

製塩苦汁からのカルシウム・マグネシウムの回収と高品位化 —炭酸塩・ハイドロキシアパタイトの製造と結晶品質制御—

松本 真和¹, 土屋 侑子¹, 高張 宏明², 和田 善成², 尾上 薫²

¹日本大学生産工学部, ²千葉工業大学工学部

概要 本研究では、淡水化および製塩プロセスを核とした海水総合利用システムにおいて、スケーリング対策としての溶存Ca・Mgの分離・回収法を確立するとともに、海水資源利用に向けたCa塩、Mg塩の合成、高品位化が可能なプロセスを開発することを目的とした。濃縮海水中の溶存Ca・Mgの効果的な分離・回収法としては、塩の溶解度の観点から、二酸化炭素(CO₂)との反応晶析によって炭酸塩を得る手法が考えられ、生成物として炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸マグネシウム(MgCO₃)、およびCaCO₃とMgCO₃の複塩であるドロマイト(CaMg(CO₃)₂)が想定される。これらの炭酸塩の結晶品質(多形、擬似多形、CaとMgの組成比、粒径、純度)の制御が行えれば、溶存Ca、Mgを効果的に高品位化できる。さらに、濃縮海水から得られたCaCO₃の一部にリン酸および水酸化処理を行えば、生体材料として有望なハイドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)などのリン酸カルシウム塩類としてさらなる高品位化も図れる。

濃縮海水からCO₂微細気泡の導入によって回収したCaCO₃のリン酸および水酸化処理によりアパタイト類を生成させる高品位化プロセスについて検討を行った結果、1) 模擬濃縮海水にCO₂気泡を供給した場合、MgCO₃は生成せず、CaCO₃のみ生成する。2) CO₂気泡の微細化によりアラゴナイト型のCaCO₃の生成効率が增加する。3) 水溶液中に懸濁させたCaCO₃は反応温度が333 KおよびpHが7でのリン酸・水酸化処理によりCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂に効率的に転換できる知見を得た。

また、製塩実苦汁からKClを回収した後の脱K苦汁を利用した炭酸塩の晶析現象において、供給するCO₂気泡の微細化効果について検討を行った結果、1) 脱K苦汁へのCO₂気泡供給によりCaMg(CO₃)₂が析出する。2) CO₂気泡の微細化により核発生誘導期の短縮およびCaMg(CO₃)₂収量が増大する。3) CO₂気泡の微細化によりCaMg(CO₃)₂のMg/Ca比の増加および微粒化が図れることを明らかにした。

1. 緒言

海水利用工業である淡水化や製塩では、原料である海水の希釈・濃縮操作に膨大なエネルギーを投じて水や塩化ナトリウムなどの目的資源を得ているが、目的資源の回収後に排出される濃縮海水中には溶存Ca・Mgなどの未利用資源が非常に多く残存している。これらのプロセスの効率化を図るためには、既存プロセスの複合化、既存プロセスにおける資源回収法の見直し、未利用資源の新規回収・高品位化法の開発などを行う必要がある。さらに、淡水化と製塩の複合化を指向した場合、逆浸透法や電気透析法による膜分離工程で生じるCa・Mg塩類によるスケ-

リングを抑制することが重要となる。濃縮海水中の溶存Ca・Mgの効果的な分離・回収法としては、塩の溶解度の観点から、二酸化炭素(CO₂)との反応晶析によって炭酸塩を得る手法が考えられ、生成物として炭酸カルシウム(CaCO₃)、炭酸マグネシウム(MgCO₃)、およびCaCO₃とMgCO₃の複塩であるドロマイト(CaMg(CO₃)₂)が想定される。CaCO₃には、安定型のカルサイト、準安定型のアラゴナイト、不安定型のバテライトの三つの結晶構造(多形)が存在し、多形により形状や溶解度などの物理化学的性質が異なる。したがって、CaCO₃の反応晶析プロセスにおいて多形の均一化および粒径の微細化が望まれている。

MgCO₃ は、斜方晶の結晶構造を有する塩基性炭酸マグネシウムと三方晶および斜方晶の正炭酸マグネシウムに分類でき、塩基性炭酸マグネシウムには 4MgCO₃・Mg(OH)₂・4H₂O, 4MgCO₃・Mg(OH)₂・8H₂O, および 3MgCO₃・Mg(OH)₂・3H₂O, 正炭酸マグネシウムとしては MgCO₃ や MgCO₃・3H₂O などの擬似多形が存在する⁽¹⁻⁵⁾。これらの炭酸塩の溶解度や密度などの物理化学特性や形状は、多形や擬似多形の結晶構造に依存することから、多形制御を行えば高品位化が図れる。また、CaMg(CO₃)₂ はカルサイト構造中の菱面体の中心部に位置する Ca が Mg に置き換わった構造を有している。一般に複塩構造を示す物質は固溶体と比較して優れた物理的性質や化学的性質を持つことが知られており、CaMg(CO₃)₂ も単塩のカルサイトに比べ密度、硬度、屈折率が高い。CaMg(CO₃)₂ は鉄鋼精製用材やガラス・セラミックス用フィラー等の工業原料に加え、食品用添加物、排煙脱硫剤、排水中の有害物質不溶化材や土壌肥料として幅広く利用されており、CaMg(CO₃)₂ に含まれる Ca と Mg の組成比が 1:1~2:1 の場合には食品用添加物として、3:1 に近い場合には工業原料として多く用いられるなど、用途に応じた Ca と Mg の組成比、粒径、純度の制御が望まれている。また、CaMg(CO₃)₂ の複塩構造または物性を利用した蛍光体材料の合成等の報告例も多く、新たな用途開発も期待できる。さらに、濃縮海水中から得られた CaCO₃ の一部にリン酸および水酸化処理^(6,7)を行えば、生体材料として有望なハイドロキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)などのリン酸カル

シウム塩類として高品位化できる。

本稿では、模擬濃縮海水への CO₂ 微細気泡の導入による CaCO₃ の製造、および CaCO₃ を出発原料とした Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ への転換について報告する。さらに、製塩実苦汁から KCl を分離回収した後の脱 K 苦汁への CO₂ 微細気泡の導入による炭酸塩の反応晶析についても述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 模擬濃縮海水への CO₂ 微細気泡の導入による CaCO₃ の製造とハイドロキシアパタイトへの転換

2.1.1 実験装置

Fig. 1 に分散式および自吸式気泡発生器を組み込んだ半回分式の反応晶析装置を示す。炭酸イオンの供給源として市販の CO₂ ガス、バランスガスとして N₂ を用いた。微細気泡は攪拌 (1,000 min⁻¹) で生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式気泡発生器 (Tech. Ind 製) を用いて発生させた⁽⁸⁻¹¹⁾。CO₂ モル供給速度 (F_{CO_2}) が 2.23 mmol/(l・min) の条件下で平均気泡径 (d_{bb}) が 40 μm の気泡が得られる。ミリサイズの気泡 (d_{bb} = 2,000 μm) は分散式気泡発生器を用いて発生させた。散気板の細孔径は 20~120 μm、攪拌速度は 800 min⁻¹ である。

2.1.2 実験操作

① CO₂ 微細気泡の導入による CaCO₃ の製造

模擬濃縮海水は、実際の製塩苦汁に相当する濃度に調製した⁽¹²⁾。模擬濃縮海水の組成を Table 1 に示す。

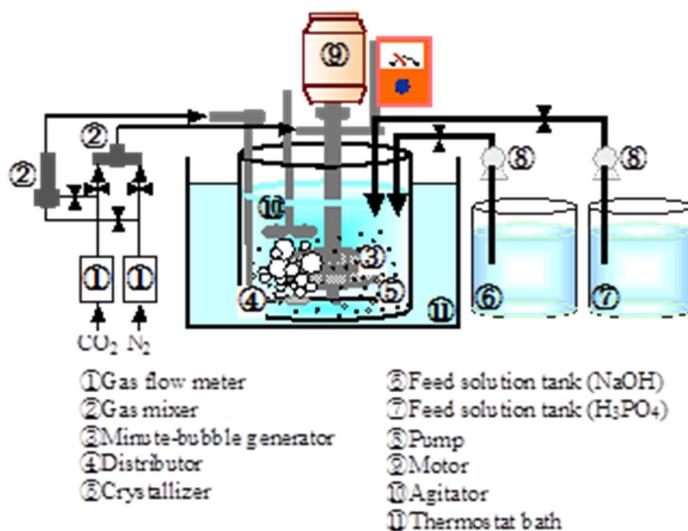


Table 1. Brine composition

	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	KCl	NaBr
C [mmol/l]	725	1309	697	903	159

(*実際の苦汁組成に近似)

Fig. 1. Semi-batch type crystallization apparatus equipped with bubble generator

反応溶液温度 (T_s) が 298 K において、650 mmol/l-NH₄OH 水溶液で pH を 8.2 に調整した濃縮海水 2,000 ml に d_{bbi} が 40 または 2,000 μm の CO₂ 気泡を 180 min 連続供給し、炭酸塩を生成させた。 F_{CO_2} は 2.23 mmol/(l \cdot min) である。晶析中の水溶液 pH は NH₄OH 水溶液の滴下により 8.2 で一定に保った。所定時間の晶析操作を行った後、直ちに懸濁液を吸引ろ過し、313 K で減圧乾燥させた。固体生成物の定性は X 線回折 (XRD, RINT2100: Rigaku Co.) で行い、粒径分布の測定はレーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置 (LA-920, HORIBA Ltd.) を用いて行った。

② CaCO₃ を出発原料としたハイドロキシアパタイトの製造

イオン交換水に 50.0 mmol/l の CaCO₃ 粉末を添加した懸濁液 (400 ml) に水酸化ナトリウム (NaOH) およびリン酸 (H₃PO₄) 水溶液を 90 min 連続供給した。その際、 T_s を 298 – 333 K の範囲で変化させた。H₃PO₄ のモル供給速度 ($F_{\text{H}_3\text{PO}_4}$) は 2.5 mol/(l \cdot min) で一定とした。水溶液 pH は 1.5 mol/l の NaOH 水溶液の滴下により 7.0 で一定に保った。所定時間反応させた後、懸濁液を吸引ろ過し、313 K で減圧乾燥させた。沈殿生成物は 873 K で 180 min の焼成後⁽⁶⁾, XRD による定性を行った。

2. 2 脱 K 苦汁への CO₂ 微細気泡の導入による炭酸塩の反応晶析

2. 2. 1 実験装置

2. 1 項と同様の半回分式晶析装置を用いた。 F_{CO_2} が 11.9 mmol/(l \cdot min) の条件下で d_{bbi} が 40 μm の気泡を得た。 d_{bbi} が 2,000 μm の気泡は分散式装置を用いて発生させた。散気板の細孔径は 20~120 μm , 攪拌速度は 800 min⁻¹ である。

2. 2. 2 実験操作

脱 K 苦汁は製塩企業より提供いただいた。主要 4 成分の濃度は MgCl₂ が 1,920, KCl が 1,000, NaCl が 1,120, CaCl₂ が 740 mmol/l である。 T_s が 298 K, pH が 6.8 の条件下で、脱 K 苦汁に CO₂ 微細気泡を連続供給し、CaMg(CO₃)₂ を反応晶析させた。晶析時間 t は 0~120 min である。晶析中の pH は 4.0 mol/l の NaOH 水溶液の滴下により一定に保った。所定時間晶析後、結晶懸濁液を吸引ろ過し、373 K で乾燥させた。沈殿生成物の物性測定は XRD および SEM により行った。

3. 実験結果および考察

3. 1 模擬濃縮海水への CO₂ 微細気泡の導入による CaCO₃ の製造とハイドロキシアパタイトへの転換

3. 1. 1 CO₂ 微細気泡の導入による CaCO₃ の製造

i) 平均気泡径が生成物収量に及ぼす影響

模擬濃縮海水に d_{bbi} が 40 または 2,000 μm の CO₂ 気泡を連続供給した場合の固相生成物の XRD パターンの比較を Fig. 2 に示す。 d_{bbi} および反応時間によらず、MgCO₃

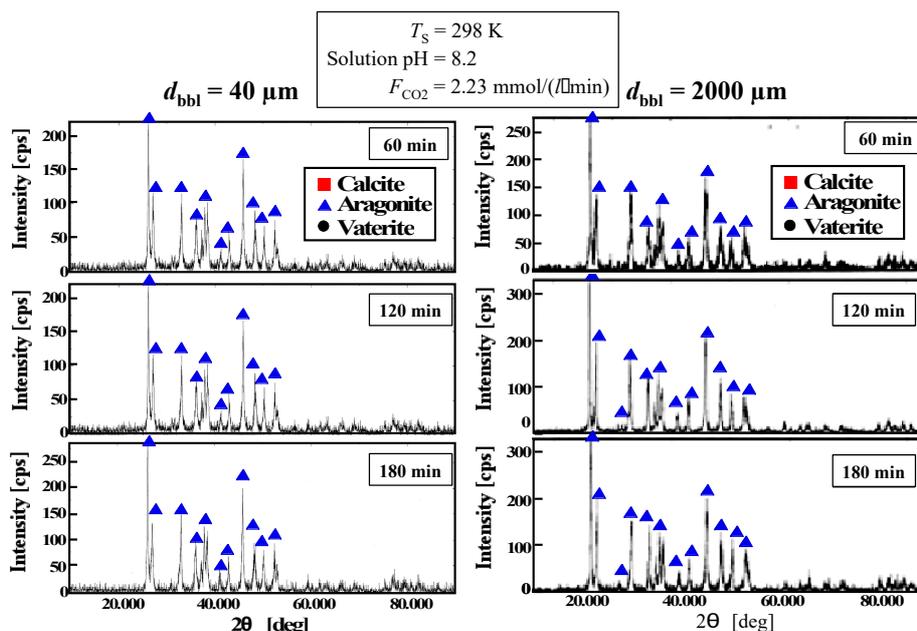


Fig. 2. Comparison of XRD pattern of solid products

および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の回折ピークは得られず、アラゴナイト型 CaCO_3 のピークのみが得られた。生成物収量の時間変化を Fig. 3 に示す。図中の破線は供給した CO_2 がすべて CaCO_3 に転換した場合の収量を表す。 d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$ では、 t が 22 min で CaCO_3 の生成が確認され、 d_{bbi} が $2,000 \mu\text{m}$ では 47 min の t が必要であった。また、気泡の微細化にともない CaCO_3 収量が増大することがわかる。これは、気泡の微細化による CO_2 物質移動量の増大および気泡の表面電位特性にともなう局所的なイオン濃度の増大に起因すると推察される。

ii) 平均気泡径が粒径分布に及ぼす影響

反応時間が 180 min において得られた CaCO_3 の粒径分布の比較を Fig. 4 に示す。 d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$ で得られた CaCO_3 の平均粒径 ($(d_p)_{\text{ave.}}$) は $14.1 \mu\text{m}$ であり、 d_{bbi} が $2,000 \mu\text{m}$ ($(d_p)_{\text{ave.}}$ が $26.3 \mu\text{m}$) に比べ減少した。微粒子の生成は、微細な気-液界面での局所的なイオン濃度の増大にともなう優先的な核発生に起因すると考えられる。また、分布幅を表す指標の一つとして、積算分布である Rosin-Rammler 分布の傾き (m) を算出した結果、 d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$ での m は 0.65 となり、 d_{bbi} が $2,000 \mu\text{m}$ での m (0.23) に比べ減少した。

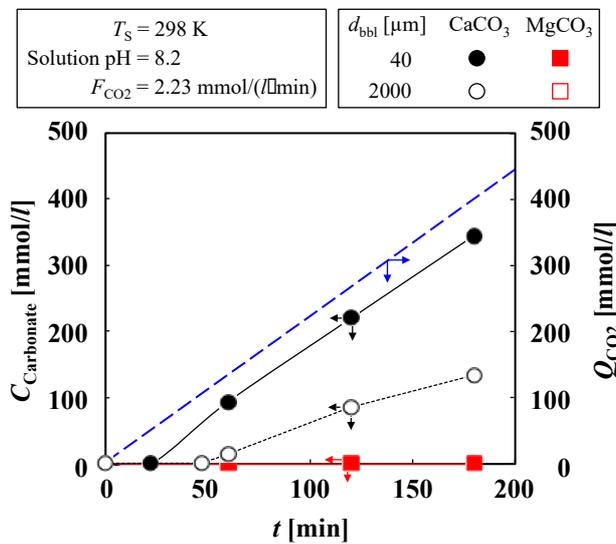


Fig. 3. Comparison of time changes in produced concentration of carbonates

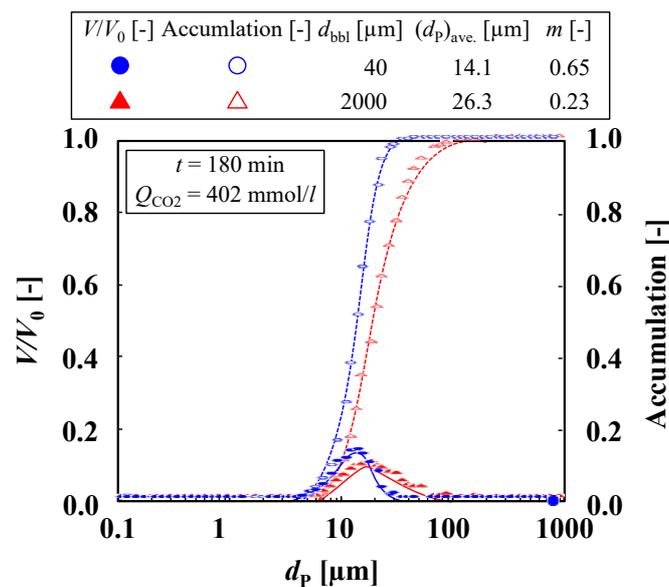


Fig. 4. Comparison of crystal size distribution of CaCO_3

3. 1. 2 CaCO₃を出発原料としたアパタイトの製造

CaCO₃懸濁液に H₃PO₄ および NaOH 水溶液を連続供給し、異なる T_sにおいて得られた沈殿生成物の XRD パターンを Fig. 5 に示す。いずれの T_sにおいても、Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂、残留 CaCO₃、および CaO に起因するピークが確認された。CaO の生成は CaCO₃ の焼成にともなう脱炭酸に起因すると考えられる。また、Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ のピーク強度の変化はわずかであったが、CaCO₃ および

CaO のピーク強度が T_s の増加にともない減少する傾向を示した。ここで、T_s と t が 90 min で得られた各生成物のカルシウム基準の収率 (Y_{Ca}) の相関を Fig. 6 に示す。Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ の収率は、T_s の増加にともない増大することがわかる。一方、残留 CaCO₃ の収率は T_s の増加にともない減少した。これは、T_s の増加にともなう CaCO₃ の溶解度の増加および Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ の生成速度の増加に起因すると考えられる。

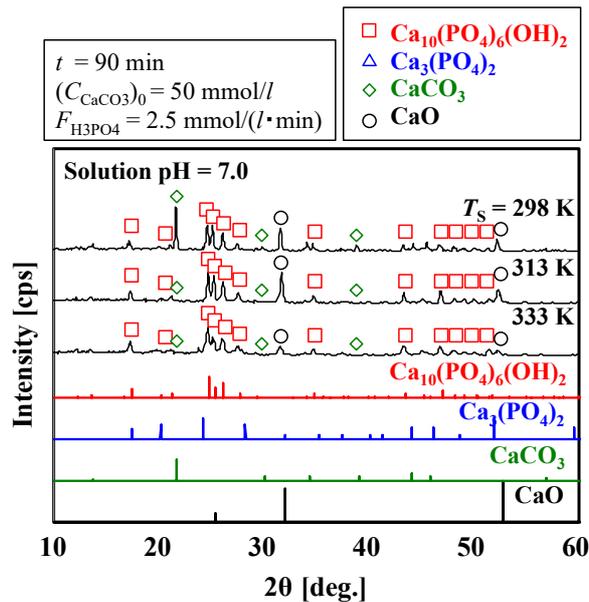


Fig. 5. Comparison of X-ray diffraction patterns of solid products

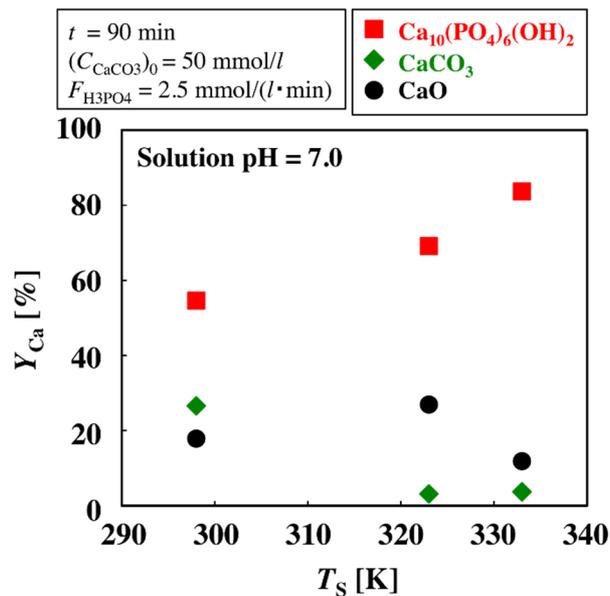


Fig. 6. Relation between reaction temperature and calcium yield of solid products

3. 2 脱 K 苦汁への CO₂ 微細気泡の導入による炭酸塩の反応晶析

3. 2. 1 平均気泡径が生成物収量に及ぼす影響

T_s が 298 K, F_{CO_2} が 11.9 mmol/(l·min) で脱 K 苦汁に d_{bb1} が 40 μm の CO₂ 微細気泡を供給した場合の固相生成物の XRD パターンの時間変化を Fig. 7 に示す。いずれの t_r においても, MgCO₃ および CaCO₃ の回折ピークは確認されず, CaMg(CO₃)₂ と NaCl の回折ピークが得られた。NaCl の生成は, NaCl と KCl がほぼ飽和である脱 K 苦汁への NaOH 水溶液の滴下による Na⁺ 濃度の増大に起因すると考えられる。また, 時間経過にともない CaMg(CO₃)₂ 中

の Mg/Ca 比の増大に起因する $2\theta = 29.4^\circ$ の回折ピークの移行⁽¹³⁾ が確認された。

生成物収量 W_i ($i = \text{dolomite, NaCl}$) の時間変化を Fig. 8 に示す。生成物収量は XRD のピーク面積比より算出した生成物選択率および固相生成重量より算出した。 d_{bb1} が 2,000 μm の CO₂ 気泡を供給した場合, t_r が 30 min において結晶核の生成が確認され, 120 min での W_{dolomite} は 18.6 g/l であった。一方, d_{bb1} が 40 μm の微細気泡では, 気泡供給と同時に結晶核が発生し, t_r が 120 min での W_{dolomite} は 168.9 g/l となった。

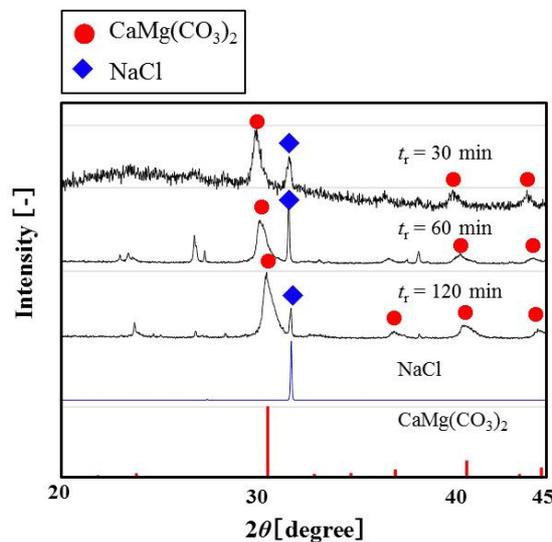


Fig. 7. Comparison of XRD pattern of solid products

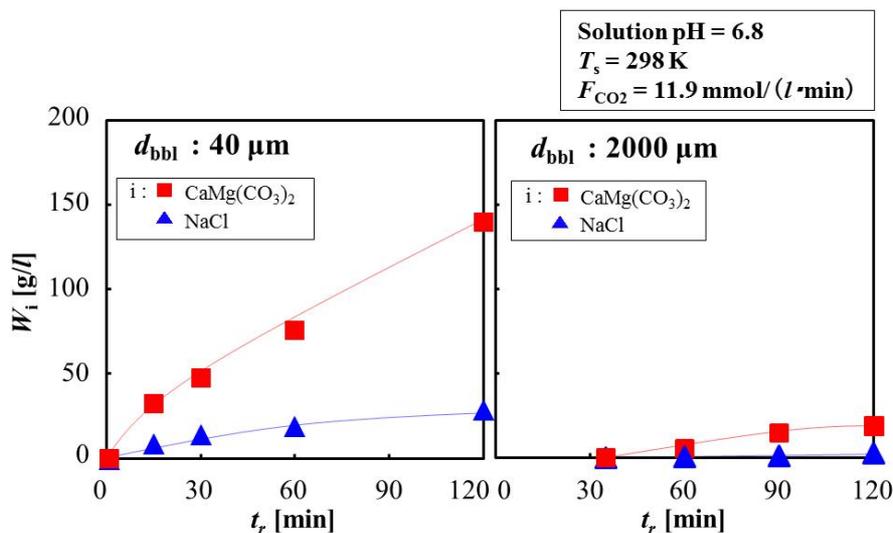


Fig. 8. Time change in product yield

3. 2. 2 平均気泡径がCaMg(CO₃)₂中のMg/Ca比に及ぼす影響

異なる d_{bb1} で生成した CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の時間変化を Fig. 9 に示す。CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比はカルサイト ($2\theta = 29.4^\circ$) から CaMg(CO₃)₂ ($2\theta = 30.7^\circ$) へのピークシフトにより算出した⁽¹³⁾。 d_{bb1} が 2,000 μm における Mg/Ca 比は t_r によらず 0.20 でほぼ一定であった。一方、 d_{bb1} を 40 μm に減少させた場合の Mg/Ca 比は t_r の増加に応じて直線的に増大し、120 min で 0.86 に達することがわかる。

上述の知見より、気泡の微細化にともなう核発生誘導期の短縮および W_{dolomite} と Mg/Ca 比の増大は、気-液界面

積の増大による CO₂ 物質移動の促進、および負の表面電位特性による気-液界面近傍での局所的な Mg²⁺、Ca²⁺ の濃縮に起因すると推察される。

3. 2. 3 平均気泡径を変化させた場合の CaMg(CO₃)₂ の SEM 観察の比較

反応時間が 120 min、 d_{bb1} が 40 μm において生成した CaMg(CO₃)₂ の SEM 写真を Fig.10 に示す。比較として、 d_{bb1} が 2,000 μm での結果も示す。 d_{bb1} が 2,000 μm では 20 μm 程度の凝集体が観察された。一方、 d_{bb1} を 40 μm まで減少させると凝集の程度が緩和され、平均粒径が 2 μm 程度の球状微粒子が得られることを確認した。

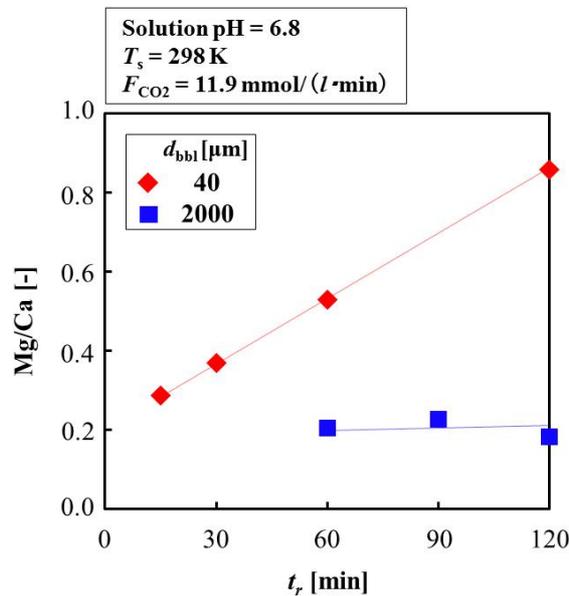


Fig. 9. Time change in Mg/Ca ratio of CaMg(CO₃)₂

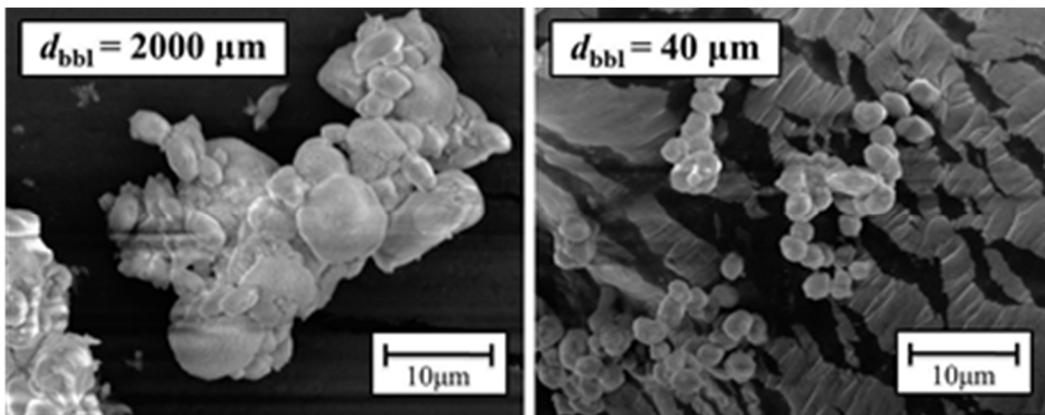


Fig. 10. Comparison of SEM observation of CaMg(CO₃)₂

4. 結 言

海水溶存 Ca・Mg の回収・高品位化法の確立を目的として、模擬濃縮海水への CO₂ 微細気泡の導入による CaCO₃ の製造、および得られた CaCO₃ へのリン酸および水酸化処理によるアパタイト類の製造プロセスについて検討を行った。以下の知見が得られた。

- 1) 模擬濃縮海水に CO₂ 気泡を供給した場合、MgCO₃ は生成せず、CaCO₃ のみ生成する。
- 2) CO₂ 気泡の微細化によりアラゴナイト型の CaCO₃ の生成効率が增加する。
- 3) 水溶液中に懸濁させた CaCO₃ は反応温度が 333 K および pH が 7 でのリン酸・水酸化処理によりハイドロキシアパタイトに効率的に転換される。

また、製塩実苦汁から KCl を回収した後の脱 K 苦汁を利用した炭酸塩の晶析現象において、供給する CO₂ 気泡の微細化効果について検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 脱 K 苦汁への CO₂ 気泡の供給によりドロマイトが析出する。
- 2) CO₂ 気泡の微細化により核発生誘導期の短縮およびドロマイト収量が增大する。
- 3) CO₂ 気泡の微細化によりドロマイトの Mg/Ca 比の増加および微粒化が図れる。

5. 参考文献

- 1) H. Wen-Yi, S. Tzer-Shin, *Ceram Eng. Sci. Proc.*, **25**(4), pp.515-521 (2004)
- 2) 松田伸一, 池上隆康, 小浜弘之, 石膏と石灰, **202**, pp.142-151 (1986)
- 3) 日本海水学会・ソルトサイエンス研究財団共編, "海水の科学と工業", 東海大学出版会 (1994)
- 4) 柘植秀樹, 谷川貴信, 榊原正登, 日本海水学会誌, **50** (2), pp.58-63 (1996)
- 5) Z. Zhang, J. Zhang, Q. Zhang, J. Chen, Z. Liu, X. Liang, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth Des.*, **7** (2), pp.337-342 (2007)
- 6) 中村耕三, 宮本潤哉, 中村剛, 日本海水学会誌, **65**(5), pp. 289-293 (2011)
- 7) 上田裕清, 新田邦之, 中嶋卓也, 広浜陽一, 笠原英充, 花崎実, 源吉嗣郎, 無機マテリアル, **5**(272), pp.28-35 (1998)
- 8) M. Matsumoto, T. Fukunaga, M. Suzuki, K. Onoe, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **64**(1), pp.11-18 (2010)
- 9) M. Matsumoto, T. Fukunaga, K. Onoe, *J. Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, pp. 1624-1630 (2010)
- 10) 松本真和, 砂 真理, 尾上 薫, 日本海水学会誌, **58** (5), pp.475-486 (2004)
- 11) 尾上 薫, 松本真和, 秋谷鷹二, 日本海水学会誌, **56** (5), pp.357-361 (2002)
- 12) 正岡功士, 加留部智彦, 中村彰夫, 日本海水学会誌, **62**(2), pp.104-111 (2008)
- 13) 満塩博美, 高知大学学術研究報告, 自然科学, **32** , pp.327-334 (1983)

Recovery and Upgrading of Calcium and Magnesium from Brine Solution –Synthesis of Carbonate and Hydroxyl Apatite–

Masakazu MATSUMOTO¹, Yuko TSUCHIYA¹, Hiroaki TAKAHARI², Yoshinari WADA²,
Kaoru ONOE²

¹Nihon University, ²Chiba Institute of Technology

Summary

In order to build up a utilization system of seawater resources based on the desalination and salt production process and to prevent scaling in reverse osmosis and electro dialysis units, a recovery and upgrading method for calcium (Ca) and magnesium (Mg) from the discharge concentrated brine of salt manufactory in Japan was studied. From the viewpoint of solubility of salts, the synthesis of carbonate by reactive crystallization between the dissolved Ca^{2+} and Mg^{2+} in concentrated brine and carbon dioxide (CO_2) can be considered as an effective separation/recovery method. As a solid products, calcium carbonate (CaCO_3), magnesium carbonate (MgCO_3), and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), which is double salt of CaCO_3 and MgCO_3 , are expected to crystallize. Moreover, the obtained CaCO_3 is able to upgrade to hydroxyl apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) by treatment of phosphoric acid and hydroxide.

In this paper, the synthesis of CaCO_3 by reactive crystallization between the dissolved Ca^{2+} in the brine solution and CO_2 bubbles and the conversion from obtained CaCO_3 to $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ were examined. When CO_2 bubbles were continuously supplied to the brine solution, only CaCO_3 was crystallized, and the product yield of metastable aragonite CaCO_3 increased by minimizing bubble diameter. Furthermore, the suspended CaCO_3 particles in the solution were converted efficiently to $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$ by treatment of phosphoric acid and hydroxide at reaction temperature of 333 K and pH of 7.0.

In addition, CO_2 fine-bubbles with an average bubble diameter of 40 μm were supplied to the concentrated brine coming from salt manufacture discharge using self-supporting bubble generator and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) was crystallized. The results indicated that the minimizing bubble diameter accelerated remarkably the crystallization of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ fine particles with higher Mg/Ca ratio and reduced t_r necessary for the achievement of Mg/Ca ratio of 1.0.