

研究科	環境・エネルギー	氏名	橋爪 優祐	指導員	中垣 隆雄
研究指導	エクセルギー工学				
研究題目	塩化水素の再循環による廃かん水中マグネシウムの連続分離操作法の検討				

1. 緒言

地球温暖化対策の重要性が高まっている現代において、その要因である大気中の CO_2 を削減する技術の普及が急務である。Mg や Ca などの II 族元素を用いた CO_2 固定化技術は、早期普及が期待できる水素不要のカーボンリサイクル技術の 1 つであり、経済産業省によって策定されたカーボンリサイクル技術ロードマップにおいて、海水（かん水）等からの有効成分の分離が技術課題として挙げられている。本研究では、廃かん水を濃縮・冷却晶析した後の Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- イオンリッチな濃縮かん水から、超共沸状態の HCl の回収・循環利用によって高純度 MgCl_2 水和物を連続分離回収する装置を設計・製作し、連続分離操作法について検討した。

2. 装置の概略と試験方法

MgCl_2 水和物の連続分離回収装置（塩酸法装置）の概略図を図 1 に示す。本装置は、濃縮かん水に塩酸回収反応器から発生した超共沸 HCl(g) を添加し、NaCl と KCl を析出分離する塩酸添加洗浄塔と、 $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (以下、 $3.3 \leq n \leq 5.3$) の添加によって超共沸 HCl(g) を回収する塩酸回収反応器から構成される。

塩酸回収反応器内は常に -1 kPaG に保ち、低温部・高温部の溶液温度は $36\text{--}38, 52\text{--}64^\circ\text{C}$ 、流入量は $0.1\text{--}0.3, 0.1\text{--}0.6 \text{ L/h}$ 、流出量は $0.1\text{--}0.6, 0.1\text{--}1.0 \text{ L/h}$ 、低温部への $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 添加流量は $0.1\text{--}0.4 \text{ kg/h}$ 、パージガス流量は $>100 \text{ mL/min}$ で操作した。試験手順として、まず $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 液相線以上の組成に調製した MgCl_2 水溶液を塩酸回収反応器内に投入した。低温部に液相線以上のモル比を維持するように実かん水と $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、塩酸を添加し、低温部から高温部に溶液を移動、高温部から溶液を回収することで超共沸 HCl(g) を発生させた。塩酸回収反応器から溶液を随時サンプリングし、測定した pH 変化で塩酸発生量の定量化を試みた。

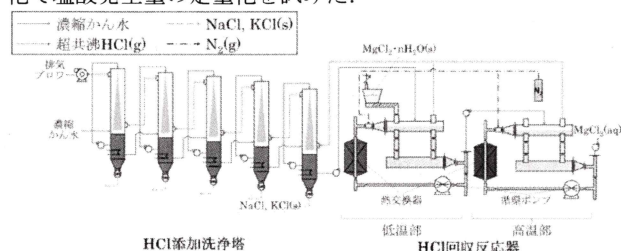


図 1 MgCl_2 水和物の連続分離回収装置の概略図

3. HCl 発生モデルによる HCl 回収率・濃度の算出

塩酸回収反応器内の MgCl_2 水溶液からの HCl および H_2O の発生について、Cussler らの報告¹⁾を参考に二重境膜説による拡散律速反応としてモデル化した。気相での境膜厚さおよび H_2O の拡散係数は同報告、気相での HCl の拡散係数は Tang らの報告²⁾、液相での境膜厚さおよび H^+ の拡散係数は Lee らの報告³⁾を基に算出し、その他のパラメータは装置の仕様や運用条件から決定した。

図 2 に HCl 連続回収試験における pH 測定値の変化を、HCl 発生モデルによる計算結果と併せて示す。同図より、測定値と HCl 発生モデルによる pH 変化が一致したことから、当該モデルの妥当性を確認した。

$$N_{\text{HCl,g}} = \frac{c_g D_{\text{HCl,Air}}}{l_{\text{HCl,Air}}} \ln \left(\frac{1 - p\text{HCl}_{\text{bulk}}}{1 - p\text{HCl}_{\text{int}}} \right) \quad N_{\text{HCl,l}} = \frac{D_{\text{H}^+,\text{l}}}{l_{\text{H}^+,\text{l}}} (c_{\text{HCl,l}} - c_{\text{HCl,int}})$$

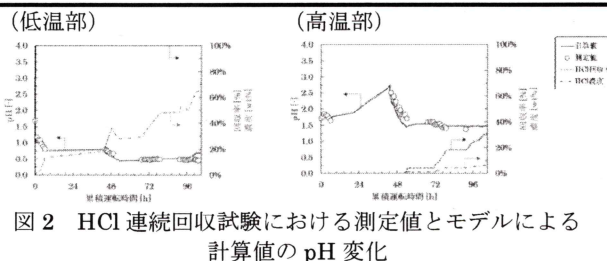


図 2 HCl 連続回収試験における測定値とモデルによる計算値の pH 変化

妥当性が確認された同モデルを用い、塩酸回収反応器内で発生する超共沸 HCl(g) の回収率と濃度を算出した。算出結果より、105 時間の運転（40 時間の累積運転）によって添加した HCl のうち 76% が超共沸 HCl(g) として回収され、その濃度が 54 wt% に達することが確認された。また、発生する超共沸 HCl(g) の濃度は高温部における Hastelloy の腐食によって変化しないが、回収率が 20% 低減することも確認され、装置の大型化における素材の再選定が必要であることが示された。

同モデルを用いた高温部温度および低温部への入力液流量をパラメータとした HCl 回収率・濃度のコンター図を図 3 に示す。同図より、超共沸 HCl(g) の回収における HCl 回収率・濃度は排反関係にあり、高回収率・高濃度を同時に得ることが困難であることが示された。

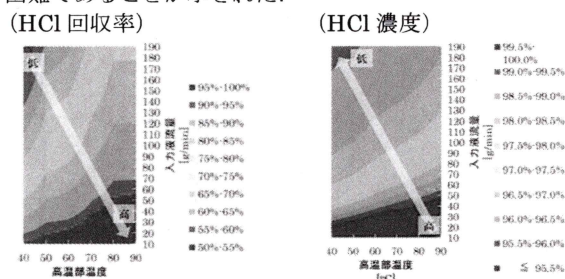


図 3 高温部温度および低温部への入力液流量をパラメータとした HCl 回収率・濃度のコンター図

4. 塩酸法装置のマスバランス

HCl 連続回収試験において、回収した液体・固体の ICP-OES および XRD の測定結果、算出した HCl 回収量を基にして塩酸法装置のマスバランスを算出した。算出結果を図 4 に示す。同図より、試験によって得られた Mg の純度は 99.6%，回収率は 89% であったと推定され、塩酸法装置における Mg の回収性能が明らかとなった。

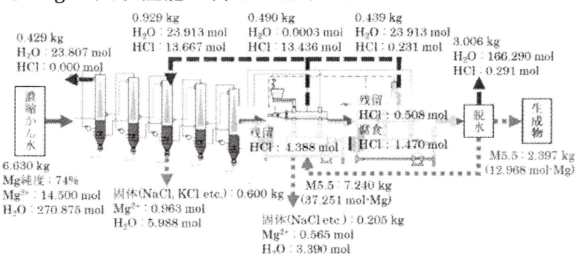


図 4 塩酸法装置のマスバランス

参考文献

- 1) Cussler, E.L. *et al.*, Cambridge university press (2009).
- 2) Tang, M.J. *et al.*, Atmos. Chem. Phys., 14(17), pp.9233-9247 (2014).
- 3) Lee, S.H. *et al.*, Chem. Phys., 135(12), p.124505 (2011).