

東京大学 2010 年度修士論文

電気透析法を利用した新規な  
二酸化炭素固定化プロセスの開発

東京大学大学院 新領域創成科学研究科

環境システム学専攻 柳沢研究室

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

## 目次

|  |    |
|--|----|
| 序章   | 1  |
| 1-1 地球温暖化問題  | 1  |
| 1-2 二酸化炭素回収貯留技術—CCS (Carbon Dioxide Capture and Storage) — | 4  |
| 1-2-1 地中貯留 (Geological storage)                            | 5  |
| 1-2-2 海洋貯留 (Ocean storage)                                 | 6  |
| 1-2-3 炭酸塩固定化 (Mineral carbonation)                         | 7  |
| 1-3 塩基性岩石、塩基性廃棄物を用いた二酸化炭素固定                                | 7  |
| 1-3-1 二酸化炭素削減ポテンシャル  | 8  |
| 1-3-2 二酸化炭素固定化反応促進法  | 9  |
| 1-3-2-1 物理的促進法   | 9  |
| 1-3-2-2 化学的促進法   | 10 |
| 1-4 二酸化炭素圧カスイング法   | 13 |
| 1-5 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提案                            | 14 |
| 1-5-1 電気透析技術   | 14 |
| 1-5-2 プロセス概要   | 16 |
| 1-5-3 研究目的   | 18 |
| 1-5-4 研究の流れ  | 18 |
| 1-6 結言   | 19 |
| <br>   |    |
| 第一部 二酸化炭素圧カスイング法による塩基性岩石を用いた二酸化炭素固定化                       | 27 |
| <br>   |    |
| 第1章 試料のキャラクタリゼーション   | 28 |
| 1-1 緒言   | 28 |
| 1-2 試料のキャラクタリゼーション   | 28 |
| 1-2-1 実験概要   | 28 |
| 1-2-2 実験結果   | 30 |
| 1-2-2-1 元素含有比率   | 30 |
| 1-2-2-2 元素含有量  | 30 |
| 1-2-2-3 粒度分布   | 31 |
| 1-3 結言   | 32 |
| <br>   |    |
| 第2章 $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ 抽出試験               | 33 |
| 2-1 緒言   | 33 |
| 2-2 実験概要   | 33 |

|  |   |        |
|--|---|--------|
| 2-3  | 実験結果                                      | 34     |
| 2-3-1  | 試料/水仕込み量比依存性                              | 34     |
| 2-3-2  | 抽出温度依存性                                   | 39     |
| 2-3-3  | 二酸化炭素供給圧力依存性                              | 44     |
| 2-3-4  | Ca <sup>2+</sup> ,Mg <sup>2+</sup> 抽出率の比較 | 49     |
| 2-4  | 結言  | 50     |
| <br><b>第二部 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提案</b>             |   | <br>52 |
| <br><b>第1章 プロセス運転確認実験</b>                              |   | <br>53 |
| 1-1  | 緒言  | 53     |
| 1-2  | 実験概要                                      | 53     |
| 1-3  | 実験結果                                      | 56     |
| 1-3-1  | Ca <sup>2+</sup> 抽出試験、炭酸塩析出試験             | 56     |
| 1-3-2  | HNO <sub>3</sub> 、NaOH 再生実験               | 57     |
| 1-4  | 二酸化炭素固定化量評価                               | 58     |
| 1-5  | 結言  | 59     |
| <br><b>第2章 HNO<sub>3</sub>を用いた Ca<sup>2+</sup>抽出試験</b> |   | <br>61 |
| 2-1  | 緒言  | 61     |
| 2-2  | 実験概要(酸濃度依存性)                              | 61     |
| 2-3  | 実験結果(酸濃度依存性)                              | 62     |
| 2-4  | 実験概要(酸/Ca 含有量=1/2)                        | 69     |
| 2-5  | 実験結果(酸/Ca 含有量=1/2)                        | 69     |
| 2-6  | 結言  | 70     |
| <br><b>第3章 炭酸塩析出実験</b>                                 |   | <br>71 |
| 3-1  | 緒言  | 71     |
| 3-2  | 実験概要                                      | 71     |
| 3-3  | 実験結果                                      | 72     |
| 3-4  | 結言  | 73     |
| <br><b>第4章 2室構造による HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生実験</b>       |   | <br>74 |
| 4-1  | 緒言  | 74     |
| 4-2  | 実験概要                                      | 74     |
| 4-3  | 実験結果                                      | 76     |
| 4-4  | 結言  | 78     |

|                   |    |
|-------------------|----|
| <b>第5章 プロセス評価</b> | 79 |
| 5-1 緒言            | 79 |
| 5-2 ベースモデルの検討     | 79 |
| 5-3 本プロセスの適応先の検討  | 83 |
| 5-4 結言            | 85 |
| <br>              |    |
| <b>第6章 結論</b>     | 87 |
| 6-1 結論            | 87 |
| 6-2 今後の課題         | 87 |
| <br>              |    |
| 謝辞                | 88 |
| Appendix          | 89 |

# 序章

## 1-1 地球温暖化問題

近年、環境問題として地球温暖化が深刻な問題となっている。地球温暖化は、1896年にスヴァンテ・アレニウスにより、大気中への二酸化炭素の放出によって起こると指摘された<sup>[1]</sup>。また、その原因は大気中の温室効果ガス濃度が上昇することであると考えられている。

本来温室効果ガスには、地表面から放射される赤外線を吸収し、地表面温度を適切な温度に保つ役割がある<sup>[2]</sup>。しかし、温室効果ガスの大気中濃度が増加すると、過剰に赤外線を吸収し、その結果地表面の気温上昇を引き起こす。現在の大気中二酸化炭素濃度は、過去の二酸化炭素濃度と比較すると非常に高い濃度である<sup>[3]</sup>。

平成 22 年 11 月に発表された気象庁の観測結果によると、大気中二酸化炭素濃度は 386.8 ppm であると報告されている<sup>[4]</sup>。この値は年々増加傾向を示しており、最近数十年間における大気中二酸化炭素濃度の増加割合は最も高いことは明らかである<sup>[3]</sup> (Fig.1-1)。一方、地表面気温も二酸化炭素濃度と同様に増加傾向を示し、近年の増加割合が最も高いことが報告されている<sup>[3]</sup> (Fig.1-2)。

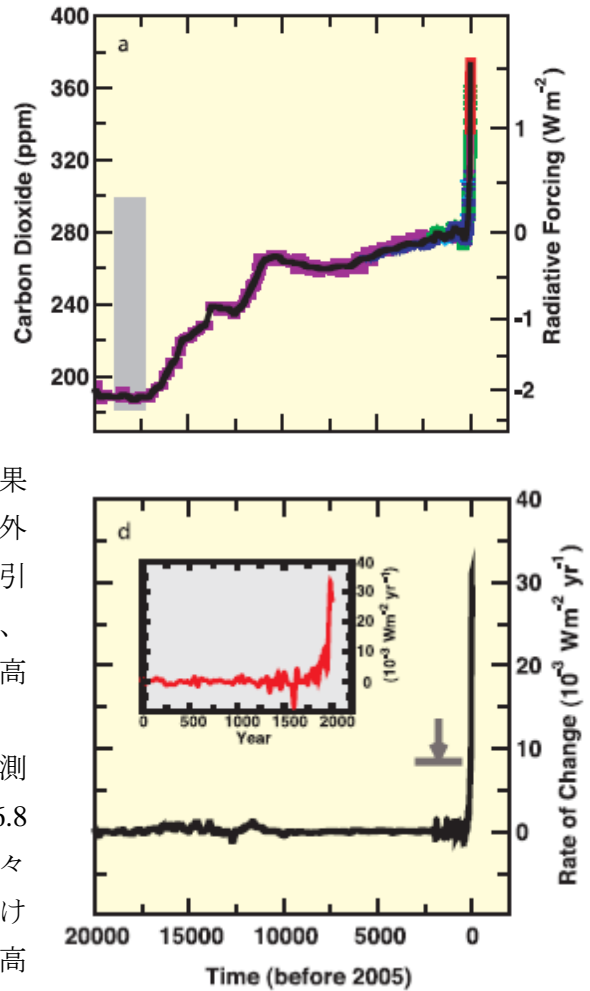


Fig. 1-1 大気中二酸化炭素濃度推移<sup>[3]</sup>

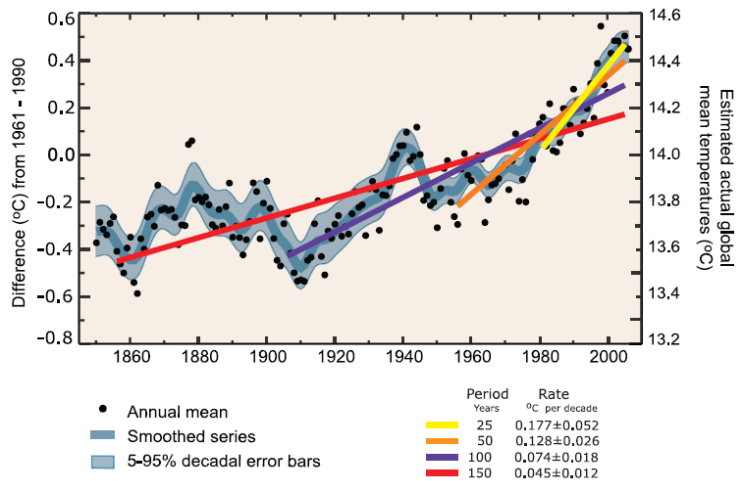


Fig. 1-2 地表面平均温度推移<sup>[3]</sup>

主な温室効果ガスとしては、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)、ハイドロフルオロカーボン(HFC<sub>s</sub>)、パーフルオロカーボン(PFC<sub>s</sub>)、六フッ化硫黄(SF<sub>6</sub>)がある<sup>[3]</sup>。各種ガスの大気中寿命、地球温暖化係数(GWP)を Table1-1 に示す。

Table1-1 地球温暖化ガスの特性<sup>[3]</sup>

| Comon Name                | Chemical Formula   | Lifetime<br>[year] | Global Warming Potential |          |           |
|---------------------------|--|--------------------|--------------------------|----------|-----------|
|                           |  |                    | 20 years                 | 50 years | 100 years |
| Carbon dioxide            | CO <sub>2</sub>  |                    | 1                        | 1        | 1         |
| Methane                   | CH <sub>4</sub>  | 12                 | 72                       | 25       | 7.6       |
| Nitrous oxide             | N <sub>2</sub> O   | 114                | 289                      | 298      | 153       |
| <b>Hydrofluorocarbons</b> |  |                    |                          |          |           |
| HFC-23                    | CHF <sub>3</sub>   | 270                | 11700                    | 12000    | 12200     |
| HFC-32                    | CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>                                     | 4.9                | 650                      | 2330     | 205       |
| HFC-125                   | CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                   | 29                 | 2800                     | 6350     | 1100      |
| HFC-134a                  | CH <sub>2</sub> FCF <sub>3</sub>                                   | 14                 | 1300                     | 3830     | 435       |
| HFC-143a                  | CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub>                                    | 52                 | 3800                     | 5890     | 1590      |
| HFC-152a                  | CH <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>                                   | 1.4                | 140                      | 437      | 38        |
| HFC-227ea                 | CF <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                   | 34.2               | 2900                     | 5310     | 1040      |
| HFC-236fa                 | CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                    | 240                | 6300                     | 8100     | 7660      |
| HFC-245fa                 | CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                   | 7.6                |                          | 3380     | 314       |
| HFC-365mfc                | CH <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>    | 8.6                |                          | 2520     | 241       |
| HFC-43-10mee              | CF <sub>3</sub> CHFCH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | 15.9               | 1300                     | 4140     | 500       |
| <b>Perfluorocarbons</b>   |  |                    |                          |          |           |
| PFC-14                    | CF <sub>4</sub>  | 50000              | 5210                     | 7390     | 11200     |
| PFC-116                   | C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>                                      | 10000              | 8630                     | 12200    | 18200     |
| Sulphur hexafluoride      | SF <sub>6</sub>  | 3200               | 16300                    | 22800    | 32600     |

各温室効果ガスの地球温暖化係数の値を比較すると、メタンは二酸化炭素の約 20~30 倍、亜酸化二窒素は約 300 倍である。ハイドロフルオロカーボン、パーフルオロカーボン、六フッ化硫黄の地球温暖化係数はそれ以上であり、大気中寿命も非常に長いものが多い。このように、各種温室効果ガスの大気中の寿命や地球温暖化係数は固有の値を持つ。しかし、これらを考慮しても、排出される温室効果ガスの内訳から、地球温暖化に対し二酸化炭素の寄与率が最も高いと考えられている<sup>[3]</sup> (Fig.1-3)。

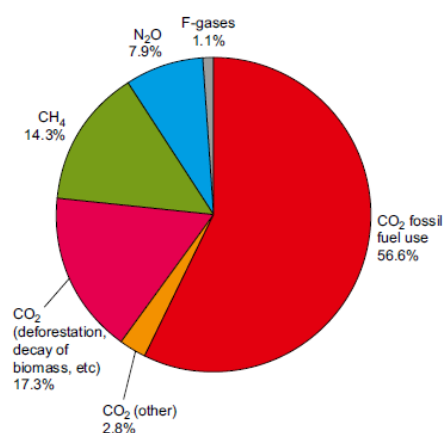


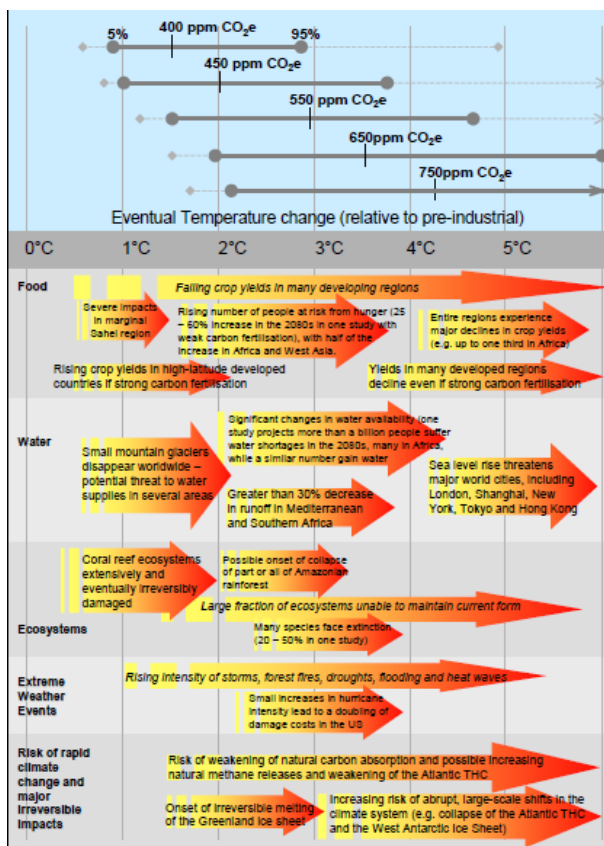
Fig. 1-3 排出される温室効果ガスの内訳<sup>[3]</sup> .

### 【温暖化による影響】

地球温暖化による気温上昇は、環境に対し深刻な影響を与える。海面の上昇<sup>[5]</sup>や氷河の融解<sup>[6]</sup>、異常気象の発生等<sup>[7]</sup>が世界各地で観測されており、その影響は多岐にわたる。また、シベリア永久凍土内にメタンハイドレートとして存在しているメタンの大気中への放出が危惧されている<sup>[8]</sup>。

気候変動に関する政府間パネル(IPCC)のレポートによると、温室効果ガス濃度を最も低いレベルに抑制するための安定化シナリオでは、世界平均の温度上昇を工業化以前のレベルから 2~2.4°C 以内に抑制する必要がある<sup>[9]</sup>。そのためには、温室効果ガス排出量が今後 10 年以内にピークアウトし、2050 年までに現在のレベルの約 50%になる必要があると報告している。

また、大気中温室効果ガスを安定化させ、環境影響を最小限に留めるために必要なコストを検討したスターン・レビューが 2006 年に発表されている<sup>[10]</sup>。本レビューでは、①早期対策により得られる便益は、対策コストを上回ること、②現在と比較して、5~6°C の気温上昇が起こった場合、世界の GDP 損失の平均は 5~10% となることが予想されている。従って、温室効果ガス排出量の削減・大気中温室効果ガス濃度安定化は人類にとって喫緊の課題であり、大気中への排出抑制、及び大気中からの回収技術の確立が非常に重要になると考えられる。



### 【国際的な取り組み】

地球温暖化による環境影響、予想される経済損失を回避するため、温室効果ガスの削減を目的とした国際的な会議がこれまで開催されてきた<sup>[11]</sup>。

1985 年に、オーストリアのフィラハにて、地球温暖化に関する初の会議が開催され、世界の科学者グループが温暖化について意見を一致させた。その後 1992 年に、『国連気候変動枠組条約』が採択され、その一ヶ月後にブラジルのリオ・デ・ジャネイロで開催された環境と開発に関する国際連合会議(地球サミット)にて 154 ヶ国が署名をし、1994 年に発効した。しかし発効当初は削減目標に法的な拘束力がなかったため締約国会議(COP: Conference of the Parties)が設置され、1997 年に日本の京都にて開催された第 3 回気候変動枠組条約締約国会議(COP3)にて『京都議定書』が採択され、2005 年 2 月 16 日

に発効した。京都議定書は各国の削減目標に法的拘束力があるものであり、我が国は2008年から2012年の5年間で、1990年比6%削減することが決定した。しかし、京都議定書では、最大の排出国である中国やそれに続く大量排出国であるアメリカ、インドなどは枠組みに入っていないため、温室効果ガス排出削減の法的拘束力がないことが問題となっている<sup>[12]</sup>(Fig. 1-5)。また、発展途上

国も枠組みに入っておらず、今後これらの国では経済発展による温室効果ガス排出量の増加が予想されている。従って、排出される温室効果ガスをより包括的に規制可能な、新たな枠組みが求められている。そこで2010年にデンマークのコペンハーゲンで開催されたCOP15では、『ポスト京都議定書』の作成について議論された。しかし、先進国と途上国間での利害関係が非常に複雑であるため、決定的な合意には至っていない。また、2011年にメキシコのカンクンで開催された

COP16でも、同様であり、2012年以降の『ポスト京都議定書』の枠組みを、単に京都議定書の延長とするのか、新たな枠組みを作成するのかが焦点となっており、未だ決着がついていない。しかし、国際的な目標を達成するため、今後も温室効果ガス削減義務を負うことが予想される。

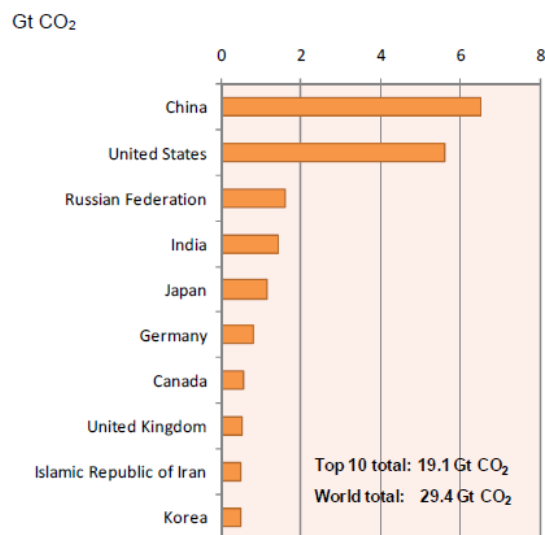


Fig. 1-5 年間二酸化炭素排出量の比較<sup>[12]</sup>.

### 【温暖化対策技術】

国際的な条約を達成するため、大気中温室効果ガス濃度を安定化させるためにも、温暖化への寄与率の高い二酸化炭素削減技術は非常に重要である。温室効果ガス削減技術として、近年様々な分野での技術開発が盛んに行われている。その中でも、温室効果ガスの排出のない再生可能エネルギーの利用や、原子力による発電が注目されている。また、大量の二酸化炭素処理が可能な技術として二酸化炭素回収貯留技術が期待されている。しかし、再生可能エネルギーの利用は現時点では二酸化炭素削減への寄与率が小さく、原子力発電技術には放射性廃棄物の処理プロセスの確立が求められている。そこで本研究では、大量の二酸化炭素を大気中から隔離可能である二酸化炭素回収・貯留技術に着目した。

### 1-2 二酸化炭素回収貯留技術(CCS:Carbon Dioxide Capture and Storage)<sup>[13]</sup>

二酸化炭素回収貯留技術は、大量の二酸化炭素を大気中に放出することなく隔離可能な技術であり、地球温暖化対策技術として期待されている。本技術は、地中貯留、海洋貯留、炭酸塩固定化の3つに大別することができる。



### 1-2-1 地中貯留 (Geological storage) [14-18]

二酸化炭素の地中への圧入は、原油増進回収を目的として 1970 年にアメリカのテキサス州で始めて実施された。その後、温暖化対策を目的としての二酸化炭素の圧入プロセスが提案されたが、1990 年頃までは殆ど研究されていなかった。1996 年には北海のスライプナー天然ガス田で、大規模二酸化炭素圧入が行われ、2005 年までには約 7 Mt の二酸化炭素が処理されている(2700 t/day)。

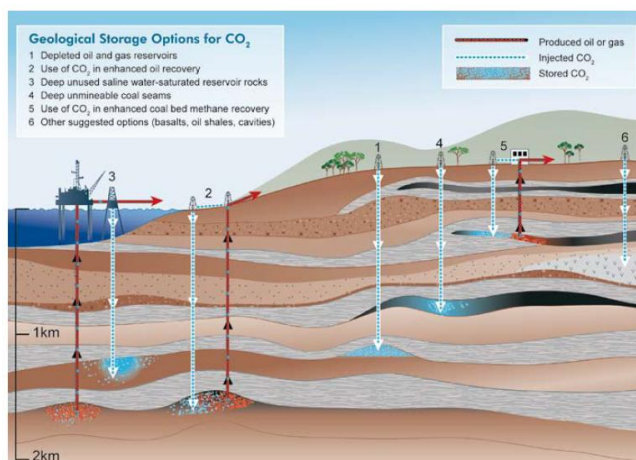


Fig. 1-6 地中貯留概念図<sup>[13]</sup>。

地中貯留の主な手法としては、1.帯水層貯留、2.原油増進回収法、3.炭層吸着がある(Fig. 1-6)。

#### 1. 帯水層貯留

地下の塩水帯水層に超臨界二酸化炭素を圧入し、二酸化炭素を大気中から隔離する技術である。間隙水を二酸化炭素で置換することで、隔離が可能である。前述のスライプナー天然ガス田も帯水層貯留による二酸化炭素の圧入を行っている。本技術の課題は、隔離サイトに応じた圧入量等のコントロール技術を確認することである。

#### 2. 原油増進回収法(CO<sub>2</sub>-EOR)

初の大規模の原油回収増進法は、米国のテキサス州で実施された SACROC プロジェクトである。近年では、カナダのワイバーンで実施されているものがあり、23Mt の二酸化炭素削減ポテンシャルがあると推定されている。また、本油田の寿命が 25 年延長したと推定されている。しかし、モニタリング手法が確立されていないことや、実際に隔離された二酸化炭素を定量的に評価することが困難である。

#### 3. 炭層吸着(CO<sub>2</sub>-ECBM)

二酸化炭素を炭層に吸着させることで、二酸化炭素を隔離する手法である。また、炭層にはメタンが存在する。メタンと比較して、二酸化炭素の方が炭層に吸着しやすい性質があるため、二酸化炭素を圧入することで、メタンと二酸化炭素を置換することが可能である。このように、新たなメタン回収法としても注目されており、二酸化炭素隔離と同時にエネルギー回収が可能である。

海中貯留による二酸化炭素隔離は、二酸化炭素の隔離と同時に化石燃料を採掘可能であるため現実的な技術であるが、モニタリング手法の確立や、二酸化炭素隔離の効率化を図ることが課題である。

### 1-2-2 海洋貯留 (Ocean storage) [19-21]

海洋貯留は、二酸化炭素を液化させた状態で貯留する、または二酸化炭素を海水に溶解させる技術である。海洋は、海底の二酸化炭素濃度が表層と比較して低いことや、海洋の膨大な体積に由来する、非常に大きな二酸化炭素削減ポテンシャルがある。海洋貯留の手法としては 1.液化させた二酸化炭素を海底に貯留する、2.二酸化炭素を海洋に溶解させる、3.ハイドレート化させた二酸化炭素を海底に貯留する手法が検討されている。

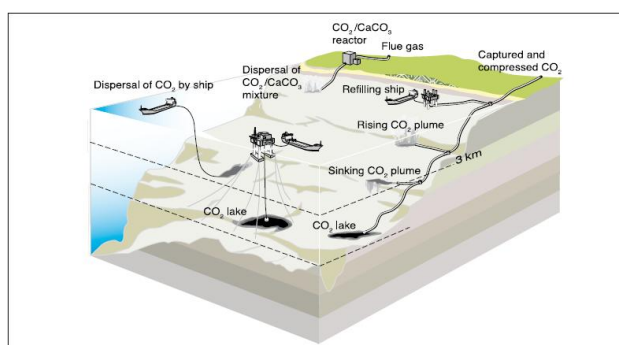


Fig. 1-7 海洋貯留概念図<sup>[13]</sup>.

#### 1. 液化二酸化炭素による貯留

二酸化炭素を圧縮・液化して海底に液化二酸化炭素として貯留する方法である。液化二酸化炭素は、水深 3000 m 以深では海水よりも密度が高くなる。そのため、海洋中にパイプラインで送り込み、その後は自重により海底まで到達する。この手法は、液化二酸化炭素による環境影響を局所に留めることで最小化するものであるが、貯留場所が海底であるため影響評価法の確立が課題である。また、海底への輸送にかかるエネルギーが大きいという問題も考えられる。

#### 2. 二酸化炭素の海洋への溶解

二酸化炭素を海洋の中深層にて溶解させ、二酸化炭素を許容範囲内で溶解させることで貯留・隔離する方法である。本法は船舶による希釈放流方式により実施される。しかし、広域に渡り弱酸性領域が生じるため、環境影響評価手法の検討を確立する必要がある。

#### 3. ハイドレート化した二酸化炭素による貯留

ハイドレート化した二酸化炭素を作成し、海底に貯留する方法である。ハイドレート化した二酸化炭素は水深 450 m 以深で、海水よりも密度が高くなるため、液化二酸化炭素の場合と比較して、パイプラインによる二酸化炭素輸送コストが低減可能である。また、液化二酸化炭素と比較して、海水への二酸化炭素物質移動速度が小さいため、貯留

サイトにおける環境影響を最小化可能である。しかし、本法では大量にハイドレート化二酸化炭素を製造することが困難である。また、ハイドレート化二酸化炭素は結晶化した固体であり、パイプラインによる海底への輸送が液化二酸化炭素と比較して困難であると考えられる。従って、ある程度スラリー化させ、流れを確保するという課題がある。

二酸化炭素の海洋への隔離は、膨大な二酸化炭素削減ポテンシャルが考えられる。しかし、二酸化炭素貯留後に、貯留サイトに何らかの環境変化が生じた場合、海底に貯留している二酸化炭素、及び海洋に溶解している二酸化炭素が再び大気中に放出されてしまうことが懸念されている。また、貯留後のモニタリング手法、環境影響評価法の確立も課題である。

### 1-2-3 炭酸塩固定化

炭酸塩固定化技術とは、岩石の風化現象を促進することで二酸化炭素を安定な炭酸マグネシウム( $\text{CaCO}_3$ )や炭酸カルシウム( $\text{MgCO}_3$ )の形で固定する方法である<sup>[13]</sup>。炭酸塩固定化技術は1990年にSeifrizらによって提唱された。二酸化炭素固定化の対象として、塩基性岩石や、塩基性廃棄物などが検討されてきた。炭酸塩固定化技術の優れた点は、二酸化炭素が一度固定化されてしまえば、非常に安定な炭酸塩として隔離が可能であることである。また、地中貯留や海洋貯留とは異なり、二酸化炭素固定化に場所の制約がない。

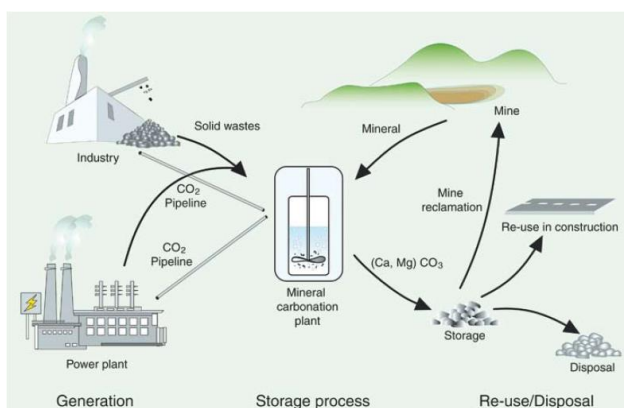
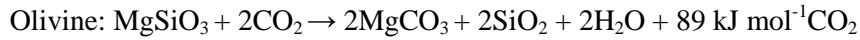
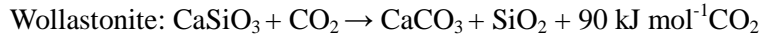


Fig. 1-8 炭酸塩固定化概念図<sup>[13]</sup>。

炭酸塩固定化は非常に安定な炭酸塩として固定化できるため、モニタリング等の必要がない。また、二酸化炭素を固体として固定化可能であることから、二酸化炭素回収貯留技術の課題である環境影響が少ない技術である。炭酸塩化反応を促進するという課題が克服できれば、二酸化炭素固定化技術として実用化が可能であると考えられるため、本研究では炭酸塩固定化法に着目した。

### 1-3 塩基性岩石、塩基性廃棄物を用いた二酸化炭素固定化

二酸化炭素固定化の対象として、天然岩石の塩基性岩石であるワラストナイト( $\text{CaSiO}_3$ :Wollastonite)<sup>[22-25]</sup>、カンラン石( $\text{MgSiO}_4$ :Olivine)<sup>[25-28]</sup>、蛇紋岩( $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ :Serpentine)<sup>[28-35]</sup>などが検討されてきた。反応式はそれぞれ以下の通りである。



一方、塩基性廃棄物を用いた炭酸塩固定化に関する研究が注目され始めたのは 2000 年頃である。二酸化炭素固定化の対象として塩基性岩石の他に、廃コンクリート<sup>[36-39]</sup>、製鋼スラグ<sup>[40-42]</sup>、高炉スラグ<sup>[43]</sup>、赤泥<sup>[44, 45]</sup>、焼却灰<sup>[46-49]</sup>などの塩基性の工業廃棄物を用いたプロセスも提案されている。

### 1-3-1 二酸化炭素削減ポテンシャル

炭酸塩固定化を工業的な規模で実用化する場合、岩石資源量は十分量存在していると推定されている(Fig.1-9)<sup>[50,51]</sup>。地域別では、アメリカの北カリフォルニア地域にカンラン石が約3000 Gt存在すると推定されており<sup>[51]</sup>、ワラストナイトは、カンラン石と比較すると資源量は少ないものの、中国(100 Mt)<sup>[52]</sup>、インド(50-200 Mt)<sup>[52]</sup>、アメリカ、ニューヨーク(7-14 Mt)<sup>[53]</sup>等に存在すると推定されている。また、カルシウム系岩石と比較してマグネシウム系岩石は、南アメリカやアフリカ地域を除いた地域に遍在していると推定されている<sup>[54]</sup>。このように、塩基性岩石は地殻中に大量に存在するため、二酸化炭素削減ポテンシャルは大きいと考えられる。

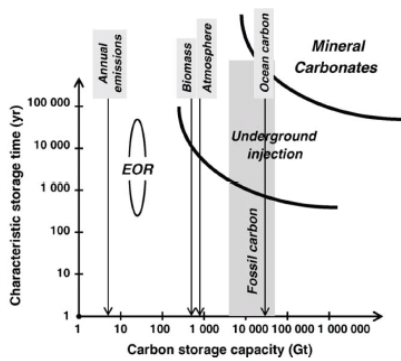


Fig.1-9 Estimated storage times and capacities for various CO<sub>2</sub> sequestration methods<sup>[23]</sup>.

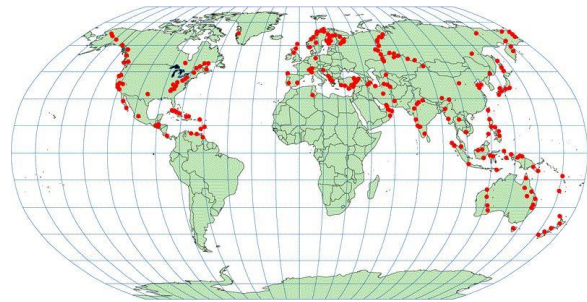


Fig.1-10 Distribution of magnesium silicate mineral deposits worldwide<sup>[2]</sup>

塩基性廃棄物である鉄鋼スラグ、廃コンクリートに関して排出量調査を行った。鉄鋼スラグの年間排出量(世界規模)は 220~420 Mt と推定されている<sup>[47]</sup>。特に、中国における年間排出量は 50 Mt と推定されており、現在そのほとんどが埋立処理されている。また、中国のセメント生産量は世界一であり、廃コン

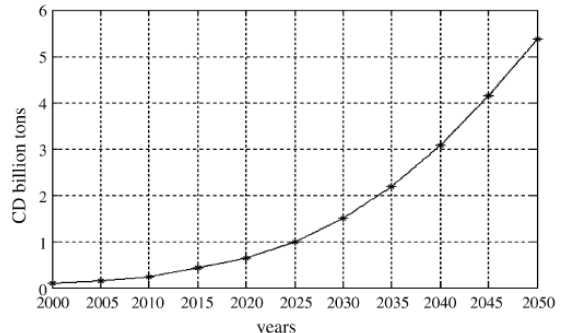


Fig.1-11 中国における廃コンクリート排出量予測



クリートの排出量は、2030年には15億t、2050年には54億tになると推定されている(Fig.1-11)<sup>[56,57]</sup>。二酸化炭素削減ポテンシャルは、鉄鋼スラグを用いた場合、59-170 Mt/yearと推定されている<sup>[58]</sup>。年間二酸化炭素排出量(世界全体:29.4 Gt<sup>[59]</sup> 日本:1.3Gt<sup>[60]</sup>)と比較すると、二酸化炭素削減ポテンシャルは低いと考えられるが、これら塩基性廃棄物はカルシウム含有量が高いため炭酸塩固定化の対象物質としての利用が検討されてきた<sup>[61]</sup>。

### 1-3-2 炭酸塩固定化反応の反応促進法

炭酸塩固定化反応は塩基性岩石や廃棄物からアルカリ土類金属イオンを抽出する抽出反応と、それらが二酸化炭素と反応し、炭酸塩が析出する炭酸塩析出反応からなる。炭酸塩固定化反応の問題点は、塩基性岩石及び、塩基性廃棄物との二酸化炭素の反応速度が著しく小さいことである。この反応を促進させるため、これまで様々な反応促進法が検討されてきた。反応促進プロセスは、これらの反応を1段階で行う直接固定化法と、2段階に分けて行う間接固定化法に分類される(Fig.1-12)。

二酸化炭素固定化反応の促進方法は、物理的促進法と化学的促進法に大別できる。これまでに高温・高圧条件下で抽出を行う物理的促進法<sup>[25,30,62]</sup>や、 $H_2SO_4$ <sup>[32]</sup>,  $HCl$ <sup>[32-34, 63]</sup>,  $HNO_3$ <sup>[26]</sup>などの強酸を用いた化学的促進法が研究されてきた。

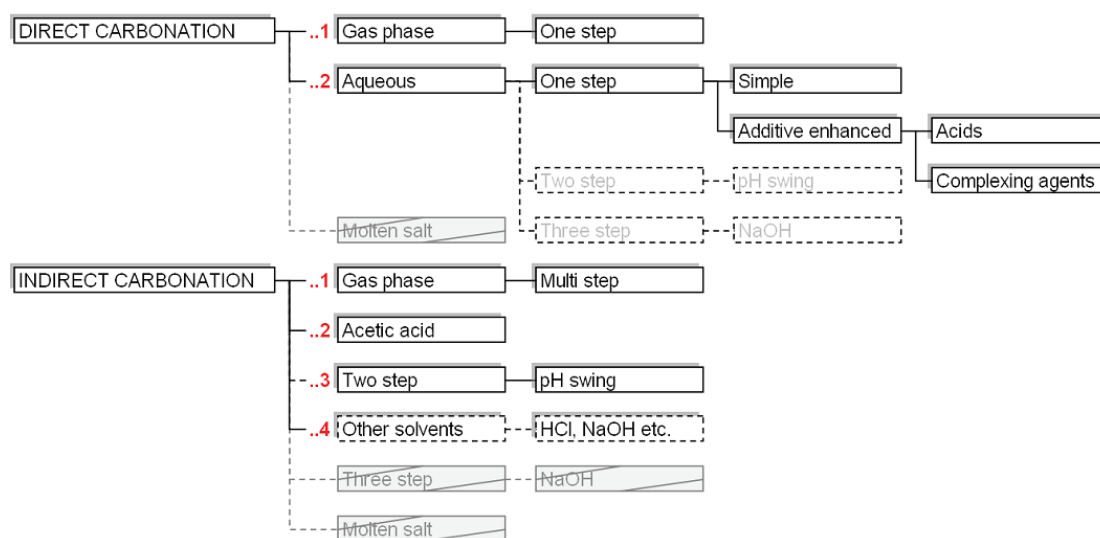


Fig.1-12 Main carbonation processes and variants<sup>[61]</sup>.

#### 1-3-2-1 物理的促進法

物理的促進法では、高温・高圧条件下でカルシウムやマグネシウムの抽出が促進される。この促進法を用いた研究例では、特に抽出が困難である塩基性岩石を対象にしたものが多い。

O'Connorらは、ARC溶液という純水に0.64 M  $NaHCO_3$ と1.00 M  $NaCl$ を添加した溶液を用いた、物理的促進法に薬品添加を組み合わせた反応促進法を提案している<sup>[64]</sup>。

NaHCO<sub>3</sub>の添加による炭酸イオンの増加により、析出に必要なMg<sup>2+</sup>濃度を低下させることができる。一方、NaClの添加により、その他のイオンの活動度が低下し、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウムの溶解度が増加する。Albany Research Centerは、塩基性岩石の種類によるCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>の溶出挙動の違いを確認するため、カンラン石、ワラストナイト、蛇紋岩を用いて抽出試験を行った<sup>[25]</sup>。それぞれの岩石における最適な条件と抽出率は、Table1-2に示す。

Table1-2 Optimum carbonation conditions and extent of carbonation after 1 h <sup>[25]</sup>

| Mineral       | T (°C) | P <sub>CO2</sub> (atm) | Carrier solution                     | Carbonation, 1 h (%) |
|---------------|--------|------------------------|--------------------------------------|----------------------|
| olivine       | 185    | 150                    | 0.64 M NaHCO <sub>3</sub> , 1 M NaCl | 49.5                 |
| wollastonite  | 100    | 40                     | distilled water                      | 81.8                 |
| HT serpentine | 155    | 115                    | 0.64 M NaHCO <sub>3</sub> , 1 M NaCl | 73.5                 |

また、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度を増加<sup>[27]</sup>、析出反応の温度を上昇させること<sup>[28]</sup>で、反応速度を改善できることが示唆されている。Karaleeらは、5.5 MのKHCO<sub>3</sub>を添加することで、従来のARC溶液(33%)の約2倍である63%の炭酸塩への変換を達成した(Fig.1-13)。また、Lacknerらは、クエン酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウムを添加した弱酸性下の条件で、抽出開始2時間で60%、10~20時間後で100%のMg<sup>2+</sup>抽出に成功した<sup>[35]</sup>(120 °C, 20 barCO<sub>2</sub>, Serpentine)。

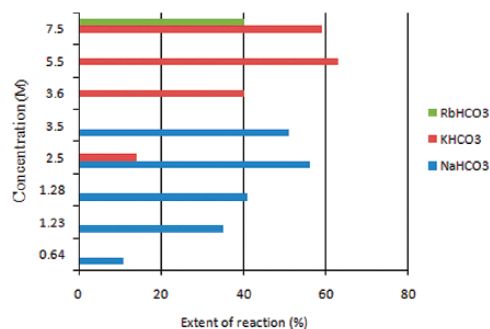


Fig. 1-13 Concentration as a function of the extent of reaction [46]

しかし、物理的促進法の欠点は、二酸化炭素高压条件や、高温条件を設定しているために、エネルギー所要量が増加してしまう点である。上記のように、薬品を添加することで抽出挙動を改善する試みがなされているが、依然としてエネルギー所要量は高い。また、物理的促進法を利用したプロセスを運転する場合、目的とする圧力、温度に到達するまでの昇圧、昇温時間を要する。反応促進法としては、エネルギー所要量が少ない方法が理想的であり、常温・常圧で運転可能なプロセスが求められている。

### 1-3-2-2 化学的促進法

#### 【弱酸による反応促進】

間接促進プロセスは、炭酸塩固定化反応を抽出反応、析出反応に分けたプロセスである。炭酸塩固定化反応では抽出反応が律速段階だと考えられており、抽出反応を促進させるために酢酸を用いたプロセスが提案されている<sup>[22]</sup>。

炭酸塩の析出の最適な pH は中性付近であるため、抽出反応の最適な pH とは異なる。そこで、垣澤らは弱酸である酢酸を用いたプロセスを提案し、ワラストナイトからの  $\text{Ca}^{2+}$  抽出を行った<sup>[22]</sup>。弱酸である酢酸を用いた場合、強酸利用時と比較して炭酸塩析出量は多くなることを報告している。

また、抽出温度によりアルカリ土類金属の抽出挙動は異なると考えられる。Huijen らは、様々な抽出条件下におけるワラストナイトを用いた抽出試験を行い、抽出温度の上昇に伴い、 $\text{Ca}^{2+}$  抽出率が上昇することを報告している<sup>[23]</sup>。しかし、 $150^\circ\text{C}$  を超えると抽出率は減少した。Ptacek らも、同様に酢酸、ワラストナイトを用い、より低い温度範囲 ( $22\sim 50^\circ\text{C}$ ) での抽出試験を行っている<sup>[24]</sup>。抽出温度の上昇により、 $\text{Ca}^{2+}$  抽出率の増加が確認されたが、同時に鉄やニッケルの抽出率の上昇が見られた。このように酸を用いた反応促進法では、目的とするアルカリ土類金属以外のイオンの抽出が起こることが考えられる。析出した炭酸塩を売却することで、プロセス全体のコストを低減させることが提案されているが、これら不純物により炭酸塩の純度が低下してしまうという問題がある<sup>[42]</sup>。また、プロセスから排出される廃液中に重金属が混入し、2 次的な処理を要することも考えられる。

目的とするアルカリ土類金属を選択的に抽出可能な抽出条件についても検討されてきた。Teir らは、鉄鋼スラグを用いて、酢酸による  $\text{Ca}^{2+}$  の抽出試験を行ったが、酢酸濃度の上昇に伴い、アルミニウム、鉄、ケイ素といったその他のイオンも多く抽出された<sup>[42]</sup>。一方、 $0.1, 0.2\text{ M}$  のような低い濃度では、 $\text{Ca}^{2+}$  が選択的に抽出されたと報告している。

### 【強酸による反応促進】

酢酸以外にも、抽出反応促進のために様々な強酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ <sup>[31]</sup>,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ <sup>[33,34]</sup>) が用いられている。

Teir らは酸として各種強酸を用い、塩基性岩石である蛇紋岩からの  $\text{Mg}^{2+}$  抽出試験を行った。その結果、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用いた場合、最も抽出率が高くなり、次いで  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  の順に高かった。抽出温度  $70^\circ\text{C}$  の場合、 $\text{Mg}^{2+}$  の抽出率は  $100\%$  となり、鉄イオンも殆どが抽出されたが、ケイ素の抽出率は低い結果となった ( $<4\%$ )。また、抽出試験のみではなく、析出試験まで行った研究では、 $4\text{M HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  を用いて同様に抽出試験を行ったところ、それぞれ約  $94\%$  の  $\text{MgCO}_3$  への変換率となった<sup>[33,34]</sup>。

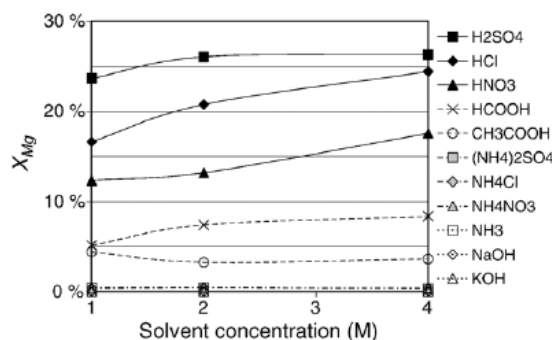


Fig. 1-14 Fraction of Mg extracted from serpentine (74–125  $\mu\text{m}$ ) in 1 M, 2 M and 4 M concentrations of solvent (1 h,  $20^\circ\text{C}$ )<sup>[25]</sup>

しかし、化学的促進法では、大量の二酸化炭素を固定化するために、大量の薬品が必要になる。Teir らは 1 t の二酸化炭素を固定化するのに、2.4 t の NaOH、2.4 t の酸が必要であると報告している<sup>[34]</sup>。また、プロセスに用いる薬品の製造プロセスによって固定化量に匹敵する二酸化炭素が発生してしまう。LCA データによると、HNO<sub>3</sub>、NaOH 製造の際に排出される二酸化炭素量は、それぞれ 0.7 mol-CO<sub>2</sub>/mol, 2.2 mol-CO<sub>2</sub>/mol である<sup>[64]</sup>。これらの薬品を用いて、1 kg の二酸化炭素を固定化する場合、5.8 kg の二酸化炭素が排出される。従って、化学的促進法の実用化のためには、薬品を一度きり利用するプロセスは成り立たず、酸や塩基の再生プロセスの確立が必要であると考えられる。

Table1-3 LCA データ(HNO<sub>3</sub>, NaOH)<sup>[64]</sup>

|                  | g-CO <sub>2</sub> /kg | g-CO <sub>2</sub> /mol |
|------------------|-----------------------|------------------------|
| HNO <sub>3</sub> | 480.0                 | 30.2                   |
| NaOH(50%)        | 1200.0                | 48.0                   |

#### 【酸、塩基回収プロセス】

プロセスに用いる酸や塩基を得るために、電気透析法による海水の電気分解を用いるプロセスが提案されている<sup>[66, 67]</sup>。House らは、海水の電気分解より発生する H<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> より HCl を生成し、海水による二酸化炭素吸収を促進する。また、同時に生成する NaOH を用いて二酸化炭素を吸収する。

Li らは、海水の電気分解より発生する H<sub>2</sub> と Cl<sub>2</sub> より HCl を生成し、蛇紋岩からの Mg<sup>2+</sup>の抽出に用いるプロセスを提案している。また、生成した NaOH に二酸化炭素を吸収させ、NaHCO<sub>3</sub>を生成させる。それぞれの反応による生成物を反応させることで、炭酸マグネシウムを析出させることができる。このプロセスは常温、常圧下で運転が可能であった。しかしこれらのプロセスでは、酸を生成する際に電気透析槽の電極反応により水素ガスと塩素ガスが発生してしまうため、電力効率が低く、エネルギー所要量が大きくなると考えられる。

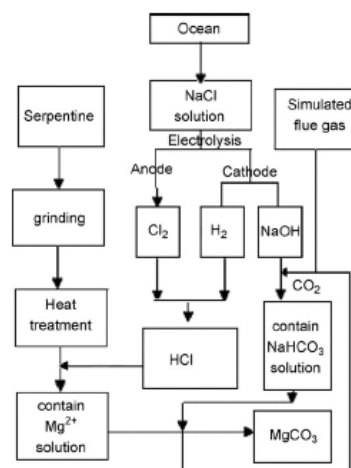


Fig. 1-15 Process flow diagram for the mineral carbonation<sup>[67]</sup>

化学的促進法のもう一つの問題点として、抽出工程に酸を、二酸化炭素吸収工程に塩基を使用する場合、プロセスから大量の廃液が排出されるため、廃液の処理プロセスが必要になる。また、これら薬品の再生プロセスのエネルギー所要量が少ないプロセスが求められる。



炭酸塩固定化法の反応促進法における今後の課題として考えられるものは、1.常温・常圧下による運転、2.プロセスに用いる酸、塩基の再生プロセスの確立 3. 塩基性岩石、塩基性廃棄物に含まれるアルカリ土類金属の選択的な抽出であった。これらに廃液処理プロセスを加え、エネルギー所要量が小さいプロセスが理想的である。

本研究では、炭酸塩固定化法の反応促進法として、物理的促進法である二酸化炭素圧カスイング法と、化学的促進法である強酸を用いたプロセスに着目した。第一部では二酸化炭素圧カスイング法により、塩基性岩石を用いた二酸化炭素固定化実験について記す。また、第2部では、電気透析法を組み合わせることにより、プロセスに用いる酸と塩基を再生可能な新規な二酸化炭素固定化プロセスの開発を行った。

#### 1-4 二酸化炭素圧カスイング法

飯塚らは、二酸化炭素高压条件下にて抽出反応を促進する「二酸化炭素圧カスイング法」を提案した<sup>[38]</sup>。二酸化炭素圧カスイング法は、アルカリ土類金属の抽出工程と炭酸塩析出工程からなる。始めに、二酸化炭素高压条件下にて塩基性岩石、塩基性廃棄物から  $\text{Ca}^{2+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  を抽出し、その後二酸化炭素低压条件下にて炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムを析出させる。本プロセスでは、水、二酸化炭素及び塩基性岩石、塩基性廃棄物のみ用い、その他に酸等を用いない。Fig.1-16 に、カルシウム源として廃セメントを利用した二酸化炭素固定化プロセスを示す。析出した炭酸塩は、そのまま廃棄するか、セメント製造の原料として再利用する。

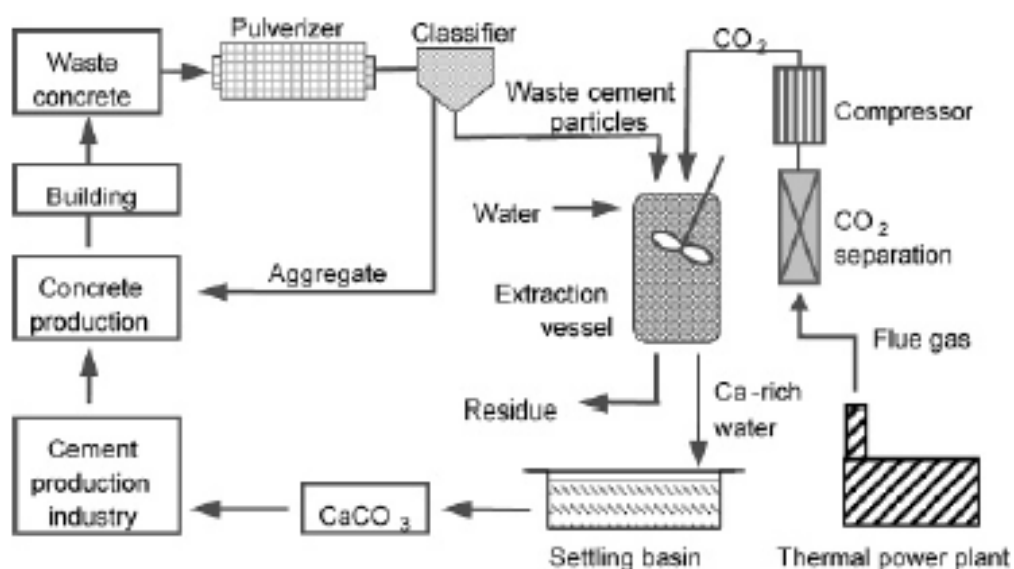


Fig. 1-16 二酸化炭素圧カスイング法による二酸化炭素固定化プロセス

## 1-5 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提案

炭酸塩固定化反応の短所は、炭酸塩化反応が遅いことである。塩基性岩石や塩基性廃棄物からアルカリ土類金属イオンを抽出する際の反応促進法としては、化学的促進法や物理的促進法がある。しかし、物理的促進法では、二酸化炭素高圧条件や、高温条件であるためエネルギー所要量が増加してしまう。反応促進法として、エネルギー所要量が少ない方法が理想的であるため、常温・常圧で運転可能なプロセスが求められている。また、化学的促進法では、酸(HNO<sub>3</sub>等)やアルカリ(NaOH等)の生産工程が必要となる。LCAデータによると、HNO<sub>3</sub>、NaOH製造の際に排出される二酸化炭素量は、それぞれ0.7 mol-CO<sub>2</sub>/mol, 2.2 mol-CO<sub>2</sub>/molであり、それらをリサイクルすることなく用いるとすると、1 molのCO<sub>2</sub>を固定化する際に5.8 molのCO<sub>2</sub>が排出されてしまう。また、固定化に伴い大量の廃液が発生するため、廃液の処理工程が必要となる。従って、化学的促進法を実社会に適用するためには、酸や塩基の再生プロセスの確立が課題である。そこで、本研究では、抽出廃液処理と、抽出に用いる酸の再生に電気透析法を用いる新規な二酸化炭素固定化プロセスを提案する。

### 1-5-1 電気透析技術

電気透析技術とは、電位差を駆動力としてイオン種の分離または濃縮を行う膜分離技術である<sup>[68]</sup>。分離を行うために、陽イオンのみを選択的に透過する陽イオン交換膜、陰イオンのみを選択的に透過する陰イオン交換膜を用いる。イオン交換膜とは、イオン交換樹脂を多孔質膜としたものであり、素材としてスチレンとジビニルベンゼンを用い、それらを共重合することで高分子膜作成される。この高分子膜を濃硫酸でスルホン化することで、細孔内に固定電荷を持つ陽イオン交換膜が作成される。一方、4級アンモニウム基を高分子膜に導入する場合、固定電荷を持つ陰イオン交換膜が作成される。電気透析技術は、海水を用いた飲料水の製造のために開発された技術であり、近年様々な分野に応用されている<sup>[69]</sup>。

#### 【バイポーラ膜電気透析法(BMED法)】

本研究で提案するプロセスには、バイポーラ膜を用いた電気透析法を用いる。このように従来の電気透析法にバイポーラ膜を組み合わせたものをバイポーラ膜電気透析法と呼ばれている(BMED: bipolar membrane electro dialysis法)<sup>[70-72]</sup>。バイポーラ膜とは、アニオン交換膜とカチオン交換膜からなる複合膜である。

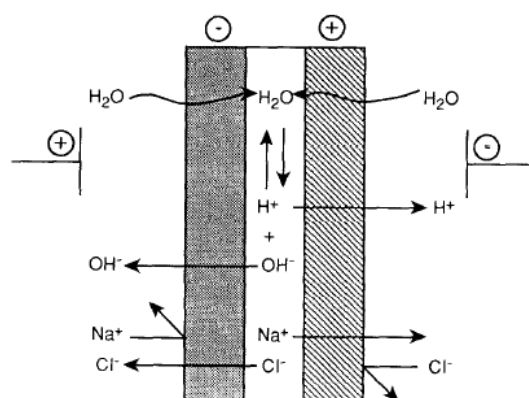
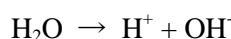


Fig.1-17 バイポーラ膜の構造

電圧がかかると膜接合面にて水の解離反応が起こり、水素イオンと水酸化物イオンが生じる。水素イオンは陽イオン交換層から、水酸化物イオンは陰イオン交換膜を生じる。



水の解離反応を起こすために必要な理論電圧は 0.83 V である。バイポーラ膜による水の解離反応では、電極反応が起こらないため、直接水素イオンと水酸化物イオンに解離することが可能である。電極反応による水の電気分解に必要な理論電圧は 1.23 V であるので、バイポーラ膜を用いた電気透析法ではより低電圧にて水素イオンと水酸化物イオンに分解が可能である。これは、バイポーラ膜を用いた場合、水素や酸素が発生しないことに起因する。

Table1-4 にバイポーラ膜電気透析法の適応例と総利用膜面積を示す。初の実用化例は、ステンレス鉄鋼業における使用済みフッ化水素酸/硝酸混合液の酸再生である。実施した企業はペンシルヴェニア州のワシントンにある、Washington Steel である<sup>[73]</sup>。

Table1-4 Overview of bipolar ED plants installed worldwide<sup>[74]</sup>

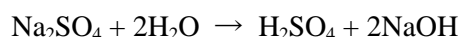
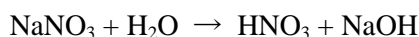
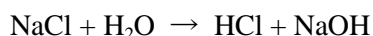
| Year  | USA  | Japan                    | Europe  |
|---|--|--------------------------|---|
| 1986  | Pickling liquors recovery (stainless steel)*           |                          |   |
| 1994  | HF recovery (Chemical)*                                |                          |   |
| 1995  | OAP (Agro industry)<br>OAR (Inorganic acid production) |                          |   |
| 1996  |  | OAP (Specialty chemical) | Methane sulfonic acid (Italy)                     |
| 1997  | OAP (Specialty chemical)                               | OAP (Specialty chemical) | OAR (France) (Agroindustry)                       |
| 1998  |  |                          | AAP (France)<br>OAP (Czech Rep)<br>(Agroindustry) |
| 1999  |  | AAP (Pharmaceutical)     |   |
| Total installed bipolar membrane area (estimated) | 1,500 m <sup>2</sup>                                   | 400 m <sup>2</sup>       | 500 m <sup>2</sup>                                |

\*closed.

OAP: Organic acid production; OAR: Organic acid recovery, AAP: Amino acid production.

### 【バイポーラ膜電気透析法の適用例】

バイポーラ膜による水素イオン、水酸化物イオン性能を利用することで、酸やアルカリを生産する技術にも応用されている<sup>[75]</sup>。塩化ナトリウム(NaCl)<sup>[76-78]</sup>、硝酸ナトリウム(NaNO<sub>3</sub>)<sup>[79]</sup>、硫酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sup>[80-82]</sup>、炭酸ナトリウム(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)<sup>[83]</sup>、リン酸ナトリウム(Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>[84]</sup>といった中和塩から、対応する酸やアルカリを生産される。

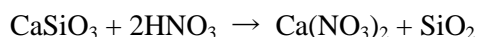


また、バイポーラ膜電気透析法は、酸、アルカリ製造技術の他に、様々な環境対策技術にも用いられている<sup>[85, 86]</sup>。工業排水からの酸回収<sup>[87, 88]</sup>や、工業排水処<sup>[89-91]</sup>、工場排ガス中からの SO<sub>x</sub> 除去<sup>[92]</sup>、有機酸塩を用いた有機酸の製造<sup>[93-112]</sup>等にも用いられている。

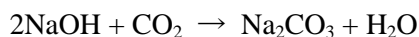
バイポーラ膜電気透析法を用いる利点は、大量の溶液を処理することが可能なことに加え、水の解離反応に必要なエネルギー所要量が少なく、エネルギー効率が低いことが挙げられる。従って、ランニングコストを抑えることが出来る。また、電気透析装置は一对の電極の間に、バイポーラ膜、イオン交換膜を積層した構造であるため、装置容積が小さい。また、電極数が少なくすむため初期コストが少ない。

### 1-5-2 プロセス概要

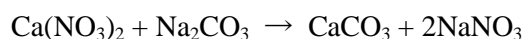
本研究で提案するプロセスは 1.HNO<sub>3</sub> による抽出工程、2.二酸化炭素吸収工程、3.炭酸カルシウム析出工程、4.HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生工程の 4 つの工程からなる (Fig.1-18)。まず、HNO<sub>3</sub> を用いて天然岩石や廃コンクリート等から Ca、Mg を抽出し、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液を生成させる。



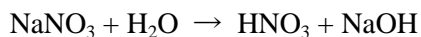
一方、NaOH 溶液に二酸化炭素を吸収させ、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を生成する。



その後、上記の 2 つの溶液を混合し、CaCO<sub>3</sub> または MgCO<sub>3</sub> を析出させ、同時に NaNO<sub>3</sub> 溶液を生成させる。



最後に、生成した  $\text{NaNO}_3$  溶液を電気透析槽に供給することで、 $\text{HNO}_3$  と  $\text{NaOH}$  が再生する。これらは再び本プロセスに利用可能である。



本プロセスの入力物質は、塩基性岩石または塩基性廃棄物、および二酸化炭素であり、出力物質は抽出残渣と炭酸カルシウムである。本プロセスの長所は、抽出に用いる  $\text{HNO}_3$  と  $\text{CO}_2$  吸収に用いる  $\text{NaOH}$  を  $\text{NaNO}_3$  から再生し、繰り返し利用できること、常温・常圧で運転が可能なことである。また 4 つの工程の中で、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$  再生工程のみがエネルギーを要求するプロセスであり、抽出工程、二酸化炭素吸収工程、炭酸塩析出工程は自発的に進行する反応である。

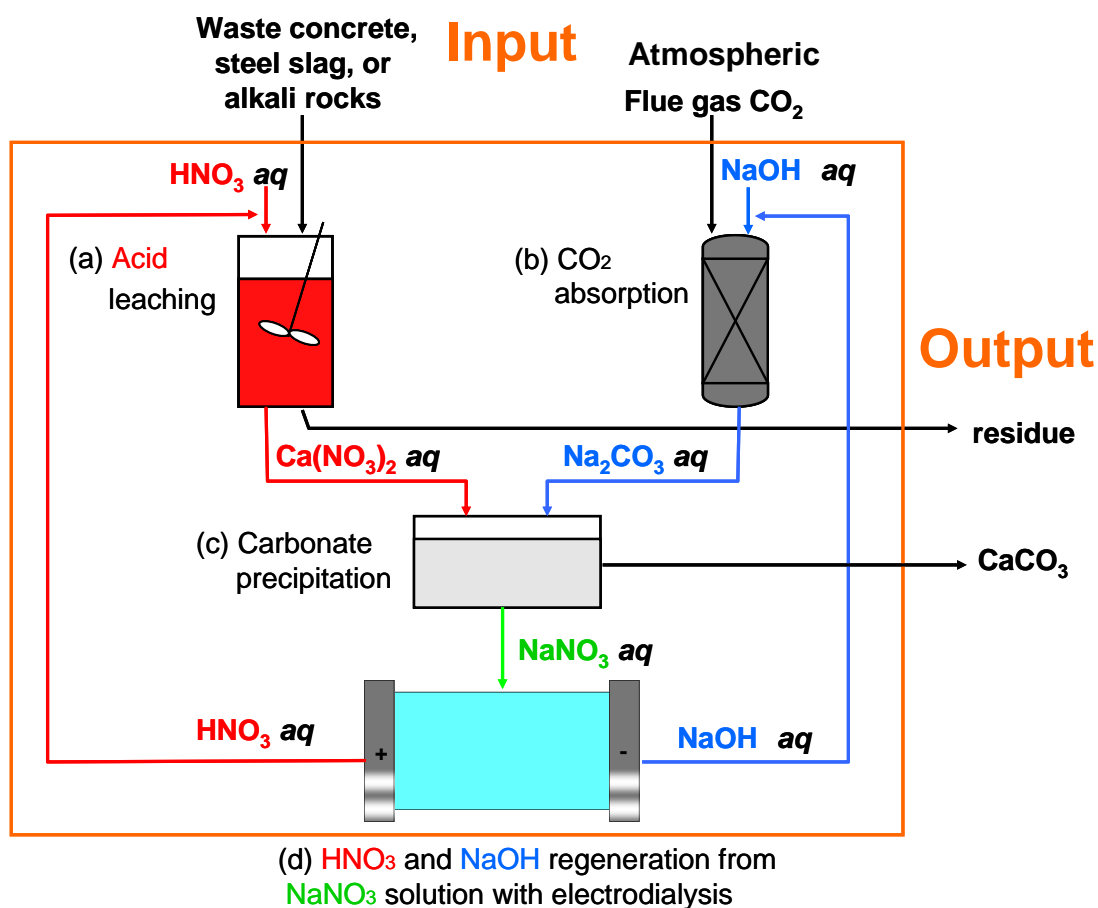


Fig.1-18 プロセス全体のマテリアルフロー図



## 1-6 結言

従来の化学的促進法の常温、常圧条件下で運転可能であるという特徴を生かした、バイポーラ膜電気透析法を用いた新規な二酸化炭素固定化プロセスを提案した。本プロセスは、抽出に用いる  $\text{HNO}_3$  と  $\text{CO}_2$  吸収に用いる  $\text{NaOH}$  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  $\text{CO}_2$  の固定化に要するエネルギー量は  $1.01 \text{ kWh/kg-CO}_2$  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。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。

## Reference

- [1] Svante Arrhenius, On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, **41**, 237-276 (1896).
- [2] 北海道大学大学院環境科学院, 地球温暖化の科学, 北海道大学出版会, (2007).
- [3] Working Group I of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2007: the physical science basis, *Cambridge University Press*, (2007).
- [4] 二酸化炭素濃度経年変化, 気象庁 HP, <http://ds.data.jma.go.jp/ghg/kanshi/ghgp/21co2.html>
- [5] 神保哲生, ツバル 地球温暖化に沈む国, 春秋社, (2004).
- [6] 中尾正義, ヒマラヤと地球温暖化消えゆく氷河, 昭和堂, (2007).
- [7] マーク・マリソン, 異常気象 地球温暖化と暴風雨のメカニズム, 緑書房, (2006).
- [8] 松本良, メタンハイドレート 21世紀の巨大天然ガス資源, 日経サイエンス社, (1994).
- [9] Working group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate change 2007: mitigation of climate change, *Cambridge University Press*, (2007).
- [10] Nicholas Stern, The Economics of Climate Change, (2006).
- [11] 竹内敬二, 地球温暖化の政治学, 朝日新聞社, (1998).
- [12] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, CO<sub>2</sub> EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION H I G H L I G H T S 2010 E D I T I O N, (2010).
- [13] Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, *Cambridge University Press*, (2005).
- [14] Tore A. Torp, John Gale, Demonstrating storage of CO<sub>2</sub> in geological reservoirs: The Sleipner and SACS projects, *Energy*, **29**, 1361-1369 (2004).
- [15] White D. *et al*, IEA GHG Weyburn CO<sub>2</sub> monitoring and storage project Summary Report 2000-2004, *Proceedings of the 7<sup>th</sup> international Conference on Greenhouse Gas Control Technologies* 7, 73-148 (2005).
- [16] Scott Reeves, Anne Taillefert, Larry Pekot, The Allison Unit CO<sub>2</sub> – ECBM Pilot: A Reservoir Modeling Study, *DOE Topical Report*, (2003).
- [17] Gunter, W.D., M.J. Mavor, J.R. Robinson, CO<sub>2</sub> storage and enhanced methane production: field testing at Fenn-Big Valley, Alberta, Canada, with application. *Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, September 5–9, 2004, Vancouver, Canada, v.I, 413-422 (2005).
- [18] Marco Mazzotti *et al*, Enhanced coalbed methane recovery, *J. of Supercritical Fluids*, **47**, 619-627 (2009).
- [19] Løken, K.P., and T. Austvik, Deposition of CO<sub>2</sub> on the seabed in the form of hydrates, Part-II. *Energ. Convers. Manag.*, **34**(9-11), 1081-1087 (1993).
- [20] Sangyong Lee *et al*, CO<sub>2</sub> Hydrate Composite for Ocean Carbon Sequestration, *Environ. Sci.*



*Technol.*, **37**(16), 3701-3708 (2003).

[21]James J. Morgan *et al*, Hydrate Formation from Gaseous CO<sub>2</sub> and Water, *Environ. Sci. Technol.*, **33** (9), 1448-1452 (1999).

[22]Kakizawa, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y. A New CO<sub>2</sub> Disposal Process via Artificial Weathering of Calcium Silicate Accelerated by Acetic Acid. *Energy.*, **26**, 341, (2001)

[23]Huijgen, W. J. J.; Witkamp, G. J.; Comans, R. N. J. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process. *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4242, (2006).

[24]Ptáček, P.; Nosková, M.; Brandštetr, J.; Šoukal, F.; Opravil, T. Dissolving behavior and calcium release from fibrous wollastonite in acetic acid solution. *Thermochim. Acta.*, **54**, 498, (2009).

[25]Gerdemann, S. J.; O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Penner, L. R.; Rush, H. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 2587, (2007).

[26]Hänchen, M.; Prigione, V.; Storti, G.; Seward, T. M.; Mazzotti, M. Dissolution kinetics of forsteritic olivine at 90-150°C including effects of the presence of CO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **70**, 4403, (2006).

[27]Jarvis, K.; Carpenter, R. W.; Windman, T.; Kim, Y.; Nunez, R.; Alawneh, F. Reaction Mechanisms for Enhancing Mineral Sequestration of CO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6314, (2009).

[28]Chen, Z. Y.; O'Connor, W. K.; Gerdemann, S. J. Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environ. Prog.*, **25**, 161, (2006).

[29]O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Nilsen, D. N.; Rush, G. E.; Walters, R. P.; Turner, P. C. *CO<sub>2</sub> Storage in Solid Form: A Study of Direct Mineral Carbonation. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies*; CSIRO: Collingwood, (2001).

[30]O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Nilsen, D. N.; Rush, G. E.; Walters, R. P.; Turner, P. C. *Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status. Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Conference on Carbon Sequestration*; US-DOE: Washington D.C., (2001).

[31]Alexander, G.; Maroto-Valer, M. M.; Gafarova-Aksoy, P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel.*, **86**, 273, (2007).

[32]Teir, S.; Revitzer, H.; Eloneva, S.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Dissolution of natural serpentine in mineral and organic acids. *Int. J. Miner. Process.*, **83**, 36, (2007).

[33]Teir, S.; Kuusik, R.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Production of magnesium carbonates from serpentine for long-term storage of CO<sub>2</sub>. *Int. J. Miner. Process.*, **85**, 1, (2007).

[34] Teir, S.; Eloneva, S.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentine. *Appl. Energy.*, **86**, 214, (2009).

- [35] Krevor, S.C.; Lackner, K. S. Enhancing Process Kinetics for Mineral Carbon Sequestration. *Energy Procedia.*, **1**, 4867,(2009).
- [36]Iizuka, A.; Fujii, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y. Development of a New CO<sub>2</sub> Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 7880, (2004).
- [37] Katsuyama, Y.; Yamasaki, A.; Iizuka, A.; Fujii, M.; Kumagai, K.; Yanagisawa, Y.; Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) from waste cement using pressurized CO<sub>2</sub>. *Environ. Prog.*, **24**, 162, (2005).
- [38] Iizuka, A.; *Development of a new total recycling process of waste concrete with a carbonic acid treatment. Doctoral thesis of the University of Tokyo, Japan.* (2006).
- [39]Iizuka, A.; Fujii, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y.; A Novel Reduction Process of CO<sub>2</sub> Fixation by Waste Concrete Treatment (in Japanese). *J. Chem. Eng. Jpn.*, **28**, 587, (2002).
- [40]Huijgen, W. J. J.; Witkamp, G. J.; Comans, R. N. J. Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9676, (2005).
- [41] Teir, S.; Eloneva, S.; Fogelholm, C.; Zevenhoven, R. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. *Energy.*, **32**, 528, (2007).
- [42] Eloneva, S.; Teir, S.; Revitzer, H.; Salminen, J.; Said, A.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Reduction of CO<sub>2</sub> Emissions from Steel Plants by Using Steelmaking Slags for Production of Marketable Calcium Carbonate. *Steel Res. Int.*, **80**, 415, (2009).
- [43]Eloneva, S.; Teir, S.; Salminen, J.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Fixation of CO<sub>2</sub> by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy.*, **33**, 1461, (2008).
- [44] Jones, G.; Joshi, G.; Clark, M.; McConchie, D. Carbon Capture and the Aluminium Industry: Preliminary Studies. *Environ. Chem.*, **3**, 297, (2006).
- [45] Bonenfant, D.; Kharoune, L.; Sauve, S.; Hausler, R.; Niquette, P.; Mimeault, M.; Kharoune, M. CO<sub>2</sub> Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7617, (2008).
- [46] Chen, Z. Y.; O'Connor, W. K.; Gerdemann, S. J. Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO<sub>2</sub>. *Green Chem.*, **6**, 428, (2004).
- [47] Rendek, E.; Ducom, G.; Germain, P. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *J. Hazard. Mater.*, **128**, 73, (2006).
- [48] Montes-Hernandez, G.; Perez-Lopez, R.; Renard, F.; Nieto, J. M.; Charlet, L. Mineral Sequestration of CO<sub>2</sub> by Aqueous Carbonation of Coal Combustion Fly-Ash. *J. Hazard. Mater.*, **161**, 1347, (2009).
- [49]Wanga, L.; Jina, Y.; Niewa, Y. Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca. *J. Hazard. Mater.*, **174**, 334, (2010).

- [50] Zevenhoven R *et al.*, Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage, *Catalysis Today*, **115**, 73-79 (2006)
- [51] Graves S. *et al.*, Ultramafic deposits in the United States suitable for mineral carbon sequestration, *31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, **43**, 402, (2006).
- [52] Crooks, A.F. Wollastonite in south Australia. *PRIMARY INDUSTRIES AND RESOURCES SOUTH AUSTRALIA REPORT BOOK 99/00016*. (1999).
- [53] Lackner, K. S.; Park, A. H. A. *Disposing of Greenhouse Gases through Mineralization Using the Wollastonite Deposits of New York State*.(2009).
- [54] Ron Zevenhoven and Jens Kohlmann, CO<sub>2</sub> SEQUESTRATION BY MAGNESIUM SILICATE, MINERAL CARBONATION IN FINLAND, *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, October 26, (2001).
- [55] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, (2010).
- [56] Jianguang Shi, *et al.*, *Resources, Conservation Recycling*, **49**, 147-158, (2006).
- [57] Xuping Li, Estimation and forecasting of concrete decries amount in China, *Resour Conservat Recycl*, **49**, 147-158, (2006).
- [58] Teir, S. *et al.*, Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Applied Energy.*, **86**, 214-218, (2009).
- [59] IEA, CO<sub>2</sub> emission from fuel combustion highlights, (2010).
- [60] 温室効果ガスインベントリオフィス, 日本国温室効果ガスインベントリ報告書, (2010).
- [61] Johan Sipila *et al.*, Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review up date 2005-2007, (2008).
- [62] Fagerlund, J.; Teir, S.; Nduagu, E.; Zevenhoven, R. Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurized gas/solid process. *Energy Procedia.*, **1**, 4907, (2009).
- [63] Lackner, K. S.; Wendt, C. H.; Butt, D. P.; Joyce, E. L.; Sharp, D. H. Carbon Disposal in Carbonate Minerals. *Energy.*, **20**, 1153, (1995).
- [64] O'Connor W.K. *et al.*, Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation with carbonic acid, *Proceedings of the 25th International Technical Conf. On Coal Utilization & Fuel Systems*, *Coal Technology Assoc.*, (2000).
- [65] NEDO, エネルギー使用合理化手法国際調査, (1995).
- [66] Kurt Zenz House *et al.*, Electrochemical acceleration of chemical weathering for carbon capture and sequestration, *Energy Procedia*, **1**, 4953-4960, (2009).
- [67] Wenzhi Li *et al.*, Electrolysis and heat pretreatment methods to promote CO<sub>2</sub> sequestration by mineral carbonation, *Chem. Eng. Res*, **87**, 210-215, (2009).
- [68] H.K. Lonsdale, The growth of membrane technology, *J. Membr. Sci.*, **10**, 98-101, (1982).

- [69] Yasemin Oztekin, Zafer Yazicigil, Recovery of acids from salt forms of sodium using cation-exchange membranes, *Desalination*, **212**, 62-69, (2007).
- [70] R. Simons, Preparation of a high performance bipolar membrane, *J. Membr. Sci.*, **78**, 13-23, (1993).
- [71] Xu TW, Wang ZW, Liu N, The application and theory of a bipolar membrane, *Technol Water Treatment (in Chinese)*, **24**(1), 20-5 (1998).
- [72] Xu TW, Yang WH, He BL, Water dissociation phenomena in a bipolar membrane—the configurations and theoretical voltage analysis, *Science in China (Series B)*, **42**(6), 589-98, (1999).
- [73] C.H. Byszewski, A.S. Bogeatzes, AQUATECH system - A commercial process to recycle spent pickle liquor, *Iron Steel Eng.*, **65** (3), 40 (1988).
- [74] Mathieu Bailly, Production of organic acids by bipolar electro dialysis: realizations and perspectives, *Desalination*, **144**, 157-162, (2002).
- [75] Y .C. Chiao, F.P. Chlanda and K.N. Mani, Bipolar membranes for purification of acids and bases, *J. Membr. Sci.*, **61**, 239-252, (1991).
- [76] Carmen, C., Bipolar membrane pilot performance in sodium chloride salt splitting. *Desalin. Water Reuse*, **4**, 46. (1995).
- [77] Mazrou S, Kerdjoudj H, Cherif AT *et al.* Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide with bipolar membrane electro dialysis from pure sodium chloride. *New J Chem*, **22**(4), 355-9. (1998).
- [78] Mazrou S, Kerdjoudj H, Cherif AT, *et al.* Sodium hydroxide and hydrochloric acid generation from sodium chloride and rock salt by electro-electro dialysis. *J Appl Electrochem*, **27**(5), 558-67, (1997).
- [79] A. T. CHERIF, J. MOLENAT, Nitric acid and sodium hydroxide generation by electro dialysis using bipolar membranes, *J. Appl. Electrochem.*, **27**, 1069-1074 (1997).
- [80] Paleogou, M., Thibault, A., Wong, P. Y., Thompson, R., Berry, R. M., Enhancement of the current efficiency for sodium hydroxide production from sodium sulphate in a two-compartment bipolar membrane electro dialysis system. *Sep. Purif. Technol.*, **11**, 159-171 (1997).
- [81] Trivedi, G. S., Shah, B. G., Adhikary, S. K., Indusekhar, V. K., Rangarajan, R., Studies on bipolar membranes. *React. Funct. Polym.*, **28**, 243-251 (1996).
- [82] Didier Raucq, Gerald Pourcelly, Claude Gavach, Production of sulphuric acid and caustic soda from sodium sulphate by electromembrane processes. Comparison between electro-electro dialysis and electro dialysis on bipolar membrane, *Desalination*, **91**, 163-175 (1993).
- [83] Audinos, R., Ion-exchange membrane processes for clean industrial chemistry, *Chem. Eng. Technol.*, **20**, 247-258 (1997).

- [84] G.S. Trivedi, B.G. Shah, S.K. Adhikary, R. Rangarajan, Studies on bipolar membranes Part III conversion of sodium phosphate to phosphoric acid and sodium hydroxide, *Reactive & Functional Polymers*, **39**, 91-97 (1999).
- [85] Xu Tongwen, Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection—a review, *Resources, Conservation and Recycling*, **37**, 1-22 (2002).
- [86] CHUANHUI HUANG, TONGWEN XU, Electrodialysis with Bipolar Membranes for Sustainable Development, *Environ. Sci. Technol.* **40**, 5233-5243 (2006).
- [87] Kohei Urano, Tomonobu Ase, Yoji Naito, Recovery of acid from wastewater by electrodialysis, *Desalination*, **51**(2), 213-226 (1984).
- [88] E. Paquay, A. -M. Clarinval, A. Delvaux, M. Degrez, H. D. Hurwitz, Applications of electrodialysis for acid pickling wastewater treatment, *Chem. Eng. Journal*, **79**(3), 197-201 (2000).
- [89] G. Saracco, M.C. Zanetti, and M. Onofrio, Novel application of monovalent-ion-permselective membranes to the recovery treatment of an industrial wastewater by electrodialysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 657-662 (1993).
- [90] Marco Panizza, Cristina Bocca, Giacomo Cerisola, Electrochemical treatment of wastewater containing polyaromatic organic pollutants, *Water Research*, **34**(9), 2601-2605 (2000).
- [91] Mathilde R. Jakobsen, Janne Fritt-Rasmussen, Signe Nielsen and Lisbeth M. Ottosen, Electrodialytic removal of cadmium from wastewater sludge, *J. Hazard. Mater.*, **106**, 127-132 (2004).
- [92] Liu KJ, Chlanda FP, Nagsubramanian K. Application of bipolar membrane technology: a novel process for control of sulfur dioxide from flue gases. *J Membr Sci*, **3**, 57-70 (1978).
- [93] Mathieu Bailly, Production of organic acids by bipolar electrodialysis realizations and perspectives, *Desalination*, **144**, 157-162 (2002).
- [94] Ferrer, J. S. J.; Laborie, S.; Durand, G.; Rakib, M. Formic acid regeneration by electromembrane process. *J. Membr. Sci.*, **280**, 509-516 (2006).
- [95] Ni Zhang, Shuchuan Peng, Chuanhui Huang, Tongwen Xu, Yuan Li, Simultaneous regeneration of formic acid and carbonic acid from oxalate discharge by using electrodialysis with bipolar membranes (EDBM), *J. Membr. Sci.*, **309**, 56-63 (2008).
- [96] J.S. Jaime-Ferrer, E. Couallier, Ph. Viers, G. Durand, M. Rakib, Three-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide Role of diffusion of molecular acid, *J. Membr. Sci.*, **325**, 528-536 (2008).
- [97] J.S. Jaime-Ferrer, E. Couallier, P. Viers, M. Rakib, Two-compartment bipolar membrane electrodialysis for splitting of sodium formate into formic acid and sodium hydroxide Modelling, *J. Membr. Sci.*, **328**, 75-80, (2009).

- [98] G.S. Tivedi, B.G. Shah, SK. Adhikary \*, V.K. Indusekhar, R. Rangarajan, Studies on bipolar membranes. Part II — Conversion of sodium acetate to acetic acid and sodium hydroxide, *Reactive & Functional Polymers*, **32**, 209-215 (1997).
- [99] Yu LX, Guo QF, Hao JH, et al. Recovery of acetic acid from dilute wastewater by means of bipolar membrane electrodialysis. *Desalination*, **129**(3), 283-8 (2000a).
- [100] Koter, S.; Warszawski, A. Electromembrane processes in environment protection. *Pol. J. Environ. Stud.*, **9**, 45-56 (2000).
- [101] Lee, E. G., Moon, S. H., Chang, Y. K., Yoo, I. K., Chang, H. N., Lactic acid recovery using two-stage electrodialysis and its modeling. *J. Membr. Sci.*, **145**, 53-66 (1998).
- [102] Li, H., Mustacchi, R., Knowles, C. J., Skibar, W., Sunderland, G., Dalrymple, I., Jackman, S. A., An electrokinetic bioreactor: using direct electric current for enhanced lactic acid fermentation and product recovery. *Tetrahedron*, **60**, 655-661 (2004).
- [103] Siebold M, Freling PV, Joppien R, Rindfleisch D, Schugerl K, Roper H. Comparison of the production of lactic acid by three different lactobacilli and its recovery by extraction and electrodialysis. *Proc. Biochem.*, **30**, 81-95 (1995).
- [104] Xu, T. W., Yang, W. H., Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *Chem. Eng. Process.*, **41**, 519-524 (2002).
- [105] Xu, T. W., Yang, W. H., Effect of cell configurations on the performance of citric acid production by a bipolar membrane electrodialysis. *J. Membr. Sci.*, **203**, 145-153, (2002).
- [106] Novalic, S.; Kulbe, K. D. Separation and concentration of citric acid by means of electrolysytic bipolar membrane technology. *Food Technol. Biotechnol.*, **36**, 193-195 (1998).
- [107] Pinacci, P., Radaelli, M., Recovery of citric acid from fermentation broths by electrodialysis with bipolar membranes. *Desalination*, **148**, 177-179 (2002).
- [108] Novalic, S., Okwor, J., Kulbe, K. D., The characteristics of citric acid separation using electrodialysis with bipolar membranes. *Desalination*, **105**, 277-282 (1996).
- [109] Yu, L. X., Su, J., Wang, J., Bipolar membrane-based process for the recycle of p-toluenesulfonic acid in D-(-)-p-hydroxyphenylglycine production. *Desalination*, **177**, 209-215, (2005).
- [110] Alvarez, F., Alvarez, R., Coca, J., Sandeaux, J., Sandeaux, R., Gavach, C., Salicylic acid production by electrodialysis with bipolar membranes. *J. Membr. Sci.*, **123**, 61-69 (1997).
- [111] Novalic, S., Kongbangkerd, T., Kulbe, K. D., Recovery of organic acids with high molecular weight using a combined electrolysytic process. *J. Membr. Sci.*, **166**, 99-104 (2000).
- [112] Yu LX, Lin AG, Zhang LP, Chen CX, Jiang WJ. Application of electrodialysis to the production of Vitamin C. *Chem. Eng. J.*, **78**, 153-7, (2000b).

## 第一部

二酸化炭素圧カスイング法による  
塩基性岩石を用いた二酸化炭素固定化

第一部では、二酸化炭素固定化の対象として塩基性岩石を用いた場合、二酸化炭素圧カスイング法により、アルカリ土類金属を抽出可能か検証する。今回は二酸化炭素固定の対象として、カンラン石 ( $Mg_2SiO_4$ )、ワラストナイト ( $CaSiO_3$ )、金雲母 ( $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ ) といった塩基性の岩石を検討し、廃コンクリートとの比較を行った。

## 第1章 試料のキャラクタリゼーション

### 1-1 緒言

本研究では、二酸化炭素固定化の対象として塩基性岩石であるワラストナイト ( $CaSiO_3$ , Wollastonite)、カンラン石 ( $MgSiO_3$ , Olivine)、金雲母 ( $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ , phlogopite)、塩基性廃棄物である廃コンクリート ( $Ca(OH)_2 \cdot 3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$  etc, Waste concrete) を用いる。カルシウム、マグネシウムイオンの抽出挙動は、試料中のアルカリ土類金属含有量等のパラメータにより変化すると考えられるため、それぞれの基礎物性を調査する必要がある。本章では、抽出実験に先駆けて試料のキャラクタリゼーションを行った。なお、鉄鋼スラグについても分析を行い、第2部で二酸化炭素固定化の対象として用いた。

### 1-2 試料のキャラクタリゼーション

#### 1-2-1 実験概要

各試料の元素含有量をエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (Rigaku, ZSXPrimusII) を用い、標準添加法による検量線法と、それに続くファンダメンタルパラメータ法により推算した。なお、カンラン石、金雲母試料中のマグネシウム含有量は、マグネシウム含有量既知のカンラン石試料の分析を行い、ファンダメンタルパラメータ法により推算した。また、レーザー散乱光粒度分布計 (Shimadzu, SALD2100) を用い、各試料の粒度分布測定を行った。

Table1 に採石場所あるいは入手先を一覧で示す。廃コンクリート試料は、コンクリート廃棄物から骨材を再生する際に排出される 100 $\mu$ m 程度の微粉末を用いた。この微粉末はセメントの水和物が主成分であり、水酸化カルシウム ( $Ca(OH)_2$ ) やケイ酸カルシウム水和物 (C-S-H) を含んでいる。本研究で用いた廃コンクリート試料は、骨材の再生業者である (株)立石建設から提供して頂いたものである。また、鉄鋼スラグ試料は、(株)JFE ミネラルから提供して頂いたものである。

Table1-1 各種岩石試料、廃コンクリートの入手先

| 塩基性岩石, 塩基性廃棄物                             | 入手先            |
|---|----------------|
| ワラストナイト ( $CaSiO_3$ )                     | アメリカ           |
| カンラン石 ( $Mg_2SiO_4$ )                     | 日本, 北海道        |
| 金雲母 ( $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ )         | カナダ            |
| 廃セメント ( $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ) | 日本, (株)立石建設    |
| 鉄鋼スラグ                                     | 日本, (株)JFEミネラル |



## ○実験手順

### 【標準添加法によるカルシウム含有量の測定】

まず標準添加法により、ワラストナイト、廃コンクリート、鉄鋼スラグ試料中のカルシウム含有量の測定を行った。

1. ケイ酸カルシウム( $\text{CaSiO}_3$ )と水酸化カルシウム( $\text{Ca(OH)}_2$ )を重量比で 116:74(モル比で 1:1)となるように秤量し、乳鉢、乳棒を用いてよくすりつぶした。本試料を標準試料(以下、標準①)とし、カルシウム含有量は 42%である。
2. 標準①とワラストナイト、廃コンクリート、鉄鋼スラグ試料を異なる比で混合し、混合比の異なる標準を作成した。混合比は標準①:試料を①標準のみ、②1:1、③1:2 とした。
3. ①標準のみ、②1:1、③1:2、④ワラストナイト、廃コンクリート、鉄鋼スラグ試料を蛍光 X 線分析装置を用い測定し、カルシウムの蛍光 X 線強度を測定した。その後、分析により得られたカルシウムの蛍光 X 線強度から、各種試料中のカルシウム含有量を最小 2 乗法により推算した。

## ○使用した試薬・実験器具

- ・ケイ酸カルシウム: $\text{CaSiO}_3$
- ・水酸化カルシウム: $\text{Ca(OH)}_2$
- ・乳鉢
- ・乳棒
- ・各種試料(ワラストナイト、廃コンクリート)

### 【ファンダメンタルパラメータ法による元素含有量の推算】

蛍光 X 線分析装置を用い、試料中の各種含有元素の発光強度の比を求め、元素含有比率を測定した。また、その際の元素含有比率の合計は 100%となる。その後、標準添加法により測定したカルシウム含有量と、ファンダメンタルパラメータ法による元素含有比率から、元素含有量を推算した。

## 1-2-2 実験結果

### 1-2-2-1 元素含有比率

ファンダメンタルパラメータ法により、各種試料の元素含有比率を測定した。塩基性岩石としてワラストナイト、カンラン石(未知)、カンラン石(既知)、金雲母、塩基性廃棄物として廃コンクリートの分析結果を以下に示す。

Table1-2 元素含有比率

| 元素 | 廃コンクリート | ワラストナイト | カンラン石<br>(北海道:既知) | カンラン石<br>(北海道:未知) | 金雲母    | 鉄鋼スラグ  |
|----|---------|---------|-------------------|-------------------|--------|--------|
| Na | 0.823   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | 0.449  | 0.143  |
| Mg | 1.180   | 0.118   | 41.400            | 39.600            | 19.000 | 4.280  |
| Al | 5.800   | 0.157   | 0.586             | 1.050             | 10.200 | 8.580  |
| Si | 22.700  | 30.900  | 37.700            | 38.100            | 33.300 | 21.000 |
| P  | 0.080   | 0.017   | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.180  |
| S  | 1.000   | 0.011   | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 1.330  |
| Cl | 0.130   | 0.023   | N.D.              | N.D.              | N.D.   | N.D.   |
| K  | 1.170   | 0.023   | N.D.              | 0.025             | 17.200 | 0.393  |
| Ca | 57.900  | 66.700  | 0.811             | 1.350             | 1.240  | 60.900 |
| Ti | 0.670   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.723  |
| Cr | 0.460   | 0.209   | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.351  |
| Mn | 0.290   | 0.336   | 0.291             | 0.280             | 0.095  | 1.050  |
| Fe | 7.530   | 1.440   | 17.000            | 17.700            | 11.000 | 0.864  |
| Zn | 0.090   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | N.D.   |
| Sr | 0.090   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.187  |
| Zr | 0.080   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.055  |

### 1-2-2-2 元素含有量

塩基性岩石であるワラストナイトは、Ca 含有量(29.2%)が最も高く、次いで Si 含有量(13.5%)が高かった。塩基性岩石であるカンラン石は Mg 含有量(25.7%)が最も高く、次いで Si、Fe 含有量が高かった。また金雲母では、Si 含有量が最も高く、次いで Mg(12.3%)、K、Fe 含有量が高かった。塩基性廃棄物である廃コンクリートでは、Ca 含有量が最も高く、次いで Si 含有量が高かった。また、Fe、Al も多く含まれる。また、鉄鋼スラグでは廃コンクリートと同様の傾向を示し、Ca 含有量が最も高く、次いで Si 含有量が高かった。蛍光 X 線分析装置で測定可能な元素含有率を合計すると、約 40~60%となり、残りを占めるのは金属酸化物中の酸素や、水と水中の酸素、水素であると考えられた。

元素含有量の測定結果から、ワラストナイト、カンラン石、金雲母、廃コンクリート、鉄鋼スラグをそれぞれ 1 t 用いた場合、0.32, 0.47, 0.22, 0.26, 0.29 t の二酸化炭素を固定することが可能であると考えられる。

Table1-3 元素含有量

| 元素 | 廃コンクリート | ワラストナイト | カンラン石<br>(北海道:既知) | カンラン石<br>(北海道:未知) | 金雲母    | 鉄鋼スラグ  |
|----|---------|---------|-------------------|-------------------|--------|--------|
| Na | 0.335   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | 0.290  | 0.061  |
| Mg | 0.480   | 0.052   | 26.890            | 26.890            | 12.340 | 1.828  |
| Al | 2.361   | 0.069   | 0.380             | 0.380             | 6.620  | 3.664  |
| Si | 9.241   | 13.527  | 24.490            | 24.490            | 21.630 | 8.969  |
| P  | 0.033   | 0.008   | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.077  |
| S  | 0.407   | 0.005   | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.568  |
| Cl | 0.053   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | N.D.   |
| K  | 0.476   | 0.010   | N.D.              | N.D.              | 11.170 | 0.168  |
| Ca | 23.570  | 29.200  | 0.530             | 0.530             | 0.810  | 26.010 |
| Ti | 0.273   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.309  |
| Cr | 0.187   | 0.091   | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.150  |
| Mn | 0.118   | 0.147   | 0.190             | 0.190             | 0.060  | 0.448  |
| Fe | 3.065   | 0.630   | 11.040            | 11.040            | 7.140  | 0.369  |
| Zn | 0.037   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | N.D.   |
| Sr | 0.037   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.080  |
| Zr | 0.033   | N.D.    | N.D.              | N.D.              | N.D.   | 0.023  |

## 1-2-2-3 粒度分布測定結果

塩基性岩石であるカンラン石、ワラストナイトに関してはおよそ5~100 $\mu\text{m}$ に分布していた。金雲母はおよそ100 $\mu\text{m}$ をピークとして分布しており、塩基性岩石中では最も大きい値となった。塩基性廃棄物である鉄鋼スラグは、およそ5~100 $\mu\text{m}$ に分布していた。廃セメントは140 $\mu\text{m}$ 付近でピークを示し、今回測定したサンプル中で最も高い値を示した。

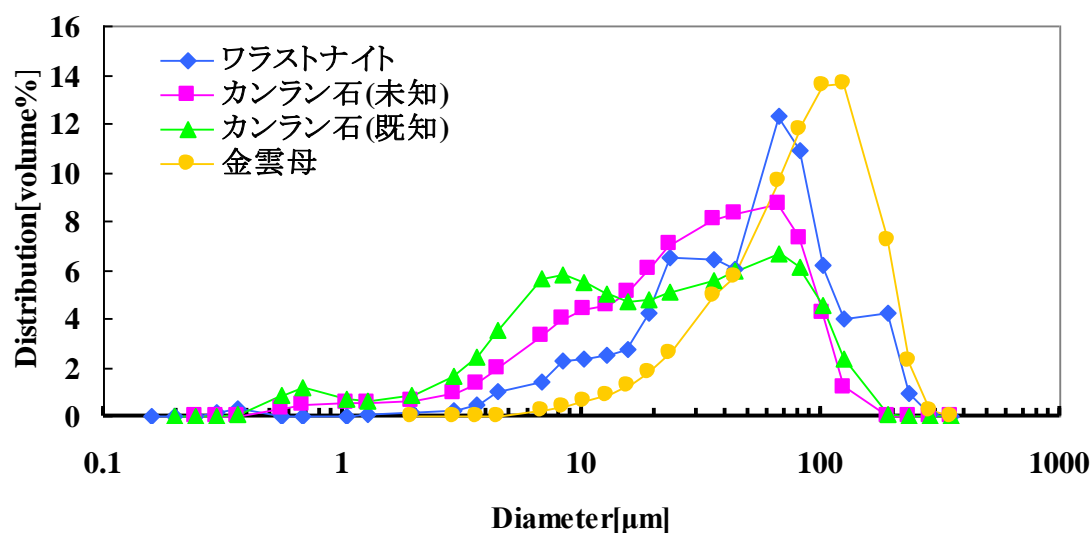


Fig.1-1 粒度分布測定結果(塩基性岩石)

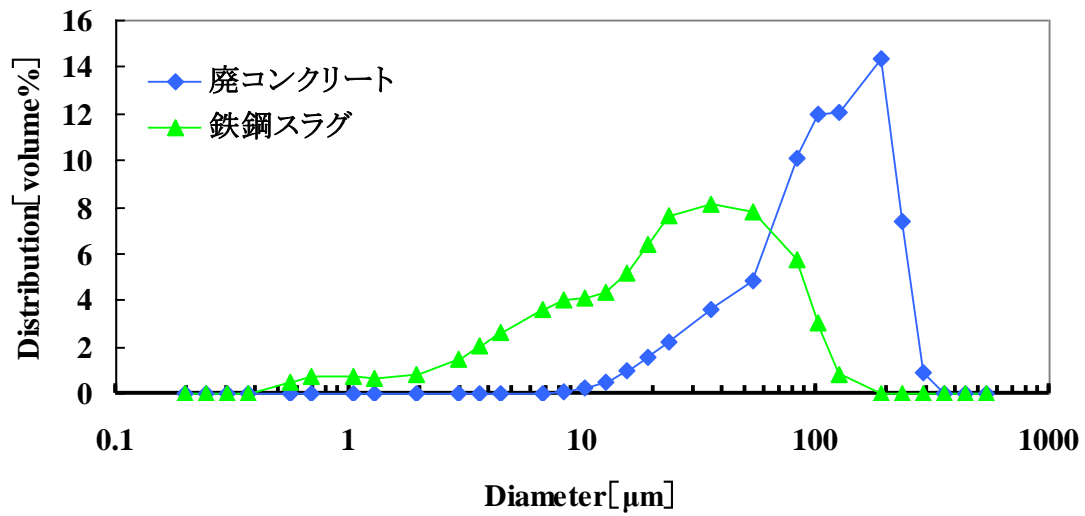


Fig.1-2 粒度分布測定結果(塩基性廃棄物)

### 1-3 結言

塩基性岩石であるワラストナイト、カンラン石、金雲母、塩基性廃棄物である廃コンクリートの元素含有量、粒度分布を測定した。その結果、ワラストナイト、廃コンクリートには 20~30%程度のカルシウムが含有されており、二酸化炭素固定化に用いるカルシウム源として有用であると考えられる。同様にカンラン石には 27%程度のマグネシウムが含有されていたが、金雲母のマグネシウム含有量は 10%程度であった。

## 第2章 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>抽出試験

### 2-1 緒言

本章では二酸化炭素圧スイング法による Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>抽出試験を行った。その際、塩基性岩石を二酸化炭素固定化の対象物質とし、アルカリ土類金属の抽出挙動を明らかにすることを目的とした。また、塩基性岩石を用いた場合のアルカリ土類金属の抽出率を計算し、塩基性廃棄物である廃コンクリートと比較を行った。

### 2-2 実験概要

始めに、試料仕込み量 1.0 g、二酸化炭素圧力 1.0 MPa、抽出温度 303 K を基本設定として抽出試験を行った。その後、Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>溶出挙動の 1.抽出温度依存性(303, 333, 353 K)、2.二酸化炭素供給圧力依存性(1.0, 2.0, 3.0 MPa)、3.試料/水仕込み量比依存性(1.0, 5.0, 10 g)を測定するため、様々な抽出条件下にて Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>抽出を行った。その際、変化させない項目は、基本設定の値を用いてそれぞれの試験を行った。

#### ○実験装置

抽出試験には、内容積 500 mL のステンレス製の耐圧攪拌槽(Fig.2-1)を用いた。本耐圧攪拌槽の耐圧許容量は 5 MPa である。

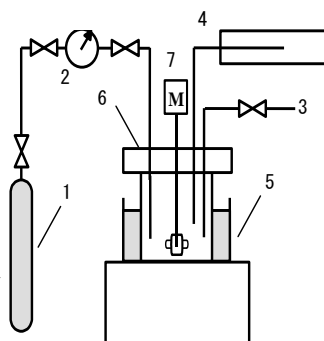


Fig.2-1 Apparatus for extraction of alkali-earth metal ions: (1) CO<sub>2</sub> cylinder, (2) pressure gauge, (3) sampling line, (4) temperature gauge, (5) water bath, (6) reactor, (7) stirrer

#### ○実験手順

1. 大気圧条件下にて容器内に所定量(1,5,10 g)の試料、イオン交換水(250 mL)で満たした。
2. 耐圧攪拌槽を恒温槽に浸漬することで、目的の反応温度まで上昇させた、その後は一定となるよう調節した。
3. 反応溶液の攪拌はモーターを用いて二枚パドル翼で行い、攪拌速度は 700 rpm とした。温度設定が完了後、攪拌装置内に二酸化炭素を供給した。その際、装置内

の空気を二酸化炭素に置換し、終了した時点を反応開始時刻とした。

4. サンプルは抽出処理開始から 1, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 分後に、反応容器内の液相を高圧条件下でろ過しつつ行った。その際、液相中の試料残渣を反応溶液から分離するために細孔径 5  $\mu\text{m}$  のステンレス製の焼結フィルターを用いて濾過を行った。
5. 抽出溶液中の溶存カルシウム、マグネシウム、ケイ素濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES, HITACHI, P-4010)を用いて測定した。その際、ワラストナイトと廃コンクリートに関しては溶存カルシウム、ケイ素濃度を測定し、カンラン石と金雲母に関しては、溶存マグネシウム、ケイ素濃度を測定した。

#### ○使用した試薬

- ・カルシウム標準液:和光純薬工業
- ・マグネシウム標準液:和光純薬工業
- ・ケイ素標準液:和光純薬工業

### 2-3 実験結果

#### 2-3-1 試料/水仕込み量比依存性(Fig.2-2, 3, 4, 5)

試料/水仕込み量比依存性における、溶存カルシウム、マグネシウム、ケイ素濃度の経時変化を Fig.2 に示す。本実験条件下における  $\text{Ca-H}_2\text{O-CO}_2$  系と  $\text{Mg-H}_2\text{O-CO}_2$  系の飽和カルシウム、マグネシウム濃度はそれぞれ 532, 640 ppm である。全ての試料において、試料仕込み量が増加するほど  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  濃度が増加した。Si 抽出量に関しては、抽出時間経過に伴い増加したが、 $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  濃度と比較すると少なくなった。

塩基性岩石の中では、ワラストナイトからの  $\text{Ca}^{2+}$  抽出量が最も多かった。試料仕込み量が 10 g の場合、抽出処理開始後にすぐ  $\text{Ca}^{2+}$  抽出量が増加し、抽出開始 60 分後に約 120 ppm となった。また、試料仕込み量の減少と共に、 $\text{Ca}^{2+}$  抽出量も減少した。

カンラン石を用いた場合、抽出時間と試料仕込み量の増加に伴い、 $\text{Mg}^{2+}$  抽出量は増加した。試料仕込み量が 10 g の場合、抽出開始 60 分後に約 60 ppm であったため、ワラストナイトの結果と比較すると半分程度となった。Si 抽出量は、抽出時間の増加し、ワラストナイトの Si 抽出量と比較して高い値を示した。

金雲母を用いた場合の  $\text{Mg}^{2+}$  抽出量は、試料仕込み量が 10 g の場合、抽出開始 60 分後に約 10 ppm となり、カンラン石の  $\text{Mg}^{2+}$  抽出量と比較して低くなった。Si 抽出量は、抽出時間が増加しても、殆ど増加しなかった。

廃コンクリートを用いた場合、 $\text{Ca}^{2+}$  抽出量は塩基性岩石からの  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  抽出量を大幅に上回った。 $\text{Ca}^{2+}$  抽出量は、抽出開始 60 分で約 1100 ppm に達し、単純な  $\text{Ca-H}_2\text{O-CO}_2$  系から計算した Ca の溶解度と比較して大きかった。

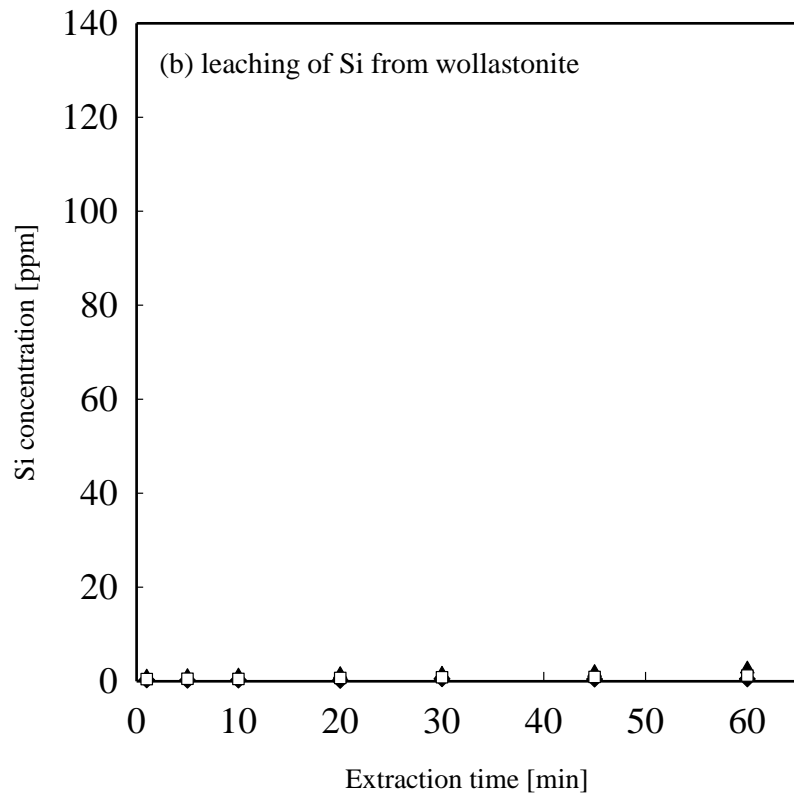
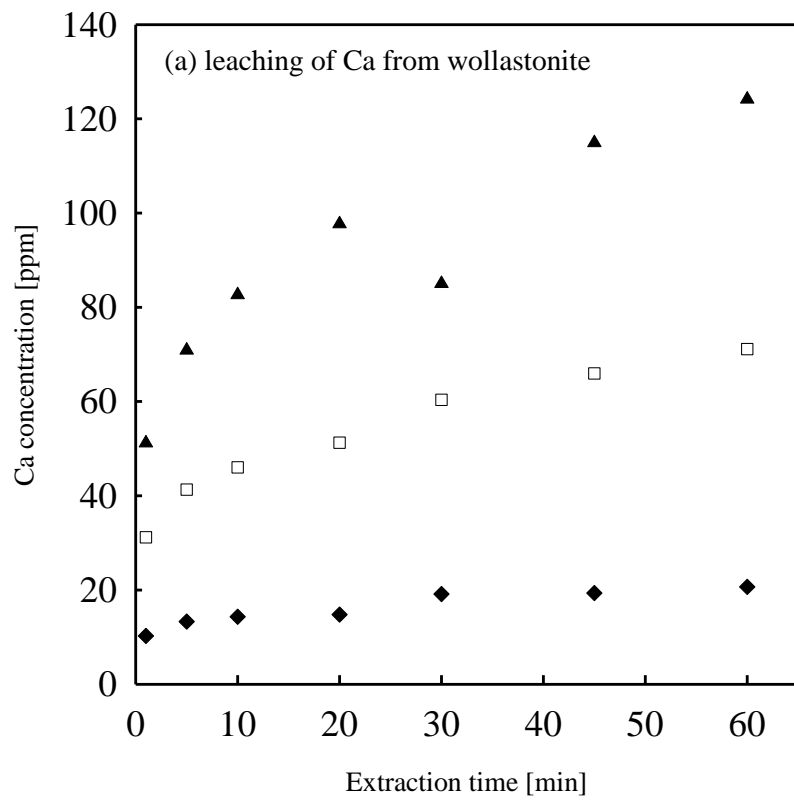


Fig.2-2 試料/水仕込み量比依存性(ワラストナイト)

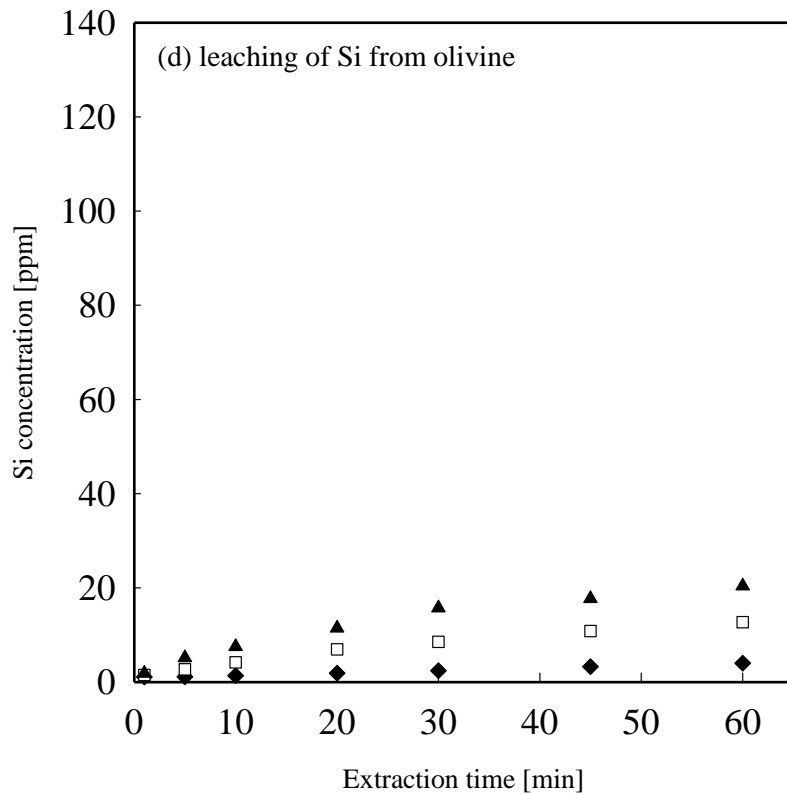
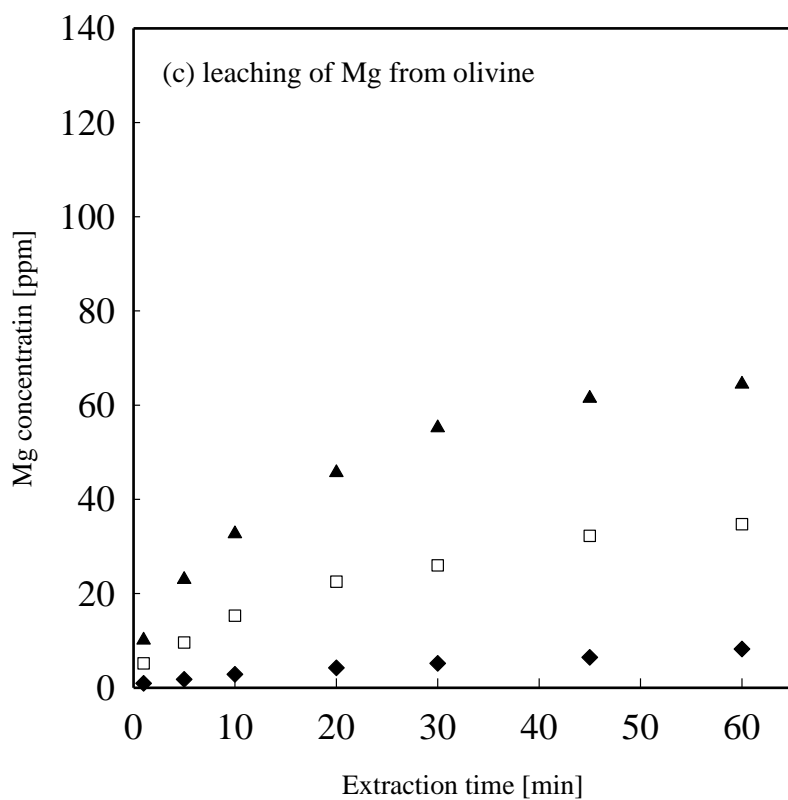


Fig.2-3 試料/水仕込み量比依存性(カンラン石)



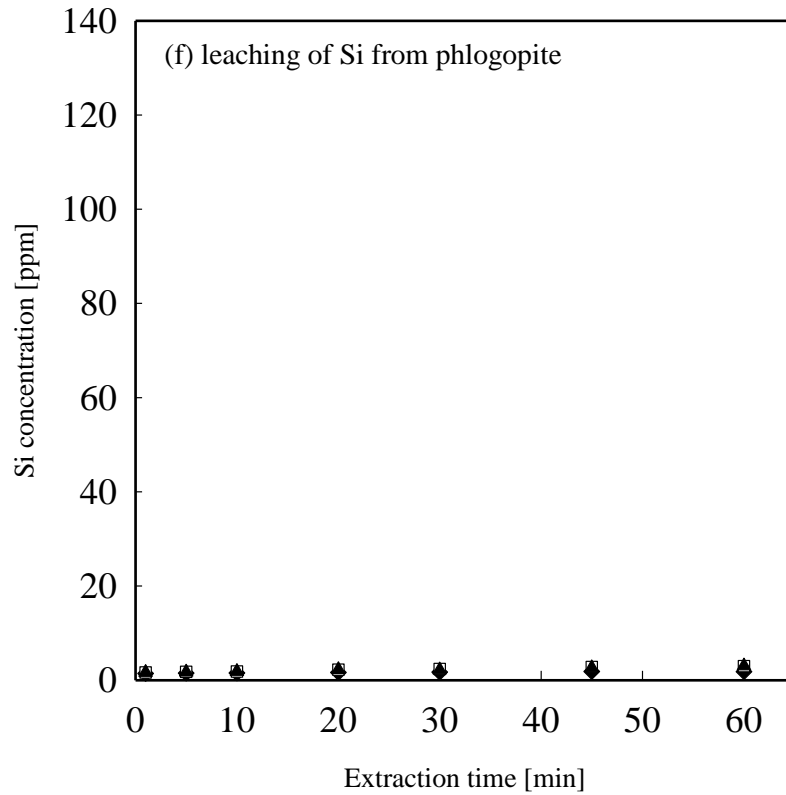
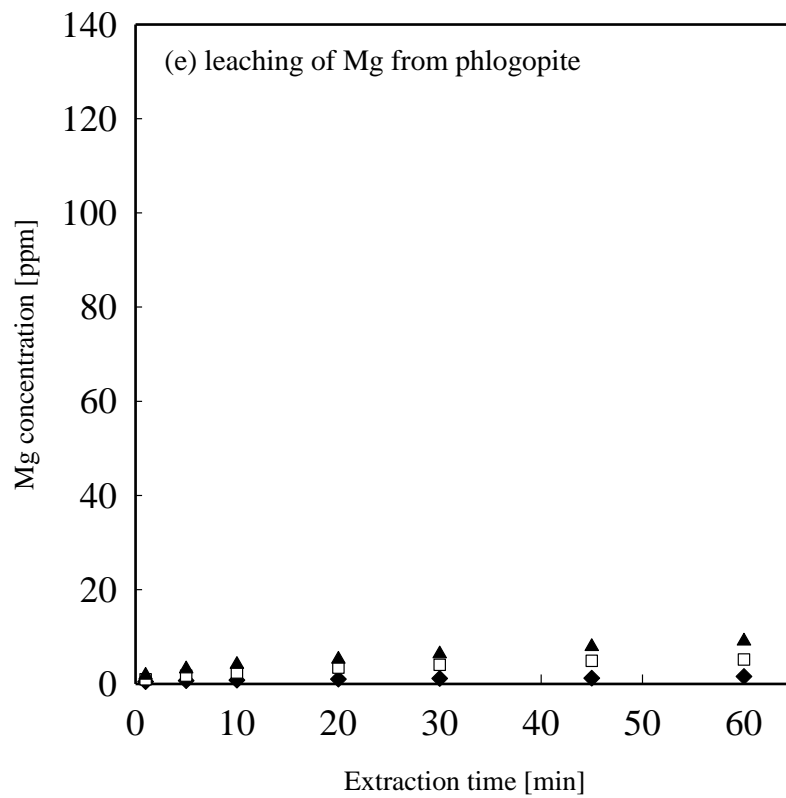


Fig.2-4 試料/水仕込み量比依存性(金雲母)

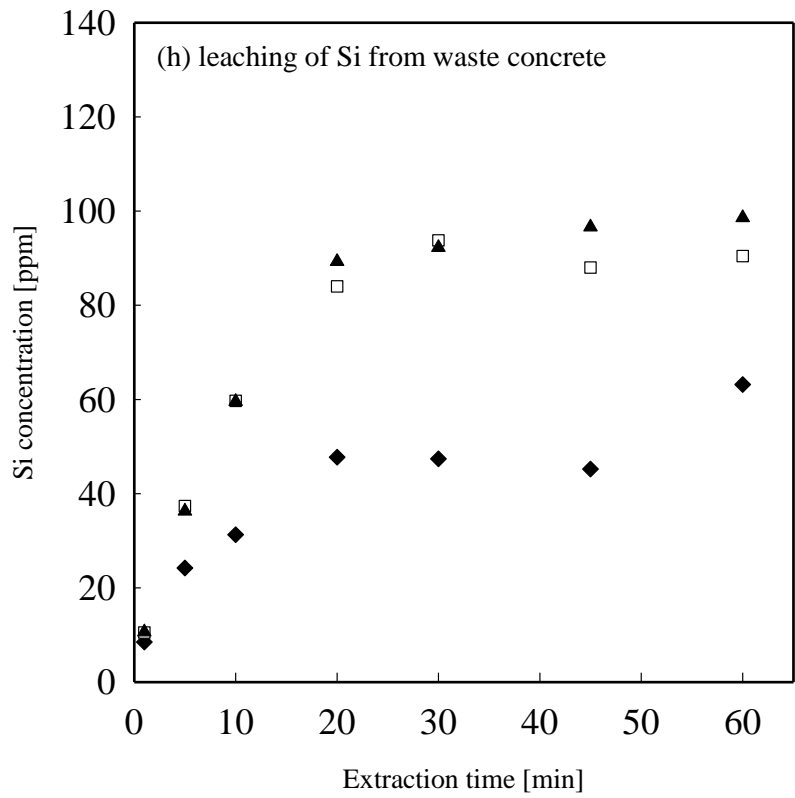
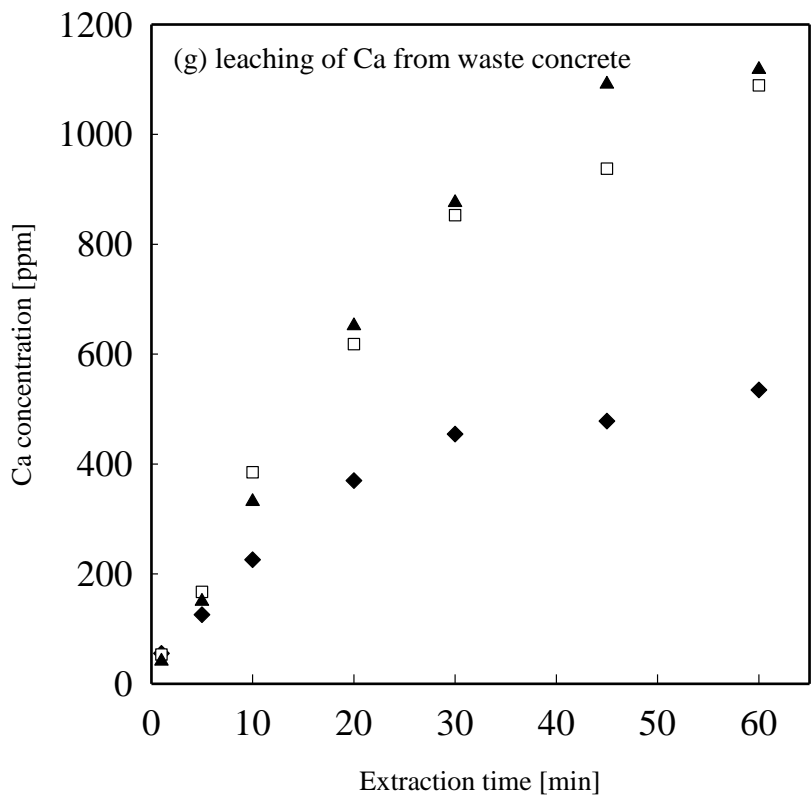


Fig.2-5 試料/水仕込み量比依存性(廃コンクリート)

### 2-3-2 抽出温度依存性(Fig.2-6, 7, 8, 9)

抽出温度依存性における、溶存カルシウム、マグネシウム、ケイ素濃度の経時変化を Fig.3 に示す。本実験条件下における Ca-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系と Mg-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系の飽和カルシウム、マグネシウム濃度はそれぞれ 532 (303 K), 365 (333 K), 294 ppm (353 K) and 640 (303 K), 355 (333 K), 253(353 K) ppm である。抽出温度の違いにより塩基性岩石と塩基性廃棄物である廃セメントで、異なる抽出挙動を示した。

塩基性岩石に関しては、抽出温度が上昇するほど、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>抽出量が増加する傾向がみられた。また、Si 抽出量に関しても同様の傾向がみられた。ワラストナイトを用いた場合、抽出開始 20~60 分後にかけて Ca<sup>2+</sup>抽出量に顕著な増加がみられた。

一方、カンラン石と金雲母においても増加傾向が見られたが、ワラストナイトと比較するとそれぞれの抽出速度は小さく、抽出量は少なかった。金雲母を用いた場合では、Mg<sup>2+</sup>抽出量よりも Si 抽出量の方が多くなった。

また、塩基性岩石は廃セメントと比較すると、抽出量が大幅に下回る結果となった。廃セメントに関しては、抽出開始 10 分後までは抽出温度が高い場合の方が Ca<sup>2+</sup>抽出量が多くなり、その後は 303 K の抽出量が最大となった。これは飽和カルシウム濃度、二酸化炭素溶解度が低温ほど大きいためだと考えられた。

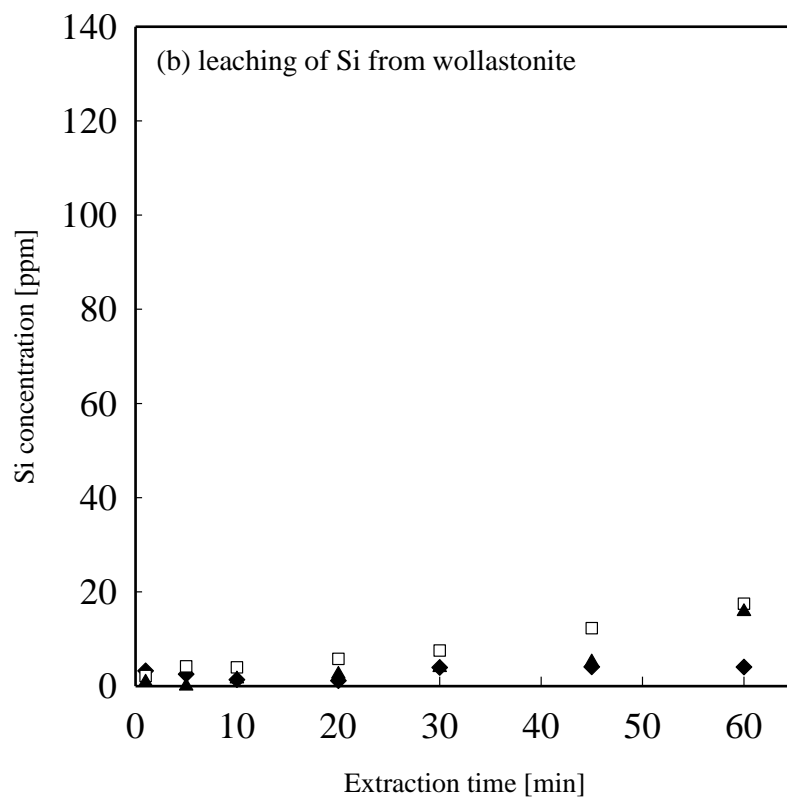
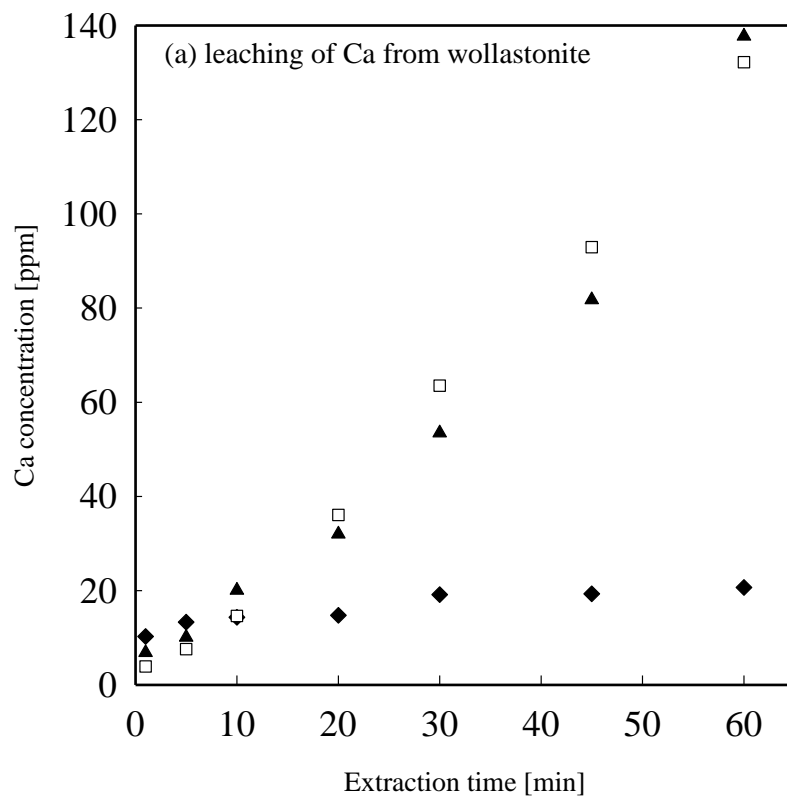


Fig.2-6 抽出温度依存性(ワラストナイト)

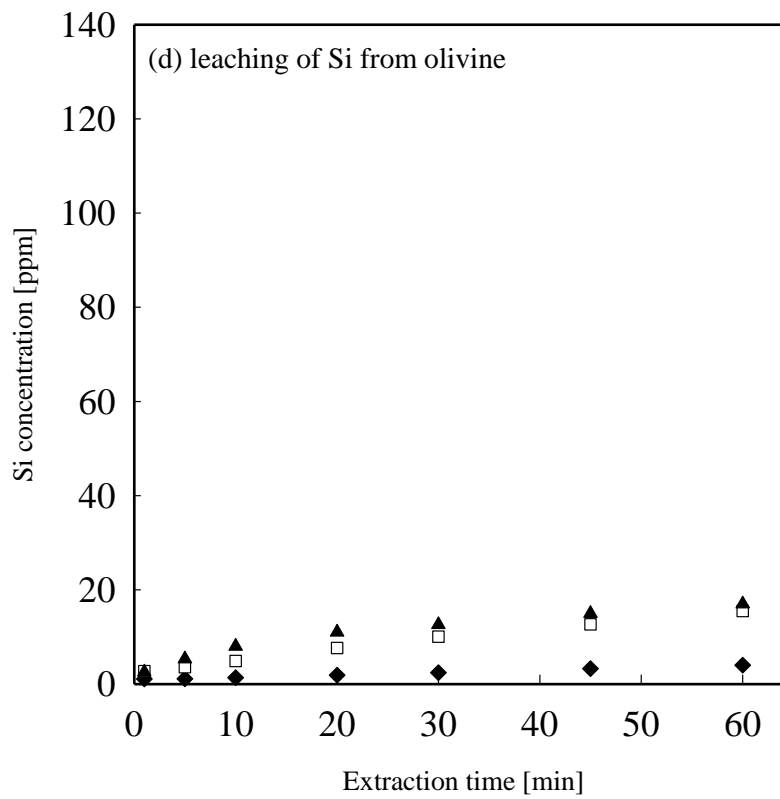
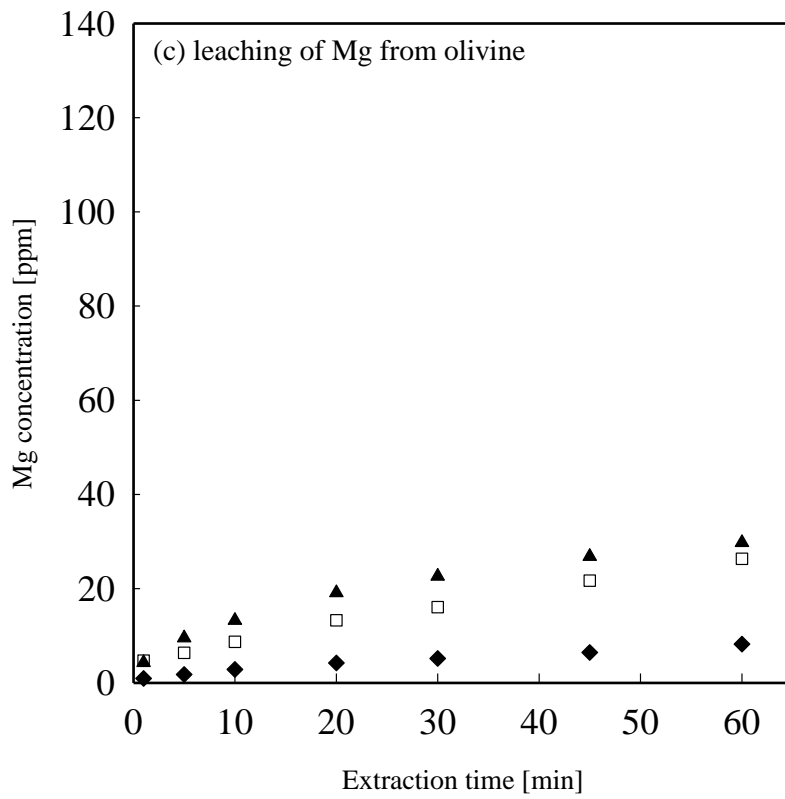


Fig.2-7 抽出温度依存性(カンラン石)

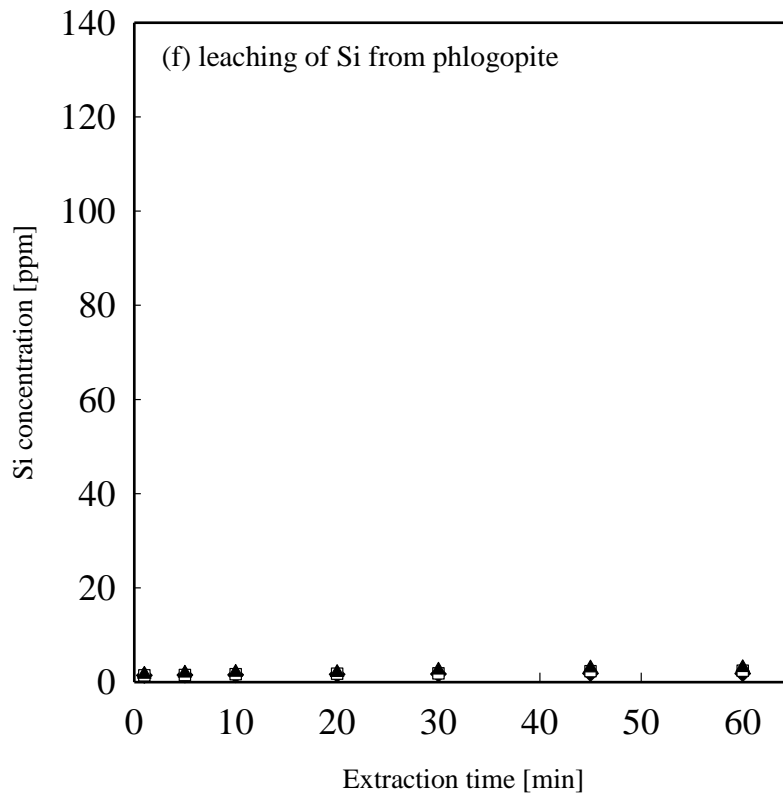
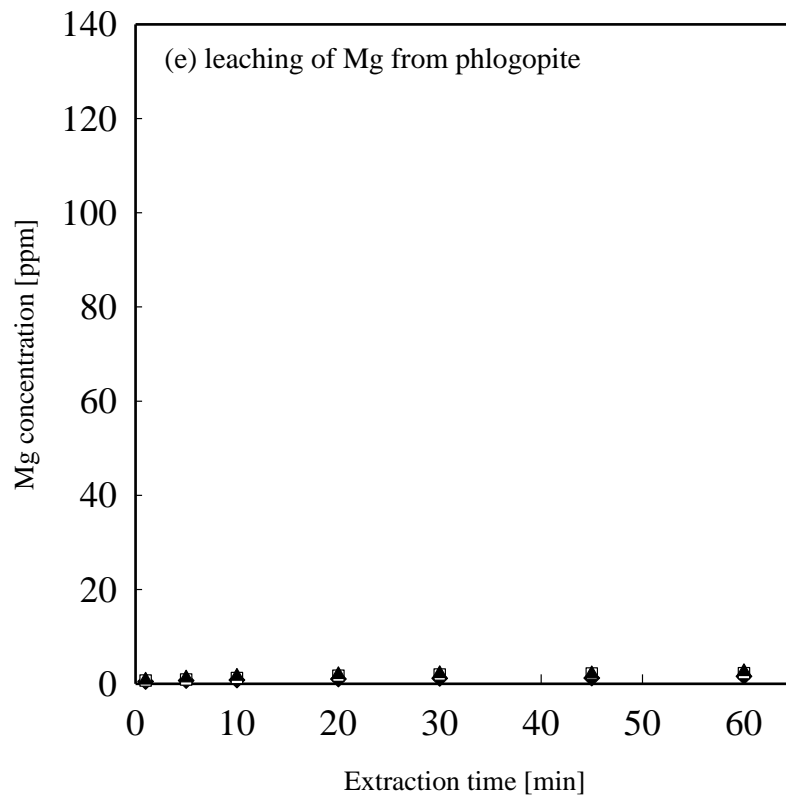


Fig.2-8 抽出温度依存性(金雲母)

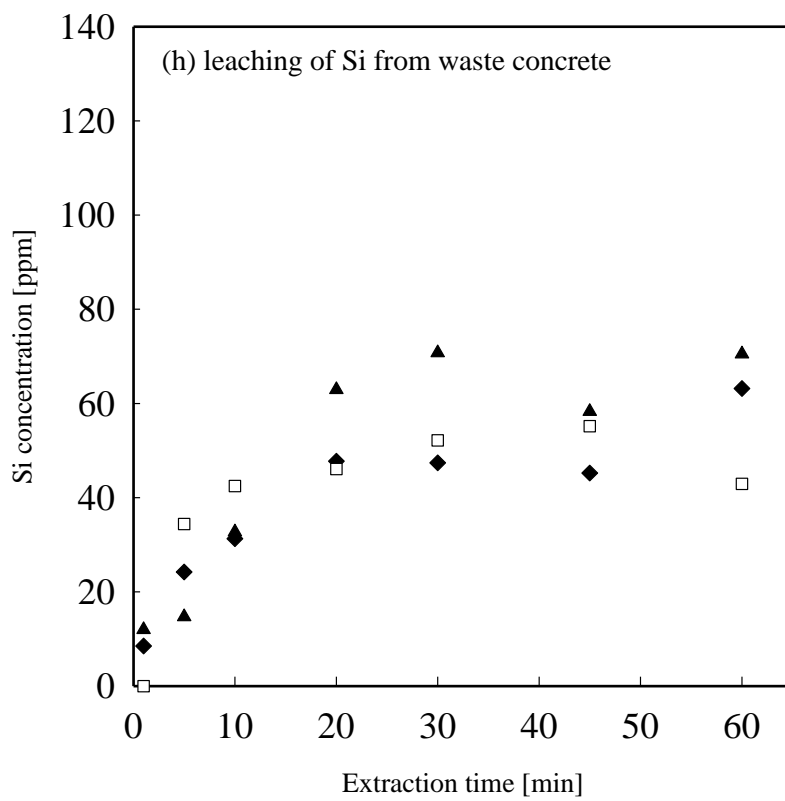
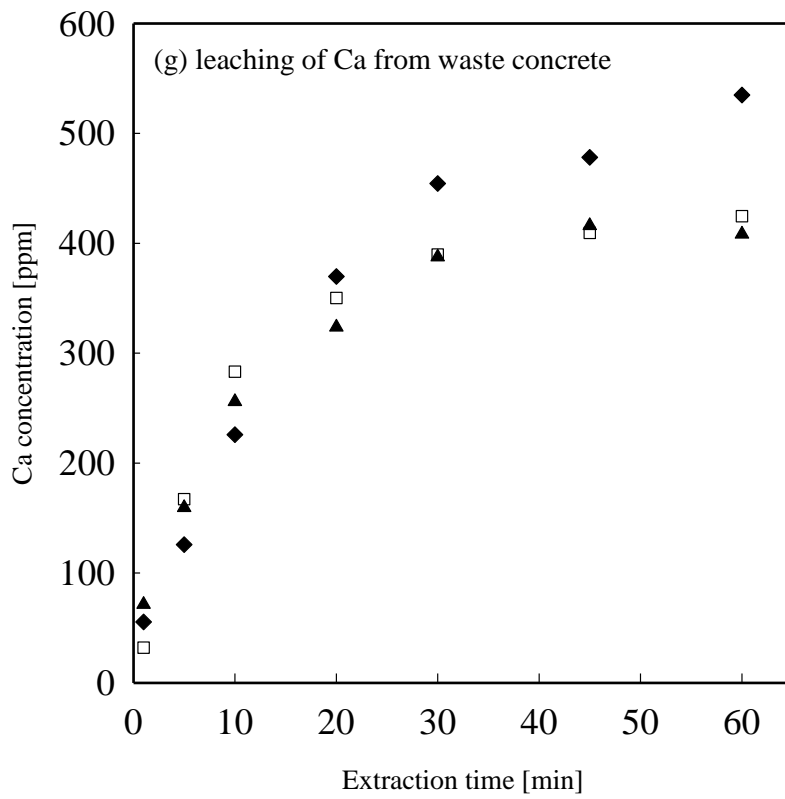


Fig.2-9 抽出温度依存性(廃コンクリート)

### 2-3-3 二酸化炭素供給圧力依存性(Fig.2-10, 11, 12, 13)

二酸化炭素供給圧力依存性における、溶存カルシウム、マグネシウム、ケイ素濃度の経時変化を Fig.4 に示す。本実験条件下における Ca-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系と Mg-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系の飽和カルシウム、マグネシウム濃度はそれぞれ 532 (1.0 MPa), 672 (2.0 MPa), 772 ppm (3.0 MPa) and 640 (1.0 MPa), 807(2.0 MPa), 923 ppm (3.0 MPa)である。塩基性岩石では二酸化炭素供給圧力の増加に伴い、カンラン石では Mg<sup>2+</sup>抽出量が増加し、ワラストナイト、金雲母では Ca<sup>2+</sup>,Mg<sup>2+</sup>抽出量は増加しなかった。

ワラストナイトにおいては、1.0, 2.0 MPa では同程度の抽出量となったが、3.0 MPa では抽出量が少なくなった。このため二酸化炭素供給圧力は、抽出速度に対しての影響が少ないと考えられる。また、Si の抽出はほとんど見られなかった。カンラン石、金雲母に関しても同様の傾向が見られた。

一方廃コンクリートを用いた場合、二酸化炭素供給圧力が増加するほど Ca<sup>2+</sup>抽出量が多くなった。二酸化炭素供給圧力が 1 MPa の場合においては、Ca<sup>2+</sup>抽出量はほぼ飽和濃度に達していたが、2, 3 MPa の条件化においては飽和濃度には達していなかった。



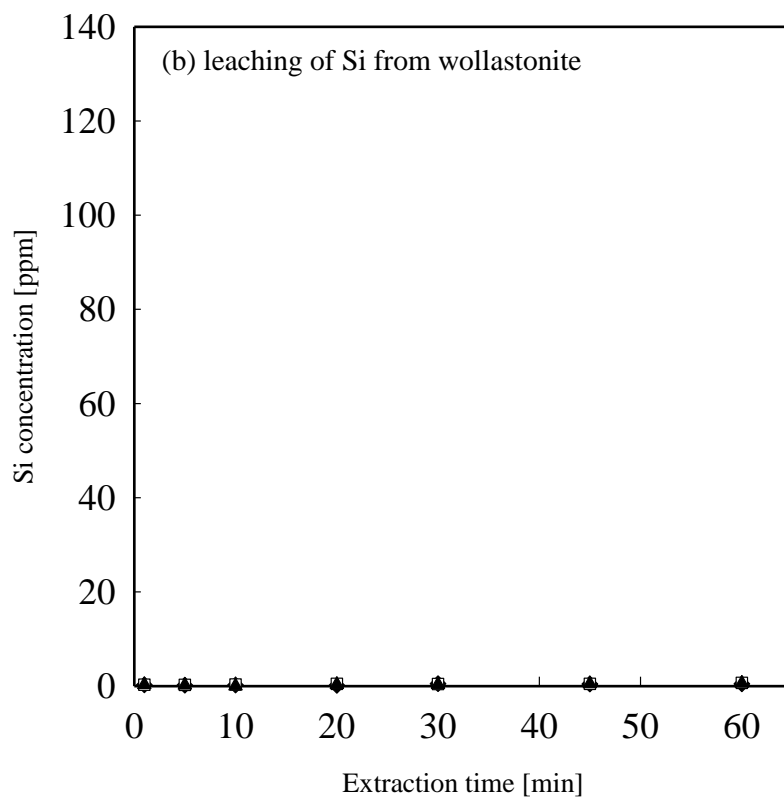
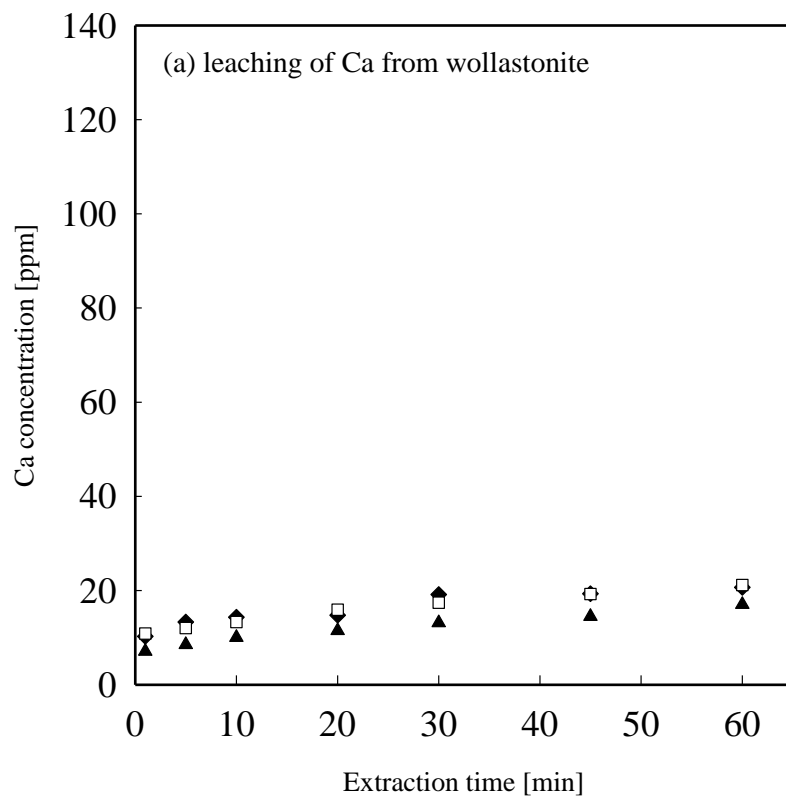


Fig.2-10 二酸化炭素供給圧力依存性(ワラストナイト)

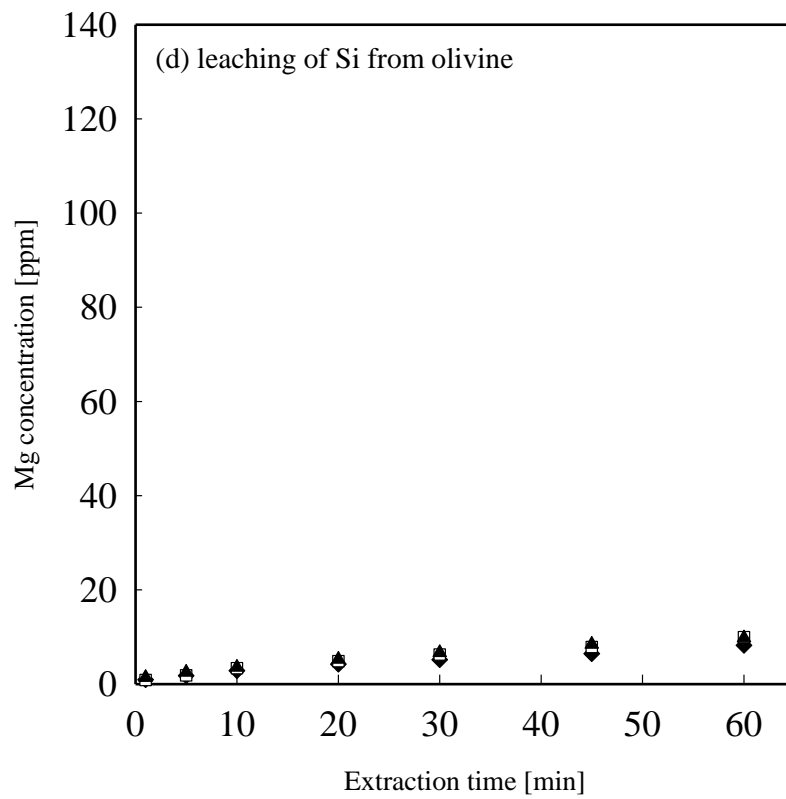
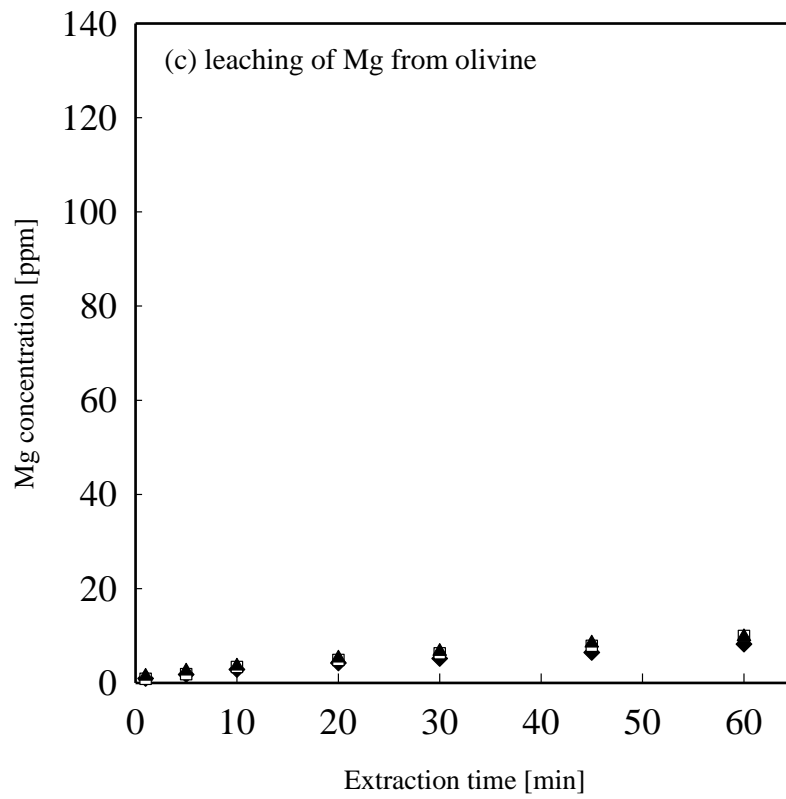


Fig.2-11 二酸化炭素供給圧力依存性(カンラン石)

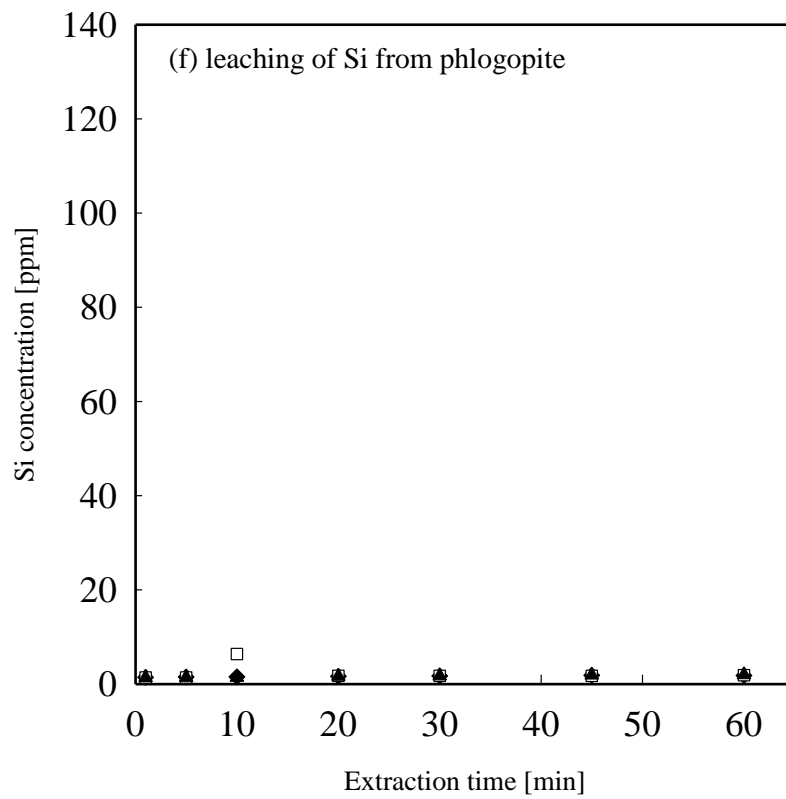
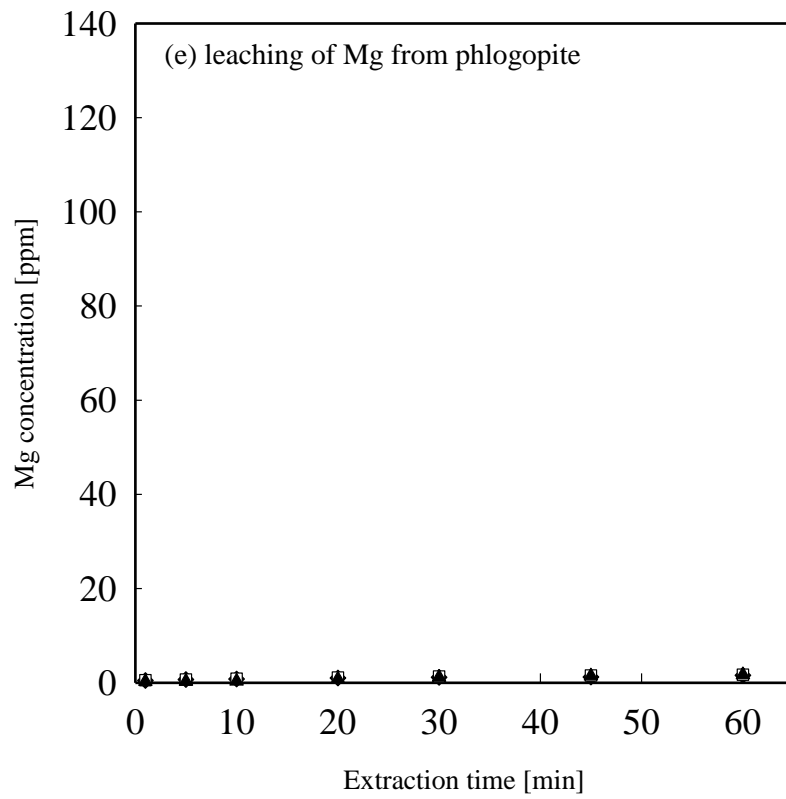


Fig.2-12 二酸化炭素供給压力依存性(金雲母)

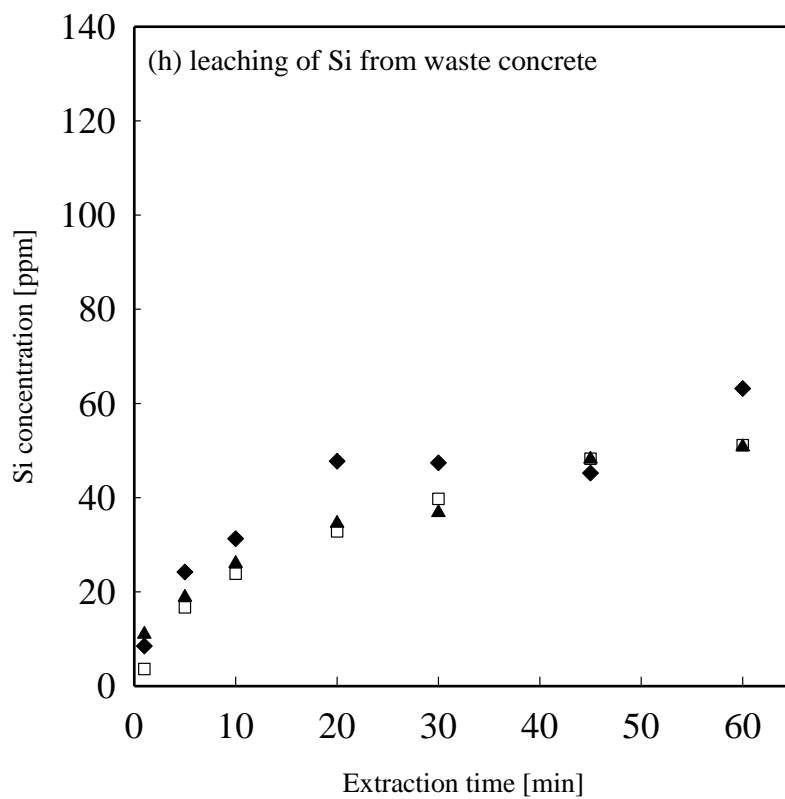
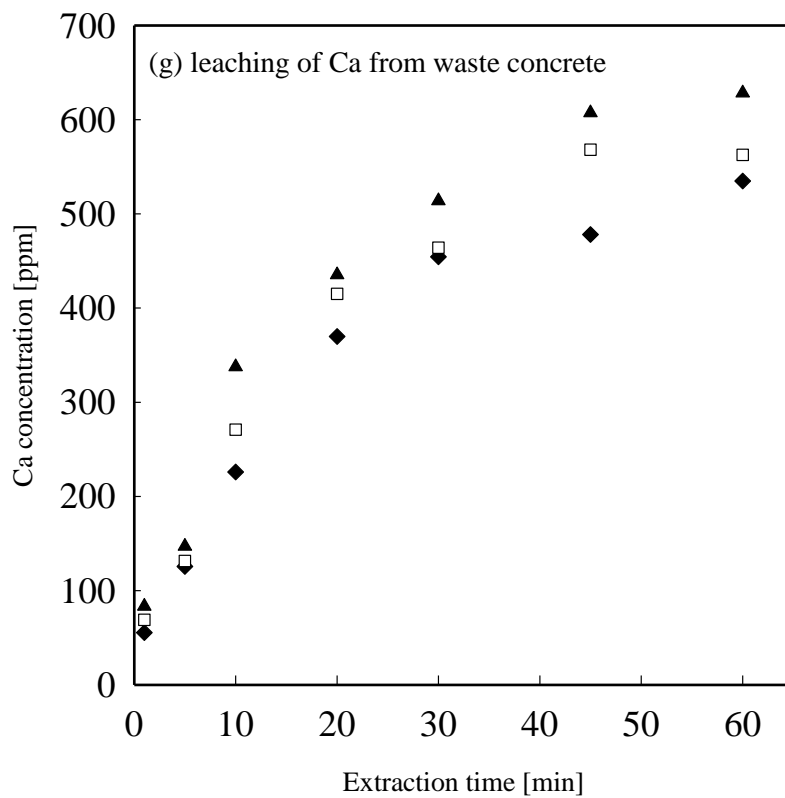


Fig.2-13 二酸化炭素供給圧力依存性(廃コンクリート)

### 2-3-4 Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>抽出率の比較(Fig.2-15)

各試料、実験条件下における抽出開始 60 分後の Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>抽出率の比較を行った。ワラストナイト、廃コンクリートを用いた場合、最も抽出率が高い条件下における Ca<sup>2+</sup>抽出量はそれぞれ 12%, 60.5 %だった。カンラン石、金雲母を用いた場合、最も抽出率が高い条件下における Mg<sup>2+</sup>抽出量はそれぞれ 1 %, 0.5 %だった。

塩基性岩石に関しては、ワラストナイトの Ca<sup>2+</sup>抽出量が一番多かった。30°C、1 MPaの炭酸を用いて 60 分間抽出を行ったところ、ワラストナイト、カンラン石に関しては、岩石中のカルシウム、マグネシウムの約 1%が抽出された。一方、金雲母に関しては、抽出率が 0.5%以下と低かった。それぞれの抽出率はおよそ 1%程度となったが、ワラストナイトにおいては、抽出温度を上昇させた場合に、抽出率はおよそ 12%に増加した。

塩基性岩石は、塩基性廃棄物である廃セメントの Ca<sup>2+</sup>抽出率を比較すると、Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>抽出量は大幅に下回る結果となった。また、廃セメントと比較して抽出速度が 5 分の 1 程度であった。

塩基性岩石と塩基性廃棄物である廃セメントの抽出率に大幅な差が見られる理由としては、塩基性岩石の結晶構造による影響が推測された。今回試料として用いた塩基性岩石は SiO<sub>4</sub>四面体構造という造岩鉱物特有の結晶構造を有している<sup>[1]</sup>。岩石中に含まれるケイ素と酸素の結合が骨格のような役割を果たしており、その隙間にカルシウムやマグネシウムが存在している。この結晶構造により、カルシウムやマグネシウムの抽出が物理的に阻害され、廃セメントに比べ抽出率が大幅に下回った可能性があると考えられる。

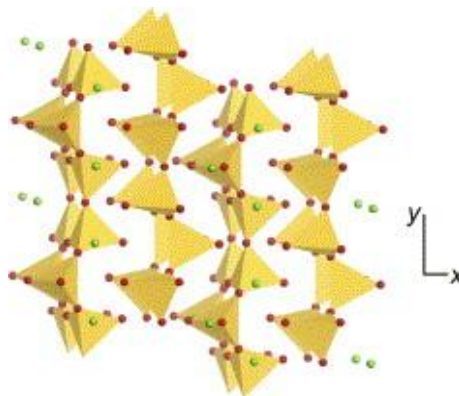


Fig.2-14 SiO<sub>4</sub>四面体構造<sup>[1]</sup>  
(ワラストナイト)

また、塩基性岩石においても、それぞれの抽出率に差が見られた理由としては、ケイ素含有量による影響があると考えられる。塩基性岩石から Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>を抽出する場合、抽出反応時に岩石表面に SiO<sub>2</sub>が析出し、表面を覆ってしまうことが報告されている<sup>[2]</sup>。岩石表面に析出した SiO<sub>2</sub>により、抽出が物理的に阻害されてしまうため、岩石中のケイ素含有量が多いことは抽出率に影響を与える可能性がある。今回用いた塩基性岩石試料の中では、ワラストナイトの Si 含有量は少ないため、抽出率が最も高くなったと考えられる。

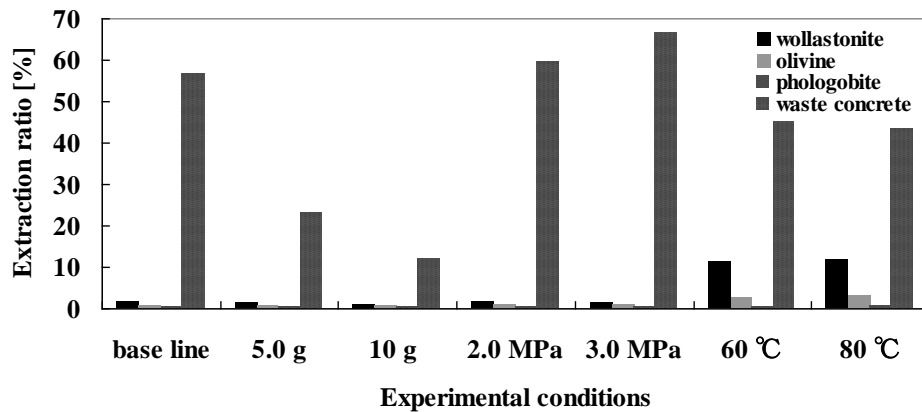


Fig.2-15.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 抽出率の比較

#### 2-4 結言

二酸化炭素圧カスイング法により、塩基性岩石からアルカリ土類金属の抽出実験を行った。塩基性岩石からのカルシウム、マグネシウムの抽出は確認できたが、60 分間の抽出処理で最も高い抽出率は約 12 %であった。抽出率が低い場合、二酸化炭素の固定化法として高コストになると予想できるが、今回の結果では飽和濃度に達しておらず、炭酸濃度や抽出時間を増加させることで抽出率を増加させることは可能であると考えられる。

今回の実験条件下では、ワラストナイトを用いた場合、抽出温度の影響が抽出率に対して大きかった。そのため、抽出温度、抽出時間の増加が塩基性岩石からのアルカリ土類金属抽出の際に、有効な方法であると考えられる。また、二酸化炭素圧カスイング法により二酸化炭素を固定化する場合、ワラストナイトはカルシウム源として利用できる可能性がある。しかし、ワラストナイトを用いた場合の  $\text{Ca}^{2+}$ 抽出速度は、廃コンクリートを用いた場合の約 5 分の 1 であるため、今後はワラストナイトを用いる場合のコスト評価及びプロセス評価を行う必要がある。

### *Reference*

- [1]Oelkers, E. H. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **65**, 3703 (2001).
- [2]Wolff-Boenisch, D.; Gislason, S. R.; Oelkers, E. H. The effect of crystallinity on dissolution rates and CO<sub>2</sub> consumption capacity of silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **70**, 858 (2006).

## 第二部

# 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提案



## 第一章 プロセス運転確認実験

### 1-1 緒言

本章では、提案したプロセスの実現可能性を検証する。本プロセスは既存のプロセスを組み合わせ、二酸化炭素固定化を行うことプロセスであるが、提案したプロセスの運転が可能かを検証するため、実験により検証する必要がある。そこで、プロセス運転が可能かを検証すると同時に、本プロセスの最適化のための課題を抽出することを目的とし、プロセス運転確認実験を行った。

### 1-2 実験概要

本プロセスが実現可能性を確認するためには、①炭酸塩析出工程により回収した硝酸ナトリウム溶液から、硝酸、水酸化ナトリウムを再生可能か明らかにすること、②エネルギー消費に伴う二酸化炭素排出量が、二酸化炭素固定化量を上回らないかどうかを確認する必要がある。そこで、抽出実験、炭酸塩析出実験、再生実験をそれぞれ独立に実験を行い、その結果を用いて、二酸化炭素固定化量の評価を行った。

#### 【抽出実験、炭酸塩析出実験】

##### ○実験手順

1. カルシウム源として鉄鋼スラグ(Ca:26.01 wt%)、酸として 1 M HNO<sub>3</sub> を用い、攪拌抽出を行った。その際の抽出温度 25°C, 試料仕込み量 30 g, 液量 250 mL に設定し、カルシウム過剰の条件下にて抽出実験を行った。
2. 抽出処理後、抽出溶液(硝酸カルシウム溶液)と抽出残渣を吸引ろ過により分離した。吸引ろ過には、吸引装置としてコンパクトエアステーション(アズワン, CAS-1)、ろ紙はグラスフィルター用いた。
3. 分離した硝酸カルシウム溶液と同量の 0.5 M 炭酸ナトリウム溶液を混合し、炭酸カルシウムを析出させた。
4. 析出した炭酸カルシウムと硝酸ナトリウム溶液を分離するため、2 と同様の操作により吸引ろ過を行った。

##### ○測定方法

- ・カルシウム、ケイ素濃度:炭酸カルシウム析出前の硝酸カルシウム溶液、析出後の硝酸ナトリウム溶液中の溶存カルシウム、ケイ素濃度を ICP-AES 装置を用い測定した。
- ・固体分析:析出物に関しては 100°C 以上で十分に乾燥処理を行った後、X 線回折装置(Rigaku, MiniFlex II) にて結晶種同定分析を行った。

## 【硝酸、水酸化ナトリウム再生実験】

### ○実験手順

1. 炭酸カルシウムを析出させた後、吸引ろ過にて分離、回収した硝酸ナトリウム溶液を電気透析槽に供給した。
2. 直流電源装置から、電力供給を行った。その際、一定電圧となるように設定した。
3. 処理開始 10 分後までは、1 分ごとに pH、電流値を測定した。その後は 5 分ごとに測定を行った。
4. 電圧値が、設定した 20 V 一定となった時点で、供給した硝酸ナトリウム濃度が 0 になったと判断し、電源装置を停止した。

### ○測定方法

- ・pH:pH メーター(HORIBA, D-50)を用いて、硝酸ナトリウム溶液供給室(Feed Cell)、硝酸濃縮室(Acid Cell)、水酸化ナトリウム濃縮室(Base Cell)の経時変化を測定した。
- ・電圧値:電圧ロガー(HIOKI, 3635-04)を用いて、全電圧、膜間電圧を測定した。
- ・電流値:直流電源装置(松定プレシジョン)を用い、測定した。

### ○実験装置

本実験に用いた実験装置は、電気透析装置、電源装置、溶液循環装置からなる。用いた電気透析槽、イオン交換膜、バイポーラ膜の各パラメータに関して Table1-1 に示す。実験は下記に示すような条件(Table1-2)、3 室構成の単位セルを 5 セル積層させた電気透析槽を用いた。また、液を外部で循環させるバッチ型の処理を行った。実験装置の概要を示す(Fig.1-2)。

Table1-1 電気透析装置、膜パラメータ

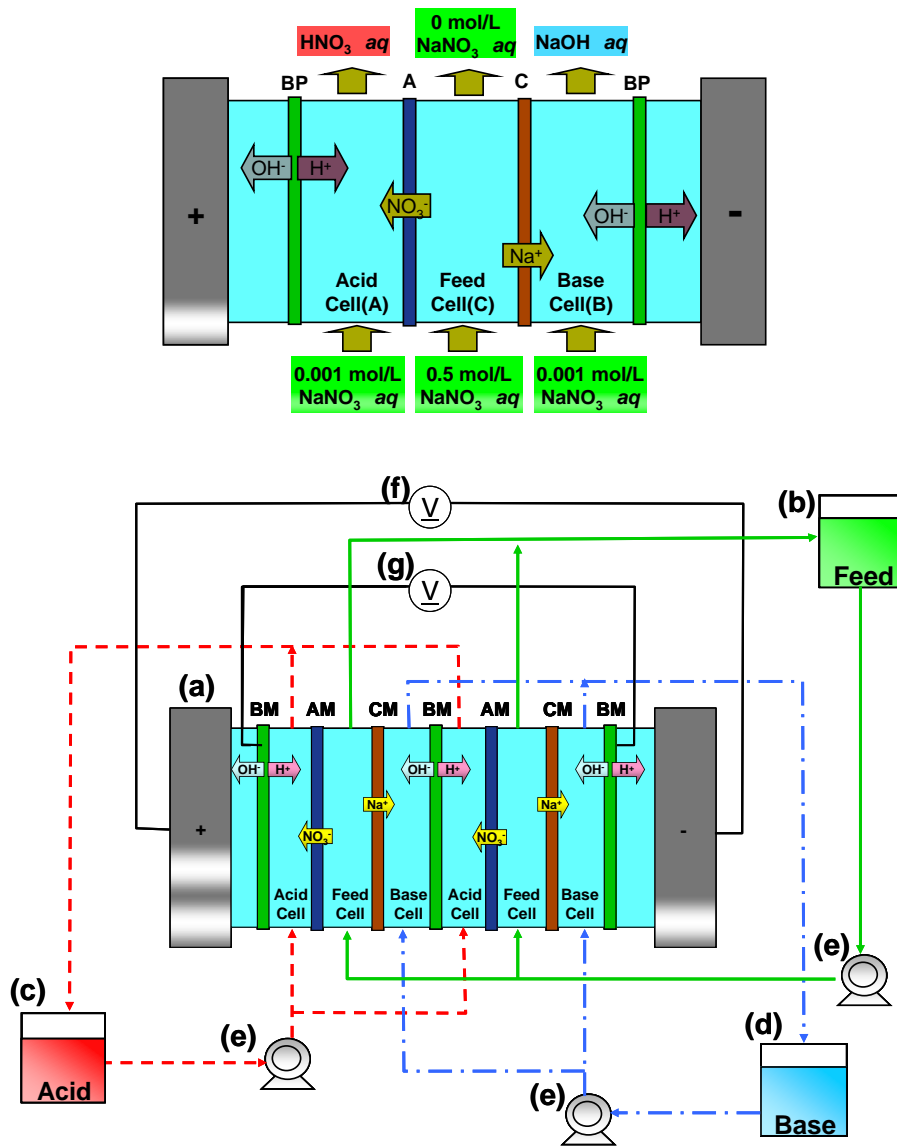
| <b>電気透析装置</b> |                        |
|---------------|------------------------|
| 有効膜面積         | 117.5 cm <sup>2</sup>  |
| 膜間距離          | 1.5 mm                 |
| 陽極            | ステンレス電極                |
| 陰極            | 白金メッキチタン電極             |
| <b>膜</b>      |                        |
| 陽イオン交換膜       | Selemion CMV (AGC)     |
| 陰イオン交換膜       | Selemion AMV (AGC)     |
| バイポーラ膜        | Neosepta BP-1B (ASTOM) |



Fig.1-1 電気透析槽

Table1-2 実験条件

|           |   |
|-----------|---|
| 電流値       | 2.0 A   |
| 透析セル数     | 5   |
| 脱塩室(C室)   | 0.5 mol/L NaNO <sub>3</sub> (400 ml)            |
| 濃縮室(A、B室) | 0.001 mol/L NaNO <sub>3</sub> (200 ml)          |
| 電極室       | 0.1 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 L) |
| 通電時間      | 40 min  |



BM:バイポーラー膜 CM:陽イオン交換膜 AM:陰イオン交換膜  
 (a)電気透析槽, (b)脱塩室液タンク, (c)濃縮室液タンク(Acid),  
 (d)濃縮室液タンク(Base) (e)送液ポンプ, (f)電圧計 (槽全体),  
 (g)電圧計 (透析セル部分)

Fig.1-2 電気透析槽の構成と実験装置概略図

### 1-3 実験結果

#### 1-3-1Ca<sup>2+</sup>抽出実験,炭酸塩析出実験

抽出後の硝酸ナトリウム溶液中の溶存カルシウム、ケイ素濃度はそれぞれ 997.02, 100.06 ppm であった。また、炭酸カルシウム析出後の硝酸ナトリウム溶液中の溶存カルシウム、ケイ素濃度を測定した結果、それぞれ 6.55, 0 ppm だった。

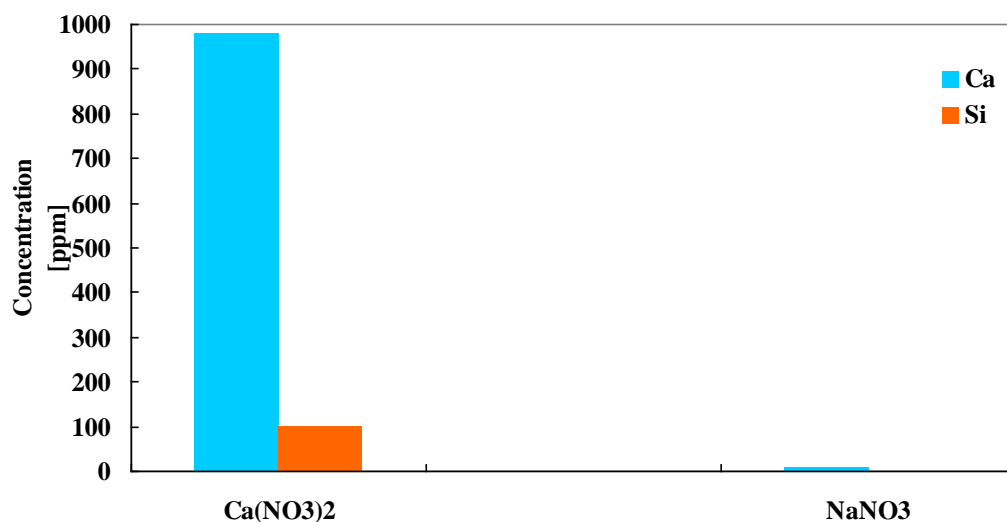
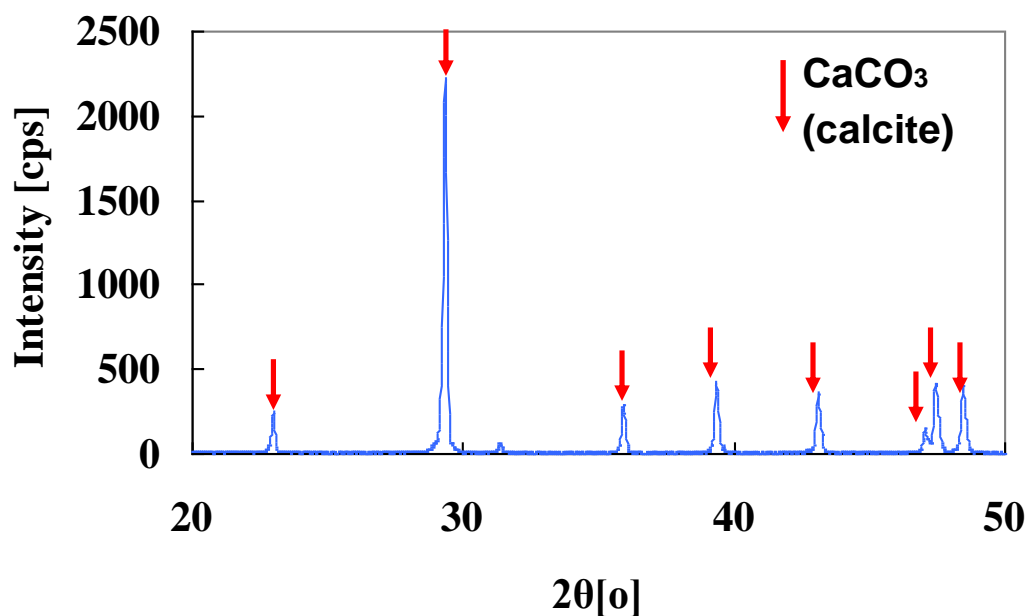


Fig.1-3 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> 溶液中 Ca, Si 濃度

硝酸カルシウム溶液と炭酸カルシウム溶液を混合して得た析出物を、結晶種同定分析を行った結果、炭酸カルシウム(カルサイト)のピークと一致した。そのため、析出物は炭酸カルシウムであると考えられる。また、析出した炭酸カルシウムの乾燥重量は、5.81 g(0.058 mol)であった。



### 1-3-2HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生実験

Acid Cellでは、pHが急激に減少し、処理開始2分後には1.68となった。一方、Base Cellでは、pHが徐々に増加し、処理開始2分後には12.16となった。このように、酸セル及びアルカリセルでは大幅なpHの変化が観られ、炭酸カルシウム析出後の硝酸ナトリウムから、硝酸、水酸化ナトリウムを再生可能であることが確認できた。また、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であった。0.1Mの酸で固定化可能なCO<sub>2</sub>は0.05 molであるから、CO<sub>2</sub>固定化のエネルギー所要量は15.53 kWh/kgCO<sub>2</sub>であった。

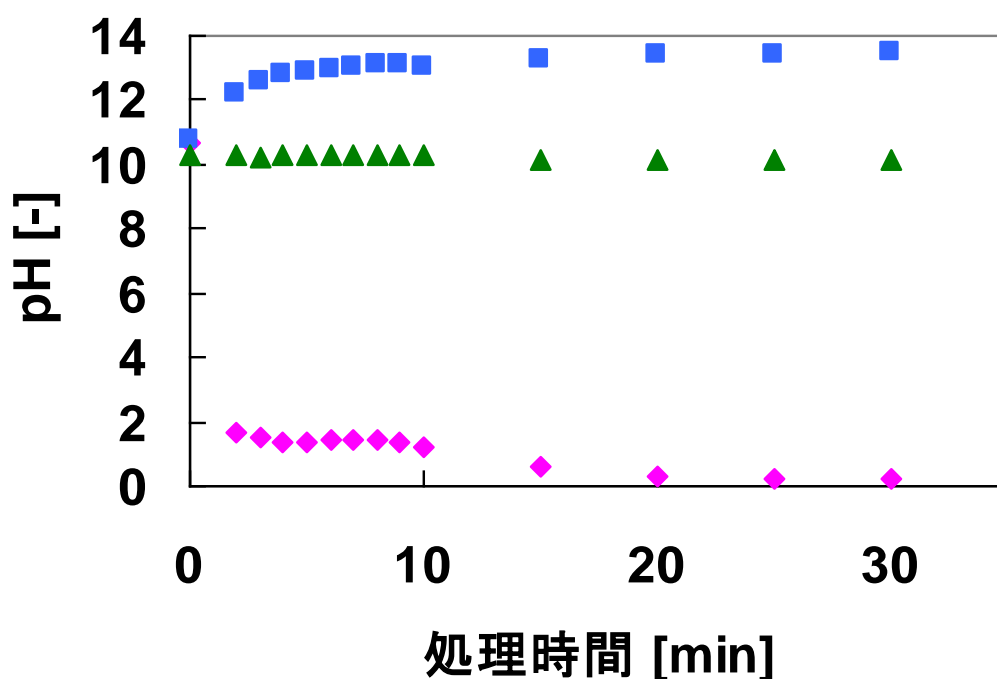


Fig.1-5 pH、エネルギー所要量経時変化、電流値 2.0 A、搭載セル数 5、脱塩室 0.5 mol/L NaNO<sub>3</sub> (400 mL)、濃縮室(酸、アルカリ) 0.001 mol/L NaNO<sub>3</sub> (400 mL)、電極室 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 L)、処理時間 40 min.

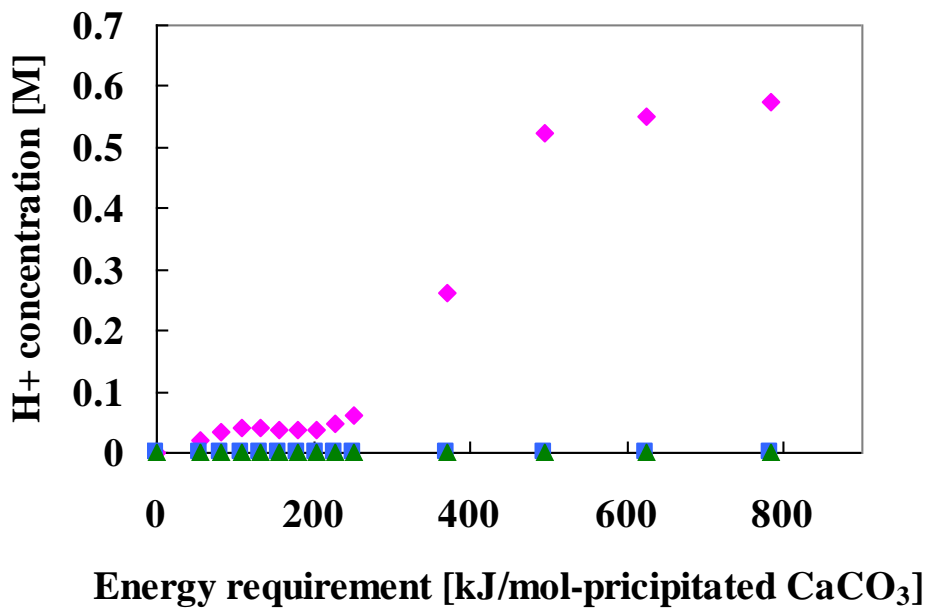


Fig.1-6 H<sup>+</sup>濃度、エネルギー所要量経時変化

#### 1-4 二酸化炭素固定化量評価

HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生実験結果から、HNO<sub>3</sub> が十分に再生されたのは処理開始から約10～20分後であり、CO<sub>2</sub>固定化のエネルギー所要量は15.53 kWh/kgCO<sub>2</sub>であった。この値を用いて、HNO<sub>3</sub>、NaOH を電気透析法により再生し利用する場合と、再利用せずに一度だけ利用する場合の二酸化炭素排出量の比較を行った。その際、二酸化炭素排出原単位としては、東京電力が発表している値である0.324 kg-CO<sub>2</sub>/kWhを用いて計算を行った。

一度だけ利用する場合の二酸化炭素排出量は、HNO<sub>3</sub>、NaOH 製造の際に排出されるものであり、5.73 t-CO<sub>2</sub>/t-CO<sub>2</sub>であった。一方、再生して利用する場合の二酸化炭素排出量は、電気透析プロセスの運転エネルギーに由来するものであり、5.03 t-CO<sub>2</sub>/t-CO<sub>2</sub>であった。この結果から、本プロセスの方が再生せずに利用する場合と比較して、二酸化炭素排出量は減少すると考えられる。しかし、再生に要する理論値や地中貯留といったその他の二酸化炭素回収・貯留技術と比較すると、エネルギー所要量の観点から不利であると考えられる。

#### 1-5 結言

提案したプロセス運転確認実験を行った。その結果、1.HNO<sub>3</sub>を用いて、鉄鋼スラグからカルシウムが抽出可能であったこと、2.炭酸塩析出工程では、炭酸カルシウムが析出していたこと、3.炭酸塩析出工程で回収した硝酸ナトリウム溶液から、電気透析法により硝酸、水酸化ナトリウムの再生が可能であったこと、4.プロセス運転のエネルギー消費に伴う二酸化炭素排出量が、二酸化炭素固定化量を上回らないことを確認できた。

一方今回の実験結果から課題として挙げられるのは、1.抽出プロセスで、最適な HNO<sub>3</sub>濃度と、抽出されるイオン種を確認する必要があること、2.鉄鋼スラグ以外の塩基性廃棄物(廃コンクリート)や塩基性岩石などをカルシウム源として適用可能か検討すること、3.再生工程のエネルギー所要量が大きいため、再生工程の運転条件を改善する必要があることであった。今後の実験は、これらの課題を克服し、プロセスの最適化を目的として行うこととする。

*Reference*

[1] CO<sub>2</sub> 排出原単位, 東京電力 HP, <http://www.tepco.co.jp/eco/report/glb/02-j.html>



## 第2章 HNO<sub>3</sub>を用いた Ca<sup>2+</sup>抽出試験

### 2-1. 緒言

Ca 抽出工程において、酸過剰の条件下では、再生した HNO<sub>3</sub> が十分に使用されず炭酸塩析出プロセスで中和されてしまい、エネルギーロスになると考えられる。従って、酸濃度と試料中の Ca 含有量を考慮する必要がある。そこで、最適な HNO<sub>3</sub> 濃度と、抽出されるイオン種を確認するため、塩基性岩石であるワラストナイト、カンラン石と廃コンクリートを用いた抽出実験を行った。

### 2-2. 実験概要(酸濃度依存性)

#### ○実験手順

1. 硝酸濃度は 0.1~2.0 M の間で変化させた。その際の温度 25°C, 試料仕込み量 1 g、液量 250 mL に設定した。
2. 反応中に適宜抽出溶液のサンプリングを行い、60 分間攪拌抽出を行った。

#### ○測定方法

・カルシウム、ケイ素アルミニウム, 鉄濃度:溶液中の溶存カルシウム, ケイ素,濃度を ICP-AES 装置を用い測定した。また、60 分後の各元素の抽出量から、抽出率を算出した。

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

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

*W<sub>Me -ex</sub>*:60 分後の *Me* 抽出量(g)

*W<sub>Me-total</sub>*:試料中の *Me* 含有量(g)

*W<sub>sample</sub>*:使用した試料量(g)

*C<sub>Me-sample</sub>*:試料中の *Me* 含有量(%)

#### ○使用した試薬

- ・カルシウム標準液:和光純薬工業
- ・マグネシウム標準液:和光純薬工業
- ・ケイ素標準液:和光純薬工業
- ・アルミニウム標準液:和光純薬工業
- ・鉄標準液:和光純薬工業
- ・硝酸:和光純薬工業、試薬特級(質量分率 69%)

### 2-3. 実験結果(酸濃度依存性)

#### 【廃コンクリート】

硝酸濃度 0.1 M の条件下では、抽出開始 10 分後まで、カルシウム抽出量は増加し、その後一定となった。10 分後の抽出率は、約 80% であった。抽出開始 60 分後のケイ素、アルミニウム、鉄抽出率は、それぞれ約 50, 75, 35% であった。これらの抽出率は、硝酸濃度を変化させた場合でも、差が見られなかった。また、抽出されたケイ素、アルミニウム、鉄は、後のプロセスに影響を与える可能性があるため、これらの除去操作が必要だと考えられる。除去操作として析出工程で炭酸塩として析出させる、あるいは電気透析槽内で、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  として析出させることが選択肢として考えられる。

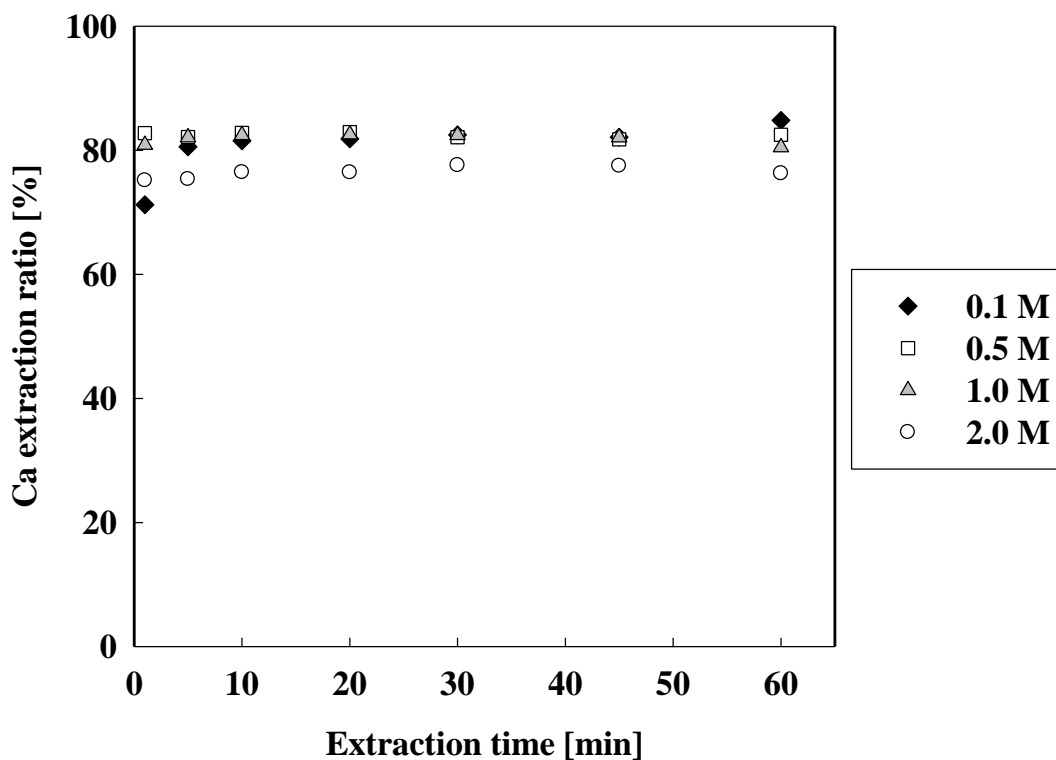


Fig.2-1 廃コンクリート Ca 抽出量経時変化

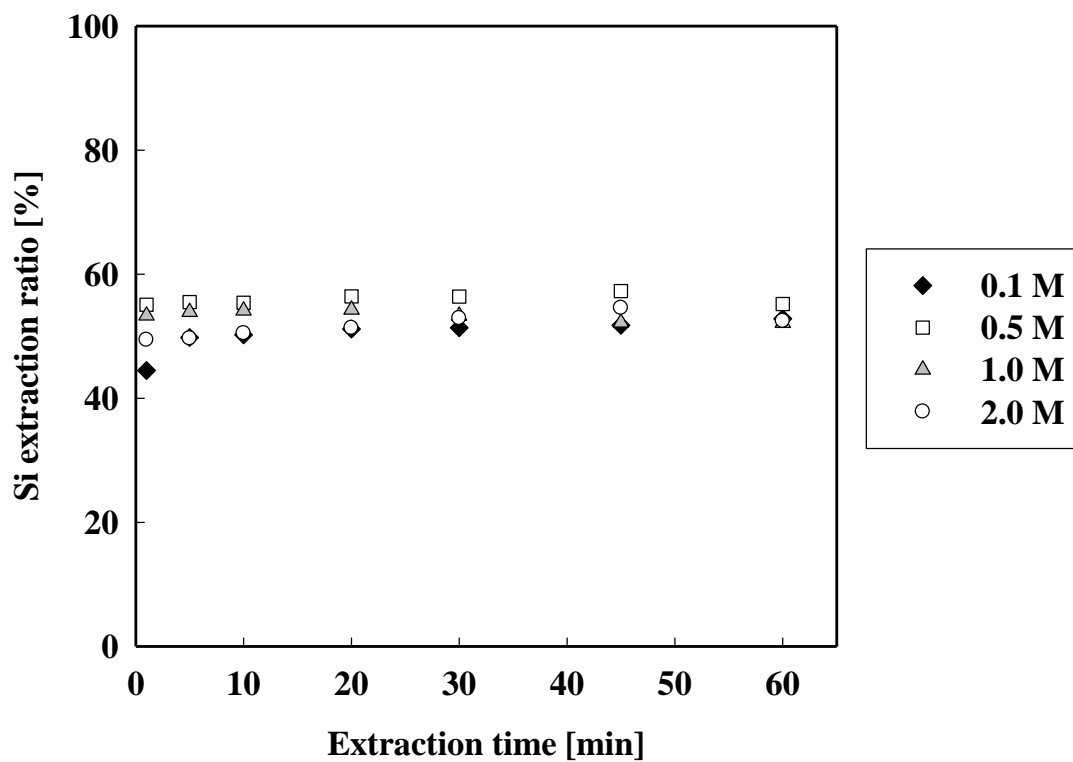


Fig.2-2 廃コンクリート Si 抽出量経時変化

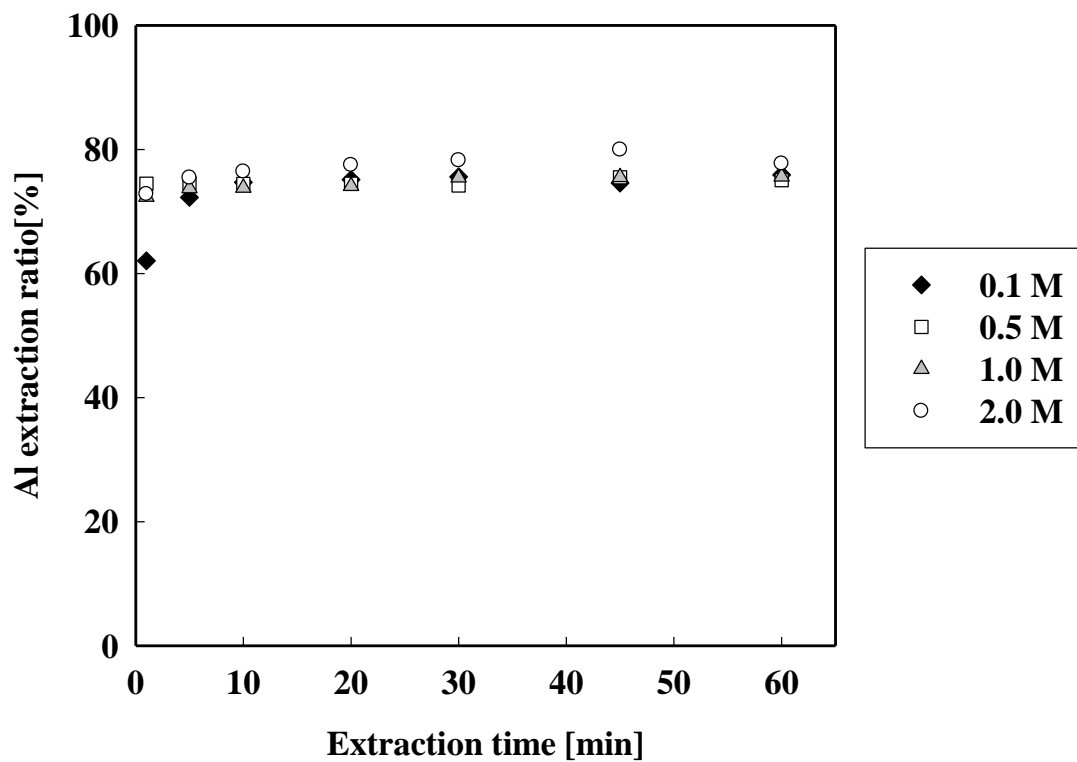


Fig.2-4 廃コンクリート Al 抽出量経時変化

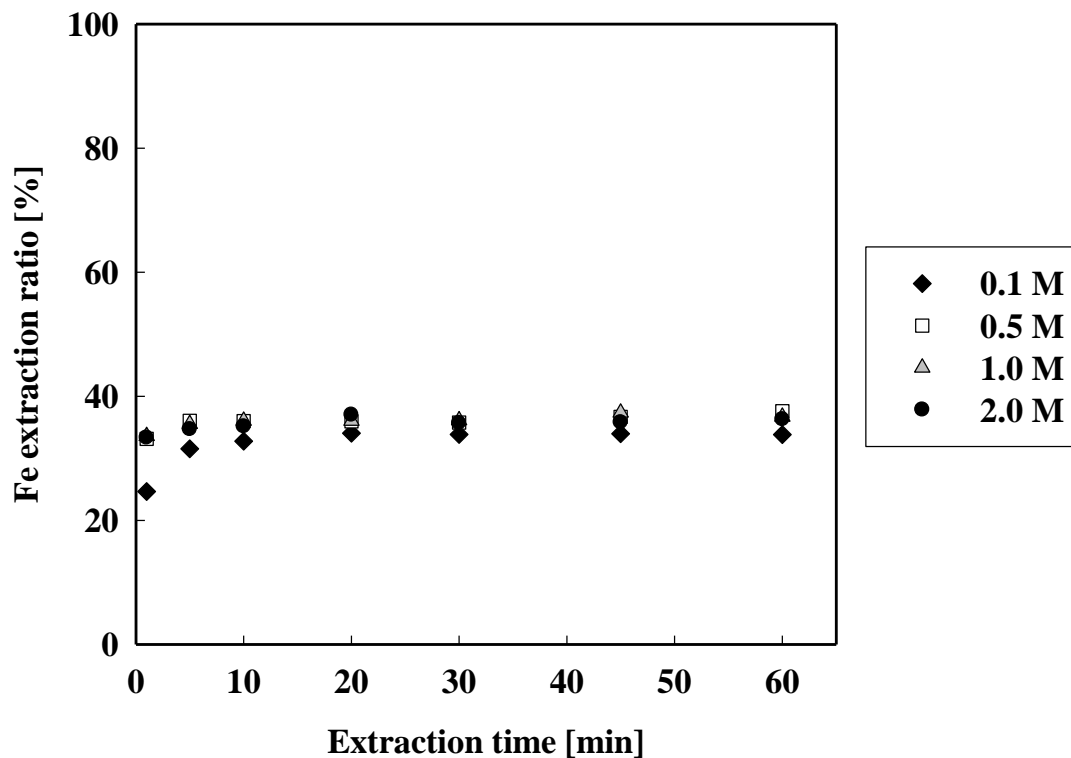


Fig.2-3 廃コンクリート Fe 抽出量経時変化

【ワラストナイト】

硝酸濃度 0.1 M の条件下における抽出開始 60 分後の Ca 抽出率は約 12%であった。廃コンクリートを用いた場合、硝酸濃度 0.1 M の条件下でも、10 分後の Ca 抽出率は約 80%だったが、ワラストナイトでは 1%であった。酸濃度を増加させた場合、抽出速度は増加し、60 分後の Ca 抽出率は約 100%であった。Ca, Si 抽出量は、廃コンクリートと比較して多かったが、Fe, Al は抽出されなかった。これはワラストナイトの Ca, Si 含有量が廃コンクリートと比較して多く、ワラストナイトの Fe, Al 含有量が少ないことによると考えられる。ワラストナイトから Ca を抽出する場合、0.5 M 以上の濃度での抽出が有効だと考えられる。

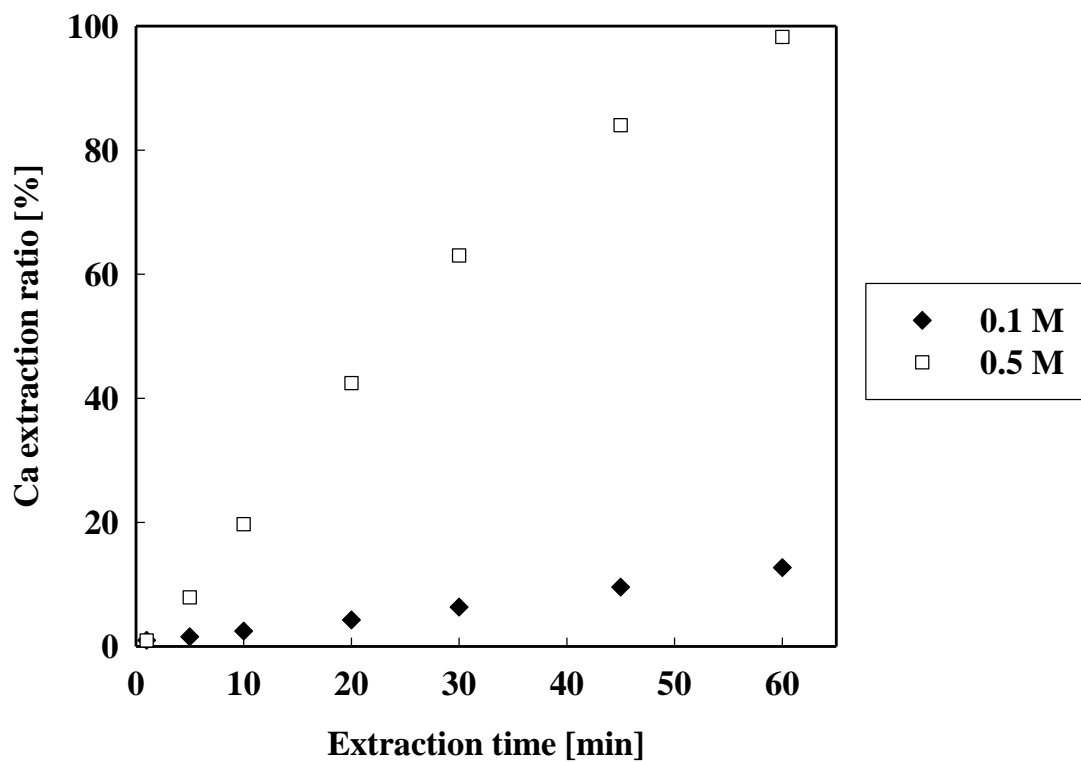


Fig.2-5 ワラストナイト Ca 抽出量経時変化

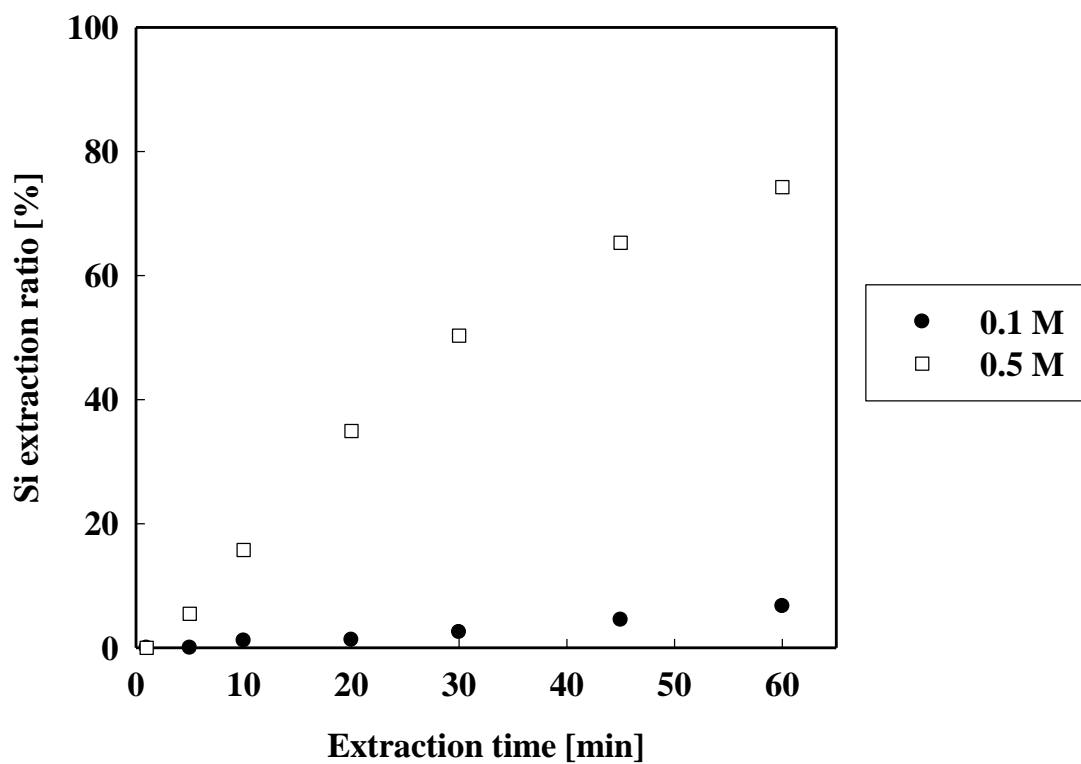


Fig.2-6 ワラストナイト Si 抽出量経時変化

### 【カンラン石】

硝酸濃度0.1 Mの条件下における抽出開始60分後のマグネシウム抽出率は約4%であった。酸濃度を増加させた場合でも抽出速度には顕著な増加傾向は見られず、60分後のマグネシウム抽出率は約12%であった。ケイ素、アルミニウム、鉄抽出率は、マグネシウム抽出率と比較してさらに低かった。これらはワラストナイト、廃コンクリートのカルシウム抽出率と比較して少なく、今回設定した硝酸濃度範囲では、カンラン石をマグネシウム源として利用することは困難であると考えられる。

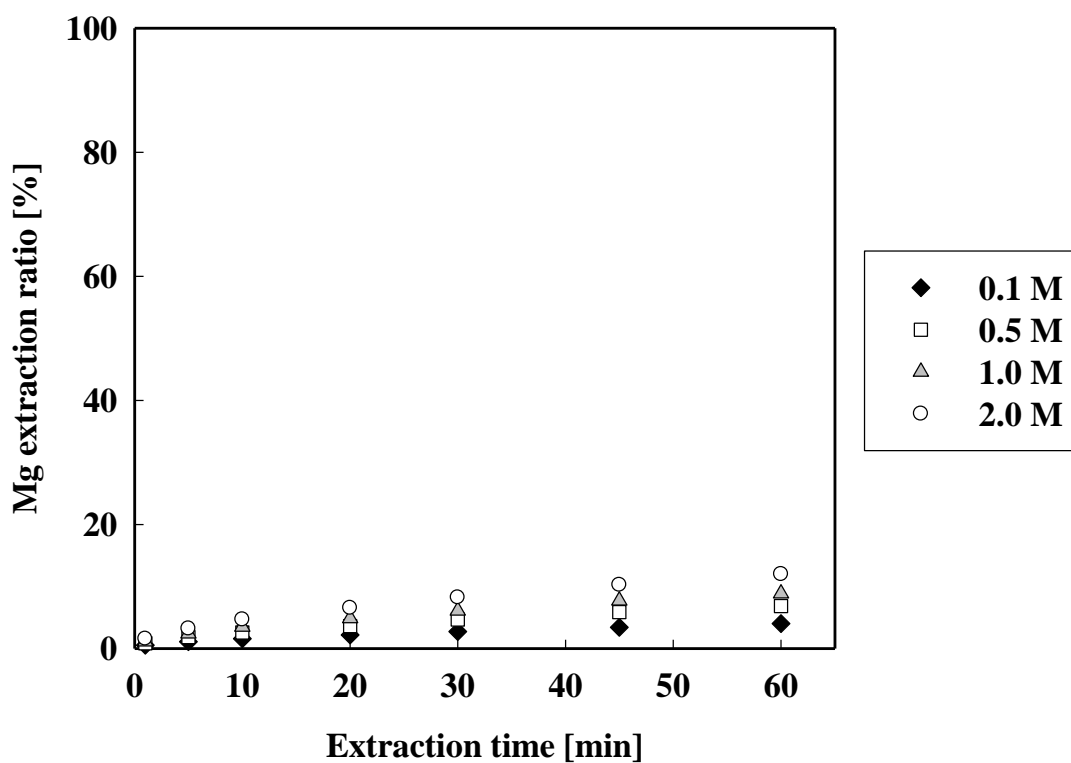


Fig.2-7 カンラン石 Mg 抽出量経時変化

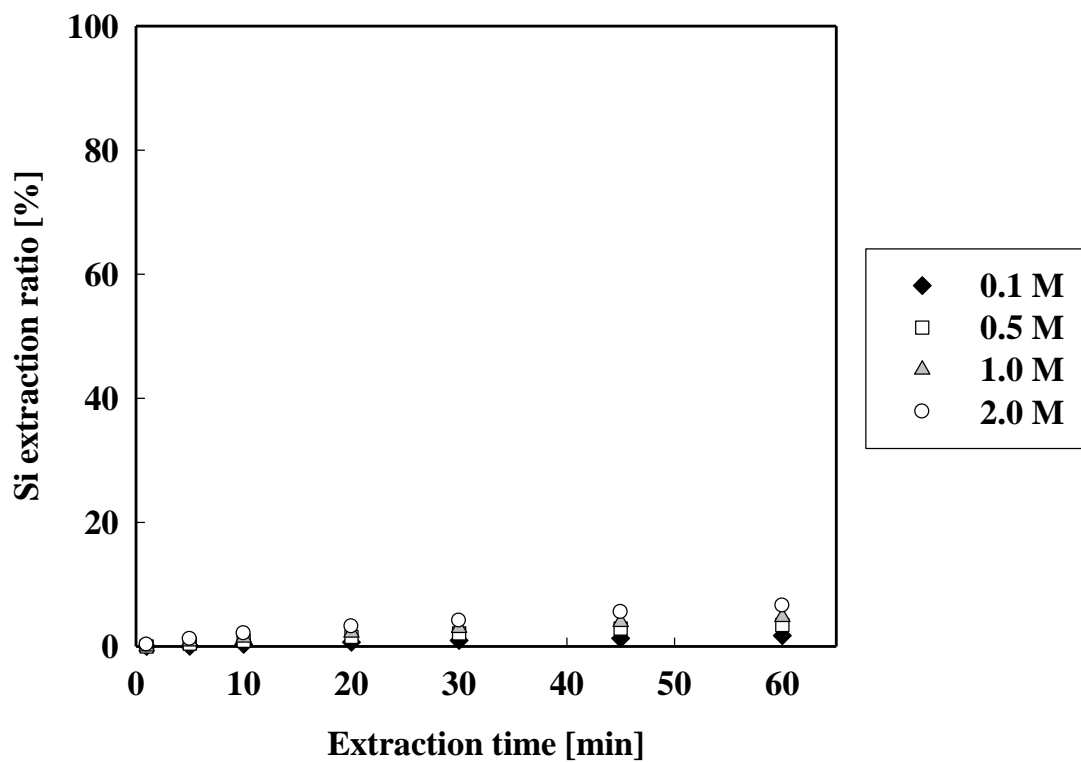


Fig.2-8 カンラン石 Si 抽出量経時変化

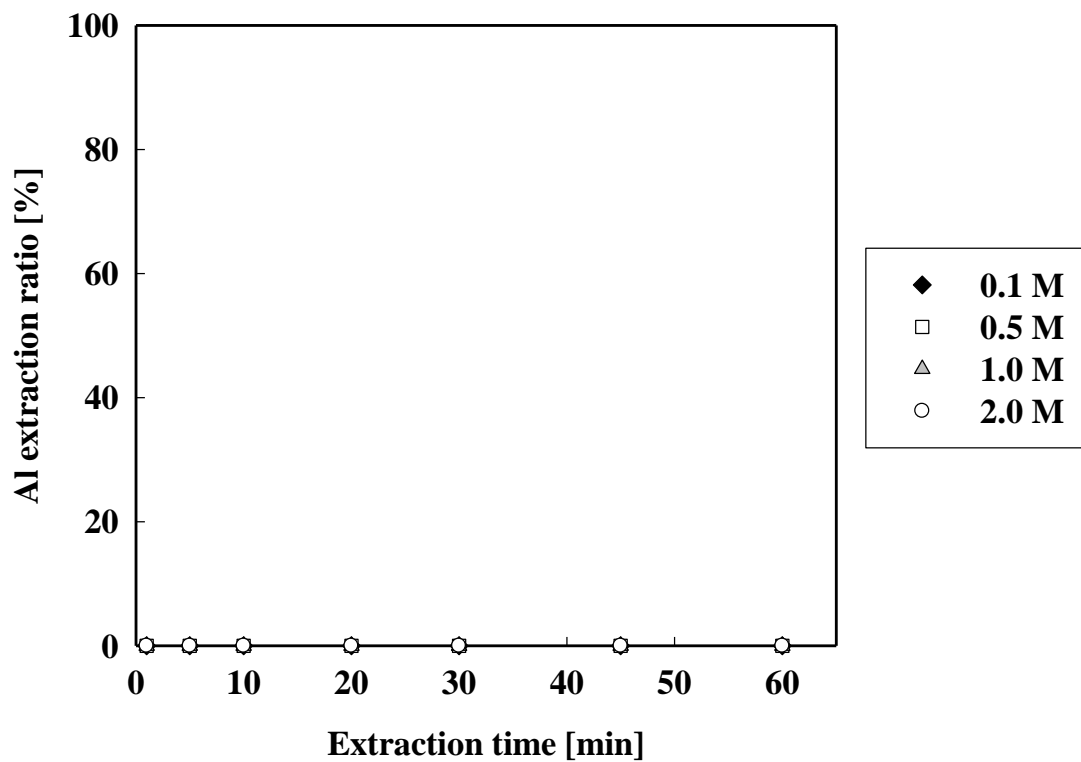


Fig.2-9 カンラン石 Al 抽出量経時変化

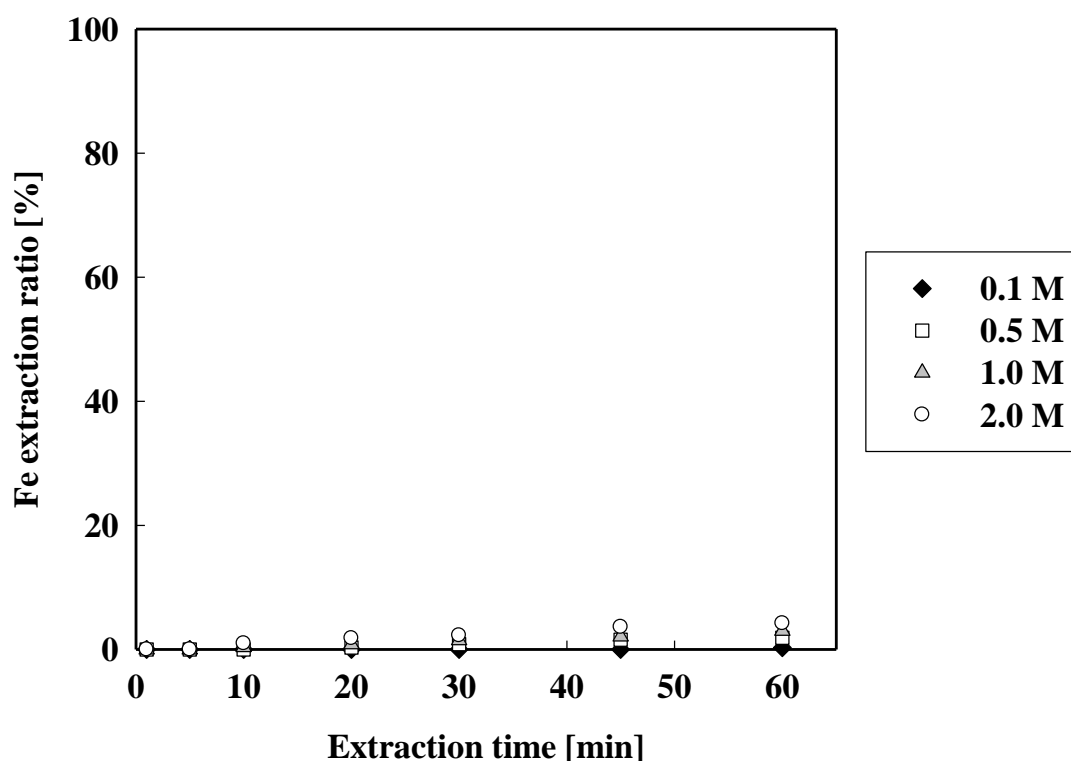


Fig.2-10 カンラン石 Fe 抽出量経時変化

塩基性岩石からのアルカリ土類金属の抽出速度や抽出率は低く、今回設定した硝酸濃度範囲では抽出は困難であった。塩基性岩石と比較して、廃コンクリートのカルシウム抽出率は、低濃度の硝酸を用いた場合でも高く、抽出速度も速かった。これらを考慮し、本プロセスには、カルシウム源として廃コンクリートを用いることとした。

廃コンクリートを用いた場合、0.1~2.0 M 範囲では、カルシウム抽出率に差が見られなかったため、より低濃度の酸を適用できる可能性がある。また、酸過剰の条件下では、再生した硝酸が十分に使用されず炭酸塩析出プロセスで中和されてしまい、エネルギーロスになることが予想されたため、酸濃度と試料中のカルシウム含有量を対応させた条件下における抽出実験を行った。



#### 2-4 実験概要(酸/Ca 含有量=1/2)

廃セメント中カルシウム含有量と硝酸濃度を対応させた条件下(酸/Ca 含有量=1/2)で、抽出実験を行う。この条件下において、酸過剰条件下と同様、カルシウム抽出可能か確認する。

##### ○実験手順

1. 抽出には、0.1 M の硝酸を用いた。廃コンクリート仕込み量は酸濃度と対応させるために 1.66 g(酸/Ca 含有量=1/2)とした。その際温度 25°C, 液量 250 mL に設定した。
2. 反応中に適宜抽出溶液のサンプリングを行い、溶液中の溶存カルシウム、ケイ素、アルミニウム、鉄濃度を ICP-AES 装置を用い測定した。また、60 分後の各元素の抽出量から、抽出率を算出した。また抽出率の算出には、酸濃度依存性試験と同様の計算式を用いた。

#### 2-5 実験結果(酸/Ca 含有量=1/2)

硝酸濃度 0.1 M の条件下における抽出開始約 10 分で、カルシウム抽出率は約 80%であった。また、ケイ素抽出率は抽出開始約 60 分後には約 40%であった。酸濃度と試料中カルシウム含有量を対応させた条件下においても、酸濃度依存性試験と同様のカルシウム抽出率であった。また、酸濃度依存性試験結果と比較して、ケイ素、アルミニウム、鉄濃度抽出率は低かった。

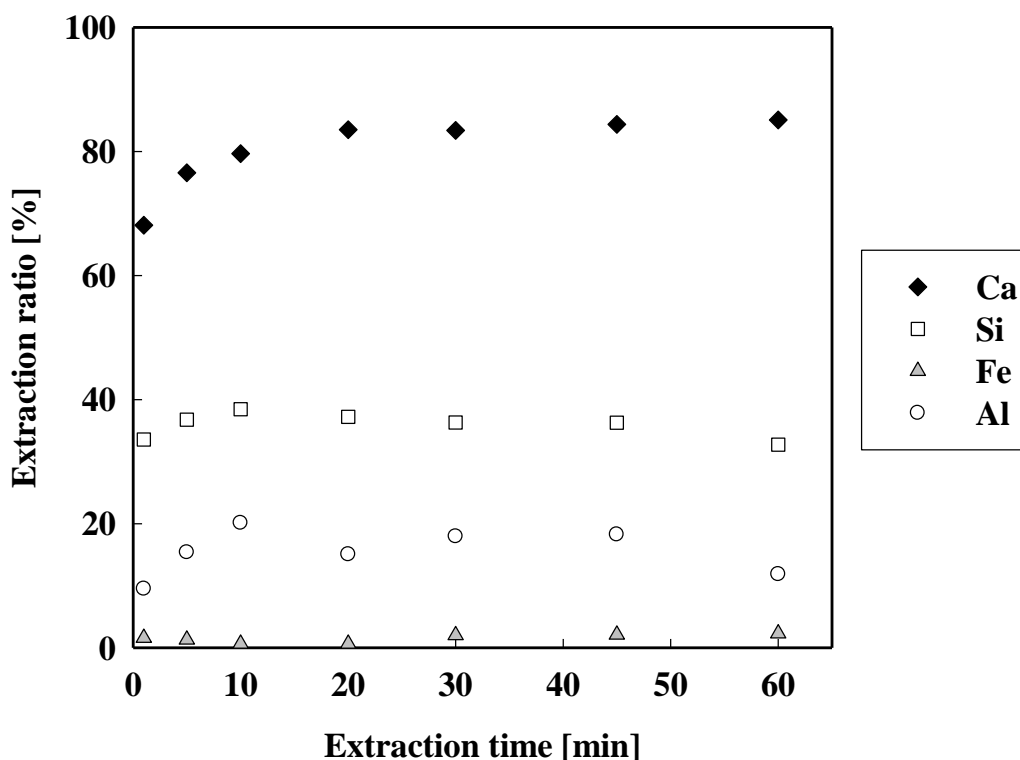


Fig. 4 廃コンクリート Ca 抽出量(試料仕込み量 1.66 g, 25°C, 250 mL)

## 2-6. 結言

本実験条件下ではカルシウムに対して、酸利用率を増加させることが可能だった。カルシウム以外のイオンに関しては、抽出工程以降に不純物となり、プロセス効率に影響を与える可能性があるが、今回の抽出条件では抽出率を低減可能であった。また、より低濃度の硝酸を適用できる可能性も考えられるが、実際に二酸化炭素処理を行う場合に、用いる硝酸の液量が膨大な量となる問題がある。従って、今後の実験では硝酸濃度を 0.1 M として抽出実験を行うこととした。

## 第3章 炭酸塩析出実験

### 3-1 緒言

抽出試験の結果から今後  $\text{HNO}_3$  濃度を 0.1 M として実験を行うこととした。しかし、その後の炭酸塩析出工程にて、炭酸カルシウムの析出が可能か確認する必要がある。また、抽出工程にて抽出されたアルカリ土類金属イオン以外のイオンの挙動を調べる必要がある。そこで、0.1 M  $\text{HNO}_3$  を用いて廃コンクリートから抽出を行い、得られた抽出溶液を用いて炭酸塩析出実験を行った。

### 3-2 実験概要

#### ○実験手順

1. 抽出には 0.1 M の硝酸を用いた。廃コンクリート仕込み量は酸濃度と対応させるために 1.66 g とした ( $\text{Ca}/\text{HNO}_3 = 1/2$ )。その際温度 25°C, 液量 250 mL に設定した。抽出開始 60 分後の抽出溶液のサンプリングを行った。
2. 抽出処理後、抽出溶液(硝酸カルシウム溶液)と抽出残渣を吸引ろ過により分離した。吸引ろ過には、吸引装置としてコンパクトエアステーション(アズワン, CAS-1)、ろ紙はグラスフィルターを用いた。
3. 分離した硝酸カルシウム溶液と同量の 0.05 M 炭酸ナトリウム溶液を混合し、炭酸カルシウムを析出させた。
4. 析出した炭酸カルシウムと硝酸ナトリウム溶液を分離するため、2 と同様の操作により吸引ろ過を行った。
5. 炭酸カルシウム析出前の硝酸カルシウム溶液、析出後の硝酸ナトリウム溶液中の溶存カルシウム、ケイ素、アルミニウム、鉄濃度を ICP-AES 装置を用い測定した。また、析出物に関しては乾燥処理を行った後、X 線回折装置(XRD) にて結晶種同定分析を行った。

#### ○使用した試薬

- ・カルシウム標準液:和光純薬工業
- ・マグネシウム標準液:和光純薬工業
- ・ケイ素標準液:和光純薬工業
- ・アルミニウム標準液:和光純薬工業
- ・鉄標準液:和光純薬工業
- ・硝酸:和光純薬工業、試薬特級(質量分率 69%)
- ・炭酸ナトリウム:和光純薬工業、試薬特級

### 3-3 実験結果

#### 【硝酸カルシウム、硝酸ナトリウム中 Ca, Si, Fe, Al 濃度】

抽出溶液である硝酸カルシウム溶液、析出後の硝酸ナトリウム溶液中の溶存カルシウム、ケイ素、アルミニウム、鉄濃度を測定した。析出前溶液中には、カルシウム、ケイ素、アルミニウムが抽出されており、カルシウム濃度が最も高い値となった。析出後溶液中にはカルシウム、ケイ素が残留しており、アルミニウム、鉄はほとんど含まれていなかった。炭酸カルシウムの析出の前後で、それぞれの濃度が大幅に減少していることが確認できた。カルシウム以外のイオン濃度が減少した原因としては、炭酸塩として析出、炭酸カルシウムの表面への吸着、または pH 変化による溶解度の減少などが考えられる。

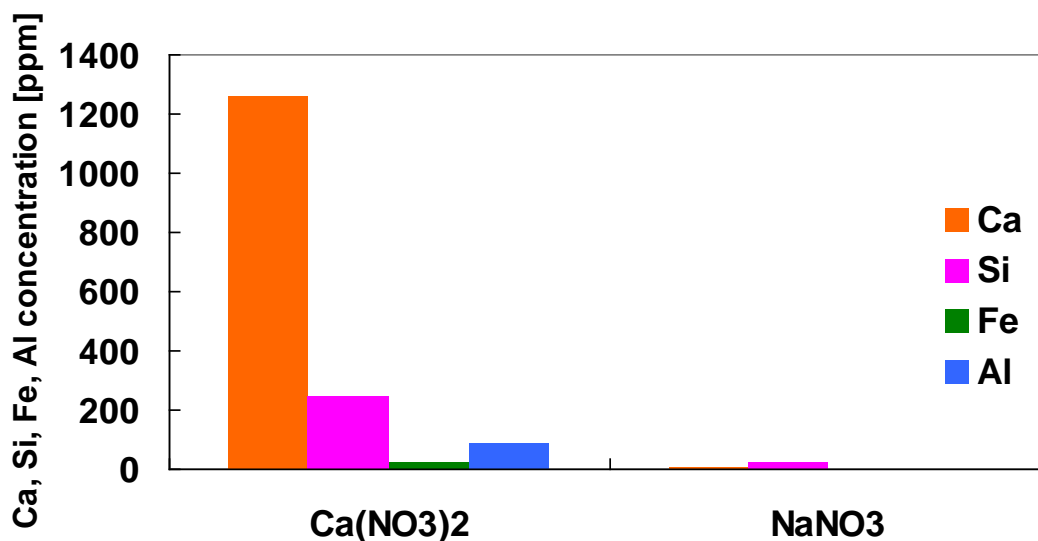


Fig.3-1 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub> 溶液中 Ca, Si, Fe, Al 濃度

### 【固定分析結果】

硝酸カルシウム溶液と炭酸カルシウム溶液を混合して得た析出物を、結晶種同定分析を行った結果、炭酸カルシウム（カルサイト）のピークと一致した。従って、析出物は炭酸カルシウムであることが確認できた。また、炭酸カルシウムの回収量は0.85 gであった。炭酸カルシウム析出量はHNO<sub>3</sub> 1 Lあたり3.04 gであり、投入した廃コンクリートに含まれるカルシウムの78%が二酸化炭素の固定化に利用された。

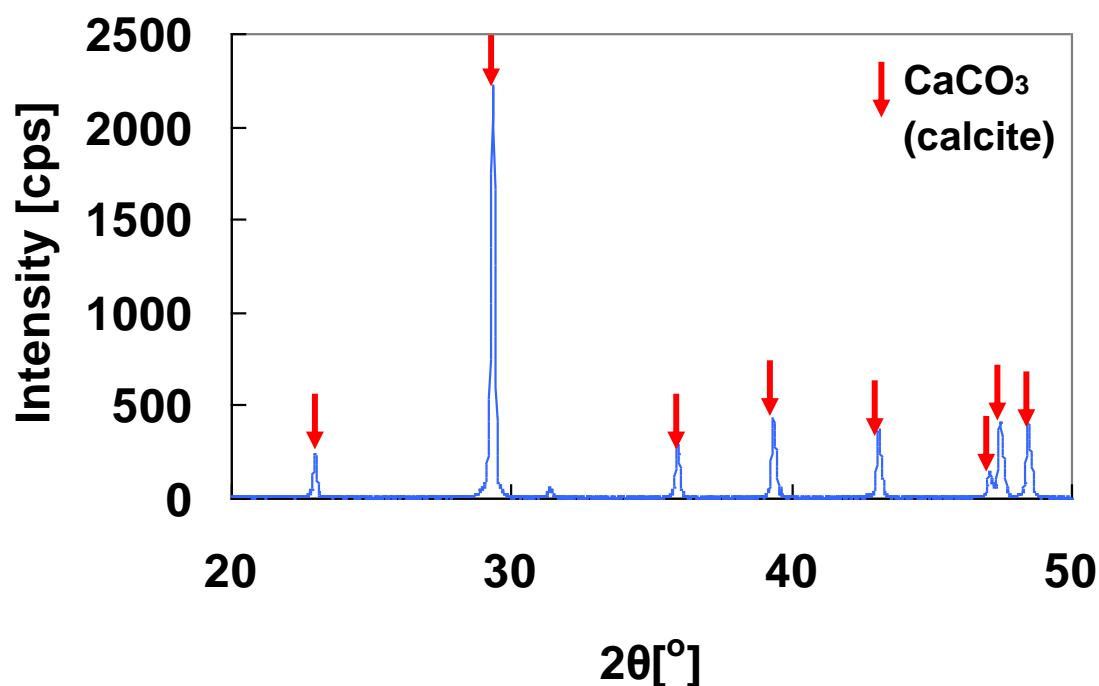


Fig.3-2 XRD 分析結果

### 3-4 結言

0.1 M の硝酸を用いて抽出処理を行った場合(Ca/HNO<sub>3</sub> = 1/2)、抽出溶液に同体積の炭酸ナトリウムを混合することで、炭酸カルシウムが析出していることが確認できた。従って、廃コンクリートより抽出したカルシウムを利用して、二酸化炭素を炭酸カルシウムの形で固定化することが可能であることが確認できた。また、析出後の硝酸ナトリウム中には、抽出工程で抽出されたアルミニウム、鉄は殆ど含まれていないことが確認でき、本工程にて溶液中に含まれる不純物の一部が除去されていることが明らかになった。一方、カルシウム、ケイ素に関しては、大部分が除去されたものの、少量溶液中に残留していることが確認された。従って、その後の工程に影響を与える可能性が考えられる。今後は残留しているカルシウムやケイ素が、硝酸、水酸化ナトリウム再生工程に与える影響について評価する必要があると考えられる。

## 第4章 2室構造による HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生実験

### 4-1 緒言

再生プロセスのエネルギー所要量は、その他の CCS 技術と比較すると、エネルギー所要量の観点から不利である。また、理論エネルギーを比較してもエネルギー所要量は著しく大きい。従って、再生プロセスの運転条件を改善し、エネルギー所要量を低減する必要がある。そこで、改善案として電気透析槽を2室構造にして処理を行うことを検討し、HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生実験を行った。

### 4-2 実験概要

#### 【2室構造(Fig.4-1)】

3室構造と比較して、2室構造の場合は、使用する膜の枚数が減るため、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。

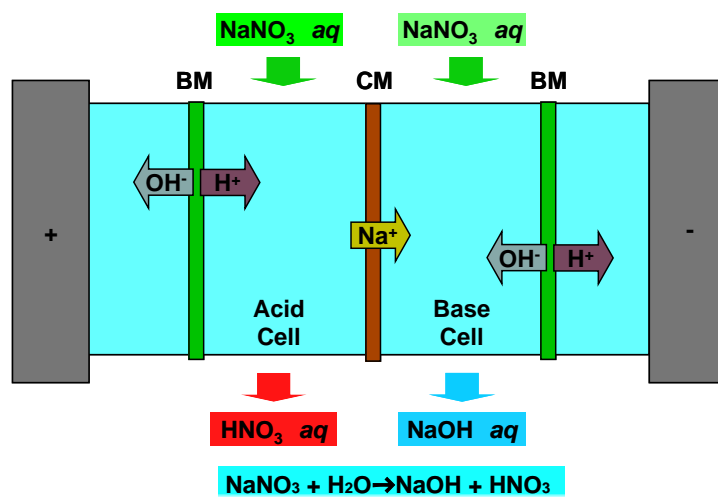


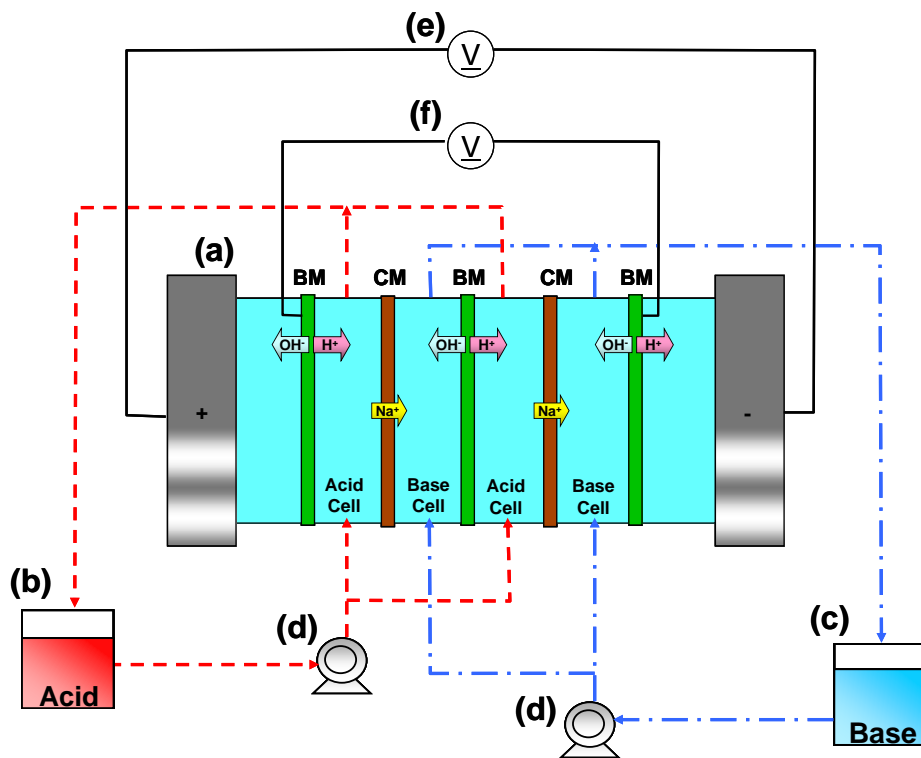
Fig. 4-1. 2室構造によるHNO<sub>3</sub>、NaOH再生メカニズム

#### 【NaNO<sub>3</sub> 濃度】

NaNO<sub>3</sub> 濃度を 0 になるまで処理を行うと、電気抵抗が大きくなり、エネルギー所要量が増加する。そこで、NaNO<sub>3</sub> が 0.1 M 程度残るように処理時間を設定し、HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生実験を行った。実験条件を Table4-1 に示す。また、実験装置概要を以下に示す。

Table 4-1 実験条件

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| Current value                 | 1.0 A   |
| Number of the unit cell pairs | 5   |
| Acid, Base cell               | 0.5 mol/L NaNO <sub>3</sub> (500 mL)            |
| Electrode solution            | 0.1 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 L) |
| Treatment time                | 80 min  |



BM:バイポーラー膜 CM:陽イオン交換膜  
 (a)電気透析槽, (b)濃縮室液タンク(Acid),  
 (c)濃縮室液タンク(Base) (d)送液ポンプ,  
 (e)電圧計 (槽全体),(f)電圧計(透析セル部分)

Fig.4-2 実験装置概略図

○実験手順

1. 硝酸、水酸化ナトリウムより調整した 0.5M  $\text{NaNO}_3$  溶液を 500 mL ずつ酸濃縮室(Acid Cell)、アルカリ濃縮室(Base Cell)に供給した。
2. 直流電源装置から、電力供給を行った。その際、一定電圧となるように設定した。
3. 処理開始 10 分後までは、1 分ごとに pH、電流値を測定した。その後は 5 分ごとに測定を行った。
4. 電圧値が、供給した  $\text{NaNO}_3$  濃度が目的濃度となるまで処理を行い(約 80 分間)、その後電源装置を停止した。

○測定方法

- ・pH:pH メーター(HORIBA, D-50)を用いて、硝酸濃縮室(Acid Cell)、水酸化ナトリウム濃縮室(Base Cell)の経時変化を測定した。
- ・電圧値:電圧ロガー(HIOKI, 3635-04)を用いて、全電圧、膜間電圧を測定した。
- ・電流値:直流電源装置(松定プレシジョン)を用い、測定した。

#### 4-3 実験結果

##### 【pH 経時変化】

pH は 30 分間の再生処理で、Acid Cell で 0.96、Base Cell で 12.75 となった。これらの結果から、2 室で再生処理を行った場合でも、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。

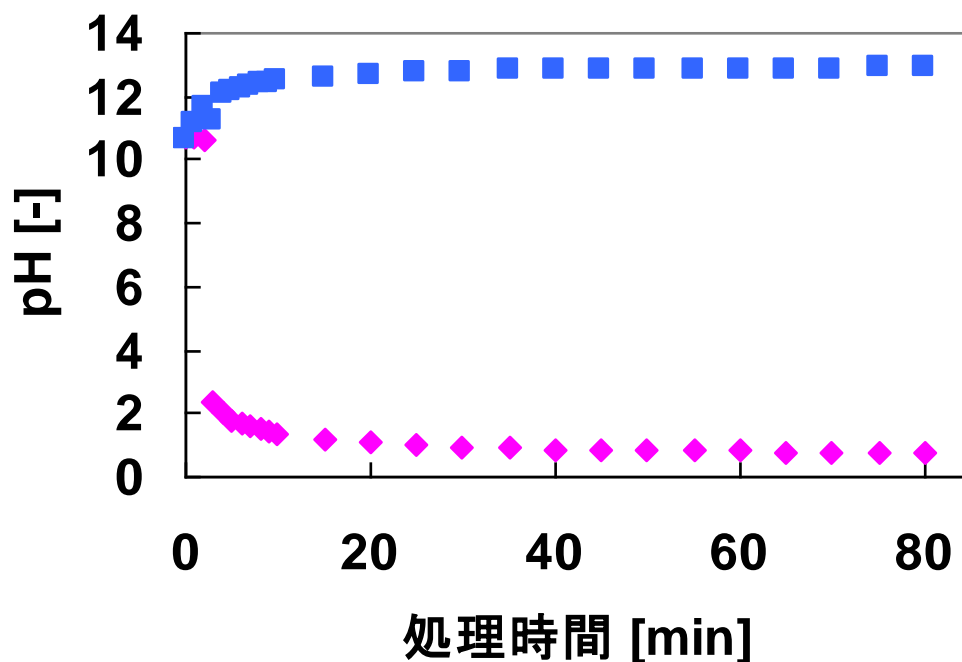


Fig.4-3 pH 経時変化、電流値 1.0 A, 搭載セル数 5, 濃縮室(酸、アルカリ) 0.5 mol/L NaNO<sub>3</sub> (500 mL), 電極室 0.1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 L), 処理時間 40 min.

##### 【HNO<sub>3</sub>, NaOH 再生量, エネルギー所要量】

約 30 分間の処理で、HNO<sub>3</sub>、NaOH 再生量は 0.11 M となった。また、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、CO<sub>2</sub> 固定化のエネルギー所要量は 4.17 kWh/kgCO<sub>2</sub> であり、3 室構造と比較して、0.1 M 再生時のエネルギー所要量は低減可能であった。

##### 【エネルギー所要量低減の可能性】

今回の実験では、電極間にFig.4-5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。そこで、二酸化炭素固定化についても、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/kgCO<sub>2</sub>の値を得た。



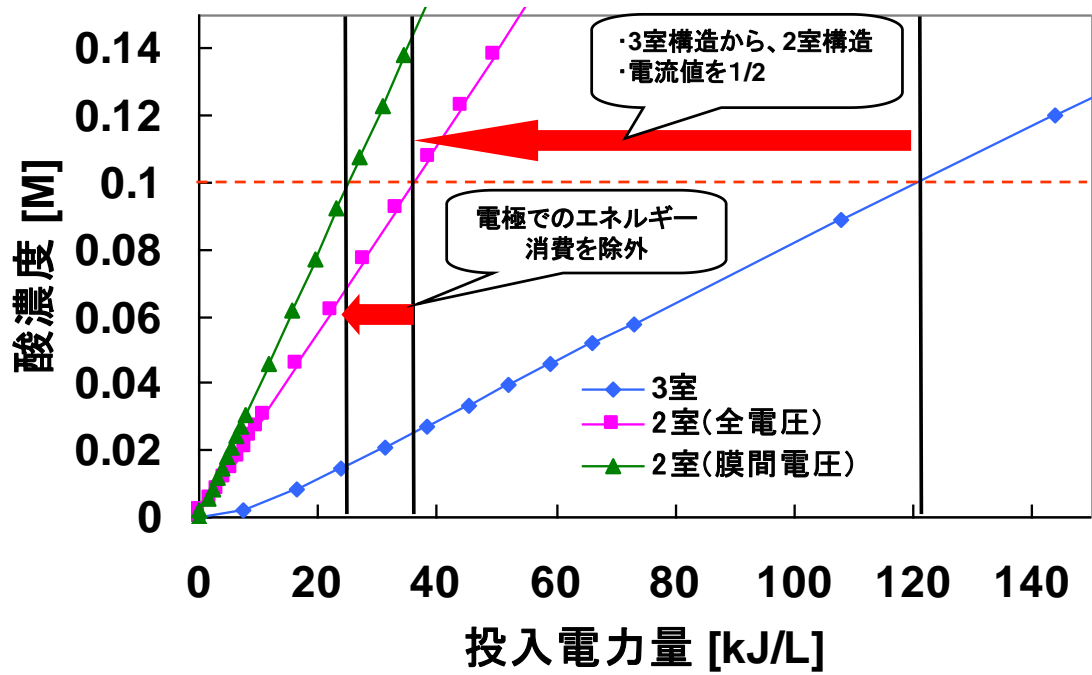


Fig.4-4 エネルギー所要量の比較

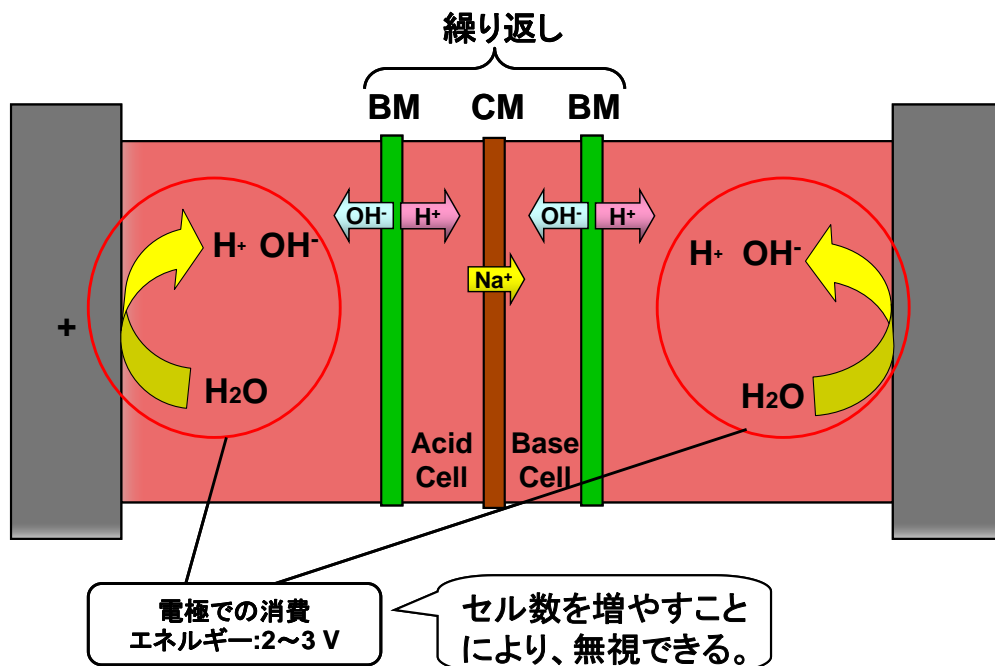


Fig.4-5 電極によるエネルギー消費

#### 4-4 結言

2室構造の電気透析槽に硝酸ナトリウム溶液を供給しても、硝酸、水酸化ナトリウムを再生可能であった。また、2室構造を採用することで、硝酸、水酸化ナトリウム再生に必要なエネルギー量を低減可能であった。また、更なる運転条件の改善策として、セル数を増加させることにより、電極でのエネルギー消費を低減させることが考えられる。

問題点としては2室構造によりエネルギー所要量を低減することが期待できるが、3室構造と比較して、再生する硝酸と水酸化ナトリウムの純度が低くなることが考えられた。今回は、イオン交換膜として陽イオン交換膜を用いたため、水酸化ナトリウム中に硝酸イオンが共存していた。一方、イオン交換膜として陰イオン交換膜を用いた場合は、硝酸中にナトリウムイオンが共存すると考えられる。従って、これらのイオンが、抽出工程及び二酸化炭素吸収工程に影響を与える可能性があり、今後検討する必要があると考えられる。

## 第5章 プロセス評価

### 5-1 緒言

これまで行ってきた実験結果より、プロセス評価を行った。また、対象ガスの二酸化炭素濃度、電力供給手段、カーボンクレジット、抽出残渣や炭酸カルシウムの扱いによって、二酸化炭素固定化コストは変動すると考えられる。そのため、これらを考慮したいくつかのシナリオを提案し、プロセス評価を行った。

### 5-2 ベースモデルの検討

#### 【ベースモデルの作成】

プロセス評価に先立ち、ベースモデルを作成した。モデルはシンプルなものとし、1. 廃コンクリート、2.二酸化炭素、3.エネルギー、4.抽出残渣、5.炭酸カルシウムのマテリアルフローを考慮した。

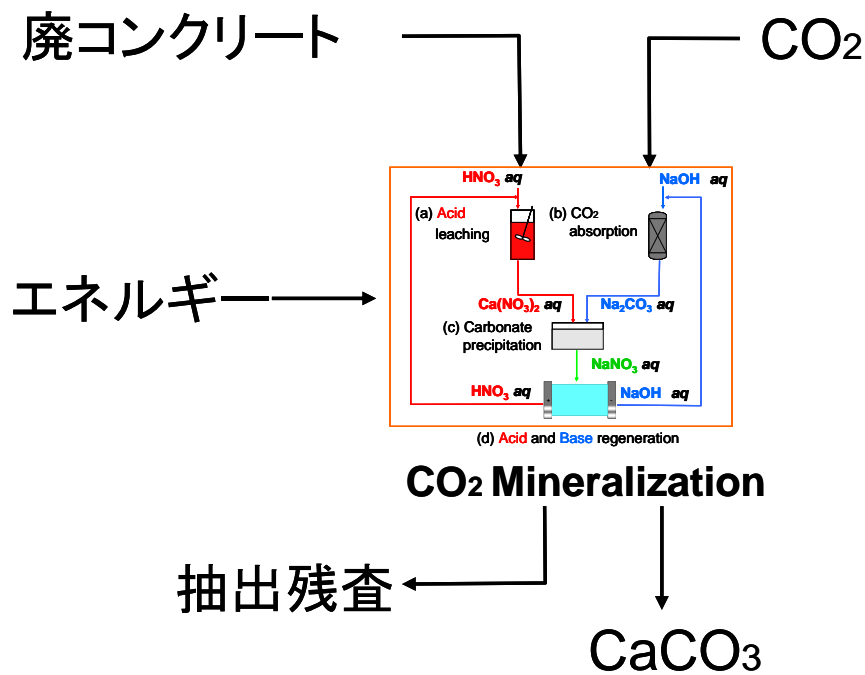


Fig.5-1 プロセス評価(ベースモデル)

#### 【二酸化炭素固定化コストに影響を与える要因】

本プロセスにより二酸化炭素を固定化する場合に影響を与える要因について検討した。検討項目としては、1.二酸化炭素濃度、2.エネルギー供給手段、3.カーボンクレジット、4.廃コンクリート処理費用、5.抽出残渣、炭酸カルシウム処理費用について検討した。

○ 二酸化炭素濃度

対象とする二酸化炭素が異なる場合、二酸化炭素吸収工程に供給する二酸化炭素の濃度が異なると考えられる。大気中の二酸化炭素といった濃度が希薄な二酸化炭素を対象とする場合、二酸化炭素吸収プロセスにおいて、大量の空気を取り込む必要がある。一方、二酸化炭素濃度が高い排ガス中二酸化炭素を対象とする場合は、大気中二酸化炭素の場合と比較して、ガス取り込み量が減少すると考えられる。本プロセスでは、二酸化炭素吸収工程に二酸化炭素吸収塔とブロワーを用いることを想定しているため、ガス取り込み量が増加する場合、プロセス運転コストが増加すると考えられる。

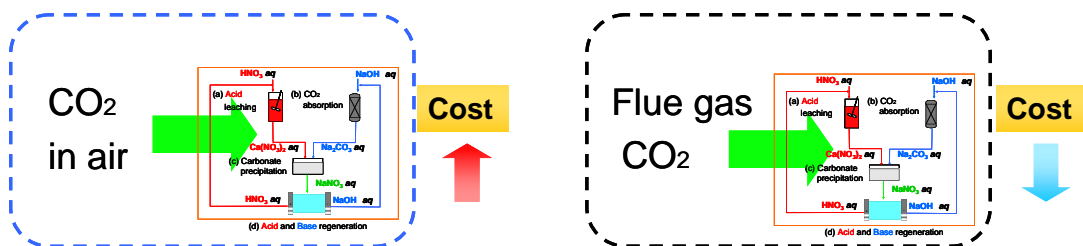


Fig.5-2 二酸化炭素濃度による影響

○ エネルギー供給手段

本プロセスに適用するエネルギー供給手段として、再生可能エネルギーと化石燃料エネルギーを想定する。再生可能エネルギーを用いる場合、化石燃料エネルギーと比較して高価であるため、プロセス運転コストが増加する。一方、化石燃料エネルギーを用いる場合は、価格が安価であるためプロセス運転コストが低減すると考えられる。しかしこの場合、エネルギー供給の際に発生する二酸化炭素量を考慮する必要がある。すなわち、適用するバウンダリーによって、正味の二酸化炭素固定化量が変化すると考えられる。

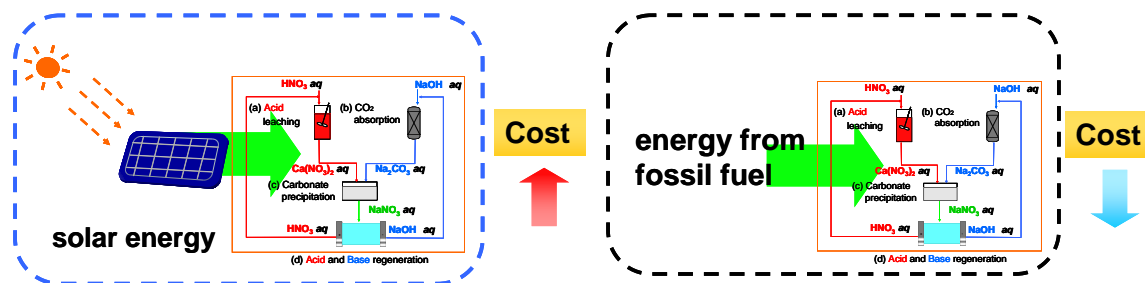


Fig.5-3 エネルギー供給手段による影響

○ カーボンクレジット

プロセス運転に要するエネルギーを低減する以外に、現行の制度を利用することでコストを低減することが可能である。その代表的な制度として、カーボンクレジットがある。これは一定量の二酸化炭素を削減した場合に、その削減量に応じた金額が総コストから低減可能なものである。本制度を適用することで、プロセス運転コストから、二酸化炭素削減量に応じたコストを低減することが可能であると考えられる。

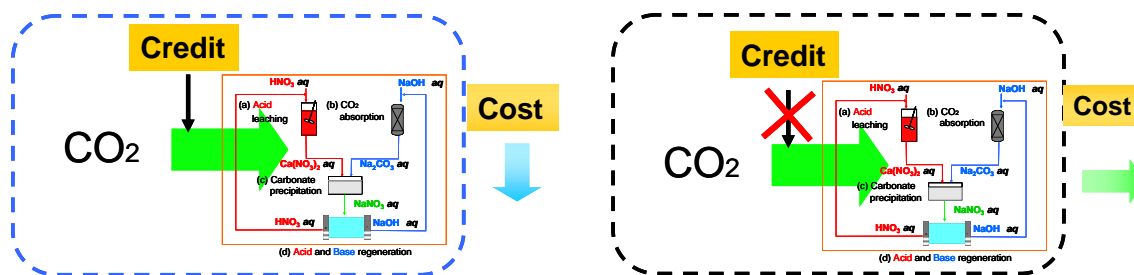


Fig.5-4 カーボンクレジット適用による影響

○ 廃コンクリート処理費用、抽出残渣、炭酸カルシウム処理費用

アルカリ土類金属源として用いる廃コンクリートは、廃棄物として処理する際に、処理費用が発生する。一方、二酸化炭素固定化後に、本プロセスから排出される抽出残渣と炭酸カルシウムを廃棄物として処理する場合も同様に、処理費用が発生する。従って、これらに処理費用が発生する場合は、プロセス運転コストが増加すると考えられる。しかし、本プロセスでは、廃コンクリートを廃棄物として処理せず、カルシウム源として有効利用するため、処理費用が発生しない場合も考えられる。また、抽出残渣、炭酸カルシウムに関しても、これらを再び有効利用することが出来れば、処理費用は発生しないと考えられる。抽出残渣の利用可能性としては、その主成分であるケイ素がアモルファスケイ素である場合、ケイ素資源としての利用が可能であると考えられる。一方、炭酸カルシウムの利用可能性としては、セメント原料としての利用が考えられる。本プロセスから排出される炭酸カルシウムには、抽出工程で抽出されるカルシウム以外のイオンも不純物として含まれていると考えられるが、セメント原料として利用する場合には、高純度のものは要求されない。また、抽出処理を工夫することで炭酸カルシウムの純度を上げることが出来れば、炭酸カルシウムとして売却することによるコスト低減も考えられる。

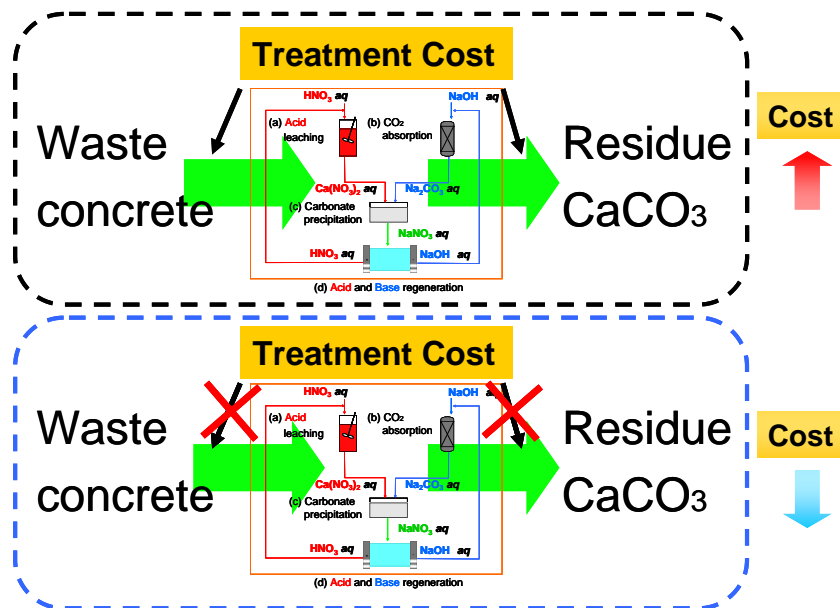


Fig.5-5 廃コンクリート、抽出残渣、炭酸カルシウム処理費用による影響

#### ○マテリアルフローの検討

本プロセスを用いて実際に 1t の二酸化炭素を 1 時間で固定化する際のマテリアルフローについて検討した。まず 1t の二酸化炭素を固定化する場合における、廃コンクリートの必要量を求める。廃コンクリートのカルシウム含有量を考慮すると、二酸化炭素を 1t 固定化する場合、3.63 t/h の廃コンクリートが必要となる。抽出試験の結果から、廃コンクリートからのカルシウム抽出率を 80% とすると、4.54 t/h の廃コンクリートが必要となる。

次に、廃コンクリートからカルシウムの抽出を行うための硝酸の必要量を求める。硝酸と廃コンクリート投入量の比から、カルシウム抽出率を 80% とし、4.54 t/h の廃コンクリートを処理するためには、7.57 m<sup>3</sup>/min の 0.1 M 硝酸が必要となる。また、抽出処理を 10 分間行うと仮定すると、必要となる抽出工程の攪拌層の大きさは 75.7 m<sup>3</sup> となる。また、カルシウムのみ抽出が起こると仮定する場合、その際に発生する抽出残渣は、3.63 t/h となる。

次に、硝酸必要量から炭酸カルシウム析出量を求める。炭酸塩析出実験結果から、硝酸 1 L あたり 3.04 g の炭酸カルシウムが発生する。従って、硝酸供給量から炭酸塩析出量は 1.38 t/h となる。

また、工程における電気透析槽の装置サイズは、抽出工程への 0.1 M 硝酸供給量から決定される。膜間距離はスケールアップした際にも、再生実験で用いた電気透析槽と変化しないため 1mm と仮定すると、電気透析槽の装置サイズは 100 m<sup>3</sup> となる。また、その際のエネルギー所要量は、再生実験結果から、2.93 MWh/t-CO<sub>2</sub> となる。

### 5-3 本プロセスの適用先の検討

本プロセスの適用先として、対象とする二酸化炭素により 2 つの適用例を検討した。すなわち、大量二酸化炭素発生源からの高濃度二酸化炭素の回収、固定化を想定した大規模な炭酸塩固定化プロセス、大気中の低濃度二酸化炭素を対象とした自立型二酸化炭素固定化装置である。

#### 【高濃度二酸化炭素の固定化プロセスの提案】

大量二酸化炭素発生源として、セメント業や鉄鋼業から排出される二酸化炭素を対象とする高濃度二酸化炭素固定化プロセスを提案する。世界中で年間 0.1 Mt 以上の二酸化炭素排出源はセメント業で 1175、鉄鋼業で 269 箇所存在し、排出量の合計は 1578 MtCO<sub>2</sub>/year と推定されているため、二酸化炭素削減ポテンシャルは大きいと考えられる<sup>[1]</sup>。また、セメント業や鉄鋼業では、製造プロセスに伴う二酸化炭素排出が避けられず、二酸化炭素濃度が高濃度であるために、本プロセスが適用できる可能性があると考えられる。また、本プロセスから排出される炭酸カルシウムをセメント原料としての利用が可能であると考えられるため、セメント原料削減による、二酸化炭素排出量の削減が期待できる。

#### 【自立型二酸化炭素固定化装置の提案】

大気中の低濃度二酸化炭素を対象とした自立型二酸化炭素固定化装置を提案する。本プロセスでは酸及びアルカリの再生工程で用いる、電気透析法に要するエネルギーが最も大きいと考えられるため、エネルギー供給手段に化石燃料エネルギーを用いる場合、エネルギー供給による二酸化炭素排出を考慮する必要がある。従って、エネルギー供給に伴う二酸化炭素排出のない、再生可能エネルギーを用いるプロセスを提案する。

具体的には、再生可能エネルギーとしては太陽光発電により得られるエネルギーを採用する。太陽光パネルを用い、直接電気透析槽にエネルギーを供給することで、小規模な二酸化炭素固定化装置を設計できる可能性がある。電気透析槽の運転には、直流電流が必要であり、その点からも太陽光パネルからのエネルギー供給は適用可能である。また、再生可能エネルギーは、電力の需給バランスの関係から、余剰電力が発生してしまうため、そのような電力を利用することで、エネルギーの有効活用と二酸化炭素固定化を同時に実現可能であると考えられる。

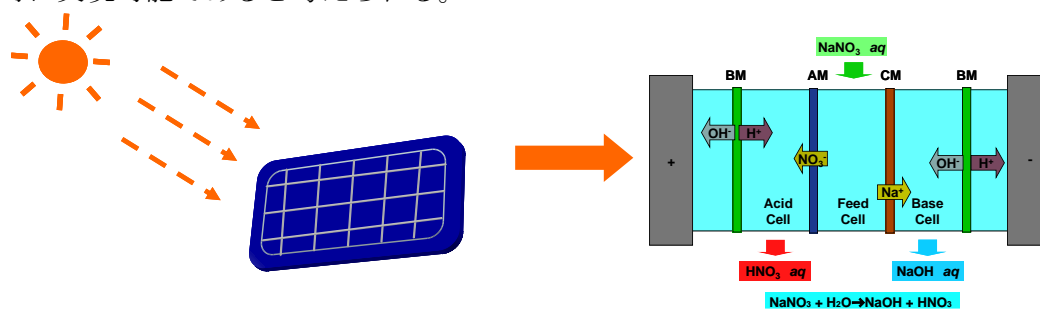


Fig.5-6 自立型二酸化炭素固定化装置概略図



### 【適用場所の検討と NPP(Net Primary Production)との比較】

適用場所としては、陸上及び海上が考えられる。海上に適用する場合、太陽光エネルギーに加えて、海洋から得られる複数の再生可能エネルギー(風力、波力エネルギー等)も利用することが可能となる。

陸上に適用する場合、乾燥地や砂漠地などの塩類集積土壌のような植林が困難である地域から得られる太陽光エネルギーを本プロセスに供給し運転を行うことで、二酸化炭素を固定化可能である。すなわち、植林が困難である地域において、植林に代わる無機かつ人工的な光合成プロセスの実現が可能であると考えられる。

そこで、酸及びアルカリの再生工程に要するエネルギーのみを考慮し、植物の二酸化炭素固定化能である純一次生産(NPP: Net Primary Production)と、本プロセスによる二酸化炭素固定化量の比較を行った。また、太陽光パネルとして変換効率が 17.4 %として計算を行った。純一次生産は、Fig.5-7 に示すように地域差があり、熱帯域や温帯域で多い傾向がある<sup>[2,3]</sup>。今回は、NPP の値が最も大きい熱帯林の値を用いて計算を行った。

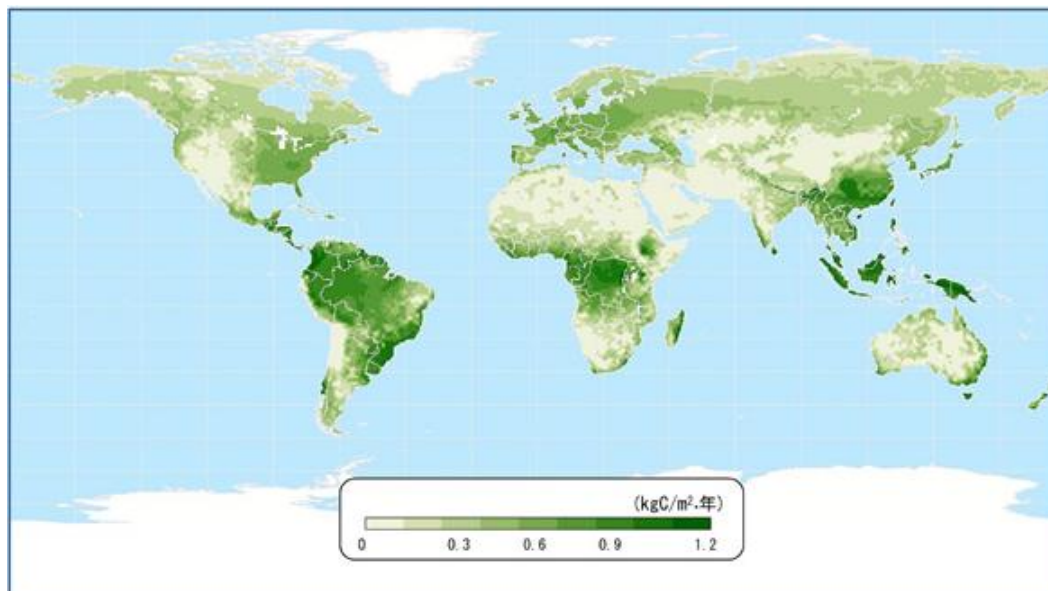


Fig.5-7 純一次生産の分布<sup>[2]</sup>

Table5-1 様々な生物圏における年間純一次生産<sup>[3]</sup>

| 生物圏        | 単位面積当たりNPP<br>(gC/m <sup>2</sup> ・年) | 面積<br>(10 <sup>12</sup> m <sup>2</sup> ) | 生物圏全体のNPP<br>(PgC/年) |
|------------|--------------------------------------|--|----------------------|
| 熱帯林        | 1240                                 | 17.6                                     | 21.9                 |
| 温帯林        | 780                                  | 10.4                                     | 8.1                  |
| 北方林        | 190                                  | 13.7                                     | 2.6                  |
| 熱帯サバンナ及び草地 | 660                                  | 22.5                                     | 14.9                 |
| 温帯草地及び低木地  | 560                                  | 12.5                                     | 7.0                  |
| 砂漠及び半乾燥地   | 80                                   | 45.5                                     | 3.5                  |
| ツンドラ       | 50                                   | 9.5                                      | 0.5                  |
| 農耕地        | 260                                  | 16.0                                     | 4.1                  |
| <b>全体</b>  |                                      | <b>147.7</b>                             | <b>62.6</b>          |



その結果、本プロセスによる二酸化炭素固定化量は、 $240\sim 402\text{ kg-CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{year}$ であった。一方、NPP から算出した植物による二酸化炭素固定化量は  $4.5\text{ kg-CO}_2/\text{m}^2\cdot\text{year}$  であったため、本プロセスによる二酸化炭素固定化能は 50～90 倍有利である結果となった。従って、本プロセスへ十分量カルシウム源を供給することが可能であれば、無機人工光合成プロセスとして実現できる可能性がある。

#### 5-4 結言

これまでの実験結果から、作成したベースモデルによりプロセス評価を行った。また、本プロセスの適用例として、高濃度二酸化炭素を対象とする場合と、低濃度二酸化炭素を対象とする適用例を提案した。また、植物の光合成による二酸化炭素固定化能である純一次生産と、本プロセスの二酸化炭素固定化能を比較した結果、本プロセスの方が有利であることが明らかになった。

### *Reference*

[1] Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, *Cambridge University Press*, 2005

[2]Center for Sustainability and the Global environment (SAGE) at the University of Wisconsin-Madison

[3]IPCC Climate Change 2001 The Scientific Basis

## 第6章 結論

### 6-1 結論

本研究では、提案した新規な炭酸塩固定化プロセスの実現可能性を評価した。

- ・実験に先立ち、二酸化炭素固定化の対象として用いる塩基性岩石、塩基性廃棄物のキャラクターゼーションを行った(第1部第1章)。
- ・炭酸塩析出工程で回収した  $\text{NaNO}_3$  溶液から、電気透析法により  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$  の再生が可能であった(第2部第1章)。
- ・抽出工程において  $\text{Ca}$  以外には、 $\text{Si}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Fe}$  等のイオンが抽出されたことを確認した。また、塩基性岩石の  $\text{Ca}$ 、 $\text{Mg}$  抽出速度や抽出率は低く、本プロセスでは  $\text{Ca}$  源として廃コンクリートを用いることとし、プロセスに用いる硝酸濃度を  $0.1 \text{ M}$  とした(第2部第2章)。
- ・炭酸塩析出工程においては、抽出工程で  $0.1 \text{ M}$  硝酸を用いて抽出処理を行い、得られた硝酸カルシウム溶液と炭酸ナトリウム溶液を混合することにより、二酸化炭素を炭酸カルシウム(カルサイト)の形で固定化することが可能であることを確認した(第2部第3章)。
- ・ $\text{HNO}_3$ 、 $\text{NaOH}$  再生プロセスの省エネルギー化の手段として、電気透析槽の構造を2室にすることが有効であることを確認した(第2部第4章)。
- ・本プロセスの適用例として、高濃度二酸化炭素を対象とする場合と、低濃度二酸化炭素を対象とする適用例を提案した。また、植物の光合成による純一次生産と比較して、有利なプロセスであることを確認した(第2部第5章)。

### 6-2 今後の展望

今後の展望として

- ・酸及びアルカリ再生工程のエネルギー所要量を低減するために、運転プロセスを改善する必要がある。
- ・酸及びアルカリ再生工程において繰り返し再生処理を行い、溶液中の不純物の影響を考慮する必要がある。
- ・電気透析法に要するエネルギーのみではなく、プロセス全体のエネルギー所要量を算出し、プロセス評価を行う必要がある。

## 謝辞

柳沢幸雄教授には、環境問題に対する基本理念や、研究生活の心得、研究テーマの決定に関して、非常に有益なご助言を頂きました。また研究活動以外である就職活動の際も、非常に有益なご助言を頂きました。この場を借りて謝辞を申し上げます。

成蹊大学工学部の山崎章弘教授には、研究方針に関する様々なご助言を頂きました。また、化学工学に関するご助言、学会参加の際には大変お世話になりました。ここに深く感謝致します。

本研究の副査である森口祐一教授には、副査面談を通じて様々なご助言を頂きました。研究テーマに対する視野を広げることが出来ました。ここに深く感謝致します。

野口美由貴特任教授、水越厚史共同研究員、柳田秀隆特任研究員、徳村雅弘特任研究員には、ゼミ後の的確なアドバイスを多く頂きました。また、発表資料作成の際に沢山のご助言を頂き、研究テーマに対する視野を広げることが出来ました。ここに深く感謝致します。

私が修士1年次に在籍していた、東北大学多元物質科学研究所附属サステナブル理工学研究センターの飯塚淳助教授には、研究室を移られた後も、頻繁にご連絡を下さり、投稿論文作成の際に様々なご助言を頂きました。ここに深く感謝致します。

秘書の川名紀子さん、木口千代子さんには、研究活動が円滑に進むように様々な配慮をして頂きました。ここに深く感謝致します。

ICP、XRF、XRD の測定では、東京大学工学部化学・生命系分析実験室の装置を使用させて頂き、栄慎也先生には機器の使用方法に関してアドバイスを頂きました。ここに深く感謝致します。

XRD の測定では、成蹊大学工学部の装置を使用させて頂き、酒井裕香先生には機器の使用方法、結果の解析方法に関してアドバイスを頂きました。ここに深く感謝致します。

コンクリート廃棄物の試料は株式会社立石建設様から提供して頂きました。ここに深く感謝致します。

鉄鋼スラグ試料は株式会社 JFE ミネラル様から提供して頂きました。ここに深く感謝致します。

カンラン石試料は株式会社ハタナカ昭和様から提供して頂きました。ここに深く感謝致します。

研究室の先輩である長澤寛規さんには、理解が困難な事柄でも自分が理解できるまで、丁寧に教えていただきました。また、実験方法、実験結果の解析の際にも多くのアドバイスを頂きました。ここに深く感謝致します。また、研究室の同級生、後輩の方々には、ゼミ発表の際に助言を数多く頂きました。ここに深く感謝致します。

最後に、修士2年間の研究生活を支えて下さった家族、友人に深く感謝致します。

## Appendix

- ・ 化学工学会第 74 年会 (2010 年 3 月, 鹿児島) 発表要旨

「塩基性岩石・塩基性廃棄物を用いた二酸化炭素圧カスイング法による二酸化炭素固定化」

阿部祥信・飯塚淳・山崎章弘・柳沢幸雄

- ・ 投稿論文

「Aqueous Mineral Carbonation of Alkaline Rocks by CO<sub>2</sub> Pressure Swing Method」

Yoshinobu ABE, Hiroki NAGASAWA, Atsushi IIZUKA, Akihiro YAMASAKI, and Yukio YANAGISAWA

- ・ AIChE Annual Meeting (2010 年 11 月, Salt Lake City)発表要旨

「A New Aqueous Mineral Carbonation Process Utilizing Bipolar Membrane Electrodialysis」

Yoshinobu ABE<sup>1</sup>, Hiroki NAGASAWA<sup>1</sup>, Atsushi IIZUKA<sup>2</sup>, Akihiro YAMASAKI<sup>3</sup> and Yukio YANAGISAWA<sup>1</sup>

# 塩基性岩石・塩基性廃棄物を用いた 二酸化炭素圧カスイング法による二酸化炭素固定化

(東大新領域)○(学)阿部祥信・(正)飯塚淳・(成蹊大理工)(正)山崎章弘・(東大新領域)(正)柳沢幸雄

1. 背景 地球温暖化対策として二酸化炭素回収貯留技術が注目されている。その中に、岩石の風化現象を利用し、人工的に反応を促進することで、二酸化炭素を安定な炭酸塩の形で固定化する炭酸塩固定化技術がある。著者らはこれまで、シンプルかつ低コストな反応の促進手法である二酸化炭素圧カスイング法を用いたコンクリート廃棄物への二酸化炭素固定化技術<sup>[1]</sup>について研究を行ってきた。今回は二酸化炭素固定の対象として、カンラン石( $Mg_2SiO_4$ )、ワラストナイト( $CaSiO_3$ )、金雲母、高炉スラグといった塩基性の岩石や廃棄物を検討し、コンクリート廃棄物との比較を行ったので報告する。

2. 二酸化炭素圧カスイング法 本プロセスは、二酸化炭素高圧条件下にて塩基性岩石から  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  を抽出し、その後二酸化炭素低圧下にて炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムを析出させ、二酸化炭素を炭酸塩の形で固定化する方法である。水・二酸化炭素及び塩基性岩石・廃棄物のみを用いるシンプルなプロセスであり、その他に酸等を使用しない。各試料のキャラクタリゼーションを行い、律速段階と考えられる抽出反応について、様々な条件下にて  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  の抽出を行った。抽出条件や各試料で抽出量にどのような差が見られるのか比較を行った。

## 3. 実験方法

3.1 試料のキャラクタリゼーション  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  抽出反応速度は各試料の粒径や元素組成などに大きく依存すると考えられる。エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(Rigaku, ZSXPrimus II)を用い、試料中の各金属元素の含有量を推算した。また、レーザー散乱光粒度分布計(Shimadzu, SALD2100)を用い、各試料の粒度分布測定を行った。

3.2  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  抽出試験 塩基性岩石、塩基性廃棄物から二酸化炭素圧カスイング法にて、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  の抽出試験を行った。 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  溶出挙動の①抽出温度依存性(30, 60, 80°C)、②二酸化炭素供給圧力依存性(1, 2, 3 MPa)、③試料/水仕込み量比依存性(1, 5, 10 g)を測定するため、様々な抽出条件下にて抽出を行った。その際、試料 1 g、二酸化炭素圧力 1 MPa、抽出温度 30°C を基本設定として、それぞれの試験を行った。内容積 500 mL のステンレス製の耐圧攪拌槽(Fig.1)を用い、容器内に所定量(1, 5, 10 g)の試料、イオン交換水(250 mL)で満たした。耐圧攪拌槽を恒温槽に浸漬することで反応温度を調節し、反応溶液の攪拌はモーターを用いて二枚

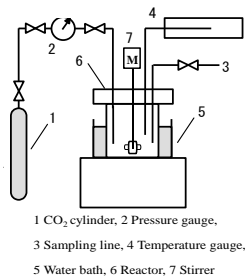


Fig. 1 耐圧攪拌槽装置図

パドル翼で行った。所定の反応時間の後、反応容器内の液相を高圧条件下でろ過しつつサンプリングを行い、抽出溶液中の溶存カルシウム、マグネシウム濃度を ICP-AES(HITACHI, P-4010)装置を用いて測定した。

## 4. 実験結果及び考察

4.1 試料のキャラクタリゼーション 塩基性岩石、塩基性廃棄物のキャラクタリゼーション結果を Table1 に示す。

Table1 塩基性岩石・廃棄物キャラクタリゼーション結果

| 塩基性岩石・廃棄物                                | 元素含有率(wt%) |       |       |       |       |       | 粒度分布( $\mu m$ ) <sup>*</sup> |
|--|------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|
|  | Ca         | Mg    | Si    | Fe    | K     | その他   |                              |
| ワラストナイト( $CaSiO_3$ )                     | 30.2       | 0.05  | 13.99 | 0.65  | 0.01  | 55.1  | 5-100(66.68)                 |
| カンラン石( $Mg_2SiO_4$ )                     | 0.88       | 25.72 | 24.74 | 11.49 | 0.02  | 36.29 | 5-100(66.68)                 |
| 金雲母( $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$ )         | 0.81       | 12.34 | 21.63 | 7.14  | 11.17 | 39.4  | 10-200(124.57)               |
| 廃セメント( $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$ ) | 25.93      | 0.53  | 10.16 | 3.37  | 0.52  | 55.22 | 10-230(188.94)               |
| 高炉水砕スラグ                                  | 28.1       | 2.02  | 9.44  | 0.38  | 0.27  | 53.96 | 0.2-100(0.37)                |
| 高炉除冷スラグ                                  | 27.6       | 1.93  | 9.52  | 0.39  | 0.17  | 54.7  | 0.3-100(0.68)                |

<sup>\*</sup>体積基準の光散乱径。カッコ内はモード径の値。

4.2  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  抽出試験 塩基性岩石を用いた場合は、ワラストナイトの  $Ca^{2+}$  抽出量が一番多かった。しかし、それぞれの抽出率は 1% 程度となり、抽出温度を上昇させた場合のみ数%の増加が見られた。一方、塩基性廃棄物の廃セメントは、塩基性岩石と比較すると  $Ca^{2+}$  抽出量は大幅に上回り、二酸化炭素供給圧力を 3 MPa の条件下において抽出率が 60.5% と一番高い値を示した。また、二酸化炭素供給圧力が 1 MPa の条件下においては、 $Ca^{2+}$  抽出量はほぼ飽和濃度に達していたが、2, 3 MPa の条件化においては飽和濃度には達していなかった。

二酸化炭素圧カスイング法を用いた今回の結果では、抽出温度上昇させた場合は抽出量が増加したが、塩基性岩石から  $Ca^{2+}$  や  $Mg^{2+}$  を十分量抽出することは困難だった。また、この方法により二酸化炭素を固定化する場合、廃セメントは Ca 源として有用であると考えられた。

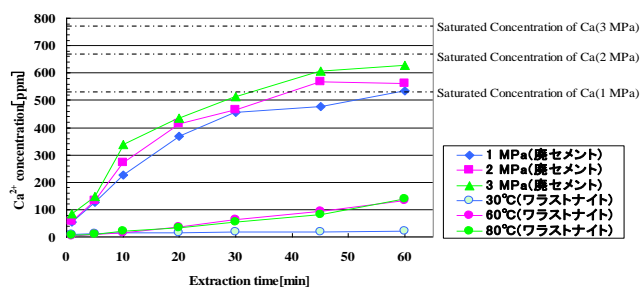


Fig. 2  $Ca^{2+}$  抽出試験結果

## 参考文献

[1] Atsushi Iizuka *et al.*, Development of a New  $CO_2$  Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, **43**, 7880-7887.

\*yoshinobu\_abe@yy.k.u-tokyo.ac.jp

# Aqueous Mineral Carbonation of Alkaline Rocks by CO<sub>2</sub> Pressure Swing Method

Yoshinobu ABE<sup>1</sup>, Hiroki NAGASAWA<sup>1</sup>, Atsushi IIZUKA<sup>2</sup>, Akihiro YAMASAKI<sup>3</sup>, and Yukio YANAGISAWA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environment Systems, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,  
5-1-5 Kashiwanoha Kashiwa, Chiba 277-8563, Japan

<sup>2</sup> Research Center for Sustainable Science and Engineering, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku  
University  
2-1-1, Katahira, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

<sup>3</sup> Department of Materials and Life Science, Faculty of Science and Technology, Seikei University  
3-3-1 Kichijoji-kitamach, Musashino, Tokyo 180-8633, Japan

*Keywords: mineral carbonation, global warming, carbon dioxide, CCS*

## Abstract

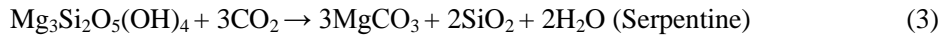
Calcium and magnesium were extracted from alkaline rocks, including wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>), olivine (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), and phlogopite (KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), with high pressure aqueous CO<sub>2</sub> solution to examine the feasibility of CO<sub>2</sub> fixation via carbonation. The calcium ion extraction rate from wollastonite was the highest among the three rock samples studied. The calcium concentration reached about 120 ppm, and about 12 % of the calcium was extracted after 60 min at 353 K with 1.0 MPa CO<sub>2</sub>. The calcium and magnesium extraction ratios from the alkaline rocks were much lower than those from waste concrete powder. The extraction rates increased with increasing temperature, CO<sub>2</sub> pressure, and the solid/liquid ratio. Increasing the extraction time and temperature would be an effective way to promote calcium extraction from wollastonite.

## 1. Introduction

Carbon dioxide capture and storage (CCS) could be used to mitigate global warming. There are three types of CCS, including geological storage, ocean storage, and mineral carbonation<sup>1</sup>. In the mineral carbonation method, carbon dioxide is sequestered in the form of stable calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) or magnesium carbonate (MgCO<sub>3</sub>) by reaction with alkali-earth metal oxides contained in natural rocks or industrial waste. Wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>)<sup>2-5</sup>, olivine (MgSiO<sub>3</sub>)<sup>5-8</sup>, and serpentine (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)<sup>5, 8-15</sup> have been examined as alkaline-earth metal sources for mineral carbonation. Carbonation reactions of these minerals are expressed as follows:







One of the advantages of the mineral carbonation method is its huge mitigation potential because of the very large deposits of these alkaline rocks.<sup>16, 17</sup> For example, the mass of olivine in northern California, United States, has been estimated at about 3000 Gt<sup>18</sup>, and that of Wollastonite at 100 Mt in Mainland China<sup>19</sup>, 50–200 Mt in India<sup>19</sup>, and 7–14 Mt in New York, US<sup>20</sup>.

However, a disadvantage of the method is that the carbonation reaction is slow. The reactions in Eqs. (1)–(3) are similar to natural chemical rock weathering, and under natural conditions they proceed on a geological time scale. Thus, several chemical and physical acceleration methods have been examined, including use of strong acid (e.g. sulfuric acid<sup>11</sup>, hydrochloric acid<sup>11-13, 21</sup>, or nitric acid<sup>13</sup>), or severe reaction conditions (e.g. high temperature and pressure<sup>5, 9, 22</sup>). Kakizawa et al. developed a process using acetic acid to accelerate calcium extraction from wollastonite.<sup>2</sup>

Besides these alkaline rocks, industrial wastes, such as waste cement<sup>23, 24, 25, 26</sup>, steelmaking slag<sup>27-29</sup>, blast furnace slag<sup>30</sup>, red mud<sup>31, 32</sup>, and incinerated ash<sup>33-36</sup>, have also been examined as alkaline-earth-metal sources for mineral carbonation. Kodama et al. developed a mineral carbonation process for steelmaking slag using a pH swing method with the aim of reusing the extraction liquid.<sup>37</sup> Unfortunately, the cost of CO<sub>2</sub> sequestration with these mineral carbonation methods is high compared with other CCS technologies.<sup>38</sup> Thus, it is necessary to develop a new mineral carbonation process with lower power consumption that requires fewer additives.

In our previous papers<sup>23, 24, 25, 26</sup>, we developed an indirect mineral carbonation process for waste cement using a CO<sub>2</sub> pressure swing. The process consisted of two main reactions. First, extraction of calcium ions from waste cement is performed with carbonic acid under pressurized CO<sub>2</sub>. Then carbonate solids are precipitated under lower CO<sub>2</sub> pressure. This process uses only water, CO<sub>2</sub>, and waste cement. We have confirmed that this process is technically and economically feasible. In this paper, we applied this CO<sub>2</sub> pressure swing technique to the natural alkaline rocks wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>), olivine (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), and phlogopite (KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), and compared the results to those obtained with waste concrete.

## 2. Materials and Methods

### 2-1 Materials

Wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>), olivine (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), phlogopite (KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), and waste concrete samples were obtained from different sources (Table 1). The waste concrete sample was a fine powder that was produced as a byproduct in an aggregate recycling plant from waste concrete. The waste concrete sample mainly consisted of hydrated cement, of which the main species were calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) and calcium silicate hydrate (C-S-H, typically 3CaO·2SiO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O).

The elemental composition of the alkaline rocks and waste concrete were analyzed by X-ray fluorescence (Rigaku, Akishima, Japan, ZSX Primus II). The particle size distributions of the samples were measured with a laser-scattering particle size analyzer (Shimadzu, SALD-2100).

### *2-2 Extraction experiments of alkali-earth metal ions*

Mineral extraction experiments were conducted using a batch-type stirring vessel with a 500 mL inner volume and made of Hastelloy<sup>®</sup>, which is a nickel-based alloy. The pressure capacity of this vessel was 5.0 MPa. **Figure 1** shows a schematic drawing of the experimental apparatus. A given mass of alkaline rock or waste concrete was fed into the stirring vessel with ion-exchanged water (250 mL) under atmospheric conditions. Then, pressurized gaseous CO<sub>2</sub> was supplied to the vessel from a CO<sub>2</sub> gas cylinder. The extraction vessel was immersed in a constant-temperature bath, the temperature of which was controlled within  $\pm 1$  K. The CO<sub>2</sub> pressure in the vessel was controlled by a back-pressure-controlling valve installed at the downstream side of the vessel. The reactant mixture was stirred at 700 rpm using a two-blade propeller stirrer. During the extraction experiments, the reactant solution was sampled at given intervals and filtered through a sintered-metal filter of 5  $\mu$ m mesh. The filtered solution was depressurized to atmospheric pressure, and the concentrations of calcium, magnesium and silicon ions were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (P-4010, Hitachi). The effects of variation in the following experimental conditions were investigated: the initial mass of alkaline rocks or waste cement (1.0 g, 5.0, 10 g) in water (250 mL), the CO<sub>2</sub> pressure (1.0, 2.0, 3.0 MPa), and temperature (303, 333, 353 K).

## **3. Results and Discussion**

### *3-1 Characterization of solid samples*

**Table 2** summarizes the elemental compositions and particle size distributions of the alkali rock samples and the waste cement sample. The main component of wollastonite was calcium (29.2 %), followed by silicon (13.5 %). The mass fraction of magnesium in olivine and phlogopite was 25.7 and 12.3 %, respectively. The waste concrete sample was 23.6 % calcium. Other elements were thought to be oxygen in the form of metal oxide in cement, and oxygen and hydrogen in hydrated water. From the elemental analysis, one metric ton of the wollastonite, olivine, phlogopite and waste concrete could be converted to carbonates and sequester 0.32, 0.47, 0.22, and 0.26 metric tons of CO<sub>2</sub>, respectively.

The particles in the wollastonite sample ranged in diameter from 5–100  $\mu$ m with a peak at about 70  $\mu$ m, and the olivine sample was similar. The diameters of the particles in the phlogopite and waste concrete samples ranged from 10–200  $\mu$ m (peak 120  $\mu$ m) and 10–230  $\mu$ m (peak 190  $\mu$ m), respectively.

### 3-2 Calcium and Magnesium ion extraction experiments

#### 3-2-1 Influence of the initial ratio of alkali rocks and waste cement to water

**Figures 2(a)–(h)** show how the concentrations of silicon and calcium or magnesium in the aqueous phase varied with time for different initial masses of the solid samples. It should be noted that the saturated concentrations of calcium and magnesium in Ca-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and Mg-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> under the experimental conditions are 532 ppm and 640 ppm, respectively. For all the solid samples, leaching of alkaline earth metals increased with time. Among the three alkaline rock samples, wollastonite had the highest leaching rate for calcium. For the largest initial mass of wollastonite, the dissolved calcium concentration increased rapidly in the initial stage and then reached about 120 ppm after 60 min of extraction (**Figure 2(a)**). As the initial mass of wollastonite reduced, the extraction rate decreased. When the initial mass of solid sample was increased, so did the concentrations of alkaline earth metals in the aqueous phase. Leaching of silicon was almost negligible for wollastonite. With olivine, the magnesium concentration increased with increasing extraction time and the initial mass of olivine (**Figure 2(b)**). The concentration of magnesium extracted from the largest initial sample of olivine after 60 min was about 60 ppm, which is about half of that the highest calcium concentration for wollastonite. The concentration of silicon extracted from olivine also increased with increasing extraction time, and the concentration was higher than that for wollastonite. For phlogopite (**Figure 2(c)**), the magnesium extraction rate was much lower than that of olivine, and was about 10 ppm after 60 min of extraction. The silicone concentration increased slightly with time. The calcium extraction rate for the waste concrete sample (**Figure 2(d)**) was much higher than the calcium and magnesium extraction rates for the alkaline rock samples. The calcium concentration reached 1100 ppm after 60 min, which was much higher than the equilibrium solubility of calcium ions under the present conditions, which indicates super-saturation occurred.

#### 3-2-2 Influence of the extraction temperature

The calcium or magnesium and silicone concentrations in the aqueous phase for various temperature conditions are shown in **Figures 3(a)–(h)**. It should be noted that the saturated concentrations of calcium and magnesium at the investigated temperatures in Ca-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and Mg-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> are 532 (303 K), 365 (333 K), 294 ppm (353 K) and 640 (303 K), 355 (333 K), 253(353 K) ppm, respectively. The extraction rate of calcium dramatically increased at higher temperatures. The concentration of silicone extracted also increased with increasing temperature. These results indicate that the reaction rate is a function of increasing temperature even though the solubility of carbon dioxide decreases with increasing temperature. The leveling off at 353 K was due to the decrease in the solubility of carbon dioxide. The extraction rates of magnesium and silicone for olivine increased with increasing temperature. However, the extraction rates of magnesium and silicone for phlogopite was almost unaffected by the temperature in the range of this

study. The initial extraction rate of calcium for waste concrete sample increased with increasing temperature. However, the calcium concentration after 60 min of extraction was higher for 303 K than the cases for higher temperature. The influence of the temperature was less remarkable compared with the case for wollastonite. The extraction rate of silicone from waste concrete was scarcely affected by the temperature.

### *3-2-3 Influence of the CO<sub>2</sub> pressure*

The silicone and calcium or magnesium concentrations in the aqueous phase were also investigated at different CO<sub>2</sub> pressures (**Figures 4(a)–(h)**). The saturated concentrations of calcium and magnesium in Ca-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> and Mg-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> under the experimental conditions are 532 (1.0 MPa), 672 (2.0 MPa), 772 ppm (3.0 MPa) and 640 (1.0 MPa), 807(2.0 MPa), 923 ppm (3.0 MPa), respectively. For the wollastonite sample, the calcium extraction rates with 2.0 MPa and 1.0 MPa CO<sub>2</sub> were similar, and that with 3.0 MPa CO<sub>2</sub> was lower. The change in CO<sub>2</sub> pressure did not have a large effect on the extraction rate. Under the same conditions, the extraction of silicone was almost negligible. The alkaline rocks showed similar trends. By contrast, the concentration of calcium extracted from waste concrete increased with increasing CO<sub>2</sub> pressure after 10 min of extraction. However, the initial rate was almost equal at all CO<sub>2</sub> pressures.

### *3-2-4 Comparison of the extraction ratio of calcium and magnesium*

**Figure 5** presents the ratios of the mass of calcium or magnesium extracted after 60 min to that initially contained in the solid samples. The under optimum conditions for extraction, the calcium extraction ratios from wollastonite and waste concrete were about 12 % and 60.5 %, respectively. The magnesium extraction ratios from olivine and phlogopite reached about 1 % and 0.5 %, respectively. The calcium extraction ratio from waste concrete was much higher than the calcium or magnesium extraction ratios from the alkaline rock samples.

This difference in the extraction ratios among the solid samples can be attributed to their crystal structures. The alkaline rocks used in this study contain tetrahedral SiO<sub>4</sub> units,<sup>39, 40</sup> where bonds between silicon and oxygen form a framework. Calcium and magnesium would be included in the framework. As a result, the accessibility of carbonic acid would be reduced, and this would decrease the extraction. The precipitation of silicone oxide on solid particles can reduce the extraction rate, and alkaline rocks with higher silicone contents would have reduced extraction ratios for calcium or magnesium. These factors are consistent with the different calcium and magnesium extraction ratios observed for wollastonite, olivine, and phlogopite. The silicone content in wollastonite is much lower than in the other rocks,<sup>41-43</sup> and it had a higher calcium extraction ratio.

In this study, we extracted alkaline earth metals from alkaline rocks using a CO<sub>2</sub> pressure swing method. Calcium and magnesium were extracted from the rocks, but the maximum extraction

ratio after 1 h of extraction was only 12 %. A low extraction ratio of alkaline earth metal will make this an expensive CO<sub>2</sub> sequestration method. The observed calcium and magnesium concentrations did not reach their saturated concentrations, and it would be possible to increase the extraction ratio by increasing the carbonic acid treatment time. The extraction temperature had a large influence on the extraction rate for wollastonite, and increasing the extraction temperature would be an effective way to enhance alkaline earth metal extraction from these rocks. Wollastonite could be used as an alkaline metal source for CO<sub>2</sub> sequestration with this pressure swing method. However, the calcium extraction rate from wollastonite was only about one fifth of that for waste concrete. In future work, the economic feasibility of the pressure swing method with wollastonite must be examined.

#### 4. Conclusions

Mineral carbonation with high-pressure CO<sub>2</sub> was applied to alkaline rock samples of wollastonite (CaSiO<sub>3</sub>), olivine (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), and phlogopite (KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), and waste concrete. Wollastonite showed the highest carbonation rate among the three rock samples studied. Therefore, it is a potential alkaline metal source for CO<sub>2</sub> sequestration. The maximum calcium extraction ratio from wollastonite was about 12 % after 60 min of extraction at 353 K and 1.0 MPa. Increasing the extraction time and temperature would be an effective way to promote calcium extraction from wollastonite.

#### Literature Cited

- (1) IPCC. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*; Cambridge University Press: Cambridge, 2005.
- (2) Kakizawa, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y. A New CO<sub>2</sub> Disposal Process via Artificial Weathering of Calcium Silicate Accelerated by Acetic Acid. *Energy*. **2001**, *26*, 341.
- (3) Huijgen, W. J. J.; Witkamp, G. J.; Comans, R. N. J. Mechanisms of aqueous wollastonite carbonation as a possible CO<sub>2</sub> sequestration process. *Chem. Eng. Sci.* **2006**, *61*, 4242.
- (4) Ptáček, P.; Nosková, M.; Brandštetr, J.; Šoukal, F.; Opravil, T. Dissolving behavior and calcium release from fibrous wollastonite in acetic acid solution. *Thermochim. Acta*. **2009**, *498*, 54.
- (5) Gerdemann, S. J.; O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Penner, L. R.; Rush, H. Ex situ aqueous mineral carbonation. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 2587.
- (6) Hänchen, M.; Prigiobbe, V.; Storti, G.; Seward, T. M.; Mazzotti, M. Dissolution kinetics of fosteritic olivine at 90-150°C including effects of the presence of CO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2006**, *70*, 4403.
- (7) Jarvis, K.; Carpenter, R. W.; Windman, T.; Kim, Y.; Nunez, R.; Alawneh, F. Reaction Mechanisms for Enhancing Mineral Sequestration of CO<sub>2</sub>. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*,

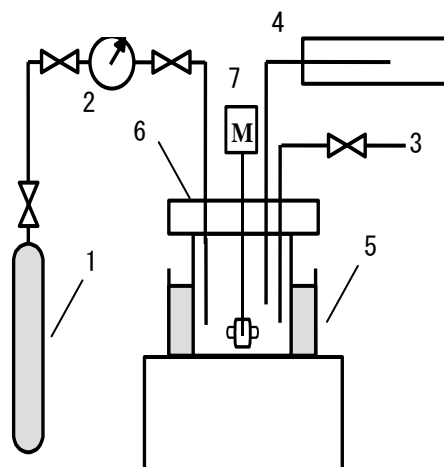
6314.

- (8) Chen, Z. Y.; O'Connor, W. K.; Gerdemann, S. J. Chemistry of aqueous mineral carbonation for carbon sequestration and explanation of experimental results. *Environ. Prog.* **2006**, *25*, 161.
- (9) O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Nilsen, D. N.; Rush, G. E.; Walters, R. P.; Turner, P. C. *CO<sub>2</sub> Storage in Solid Form: A Study of Direct Mineral Carbonation. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Technologies*; CSIRO: Collingwood, 2001.
- (10) O'Connor, W. K.; Dahlin, D. C.; Nilsen, D. N.; Rush, G. E.; Walters, R. P.; Turner, P. C. *Carbon Dioxide Sequestration by Direct Mineral Carbonation: Results from Recent Studies and Current Status. Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Conference on Carbon Sequestration*; US-DOE: Washington D.C., 2001.
- (11) Alexander, G.; Maroto-Valer, M. M.; Gafarova-Aksoy, P. Evaluation of reaction variables in the dissolution of serpentine for mineral carbonation. *Fuel*. **2007**, *86*, 273.
- (12) Teir, S.; Revitzer, H.; Eloneva, S.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *Int. J. Miner. Process.* **2007**, *83*, 36.
- (13) Teir, S.; Kuusik, R.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO<sub>2</sub>. *Int. J. Miner. Process.* **2007**, *85*, 1.
- (14) Teir, S.; Eloneva, S.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Appl. Energy*. **2009**, *86*, 214.
- (15) Krevor, S.C.; Lackner, K. S. Enhancing Process Kinetics for Mineral Carbon Sequestration. *Energy Procedia*. **2009**, *1*, 4867.
- (16) Lackner, K. S. A Guide to CO<sub>2</sub> Sequestration. *Science*. **2003**, *300*, 1677.
- (17) Zevenhoven, R.; Eloneva, S.; Teir, S. Chemical fixation of CO<sub>2</sub> in carbonates: Routes to valuable products and long-term storage. *Catal. Today*. **2006**, *115*, 73.
- (18) Graves, S.; Krevor, S.; Lackner, K. S. *Ultramafic deposits in the United States suitable for mineral carbonation sequestration. Proceedings of the 31st International Technical Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*; Clearwater, Florida, U.S.A., 2006.
- (19) Crooks, A.F. Wollastonite in south Australia. *PRIMARY INDUSTRIES AND RESOURCES SOUTH AUSTRALIA REPORT BOOK 99/00016*. **1999**.
- (20) Lackner, K. S.; Park, A. H. A. *Disposing of Greenhouse Gases through Mineralization Using the Wollastonite Deposits of New York State*. **2009**
- (21) Lackner, K. S.; Wendt, C. H.; Butt, D. P.; Joyce, E. L.; Sharp, D. H. Carbon Disposal in Carbonate Minerals. *Energy*. **1995**, *20*, 1153.
- (22) Fagerlund, J.; Teir, S.; Nduagu, E.; Zevenhoven, R. Carbonation of magnesium silicate mineral using a pressurized gas/solid process. *Energy Procedia*. **2009**, *1*, 4907.
- (23) Iizuka, A.; Fujii, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y. Development of a New CO<sub>2</sub>

- Sequestration Process Utilizing the Carbonation of Waste Cement. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7880.
- (24) Katsuyama, Y.; Yamasaki, A.; Iizuka, A.; Fujii, M.; Kumagai, K.; Yanagisawa, Y.; Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) from waste cement using pressurized CO<sub>2</sub>. *Environ. Prog.* **2005**, *24*, 162.
- (25) Iizuka, A.; *Development of a new total recycling process of waste concrete with a carbonic acid treatment. Doctoral thesis of the University of Tokyo, Japan.* 2006.
- (26) Iizuka, A.; Fujii, M.; Yamasaki, A.; Yanagisawa, Y.; A Novel Reduction Process of CO<sub>2</sub> Fixation by Waste Concrete Treatment (in Japanese). *J. Chem. Eng. Jpn.* **2002**, *28*, 587.
- (27) Huijgen, W. J. J.; Witkamp, G. J.; Comans, R. N. J. Mineral CO<sub>2</sub> Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 9676.
- (28) Teir, S.; Eloneva, S.; Fogelholm, C.; Zevenhoven, R. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. *Energy.* **2007**, *32*, 528.
- (29) Eloneva, S.; Teir, S.; Revitzer, H.; Salminen, J.; Said, A.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Reduction of CO<sub>2</sub> Emissions from Steel Plants by Using Steelmaking Slags for Production of Marketable Calcium Carbonate. *Steel Res. Int.* **2009**, *80*, 415.
- (30) Eloneva, S.; Teir, S.; Salminen, J.; Fogelholm, C. J.; Zevenhoven, R. Fixation of CO<sub>2</sub> by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy.* **2008**, *33*, 1461.
- (31) Jones, G.; Joshi, G.; Clark, M.; McConchie, D. Carbon Capture and the Aluminium Industry: Preliminary Studies. *Environ. Chem.* **2006**, *3*, 297.
- (32) Bonenfant, D.; Kharoune, L.; Sauve, S.; Hausler, R.; Niquette, P.; Mimeault, M.; Kharoune, M. CO<sub>2</sub> Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 7617.
- (33) Chen, Z. Y.; O'Connor, W. K.; Gerdemann, S. J. Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO<sub>2</sub>. *Green Chem.* **2004**, *6*, 428.
- (34) Rendek, E.; Ducom, G.; Germain, P. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *128*, 73.
- (35) Montes-Hernandez, G.; Perez-Lopez, R.; Renard, F.; Nieto, J. M.; Charlet, L. Mineral Sequestration of CO<sub>2</sub> by Aqueous Carbonation of Coal Combustion Fly-Ash. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *161*, 1347.
- (36) Wanga, L.; Jina, Y.; Niea, Y. Investigation of accelerated and natural carbonation of MSWI fly ash with a high content of Ca. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *174*, 334.
- (37) Kodama, S.; Nishimot, T.; Yamamoto, N.; Yogo, K.; Yamada, K. Development of a new pH-swing CO<sub>2</sub> mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy.* **2008**, *33*, 776.

- (38) Huijgen, W. J. J.; Comans, R. N. J.; Witkamp, G. J. Cost evaluation of CO<sub>2</sub> sequestration by aqueous mineral carbonation. *Energy Convers. Manage.* **2007**, *48*, 1923.
- (39) Oelkers, E. H. General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2001**, *65*, 3703.
- (40) Wolff-Boenisch, D.; Gislason, S. R.; Oelkers, E. H. The effect of crystallinity on dissolution rates and CO<sub>2</sub> consumption capacity of silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2006**, *70*, 858.
- (41) Kojima, T.; Nagamine, A.; Ueno, N.; Uemiya, S. Absorption and fixation of carbon dioxide by rock weathering. *Energy Convers. Manage.* **1997**, *38*, 461.
- (42) Park, A. H. A.; Fan, L. S. CO<sub>2</sub> Mineral Sequestration: Physically Activated Dissolution of Serpentine and pH Swing Process. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, *59*, 5241.
- (43) Bearat, H.; McKelvy, M. J.; Chizmeshya, A. V. G.; Gormley, D.; Carpenter, R. W.; Squires, K.; Wolf, G. H. Carbon Sequestration via Aqueous Olivine Mineral Carbonation: Role of Passivating Layer Formation. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 4802.





**Figure 1.** Apparatus for extraction of alkali-earth metal ions: (1) CO<sub>2</sub> cylinder, (2) pressure gauge, (3) sampling line, (4) temperature gauge, (5) water bath, (6) reactor, (7) stirrer

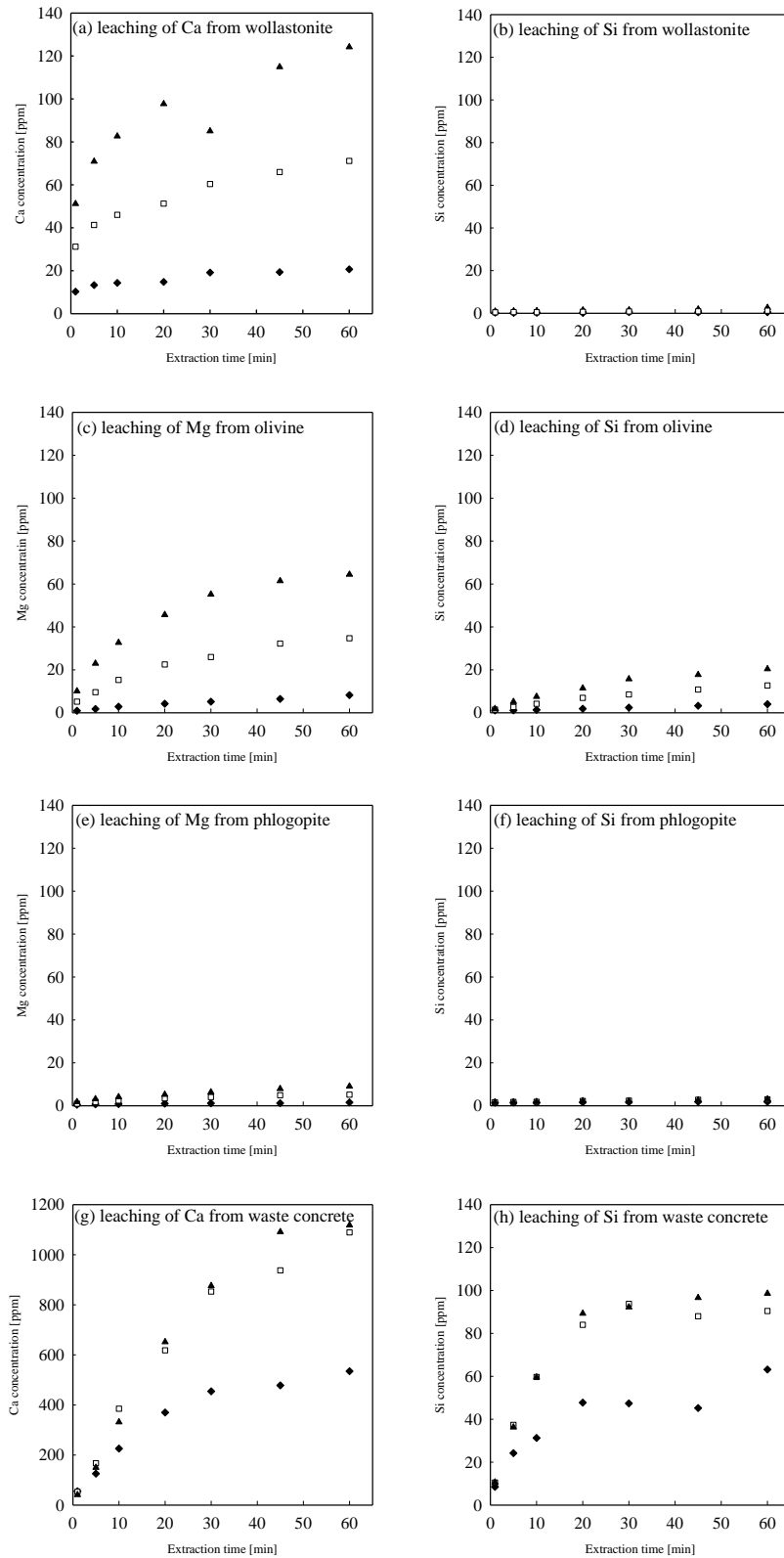
**Table 1** Sources of the alkaline rocks and waste concrete

| Alkali rocks and waste  | Obtain from           |
|---|-----------------------|
| Wollastonite (CaSiO <sub>3</sub> )  | America               |
| Olivine (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )   | Hokkaido, Japan       |
| Phlogopite (KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )    | Canada                |
| Waste Concrete (Ca(OH) <sub>2</sub> , 3CaO·2SiO <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O etc.) | Tateishi corp., Japan |

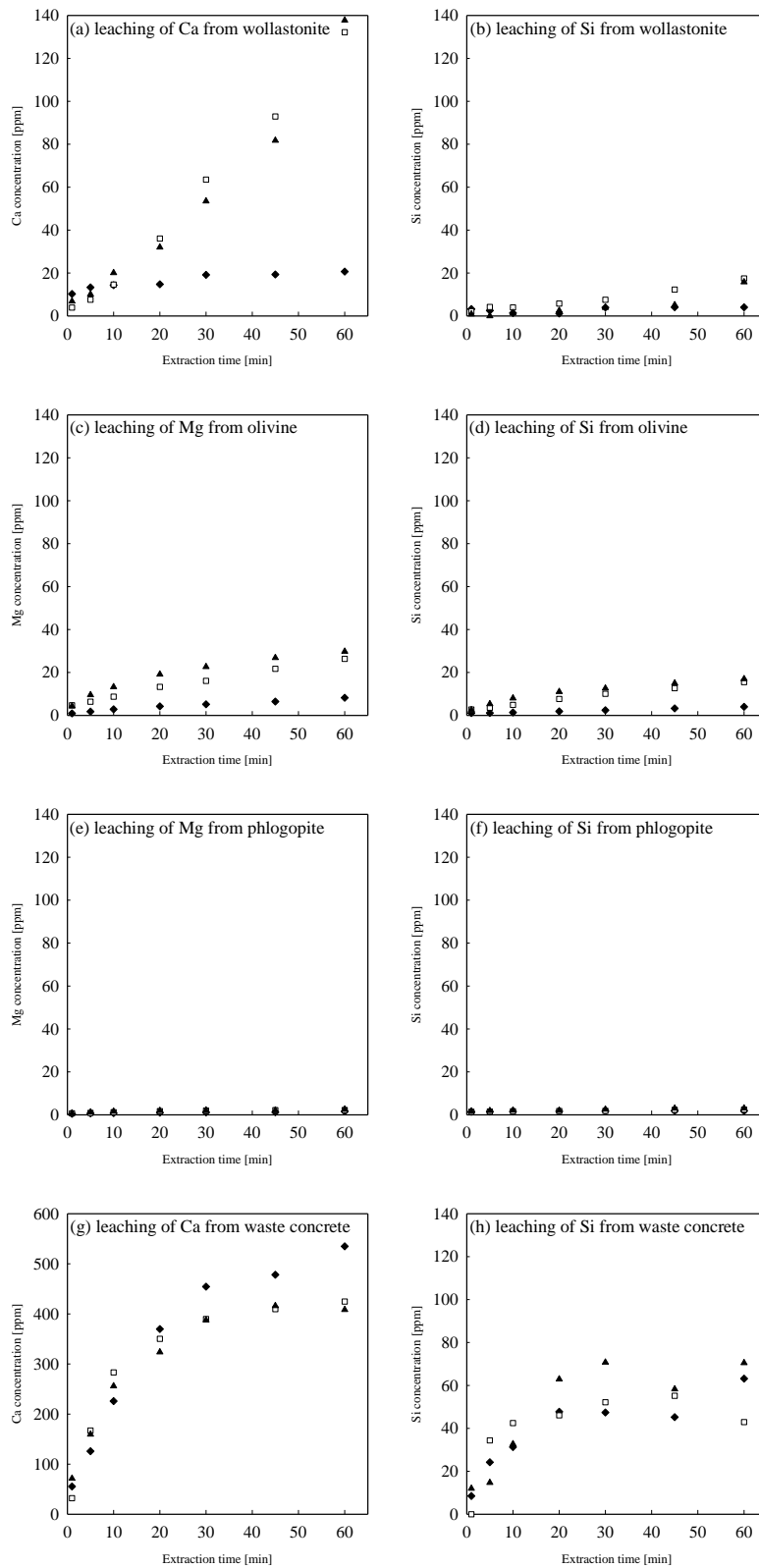
**Table 2** Characterization of the alkaline rocks and waste concrete

| Alkali rocks and waste  | Elemental composition(wt%) |      |      |      |       |       | Size distribution of sample(μm)* |
|---|----------------------------|------|------|------|-------|-------|----------------------------------|
|   | Ca                         | Mg   | Si   | Fe   | K     | other |                                  |
| Wollastonite (CaSiO <sub>3</sub> )  | 29.2                       | 0.1  | 13.5 | 0.6  | N. D. | 56.6  | 5-100(66.7)                      |
| Olivine (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )   | 0.9                        | 25.7 | 24.7 | 11.5 | N. D. | 36.3  | 5-100(66.7)                      |
| Phlogopite (KMg <sub>3</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> )    | 0.8                        | 12.3 | 21.6 | 7.1  | 11.2  | 39.4  | 10-200(124.6)                    |
| Waste Concrete (Ca(OH) <sub>2</sub> , 3CaO·2SiO <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O etc.) | 23.6                       | 0.5  | 9.2  | 3.1  | 0.5   | 63.2  | 10-230(188.9)                    |

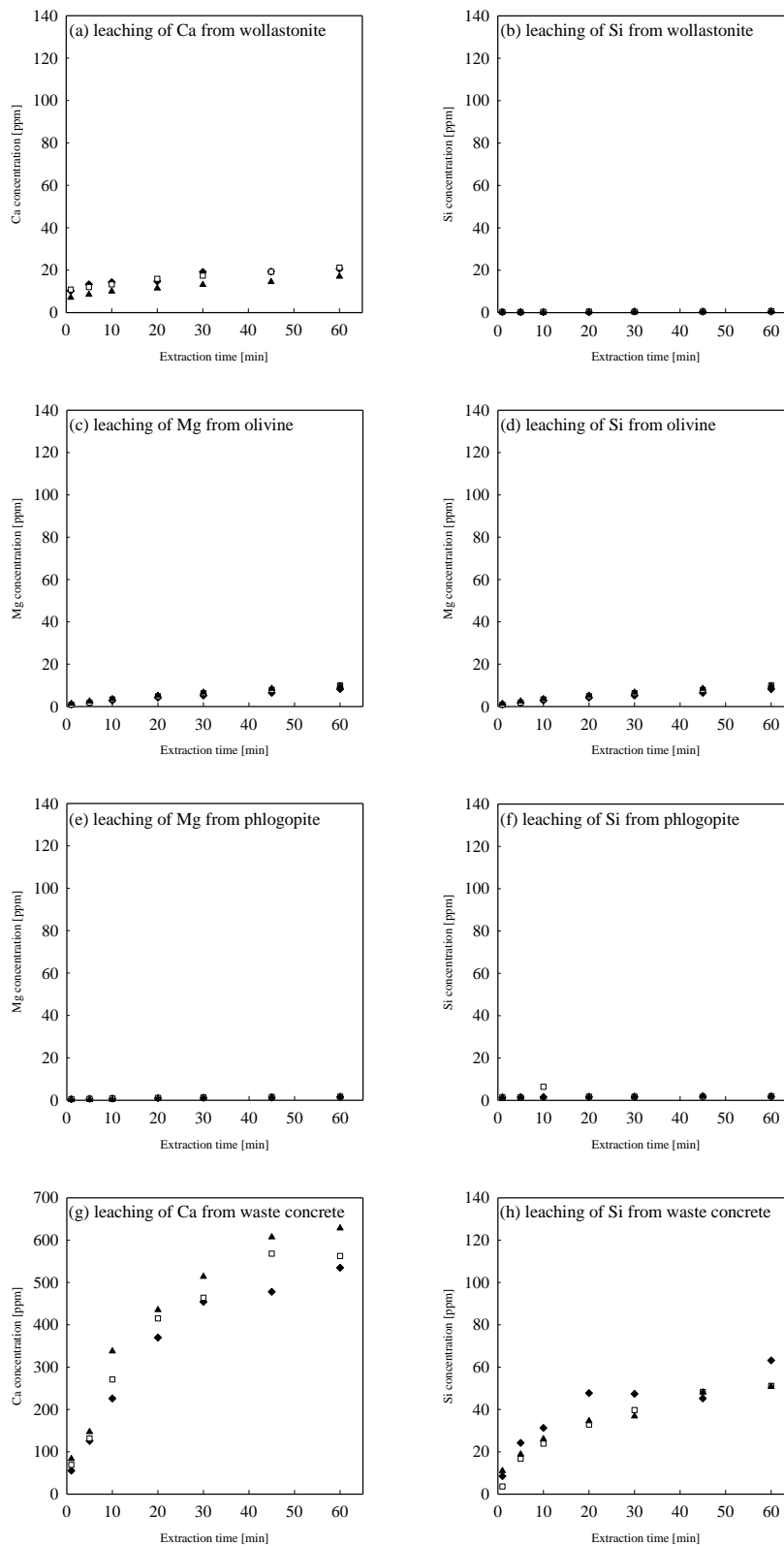
\*volume-based light scattering diameter, modal diameter are in parentheses



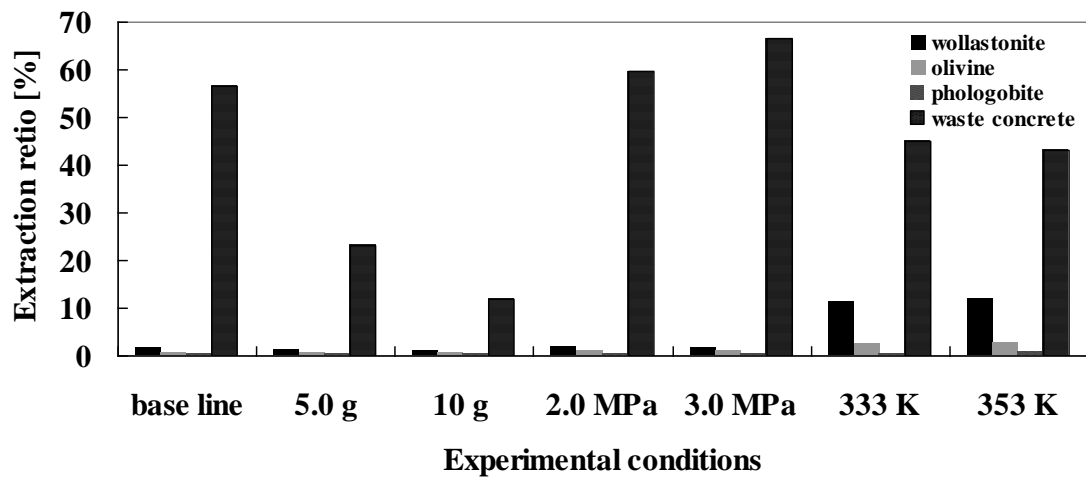
**Figure 2(a)–(h).** Variation of the concentration of calcium, magnesium and silicon in the aqueous phase with time. Sample mass,  $\blacklozenge$  1.0 g,  $\square$  5.0 g,  $\blacktriangle$  10.0 g; water volume, 500 mL; temperature 303 K; stirring rate, 700 rpm;  $\text{CO}_2$  pressure, 1.0 MPa.



**Figure 3(a)–(h).** Change in concentration of calcium, magnesium and silicon for various extraction temperature,  $\blacklozenge$  303 K,  $\square$  333 K,  $\blacktriangle$  353 K. Initial mass of alkaline rock and waste cement, 1 g; stirring rate, 700 rpm;  $\text{CO}_2$  pressure, 1.0 MPa.



**Figure 4(a)–(h).** Change in concentration of calcium, magnesium and silicon at various partial pressures of gaseous CO<sub>2</sub>, ◆ 1.0 MPa, □ 2.0 MPa, ▲ 3.0 MPa. Initial mass of solid sample, 1.0 g; volume of water, 500 mL; temperature, 303 K; stirring rate, 700 rpm.



**Figure 5.** Comparison of the extraction ratios of calcium or magnesium from alkaline rocks and waste concrete with different experimental conditions for the mass of the initial sample (5.0 g, 10 g), CO<sub>2</sub> pressure (2.0 MPa, 3.0 MPa), and temperature (333 K, 353 K). The baseline conditions: Initial mass of alkaline rock and waste cement, 1.0 g; temperature, 303 K; CO<sub>2</sub> pressure, 1.0 MPa.

# A New Aqueous Mineral Carbonation Process Utilizing Bipolar Membrane Electrodialysis

Yoshinobu ABE<sup>1</sup>, Hiroki NAGASAWA<sup>1</sup>, Atsushi IIZUKA<sup>2</sup>, Akihiro YAMASAKI<sup>3</sup> and Yukio YANAGISAWA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environment Systems, Graduate School of Frontier Sciences, the University of Tokyo,  
5-1-5 Kashiwanoha Kashiwa-shi, Chiba 277-8563, Japan

<sup>2</sup> Research Center for Sustainable Science and Engineering, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced  
Materials, Tohoku University,  
2-1-1, Katahira, Sendai, Miyagi, 980-8577, Japan

<sup>3</sup> Department of Materials and Life Science, Faculty of Science and Technology, Seikei University,  
3-3-1 Kichijoji-kitamach, Musashino-shi, Tokyo 180-8633, Japan

*Keywords: mineral carbonation, bipolar membrane, electro dialysis, carbon dioxide*

## Abstract

A new aqueous mineral carbonation process which utilizes bipolar membrane electro dialysis was proposed. The proposed process consists of four unit operations, (a) acid leaching of alkaline metals ( $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ) from mineral compounds by  $\text{HNO}_3$ , (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  generation via absorption of  $\text{CO}_2$  into  $\text{NaOH}$ , (c)  $\text{Ca}$  and  $\text{Mg}$  carbonate precipitation by addition of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and (d)  $\text{HNO}_3/\text{NaOH}$  regeneration from  $\text{NaNO}_3$  solution with bipolar membrane electro dialysis. Regenerated  $\text{HNO}_3$  solution is then recycled to the acid leaching step. In the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  generation step, regenerated  $\text{NaOH}$  solution is contacted with the gaseous  $\text{CO}_2$  to form  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution. Exhaust gas from power plant can be directly used without compression. Experimental studies were conducted to confirm the technical feasibility of this process. Results demonstrate that  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  were successfully regenerated from  $\text{NaNO}_3$  solution by using bipolar membrane electro dialysis. This result suggests that we can utilize alkaline metals in mineral compounds by using acid and  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  solution can be used cyclically in this process.

## 1. Introduction

Carbon dioxide capture and storage (CCS) is a global warming mitigation technology that keeps carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) away from atmosphere. Typical  $\text{CO}_2$  storage methods for CCS technologies are generally classified into three groups: geological storage, ocean storage, and mineral carbonation<sup>[1]</sup>. In the mineral carbonation method, carbon dioxide is sequestered in the form of stable calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) or magnesium carbonate ( $\text{MgCO}_3$ ) by carbonation reaction of alkali-earth metal oxides contained in

natural rocks. However, there are some problems in the existing techniques. The largest problem is a slowness of its carbonation reaction. Thus, several chemical and physical acceleration methods have been examined<sup>[2]</sup>. When we utilize acid leaching of alkaline metals from mineral compounds to accelerate this reaction, huge amount of acid are required to fix vast amount of  $\text{CO}_2$  and large amount of waste acid is produced. So we have to bear the cost of providing large amount of nitric acid and treatment of waste solution and these are very high. For these reasons,

acid regenerate and waste solution treatment processes are needed. In order to overcome these problems, we proposed a new aqueous mineral carbonation process which utilizes strong acid and bipolar membrane electro dialysis. We conducted experimental studies to confirm the technical feasibility of this process.

## 2. Process description

We proposed a new aqueous mineral carbonation process. The proposed process consists of four unit operations (Fig.1). (a) acid leaching of alkaline metals ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) from mineral compounds and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  solution are produced, (b)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  generation via absorption of  $\text{CO}_2$  into  $\text{NaOH}$ , (c) carbonate precipitation by mixing of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  solution and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and (d) acid and alkaline regeneration from salt solution with bipolar membrane electro dialysis.

In the acid leaching step, alkaline metals are extracted from mineral compounds such as waste concrete, steel making slag and alkaline rocks. In this operation,  $\text{HNO}_3$  solution is adopted as a leaching solution. In the  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  generation step,  $\text{NaOH}$  solution is contacted with the gaseous  $\text{CO}_2$  to form  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution. In the carbonation sedimentation step, by adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution into the leaching solution, sediment of carbonate such as  $\text{CaCO}_3$  or  $\text{MgCO}_3$  is obtained and  $\text{NaNO}_3$  solution is remained. In the acid and alkaline regeneration step,  $\text{HNO}_3$  solution and  $\text{NaOH}$  solution are regenerated from  $\text{NaNO}_3$  solution via bipolar membrane electro dialysis treatment. Regenerated  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  solution are then recycled in this process.

We use bipolar membrane electro dialysis to regenerate  $\text{HNO}_3$  solution and  $\text{NaOH}$  solution. Bipolar membrane is composite membrane of cation and anion exchange membrane<sup>[3]</sup>. When voltage is applied, water can be split into proton and hydroxide ion by bipolar membrane. Sodium ions are transported through cation exchange membrane and react with hydroxide ion. While, nitrate ions are transported through anion exchange membrane and react with Protons. So we can regenerate  $\text{HNO}_3$  solution and  $\text{NaOH}$  solution.

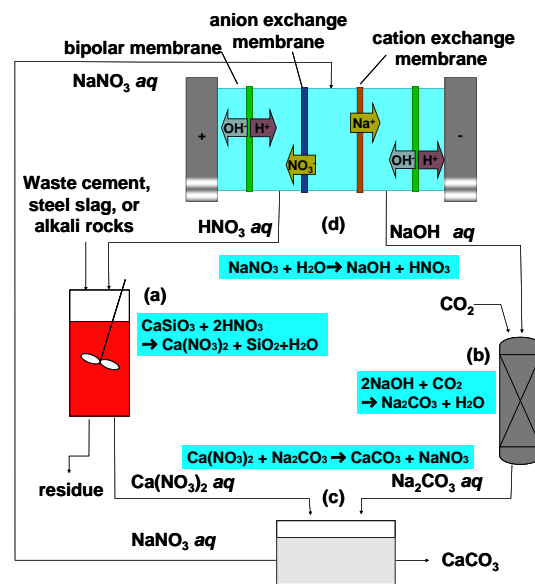


Fig.1 Outline of this process

## 3. Materials and Methods

### 3-1 Characterization of samples

Waste concrete (Calcium silicate hydrate gel,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), Blast furnace slag, Wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) and Olivine ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) samples were used as a source of alkali-earth metal oxides in the study. The elemental composition of the waste concrete and alkali rocks were analyzed with an X-ray fluorescence apparatus (XRF, Rigaku, ZSX Primus II). Particle size distribution of the

samples was measured with a laser-scattering particle size measurement apparatus (Shimadzu, SALD2100). **Table 1** summarizes the elemental compositions and particle size distributions of alkali wastes and alkali rocks samples. When one metric ton of the waste concrete, blast furnace slag, wollastonite and olivine are completely carbonated, 0.26, 0.29, 0.32, 0.47 metric ton of CO<sub>2</sub> can be sequestered, respectively.

**Table1** Elemental compositions and size distribution the alkali wastes and rocks

| Alkali rocks and waste | Elemental composition(wt%) |      |      |      |     |       | Size distribution of sample(μm)* |
|------------------------|----------------------------|------|------|------|-----|-------|----------------------------------|
|                        | Ca                         | Mg   | Si   | Fe   | Al  | other |                                  |
| Wollastonite           | 29.2                       | 0.1  | 13.5 | 0.6  | 0.1 | 56.6  | 5-100(66.7)                      |
| Olivine                | 0.9                        | 25.7 | 24.7 | 11.5 | 0.7 | 36.3  | 5-100(66.7)                      |
| Waste cement           | 23.6                       | 0.5  | 9.2  | 3.1  | 2.4 | 63.2  | 10-230(188.9)                    |
| Blast furnace slag     | 26.3                       | 1.9  | 8.8  | 0.4  | 4.0 | 62.4  | 0.2-100(0.37)                    |

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

### 3-2 Calcium and Magnesium ion extraction experiments

Calcium and magnesium ion extraction experiments were conducted. In this study, influences of concentration of acid (0.1, 0.5, 1.0, 2.0 M) and under stoichiometric conditions (amount of Ca in waste concrete and nitric acid) were studied. Fundamental condition was set as follows: initial weight ratio of waste concrete and alkali rocks to water (1 g / 250 mL) and temperature (25 °C). In under stoichiometric condition study, initial weight ratio of waste concrete is 1.666 g / 250 mL and concentration of acid is 0.1 M. During the extraction experiments, the extracted solutions were sampled at given intervals. Then, the concentration of calcium, magnesium, silicon, iron and aluminum ions of the extracted solution were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry ICP-AES (HITACHI, P-4010).

### 3-3 Carbonate precipitation experiments

Carbonate precipitation experiments were conducted. Blast furnace slag sample was used as a source of calcium in the study. Calcium ion extraction was conducted under calcium excess condition (initial weight ratio of blast furnace slag to acid is 30 g / 1 M HNO<sub>3</sub> 200 mL). After calcium extraction, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution and residue are separated by suction filtration. By adding 0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution into the Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution, sediment of CaCO<sub>3</sub> is obtained. The precipitated CaCO<sub>3</sub> was analyzed by X-ray diffraction (XRD, Rigaku, MiniFlex II).

### 3-4 Acid and alkaline regeneration experiments

In the acid and alkaline regeneration step, HNO<sub>3</sub> solution and NaOH solution are regenerated from NaNO<sub>3</sub> solution via bipolar membrane electro dialysis treatment. We used NaNO<sub>3</sub> solution which remained in the carbonation sedimentation step (0.5 M NaNO<sub>3</sub>) and separated CaCO<sub>3</sub> and NaNO<sub>3</sub> solution by suction filtration. A laboratory-scale electro dialysis apparatus was applied in this study. This apparatus contains three cell pairs (feed, acid, base cell) between two electrodes at the both end. Then, current, voltage, pH value were analyzed.

## 4. Results and Discussion

### 4-1 Calcium and Magnesium ion extraction experiments

#### 4-1-1 Influence of the concentration of acid

**Figure 2 and 3** shows the influence of the concentration of nitric acid.

**【waste concrete】**

When the concentration of nitric acid was 0.1 M,



calcium ion extraction ratio was increased about 80% after 10 min extraction. The concentration of silicon, iron and aluminum ions extraction ratio were about 50, 75, 35 %, respectively. These extraction ratio were similar extent under other experimental conditions.

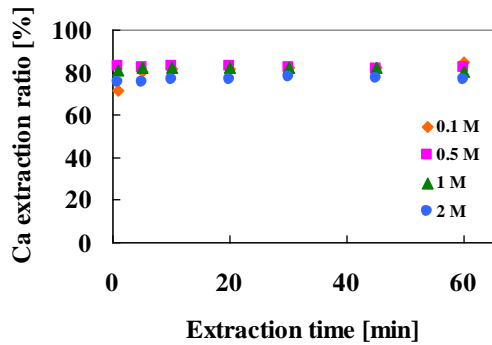
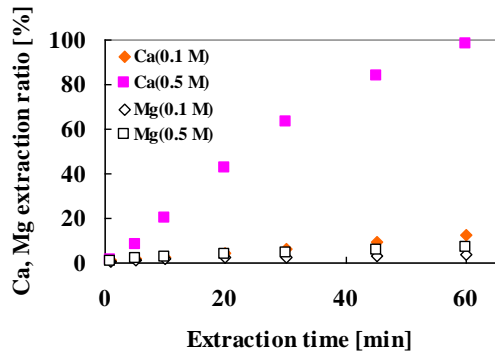


Fig.2 Time variation of extraction ratio of Ca from waste concrete for various concentration of nitric acid. [alkali rocks]

For wollastonite, when the concentration of nitric acid was 0.1 M, calcium ion extraction ratio was about 12% after 60 min extraction. When the concentration of nitric acid was 0.5 to 2 M, calcium ion extraction ratio was increased about 100% after 60 min extraction. For olivine, although magnesium ion concentration increased with an increase of the concentration of nitric acid, their concentrations were low compared with that of wollastonite.



extraction experiment under stoichiometric

conditions. When the concentration of nitric acid was 0.1 M, calcium ion extraction ratio was increased about 80% after 10 min extraction. The concentration of silicon ions extraction ratio was about 40 %. We can confirm that calcium ion extraction ratio was similar extent under various concentration of nitric acid conditions and other ions extraction ratio were decreased.

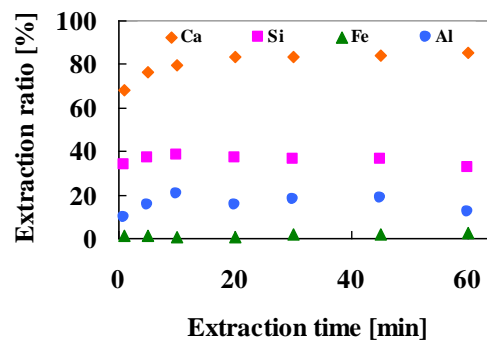


Fig.4 Time variation of extraction ratio of Ca, Si, Fe and Al from waste concrete under stoichiometric conditions.

#### 4-2 Carbonate precipitation experiments

Figure 5 shows XRD pattern of the precipitated carbonate. This result indicates that sediment of  $\text{CaCO}_3$  was produced by adding  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution into the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution.

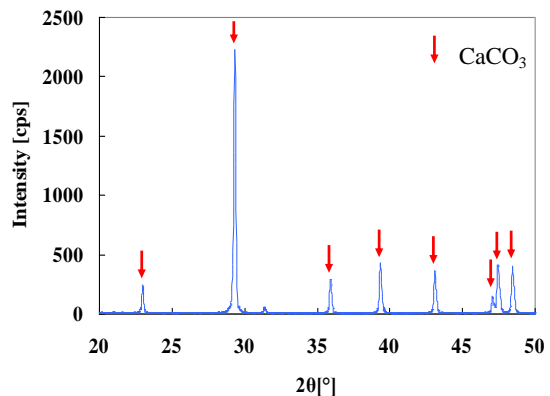


Fig.3 Time variation of extraction ratio Ca from wollastonite and Mg from olivine.

#### 4-3 Acid and alkaline regeneration experiments

##### 【Time variation of current and voltage】

**Figure 6** shows Change in current and voltage value. Current value increased and reached 2.0 A after 2 min. Meanwhile, voltage value decreased and reached about 11.5 V after 4 min. After 30 min, current value dramatically decreased and voltage value increased. Since the concentration of  $\text{NaNO}_3$  solution reached about 0 M, these results were caused.

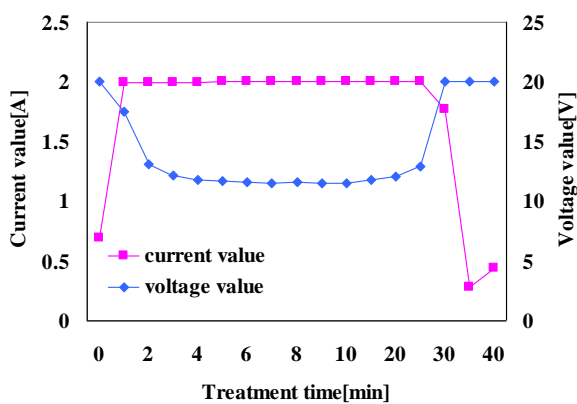


Fig.6 Time variation of current and voltage

##### 【Time variation of pH】

**Figure 7** shows time variation of pH. In acid cell, pH value dramatically decreased and reached 1.68 after 2 min. In base cell, pH value was moderately increased and reached 13.51 after 4 min. Time variation of pH in acid cell and base cell indicated that  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  were successfully regenerated from  $\text{NaNO}_3$  solution.

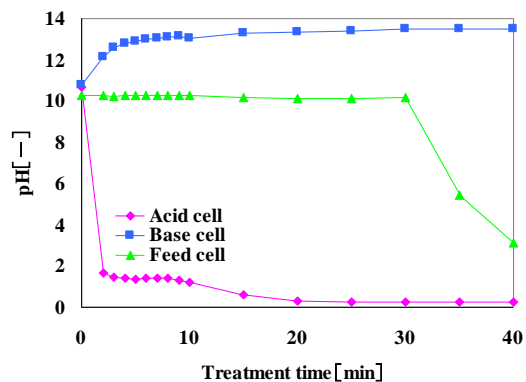


Fig.7 Time variation of pH

## 5. Conclusions

We proposed a new aqueous mineral carbonation process which utilizes strong acid and bipolar membrane electro dialysis. Experimental studies were conducted to confirm the technical feasibility of this process. Results demonstrate that  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$  were successfully regenerated from  $\text{NaNO}_3$  solution by using bipolar membrane electro dialysis. This result suggests that acid and alkaline solution can be used cyclically in this process. These results indicates the technical feasibility of this process.

## Reference

- [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] R. Simons, *Journal of Membrane Science*, 78, 13-23, 1993