

製塩脱K 苦汁へのCO₂/O₂/N₂ファインバブルの 導入によるCaMg(CO₃)₂の製造

日大生産工(院)○中里 舞 塩事業セ・海水総研 正岡功士 日大生産工 亀井真之介
神奈工大・応用バイオ 和田善成 日大生産工 岡田昌樹 松本真和

1. 緒言

製塩プロセスでは、砂ろ過によって清澄化した海水を陽・陰イオン交換膜を用いた電気透析(ED)により濃縮する。得られた濃縮海水から多重効用式の真空蒸発缶でNaClを蒸発晶析させた後、苦汁を排出している。その際、石炭燃焼ボイラーで発生させた蒸気を用いてEDに必要な電力を発電するとともに、タービン背圧蒸気を蒸発晶析の熱源に利用している¹⁾。脱炭素化社会に適応できる高効率な製塩プロセスを構築するためには、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・高品位化法のみならず、製塩ボイラー排煙中のCO₂の有効利用法の開発が不可欠となる。これらを達成するための手法として、製塩ボイラー排煙中のCO₂と脱K苦汁中のCa・Mgとの反応晶析による炭酸塩の製造が考えられる。

既往研究²⁾では、温度 T_s が298 K、pHが6.8、CO₂モル供給速度 F_{CO_2} が23.8 mmol/(L・min)の条件下において、平均気泡径 d_{bbi} が40 μ mのCO₂ファインバブルを脱K苦汁に導入した。その結果、反応時間 t_r が60 minで1.0のMg/Ca比を有するドロマイト(CaMg(CO₃)₂)微粒子が得られることを明らかにした。これは、気泡の微細化にともなう気-液界面積・気泡の平均滞留時間の増大によるCO₂物質移動の促進、および気泡の負の表面電位による気-液界面でのCa²⁺・Mg²⁺の濃縮によって、微細な気-液界面近傍において局所的に高いイオン濃度積が達成されたことに起因する。しかし、CO₂単成分ガスを用いる場合、CO₂との反応性が高いアミン等の溶媒を用いた化学吸収法やCO₂選択透過膜を利用した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の分離濃縮が必要となる。

そこで本研究では、炭酸塩の製造工程を組み込んだ製塩プロセスの実用化に向けた検討として、脱硫・脱硝後の排ガス組成のCO₂/O₂/N₂ファインバブルを用いた脱K苦汁からの

CaMg(CO₃)₂の製造を行った。本稿では、ファインバブルの供給ガス種をCO₂/O₂/N₂に変化させた場合のCaMg(CO₃)₂の晶析現象、およびCO₂へのO₂の混合が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。主要成分の濃度はMgCl₂、NaCl、CaCl₂が各々2.1, 0.8, 0.7 mol/Lである²⁾。

2.2 ファインバブル発生装置

CO₂/O₂/N₂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(Tech Ind.製)³⁾を用いて発生させた。 F_{CO_2} およびO₂モル供給速度 F_{O_2} を各々5.58 mmol/(L・min)、不活性ガスであるN₂のモル供給速度 F_{N_2} を44.6 mmol/(L・min)に設定することで、CO₂/O₂/N₂の混合比 $F_{CO_2}/F_{O_2}/F_{N_2}$ 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。 F_{Total} が55.8 mmol/(L・min)での d_{bbi} は40 μ mである。また、CO₂へのO₂の混合がCaMg(CO₃)₂の反応晶析に及ぼす影響を明らかにするために、 F_{Total} および F_{CO_2} が上記と同一の条件下において、 F_{O_2} を0.00, 1.11, または3.35 mmol/(L・min)に設定することで、 $F_{CO_2}/F_{O_2}/F_{N_2}$ を1.0/0.0/9.0–1.0/0.6/8.4の範囲で変化させた。

2.3 排ガス組成のCO₂/O₂/N₂ファインバブルを用いた脱K苦汁からのCaMg(CO₃)₂の反応晶析

T_s が298 K、pHが6.8の脱K苦汁400 mLに排ガス組成($F_{CO_2}/F_{O_2}/F_{N_2} = 1.0/1.0/8.0$)のCO₂/O₂/N₂ファインバブルを連続供給し、CaMg(CO₃)₂の反応晶析を行った。 t_r は90 min以内とし、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。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、結晶中の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⁾。

Synthesis of CaMg(CO₃)₂ by CO₂/O₂/N₂ Fine Bubble Injection
into Removed-K Bittern in Salt Manufacturing Process

Mai NAKAZATO Koji MASAOKA Shinnosuke KAMEI Yoshinari WADA
Masaki OKADA and Masakazu MATSUMOTO

2.4 $F_{\text{CO}_2}/F_{\text{O}_2}/F_{\text{N}_2}$ の異なる $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを用いた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析

T_{S} が298 K, pHが6.8において, $F_{\text{CO}_2}/F_{\text{O}_2}/F_{\text{N}_2}$ が1.0/0.0/9.0 – 1.0/1.0/8.0の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを脱K苦汁に供給し, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を反応晶析させた。得られた固相生成物の同定および結晶中のMg/Ca比の算出は2.3項と同様である。

3. 実験結果および考察

3.1 排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを用いた場合の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の晶析現象 ($F_{\text{CO}_2}/F_{\text{O}_2}/F_{\text{N}_2} = 1.0/1.0/8.0$)

脱K苦汁に排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを連続供給した場合の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量 C_{dolomite} およびMg/Ca比の時間変化をFig. 1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。

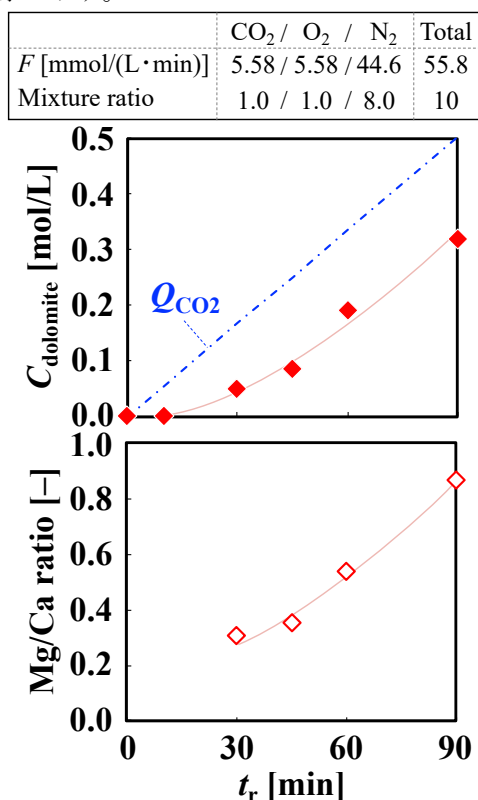


Fig. 1 Time changes in C_{dolomite} and Mg/Ca ratio during injection of $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ fine bubbles with a composition of boiler exhaust gas

t_r の増加にともない C_{dolomite} およびMg/Ca比が増大することが確認された。また, t_r が90 minにおける CO_2 基準のモル収率は63 %, Mg/Ca比は0.86であった。これより, 供給ガス種を CO_2 単成分から脱硫・脱硝後の排ガス組成に変化させても, 高いMg/Ca比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を製造できることがわかる。

3.2 CO_2 への O_2 の混合が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析に及ぼす影響

($F_{\text{CO}_2}/F_{\text{O}_2}/F_{\text{N}_2} = 1.0/0.0/9.0 - 1.0/1.0/8.0$)

$F_{\text{CO}_2}/F_{\text{O}_2}/F_{\text{N}_2}$ の異なる $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを脱K苦汁に連続供給した場合において, t_r が90 minで得られた C_{dolomite} およびMg/Ca比を F_{O_2} で整理した結果をFig. 2に示す。 F_{O_2} の増加にともない C_{dolomite} が増大傾向を示し, CO_2 基準のモル収率が高まった。また, F_{O_2} に応じた C_{dolomite} の増加にともないMg/Ca比が増大する結果となった。

これより, ボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成のファインバブル導入は脱K苦汁からの $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の製造に有用であり, 製塩プロセスにおいて, CO_2 分離濃縮工程を簡略化した $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の製造工程を構築できる可能性が示唆された。

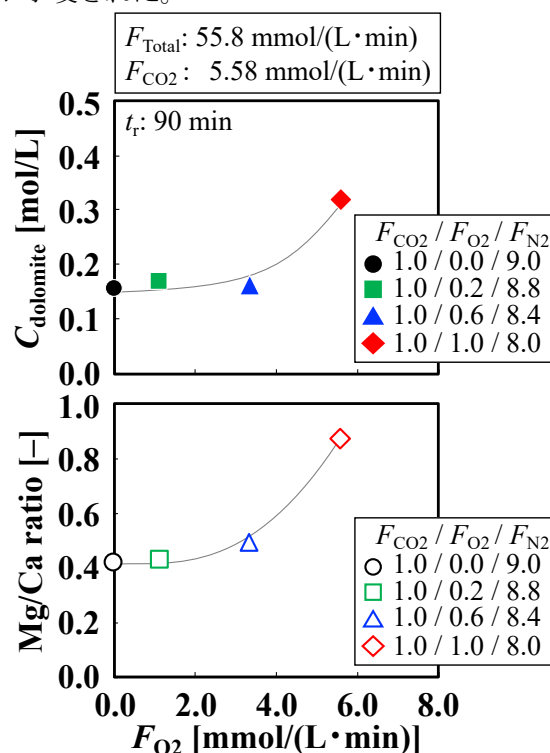


Fig. 2 Relationship between F_{O_2} and C_{dolomite} or Mg/Ca ratio at various mixture ratio of $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$

参考文献

- 1) K. Masaoka, N. Yoshikawa, M. Hasegawa, R. Misumi, K. Nishi, M. Kaminoyama, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **49**, 42-47 (2016)
- 2) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, *J. Cryst. growth*, **469**, 36-41 (2017)
- 3) M. Matsumoto, T. Fukunaga, K. Onoe, *J. Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624-1630 (2010)
- 4) 満塩博美, 西澤 均, 松岡 清, 高知大学学術研究報告, **32**, 327-334 (1983)