

# 脱 K 苦汁からの有用金属資源の選択的回収に向けた 溶解度測定システムの開発

日大生産工 (院)  
日大生産工

○大井 駿也  
佐藤 敏幸, 日秋 俊彦

## 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後、NaClを蒸発晶析させ、苦汁を排出している。製塩プロセスの高効率化を図るためには、苦汁中の K を KCl として回収後、脱 K 苦汁中に高濃度で溶存する資源の新規回収・高品位化法を開発する必要がある、その中でも Mg は、特に塩基性炭酸マグネシウムとして幅広い分野で用いられていることから、脱 K 苦汁中の溶存 Mg の分離・回収法の検討が注目されている。

そこで、我々の研究室では、反応晶析により様々な有用金属資源の回収において高温高压水が有用であることに注目し、高温高压水中による塩基性炭酸マグネシウムの反応晶析の検討を進めている。高温高压水は、臨界点( $T_c=374\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c=22.1\text{ MPa}$ )を超えた水(超臨界水)および臨界点近傍の水(亜臨界水)の総称であり、密度および誘電率などの諸物性を温度圧力条件のみで制御することが可能である。また、無機材料の合成などでは酸化物の溶解度低下に起因する高過飽和を反応場に提供できることから、原料金属塩水溶液と急速混合および昇温が達成可能な流通法を用いた機能性酸化ナノ粒子の反応晶析に関する研究が国内外で多く報告されている。ラボスケールから工業化にむけては、消費者の動向に合わせた生産量の制御が重要になるため、プ

ロセスの最適な運転条件決定には、対象物質の反応条件における溶解度に関する情報が不可欠となる。現在までに、多くの溶媒において温度、圧力および pH を変化させた時の溶解度データが報告されている。しかし、高温高压水を溶媒とした酸化物や塩化物の溶解度データは、高温高压条件、平衡達成、測定システムの構築といった様々な問題点が挙げられることからほとんど存在しない<sup>2,3)</sup>。

そこで本研究では、脱 K 苦汁に溶存している有用金属資源の選択的回収プロセスを想定し、高温高压水中における塩基性炭酸マグネシウムの溶解度を測定するためのシステム開発を目的とする。具体的には、開発した測定システムに高温高压水を流通させ各温度、流量条件における健全性の確認を行った。

## 2 実験

### 2-1 溶解度測定セル

本研究で作製した測定セルを Fig.1 に示す。測定セルは、Swagelok 社製高温高压継手、VCR 継手および焼結フィルター(10  $\mu\text{m}$ )付きガスケットから構成されており、全長約 600 mm、内容積 23.2  $\text{cm}^3$  である。セル内温度は、熱電対を用いて、セル入口( $T_1$ )、セル内下部( $T_2$ )、セル内中央部( $T_3$ )、セル内上部( $T_4$ )、セル出口( $T_5$ )の 5ヶ所に取付けた。また、 $T_1$  の温度は予熱器の出口温度とした。

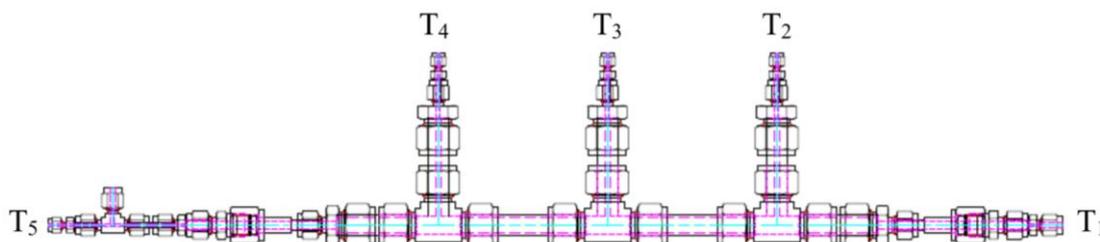


Fig.1 溶解度測定セル

Development of Measurement System of Solubility for Selective Recovery of Useful Metal Resources from Removed K Brine

Shunya Oi, Toshiyuki Sato and Toshihiko Hiaki

## 2-2 実験方法

実験は、既存の流通式装置に測定セルを組込んで行った。溶解度測定装置の概略図をFig.2に示す。高圧ポンプを用いて純水を予熱器に送液後、測定セル内に投入した。その後、コンデンサーおよびエアクーラーで急速冷却を行い、背圧弁を通して流通させた純水を廃液とした。実験条件は温度100~400 °C、圧力30 MPa、流量1.0~10.0 ml/minで行った。健全性確認では、まずT<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>が100 °Cになるよう予熱器およびリボンヒーターの温度を設定した。その後、設定した温度および流量で最低1時間流通させ、5分間隔でT<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>の各指示計の温度を記録した。この操作を400 °Cまで100 °Cずつ行った。

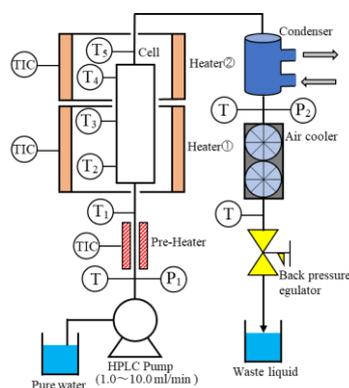


Fig.2 測定装置の概略図

## 3 結果および考察

流量5および10 ml/minで実験を行った。各温度における予熱器およびリボンヒーターの設定温度をTable1および2に、各設定温度で最低1時間流通させ、5分間隔でT<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>の各指示計の温度履歴をFig.3および4にそれぞれ示す。結果より、5および10 ml/minにおいて100~300 °Cでは流通時間50分、400 °Cにおいては流通時間30分でT<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>がほぼ一定になることがわかった。400 °C、30 MPaの条件において、水は超臨界状態であるため、熱伝導度が大きくなり、高い熱移動速度を持つようになる。これにより、T<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>が一定になる時間が100~300 °Cの時よりも早くなったと推測される。今後は、さらに低い流量で測定を行い、健全性の確認を行う予定である。

### 参考文献

- 1) R. L. Smith, Jr *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, 11, 103-114, (1997).
- 2) Kiwamu Sue *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 44, 1422-1426, (1999)
- 3) Ingo Leusbrock *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, 47, 117-127, (2008)

Table 1 各温度における予熱器およびヒーターの設定温度(10 ml/min)

温度 [°C]	予熱器 [°C]	ヒーター① [°C]	ヒーター② [°C]
100	109.0	102	101
200	221.0	204	202
300	330.5	305	302
400	413.0	411	403

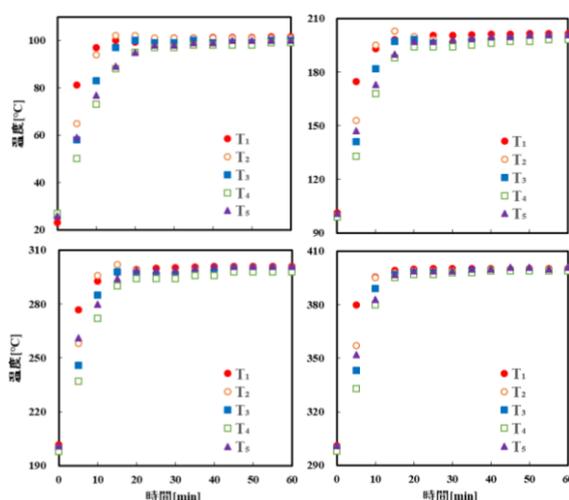


Fig.3 各温度におけるT<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>の温度分布 (10 ml/min)

Table 2 各温度における予熱器およびヒーターの設定温度(5 ml/min)

温度 [°C]	予熱器 [°C]	ヒーター① [°C]	ヒーター② [°C]
100	115.0	105	102
200	236.0	210	202
300	352.0	316	302
400	417.3	421	404

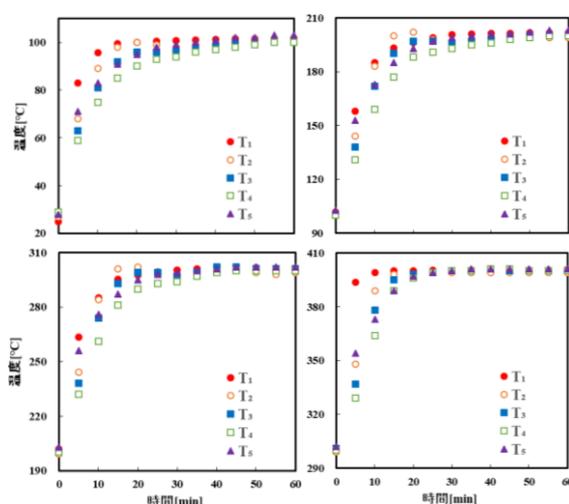


Fig.4 各温度におけるT<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>の温度分布 (5 ml/min)