

発表番号 1

CO<sub>2</sub>マイクロバブルを用いた塩の溶解・晶析技術の開発

助成研究者：尾上 薫 (千葉工業大学 工学部)

共同研究者：松本 真和 (千葉工業大学 工学部)

：川喜田哲哉 (千葉工業大学 工学部)

：秋谷 鷹二 (産業技術研究所)

## 助成研究報告概要

近年、気泡発生技術の発展にともない50 $\mu$ m以下の微細気泡、すなわちマイクロバブルが注目されている。海水中での利用に関連したマイクロバブルの報告例は、河川、湖沼、内湾等の閉鎖性水域における水質浄化や、生物活性特性による水域生態系の蘇生などが多く、これらはいずれも空気のマイクロバブルによる酸化効果がほとんどである。そこでマイクロバブルのガス種を変化させることによる新たなプロセス技術としてCO<sub>2</sub>マイクロバブルを用いた塩の溶解・晶析技術の開発に着目した。ここで、炭酸カルシウムは結晶の物性(晶形、粒径、純度など)が反応系内のpHや原料供給速度、共存イオンなどの生成条件に依存し、工業分野において工程の簡略化と簡便な装置で目的の製品物性を有する反応晶析技術の開発が望まれている。また、炭酸カルシウムは難溶性塩であることから工業装置の重要な課題の一つである熱交換器、晶析装置、配管内におけるスケールの原因物質とされている。スケール除去の手法としては酸またはアルカリの水溶液を添加し、pH調整を行う手法が挙げられるが、総液量が増大したり不要のイオンが系内に残留する懸念がある。これらの課題に対する解決法として、水溶液中に酸性または塩基性のマイクロバブルを供給し、pHの調整や平衡組成の制御を迅速に行う手法が有効であると考えられる。そこで本研究ではCO<sub>2</sub>マイクロバブルを利用した炭酸カルシウムの溶解・晶析技術の開発を行った。炭酸イオン供給源としてCO<sub>2</sub>を用い、さらにCO<sub>2</sub>にNH<sub>3</sub>を混合することでpH調整を行った。炭酸カルシウムの生成は自吸式マイクロバブル発生装置(平均気泡径40 $\mu$ m, Tech Ind.製)を組み込んだ半回分式反応装置を用い、298Kで所定時間反応させたのち、結晶懸濁液を水洗ろ過し333Kで真空乾燥した。得られた炭酸カルシウム晶形の物性測定はXRD法、SEM観察で行った。操作因子としてCO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>のモル比、供給速度を変化させ、CO<sub>2</sub>供給モル数およびpH変化が炭酸カルシウムの溶解・晶析現象に及ぼす影響について検討を行った。その結果以下のことが明らかとなった。

- (1) CO<sub>2</sub>にNH<sub>3</sub>を混合したマイクロバブルによってpHを制御することで、炭酸カルシウムが反応晶析する。
- (2) 反応晶析では単位容積基準の二酸化炭素供給モル数が60 mmol以下ではバテライトが高選択的に生成する。
- (3) 反応晶析ではCO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>マイクロバブル供給(CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> = 1/2, FCO<sub>2</sub> = 0.28 mmol/min, t = 15 min)によって平均粒径2.4 $\mu$ mの微粒なバテライトが生成する。
- (4) CO<sub>2</sub>マイクロバブルでは、二酸化炭素のガス溶解にともなうpHの低下により炭酸カルシウムの溶解が生じる。
- (5) NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>マイクロバブルでは、アンモニアのガス溶解にともなうpHの上昇により炭酸カルシウムが再析出する。



5

助成番号 0205

CO<sub>2</sub>マイクロバブルを用いた塩の溶解・晶析技術の開発

助成研究者：尾上 薫 (千葉工業大学 工学部)

共同研究者：松本 真和 (千葉工業大学 工学部)

：川喜田哲哉 (千葉工業大学 工学部)

：秋谷 鷹二 (産業技術研究所)

## 1. 研究目的

近年、気泡発生技術の発展にともない50 $\mu$ m以下の微細気泡、すなわちマイクロバブルが注目されている。海水中での利用に関連したマイクロバブルの報告例は、河川、湖沼、内湾等の閉鎖性水域における水質浄化や、生物活性特性による水域生態系の蘇生などが多く<sup>1)2)</sup>、これらはいずれも空気のマイクロバブルによる酸化効果が生じている。そこでマイクロバブルのガス種を変化させることによる新たなプロセス技術としてCO<sub>2</sub>マイクロバブルを用いた塩の溶解・晶析技術の開発に着目した。二酸化炭素は地球温暖化を引き起こす温室効果ガスであり、二酸化炭素の低減化のために様々な観点から研究がなされている。化学的観点からの効果的な対策の一つとして炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムなどの炭酸塩の反応晶析が挙げられる。その中でも炭酸カルシウムの需要は増加しており、田中ら<sup>3)</sup>は紙の製紙塗工工業において紙の充填剤がカオリンやタルクから炭酸カルシウムに変化していること、またそれに伴って顔料の主成分となること、そのために炭酸カルシウムの粒径や結晶形態を制御する必要があることを報告している。また炭酸カルシウムの反応晶析における報告例は数多く、柘植ら<sup>4)</sup>はMSMPR反応晶析装置による気-液反応および液-液反応における炭酸カルシウムの反応晶析について、Vacassy<sup>5)</sup>らはflow tabular reactorによって炭酸カルシウムの連続生成を行い、操作因子が結晶形態に及ぼす影響について、北村ら<sup>6)</sup>は炭酸カルシウムの結晶形態に及ぼす添加物効果について報告している。

一方で炭酸カルシウムは難溶性塩であることから工業装置の重要な課題の一つである熱交換器、晶析装置、配管内におけるスケールの原因物質とされている。スケールの付着は空調・冷却効果を低下させ、エネルギーの損失を招き、配管設備の寿命を縮めるばかりでなく、配管の洗浄、交換などの出費をもたらす大きな原因となる。スケール除去の手法としては酸またはアルカリの水溶液を添加し、pH調整を行う手法が挙げられるが、総液量が増大したり不要のイオンが系内に残留する懸念がある。これらの課題に対する解決法として、水溶液中に酸性または塩基性のマイクロバブルを供給し、pHの調整や平衡組成の制御を迅速に行う手法が有効であると考えられる。

そこで本研究では、CO<sub>2</sub>マイクロバブルを利用した炭酸カルシウムの溶解・晶析技術の開発を行った。炭酸イオン供給源としてCO<sub>2</sub>を用い、さらにCO<sub>2</sub>にNH<sub>3</sub>を混合することでpH調整を行った、操作因子としてCO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>のモル比、供給速度を変化させ、CO<sub>2</sub>供給モル数およびpH変化が炭酸カルシウムの溶解・晶析現象に及ぼす影響

について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 原料

マイクロバブルの供給原料として市販の  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  ガスを用いた。またカルシウムイオンの供給原料として  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  を用いた。

### 2.2 実験装置

実験装置の概要を Fig. 1 に示す。マイクロバブル発生装置③は攪拌( $1000 \text{ min}^{-1}$ )で生じる負圧を利用した自吸式(平均気泡径  $40 \mu\text{m}$ , Tech Ind. 製)である<sup>7)</sup>。  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  を混合器②で所定濃度に調整し、マイクロバブル発生装置に供給した。マイクロバブルは 2l の反応槽⑧の中央下部に発生させた。単位容積基準の混合ガスまたは単成分ガスの総モル流量  $F_T$  は  $2.23 \text{ mmol/min}$  で一定とした。

### 2.3 実験操作

#### 2.3.1 $\text{CO}_2/\text{NH}_3$ マイクロバブルを用いた炭酸カルシウムの反応晶析

0.1M- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液 2l に  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  マイクロバブルを単位容積基準の  $\text{CO}_2$  供給速度  $F_{\text{CO}_2}$  が  $0.28 - 0.56 \text{ mmol/min}$  で連続供給した。ここで  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  モル比は 1/2-2 の範囲で変化させ、 $\text{N}_2$  はバランスガスとした。298K で所定時間反応させたのち、結晶懸濁液を水洗ろ過し 333K で真空乾燥した。

#### 2.3.2 マイクロバブルを用いた炭酸カルシウムの晶析・溶解・再析出現象

**操作(I)** 0.1M- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液 2l に  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  マイクロバブルを  $F_{\text{CO}_2}$  が  $0.28 \text{ mmol/min}$  で 60min 連続供給した。ここで  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  モル比は 1/2 とし、 $\text{N}_2$  はバランスガスとした。

**操作(II)** 供給ガスを  $\text{CO}_2$  単成分ガスに切り替え、 $F_{\text{CO}_2}$  が  $2.23 \text{ mmol/min}$  で 30 min 連続供給し、pH を低下させることで炭酸カルシウムの溶解を行った。

**操作(III)** 供給ガスをさらに  $\text{NH}_3/\text{N}_2$  混合ガスに切り替え、単位容積基準の  $\text{NH}_3$  供給速度  $F_{\text{NH}_3}$  が  $0.22 \text{ mmol/min}$  で 90 min 連続供給し、 $\text{CO}_2$  を供給しない条件下で炭酸カルシウムを再析出させた。

これらの一連の操作過程で、298K で所定時間経過後にガスの供給を停止し、結晶懸濁液の水洗ろ過を行った。実験条件を Table 1 に示す。生成した炭酸カルシウムは 333 K で真空乾燥した。

### 2.4 炭酸カルシウムの物性測定

炭酸カルシウムの多形であるカルサイト、バテライト、アラゴナイトの生成割合は XRD 法で得られた回折ピークの強度から算出した。また、SEM により結晶形状を観察し、粒径測定を行った。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 マイクロバブル基礎物性の検討

#### 3.1.1 気泡径分布

0.1M- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液 2l に  $\text{CO}_2$  マイクロバブルを  $F_{\text{CO}_2}$  が  $2.23 \text{ mmol/min}$  で発生させ、ビデオ撮影により、単位面積内の気泡数、気泡径の測定を行った結果を Fig. 2 に示す。図より半径  $30 - 70 \mu\text{m}$  の泡が非常に多く発生していることが明らかとなった。

### 3.1.2 マイクロバブルとミリバブルの比較検討

#### a) CO<sub>2</sub> 溶解率

イオン交換水に CO<sub>2</sub> マイクロバブルを  $F_{CO_2}$  が 1.12 mmol/min で連続供給した場合の、pH および CO<sub>2</sub> 溶解率の経時変化を Fig. 3 に示す。比較としてミリバブル  $F_{CO_2}$ :1.12 mmol/min における経時変化および平衡組成計算による計算値を示した。平衡計算における計算条件を Table 2 に示す<sup>9)</sup>。CO<sub>2</sub> マイクロバブルを  $F_{CO_2}$ =1.12mmol/min で連続供給した場合の pH は 60min までに 4.0 まで減少するが、同供給量のミリバブルでは 4.2 であった。これより、計算値を用いて CO<sub>2</sub> 溶解率を算出した結果、供給時間 10min 以降でマイクロバブルは 88%、ミリバブルは 55%となり、マイクロバブルは CO<sub>2</sub> 溶解率が高いことが明らかとなった。

#### b) NH<sub>3</sub> 溶解率

イオン交換水に NH<sub>3</sub> マイクロバブルを  $F_{NH_3}$  が 0.22 mmol/min で連続供給した場合の pH および NH<sub>3</sub> 溶解率の経時変化を Fig. 4 に示す。比較としてミリバブル  $F_{CO_2}$ =0.22 mmol/min における経時変化および平衡組成計算による計算値を示した。図より NH<sub>3</sub> 吸収効率は、マイクロバブル、ミリバブルいずれの場合においても供給時間 10min 以降でほぼ 100%であった。またマイクロバブルは、ミリバブルに比べ供給初期における NH<sub>3</sub> 溶解率が高いことが明らかとなった。

### 3.1.3 CO<sub>2</sub> 供給速度が pH 変化に及ぼす影響

0.1M-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液 2l に CO<sub>2</sub> マイクロバブルを  $F_{CO_2}$  が 0.23-2.23 mmol/min で連続供給した場合の、pH の経時変化を Fig. 5 に示す。比較としてミリバブル  $F_{CO_2}$ =2.23 mmol/min における経時変化を示した。図よりマイクロバブルを 20min 供給後の pH は  $F_{CO_2}$  が 0.23, 1.12, 2.23 でそれぞれ 4.2, 3.9, 3.7 であった。これより  $F_{CO_2}$  の増加にともない CO<sub>2</sub> 吸収による pH 低下は増大することが明らかとなった。

### 3.1.4 CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> モル比が pH 変化に及ぼす影響

イオン交換水にモル比が異なる CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> マイクロバブルを 30min 連続供給した場合の pH の経時変化を Fig. 6 に示す。比較として CO<sub>2</sub> または NH<sub>3</sub> 単成分ガス供給における経時変化を示した。CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> モル比が 2 (■) における pH は供給初期(1min)で一時的に上昇したが、10min 以降では 5.9 付近で一定となった。また 30 min 経過後の pH は CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> モル比が 1 (●), 1/2 (▲) でそれぞれ 7.2, 9.3 であり、CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> モル比の増加にともない pH は低下することが明らかとなった。

## 3.2 CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> マイクロバブルを用いた炭酸カルシウムの反応晶析

### 3.2.1 pH および生成量の経時変化

0.1M-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液 2l に CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> マイクロバブルを  $F_{CO_2}$  が 0.28 - 0.56 mmol/min で 60min 連続供給した場合の pH の経時変化を Fig.7a) に、生成量の経時変化を Fig.7b) に示す。ここで、酵素を用いた尿素分解による炭酸カルシウムの反応晶析法(尿素分解法)<sup>9) 10)</sup>と比較を行うため、CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> モル比は 1/2 に設定した。Fig.7a)より  $F_{CO_2}$  によらず pH は反応初期 (8min 以内)で一時的に上昇し、その後 15min 以降で 8.2 付近で一定となる傾向が得られた。 $F_{CO_2}$  が 0.28, 0.45, 0.56 mmol/min での pH はそれぞれ反応時間 8, 6, 4min で極大を示した。また Fig.7b)より炭酸カルシウム生成量は  $F_{CO_2}$  および時間の増加にともない増加した。

### 3.2.2 バテライト、カルサイト収量の経時変化

生成した炭酸カルシウムの生成物収量の経時を Fig.8 に示す. いずれの反応時間においてもアラゴナイトの生成は確認されなかった. バテライト, カルサイトの収量は次式によって求めた.

$$C_{v \text{ or } c} = (C_{\text{CaCO}_3} \times S_{v \text{ or } c}) / 100 \quad (1)$$

ここで  $C_{\text{CaCO}_3}$  は炭酸カルシウムの生成量,  $S_v, S_c$  は XRD より算出したバテライトカルサイトの選択率を示す. 図より  $F_{\text{CO}_2}$  に依存せず, 反応時間 60min まではバテライトが高選択的に生成したことがわかる. またバテライトの溶液媒介に起因するカルサイトへの転移は確認されなかった.

### 3.2.3 バテライト粒径の経時変化

$F_{\text{CO}_2}$  が 0.28mmol/min において反応時間 15, 30, 60min で生成したバテライトの SEM 観察結果を Fig.9 に, 粒径分布を Fig.10 に示す. 図より反応時間によらず球状晶のバテライトが観察された. また, 15, 30, 60min における平均粒径はそれぞれ 2.4, 3.5, 4.3 $\mu\text{m}$  となり, 反応時間の増加にともなうわずかなバテライトの結晶成長が確認された. さらに マイクロバブル供給によって得られたバテライトは, 尿素分解法において得られたバテライト(10min, 8.9 $\mu\text{m}$ )に比べ微粒であることが明らかとなった.

### 3.2.4 二酸化炭素供給モル数と炭酸カルシウム生成モル数との相関

単位容積基準の二酸化炭素供給モル数  $Q_{\text{CO}_2}$  [mmol]とバテライト, カルサイト生成モル数  $G_{\text{CaCO}_3}$  [mmol]の相関を Fig.11 に示す. 比較として尿素分解法での相関を示した. 尿素分解法での二酸化炭素供給モル数は尿素残存濃度より算出した. マイクロバブル法, 尿素分解法いずれの場合も  $Q_{\text{CO}_2}$  が 60 mmol 以下の領域では, 二酸化炭素供給モル数の増加に応じてバテライトが高収率で生成することが明らかとなった. またマイクロバブル法の特徴として, 尿素分解法に比べ二酸化炭素を微量に供給できることが確認された.

## 3.3 マイクロバブルを用いた炭酸カルシウムの晶析・溶解・再析出現象

### 3.3.1 $\text{CO}_2/\text{NH}_3$ マイクロバブル供給による炭酸カルシウムの晶析現象

0.1M- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  水溶液 2l に  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  マイクロバブルを  $F_{\text{CO}_2}$  が 0.28 mmol/min ( $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  モル比は 1/2) で 60min 連続供給した場合の pH の経時変化およびバテライト, カルサイト収量の経時変化を Fig.12 の領域(I)に示す. pH は供給初期 (8min) で一時的に上昇したが, 15 min 以降では 8.2 付近で一定値を示した. また反応時間の増加に伴う  $\text{CO}_2$  供給量の増加により, 炭酸カルシウム生成量は増加した. 本条件下におけるマイクロバブル法での  $\text{CO}_2$  の供給速度は, 酵素濃度が 100 mg/l における尿素分解法の初期の尿素分解速度の約 1/7 である. このように尿素分解法に比べ  $\text{CO}_3^{2-}$  イオンの供給速度が低いマイクロバブル法においても, 尿素分解法における結果と同様に, 供給時間によらずアラゴナイト, カルサイトの生成は確認されず, バテライトが高選択的に得られた.

### 3.3.2 $\text{CO}_2$ マイクロバブル供給によるバテライトの溶解現象

領域(I)で  $\text{CO}_2/\text{NH}_3$  マイクロバブルを用いて炭酸カルシウムの反応晶析を行った後, 供給ガスを  $\text{CO}_2$  単成分ガスに切り替え,  $F_{\text{CO}_2}$  が 2.23 mmol/min で 30 min 連続供給した場合の pH の経時変化およびバテライト, カルサイト収量の経時変化を Fig.12 の領域(II)に示す. 領域(II)では,  $\text{CO}_2$  供給開始後 30 min で pH は 5.8 まで低下し, 領域(I)

で生成したバテライトのほぼ全量が溶解した。また供給開始後 15 min において得られたバテライトの SEM 観察結果からも溶解現象が観察された。

### 3.3 NH<sub>3</sub> マイクロバブル供給による炭酸カルシウムの再析出現象

領域 (II)において、CO<sub>2</sub> マイクロバブルを用いて炭酸カルシウムの溶解を行った後、供給ガスをさらにNH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>混合ガスに切り替え、単位容積基準のNH<sub>3</sub>供給速度 $F_{NH_3}$ が0.22 mmol/minで90 min連続供給し、CO<sub>2</sub>を供給しない条件下で炭酸カルシウムを再析出させた場合におけるpHの経時変化およびバテライト、カルサイト収量の経時変化をFig.12の領域(III)に示す。領域(III)では、NH<sub>3</sub>の溶解によりpHは二段階で増加し、NH<sub>3</sub>供給後150 minで8.5に達した。また、NH<sub>3</sub>供給後60 min以内ではバテライトが高選択的に得られたが、60 min以降ではカルサイト収量が増加する傾向が得られた。ここで、pHが7.8で一定下の尿素分解法においても、尿素の分解速度が低下する反応後期においてバテライトの溶液媒介に起因するカルサイトへの転移が認められている。マイクロバブル法ではカルサイトの生成過程においてもバテライト収量の減少が見られないことから、カルサイトの生成はpHの増大にともなうCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンの増加に起因すると推察される。

## 4. 結論

CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> マイクロバブルを用いて炭酸カルシウムの晶析・溶解現象について検討を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) CO<sub>2</sub>にNH<sub>3</sub>を混合したマイクロバブルによってpHを制御することで、炭酸カルシウムが反応晶析する。
- (2) 反応晶析では単位容積基準の二酸化炭素供給モル数が60 mmol以下ではバテライトが高選択的に生成する。
- (3) 反応晶析ではCO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> マイクロバブル供給 (CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> = 1/2,  $F_{CO_2}$  = 0.28 mmol/min,  $t$  = 15 min) によって平均粒径2.4 μmの微粒なバテライトが生成する。
- (4) CO<sub>2</sub> マイクロバブルでは、二酸化炭素のガス溶解にともなうpHの低下により炭酸カルシウムの溶解が生じる。
- (5) NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> マイクロバブルでは、アンモニアのガス溶解にともなうpHの上昇により炭酸カルシウムが再析出する。

## 5. 引用文献

[参考文献]

- 1) 大成博文, 佐賀孝徳, 渡辺勝利, 前田邦男, 松尾克美: 資源処理技術, **46**(4), 238 (1999)
- 2) A.B. Walker, C. Tsouris, D.W. Depaoli and K.T. Klasson, *Ozone Sci. Eng.*, **23**(1), 77 (2001)
- 3) 田中宏一, 西口浩之: 日本海水学会誌, **54**(2), 85 (2000)
- 4) 柘植秀樹: 分離技術, **23**(2), 80 (1993),
- 5) Vacassy, R., J.Lemaitre, H. Hofman and J. H. Gerlings, *Journal of American Industrial Chemistry*, **46**, 1241 (2000)

- 6) 北村光孝：日本海水学会誌, **53** (3), 162 (1999)
- 7) 尾上 薫, 松本真和, 秋谷鷹二；日本海水学会誌, **56** (5), 321 (2002)
- 8) 尾上 薫, 三朝元勝：日本海水学会誌, **51** (6), 258 (2000)
- 9) 尾上 薫, 富山加奈, 秋谷鷹二：日本海水学会第 49 年会講演要旨集, NO.30 (1999)
- 10) 松本真和, 布留川夕子, 石山愛子, 秋谷鷹二, 尾上 薫：化学工学会新潟大会講演要旨集, SA206 (2002)



Table 1 Experimental conditions

Solution	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
volume	2000 ml
Initial conc. [ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ]	0.1 mol/l
Micro-bubble generator	
Reaction temperature	298 K
Average bubble size	40 $\mu\text{m}$
Rotation rate	1000 min <sup>-1</sup>
Feed gas	
Total flow rate [ $F_T$ ]	2.23 mmol/min
$\text{CO}_2/\text{NH}_3$	1/2-2
$\text{N}_2$	Balance
$\text{CO}_2$ flow rate [ $F_{\text{CO}_2}$ ]	0.28-0.56 mmol/min
$\text{NH}_3$ flow rate [ $F_{\text{NH}_3}$ ]	0.22-1.12 mmol/min

**Table 2** Variables of independent and dependent components

	independent component		dependent component	
	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	1	2	3	5
molar concentration	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>5</sub>
charge	1	-1	-1	-2
equilibrium constant			K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
			K <sub>1</sub>	K <sub>3</sub>

[ equilibrium expression ]



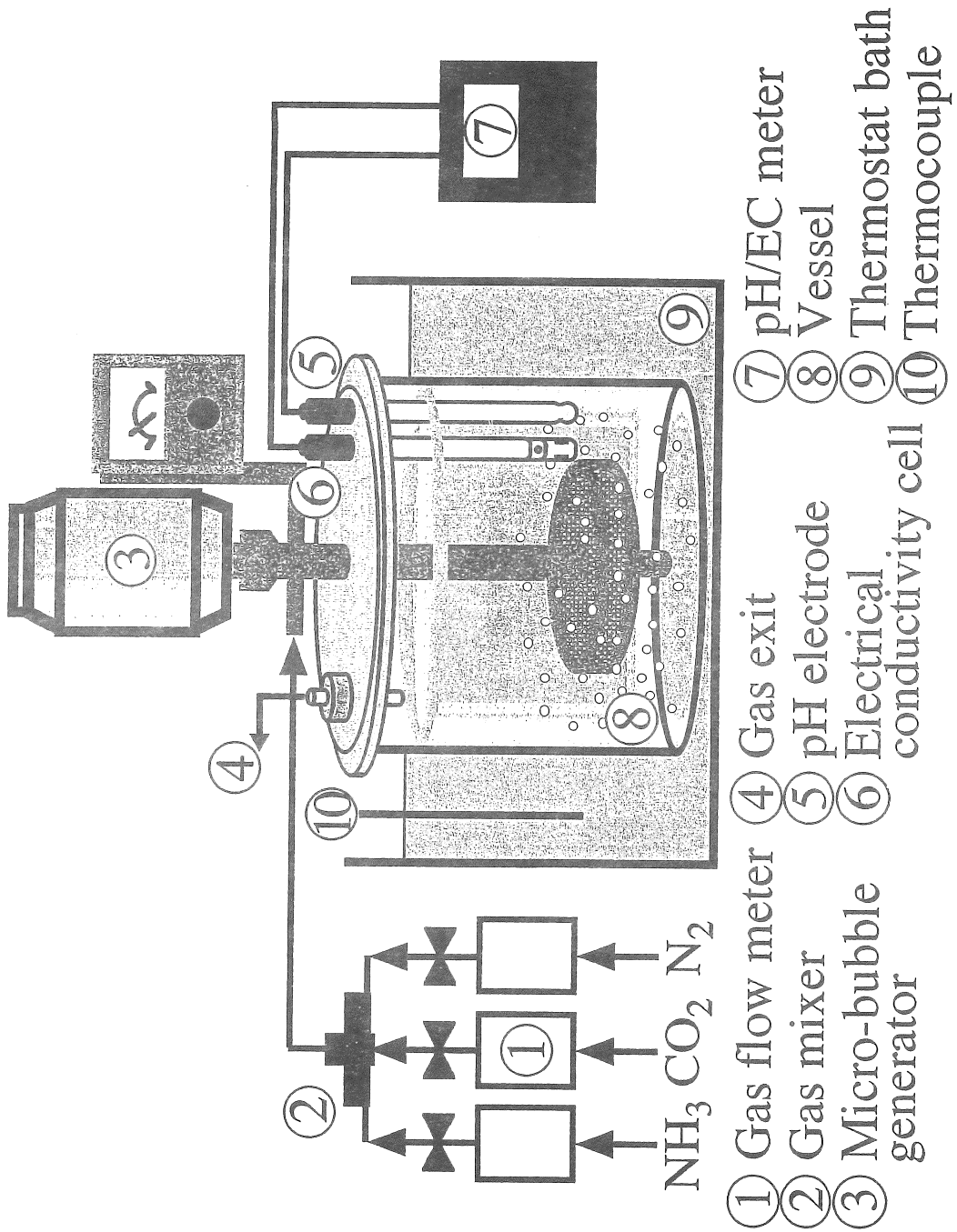


Fig.1 Experimental apparatus

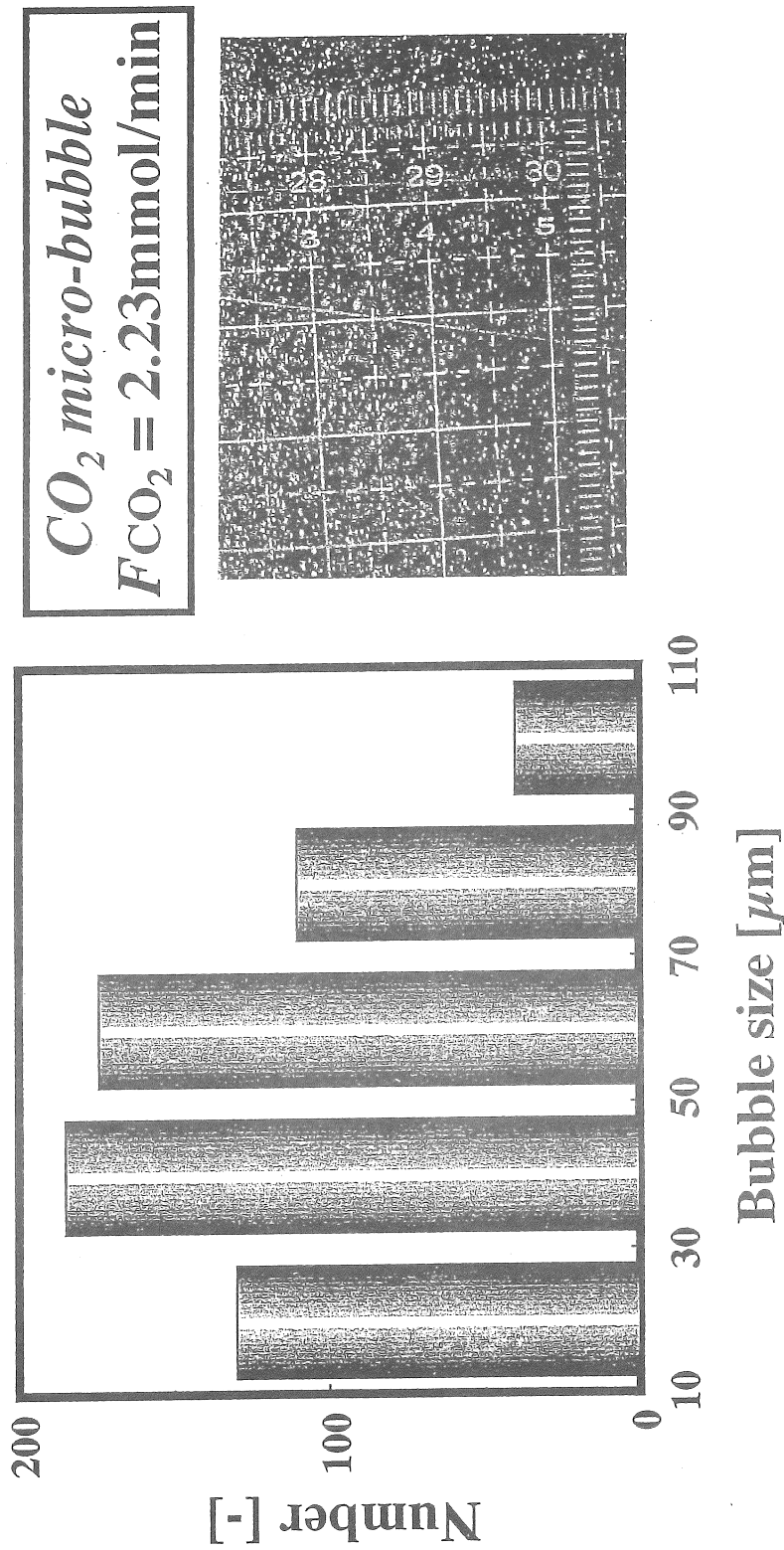


Fig.2 Size distribution of CO<sub>2</sub> micro bubbles  
(0.1M-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution)

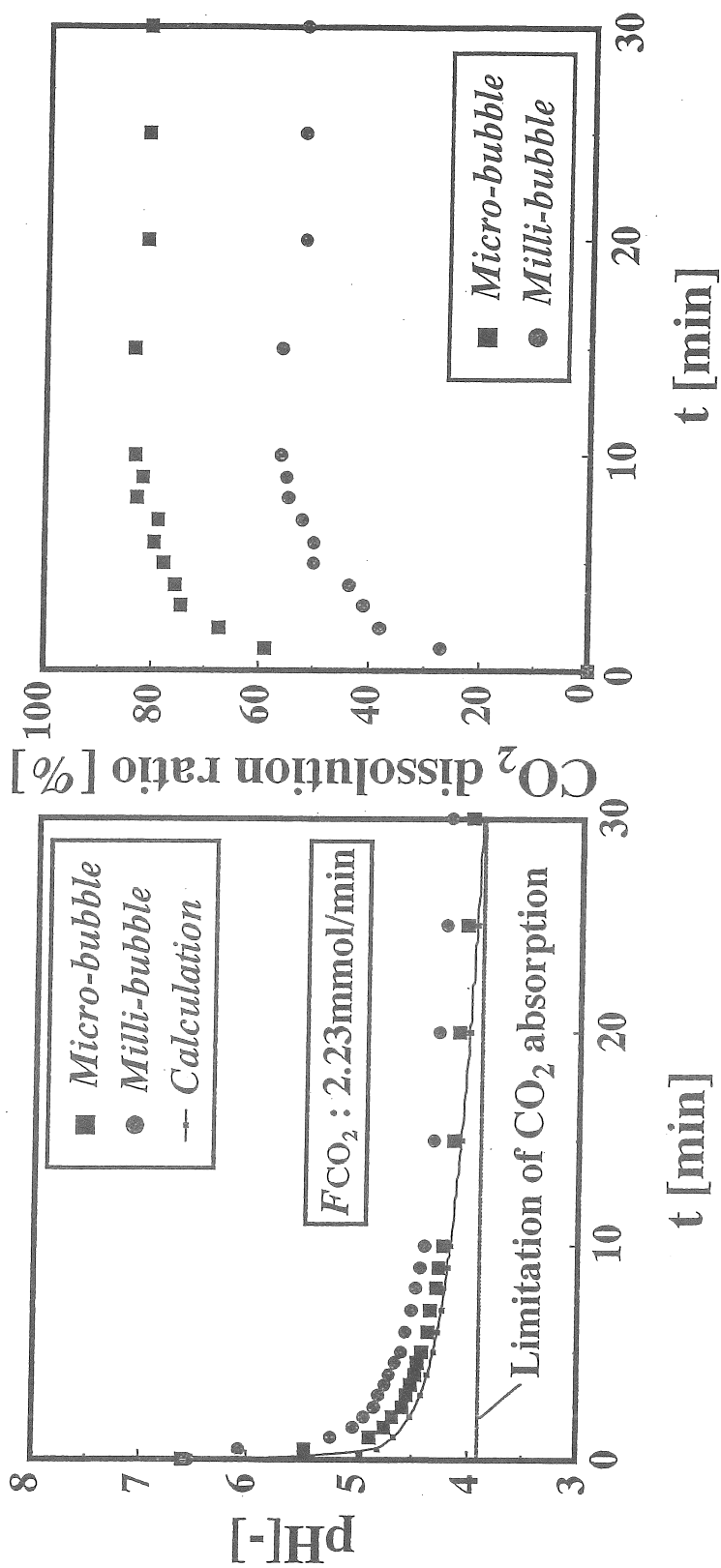


Fig.3 Time change of pH and  $\text{CO}_2$  dissolution ratio  
( ion exchange water )

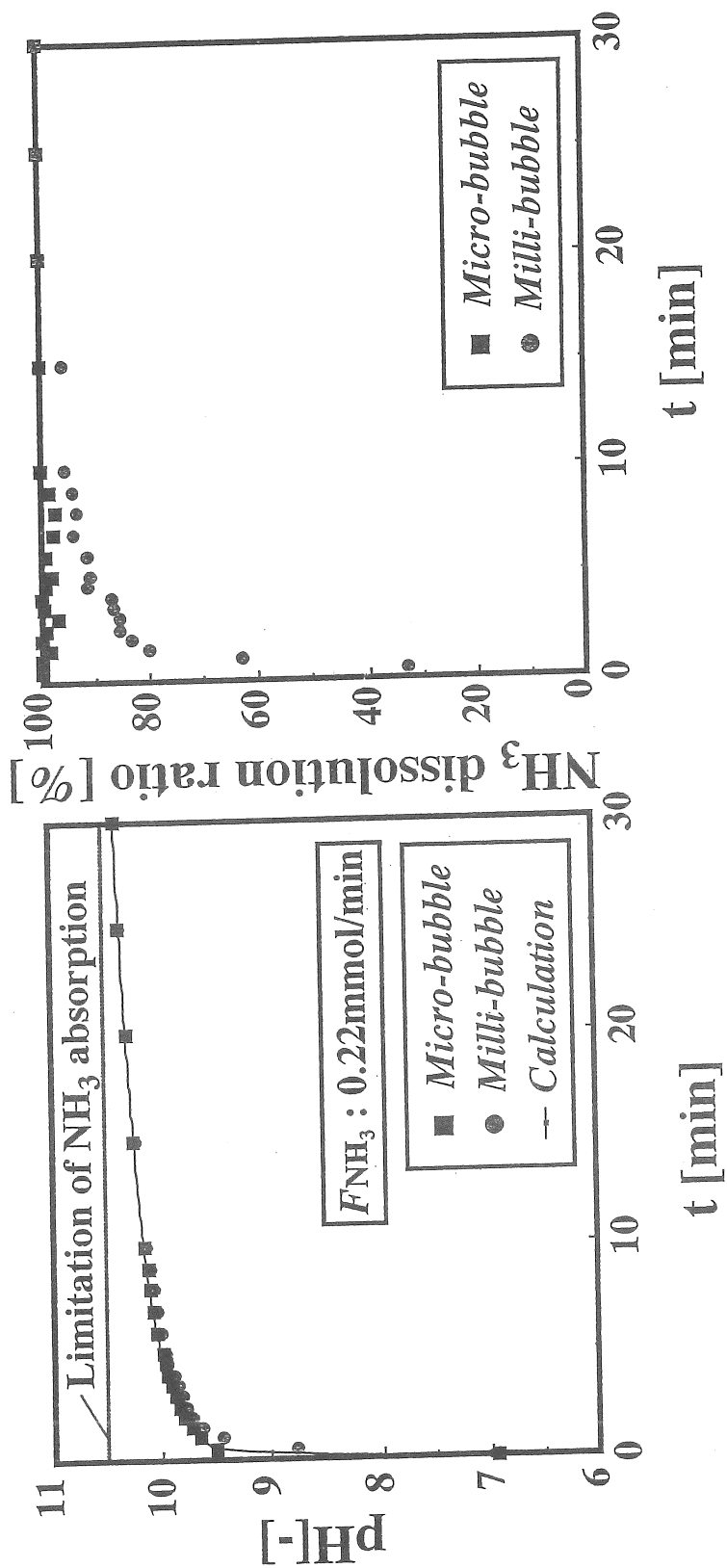


Fig.4 Time change of pH and  $\text{NH}_3$  dissolution ratio  
( ion exchange water )

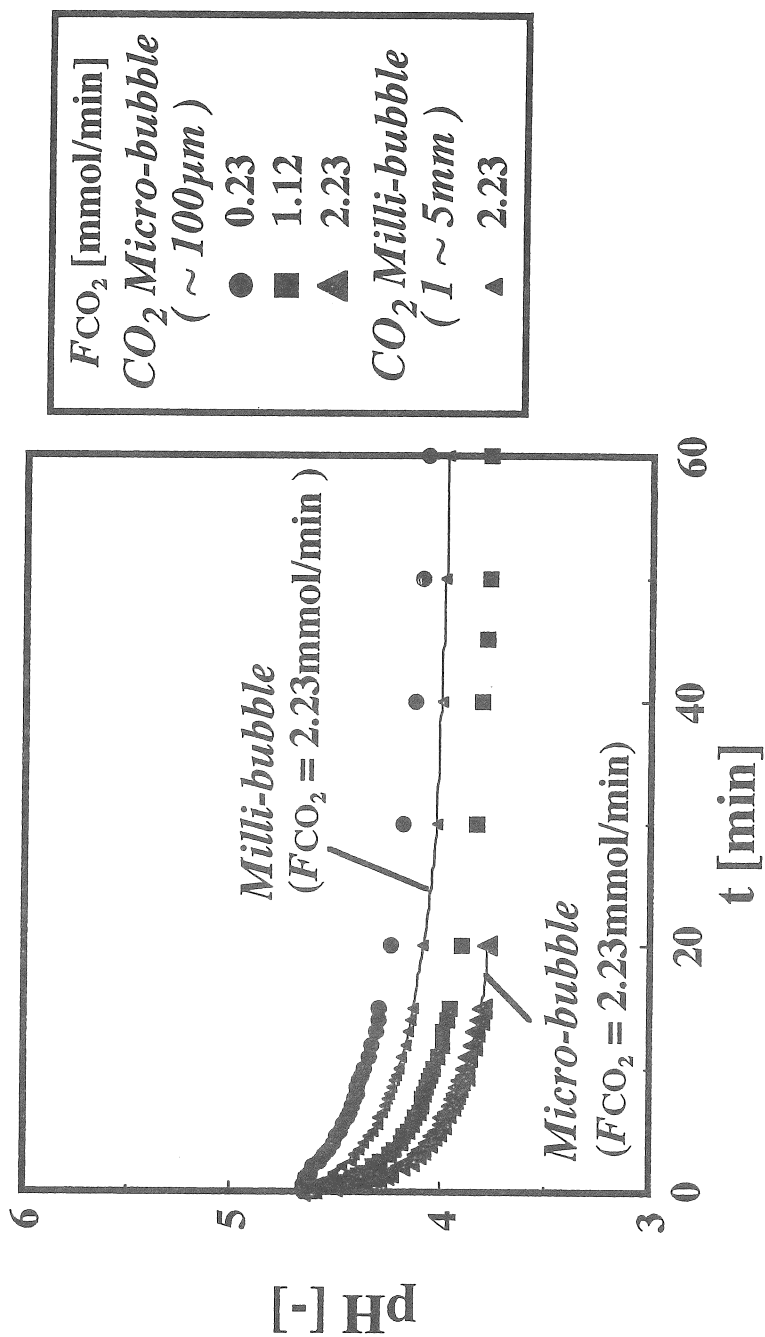


Fig.5 Time change of pH  
[0.1M- $Ca(NO_3)_2$  solution]

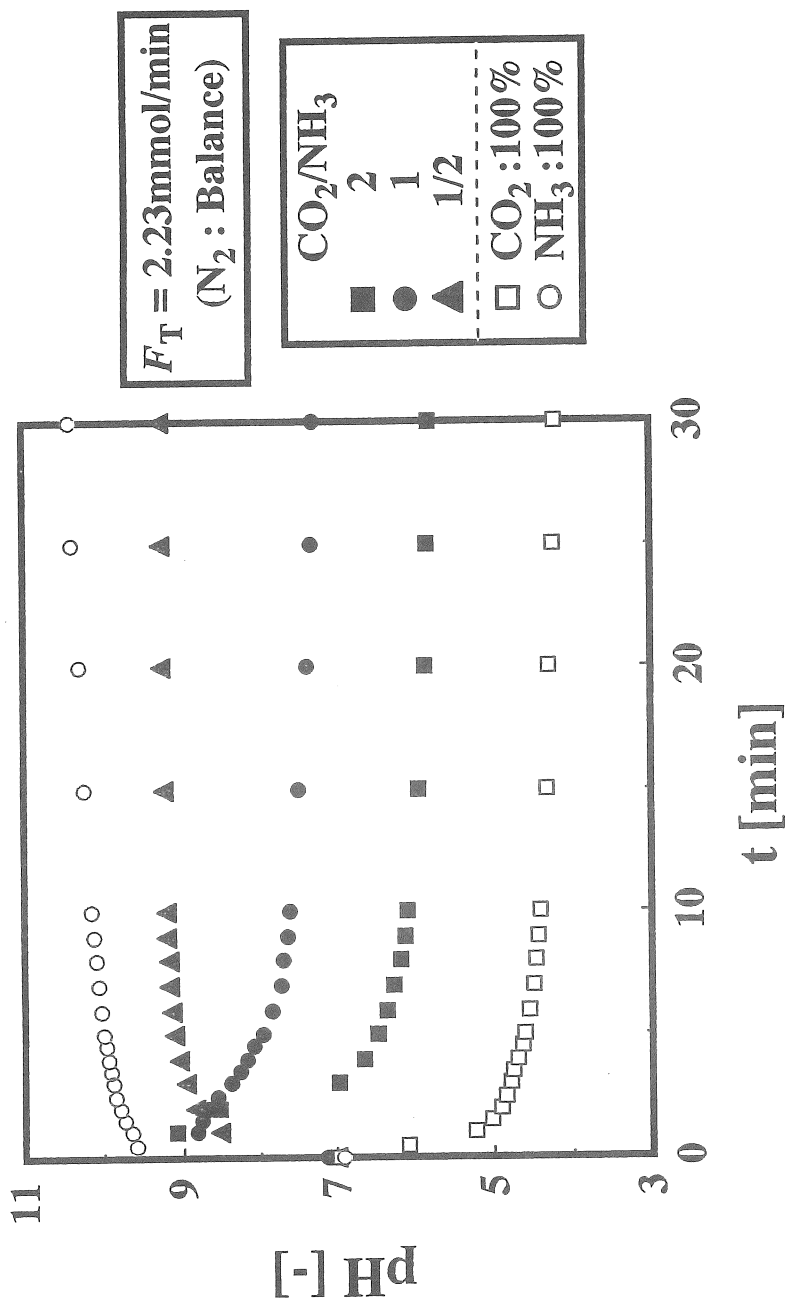
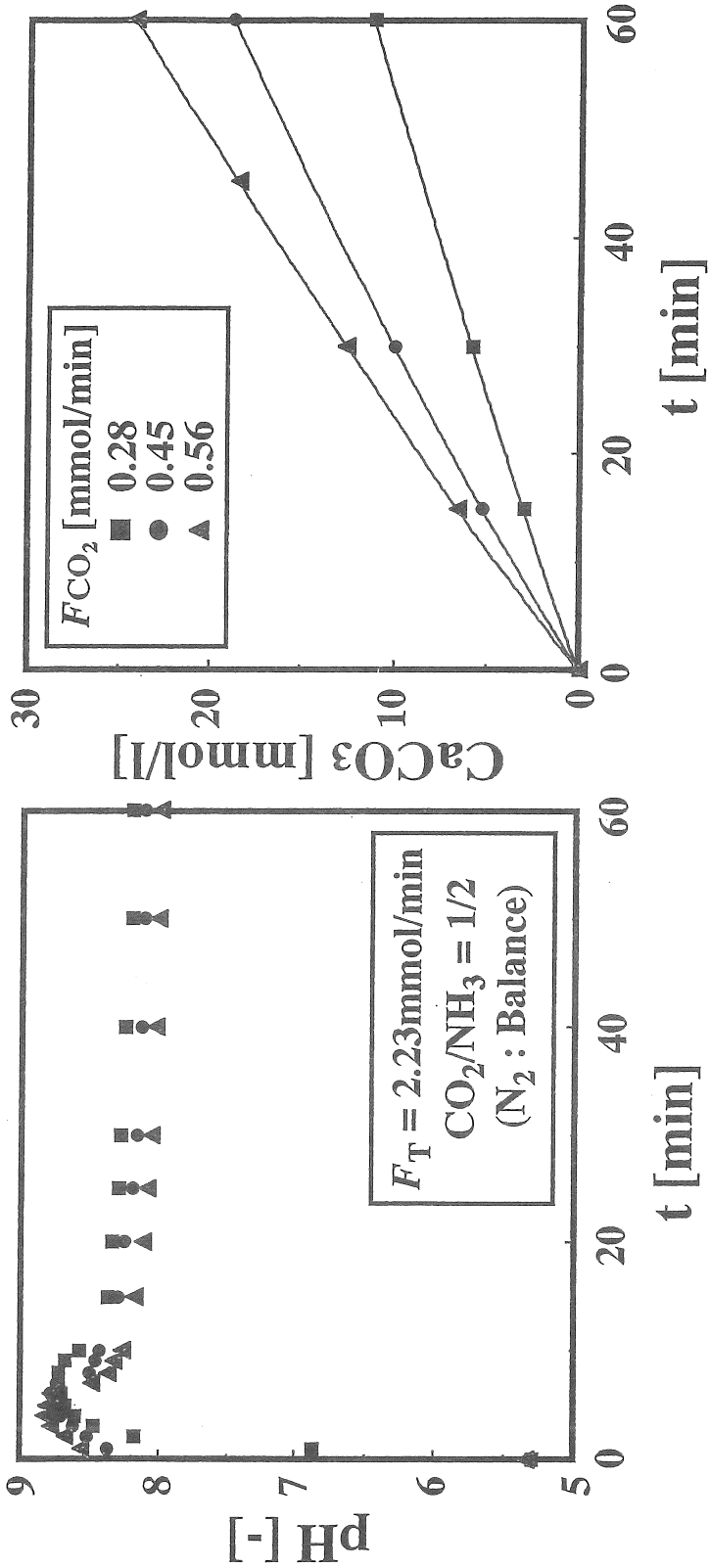


Fig.6 Time change of pH ( ion exchange water )





b) Produced moles of  $CaCO_3$

a) pH

Fig.7 Time change of pH and produced moles of  $CaCO_3$

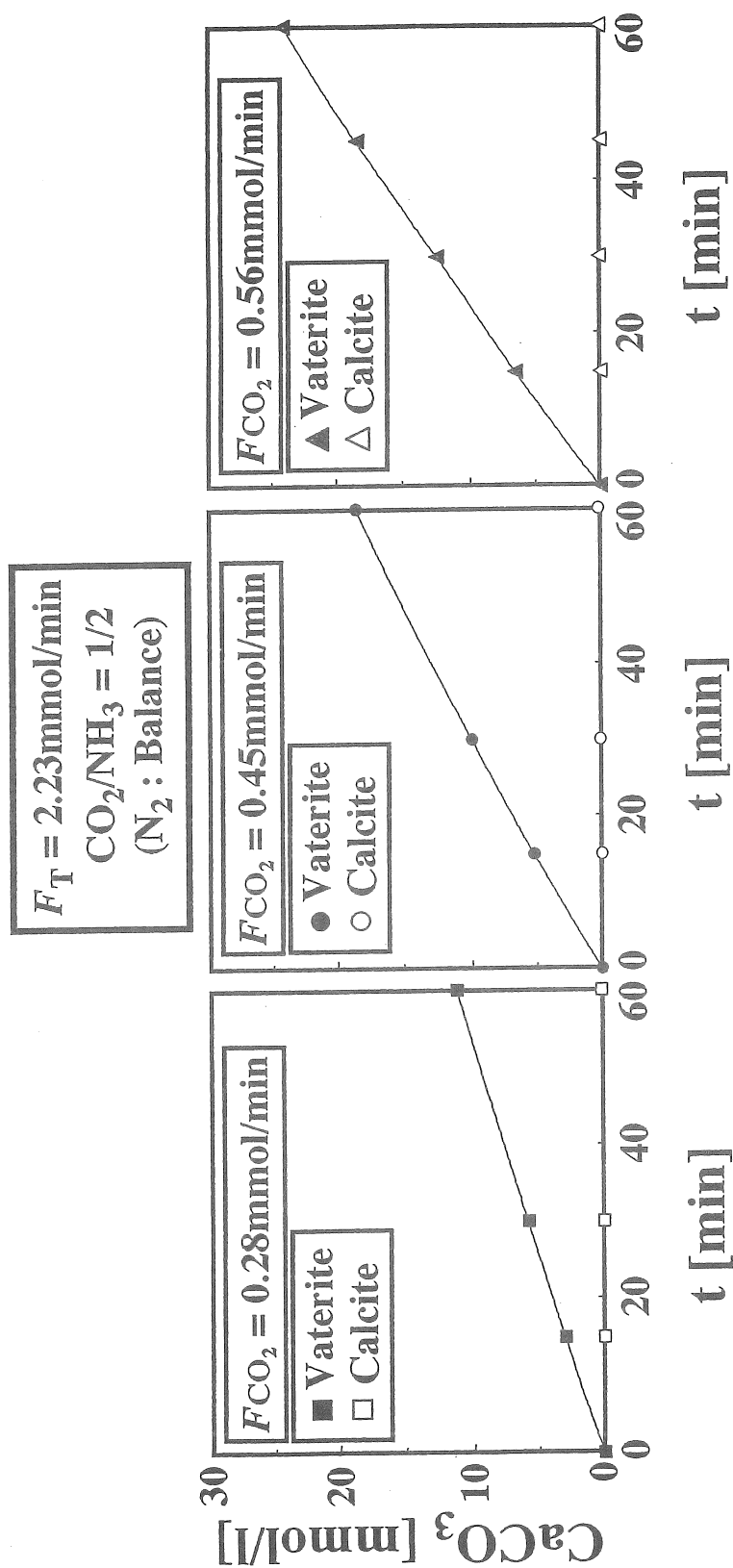


Fig.8 Time change of produced moles of vaterite, calcite

$F_T = 2.23 \text{ mmol/min}$   
 $F_{\text{CO}_2} = 0.28 \text{ mmol/min}$   
 $\text{CO}_2/\text{NH}_3 = 1/2$   
( $\text{N}_2$  : Balance)

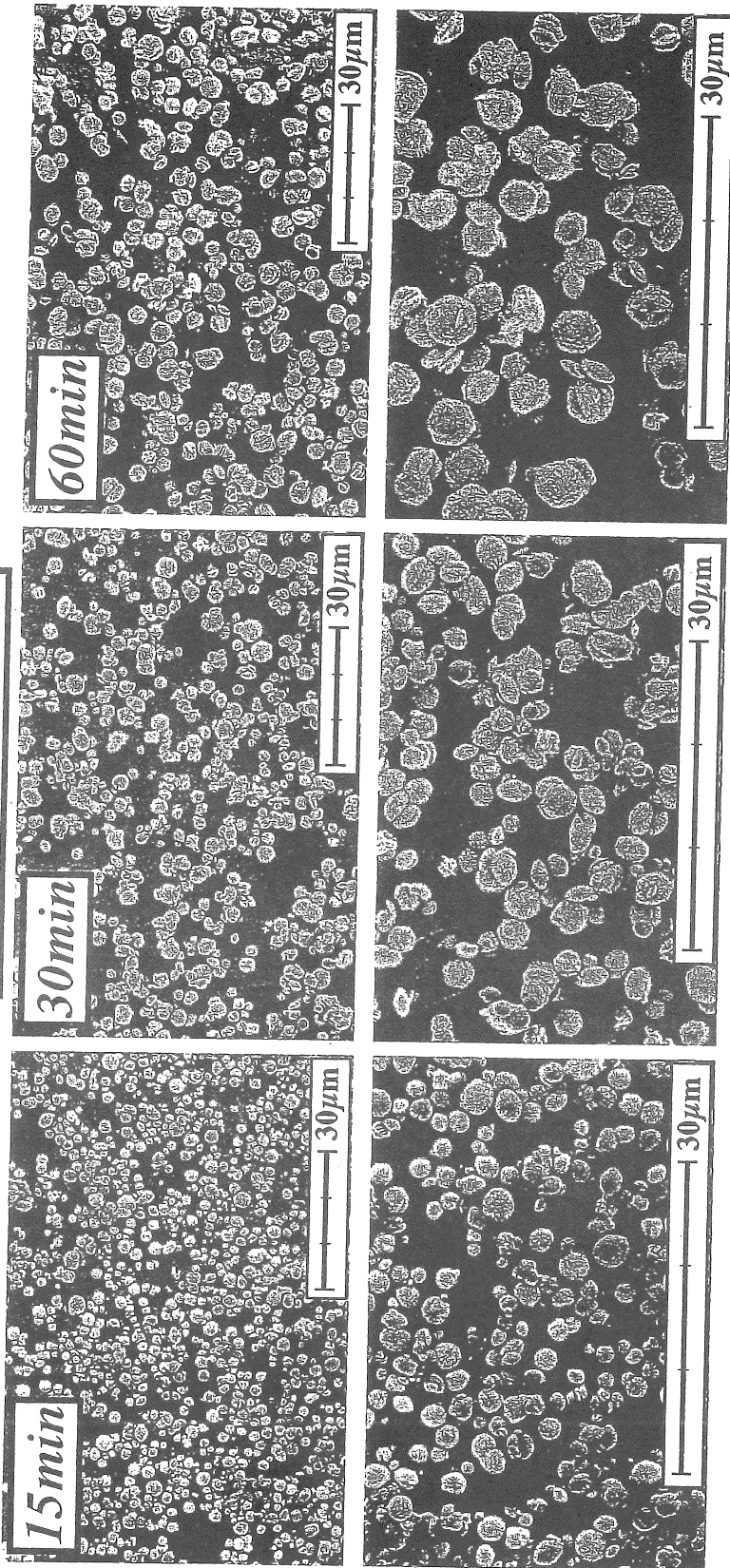


Fig.9 SEM photograph of  $\text{CaCO}_3$

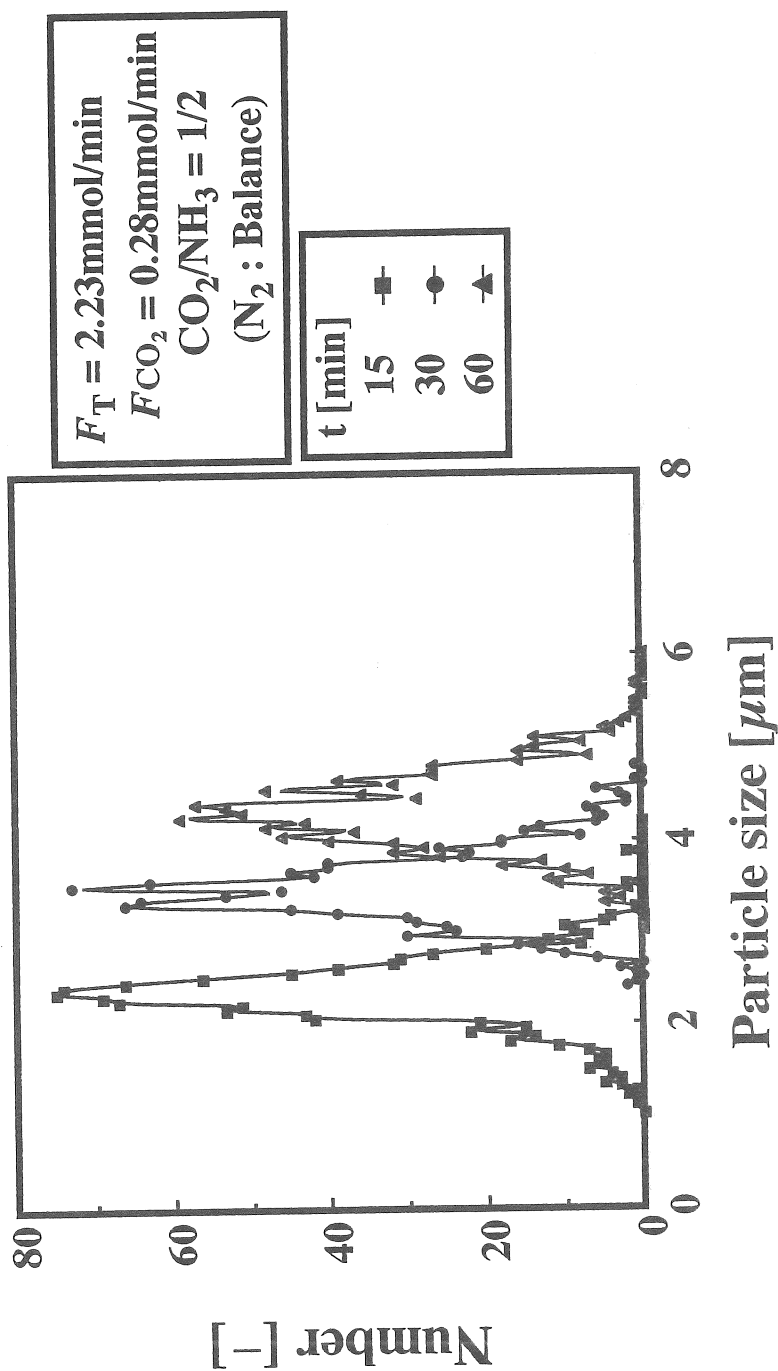
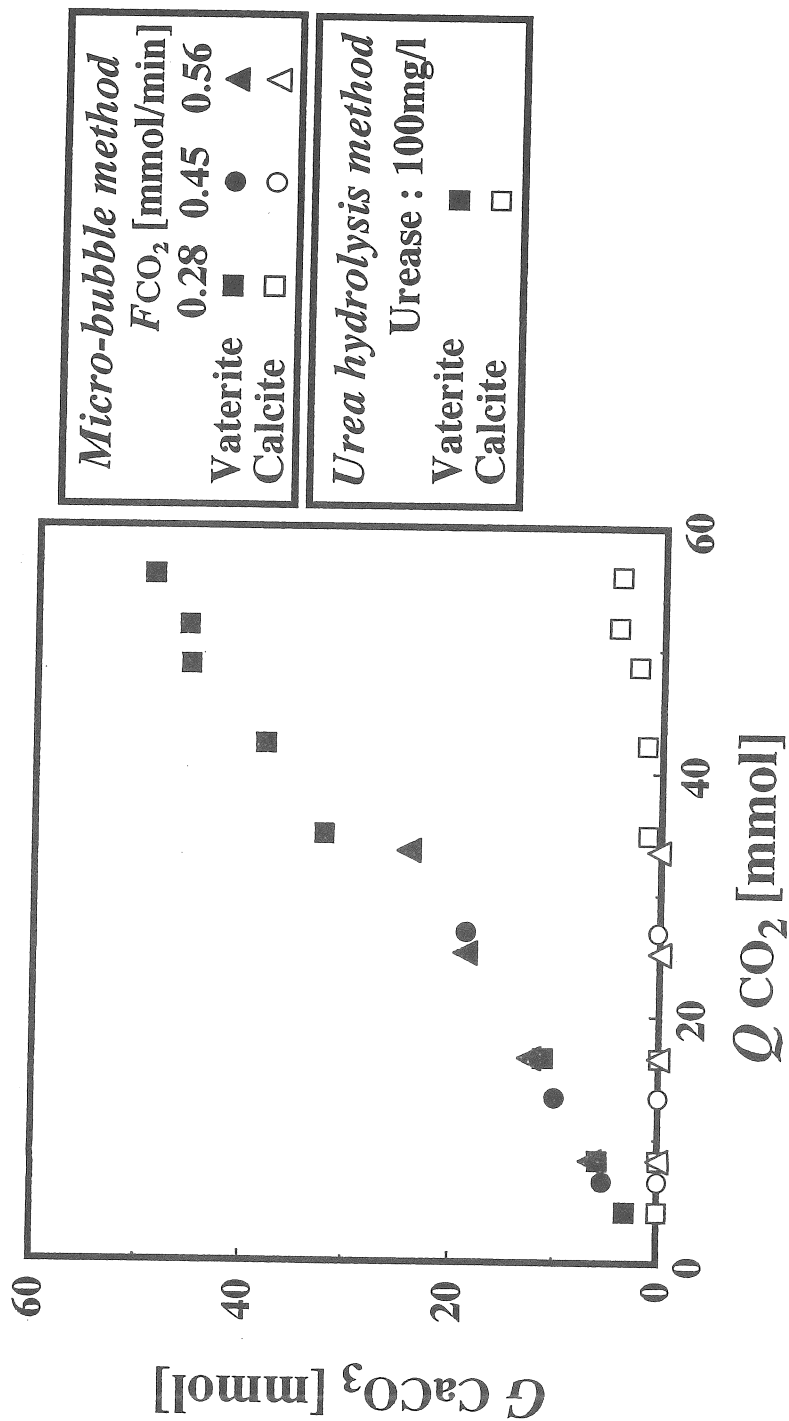


Fig.10 Particle size distribution



**Fig.11** Relation between provided moles of  $CO_2$  and produced moles of  $CaCO_3$  per unit volume

$F_T : 2.23 \text{ mmol/min}$  ( $N_2$  : Balance)

(I)  $F_{CO_2} = 0.28 \text{ mmol/min}$  ( $CO_2/NH_3 : 1/2$ )

(II)  $F_{CO_2} = 2.23 \text{ mmol/min}$

(III)  $F_{NH_3} = 0.22 \text{ mmol/min}$

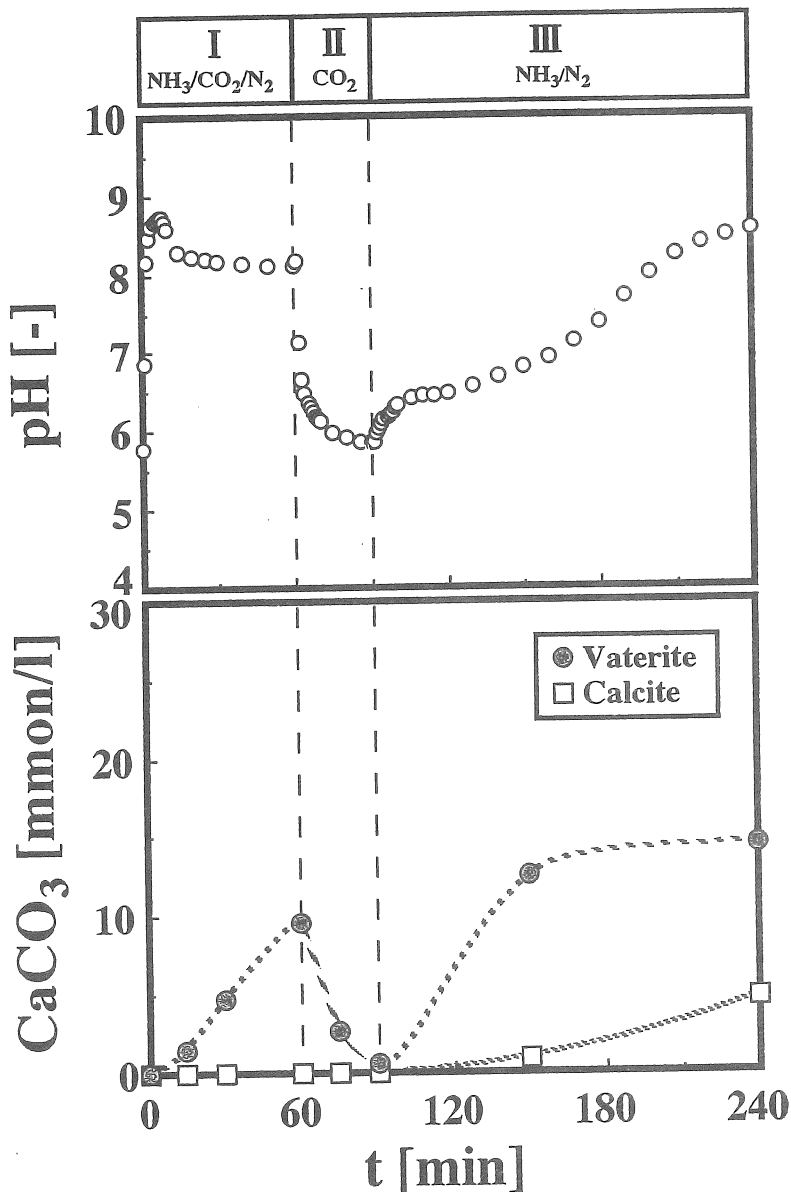


Fig.12 Time change of pH and produced moles of  $CaCO_3$

## Dissolution and Crystallization of Carbonate Using CO<sub>2</sub> Micro Bubbles

Kaoru ONOE

Masakazu MATSUMOTO

Tetsuya KAWAKITA

Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology

Takaji AKIYA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

### Summary

With the development of micro-scale bubble generation technology (below 50 $\mu$ m), remarkable attention has been paid for the utilization of the so-called "micro bubbles". Several micro-bubble techniques have been applied for water purification of enclosed area (lake, marsh and inner bay) and resuscitation of ecosystem in regard with biological characteristics. In these applications, the common concept of micro-bubble technique lies in the utilization of oxidation effect by oxygen in air. Meanwhile, the researches about the particle size and morphology of calcium carbonate have been widely carried out. Furthermore, dissolution of calcium carbonate has been investigated. The reason is that calcium carbonate is one of the scaling factor in crystallizer. In this study, for the purpose of a development of new production process utilizing micro bubbles of water-soluble acid gas, dissolution and crystallization of calcium carbonate using CO<sub>2</sub> micro bubbles was investigated. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) was selected as a gas feed source of carbonate ion and ammonia was used as adjustment gas of pH, and calcium carbonate was produced by semi-batch type reaction in which CO<sub>2</sub> micro bubbles are continuously supplied. The solution temperature was kept constant at 298K, and feed rate of CO<sub>2</sub> ( $F_{CO_2}$ ) and molar ratio of mixture gas (CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>) were varied as a operating parameter. After CO<sub>2</sub> feeding was employed at a specified time, the precipitated particles were filtrated, and dried at 343K for 60 minutes under reduced pressure. To clarify the progress of crystallization and dissolution, various physicochemical measurements were carried out with regard to solution properties (pH, concentrations of carbonate and calcium ions) and solid product characteristics (total weight, shape observation by scanning electron microscope, size distribution, and identification by X-ray diffraction). Selectivity of the polymorphism of calcium carbonate was calculated from the peak strength of the X-ray diffraction.

Consequently, it was cleared that following: 1) Reactive crystallization of CaCO<sub>3</sub> was occurred when pH was adjusted by micro bubbles that mixed NH<sub>3</sub> into CO<sub>2</sub>. 2) At CO<sub>2</sub> feed moles below 60 mmol, the selectivity of vaterite was higher independent of the amount of CO<sub>2</sub> feed moles. 3) A smaller size of vaterite crystal (2.4  $\mu$ m) was obtained by feeding of CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> micro bubbles. 4) In the case of CO<sub>2</sub> micro bubbles, dissolution of produced CaCO<sub>3</sub> was occurred when pH shifts to acidic range due to the progress of CO<sub>2</sub> absorption. 5) In the case of NH<sub>3</sub>/N<sub>2</sub> micro bubbles, recrystallization of CaCO<sub>3</sub> was occurred when pH shifts to alkaline range due to the progress of NH<sub>3</sub> absorption.