

製塩苦汁へのボイラー排ガス組成のファインバブル導入による $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の製造

日大生産工 ○松本 真和, 日大生産工(院)白石 優成, 日大生産工 龜井真之介
下村 修一, 高橋 岩仁, 塩事業センター・海水総研 正岡 功士

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_2 の排出量削減が急務となっている。一方, 我が国の製塩プロセスでは, 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。この製塩プロセスの高効率化を図るためにには, 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^{2+} および Mg^{2+} 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 CO_2 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, CaCO_3 と MgCO_3 の複塩であるドロマイド($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)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には1.0のMg/Ca比を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の製造が望まれている。一般に, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の合成では, バルク水溶液中のイオン濃度積の増加とともに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 Ca^{2+} , Mg^{2+} および CO_3^{2-} 濃度が必要となる。そこで本研究では, 製塩ボイラー排煙の脱硫・脱硝後の排ガス組成の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 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, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 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とともに CO_2 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^{2+} ・ Mg^{2+} の濃縮による局所的なイオン濃度積の増大を引き起こす¹⁾。本稿では, $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡の供給気泡径(d_{bb})が脱K苦汁からの $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の反応晶析現象に及ぼす影響について報告する。

2. 実験装置および方法

Synthesis of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ by Injecting Fine Bubbles of Boiler Exhaust Gases into Removed K Bittern

Masakazu MATSUMOTO, Yusei SHIRASHI, Shinnosuke KAMEI
Shuichi SHIMOMURA, Iwahito TAKAHASHI, Koji Masaoka

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 MgCl_2 , NaCl , CaCl_2 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

Fig. 1の構造を有する旋回・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. 2**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⁾。

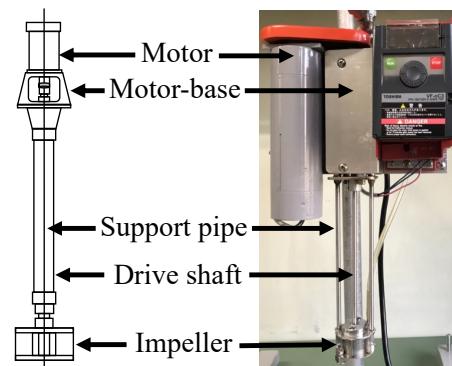


Fig. 1 Self-supporting type bubble generator

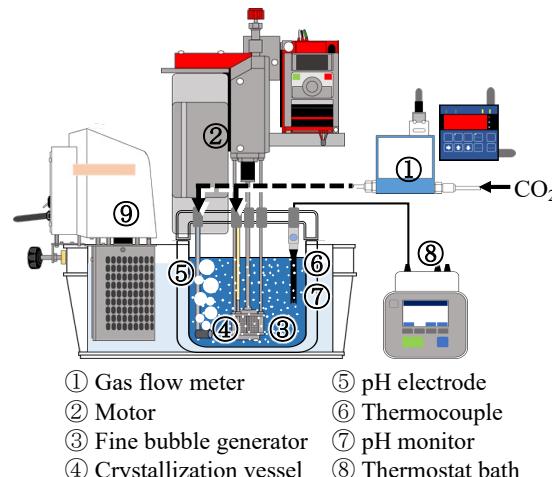


Fig. 2 Semi-batch type crystallization apparatus
 d_{bb} が $40 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ ファインバブルはモーターの回転(1500 min^{-1})によってインペラ-背

面に生じる負圧とインペラの剪断力を利用した旋回・剪断式ファインバブル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。

2.3 CaMg(CO₃)₂の反応晶析操作

温度が298 K, pHが6.8の脱K苦汁400 mLに d_{bbi} の異なるCO₂/O₂/N₂気泡を連続供給し、CaMg(CO₃)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比はカルサイト型CaCO₃($2\theta = 29.4^\circ$)からCaMg(CO₃)₂($2\theta = 30.7^\circ$)へのピークシフトより算出した¹⁾。粒径分布はレーザ回折式装置(SALD-2300, SHIMADZU)で測定した。

3. 結果および考察

3.1 d_{bbi} を変化させた場合のCaMg(CO₃)₂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CO₂/O₂/N₂気泡を連続供給した場合に得られたCaMg(CO₃)₂の収量($C_{CaMg(CO_3)_2}$)およびMg/Ca比の時間変化をFig. 3に示す。

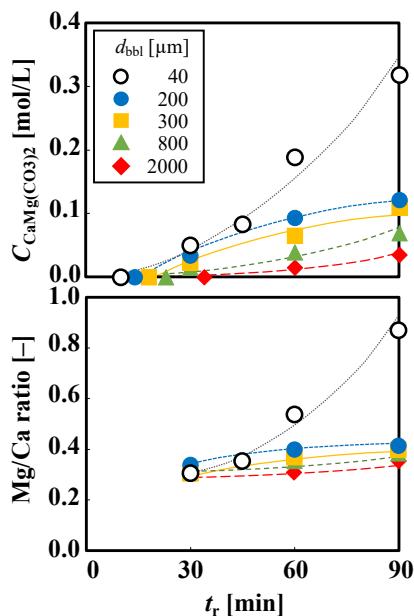


Fig. 3 Time changes in $C_{CaMg(CO_3)_2}$ and Mg/Ca ratio of CaMg(CO₃)₂ at different d_{bbi} values

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 $C_{CaMg(CO_3)_2}$ 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 $C_{CaMg(CO_3)_2}$ 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CO₂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Ca²⁺・Mg²⁺濃度の増大に起因すると考えられる。

3.2 d_{bbi} を変化させた場合のCaMg(CO₃)₂粒径分布の時間変化

d_{bbi} が40, 300または800 μmの条件下で生成したCaMg(CO₃)₂の粒径分布の比較をFig. 4に示す。いずれの t_r においても、 d_{bbi} の減少にともない粒径分布が低粒径側に移行することがわかる。さらに、 t_r の増加に応じた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しこなった。これは、気-液界面近傍での局所的なイオン濃度積の増大にともなう核発生の促進により有効核数が増加し、単位結晶あたりの結晶成長が抑制されたことに起因すると推察される。

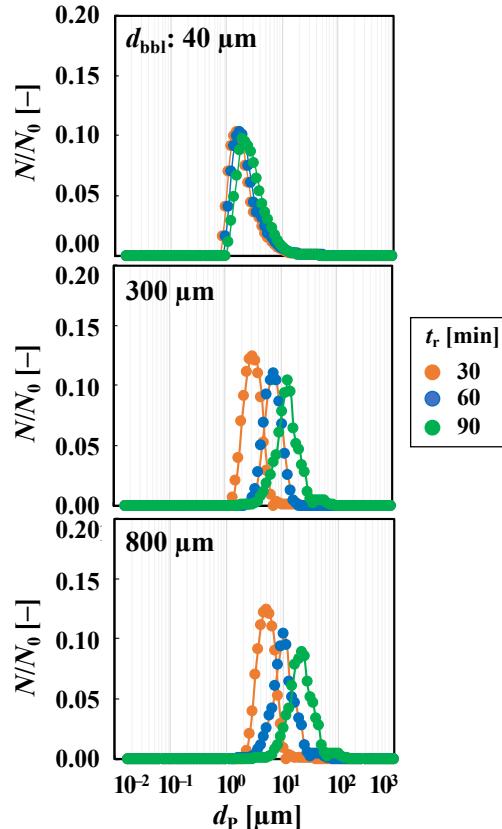


Fig. 4 Time changes in particle size distribution of CaMg(CO₃)₂ at different d_{bbi} values

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**, 36 - 41 (2017)
- 2) M. Matsumoto *et al.*, *J. Chem. Eng. Res. Des.*, **88** 1624 - 1630 (2010)