍に拡大する。さらに、Young-Laplace 式より、10 μm の気泡の内部圧力は気泡周囲に対し 2.9×10^4 Pa 増加することがわかる。その際、気相側の物質移動抵抗がほぼ無視できると仮定した場合には、気泡の単位時間基準の液相への物質移動量は d_{bbi} を 1,000 μm から 10 μm まで減少させることで

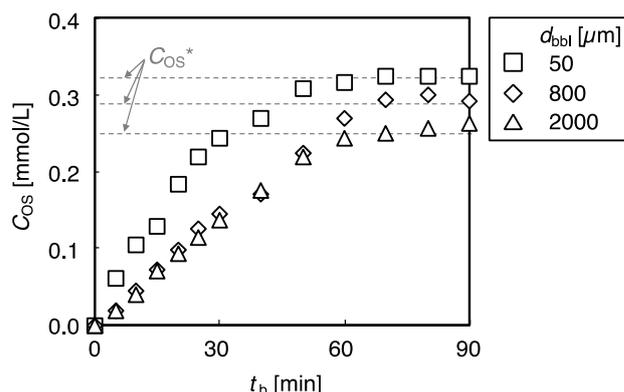
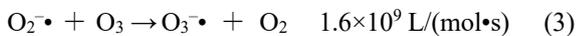
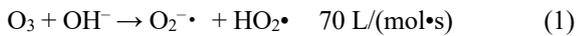


Fig. 2 Time changes in C_{OS} at various d_{bbi} values (in ion-exchanged water)

6×10^4 倍に増大する。また、水中における 10 μm の気泡の浮上速度は 1,000 μm の気泡の 1.7×10^3 分の 1 まで減少し、単位浮上距離基準の物質移動量が 1.0×10^8 倍まで増加する^{9,13-15}。したがって、 d_{bbi} の減少にともなう液相内の酸素種活性種濃度の増加は O₃ の物質移動・溶解反応の促進に起因すると推察される。したがって、O₃ 気泡の微細化によって、水に対する溶解度が比較的低い O₃ の溶解が促進されたことを示唆する。さらに、気-液界面での OH \cdot の挙動に応じた相互作用の変化を把握するために、異なる水溶液 pH、すなわち、異なる OH \cdot 濃度 ($C_{OH\cdot}$) を有する水溶液中でのファインバブルの表面電荷を評価した¹⁶。pH が 6.0 - 10.0 ($C_{OH\cdot}$ は 1.0×10^{-8} - 1.0×10^{-4}) の水溶液中に発生させたファインバブルのゼータ電位を顕微鏡電気泳動法を用いて測定した結果、 d_{bbi} が 10 - 30 μm のファインバブルのゼータ電位は、いずれも負の値を示し、ゼータ電位の絶対値が $C_{OH\cdot}$ の増加にともない増大することを確認した。さらに、高橋¹⁷(2005)は pH に対するファインバブルのゼータ電位の同様の变化を観察し、ファインバブルの負の帯電は気-液界面での OH \cdot の特異的な吸着に起因することを報告している。これらの知見は、ファインバブルの気-液界面近傍では、OH \cdot の濃縮による局所的な OH \cdot の高濃度領域が生じていることを示唆する。また、水に溶解した O₃ は、O₃ と OH \cdot との反応によって開始されるラジカル連鎖反応機構に従って分解され、酸素種活性種 (OH \cdot 、ヒドロペルオキシラジカル (OOH \cdot)、およびスーパーオキシドラジカル (O₂ \cdot^-) など) を生成することが知られている¹⁸⁻²²。

O₃とOH⁻が関与するラジカル連鎖反応の一部の速度定数は以下の通りである¹⁸⁻²²。



(1) - (5)式における反応速度定数より、弱酸性または中性条件下での溶存O₃からのOH[•]生成過程の律速段階は、O₃とOH⁻間の開始反応(70 L/(mol·s))と見なすことができる。そのため、O₃が溶解した水溶液のpHを増加させた場合、O₃とOH⁻間の開始反応が促進され、OH[•]の生成濃度が増大する²³。上述の知見より、ファインバブルの気液界面近傍に創成される局所的なOH⁻の高濃度領域では、溶解したO₃とOH⁻との接触頻度が増加することでOH[•]の生成が促進されると推察される。したがって、水へのO₃気泡の微細化導入は、O₃の溶解促進に加え、気-液界面でのOH[•]の生成促進によって液相内の酸化力の向上をもたらすことが示唆される。

3. 2 模擬海水へのO₃気泡の微細化導入が液相内酸化力に及ぼす影響

3. 2. 1 模擬海水へのO₃ファインバブル供給中における全酸素種活性種濃度の時間変化

海水溶存塩類を利用した有機化合物の分解促進技術の開発を目的とし、模擬海水へのO₃ファインバブル供給中の液相の酸化力を、比色法を用いて評価した。**Fig. 3 a)**および**Fig. 3 b)**に主要5成分の塩類を含む模擬海水にO₃ファインバブルを連続供給した場合のC_{OS}および水溶液pHの時間変化を示す。比較として、イオン交換水を用いた場合の結果についても示す。

いずれのt_bにおいても、模擬海水のC_{OS}はイオン交換水に比べ高まることわかる。さらに、模擬海水およびイオン交換水におけるC_{OS}は、t_bの増加にともない増大する傾向を示し、t_bが90 min以降ではほぼ一定となった。模擬海水中のC_{OS}*は、イオン交換水の約1.4倍に増大した。一般に、液相内の溶存O₃や溶存O₃から生成されるOH[•]等の酸素種活性種は、Br⁻、Cl⁻、CO₃²⁻などの共存イオン種の影響を受ける^{24, 25}。特に、Br⁻やCl⁻などのハロゲンイオンは、液相内でのO₃やOH[•]との酸化反応によってオキソ酸を生成する²⁶⁻²⁸。これらの知見より、模擬海水における液相の酸化力の変化はO₃やOH[•]濃度の変化およびオキソ酸の生成に起因すると考えられる。

模擬海水中のO₃またはOH[•]によるハロゲンイオンの酸化を確認するために、初濃度(C_{NaBr}, C_{KBr})が5 mmol/LのKBrとKClの混合水溶液にO₃ファインバブルを連続供給し、BrおよびCl濃度(C_i, i: Br, Cl)をイオンクロマトグラフを用いて測定した。

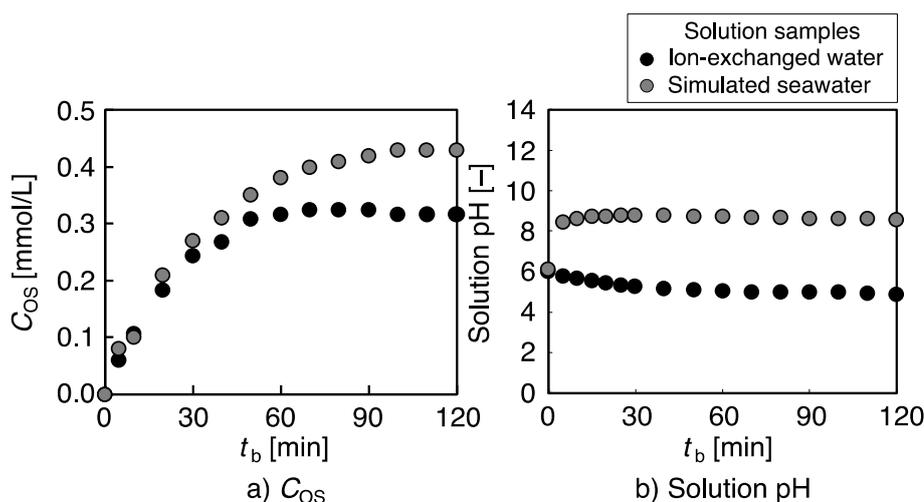


Fig. 3 Time changes in a) C_{OS} and b) solution pH during O₃ fine bubble injection into ion-exchanged water or simulated seawater

Fig. 4 に初濃度に対する C_i ($i: \text{Br}^-, \text{Cl}^-$) の割合 ($C_i/(C_i)_0$) の時間変化を示す。 $C_{\text{Cl}}/(C_{\text{Cl}})_0$ は t_b に対してほぼ一定の値を示すが、 $C_{\text{Br}}/(C_{\text{Br}})_0$ は t_b の増加によって顕著に減少した。この結果は、水溶液中に Br^- と Cl^- が共存する場合、 O_3 または $\text{OH}\cdot$ との酸化反応によって Br^- が優先的に消費されたことを示唆していると考えられる。浅見ら²⁹⁾(1999)は、オキシ酸の酸化還元電位に関する検討から、ハロゲンイオンの O_3 または $\text{OH}\cdot$ による酸化序列が $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ であることを明らかにしている。また、柴田ら³⁰⁾(1999)はハロゲンイオンと $\text{OH}\cdot$ の酸化反応に関する速度論的検討より、 Br^- および Cl^- に対する $\text{OH}\cdot$ の反応速度定数はそれぞれ 1.0×10^{10} および $4.3 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ であることを報告している。さらに、 Br^- に対する O_3 の反応速度定数は $160 \pm 20 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ であるが、 Cl^- に対する O_3 の反応速度定数は $0.003 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 以下であると述べている。したがって、 O_3 または $\text{OH}\cdot$ による Br^- の酸化反応は Cl^- に比べ優先的に進行するため、 Br^- および Cl^- を含む水溶液への O_3 ファインバブル供給は、 Br^- の効率的な選択酸化をもたらすことがわかる。そのため、 C_{Os} の増加に対する Br^- の寄与は、 Cl^- に比べ大きいことが予想される。

3. 2. 2 模擬海水への O_3 ファインバブル供給による全酸素種活性種濃度の増加要因の検討

上述した模擬海水中の C_{Os} の増加をもたらす要因を特定するために、塩濃度 ($(C_{\text{Salt}})_0$) が 5.0 mmol/L で一定の NaBr , NaCl , KCl , MgCl_2 , または CaCl_2 水溶液に O_3 ファインバブルをそれぞれ連続供給した。**Fig. 5 a)** に各塩水溶液中の C_{Os} の時間変化を示す。 NaCl , KCl , MgCl_2 , および CaCl_2 水溶液の C_{Os} は、いずれもイオン交換水 ($(C_{\text{Salt}})_0 = 0.0 \text{ mmol/L}$) とほぼ同様の傾向を示し、 60 min 以降で 20 mg/L でほぼ一定となった。 NaBr 水溶液を用いた場合では、 C_{Os} は t の増加ともない顕著に増大する傾向を示し、 C_{Os}^* がイオン交換水およびその他の塩水溶液に比べ約 7 倍高まった。したがって、本実験条件下では、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , および Cl^- の C_{Os} および C_{Os}^* に対する依存性は、 Br^- より小さいことがわかる。さらに、 NaBr 水溶液での C_{Os} の増加要因を推定するために、各塩水溶液への O_3 ファインバブル供給中の水溶液 pH を評価した。**Fig. 5 b)** に各塩水溶液の pH の時間変化を示す。 NaCl , KCl , MgCl_2 , および CaCl_2 水溶液とイオン交換水の pH は約 6 でほぼ

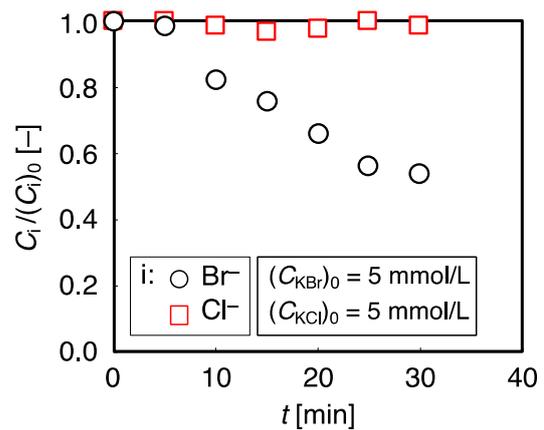


Fig. 4 Time changes in $C_i/(C_i)_0$ during O_3 fine bubble injection into KBr or KCl solution

一定であるが、 NaBr 水溶液の pH は t_b が 5 min 以内に 9.5 まで増加した。

一般に、 Br^- のオキシ酸である HOBr の水溶液は塩基性を示し、 293 K における HOBr の解離定数は約 8.7 である^{31, 32)}。 Br^- を含む水溶液に O_3 や $\text{OH}\cdot$ などの酸化剤を添加した場合、 Br^- と酸化剤との反応により H^+ が消費されることが報告されている³³⁾。したがって、 O_3 ファインバブル供給中の pH の増加は、水溶液中の Br^- の選択的酸化によって Br オキシ酸が生成されたことを示唆する。

さらに、生成した各酸素種活性種の液相内での残留時間の違いを利用して C_{Os}^* の増加要因を検討するために、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 0.0 または 1.0 mmol/L の水溶液に O_3 ファインバブルを 60 min 供給した後、 O_3 ファインバブルが滞留する水溶液を $1,500 \text{ min}$ 静置した。**Fig. 6** に静置時間と C_{Os} の関係を示す。 Br^- を含まない水溶液中の C_{Os} の値は 80 min で初期値の $1/2$ まで減少したが、 Br^- 存在下では C_{Os} が $1,500 \text{ min}$ まで約 0.4 mmol/L で保たれることがわかる。一般に、有機化合物などの被酸化物質が液相に共存しない場合においても、 $\text{OH}\cdot$ などのラジカル類は液相に長時間留まることができないことが知られている³⁴⁾。さらに、小野ら³⁵⁾(2015)は、 Br オキシ酸、 $\text{OH}\cdot$, および O_3 の液相内での寿命に関する検討から、 Br オキシ酸の残留時間は $\text{OH}\cdot$ および O_3 に比べ非常に長いことを報告している。したがって、本検討で得られた結果は、 $\text{OH}\cdot$ および O_3 よりも残留時間の長い Br オキシ酸の生成が示唆されると考えられる。

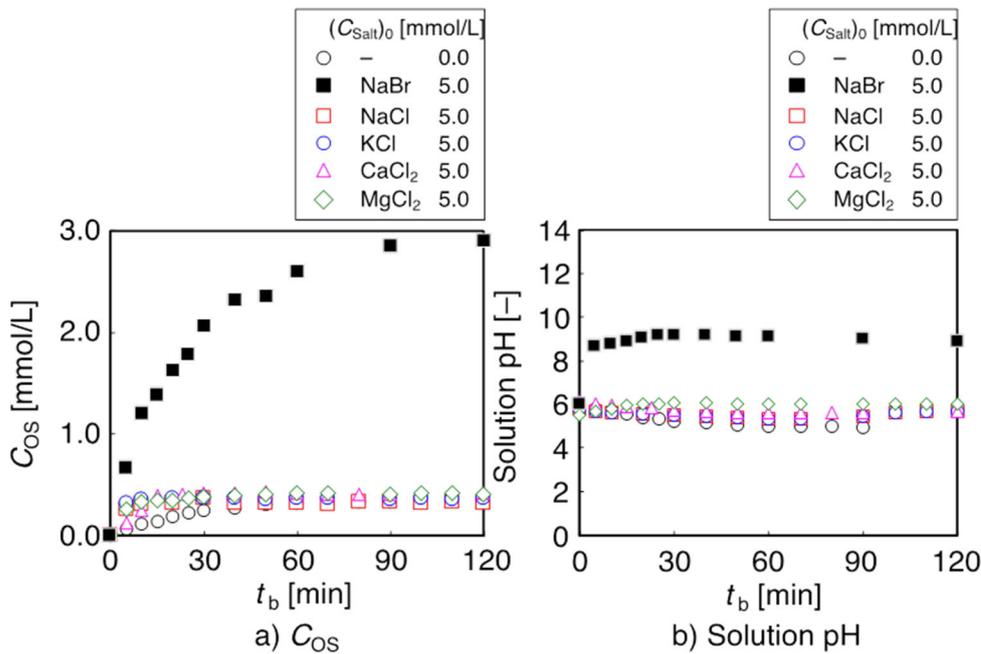


Fig. 5 Time changes in a) C_{OS} and b) solution pH during O_3 fine bubble injection into each salt solution

また, Richardson ら³⁶⁾(1981)は, pH が約 8.0 の実海水に O_3 気泡を供給した結果, Br が関与する残留酸化剤が形成され, O_3 の供給時間が長くなると長期間維持されることを報告している。Perrins ら³⁷⁾(2006)は米国の様々な地域における組成の異なる実海水を用いて, O_3 処理中の総

残留酸化剤の形成に関する検討を行った。その結果, いずれの実海水の O_3 処理においても O_3 および $HOBr/BrO^-$ を含む残留酸化剤の総量が増大することを結論づけている。本実験で模擬海水に O_3 ファインバブルを供給した場合に得られた C_{OS} (約 20 mg/L)は, 上述した既往研究における O_3 気泡を実海水に供給した場合の総残留酸化剤濃度(1 mg/L)に比べ高い値を示すことを確認した。

3. 3 Br共存下での O_3 ファインバブル供給が液相内の酸化力に及ぼす影響

3. 3. 1 Br共存下での気泡の微細化が全酸素種活性種濃度に及ぼす影響

Br 共存下でのファインバブル供給による液相内酸化力の向上効果を確認するために, Br 共存下における C_{OS} に対する d_{bbi} の影響を評価した。Fig. 7 に d_{bbi} が 50 または 2,000 μm の O_3 気泡をイオン交換水または 10.0 mmol/L の NaBr 水溶液に連続供給した場合の C_{OS} の時間変化を示す。イオン交換水中の C_{OS} は, d_{bbi} を 2,000 μm から 50 μm に減少させることで増大した。さらに, d_{bbi} が 50 μm における Br 共存下での C_{OS} の増加は, 2,000 μm に比べ顕著となった。 t が 90 min では, d_{bbi} が 2,000 μm で得られた C_{OS} の値は Br の共存により 2.4 倍に高まるが, d_{bbi} が 50 μm で

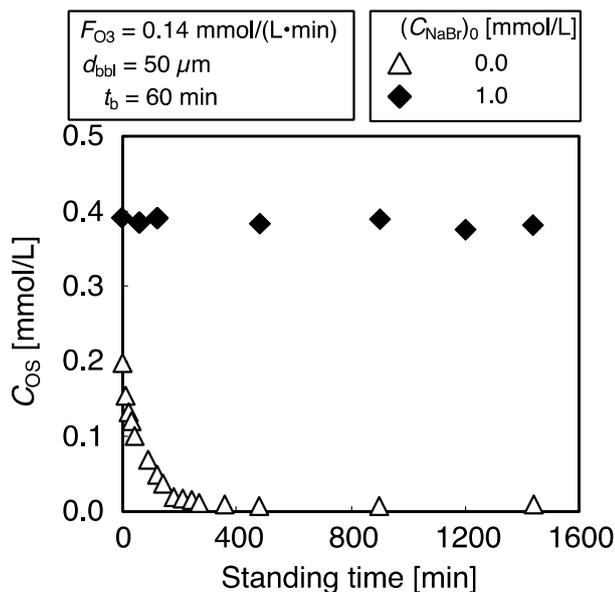


Fig. 6 Relationship between the standing time and C_{OS}

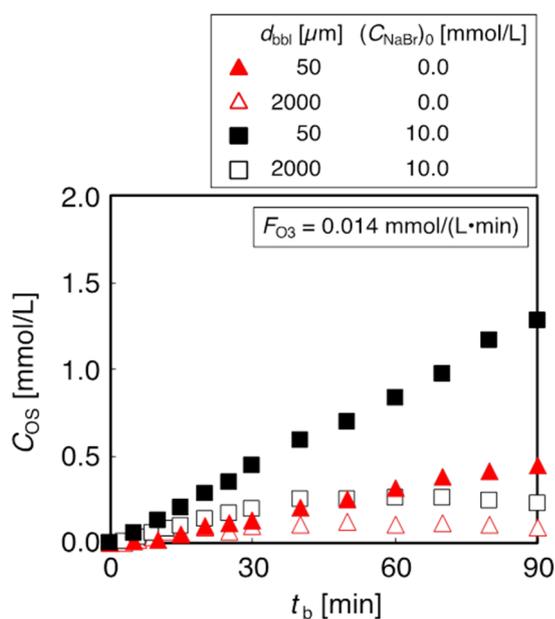


Fig. 7 Time changes in C_{Os} in ion-exchanged water or NaBr solution at a d_{bb1} of 50 or 2,000 μm

の C_{Os} は Br⁻の共存により 2.9 倍まで増大することがわかる。

3. 3. 2 Br濃度がO₃ファインバブル中の全酸素種活性種濃度に及ぼす影響

臭化物添加および O₃ ファインバブル供給による Br オキシ酸生成にともなう液相酸化力の改善に対する Br⁻の共

存効果を詳細に検討するために、NaBr 水溶液に O₃ ファインバブルを供給する系において、NaBr の初濃度 ($C_{NaBr}0$) を 0.0 – 5.0 mmol/L の範囲で変化させた。Fig. 8 a) に C_{Os} の時間変化を示す。 C_{Os} および C_{Os}^* は ($C_{NaBr}0$) の増加にともない増大し、($C_{NaBr}0$) が 5.0 mmol/L での C_{Os}^* は 0.0 mmol/L の場合に比べ約 7 倍高い値を示した。また、Fig. 8 b) に pH の時間変化を示す。O₃ ファインバブル供給初期での pH 増加が ($C_{NaBr}0$) の増加にともない顕著になり、いずれの ($C_{NaBr}0$) においても t_b が 5 min 以降でほぼ一定となることがわかる。

得られた C_{Os} の時間変化から全酸素種活性種濃度の初期増加速度 ($(r_{Os})_0$) および C_{Os}^* を決定した。Fig. 9 に ($C_{NaBr}0$) と $(r_{Os})_0$ および C_{Os}^* の関係を示す。($C_{NaBr}0$) の増加にともない C_{Os} および C_{Os}^* が増大することがわかる。Br⁻を含む水溶液の O₃ 処理では、O₃ または OH[•]による Br⁻から HOBr/BrO₂を経由する BrO₃⁻への逐次反応が進行する。この Br⁻の酸化反応に関する速度論的検討^{24, 38, 39)}によれば、OH[•]と Br⁻の反応速度定数は、O₃との反応速度定数よりも高いことがわかっている。pH が 4 - 6 の弱酸性条件下で報告されている Br⁻と O₃ または OH[•]の反応速度定数を Eqs. 6 - 8 に示す^{24, 28, 40)}。

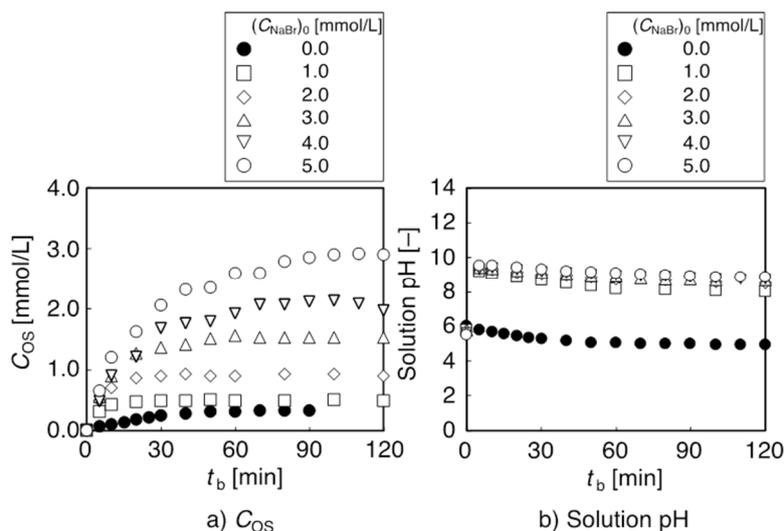
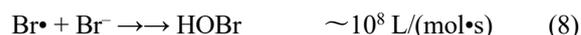


Fig. 8 Time changes in a) C_{Os} and b) solution pH during O₃ fine bubble injection into NaBr solution at various ($C_{NaBr}0$) values

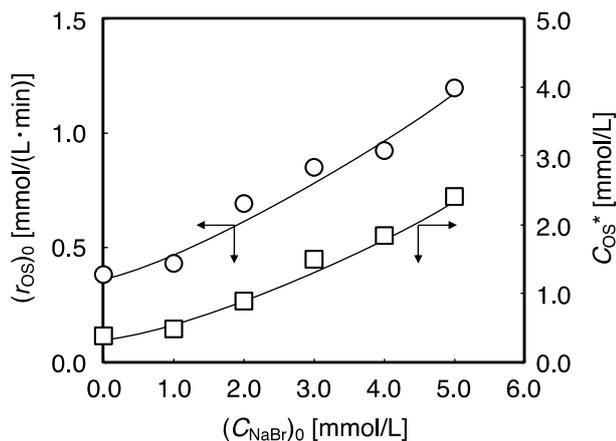


Fig. 9 Relationship between $(C_{NaBr})_0$ and $(C_{Os})_0$ or C_{Os}^*

さらに、Fig. 8 b)からもわかるように、バルク水溶液中での Br オキシ酸の生成に起因する pH の増加によって O_3 と OH 間の反応が促進されるため、さらなる OH \cdot の生成も予想できる。したがって、Br と OH \cdot の反応による Br オキシ酸の生成が促進されたと考えられる。以上の結果より、高い Br 濃度の NaBr 水溶液への O_3 ファインバブル供給は、 O_3 の溶解促進だけでなく、気-液界面での OH の濃縮にと

もなう OH \cdot の生成促進によって、HBrO/BrO \cdot などの Br オキシ酸の生成を促進することができ、液相内酸化力の向上に効果的であることが示唆される。

3. 4 Br 共存下での O_3 ファインバブル供給による液相酸化力の向上が有機化合物の分解に及ぼす影響

3. 4. 1 Br 濃度の異なる水溶液への O_3 ファインバブル供給が有機化合物の分解に及ぼす影響

$(C_{NaBr})_0$ の増加にともなう液相内酸化力の増大が水溶液中の有機化合物の分解促進に及ぼす影響を確認するために、 $(C_{NaBr})_0$ が 0.0 - 5.0 mmol/L の NaBr 水溶液への d_{bb1} が 50 μm の O_3 ファインバブルの連続供給中に、初期 MB 濃度 ($(C_{MB})_0$) が 10 mmol/L となるよう MB を添加し、MB の分解操作を行った。Fig. 10 a) および Fig. 10 b) に $(C_{NaBr})_0$ を変化させた場合の C_{MB} および水溶液 pH の時間変化をそれぞれ示す。

C_{MB} の減少は $(C_{NaBr})_0$ の増加にともない顕著になることがわかる。また、MB 分解中の水溶液 pH は、 $(C_{NaBr})_0$ が 0.0 mmol/L では約 5 付近からわずかに減少する傾向を示すが、 $(C_{NaBr})_0$ が 1.0 - 5.0 mmol/L では分解初期の塩基性から中性付近まで顕著に減少することがわかる。

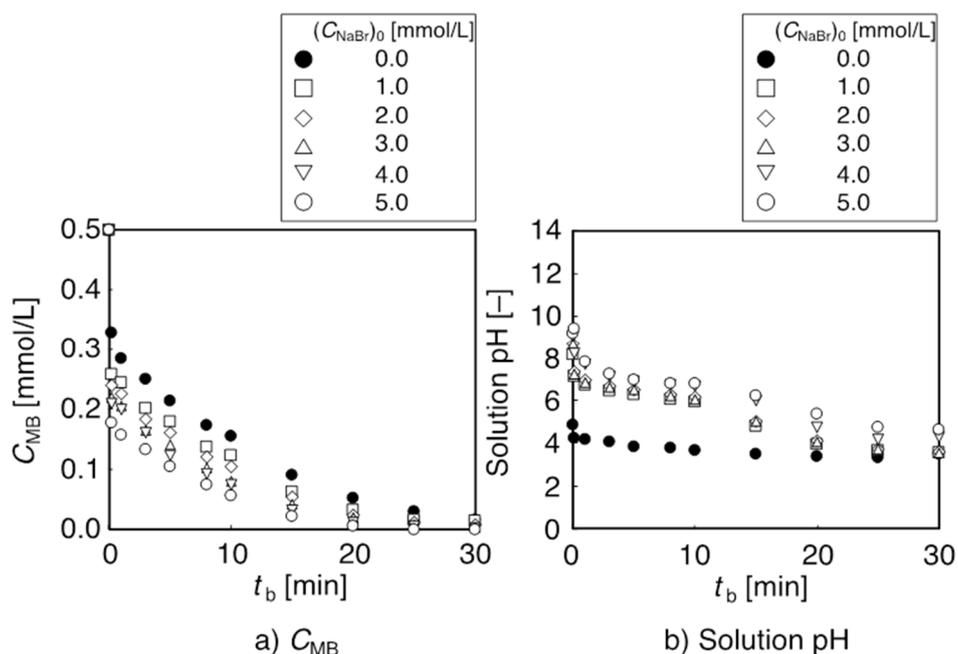


Fig. 10 Time changes in a) C_{MB} and b) pH during O_3 fine bubble injection at various $(C_{NaBr})_0$ values

ここで、MB の分解反応が一次であると仮定し、異なる $(C_{\text{NaBr}})_0$ における O_3 ファインバブル供給中の C_{MB} の時間変化から MB の分解速度定数 (k_{MB}) を決定した。 k_{MB} を C_{OS} の時間変化 (Fig. 8) から得られた C_{OS}^* で整理した結果を Fig. 11 に示す。 $(C_{\text{NaBr}})_0$ を 0.0 - 5.0 mmol/L の範囲で増加させた場合、 C_{OS}^* の増加にともない k_{MB} が増大した。これまでに、水中での O_3 や $\text{OH}\cdot$ などの酸素種活性種と無機および有機化合物の酸化速度に関する実験的および理論的な検討は多数報告されている^{24,38,41-43}。一般に、 $\text{OH}\cdot$ はさまざまな有機化合物に対して非選択的かつ高い酸化活性を示すため、水溶液中の $\text{OH}\cdot$ による有機化合物の分解速度は、 O_3 に比べ非常に早い⁴¹⁻⁴³。さらに、 $\text{OH}\cdot$ と無機および有機化合物の反応速度定数は、約 $10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ であることが報告されている^{24,38,39}。上述の知見より、Br⁻ および MB を含む水溶液に O_3 ファインバブルを供給した場合、 O_3 の溶解促進および気-液界面近傍での $\text{OH}\cdot$ 濃縮に起因する O_3 と $\text{OH}\cdot$ の接触頻度の増加による $\text{OH}\cdot$ の生成促進によって、Br⁻ および MB の酸化が促進される。さらには、溶解 O_3 および $\text{OH}\cdot$ による Br⁻ の酸化で生成した Br オキソ酸によっても MB 分解が促進されたことが示唆される。

3. 4. 2 Br濃度の異なる水溶液への O_3 ファインバブル供給が難分解性有機化合物の分解に及ぼす影響

$(C_{\text{NaBr}})_0$ の増加にともなう液相内酸化力の増大が O_3 のみによる分解が困難な有機化合物の分解にも効果的であるか検証するために、 O_3 ファインバブルを $(C_{\text{NaBr}})_0$ が異なる NaBr/TBA 水溶液に供給し、TBA を分解した。Fig. 12 a) に $(C_{\text{TBA}})_0$ が 6.0 mmol/L 一定で $(C_{\text{NaBr}})_0$ を 0.0 - 5.0 mmol/L の範囲で変化させた場合における O_3 ファインバブル供給中の C_{TBA} の時間変化を示す。 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 0.0 mmol/L での C_{TBA} は t_d によらず 6.0 mmol/L でほぼ一定であるが、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ を 1.0 mmol/L に増加させると C_{TBA} の顕著な減少が確認された。さらに、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ を 3.0 mmol/L 以上に増加させると、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ の増加にともない t_d に対する C_{TBA} の減少が抑制されることがわかる。TBA 分解中の水溶液 pH の時間変化を Fig. 12 b) に示す。 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 0.0 mmol/L では、pH は約 6.0 でほぼ一定であった。 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 0.5 - 1.0 mmol/L の範囲では、pH は約 9.5 から t_d の増加にともない減少する傾向を示した。また、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 3.0 mmol/L 以上では、pH は 9.5 付近で一定となった。この各 $(C_{\text{NaBr}})_0$ での t_d に対する pH の減少傾向は、 C_{TBA} の減少を

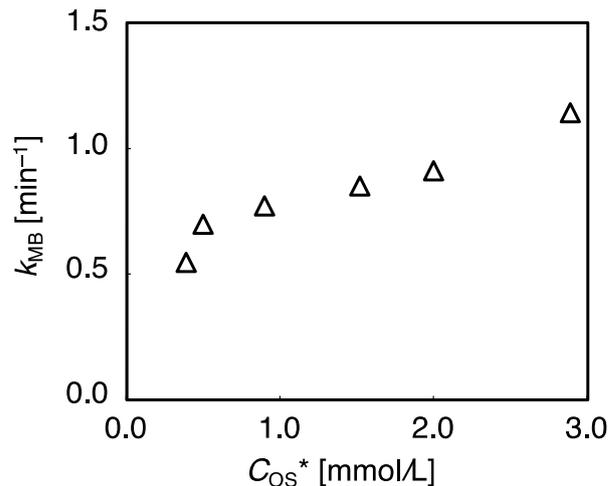


Fig. 11 Relationship between C_{OS}^* and k_{MB} during O_3 fine bubble injection into NaBr/MB solution at various $(C_{\text{NaBr}})_0$ values

反映していることがわかる。Br⁻ を含む水溶液への O_3 ファインバブル供給による pH の増加は HOBr/BrO⁻ の生成に起因すると考えられるため³³、 O_3 ファインバブルによる TBA 分解中の pH の減少は、生成した HOBr/BrO⁻ が TBA の分解に消費されたことを示唆していると推察される。

ここで、TBA の分解反応が t_d に対して 0 次であると仮定し、 C_{TBA} の時間変化から TBA の分解速度定数 (k_{TBA}) を求めた。 C_{OS}^* と k_{TBA} の関係を Fig. 13 に示す。 k_{TBA} は、 C_{OS}^* が 0.54 mmol/L において約 0.014 mmol/(L·min) で極大となった。 C_{OS}^* が 0.39 - 0.54 mmol/L、すなわち、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 0.0 - 1.0 mmol/L の範囲では、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ の増加にともなう HOBr/BrO⁻ 生成量の増大によって TBA 分解が促進されると推察される。一方、 C_{OS}^* が 0.54 mmol/L ($(C_{\text{NaBr}})_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$) を超えると TBA 分解は $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 1.0 mmol/L の場合に比べ抑制されていることがわかる。一般に、Br のオキソ酸はその酸化形態によって酸化力が異なることが知られている⁵。そのため、NaBr/TBA 水溶液への O_3 ファインバブル供給により生成する Br オキソ酸の酸化形態が TBA 分解に及ぼす影響を検証するために、 O_3 ファインバブルを供給しない条件下において、NaBr、NaBrO⁻、または NaBrO₃ 試薬をそれぞれ TBA 水溶液に添加し、TBA を分解させた。Fig. 14 に C_{TBA} の時間変化を示す。比較として、NaBr または Br オキソ酸を含まない TBA 水溶液に O_3 ファインバブルを供給した場合の C_{TBA} も Fig. 14 に示す。

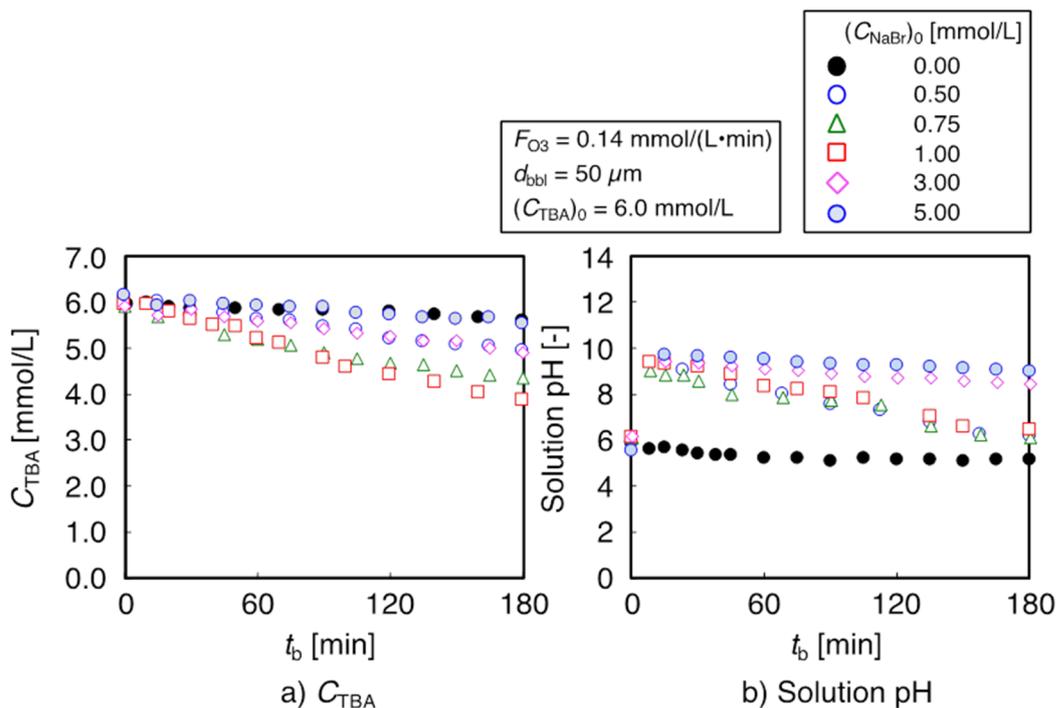


Fig. 12 Time changes in a) C_{TBA} and b) pH during O_3 fine bubble injection at various $(C_{NaBr})_0$ values

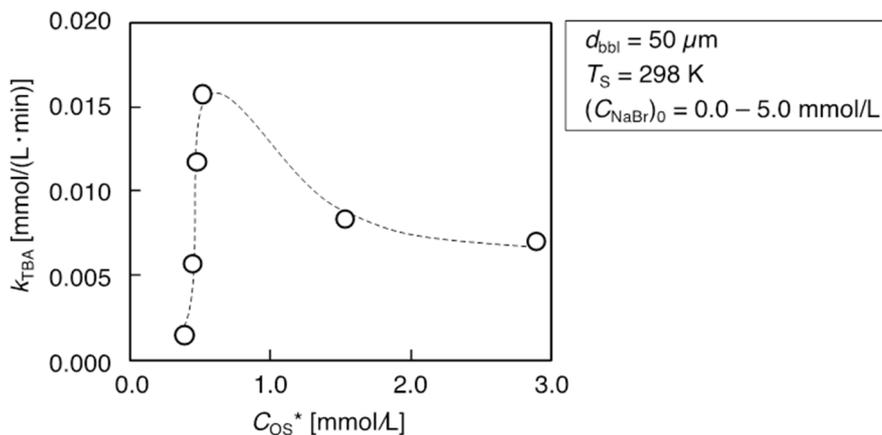


Fig. 13 Relationship between C_{OS}^* and k_{TBA} during O_3 fine bubble injection into NaBr/TBA solution at various $(C_{NaBr})_0$ values

NaBr を添加した TBA 水溶液中での C_{TBA} は、反応時間に対してほぼ一定に保たれ、 O_3 ファインバブル供給のみの TBA 水溶液の場合と同様の傾向を示した。NaBrO₃ を TBA 水溶液に添加した場合は、 C_{TBA} は 60 min 以内でわずかに減少する傾向を示した。さらに、NaBrO を添加した場合に C_{TBA} の減少傾向が最も顕著となった。この結果は、TBA は HOBr/BrO⁻ に対する反応性は高いが、 O_3 および BrO₃⁻ に対しては低いことを示唆している。また、本検討での C_{OS} 測定に用いた比色試薬は、 O_3 、OH[•]、HOBr/BrO⁻、および BrO₃⁻ と反応する。したがって、本実験条件下における Br を含む水溶液への O_3 ファインバブル

供給による TBA の分解促進は、 O_3 溶解促進および気-液界面での OH[•] 生成の促進にともなう HOBr/BrO⁻ の生成に起因することが示唆される。以上の結果より、Br を含む水溶液への O_3 気泡の微細化導入は、 O_3 の溶解促進および気-液界面近傍での OH[•] 濃縮に起因する O_3 と OH[•] の接触頻度の増加による OH[•] の生成促進によって HOBr/BrO⁻ の生成を促進でき、難分解性有機化合物の分解に効果的である。

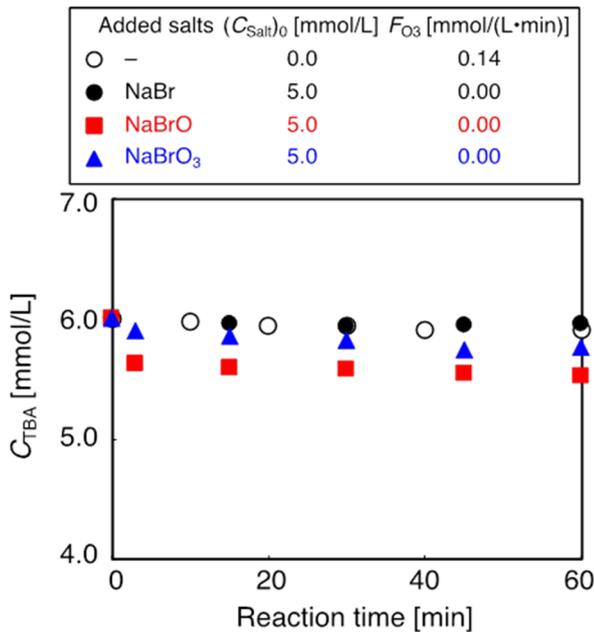


Fig. 14 Time changes in C_{TBA} in TBA solution with addition of NaBr, NaBrO, or NaBrO₃ reagent

4. 結言

海水への O₃ ファインバブルの導入による溶存 Br からの Br オキシ酸製造および難分解性有機化合物の分解促進が可能な水質浄化技術の開発を行った。O₃ ファインバブルの微細な気-液界面では、O₃ 溶解促進および気-液界面近傍での OH⁻濃縮に起因する O₃ と OH⁻の接触頻度の増加による OH[•]の生成促進によって、Br オキシ酸の生成が期待でき、生成する酸化力の高い Br オキシ酸 (HOBr/BrO⁻または BrO₃⁻) は難分解性有機化合物の分解促進に適用できる可能性がある。基礎検討として、塩類を含まないイオン交換水に O₃ 気泡を供給する系において、O₃ 気泡の微細化が液相内酸化力の指標としての全酸素種活性種濃度 (C_{OS}) およびその定常濃度 (C_{OS}^*) に及ぼす影響を検討した。水溶液温度 (T_S) が 298 K で平均気泡径 (d_{bbi}) を 50–2,000 μm の範囲で変化させた結果、 d_{bbi} の減少にともない C_{OS} および C_{OS}^* が増大することを確認した。

MgCl₂, CaCl₂, NaCl, KCl, および NaBr を含む模擬海水に d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルを連続供給した場合、 C_{OS} の増加はイオン交換水に比べ顕著となり、 C_{OS}^* がイオン交換水の 1.4 倍に高まる結果を得た。そこで、模擬海水中の C_{OS} の増加に寄与する共存塩類を特定するために、MgCl₂, CaCl₂, NaCl, KCl, または NaBr の各水溶液に d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルを連続供給した結果、

NaBr 水溶液の C_{OS} および C_{OS}^* が他の塩水溶液に比べ増大することが明らかとなった。また、NaBr 水溶液への O₃ ファインバブル供給中の水溶液 pH の増加、および O₃ 供給停止後の C_{OS} の残留時間が非常に長いことから、 C_{OS} および C_{OS}^* の増加に Br オキシ酸 (HOBr/BrO⁻または BrO₃⁻) の生成が寄与している可能性が示唆された。ここで、気泡の微細化が Br の共存による C_{OS} の向上に及ぼす影響を確認するために、NaBr 水溶液またはイオン交換水に供給する O₃ 気泡の d_{bbi} を 50 または 2,000 μm に変化させた。その結果、 d_{bbi} の減少にともない Br の共存による C_{OS} の増加がより顕著となった。Br の存在が O₃ ファインバブル供給中での Br オキシ酸生成による液相内酸化力の向上に及ぼす影響を詳細に検討するために、 d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルを供給する NaBr 水溶液の NaBr 初濃度 ($(C_{\text{NaBr}})_0$) を 0.0–5.0 mmol/L で変化させた。 C_{OS} および C_{OS}^* は $(C_{\text{NaBr}})_0$ の増加にともない Br オキシ酸生成の促進によって顕著に増大し、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 5.0 mmol/L での C_{OS}^* は 0.0 mmol/L の場合の約 7 倍まで高まった。

さらに、Br が共存する水溶液への O₃ ファインバブル供給による液相内酸化力の向上が有機物の分解に及ぼす影響を確認するために、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 0.0–5.0 mmol/L の NaBr/MB 水溶液に d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルを連続供給し、MB を分解した。その結果、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ の増加にともない C_{OS}^* の増加より MB の分解速度定数が増大し、NaBr 水溶液への O₃ ファインバブル供給による Br オキシ酸生成の促進が有機化合物の分解に効果的であることを確認した。また、O₃ に対して難分解な有機化合物の分解に Br オキシ酸生成が及ぼす影響を検証するために、 $(C_{\text{NaBr}})_0$ が 0.0–5.0 mmol/L の NaBr/TBA 水溶液に d_{bbi} が 50 μm の O₃ ファインバブルを連続供給した結果、TBA の分解速度定数は C_{OS}^* が 0.54 mmol/L ($(C_{\text{NaBr}})_0$ が 1.0 mmol/L) で極大を示した。これは、 C_{OS}^* が 0.54 mmol/L 以下では TBA との反応性が高い HOBr/BrO⁻の生成により TBA 分解が促進されるが、 C_{OS}^* が 0.54 mmol/L を超えると HOBr/BrO⁻の過剰な酸化によって TBA との反応性が低い BrO₃⁻が生成することに起因する。したがって、Br を含む水溶液への O₃ ファインバブル供給により HOBr/BrO⁻の生成を促進すれば、難分解性有機化合物も効果的に分解できる知見を得た。

5. 文献

- 1) 金本尚真, 有機合成化学, 47(12), pp.1167-1168 (1989)
- 2) 西浜章平, ソルト・サイエンス研究財団平成 19 年度助成研究報告集 I, pp.109-116 (2009)
- 3) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, 68(6), pp.323-329 (2014)
- 4) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, 69(4), pp.262-269 (2015)
- 5) 柴田信勝 他, 水環境学会誌, 22(11), pp.867-874 (1999)
- 6) K. Onoe, M. Matsumoto, T. Akiya, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 56, (5), 357 (2002)
- 7) M. Matsumoto, M. Isago, K. Onoe, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 58, (5), 475 (2004)
- 9) K. Onoe, M. Matsumoto, "Micro- and Nanobubbles: Fundamentals and Applications", Pan Stanford Publishing, pp.181-194 (2014)
- 10) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, "マイクロバブル(ファインバブル)のメカニズム・特性制御と実際応用のポイント", 情報機構, pp.207 (2015)
- 11) 尾上 薫, 和田善成, 松本真和, 混相流, 30(1), pp.27-36 (2016)
- 12) Y. Wada, S. Uyama, M. Matsumoto, K. Onoe, Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn., 73(2), pp.71-75 (2019)
- 13) 久保光志, 荒井健介, 吉村吉博, 分析化学, 57(8), pp.667-671 (2008)
- 14) Y. Tsuchiya et al., J. Cryst. Growth, 469, pp.36-41 (2017)
- 15) H. Tsuge, (Ed.), "Micro- and Nanobubbles", Pan Stanford Publishing, Singapore, (2014)
- 16) K. Xu et al., Proc. 8th Asian-Pacific Chemical Reaction Engineering Symposium, OD-14 (2017)
- 17) M. Takahashi, J. Phys. Chem. B, 109, pp.21858-21864 (2005)
- 18) S. Venkatesh, K. Venkatesh, A. R. Quaff, J. Appl. Res. Tech., 15, pp.340-345 (2017)
- 19) S. Khuntia, S. K. Majumder, P. Ghosh, Chem. Eng. Res. Des., 98, pp.231-239 (2015)
- 20) H. Selcuk, Dyes. Pigm., 64(3), pp.217-222 (2005)
- 21) B. Langlais, D. A. Reckhow, D. R. Brink, cooperative research report, AWWRF and compagnie generale des eaux. Lewis Publishers (1991)
- 22) J. Staehelin, J. Hoigne, Environ. Sci. Technol., 19(12), pp.1206-12013 (1985)
- 23) M. Peleg, Water Res., 10, pp.361-365 (1976)
- 24) U. von Gunten, Y. Oliveras, Environmental Science and Technology, 32, pp.63-70 (1998)
- 25) W. Cheng et al., Ozone Sci. Eng., 40(3), pp.173-182 (2018)
- 26) T. Mizuno, H. Tsuno, H. Yamada, Ozone Sci. Eng., 29(1), pp.3-11 (2007).
- 27) J. Tanaka, M. Matsumura. J. Chem. Tech. Biotech., 77, pp.649-656 (2002)
- 28) U. von Gunten, J. Hoigne. Environ. Sci. Technol., 28, pp.1234-1242 (1994)
- 29) M. Asami, T. Aizawa. J. Health Sci., 45, pp.344-355 (1999)
- 30) N. Shibata, M. Iwanaga, T. Moniwa. J. Jpn Soc. Water Environ., 22, pp.867-874 (1999)
- 31) G. Holst, Chem. Reviews, 54, pp.169-194 (1954)
- 32) Y. Ogata, M. Kiumura. J. Synth. Org. Chem., Jpn., 37, pp.581-594 (1979)
- 33) P. Bajpai, Elsevier, pp.103-195 (2015)
- 34) R. Ono, T. Oda, J. Appl. Phys., 93, pp.5876-5882 (2003)
- 35) N. Lu et al., Ultrason. Sonochem., 22, pp.139-143 (2015)
- 36) L. B. Richardson, D. T. Burton, G. R. Helz, J. C. Rhoderick, Water Res., 15(9) pp.1067-1074 (1981)
- 37) J. C. Perrins, W. J. Cooper, J. van Leeuwen, R. P. Herwig. Marine Pollution Bull., 52(9), 1023-1033 (2006)
- 38) J. Hoigne, H. Bader; Ozone Sci. Eng., 1, pp.73-85 (1979)
- 39) G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. Phillips Helman, A. B. Ross. J. Phys. Chem. Ref. Data, 17, pp.513-886 (1988)
- 40) W. R. Haag, J. Hoigne. Environ. Sci. Technol., 17, pp.261-267 (1983)
- 41) S. K. Venkatesh, A. R. Quaff. J. Appl. Res. Technol., 15, pp.340-345 (2017)

- 42) P. M. Alvarez, J. P. Pocostales, F. J. Beltran. J. Hazardous Mater. 185(2), pp.776–783 (2011)
- 43) J. A. Siles, I. Garcia-Garcia, A. Martín, M.A. Martin. J. Hazardous mater., 188(1), pp.247–253 (2011)

Utilization of Bromine in Seawater by Redox Reaction with Fine Bubble Supply and Application to Water Purification

Yoshinari Wada¹, Kaoru Onoue²

¹College of Industrial Technology, Nihon University, ²Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology

Summary

To create the comprehensive utilization system of seawater resources based on the salt production process, the utilization method of dissolved bromine (Br) in the discharge concentrated brine of salt manufactory in Japan was developed. In this study, we focused on the production of Br oxyacid as an upgrading method for Br using O₃ fine bubbles, which has a high oxidation potential, and developed a technique for water purification. When O₃ fine bubbles is introduced into the liquid phase, the gas absorption of O₃ is accelerated by the increases in gas-liquid interfacial area and residence time of the bubbles and the hydroxyl radical (OH•) generation is enhanced by the increase in contact probability between the dissolved O₃ and accumulated OH⁻ at the minute gas-liquid interfaces. Moreover, when O₃ fine bubbles are supplied into a liquid phase with coexisting Cl⁻ or Br⁻ as halogen ions, further improvement in oxidation potential in the liquid phase can be expected by the acceleration of the Br oxyacid generation with OH•.

In the case where O₃ fine bubbles with an average diameter of 50 μm were continuously supplied into the simulated seawater or ion-exchanged water, the concentration of active oxygen species (C_{OS}) in the simulated seawater increased to 1.4 times greater than that in the ion-exchanged water. Additionally, when O₃ fine bubbles were fed into a solution of NaCl, MgCl₂, CaCl₂, KCl, or NaBr to confirm the factor of C_{OS} increment, the tendency of C_{OS} to increase with the bubble injection time in the NaBr solution was more pronounced than those in the ion-exchanged water and other salt solutions, because oxyacids of Br such as HOBr/BrO⁻ were generated by the selective oxidation of Br⁻ during the O₃ fine bubble injection into the NaBr solution.

Further, to evaluate the effects of the Br⁻ concentration on the degradation of methylene blue (MB) as an organic compound, MB was degraded by O₃ fine bubble injection into NaBr/MB solutions with different initial NaBr concentrations ((C_{NaBr})₀). The formation of Br oxyacids owing to the acceleration of the reaction between OH• and Br⁻ during the O₃ fine bubble injection led to an enhancement in MB degradation. Furthermore, the degradation of *tert*-butyl alcohol (TBA) by O₃ fine bubble injection at different (C_{NaBr})₀ values was carried out. Consequently, the rate constant of TBA degradation exhibited a maximum value at C_{OS} of 0.54 mmol/L because of the conversion of HOBr/BrO⁻ with higher oxidation potential to BrO₃⁻ with lower oxidation potential caused by the excess oxidation of Br⁻. Hence, the generation of HOBr/BrO⁻ with O₃ fine bubble injection and bromide addition is effective for achieving enhanced degradation of refractory organic compounds.

分離プロセス設計の鍵となる物性測定と未利用海水資源の高度回収に向けた 複合プロセスの最適化

日秋 俊彦¹, 佐藤 敏幸¹, 久保 成永²

¹ 日本大学生産工学部, ² 日本大学大学院生産工学研究科

概要

本プロジェクト研究では、製塩プロセスにおける電気透析排水と苦汁を原料として、新たに資源獲得に向けた分離技術とプロセスの開発を目的としている。本研究で担当するサブテーマ3では、苦汁から冷却晶析により KCl を高収率で得るためのプロセス開発を行い、さらに脱カリウム苦汁(以降、脱 K 苦汁)から反応晶析により Mg(OH)₂ の結晶を効率よく取り出すためのプロセスについて検討したものである。

本研究の内容は、製塩プロセスの最終工程で副産物として得られる苦汁を原料として、冷却晶析により KCl の結晶を高効率に回収するための検討と、KCl を回収した後の苦汁(脱 K 苦汁)を次の原料として、反応晶析により Mg(OH)₂ の結晶を高品位に回収するための検討を行った。現行の製塩プロセスに軽微な改良を加え、これら 2 種類の化合物を効率良く得るためのプロセスを提案するものである。

苦汁から KCl を冷却晶析によって回収する場合、飽和状態から過飽和状態となって KCl の結晶が析出するまでの領域、すなわち準安定領域の幅を狭くすることで回収量の向上が見込まれる。そこで攪拌に着目した。実験にはガラス製三重管反応装置を用いた。晶析槽の内容積は約 1 L であり、外部から任意の温度の熱媒体を循環することで温度設定が可能である。また、攪拌の条件は、攪拌翼について 2 種類、邪魔板数について 1 枚から 4 枚を設置した。攪拌速度 150 ~ 500 rpm においてトルクの測定を行い、攪拌所要動力の算出を行った。その結果、攪拌所要動力が増えると結晶の析出開始温度はより高温となることを確認した。KCl の結晶が高温で析出し、過冷却度が減少することは短い時間で KCl の回収量が増加すると考えられる。

一方、脱カリウム苦汁から反応晶析により Mg(OH)₂ の結晶を効率よく取り出すための検討を行った。脱 K 苦汁から Mg(OH)₂ の結晶を析出させるには水溶液の pH が重要である。脱 K 苦汁濃度を純水で希釈することで調整し、pH は NaOH を添加することで条件の設定を行った。その結果、脱 K 苦汁の Mg²⁺濃度が高い場合は、水溶液の pH は直ちに一定となった。これは、水溶液中の Mg²⁺濃度が高いと Mg(OH)₂ の核化速度が増加するためと推測される。また、脱 K 苦汁の Mg²⁺濃度が減少するにつれて、反応後の水溶液の pH は低くなった。反応温度による影響は、温度が高いと反応後の pH は減少した。さらに、反応温度および脱 K 苦汁の組成を変化させることで、CaCO₃ の析出を抑制し、Mg(OH)₂ が選択的に沈殿することが示された。沈殿剤の違いによる影響は、NaOH, KOH および Ca(OH)₂ をについて検討した。いずれの沈殿剤でも Mg(OH)₂ が確認されたが、NaOH を使用したときは NaCl の生成が、KOH を使用したときは KCl の生成が確認された。また、生成物の SEM 画像より、生成物を純水で洗浄することにより Mg(OH)₂ 表面の NaCl が溶解除去されることが分かった。

1. 研究の背景と目的

日本の大規模製塩プロセスでは、採取した海水をろ過後、イオン交換膜電気透析法によって 1 価イオンを濃縮し、

得られた濃縮海水(かん水)から真空式蒸発晶析プロセスにより効率良く製塩を行っている(図 1)。このプロセスでは、イオン交換膜より 2 価イオンを多く含む希釈海水が回収さ

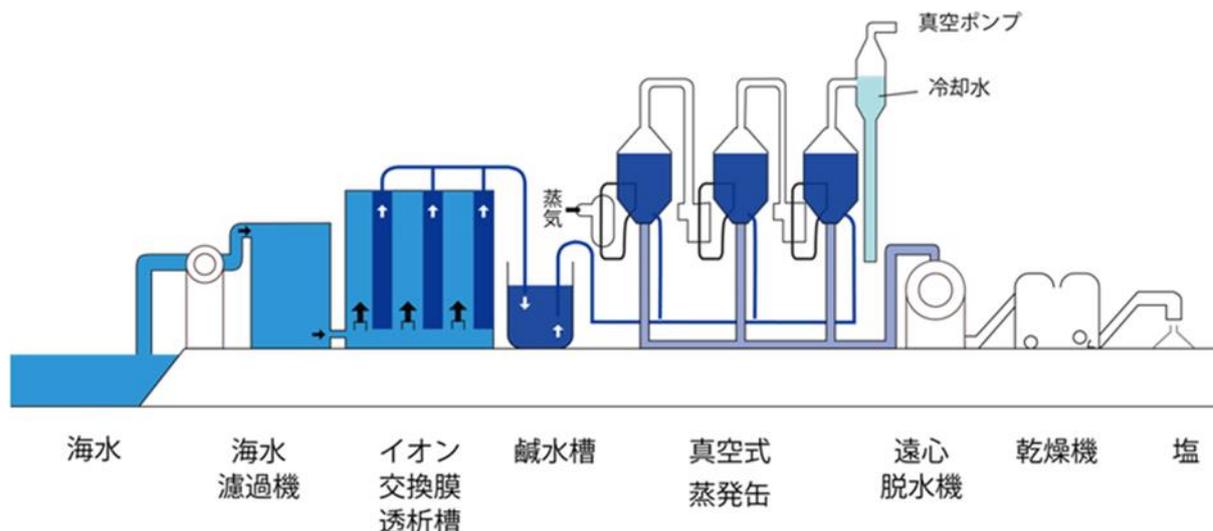


図1 イオン交換膜法による製塩プロセス

れるが、海に戻されている。また、蒸発晶析(せんごうプロセス)により塩(NaCl)を製造した後に回収されるのが苦汁(にがり)であり、苦汁にはイオン交換膜で分離できなかった2価イオンと製品になったNaCl以外の1価イオンが多く含まれている。苦汁は食品添加物に使用されるほか、肥料や工業的に有用な材料の原料としても用途があるが、すべてが有効に利用されているわけではない。本研究プロジェクトは、イオン交換膜より排出される希釈海水と蒸発晶析プロセスで排出される苦汁の有効利用を目的として、資源の獲得方法と用途の開発について検討したものである。

本プロジェクト研究は3つのサブテーマに分かれており、サブテーマ1では、電気透析より排出される希釈海水に含まれる未利用資源の高度回収法の開発。サブテーマ2では、苦汁を出発原料として、各用途に応じた製品の製造技術にかかわる開発。そして本研究であるサブテーマ3では、苦汁を利用するサブテーマ2の実用化研究の前段にあたり、有用資源の高度回収に向けた方法とプロセスの最適化について検討したものである。

苦汁には、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムが豊富に含まれている。これらの資源を高純度の塩や安定した組成の複合塩として利用するために、本研究では、冷却晶析により苦汁に含まれるKCl結晶の回収量増大に向けた研究を3年間行い、プロセス改良の検討を行った。また、苦汁からKClを除いた脱カリウム苦汁から、反応晶析

によって $Mg(OH)_2$ の結晶を効率よく得るための検討についても2年間行った。

2. 研究方法

2.1. KCl結晶の回収量増大に向けた研究方法

図2は、海水と一般的な苦汁の成分と濃度を示している。海水中の K^+ は、製塩プロセスの最終段階で廃液として排出される高温の苦汁を冷却することでKCl結晶として回収される。得られるKClの純度は95~99.5%以上であり、食品用や肥料として利用されるほか、純度が99.5%以上のKClは医薬品としての用途もある。この冷却晶析の課題は、未飽和の溶液からKClの回収量を効率よく増大させることにある。図3に示すように、高温苦汁中では未飽和のKCl(a)は冷却することで飽和(b)となり、さらに過飽和となって(c)でKClの結晶が析出する。飽和状態から過飽和状態になるまでの領域を準安定領域といい、準安定領域の幅のことを過冷却度という。過冷却度は冷却速度や水溶液中の溶質濃度によって変化することが報告されており、過冷却度を減少させることはKClの回収量が増加すると考えられる。そこで、KCl結晶の回収量を増大させるための方法として、準安定領域の幅を狭くするために攪拌に着目した。攪拌は流体の濃度を均一にすると同時に、温度分布を無くすためには不可欠な操作であり、攪拌翼の形状や攪拌速度を変化させることにより流体の混合状態が異なる。

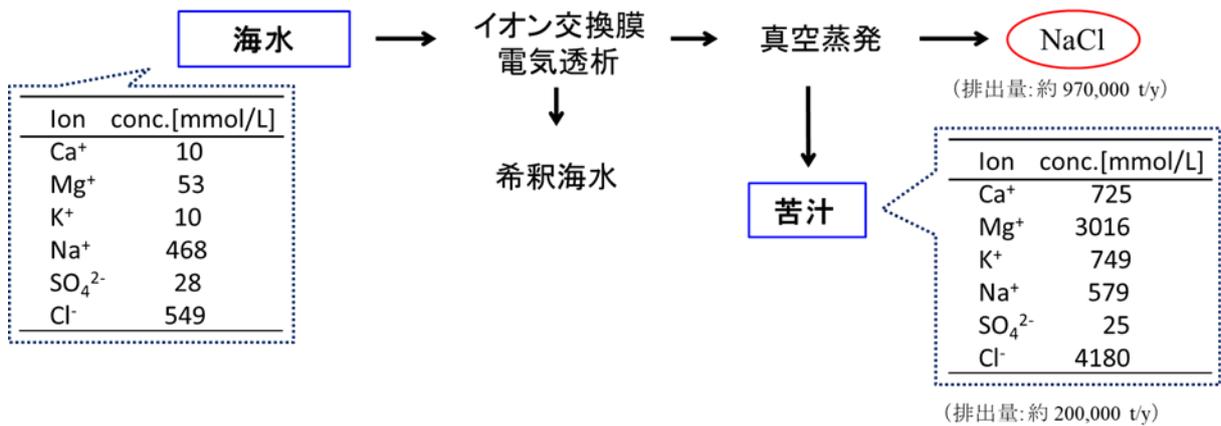


図2 苦汁の成分と濃度

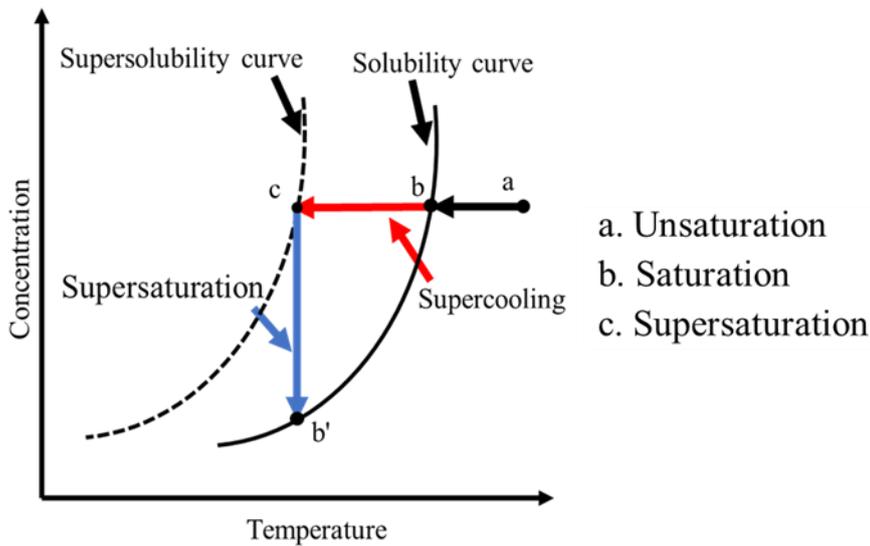


図3 未飽和水溶液から冷却により結晶が生成する過程

KCl は水に対して易溶性物質であるため、一次核化に比べて二次核化が起こりやすいことが知られている。二次核化は、溶液中にすでに存在する結晶によって誘発される核化と定義されており¹⁾、次の4つに分類される²⁾。

Initial breeding (過飽和水溶液に乾いた結晶を投入することで起こる二次核化)

Fluid shear nucleation (攪拌溶液のせん断力が結晶に作用して起こる二次核化)

Polycrystalline nucleation (結晶の機械的破壊による二次核化)

Contact nucleation (機械的衝撃に起因する二次核化)

このうち、冷却晶析槽内では、攪拌翼-結晶間の衝突、器壁-結晶間の衝突あるいは結晶-結晶間の衝突などによる二次核化(Contact nucleation)が挙げられるが、支配的な因子は攪拌翼-結晶間の衝突である。攪拌は攪拌翼の違いや邪魔板の有無などによって、攪拌所要動力や流体の流れが変化し、物質の均質性も大きく変化する。図4に、代表的な攪拌翼について攪拌消費動力一定ときの液循環作用と剪断作用の割合について示した。攪拌翼は、左からプロペラ翼、ピッチドパドル翼、フラットパドル翼であり、フローパターンは、軸流型、斜流型、輻流型と呼ばれる。本研究では、攪拌翼の選定や邪魔板の枚数によって攪拌所要動力を増加させると準安定領域の幅が狭くなり、KCl結晶の回収量が增大すると推測し、

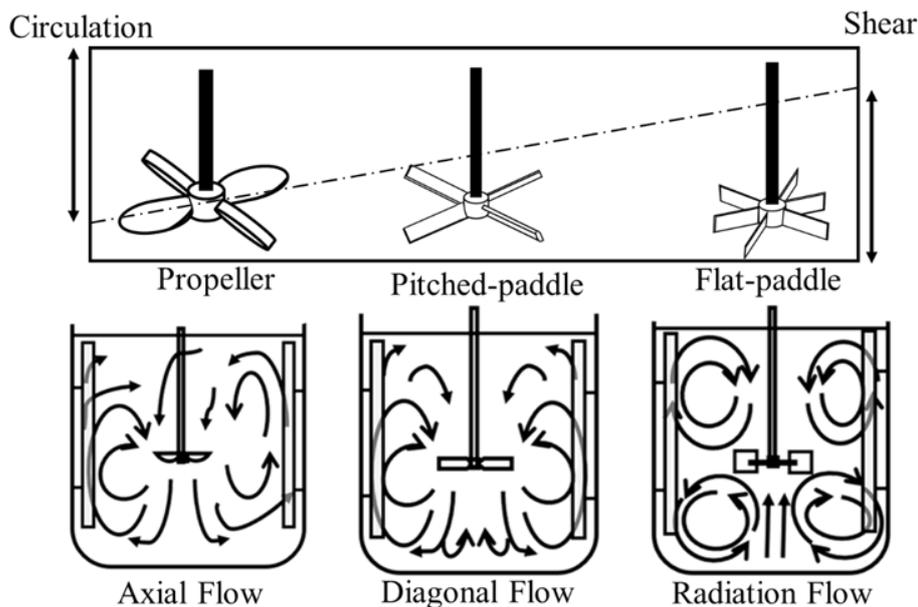


図 4 代表的な攪拌翼の液循環作用と剪断作用の割合およびフローパターン³⁾

ナイカイ塩業株式会社に提供していただいた製塩苦汁を用いて KCl 結晶の回収量増大に向けた検討を行った。

2. 2. 脱カリウム苦汁からの Mg(OH)₂ の生成に関する研究方法

苦汁から KCl の結晶を回収した後の脱 K 苦汁には、溶解する金属の中で Mg²⁺ の濃度が最も高いため、Mg(OH)₂ を回収することが求められている。図 5 は、一般的な脱 K 苦汁の成分と濃度を示している。Mg(OH)₂ を回収するときの現状の問題は、生成する結晶が微細なため、ろ過・乾燥プロセスに長い時間を有することにある。また、Mg(OH)₂ は MgO などを生産するときの中間体でもあるため、成分品質やスラリー特性、粉体特性が重要となる⁶⁾。脱 K 苦汁の Mg²⁺ 濃度は、海水の約 40 倍であることや脱 K 苦汁から生成する Mg(OH)₂ の粒子径に関する知見が少ないことを考慮すると、脱 K 苦汁を原料として、沈殿剤の種類を変えた時に得られる生成物およびその粒子径に関する検討を行うことは有用である。

Mg(OH)₂ の結晶構造は六方晶系に属し、水に対して難溶性な物質である。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した水素イオン濃度以上にすることが必要である。次に、式(1)を用いて算出した水中で Mg(OH)₂ が析出する pH について示す。

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

$$[OH] = 2.89 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = 3.46 \times 10^{-11}$$

$$pH = 10.46$$

ここで、Mg(OH)₂ の溶解度積 $K_{sp, Mg(OH)_2} = 1.2 \times 10^{-11}$ 、 $[Mg^{2+}] = 1.44 \times 10^{-4}$ を使用した⁷⁾。この結果より、Mg(OH)₂ は pH > 10.5 で沈殿することが分かる。しかし、Mg²⁺ が飽和濃度以上であればルシャトリエの原理に基づき、Mg(OH)₂ は pH < 10.5 で沈殿することが推測される。

宮田ら⁸⁾は苦汁に石灰乳を加えることにより塩基性水酸化マグネシウムが生成することを報告した。さらに、生成した塩基性水酸化マグネシウムを原料に水熱合成法を行うことで Mg(OH)₂ が回収できることを報告している。この結果から、苦汁を原料として、直接 Mg(OH)₂ を生成することは困難であることが考えられる。一方、滝山ら⁹⁾は、苦汁から粒子径の大きな Mg(OH)₂ の回収をすることを目的に、Ca(OH)₂ の添加方法(タブレット状または粉末)及び反応温度の検討を行い、生成物の評価を行った。その結果、生成物は Mg(OH)₂ となり、反応温度を高くして Ca(OH)₂ をタブレット状に添加すると生成物の結晶子径が大きくなることを示した。この報告により、脱 K 苦汁から沈殿法による

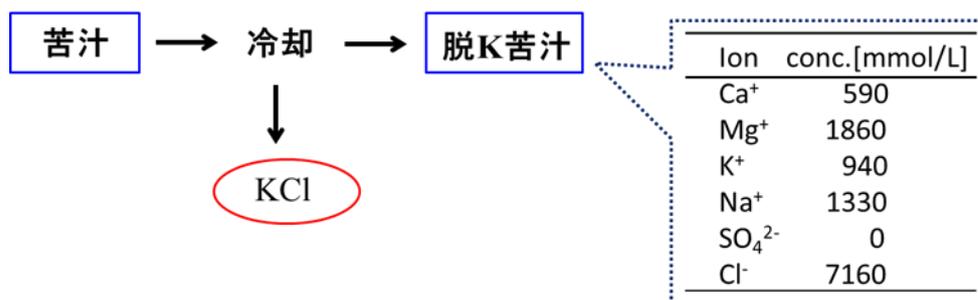


図5 脱K苦汁からMgの回収

Mg(OH)₂ の回収が可能であることが示された。本研究では、反応温度、原料の組成、沈殿剤の種類または沈殿剤の濃度を条件として、脱K苦汁を原料にしたMg(OH)₂の回収プロセス構築に向けた検討を行った。

3. 研究結果

3. 1. KCl 結晶

3. 1. 1. 実験方法

本研究で用いた実験装置を図6に示す。実験装置は旭製作所社製のガラス製三重管式反応容器を用いた。三重管の構造は、外側から真空ジャケット、熱媒体ジャケットおよび晶析槽であり、晶析槽の内容積は約1Lである。晶析槽内は、外部から任意の温度の熱媒体を循環することで温度設定が可能であり、真空ジャケットで保温することにより、晶析槽内の様子を目視で観察できる構造となっている。また、晶析槽の直径に対して10%の幅のアクリル板製の邪魔板(9)を1枚から4枚固定できるアクリル板製の蓋(3)を作成し、この晶析槽の上部に配置した。邪魔板は、析出した結晶が邪魔板と攪拌槽壁の間での滞留を防ぐために、壁面から一定の距離を設けている。攪拌機は佐竹化学機械工業社製ST-3000IIを使用し、攪拌翼の回転速度を変化させることによりトルクの測定を行った。

操作因子は、邪魔板の枚数、攪拌翼の種類および攪拌翼の回転速度であり、以下に示すとおりである。

- (1) 邪魔板(baffle)の枚数: 0, 2, または 4 枚
- (2) 攪拌翼: 4 枚プロペラ翼, 6 枚フラットパドル翼
- (3) 攪拌速度: 150 ~ 500 rpm

本報告書では、攪拌翼は6枚フラットパドル、回転速度は300rpmの結果について示す。

原料の製塩苦汁は、輸送の際に冷却され、KClやNaClなどがすでに沈殿していたため、一度、328Kで24時間加熱した後、上澄み液を約1,000cm³採取して使用した。実験では、この上澄み液をさらに352Kに加熱したのち、自然放冷を行うことでKCl結晶を析出させた。自然放冷による冷却速度は、約1,000cm³の高温苦汁を断熱(保温)をすることなく環境に放置し、室温で放冷したときの苦汁の温度変化をPt温度計により実測した。実験では、冷却速度が設定できるチラーユニットを用いて自然冷却を再現し、実験条件を統一化した。チラーユニットにより制御された冷却曲線を図7に示す。

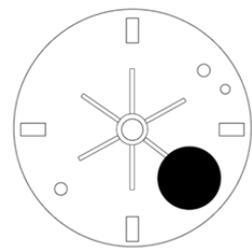
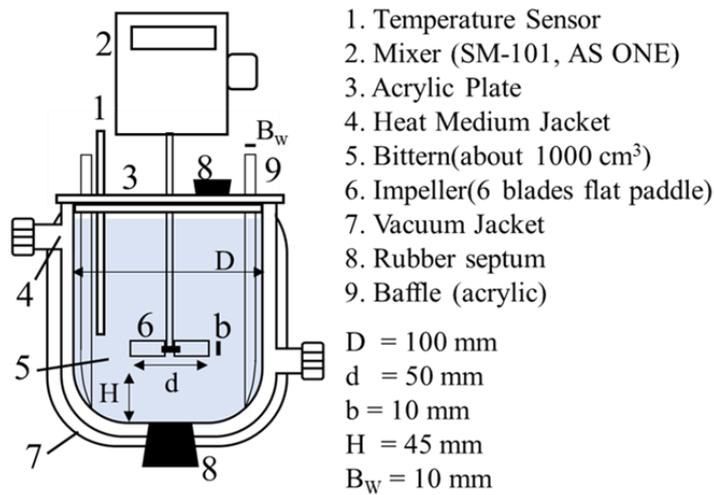
352Kから323Kの間の平均冷却速度は、攪拌を行った時が0.61K/min、攪拌を行わなかった時が0.54K/minであり、攪拌を行うことで冷却速度が増加した。図中、攪拌を行ったときの冷却曲線において局所的に温度が上がっているところがあるが、これはサンプリング時に攪拌を停止したことによるものであり、攪拌を行ったそれぞれの条件では冷却速度に大きな変化はなかった。

攪拌モーター攪拌所要動力 P [W]は式(2)、動力数 N_p は式(3)により算出した。

$$P = 2\pi n \quad (2)$$

$$N_p = P / (\rho n^3 d) \quad (3)$$

ここで n [s⁻¹] は攪拌翼の回転数、 ρ [kg/m³] は流体の密度、 d [m] は攪拌翼の直径、 T [N・m] は攪拌軸のトルクである。本実験における攪拌翼の回転速度は $n = 5$ とした。本研究で用いたパドル翼による吐出流量数の計算は、平岡らが示したパドル翼による式を用いた。



3. Acryl Plate (top view)



9. Baffle

図6 晶析実験装置の概略図

攪拌槽内における吐出流量数 N_{qd} と動力数 N_p には以下の関係式が成り立つ。

$$N_{qd} = \left\{ 0.39 \left(\frac{n_p^{0.7} b}{d} \right)^{1/4} \left[\left(\frac{d/D}{\beta \gamma^{1/2}} \right) \right] \right\} N_p^{1/2} \quad (4)$$

ここで、 n_p は攪拌翼の羽根枚数、 b [m] は攪拌翼の幅、 d [m] は攪拌翼の直径、 D [m] は攪拌槽の直径である。

式(4)中の β および γ は式(5)、(6)を用いて算出する。

$$\beta = 2 \ln \left(\frac{D}{d} \right) / [(D/d) - (d/D)] \quad (5)$$

$$\gamma = [\eta \ln(D/d) / (\beta D/d)^5]^{1/3} \quad (6)$$

式(6)中の η は式(7)を用いて算出する。

$$\eta = 0.711 \left\{ 0.157 + [n_p \ln(D/d)]^{0.611} \right\} / \left\{ n_p^{0.52} [1 - (d/D)^2] \right\} \quad (7)$$

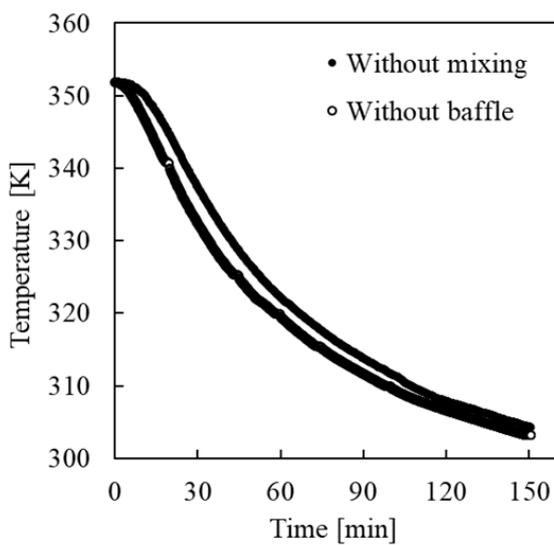


図7 自然冷却を再現した冷却曲線

これらの式より、本研究で行った攪拌条件での攪拌所要動力、動力数および吐出流量数を算出した。その結果を表 1 に示す。

これより、邪魔板を設置しなかったときは用いたトルクメータからトルクを検出することができなかったが、邪魔板を設置した場合は、枚数の増加に伴い各値は増加した。また、邪魔板を設置しなかったときは強制渦が確認されたが、邪魔板を 2 枚以上設置することにより強制渦は解消された。

KCl の回収量は、原料の冷却を行いながら所定時間ごとの苦汁を約 6 cm³ 採取し、K⁺を誘電結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)により定量した後に、結合計算法を用いて算出した。また、高温苦汁を冷却することで得られた結晶及びその結晶を純水で洗浄することで得られた生成物は 333 K で 12 時間乾燥させた後に X 線回折装置(XRD)により相同定を行った。

3. 1. 2. KCl の回収量及び生成物の評価

攪拌条件の違いによる生成物の析出温度と攪拌所要動力の関係を図 8 に示す。攪拌を行ったときは攪拌を行わなかった時よりも結晶がより高い温度で析出した。また、攪拌を行ったときは攪拌所要動力を増加することにより結晶の析出温度はより高い温度となった。これは、攪拌所要動力を増加させることは吐出流量数が増加するため、過冷却度が減少したためと考えられる。このことから、邪魔板の設置枚数を増加することにより攪拌所要動力を増加させることは、結晶の析出温度が増加することが確認できた。したがって、攪拌所要動力を増加させることは KCl の結晶核が直ちに析出することから、KCl の回収量が増加することが推測される

図 9 に自然冷却した際の各温度における苦汁中の KCl 濃度について、攪拌の有無、邪魔板の数で整理した結果を示す。なお、全ての条件において生成物の析出温度は 324 ± 0.67 K であることを目視で確認し、攪拌所要動力が大きいときの方が結晶の析出温度はより高温であった。実験結果より、攪拌を行ったときは 320 K 以下において溶液中の KCl 濃度は概ね一致したが、攪拌を行わない場合は KCl の濃度が高くなった。これは、槽内の温度分布(濃度分布)が生じているためと考えられる。したがって、攪拌を行うことは準安定領域の幅を狭くし、KCl 結晶の回収量は多くなることが示唆された。一方、攪拌所要動力の違い

表 1 攪拌条件と攪拌所要動力、動力数および吐出流量数

Conditions	P [mW]	N _p	N _{qd}	N _{qc}
Without baffle	0	0	0	0
Two baffles	4.72	0.096	0.107	0.158
Four baffles	8.87	0.18	0.147	0.217

による KCl の回収量の差は確認できなかった。邪魔板が 0 枚の時は攪拌所要動力が生じていないため、邪魔板が 2, 4 枚の時とは異なり、槽内の温度分布は一定ではない。攪拌所要動力を増加させることは、二次核の発生速度を増加させることに寄与し、本系においては KCl が析出した後に、苦汁中での KCl が飽和濃度になるまでの時間に影響を与えるということが示唆される。したがって、今後は反応槽のスケールアップを行い、生成物の析出温度付近において KCl の濃度分析の測定を行い、攪拌所要動力の変化が二次核の発生速度に与える影響を確認することが重要と考えている。

苦汁を冷却することで得た結晶は、シルビナイト(KCl および NaCl の共晶体)またはカーナライト(KCl, MgCl₂ および H₂O からなる複塩)になることが報告されている⁴⁾。KCl, NaCl 及び MgCl₂・6H₂O の溶解度と温度の関係を図 10 に示す⁵⁾。この図からより、300 K 以下では KCl の溶解度が最も低いことから、水で洗浄することで、高純度の KCl を回収できることが示唆される。そこで、本研究で得られた結晶と、それを純水で洗浄した結晶の評価を XRD で行った。

図 11 (a)において、苦汁を冷却することで得られる結晶は KCl および NaCl の混合物であることが確認できた。一方、図 11 (b)から、洗浄後の結晶は NaCl の回折ピークが消滅したため、KCl が選択的に回収できていることが確認できた。これより、苦汁を冷却することで得られる生成物には NaCl よりも KCl が多く含まれていることが明らかとなった。KCl の回収量を増大させるためには生成物の洗浄を行うときに NaCl の析出量を定量し、洗浄に用いる純水の添加量を制御することが重要であると考えられる。今後は、析出した結晶に含まれる NaCl の量を定量し、純水の添加量を検討する必要がある。NaCl を取り出す際の真空蒸発(せんごうプロセス)で回収できる水を利用し、KCl の回収量を上げることが可能と考える。

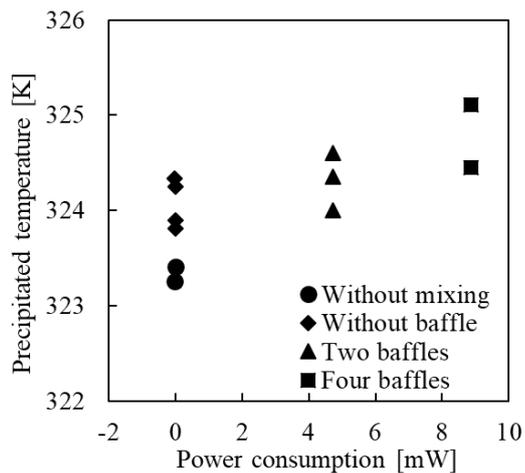


図 8 生成物の析出温度と攪拌所要動力の関係

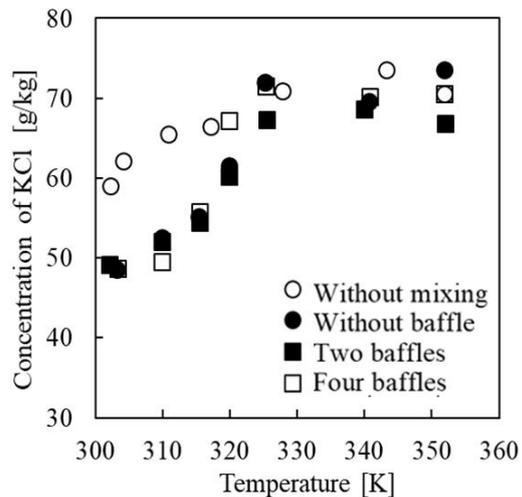


図 9 自然冷却した際の各温度における苦汁中の KCl 濃度

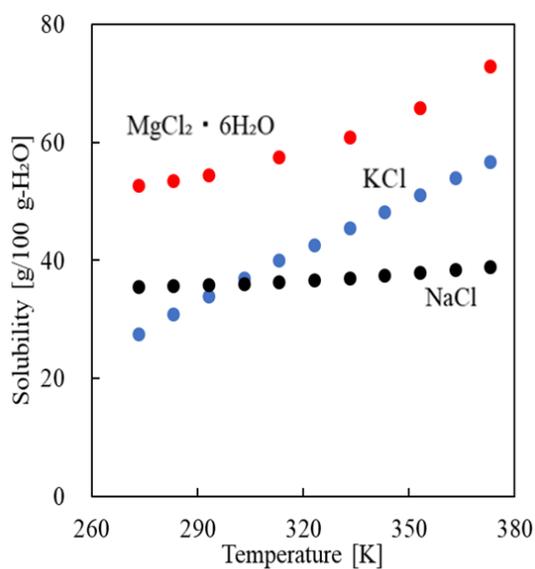


図 10 KCl, NaCl および $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の溶解度⁵⁾

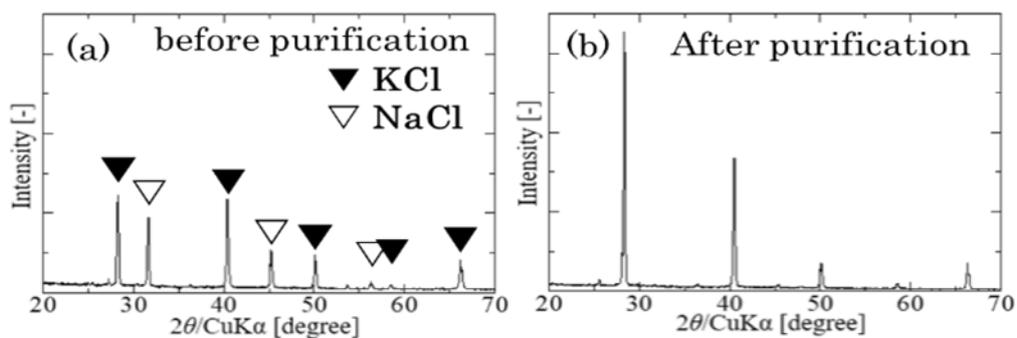


図 11 苦汁の冷却晶析で得られた結晶の XRD パターン (KCl: JCPDS No. 41-1476, NaCl: JCPDS No. 05-0628)

3. 2. Mg(OH)₂ 結晶

3. 2. 1. 実験方法

原料に用いた脱 K 苦汁はナイカイ塩業株式会社に提供して頂いた。また、沈殿剤として用いた NaOH (> 97 %), Ca(OH)₂ (> 96 %) および KOH (> 85 %) は関東化学社製の特級試薬を使用した。

初めに、脱 K 苦汁の塩分濃度の確認を行った。方法は、脱 K 苦汁を蒸発させ、析出した結晶の質量と用いた脱 K 苦汁の質量から脱 K 苦汁の塩分濃度を算出した。また、成分濃度はキレート滴定により脱 K 苦汁中の Mg²⁺ および Ca²⁺ 濃度を求めた。比較のために人工海水(富田製薬株式会社製 ARINE ART SF-1 に所定の純水を加えて調製)についても同様の方法で濃度を求めた。その結果、全塩分濃度は人工海水は約 3.5 wt% であり、脱 K 苦汁は約 46 wt% であった。これより、脱 K 苦汁の全塩分濃度は人工海水の約 13 倍濃縮されていることが明らかとなった。また、EDTA 水溶液による滴定で求めた Mg²⁺ 濃度は、人工海水が 0.98 g/kg、脱 K 苦汁が 39 g/kg であり、約 40 倍。Ca²⁺ 濃度は、人工海水 0.34 g/kg、脱 K 苦汁 20 g/kg であり、約 59 倍の濃度であった。

反応温度及び脱 K 苦汁の濃度の違いによる生成物の評価

脱 K 苦汁に純水を加えて脱 K 苦汁の濃度を変化させたときに、脱 K 苦汁の濃度が増加するにつれて沈殿剤を添加後の水溶液の pH は低くなる。反応温度を変化させることは、沈殿剤の溶解度や Mg(OH)₂ の溶解度も変化するため、反応後の pH や生成物に影響を与えることが考えられる。そこで、反応温度を変化させたときの反応後の水溶液の pH 及び生成物の評価を行った。

反応温度は 298, 323, 343 K とし、原料は、反応温度が 323, 343 K の時を約 900 cm³、298 K の時は約 1,000 cm³ を使用し、脱 K 苦汁の濃度は純水を添加して 20 ~ 100 wt% となるように調製して使用した。所定の温度に加熱させてから、沈殿剤として粉末の Ca(OH)₂ を 5.9 mmol 添加し、300 rpm で 4 時間攪拌を行った。反応後は水溶液の pH を測定し、生成物は吸引ろ過により回収を行った後、333 K で 12 時間乾燥させてから XRD による相同定を行った。

沈殿剤の違いによる生成物の評価

200 cm³ の脱 K 苦汁に 10 mmol の NaOH または KOH、

5 mmol の Ca(OH)₂ を固体で添加したときに得られる生成物の変化および pH の変化を確認した。反応温度は 295 ± 1 K とし、反応時間は 1 または 5 時間とした。各生成物は 403 K で 12 時間乾燥させた後に、XRD による相同定及び走査型電子顕微鏡(SEM)による結晶形状の観察を行った。NaOH を沈殿剤に用いた時は、濃度の違いによる生成物の結晶形状の変化を確認した。

沈殿剤の濃度の違いによる生成物の結晶形状変化

沈殿剤の濃度を変えることは、Mg(OH)₂ が生成する時の過飽和比が変化するため、生成物に影響を与えることが考えられる。沈殿剤の濃度の影響を確認するためには、沈殿剤を固体で添加するよりも水溶液で添加した方が、局所的に水溶液の pH を制御することができる。そこで、沈殿剤の濃度の違いによる生成物の確認を行った。使用した NaOH 水溶液の濃度は 1.25, 2.5, 5.0 M とし、200 cm³ の脱 K 苦汁に 8 cm³ の NaOH を添加して 5 時間反応を行い、生成物は洗浄を行わずに乾燥を行った結晶の結晶形状を SEM で観察した。

3. 2. 2. 研究結果

反応温度及び脱 K 苦汁の濃度の違いによる生成物の評価

各温度条件における反応後の水溶液の pH を図 12 に示す。反応温度が上昇するにつれて反応後の水溶液の pH は低下することが確認できた。これは、反応温度の違いによる水の自己プロトシス定数¹¹⁾の変化や Mg(OH)₂ の溶解度が変化したことにより、Mg(OH)₂ が析出する pH が変化したためと考えられる。生成物を吸引ろ過により回収したときの様子を図 13 に示す。沈殿剤に Ca(OH)₂ を用いた場合、球状の結晶が確認できた。Ca(OH)₂ の溶解速度は遅く、粉末で添加すると Ca(OH)₂ の結晶表面は局所的に pH が高くなっていることが考えられる。そのため、Mg²⁺ を含む水溶液に Ca(OH)₂ を添加すると直ちに Mg(OH)₂ が Ca(OH)₂ の表面に析出してしまい、生成物が球状になったと考えられる。また、脱 K 苦汁の濃度を減少させることで反応後の pH は高くなることが確認できた。NaOH を沈殿剤に用いた時も類似した結果となった。一方、反応温度及び組成を変えた時に得た生成物の XRD パターン及び Mg(OH)₂, CaCO₃, Ca(OH)₂ の XRD パターンを図 14 に示す。

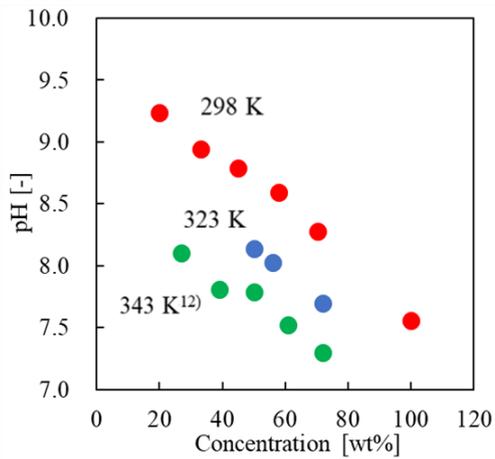


図 12 各温度条件における反応後の水溶液の pH



図 13 沈殿剤に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた場合の結晶

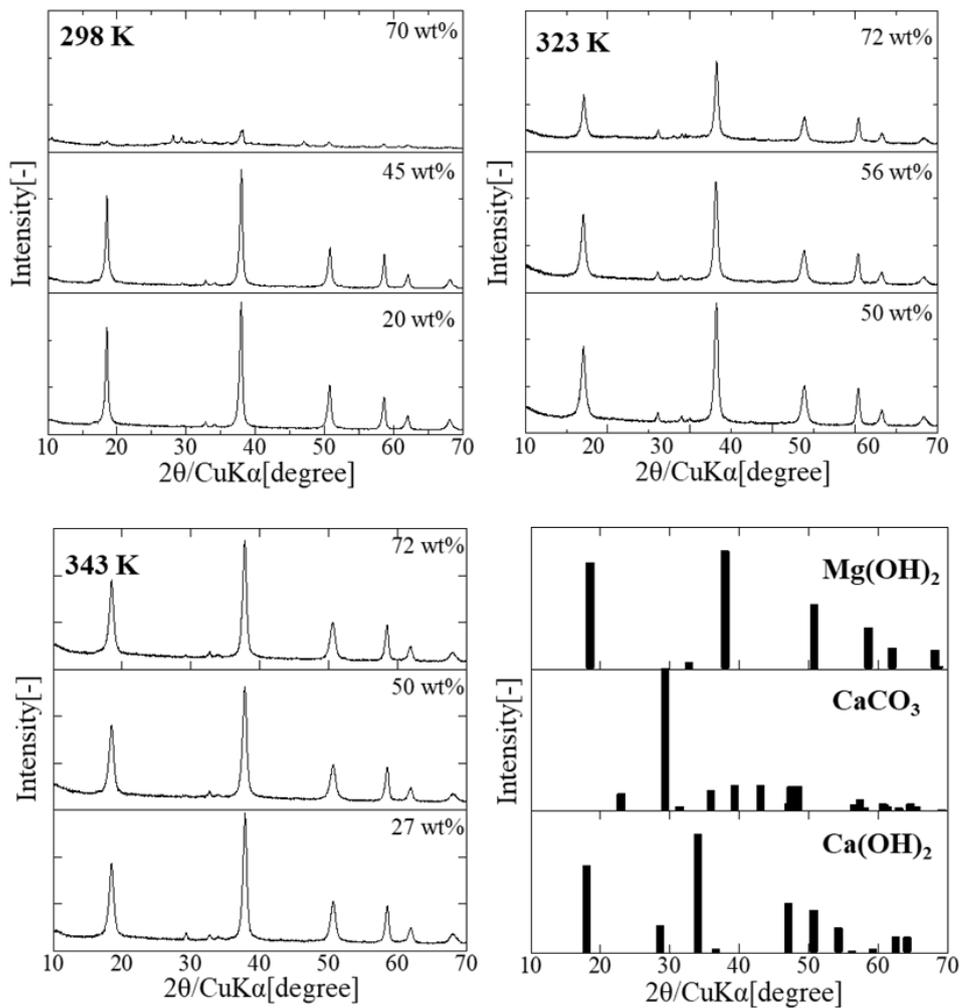


図 14 反応温度および組成を変えたときの生成物の XRD パターン($\text{Mg}(\text{OH})_2$: JCPDS No. 07-0239, CaCO_3 : JCPDS No. 05-0586, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: JCPDS No. 04-0733)

得られた XRD パターンは、生成物は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であることが確認できた。また、全ての XRD パターンから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の回折ピークが検出された。反応温度が 333 K 以上の時、 $2\theta = 29.2^\circ$ に検出されたピークは CaCO_3 であると考えられる。 CaCO_3 の水に対する溶解度は温度が高くなるにつれて低下することが知られている。そのため、反応温度を上昇させたことで CaCO_3 が析出したと考えられる。さらに、 CO_2 は水溶液中の pH が変化することで HCO_3^- または CO_3^{2-} となることが報告されており、 CO_3^{2-} は水溶液の pH が 7.5 付近から存在する。すなわち、反応温度が 343 K 以上かつ脱 K 苦汁の濃度が 61 wt% 以上の条件以外は CO_3^{2-} が溶存していると考えられる。そのため、 CaCO_3 の混入を抑制し、反応温度及び脱 K 苦汁の組成を変化させて水溶液中の pH を制御することは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を選択的に回収することができると推測した。

沈殿剤の違いによる生成物の変化

各沈殿剤を用いた生成物の XRD パターンを図 15 に示す。図には反応後の水溶液の pH も記載した。図より、全ての沈殿剤で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が確認できた。また、NaOH を添加したときは NaCl の、KOH を添加したときは KCl の回折ピークが顕著に確認された。脱 K 苦汁中で NaCl および KCl は飽和濃度以上に溶存しているが、Ca は飽和濃度以上に溶存している化合物がなかったため、沈殿剤の違いにより生成物に変化したと考えられる。また、反応後の pH は反応時間が 1 時間の時は $\text{NaOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{KOH}$ となり、5 時間の時は $\text{NaOH} = \text{KOH} > \text{Ca}(\text{OH})_2$ と異なる結果であり、反応後の水溶液の pH は沈殿剤を変えることで異なることが確認できた。沈殿剤の表面は局所的に pH が高くなっていると考えられ、沈殿剤の表面で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は生成することが推測される。この実験では攪拌を行っておらず、沈殿剤の表面で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成したとすると、沈殿剤の溶解量は異なると考えられる。そのため、沈殿剤により溶解速度が異なるので反応後の水溶液の pH は変化したと推測した。

反応時間を 5 時間としたときに、NaOH を固体で添加して得た生成物およびその生成物を洗浄して得た結晶の SEM 画像を図 16 に示す。得た結晶の洗浄を行う前は立方晶系の結晶に球状の凝集体が付着しているのが確認され、立方晶系の結晶は NaCl、球状の凝集体は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であると推測される。一方、洗浄を行うことで、立方晶系の

結晶及び球状の凝集体は確認できなくなり、板状の結晶が層状に堆積している様子が確認できた。洗浄を行うことにより、洗浄を行う前に析出していた NaCl は純水に溶解すると考えられる。そのため、層状の結晶は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であると推測され、洗浄を行うことにより $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶形状が変化したと考えた。

沈殿剤の濃度の違いによる生成物の結晶形状変化

NaOH の濃度を変化させたときの生成物の SEM 画像を図 17 に示す。沈殿剤の濃度を変えることで、結晶形状は針状構造、六方晶構造、棒状構造と変化する事が確認できた。NaOH の濃度が 1.25 M の時は針状構造の結晶が確認でき、このときの結晶は異なる Mg 塩 ($\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) であることが考えられる¹³⁾。また、2.5 M の NaOH 水溶液を添加したときは六方晶系の結晶が確認された。生成物の結晶形状が変化したのは、沈殿剤の濃度変化による過飽和比及び結晶成長速度の変化が影響を与えたと考えられる。一方、反応後の水溶液の pH は、それぞれ(a) 7.55, (b) 7.55, (c) 7.71 であった。5.0 M NaOH 水溶液を添加したときのみ、反応後の水溶液の pH は他の条件よりも高くなった。

4. 結論

苦汁を原料として、冷却晶析による KCl の回収量増加を目的とした検討を行った。水に対して溶解性の高い KCl は、攪拌によって Contact nucleation による結晶析出が支配的と考え、実験では攪拌槽内における邪魔板の設置枚数を変え、攪拌所要動力を制御することで、KCl の回収量にどのような差がでるのか検討を行った。その結果、結晶の析出温度の比較においては、攪拌所要動力を増加することにより結晶はより高温で析出することが分かった。これは、攪拌所要動力の増加に伴って吐出流量数が増加したことに起因すると考えられる。したがって、攪拌所要動力を増加させることにより KCl の結晶核を直ちに析出させ、より短時間で KCl の結晶が得られることが分かった。

次に、攪拌所要動力の違いによる KCl の回収量を比較した。その結果、攪拌を行なった時は、攪拌を行なわなかったときよりも KCl の回収量が約 2 倍増加した。一方、邪魔板の有無に対する KCl の回収量の違いは、邪魔板によって攪拌所要動力が増加し、KCl の回収量が増加した。一方、邪魔板の枚数については、2 枚と 4 枚で比較したとこ

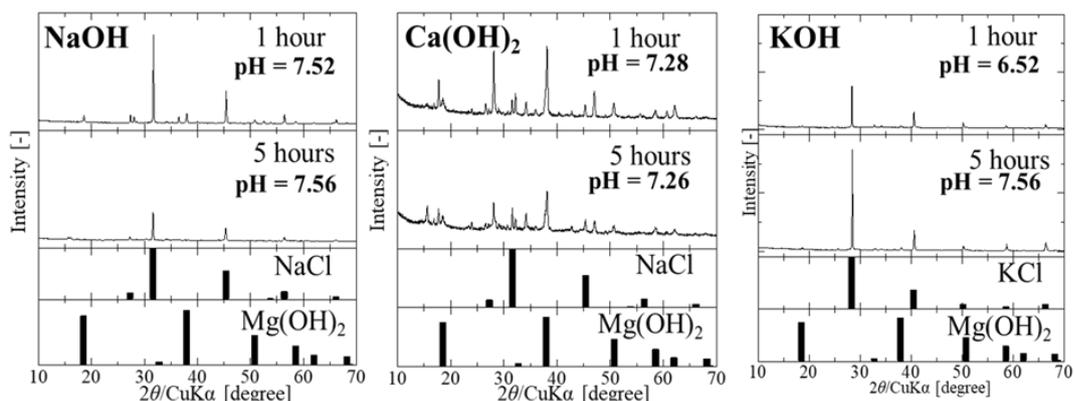


図 15 沈殿剤として NaOH, Ca(OH)₂ および KOH を添加した場合の XRD パターン

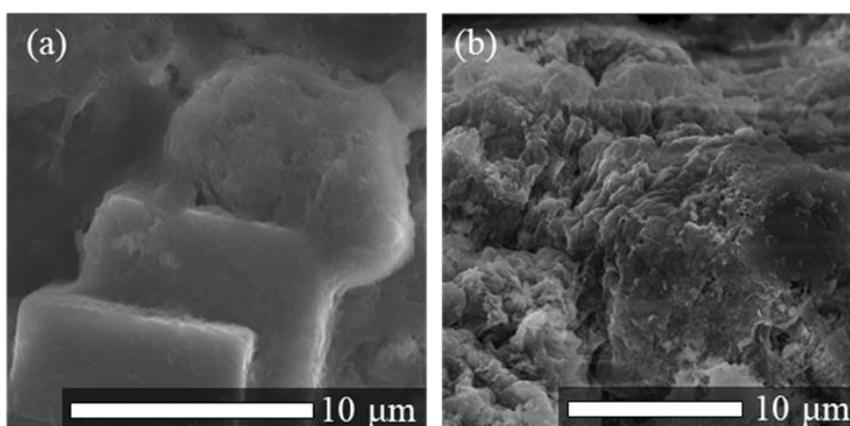


図 16 NaOH を固体で添加して得た生成物の SEM 画像 ((a)洗浄前, (b)洗浄後)

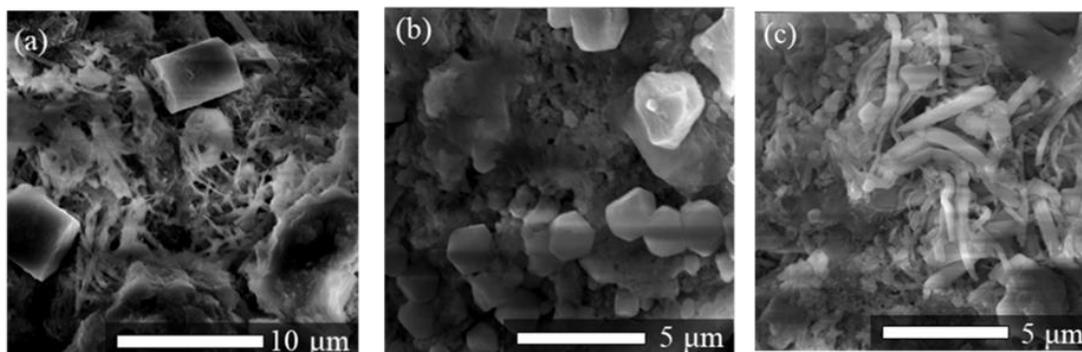


図 17 異なる濃度の NaOH 水溶液から生成した結晶の SEM 画像
((a): 1.25 M, (b): 2.5 M, (c): 5.0 M)

ろ, その違いは無かった。

次に, 脱 K 苦汁から Mg(OH)₂ の結晶を回収するプロセスの構築に向けた検討を行った。本研究で分析した脱 K 苦汁の全塩分濃度は約 46 wt% であり, 海水の約 13 倍であった。Mg²⁺濃度は 39 g/kg であり, 海水の約 40 倍。Ca²⁺濃度は 20 g/kg であり, 海水の約 59 倍の濃度であった。

Mg(OH)₂ 結晶を析出させるには水溶液の pH が重要である。脱 K 苦汁濃度を純水で希釈することで濃度を調整し, pH は NaOH を添加することで条件の設定を行った。その結果, 脱 K 苦汁の濃度が高くなるにつれて, 水溶液の pH は直ちに一定となった。これは, 水溶液中の Mg²⁺濃度が増加したことにより, Mg(OH)₂ の核化速度が増加したため

と推測される。一方、脱 K 苦汁の濃度が減少するにつれて、反応後の水溶液の pH は低くなった。反応温度についての影響は、温度が高いと反応後の pH は減少した。さらに、反応温度および脱 K 苦汁の組成を変化させることで、 CaCO_3 の析出を抑制し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が選択的に沈殿することが示された。

沈殿剤の違いによる影響は、 NaOH 、 KOH および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ について検討した。いずれの沈殿剤でも $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶が確認されたが、 NaOH を使用したときは NaCl の生成が、 KOH を使用したときは KCl の生成が確認された。これは、水溶液中で NaCl 及び KCl が飽和濃度以上に溶存していたためと考えられる。また、生成物の SEM 画像より、生成物を純水で洗浄する前は立方晶系の結晶に球状の凝集体が観察されたが、洗浄後は板状結晶が層状に堆積していることが確認された。純水で洗浄することにより、立方晶系の NaCl が溶解除去され、板状の結晶は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が残ったと推測した。添加した NaOH 水溶液の濃度を変化させることにより生成物の結晶形状は変化し、濃度が 2.5 M の時は六方晶系の結晶が観察されたため、 NaOH を沈殿剤に用いて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を生成する時は沈殿剤の濃度も重要な要因となることが明らかとなった。

5. 今後の課題

1. KCl の結晶

苦汁を原料として、冷却晶析により KCl の回収量増加に向けて検討を行った。攪拌条件を厳密に制御することにより回収率の向上が期待される。本研究では内容積 1 L の回分式装置で実験を行ったが、晶析槽のスケールアップを行い流通式装置として操作条件の検討が望まれる。

2. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の結晶

脱カリウム苦汁を原料として、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の回収プロセス構築に向けた検討を行った。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を回収するときの現状の問題である、粒子径を増加するための方法は提案できなかったが、沈殿剤の種類や濃度を変化させることにより生成物や生成物の結晶形状が異なることを示すことができた。

脱カリウム苦汁と人工海水を混合させて、脱カリウム苦汁の濃度を変化させた水溶液に NaOH を 1 粒添加後の水溶液の状態を図 18 に示す。サンプル(a)からサンプル(f)になるにつれて脱カリウム苦汁の濃度が増加しており、サ

ンプル(a)のときは人工海水、サンプル(f)のときは脱カリウム苦汁が用いられている。結果として、脱カリウム苦汁の濃度が低くなるほど水溶液がより白濁しているのが確認できる。このことから、脱カリウム苦汁の濃度が低くなるほど $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の粒子径は大きくなることが想定される。

一方、脱カリウム苦汁を希釈しなかった水溶液に NaOH を加えても水溶液は透明だった。加えた NaOH の濃度は異なるが、本稿の図 15 に示す通り、 NaOH を加えた後に NaCl と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成することが確認されている。常温常圧の条件下でナノメートルオーダーの微粒子生成物が回収できるということは興味深いといえる。そのため、現在は NaOH などの水に対して溶解度の高い沈殿剤を脱カリウム苦汁に加えることにより、ナノオーダーの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成し、回収することができると推測して研究を進めている。

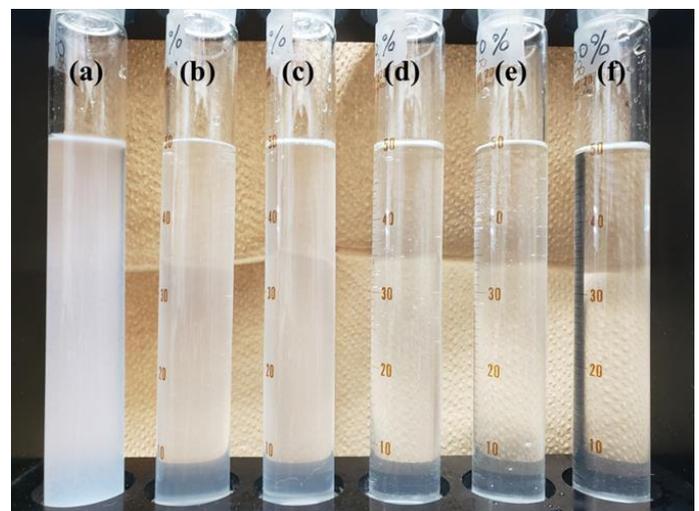


図 18 濃度の異なる脱カリウム苦汁に NaOH 固体を添加した後の水溶液の様子

((a): 0 vol%, (b): 20 vol%, (c): 40 vol%, (d): 60 vol%, (e): 80 vol%, (f): 100 vol%)

謝辞

本研究は、理工学プロジェクト研究として平成 29 年度より 3 年間、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団の助成により行いました。また、本実験で使用した苦汁および脱カリウム苦汁はナイカイ塩業株式会社様に提供していただきました。ここに深く謝意を表します。

6. 文献

- 1) 久保田徳昭, 松岡正邦, わかりやすい晶析操作, 分離技術会, 15-25 (2009).
- 2) 久保田徳昭, 平沢泉, 小針昌則, 晶析工学, 30-96 (2016).
- 3) 山本一夫, 西野宏, 攪拌技術, 佐竹化学機械工業株式会社, 12 (1992).
- 4) H. Yoshizawa, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 72, 207-211 (2018).
- 5) 今任稔彦, 角田欣一, クリスマン分析化学 I. 基礎編, 丸善出版株式会社, 449 (2019).
- 6) S. Miyata, M. Kuroda, A. Okada, Y. Okazaki and M. Takasu, Japan Tokkyo Kaiko, JP 1977-115799 (1977).
- 7) H. Takiyama, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 72, 212-217 (2018).
- 8) S. Hiraoka, Y. Tada, Y. Kato, Y. Murakami, Y. Sato, A. Matsuura and T. Yamaguchi, Correlation of Discharge Flow Rate in Vessel with Pitched Blade Paddle Impeller, J. Chem. Eng. Jpn., 36, 187-197 (2003)
- 9) 尾方昇, 堀部純男, 杉田静雄, 海水の科学と工業, 東海大学出版会, 491-508 (1994).
- 10) H. Takiyama, K. Yamamoto, H. Uchida, M. Matsuoka, e-J. Surf Sci. Nanotech., 5, 113-116 (2007).
- 11) 宗林由樹, ハリス分析化学 原著 9 版(上), 株式会社化学同人, 165 (2017).
- 12) A. Kubo, T. Sato, T. Hiaki, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 73, 343-346 (2019).
- 13) M. Altmaier, V. Metz, V. Neck, R. Muller and Th. Fanghanel, Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 3595-3601 (2003).

7. 論文業績および学会発表

論文投稿

- A. Kubo, T. Sato, T. Hiaki, Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn., 73, 343-346 (2019).

学会発表

- 1) A. Kubo, T. Sato, M. Matsumoto, T. Hiaki, "Particle Size Control of Recovered $Mg(OH)_2$ in Concentrated Brine Discharged from Sea Salt Manufacturing Process", 12th EUROPEAN CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING (ポスター発表) 2019 年 9 月 16-18 日.
- 2) 久保成永, 佐藤敏幸, 日秋俊彦「反応晶析により得られた $Mg(OH)_2$ の結晶形状に関する検討」日本海水学会第 70 年会(口頭発表・ポスター発表) 2019 年 6 月 6 日. (学生優秀賞受賞)
- 3) 久保成永, 佐藤敏幸, 日秋俊彦「製塩脱 K 苦汁から反応晶析で得られた $Mg(OH)_2$ の結晶評価」分離技術会年会 2019(口頭発表) 2019 年 5 月 25 日.
- 4) 久保成永, 佐藤敏幸, 日秋俊彦「脱 K 苦汁を想定した $MgCl_2$ 水溶液から反応晶析により得られた $Mg(OH)_2$ の評価」日本海水学会若手会第 10 回学生研究発表会(ポスター発表) 2019 年 3 月 8 日.
- 5) 中安亮太, 佐藤敏幸, 日秋俊彦「プロペラ型インペラーを用いた KCl の冷却晶析」日本海水学会若手会第 10 回学生研究発表会(ポスター発表) 2019 年 3 月 8 日.
- 6) 中安亮太, 日秋俊彦「 KCl の過溶解度測定」日本海水学会若手会第 9 回学生研究発表会(ポスター発表) 2018 年 3 月 10 日.

Measurements of Physical Properties, which is the Key to the Separation Process Design and Optimization of Combined Process for an Advanced Recovery of Unused Seawater Resources

Toshihiko HIAKI¹, Toshiyuki SATO¹, Akira KUBO²

¹Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University.

²Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University.

Summary

The aim of this research project is to develop new separation technology and processes for natural resource acquisition using electro dialysis waste water and bittern in the salt production process as raw materials. The sub-theme 3 of this study, a process was developed to obtain KCl in high yield from concentrated brine by cooling crystallization. Furthermore, another process was investigated for efficiently collecting Mg(OH)₂ crystals from removed K⁺ brine by reactive crystallization.

In this study, the efficient recovery of KCl crystals by cooling crystallization using the concentrated brine obtained as a by-product in the final step of the salt manufacturing process was investigated. Furthermore, the recovery of Mg(OH)₂ crystals with high quality by reaction crystallization using removed K⁺ brine as the next raw material was investigated. A process was proposed for efficiently obtaining these two substances by making minor improvements to the current salt production process.

When recovering KCl from concentrated brine by cooling crystallization, it is expected that the recovery amount will be improved by narrowing the width of the metastable region between the saturated state and the supersaturated state where KCl crystals precipitate. Therefore, effect of mixing was studied. And all glass crystallization vessel with a triple-tube structure of an internal volume of 1 L was used for experiments. The temperature of vessel can be set by a chiller unit. As for the stirring conditions, two types of stirring blades and one to four baffle plates were installed. The torque was measured at a stirring speed of 150 to 500 rpm, and the required power for stirring was calculated. As a result, it was confirmed that the crystal precipitation temperature increased as the required power for stirring increased. Precipitation of KCl crystals at high temperature and a decrease in supercooling are considered to increase the amount of KCl recovered in a short time.

On the other hand, continuing from the past one year, investigated for efficiently collecting Mg(OH)₂ crystals from removed K⁺ brine by reactive crystallization. The pH of the aqueous solution is important for precipitating Mg(OH)₂ crystals from removed K⁺ brine. The removed K⁺ brine concentration was adjusted by diluting it with water, and the pH was adjusted by adding NaOH. As a result, the pH of the aqueous solution became constant immediately when the concentration of Mg²⁺ in the removed K⁺ brine was high. It is speculated that this is because the nucleation rate of Mg(OH)₂ increases when the Mg²⁺ concentration in the aqueous solution is high. The pH of the aqueous solution after the reaction decreased as the concentration of Mg²⁺ in the removed K⁺ brine

decreased. The effect of the reaction temperature was that the pH decreased after the reaction when the temperature was high. Furthermore, it was shown that CaCO_3 precipitation was suppressed and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was selectively precipitated by changing the reaction temperature and the composition of removed K^+ brine. The effects of different precipitants were investigated for NaOH , KOH and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Although $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was confirmed in all the precipitants, product of NaCl was confirmed when NaOH was used, and product of KCl was confirmed when KOH was used. In addition, it was found from the SEM image of the product that NaCl on the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ surface was dissolved and removed by washing the product with water.

将来展望

日秋 俊彦

プロジェクトリーダー

日本大学生産工学部応用分子化学科教授

本プロジェクト研究の成果をどのように現プロセスに組み込めば良いか、プロジェクトメンバー全員で検討を行った。プロセスフローの概要を図に示す。

海水は、初めに電気透析によって濃縮かん水と希釈海水(ED排水)に分けられる。大量に排出されるED排水は、赤松らの研究により新たに開発されたナノろ過膜によって、Ca, Mg濃縮水が得られることから、これを原料にしてアルカリを加え、高純度Mg(OH)₂の製造を行う。日秋らの研究により、高品位で結晶径の大きなMg(OH)₂を得るためには希薄濃度の方が有利であることがわかっている。Mg(OH)₂としてMgを除いたCa濃縮水は、さらにpHを上げAlを加えて、白川らの研究によるハイドロカルマイトの製造を行う。ここで、日本国内におけるNaClの年間生産量を1,300,000 t/y^{1,2)}として各物質の回収量を試算した場合、ナノろ過により得られるCa, Mg濃縮水から210,000 t/yの高純度Mg(OH)₂および87,000 t/yのハイドロカルマイトが製造できる。

一方、濃縮かん水からは、せんごうプロセスを経てNaClを製造した後の廃液である苦汁が、次のプロセスの原料となる。苦汁からは、冷却晶析によりKClを得る。日秋らの研究により、KClは攪拌操作を最適化することにより、回収効率を上げることができる。Kを除いた苦汁(脱K苦汁)は高濃度にCa, Mgを含んでおり、白川らの研究と松本らの研究による材料の出発物質となる。白川らの研究では、脱K苦汁にアルカリとAlを加えてハイドロタルサイトを製造し、さらにハイドロカルマイトを製造する。松本らの研究では、脱K苦汁にアルカリを加え、CO₂をファインバブルで供給することでドロマイトを製造し、さらにTbなどレアアースをドーピングして蛍光材料の合成を行う。海水からNaClおよびKClを回収した後に排出される脱K苦汁量

(300,000 t/y)^{1,2)}から求めたCaおよびMgの排出量はそれぞれ28,000および87,000 t/yとなる。蛍光体市場の年間増加率を2.8%^{3,4)}として2025年における蛍光体需要を推定した場合、蛍光体の母体となるドロマイトは76,000 t/y必要になる。したがって、脱K苦汁の58%から76,000 t/yのドロマイト製造し、残りの42%(Caは12,000 t/y, Mgは36,500 t/y)をハイドロタルサイトおよびハイドロカルマイト製造に利用することでプロセスの高効率化が図れる。K, Mg, Caを除いた苦汁はBr₂製造の原料となる。脱K・Mg・Ca苦汁にCl₂を供給することによりBr₂の遊離が生じる。和田の研究によって、これにO₃をファインバブルで供給することにより、次亜臭素酸を製造する。

これらのプロセスで必要となるアルカリは、NaCl水溶液から電気分解によりNaOHを得て使用する。同時に得られるCl₂は、次亜臭素酸の製造に用いる。また、ドロマイト製造に必要なCO₂は、せんごうプロセスに使用するボイラーの排ガスを利用する。

本研究で得られた成果を現状の製塩プロセスに組み込むことにより、ここに新たな化成品を提供する環境調和型省エネルギープロセスを提案するものである。

参考文献

- 1) 尾方昇, “にがりの話”, 月刊フードケミカル, **20**, pp. 12-15 (2004).
- 2) 公益財団法人塩事業センター編, “海水と製塩 -データブック-”, pp. 54-91 (2006).
- 3) 石油天然ガス金属鉱物資源機構, “米国エネルギー省クリティカル物質戦略の需給予測”, 金属資源レポート, **40**(6), pp. 871-890 (2011).

Outlook for the Future

Toshihiko Hiaki

Project Leader

Professor, Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University

Project members discussed how to incorporate the results of this research project into the current salt manufacturing process. An overview of the process flow is shown in the **Figure**.

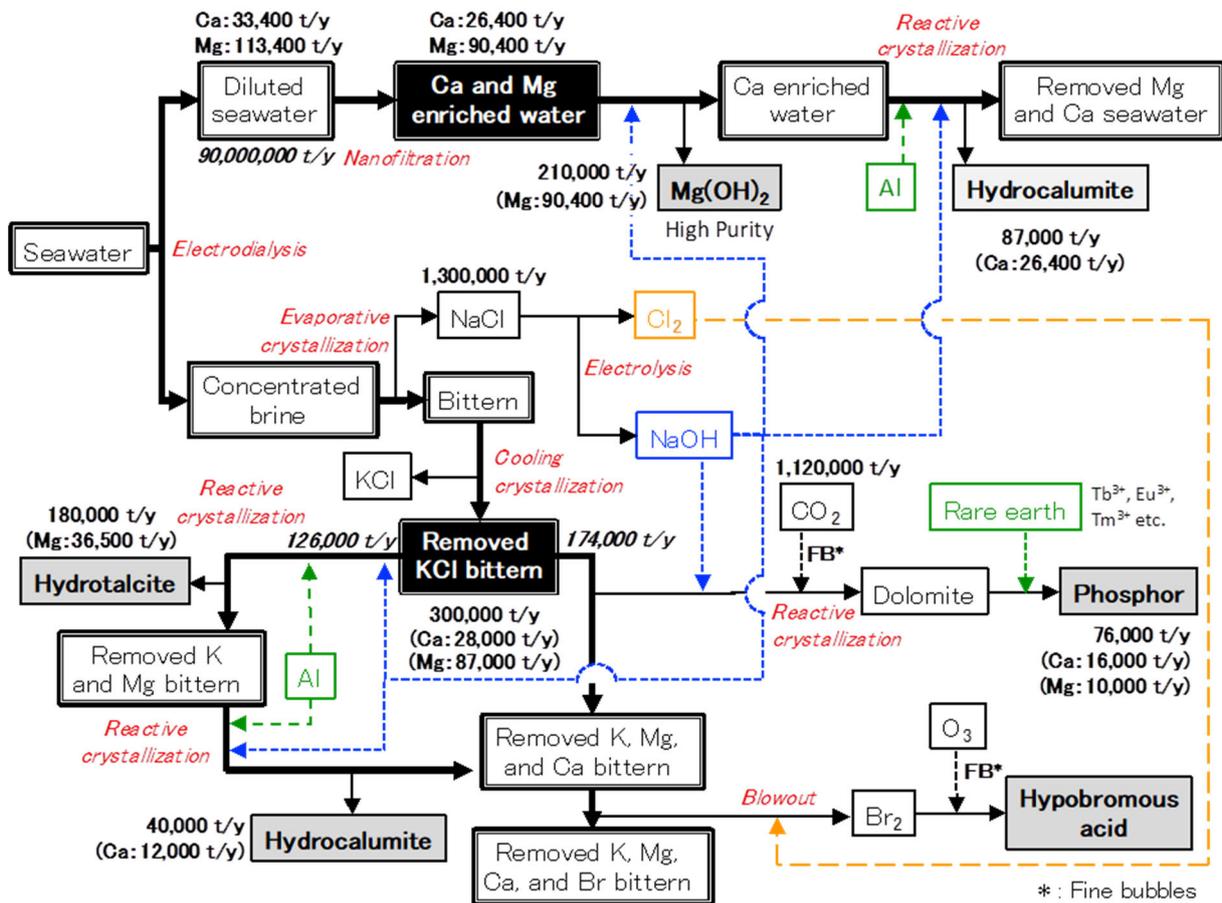


Figure Overview of a novel process flow proposed in this research project

In the first stage of the salt manufacturing process, seawater is separated into concentrated brine and diluted seawater (ED effluent) by electrodiagnosis. The ED effluent, which is discharged in large quantities, can be used as a raw material for the production of high-purity Mg(OH)₂ by adding alkali to the Ca and Mg enriched water obtained from the nanofiltration membrane developed by Akamatsu et al. It has been found

by Hiaki et al. in this research project that dilute Mg concentration solution is advantageous to obtain $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with high quality and large crystal size. The Ca enriched water with Mg removed as $\text{Mg}(\text{OH})_2$ is further increased in pH by adding alkali, and Al is added to produce hydrocalumite according to Shirakawa et al. Assuming that the annual production of NaCl in Japan is 1,300,000 t/y^{1,2)}, the amount of each substance recovered can be estimated, 210,000 t/y of high-purity $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and 87,000 t/y of hydrocalumite can be produced from Ca and Mg enriched water obtained by nanofiltration.

On the other hand, bittern, which is the waste liquid after the production of NaCl through the process of boiling down concentrated brine to crystallize salt, becomes the raw material for the following process. KCl is obtained from the bittern by cooling crystallization. As shown by Hiaki et al., the recovery efficiency of KCl can be improved by optimizing the mixing operation, and the bittern without K (removed KCl bittern) contains high concentrations of Ca and Mg, which can be used as a starting material for the studied by Shirakawa et al. and Matsumoto et al. In the study by Shirakawa et al., hydrotalcite is produced by adding alkali and Al to the removed KCl bittern, and then hydrocalumite is produced. In the research of Matsumoto et al., alkali is added to the removed KCl bittern and CO_2 is supplied by fine bubbles to produce dolomite, which is then doped with rare earths such as Tb to synthesize phosphor materials. The Ca and Mg emissions determined from the amount of removed KCl bittern (300,000 t/y)^{1,2)} discharged after NaCl and KCl recovery from seawater are 28,000 and 87,000 t/y, respectively. Assuming that the annual growth rate of the phosphor market is 2.8%^{3,4)}, the estimated demand for phosphor in 2025 will require 76,000 t/y of dolomite, the base material for phosphor. Therefore, 76,000 t/y of dolomite can be produced from 58 % of the removed KCl bittern, 42% (12,000 t/y for Ca and 36,500 t/y for Mg) can be used for hydrotalcite and hydrocalumite production to increase the efficiency of the process. The bittern without K, Mg, and Ca is used as a raw material for Br_2 production. The liberation of Br_2 is produced by supplying Cl_2 to removed K, Mg, and Ca bittern. By Wada's studies, hypobromous acid is produced by supplying O_3 to it with fine bubbles.

The alkali required in these processes is obtained from NaCl solution by electrolysis to NaOH. The Cl_2 obtained at the same time is used for the production of hypobromous acid. The CO_2 required for dolomite production is obtained from the exhaust gas of the boiler used in the evaporation process.

By incorporating the results obtained in this study into the current salt manufacturing process, new environment-conscious and energy-saving chemical process for manufacturing new products from unused resources is proposed.

References

- 1) N. Ogata, “*Nigari-no-Hanashi*”, Monthly Food Chemical, **20**, pp.12–15 (2004) (Japanese).
- 2) The Salt Industry Center of Japan, “Data Book for Seawater Science and Salt Production”, The Salt Industry Center of Japan, Tokyo (2006) (Japanese).
- 3) JOGMEC, “<DOE Critical Materials Strategy>-no-Jukyuyosoku”, Mineral Resources Report, **40**(6), pp. 871–890 (2011) (Japanese).
- 4) A. Tanaka, X. Huang, S. Kojo, “Rare-Earths Crisis and the Business Strategies of Sogo Shosha”, Annals of the Society for Industrial Studies, Japan, **31**, pp.27–39 (2016) (Japanese).

助成研究報告書

理工学プロジェクト研究(2017-2019)

製塩プロセスで濃縮される未利用資源の高度回収技術の開発

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団

プロジェクト助成研究報告書（理工学）

Project Research Report (Physical Science, Engineering)

2021年3月
March, 2021

公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団
The Salt Science Research Foundation

〒106-0032 東京都港区六本木7-15-14 塩業ビル
Engyo Bldg. 7-15-14 Roppongi, Minatoku, Tokyo 106-0032, Japan

Tel. 03-3497-5711 Fax. 03-3497-5712
URL <https://www.saltscience.or.jp>

I S B N 9 7 8 - 4 - 9 0 2 1 9 2 - 5 5 - 1