

海水溶存 $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ を活用した CO_2 回収・有効利用技術の開発 －製塩工程液へのボイラー排ガス組成のファインバブル導入による炭酸塩の製造－

日大生産工(院) ○白石 優成, 日大生産工 亀井 真之介
塩事業セ・海水総研 正岡 功士, 日大生産工 松本 真和

1. 緒言

晶析技術を活用した CO_2 の回収・有効利用法として $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ を含有する産業廃棄物を利用した炭酸塩化プロセスが考えられる。炭酸塩の原料として、海水淡水化、ガス・油田、および製塩プラントから排出されるかん水中の Ca および Mg を用い、その全てを炭酸塩に転換すると世界規模で3.4億t/yの CO_2 削減が見込める。平衡組成計算¹⁾によると製塩プロセスから排出される製塩工程液のpH(5.0 - 8.0程度)では炭酸カルシウム(CaCO_3)と炭酸マグネシウムの複塩であるドロマイト($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)の溶解度が最も低く、次に CaCO_3 の溶解度が低くなることから、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ または CaCO_3 としての回収が可能である。さらに、社会実装に向けて、炭酸塩化プロセスの高効率化を図るためには CO_2 転換率の向上のみならず、各産業での炭酸塩の用途に応じた結晶品質(多形、組成、粒径、純度など)の制御が不可欠となる。本研究では、製塩工程液にボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを導入することで炭酸塩の製造を試みた。 $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡の微細化は、気-液界面積、平均滞留時間の増大による CO_2 ガス吸収の促進、および気泡の負の表面電位に起因する微細な気-液界面近傍での $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ の濃縮にともなう析出炭酸塩の品質向上が期待できる¹⁾。本稿では、製塩工程液の $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ が炭酸塩の析出挙動に及ぼす影響について報告する。

2. 実験装置及び方法

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、または 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 苦汁を用いた。主要成分濃度の比較をTable 1に示す。

Table 1 Comparison of concentrated seawater concentrations

	Molar concentrations [mol/L]			
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-
ED brine	0.031	0.083	2.6	2.9
Concentrated brine	0.062	0.18	4.0	4.5
Removed-K bittern	0.67	2.1	1.1	6.3

2.2 ファインバブル発生装置 $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 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)¹⁾を用いて発生させた。 CO_2 および O_2 モル供給速度($F_{\text{CO}_2}, F_{\text{O}_2}$)を各々 $5.58 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 、 N_2 のモル供給速度(F_{N_2})を $44.6 \text{ mmol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ に設定することで平均気泡径(d_{bb})が $40 \mu\text{m}$ の気泡を得た。 $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ の流量比($F_{\text{CO}_2}/F_{\text{O}_2}/F_{\text{N}_2}$)は脱硫・脱硝後のボイラー排ガス組成と同一の1.0/1.0/8.0である。

2.3 炭酸塩の反応晶析 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 400 mL 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、炭酸塩の反応晶析を行った。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。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、炭酸塩中の Mg/Ca 比はcalcite型 CaCO_3 ($2\theta = 29.4^\circ$)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¹⁾。

3. 結果および考察

3.1 濃縮かん水への $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルの導入による炭酸塩の反応晶析

濃縮かん水に $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを連続供給した場合に得られた炭酸塩の収量(C_i ; $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, aragonite CaCO_3)および Mg/Ca 比の時間変化をFig. 1に示す。いずれの t_r において

Development of CO_2 Capture and Utilization Technology Using Dissolved Ca^{2+} and Mg^{2+} in Seawater

－Synthesis of carbonate by boiler exhaust gas composition fine bubble injection into concentrated seawater discharged from salt manufacturing process－

Yusei SHIRAISHI, Shinnosuke KAMEI, Koji MASAOKA
and Masakazu MATSUMOTO

も、熱力学的に最も安定なcalciteおよび不安定なvaterite構造を有する CaCO_3 の生成は確認されない。 t_r が60 min以内では準安定なaragonite型の CaCO_3 のみが得られ、60 min以降では $C_{\text{aragonite}}$ の減少にともない $C_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ が増大した。これは、 t_r の増加にともなうaragoniteからcalciteへの溶液媒介転移、およびcalcite構造中の Ca^{2+} と液相中の Mg^{2+} との固溶置換の進行に起因すると考えられる。また、既往研究⁹⁾において、濃縮かん水に CO_2 単成分のファインバブルを導入した場合には、 t_r によらず、Mg/Ca比が0.3-0.5の $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が生成する知見を得ている。一般に、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の溶解度は結晶構造中の Mg^{2+} 含有量に対して極大を示し、Mg/Ca比の低い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ はaragonite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²⁾。したがって、濃縮かん水への $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブル導入によるaragoniteの生成は、 CO_2 ガスへの O_2 および N_2 ガスの混合による CO_2 分圧の低下にともなう液相への物質移動量の減少に起因すると推察される。

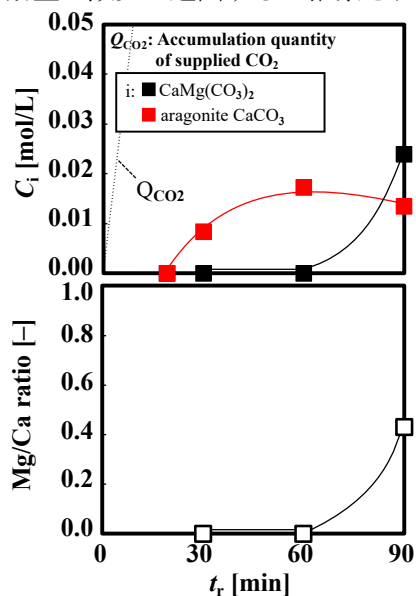


Fig. 1 Time changes in C_i and Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

3.2 脱K苦汁への $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルの導入による炭酸塩の反応晶析

脱K苦汁に $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを供給した場合の C_i およびMg/Ca比の時間変化をFig. 2に示す。脱K苦汁ではaragonite型 CaCO_3 の生成は確認されず、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ がほぼ100%の選択性で晶析した。また、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中のMg/Ca比は t_r の増加にともない増大し、 t_r が90 minにおけるMg/Ca比は0.86に達した。濃縮かん水を脱K苦汁に変化させたことによる C_{dolomite} およびMg/Ca比の増大は、微細な気-液界面近傍での

Ca^{2+} および Mg^{2+} 濃度の増加にともなう局所過飽和の増大に起因すると考えられる。

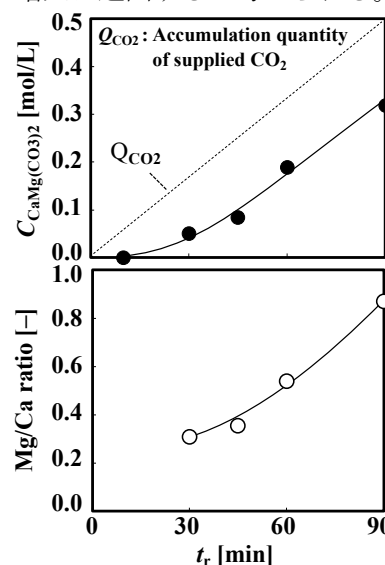


Fig. 2 Time changes in C_i and Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

3.3 製塩工程液の $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ が炭酸塩の析出挙動に及ぼす影響

ED かん水に d_{bbi} が40 μm の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルを連続供給した結果、calciteとvateriteの生成は確認されず、aragoniteおよび $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が析出した。 C_i の時間変化の傾きより生成速度(r_i , i: aragonite CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)を算出し、各製塩工程液の $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ で整理した結果をFig. 3に示す。用いる工程液をED かん水から濃縮かん水、脱K 苦汁へと変化させる、すなわち、 $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ を増加させると、 $r_{\text{aragonite}}$ が減少し、 r_{dolomite} が顕著に増大する傾向が得られた。これは、微細な気-液界面近傍での $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{Mg}^{2+}$ の濃縮度の増大による局所過飽和の変化に起因するものと推察される。

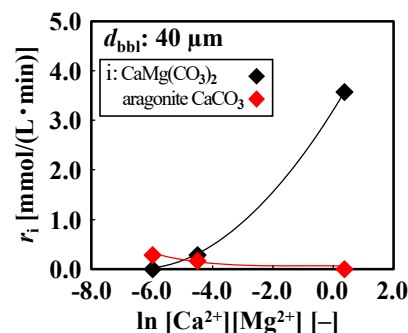


Fig. 3 Effects of $[\text{Ca}^{2+}][\text{Mg}^{2+}]$ on production rate of carbonates

参考文献

- 1) M. Matsumoto *et al.*, *J. Cryst. growth*, **469**, 36-41 (2017)
- 2) 田中宏一, 日本海水学会誌, **63**, 21-28 (2009)