

製塩工程液からの Ca・Mg の回収と高品位化

－CO₂ ファインバブルを用いた炭酸塩の反応晶析－

日大生産工(院) ○土屋 侑子 日大生産工(研究員) 和田 善成
塩事業セ・海水総研 正岡 功士 日大生産工 亀井 真之介, 日秋 俊彦, 松本 真和

1 緒言

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た後、目的物質である NaCl を蒸発晶析させ、K, Ca, Mg などが高濃度で溶存する苦汁を排出している。製塩プロセスの高効率化を図るためには、苦汁などの濃縮海水中に高濃度で溶存する未利用資源の新規回収・高品位化法を開発する必要がある。濃縮海水中の溶存 Ca, Mg の効果的な分離・回収法としては、CO₂ との反応晶析によって炭酸塩を生成する手法が考えられる。特に炭酸カルシウムおよび炭酸マグネシウムの複塩であるドロマイト (CaMg(CO₃)₂) は耐火材、充填剤、食品および医薬品添加物として幅広く用いられており、用途に応じて高機能化を図るためには 1.0 の Mg/Ca 比を有する CaMg(CO₃)₂ の合成が望まれている。一般に、CaMg(CO₃)₂ の合成ではバルク溶液の過溶解度積の増加とともに Mg/Ca 比が増大傾向を示すことから¹⁾、Mg/Ca 比を 1.0 に近似させるためには高い Ca²⁺、Mg²⁺ および CO₃²⁻ 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晶析場として用い、各製塩工程液を用いた場合の炭酸塩の反応晶析現象について検討を行った。本稿では、製塩工程液中の Ca²⁺、Mg²⁺ 濃度および CO₂ モル供給速度 F_{CO_2} が CaMg(CO₃)₂ の反応晶析に及ぼす影響について述べる。

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]			
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻
ED かん水	0.031	0.083	2.6	2.9
濃縮かん水	0.062	0.18	4.0	4.5
脱 K 苦汁	0.70	1.9	1.1	6.3

2.2 気泡発生装置

平均気泡径 d_{bbi} が 40 μm の CO₂ 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^{2,3)} (Tech Ind. 製) を用いて発生させた。 F_{CO_2} は 5.96 - 23.8 $\text{mmol}/(\text{l} \cdot \text{min})$ である。

2.3 炭酸塩の反応晶析

反応温度が 298 K、pH が 6.8 の条件下で各製塩工程液に CO₂ ファインバブルを連続供給し、炭酸塩を反応晶析させた。反応時間 t_r は 60 min 以内とし、晶析中の pH は 8.0 mol/l-NaOH 水溶液の滴下により一定に保った。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。また、CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比はカルサイト ($2\theta = 29.4^\circ$) から CaMg(CO₃)₂ ($2\theta = 30.7^\circ$) へのピークシフトより算出した⁴⁾。

3 結果および考察

3.1 異なる製塩工程液を用いた場合の炭酸塩の収量および CaMg(CO₃)₂ 中の Mg/Ca 比の比較

ED かん水または脱 K 苦汁に CO₂ ファインバブルを F_{CO_2} が 11.9 $\text{mmol}/(\text{l} \cdot \text{min})$ で 60 min 連続供給した場合の炭酸塩の収量 W_i ($i = \text{aragonite, dolomite}$) および Mg/Ca 比の時間変化を Fig. 1 に示す。ED かん水では、いずれの t_r においてもアラゴナイトおよび CaMg(CO₃)₂ が生成し、脱 K 苦汁ではアラゴナイトの生成は確認されず、

Recovery and Upgrading of Ca and Mg from Concentrated Seawater in Salt Production Process

－ Reactive Crystallization of CaMg(CO₃)₂ Using CO₂ Fine Bubbles －

Yuko TSUCHIYA, Yoshinari WADA, Koji MASAOKA, Shinnosuke KAMEI,
Toshihiko HIAKI and Masakazu MATSUMOTO

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ のみ得られた。一般に、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度は結晶中のMgの含有量に対して極大を示し、Mg/Ca比の低い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Mg/Ca比 = 0.042 - 0.25)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⁵⁾。したがって、EDかん水を脱K苦汁に変化させたことによる W_{dolomite} の増大は、過溶解度積の増大に起因すると考えられる。また、EDかん水を用いた場合では、いずれの t_r においてもMg/Caは0.10でほぼ一定であったのに対し、脱K苦汁では、 t_r の増大にともないMg/Ca比が直線的に増大することがわかる。これは、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Ca^{2+} と反応液中の残存 Mg^{2+} のイオン交換に起因すると推察される³⁾。

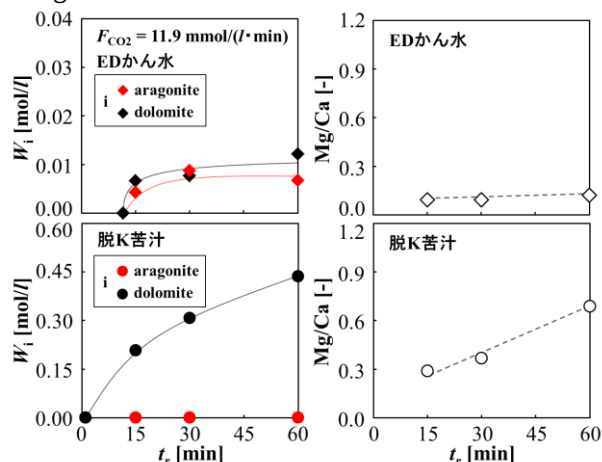


Fig. 1 Time changes in W_i and Mg/Ca ratio in each concentrated seawater

3.2 CO_2 モル供給速度を変化させた場合の炭酸塩の収量および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の比較

脱K苦汁への CO_2 ファインバブル連続供給下において、 F_{CO_2} を変化させた場合の W_{dolomite} およびMg/Ca比の時間変化をFig. 2に示す。いずれの t_r においても W_{dolomite} およびMg/Ca比は F_{CO_2} の増大にともない増大し、 F_{CO_2} が23.8 mmol/(l·min)でのMg/Ca比は t_r が60 minで1.0に達した。

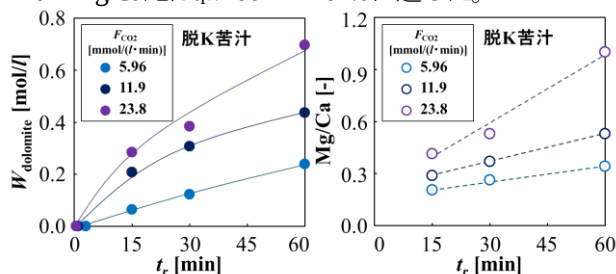


Fig. 2 Time changes in W_{dolomite} and Mg/Ca ratio at various F_{CO_2}

3.3 製塩工程液中の Ca^{2+} および Mg^{2+} の濃度積と炭酸塩の生成速度およびMg/Ca比の増加速度の相関

炭酸塩の収量およびMg/Ca比の時間変化の傾きより算出した炭酸塩の生成速度 r_i ($i = \text{aragonite, dolomite}$)およびMg/Ca比の増加速度 $r_{\text{Mg/Ca}}$ を各製塩工程液中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} の濃度積 ($[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$)で整理した結果をFig. 3に示す。いずれの F_{CO_2} においても r_{dolomite} および $r_{\text{Mg/Ca}}$ は $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ の増加にともない増大し、 F_{CO_2} が23.8 mmol/(l·min)での r_{dolomite} および $r_{\text{Mg/Ca}}$ は、EDかん水に対しそれぞれ15.5倍および8.7倍となった。これは、 $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ の増加にともなう $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の過溶解度積の増大に起因する。また、 $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ に対する r_{dolomite} および $r_{\text{Mg/Ca}}$ の増加傾向は、 F_{CO_2} の増大によって顕著となることわかる。これは、 CO_2 ファインバブルの滞留数の増加にともなう気-液界面積の増大、すなわち、局所的なイオン濃縮場の増大に起因すると推察される。

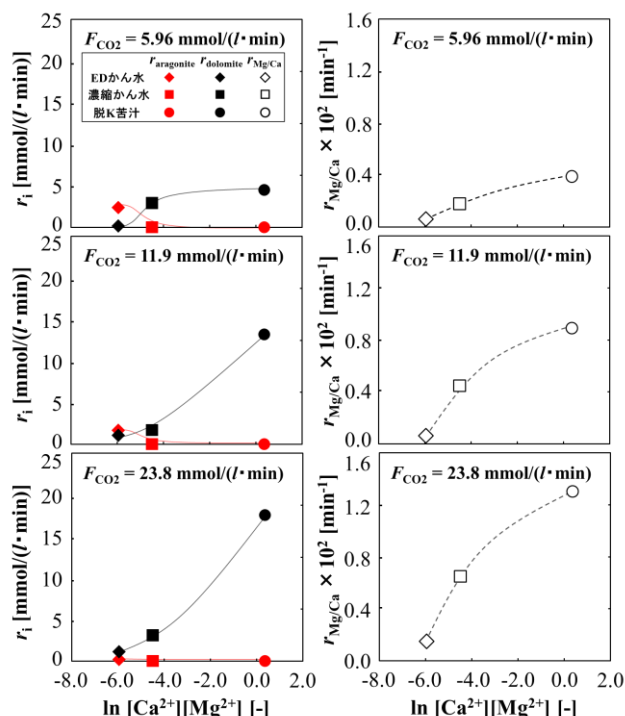


Fig. 3 Effects of $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ on r_i and $r_{\text{Mg/Ca}}$

「参考文献」

- 1) T. Oomori and Y. Kitano, *Geochim. J.*, 21 (1987) pp.59 - 65
- 2) Y. Tsuchiya, K. Masaoka, T. Sato, M. Okada, T. Hiaki, M. Matsumoto, *Proc.of ACTS-2016* (2016) pp.117 - 119
- 3) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T.Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, 469(2016) pp.36 - 41
- 4) 満塩博美, 西澤均, 松岡清, 高知大学学術研究報告, 自然科学, 32(1983) pp. 327 - 334
- 5) 田中宏一, 日本海水学会誌, 63(2009) pp.21 - 28