

製造製塩プロセスにおける CO₂ の回収・有効利用技術の構築 —供給気泡径と液相組成による炭酸塩の析出領域と結晶品質の体系化—

松本 真和, 亀井 真之介

日本大学大学院生産工学研究科

概要

研究では、脱炭素社会に適応し、かつ高効率な製塩プロセスを構築するため、製塩プラントの脱硫・脱硝後のボイラー排ガスを炭酸塩の製造に直接利用することを想定し、CO₂ 分圧の低い模擬ボイラー排ガスをを用いた製塩工程液からの炭酸塩の製造を試みた。その際、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-液界面を結晶核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 炭酸塩の反応晶析に適用した。

pH を 6.8、温度を 298 K に設定した $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比の異なる製塩工程液 (ED かん水、濃縮かん水、または脱 K 苦汁) に、CO₂ および O₂ モル流速が 5.58 mmol/(L·min)、N₂ モル流速が 44.6 mmol/(L·min) のガス供給条件下において供給気泡径 d_{bbi} が 40 μm の CO₂/O₂/N₂ ファインバブルを連続供給し、炭酸塩の製造を行った。比較として、同一のガス供給条件下で d_{bbi} が 200–2000 μm の CO₂/O₂/N₂ 気泡を供給する場合についても検討を行った。

その結果、以下に示す知見が得られた;

- 1) 脱 K 苦汁に d_{bbi} が 40–2000 μm の CO₂/O₂/N₂ 気泡を供給した場合、気泡の微細化にともない CaMg(CO₃)₂ の収量 $C_{CaMg(CO_3)_2}$ および Mg/Ca 比が顕著に増大し、粒径分布が低粒径側に移行する。
- 2) バルク水溶液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比によらず、気泡の微細化は CO₂ 基準の収率の向上、結晶構造・組成の均一化、および微粒化を引き起こす。
- 3) d_{bbi} が 40 μm においてバルク水溶液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比を増大させると、 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比が 2.7 (ED かん水) から 2.9 (濃縮かん水) では準安定な aragonite 型 CaCO₃ が選択的に生成し、 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比が 3.1 (脱 K 苦汁) では calcite 型 CaCO₃ 構造中の Ca²⁺ が Mg²⁺ に置換された複塩構造を有する CaMg(CO₃)₂ が生成する。
- 4) $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比の異なる MgCl₂-CaCl₂ 水溶液を用いた場合との比較より、製塩工程液を用いた炭酸塩化プロセスでは供給気泡径およびバルク水溶液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比が析出炭酸塩の結晶構造と粒径に対して支配的な因子であることが示唆される。

1. 緒言

製塩プロセスでは、砂ろ過によって清澄化した海水を陽・陰イオン交換膜を用いた電気透析 (ED) により濃縮し、得られた濃縮海水から多重効用式の真空蒸発缶で NaCl を蒸発晶析させた後、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共に、タービン背圧蒸気を蒸発晶析の熱

源に利用している。高効率かつ脱炭素社会に適応した製塩プロセスを構築するためには、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・高品位化法のみならず、製塩ボイラー排煙中の CO₂ の有効利用法の開発も不可欠となる。これらを同時に達成するための手法として、製塩ボイラー排煙中の CO₂ と脱 K 苦汁中の Ca・Mg との反応晶析による炭

酸塩の製造が考えられる¹⁻³⁾。ここで、日本国内における NaCl の年間生産量を約 1300000 t/y と仮定した場合、海水から NaCl を回収した後に排出される苦汁量 (約 3000000 t/y) から求めた Ca の排出量は約 28000 t/y (7×10^8 mol/y), Mg の排出量は約 87000 t/y (36×10^8 mol/y)となる。また、プロセス全体から排出される CO₂ 量は、約 1120000 t/y (2.5×10^{10} mol/y)であることから、苦汁中の Ca・Mg を炭酸カルシウム (CaCO₃), 炭酸マグネシウム (MgCO₃), およびドロマイト (CaMg(CO₃)₂) などの炭酸塩として全量回収すれば、製塩プロセスにおける CO₂ 排出量を約 17%削減できる^{4,5)}。CaCO₃ には、熱力学的に安定な calcite, 準安定な aragonite, 不安定な vaterite の 3 つの結晶構造 (多形) が存在する。また、MgCO₃ は、斜方晶の結晶構造を有する塩基性炭酸マグネシウムと三方晶および斜方晶の正炭酸マグネシウムに大別され、塩基性炭酸マグネシウムには 4MgCO₃・Mg(OH)₂・4H₂O, 4MgCO₃・Mg(OH)₂・8H₂O, および 3MgCO₃・Mg(OH)₂・3H₂O, 正炭酸マグネシウムには MgCO₃ や MgCO₃・3H₂O などの複数の擬似多形が存在する。これらの炭酸塩の溶解度や密度などの物理化学的特性や形状は多形や擬似多形に依存することから、反応晶析プロセスにおいて多形制御が望まれている⁶⁻⁸⁾。一般に、晶析対象物質が複数の多形を有する場合、晶析操作の初期において析出する多形は、Ostwald の段階則⁹⁾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ことから、過飽和制御により析出多形をコントロールできる。また、晶析操作における過飽和の増大によって核発生を支配的に生じさせれば、有効核数の増加にともなう単位結晶あたりの成長速度を低下により微粒子を生成することができ、微粒化によって溶解性や吸着性などの機能性の向上が図れる。また、CaCO₃ と MgCO₃ の複塩である CaMg(CO₃)₂ は、CaCO₃ のカルサイト構造中の Ca²⁺が Mg²⁺に置換された

構造を有しており、Mg/Ca 比が 1.0、粒径が 10 μm 以下の CaMg(CO₃)₂ は食品・医薬品添加物、吸着剤、蛍光体の母体結晶として利用可能であることから、晶析プロセスにおいて Mg/Ca 比および粒径の制御が望まれている¹⁰⁻¹³⁾。一般に、CaMg(CO₃)₂ の合成では、バルク水溶液中の Ca²⁺および Mg²⁺濃度の増加にともない Mg/Ca 比が増大することから¹⁴⁾、1.0 の Mg/Ca 比を有する CaMg(CO₃)₂ 微粒子を製造するためには、高い過飽和が不可欠となる。そこで、本研究ではファインバブルの気-液界面近傍に創成される局所的な高濃度場を結晶核化が進行する新規な晶析場として用い、製塩工程液からの Ca・Mg 炭酸塩の製造を行った。気泡の微細化は、i) 気-液界面積の増大による気相成分の物質移動・反応吸収の促進、ii) 浮力の減少による気泡の平均滞留時間の増大、iii) 気泡の負の表面電位による気-液界面での相互作用などの現象・効果を引き起こす。結果として、表面電位を有するファインバブルが液相内に長時間滞留することで、微細な気-液界面近傍において生じる特異的な物質移動や反応現象を積極的に活用できる¹⁵⁻¹⁸⁾。

本稿では、製塩プラントの脱硫・脱硝後のボイラー排ガス組成の CO₂/O₂/N₂ 気泡を連続供給する系において、操作因子として供給気泡径 (d_{bbl}) およびバルク水溶液中の Ca²⁺・Mg²⁺イオン濃度比 (製塩工程液の種類) を変化させ、各炭酸塩の析出領域と結晶品質の体系化を試みた結果について述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 製塩工程液

製塩工程液として、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。主要成分濃度の比較を **Table 1** に示す。

Table 1. Comparison of major ions concentrations

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

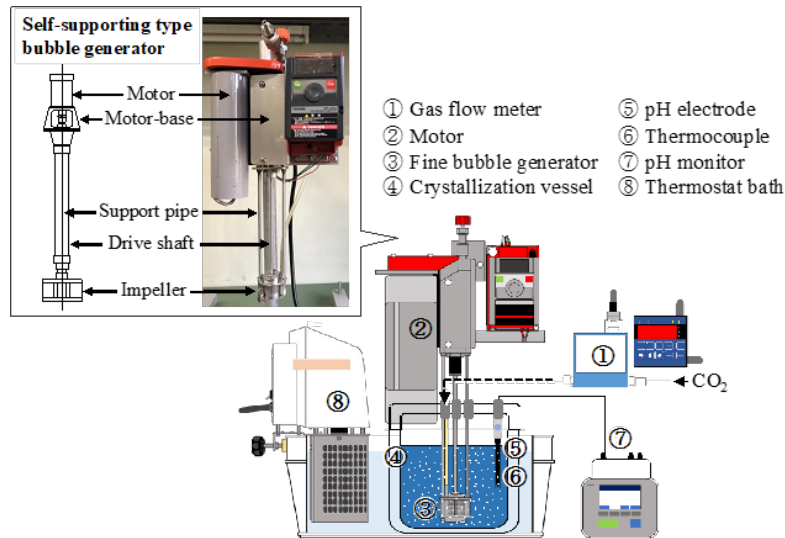


Fig. 1 Semi-batch type crystallization apparatus equipped with fine bubble generator

2. 2 半回分式晶析装置

分散式および自吸式気泡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。 d_{bb1} 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発生器 (Tech Ind. 製) を用いて発生させた¹⁵⁻¹⁷⁾。 CO_2 , O_2 , N_2 のモル流速は各々 5.58 , 5.58 , $44.6 \text{ mmol}/(\text{L}\cdot\text{min})$, $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 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。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、同一のモル流速で分散式発生器を用いて発生させた。 d_{bb1} の測定はデジタルマイクロスコープ (VH-5000, Keyence, Co., Japan) またはレーザー回折・散乱式気泡径分布測定装置 (LA-920, Horiba, Ltd., Japan) を用いて行った。

2. 3 炭酸塩の反応晶析

気泡の微細化が炭酸塩の反応晶析に及ぼす影響を明らかにするために、温度が 298 K , pH が 6.8 の脱 K 苦汁 400 mL に d_{bb1} の異なる $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を連続供給し、炭酸塩の反応晶析を行った。また、製塩工程液の違いによる液相組成が炭酸塩の析出領域に及ぼす影響を検討するために、濃縮かん水または ED かん水を用いた場合についても検討を行った。反応時間 (t_r) は 90 min 以内とし、晶析中の pH は $8.0 \text{ mol}/\text{l}$ -NaOH 水溶液の滴下により一定に保った。所定時間晶析後、結晶懸濁液を水洗ろ過し、 373 K で乾燥させた。固相生成物は XRD により同定し、生成物の選択率はピーク面積比より算出した。

結晶形状の観察は SEM を用いて行い、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 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^{14, 16, 19, 20)}。

3. 結果及び考察

3. 1 d_{bb1} を変化させた場合の脱 K 苦汁からの炭酸塩の反応晶析

脱 K 苦汁に d_{bb1} が $40 - 2000 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を連続供給した結果、calcite, aragonite, および vaterite 型 CaCO_3 の生成は認められず、得られた炭酸塩は CaCO_3 と MgCO_3 の複塩である $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ であった。脱 K 苦汁に d_{bb1} が $40 \mu\text{m}$ の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を供給した場合の XRD パターンの時間変化を Fig.2 に示す。

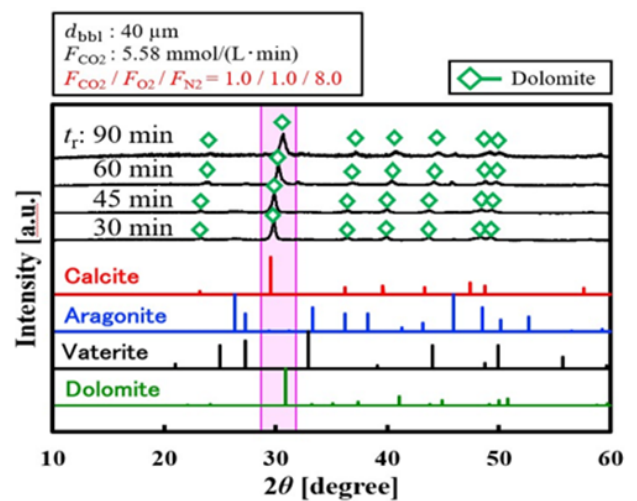


Fig.2 Time changes in XRD pattern of solid products at d_{bb1} of $40 \mu\text{m}$ (Removed-K bittern)

t_r の増加にともない $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中の Mg/Ca 比の増大に起因する $2\theta = 29.4^\circ$ の回折ピーク((104)面)の高角度側への移行が確認された。 t_r で得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の収量 ($C_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$) および Mg/Ca 比の関係を Fig. 3 に示す。比較として、 d_{bbi} が 200, 300, 800, 2000 μm での結果も示す。 d_{bbi} の減少にともない核発生活導期(結晶核の生成が確認されるまでの待ち時間)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。 d_{bbi} が 40 μm , t_r が 90 min での $C_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ 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 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考えられる。

Fig. 4 に、 d_{bbi} を変化させた場合に得られた $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ の粒径分布の比較を示す。 t_r によらず、 d_{bbi} を 2000 μm から 40 μm まで減少させると粒径分布は低粒径側に移行することが確認できる。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些少となった。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考えられる。

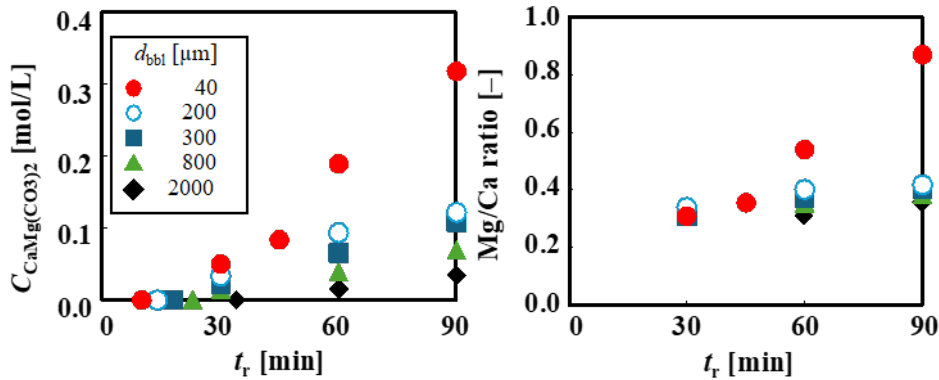


Fig. 3 Time changes in $C_{\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2}$ and Mg/Ca ratio

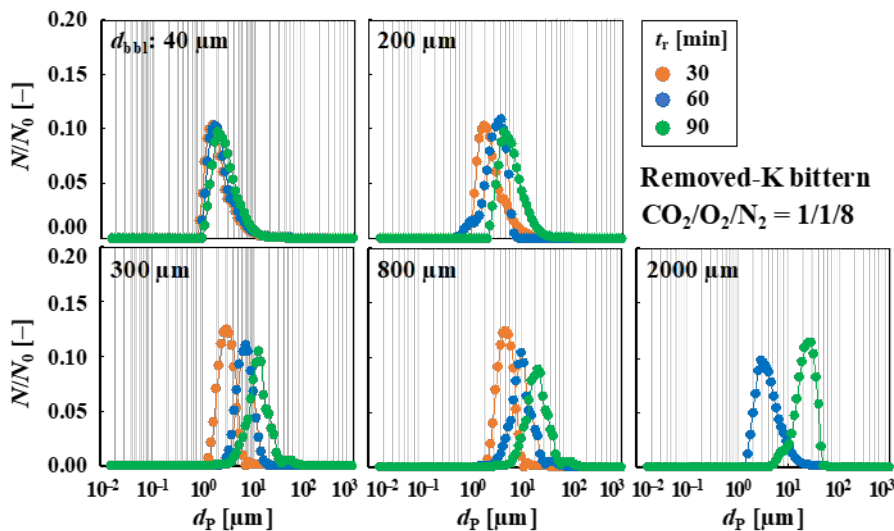


Fig. 4 Time changes in particle size distribution of $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

3. 2 バルク水溶液中の $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{Mg}^{2+}$ イオン濃度比による $\text{Ca}\cdot\text{Mg}$ 炭酸塩の析出領域の体系化

3.1 項で述べた脱 K 苦汁での検討に加えて、濃縮かん水および ED かん水に d_{bbi} の異なる $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を連続供給する場合についても検討を行った。各炭酸塩の生成物収量の時間変化の傾きより生成速度 r_i (i : calcite, aragonite, vaterite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) を算出し、 d_{bbi} および各製塩工程液中の Ca^{2+} に対する Mg^{2+} の濃度比 ($[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$) で整理した結果を Fig. 5 に示す。また、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も示す^{21, 22)}。

$[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比が 0.0055 (廃コンクリート粉末抽出液) および 0.11 (鉄鋼スラグ粉末抽出液) において、 d_{bbi} が 2000 μm では calcite 型 CaCO_3 と vaterite 型 CaCO_3 の混合物が得られるのに対し、 d_{bbi} を 40 μm まで減少させると CaCO_3 の析出多形が均一化することがわかる。これは、 CaCO_3 の核発生が微細な気-液界面近傍の局所的な高過飽和場において支配的に生じたことに起因する。また、 d_{bbi} が 40 μm では、 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比を 0.11 に増大させると析出多形が vaterite 型 CaCO_3 から calcite 型 CaCO_3 へと変化した。これは、液相中の Mg^{2+} が結晶性 CaCO_3 の前駆

体である非晶質 CaCO_3 からの calcite 型 CaCO_3 への転移を促進することに起因すると推察される。 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比が 2.7 (ED かん水) から 2.9 (濃縮かん水) では aragonite 型 CaCO_3 が選択的に生成し、 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比を 3.1 (脱 K 苦汁) まで高めると calcite 型 CaCO_3 構造中の Ca^{2+} が Mg^{2+} に置換された複塩構造を有する $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ が生成することがわかる。

さらに、 Mg^{2+} 以外の共存イオン成分が炭酸塩の結晶品質に及ぼす影響を検証するために、 $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比の異なる $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 水溶液に d_{bbi} が 40 – 2000 μm の $\text{CO}_2/\text{O}_2/\text{N}_2$ 気泡を連続供給し、炭酸塩の反応晶析を行った。 r_i (i : calcite, aragonite, vaterite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) を d_{bbi} と $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比で整理した結果を Fig. 6 に示す。

d_{bbi} および $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ 比によらず、 $\text{MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 水溶液での r_i は各製塩工程液および産業廃棄物粉末抽出液を用いた場合 (Fig. 5) とほぼ同様の傾向を示し、 Mg^{2+} 以外の共存イオン効果は些少であることが確認された。これより、製塩工程液を用いた炭酸塩化プロセスにおいて、供給気泡径およびバルク水溶液中の $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ が析出する炭酸塩の結晶構造と粒径に対して支配的な因子であることが示唆された。

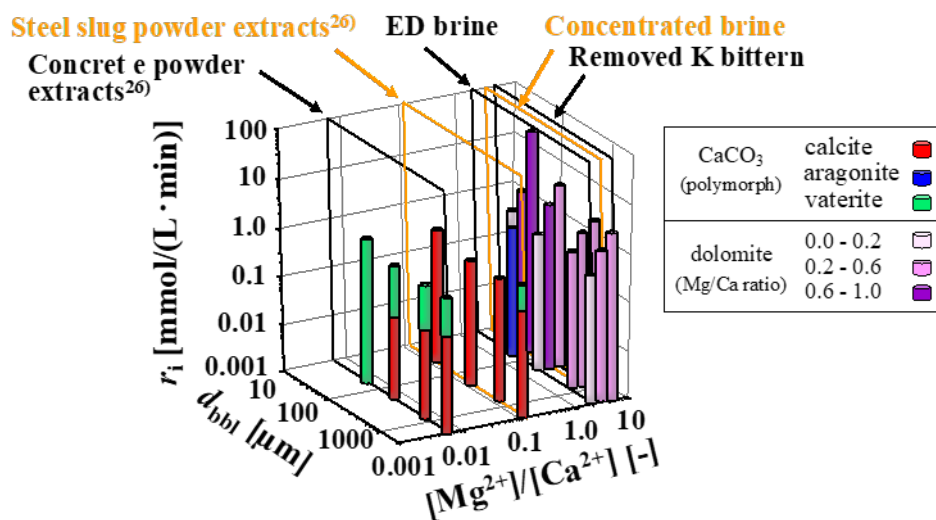


Fig. 5 Relation between d_{bbi} or $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ and r_i obtained from concentrated seawater or industrial wastes extracts

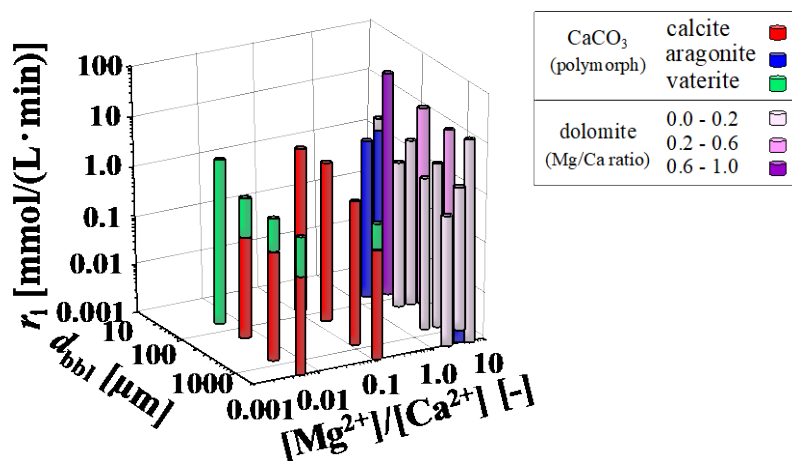


Fig.6 Relation between d_{bb1} or $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ and r_i obtained from $MgCl_2$ - $CaCl_2$ solution

4. 結言

本研究では、脱炭素社会に適応し、かつ高効率な製塩プロセスを構築するため、製塩プラントの脱硫・脱硝後のボイラー排ガスを炭酸塩の製造に直接利用することを想定し、 CO_2 分圧の低い模擬ボイラー排ガスを用いた製塩工程液からの炭酸塩の製造を試みた。CaおよびMg炭酸塩の収率向上と結晶品質の制御による炭酸塩の高品位化を同時に達成するための晶析条件を選定するために、操作因子として供給気泡径 d_{bb1} および $Ca^{2+} \cdot Mg^{2+}$ イオン濃度比 (製塩工程液の種類) を変化させた結果、以下の知見を得た。

- 1) 脱K 苦汁に d_{bb1} が 40 – 2000 μm の $CO_2/O_2/N_2$ 気泡を供給した場合、気泡の微細化にともない $CaMg(CO_3)_2$ の収量 $C_{CaMg(CO_3)_2}$ および Mg/Ca 比が顕著に増大し、粒径分布が低粒径側に移行する。
- 2) バルク水溶液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比によらず、気泡の微細化は CO_2 基準の収率の向上、結晶構造・組成の均一化、および微粒化を引き起こす。
- 3) d_{bb1} が 40 μm においてバルク水溶液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比を増大させると、 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比が 2.7 (ED かん水) から 2.9 (濃縮かん水) では準安定な aragonite 型 $CaCO_3$ が選択的に生成し、 $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比が 3.1 (脱K 苦汁) では calcite 型 $CaCO_3$ 構造中の Ca^{2+} が Mg^{2+} に置換された複塩構造を有する $CaMg(CO_3)_2$ が生成する。

$[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比の異なる $MgCl_2$ - $CaCl_2$ 水溶液に d_{bb1} の異なる $CO_2/O_2/N_2$ 気泡を連続供給した場合の結果との比較により、製塩工程液を用いた炭酸塩化プロセスでは d_{bb1} およびバルク水溶液中の $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ 比が析出炭酸塩の結晶構造と粒径に対して支配的な因子であることが示唆される。

5. 文献

- 1) 三朝元勝, 尾上 薫, 化学工学論文集, **19**, 1089–1095 (1993)
- 2) K. Onoe, G. Miyako, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, **51**, 358–362 (1997)
- 3) 尾上 薫, 松本真和, 化学工業, **59**, 539–545 (2008)
- 4) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, **69**(4), 262–269 (2015)
- 5) 松本真和, 和田善成, 尾上 薫, 日本海水学会誌, **68**(6), 323–329 (2014)
- 6) K.D. Crom, Y.W. Chiang, T.V. Gerven, R.M. Santos, *Chem. Eng. Res. Des.*, **104**, 180–190 (2015)
- 7) R. Beck, J.P. Andreassen, *J. Cryst. Growth*, **312**, 2226–2238 (2010)
- 8) R. Chang, S. Kim, S. Lee, S. Choi, M. Kim, Y. Park, *Front. Energy Res.*, **5**, 1–12 (2017)
- 9) W. Ostwald, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, **22**, 289–330 (1897)
- 10) E. Alvarado, L.M. Torres-Martinez, A.F. Fuentes, P. Quintana, *Polyhedron*, **19**, 2345–2351 (2000)

- 11) A.N. Copp, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **75**, 135 (1996)
- 12) E. Usdowski, *Naturwissenschaften*, **76**, 374–375 (1989)
- 13) E. Usdowski, *Special Publication Number 21 of the International Association of Sedimentologists, Oxford*, 345–360 (1994)
- 14) T. Oomiri, Y. Kitano, *Geochem. J.*, **21**, 59–65 (1987)
- 15) M. Matsumoto, T. Fukunaga, K. Onoe, *Chem. Eng. Res. Des.*, **88**, 1624–1630 (2010)
- 16) Y. Tsuchiya, Y. Wada, T. Hiaki, K. Onoe, M. Matsumoto, *J. Cryst. Growth*, **469**, 36–41 (2017)
- 17) M. Matsumoto, M. Ohno, Y. Wada, T. Sato, M. Okada, T. Hiaki, *J. Cryst. Growth*, **469**, 91–96 (2017)
- 18) Y. Wada, M. Matsumoto, K. Onoe, *J. Cryst. Growth*, **373**, pp.92–95 (2013)
- 19) J. R. Goldsmith, D. L. Graf, *Am. Mineralog.*, **43**, 84–101 (1958)
- 20) J. R. Goldsmith, O. I. Joensuu, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **7**, pp.212-230 (1955)
- 21) M. Matsumoto, Y. Matsuda, Y. Wada, S. Kamei, T. Fujii, Y. Noda, Proceedings of 22th International Symposium on Industrial Crystallization, 217 (2023)
- 22) 松本真和, 亀井真之介, 高圧力の科学と技術, 32 (4), 192 - 204 (2023)

Development of Recovery and Upgrading Method of CO₂ Discharged from Salt Manufacturing Process –Arrangement of Crystallization Regions and Crystal Properties of Carbonates with Bubble Diameter and Solution Composition–

Masakazu MATSUMOTO, Shinnosuke KAMEI

Graduated School of Industrial Technology, Nihon University

Summary

During the salt manufacturing process in Japan, NaCl is manufactured by evaporative crystallization after concentrating seawater through electric dialysis membranes, and the concentrated brine and boiler exhaust gas are discharged. To build up an efficient salt manufacturing process that is adaptable to a carbon neutral society, the development of not only the recovery and upgrading method of Ca and Mg dissolved in concentrated brine discharged from salt manufacturing process but also the utilization method of CO₂ in boiler exhaust gas gases is desired. The reactive crystallization technique of carbonate (CaCO₃, MgCO₃, CaMg(CO₃)₂) using the bubble feeding of CO₂/O₂/N₂ gas with an exhaust gas composition is effective for a separation/recovery method of the dissolved Ca²⁺ and Mg²⁺ in the concentrated brine and capture/utilization method of CO₂, because the solubility of carbonate is lower than that of hydroxide at a pH range below 10.0. In this study, the micron-scale bubble formation technique that enables the generation of regions with a higher ion concentration around the minute gas-liquid interfaces was applied to the reactive crystallization of carbonate. At the minute gas-liquid interfaces, Ca²⁺ and Mg²⁺ accumulate because of the negative electric charge on the fine bubble surface, and the concentration of CO₃²⁻ increases because of the acceleration of CO₂ mass transfer caused by minimizing the bubble diameter; hence, high-yield production of carbonate with high quality can be expected to achieve. At a reaction temperature of 298 K and reaction pH of 6.8, CO₂/O₂/N₂ bubbles with an average diameter (d_{bbi}) of 40 - 2000 μm were continuously supplied to three concentrated seawater samples, i.e., ED brine, concentrated brine, and removed-K brine, coming from salt manufacture discharge and carbonate was crystallized within the reaction time (t_r) of 90 min. Fine bubbles with a d_{bbi} of 40 μm were generated using a self-supporting bubble generator by the shear of the impeller and a negative pressure owing to high-rotation. For comparison, the bubbles with a d_{bbi} of 200, 300, 800 or 2000 μm were obtained using a dispersing-type generator. The following results were obtained: 1) When CO₂/O₂/N₂ bubbles with d_{bbi} of 40 - 2000 μm were supplied into removed-K brine, the yield and Mg/Ca ratio of CaMg(CO₃)₂ increased obviously, and the particle size distribution shifted to smaller range with minimizing the bubble diameter. 2) Irrespective of [Mg²⁺]/[Ca²⁺] ratio in the bulk solution, minimizing the bubble diameter led to enhancement of carbonate yield based on CO₂, uniformation of crystal structure, and downsizing of carbonates. 3) In the case where [Mg²⁺]/[Ca²⁺] ratio in the bulk solution increased from 2.7 to 3.1 at d_{bbi} of 40 μm , the crystal structure of carbonate changed from aragonite CaCO₃ to CaMg(CO₃)₂ that has a crystal structure derived from the structure of calcite CaCO₃ by the ordered replacement of Ca²⁺ in calcite by Mg²⁺. 4) From the comparison with the obtained results in MgCl₂-CaCl₂ solution with different [Mg²⁺]/[Ca²⁺] values, the crystal structure of produced carbonates can be determined by d_{bbi} and [Mg²⁺]/[Ca²⁺].