

ボイラー排ガスのファインバブルを用いた製塩工程液からの炭酸塩の製造

松本 真和, 亀井 真之介

日本大学生産工学部

概要 本研究では、製塩プロセスの高効率化に向けた Ca・Mg の新規回収・高品位化法の構築を目指し、製塩プラントの脱硫・脱硝後のボイラー排ガスを炭酸塩の製造に直接利用することを想定し、CO₂ 分圧の低い模擬ボイラー排ガスを用いた炭酸塩の製造を試みた。その際、局所的なイオン濃縮場を創成できるファインバブルの気-液界面を結晶核化が進行する新規な反応場として用い、製塩工程液からの Ca および Mg 炭酸塩の反応晶析に適用した。

pH を 6.8, 温度を 298 K に設定した [Ca²⁺][Mg²⁺] の異なる製塩工程液 (ED かん水, 濃縮かん水, または脱 K 苦汁) に、 F_{CO_2} および F_{O_2} が 5.58 mmol/(L・min), F_{N_2} が 44.6 mmol/(L・min) のガス供給条件下において平均気泡径 d_{bbi} が 40 μm の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルを連続供給し、炭酸塩の製造を行った。比較として、脱 K 苦汁に同一のガス供給条件下で d_{bbi} が 200 – 2000 μm の CO₂/O₂/N₂ 気泡を供給する場合についても検討を行った。

その結果、以下に示す知見が得られた;

- 1) ED かん水, 濃縮かん水, または脱 K 苦汁に d_{bbi} が 40 μm の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルを供給した場合、製塩工程液中の [Ca²⁺][Mg²⁺] の増大にともない aragonite 生成速度が減少し、CaMg(CO₃)₂ 生成速度が増大する,
- 2) [Ca²⁺][Mg²⁺] の高い脱 K 苦汁に d_{bbi} が 40 μm の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルを供給した場合に得られた CaMg(CO₃)₂ の Mg/Ca 比および粒径は、同一の F_{CO_2} で CO₂ 単成分ガスを用いた場合とほぼ一致する,
- 3) 脱 K 苦汁に d_{bbi} が 40 – 2000 μm の CO₂/O₂/N₂ 気泡を供給した結果、気泡の微細化にともない CaMg(CO₃)₂ 生成速度, Mg/Ca 増加速度, および核発生速度が増大し、結晶成長速度が減少する,
- 4) 炭酸塩の生成に対して CO₂ 供給が律速となる脱 K 苦汁へのボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルの導入は、高い Mg/Ca 比を有する CaMg(CO₃)₂ 微粒子の製造に有効である。

1. 緒言

近年、地球温暖化をもたらす温室効果ガスの一つである CO₂ 排出量の削減が急務とされている。一方、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し、NaCl を蒸発晶析させた後、K・Ca・Mg などが高濃度で溶存する苦汁を排出している¹⁻³⁾。製塩プロセスの効率化を図るためには、製塩工程液中に溶存する未利用資源の新規回収・高品位化法の開発が不可欠である。CO₂ 排出量の削減と製塩プロセスの高効率化を同時に達成するための手法として、CO₂ と製塩工程液中の溶存 Ca・Mg との反応晶析による炭酸

塩の生成が考えられる。簡易的な平衡組成計算⁴⁻⁶⁾より、製塩工程液の pH (5-8 程度) では、Ca・Mg の炭酸塩または水酸化物の中でドロマイト (CaMg(CO₃)₂) の溶解度が最も低く、次に炭酸カルシウム (CaCO₃) の溶解度が低いことから、CaCO₃ または CaMg(CO₃)₂ として回収可能である。

一般に、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 3 つの結晶構造 (多形) が存在する⁷⁻⁹⁾。CaCO₃ の溶解度や密度などの物理化学特性や形状は多形に依存することから、晶析プロセスにおいて多形の均一化が望まれている。

また、微粒子化によって比表面積を増大させれば、溶解性や吸着性などを向上でき、さらなる高機能化が見込める。一般に、晶析操作において析出する多形はオストワルドの段階則¹⁰⁾に従い、過飽和の増加に応じて安定型、準安定型、不安定型の順に変化する。さらに、生成結晶の微粒化には、結晶核化の促進にともなう単位結晶あたりの成長速度の低下が不可欠となり、さらなる過飽和の増大が必要となる。

一方、CaCO₃と炭酸マグネシウム (MgCO₃) の複塩である CaMg(CO₃)₂ は、耐火材、肥料、食品および医薬品添加物として利用されており、用途に応じて高機能化を図るためには、1.0 の Mg/Ca 比および 10 μm 以下の粒径を有する CaMg(CO₃)₂ の製造が望まれている¹¹⁻¹⁴⁾。CaMg(CO₃)₂ の反応晶析では、バルク水溶液中のイオン濃度積の増加にともない Mg/Ca 比が増大し、粒径が減少する¹⁵⁾ことから、1.0 の Mg/Ca 比を有する CaMg(CO₃)₂ 微粒子を製造するためには、高い Ca²⁺、Mg²⁺および CO₃²⁻イオン濃度が必要となる。そこで、本研究では、局所的なイオン濃縮場を創成できるファインバブルの気-液界面を結晶核化が進行する新規な反応場として用い、製塩工程液からの Ca および Mg 炭酸塩の反応晶析を行った。

気泡の微細化は、i) 気-液界面積の増大による物質移動・反応吸収の促進、ii) 浮力の減少による気泡の平均滞留時間の増大、iii) 気泡の負の表面電位による気-液界面での相互作用などの現象・効果を引き起こす¹⁶⁻¹⁹⁾。結果として、表面電位を有するファインバブルが液相内に長時間滞留することで、微細な気-液界面を特異的な物質移動および反応現象が生じる新規な反応場として活用できる。

2017 - 2019 年度の理工学プロジェクト研究²⁰⁾では、CO₂単成分ガスの気泡を脱 K 苦汁に供給する系において、晶析条件による炭酸塩の析出領域の整理および CO₂気泡の平均気泡径 (d_{bbi}) が Ca および Mg 炭酸塩の結晶品質に及ぼす影響について検討した。その結果、脱 K 苦汁では、水溶液 pH が 5.3 - 6.8、温度 (T_s) が 278 - 298 K の範囲で CaMg(CO₃)₂ が選択的に生成し、pH が 5.3 で T_s を 333 K 以上に高めるとアラゴナイト

型 CaCO₃ が、 T_s が 298 K で pH を 7.8 以上に高めるとアラゴナイト型 CaCO₃ および Mg(OH)₂ が主生成物となることを確認した。また、pH が 6.8、 T_s が 298 K の脱 K 苦汁では、 d_{bbi} の減少が Mg/Ca 比の高い CaMg(CO₃)₂ 微粒子の収率向上に有効であることを明らかにした。しかし、ボイラー排ガスの脱硫・脱硝後の組成は N₂、O₂ および CO₂ が 8:1:1 であり、上述の CO₂ 単成分ガスのファインバブルを用いた Ca・Mg の新規回収・高品位化法を実用化するためには、アミン等の溶媒を用いた化学吸収法やガス膜分離法などによって製塩ボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガスから CO₂ を分離濃縮する必要がある。そこで、製塩プラントの脱硫・脱硝後のボイラー排ガスを炭酸塩の製造に直接利用することを想定し、CO₂ 分圧の低い模擬ボイラー排ガスを用いた炭酸塩の製造を試みた。

本稿では、操作因子として、 d_{bbi} および製塩工程液の種類 (Ca²⁺・Mg²⁺イオン濃度積) を変化させ、CO₂ の回収率向上、すなわち、Ca および Mg 炭酸塩の収率向上と結晶品質の制御による炭酸塩の高品位化を同時に達成するための晶析条件の選定を行った。

2. 実験装置および方法

2.1 製塩工程液

製塩工程液は、製塩企業より提供を受けたイオン交換膜電気透析後のかん水 (ED かん水)、ED かん水を予備蒸発濃縮した NaCl 晶析缶直前の濃縮かん水、NaCl 蒸発晶析後に排出される苦汁中の K を KCl として回収した後の脱 K 苦汁の 3 種類を用いた。主要成分濃度を **Table. 1** に示す。

Table.1 Concentration of concentrated seawater

濃度 [mol/l]	ED かん水	濃縮かん水	脱 K 苦汁
[Ca ²⁺]	0.031	0.062	0.67
[Mg ²⁺]	0.083	0.18	2.1
[Na ⁺]	2.6	4.0	1.1
[Cl ⁻]	2.9	4.5	6.3
[Mg ²⁺]/[Ca ²⁺]	2.7	2.9	3.1
[Ca ²⁺][Mg ²⁺]	0.0026	0.011	1.4
(ln [Ca ²⁺][Mg ²⁺])	-6.0	-4.5	0.36)

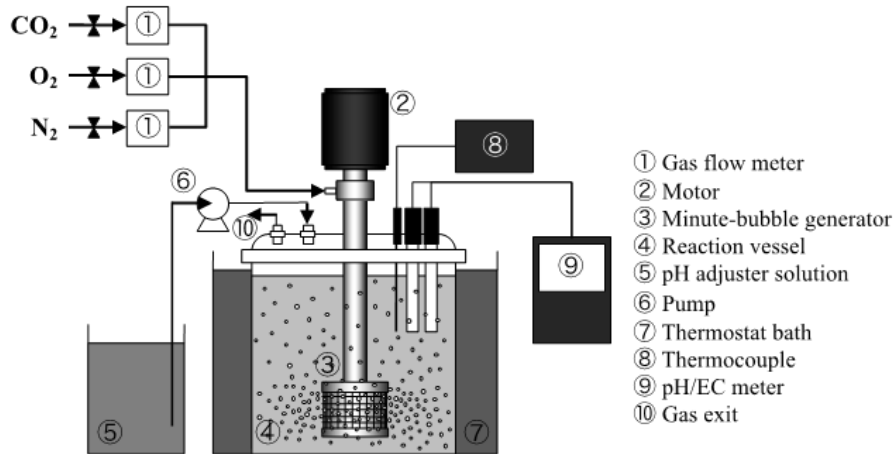


Fig.1 Semi-batch type crystallization apparatus equipped with fine bubble generator

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。 d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルは、モーターの回転 (1500 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¹⁶⁻²⁰ (Tech Ind. 製) を用いて発生させた。 CO_2 モル供給速度 (F_{CO_2}) および O_2 モル供給速度 (F_{O_2}) を各々 $5.58 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$, 不活性ガスである N_2 のモル供給速度 (F_{N_2}) を $44.6 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ に設定することで、 $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ の混合比 ($F_{\text{CO}_2}/F_{\text{O}_2}/F_{\text{N}_2}$) を脱硫・脱硝後の排ガス組成と同一の $1.0/1.0/8.0$ とした。また、 d_{bbi} が 200 , 300 , 800 , または $2000 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡は、同一の F_{CO_2} , F_{O_2} , および F_{N_2} の条件下で分散式装置を用いて発生させた。 d_{bbi} 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 Ca・Mg 炭酸塩の反応晶析操作

Ca^{2+} , Mg^{2+} 濃度による炭酸塩の析出領域の整理を行うために、pH が 6.8 , T_{S} が 298 K の条件下において、3種の製塩工程液 (ED かん水, 濃縮かん水, または脱 K 苦汁) に d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを連続供給し、炭酸塩を反応晶析させた。また、気泡の微細化が炭酸塩の反応晶析に及ぼす影響を明らかにするために、脱 K 苦汁に d_{bbi} が 200 , 300 , 800 , また

は $2000 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を供給する場合についても検討を行った。反応時間 (t_{r}) は 90 min 以内とし、晶析中の pH は $8.0 \text{ mol}/\text{L}\text{-NaOH}$ および $1.0 \text{ mol}/\text{L}\text{-HCl}$ 水溶液の滴下により一定に保った。所定時間晶析後、結晶懸濁液を水洗ろ過し、 373 K で乾燥させた。固相生成物は XRD により同定し、生成物の選択率はピーク面積比より算出した。結晶形状の観察は SEM を用いて行い、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 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^{15, 21, 22}。

3. 結果及び考察

3. 1 製塩工程液への排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルの導入による Ca・Mg 炭酸塩の反応晶析

3. 1. 1 濃縮かん水を用いた場合

T_{S} が 298 K , 水溶液 pH が 6.8 の濃縮かん水に d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを連続供給した場合における炭酸塩の生成物収量 C_i (i : aragonite CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) の時間変化を Fig. 2 に示す。比較として、 CO_2 の累積供給量 (Q_{CO_2}) を破線で示す。いずれの t_{r} においても、 MgCO_3 , カルサイト型 CaCO_3 , およびバテライト型 CaCO_3 の生成は確認されない。 t_{r} が 60 min 以内では準安定なアラゴナイト型 CaCO_3 のみが得られ、 60 min 以降では $C_{\text{aragonite CaCO}_3}$ の減少にともない C_{dolomite} が増大した。これは、 t_{r} の増加にともなうアラゴナイトからカルサイトへの溶液媒介転移、およびカルサイト構造中の Ca^{2+} と液相中の Mg^{2+} との固溶置換の進行に

起因すると考えられる。また、既往研究³⁾では、濃縮かん水にCO₂単成分のファインバブルを導入した場合、 t_r によらず、Mg/Ca比が0.3-0.5のCaMg(CO₃)₂が生成する知見を得ている。一般に、CaMg(CO₃)₂の溶解度は結晶構造中のMg²⁺含有量に対して極大を示し、Mg/Ca比の低いCaMg(CO₃)₂はアラゴナイトに比べ熱力学的に不安定な結晶構造を有することから溶解度が高くなる²³⁾。したがって、濃縮かん水へのCO₂/O₂/N₂ファインバブル導入によるアラゴナイトの生成は、CO₂ガスへのO₂およびN₂ガスの混合によるCO₂分圧の低下にともなう液相への物質移動量の減少に起因すると推察される。

濃縮かん水から得られたCa・Mg炭酸塩の粒径分布およびSEM画像をFig. 3に示す。 t_r が30 minではアラゴナイト型CaCO₃の針状粒子に起因する二峰性の粒径分布が確認され、 t_r が90 minでは主生成物であるCaMg(CO₃)₂に由来する平均粒径(d_p)が約5 μ mの球状粒子が得られることがわかる。

3. 1. 2 脱K 苦汁を用いた場合

脱K 苦汁にCO₂/O₂/N₂ファインバブルを供給した場合のC_iおよびMg/Ca比の時間変化をFig. 4に示す。脱K 苦汁ではアラゴナイト型CaCO₃の生成は確認されず、CaMg(CO₃)₂がほぼ100%の選択性で晶析した。また、CaMg(CO₃)₂中のMg/Ca比は t_r の増加にともない増大し、 t_r が90 minにおけるMg/Ca比は0.86に達した。濃縮かん水を脱K 苦汁に変化させたことによるC_{dolomite}およびMg/Ca比の増大は、微細な気-液界面近傍でのCa²⁺およびMg²⁺濃度の増加にともなう局所過飽和の増大に起因すると推察される。

脱K 苦汁より得られたCaMg(CO₃)₂の粒径分布の時間変化をFig. 5に示す。いずれの t_r においても単峰性の粒径分布が確認された。 t_r の増加にともなう粒径分布の高粒径側への移行は些少であり、 t_r が90 minでは d_p が約2 μ mの粒子が得られた。

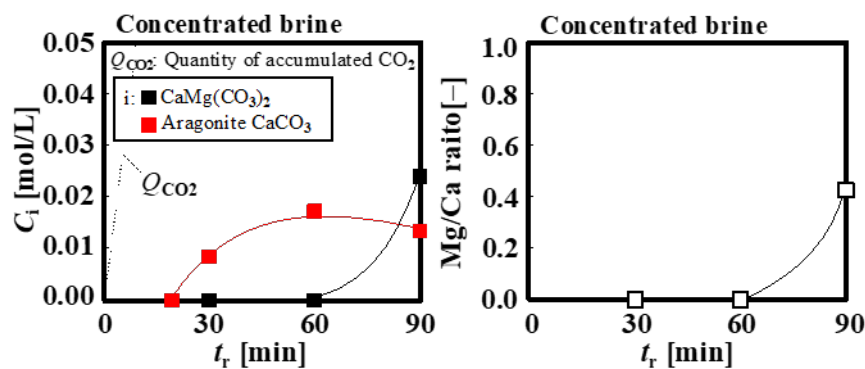


Fig.2 Time changes in C_i (i: aragonite CaCO₃, CaMg(CO₃)₂) and Mg/Ca ratio of CaMg(CO₃)₂

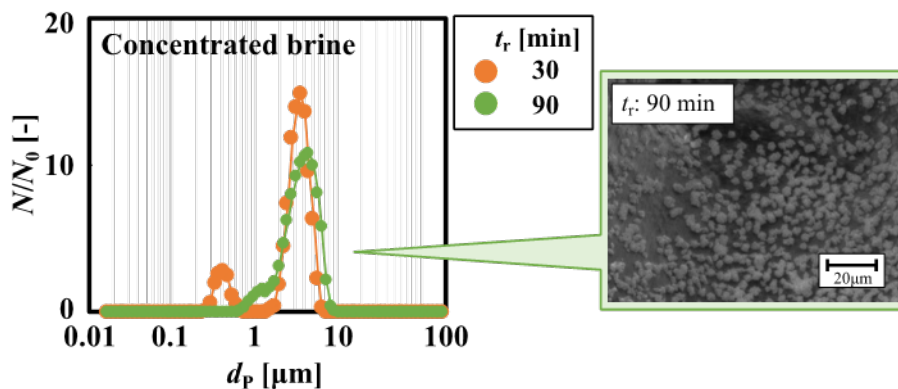


Fig.3 Time changes in particle size distribution of Ca・Mg carbonates

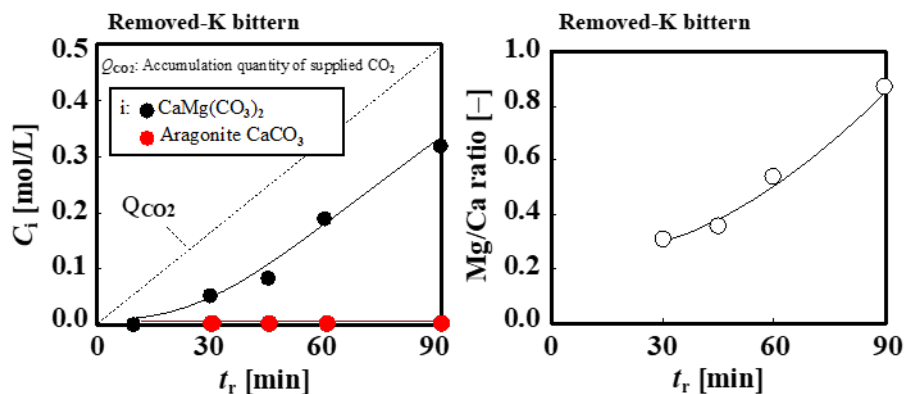


Fig.4 Time changes in C_i (i: aragonite CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

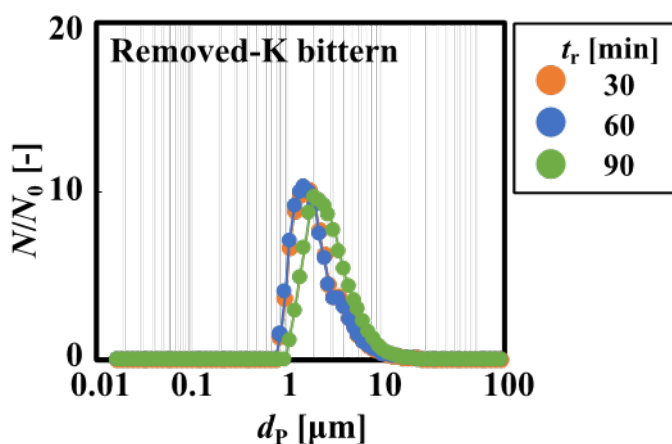


Fig.5 Time changes in particle size distribution of Ca·Mg carbonates

3. 1. 3 製塩工程液中のイオン濃度積による Ca·Mg 炭酸塩の析出領域の体系化

3. 1. 1および3. 1. 2項で述べた濃縮かん水および脱 K 苦汁での検討に加えて, ED かん水に $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを連続供給する場合についても検討を行った。各炭酸塩の生成物収量の時間変化の傾きより生成速度 r_i (i: aragonite CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)を算出し, 各製塩工程液中の Ca^{2+} , Mg^{2+} のイオン濃度積 $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ で整理した結果を Fig. 6 a)に示す。また, 比較として, 既往研究³⁾において CO_2 単成分ガスのファインバブル

($F_{\text{CO}_2}=5.96 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$)を連続供給した場合の結果も Fig. 6 b)に示す。いずれの供給ガス種においても, $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ の増大にともない $r_{\text{aragonite}}$ が減少し, r_{dolomite} が増大する傾向が得られた。また, $\ln [\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ が 0.34 (脱 K 苦汁)では, 供給ガス種を CO_2 単成分ガスから排ガス組成に変化させても, r_{dolomite} の減少はわずかであった。以上の結果より, 高い $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ を有する脱 K 苦汁を用いた場合では, CO_2 供給が炭酸塩の生成に対して律速となるため, CO_2 への O_2 および N_2 の混合が r_{dolomite} に及ぼす影響は些少であることが示唆された。

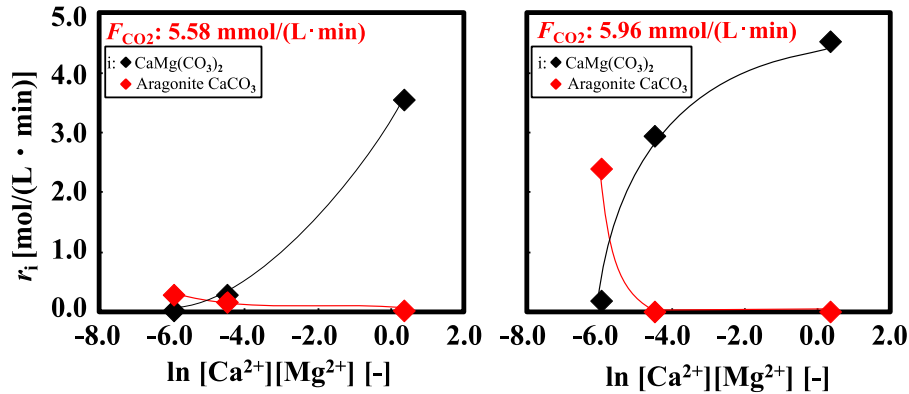


Fig.6 Relationship between $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ and r_i (i: aragonite $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$) during injection of a) $CO_2/O_2/N_2$ fine bubbles or b) CO_2 fine bubbles

3. 2 $CO_2/O_2/N_2$ 気泡の d_{bb1} が Ca・Mg 炭酸塩の反応 晶析に及ぼす影響(脱 K 苦汁)

3. 2. 1 Ca・Mg 炭酸塩の収量および Mg/Ca 比の時間 変化の比較

3 種の製塩工程液中で最も $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ の高い脱 K 苦汁を用いる場合において、 $CO_2/O_2/N_2$ 気泡の供給条件を最適化するために、 d_{bb1} を操作因子として詳細な検討を加えた。 d_{bb1} が 40 または 2000 μm で得られた固相生成物の XRD パターンの比較を Fig. 7 に示す。いずれの d_{bb1} においても $CaMg(CO_3)_2$ の回折パターンが得られた。 d_{bb1} が 40 μm では、時間増加に応じて $CaMg(CO_3)_2$ 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) の高角度側への移行が確認された。

脱 K 苦汁に d_{bb1} の異なる $CO_2/O_2/N_2$ 気泡を供給した場合に生成した $CaMg(CO_3)_2$ の収量 ($C_{dolomite}$) および Mg/Ca 比の時間変化を Fig. 8 に示す。 d_{bb1} の減少にともない核発生誘導期 (結晶核の生成が確認されるまでの待ち時間) が短縮され、 t_r の増加に応じた $C_{dolomite}$ および Mg/Ca 比の増大が顕著となることがわかる。 d_{bb1} が 40 μm 、 t_r が 90 min での $C_{dolomite}$ および Mg/Ca 比はそれぞれ 0.32 mol/L および 0.86 に達した。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 CO_2 物質移動の促進、および気泡の負の表面電位特性に起因するものと推察される。一般に、 d_{bb1} が 10 μm の気泡の単

位気相体積基準の表面積を算出すると、1000 μm の気泡に比べ 100 倍に拡大する。さらに、Young-Laplace 式より、10 μm の気泡の内部圧力は気泡周囲に対し 2.9×10^4 Pa 増加する。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では、気泡の単位時間基準の液相への物質移動量は d_{bb1} を 1000 μm から 10 μm まで減少させることで 6×10^4 倍に増大する。また、水中における 10 μm の気泡の浮上速度は 1000 μm の気泡の 1.7×10^3 分の 1 まで減少し、単位浮上距離基準の物質移動量が 1.0×10^8 倍まで増加する²⁴⁾。また、既往研究¹⁷⁾において、微細な気-液界面近傍での相互作用について検討するために、溶解性の低い N_2 ガスのファインバブルをイオン交換水、0.1 mol/L- $CaCl_2$ 水溶液、または 0.1 mol/L- $MgCl_2$ 水溶液に供給し、ゼータ電位を測定した結果、 d_{bb1} が 10-30 μm のファインバブルはイオン交換水中で -50 から -80 mV の電位を有し、0.1 mol/L- $CaCl_2$ 水溶液または $MgCl_2$ 水溶液中でのファインバブルのゼータ電位は 0 mV に近づくことを明らかにしている。上述の知見より、 d_{bb1} が 40 μm の $CO_2/O_2/N_2$ ファインバブル供給下における $CaMg(CO_3)_2$ 中の Mg/Ca 比の増大は、気-液界面近傍での Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の濃縮および 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。

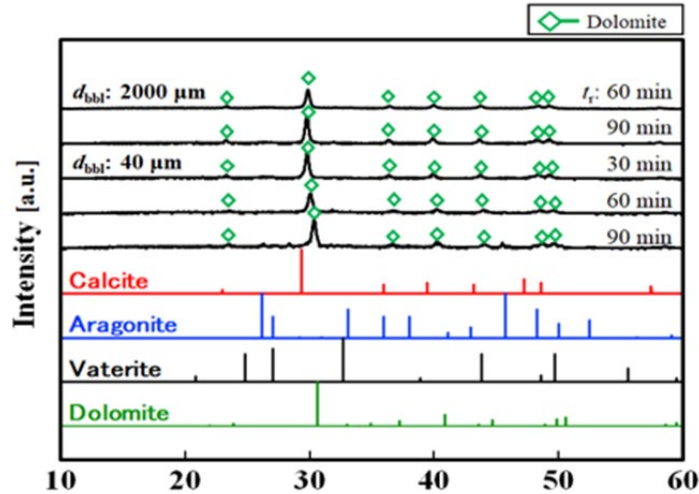


Fig.7 Comparison of XRD pattern of solid products at d_{bb1} of 40 or 2000 μm

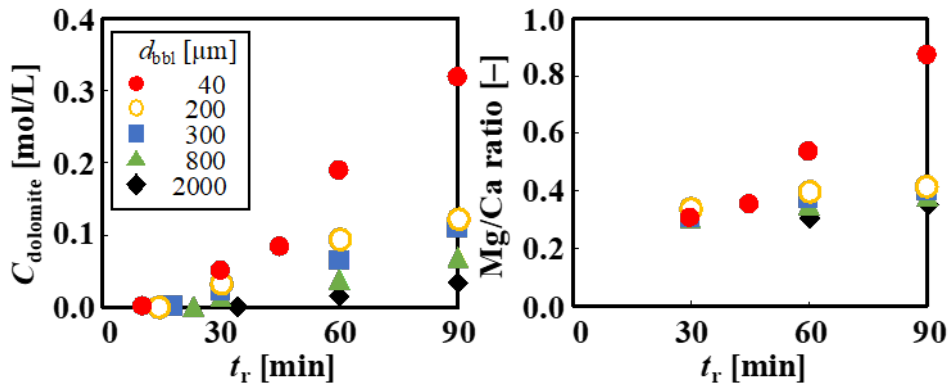


Fig.8 Time changes in C_{dolomite} and Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ at different d_{bb1} values

3. 2. 2 Ca·Mg 炭酸塩の粒径分布の時間変化および SEM 画像の比較

得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒径分布の時間変化の比較を Fig. 9 に示す。いずれの t_r においても、 d_{bb1} を 2000 μm から 40 μm まで減少させると $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒径分布が低粒径側に移行した。さらに、 t_r の増加にともなう粒径分布の高粒径側への移行は、 d_{bb1} の減少にともない相対的に小さくなることわかる。Fig. 10 に t_r が 60 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 2000 μm では $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の d_p が 20 μm 程度の凝集体が得られたのに対し、 d_{bb1} が 40 μm では凝集の程度が緩和され、 d_p が 2 μm 程度の球状粒子が得られた。

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^{25,26}。さらに、久保田ら²⁷)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 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、ファインバブルの気-液界面での局所的なイオン濃度積の増大にともなう核発生の促進によって有効核数が増加し、単位結晶あたりの結晶成長が抑制されたものと推察される。

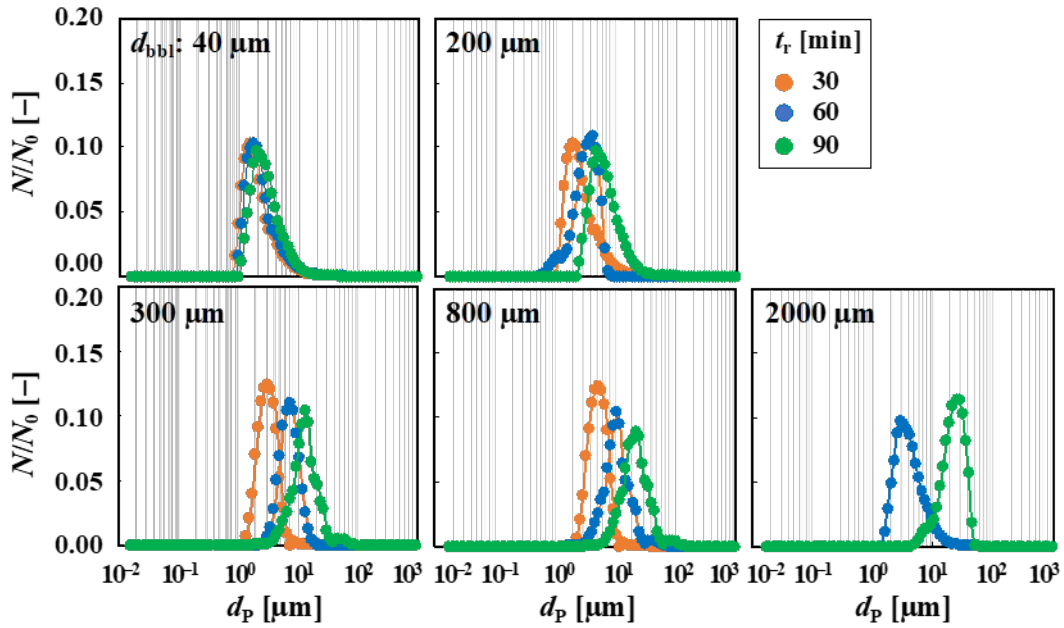


Fig.9 Time changes in particle size distribution of Ca·Mg carbonates at different d_{bbl} values

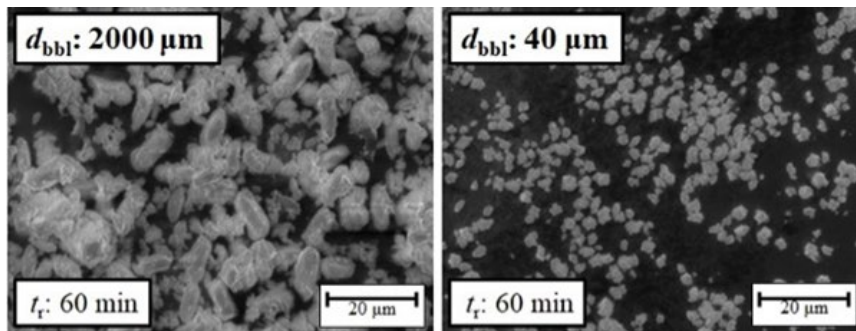


Fig.10 SEM observation of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ crystallized at d_{bbl} of 40 or 2000 μm

3. 2. 3 平均気泡径と Ca·Mg 炭酸塩の生成速度, Mg/Ca 比の増加速度, 核発生速度, および 結晶成長速度の関係

$\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡の微細化導入が脱 K 苦汁からの $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析に及ぼす影響を明らかにするために、 C_{dolomite} および Mg/Ca 比の時間変化の傾きより算出した r_{dolomite} および Mg/Ca 比の増加速度 ($r_{\text{Mg/Ca}}$) を d_{bbl} で整理した結果を Fig. 11 に示す。気泡の微細化にともない r_{dolomite} および $r_{\text{Mg/Ca}}$ が増大し、 d_{bbl} を 2000 μm から 40 μm へと 1/50 に減少させると、 r_{dolomite} および $r_{\text{Mg/Ca}}$ はそれぞれ 9.2 倍および 2.3 倍となった。 d_{bbl} と核

発生速度 (r_n) および平均結晶成長速度 (r_g) の関係を Fig. 12 に示す。 r_n は核発生誘導期の逆数として算出し、 r_g は t_r が 90 min 以内における d_p の時間変化の傾きの平均から算出した。図より、 d_{bbl} の減少にともない r_n が増加し、 r_g が減少することがわかる。

以上の結果より、ボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブル導入は、脱 K 苦汁からの高い Mg/Ca 比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 微粒子の製造に有効であり、製塩プロセスにおいて、 CO_2 分離濃縮工程を簡略化した Ca·Mg 炭酸塩の製造工程を構築できる可能性が示唆された。

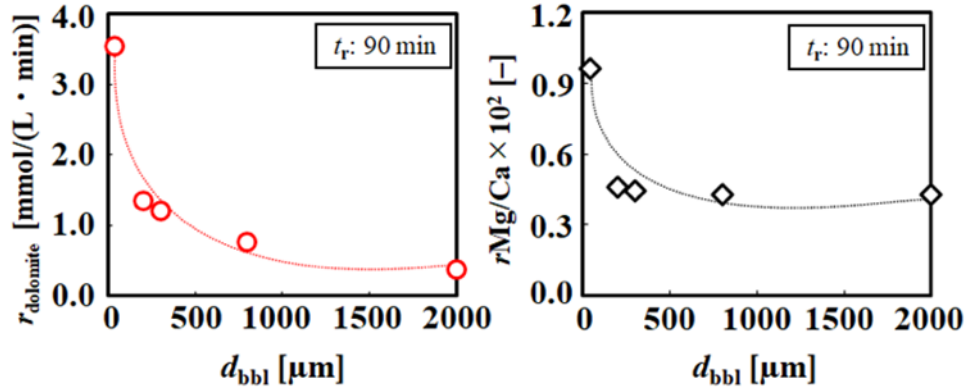


Fig.11 Relation between d_{bbl} and $r_{dolomite}$ OR $r_{Mg/Ca}$

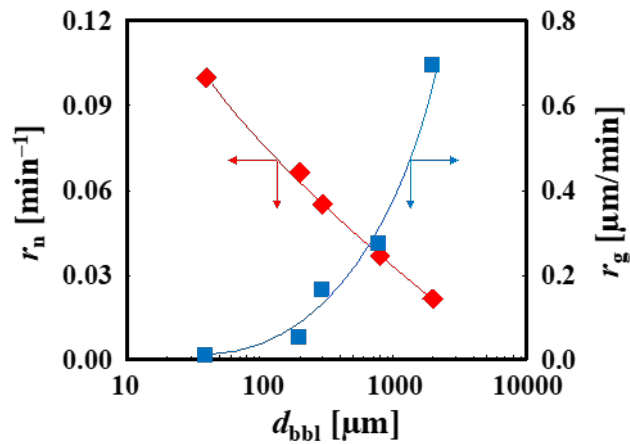


Fig.12 Relation between d_{bbl} and r_n or r_g

4. 結言

本研究では、製塩プロセスの高効率化に繋がる Ca・Mg の新規回収・高品位化法を構築するため、製塩プラントの脱硫・脱硝後のボイラー排ガスを炭酸塩の製造に直接利用することを想定し、CO₂分圧の低い模擬ボイラー排ガスを用いた製塩工程液からの炭酸塩の製造を試みた。Ca および Mg 炭酸塩の収率向上と結晶品質の制御による炭酸塩の高品位化を同時に達成するための晶析条件を選定するために、操作因子として d_{bbl} および製塩工程液の種類 ($[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$) を変化させた結果、以下の知見を得た。

- 1) ED かん水、濃縮かん水、または脱 K 苦汁に d_{bbl} が 40 μm の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルを供給した場合、製塩工程液中の $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ の増大にともない $r_{aragonite}$ が減少し、 $r_{dolomite}$ が増大する。

- 2) $[Ca^{2+}][Mg^{2+}]$ の高い脱 K 苦汁に d_{bbl} が 40 μm の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルを供給した場合に得られた CaMg(CO₃)₂ の Mg/Ca 比および粒径は、同一の F_{CO_2} で CO₂ 単成分ガスを用いた場合とほぼ一致する。
- 3) 脱 K 苦汁に d_{bbl} が 40 – 2000 μm の CO₂/O₂/N₂ 気泡を供給した結果、気泡の微細化にともない $r_{dolomite}$ 、 $r_{Mg/Ca}$ 、および r_n が増大し、 r_g が減少する。
- 4) 炭酸塩の生成に対して CO₂ 供給が律速となる脱 K 苦汁へのボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルの導入は、高い Mg/Ca 比を有する CaMg(CO₃)₂ 微粒子の製造に有効である。

5. 文献

- 1) K. Masaoka, N. Yoshikawa, M. Hasegawa, R. Misumi, K. Nishi, M. Kaminoyama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 49, 42–47 (2016)
- 2) T. Fujita, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, 63, 15–20 (2009)
- 3) M. Matsumoto, Y. Wada, Y. Tsuchiya, S. Kamei, K. Masaoka, T. Hiaki, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 53(5), 190–197 (2020)
- 4) 三朝元勝, 尾上 薫, *化学工学論文集*, 19, 1089–1095 (1993)
- 5) K. Onoe, G. Miyako, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 51, 358–362 (1997)
- 6) 尾上 薫, 松本真和, *化学工業*, 59, 539–545 (2008)
- 7) K.D. Crom, Y.W. Chiang, T.V. Gerven, R.M. Santos, *Chem. Eng. Res. Des.*, 104, 180–190 (2015)
- 8) R. Beck, J.P. Andreassen, *J. Cryst. Growth*, 312, 2226–2238(2010)
- 9) R. Chang, S. Kim, S. Lee, S. Choi, M. Kim, Y. Park, *Front. Energy Res.*, 5, 1–12 (2017)
- 10) W. Ostwald, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 22, 289–330 (1897)
- 11) E. Alvarado, L.M. Torres-Martinez, A.F. Fuentes, P. Quintana, *Polyhedron*, 19, 2345–2351 (2000)
- 12) A.N. Copp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 75, 135 (1996)
- 13) E. Usdowski, *Naturwissenschaften*, 76, 374–375 (1989)
- 14) E. Usdowski, *Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists*, Oxford, 345–360 (1994)
- 15) T. Oomiri, Y. Kitano, *Geochem. J.*, 21, 59–65 (1987)
- 16) M. Matsumoto, T. Fukunaga, K. Onoe, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88, 1624–1630 (2010)
- 17) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, 469, 36–41 (2017)
- 18) M. Matsumoto, M. Ohno, Y. Wada, T. Sato, M. Okada, T. Hiaki, *J. Cryst. Growth*, 469, 91–96 (2017)
- 19) Y. Wada, M. Matsumoto, K. Onoe, *J. Cryst. Growth*, 373, pp.92–95 (2013)
- 20) 松本真和, 亀井真之介, *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*, 2021, 56–72 (2021)
- 21) J. R. Goldsmith, D. L. Graf, *Am. Mineralog.*, 43, 84–101 (1958)
- 22) J. R. Goldsmith, O. I. Joensuu, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 7, pp.212–230 (1955)
- 23) 田中宏一, *日本海水学会誌*, 63, 21–28 (2009)
- 24) H. Tsuge (Ed.), *Micro- and Nanobubbles*, Pan Stanford Publishing, 3–10 (2014)
- 25) J. Garside, M. B. Shah, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.*, 19, 509–514 (1980)
- 26) L. D. Swinney, J.D. Stevens, R.W. Peters, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 21, 31–36 (1982)
- 27) N. Kubota, T. Sekimoto, K. Shimizu, *J. Cryst. Growth*, 102, 434–440 (1990)

Production of Carbonate from Concentrated Brine using Fine Bubbles of Boiler Exhaust Gases in Salt Manufacturing Process

Masakazu Matsumoto, Shinnosuke Kamei

College of Industrial Technology, Nihon University

Summary

During the salt manufacturing process in Japan, NaCl is manufactured by evaporative crystallization after concentrating seawater through electric dialysis membranes, and the concentrated brine and boiler exhaust gas are discharged. To build up an efficient salt manufacturing process that is adaptable to a carbon neutral society, the development of not only the recovery and upgrading method of Ca and Mg dissolved in concentrated brine discharged from salt manufacturing process but also the utilization method of CO₂ in boiler exhaust gas is essential. The reactive crystallization technique of carbonate using the bubble feeding of CO₂/O₂/N₂ gas with an exhaust gas composition is effective for a separation/recovery method of the dissolved Ca²⁺ and Mg²⁺ in the concentrated brine, because the solubility of carbonate is lower than the solubility of hydroxide in the solution at a pH range below 8.0. Especially, dolomite (CaMg(CO₃)₂), which is double salt of calcium carbonate and magnesium carbonate, has numerous applications as the manufacture of refractories, as neutralizer of soil acidity in agriculture, as mineral supplement for food and drug, etc.. CaMg(CO₃)₂ has crystal structure derived from that of calcite by ordered replacement Ca²⁺ in calcite by Mg²⁺. To improve the functionality of crystal for the better CaMg(CO₃)₂ utilization, it is essential to gain access to the Mg/Ca ratio of 1.0 and to reduce the particle size in the crystallization process. Generally, high concentrations of Ca²⁺, Mg²⁺ and CO₃²⁻ are necessary for the production of CaMg(CO₃)₂ with a Mg/Ca ratio of 1.0, because the Mg/Ca ratio increases with increasing the supersolubility product in the bulk solution.

In this study, the micron-scale bubble formation technique that enables the generation of regions with a higher ion concentration around the minute gas-liquid interfaces was applied to the reactive crystallization of CaMg(CO₃)₂. In the regions near the minute gas-liquid interfaces, Ca²⁺ and Mg²⁺ accumulate because of the negative electric charge on the fine bubble surface, and the concentration of CO₃²⁻ increases because of the acceleration of CO₂ mass transfer caused by minimizing the bubble diameter; hence, the fine particles of CaMg(CO₃)₂ with a high Mg/Ca ratio can be expected to crystallize. At a reaction temperature of 298 K and reaction pH of 6.8, CO₂/O₂/N₂ bubbles with an average diameter (d_{bbi}) of 40 - 2000 μm were continuously supplied to three concentrated seawater samples, i.e., ED brine, concentrated brine, and removed-K brine, coming from salt manufacture discharge and CaMg(CO₃)₂ was crystallized within the reaction time (t_r) of 120 min. Fine bubbles with a d_{bbi} of 40 μm were generated using a self-supporting bubble generator by the shear of the impeller and a negative pressure owing to high-rotation. For comparison, the bubbles with a d_{bbi} of 200, 300, 800 or 2000 μm were obtained using a dispersing-type generator.

Consequently, CO₂/O₂/N₂ fine bubble injection into removed K brine with a higher Ca²⁺ and Mg²⁺ concentrations is effective for the high-yield crystallization of CaMg(CO₃)₂ with a higher Mg/Ca ratio and downsizing of CaMg(CO₃)₂ particles owing to the acceleration of crystal nucleation caused by the local increase in the supersaturation at the minute gas-liquid interfaces.