

## 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 —CO<sub>2</sub> 微細気泡を用いた CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶品質制御—

松本 真和<sup>1</sup>, 土屋 侑子<sup>1</sup>, 和田 善成<sup>2</sup>, 尾上 薫<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 日本大学生産工学部, <sup>2</sup> 千葉工業大学工学部

**概要** 製塩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, 高品位化について検討を行った。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 (CO<sub>2</sub>) 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 (CaCO<sub>3</sub>)、炭酸マグネシウム (MgCO<sub>3</sub>)、および CaCO<sub>3</sub> と MgCO<sub>3</sub> の複塩であるドロマイト (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) が想定される。特に CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> は、工業原料に加え、食品用添加物、排煙脱硫剤、肥料等に幅広く用いられている。用途に応じて任意の結晶品質 (Mg/Ca 比および粒径など) を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を製塩苦汁から製造できれば、溶存 Ca・Mg 資源の高品位化を図れる可能性がある。

本研究では、局所的なイオン濃縮場を創成できる微細気泡の気-液界面を結晶核化が進行する新規な晶析場として用い、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶品質制御を行った。製塩プロセスより得られる脱 K 苦汁に自吸式または分散式気泡発生装置を用いて CO<sub>2</sub> 気泡を 120 min 連続供給し、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を反応晶析させた。操作因子として、CO<sub>2</sub> 気泡の平均径  $d_{bbi}$ 、反応温度  $T_s$  および CO<sub>2</sub> モル供給速度  $F_{CO_2}$  を変化させた結果、以下の知見が得られた。

- 1)  $T_s$  が 298 K,  $F_{CO_2}$  が 11.9 mmol/(l・min) で一定の条件下では、CO<sub>2</sub> 気泡の微細化にともなう CO<sub>2</sub> ガス吸収の促進および気泡の表面電位特性により、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の収量および Mg/Ca 比は直線的に増加し、得られる CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が微粒化する。
- 2)  $T_s$  が 298 K 一定下において  $d_{bbi}$  が 40 μm の CO<sub>2</sub> 微細気泡を供給した場合、 $F_{CO_2}$  を 23.8 mmol/(l・min) まで増加させることで CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中の Mg/Ca 比が 1.0 に達する。
- 3)  $T_s$  が 298-313 K の範囲では、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 中の Mg/Ca 比および核発生誘導期の  $T_s$  に対する依存性は、 $F_{CO_2}$  に比べ些少である。
- 4) 本実験条件下では、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の核発生速度と Mg/Ca 比の増加速度が正の相関を示す。

### 1. 緒言

海水は、地球規模で最も巨大な貯蔵庫といっても過言ではないぐらいの多量のイオン成分を含んでおり<sup>1)</sup>、特に、資源に乏しく、海に囲まれている我が国において海水中のイオン成分を資源として利用することができれば非常に有益である。実用化されている主な海水利用プロセスとしては淡水化と製塩が挙げられる。淡水化では海水中的の水を逆浸透 (RO) によって分離回収し、濃縮海水を排出している。また、製塩では海水中の塩分を電気透析 (ED) で濃

縮後、蒸発晶析によって回収し、ED において脱塩海水を排出している。したがって、淡水化および製塩プロセスの組み合わせを指向すれば、各々の産業において効率的なプロセスを構築できると考えられる。さらに、淡水化・製塩ハイブリッドプロセスにおける排海水中の有用成分の濃縮を図れば、海水資源利用の可能性も高まる。しかし、淡水化・製塩ハイブリッドプロセスでの海水資源利用を指向し、カルシウム (Ca)、マグネシウム (Mg) 等の成分濃度を増大させると、RO および ED においてこれまで以上にスケ

ーリングを起こす可能性がある。

そこで著者らは、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、高品位化について検討を行った<sup>2-8)</sup>。海水または濃縮海水中の溶存 Ca の効果的な分離・回収法としては、溶解度の観点から二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) との反応晶析によって炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>) を生成させる手法が考えられる。溶存 Mg は、海水または濃縮海水の pH 制御によって水酸化マグネシウム (Mg(OH)<sub>2</sub>) として回収する手法、および脱 Ca 海水・濃縮海水への CO<sub>2</sub> 供給によって炭酸マグネシウム (MgCO<sub>3</sub>) として回収する手法が考えられる。また、溶存 Ca と Mg の両者と CO<sub>2</sub> との反応晶析により、CaCO<sub>3</sub> と MgCO<sub>3</sub> の複塩であるドロマイト (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) の生成も期待できる。ドロマイトは、鉄鋼精製用材やガラス・セラミックス用フィルタ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用いられており、ドロマイトに含まれる Ca と Mg の組成比は、2:1~3:1 の場合には食品用添加物として、1:1 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 の組成比の制御が必要となる<sup>9-12)</sup>。そのため、苦汁から任意の結晶品質 (Mg/Ca 比、粒径など) を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を製造できれば、溶存 Ca・Mg 資源の高品位化を図れる可能性がある。

これまでに、製塩プロセスにおける食塩製造工程の後段で排出される実苦汁を用いて、CO<sub>2</sub> 微細気泡の導入により溶存 Ca および Mg を各炭酸塩として回収する検討を行った結果、反応温度  $T_s$  が 298 K および CO<sub>2</sub> モル供給速度  $F_{CO_2}$  が 11.9 mmol/(l·min) で一定の条件下において CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> が生成することを確認している<sup>6-8)</sup>。そこで本研究では、新たな海水溶存 Ca・Mg の分離・回収および高品位化手法の確立を目指し、局所的なイオン濃縮場を創成できる微細気泡の気-液界面を結晶核化が進行する新規な晶析場として用い、製塩苦汁から任意の Mg/Ca 比および粒径を有する CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を製造するための操作条件の選定を行った。本稿では、CO<sub>2</sub> 気泡の平均径  $d_{bbl}$ 、 $T_s$  および  $F_{CO_2}$  の影響について述べる。

## 2. 実験装置および方法

### 2.1 製塩苦汁

製塩苦汁は、製塩企業より提供を受けた脱 K 苦汁を用いた。NaCl の蒸発晶析後に排出された苦汁から冷却晶析法により KCl を分離回収した後の苦汁である。脱 K 苦汁中の主要成分濃度は、MgCl<sub>2</sub>、NaCl、CaCl<sub>2</sub> がそれぞれ 1.8, 1.2, 0.5 mol/l である。

### 2.2 実験装置

Fig. 1 に分散式および自吸式気泡発生装置を組み込んだ半回分式反応晶析装置の概要を示す。

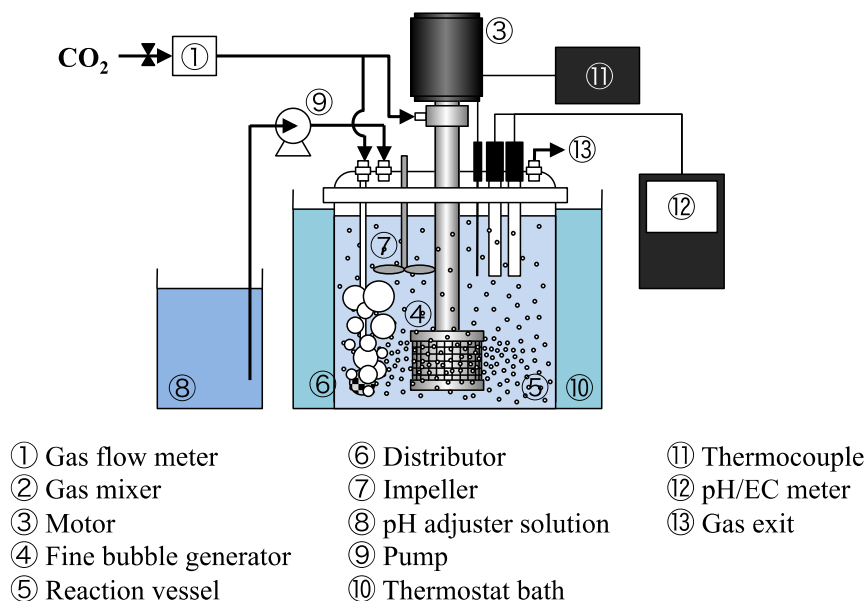


Fig. 1. Semi-batch type crystallization apparatus equipped with CO<sub>2</sub> bubble generator

$d_{bb1}$ が40  $\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2$ 微細気泡はモーターの回転(1,500  $\text{min}^{-1}$ )によってインペラー背面に生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置<sup>13)</sup>を用いて発生させた。 $F_{\text{CO}_2}$ は1.49-23.8  $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$ の範囲で変化させた。また、 $d_{bb1}$ が300または2,000  $\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2$ 気泡は、5-10  $\mu\text{m}$ または100-120  $\mu\text{m}$ の散気板孔径を有する分散式装置で発生させた。その際、攪拌速度は800  $\text{min}^{-1}$ 、 $F_{\text{CO}_2}$ は8.93-23.8  $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$ に設定した。 $d_{bb1}$ の測定はデジタルマイクロスコープ(VH-5000, Keyence, Co., Japan)またはレーザー回折・散乱式気泡径分布測定装置(LA-920, Horiba, Ltd., Japan)を用いて行った。

### 2.3 実験操作

水溶液pHが6.8の条件下で脱K苦汁に $d_{bb1}$ が40, 300, または2,000  $\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2$ 気泡を連続供給し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を反応晶析させた。反応時間 $t_r$ は120 min以内とし、 $T_S$ を293-313 Kの範囲で変化させた。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。固相生成物はXRD(RINT2100: Rigaku Co., Japan)により同定し、選択率はXRDのピーク強度比より決定した。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比はカルサイト( $2\theta = 29.4^\circ$ )から $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ( $2\theta = 30.7^\circ$ )へのピークシフトより算出した<sup>14-16)</sup>。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 気泡の微細化が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析に及ぼす影響

脱K苦汁に $d_{bb1}$ の異なる $\text{CO}_2$ 気泡を $F_{\text{CO}_2}$ が11.9  $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$ で連続供給した場合における固相生成物のXRDパターンの比較をFig. 2に示す。

いずれの $d_{bb1}$ においても $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ およびNaClの生成が確認された。NaClの生成は、NaClおよびKClがほぼ飽和である脱K苦汁へのNaOHの滴下による $\text{Na}^+$ 濃度の増大に起因すると考えられる。また $d_{bb1}$ が40  $\mu\text{m}$ では、時間経過にともない $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の増大に起因する $2\theta = 29.4^\circ$ の回折ピーク((104)面)の移行が確認された。生成物収量 $W_i$ ( $i = \text{dolomite, NaCl}$ )および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の時間変化をそれぞれFig. 3, 4に示す。核発生誘導期 $t_{\text{ind}}$ は $d_{bb1}$ の減少に応じて短縮した。 $W_{\text{dolomite}}$ は $d_{bb1}$ によらず $t_r$ の増加にともない増加し、いずれの $t_r$ においても $W_{\text{dolomite}}$ およびMg/Ca比は $d_{bb1}$ の減少にともない顕著に増大した。また、 $d_{bb1}$ が2,000  $\mu\text{m}$ ではいずれの $t$ においてもMg/Ca比は0.20でほぼ一定であったのに対し、 $d_{bb1}$ が40  $\mu\text{m}$ ではMg/Ca比が直線的に増大し、120 minで0.86に達することが明らかとなった。

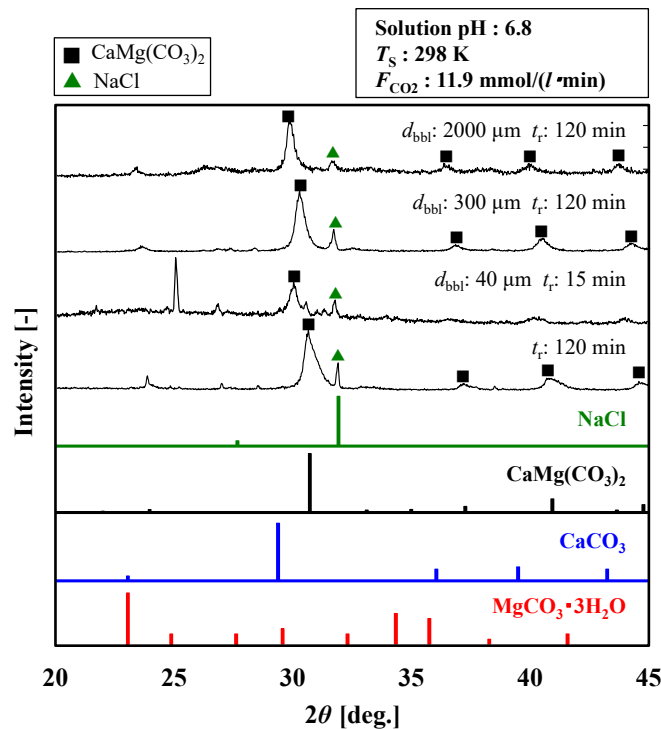


Fig. 2. Comparison of XRD pattern of solid products in various  $d_{bb1}$  values

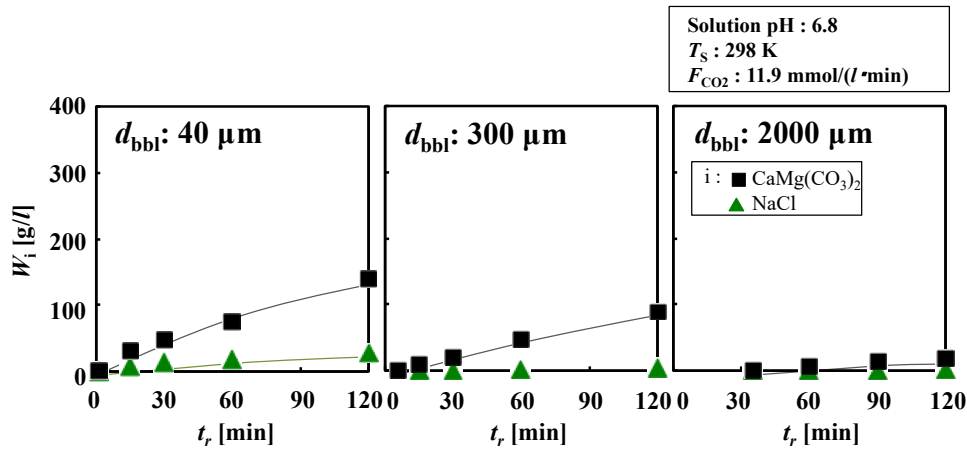


Fig. 3. Time changes in  $W_i$

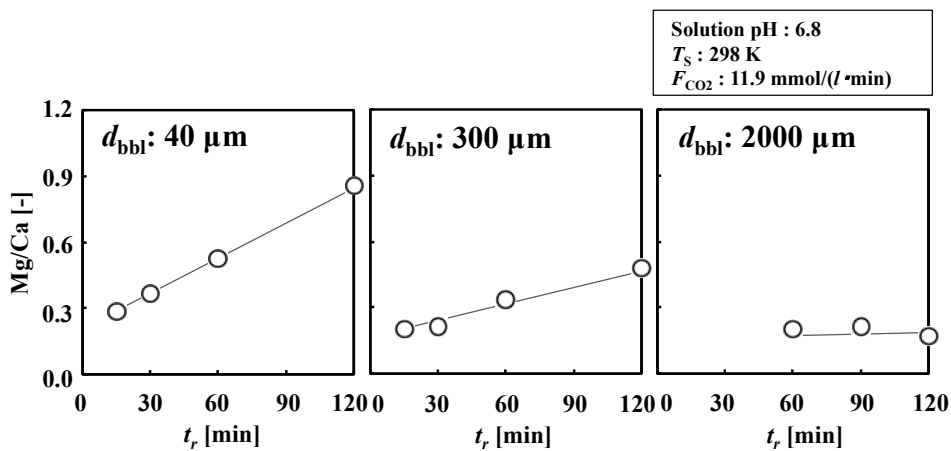


Fig. 4. Time changes in Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

これは、気泡の微細化にともなう気-液界面積の増大による  $\text{CO}_2$  物質移動の促進、および負の表面電位特性に起因すると推察される。一般に、 $d_{bb1}$  が  $10 \mu\text{m}$  の気泡の単位気相体積基準の表面積を算出すると、 $1,000 \mu\text{m}$  の気泡に比べ 100 倍に拡大する。さらに、Young-Laplace 式より、 $10 \mu\text{m}$  の気泡の内部圧力は気泡周囲に対し  $2.9 \times 10^4 \text{ Pa}$  増加することがわかる。その際、気相側の物質移動抵抗がほぼ無視できると仮定した場合には、気泡の単位時間基準の液相への物質移動量は  $d_{bb1}$  を  $1,000 \mu\text{m}$  から  $10 \mu\text{m}$  まで減少させることで  $6 \times 10^4$  倍に増大する。また、水中における  $10 \mu\text{m}$  の気泡の浮上速度は  $1,000 \mu\text{m}$  の気泡の  $1.7 \times 10^3$  分の 1 まで減少し、単位浮上距離基準の物質移動量が  $1.0 \times 10^8$  倍まで増加する<sup>17)</sup>。また、気-液界面の相互作用について検討するため、溶解性の低い  $\text{N}_2$  ガスの微細気泡をイオン交換水、 $0.1 \text{ mol/l-CaCl}_2$  水溶液、または  $0.1 \text{ mol/l-MgCl}_2$  水溶液に供給し、気泡の表面電位とみな

せるゼータ電位を測定した。その結果、 $d_{bb1}$  が  $10\text{-}30 \mu\text{m}$  の微細気泡はイオン交換水中で  $-50$  から  $-80 \text{ mV}$  の電位を有し、 $0.1 \text{ mol/l-CaCl}_2$  水溶液または  $\text{MgCl}_2$  水溶液のゼータ電位は  $0 \text{ mV}$  に近づくことがわかる。また、 $0.5 \text{ mol/l-NaCl}$  水溶液系におけるゼータ電位の測定結果<sup>18, 19)</sup>からは、 $d_{bb1}$  が  $5\text{-}20 \mu\text{m}$  の微細気泡は  $0$  から  $-35 \text{ mV}$  の表面電位を有し、ゼータ電位の絶対値は  $\text{NaCl}$  濃度の増大にともない減少することが明らかになっている。これより、 $d_{bb1}$  が  $40 \mu\text{m}$  の  $\text{CO}_2$  微細気泡を供給する条件下での  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg/Ca 比の増大は、気-液界面近傍での  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  の濃縮および  $\text{CO}_2$  物質移動量の増大による高い過溶解度積の達成に起因するものと考えられる。

Fig. 5 に  $d_{bb1}$  が  $40$  または  $2,000 \mu\text{m}$ 、 $t_r$  が  $120 \text{ min}$  で得られた  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の SEM 観察の比較を示す。 $d_{bb1}$  が  $2,000 \mu\text{m}$  では  $20 \mu\text{m}$  程度の凝集体が観察された。一方、 $d_{bb1}$  を  $40 \mu\text{m}$  まで減少させると凝集の程度が緩和され、平均粒

径が 2  $\mu\text{m}$  程度の球状微粒子が得られることを確認した。  
 $\text{CaCO}_3$  の結晶化に対する速度論的検討によれば、結晶成長に比べ核発生への過飽和の寄与が支配的であることから、高い過飽和条件下では微粒子が得やすくなることがわかっている<sup>20, 21)</sup>。さらに、久保田ら<sup>22)</sup>は結晶成長に対して核化速度が相対的に抑制されている場合の  $\text{BaCO}_3$  の過溶解度積と核化および成長速度の関係を検討している。その結果、過溶解度積の増大に応じて平均粒径が増大する知見を得ている。これより、微細な気-液界面での局所的な過溶解度積の増大にともなう核発生の促進により  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の微粒化が図れることが示唆された。

### 3. 2 微細気泡を用いた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析における $\text{CO}_2$ モル供給速度および反応温度の影響

#### 3. 2. 1 $\text{CO}_2$ モル供給速度が $\text{Mg}/\text{Ca}$ 比および核発生誘導期に及ぼす影響

$T_s$  が 298 K,  $t_r$  が 60 min における  $F_{\text{CO}_2}$  と  $W_i$  および  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比,  $t_{\text{ind}}$  の関係を Fig. 6 に示す。 $F_{\text{CO}_2}$  が 1.49  $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$  では  $t_r$  が 36 min において結晶核の生成が確認され,  $t_{\text{ind}}$  は  $F_{\text{CO}_2}$  の増大にともない減少する傾向を示した。また,  $F_{\text{CO}_2}$  の増大は  $W_{\text{dolomite}}$  および  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比の増大を引き起こし,  $F_{\text{CO}_2}$  が 23.8  $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$  での  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比は 1.0 に達することがわかる。大森ら<sup>14)</sup>および藤村ら<sup>23)</sup>は,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液を  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  溶液に連続的に滴下する系で  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を合成し,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  濃度が  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比に及ぼす影響について検討している。その結果, バルク中の  $\text{CO}_3^{2-}$  濃度の増大にともなう過溶解度積の増大が, 高い  $\text{Mg}/\text{Ca}$  比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の生成を促進することを明らかにした。また Tai ら<sup>24)</sup>および Chien ら<sup>25)</sup>は, バルク中の過溶解度積と  $\text{CaCl}_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液中で

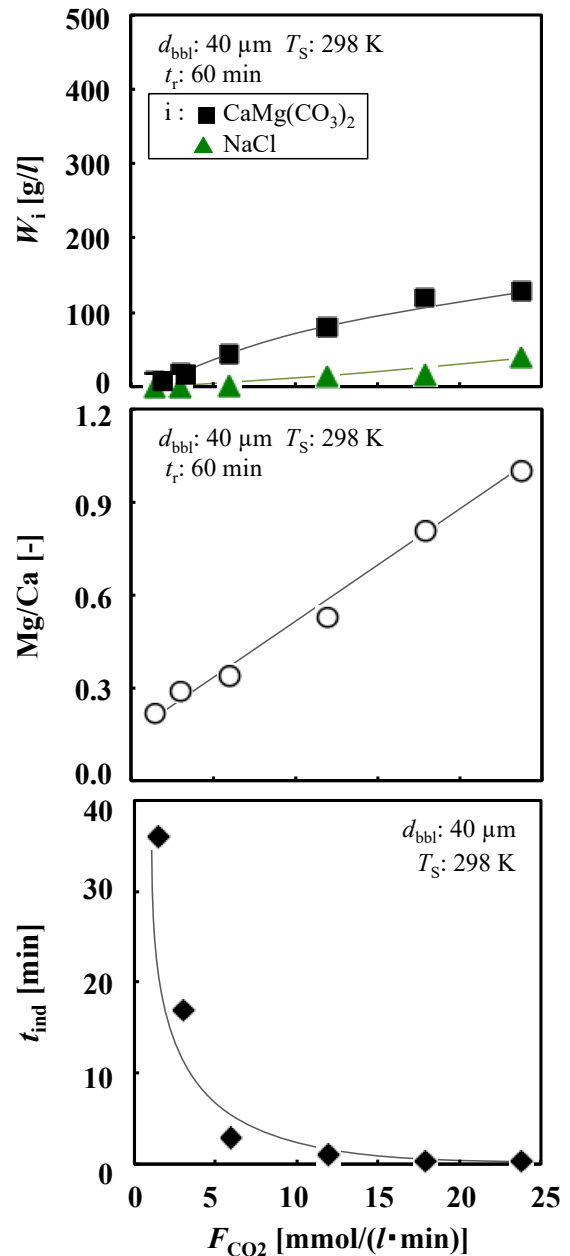


Fig. 6. Effects of  $F_{\text{CO}_2}$  on  $W_i$ ,  $\text{Mg}/\text{Ca}$  ratio, and  $t_{\text{ind}}$

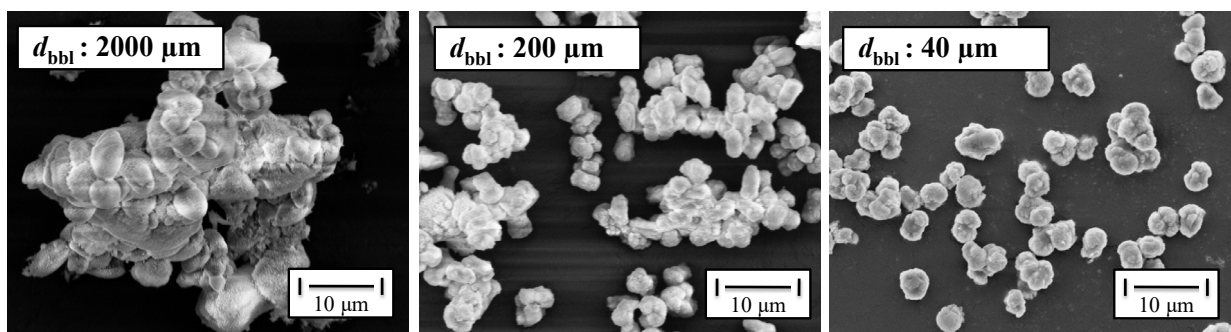


Fig. 5. SEM observation of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  crystallized

の  $\text{CaCO}_3$  の核発生速度の関係について検討を行い、バルク中の過溶解度積の増大にともない核発生誘導期が短縮する知見を得ている。これらの結果と比較すると、バルク溶液全体の過溶解度積が低い場合でも気-液界面に生じる局所的な高過飽和場により 1.0 の Mg/Ca 比を達成することが示唆された。さらに、 $T_s$  が 373 K 以下の  $\text{CaCO}_3$  懸濁系では、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  が  $\text{CaCO}_3$  中の  $\text{Ca}^{2+}$  の置換によって生成することを Usdowski ら<sup>11, 12)</sup> が明らかにしている。また大森ら<sup>14)</sup> は、 $T_s$  が 296 K において 0.9-1.0 の Mg/Ca 比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の生成には高い  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  濃度および 96 h の反応時間が必要であることを報告している。これより、微細気泡を導入した系での  $F_{\text{CO}_2}$  の増大は、高い Mg/Ca 比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の生成に有効であることがわかる。

### 3. 2. 2 反応温度が Mg/Ca 比および核発生誘導期に及ぼす影響

一般に、炭酸塩の溶解度は温度の増大にともない減少することが知られている。バルク中の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の過溶解度積を変化させるために、 $d_{\text{bbi}}$  が 40  $\mu\text{m}$ 、 $F_{\text{CO}_2}$  が 11.9  $\text{mmol}/(\text{l}\cdot\text{min})$  において  $T_s$  を 293-313 K で変化させた。 $t_r$  が 60 min での  $W_i$  および Mg/Ca 比、 $t_{\text{ind}}$  を  $T_s$  で整理した結果を Fig. 7 に示す。 $W_{\text{dolomite}}$  および  $t_{\text{ind}}$  は  $T_s$  によらずほぼ一定であった。これは、 $T_s$  の増加によって  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の溶解度だけでなく  $\text{CO}_2$  物質移動量が減少したこと起因すると考えられる。また、Mg/Ca 比は  $T_s$  によりわずかに増大した。Glover ら<sup>26)</sup> は  $T_s$  が 298-313 K の条件下において  $\text{CaCl}_2$  および  $\text{MgCl}_2$  水溶液に  $\text{NaHCO}_3$  水溶液を滴下することで  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を反応晶析させた。その結果、 $T_s$  の増大が 1.0 の Mg/Ca 比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の生成を促進し、313 K での  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の Mg モル分率は 298 K に対し 1.2 倍に増大する知見を得ている。

上述の結果より、 $W_{\text{dolomite}}$ 、Mg/Ca 比、および  $t_{\text{ind}}$  に対する  $T_s$  の依存性は、 $F_{\text{CO}_2}$  に比べ些少であることを確認した。

### 3. 3 気-液-固系での $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析指標の検討

Fig. 8 に  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の核発生速度  $\ln r_{\text{nuc}}$  と Mg/Ca 比の増加速度  $\ln r_{\text{Mg/Ca}}$  の関係を示す。 $r_{\text{nuc}}$  は  $t_{\text{ind}}$  の逆数より、 $r_{\text{Mg/Ca}}$  は Mg/Ca 比の時間変化の傾きより算出した。図より、本実験条件下では、 $r_{\text{nuc}}$  と  $r_{\text{Mg/Ca}}$  が正の相関を示すことがわかる。

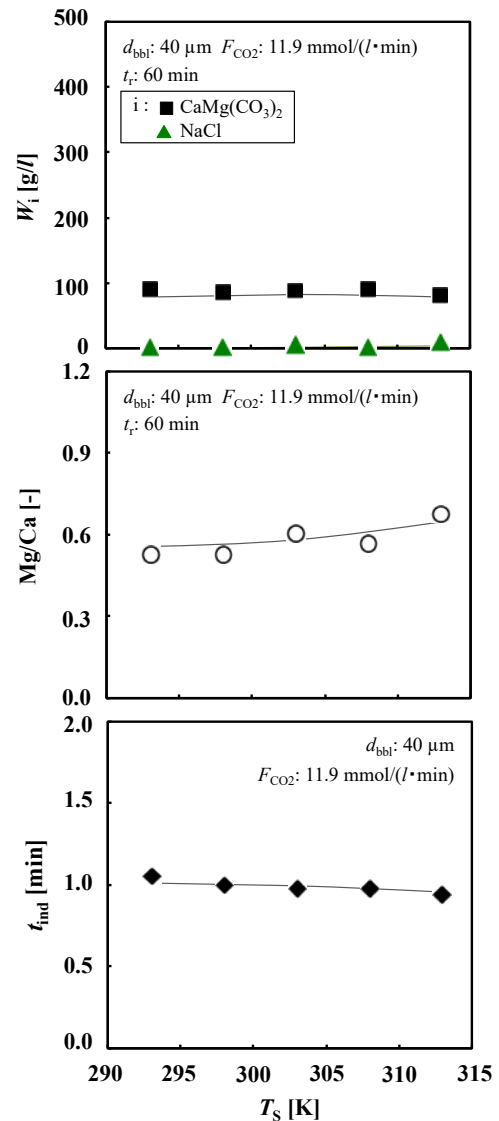


Fig. 7. Effects of  $T_s$  on  $W_i$ , Mg/Ca ratio, and  $t_{\text{ind}}$

一般に、バルク中の  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の高い過溶解度積は  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の Mg/Ca 比の増大を引き起こす<sup>16, 23)</sup>。柘植ら<sup>27)</sup> は生成した  $\text{CaCO}_3$  の粒径からバルク中の過溶解度積が核発生に及ぼす影響について検討している。気-液-固系では、気相は気泡として分散し、液相中の気-液界面近傍における局所的な高過飽和場では容易に核発生が起こる。一方で、液-液-固系では、バルク中の過溶解度積が均一であるため、核発生に対し結晶成長が支配的となる。これより、気-液界面近傍における局所的な過溶解度積の増大によって核発生の促進が可能である微細気泡の導入は、1.0 の Mg/Ca 比を有する  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  微粒子の収率向上に有効であることを明らかにした。

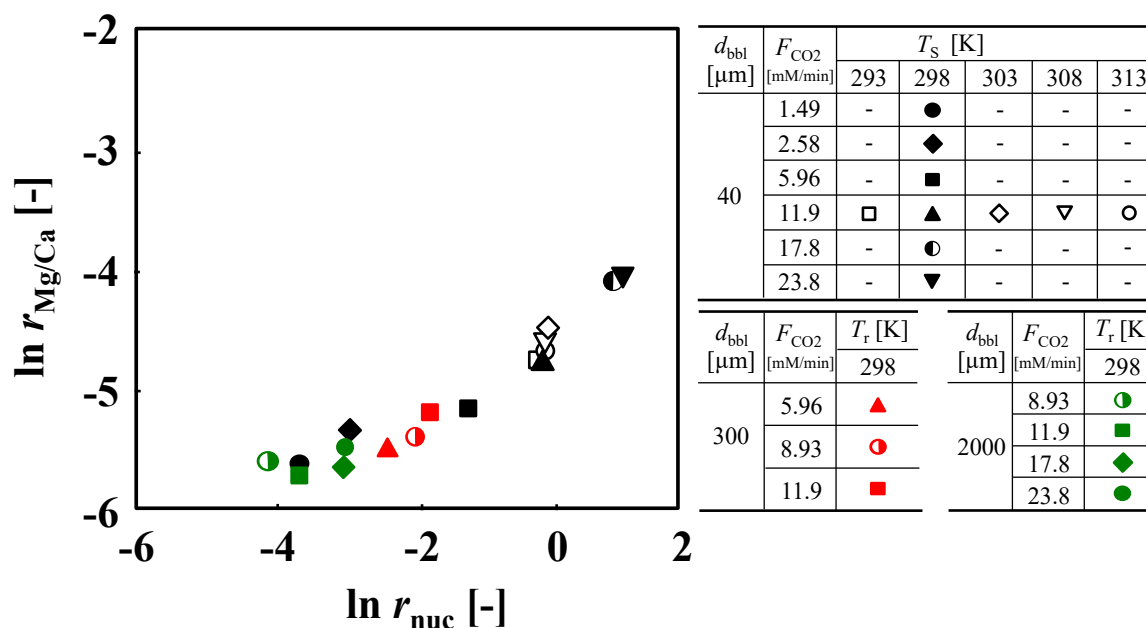


Fig. 8. Relation between  $r_{\text{nuc}}$  and  $r_{\text{Mg/Ca}}$

#### 4. 結言

本研究では、局所的なイオン濃縮場を創成できる微細気泡の気-液界面を結晶核化が進行する新規な晶析場として用い、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の結晶品質制御を行った。製塩プロセスより得られる脱 K 苦汁に自吸式または分散式気泡発生装置を用いて  $\text{CO}_2$  気泡を 120 min 連続供給し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  を反応晶析させた。操作因子として、 $\text{CO}_2$  気泡の平均径  $d_{\text{bbl}}$ 、反応温度  $T_s$  および  $\text{CO}_2$  モル供給速度  $F_{\text{CO}_2}$  を変化させた結果、以下の知見を得た。

- 1)  $T_s$  が 298 K、 $F_{\text{CO}_2}$  が 11.9 mmol/(l·min) で一定の条件下では、 $\text{CO}_2$  気泡の微細化にともなう  $\text{CO}_2$  ガス吸収の促進および気泡の表面電位特性により、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の収量および Mg/Ca 比は直線的に増加し、得られる  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  が微粒化する。
- 2)  $T_s$  が 298 K 一定下において  $d_{\text{bbl}}$  が 40  $\mu\text{m}$  の  $\text{CO}_2$  微細気泡を供給した場合、 $F_{\text{CO}_2}$  を 23.8 mmol/(l·min) まで増加させることで  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の Mg/Ca 比が 1.0 に達する。
- 3)  $T_s$  が 298-313 K の範囲では、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  中の Mg/Ca 比および核発生誘導期の  $T_s$  に対する依存性は、 $F_{\text{CO}_2}$  に比べ些少である。
- 4) 本実験条件下では、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  の核発生速度と Mg/Ca 比の増加速度が正の相関を示す。

#### 5. 参考文献

- 1) 菅野昌義, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **39**(4), pp.240-251 (1985)
- 2) 尾上 薫, 和田善成, 松本真和, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 1 理工学 農学・生物学編, **2011**, pp.9-17 (2013)
- 3) 松本真和, 尾上 薫, 和田善成, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 1 理工学 農学・生物学編, **2012**, pp.9-16 (2014)
- 4) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, **68**(6), pp.323-329 (2014)
- 5) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, **69**(4), pp.262-269 (2015)
- 6) 松本真和, 土屋侑子, 高張宏明, 和田善成, 尾上 薫, ソルト・サイエンス研究財団助成研究報告集 1 理工学 農学・生物学編, **2015**, pp.211-219 (2017)
- 7) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe and M. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, **469**, pp.36-41 (2016)
- 8) Y. Tsuchiya, Y. Wada, K. Masaoka, M. Okada, T. Sato, T. Hiaki, K. Onoe and M. Matsumoto, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71**(2), pp.103-109 (2017)
- 9) E. Alvarado, L.M. Torres-Martinez, A.F. Fuentes and P. Quintana, *Polyhedron*, **19**(22-23), pp.2345-2351 (2000)

- 10) A.N. Copp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, p.135 (1996)
- 11) E. Usdowski, *Naturwissenschaften*, **76**, pp.374-375 (1989)
- 12) E. Usdowski, *Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists, Oxford*, pp.345-360 (1994)
- 13) M. Matsumoto, T. Fukunaga and K. Onoe, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, pp.1624-1630 (2010)
- 14) T. Oomiri and Y. Kitano, *Geochem. J.*, **21**, pp.59-65 (1987)
- 15) J. R. Goldsmith and D. L. Graf, *Am. Mineralog.*, **43**, pp.84-101 (1958)
- 16) J. R. Goldsmith and O. I. Joensuu, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **7**, pp.212-230 (1955)
- 17) H. Tsuge (Ed.), *Micro- and Nanobubbles, Pan Stanford Publishing*, Singapore (2014)
- 18) Y. Wada, M. Matsumoto and K. Onoe, *J. Cryst. Growth*, **448**, 76-81 (2016)
- 19) M. Takahashi, *J. Phys. Chem. B*, **109** pp.21858-21864 (2005)
- 20) J. Garside and M. B. Shah, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, **19** pp.509-514 (1980)
- 21) L. D. Swinney, J.D. Stevens and R.W. Peters, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **21** pp.31-36 (1982)
- 22) N. Kubota, T. Sekimoto and K. Shimizu, *J. Cryst. Growth*, **102** pp.434-440 (1990)
- 23) H. Fujimura, T. Oomori, S. Kochi, T.A. Prolla and S. Someya, *Food Chem.*, **99** pp.15-18 (2006)
- 24) C.Y. Tai and W.C. Chien, *J. Cryst. Growth*, **237**, pp.2142-2147 (2002)
- 25) W.C. Chein, C.C. Lee and C.Y. Tai, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **46** pp.6435-6450 (2007)
- 26) E.D. Glover and R.F. Sippel, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**, pp.603-613 (1967)
- 27) Y. Kotaki and H. Tsuge, *Can. J. Chem. Eng.*, **68**, pp.435-442 (1990)



## Recovery and Upgrading of Calcium and Magnesium from Concentrated Brine -Control of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ Crystal Properties Using $\text{CO}_2$ Fine Bubbles-

Masakazu MATSUMOTO<sup>1</sup>, Yuko TSUCHIYA<sup>1</sup>, Yoshinari WADA<sup>2</sup>, Kaoru ONOE<sup>2</sup>

<sup>1</sup>College of Industrial Technology, Nihon University, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology

### Summary

In order to build up a utilization system of seawater resources based on the salt production process, a recovery and upgrading method for calcium (Ca) and magnesium (Mg) from the discharge concentrated brine (bittern) of salt manufactory in Japan was studied. From the viewpoint of solubility of salts, the synthesis of carbonate by reactive crystallization between the dissolved  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  in concentrated brine and carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) can be considered as an effective separation/recovery method. In this study, utilizing the minute gas-liquid interfaces around  $\text{CO}_2$  fine bubbles as novel reaction fields where the crystal nucleation proceeds predominantly, a crystallization technique that enable the synthesis of dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) fine-particles with a Mg/Ca ratio of 1.0 was developed. In the regions near the gas-liquid interfaces of  $\text{CO}_2$  fine bubbles, the local increase in the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , and  $\text{CO}_3^{2-}$  caused by the electric charge on fine bubble surface and the acceleration of  $\text{CO}_2$  mass transfer owing to minimizing the bubble diameter. In the ranges of a reaction temperature ( $T_s$ ) of 298 - 313 K and  $\text{CO}_2$  flow rate ( $F_{\text{CO}_2}$ ) of 1.49 - 23.8 mmol/(l·min),  $\text{CO}_2$  bubbles with an average diameter ( $d_{\text{bb1}}$ ) of 40 - 2000  $\mu\text{m}$  were continuously supplied to the concentrated brine coming from salt manufacture discharge and  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  was crystallized within the reaction time of 120 min. Fine bubbles with  $d_{\text{bb1}}$  of 40  $\mu\text{m}$  were generated using a self-supporting bubble generator by increasing the impeller shear rate under reduced pressure. For comparison, the reactive crystallization with the injection of  $\text{CO}_2$  bubbles at  $d_{\text{bb1}}$  of 300 or 2000  $\mu\text{m}$  was performed using a dispersing-type bubble generator. The results indicated that the minimizing bubble diameter and the increase in  $F_{\text{CO}_2}$  led to the high-yield crystallization of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  fine-particles with higher Mg/Ca ratio.