

# CO<sub>2</sub> ファインバブルと脱K 苦汁を用いた ドロマイトの反応晶析における超音波照射の影響

日大生産工(院) ○吉田 航 亀井真之介 神奈工大・応用バイオ 和田善成  
日大生産工 古川茂樹 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、NaClを蒸発晶析させ、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、苦汁中のKをKClとして回収した後の脱K苦汁中に高濃度で溶存するCaおよびMgの新規回収・高品位化法を開発する必要がある。一方、地球温暖化をもたらす温室効果ガスの一つであるCO<sub>2</sub>排出量の削減が急務とされている。上述の二つの課題を同時に解決するための手法として、脱K苦汁中の溶存Ca・MgとCO<sub>2</sub>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と炭酸マグネシウムの複塩であるドロマイト(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)は、結晶中のMg/Ca比を1.0に近似させれば、各用途における高機能化が図れる。一般に、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のMg/Ca比を高めるためには、晶析操作において高い過飽和が必要となる<sup>1)</sup>。

そこで本研究では、気-液界面近傍に局所的な高過飽和場を創成できるCO<sub>2</sub>ファインバブルを脱K苦汁に導入し、さらに超音波(US)を照射することでCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の製造を試みた。ファインバブルが滞留する液相にUSを照射すれば、気-液界面への圧力振動の付与による物質移動の促進および局所温度の増加にともなう炭酸塩溶解度の低下によって、さらなる局所過飽和の増大が期待できる。本稿では、気泡の微細化およびUSの照射出力 $P_w$ が脱K苦汁からのCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の晶析現象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 製塩脱K苦汁

製塩企業より提供を受けた脱K苦汁を用いた。主要3成分の濃度は、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<sup>2)</sup>。

## 2.2 炭酸塩の反応晶析

### 2.2.1 気泡発生装置

平均気泡径 $d_{bbi}$ が40  $\mu\text{m}$ のCO<sub>2</sub>ファインバブルは、モーターの回転(1500  $\text{min}^{-1}$ )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(Tech Ind.)<sup>3)</sup>を用いて発生させた。CO<sub>2</sub>モル供給速度 $F_{\text{CO}_2}$ は7.14  $\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ である。また、 $d_{bbi}$ が200–2000  $\mu\text{m}$ のCO<sub>2</sub>気泡は同一の $F_{\text{CO}_2}$ 条件下において分散式装置(微細孔径: 65–300  $\mu\text{m}$ )で発生させた。

### 2.2.2 反応晶析操作

Fig. 1に自吸式ファインバブル発生装置および超音波ホモジナイザー(UH-600; SMT Co., Ltd.)を組み込んだ半回分式反応晶析装置を示す。

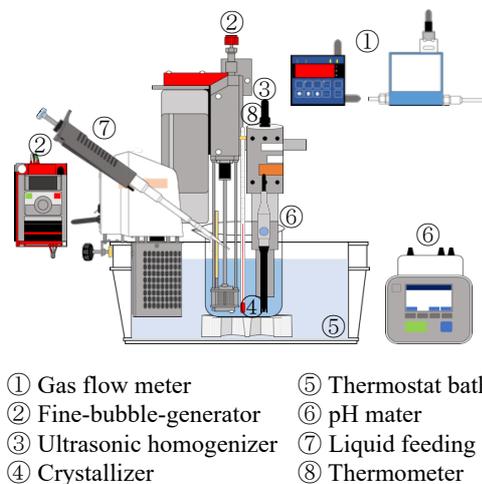


Fig. 1 Experimental apparatus

pHが6.8, 温度が298 Kの条件で、 $d_{bbi}$ が40  $\mu\text{m}$ のCO<sub>2</sub>ファインバブルを500 mLの脱K苦汁に連続供給し、CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を反応晶析させた。その際、CO<sub>2</sub>ファインバブル供給と同時に超音波ホモジナイザーを用いて溶液上部から20 kHzのUSを連続照射した。反応時間 $t_r$ は0–120 minとし、晶析中のpHは8.0 mol/LのNaOH水溶液の滴下により一定に保った。 $P_w$ および照射断面積

Effects of Ultrasonic Irradiation on Reactive Crystallization of Dolomite from  
Removed-K Brine with CO<sub>2</sub> Fine Bubble Injection

Wataru YOSHIDA Shinnosuke KAMEI Yoshinari WADA  
Shigeki FURUKAWA and Masakazu MATSUMOTO

はそれぞれ0 - 240 Wおよび10.7 cm<sup>2</sup>である。比較として、 $d_{\text{bbi}}$ が200 - 2000  $\mu\text{m}$ の気泡を連続供給した場合についても検討した。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により同定し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比はXRDのピークシフトより算出した<sup>4)</sup>。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 気泡の微細化が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の晶析現象に及ぼす影響 ( $P_{\text{W}} = 0 \text{ W}$ )

US照射なし ( $P_{\text{W}}$ が0 W) の条件下において、 $d_{\text{bbi}}$ を変化させた場合のドロマイイト収量 $W_{\text{dolomite}}$ および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比の時間変化をFig. 2に示す。 $t_r$ によらず、 $d_{\text{bbi}}$ の減少にともない $W_{\text{dolomite}}$ およびMg/Ca比は顕著に増大した。 $d_{\text{bbi}}$ が40  $\mu\text{m}$ 、 $t_r$ が120 minにおける $W_{\text{dolomite}}$ およびMg/Ca比はそれぞれ38.3 g/Lおよび0.78であった。これは、気-液界面積と気泡平均滞留時間の増大にともなう $\text{CO}_2$ 物質移動の促進、およびファインバブルの負の表面電位特性による気-液界面周囲での $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ の局所的な濃縮に起因すると推察される。

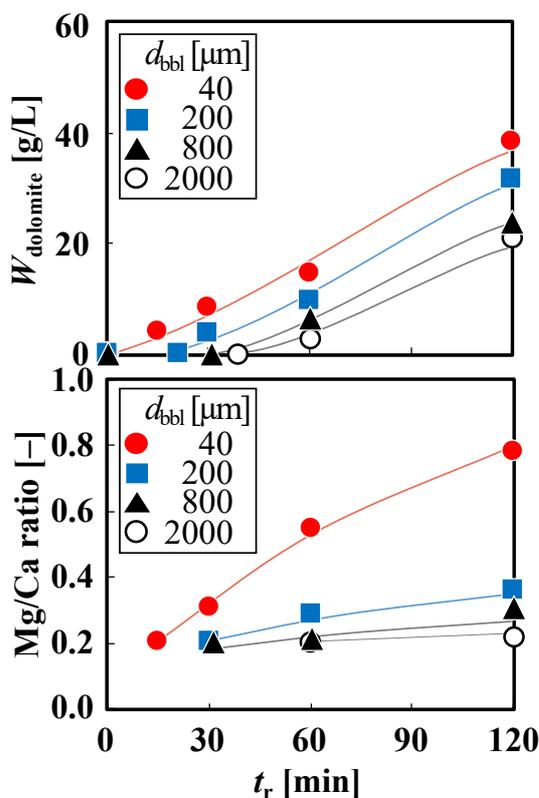


Fig.2 Time changes in  $W_{\text{dolomite}}$  and Mg/Ca ratio at different  $d_{\text{bbi}}$  values ( $P_{\text{W}} = 0 \text{ W}$ )

#### 3.2 USの照射出力が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の晶析現象に及ぼす影響 ( $d_{\text{bbi}} = 40 \mu\text{m}$ )

$d_{\text{bbi}}$ が40  $\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2$ ファインバブルを供給する系において、照射するUSの $P_{\text{W}}$ を変化させた場合の $W_{\text{dolomite}}$ およびMg/Ca比の時間変化をFig. 3に示す。 $W_{\text{dolomite}}$ およびMg/Ca比は、 $P_{\text{W}}$ の増加にともない増大することがわかる。さらに、 $P_{\text{W}}$ の増加に応じたMg/Ca比の増大は、反応初期において顕著に現れる結果となった。これより、 $\text{CO}_2$ ファインバブル供給系へのUSの併用は、気-液界面近傍での $\text{CO}_2$ 物質移動のさらなる促進と局所温度の増加のみならず、液-固相間での $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Mg}^{2+}$ のイオン交換の促進にも寄与することが示唆される。

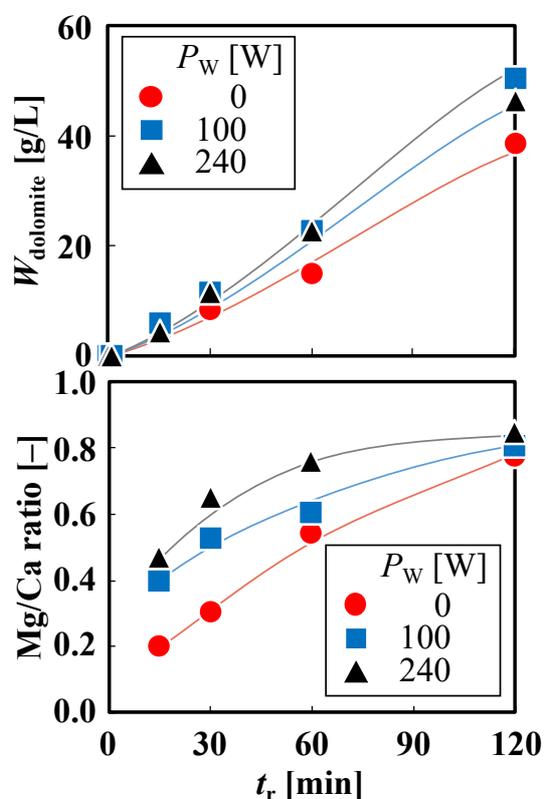


Fig.3 Time changes in  $W_{\text{dolomite}}$  and Mg/Ca ratio at different  $P_{\text{W}}$  values ( $d_{\text{bbi}} = 40 \mu\text{m}$ )

#### 参考文献

- 1) T. Oomori and Y. Kitano, *Geochim. J.*, 21 pp.59 - 65 (1987)
- 2) M. Matsumoto *et al.*, *Bull. Sea Water Sci., Jpn.*, 71, 103 (2017)
- 3) M. Matsumoto *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88, 1624 (2010)
- 4) H. Mitsusio, 高知大学学術研究報告, 32, 327 (1983)