

### 第3章 高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験

#### 3.1. 緒言

第2章で酸を用いた貝類廃棄物処理プロセスについて提案した。本章では、実際に高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験（プロセス i の前半部に相当）を行い、実験条件を変化させた時の溶解速度変化等の基礎データを取得した。なお、今回はモデル実験として、あらかじめ貝肉を手作業で取り除いたムラサキイガイ殻を用いた。



#### 3.2. 高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験手法

以下に、実験装置、実験手順、実験試料の性状、実験条件について示した。

##### 3.2.1. 実験装置

Figure 3-1 に、実験に用いた装置の写真及び概略図を示した。二酸化炭素ポンペと反応器を直列に接続した。反応器はハステロイ®製の二枚パドル攪拌翼を持つ耐圧性パッチ式攪拌槽（日東高圧機製）であり、その耐用圧力は 70 bar、容積は 500 mL である。なお、反応器がハステロイ®製であるのは、研究開始当初には腐食性のある酸を用いることも検討していたためであり、実際に高圧二酸化炭素溶解水を用いる際はより安価なステンレス製でも問題はない。反応器はウォーターバス及び背圧弁により、温度及び圧力を一定に保った。配管は 1/4 inch ステンレス管を用いた。また、サンプリングラインを接続し、実験途中に高圧を維持したまま、反応器内の溶液を採取することができる。このサンプリングラインには孔径 5 μm のステンレス焼結フィルターが付属されており、装置内の未溶解貝殻等の微粒子はサンプリング溶液には混入しない。

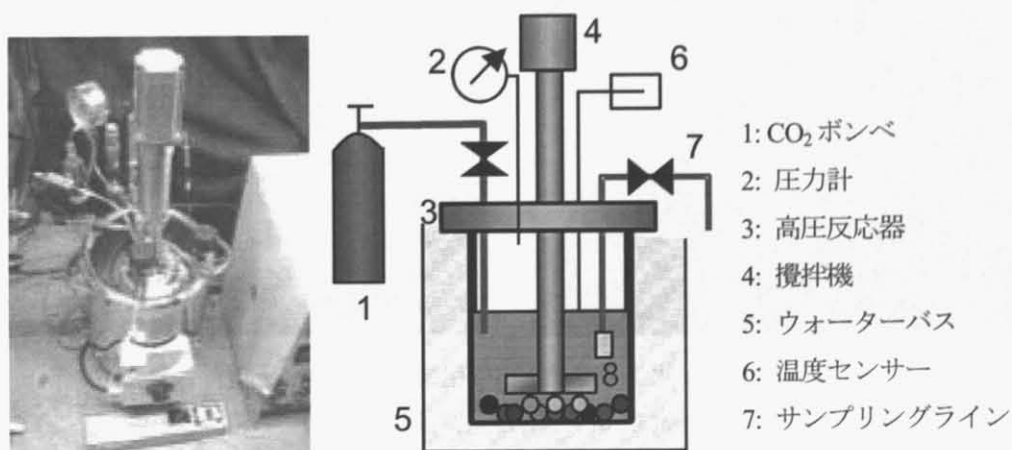


Figure 3-1 貝殻溶解実験装置図

### 3.2.2. 実験手順

以下のような手順で実験を行った。

- ① 反応器内に試料 (0.5 ~ 1.0 g) 及び超純水 (18.2 MΩ) 300 mL を投入した。
- ② 反応器内の温度が一定になるのを待った。
- ③ 反応器の排気ラインを開放した状態で二酸化炭素ガスを導入し、反応器内の空気を全て二酸化炭素で置換した。
- ④ 排気ラインを閉じ、二酸化炭素の圧力を設定圧力 (10 ~ 50 bar) まで上昇させ、攪拌を開始した。ポンベとのラインは開放してあり、反応器内の圧力は常に一定になるようにした。
- ⑤ 反応開始後、数分おきに圧力差を利用して反応器内溶液をサンプリングラインから微量採取した。この際、初めに取り出される 2 mL 程度の溶液を一つ前のサンプリング溶液の履歴が残るデッドボリュームとして廃棄し、その後の約 1 mL を pp-tube (容量 12 mL) に回収した。
- ⑥ サンプリングした溶液を適宜希釈した後に、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (㈱日立製作所製 P-4010 あるいは㈱島津製作所製 ICPS-7510) を用いて溶存カルシウム濃度を定量し、反応器内のカルシウム濃度経時変化を求め、貝殻の溶解速度を算出した。

### 3.2.3. 貝殻試料の性状について

本実験で用いた貝殻試料は、ムラサキイガイの貝肉を手作業で剥き、貝殻だけにしたものを、湿式破砕機 (小松ゼノア (株) 製 ディスインテグレータ KD80MS) にて破砕した後に、ステンレス製の篩 (孔径 0.15, 0.30, 0.60, 1.18, 2.36 mm) で分級したものである。

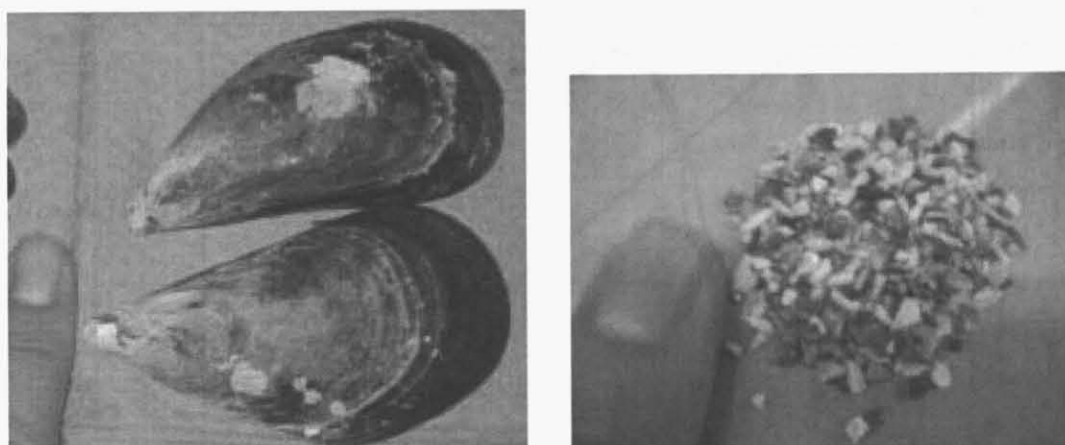


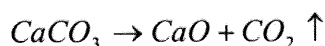
Figure 3-2 実験に用いたムラサキイガイ殻試料

左：破砕前、右：破砕後 1.18 ~ 2.36 mm

## ① 炭酸カルシウム含有率

貝殻は 95%以上が炭酸カルシウムであると言われているが、この貝殻試料について、実際に示差熱・熱重量同時分析装置（株式会社津製作所製 DTG-60H）を用いて、それぞれの粒径における熱重量変化を測定し、炭酸カルシウム含有率を算出した。

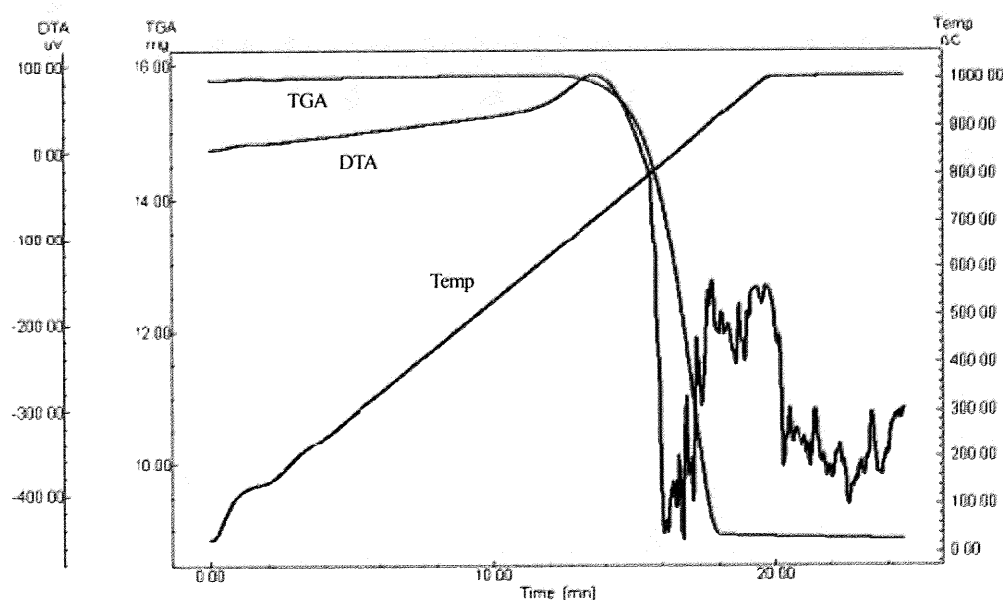
炭酸カルシウムは 898 °C で Eq. 3-1 の反応により、酸化カルシウムと二酸化炭素に分解される<sup>[1]</sup>。これは非可逆反応である。



Eq. 3-1

つまり、純度 100%の炭酸カルシウムの反応が全て進めば、炭酸カルシウムに対する二酸化炭素の重量割合 44.0 wt%分の重量が減ることになる。以上のことより、室温から 1,000 °C までの範囲で試料の重量変化をモニタリングすることにより、炭酸カルシウムの純度を測定できると考えられる。分析は、窒素ガス雰囲気（流量 100 mL/min）、昇温速度 25 °C/min、到達温度 1,000 °C で行った。試料はあらかじめデシケータ内で乾燥させ、水分を取り除いてから、装置に導入した。今回は比較のために、貝殻試料の他に炭酸カルシウム試薬（和光純薬工業㈱、試薬特級 99.5%）についても行った。

Figure 3-3, 3-4 に炭酸カルシウム試薬及び貝殻 0.60-1.18 mm の重量現象プロファイルを示した。どちらのサンプルにおいても、700 ~ 900 °C の範囲で大きく重量（TGA）の減少が観察できた。これは、Eq. 3-1 の反応が起きているためと考えられる。貝殻試料の場合、純試薬には存在しない緩やかな重量減少が見られるが、これは貝殻中に数%含まれる有機物が加熱により二酸化炭素に変化して抜けていったためと考えられる。Table 3-1 に、初めの重量及び 800 °C 前後の重量変化から炭酸カルシウム純度を算出した結果（最小値と最大値）を示した。これより、貝殻の炭酸カルシウム純度は破碎後の粒径によらず、およそ 96 wt%であることが分かった。

Figure 3-3 CaCO<sub>3</sub> 試薬の重量変化プロファイル

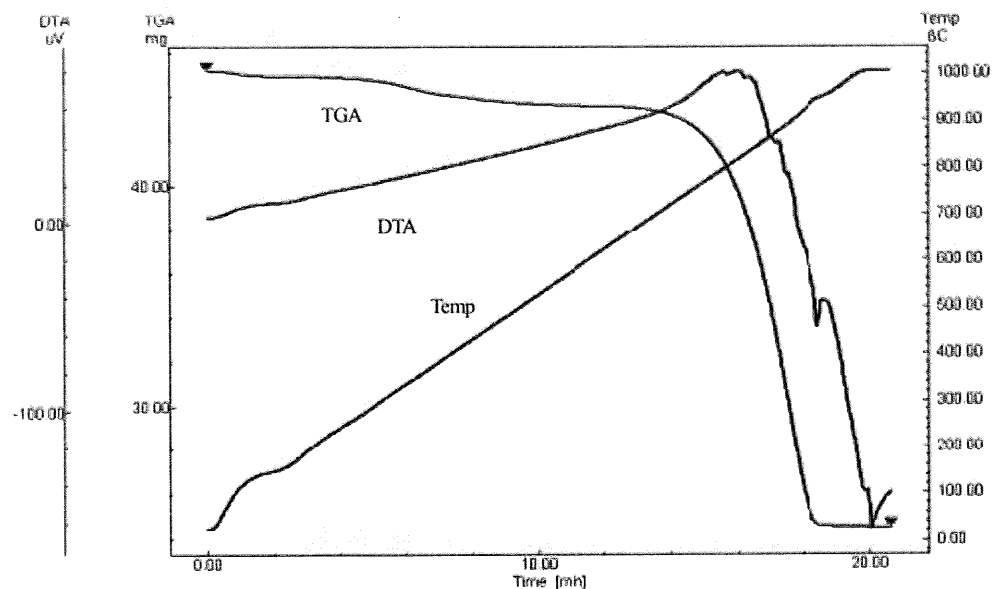


Figure 3-2 貝殻試料 (0.60~1.18 mm) の重量変化プロファイル

Table 3-1 実験により算出された貝殻試料の CaCO<sub>3</sub> 純度

種類	CaCO <sub>3</sub>	貝殻					
粒径 mm	試薬	0~0.15	0.15~0.30	0.30~0.60	0.60~1.18	1.18~2.36	2.36~
CaCO <sub>3</sub> 純度	99.0	95.8	96.0	95.1	95.3	96.2	96.1
wt%		~95.9	~97.0	~95.8	~95.6	~96.8	~96.3

## ② 無機元素組成

さらにこの貝殻試料 (0.15-0.30 mm) のカルシウム及びその他の無機元素含有率を、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (日本電子製 JSX-3220) を用いて標準添加法により測定した。Table 3-2 に測定結果を示した。無機元素の中ではカルシウムに次いでマグネシウムの含有率が高いことが分かった。しかし、カルシウム以外の無機元素の含有率はカルシウムのその約 1 割未満であった。

Table 3-2 貝殻試料の無機元素含有率

元素	Ca	Mg	Si	S	Al	P
含有率 (wt%)	38.4	0.40	0.33	0.28	0.22	0.13

### 3.2.4. 実験条件

実験パラメータとして、攪拌速度、貝殻粒径、二酸化炭素供給圧力、実験温度、貝殻試料量を変化させて貝殻の溶解実験を行った。Table 3-3 に実験パラメータの値を示した。ベース条件を 800 rpm、0.60-1.18 mm、30 bar、50 °C、1.0 g として、それぞれのパラメータを変化させて実験を行った。なお、貝殻試料量 0.25 g の条件を除いて、2.3.2.の平衡計算から考えられる貝殻の最大溶解量よりも投入試料の方が多い。つまり、貝殻が過剰な条件であり、反応途中で貝殻が全量溶解することはない。

Table 3-3 炭酸水による貝殻溶解実験パラメータ

パラメータ	[単位]	値
攪拌速度	[rpm]	400、800、1,000
貝殻粒径	[mm]	0.30-0.60、0.60-1.18、1.18-2.36
CO <sub>2</sub> 供給圧力	[bar]	10、30、50
実験温度	[°C]	20、50、70
貝殻試料量	[g]	0.25、0.5、1.0

### 3.3. 高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験結果

以下に、高圧二酸化炭素溶解水を用いた貝殻の溶解実験の結果及びその考察を示した。

#### 3.3.1. 攪拌速度依存性

Figure 3-3 に、攪拌速度を 400、800、1,000 rpm と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。なお、破線は平衡計算から求めたその条件でのカルシウム飽和濃度（第 2 章参照）である。いずれの攪拌速度においても、反応時間の経過とともに溶液中のカルシウム濃度が増加しており、貝殻の溶解が進行していることが観察できた。攪拌速度が 800 rpm の条件と 1,000 rpm の条件はほぼ同じような挙動を示した。これらは、反応開始から 60 分ぐらいまではカルシウム濃度がほぼ反応時間に比例して増加しているが、それ以降は徐々に濃度上昇が小さくなっていき、最終的には 2.5 時間あたりで反応器内のカルシウム濃度は飽和濃度に達した。400 rpm で攪拌した場合は、800 rpm、1,000 rpm の時に比べてカルシウム濃度の増加率が低かった。

ある時点でのカルシウム濃度を  $C(t)$ 、その条件でのカルシウム飽和濃度を  $C_{sat}$  と定義すると、炭酸カルシウムの溶解反応の駆動力は、それらの差  $C_{sat} - C(t)$  で表されることが考えられる。すなわち、見かけの反応速度を Eq. 3-2 のように定義することができる。（なお、この式についての詳細は 3.4. でも説明する。）

$$\frac{dC}{dt} = Ak_m (C_{sat} - C(t)) \quad \text{Eq. 3-2}$$

ここで、 $A$  は試料の総表面積、 $k_m$  は粒子表面の物質移動係数である。反応が進み  $C(t)$  が大きくなるにつれて、反応の駆動力である  $C_{sat} - C(t)$  が減少していき、 $C(t)$  は飽和濃度  $C_{sat}$  に漸近していったと考えられることができる。

Figure 3-4 に、カルシウム初期溶出速度と攪拌速度の関係を示した。カルシウム初期溶出速度は、カルシウム濃度変化が反応時間にほぼ比例すると見なせる 0～60 分の値を線形近似してその傾きから算出した。初期溶出速度は、攪拌速度が 400 rpm から 800 rpm になるに従って大幅に上昇するが、1,000 rpm の値は 800 rpm の値と大差なかった。

カルシウムの溶出、すなわち貝殻の見かけの溶解速度は、貝殻表面の物質移動抵抗に左右されることが考えられる。この結果より、400 rpm ではまだまだ貝殻表面の物質移動抵抗が大きい、800 rpm 以上の攪拌速度であれば、この物質移動抵抗は十分無視できる、つまり 800 rpm 以上であれば、Eq. 3-2 式中の  $k_m$  に変化がないということが示唆された。同じ見かけの溶解速度であるならば、プロセス全体の消費エネルギーを考えた際には、攪拌速度は小さい方が望ましい。よって、これ以降の実験は 800 rpm の攪拌速度で行った。

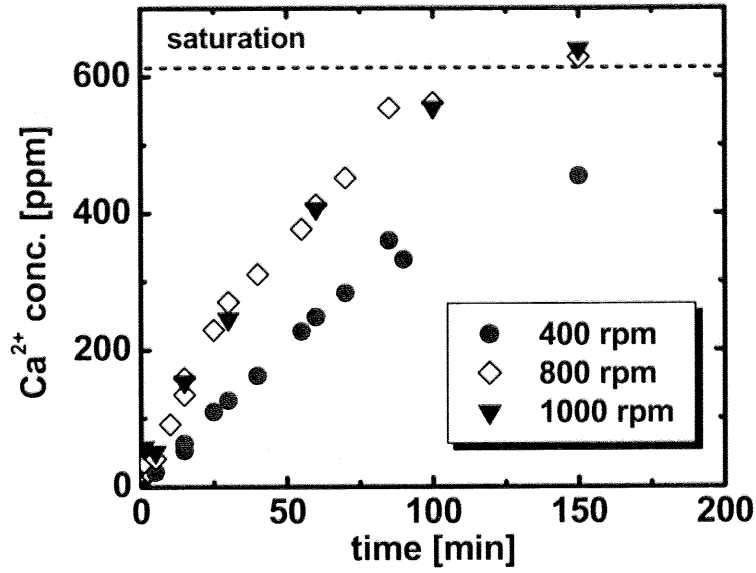


Figure 3-3 水相 Ca 濃度経時変化 (攪拌速度依存性)

貝殻粒径: 0.60-1.18 mm, 試料/水: 1.0 g /300 mL, CO<sub>2</sub> 圧力: 30 bar, 実験温度: 50 °C

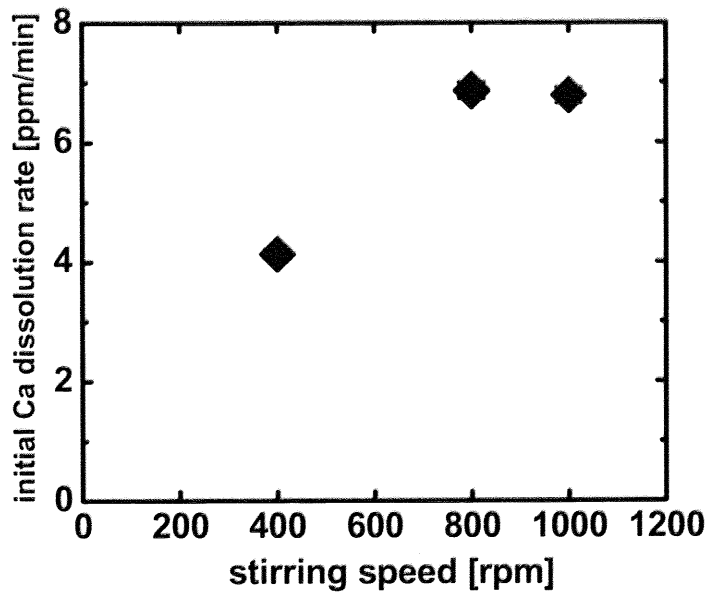


Figure 3-4 Ca 初期溶出速度 (攪拌速度依存性)

### 3.3.2. 貝殻粒径依存性

Figure 3-5 に、貝殻の初期粒径を 0.30~0.60、0.60~1.18、1.18~2.36 mm と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。この粒径とは破碎後に篩を用いて分級した値である。破線は前項と同様に平衡計算より求めたカルシウム飽和濃度である。この結果より、粒径の小さいもののほど貝殻のカルシウムの溶出が速いことが分かった。これは、粒径の小さいもののほど同重量あたりの表面積が大きく、炭酸水との接触面積が大きくなるためだと考えられる。

ここで、貝殻を粒径  $d$  の真球と仮定し、その表面積を算出する。貝殻の密度:  $\rho$ 、試料総重量:  $W$ 、試料の数:  $n$ 、試料の総表面積:  $A$ 、試料の総体積:  $V$  とすると、

$$A = \pi n d^2, \quad V = \frac{\pi n d^3}{6}, \quad W = V \rho$$

が成り立つ。これらから、 $n$ 、 $V$  を消去すると

$$A = \frac{6W}{d\rho} \quad \text{Eq. 3-3}$$

となり、試料の総表面積は試料が真球状の場合、粒径の逆数に比例することが分かる。ただし、これはあくまで反応前の初期表面積である。当然、反応が進行するに従い、試料粒径が減少していき、試料の総表面積も変化すると考えられるが、ここでは試料過剰のため、その変化は無視できると仮定する。Figure 3-6 に、カルシウム初期溶出速度と粒径の逆数の関係を示した。ここで、初期溶出速度は前項同様に反応開始から 60 分までのデータから算出し、粒径はその分級範囲における中央値を用いた。その結果、貝殻粒径の逆数と初期溶出速度は線形関係になるものの、原点を通らず必ずしも比例関係にはならないことが分かった。この理由としては、貝殻が必ずしも真球状ではないことが挙げられる。貝殻粒子を顕微鏡で観察したところ、Figure 3-7 に示すような角張った板状の構造をしていた。また、1.3.3. で示したように貝殻は一般的に炭酸カルシウム結晶とタンパク質やキチン質が層状に積み重なった構造をしているため、カルシウムが貝殻表面から一様に溶出していない可能性も考えられる。

この結果より、貝殻の粒径はある程度小さく破碎した方が溶解速度を促進することができると考えられる。よって、貝類廃棄物処理プロセスを考えた際には、貝類に対して溶解処理を行う前に破碎処理を行うことを想定する。



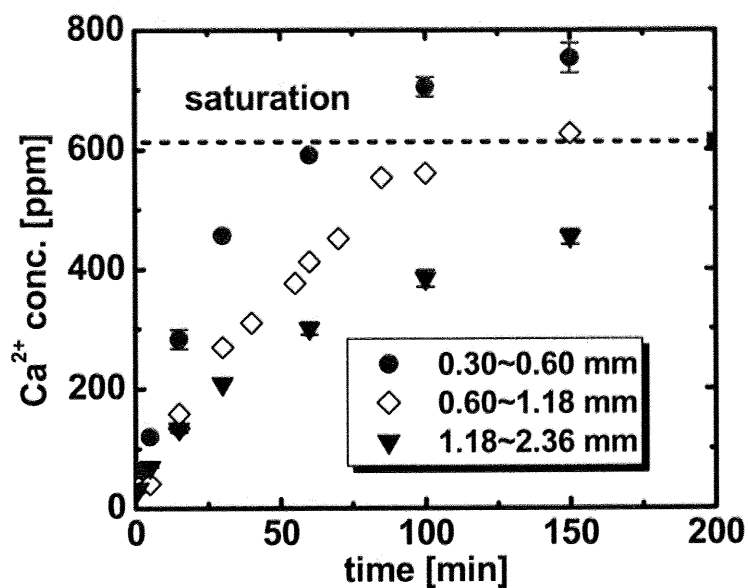


Figure 3-5 水相 Ca 濃度経時変化 (貝殻粒径依存性)

試料/水: 1.0 g / 300 mL, 攪拌速度: 800 rpm, CO<sub>2</sub> 圧力: 30 bar, 実験温度: 50 °C

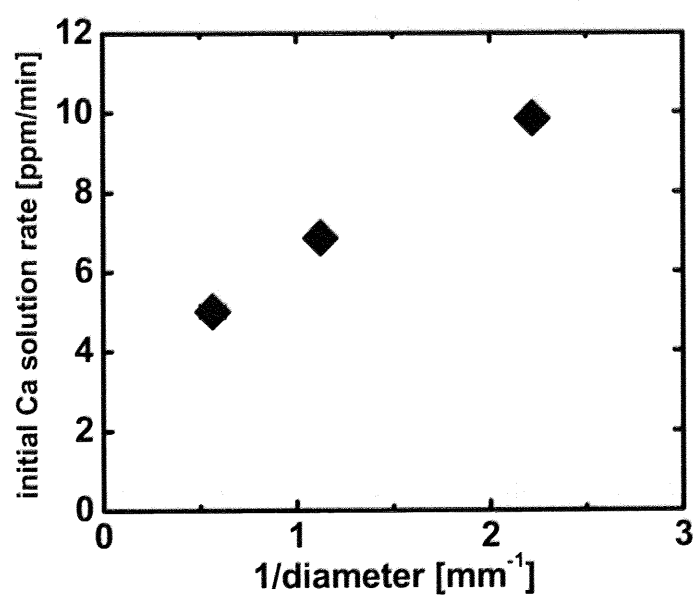


Figure 3-6 Ca 初期溶出速度 (貝殻粒径依存性)

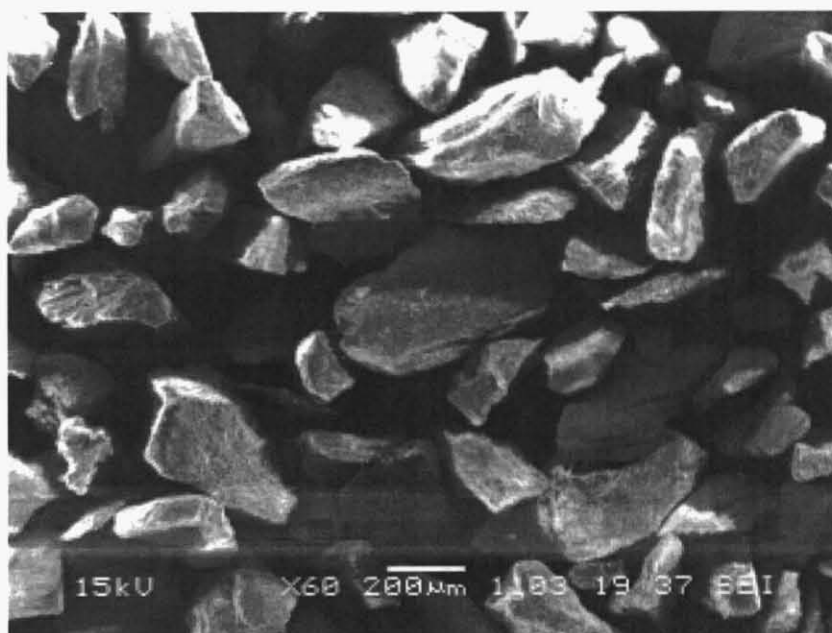


Figure 3-7 破碎貝殻 (150-300 μm) の SEM 画像

### 3.3.3. 二酸化炭素供給圧力依存性

Figure 3-8 に、二酸化炭素の供給圧力を 10 bar、30 bar、50 bar と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。破線はそれぞれの条件におけるカルシウム飽和濃度である。二酸化炭素供給圧力が 30 bar の時と 50 bar の時はほぼ同様の挙動を示したが、10 bar の時は他の二つに比べて溶解速度が遅い。しかし、いずれの場合も反応開始後 2.5 時間程度でほぼカルシウム飽和濃度に達していることが観察できた。

Figure 3-9 に、カルシウム初期溶出速度と攪拌速度の関係を示した。カルシウム初期溶出速度は、0～60 分の範囲のデータから算出した。二酸化炭素圧力が 10 bar → 30 bar では圧力増加に伴い、溶解速度も増加しているが、30 bar → 50 bar では溶解速度はほとんど増加していない。

この理由としては、以下のことが考えられる。Figure 2-5 で示したように二酸化炭素圧力が上昇するにつれてカルシウム飽和濃度  $C_{sat}$  は増加する。そのため、圧力の上昇に伴って、Eq. 3-2 で示した溶解反応の駆動力である  $C_{sat} - C(t)$  も増加し、溶解速度が増加すると考えられる。しかし、圧力が大きくなるにつれ圧力増加に対する  $C_{sat}$  の上昇幅も小さくなるため、30 bar → 50 bar ではあまり溶解速度が変化しなかったのではないかと考えられる。

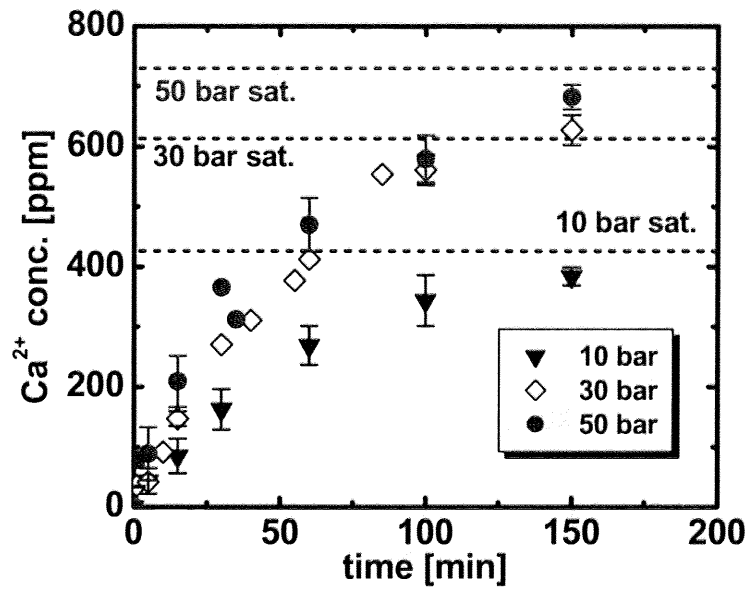


Figure 3-8 水相 Ca 濃度経時変化 (CO<sub>2</sub> 供給圧力依存性)

貝殻粒径: 0.60-1.18 mm, 試料/水: 1.0 g / 300 mL, 攪拌速度: 800 rpm, 実験温度: 50 °C

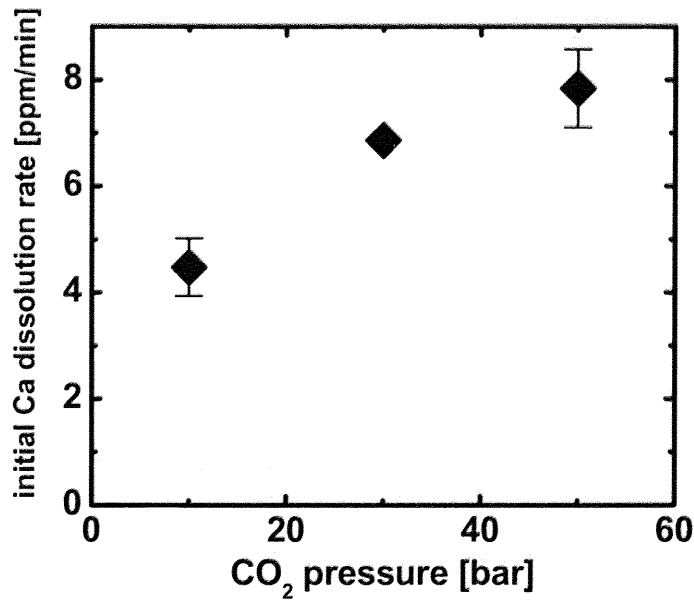


Figure 3-9 Ca 初期溶出速度 (CO<sub>2</sub> 圧力依存性)

### 3.3.4. 実験温度依存性

Figure 3-10 に、実験温度を 20、50、70 °C と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。破線はそれぞれの条件におけるカルシウム飽和濃度である。実験温度が 50 °C の条件と 70 °C の条件はほぼ同様の挙動を示したが、20 °C の条件では他の二つに比べて溶解速度が遅い。20 °C の場合は反応開始後 2.5 時間が経過しても飽和濃度の 1/2 にも達していないことが観察された。

Figure 3-11 に、カルシウム初期溶出速度と攪拌速度の関係を示した。カルシウム初期溶出速度は、0～60 分の範囲のデータから算出した。実験温度が 20 °C → 50 °C では温度上昇に伴い、溶解速度も増加しているが、50 °C → 70 °C では溶解速度はほとんど変化せず僅かではあるが減少していることが観察できた。

炭酸カルシウムの溶解反応の反応速度に関わる定数・物性値で温度によって変化すると考えられるものとして、以下の三つが挙げられる。すなわち、①カルシウム飽和濃度、②粒子表面での物質移動速度、③溶解反応の反応速度定数である。

Figure 2-5 で示したように温度が上昇するにつれてカルシウム飽和濃度  $C_{sat}$  は減少する。そのため、温度の上昇に伴って、Eq. 3-2 で示した溶解反応の駆動力である  $C_{sat} - C(t)$  も減少する。これは溶解速度の増加に対してネガティブに働く。

また、Eq. 3-2 で定義した反応速度式中の物質移動速度係数  $k_m$  は温度の上昇に伴って増加すると考えられる。これは温度上昇に伴い、溶液中での拡散係数が増加することによるものであり、粒子表面での物質移動速度が上がれば、それだけ貝殻炭酸カルシウムの溶解速度の増加に対してポジティブに働く。

ここで、この溶解反応の反応速度定数を  $k$  と定義すると、比例定数  $\gamma$ 、反応の活性化エネルギー  $E_a$ 、気体定数  $R$ 、絶対温度  $T$  を用いて Eq. 3-4 のように表すことができる。

$$k = \gamma \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 3-4}$$

この式から分かるように温度の上昇に伴って、反応速度定数  $k$  は増加する。これは溶解速度の増加に対してポジティブに働く。

温度変化により以上の三項目が変化し、溶解速度に影響を及ぼすと考えられる。20 °C → 50 °C において溶解速度が増加し、50 °C → 70 °C において溶解速度が減少したことから、低温度域では反応速度定数及び物質移動の及ぼす影響がカルシウム飽和濃度のそれよりも支配的になり、高温度域ではその逆が起こっていることが示唆された。

なお、貝類廃棄物処理プロセス全体を考えた際には、50 °C 程度であれば発電所の廃熱を利用することでエネルギーを使用することなく供給できると考えられる。

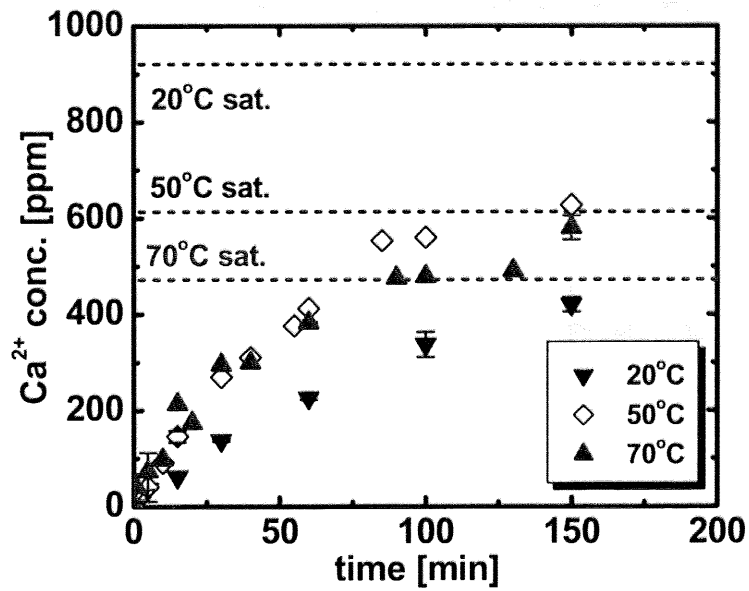


Figure 3-10 水相 Ca 濃度経時変化 (実験温度依存性)

貝殻粒径: 0.60-1.18 mm, 試料/水: 1.0 g /300 mL, 攪拌速度: 800 rpm, CO<sub>2</sub> 圧力: 30 bar

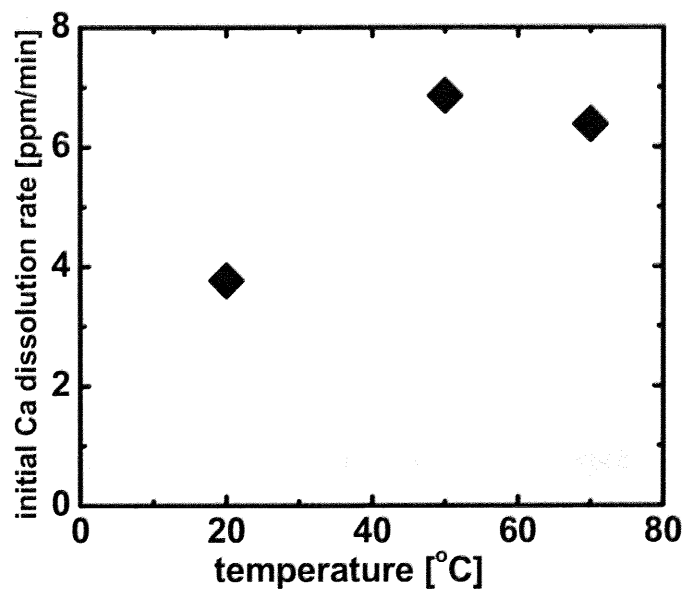


Figure 3-11 Ca 初期溶出速度 (実験温度依存性)

### 3.3.5. 貝殻試料量依存性

Figure 3-12 に、貝殻試料量を 0.25、0.5、1.0 g と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。溶液量は前項までと同じく 300 mL にて行った。破線はその条件におけるカルシウム飽和濃度である。試料の量が多くなるにしたがって、貝殻の溶解速度が大きくなった。0.25 g の場合はカルシウム飽和濃度に及ばないところで、カルシウム濃度上昇が頭打ちになっているが、これは 3.2.4. で述べたとおり、飽和濃度に到達する前に貝殻全量が溶けてしまっているためである。

Figure 3-13 に、カルシウム初期溶出速度と貝殻試料量（溶液量に対する重量割合）の関係を示した。カルシウム初期溶出速度は、0 ~ 60 分の範囲のデータから算出した。この範囲では、貝殻試料量 0.25 g の条件においても貝殻試料がまだ溶解しきってなく、溶解速度式が Eq. 3-2 に従うと考えられる。初期溶出速度は貝殻試料量の割合にほぼ比例して増加した。この理由としては、この条件範囲内においては貝殻の溶解に有効な試料の総面積は試料量に比例するためではないかと考えられる。

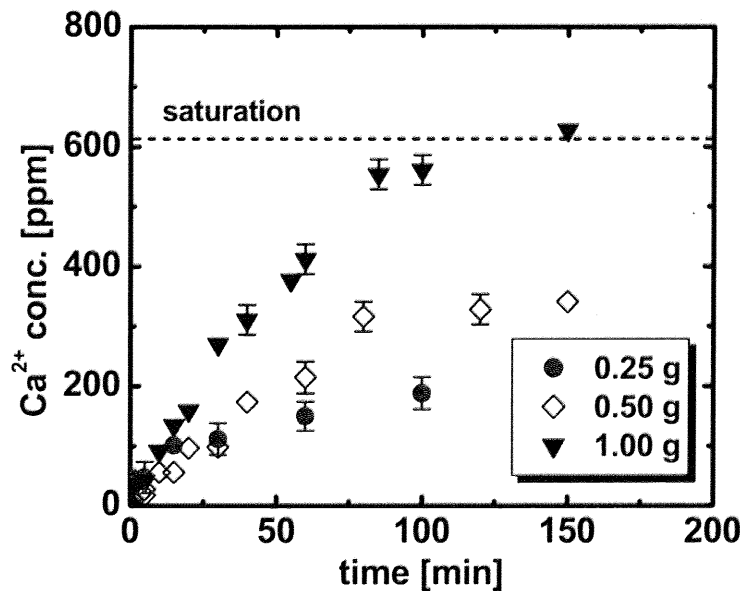


Figure 3-12 水相 Ca 濃度経時変化（貝殻試料量依存性）

貝殻粒径: 0.60-1.18 mm, 攪拌速度: 800 rpm, CO<sub>2</sub> 圧力: 30 bar, 実験温度: 50 °C

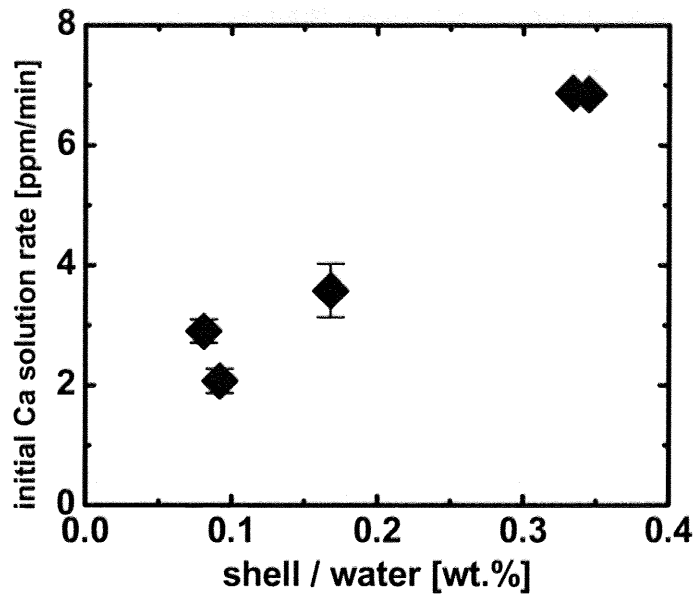


Figure 3-13 Ca 初期溶出速度 (貝殼試料量依存性)

### 3.3.6. 純炭酸カルシウムとの比較

参考までに純炭酸カルシウム試薬（和光純薬工業(株)、試薬特級 99.5%）を用いても同様の溶解実験を行った。目的は貝殻と純炭酸カルシウムの溶解挙動の違いを確認することである。Figure 3-14 に、純試薬とイガイを用いた場合の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。破線はその条件におけるカルシウム飽和濃度である。なお、どちらも篩で分級し、粒径を 0.60～1.18 mm にそろえて行った。この結果を見ると、どちらも最終的には飽和濃度に近づくが、貝殻の場合は純試薬に比べて溶解速度が半分程度であることが観察できた。このことから、貝殻中の炭酸カルシウム結晶に対して層状に積み重なっているタンパク質やキチン層が炭酸水の炭酸カルシウム内部への浸透を妨げている可能性が示唆された。

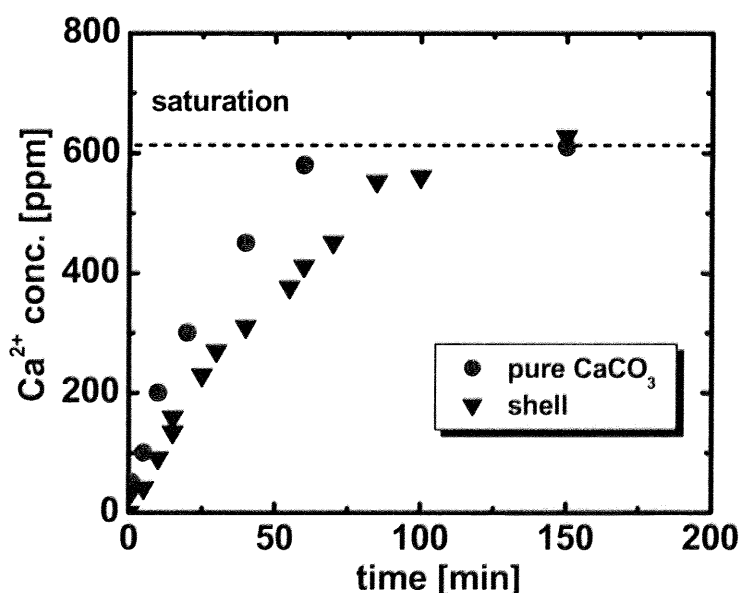


Figure 3-14 水相 Ca 濃度経時変化（純 CaCO<sub>3</sub> との比較）

粒径: 0.60-1.18 mm, 試料/水: 1.0 g /300 mL, 攪拌速度: 800 rpm, CO<sub>2</sub> 圧力: 30 bar, 実験温度: 50 °C



## 3.3.7. 不純物の挙動

本実験では、カルシウムの次に貝殻中含有率の高い無機元素であるマグネシウム（0.40 wt%、3.2.3.参照）についても、貝殻溶解反応途中の溶液中濃度を測定し、マグネシウムの挙動を調査した。なお、貝殻中ではマグネシウムは酸化マグネシウムとして存在することが知られている<sup>[2]</sup>。

実験は3.3.3.と同じく、二酸化炭素供給圧力を変化させた条件で行った。Figure 3-15 に、二酸化炭素供給圧力を 10 bar、30 bar、50 bar と変化させた時の反応溶液中マグネシウムイオン濃度の経時変化を示した。マグネシウムも時間が経つにつれて溶液中に溶出してくれていることが分かる。3.3.3.のカルシウムの挙動と似ていることから、貝殻の炭酸カルシウム結晶が溶解するに従って酸化カルシウムが粒子としてそのまま遊離するのではなく、ある程度イオン化して溶出することが示唆された。ただし、もともとの貝殻中の含有量が 10 倍近く異なることもあるが、マグネシウムの溶出量はカルシウムの 1%にも満たないので、貝類廃棄物処理プロセスを考えた際はあまり問題にならないのではないかと考えられる。

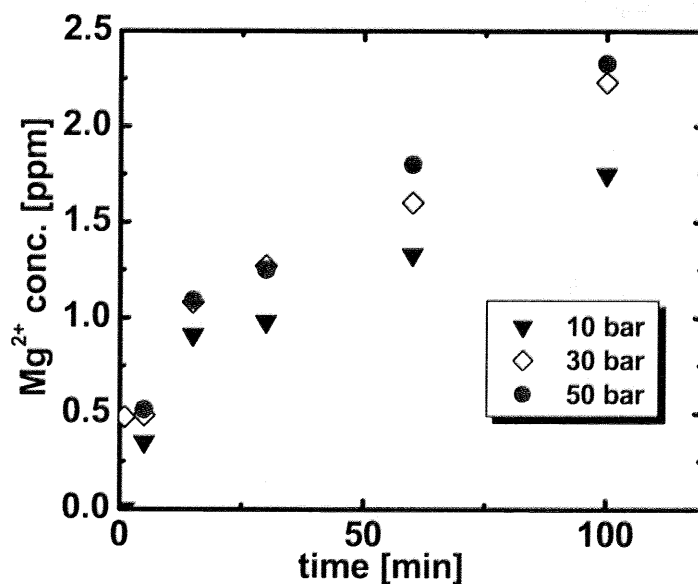


Figure 3-15 水相 Mg 濃度経時変化（貝殻試料量依存性）

貝殻粒径: 0.60-1.18 mm, 試料/水: 1.0 g / 300 mL, 攪拌速度: 800 rpm, 実験温度: 50 °C

### 3.4. 初期溶解速度についての検証

3.3.では、実験から求められたカルシウム濃度経時変化の初期のデータを線形近似することで、初期溶解速度を算出した。本項では、反応速度式を検証するとともに、実験で求めた初期反応速度の経験式化を試みた。これは、実験を行っていない条件についても溶解速度データを推算することを目的としている。ただし、今回は理論的根拠に基づくモデル化までは至らなかった。

3.3.では、カルシウム飽和濃度  $C_{sat}$  とその時点でのカルシウム濃度  $C(t)$  が反応の駆動力となると考えて、貝殻の溶解反応の速度式を以下のように定義した。 $A$  は試料の総表面積、 $k_m$  は粒子表面の物質移動係数である。

$$\frac{dC}{dt} = Ak_m (C_{sat} - C(t)) \quad \text{Eq. 3-2 (再掲)}$$

ここで、反応初期については、試料がより過剰の状態であるので、反応途中の表面積の変化は無視できると仮定し、 $A$  は  $t$  によらないと仮定する。この式を境界条件  $(t, C(t)) = (0, 0)$  で解くと

$$C = C_{sat} \cdot (1 - \exp(-Ak_m t)) \quad \text{Eq. 3-5}$$

$$\frac{dC}{dt} = Ak_m \cdot C_{sat} \cdot \exp(-Ak_m t) \quad \text{Eq. 3-6}$$

となる。この時、Eq. 3-6 について  $t \rightarrow 0$  に収束させた

$$\frac{dC}{dt} \rightarrow Ak_m \cdot C_{sat} \quad \text{Eq. 3-7}$$

こそが初期溶解速度である。

ここで、3.3 で取得した粒径依存性、二酸化炭素供給圧力依存性、実験温度依存性についての反応液中カルシウムイオン濃度経時変化の 60 分までのデータに対して Eq. 3-5 式を用いてフィッティングを行い、それぞれの定数  $Ak_m$  を算出した。フィッティング方法は Levenberg-Marquardt 法で、グラフソフト Microcal (TM) OriginR Ver.6.0 を利用して行った。フィッティングの際、Eq. 3-5 式中の  $C_{sat}$  は平衡計算から求めた値で固定した。

Figure 3-16 ~ 18 にフィッティング結果を示した。プロットが実験値であり、曲線がそれぞれフィッティングで得られた曲線である。どの場合も  $R^2$  値は 0.95 以上であった。Figure 3-19 ~ 21 にそれぞれの条件で算出した  $Ak_m$  の値を示した。これより、圧力変化は  $Ak_m$  にあまり影響しないことが分かった。また、粒径の逆数及び絶対温度は  $Ak_m$  はほぼ線形の関係となった。そこで、圧力依存性については三点の平均値から、粒径依存性、絶対温度依存性については線形近似によりそれぞれの実験条件以外の値も含めて  $Ak_m$  を算出した。

$Ak_m$  の値とカルシウム飽和濃度の値から初期溶解速度を算出して実験値と比較したものを Figure 3-22 ~ 24 に示した。この結果、二酸化炭素圧力依存性と実験温度依存性については計算値と実験値がほぼ一致した。しかし、粒径依存性のものは粒径が小さくなるにつれて計算値と実験

値の差が大きくなっている。この理由として、粒径の小さいものはもともと反応表面積が大きく、反応初期においても反応途中の表面積変化を無視できなくなり、初期溶解速度が Eq. 3-2 のように単純には求められなくなったと考えられる。ただし、圧力及び温度の結果からは、粒径が 1 mm 程度ならば、初期溶解速度は飽和濃度、試料表面積、物質移動係数の積から近い値を求められることが示唆された。しかし、今回  $Ak_m$  は二酸化炭素圧力には依存せず、粒径及び実験温度とは線形の関係であると仮定して経験式的に  $Ak_m$  の値を求めたが、それには理論的根拠はない。また、それぞれのパラメータが同時に変化したときについてもきちんと検討できていない。

今回は行っていないが、より理論的に初期溶解速度を求めるには、 $A$  の径時変化及びそれぞれの条件が  $k_m$  に与える影響を検証する必要がある。 $A$  の径時変化を定量化するには、溶解反応の経過にしたがって粒子の粒径がどのように変化するかを算出する必要がある。その手法として、未反応殻モデルというものがある。これは、粒子の中心に未反応部分があり、カルシウムは未反応核内及び境界膜内を濃度勾配に従って拡散していくことを想定したモデルである。一方、物質移動係数  $k_m$  は無次元数である Sherwood 数  $Sh$  を用いて、Eq. 3-8 のように算出することができる。

$$Sh = \frac{k_m d}{D_{Ca}} \quad \text{Eq. 3-8}$$

ここで、 $d$  は粒径、 $D_{Ca}$  はカルシウムイオンの拡散係数である。攪拌槽内の液層中に存在する数  $\mu\text{m}$  オーダーの粒子表面上の物質移動については、 $Sh$  数を用いた Eq. 3-9 のような式が報告されている<sup>[3]</sup>。

$$Sh = [2^{5.8} + \{0.61(\varepsilon^{1/3} d^{4/3} / \nu)^{0.58} Sc^{1/3}\}^{5.8}]^{1/5.8} \quad \text{Eq. 3-9}$$

ここで、 $\varepsilon$  は単位重量あたりの攪拌所要動力、 $Sc$  は Schmidt 数で Eq. 3-10 のように表される。

$$Sc = \frac{\mu_s}{\rho_s D_{Ca}} \quad \text{Eq. 3-10}$$

$\mu_s$ 、 $\rho_s$  はそれぞれ、溶液の粘度及び密度であり、これらの式から貝殻粒子表面のカルシウムの物質移動係数  $k_m$  を算出することができる。今回、実験で用いた実験パラメータのうち、攪拌速度、試料量は  $\varepsilon$  に、粒径は  $Sh$  数に、温度は拡散係数  $D$  に影響すると考えられる。Table 3-4 にそれぞれの実験パラメータが溶解反応に与えると考えられる影響についてまとめたものを示した。これらについて、より定量化（モデル化）するのは今後の課題である。

Table 3-4 実験パラメータが溶解反応における物性値に与える影響

	攪拌速度 ↑	粒径 ↑	CO <sub>2</sub> 圧力 ↑	温度 ↑	試料量 ↑
Ca <sup>2+</sup> 飽和濃度 $C_{sat}$	-	-	↑	↓	-
物質移動速度 $k_m$	↑	↓	-	↑	↓
全表面積 $A$		↓	-		↑
反応速度定数 $k$ (Eq. 3-4 参照)	-	-	-	↑	-

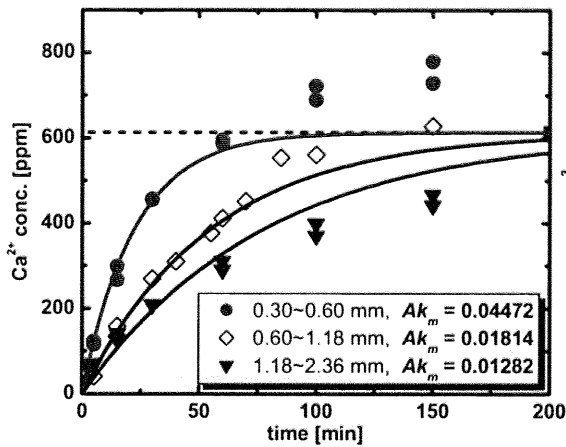


Figure 3-16 Ca 濃度経時変化フィッティング結果  
(粒径依存性)

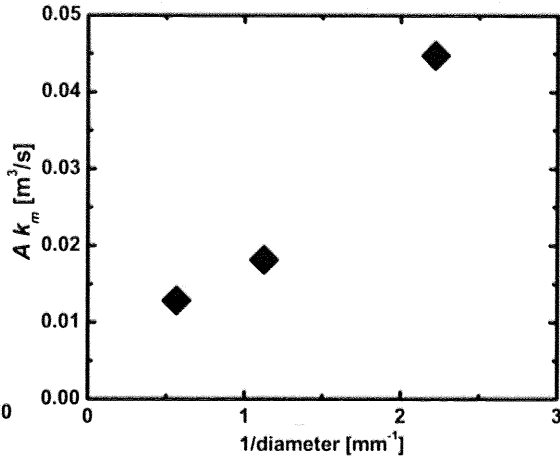


Figure 3-19  $Ak_m$  と粒径の関係

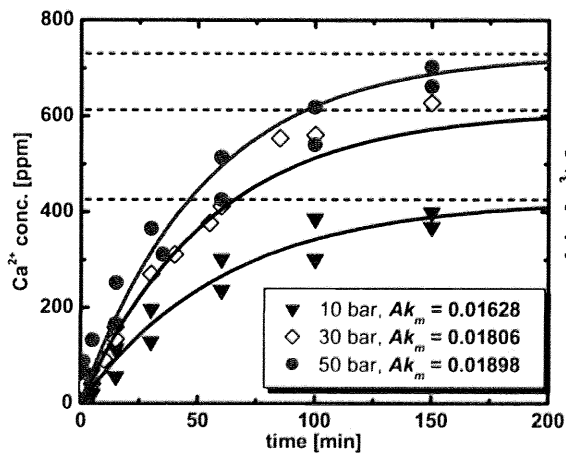


Figure 3-17 Ca 濃度経時変化フィッティング結果  
(CO<sub>2</sub> 圧力依存性)

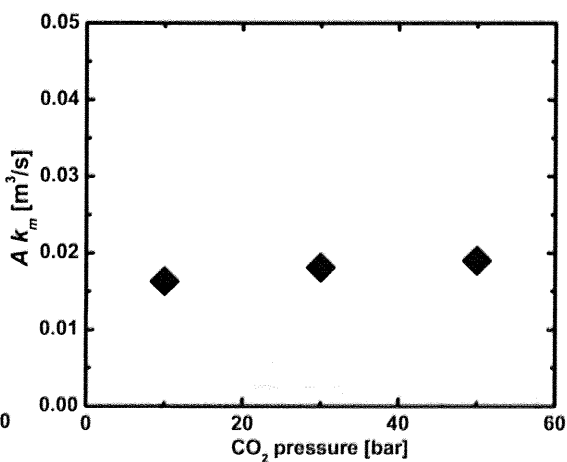


Figure 3-20  $Ak_m$  と CO<sub>2</sub> 圧力の関係

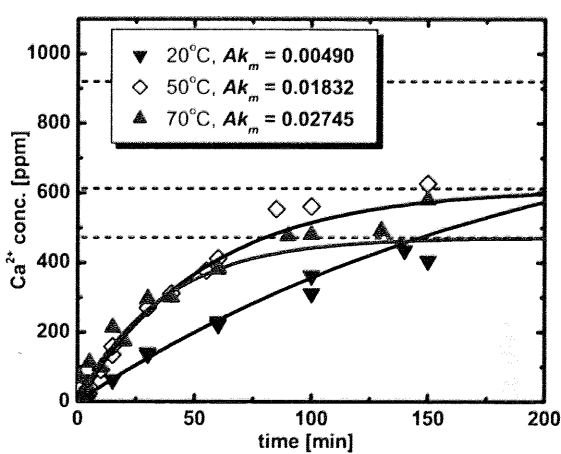


Figure 3-17 Ca 濃度経時変化フィッティング結果  
(実験温度依存性)

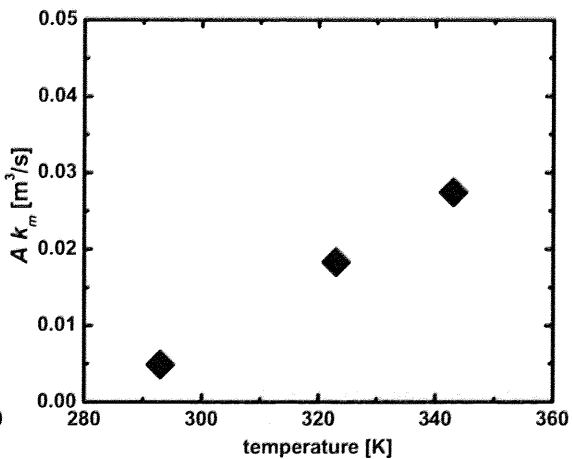


Figure 3-21  $Ak_m$  と実験温度の関係

それぞれのパラメータ以外の実験条件は前述したので、ここでは省略する。

Figure 3-22 初期溶解速度の実験値  
及び計算値の比較（粒径依存性）

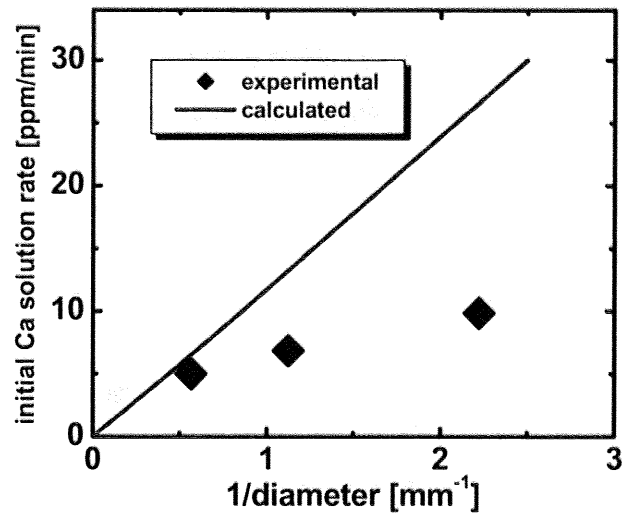


Figure 3-23 初期溶解速度の実験値  
及び計算値の比較（ $\text{CO}_2$  圧力依存性）

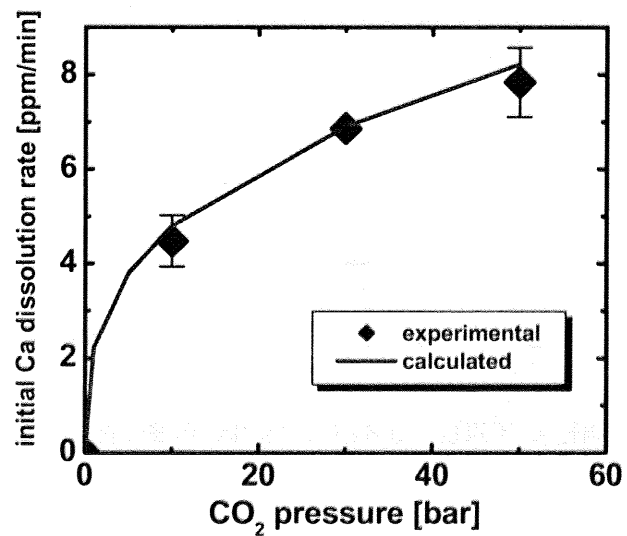
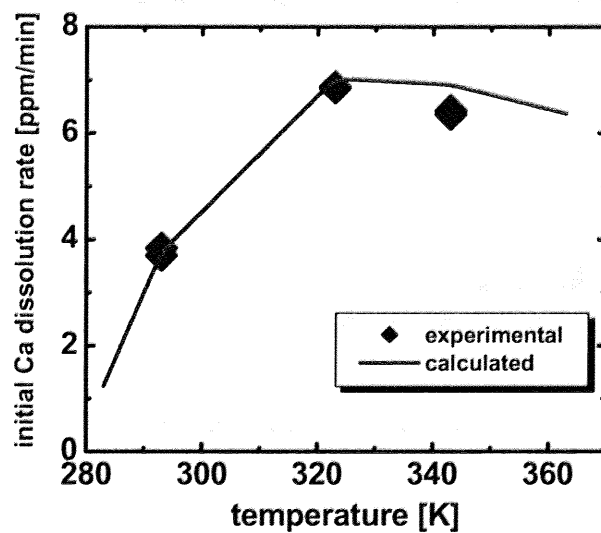


Figure 3-24 初期溶解速度の実験値  
及び計算値の比較（実験温度依存性）



### 3.5. まとめ、課題

本章では、第2章で提案したプロセス i-a, i-b の高圧二酸化炭素溶解水による貝殻溶解工程について検証するために、実際に貝殻の溶解実験を行った。その結果、以下のような知見を得た。

- ① 高圧二酸化炭素溶解水を作用させることにより、反応溶液中のカルシウムイオン濃度は上昇し、確かに貝殻の溶解が確認された。どの条件においても、およそ1～2時間程度で溶解反応は平衡に達した。実験データから算出した反応初期のカルシウム溶出速度は4～10 ppm/min であった。
- ② 各実験パラメータを変化させたとき、溶解速度が以下のように変化した。

Table 3-5 実験パラメータ変化による溶解速度への影響

実験パラメータ	溶解速度への影響
攪拌速度	400 → 800 rpm では大きくなるが、800 → 1000 rpm ではあまり変化しない
粒径	粒径が大きいほど、溶解速度は小さい
CO <sub>2</sub> 供給圧力	0 → 10 → 30 bar では大きくなるが、30 → 50 bar ではあまり変化しない
実験温度	20 → 50 °C では大きくなるが、50 → 70 °C ではあまり変化しない
試料量	投入試料量の大きいほど、溶解速度は大きい

- ③ 貝殻の溶解速度は、純粋な炭酸カルシウムのその半分程度であることが示された。

以上の結果より、溶解速度の大きかった実験条件を組み合わせ、第6章では以下の操作条件をモデルケースとしてプロセス計算を行う。

★ 攪拌速度（スケールアップ前）：800 rpm、粒径 1 mm、CO<sub>2</sub> 供給圧力：30 bar、温度：50°C  
⇒ Ca 溶出速度：7 ppm/min

また、本章では以下のような課題が考えられ、今後はこれらの点を検討していく余地がある。

- ① 今回はモデル実験として、貝肉を取り除いた貝殻のみの状態で溶解実験を行った。実際の貝類廃棄物処理プロセスでは溶解しない貝肉も存在する。高圧二酸化炭素溶解水曝露が貝肉のメタン発酵能力に影響しないことは共同研究によって示されているが<sup>[4]</sup>、貝肉の存在が貝殻の溶解速度や溶液中組成等に与える影響は検証していない。
- ② 今回、ベースケースに対して実験パラメータを変化させることで、それぞれが溶解速度に及ぼす影響を検証したが、実験パラメータを同時に変化させたときについては検証できていない。これには、溶解速度のモデル化が不可欠であると考えられ、貝殻の溶解メカニズムの解明とともにこれらが今後の課題になると思われる。

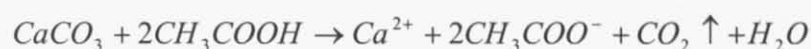
参考文献

- [1] セメント・セッコウ・石灰ハンドブック, 無機マテリアル学会, 技術堂出版, (1995).
- [2] G.L. Yoon, B.T. Kim, B.O. Kim, S.H. Han, Chemical-mechanical characteristics of crushed oyster-shell, Waste Management, 23, 825-834, (2003).
- [3] S. Asai, Y. Konishi, Y. Sasaki, Mass transfer between fine particles and liquids in agitated vessels, Journal of Chemical Engineering of Japan, 21, 107-112, (1998).
- [4] 平成 17 年度貝類廃棄物分解・バイオエネルギー回収システムに関する調査研究報告書, (財)エンジニアリング振興協会, (2006).

## 第4章 酢酸を用いた貝殻の溶解実験

### 4.1. 緒言

前章では、実際に高圧二酸化炭素溶解水を用いて貝殻の溶解実験を行った。本章では、酸として酢酸を用いた貝殻の溶解実験（プロセス ii の前半部に相当）を行い、溶解速度等の基礎データを取得するとともに高圧二酸化炭素水を用いた場合と比較した。なお、今度もモデル実験として、あらかじめ貝肉を手作業で取り除いたムラサキガイ殻を用いた。



Eq. 2-3 (再掲)

### 4.2. 酢酸を用いた貝殻の溶解実験手法

以下に、実験装置、実験手順、実験試料、実験条件について示した。

#### 4.2.1. 実験装置

実験に用いた装置は、前章の高圧二酸化炭素溶解水による貝殻の溶解実験で用いたものと同じハステロイ®製の耐圧性バッチ式攪拌槽（500 mL）である。今回もサンプリングラインに孔径 5 $\mu\text{m}$  のステンレス焼結フィルターを接続し、未溶解貝殻等の微粒子がサンプリング溶液に混入しないようにした。なお、開放系の条件で実験を行う際は、蓋を密閉せずに行った。

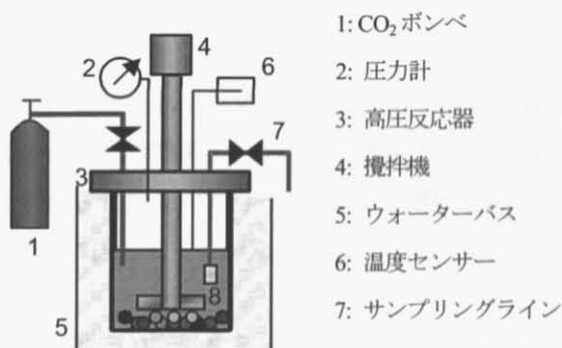


Figure 3-1 貝殻溶解実験装置図 (再掲)

#### 4.2.2. 実験手順

以下のような手順で実験を行った。基本的には高圧二酸化炭素溶解水を用いた実験と同様であるが、投入試料の量は 5 倍である。これは、カルシウム飽和濃度が二酸化炭素のときと比べてずっと大きいためである。

- ① 酢酸試料（関東化学㈱、試薬特級）を超純水（18.2 M $\Omega$ ）で希釈した酢酸溶液（0～100,000 ppm）300 mL を反応器内に投入した。
- ② 反応器内に試料 5.0 g を投入した。
- ③ すぐさま蓋を閉め、反応器の排気ラインを開放した状態で二酸化炭素ガスを導入し、反応



器内の空気を全て二酸化炭素で置換した。ただし、開放系条件を除く。

- ④ 排気ラインを閉じ、二酸化炭素の圧力を設定圧力（～30 bar）まで上昇させ、攪拌を開始した。ボンベとのラインは開放してあり、反応器内の圧力は常に一定になるようにした。
- ⑤ 反応開始後、数分おきに圧力差を利用して反応器内溶液をサンプリングラインから微量採取した。この際、初めに取り出される2 mL程度の溶液を一つ前のサンプリング溶液の履歴が残るデッドボリュームとして廃棄し、その後の約1 mLをpp-tube（容量12 mL）に回収した。なお、開放系の場合は圧力差によりサンプリングラインから溶液を採取することが出来ないため、マイクロピペットを用いて内部の溶液を1 mL採取した。
- ⑥ サンプリングした溶液を適宜希釈した後に、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（島津製作所製ICPS-7510）を用いて溶存カルシウム濃度を定量し、反応器内のカルシウム濃度経時変化を求め、貝殻の溶解速度を算出した。

#### 4.2.3. 貝殻試料の性状について

前章の高圧二酸化炭素溶解水による溶解実験で用いた貝殻と同様のものを用いた。炭酸カルシウム含有率は96 wt%である。

#### 4.2.4. 実験条件

実験パラメータとして、貝殻粒径、酢酸濃度、実験雰囲気を変化させて貝殻の溶解実験を行った。ここでいう実験雰囲気とは反応器の蓋を密閉する閉鎖系、あるいは密閉しない開放系を指し、閉鎖系においては二酸化炭素分圧を変化させた条件で行った。なお、攪拌速度、実験温度、試料投入量、酢酸溶液量等のその他の条件は固定して行った。Table 4-1 に実験条件の値を示した。

閉鎖系において二酸化炭素を導入する際は、容器内の空気をあらかじめ二酸化炭素で追い出し、反応器内ガスを100%二酸化炭素にする条件で行った。Figure 2-4 で示したような酢酸を用いた貝殻廃棄物再資源化プロセスを考えた際、貝殻の溶解反応で用いた二酸化炭素を析出反応で再び利用する。そのため、貝殻の溶解工程は空気がない二酸化炭素雰囲気下で行った方が、その後に二酸化炭素ガスを空気と分離する必要がなくなり、プロセスとしてより好ましいからである。

なお、酢酸濃度について42,000 ppm以上の条件は、2.3.2.の平衡計算から考えられる貝殻の最大溶解量よりも投入試料の方が少ない。つまり、酢酸が過剰な条件であり、この条件においては反応途中で貝殻が全量溶解し、溶液内が平衡計算による飽和カルシウム濃度に達することはない。

Table 4-1 酢酸による貝殻溶解実験条件

パラメータ	[単位]	値
貝殻粒径	[mm]	0.30-0.60、0.60-1.18、1.18-2.36
酢酸濃度	[ppm]	0、3,500、7,000、10,500、21,000、42,000、87,000、105,000
実験雰囲気 (CO <sub>2</sub> 圧力 [bar])		開放系、閉鎖系 (1.5、5、10、30)
攪拌速度	[rpm]	800 【固定】
実験温度	[°C]	18 ~ 21 (室温) 【固定】
貝殻試料量	[g]	5.0 【固定】
酢酸水溶液量	[mL]	300 【固定】

### 4.3. 酢酸を用いた貝殻の溶解実験結果

以下に、酢酸を用いた貝殻の溶解実験の結果及びその考察を示した。

#### 4.3.1. 貝殻粒径依存性

Figure 4-1 に、貝殻の初期粒径を 0.30 ~ 0.60、0.60 ~ 1.18、1.18 ~ 2.36 mm と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。この粒径とは破碎後に篩を用いて分級した値である。破線は前章と同様に平衡計算より求めたカルシウム飽和濃度である。時間の経過とともに反応液中のカルシウムイオン濃度が上昇しており、確かに貝殻が酢酸によって溶解することが示された。また、高圧二酸化炭素溶解水のときと同様に、粒径の小さいものほど貝殻の溶解速度が早いことが分かった。これは、粒径の小さいものほど同重量あたりの表面積が大きく、酢酸との接触面積が大きくなるためだと考えられる。また、0.30 ~ 0.60 mm の粒径のものは反応後期でカルシウム濃度が若干過飽和になっている現象が観察された。

前章同様、Figure 4-2 にカルシウム初期溶出速度と粒径の逆数の関係を示した。ここで、初期溶出速度は前章同様に反応初期のデータを線形近似することで算出した。ただし、前章のように 60 分までのデータからではなく、30 分までのデータを用いた。これは、経時変化のグラフからこの範囲においてはカルシウム濃度変化が反応時間にほぼ比例すると見なせるからである。粒径はその分級範囲における中央値を用いた。その結果、貝殻粒径の逆数と初期溶出速度は線形関係になるものの、原点を通らず、必ずしも比例関係にはならないことが分かった。この傾向は高圧二酸化炭素溶解水のときと同様で、これは貝殻試料が真球ではないこと、貝殻が炭酸カルシウム結晶とタンパク質の層状構造のためであると考えられる。酢酸を用いた貝殻の溶解反応においても、溶解速度促進には貝殻の粒径を小さくすることが有効であることが示された。よって、貝類廃棄物再資源化プロセスを考えた際にも、貝類に対して溶解処理を行う前に破碎処理を行うことを想定する。

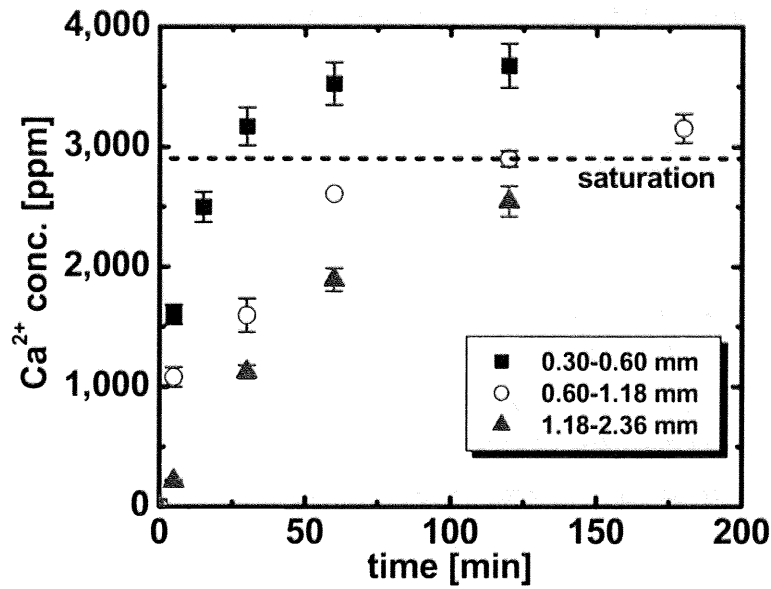


Figure 4-1 水相 Ca 濃度経時変化 (貝殻粒径依存性)  
 酢酸濃度: 10,500 ppm, CO<sub>2</sub> 圧力: 1.5 bar, 実験温度: 18 ~ 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

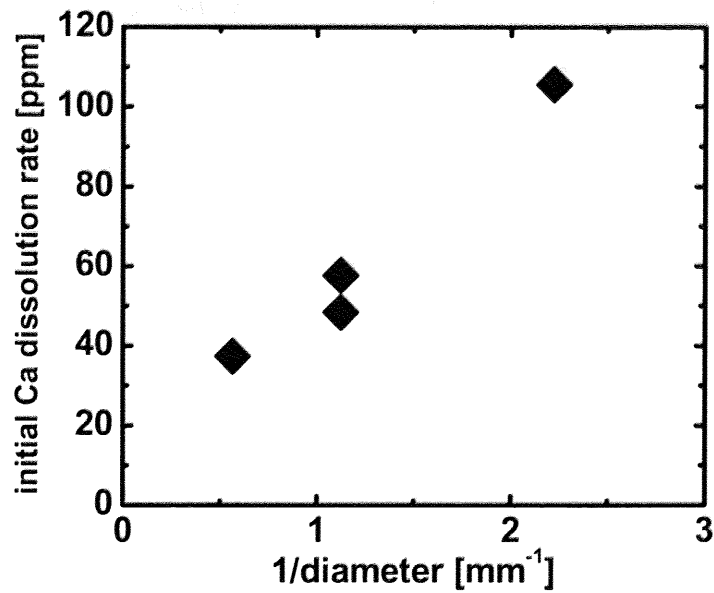


Figure 4-2 Ca 初期溶出速度 (貝殻粒径依存性)

### 4.3.2. 酢酸濃度依存性

Figure 4-3 に、酢酸の濃度を 0、3,500、7,000、10,500、21,000、42,000、87,000、105,000 ppm と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。破線は平衡計算より求めたそれぞれの条件でのカルシウム飽和濃度である。図には記載していないが、酢酸濃度 42,000、87,000、105,000 ppm の条件でのカルシウム飽和濃度はそれぞれ 10,000、20,000、22,000 ppm である。ただし、4.2.4. で述べたとおり、酢酸濃度が 0 ~ 21,000 ppm の条件は貝殻過剰であるが、酢酸濃度が 42,000 ~ 105,000 ppm の条件は酢酸過剰であり、全量溶解しても平衡濃度に達することはない。この結果より、若干ばらつきがあるものの、投入する酢酸の濃度が高いほど、カルシウム濃度変化が大きいことが示された。そして、試料過剰の条件（酢酸 0~21,000 ppm）においては、反応溶液内のカルシウム濃度はだいたい二時間程度で飽和濃度に到達した。

Figure 4-4 に、カルシウム初期溶出速度と酢酸濃度の関係を示した。ここで初期溶出速度とは、反応開始 0 ~ 30 分までの実験データから算出したものである。この範囲であれば、カルシウム濃度変化が反応時間にほぼ比例するとみなせるだけでなく、酢酸濃度 42,000 ppm 以上の条件においてもまだ貝殻が完全に溶解しているわけではないので、それぞれの条件での溶解速度を比較することが可能である。酢酸濃度の高い条件ほど、カルシウム初期溶出速度も大きいことが分かった。これは酢酸濃度が高いものほど酸としての強さが強いからであると考えられる。酢酸による貝殻の溶解反応も、前章の高圧二酸化炭素溶解水による貝殻の溶解反応と同様に、カルシウム飽和濃度とその時点のカルシウム濃度の差  $C_{sat} - C(t)$  が反応の駆動力になると仮定すると、反応速度を Eq. 3-2 のように定義することができる。

$$\frac{dC}{dt} = Ak_m (C_{sat} - C(t)) \quad \text{Eq. 3-2 (再掲)}$$

初期酢酸濃度が高いほど、カルシウム飽和濃度が高いため、溶解速度も大きいのだと考えられる。また、Figure 4-4 のように酢酸濃度と溶解速度が比例関係になっておらず、酢酸濃度が大きくなるにつれ溶解速度の上昇率が下がってきているのは、カルシウム飽和濃度が必ずしも酢酸濃度に比例していないからだと考えられる。実際は装置の大きさや試料量との兼ね合いもあるが、今回の結果から投入する酢酸濃度は 50,000 ppm もあれば十分な貝殻の溶解速度が得られることが示唆された。

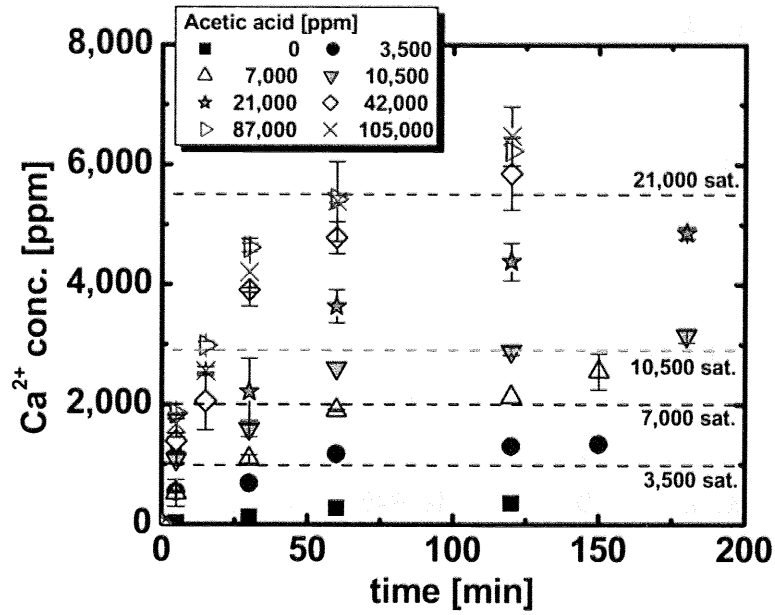


Figure 4-3 水相 Ca 濃度経時変化 (酢酸濃度依存性)

粒径: 0.60~1.18 mm, CO<sub>2</sub> 圧力: 1.5 bar, 実験温度: 18 ~ 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

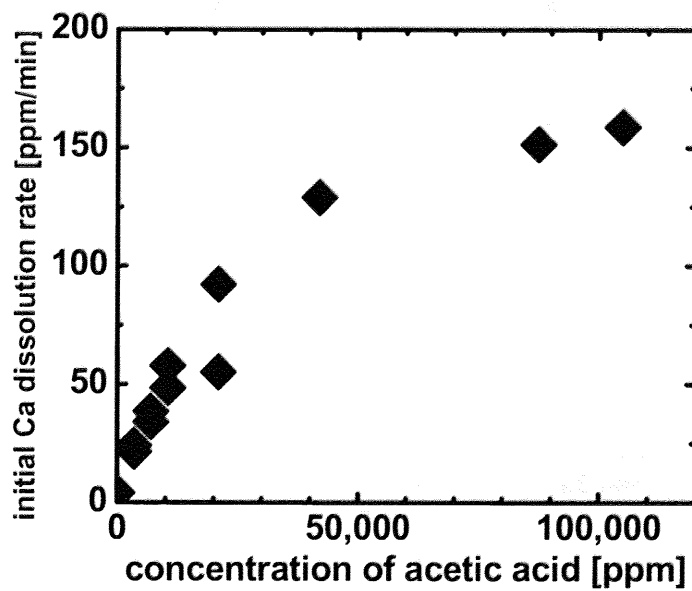


Figure 4-4 Ca 初期溶出速度 (酢酸濃度依存性)

### 4.3.3. 雰囲気（二酸化炭素圧力）依存性

Figure 4-5 に、反応器雰囲気を開放系、閉鎖系（二酸化炭素圧力 1.5、5、10、30bar）と変化した時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。破線は平衡計算より求めたそれぞれの条件でのカルシウム飽和濃度である。なお、開放系における空気中二酸化炭素濃度は 370 ppm と仮定した。これより、どの条件においても反応開始から二時間程度で反応器内のカルシウム濃度が飽和濃度に達しているのが分かる。平衡計算に基づけば、二酸化炭素圧力が大きいほど、溶解速度も下がるのではないかと考えられたが、二酸化炭素圧力条件の違いによるカルシウム濃度の経時変化の違いは、前項の濃度依存性の結果ほど顕著なものではなかった。これは、この二酸化炭素圧力条件の範囲では飽和濃度があまり変化しないためではないかと考えられる。また、ほとんどの条件において反応開始 2.5 時間以上で反応溶液中のカルシウムイオン濃度が平衡計算から算出した飽和カルシウム濃度より高い過飽和の状態になっている。

Figure 4-6 に、カルシウム初期溶出速度と二酸化炭素圧力の関係を示した。ここで初期溶出速度は、反応開始 0 ～ 30 分までの実験データから算出したものである。開放系の場合を除いて、圧力の変化による初期溶解速度の変化はあまり観察できなかった。この結果から、溶解速度を上げるためには酢酸による溶解実験を開放系で行うのがよいと考えられる。しかし、実際の貝類廃棄物再資源化プロセスを考えると、この貝殻の溶解反応で発生した二酸化炭素は次の工程の炭酸カルシウム析出処理で再び用いる（2.3.1.3.参照）。そのため、開放系で貝殻の溶解を行うと、その後に空気からごく微量の二酸化炭素のみを分離・回収しなくてはならず、余計なエネルギー・コストがかかると考えられる。そこで、プロセス全体を考えた際は、貝殻の溶解はあらかじめ二酸化炭素を大気圧で満たした状態で行うことを想定する。

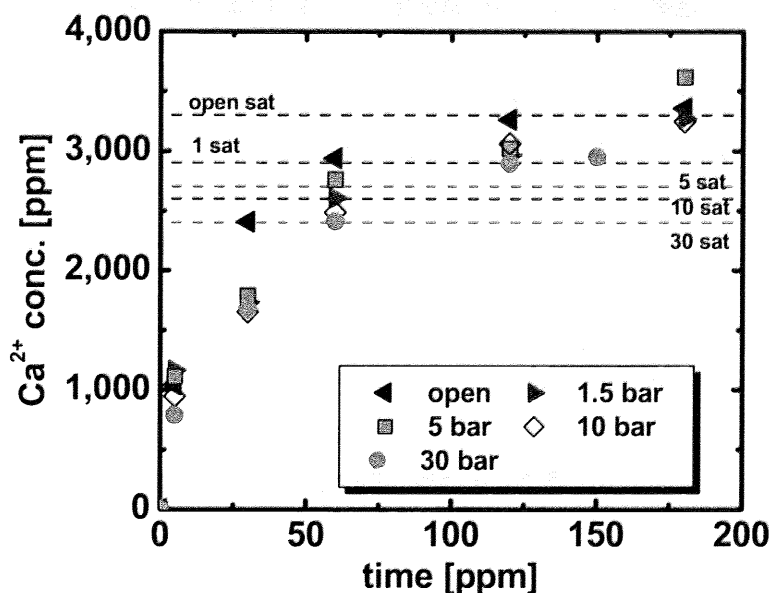
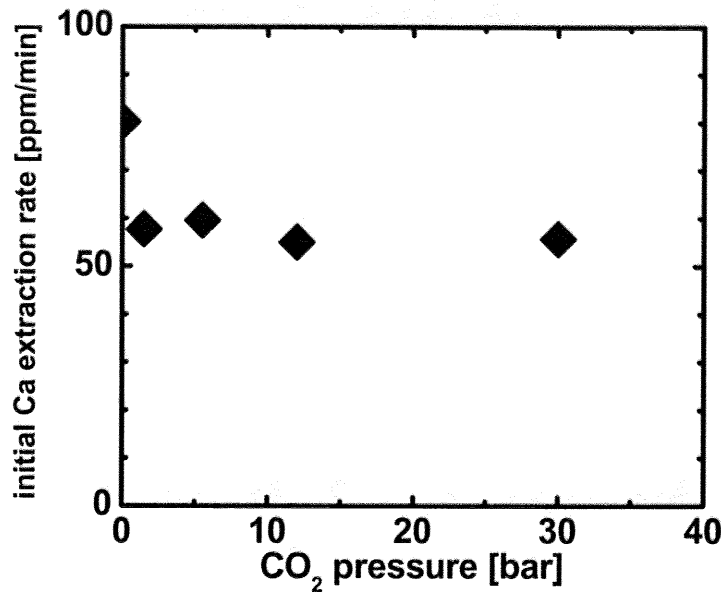


Figure 4-5 水相 Ca 濃度経時変化 (CO<sub>2</sub> 圧力依存性)

粒径: 0.60~1.18 mm, 酢酸濃度: 10,500 ppm, 実験温度: 18 ~ 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

Figure 4-6 Ca 初期溶出速度 (CO<sub>2</sub> 圧力依存性)

#### 4.4. 高圧二酸化炭素溶解水との比較

前章では高圧二酸化炭素溶解水で、本章では酢酸を用いて貝殻の溶解実験を行った。実験条件は必ずしも一致しないので正確に比較することは出来ないが、参考のために両方の実験における反応溶液内カルシウム濃度の経時変化を一つのグラフにしたものを Figure 4-7 に示した。なお、このデータの実験条件は、Table 4-2 に示した。カルシウム飽和濃度のオーダーが違ふことから分かるように、酢酸を用いると二酸化炭素溶解水を用いた時に比べて多量の貝殻を処理することができる。また、このグラフの条件においては投入試料の量に差があるので一概には言えないが、貝殻の溶解速度も酢酸の方が二酸化炭素よりも遥かに早い。実験値から算出した初期カルシウム溶出速度の値は、二酸化炭素溶解水では 4 ~ 10 ppm/min であったのに対し、酢酸では 40 ~ 150 ppm/min となり、およそ 10 倍の値となった。

溶解速度の違いの他に、酢酸と高圧二酸化炭素溶解水とで異なる点として、酢酸を用いた溶解実験ではいくつかの条件においてカルシウムが飽和濃度以上に貝殻から溶出し、溶液が過飽和になっているという点が挙げられる。これらの溶解反応を考えた際、反応物である貝殻試料の主成分が炭酸カルシウムであるため、カルシウムイオンが過飽和になった時点で、速やかに再び貝殻上に炭酸カルシウムが再析出し、溶液が過飽和にはなることはない想定していたが、実際にはそうはならなかった。この理由についてはいまだ検討中である。

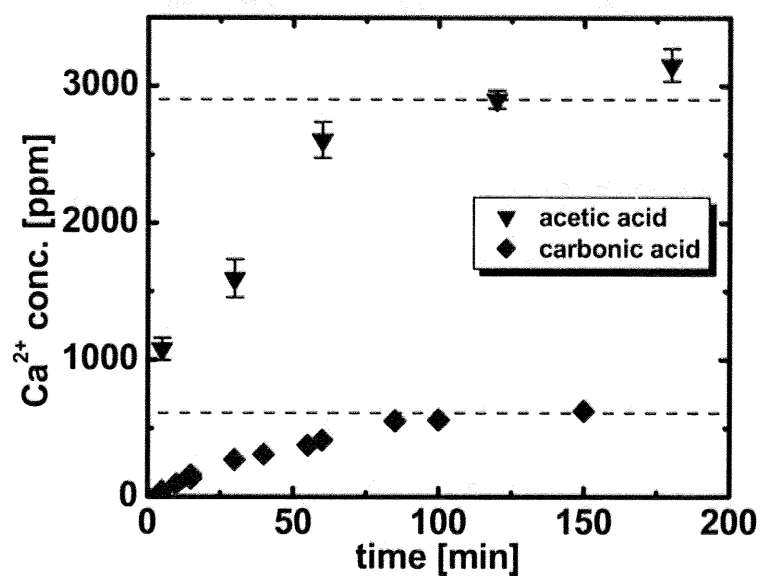


Figure 4-7 水相 Ca 濃度経時変化 (酸による比較)

Table 4-2 Figure 4-7 のデータの実験条件

	試料量 [g]	粒径 [mm]	溶液量 [mL]	酢酸濃度 [ppm]	CO <sub>2</sub> 圧力 [bar]	温度 [°C]	攪拌速度 [rpm]
酢酸	5.0	0.60 ~ 1.18	300	10,500	1.5	20	800
炭酸水	1.0	0.60 ~ 1.18	300	-	30	50	800



#### 4.5. 初期溶解速度についての検証

本章でも前章同様、経験的に求めた  $Ak_m$  ( $A$ : 試料総表面積、 $k_m$ : 物質移動係数) 及び飽和カルシウム濃度  $C_{sat}$  から計算した初期溶解速度の値と実験値から求めた初期溶解速度とを比較し、初期溶解速度の経験式化を図った。

$$C = C_{sat} \cdot (1 - \exp(-Ak_m t)) \quad \text{Eq. 3-5 (再掲)}$$

$$\frac{dC}{dt} \rightarrow Ak_m \cdot C_{sat} \quad \text{Eq. 3-7 (再掲)}$$

酢酸濃度依存性についての反応溶液中カルシウムイオン濃度経時変化の 30 分までのデータに対して Eq. 3-5 式を用いてフィッティングを行い、 $Ak_m$  を算出した。Figure 4-8 にフィッティング結果を示した。それぞれにおける  $R^2$  値は 0.90 以上であった。高濃度のものについて、反応後半の実験値がフィッティング曲線より大きく下回っているのは、前述したように酢酸濃度 42,000 ppm 以上の条件では反応途中から酢酸過剰となり、貝殻試料がなくなっているためである。Figure 4-9 に算出した  $Ak_m$  と酢酸濃度の関係を示した。酢酸濃度 3,500 ppm の時だけ大きく外れたが、それを除くと酢酸濃度が上昇するにつれて  $Ak_m$  はほぼ線形的に小さくなっている。3,500 ppm の時の値を外れ値として無視し、 $Ak_m$  を酢酸濃度に対して直線近似して、実験条件以外の濃度も含めて  $Ak_m$  の値を算出した。

$Ak_m$  の値とカルシウム飽和濃度の値から初期溶解速度を算出して実験値と比較したものを Figure 4-10 に示した。この結果、酢酸濃度の低い領域については実験値と計算値が一致したが、高濃度領域ではその差が開いてしまった。この理由としては、酢酸濃度の高いものは反応初期の貝殻溶解速度が高く、反応途中の試料の総表面積変化が無視できなくなっていき、初期反応速度が Eq. 3-7 のように単純には求められなくなったのではないかと考えられる。

ただし、本章でも前章と同様に  $Ak_m$  と酢酸濃度の関係を単純に経験式的に線形近似しているが、その理論的根拠はない。貝殻溶解のメカニズムの解明とともに、酢酸濃度が貝殻の表面積の経時変化、表面での物質移動係数にどのように影響するのかを調べるのが今後の課題となる。

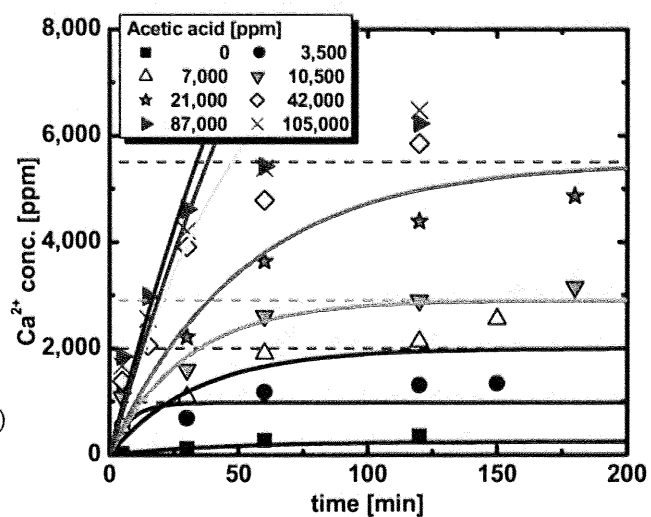


Figure 4-8 Ca 濃度経時変化  
フィッティング結果 (酢酸濃度依存性)

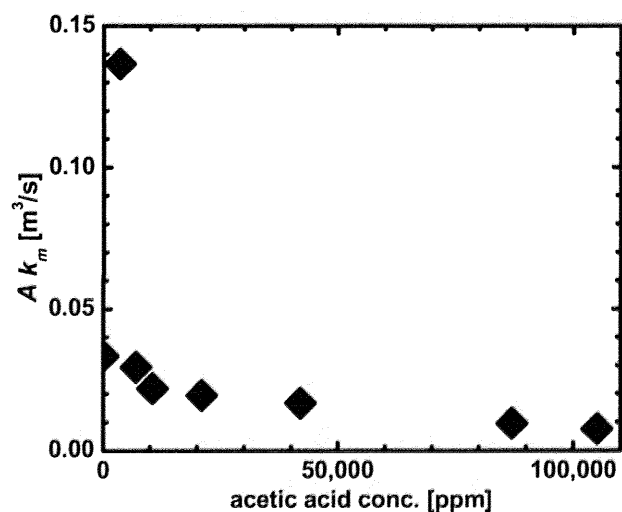


Figure 4-9  $Ak_m$  と実験温度の関係

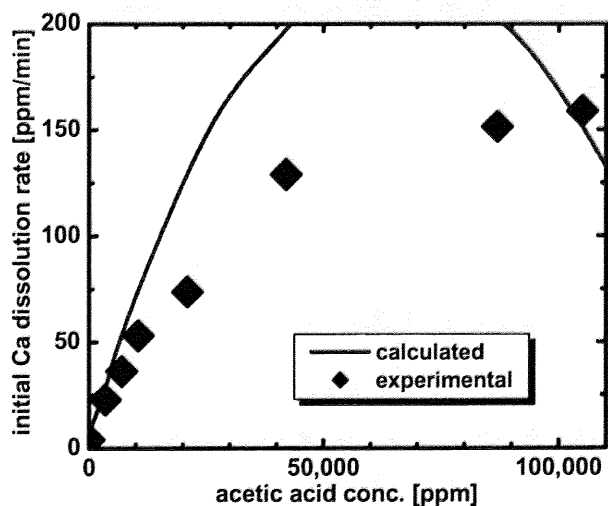


Figure 4-10 初期溶解速度の実験値  
及び計算値の比較 (酢酸濃度依存性)

#### 4.6. まとめ、課題

本章では、第2章で提案したプロセス ii の酢酸による貝殻溶解工程について検証するために、実際に貝殻の溶解実験を行った。その結果、以下のような知見を得た。

- ① 酢酸を作用させることにより、反応溶液中のカルシウムイオン濃度は上昇し、確かに貝殻の溶解が確認された。どの条件においても、およそ1～2時間程度で溶解反応は平衡に達した。実験データから算出した反応初期のカルシウム溶出速度は40～150 ppm/minであった。
- ② 各実験パラメータを変化させたとき、溶解速度が以下のように変化した。

Table 4-3 実験パラメータ変化による溶解速度への影響

実験パラメータ	溶解速度への影響
粒径	粒径が大きいほど、溶解速度は小さい
酢酸濃度	酢酸濃度が高いほど、溶解速度は大きい、徐々にその上昇率は下がる
CO <sub>2</sub> 圧力	CO <sub>2</sub> 圧力が高いほど、溶解速度は小さいが30 bar以下の範囲では大差ない

- ③ 前章の二酸化炭素溶解水を用いた時と比較すると、酢酸による貝殻の溶解速度は10倍以上大きいことが示唆された。

以上の結果より、溶解速度の大きかった実験条件を組み合わせ、第6章では以下の操作条件をモデルケースとしてプロセス計算を行う。

★ 粒径1 mm、酢酸濃度：50,000 ppm、CO<sub>2</sub>圧力：1 bar  
⇒ Ca 溶出速度：125 ppm/min

また、本章では以下のような課題が考えられ、今後はこれらの点を検討していく余地がある。

- ① 前章同様、今回はモデル実験として、貝肉を取り除いた貝殻のみの状態で溶解実験を行った。やはり、貝肉の存在が貝殻の溶解速度や溶液中組成等に与える影響は検証する必要がある。なお、酢酸が貝肉のメタン発酵能力に影響しないことは共同研究によって示されている<sup>[1]</sup>。
- ② 今回、実験パラメータとして酢酸濃度及び反応雰囲気（二酸化炭素圧力）について考えたが、前章とは異なり温度依存性については検証していない。
- ③ ベースケースに対して実験パラメータを変化させることで、それぞれが溶解速度に及ぼす影響を検証したが、実験パラメータを同時に変化させたときについては検証できていない。これには、溶解速度のモデル化が不可欠であると考えられ、貝殻の溶解メカニズムの解明とともにこれらが今後の課題になると思われる。

参考文献

- [1] 平成 18 年度貝類廃棄物分解・バイオエネルギー回収システムに関する調査研究報告書, (財)エンジニアリング振興協会, (2007).

## 第5章 カルシウム溶存溶液からの炭酸カルシウム析出実験

### 5.1. 緒言

第3章、第4章では貝殻の溶解実験を行い、溶解速度等の基礎データを取得した。本章では、高圧二酸化炭素導入による酢酸カルシウム溶液からの炭酸カルシウム析出実験（プロセスiiの後半部に相当）を行い、析出速度、カルシウム転化率等の基礎データを取得した。今回はモデル実験として、実際に貝類廃棄物に酢酸を作用させて貝殻を溶解させた後の溶液ではなく、濃度を調節した酢酸カルシウム水溶液をカルシウム溶存溶液として用いた。



### 5.2. カルシウム溶存溶液からの炭酸カルシウム析出実験手法

以下に、実験装置、実験手順、実験条件について示した。

#### 5.2.1. 実験装置

実験に用いた装置は、第2章、第3章の貝殻溶解実験で用いたものと同じハステロイ®製の耐圧性パッチ式攪拌槽（500 mL）である。ただし、今回は溶解実験で用いた貝殻よりも微小な炭酸カルシウムの析出が予想されたため、サンプリングラインには孔径  $1\ \mu\text{m}$  のステンレス焼結フィルターを接続した。

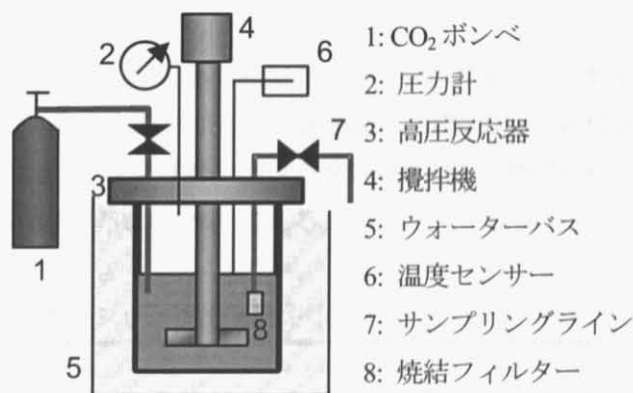


Figure 3-1  $\text{CaCO}_3$  析出実験装置図（再掲）

#### 5.2.2. 実験手順

以下のような手順で実験を行った。カルシウム溶存溶液には、酢酸カルシウム試薬（和光純薬工業㈱、試薬特級）を超純水（ $18.2\ \text{M}\Omega$ ）で希釈したものをを用いた。そのため、析出する粒子は100%炭酸カルシウムと考えられた。

- ① 反応器内に、濃度を調節した酢酸カルシウム水溶液（0.79～25 %）を 300 mL を投入した。
- ② 反応器の排気ラインを開放した状態で二酸化炭素ガスを導入し、反応器内の空気を全て二酸化炭素で置換した。

- ③ 排気ラインを閉じ、二酸化炭素圧力を設定圧力（1.5～50 bar）まで上昇させ、攪拌を開始した。ポンベとのラインは開放しており、反応器内の圧力は常に一定になるようにした。
- ④ 反応開始後、数分おきに圧力差を利用して反応器内溶液をサンプリングラインから微量採取した。この際、初めに取り出される 2 mL 程度の溶液を一つ前のサンプリング溶液の履歴が残るデッドボリュームとして廃棄し、その後の約 1 mL をシリンジフィルター（Whatman、孔径 0.02  $\mu\text{m}$ ）で濾過してから pp-tube（容量 12 mL）に回収した。
- ⑤ 所定時間経過後、設定圧力のまま、サンプリングラインから反応器内の溶液を可能な限り多く取り出した。
- ⑥ 排気ラインから中の二酸化炭素ガスを抜いた後に蓋を外し、反応器内の残溶液をニトロセルローズ製マイクロポアフィルター（日本ミリポア㈱、孔径 0.22  $\mu\text{m}$ ）にて吸引濾過し、析出粒子を回収した。
- ⑦ ④でサンプリングした溶液を適宜希釈した後に、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置（㈱島津製作所製 ICPS-7510）を用いて溶存カルシウム濃度を定量し、反応器内のカルシウム濃度経時変化を求めた。
- ⑧ ⑥で回収した炭酸カルシウムについて、レーザー光散乱粒度分布計（㈱島津製作所製 SALD-2100）で粒度分布を測定した。

### 5.2.3. 実験条件

実験パラメータとして、酢酸カルシウム濃度、すなわち初期溶存カルシウム濃度と二酸化炭素供給圧力を変化させて、炭酸カルシウム析出実験を行った。攪拌速度、実験温度、試料溶液量等のその他の条件は固定して行った。Table 5-1 に実験パラメータの値をした。初期溶存カルシウム濃度 63,000 ppm は酢酸カルシウム飽和溶液（25 %）である。

Table 5-1 炭酸カルシウム析出実験条件

パラメータ	[単位]	値	
初期溶存カルシウム濃度	[ppm]	2,000、5,000、10,000、20,000、63,000	
二酸化炭素供給圧力	[bar]	1.5、5、10、30、50	
攪拌速度	[rpm]	800	【固定】
実験温度	[°C]	18～21（室温）	【固定】
酢酸カルシウム水溶液量	[mL]	300	【固定】

### 5.3. カルシウム溶存溶液からの炭酸カルシウム析出実験結果

以下に、炭酸カルシウム析出実験の結果及びその考察を示した。

#### 5.3.1. 種結晶の有無

Figure 5-1 (◆) に、初期溶存カルシウム濃度 10,000、20,000 ppm 及び二酸化炭素供給圧力 10 bar の条件で 2 時間反応させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。これを見ると分かるように、溶存カルシウム濃度はほぼ全く変化せず、実験終了後の目視でも析出物の存在は確認できなかった。

必ずしも酢酸カルシウム水溶液からではないが、炭酸カルシウムの析出過程に関してはすでに多く研究されており、炭酸カルシウムの析出表面積の増加が炭酸カルシウムの析出速度を加速させるという報告がある<sup>[1][2]</sup>。析出表面積を増加させる方法の一つとして、種結晶等の微小粒子の添加が挙げられる。これらの微小粒子を導入することで、その表面に炭酸カルシウムが析出していくと考えられる。そこで本研究では、炭酸カルシウムの析出促進のために、純粋な炭酸カルシウム粒子を種結晶として用いることを考えた。なお、貝類廃棄物処理プロセス全体を考えた際も、先に生成した炭酸カルシウムの一部を析出プロセスに種結晶として投入することは全く問題ないと考えられる。

種結晶としては、純炭酸カルシウム試薬（宇部マテリアル㈱、超高純度炭酸カルシウム）を篩にて 50  $\mu\text{m}$  以下に分級したもの（粒径分布については 5.3.4. で後述）をそれぞれの条件において、0.3 g（約 1 wt%）投入して同様の実験を行った。Figure 5-1 (△) に種結晶を投入した際の反応溶液中のカルシウム濃度の経時変化を示した。これより、種結晶を導入することによって、溶存カルシウム濃度が徐々に減少する様子が示された。また、実際に目視でも炭酸カルシウムが析出したのが観察できた。

以上の結果より、これ以降の析出実験では、毎回同様の種結晶を同量（約 1 wt%）投入して実験を行うことにした。なお、本研究では、種結晶の粒径及び投入量が析出速度に及ぼす影響については検証していないが、既存の研究では、炭酸カルシウム種結晶の粒径は小さいほど、投入量の多いほど炭酸カルシウムの析出が促進されること、しかし 1 wt% 以上投入するとそれぞれの粒子が凝集してしまい、逆に析出促進効果が弱まること等が報告されている<sup>[3]</sup>。

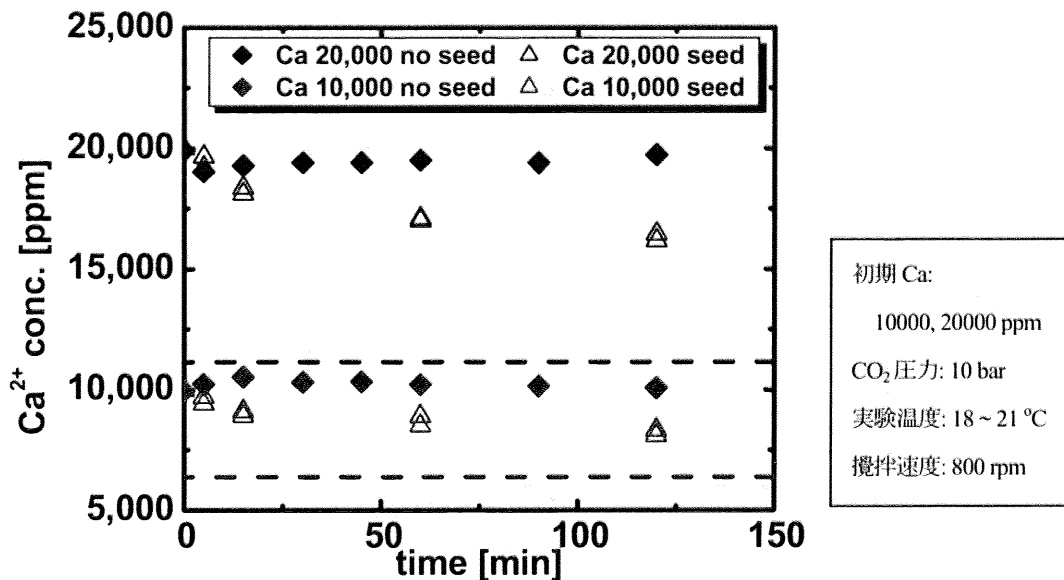


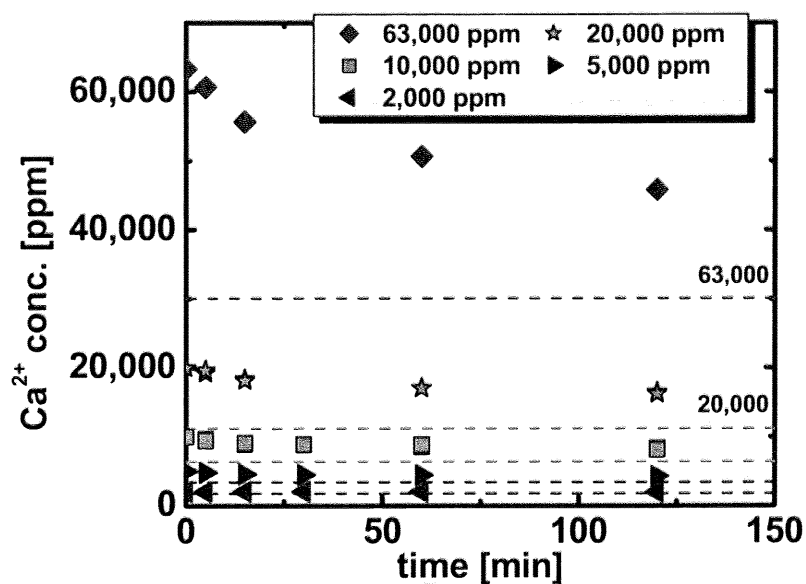
Figure 5-1 水相 Ca 濃度経時変化 (種結晶の有無)

### 5.3.2. 初期溶存カルシウム濃度依存性

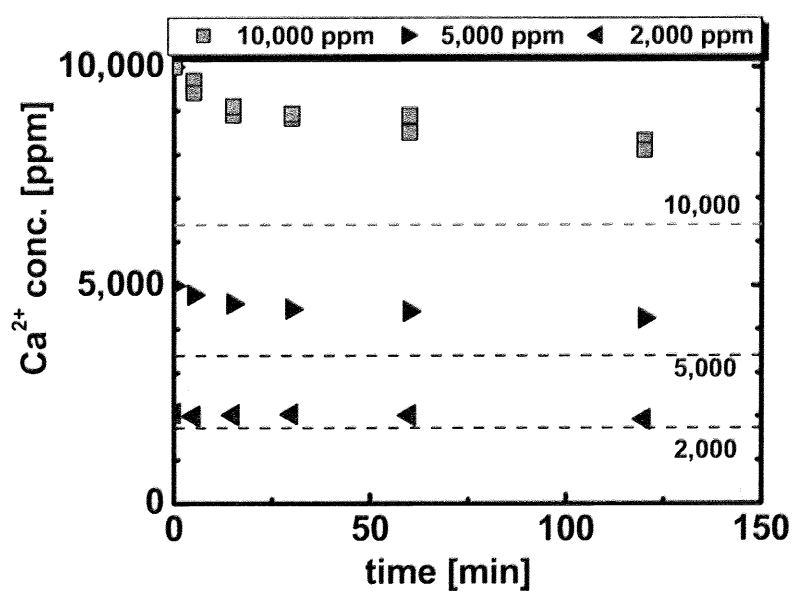
Figure 5-2 (a) (b)に、初期溶存カルシウムの濃度を 2,000、5,000、10,000、20,000、63,000 ppm と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。破線は、その条件において最大量炭酸カルシウムが析出した時のカルシウム濃度を平衡計算から求めた値である。それぞれの条件において、反応が進むにつれて、溶存カルシウム濃度が平衡濃度に向かって緩やかに減少しており、炭酸カルシウムが析出していることが分かった。

ここで、 $\text{転化率} = (\text{炭酸カルシウムに変わったカルシウム量}) / (\text{初期溶存カルシウム量})$  と定義し、Figure 5-3 に転化率の経時変化をプロットしたものを示した。破線は平衡計算から求めた最大転化率である。初期溶存カルシウム濃度 2,000 ppm の条件を除けばどの濃度も時間が経過するにつれて転化率が増加していることが分かった。しかし、反応時間二時間程度ではほぼ全ての濃度で最大転化率の半分程度までしか析出していない。ここで、Figure 5-4 に反応時間二時間経過時の転化率と初期溶存カルシウム濃度の関係を示した。この結果より、初期カルシウム濃度の高いほど、転化率も大きいことが示された。この理由としては、初期カルシウム濃度の高いものほど、二酸化炭素供給時の飽和カルシウム濃度との差が大きく、過飽和になっている度合いが大きいと考えられる。炭酸カルシウムの析出量は、転化率と初期カルシウム濃度の積に対応するで、今回の結果から、初期カルシウム濃度が高いほど炭酸カルシウム析出量、析出速度ともに大きいことが示された。以上のことを考えると、酢酸による貝殻の溶解過程においてもなるべく多く貝殻を溶解させたほうがよいことが示唆された。



Figure 5-2(a) 水相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度経時変化 (初期  $\text{Ca}^{2+}$  濃度依存性)

$\text{CO}_2$  圧力: 10 bar, 実験温度: 18 ~ 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

Figure 5-2(b) 水相  $\text{Ca}^{2+}$  濃度経時変化 (初期  $\text{Ca}^{2+}$  濃度依存性)

$\text{CO}_2$  圧力: 10 bar, 実験温度: 18 ~ 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

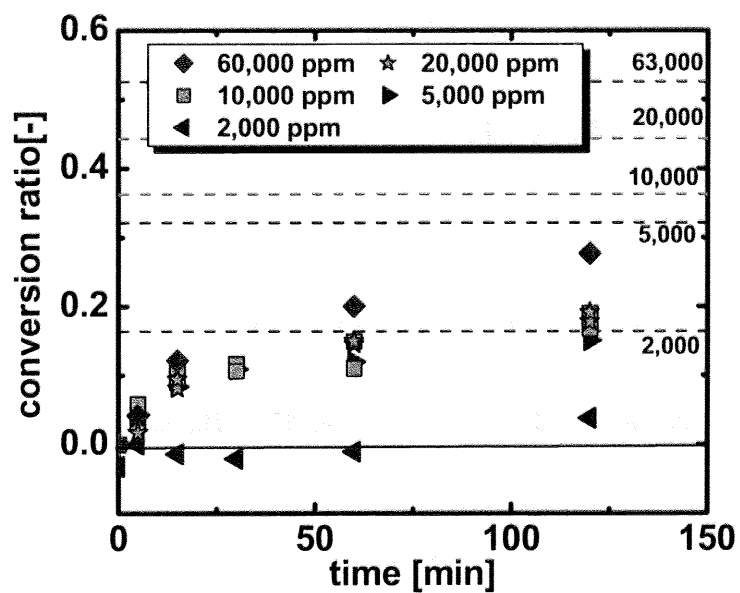


Figure 5-3 転化率経時変化（初期 Ca 濃度依存性）

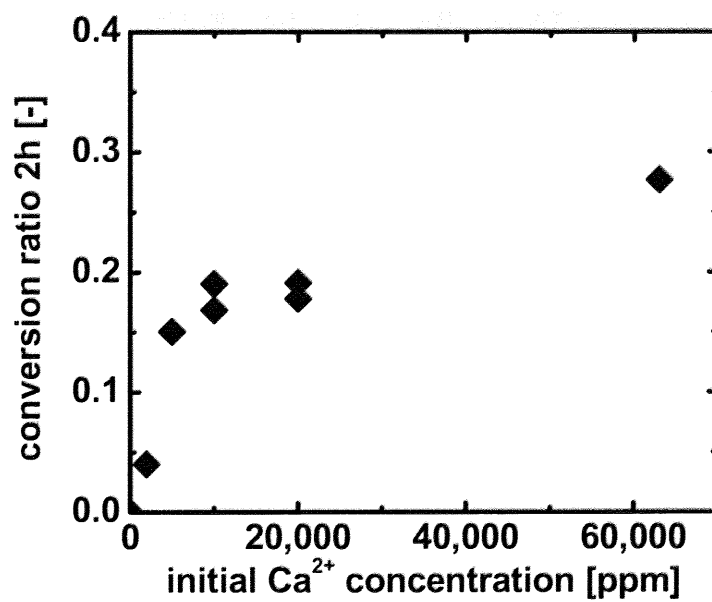
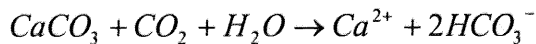


Figure 5-4 初期カルシウム濃度と転化率（2 h）の関係

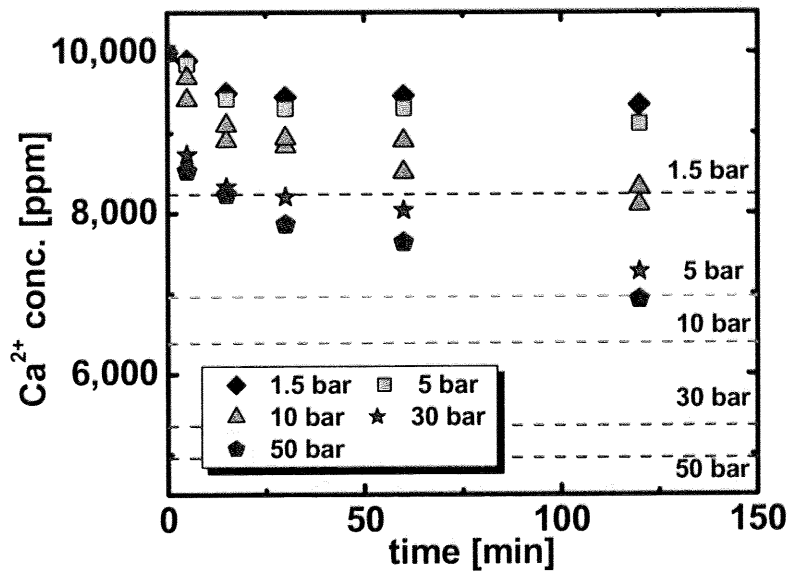
### 5.3.3. 二酸化炭素供給圧力依存性

Figure 5-5 に、二酸化炭素の供給圧力を 1.5、5、10、30、50 bar と変化させた時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を示した。破線は、その条件において最大量炭酸カルシウムが析出した時のカルシウム濃度を平衡計算から求めた値である。それぞれの条件において、反応が進むにつれて、溶存カルシウム濃度が平衡濃度に向かって減少しており、炭酸カルシウムが析出していることが分かった。

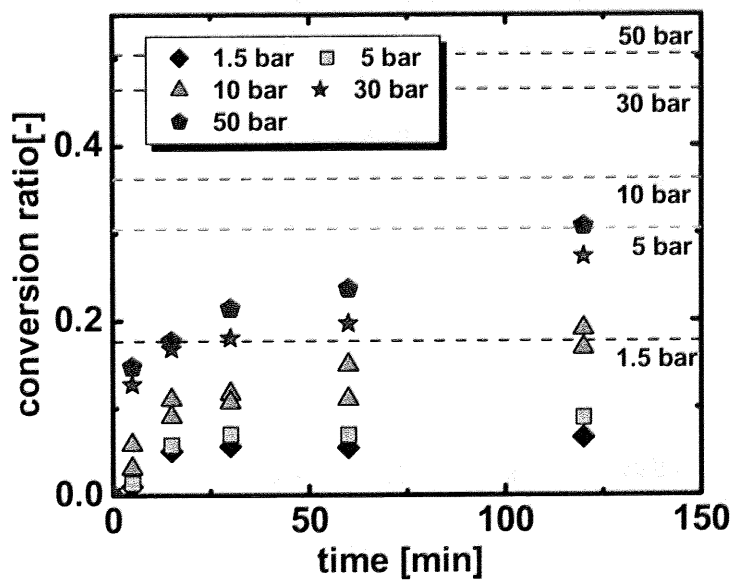
Figure 5-6 に、前項と同様に算出したカルシウム転化率の経時変化を示した。破線は平衡計算から求めた最大転化率である。どの二酸化炭素圧力の条件においても、反応時間とともに転化率が上昇したが、反応時間二時間程度では最大転化率の半分程度までしか析出しなかった。また、圧力の高い条件ほど、とりわけ反応初期の転化率の立ち上がりが早いことが観察された。ここで、Figure 5-7 に反応時間二時間経過時の転化率と初期溶存カルシウム濃度の関係を示した。この結果より、二酸化炭素供給圧力の高いほど、転化率も大きいことが分かった。しかし、転化率は必ずしも二酸化炭素供給圧力に比例して大きくなっているわけではなく、その上昇率は圧力が下がるにつれて徐々に小さくなった。この理由としては、析出した炭酸カルシウムの再溶解による見かけの析出速度上昇が抑制されることが考えられる。つまり、二酸化炭素圧力が大きいほど、溶液中に溶け込む二酸化炭素の量は多く、以下の炭酸カルシウム再溶解反応が起こりやすいと考えられる。

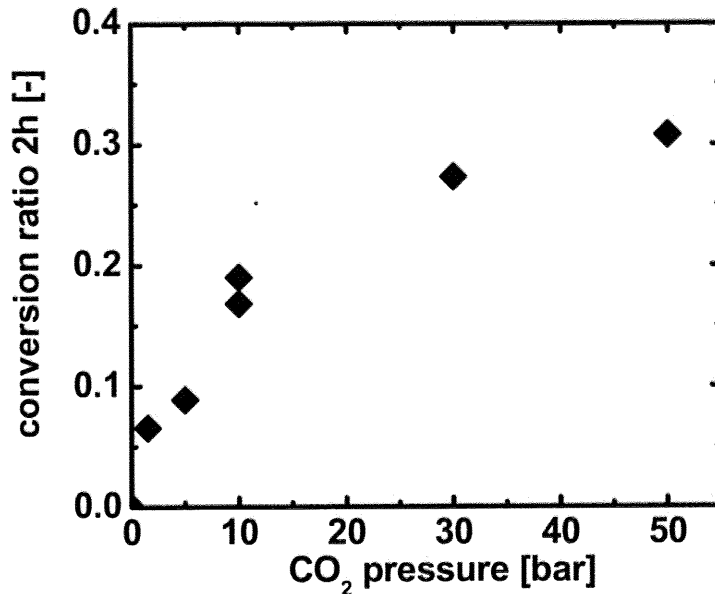


また、Figure 5-6 から高圧のものは反応初期の析出速度がとりわけ大きいことが分かったが、一般的に析出反応においては析出速度が早いほど、析出する粒子の粒径は小さくなる。そのため、表面積が大きくなり、上記の炭酸への再溶解、また析出反応にともなって生成する酢酸への再溶解が起こりやすいと考えられる。

Figure 5-5 水相  $\text{Ca}$  濃度経時変化 ( $\text{CO}_2$  供給圧力依存性)

初期  $\text{Ca}$  濃度: 10,000 ppm, 実験温度: 18 ~ 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

Figure 5-6 転化率経時変化 ( $\text{CO}_2$  供給圧力依存性)

Figure 5-7  $\text{CO}_2$  供給圧力と転化率 (2 h) の関係

#### 5.3.4. 析出した炭酸カルシウムの粒径

初期カルシウム濃度 10,000 ppm、二酸化炭素圧力 10 bar、30 bar、反応時間 2 時間の条件で析出した炭酸カルシウム及び種結晶について粒度分布を測定した。Table 5-2 に平均粒径等の測定値（体積基準、個数基準）を、Figure 5-8 に粒度分布（体積基準）の測定結果を示した。なお、用いた屈折率は炭酸カルシウムの測定時に通常用いられる 1.70-0.20i である。これより、高圧二酸化炭素により析出した炭酸カルシウムの粒径は数十  $\mu\text{m}$  のオーダーであることが分かった。また、体積基準、個数基準にせよ、析出した炭酸カルシウムは種結晶より粒径が大きい方へシフトしているのが観察できた。このことより、炭酸カルシウムが種結晶の表面に析出しているであろうことが示唆された。二酸化炭素供給圧力と粒径の関係を見てみると、僅かであるが 50 bar の条件の方が 10 bar の条件より粒径が小さい。これは、50 bar の方が初期析出速度が高いために、微小の粒子が多く析出したのではないかと考えられる。

Table 5-2 析出した炭酸カルシウムの平均粒径等 [ $\mu\text{m}$ ] (体積基準、個数基準)

		メディアン径	モード径	平均値	10.0%D	50.0%D	90.0%D
体積基準	種	18.621	17.222	18.399 $\pm$ 0.134	12.191	18.621	27.449
	CO <sub>2</sub> 10 bar	23.235	26.121	23.047 $\pm$ 0.139	15.018	23.235	34.872
	CO <sub>2</sub> 50 bar	22.146	21.210	22.038 $\pm$ 0.140	14.268	22.146	33.699
個数基準	種	13.539	14.125	13.579 $\pm$ 0.138	8.813	13.539	20.806
	CO <sub>2</sub> 10 bar	16.707	17.783	16.947 $\pm$ 0.135	11.232	16.707	25.719
	CO <sub>2</sub> 50 bar	15.949	14.125	16.162 $\pm$ 0.136	10.652	15.949	24.556

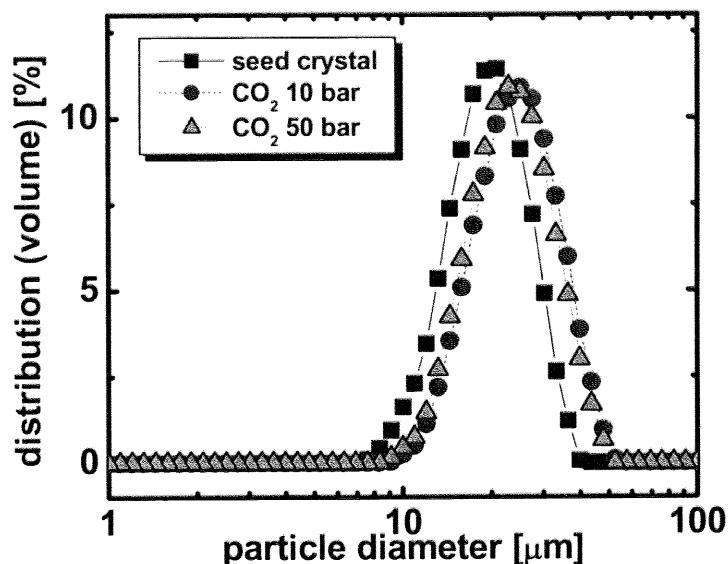


Figure 5-8 析出した炭酸カルシウム及び種結晶の粒度分布 (体積基準)

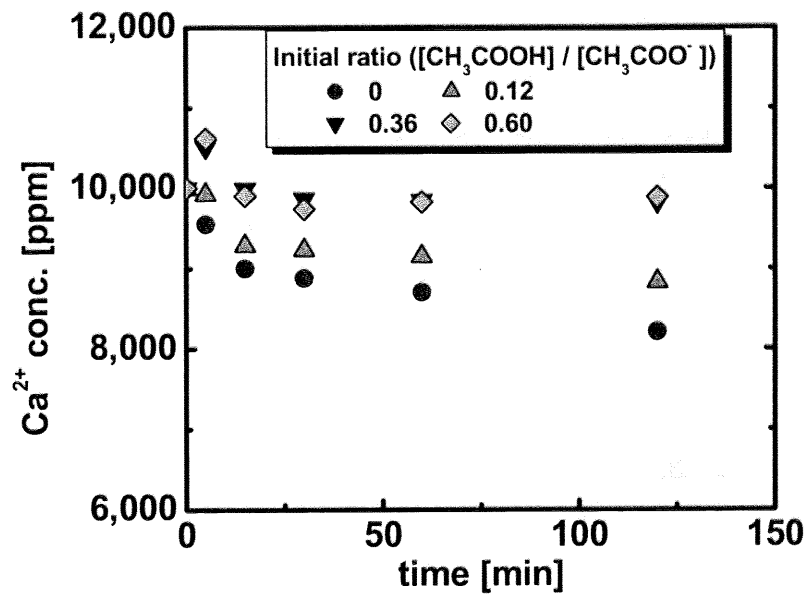
初期 Ca 濃度: 10,000 ppm, 実験温度: 18 ~ 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

### 5.3.5. 酢酸存在条件

上記の実験は全て、カルシウム溶存溶液として純粋な酢酸カルシウム水溶液を用いており、析出反応前には酢酸は含まれていない。これは貝類廃棄物処理プロセスにける貝殻の溶解の際に酢酸の全量が反応に使用されたこと（貝殻過剰の状態である）を仮定している。しかし、実際は貝殻の溶解途中の酢酸が存在する状態で、カルシウム溶存溶液を析出工程に移し、炭酸カルシウムの析出を行うことも考えられる。そこで、酢酸の存在量が炭酸カルシウムの析出にどのような影響を及ぼすかを検証した。具体的には反応開始前の酢酸濃度比  $[\text{CH}_3\text{COOH}]/[\text{CH}_3\text{COO}^-]$  を 0、0.12、0.36、0.60 と変化させて実験を行った。ただし、この物質質量比はあくまで平衡に達していない投入時の比である。なお、初期カルシウム濃度: 10,000 ppm、二酸化炭素供給圧力: 10 bar の条件で今までと同様の実験を行った。

Figure 5-9 に時の反応溶液中カルシウムイオン濃度の経時変化を、Figure 5-10 に反応時間二時間経過時の転化率を示した。これより、同初期カルシウム濃度では、酢酸カルシウム中に酢酸が多ければ多いほど炭酸カルシウムの析出速度は遅くなることが示された。酢酸イオンに対して酢酸を 50%以上投入すると、反応時間二時間ではほとんど炭酸カルシウムが析出しなかった。これは溶液自体がまだカルシウム飽和状態に達しておらず、炭酸カルシウムが析出したとしてもそれがすぐに再溶解してしまうためであろうと考えられる。

以上の結果より、貝類廃棄物処理プロセスを考えた際には酢酸による貝殻の溶解工程で貝類廃棄物過剰、すなわち酢酸が全て消費されてから、カルシウム溶存溶液を析出工程に移す必要があることが示唆された。

Figure 5-9 水相  $\text{Ca}$  濃度経時変化 (酢酸存在比依存性)

初期  $\text{Ca}$  濃度: 10,000 ppm,  $\text{CO}_2$  圧力 10bar, 実験温度: 21 °C, 攪拌速度: 800 rpm

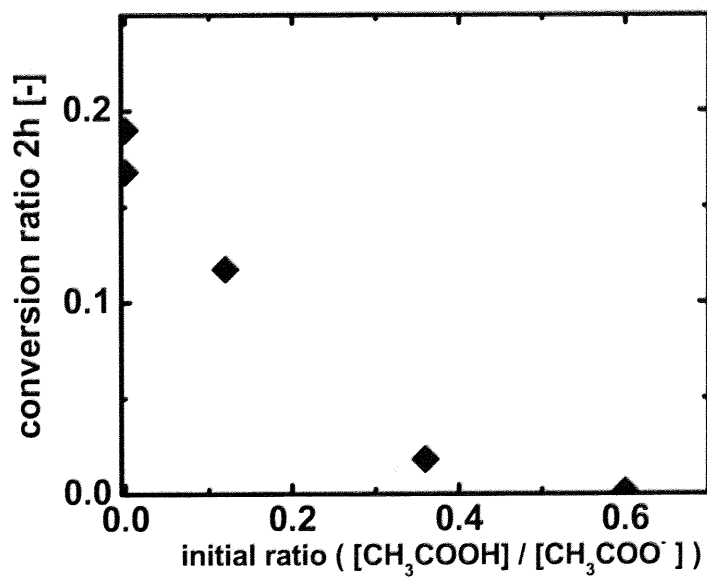


Figure 5-10 酢酸存在比と転化率 (2 h) の関係

#### 5.4. まとめ、課題

本章では、第2章で提案したプロセス ii の炭酸カルシウム析出工程について検証するために、酢酸カルシウム水溶液に高圧二酸化炭素溶解水を作用させ、炭酸カルシウムを析出させる実験を行った。その結果、以下のような知見を得た。

- ① 炭酸カルシウムの析出速度促進には種結晶が大変有効であった。逆に言うと、本研究の実験装置、条件においては種結晶がないと炭酸カルシウムはほとんど析出しなかった。
- ② 二酸化炭素供給圧力一定条件 (10 bar)においては、初期カルシウム濃度が高いほど、同反応時間のカルシウム転化率は大きい。炭酸カルシウムの析出量は、初期カルシウム濃度と転化率の積で表されるので、これも初期カルシウム濃度の大きいほど大きいことが示された。
- ③ しかし、酢酸カルシウムの飽和濃度と同程度の初期カルシウム濃度条件においても、反応時間二時間で、平衡計算から求めた最大転化率の半分程度までしか炭酸カルシウムが析出しなかった。
- ④ 初期カルシウム濃度一定条件 (10,000 ppm) においては、二酸化炭素供給圧力の高いほど、同反応時間のカルシウム転化率、すなわち析出速度が大きかった。しかし、圧力上昇に対する速度の上昇率は、高圧になるほど小さくなった。これから、高圧であると析出した炭酸カルシウムの再溶解などの理由で析出速度上昇がある程度抑えられるのではないかと考えられた。
- ⑤ 50 bar の二酸化炭素供給圧力においても、反応時間二時間で、最大転化率の半分程度までしか炭酸カルシウムが析出しなかった。
- ⑥ 析出した炭酸カルシウムの粒径は数十 $\mu\text{m}$  オーダーであり、その粒度分布は投入した種結晶に対して大粒径側にシフトしていた。このことから、炭酸カルシウムは種結晶表面に析出しているであろうことが示された。また、二酸化炭素供給圧力 50 bar の条件で析出した炭酸カルシウムの粒径は、10 bar の条件のそれと比較して若干小さかった。これは、高圧条件の方が析出速度が大きいためと考えられた。
- ⑦ 酢酸カルシウムに酢酸を添加した条件での炭酸カルシウム析出実験より、酢酸による貝殻溶解工程は酢酸を全量消費し、貝殻過剰となるような条件で行う必要があることが示された。

以上の結果より、第6章では以下の操作条件をモデルケースとしてプロセス計算を行う。

- ★ 初期カルシウム濃度：10,000 ppm、 $\text{CO}_2$  圧力：30 bar  
 ⇒ カルシウム最大転化率：0.4、平衡到達時間：200 min



また、本章では以下のような課題が考えられ、今後はこれらの点を検討していく余地がある。

- ① 炭酸カルシウムの析出反応は、前章・前々章までの貝殻の溶解反応に比べて反応速度が遅い（平衡到達時間が長い）。そのため、貝類廃棄物処理プロセスを考えるとこの工程が律速になる可能性がある。この析出速度をより促進する技術が開発されれば、プロセス自体がより有効になると考えられる。その方法としては、本研究では検証していないが、種結晶の性状の改善（粒径・投入量）、流通系にしてたえず新鮮な二酸化炭素をバブリングしながら供給すること、二酸化炭素供給に超臨界二酸化炭素を用いることなどが考えられる。
- ② 本研究では、モデル実験として、カルシウム溶存溶液に試薬から調節した酢酸カルシウム水溶液を利用した。しかし、実際の貝類廃棄物処理プロセスを考えると、酢酸による貝殻の溶解工程で、貝肉中に蓄えられた金属イオン等が流入する可能性がある。そのため、これらが炭酸カルシウムの析出工程に及ぼす影響、具体的には析出速度、析出物の純度等について検証する必要がある。

#### 参考文献

- [1] G. H. Nancollas, M. M. Reddy, The crystallization of calcium carbonate II. calcite growth mechanism, *Journal of Colloid and Interface science*, 37, 824-830, 1971
- [2] T. F. Kazmlerczak, M. B. Tomson, G. H. Nancollas, Crystal growth of calcium carbonate. a controlled composition kinetics study, *Journal of Physical Chemistry*, 86, 103-107, 1982
- [3] Y. Katsuyama, A. Iizuka, A. Yamasaki, M. Fujii, K. Kumagai, Y. Yanagisawa, Development of a process for producing high-purity calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) from waste cement using pressurized  $\text{CO}_2$ , *Environmental Progress*, 24, 162-170, (2005).