

海水に含まれるカチオンの回収のための溶解度測定

日大生産工(院) ○中安 亮太
日大生産工 佐藤 敏幸, 日秋 俊彦

1. 諸言

日本における海水を原料とした製塩プロセスは、ろ過、電気透析、蒸発、反応晶析、遠心分離および乾燥などの単位操作から成り立っている。取水後、ろ過された海水は、イオン交換膜電気透析法によって選択的にNaCl濃度を増加させた濃縮海水(かん水)から水を蒸発させることで塩を回収している。一方、NaClを除いた脱Na濃縮海水中や電気透析後に残る排水には、K、MgおよびCaなどの有用資源が多く含まれることから効率的な資源の回収が求められている。

多くの製塩工場では、海水からNaClだけを取り、残りは海へ戻している。かん水を作った後の電気透析排水を苦汁(にがり)といい、有効に利用しようとする取り組みも一部にはある。例を挙げると、電気透析排水を冷却などの温度操作を行い、化学反応などを利用することで工業的に有用な資源を結晶として取り出している。しかし、低濃度の各種イオンを含む苦汁の活用には、正確な溶液物性が必要であり、有効な資源回収プロセスの構築にむけては、目的物質の反応場における溶解度¹⁾の把握が鍵となる。

本研究では、海水中に含まれる有用資源の分離・回収プロセスにおいて、晶析の運転条件の決定に不可欠な溶解度測定を目的として行った。まず、溶解度の測定システムの開発を行い、作製した装置の健全性の確認後、実際にKClおよびMg(OH)₂の溶解度測定を行ったものである。

2. 実験方法および測定方法

本研究で用いたパイレックスガラス製小型測定装置の概略図を図1に示す。本装置は、セルに充填する試料溶液の組成を重量法で調製できるようにセル容積を確保し、高精度温度計で液温を直接測定するシステムである。装置本体は、取り外し可能な内容積約60 cm³の平

衡セル(a)と外側が真空ジャケット(b)になった二重管式冷媒ジャケット(c)で構成されている。これは、平衡セルの保温性を向上させ、温度の制御を容易にする効果と、試料溶液が過飽和になり、結晶が析出する様子を目視で確認できる構造とした。

測定では、まずセル内に試料を約20 cm³を充填し、238.15 K～353.15 Kの温度間において昇温および降温が可能な低温恒温水槽(EYELA製 PCC-7000)を用いて冷却ジャケット内に加熱または冷却した熱媒を送液し、水槽とジャケット内を循環させることでセル内を平衡とした。昇温・冷却速度はそれぞれ±1.0～0.1 K/minである。測定時には、試料溶液を十分に攪拌するためにマグネティックスターラ(SANSYO製 SA-200D)を設置し、セル内の平衡温度はデータ収集スイッチユニット(Agilent製 34970A)に接続した白金測温抵抗体(CHINO製)により±0.01 Kの精度で測定後、デジタル値としてパーソナルコンピュータに約1秒毎に記録した。溶解度の決定は、あらかじめ精密天秤で精秤した試料を純水に溶解して平衡セル内に仕込み、溶液から結晶が析出するまで冷却

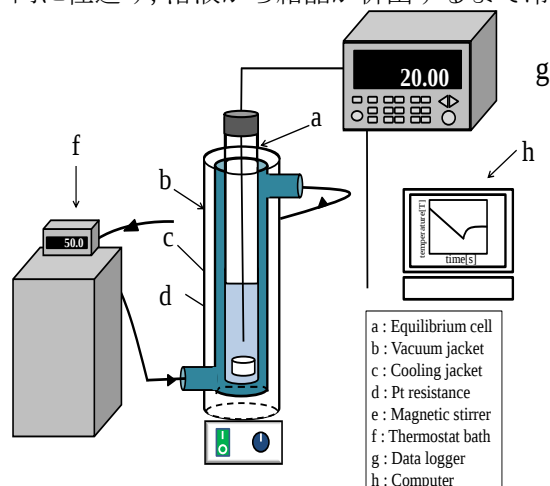


図1 溶解度測定装置の概略図

Measurement solubility for recovery of cations contained in seawater

Ryota NAKAYASU, Toshiyuki SATO, and Toshihiko HIAKI

する。経時間変化による溶液温度の冷却曲線をコンピュータに記録し、結晶核が発生して結晶がセル内で析出し始める瞬間を目視で確認することで決定した。

実験装置の健全性は、純水のみ平衡セルに導入し、過冷却現象、潜熱の発生を確認後、氷への相転移温度を決定し確認した。引き続き、KCl水溶液を試料として溶解度の測定を行った

3. 実験結果

まず純水を用いて、本研究で作製したパイレックスガラス製小型測定装置の健全性確認試験の結果について示す。図2は純水の冷却曲線である。一度過冷却になり、潜熱が発生して一定温度になっていることが分かる。冷却曲線の極大値から水の凝固点が生じた瞬間を目視で確認し、結晶の析出温度とした。実測値は、全体的に文献値よりも僅かに低い値をとることが分かった。

図3にはKCl+H₂O系における冷却曲線について示した。塩による凝固点効果が観察されており、KCl溶存下では凝固点が262.99 Kであることが分かった。純水の冷却曲線と比較すると、水の凝固点が約10 K下がっていることになる。この現象は試料濃度が変化しても、ほぼ同様な結果であることが分かった。

図4には、本研究で測定したKClの各試料濃度における溶解度測定の結果および文献値²⁾について示した。本実験の溶解度は、平衡セル内で結晶の生成し始めたところを目視で確認し、結晶の析出温度とした。実測値は、全体的に文献値よりも僅かに低い値をとることが分かった。

4. 結言

パイレックスガラス製小型測定装置を作製した。作製した装置の健全性は純水の凝固点測定で確認を行った。続いて、KCl水溶液の冷却実験を行った結果、KClによる水の凝固点降下が見られた。

KClの溶解度測定結果は、文献値と比較して、同組成で凝固温度が僅かに低い値になっている。これは、測定方法の違いによるものと考えている。一般的な溶解度測定³⁾では、飽和溶液を採取し、水を蒸発させて残った結晶の重量から溶解度を求めるために、完全な溶解温度の管理ができない。一方、工業的に冷却結晶を行う場合は、本研究で得られるデータが有用と考えている。

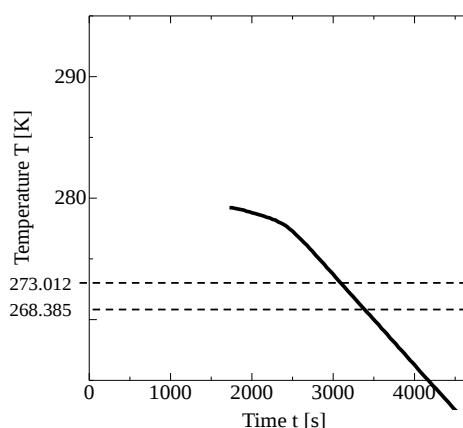


図 2 H₂Oの冷却曲線

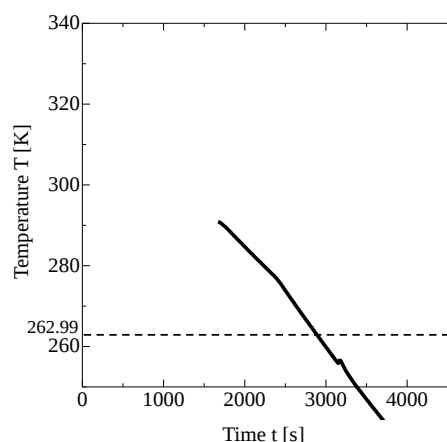


図 3 KCl+H₂O 系の冷却曲線

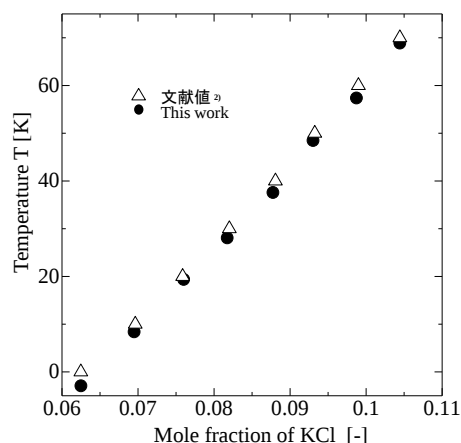


図 4 溶解度測定の結果

参考文献

- 1). 塩事業センター, 海水と製塩データブック, 株式会社トッパンプロスプロプリント, 2006, p17
- 2). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 8th, 2008
- 3). Wenting et al., *J. Chem. Thermodynamics* 67, 74-82, 2013.