

電気透析法を用いた新規な二酸化炭素固定化プロセスの開発

環境システム学専攻

指導教員:柳沢幸雄 教授

修了年月:2011年3月

学籍番号:47-096660 阿部 祥信

キーワード: *mineral carbonation, bipolar membrane, electrodialysis, carbon dioxide*

1. 背景

炭酸塩固定化技術は、廃棄物や天然岩石等に含まれるアルカリ土類金属とCO₂を反応させ、CO₂を化学的に安定な炭酸塩として固定化する二酸化炭素回収貯留技術である^[1]。しかし、CO₂固定化反応速度が遅いため、物理的あるいは化学的に加速させる必要がある (Fig.1)^[2]。

しかし、物理的促進法は、高温高压を要するためエネルギー所要量が大きく、化学的促進法は、常温常圧で運転が可能であるが、アルカリ土類金属の抽出に酸を用いるため、大量の廃液が発生する。また、使用する酸及びアルカリを新たに製造する場合、固定化量に匹敵するCO₂の発生を伴うことも考慮する必要がある。

そこで本研究では、化学的促進法の常温・常圧で運転可能であるという特徴を生かしながら、廃液の発生や酸及びアルカリの製造に伴うCO₂発生を抑制するために、電気透析法を用いる新規な炭酸塩固定化プロセスを開発することを目的とする。

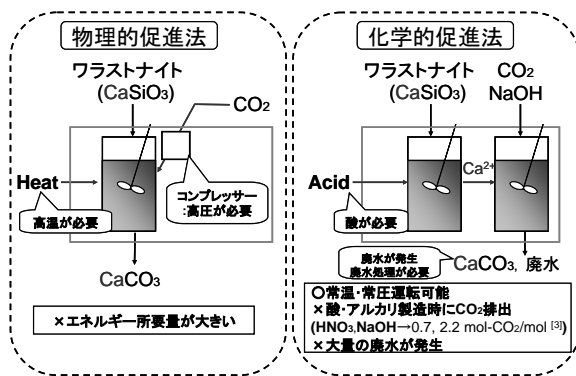
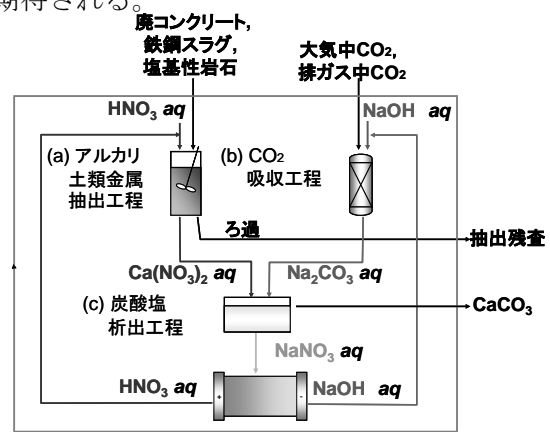


Fig. 1 物理的促進法、化学的促進法概略図

2. 新規な炭酸塩固定化プロセスの提案

提案するプロセスは Fig.2 に示した 4 つの工程で構成される。すなわち、(a) HNO₃ によるアルカリ土類金属抽出工程、(b) NaOH による CO₂ 吸収工程、(c) 抽出及び吸収工程で得られた溶液を混合することによる炭酸塩析出工程、(d) 析出工程で排出される NaNO₃ からバイポーラ膜電気透析法により、HNO₃ 及び NaOH を製造する再生工程である。バイポーラ膜は陽イオン交換層と陰イオン交換層からなる複合膜で、電圧を印加すると水分子を H⁺ と OH⁻ に解離させる機能を有し、電気透析法と組み合わせる事で酸及びアルカリの製造が可能である。本プロセスは、抽出に用いる HNO₃ と CO₂ 吸収に用いる NaOH を電気透析法により再生し、繰り返し利用するため、従来の化学的促進法で問題となる廃液の発生を回避できる。また、理論的には CO₂ の固定化に要するエネルギー量は 1.01 kWh/kg-CO₂ で、従来の固定化法に比べてエネルギー所要量を大幅に低減できることが期待される。



(d) HNO₃, NaOH再生工程
 Fig. 2 プロセス概略図

3. 実験

本研究では、実際の廃棄物や岩石を用いてプロセスを構成する各工程を想定した試験を行い、その実現性を明らかにする。特にエネルギー所要量の大部分を占めると考えられる再生工程に関して、酸・アルカリの再生に要するエネルギー量の評価を行い、プロセスの実現可能性を検討する。

本研究では、二酸化炭素固定化の対象として、アルカリ土類金属を多く含有する廃棄物である廃コンクリート(3CaO・2SiO₂・4H₂O)、鉄鋼スラグ、天然岩石であるワラストナイト (CaSiO₃)、カンラン石(Mg₂SiO₄)について検討した。ここでは、そのうち廃コンクリートに関して述べることにする。

3-1 Ca 抽出実験

【実験概要】

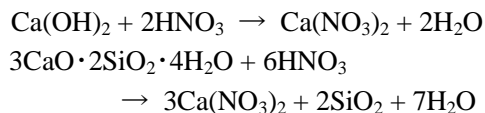
はじめに、HNO₃を用いた廃コンクリートからのCa抽出実験を行った。抽出実験に用いた廃コンクリートの性状をTable1に示す。

Table 1. 試料のキャラクタリゼーション結果

塩基性廃棄物	元素含有率(wt%)					粒度分布(μm)*
	Ca	Mg	Si	Fe	Al	
廃コンクリート	23.57	0.48	9.24	3.07	2.36	10-230(188.9)

*volume-based light scattering diameter, modal diameter are in parentheses

廃コンクリートには、Caが23.57%含まれており、1 tあたり最大で0.26 tのCO₂を固定化することが可能である。廃コンクリートに含まれるCaは主にCa(OH)₂や3CaO・2SiO₂・4H₂Oの形態で存在するため、Caは以下の反応により抽出される。



HNO₃ 濃度及び廃コンクリート添加量を変化させて実験を行い、抽出液中の Ca, Si, Al, Fe 濃度を ICP-AES を用いて測定した。

【結果】

Fig.4 に各元素の次式で定義される抽出率の経時変化を示す。

$$\text{抽出率(\%)} = \frac{W_{Me-ex}}{W_{Me-total}}$$

$$W_{Me-total} = W_{sample} \times \frac{C_{Me-sample}}{100}$$

W_{Me-ex}:60分後Me抽出量(g), W_{Me-total}:試料中のMe含有量(g), W_{sample}:使用した試料量(g), C_{Me-sample}:試料中のMe含有量(%)

HNO₃ 濃度 0.1 M、廃コンクリート添加量 1.66 g (Ca/HNO₃ = 1/2)における Ca 抽出量は、反応時間 10 分で 80%に達した後一定となった。また、Si や Al の抽出が確認された。今後の実験では 0.1 M を最適濃度として抽出実験を行うこととした。

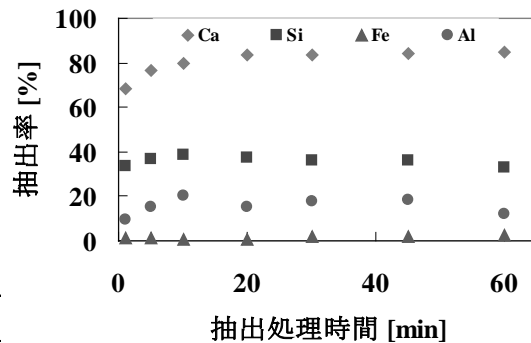
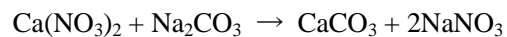


Fig. 4 廃コンクリート Ca 抽出量 (廃コンクリート仕込み量 1.66 g, 25°C, 0.1 M HNO₃ 250 mL)

3-2 炭酸塩析出実験

0.1 M HNO₃ を用いて廃コンクリートから Ca を抽出(Ca/HNO₃ = 1/2)して得られた溶液(Ca(NO₃)₂)と同体積の 0.05 M Na₂CO₃ 溶液を混合し、CaCO₃ を析出させた。



析出物を X線回折分析した結果、カルサイト (CaCO₃) であることが同定された。CaCO₃ 析出量 HNO₃ 1 L あたり 3.04 g で、投入した廃コンクリートに含まれる Ca の 78%が CO₂ の固定化に利用された。また、析出反応の前後で溶液中の Ca, Si, Al, Fe 濃度を比較した結果、いずれの元素濃度も析出反応後に大きく低下することが確認された。このことから、抽出工程で溶出する不

純物は析出工程で溶液から取り除かれ、後段の再生工程には影響を及ぼさないものと考えられる。

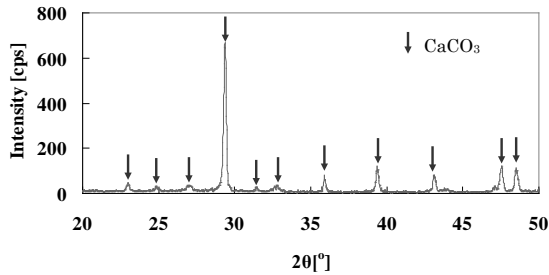
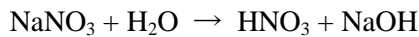


Fig. 5 固体分析結果

3-3 HNO₃, NaOH 再生実験

バイポーラ膜電気透析法による、NaNO₃からのHNO₃, NaOH 再生実験を行った。

NaNO₃はイオン交換膜によりNa⁺とNO₃⁻に分離され、バイポーラ膜の水解離反応により供給されるH⁺とOH⁻によって酸及びアルカリとして再生される。



実験はFig. 6に示すような、液を外部で循環させるバッチ型電気透析装置を用いて行った。Ca抽出工程で0.1 Mの酸を使用することを想定し、実験はAcid cellの酸濃度が0.1 M (pH 1.0)に達するまで行うこととする。

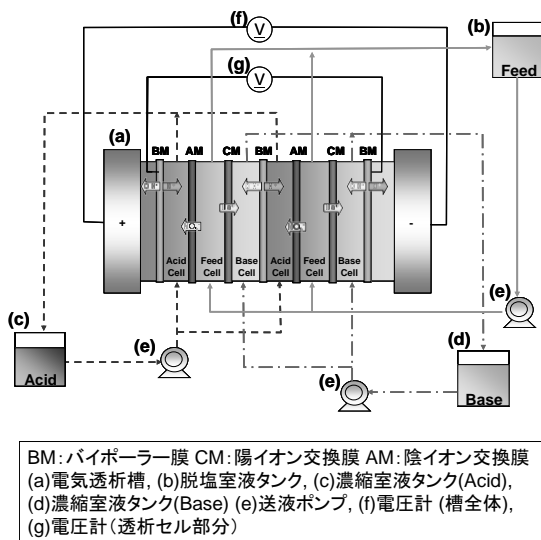


Fig. 6 実験装置概略図

【3セル構造による再生実験】

まず、Fig. 7 (a) に示す3セル構造の電気透析槽について実験を行った。3セル構造の電気透析槽では、中央のセルに析出工程で生成するNaNO₃を供給し、両側のセルで酸及びアルカリの再生を行う。

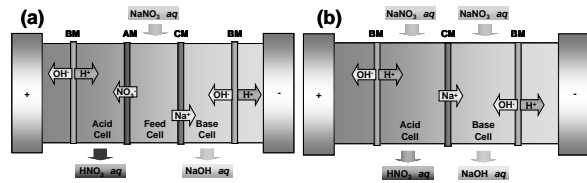


Fig. 7 HNO₃, NaOH 再生メカニズム

(a) 3セルによる再生、(b) 2セルによる再生

Fig. 8に各溶液のpHの経時変化を示す。酸セル及びアルカリセルでは大幅なpHの変化が観られ、酸及びアルカリの再生が確認された。

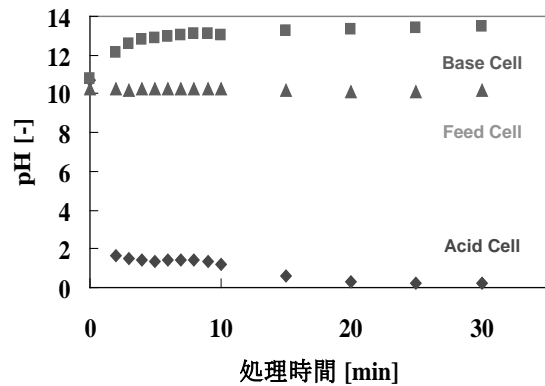


Fig. 8 pH 経時変化(3セル構造), 電流値 2.0 A, 搭載セル数 5, 脱塩室 0.5 mol/L NaNO₃ (400 mL), 濃縮室(酸、アルカリ) 0.001 mol/L NaNO₃ (400 mL), 電極室 0.1 mol/L Na₂SO₄ (1 L), 処理時間 40 min.

酸セルのpHは処理時間およそ10分で1.0を下回り、それまでに投入されたエネルギー量は123 kJ/Lである。0.1Mの酸で固定化可能なCO₂は0.05molであるから、CO₂固定化のエネルギー所要量は15.53 kWh/kgCO₂である。

【2セル構造による再生実験】

3セル構造ではCO₂固定化のエネルギー所要量が著しく大きいという結果であったため、その低減を目的としてFig. 7(b)に示す2セル構造の電気透析槽を用いて再生実験を

行った。2室構造を採用することにより、電気透析槽全体の電気抵抗が低減されエネルギー所要量の低減が期待できる。

Fig.9に各溶液のpHの経時変化を示す。3セル構造と同様に酸セル及びアルカリセルでは大幅なpHの変化が観られ、酸及びアルカリの再生が確認された。酸セルのpHは処理時間およそ30分で1.0を下回り、それまでに投入されたエネルギー量は33.1kJ/Lであることから、CO₂固定化のエネルギー所要量は4.17 kWh/kgCO₂である。

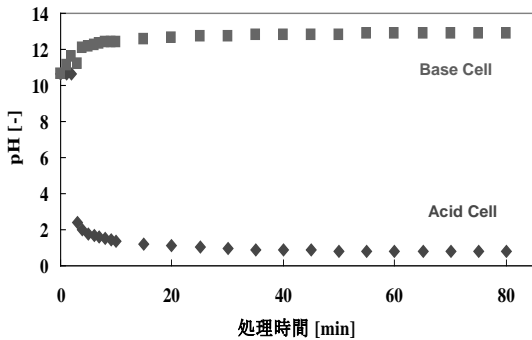


Fig. 9 pH 経時変化(2セル構造), 電流値 1.0 A, 搭載セル数 5, 脱塩室 0.5 mol/L NaNO₃ (400 mL), 濃縮室(酸、アルカリ) 0.001 mol/L NaNO₃ (400 mL), 電極室 0.1 mol/L Na₂SO₄ (1 L), 処理時間 40 min.

今回の実験では、電極間にFig.10に示す繰り返し単位が5個配置された電気透析槽を用いたが、実験を通じて両端の電極セルでは2~3Vの電圧が消費されており、エネルギー投入量の20~25%を占めている。一方、工業的に用いられる電気透析層には繰り返し単位が電極間に数百~数千個配置されているため、電極でのエネルギー消費量は相対的に小さくなる。

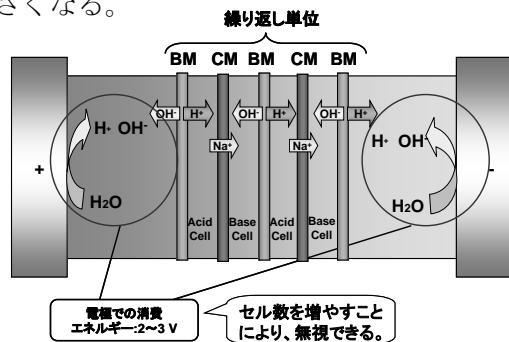


Fig.10 電極によるエネルギー消費

そこで、CO₂固定化についても、電極でのエネルギー消費量を除いた正味のエネルギー所要量を算出した結果、2.93 kWh/kgCO₂の値を得た。

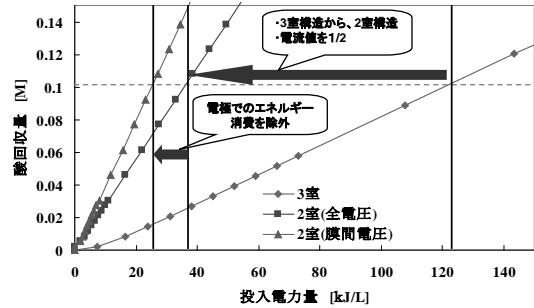


Fig.11 エネルギー所要量の比較

4. 本プロセスの適用例の検討

本プロセスの適用先としては、セメント製造や製鉄プロセスから排出されるCO₂を、製造工程で発生するスラグや建設解体現場から持ち込まれる廃棄物を用いて固定化し、同時に工業原料としてCaCO₃を得るプロセスが想定される。また、ワラストナイトなどの天然岩石を豊富に産出する地域において、太陽光などの再生可能エネルギーを利用して稼動する自立独立型のCO₂固定化プロセスとしての利用も検討している。

5. 結言

本研究では、電気透析法を用いた新規なCO₂固定化プロセスの提案を行った。提案したプロセスを用いることにより、固定化反応の促進に必要な酸及びアルカリを再生して利用することが可能であることが示された。再生工程を中心として運転条件の最適化を行うことにより、エネルギー所要量をさらに低減していくことが今後の課題である。

参考文献

- [1] IPCC, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, Cambridge University Press, 2005. [2] J. Sipila et al., Report VT 2008-1, 2008. [3]NEDO,エネルギー使用合理化手法国際調, 1995