

CO₂/O₂/N₂ ファインバブルの導入による 製塩苦汁からのドロマイトの生成促進

日大生産工(学部)○黒崎 智弘, 日大生産工(院)白石 優成, 日大生産工 亀井 真之介
下村 修一, 高橋 岩仁, 塩事業セ・海水総研 正岡 功士, 日大生産工 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CO₂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, 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, 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・高品位化法の開発が不可欠となっている。上記の二つの課題を同時に解決するための手法として, 製塩プロセスから排出されるボイラー排ガス中のCO₂と脱K苦汁との反応晶析による炭酸塩の製造が考えられる。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(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(CO₃)₂の製造が望まれている。一般に, CaMg(CO₃)₂の合成ではバルク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ことから, Mg/Ca比を1.0に近似させるためには晶析操作において高いCa²⁺, Mg²⁺およびCO₃²⁻濃度が必要となる。本研究では, 製塩ボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成のCO₂/O₂/N₂混合ガスをファインバブルとして脱K苦汁に導入することで, CaMg(CO₃)₂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CO₂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Ca²⁺・Mg²⁺の濃縮による局所的なイオン濃度積の増大をもたらす¹⁾。本稿では, CO₂/O₂/N₂気泡の平均気泡径(d_{bbi})が脱K苦汁からのCaMg(CO₃)₂の反応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 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¹⁾。

2.2 半回分式晶析装置

旋回・剪断式のファインバブル発生器を組み込んだ半回分式晶析装置の概要をFig. 1に示す。装置はマスフローコントローラー(FCC-3000-G1, Kofloc Co., Japan), pHメーター, 旋回・剪断式ファインバブル発生器(Tech Ind.製), 反応容器および恒温槽から構成される²⁾。

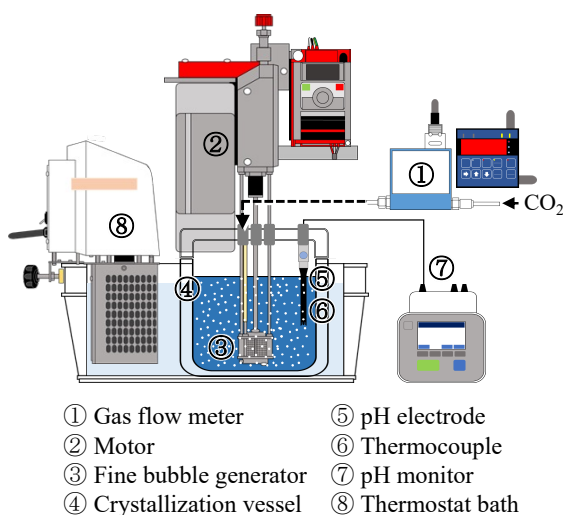


Fig. 1 Semi-batch type crystallization apparatus

d_{bbi} が40 μm の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て旋回・剪断式発生器を用いて発生させた。CO₂, O₂, N₂のモル流速は各々5.58, 5.58, 44.6 mmol/(L・min), CO₂/O₂/N₂のモル比は脱硫・脱硝後の排ガス組成と同一の1:1:8である。比較として, d_{bbi} が200 - 2000 μm のCO₂/O₂/N₂気泡を同一のモル流速で分散式装置(散気板孔径: 5 - 120 μm)により発生させた。

Enhanced Production of Dolomite from Removed K Bittern
by CO₂/O₂/N₂ Fine Bubble Injection

Tomohiro KUROSAKI, Yusei SHIRAISHI, Shinnosuke KAMEI, Shuichi SHIMOMURA, Iwahito TAKAHASHI, Koji Masaoka, Masakazu MATSUMOTO

2.3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析

温度が298 K, pHが6.8の脱K苦汁400 mLに d_{bbi} の異なる $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を連続供給し、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ を反応晶析させた。反応時間(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。固相生成物はXRDにより同定し、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³⁾。

3. 結果および考察

3.1 平均気泡径を変化させた場合の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量およびMg/Ca比の時間変化

脱K苦汁に d_{bbi} が40 – 2000 μm 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_{dolomite})およびMg/Ca比の時間変化をFig. 2に示す。 d_{bbi} 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_{bbi} 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・気泡滞留時間の増大による 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。

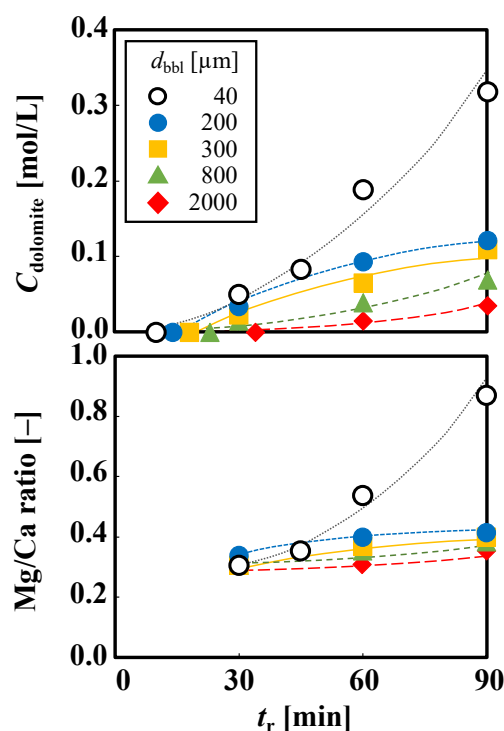


Fig. 2 Time changes in C_{dolomite} and Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ at different d_{bbi} values

3.2 平均気泡径と $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成速度およびMg/Ca比の増加速度の関係

C_{dolomite} およびMg/Ca比の時間変化の傾きより算出した $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の生成速度(r_{dolomite})およびMg/Ca比の増加速度($r_{\text{Mg/Ca}}$)を d_{bbi} で整理した結果をFig. 3に示す。 r_{dolomite} および $r_{\text{Mg/Ca}}$ は d_{bbi} が200 μm まで徐々に増大し、 d_{bbi} が200 μm 以下では指数関数的に増大した。これは、気-液界面積、滞留時間、表面電位の増大によって引き起こされる気泡の微細化効果が100 μm 以下の d_{bbi} で顕著に現れることに起因する。結果として、 d_{bbi} を2000 μm から40 μm へと1/50に減少させると、 r_{dolomite} および $r_{\text{Mg/Ca}}$ がそれぞれ9.2倍および2.3倍となった。

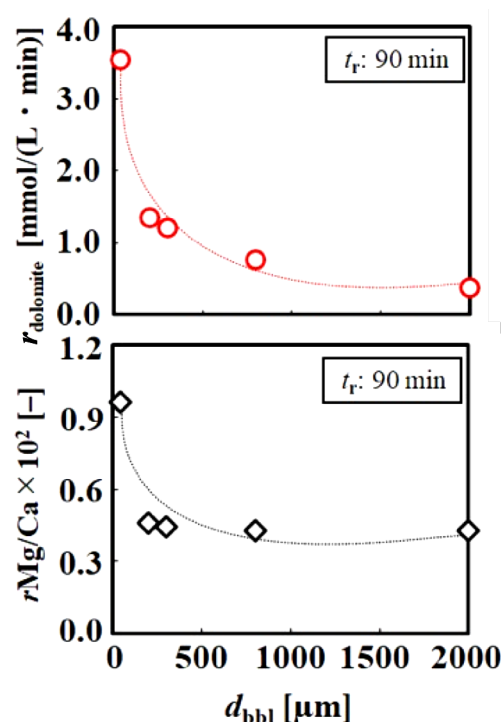


Fig. 3 Effects of d_{bbi} on r_{dolomite} and $r_{\text{Mg/Ca}}$

謝辞

本研究は、令和6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(2017) pp.36 - 41
- 2) M. Matsumoto *et al.*, *J. Chem. Eng. Res. Des.*, 88(2010) pp.1624 - 1630
- 3) H. Mitsusio, *et al.*, *Res. Rep. Kochi Univ. Nat. sci.*, 32(1983) pp. 327 - 334