

海水溶存 Ca・Mg を活用した CO₂回収・有効利用技術の構築

-供給気泡径と液相組成による析出炭酸塩の品質制御-

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, 加留部智彦, 日大生産工 松本 真和

1. 緒言

晶析技術を活用したCO₂の回収・有効利用法としてCa・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CO₂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(CaCO₃)と炭酸マグネシウム(MgCO₃)の複塩であるドロマイド(CaMg(CO₃)₂)の溶解度が最も低く、次にCaCO₃の溶解度が低くなることから、CaMg(CO₃)₂またはCaCO₃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CO₂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パイプの脱硫・脱硝後の排ガス組成のCO₂/O₂/N₂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。CO₂/O₂/N₂気泡の微細化は、気-液界面積、平均滞留時間の増大によるCO₂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Ca²⁺・Mg²⁺の濃縮とともに析出炭酸塩の品質向上が期待できる¹⁾。本稿では、供給気泡径(d_{bb})およびバルク水溶液中のCa²⁺に対するMg²⁺のイオン濃度比([Mg²⁺]/[Ca²⁺])が炭酸塩の析出挙動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、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 bitter	0.67	2.1	1.1	6.3

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)によってインペラ背面に生じる負圧とインペラの剪断力を利用した自吸式ファインバブル発生装置(Tech Ind.製)¹⁾を用いて発生させた。CO₂およびO₂モル供給速度(F_{CO_2} , F_{O_2})を各々5.58 mmol/(L·min), N₂のモル供給速度(F_{N_2})を44.6 mmol/(L·min)に設定することで平均気泡径(d_{bb})が40 μmの気泡を得た。CO₂/O₂/N₂の流量比($F_{CO_2}/F_{O_2}/F_{N_2}$)は脱硫・脱硝後のボイラーパイプの排ガス組成と同一の1.0/1.0/8.0である。比較として、 d_{bb} が200 - 2000 μmのCO₂/O₂/N₂気泡を同一のモル流速で分散式気泡発生装置(散気板孔径: 5 - 120 μm)により発生させた。

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CO₂/O₂/N₂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、反応晶析中の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

Development of CO₂ Capture and Utilization Technology Using Dissolved Ca and Mg in Seawater

-Controlling crystal qualities of produced carbonates by bubble diameter and
bulk composition-

Yusei SHIRAISHI, Shinnosuke KAMEI, Koji MASAOKA,
Tomohiko KARUBE and Masakazu MATSUMOTO

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²⁾。粒径分布はレーザ回折式装置を用いて測定した。

3. 結果および考察

3.1 気泡の微細化が脱K苦汁からの炭酸塩の反応析出に及ぼす影響

脱K苦汁に d_{bbi} の異なる $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を連続供給した結果、calcite, aragonite, vaterite型 CaCO_3 の生成は認められず、析出した炭酸塩は CaCO_3 と MgCO_3 の複塩である $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ であった。 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量 ($C_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$) および Mg/Ca 比の時間変化を Fig. 1 に示す。 d_{bbi} の減少にともない核発生誘導期が短縮し、 t_r に応じた $C_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ および Mg/Ca 比の増大が顕著となった。これは、気泡の微細化にともなう 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-液界面での局所的な Ca^{2+} ・ Mg^{2+} 濃度の増大に起因すると考えられる。また、得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒径分布は、 t_r によらず、 d_{bbi} を 2000 μm から 40 μm まで減少させると低粒径側に移行した。さらに、 t_r の増加による粒径分布の高粒径側への移行は気泡の微細化にともない少なくなった。これは、微細な気-液界面周囲での局所的なイオン濃度積の増大にともなう結晶核化の促進により有効核数が増加し、結晶 1 個あたりの結晶成長が抑制されたことに起因すると考えられる。

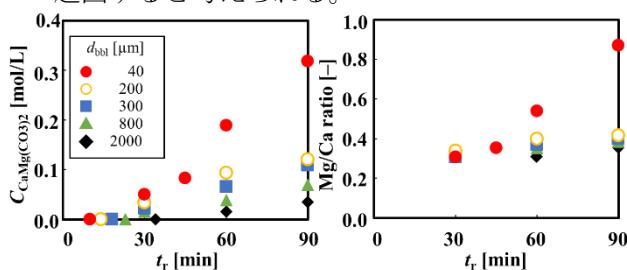


Fig. 1 Time changes in $C_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ and Mg/Ca ratio of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

3.2 d_{bbi} および $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ による $\text{Ca} \cdot \text{Mg}$ 炭酸塩の析出領域の整理

EDかん水または濃縮かん水に 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 は生成せず、aragonite および $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が析出した。各製塩工程液での炭酸塩収量の時間変化の傾きより生成速度 (r_i)、 d_{bbi} と $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ で整理した結果を Fig. 2 に示す。比較として、廃コンクリート粉末および鉄鋼スラグ粉末の NH_4NO_3 抽出液を用いた場合の

結果³⁾も示す。 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比が 0.006 および 0.11 において d_{bbi} が 2000 μm では calcite と vaterite の混合物が得られ、 d_{bbi} を 40 μm まで減少させると析出多形が均一化する。これは、 CaCO_3 の結晶核化が微細な気-液界面近傍での局所的な高過飽和場において支配的に進行したことに起因する。 d_{bbi} が 40 μm では $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比を 0.006 から 0.11 に増大させると析出多形が vaterite から calcite へと変化し、 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比が 2.7 で aragonite が主生成物となる。さらに $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比を 3.1 まで高めると Mg/Ca 比の高い $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が選択的に晶析することがわかる。

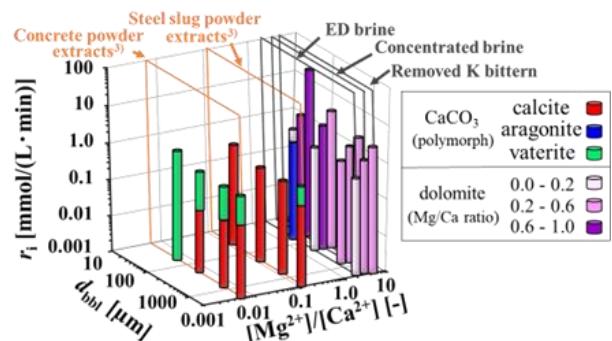


Fig. 2 Relation between d_{bbi} or $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ and r_i

3.3 d_{bbi} および $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ が炭酸塩の核発生および結晶成長速度に及ぼす影響

核発生誘導期の逆数より算出した各炭酸塩の核発生速度 (r_n) および平均粒径の時間変化の傾きの平均より算出した結晶成長速度 (r_g) を 3.2 項と同一の指標で整理した結果を Fig. 3 に示す。 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ によらず、 d_{bbi} の減少にともない r_n が増大した。また、いずれの $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ においても、 d_{bbi} を 1/50 に減少させると r_g が 1/7 に低下する結果となった。

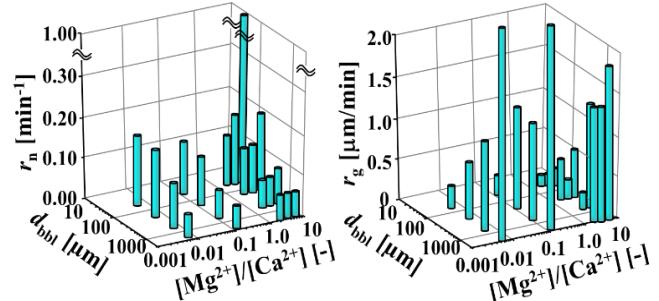


Fig. 3 Effects of d_{bbi} and $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ on r_n and r_g of carbonate

参考文献

- 1) M. Matsumoto *et al.*, *J. Cryst. growth*, **469**, 36 (2017)
- 2) E. Usdowski, *Naturwissenschaften*, **76**, 374 (1989)
- 3) 松本ら, 高圧力の科学と技術, **32**(4), 192 (2022)