

# 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

日大生産工 ○黒崎 智弘, 白石 優成, 中里 舞, 亀井 真之介  
下村 修一, 高橋 岩仁, 松本 真和

## 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CO<sub>2</sub>の排出量削減が急務となっている。一方, 製塩プロセスでは, イオン交換膜を用いた電気透析(ED)により海水を濃縮した後, 蒸発晶析によってNaClを回収し, K・Ca・Mgなどが高濃度で溶存する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。製塩プロセスの高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。CO<sub>2</sub>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, CO<sub>2</sub>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<sup>1)</sup>より, 製塩工程液のpH(5.0 – 8.0程度)では, 炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)と炭酸マグネシウム(MgCO<sub>3</sub>)の複塩であるドロマイト(CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)の溶解度が最も低く, 次にCaCO<sub>3</sub>の溶解度が低いことから, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>またはCaCO<sub>3</sub>として回収可能である。一般に, CaCO<sub>3</sub>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。CaCO<sub>3</sub>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。一般に, 晶析操作初期において析出する多形はオストワルドの段階則<sup>10)</sup>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。一方, CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>は, 耐火材, 肥料, 食品・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比を有するCaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の製造が望まれている。CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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比が増大傾向を示す<sup>2)</sup>ことから, Mg/Ca比を1.0に近似させるためには高いCa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>およびCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>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炭酸塩の製造を試みた。気泡の微細化は, 気-液界面積・気泡の平均滞留時間の増大にともなうCO<sub>2</sub>ガス吸収の促進, およびファインバブルの負の表面電位特性に起因する微細な気-液界面近傍でのCa<sup>2+</sup>・Mg<sup>2+</sup>の濃縮による局所的なイオン濃度積の増大をもたらす<sup>1)</sup>。本稿では, 製塩ボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成のCO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>気泡を用いた場合において, 製塩工程液の種類(Ca<sup>2+</sup>・Mg<sup>2+</sup>イオン濃度積)および供給気泡径が炭酸塩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

Concentration [mol/L]	ED brine	Concentrated brine	Removed-K bittern
[Ca <sup>2+</sup> ]	0.031	0.062	0.67
[Mg <sup>2+</sup> ]	0.083	0.18	2.1
[Na <sup>+</sup> ]	2.6	4.0	1.1
[Cl <sup>-</sup> ]	2.9	4.5	6.3
[Ca <sup>2+</sup> ][Mg <sup>2+</sup> ]	0.0026	0.011	1.4
(ln [Ca <sup>2+</sup> ][Mg <sup>2+</sup> ])	-6.0	-4.5	0.36 )

### 2.2 気泡発生装置

CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>ファインバブルは, モーターの回転(1500 min<sup>-1</sup>)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)<sup>3)</sup>を用いて発生させた。F<sub>CO2</sub>およびO<sub>2</sub>モル供給速度F<sub>O2</sub>を各々5.58 mmol/(L·min), 不活性ガスであるN<sub>2</sub>のモル供給速度F<sub>N2</sub>を44.6 mmol/(L·min)に設定することで, CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>の混合比F<sub>CO2</sub>/F<sub>O2</sub>/F<sub>N2</sub>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<sub>Total</sub>

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

Tomohiro KUROSAKI, Yusei SHIRAIISHI, Mai NAKAZATO, Shinnosuke KAMEI  
Shuichi SHIMOMURA Iwahito TAKAHASHI and Masakazu MATSUMOTO

が55.8 mmol/(L·min)での $d_{bb1}$ は40  $\mu\text{m}$ である。また、 $d_{bb1}$ 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 $F_{\text{CO}_2}$ ,  $F_{\text{O}_2}$ , および $F_{\text{N}_2}$ の条件下で分散式装置を用いて発生させた。

### 2.3 Ca・Mg炭酸塩の反応晶析操作

温度が298 K, pHが6.8のEDかん水, 濃縮かん水, または脱K苦汁に $d_{bb1}$ の異なる排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を連続供給し, Ca・Mg炭酸塩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 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  ( $2\theta = 30.7^\circ$ )へのピークシフトより算出した<sup>4)</sup>。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 製塩工程液中の $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ イオン濃度積による炭酸塩の析出領域の整理

各製塩工程液に排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを連続供給した場合に得られた各炭酸塩の収量の時間変化の傾きより生成速度 $r_i$  (i: aragonite  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ )を算出し, 各製塩工程液中の $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ のイオン濃度積 $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ で整理した結果をFig. 1 a)に示す。比較として, 既往研究<sup>1)</sup>において $\text{CO}_2$ 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. 1 b)に示す。

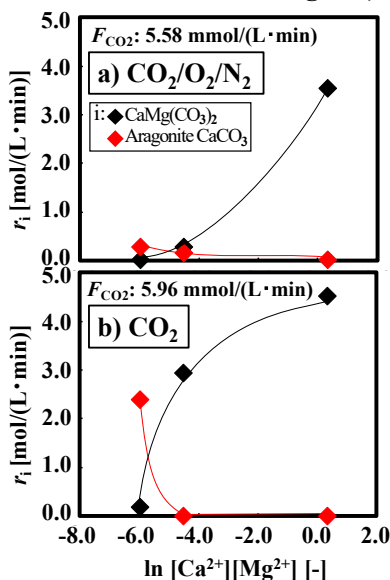


Fig. 1 Effects of  $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$  on  $r_i$  (i: aragonite,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) during fine bubble injection of a)  $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$  or b)  $\text{CO}_2$  ( $d_{bb1}$ : 40  $\mu\text{m}$ )

いずれの供給ガス種においても, カルサイトおよびバテライト型 $\text{CaCO}_3$ の生成は確認されず,  $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ の増大にともない $r_{\text{aragonite}}$ が減少し,  $r_{\text{dolomite}}$ が増大した。また,  $\ln [\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ が0.34(脱K苦汁)では, 供給ガス種を $\text{CO}_2$ 単成分

ガスから排ガス組成に変化させても,  $r_{\text{dolomite}}$ の減少は僅かであった。これより, 高い $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ を有する脱K苦汁を用いた場合は,  $\text{CO}_2$ 供給が炭酸塩の生成に対して律速となるため,  $\text{CO}_2$ への $\text{O}_2$ および $\text{N}_2$ の混合が $r_{\text{dolomite}}$ に及ぼす影響は些少であることが示唆された。

### 3.2 供給気泡径が $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量およびMg/Ca比に及ぼす影響 (脱K苦汁)

脱K苦汁に $d_{bb1}$ が40 – 2000  $\mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を供給した場合に生成した $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量( $C_{\text{dolomite}}$ )およびMg/Ca比の時間変化をFig. 2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 $C_{\text{dolomite}}$ 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  $\mu\text{m}$ ,  $t_r$ が90 minでの $C_{\text{dolomite}}$ 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・気泡滞留時間の増大による $\text{CO}_2$ 物質移動の促進, および負の表面電位による気-液界面での局所的な $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ 濃度の増大に起因すると推察される。

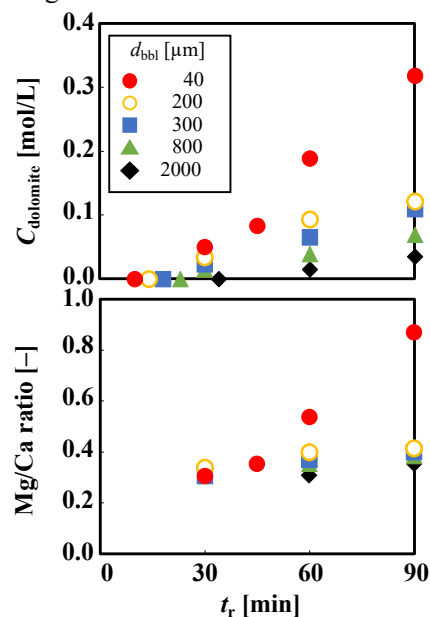


Fig. 2 Time changes in  $C_{\text{dolomite}}$  and Mg/Ca ratio of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  at different  $d_{bb1}$  values

### 謝辞

本研究は, 令和5年度大学院生産工学研究科横断型プログラム(ユニットテーマ: ファインバブルを用いたグリーンイノベーションプロセスの構築)の支援を受けて実施されました。ここに記して感謝の意を表します。

### 参考文献

- 1) M. Matsumoto *et al.*, *J. Cryst. growth*, **469**, 36 (2017)
- 2) T. Oomori *et al.*, *GEOCHEM J.*, **21**, 59 (1987)
- 3) M. Matsumoto *et al.*, *J. Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624 (2010)
- 4) 満塩 他, 高知大学学術研究報告, **32**, 327 (1983)