

海水中に溶存している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評価

日大生産工（院）

○大井 駿也

日大生産工

佐藤 敏幸，日秋 俊彦

1 緒言

大規模な日本の製塩プロセスは，海水を濃縮後，減圧で蒸発晶析させて NaCl を作る．この過程で排出されるものが苦汁であり，そこから冷却により KCl を回収し排出されるものが脱 K 苦汁である．この脱 K 苦汁中には高濃度で有用金属資源が溶存しており，その資源の回収・高品位化が課題である．脱 K 苦汁中に多く含まれる 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^{2+} の分離・回収法の検討が注目されている．

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，密度および誘電率等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物ナノ粒子の反

応晶析に関する研究が国内外で多く報告されている．反応晶析では，目的物質の反応溶媒中における溶解度を把握できれば，合成条件の最適化にむけて有用な情報となる．しかし，高温高压水を溶媒として用いた溶解度データはほとんど存在しない．²⁾

そこで本研究は，製塩プロセスで得られた脱 K 苦汁中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およびその評価を目的とする．具体的には，作製した測定システムの健全性を確認するため高温高压水中における CuO の溶解度測定を行い，文献値と比較した．

2 実験

2-1 溶解度測定セル

本研究で作製した測定セルの概略図を 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 μm)付きガスケットから構成されており，全長約 550 mm，内容積 23.2 cm^3 ，材質は SUS316 である．セル内温度は，熱電対を用いて，セル内下部(T_1)，セル内中央部(T_2)，セル内上部(T_3)の 3 ヶ所に取付けた．

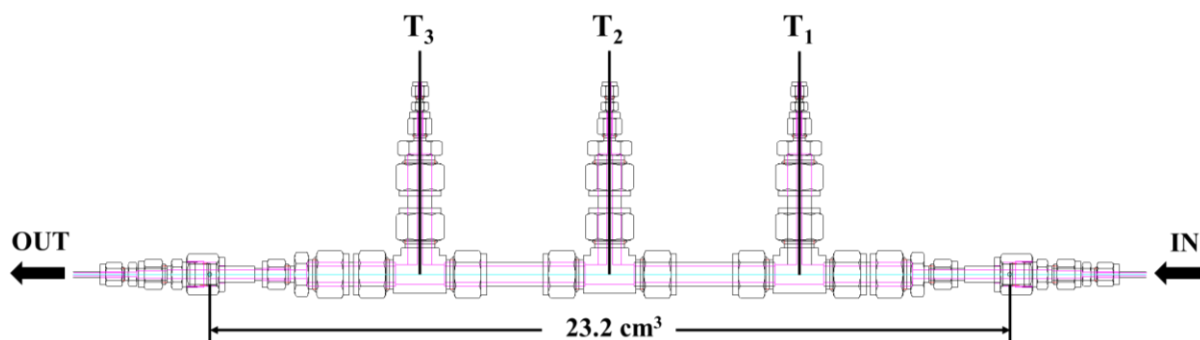


Fig.1 溶解度測定セルの概略図

Evaluation of Measurement System of Solubility for Selective Recovery of Useful Metal Resources Dissolved in Seawater

Shunya Oi, Toshiyuki Sato and Toshihiko Hiaki

2-2 健全性確認

実験は、既存の流通式装置にFig.1に示した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。HNO₃（富士フイルム和光純薬株式会社製）を0.01 mol/Lに調整した水溶液を高圧ポンプで予熱器に送液後、CuO（富士フイルム和光純薬株式会社製）3.0 gが充填された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、サンプルを100 mL回収した。

実験条件は温度300, 325, 350, 375, 400 °C、圧力28 MPa、流量5.0 mL/minで行い、滞在時間 τ [s]は(1)式より算出した。各条件における滞在時間をTable 1に示す。

$$\tau = \frac{V - V_{\text{CuO}}}{F(\rho_1/\rho_2)} \quad (1)$$

ここで V [cm³]はセル体積 (23.2 cm³)、 V_{CuO} [cm³]はセル内に充填されたCuO体積、 F [cm³/s]は流量 (0.083333 cm³/s)、 ρ_1 [mol/L]は常温常圧における水密度 (55.409 mol/L)³⁾、 ρ_2 [mol/L]は測定条件における水密度を示す。

採取したサンプル中に含まれるCu²⁺濃度を算出するため、ICP発光分光分析(Thermo Fisher Scientific社製 IRIS/IRIS Advantage ICPA)を行った。ICPで分析する際には、サンプルを100倍希釈して行った。

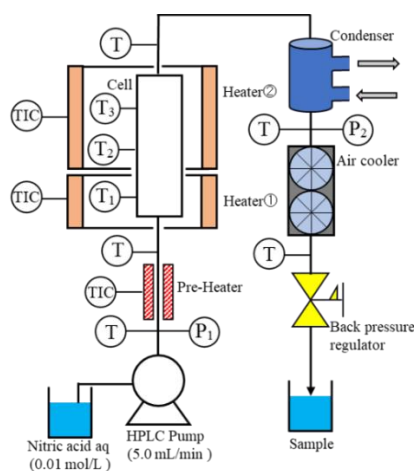


Fig.2 測定装置の概略図

Table 1 各測定条件における滞在時間

T [°C]	V_{CuO} [cm ³]	ρ_2 ³⁾ [mol/L]	τ [s]
300	0.47664	41.502	204.24
325	0.47807	38.809	190.98
350	0.47553	35.362	174.03
375	0.47617	30.077	148.02
400	0.47506	14.401	70.876

3 結果および考察

Cu標準液の検量線をFig.3に示す。Cu標準液の濃度は0.1, 1, 5, 10, 15, 20 ppmに調整し、ICPを用いて検量線を作製した。また、検量線から得られた一次式を用いて、Cu²⁺濃度を算出した。次に、実測値および文献値の比較をFig.4に示す。結果より、実測値は文献値と同様に臨界温度近傍でCu²⁺濃度が低下していく挙動を示した。実測値はサンプルを100倍希釈した値のため、元のサンプルの値は高くなる。これは、Sue ら²⁾の測定システムは流出液にHNO₃水溶液を加えているのに対し、本研究ではHNO₃水溶液を直接セル内に送液したこと、HNO₃への溶解度も影響したためと考えている。

今後は、同条件でCuOの溶解度を測定し健全性確認が出来た後、目的物質である塩基性炭酸マグネシウムの溶解度測定を行う予定である。

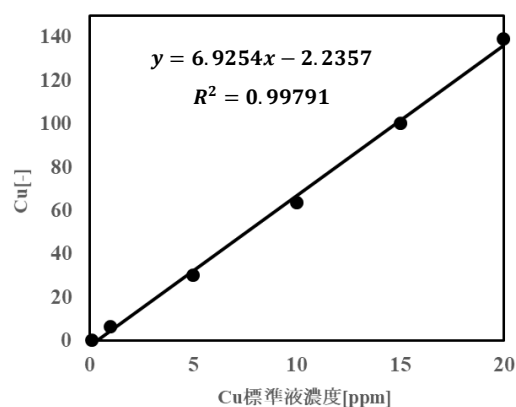


Fig.3 Cu標準液の検量線

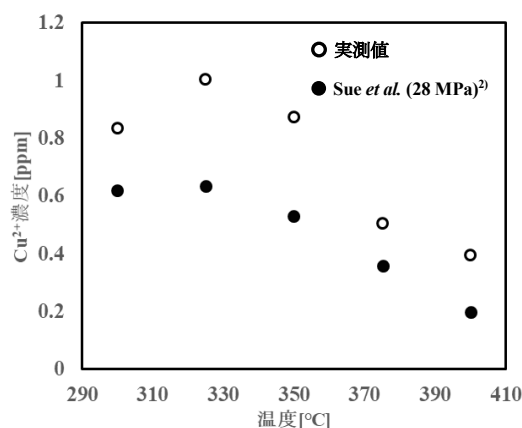


Fig.4 300~400 °C, 28 MPaにおけるCuOの溶解度

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) NIST Chemistry WebBook, SRD 69
<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>