

博士論文

アミノ酸を用いた  
ミネラルカーボネーションプロセスの開発

脇本 佳季

1章 序論	1
1-1. 二酸化炭素の国内総排出量と一人当たりの排出量	1
1-2. 日本の部門別二酸化炭素排出量	3
1-3. 業界別二酸化炭素排出量	5
1-4. 分散型二酸化炭素発生源への方策	11
1-4-1. 二酸化炭素地中貯留	11
1-4-1-1. 石油増進回収法	11
1-4-1-2. 炭層固定	14
1-4-1-3. 帯水層固定	16
1-4-2. 二酸化炭素海洋貯留	19
1-4-3. 炭酸塩固定(ミネラルカーボネーション)	20
1-4-4. ミネラルカーボネーションプロセスの研究と問題点	24
1-5. ミネラルカーボネーションの原料	26
1-6. 水溶液中イオンの規約	28
1-7. 無機塩と有機酸の緩衝溶液とpHスイング領域	29
1-8. アミノ酸の特徴	37
1-9. 本研究の目的と論文概要	39
2章 アラニン-Ca(II)の錯形成反応	45
2-1. 本章の目的	45
2-2. 錯体を考慮したpHスイング領域	46
2-3. Ca(II)-アラニン錯体	49
2-4. 実験方法	52
2-5. 錯体種を含む平衡計算	55
2-5-1. 錯体種を含む平衡計算方法	55
2-5-2. 実験結果	56
2-6. 3水和物の飽和溶解度測定	61
2-7. 3水和物の安定性	64

2-8. 擬四元系組成状態図	74
2-9. 2章小括	78
3章 ケイ酸カルシウムからのCa(II), Si(IV)溶出反応 _____	80
3-1. 背景	80
3-1-1. 本章の目的	80
3-1-2. セメントとスラグのケイ酸カルシウム鉱物相	82
3-1-2-1. セメントとスラグの鉱物相	82
3-1-2-2. 浸漬後のセメント結晶構造	84
3-1-2-3. ケイ酸カルシウムのアモルファス相	86
3-2. アミノ酸水溶液下におけるCSH安定性	90
3-2-1. はじめに	90
3-2-2. 実験方法	90
3-2-3. セメント浸漬実験の結果と考察	93
3-2-4. C/S=2.9ケイ酸カルシウム浸漬後の構造解析	103
3-2-4-1. はじめに	103
3-2-4-2. 構造解析結果と考察	103
3-3. CSH, シリカゲルの混合Gibbsエネルギー	107
3-3-1. はじめに	107
3-3-2. 計算方法	107
3-3-3. 計算結果と考察	112
3-4. Ca(II), Si(IV)溶出機構	120
3-5. XAFS測定によるCa(II), Si(IV)の存在形態の同定	123
3-5-1. はじめに	123
3-5-2. 実験方法	123
3-5-3. 実験結果と考察	126
3-6. 3章の小括	133
4章 アラニン水溶液からの炭酸カルシウム析出とその組織変化 _____	136

4-1. 背景と目的	136
4-1-1. 背景	136
4-1-2. 非晶質相から結晶相への相変化の問題点	145
4-1-3. 本章の目的	148
4-2. 実験方法	153
4-3. 実験結果と考察	156
4-3-1. (実験I.) 導入する二酸化炭素分圧と炭酸カルシウム相	156
4-3-2. (実験II.) シーディングによるCalciteの生成促進	165
4-3-2-1. シード効果	165
4-3-2-2. 化学種計算と理論滴定曲線の計算	170
A. 計算方法	170
B. 計算結果と実験結果の比較	172
4-3-2-3. 水溶液内の炭酸カルシウム析出反応	175
4-3-3. 過飽和度と2種類のACC相	187
4-4. ACC相から結晶相までの組織形成過程	192
4-5. 4章の小括	199
5章 実証プラントによる実現性評価	202
5-1. 本章の目的	202
5-2. 実証プラントへの排ガス輸送	203
5-3. 実証プラントの二酸化炭素固定化効率	205
5-4. 実用化課題	210
5-5. 課題解決案	214
5-5-1. エジェクタ吸引	214
5-5-2. ろ過洗浄	216
5-5-3. 転炉スラグの可能性検討	218
5-6. 5章の小括	224
6章 総括と今後の展望	226

Appendix I. ケイ酸カルシウム化合物の作製方法	230
Appendix II. ケイ酸カルシウム結晶相と反応性	235
A2-1. はじめに	235
A2-2. 実験方法	235
A2-3. 実験結果	240
Appendix III. 多成分系の理想希薄溶体における活量係数の取り扱い	243
Appendix IV. 80-10%シード添加の析出物分析結果	245
A4-1. はじめに	245
A4-2. 実験方法	245
A4-3. 実験結果	246
Appendix V. 本研究で用いた熱力学データ一覧	254
A5-1. はじめに	254
A5-2. 熱力学データ	255
謝辞	258

# 1章 序論

## 1-1. 二酸化炭素の国内総排出量と一人当たりの排出量

2011年度の日本全体の二酸化炭素排出量は、12億4,100万トン、一人あたりの排出量は9.71トンといわれている<sup>1-3)</sup>。1990年度と比べ、総排出量で8.7%の増加であり、一人当たりの排出量も5.2%増加している。また、前年度と比べると、総排出量で4.2%の増加となり、1人あたりの排出量で4.4%の増加となっている(図1-1)。2007-2009年度の総排出量が減少している理由は、リーマンショックに端を発した世界的な景気低迷による生産規模縮小と産業部門の省エネ努力などのためである。一人あたりの二酸化炭素排出量は、経済成長とともに増加する傾向にある。1900年は人口4,380万人、総排出量1,820万トンで1人当たりの排出量は0.4トン、1950年は人口8,320万人、総排出量9,800万トンで1人当たりの排出量は1.2トンと推定されている。1900年から1995年までの平均増加率は3.3%、1950年から1995年までの平均増加率は4.6%となっており、二酸化炭素の排出量の増加傾向は止まる気配がない。

これまで、京都議定書での日本の目標である1990年度比6%削減に向けてライフスタイルや経済活動を見直し、省エネや自然エネルギーによる総排出量低減活動が行われている。二酸化炭素排出量の削減をある程度達成していると総括できるが、経済発展及び国際市場での競争力をいかに維持するかが課題であり、そのためには技術進歩が必要である<sup>1, 7)</sup>。

1-1. 二酸化炭素の国内排出量と一人当たりの排出量

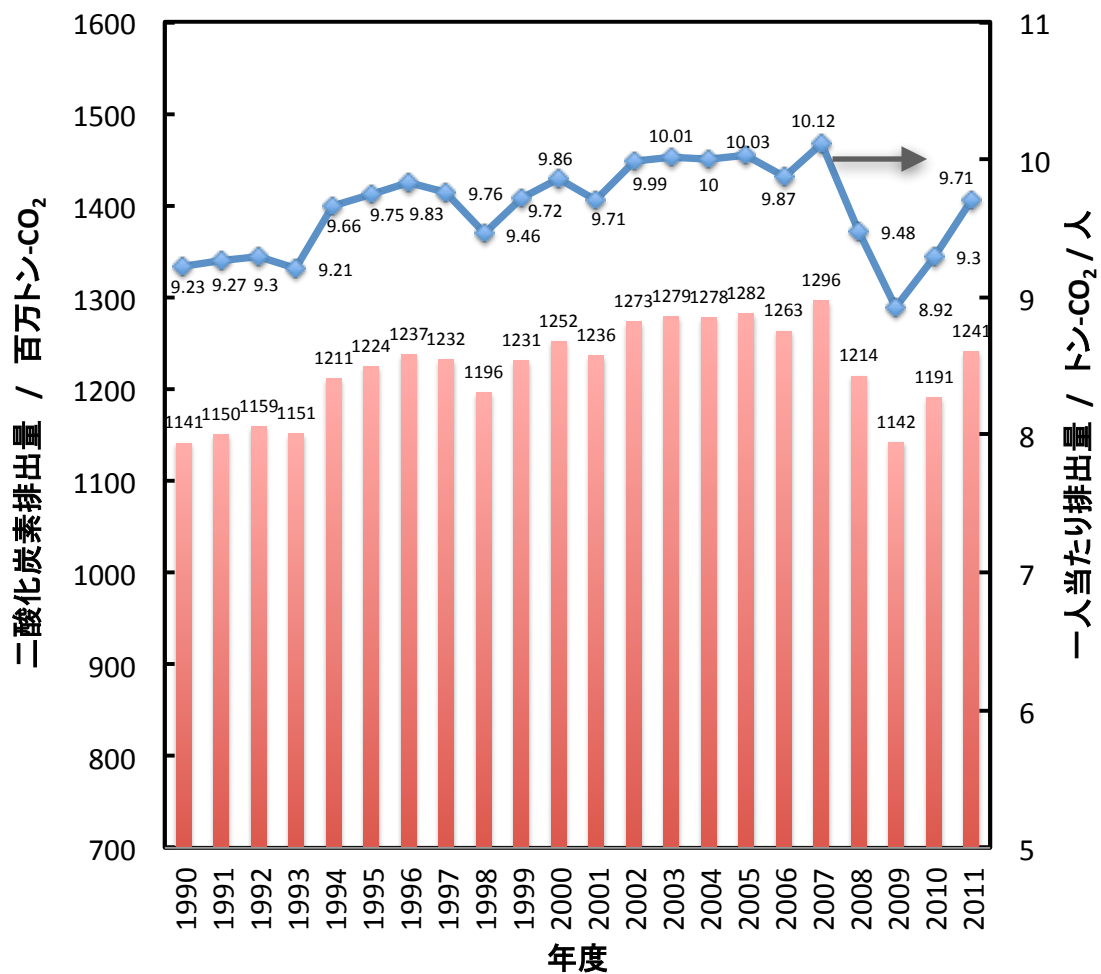


図1-1 CO<sub>2</sub>総排出量及び1人あたりのCO<sub>2</sub>排出量の推移<sup>1)</sup>

### 1-2. 日本の部門別二酸化炭素排出量

二酸化炭素排出量には、直接、間接排出の2つの指標がある(図1-2, 3)。直接排出量とは、発電に伴う排出量をエネルギー転換部門からの排出としたもので、間接排出量は電気事業者の発電に伴う排出量を電力消費量に応じて最終需要部門に配分した後の積算である<sup>1-2)</sup>。日本の統計では間接排出を用いており、各部門の削減目標の基本データとして利用されている。

この内訳の主な4部門について以下に説明する。エネルギー転換部門は、発電、蒸気発生、化学変化、分離、混合、位置エネルギー変化等の操作に使用されたエネルギー源の量、製造、生成されたエネルギー源の量及びこれに付帯する量を表す。

産業部門は、第一次産業及び第二次産業、すなわち我が国標準産業分類にいう農林水産業、鉱業、建設業(以下この3つの部門を総称し「非製造業」という。)及び製造業に属する法人ないし個人の産業活動により消費されたエネルギー量であって、運輸部門に関するものを除く量を表現する部門を表す。

運輸部門は、人、物の輸送及びこれに付帯する業務に伴い消費されるエネルギー量を計上したものである。

家庭部門は、個人世帯の活動により直接に消費されたエネルギー量であって、自家用乗用車等の運輸部門に関するものを除く量を計上したものである。

間接部門のグラフより、CO<sub>2</sub>発生源は、電力生産(エネルギー転換)7%と工業活動(産業、運輸、工業プロセス)56%を合わせた排出量が全体の2/3を占めている。産業部門に分類される工場の製造工程における電力、ガス消費量が多いため、直接排出量に比べて間接排出量の割合が最も大きくなっている。また、発電量中に原子力エネルギーや再生可能エネルギーの占める割合が大きくなれば、間接部門の各分類の部分は小さくなる。



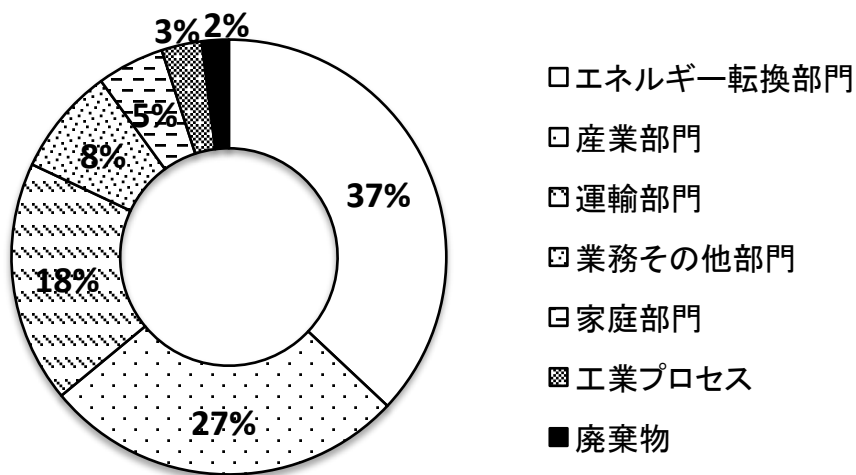


図1-2 日本の部門別二酸化炭素排出量の割合(直接排出量)<sup>2-3)</sup>

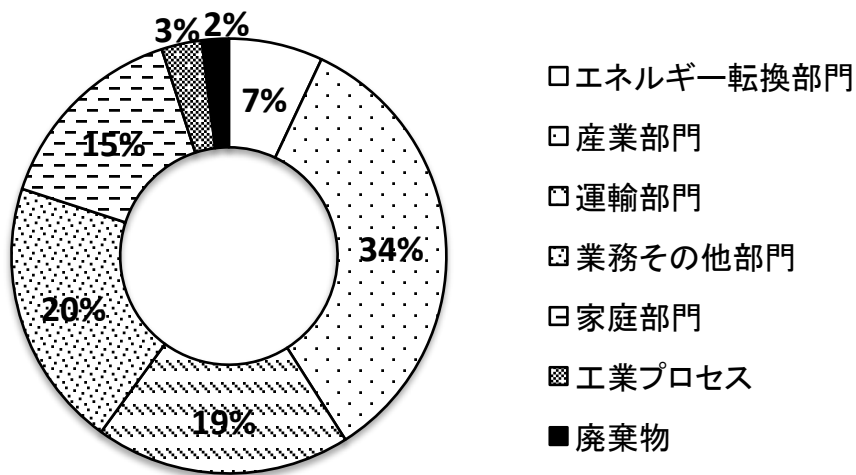


図1-3 日本の部門別二酸化炭素排出量の割合(間接排出量)<sup>2-3)</sup>

### 1-3. 業界別二酸化炭素排出量

エネルギー源別最終消費の推移<sup>1-6)</sup>は2011年の東日本大震災以降、2013年度のエネルギー源別にみると石炭が12年度比7.9%、再生可能・未活用エネルギーが6.1%増加しているのに対し原子力が41.8%減少と大幅に減少し、大震災前の2010年度と比べ石炭は5.4%増加、天然ガスは20.2%増加し原子力は96.8%減少している(図1-4)。エネルギー起源の二酸化炭素排出量<sup>\*1-6)</sup>は化石燃料等の消費量の増加により2012年度比1.4%増加しており、大震災前の2010年度に比べ1.1億トン-CO<sub>2</sub>増加している(図1-5)。このように、エネルギー源が転換し今後より一層の増加が見込まれる石炭や天然ガス利用によって、CO<sub>2</sub>排出量は更に増加すると予想される。エネルギー起源の二酸化炭素排出量は増加しているが、日本の最終エネルギー消費量<sup>1-6)</sup>は低下している(図1-6)。これは国内での省エネ対策によりエネルギー消費は抑制されているが、それ以上に化石燃料由来のCO<sub>2</sub>をはじめとする温室効果ガスが排出されているためであり、省エネルギー対策だけでは二酸化炭素排出量を根本的に削減することは困難な状況にあることを示している。

我が国においては、上位200事業所で国全体のCO<sub>2</sub>排出量の過半を占めている。代表的な部門は、表1-1に示すようにエネルギー転換部門の発電所、産業部門の鉄鋼、化学工業、製紙やセメントなどで、合計543×10<sup>6</sup>トンCO<sub>2</sub>/年が排出されている<sup>4)</sup>。

CO<sub>2</sub>の主要な大量排出源である発電所、製鉄所、セメント工場の集中する地域は限定されており、東京湾、伊勢湾、大阪湾、瀬戸内海や九州北部に集中している。これらの地域は化石燃料が輸入される場所であるとともに、利用・消費される場所である。多量のCO<sub>2</sub>排出量(百万トンCO<sub>2</sub>単位)を削減するために、CO<sub>2</sub>地中貯留技術

(Carbon Dioxide Capture & Storage, CCS)が瀬戸内海を除く4地域で検討されてお

\*「エネルギー起源の二酸化炭素」の定義は、燃料や購入電気が排出源の場合に排出される温室効果ガス(二酸化炭素)を意味する。  
(出典)環境省、経産省:「温室効果ガス排出量算定・報告マニュアル(ver.4.2)第IV編付録」(2016. 4), IV-4(2016. 6.1)。URL: <http://ghg-santeikohyo.env.go.jp/manual>

り、2020年頃の実用化をめざして苫小牧では実証試験が行われている<sup>4-6)</sup>。また、日本政府は2020年頃を目標に「攻めの温暖化外交戦略(ACE)」(平成25年11月15日)及び「エネルギー基本計画」(平成26年4月11日)において、石炭火力発電で排出されるCO<sub>2</sub>を対象にCCSの導入を進めている<sup>6)</sup>。現在、CCSに適した水理学的地下構造とCO<sub>2</sub>の貯留メカニズムは十分に解明されておらず、貯留されたCO<sub>2</sub>の状態を長期的に監視する必要がある<sup>6)</sup>。2015～19年に計画されている苫小牧のCCSの処理目標は10万トンCO<sub>2</sub>/年程度と少なく、鉄鋼会社などが排出する数百万トン-CO<sub>2</sub>規模を回収を実現するために、さらに開発の時間を要する。

大量排出源以外の産業では、多くの事業所が内陸地に分散しており、合計99×10<sup>6</sup>トンCO<sub>2</sub>/年(1事業所あたり平均数万トンCO<sub>2</sub>/年)排出されている。これら分散型排出源の主なCO<sub>2</sub>削減方法は、現状では省エネに限られており、CCSのように大幅な削減技術は不向きであるために導入されていない。特に、一次エネルギーを燃焼し稼働している工業炉(表1-2)は、輸送用機械器具製造や金属製品製造業において総工業炉台数の約40%(1.4万台)が使用されている<sup>7)</sup>。また、これらは30年前後の寿命を持ち、新規設備へ置換すると高額な投資となる<sup>7)</sup>。ガス燃焼加熱式の既存炉から誘導加熱式などの省エネ炉への代替活動は、企業にとってCO<sub>2</sub>削減効果が見込まれる一方で大きな設備投資となるために、その転換の進行は遅い。言い換えると、平均数万トン-CO<sub>2</sub>/年規模の工業炉を多数所有する企業にとって、ガス加熱炉などから省エネ炉への置換費用に比べて、既存炉の断熱強化、廃熱利用や操業条件の改善など省エネ対策費用は桁違いに少ないため、後者の方が取り組み易い状況にある。このような分散型発生源のCO<sub>2</sub>削減方法は、限界に近い省エネを目指すよりも大規模発生源と同様に排出されたCO<sub>2</sub>ガスの長期安定型の処理が期待される。内陸地に点在する数万トン-CO<sub>2</sub>/年規模の発生源に対して、CCSを適用するとスケールダウンにより、デメリットが大きい他に合理的な削減対策は今のところ見当たらない。この

### 1-3. 業界別二酸化炭素排出量

---

ように、抜本的なCO<sub>2</sub>削減が不可欠であるにも関わらず、分散型、中小規模発生源への処理技術及び設備の実用化に向けた具体的な開発研究はほとんど行われていないのが現状である。中小規模発生源を対象とする技術開発は、工業炉を所有する産業にとって大きな意義があり、その実用的なプロセス開発が期待されている。

1-3. 業界別二酸化炭素排出量

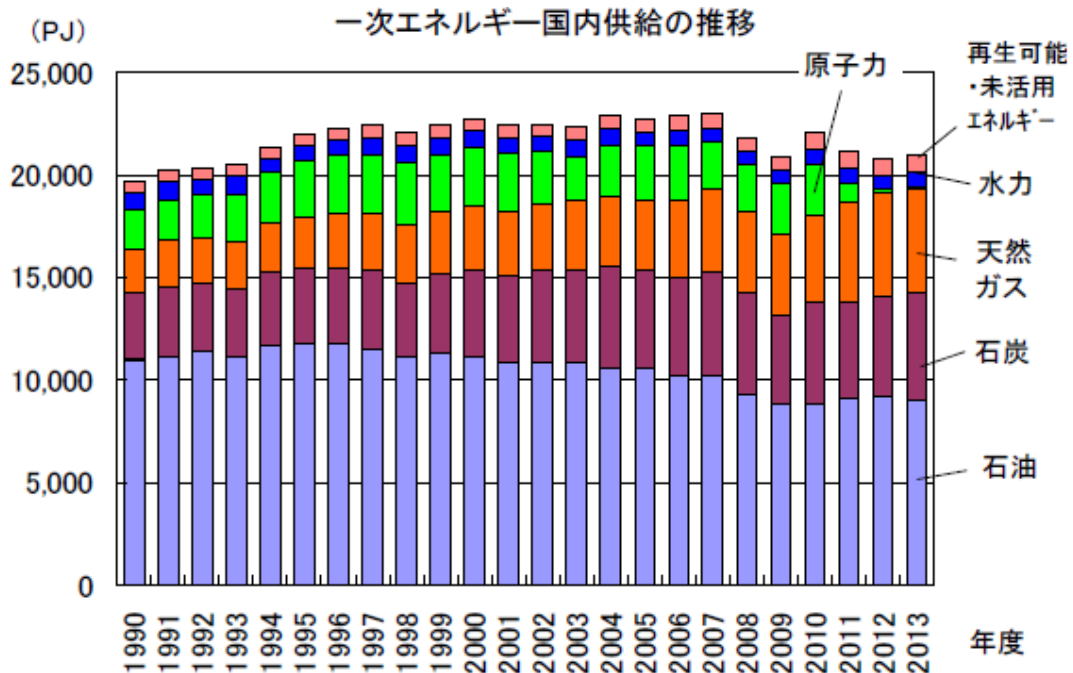


図1-4 日本の一次エネルギー国内供給の推移(2013年度)<sup>1-6)†</sup>

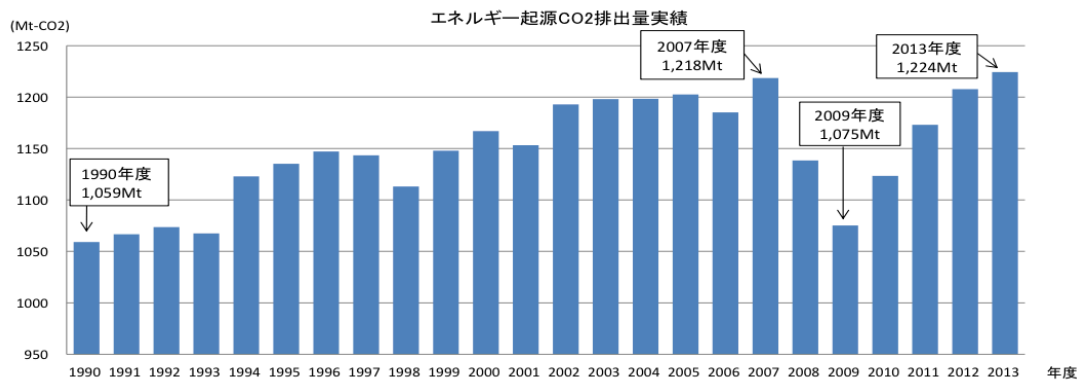


図1-5 日本のエネルギー起源二酸化炭素排出量(2013年度)<sup>1-6)</sup>

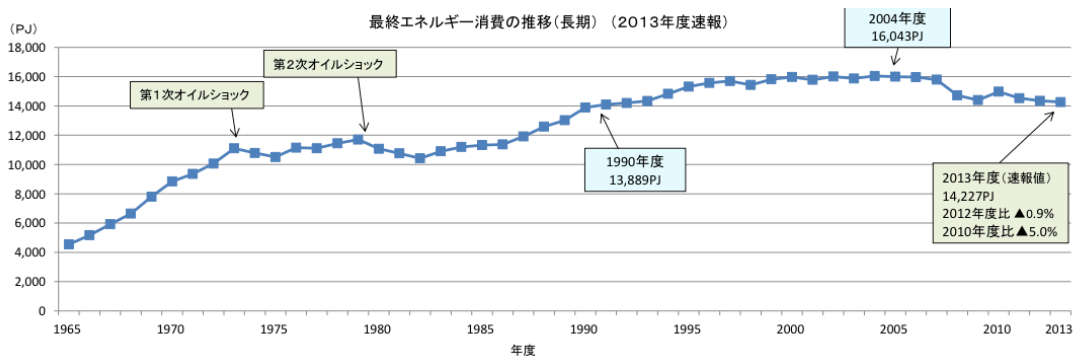


図1-6 日本の最終エネルギー消費(2013年度)<sup>1-6)</sup>

† 図1-4中の再生可能・未活用エネルギーとは、化石燃料や核燃料を消費しないエネルギーである。また、その内訳は太陽・風力・バイオマスなど太陽からの光や熱を利用する自然エネルギー、地熱エネルギー、中小規模水力発電、及び未活用エネルギーである。(出典)資源エネルギー庁総合政策課:平成26年度におけるエネルギー需給実績[4]-⑥(2016. 4), pp.36.

1-3. 業界別二酸化炭素排出量

表1-1 業界別CO<sub>2</sub>排出量(2010年度)<sup>4)</sup>

部門		業界名	CO <sub>2</sub> 排出量 (2010年度)	排出量単位:百万トン
エネルギー転換部門	1	電気事業連合会	301	
	2	石油連盟	39.22	
	3	特定規模電気事業	0.23	
	4	日本ガス協会	0.295	
産業部門	5	日本鉄鋼連盟	165.4	
	6	日本化学工業協会	58.05	
	7	日本製紙連合会	19.14	
	8	セメント協会	17.36	
	9	電機・電子4団体	14.68	
	10	日本自動車部品工業会	4.64	
	11	日本自動車工業会	4.52	
	12	日本鋁業協会	4.26	
	13	石灰製造工業会	2.39	
	14	日本ゴム工業会	1.71	
	15	日本アルミニウム協会	1.18	
	16	日本染色協会	1.2	
	17	板硝子協会	1.06	
	18	日本印刷産業連合会	1.06	
	19	日本ガラス瓶協会	0.83	
	20	日本電線工業会	0.63	
	21	日本ベアリング工業会	0.51	
	22	日本伸銅協会	0.47	
	23	日本産業機械工業会	0.44	
	24	日本建設機械工業会	0.33	
	25	石灰石鋁業協会	0.27	
	26	石油鋁業連盟	0.27	
	27	日本衛生設備機器工業会	0.23	
	28	日本工作機械工業会	0.16	
	29	プレハブ建築協会	0.1	
	30	日本産業車両協会	0.04	
	業務部門	31	日本チェーンストア協会	4.94
32		日本フランチャイズチェーン協会	2.34	
33		日本ショッピングセンター協会	1.38	
34		日本百貨店協会	1.38	
35		大手家電流通懇談会	0.62	
36		日本チェーンドラッグストア協会	0.5	
37		情報サービス産業協会	0.5	
38		日本DIY協会	0.46	
39		日本貿易会	0.04	
40		日本LPガス協会	0.02	
41		リース事業協会	0.01	

1-3. 業界別二酸化炭素排出量

表1-2 工業炉の種別<sup>8-9)</sup>

鉄鋼用炉	製鉄・製鋼及び鑄造用炉	①高炉・熱風炉 ②転炉 ③焼結炉 ④混鉄車・混鉄炉 ⑤アーク炉 ⑥キューボラ ⑦誘導溶解炉
	圧延・鍛造用炉	①均熱炉 ②圧延用加熱炉 ③鍛造用加熱炉 ④誘導加熱炉
	熱処理炉	①焼なまし炉 ②調質炉 ③焼ばめ炉 ④ろう付け炉 ⑤浸炭炉 ⑥浸炭窒化炉 ⑦軟窒化炉 ⑧粉末金属焼結炉 ⑨誘導熱処理炉 ⑩メッキ炉
非鉄金属用炉	製錬炉及び溶解炉	①焼結炉 ②溶焼炉 ③製錬炉(a溶鉱炉 b自溶炉 c反射炉 d転炉 e連続製銅炉 f電解炉 g反応炉 h蒸留炉) ④溶解炉(a反射炉 (アルミニウム溶解炉・保持炉, 銅溶解炉) bるつぼ炉 c誘導溶解炉)
	圧延・鍛造用加熱炉	①燃焼加熱炉 ②誘導加熱炉
	熱処理炉	①焼なまし炉 ②調質炉 ③ろう付け炉 ④拡散炉 ⑤粉末金属焼結炉
	溶解炉	ガラス溶解炉(aるつぼ炉 bタンク窯 c電器溶解炉)
窯業用炉	焼成炉	①セメント焼成炉 ②耐火物焼成炉 ③石灰焼成炉 ④カーボン焼成炉 ⑤黒鉛化炉 ⑥陶磁器・タイル・瓦焼成炉 ⑦ニューセラミック焼成炉 ⑧窯業原料焼成炉 ⑨研削材砥石焼成炉 ⑩珪瑯焼成炉
		ガラス焼成炉
化学工業用炉	石炭化学用炉	
	石油(天然ガス)化学用炉	
	乾燥炉	
	産業廃棄物 焼成炉	
	その他工業炉	

### 1-4. 分散型二酸化炭素発生源への方策

CO<sub>2</sub>回収技術は、CCSを含めて気候変動に関する政府間パネル(Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC)が発表した2005年特別報告書に多く記載されている<sup>10)</sup>。稼働中の代表的な方法は、化学吸収法、物理吸収法、吸着分離法などである(表1-3)。さらに、排出された排ガスからCO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>などを分離後、上記3プロセスで回収処理する方法も検討されており、新規分離膜などの新しい技術による更なるコスト低減を目指した技術開発が進められている。次に、代表的な地中貯留、海洋貯留、炭酸塩固定(ミネラルカーボネーション)の3つの処理方法について特徴や課題を説明する。

#### 1-4-1. 二酸化炭素地中貯留

炭酸ガスを用いたEOR(炭酸ガス攻法)が1988～1994年には新潟県の頸城油田において、続いて1993～2001年には秋田県の申川油田において行われた。炭酸ガスの圧入による石油回収率への影響把握が最初の課題であった。1997年のCOP3で設定された2008～2012年の温室効果ガスの削減目標をきっかけに、2000年から経産省の補助事業として(財)地球環境産業技術研究機構(RITE)が2003～2005年まで新潟県長岡市において、帯水層へのCO<sub>2</sub>固定実証試験を行った。近年、2015年末のCOP21のために経産省は、2008～2011年まで北海道苫小牧沖において帯水層の地質調査を行い、2020年のCCS実用化に向けて2012年から10万トン-CO<sub>2</sub>/年規模の試験を開始した(図1-7)。前節で述べたように、CO<sub>2</sub>削減の抜本的対策は省エネルギーでは限界に近いため、CO<sub>2</sub>を大気から隔離する二酸化炭素回収(貯留)技術<sup>10)</sup>が不可欠との強い認識によるものである。

##### 1-4-1-1. 石油増進回収法

1970年にアメリカのテキサス州で石油増進回収<sup>10-12)</sup>(EOR: Enhanced Oil Recovery)



表 1-3 CO<sub>2</sub>分離回収技術<sup>10-11)</sup>

分離・回収方法	原理	特徴	課題	実績・開発動向
化学吸収法	吸収液へCO <sub>2</sub> を化学吸収し、その吸 収液を110~140℃程度まで加熱す ることで、CO <sub>2</sub> を脱離させて回収 する	・ 大容量化が容易 ・ 低濃度ガス成分の分離に有効 ・ 低圧・低濃度排ガスの大規模処理に 有効	・ CO <sub>2</sub> の放散(吸収液再生)に大きなエネルギー 必要 ・ 吸収液の損失が大きく、環境汚染の懸念あり ・ SO <sub>x</sub> などの酸性ガスにより劣化した吸収液が 発生 ・ 常圧ガスからの吸収では吸収速度、吸収量が 小さく不利 ・ 吸収液の蒸発損失が大きい	・ 実プラントの実績が豊富 ・ 低熱量でCO <sub>2</sub> 拡散を可能とする吸収液開発 ・ 温度の低い熱源を有効利用する技術開発
物理吸収法	吸収液に高圧CO <sub>2</sub> を物理吸収し、そ の吸収液を減圧下、または 気圧に開放することで、CO <sub>2</sub> を放散 させて回収	・ 大容量化が容易 ・ 高圧、高濃度ガス成分の分離に有効 ・ 減圧によるCO <sub>2</sub> 放散が可能で、 吸収液の再生に必要な熱量が小さい ・ 高圧排ガスの大規模処理に有効	・ 常圧ガスからの吸収では吸収速度、吸収量が 小さく不利 ・ 吸収液の蒸発損失が大きい	・ 高圧ガス向けの通式脱硫法としての 実プラントの実績が豊富 ・ 高圧ガスに適する商用吸収液が 開発されている ・ 吸収量の多い吸収液の開発
吸着分離法	ゼオライトなどの固体吸収材の 細孔にCO <sub>2</sub> を物理吸着させた後、 減圧してCO <sub>2</sub> を脱離回収	・ 高濃度CO <sub>2</sub> 排ガスからの分離に有効 ・ 高濃度排ガスの小~中規模に有効	・ 分離したCO <sub>2</sub> 濃度が95~98 vol% ・ CO <sub>2</sub> 脱離に大きなエネルギー必要 ・ 大容量化には真空ポンプの大型化、 圧力切替替などの開発要	・ 実プラントの実績があり、製鉄所で 転炉ガス専用ポイラからCO <sub>2</sub> を分離している ・ 脱水過程を省略可能な耐水性吸着材開発
膜分離法	高分子膜などでCO <sub>2</sub> の透過速度が、 N <sub>2</sub> などと比べて早いことを利用し、 CO <sub>2</sub> を分離回収	・ 簡素な装置 ・ 圧力を有するガス、または高濃度 CO <sub>2</sub> 排ガスからの分離に有効	・ 膜モジュールの大型化が困難であるため、 スケールアップ小 ・ 大型真空ポンプの開発必要	・ 実プラントの実績少ない ・ 機能性ある高性能分離膜開発
深冷分離法	ガスを低温まで冷却し、蒸留あるいは 部分凝縮によって分離回収	・ 大容量化が容易 ・ 高純度のCO <sub>2</sub> 製造に有効 ・ 回収後の高濃度CO <sub>2</sub> の精製、 液化技術として有効	・ CO <sub>2</sub> 濃度が10~20 vol%の燃焼排ガスでは CO <sub>2</sub> 液化(加圧)に大きなエネルギーを要する	・ 吸収法など、他の装置で分離したCO <sub>2</sub> を 精製する実プラントの実績が豊富
ミネラルカーボ ネーション	CaOを含有する自然界の鉱物、 または産業廃棄物とCO <sub>2</sub> を反応させ、 その後、CaCO <sub>3</sub> として回収	・ 低圧、低濃度CO <sub>2</sub> ガスに有効 ・ 原料候補に鉄鋼スラグ ・ 原料残渣、CaCO <sub>3</sub> は再利用可能	・ 毎バッチ毎に原料からのCa <sup>2+</sup> 溶出反応、 CO <sub>2</sub> とのCaCO <sub>3</sub> 析出反応で 酸性、塩基性薬剤の消費費が高い ・ 各工程で多くの設備を要するため設備投資大	・ HCl, DEA(ジエタノールアミン)を利用した 研究実績あり ・ 実プラント実績なし

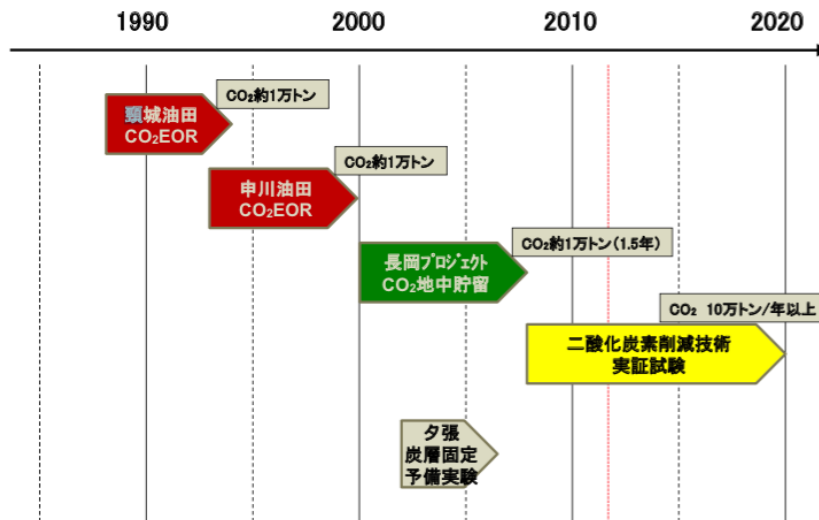


図1-7 日本の地中貯留プロジェクト

が実施されたが、1990年頃まで二酸化炭素の回収に利用されていない。石油生産における従来の石油回収方法は、1次、2次回収法の2つがある。1次回収法は、油が浸透した砂岩や石灰岩で構成される油層に杭井を採掘し、周囲の岩盤からの圧力で自然に押し出される石油を採油するプロセスである。しかし、1次回収率は原油の2～3割程度と低い。回収率を3～4割まで向上するために、2次回収法がある。この方法は石油の押し出し後、油層に水やガスを圧入し、油層内圧力を人工的に高めて採油するプロセスである。回収率を更に向上する方法が、3次回収法に分類されるEORである。この方法は油層内に残る6～7割の原油を対象に、高压のCO<sub>2</sub>ガスなどを加えて原油を物理的、化学的に変化させて採取するプロセスである。CO<sub>2</sub>ガスの圧入によって、ガスと単一相となる超臨界流体とし、その高流動性を利用する原油の採取を目指すものである(図1-8)。EORは、原油の流動性を向上する方法の違いによって、加熱蒸気などを圧入する加熱法(熱攻法)やN<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>ガスを油層内に圧入するか、または原油に溶解させるガス圧入法などに分類される。

現在、新規油田の確保が困難であるために、既存の油田へEORを適用により採油と共にCO<sub>2</sub>回収できる経済的メリットは大きい。世界で進行中の地中貯留プロジェクト

のうち、ノルウェーのDraugen(2010)、イギリスのMiller-Peterhead DF1(2010)、アメリカのCarson DF2(2011)などは、100万トン-CO<sub>2</sub>/年規模の処理の実現を目指している。このように、EORは海外では大規模な発生源への処理を想定されているが、国内では隔離後のCO<sub>2</sub>をモニタリングするなど、安全性を保證できておらず実用化が進んでいない。

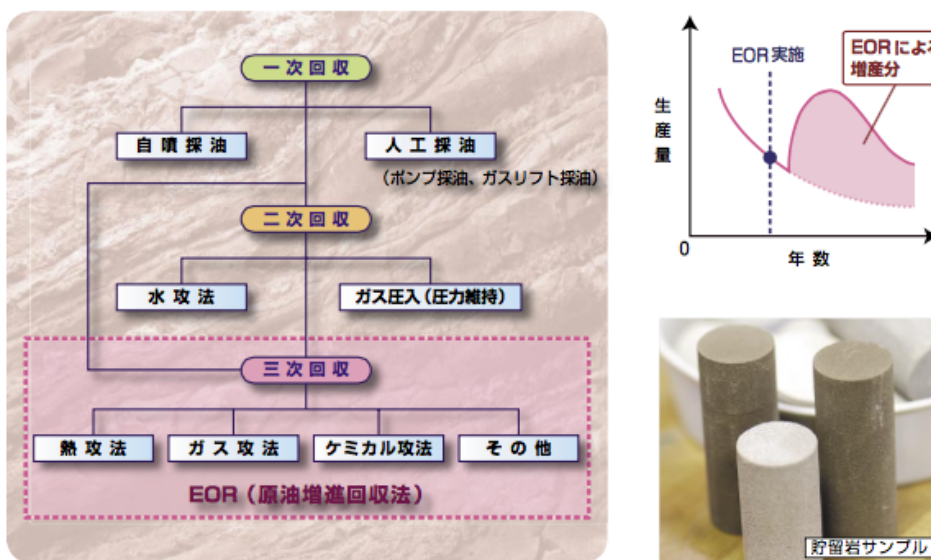
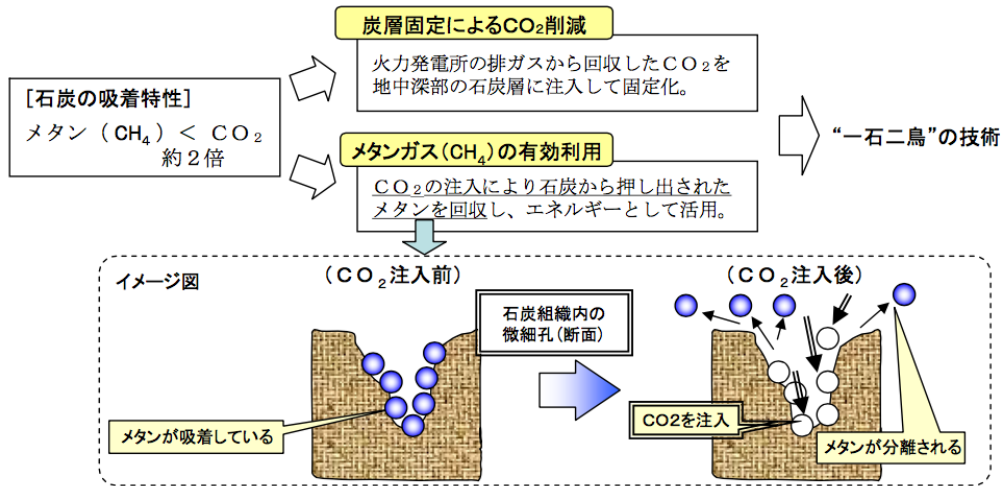


図1-8 石油増進回収(EOR)の攻法と増産イメージ<sup>12)</sup>

#### 1-4-1-2. 炭層固定

国内では独自に、石炭層へCO<sub>2</sub>ガスを圧入し、資源となりうる炭層メタンガスの回収と共にCO<sub>2</sub>回収する炭層固定法<sup>12, 13)</sup>(Enhanced Coal Bed Methane, ECBM)の検討が進んでいる。2002年度から北海道夕張市の石狩炭田夕張南部で実証試験が行われた(図1-9)。炭層のメタンとCO<sub>2</sub>ガスの置換するメカニズム解明、高効率なCO<sub>2</sub>固定化条件の検討や固定可能なCO<sub>2</sub>固定ポテンシャル量の把握などが主な調査項目である。置換メカニズムの解明と最適な条件の推定は解決に向けて着実に進んでいるが、多くの課題が未解決である。特にEORと同様に「圧入後CO<sub>2</sub>のモニタリング技術

確立」が安全性の高いECBMが実用化されるために必要である。よって、長期間に渡り、地層からのCO<sub>2</sub>放出を計測し、リスク評価することが求められる。



<石炭層へのCO<sub>2</sub>固定とメタン回収のイメージ>

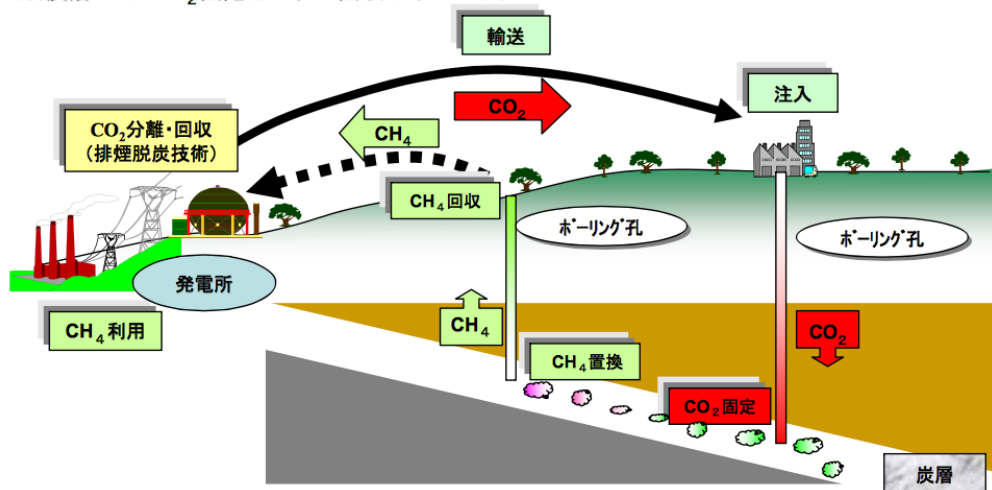


図1-9 石炭層へのCO<sub>2</sub>固定法<sup>13)</sup>

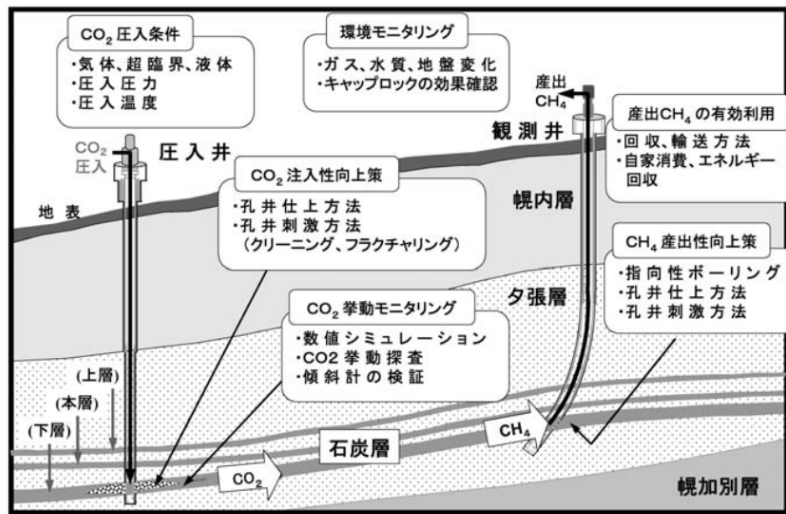


図1-10 炭層固定の課題<sup>13)</sup>

### 1-4-1-3. 帯水層固定

帯水層は多くの孔隙があり、約20 vol%の水を保持しており、砂岩や炭酸塩岩などの堆積岩で構成される。また、浅い部分には井戸水や飲料水が含まれており、深い部分には大気と隔離された塩水が含まれ、CO<sub>2</sub>固定に適している。3,000m以上の深度では圧入井の掘削費用が急激に増え、これ以上の深度では経済性が悪くなると考えられる<sup>11)</sup>。700～3,000mの地下まで圧入されたCO<sub>2</sub>ガスは、深度と共に温度と圧力が増加し超臨界状態へ変わる。この深度の超臨界CO<sub>2</sub>は水の約70%の密度をもち、気体に比べ小さな体積となるために、短時間に多量のCO<sub>2</sub>を帯水層へ圧入される<sup>10, 14, 15)</sup>。

海外の代表的な実証試験は、1996年にノルウェーが実施した北海のSleipner天然ガス田において海底約800～1,000m付近の帯水層への固定である。圧入直後のCO<sub>2</sub>濃度分布の経時変化を観察すると、微細粒子で構成される地層であるキャップロック（不透水層）が、CO<sub>2</sub>ガスの地表への放出を妨害していることが判明した。そして、圧入された超臨界CO<sub>2</sub>に対して、時間と共に変遷する4種のトラップ作用が働き、長期的に貯留されることが予想されている（図1-11）。最初に、砂岩の上に存在する頁岩

層と粘土層が、超臨界CO<sub>2</sub>をトラップする(構造トラッピング)。次に、時間が経過してもキャップロックにおいて、少量のCO<sub>2</sub>はトラップされ続ける(残留CO<sub>2</sub>トラップ)。そして、CO<sub>2</sub>は地下水へ徐々に溶解し隔離される(溶解トラップ)。溶解トラップに必要な時間は、約80%のCO<sub>2</sub>が水に溶解するまでに1,000～10,000年である(図1-11)。最終的に、約10年後に水に溶解したCO<sub>2</sub>の一部が、炭酸塩としてトラップ(鉱物トラップ)され始める<sup>10)</sup>。溶解したCO<sub>2</sub>は岩石と徐々に反応し\*、炭酸塩などを形成(鉱物トラップ)し安定化する。岩石の風化反応である鉱物トラップは、CO<sub>2</sub>ガスの40%が炭酸塩に変わるまでの期間が10,000年と非常に長い(図1-11)。

国内のCO<sub>2</sub>圧入試験は、2003～2005年まで新潟県長岡市の帝国石油(株)南長岡鉱山内の岩野原基地にて深度約1,100mで行われた。このときは、1日あたり20～40トン-CO<sub>2</sub>を固定化しており、陸域で複雑な構造をする長岡帯水層へのCO<sub>2</sub>圧入試験は、世界で初めての報告となった。図1-12に示すように、本技術実用化のための課題解決に向けて、CO<sub>2</sub>帯水層や地層内のCO<sub>2</sub>をモニタリングする技術開発が急務となっている。圧入されたCO<sub>2</sub>ガスの地層から地表までの移動範囲と地表へのCO<sub>2</sub>散逸量の測定やCO<sub>2</sub>が大気中へ散逸した場合のリスク評価などのためである。以上のように、国内において地下貯留技術は、安全性を保証するために監視方法と非常時の対応策について検討が行われている段階であり、実用化の道はまだ遠い。

---

\* 岩石とCO<sub>2</sub>との反応を一般に「風化反応」と呼ぶ。

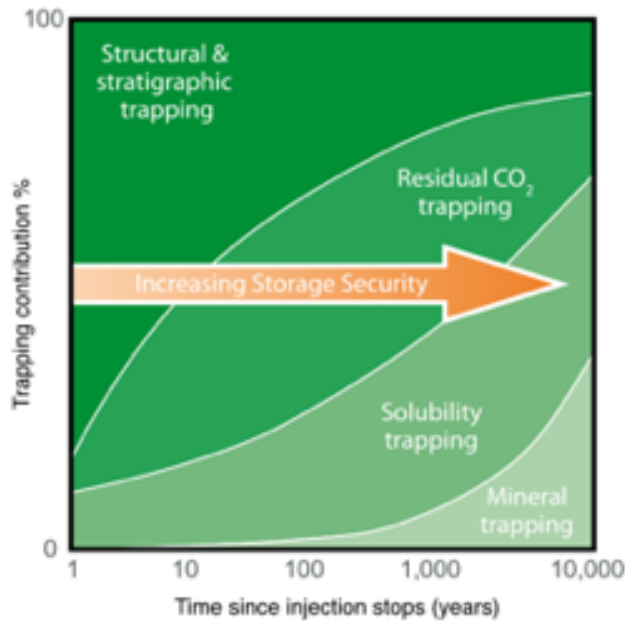


図1-11 圧入CO<sub>2</sub>に作用するトラッピングの経時変化<sup>10)</sup>

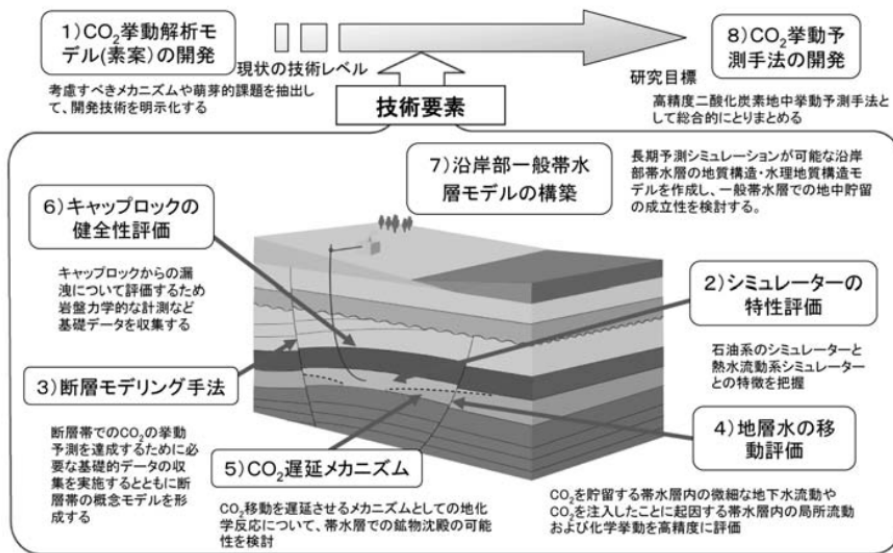
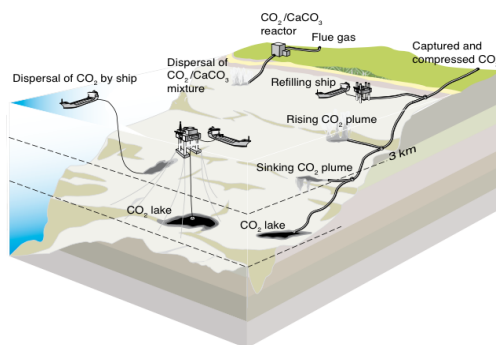


図1-12 帯水層固定の課題<sup>15)</sup>

## 1-4-2. 二酸化炭素海洋貯留

二酸化炭素を陸の地下ではなく、海に溶解し貯留する方法である<sup>10)</sup>。海底の二酸化炭素濃度は海面付近に比べて低いため、海洋へのCO<sub>2</sub>ガスの溶解量は多い。海洋を貯留槽とみなし、CO<sub>2</sub>ガスを液化またはハイドレート化で高密度化し貯留する方法や海水へ希釈溶解する方法などが検討されている(図2-13)。圧縮したCO<sub>2</sub>ガスは深度3,000m以上で液体となる。この液化炭酸はパイプラインで海水中まで輸送すると、自然に海底へ沈降する。体積の小さな液化炭酸は、貯留場所を最小限に抑制するメリットがあるが、海洋環境の変化によって気体へ戻り大気に放出される可能性もある。生態系へのリスク評価を慎重に行い、安全な方法を模索しなければならない。他に、海洋をNaClなどの水溶液とみなして、船から海洋へCO<sub>2</sub>を希釈放流しCO<sub>2</sub>を溶解する報告もある。しかし、放流地域の海水は短時間でpH6程度の弱酸性を示すため、放流により溶解したCO<sub>2</sub>は海洋環境に影響を及ぼすリスクが残る。CO<sub>2</sub>を高密度のハイドレート(固体)化し、深度450m以上の海底へ貯留する検討もされている。CO<sub>2</sub>ガスを液体化する方法に比べてハイドレート化の方が海洋への輸送費用が抑制できる。問題は、CO<sub>2</sub>ガスの海水への溶解速度が小さく、短時間で多量のCO<sub>2</sub>ガスを処理できないこと、ハイドレートは固体であるためパイプラインを用いてハイドレートを輸送できないことである。海洋貯留技術も、海底への輸送方法や貯留後の海洋環境への影響把握などの課題を残している。

図1-13 海洋貯留法の概要<sup>10)</sup>



#### 1-4-3. 炭酸塩固定(ミネラルカーボネーション)

ミネラルカーボネーションは図1-11の鉱物トラッピングを人工的に進行し、CO<sub>2</sub>ガスを炭酸塩化する方法である<sup>10)</sup>(図1-14)。CaCO<sub>3</sub>やMgCO<sub>3</sub>などの炭酸塩は常温常圧下で安定であるため、環境変化による影響を受け難い。よって、固定化後のCO<sub>2</sub>が放出する可能性は、地中、海洋貯留に比べて低い。このような利点により、実施場所、CO<sub>2</sub>ガスの発生規模を問わずにCaOやMgOを含有する塩基性酸化物と溶液を用いるミネラルカーボネーションは有効な手段となる可能性が高い。

ミネラルカーボネーションプロセスに用いる塩基性酸化物としては、天然岩石のWallostonite (CaSiO<sub>3</sub>)<sup>16-18)</sup>やOlivine (MgSiO<sub>4</sub>)<sup>18-21)</sup>、蛇紋岩のSerpentine (Mg<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>)<sup>21-28)</sup>などが検討され、近年ではこれら鉱物以外に廃コンクリート<sup>29-32)</sup>、鉄鋼スラグ<sup>33-36)</sup>や焼却灰<sup>37-40)</sup>などを利用する研究が進められている。これら塩基性酸化物から水溶液へのCa<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>溶出量が多いほど、炭酸塩が固定可能であると考えられる。しかし、塩基性酸化物から水溶液へのイオンの溶出反応速度が遅く、また溶出量も少ないために、連続して排出される多量のCO<sub>2</sub>ガスを連続的に炭酸塩固定するためにはプロセスの工夫が必要であり工業的な課題が大きいとされている。高温・高圧条件<sup>41-43)</sup>や強酸溶液<sup>25-27)</sup>を用いて、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>溶出量の向上させる取り組みが行われているが、処理プロセスへの外部投入エネルギー量が多く添加薬剤が多量に必要とされるなど多くの問題は未解決である。

薬剤を未使用で炭酸塩固定化の可能性のあるもののひとつに、廃セメントを用いたCO<sub>2</sub>ガス圧カスイング法がある。最初に廃セメントのスラリー水溶液へ高圧(3.0MPa)のCO<sub>2</sub>ガスを通気し、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>イオンを溶出する。その後、溶出液へ低圧(0.2MPa)のCO<sub>2</sub>ガスを通気させて炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムを析出させることにより、CO<sub>2</sub>ガスを固定する(図1-15)<sup>31)</sup>。

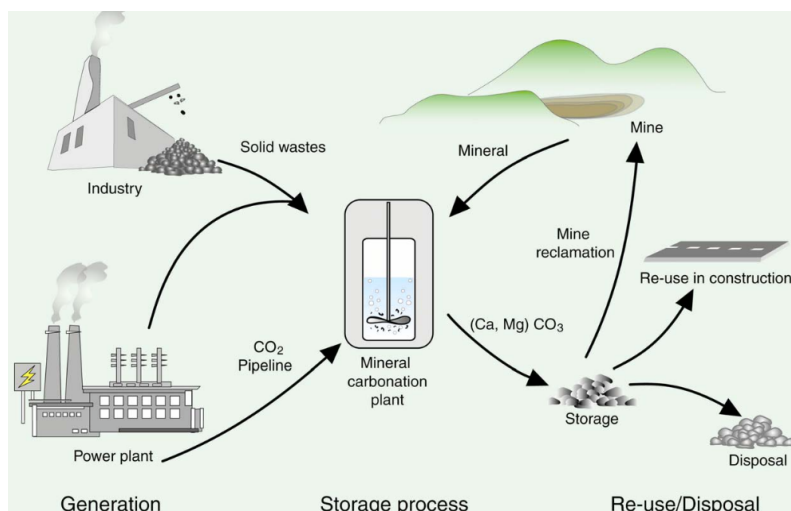


図1-14 ミネラルカーボネーションプロセスの概要<sup>10)</sup>

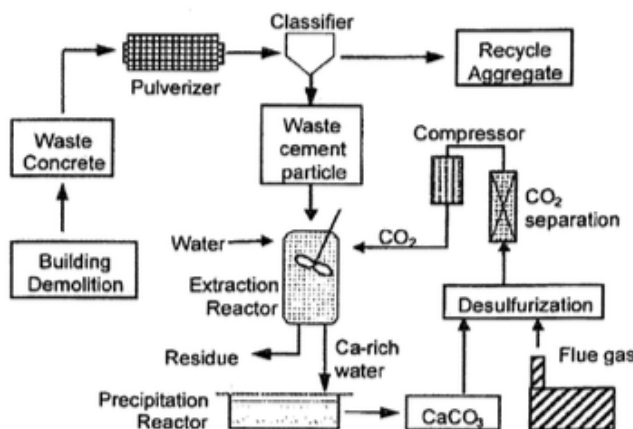


図1-15 二酸化炭素圧カスイング法<sup>31)</sup>

排煙脱硫装置から排出されるCO<sub>2</sub>ガスを圧カスイング法で固定した場合について、稼働による消費電力と設備、消耗費用が試算されている(表1-4)。表1-4の数値をもとに、為替レート120円/US\$と電力由来CO<sub>2</sub>排出量の換算係数に0.2966-kgCO<sub>2</sub>/kWhを用い、表1-5の項目を算出した。その内容はプロセスの稼働によって必要な設備、消耗費用合計、固定化効率の指標であるCO<sub>2</sub>収支(エネルギー由来の排出CO<sub>2</sub>量/固定化CO<sub>2</sub>量)、及びCO<sub>2</sub>原単位費用(1トンのCO<sub>2</sub>を処理するのに必要な費用)である。CO<sub>2</sub>収支より、正味のCO<sub>2</sub>固定量は固定量(1トン)から電力量由来のCO<sub>2</sub>発

### 1-4-3. 炭酸塩固定(ミネラルカーボネーション)

生量(0.623トン)を差し引いた0.377トンと推定される。また、電力消費の内訳より、CO<sub>2</sub>ガスをコンプレッサーで圧縮する消費電力が全体の36%(0.25MW÷0.70MW)を占める。原単位費用は136 US\$/t-CaCO<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>とCaCO<sub>3</sub>の分子量比から概算すると、37千円/ton-CO<sub>2</sub>(136US\$/t-CaCO<sub>3</sub>×120円/US\$×100÷44÷1000)となり、CCSが目標とする2千円/ton-CO<sub>2</sub>を遙かに超過した処理費用である。費用が増加する理由は、廃液処理とCa<sup>2+</sup>溶出残渣の廃棄物処理費用が高額となるため、これらが全体の68%を占める(表1-4)。

表1-4 二酸化炭素圧カスイング法の消費電力と設備・消耗費用<sup>31)</sup>

Unit operation	Power consumption (MW)	Cost of operation (10 <sup>3</sup> USD/year)	Cost of plant construction (10 <sup>3</sup> USD/year)	Cost of CaCO <sub>3</sub> production (USD/t-CaCO <sub>3</sub> )
CO <sub>2</sub> capture and separation	0.20	202	45	8.1
CO <sub>2</sub> pressurization	0.25	148	7.4	5.1
Waste cement pulverizing and classifying	0.22	131	6.6	4.5
Extraction reactor	0.011	6.6	126	4.3
Precipitation reactor	0.008	4.7	6.0	0.6
Silo for waste cement	—	—	650	21.2
Wastewater treatment	—	165	835	32.6
Industrial waste treatment and transportation	—	1832	—	59.8
Total	0.70	2490	1677	136

表1-5 二酸化炭素圧カスイング法のCO<sub>2</sub>収支原単位費用

	電力量由来のCO <sub>2</sub> 発生量 (ton-CO <sub>2</sub> )	固定化CO <sub>2</sub> 量 (ton-CO <sub>2</sub> )	消費費用 (百万円/年)	設備費用 (百万円/年)	CO <sub>2</sub> 原単位費用 (千円/ton-CO <sub>2</sub> )
	0.623	1.00			
CO <sub>2</sub> 収支 (CO <sub>2</sub> 発生量÷固定化CO <sub>2</sub> 量)	0.623		299	201	37.0

次に、圧カスイング法の反応効率(Ca<sup>2+</sup>溶出反応率\*、及びCaCO<sub>3</sub>析出反応率†)に関して、経過時間t(分)のCa<sup>2+</sup>濃度([Ca<sup>2+</sup>]<sub>t</sub>)の報告値を参照し図1-16に整理した。その結果、120分後のCa<sup>2+</sup>溶出反応率は54%、120分溶出した水溶液を用いて30分後のCaCO<sub>3</sub>析出反応率は28%と求められる。Ca<sup>2+</sup>量を基準とするCO<sub>2</sub>固定化率は、両反

\* Ca<sup>2+</sup>溶出反応率(%) = ([Ca<sup>2+</sup>]<sub>120</sub>(mol/L)・水溶液量(L) / 添加した原料中のCaO(mol))・100

† CaCO<sub>3</sub>析出反応率(%) = (1 - [Ca<sup>2+</sup>]<sub>30</sub>(mol/L) / Ca<sup>2+</sup>溶出後の[Ca<sup>2+</sup>]<sub>120</sub>(mol/L))・100

1-4-3. 炭酸塩固定(ミネラルカーボネーション)

応効率の積(Ca溶出反応率×CaCO<sub>3</sub>析出反応率)に相当し、15%と求められる。添加原料に含まれたCaO量のうち15%が、CO<sub>2</sub>固定に利用されたことを示しており、残り85%のCaO量は、未使用で廃棄されたと考えられる。原料添加量に対するCO<sub>2</sub>固定量の観点から、圧カスイング法はCO<sub>2</sub>固定する効率が低いプロセスと評価される。したがって、1トンのCO<sub>2</sub>を処理する費用である原単位費用が高い点、及び原料添加量に対するCO<sub>2</sub>固定化量が少ない点がCO<sub>2</sub>ガス圧カスイング法の課題である。

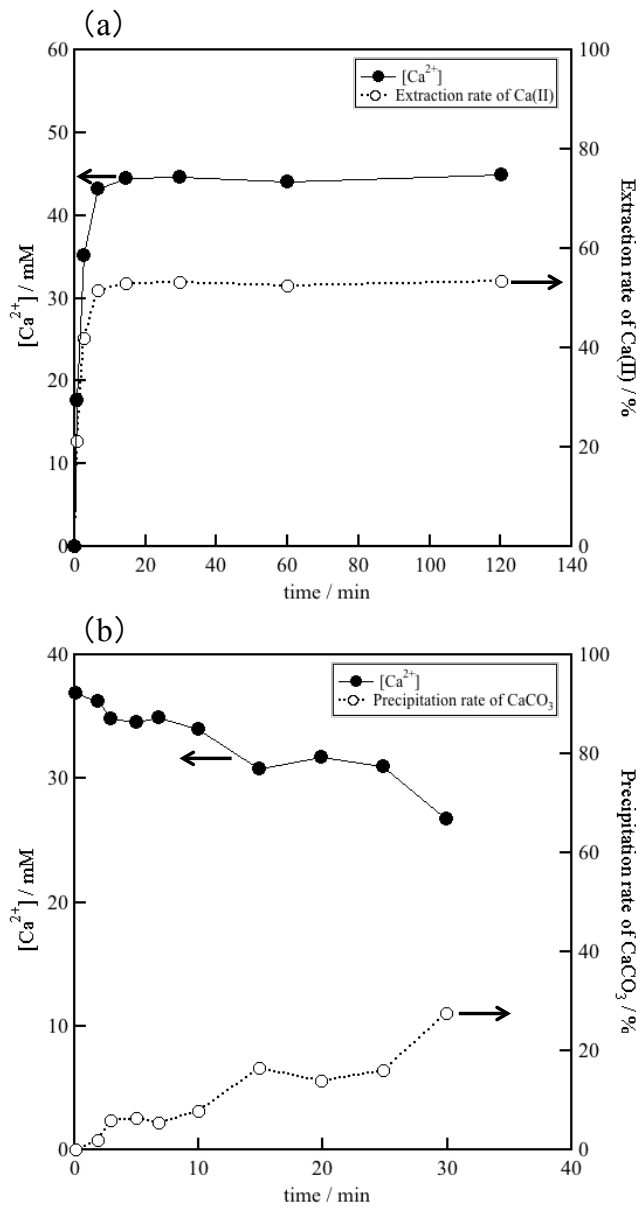


図1-16 二酸化炭素圧カスイング法による(a)Ca溶出率と(b)CaCO<sub>3</sub>析出率<sup>31)</sup>

#### 1-4-4. ミネラルカーボネーションプロセスの研究と問題点

多くの工業炉から排出されるガス中に含まれるCO<sub>2</sub>は、10～15vol%と低濃度でその排出量は数万トン-CO<sub>2</sub>/年以下である<sup>4, 8)</sup>。そのため、低圧、低濃度CO<sub>2</sub>を処理対象とした化学吸収法とミネラルカーボネーションプロセスが分散型CO<sub>2</sub>源対策に有効であると考えられている。化学吸収法は、アミンなどの塩基性水溶液に低濃度CO<sub>2</sub>ガスを吸収した後、吸収後の水溶液を加熱することによってアミンを再生すると同時に、高濃度のCO<sub>2</sub>ガスを放出するCO<sub>2</sub>分離方法である。排ガスからCO<sub>2</sub>ガスを分離できると、固定化設備で処理されるガス量を低減できるだけでなく、処理設備を最小化できるため設備投資費が抑制できる。しかし、加熱時に外部エネルギーを使用する点、低濃度CO<sub>2</sub>ガスを含む排ガス吸収設備を併設する点やCO<sub>2</sub>以外のSO<sub>x</sub>などの酸性ガスによるアミン再生効率の低下などが懸念されており、CO<sub>2</sub>を分離する利点が十分ではない。一方、ミネラルカーボネーションプロセスは、原料にCaOを含有する鉄鋼スラグなどを利用し、酸性薬剤によるCa<sup>2+</sup>溶出の後に塩基性薬剤によるCO<sub>2</sub>吸収(CaCO<sub>3</sub>合成)を組み合わせで行う。この酸、塩基薬剤が、CO<sub>2</sub>処理回数毎に必要となりコスト高の原因となる。例えば、薬剤の消費量を抑制するために、DEA(ジエタノールアミン)と塩酸を混合した薬液が有するCO<sub>2</sub>吸収時の緩衝作用が検討されているが、低効率であることや溶液から揮発するアンモニア処理対策など、むしろコスト増大を引き起こす課題が多く残されている。

多量に排出される大規模集中型CO<sub>2</sub>発生源に対してCCSは有効な回収方法であるが、工業炉を代表とする小規模分散型CO<sub>2</sub>発生源に対して可能な回収技術は今のところ見当たらない。分散型CO<sub>2</sub>発生源である工業炉から排出されるCO<sub>2</sub>は低圧、低濃度のため、圧縮やガス中のN<sub>2</sub>、SO<sub>x</sub>などと分離費用が大きくなりコスト増大を招いてしまう。分散地で排出される低圧、低濃度CO<sub>2</sub>回収に最も有効な方法は、様々な方法の中でミネラルカーボネーションプロセスであると考えられる。

ミネラルカーボネーションプロセスの研究については, Lackner, Moroyoshi, Wu, Kojima, Fauth, Kakizawaらは岩石の風化現象に着目し, 珪灰土やカンラン石を用いた研究を行っている<sup>44-49)</sup>. また, Fujii, Iizukaらはアルカリ土類金属源として廃棄コンクリートを用いた研究を行っている<sup>50-51)</sup>. 製鋼スラグからカルシウムを炭酸化して, 海藻や魚用の人工魚礁として用いるための大型ブロック製造に関する研究も行われている<sup>52)</sup>. しかしながら, 本来長期間で徐々に進行する風化現象( $\text{Ca}^{2+}$ 溶出, 石灰化)を利用し連続排出される $\text{CO}_2$ を固定化するためには, 人工的に短時間で反応を進行させる必要がある. そのため,  $\text{Ca}^{2+}$ 溶出, 炭酸塩化が効率良く進む反応溶媒の選択が必要である. これまでの研究では, 塩酸, 酢酸や高圧炭酸ガスによる $\text{Ca}^{2+}$ 溶出効率向上, DEA緩衝溶液による $\text{CO}_2$ 吸収率向上, 高圧 $\text{CO}_2$ ガスそのものを浸出のための酸として利用する $\text{Ca}^{2+}$ 溶出法などが報告されているが, 溶媒消費による消耗費用やエネルギー消費量の増大のためにシステムを具現化した実証試験は行われていない.

分散型 $\text{CO}_2$ 発生源への対策の可能性について, CCSとミネラルカーボネーションプロセスの比較を表1-6に示すが, 安全性以外にも低コスト化, 廃液や廃棄物の発生量低減, ロバスト性の向上などミネラルカーボネーションプロセスの課題は多く残されている.

表1-6 CCSと比較したミネラルカーボネーションプロセスの問題点

方策	発生源	$\text{Ca}^{2+}$ 溶出	$\text{CaCO}_3$ 析出	環境影響	ロバスト性
CCS	局所発生源で100万トン規模	帯水層内の風化反応	10年以上かけて析出開始	未発生だが隔離後の安定性	実証中
ミネラルカーボネーション	分散発生源	強酸か30気圧の炭酸ガス導入	20気圧の炭酸ガス導入	廃液・ $\text{Ca}^{2+}$ 溶出残渣が発生	不明

本研究では分散型 $\text{CO}_2$ 発生源への適用を想定し,  $\text{CO}_2$ ガスとスラグなどの廃棄物を用いて,  $\text{CO}_2$ 削減と廃棄物処理の両方を行う新規ミネラルカーボネーションプロセス

の実現可能性を検討する。次節ではミネラルカーボネーションプロセスの原料と考えるスラグの種類と主な成分組成について説明する。

### 1-5. ミネラルカーボネーションの原料

鉄鋼製錬において、鉄鉱石に含まれる脈石成分を除去するために添加される酸化物フラックス等を原料としてスラグが生成する。国内の高炉-転炉一貫製鉄では溶鉄1tに対し、約300kgの高炉スラグと約100kgの製鋼スラグが副産物として発生する。2014年度の年間8400万トンの銑鉄生産量に対する高炉スラグ発生量は2500万トンで年間1.1億トンの粗鋼生産量に対する転炉スラグ発生量は1200万トン及び電気炉スラグ発生量は280万トンより製鋼スラグの発生量は合計1500万トンである<sup>53)</sup>。

鉄鋼製錬由来のスラグは、発生源の違いにより高炉スラグと製鋼スラグに大別される。さらに、細分類では高炉水砕、徐冷スラグと転炉系、電気炉系スラグの合計4種類である。また、スラグを構成する主成分であるCaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、酸化鉄の組成とCaOとSiO<sub>2</sub>組成で示される塩基度(=CaOwt%/SiO<sub>2</sub>wt%)を表1-7に示した<sup>54)</sup>。図1-17の利用用途内訳に示すように、高炉徐冷、水砕スラグはセメント原料に多く用いられ、他のスラグは土木用、道路用の用途に、一部は利用されずに埋立処分されている<sup>53-54)</sup>。しかし、近年は処分先の確保が困難になっており、新たな用途開発が進められている。

ミネラルカーボネーションに適する原料種は、高CaO濃度、高塩基度でCa溶出後の残渣が少ない低SiO<sub>2</sub>濃度の転炉系スラグである。しかし、製鋼プロセスに影響を受けスラグ中のCaO濃度や塩基度は変動する。本実験では安定した組成で供給される普通ポルトランドセメントをCaO原料に選択し、Ca<sup>2+</sup>溶出とCaCO<sub>3</sub>析出プロセスを検討する。

表1-7 鉄鋼スラグの主成分組成<sup>54)</sup>

	単位 wt%				
	高炉スラグ	転炉系スラグ	電気炉系スラグ		普通セメント
			酸化スラグ	還元スラグ	
CaO	41.7	45.8	22.8	55.1	64.2
SiO <sub>2</sub>	33.8	11.0	12.1	18.8	22.0
酸化鉄	0.4	17.4	29.5	0.3	3.0
MgO	7.4	6.5	4.3	7.3	1.5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.4	1.9	6.8	16.5	5.5
塩基度 [CaOwt%]/[SiO <sub>2</sub> wt%]	1.2	4.2	1.9	2.9	2.9

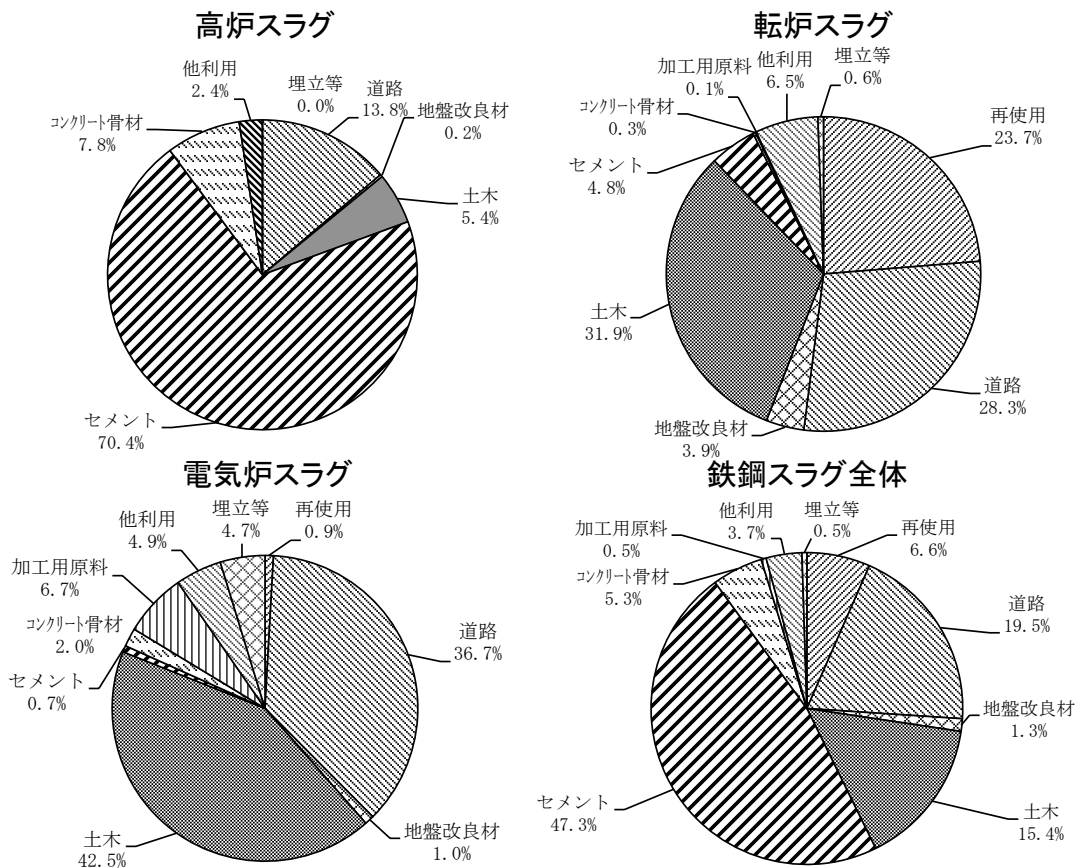


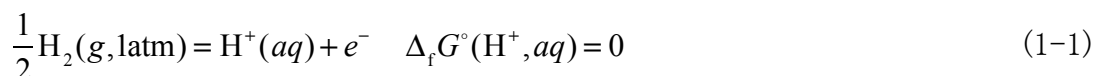
図1-17 鉄鋼スラグの利用先内訳(2012年)<sup>53-54)</sup>



## 1-6. 水溶液中イオンの規約

電解質水溶液に存在する正、負のイオン種濃度について、実験値から決定することはできない。ひとつのイオン種濃度が増減すると、電気的中性条件に従い反対符号のイオン種が増減する。しかし、Nernstの「標準電極電位は標準水素電極の電位を基準(ゼロとする)として表す」という水素イオン規約を採用すると、イオン種の化学ポテンシャルの相対値を実験値から求めることができる。

標準水素電極は、標準生成モルギブス自由エネルギーとの関係は「どのような温度でも1気圧の $\text{H}_2(\text{g})$ と平衡する $\text{H}^+(\text{aq})$ 濃度が\*、無限希釈から外挿した単位重量モル濃度(1mol[ $\text{H}^+$ ]/1kg水)であるときに標準生成モルGibbsエネルギー( $\Delta_f G^\circ$ )はゼロである。」と説明され、(1-1)～(1-3)式が成立する。



$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_f G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_f H^\circ}{T^2}, \quad \frac{\partial \Delta_f G^\circ}{\partial T} = -\Delta_f S^\circ \quad (1-2)$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0, \quad \Delta_f S^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0 \quad (1-3)$$

どのような温度でも上記条件が成立するのは、 $\text{H}^+(\text{aq})$ の標準生成エンタルピー( $\Delta_f H^\circ$ )、エントロピー( $\Delta_f S^\circ$ )もゼロとなるためである。水溶液中のイオン種濃度は純粋ではなく変化するために、正確には「イオンの部分モルGibbsエネルギー、または相対化学ポテンシャル」である。標準状態は濃度以外に、全圧 $P$ と温度 $T$ を任意に指定できるが本論文では $P=1\text{atm}$ 、 $T=298.15\text{K}$ を指定し、それぞれのイオン種濃度は単位重量モル濃度と等しい理想希薄溶体と仮定した。

\* 固体を(s)、液体を(l)、気体を(g)及び水溶液を(aq)と表記する。

## 1-7. 無機塩と有機酸の緩衝溶液とpHスイング領域

CaO含有酸化物を用いたミネラルカーボネーションプロセスによるCO<sub>2</sub>固定化プロセスを実現するためには、消耗費用と外部投入エネルギーの抑制が不可欠である。ミネラルカーボネーションプロセスは、(I)塩基性酸化物からのCa<sup>2+</sup>溶出反応と(II)CaCO<sub>3</sub>結晶化反応で構成される。そして、(I)はCaOと酸(HA)、(II)は溶出したCa<sup>2+</sup>と炭酸イオンとの中和反応である。2つの中和反応について、水溶液内の化学種濃度に関する電気的中性条件が成り立つ((1-4)～(1-5)式)。



HAの全濃度( $C_{\text{HA}}^\circ$ )を表すHAの物質収支式は(1-6)式、HA/A<sup>-</sup>の平衡定数( $K_a$ )は(1-7)式のように書き表される。(1-7)式の両辺の対数を取り負号をつけると、(1-8)式のHenderson-Hasselbalchの式が成り立つ。



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1-7)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (1-8)$$

HAをCa(OH)<sub>2</sub>で滴定したときの中和点を $C_{\text{Ca(OH)}_2} = C_{\text{Ca(OH)}_2}^* = \frac{1}{2}C_{\text{HL}}^\circ$ とすると、(1-6)式に従い中和点前後のpHに対応する式は(1-10)～(1-13)式で表される。(a)～(d)の $C_{\text{Ca(OH)}_2}$ 領域におけるpH曲線によって、理論滴定曲線は記述できる。

(a)  $C_{\text{Ca(OH)}_2} = 0$

Ca(OH)<sub>2</sub>で滴定前の水溶液中のHAが示すpHについて、 $[A^-] = [H^+]$ と  
 $[HA] = C_{\text{HA}}^\circ$  の関係を(1-7)式に代入すると(1-9)式が求められる。両辺の対数  
 をとって負号をつけるとpHは(1-10)式で示される。

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_{\text{HA}}^\circ} \quad (1-9)$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - C_{\text{HA}}^\circ) \quad (1-10)$$

(b)  $C_{\text{Ca(OH)}_2} < C_{\text{Ca(OH)}_2}^*$

Ca(OH)<sub>2</sub>の滴定開始後中和点までの水溶液中のHAが示すpHについて、  
 $[A^-] = 2C_{\text{Ca(OH)}_2}$ 、 $[HA] = C_{\text{HA}}^\circ - 2C_{\text{Ca(OH)}_2}$  の関係を(1-7)式に代入すると、pHは  
 (1-11)式で示される。

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log\left(\frac{C_{\text{HA}}^\circ - 2C_{\text{Ca(OH)}_2}}{2C_{\text{Ca(OH)}_2}}\right) \quad (1-11)$$

(c)  $C_{\text{Ca(OH)}_2} = C_{\text{Ca(OH)}_2}^*$

水溶液中のH<sup>+</sup>イオンはOH<sup>-</sup>イオンの自己プロトリス平衡に対する影響から  
 生じて、OH<sup>-</sup>イオンはH<sub>2</sub>OからA<sup>-</sup>へのプロトン移動平衡から生じる。またHAは  
 僅かに生成するため $[A^-] = 2C_{\text{Ca(OH)}_2}$ となり、プロトン移動平衡から生じるOH<sup>-</sup>イ  
 オンの数は水の自己プロトリスで生成する数よりも多いため、 $[HA] = [OH^-]$ と  
 おくことができる。したがって、 $[OH^-] = 2C_{\text{Ca(OH)}_2} K_w / K_a$  で示されるため、中和点

のpHは(1-12)式で示される. ここで  $K_w$  は水の自己プロトシス定数であり,  $pK_w = pH + pOH$  が成り立つ.

$$pH = \frac{1}{2}pK_w + \frac{1}{2}pK_a + \log\left(2C_{Ca(OH)_2}\right) \quad (1-12)$$

(d)  $C_{Ca(OH)_2} > C_{Ca(OH)_2}^*$

多量の  $Ca(OH)_2$  が加えられて滴定が中和点を通過した場合には, pHは水溶液中に存在する過剰の塩基で決まる. このとき  $[H^+] \approx K_w/[OH^-]$  であるから過剰な塩基のモル濃度は  $[OH^-] = 2C_{Ca(OH)_2} - C_{HA}^0$  となる. したがって, pHは(1-13)式で示される.

$$pH = pK_w + \log\left(2C_{Ca(OH)_2} - C_{HA}^0\right) \quad (1-13)$$

(I)の中和点の(c)では(1-14)式と近似できるのと同様, (II)の中和点においても(1-15)式が成り立つ.

$$[HA] \approx [OH^-] \quad (1-14)$$

$$2[Ca^{2+}] \approx 2[CO_3^{2-}] \quad (1-15)$$

既往の研究では(I)で(1-14)式に基づき, 無機溶液を用いる反応(薬液法)によって  $Ca^{2+}$  イオンを溶出効率や反応時間などの検討が行われてきた. 表1-8に無機塩による緩衝溶液や強酸または弱酸を用いて, 製鋼スラグや再生コンクリート塊などに含まれる  $CaO$  から  $Ca^{2+}$  溶出後の濃度と溶出前後のpHを示す. なお,  $Ca^{2+}$  溶出後のpHが文献に記載されていないものは, 溶出前後の  $[Ca^{2+}]$  と  $[H^+]$  が化学量論比で反応することを仮定してpH変化量を推算した(表1-8中にcalc.と示す). また, 表1-8に  $Ca^{2+}$  溶出後の  $[Ca^{2+}]$  やpHについて無機塩と比較するために,  $CH_3COOH$ ,  $HNO_3$  や  $HCl$  など

も示した。無機塩の場合には、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ による転炉スラグ溶出後の $[\text{Ca}^{2+}] < 120$  mmolCa/lと低く、 $\text{pH} < 8.4$ になる。

次に、無機溶液の代表として弱酸+弱塩基の塩である $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を1.0 mol/l純水へ溶解し、塩基である $\text{Ca}(\text{OH})_2$ で滴定したときの理論中和滴定曲線を計算する(図1-18中破線)。このとき、中和滴定時の溶液量は一定と仮定して、所定濃度の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が添加されたときのpHを計算した。そして、図1-18には $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{Ca}^{2+}$ 平衡するpH、及び $P_{\text{CO}_2}=1.0$ のときの $\text{CaCO}_3(\text{s})/\text{Ca}^{2+}$ 平衡するpHと固相が飽和する領域も示した。中和滴定時には、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加濃度に応じて $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 及び $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 未飽和領域の中和滴定曲線上をpHが増減する。このとき、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加すると(I) pHは上昇し、炭酸を添加すると(II) pHは低下する。すなわち、2つの反応が交互に進行すると共に、pHは溶液が安定なpH範囲を往来する(pHスイング)\*。このpH範囲と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加濃度で囲まれる部分をpHスイング領域と呼ぶことにする。

滴定曲線は、弱酸 $\text{CH}_3\text{COOH}$ の $\text{p}K_a=4.81$ と弱塩基 $\text{NH}_3$ の共役酸である $\text{NH}_4^+$ の $\text{p}K_a^{\text{NH}_4}=9.24$ にpHが近いほど傾きは緩やかになり、中和点( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加濃度=0.5 M,  $\text{pH}=7.03$ )においてpHジャンプを示す。すなわち、無機塩と弱酸または弱塩基の水溶液は、添加する酸や塩基に対して $\text{pH} \approx \text{p}K_a$ では強い緩衝作用を示すことが分かる。また、溶液中の $[\text{Ca}^{2+}]$ は(1-8)式に従って増加する。

表1-8に示した $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液の場合には緩衝性を示すために酸の添加が必要で、消費を圧迫するため $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液は不適切である。次に、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液の場合には酸の添加は不要だが、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ の $\text{p}K_a^{\text{CH}_3\text{COOH}}=4.81$ と酸定数の値が低く $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による滴定開始点が $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 飽和領域に入る。すなわち、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したとき、 $\text{Ca}^{2+}$ は未溶出のまま $\text{CaCO}_3$ が先に析出するため、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液は不適切である。

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液は $\text{NH}_3^+$ の $\text{p}K_a^{\text{NH}_4}=9.24$ が高く、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による滴定開始点は

\* このように、(I)と(II)が交互に進行すると共に、pHが上(下)方向に変化することを一般に、pHスイングと呼ぶ。

CaCO<sub>3</sub>(s) 未飽和領域にあるため、無機塩の中では弱酸+弱塩基の組み合わせであるCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>が最適であると判断される。CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を同じ濃度で溶解した溶液は、pH=pK<sub>a</sub><sup>NH<sub>4</sub></sup>=9.24において強い緩衝作用を示す。しかし、滴定開始点がCaCO<sub>3</sub>(s) 飽和領域に位置していること、中和点以降ではCa(OH)<sub>2</sub>を添加してもpH=pK<sub>a</sub><sup>NH<sub>4</sub></sup>=9.24付近の緩衝作用によってpHは上昇しないため、CO<sub>2</sub>ガスの吸収量が低いなどの課題がある。

次に、本研究では分子内に-COOH、-NH<sub>2</sub>の官能基を持ち、水との間でH<sup>+</sup>を授受するアミノ酸の場合について考えてみる。1.0mol/lアミノ酸水溶液をCa(OH)<sub>2</sub>で滴定した中和滴定曲線の計算結果を図1-18に合わせて示す。ここで、アミノ酸が示す等電点<sup>†</sup>の違いで分類し、酸性アミノ酸にはアスパラギン酸(H<sub>2</sub>L)、中性アミノ酸にはアラニン(HL)、塩基性アミノ酸にはアルギニン(HL)を代表に選び計算した。これらの中和滴定曲線より、最適なアミノ酸は図1-18でCH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>を選んだ理由と同様に、中性アミノ酸のアラニンが最適であると判断される。

アラニンの配位子をL<sup>-</sup>、アラニンをHLと表すと、Ca(OH)<sub>2</sub>で滴定されるアラニン水溶液内の化学種濃度に関する電気的中性条件は(1-4)式と同様に(1-16)式のように記述できる。ここで、溶液内の反応を単純化するために、Ca<sup>2+</sup>とHLとのキレート錯体は生成しないと仮定して議論を進める。



アラニンの物質収支式、及び平衡定数は(1-6)～(1-7)式と同じである。また中和点では(1-14)式と同様、(1-17)式が成り立つ。



<sup>†</sup> 等電点は、アミノ酸を水に入れたときのpHであり、図1-18中の●で表した。詳細は1-8節参照。

中和点では $\text{Ca}^{2+}$ 濃度 ( $[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{Ca(OH)}_2}$ ) について,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ などの無機塩の緩衝溶液やアミノ酸水溶液の溶解度 ( $C_{\text{HL}}^\circ$ ) と  $C_{\text{Ca(OH)}_2} = C_{\text{Ca(OH)}_2}^* = \frac{1}{2}C_{\text{HL}}^\circ$  の関係が成り立つ. したがって, 無機酸やアミノ酸の溶解度が高いほど $[\text{Ca}^{2+}]$ の増加が期待される. 中性アミノ酸の中で水に対する溶解度の高いものを選択し, ミネラルカーボネーションプロセスの(I)における $C_{\text{Ca(OH)}_2}$ の増大を狙うことにする.

本章では $\text{Ca}^{2+}$ とHLとのキレート錯体は生成しないと仮定したが, アミノ酸水溶液を用いると $\text{Ca}^{2+}$ 錯体種の存在によって更なる $C_{\text{Ca(OH)}_2}$ の増加が期待できる. 2章で述べるように,  $\text{Ca}^{2+}$ 錯体種の種類や濃度を正確に推定することが不可欠である.

表1-8 ミネラルカーボネーションの薬液候補とされる無機塩

	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>57)</sup>	NH <sub>4</sub> Cl <sup>34, 58)</sup>	CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> <sup>35)</sup>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> <sup>35)</sup>	CH <sub>3</sub> COOH <sup>58-59)</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>60)</sup>	HC1 <sup>58)</sup>
Additive concentration (mM)	SS: 1300 RCA: 800	1.2	100-2000	←	1000, 2000, 4400	500	1.2
Material	Steel slag (SS) Recycled concrete aggregate (RCA)	BOF slag BF slag	BOF slag BF slag	←	Waste cement powder	BOF slag EF slag	BOF slag
Basicity of calcium silicate	SS: 3.17 RCA: 1.43	4.80	BOF: 3.90 BF: 1.38	←	1.84	BOF: 2.19-2.95 EF: 1.79	4.80
Calcium content of material in solutions (mM)	SS: 170 RCA: 180	0.62	BOF: 150 BF: 130	←	500, 1000, 2200	BOF: 68-89 EF: 58	0.62
pH before extraction	SS: 4.4 (calc) RCA: 4.5 (calc)	4.6	5.6-5.0 (calc.)	5.6-5.0 (calc.)	6.1, 4.8, 4.1	0.3 (calc.)	0.1
[Ca <sup>2+</sup> ] after extraction (mM)	SS: < 8.5 RCA: < 6.3	0.37	BOF: < 100 BF: < 91	BOF: < 120 BF: < 75	120, 380, 990	BOF: 48-63 EF: 52	0.57
pH after extraction	SS: < 7.4 (calc.) RCA: < 7.2 (calc.)	9.4	BOF: < 8.3 (calc.) BF: < 8.2 (calc.)	BOF: < 8.4 (calc.) BF: < 8.1 (calc.)	8.0, 5.2, 4.9	BOF: 0.3-0.4 (calc.) EF: 0.4 (calc.)	3.7
Extraction rete of calcium-ion	SS: < 5.0% RCA: < 3.5%	60%	BOF: < 67% BF: < 69%	BOF: < 80% BF: < 75%	23.0%, 38.0%, 45.0%	71-89%	91%



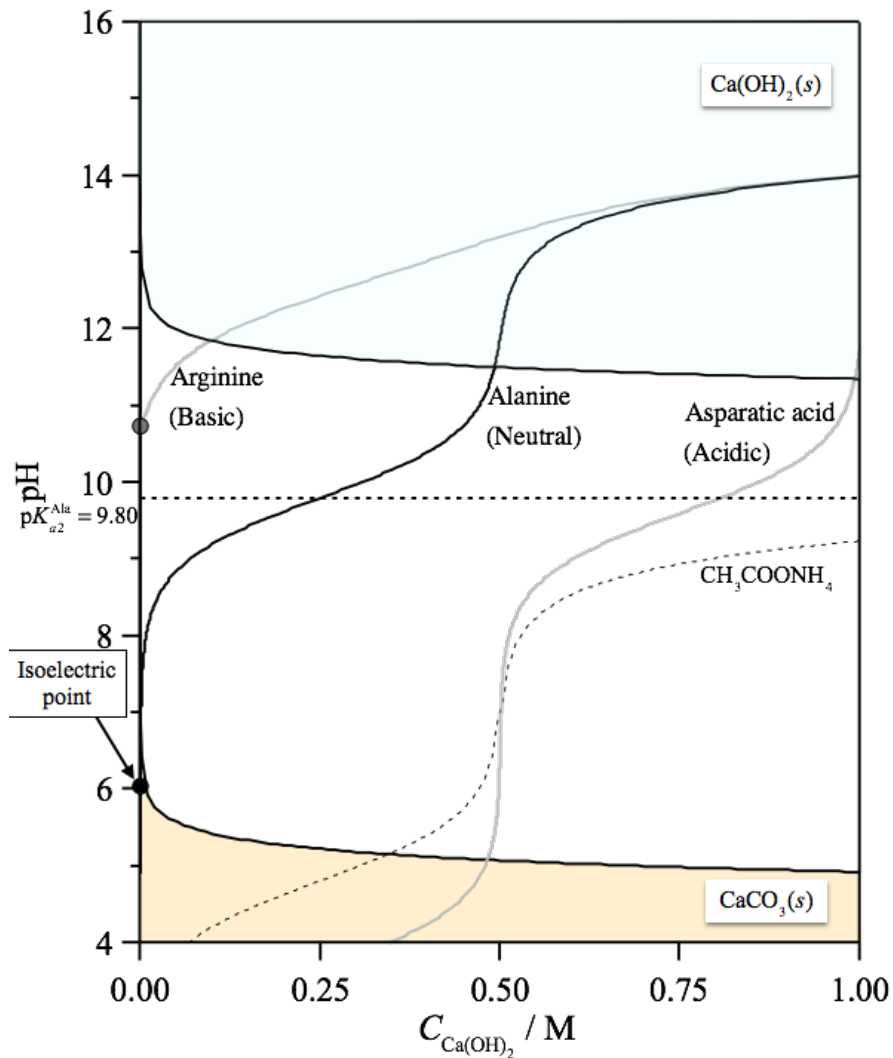


図1-18 1.0 mol/l  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液, アミノ酸溶液を $\text{Ca(OH)}_2$ で  
 滴定する理論中和滴定曲線

1-8. アミノ酸の特徴

アミノ酸は、塩基性のアミノ基と酸性のカルボキシル基を持つために酸、塩基両方の性質を持っている。そのため、結晶ではカルボキシル基から $H^+$ が解離してアミノ基に結合した分子内塩の構造となっている。このように、分子内に正負両電荷が存在するイオンを双性イオンという。また、アミノ酸水溶液は、pHに依存した各化学種( $H_2L^+$ ,  $HL^0$ ,  $L^-$ )が平衡濃度で存在する(図1-19)。これら化学種の混合物の電荷がゼロ( $[H_2L^+] = [L^-]$ )となるpHはアミノ酸の等電点(isoelectric point, iep)と呼ばれる。

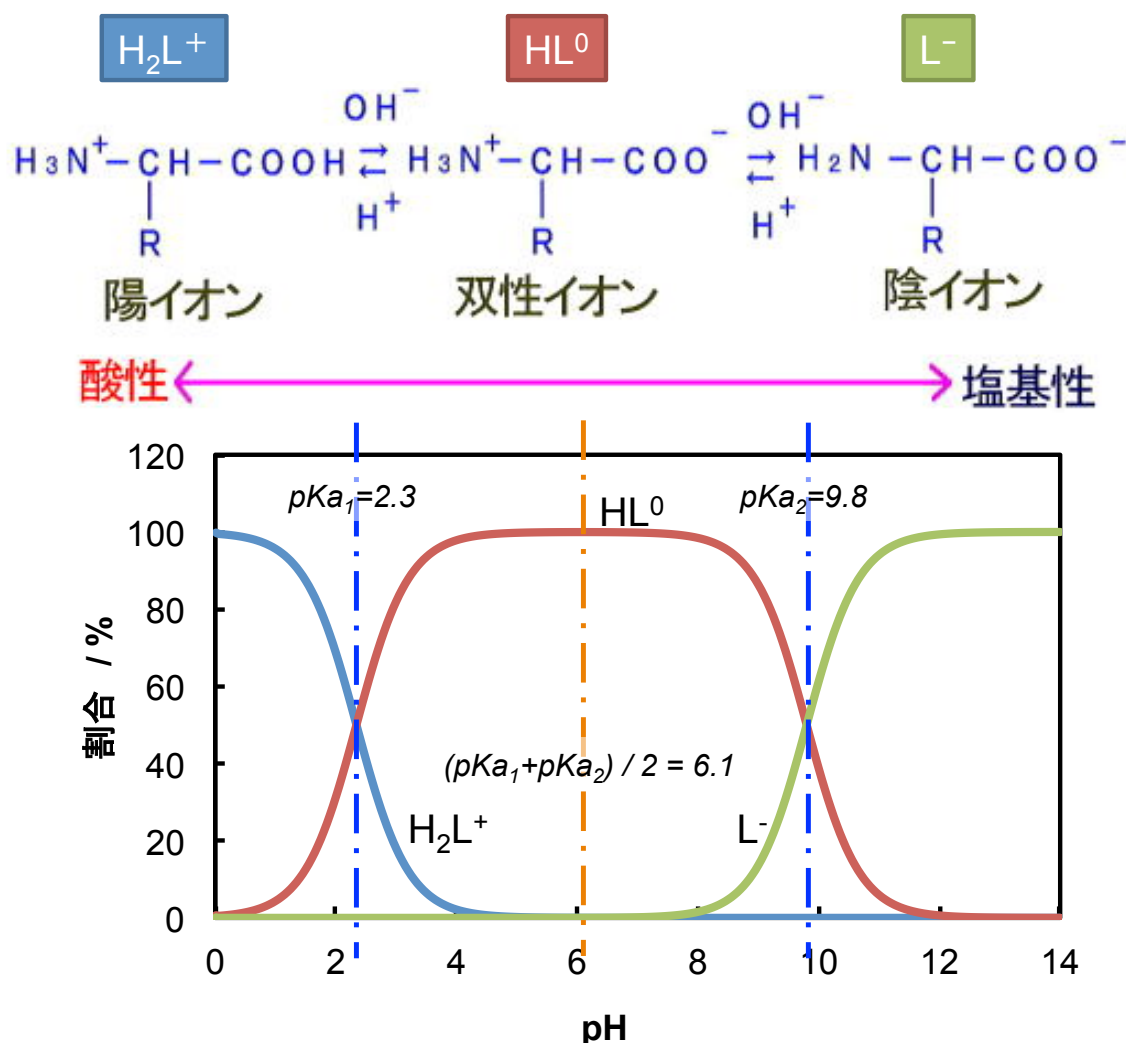


図1-19 アラニン水溶液の陽、陰イオン存在割合(計算値)

$pK_{a1}$ ,  $pK_{a2}$ は第一、二酸解離定数でそれらの平均値が等電点

図1-19に示したように水溶液のpHが等電点以上になると塩基性のOH<sup>-</sup>が多いため陰イオンに、等電点以下になると酸性側でH<sup>+</sup>が多いため陽イオンとなる。等電点が酸性のpH範囲となるものは、酸性アミノ酸と呼ばれ、同様に中性のpH範囲のものは中性アミノ酸、塩基性のpH範囲のものは塩基性アミノ酸と分類される。表1-9に示す代表15種類のアミノ酸<sup>55, 56)</sup>の中で水に対して易溶解性の中性アミノ酸はシステイン、グリシン、プロリン、アラニンの4種類に絞られ、等電点、溶解度と親水性を比較すると、プロリンは溶解度が高いが疎水性のため、システインは等電点が低すぎるため不適である。アラニンまたはグリシンが好ましいが、(1-9)式より水に対する溶解度の高いアラニンの方がCa<sup>2+</sup>溶出能が高いため最適と判断し、本研究では対象のアミノ酸としてアラニンを選択した。

表1-9 15種類のアミノ酸

分類	種類	化学式	分子量	$pK_{a_1}$	$pK_{a_2}$	$pK_{a_3}$	Log(飽和溶解度) mol/L水@20°C	親水性
				第一酸解離定数	第二酸解離定数	第三酸解離定数		
酸性 アミノ酸	アスパラギン酸	H <sub>2</sub> L	133	2.02	9.9	3.9	-1.50	○
	グルタミン酸	H <sub>2</sub> L	147	2.1	9.47	4.07	-1.31	○
中性 アミノ酸	アスパラギン	HL	132	2.14	8.72		-0.75	○
	システイン	H <sub>2</sub> L	121	1.92	10.7	8.37	0.12	○
	フェニルアラニン	HL	165	2.2	9.31		-0.78	×
	メチオニン	L	149	2.13	9.28		-0.49	×
	トリプトファン	HL	204	2.46	9.41		-1.28	×
	ロイシン	HL	131	2.33	9.74		-0.74	○
	アラニン	HL	89.1	2.35	9.87		0.23	○
	プロリン	HL	115	1.95	10.64		1.13	×
	グリシン	HL	75.1	2.35	9.78		0.18	○
	チロシン	H <sub>2</sub> L	181	2.2	9.21	10.46	-2.68	○
塩基性 アミノ酸	ヒスチジン	HL	155	1.8	9.33	6.04	-	○
	リジン	HL	146	2.16	9.06	10.54	-	○
	アルギニン	HL	174	1.82	8.99	12.48	0.038	○

## 1-9. 本研究の目的と論文概要

本研究では、分散型排出源からの低圧、低濃度CO<sub>2</sub>を回収、固定化する方法としてCaO-SiO<sub>2</sub>系酸化物などのCaO含有酸化物を用いたミネラルカーボネーションプロセスに着目し、消耗費用と外部エネルギー投入を抑制する効率良いシステム構築と実証設備による検討を行う。

Ca<sup>2+</sup>供給原料にアルカリ土類金属を含有する鉄鋼スラグ等のケイ酸塩を用い、アミノ酸水溶液中でのCa<sup>2+</sup>とのキレート反応とCO<sub>2</sub>への緩衝作用を利用する新規プロセスを考案する。実用化のためにアミノ酸溶液下におけるCa<sup>2+</sup>溶出反応とCaCO<sub>3</sub>析出反応の2プロセスのメカニズム解明を行って最適な操業条件を決定し、実証設備仕様を策定する。本研究は、

【過程I】 Ca<sup>2+</sup>溶出反応による弱酸性から塩基性への溶液の高pH化、

【過程II】 溶液とCO<sub>2</sub>ガスとの反応によるCaCO<sub>3</sub>析出反応と塩基性から弱酸性への低pH化、

という2段階プロセスの化学サイクルにより、Ca<sup>2+</sup>イオン源と炭酸ガスを反応物質、炭酸塩を生成物として二酸化炭素の固定を行うが、原則としては薬液を消費することなく実現できるという特徴を有している。

この化学サイクルは、一方向反応により薬液を炭酸塩化で消費することなく、弱酸性から塩基性のpH範囲を往復し、CO<sub>2</sub>を安全かつ安定なCaCO<sub>3</sub>中に封じ込めて固定化するpHスイングプロセスである(図1-20)。

このプロセスの特徴は、炭酸化反応の反応物であるCa<sup>2+</sup>源のセメントや製鋼スラグと炭酸ガスのそれぞれの塩基としての作用と炭酸ガスの酸性を利用してpHスイングを行うことであり、特別な薬剤を加える必要がない。またアミノ酸水溶液とCaとのキレート作用によるCa<sup>2+</sup>溶出反応とキレート錯体溶液へのCO<sub>2</sub>吸収反応の2段階で緩衝作用

が働くため、高反応効率かつ連続利用を実現できることであり、薬剤費、外部投入エネルギー低減による低コスト化が予想される。

本研究で提案したpHスイングを利用する化学サイクルを新たに設計、実現させるためには、以下に示すような検討が必要である。まず、アミノ酸溶液とCaとのキレート錯体を媒介する固定化プロセスを検討するためには、 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応と $\text{CaCO}_3$ 析出反応の素過程を平衡論的に検討する必要がある。アミノ酸水溶液中で複数存在する可能性が示唆されるCaキレート錯体種のイオン平衡(speciation)と錯体析出物(以下、 $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩と表記)の溶解度が不明であるため、反応過程の挙動を推定できない。そこで、【過程Ⅰ】と【過程Ⅱ】を設計するうえで必要となるイオン種間の平衡関係を明らかにし、実証設備の仕様を決定する。 $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩を考慮したアミノ酸による $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応の平衡論的検討を行うとともに、存在する化学種の同定とその生成反応の平衡定数を実験で求める必要がある。

さらに、製鋼スラグなどカルシウムシリケートからの $\text{Ca}^{2+}$ イオンの浸出挙動について、残渣の性状や溶出反応の阻害要因となるシリカゲル系による不動態化の防止方法などについて、検討する必要がある。特にアミノ酸のキレート化による強い浸出力の効果を検証する。

また、溶出した $\text{Ca}^{2+}$ を効率よく $\text{CO}_2(\text{g})$ と反応させて、炭酸塩化する $\text{CaCO}_3$ 析出反応へのアミノ酸の影響を調べる必要がある。炭酸カルシウムには多くの多形があり、その析出物の性状によって、アミノ酸の消費率が大きく異なることが予想されるため、特に結晶多形と粒度の制御に関する基礎的検討が重要である。またこれらの各素反応に関する制御技術と最適化により、具体的なプロセスとしての技術ならびに経済合理性の検証を行い、各素過程のボトルネックとその解決策を検討し、このプロセスの実現可能性を示すことは不可欠である。

本研究は、以上の検討項目をふまえ、この新しい発想によるpHスイングを利用する化学サイクルプロセスの原理を実証するための熱力学、速度論的基礎研究と小規模プラントによる実証試験の内容についてまとめたものであり、本章を含めた6章で構成される。第2章はアミノ酸-Caの錯形成反応の熱力学的特性に関する研究、第3章はケイ酸カルシウムからのCa<sup>2+</sup>溶出反応に関する現象論的検討、第4章はCaCO<sub>3</sub>析出反応を過飽和度で整理し、CaCO<sub>3</sub>相の相変態とその組織形成過程に関する研究、第5章ではプロセス効率と費用からの実証試験設備による実証試験評価、第6章本論文の総括と今後の展開に関する展望を述べている。

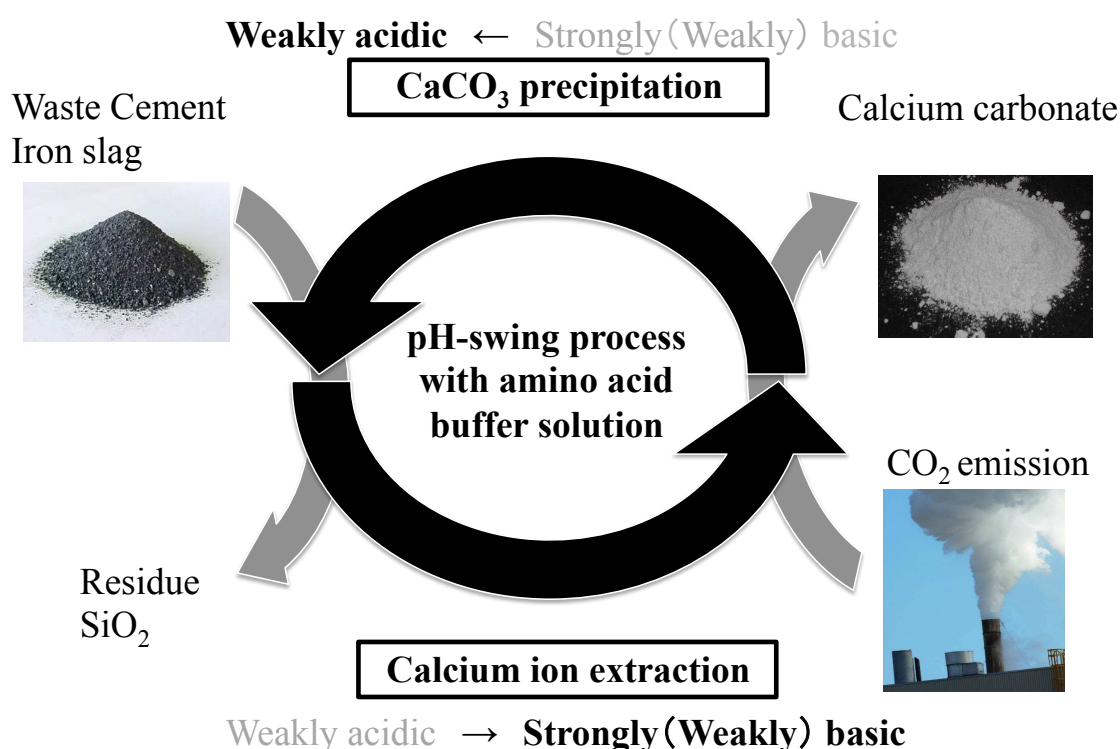


図1-20 pHスイングを利用する化学プロセスによるCO<sub>2</sub>固定化

- 
- 1) 独立行政法人国立環境研究所: 「日本国温室効果ガスインベントリ報告書」(2012), pp.2-3(2015. 12. 1). URL: [http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/2012/NIR-JPN-2012-v3.0-J\\_web.pdf](http://www-gio.nies.go.jp/aboutghg/nir/2012/NIR-JPN-2012-v3.0-J_web.pdf)
  - 2) 環境省: 環境資料集: 「国内二酸化炭素の部門排出量の推移」(2013)(2015. 12. 1). URL: <http://www.env.go.jp/doc/toukei/contents/>
  - 3) 環境省, 経済産業省: 地球温暖化対策の推進に関する法律に基づく温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度による平成23年(2011)年度温室効果ガス排出量の集計結果(2011)(2015. 12. 1).
  - 4) 日本CCS調査株式会社ホームページ: 「調査事業(経済産業省の委託事業)」(2015. 12. 1). URL: <http://www.japanccs.com/business/research/>
  - 5) 経済産業省: 第2回CO<sub>2</sub>固定化・有効利用分野評価検討会「第3章 A 二酸化炭素削減技術実証試験(プロジェクト)の概要(中間評価)」(2012), pp.30.
  - 6) 佐藤光三, C. Penrose, 瀧口博明, 薛自求, 松岡俊文, 田中豊, 永澤剛: 第5回CCSフォーラム「残された30年, CCSを如何に活かすのか」講演要旨集(FRCER, The University of Tokyo, Tokyo, 2015), pp.86, 110.
  - 7) 経済産業省: 平成26年度エネルギー使用合理化促進基盤整備事業(工場等のエネルギー技術に関する実態調査)報告書(2015)(2015. 12. 1). URL: [http://www.data.go.jp/data/dataset/meti\\_20150706\\_0080](http://www.data.go.jp/data/dataset/meti_20150706_0080)
  - 8) 日本工業炉協会: *Kogyoro Handbook*, (Japan Industrial Furnace Manufacturers Association, Tokyo, 1997), pp.26, 52.
  - 9) 姫路市役所ホームページ: URL: <http://www.city.himeji.lg.jp/var/rev0/0032/3693/4-2-1.pdf>(2015. 12. 1).
  - 10) IPCC: *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, (Intergovernmental Panel on Climate Change, Switzerland, Chapter 3, 2006), pp.105-178.
  - 11) 公益財団法人地球環境産業技術研究機構(RITE): *CO<sub>2</sub> Choryu Technology*, (Kogyo Chosakai, Tokyo, 2006), pp.44, 78.
  - 12) (独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC): *JOGMEC News*, (JOGMEC, Tokyo, No.11, 2005), pp.2-3.
  - 13) 小牧博信: *Chishitsu news*, (Chishitsu Chosa Sougo Center, Ibaraki, No.621, 2006), pp.16-23.
  - 14) 大関真一, 嘉納康二: *Sekiyu • Tennen gas review*, (JOGMEC, Tokyo, 2006), pp.57-70.
  - 15) 當舎利行: *Chishitsu news*, (Chishitsu Chosa Sougo Center, Ibaraki, No.621, 2006), pp.24-31.
  - 16) W. J. J. Huijgen, G. J. Witkamp and R. N. J. Comans: *Chem. Eng. Sci.*, **61**(2006), 4242-4251.
  - 17) P. Ptacek, M. Noskova, J. Brandstetr, F. Soukal and T. Opravil: *Thermochim. Acta.*, **498**(2009), 54-60.
  - 18) S. J. Gerdemann, W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, L. R. Penner and H. Rush: *Environ. Sci. Technol.*, **41**(7)(2007), 2587-2593.

- 
- 19) M. Hanchen, V. Prigiobbe, G. Storti, T. M. Seward and M. Mazzotti: *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **70**(2006), 4403–4416.
  - 20) K. Jarvis, R. W. Carpenter, T. Windman, Y. Kim, R. Nunez and F. Alawneh: *Environ. Sci. Technol.*, **43**(2009), 6314–6319.
  - 21) Z. Y. Chen, W. K. O’Connor and S. J. Gerdeman: *Environ. Prog.*, **25**(2006), 161–166.
  - 22) W. K. O’Connor, D. C. Dahlin, D. N. Nilsen, G. E. Rush, R. P. Walters and P. C. Turner: *Proc. of the 5th International Conference on Greenhouse Gas Technologies*, (2000), pp.1–7.
  - 23) W. K. O’Connor, D. C. Dahlin, D. N. Nilsen, S. J. Gerdeman, G. E. Rush, R. P. Walters and P. C. Turner: *Proc. of the 1st National Conference on Carbon Sequestration*, (2002), pp.1–12.
  - 24) G. Alexander, M. M. M. Valer and P. G. Aksoy: *Fuel*, **86**(2007), 273–281.
  - 25) S. Teir, H. Revitzer, S. Eloneva, C. J. Fogelholm and R. Zevenhoven: *Int. J. Miner. Process.*, **83**(2007), 36–46.
  - 26) S. Teir, R. Kuusik, C. J. Fogelholm and R. Zevenhoven: *Int. J. Miner. Process.*, **85**(2007), 1–15.
  - 27) S. Teir, S. Eloneva, C. J. Fogelholm and R. Zevenhoven: *Appl. Energy*, **86**(2009), 214–218.
  - 28) S. C. Krevor and K. S. Lackner: *Energy Procedia*, **1**(2009), 4867–4871.
  - 29) A. Iizuka, M. Fujii, A. Yamasaki and Y. Yanagisawa: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(2004), 7880–7887.
  - 30) Y. Katsuyama, A. Yamasaki, A. Iizuka, M. Fujii, K. Kumagai and Y. Yanagisawa: *Environ. Prog.*, **24**(2005), 162–170.
  - 31) A. Iizuka: 東京大学博士論文, (2006).
  - 32) A. Iizuka, M. Fujii, A. Yamasaki and Y. Yanagisawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**(2002), 587–592.
  - 33) W. J. Huijgen, G. J. Witkamp and R. N. J. Comans: *Environ. Sci. Technol.*, **39**(2005), 9676–9682.
  - 34) S. Teir, S. Eloneva, C. J. Fogelholm and R. Zevenhoven: *Energy*, **32**(2007), 528–539.
  - 35) S. Eloneva, S. Teir, H. Revitzer, J. Salminen, A. Said, C. J. Fogelholm and R. Zevenhoven: *Steel Res. Int.*, **80**(2009), 415–421.
  - 36) S. Elenova, S. Teir, J. Salminen, C. J. Fogelholm and R. Zevenhoven: *Energy*, **33**(2008), 1461–1467.
  - 37) M. F. Bertos, X. Li, S. J. R. Simons, C. D. Hills and P. J. Carey: *Green Chem.*, **6**(2004), 428–436.
  - 38) E. Rendek, G. Ducom and P. Germain: *J. Hazard. Mater.*, **B128**(2006), 73–79.
  - 39) G. Montes-Hernandez, R. P. Lopez, F. Renaed, J. M. Nieto and L. Charlet: *J. Hazard. Mater.*, **161**(2009), 1347–1354.
  - 40) L. Wanga, Y. Jin and Y. Nie: *J. Hazard. Mater.*, **174**(2010), 334–343.

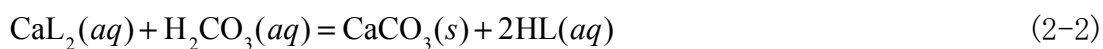
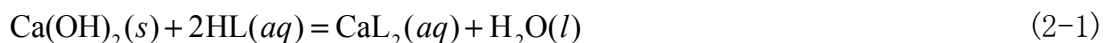


- 
- 41) S. J. Gerdemann, W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, L. R. Penner and H. Rush: Environ. Sci. Technol., **41**(2007), 2587–2593.
  - 42) W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, D. N. Nilsen, G. E. Rush, R. P. Walters and P. C. Turner: Proc. of the 1st National Conference on Carbon Sequestration, (2001), pp.1–11.
  - 43) J. Fagerlund, S. Teir, E. Nduagu and R. Zevenhoven: Energy Procedia, **1**(2009), 4907–4914.
  - 44) K. S. Lackner, C. H. Wendt, D. P. Butt, E. L. Joyce and D. H. Sharp: Energy, **20**(11)(1995), 1153–1170.
  - 45) Y. Moriyoshi, J. Fukawa, E. Ishibe and T. Ikegami: Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., **24**(4)(1999), 611–614.
  - 46) J. C. S. Wu, J. D. Sheen, S. Y. Chen and Y. C. Fan: Ind. Eng. Chem. Res., **40**(18)(2001), 3902–3905.
  - 47) T. Kojima, N. Ueno and S. Uemiya: Energy Convers. Mgmt., **38**(Suppl.) (1997), S461–S466.
  - 48) D. J. Fauth, P. M. Goldberg, J. P. Knoer, Y. Soong, W. K. O'Connor, D. C. Dahlin, D. N. Nilsen, R. P. Walters, H. J. Ziock, M. J. Mckelvy, Z. Y. Chen: Prep. Div. Fuel. Chem., **45**(4)(2000), 708–711.
  - 49) M. Kakizawa, A. Yamasaki and Y. Yanagisawa: Energy, **26**(4)(2001), 341–354.
  - 50) M. Fujii, A. Yamasaki, M. Kakizawa and Y. Yanagisawa: Prepr. Symp. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem., **46**(1)(2000), 594–596.
  - 51) A. Iizuka, M. Fujii, A. Yamasaki and Y. Yanagisawa: Ind. Eng. Chem. Res., **43**(24)(2004), 7880–7887.
  - 52) T. Isoo, T. Takahashi and M. Fukuhara: Am. Ceram. Soc. Bull., **80**(1)(2001), 73–75.
  - 53) Nippon Slag Association: *Annual Report of Iron and Steel Slag Statistics(FY 2015)* (Nippon Slag Association, Tokyo) (2016. 6. 1). URL: <http://www.slg.jp/statistics/report.html>
  - 54) Nippon Slag Association: *Chemical Characteristics of Iron and Steel Slag*, (Nippon Slag Association, Tokyo) (2015. 12. 1). URL: <http://www.slg.jp/slag/character.html>
  - 55) HSC Chemistry ver.8, (Outotec Research Oy. Pori, Finland, 2014).
  - 56) L. G. Sillen and A. E. Martell: *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, (The Chemical Society, London, 1964), pp.398, 426, 523.
  - 57) M. Dri, A. Sanna and M. M. Maroto-Valer: Fuel Process. Technol., **113**(2013), 114–122.
  - 58) S. Kodama, T. Nishimoto, N. Yamamoto, K. Yogo and K. Yamada: Energy, **33**(2008), 776–784.
  - 59) D. Shuto, K. Igarashi, H. Nagasawa, A. Iizuka, M. Inoue, M. Inoue and A. Yamasaki: Ind. Eng. Chem. Res., **54**(25)(2015), 6569–6577.
  - 60) F. J. Doucet: Miner. Eng., **23**(3)2010, 262–269.

## 2章 アラニン-Ca(II)の錯形成反応

### 2-1. 本章の目的

第1章で示した本研究が目的とする化学プロセスを実現するためには、 $\text{Ca}^{2+}$ とアラニンのキレート錯体\*を媒介とする次の2つの反応((2-1)～(2-2)式)は、それぞれの反応生成物である $\text{CaL}_2(aq)$ と $\text{CaCO}_3(s)$ の反応生成率が高く、また短時間で反応が進むことが望ましい。すなわち、① $\text{Ca}^{2+}$ とアラニンがキレート錯体を形成する $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応(HLが酸、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が塩基として働く)、②錯体種を含む溶液が $\text{CO}_2$ ガスを吸収することによる $\text{CaCO}_3$ 析出反応( $\text{CO}_2$ が酸、L<sup>-</sup>が共役塩基として働く)である。



本章では $\text{Ca}^{2+}$ を供給する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ を供給する炭酸( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )の両方に対して、アラニン及びキレート錯体を含む各化学種の挙動について熱力学的検討を行う。引き続き、 $\text{Ca}^{2+}$ とのキレート錯体の種類と濃度を実験的に明らかにするとともに、その妥当性をイオン平衡計算により検証する。

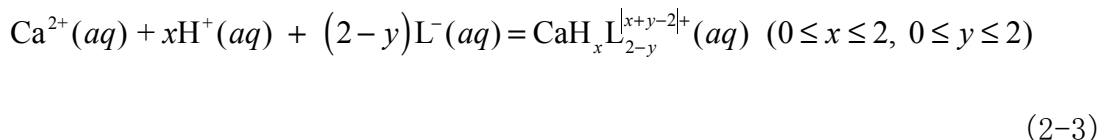
また、常温常圧下で溶液から析出する $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩の種類とそれらの相安定性を明らかにするとともに、イオン平衡計算結果の合理性を判断し、必要なpHスイング範囲を明確にすることを目的とする。 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出過程で $\text{CaL}_2(aq)$ が飽和濃度に達して $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩が析出する場合には、セメントやスラグと一緒に溶液から濾過されるため、溶出した $\text{Ca}^{2+}$ の一部が $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩として溶液から取り除かれることにより、 $\text{CO}_2$ を $\text{CaCO}_3$ として固定可能な $\text{Ca}^{2+}$ 量の減少に繋がると同時にアミノ酸の損失につながる。

\* 本節では、キレート錯体として $\text{CaL}_2(aq)$ を仮定している。

## 2-1. 本章の目的

---

$\text{CaL}_2(\text{aq})/\text{Ca}^{2+}$ の反応式((2-3)式が $x, y=0$ のとき)より, 塩基性領域で $[\text{L}^-]$ が一定とみなせる場合には, (2-4)式の平衡定数( $K_{\text{CHL}}$ )より $\text{CaL}_2(\text{aq})$ が生成すると $\text{Ca}^{2+}$ 濃度は減少する. 次節ではキレート錯体の生成による $\text{Ca}^{2+}$ 濃度の減少に伴う影響を議論し, 理論滴定曲線におけるpHスイング領域の最適化を検討する.



$$K_{\text{CHL}} = \frac{[\text{CaH}_x\text{L}_{2-y}^{x+y-2+}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}^+]^x[\text{L}^-]^{2-y}} \quad (0 \leq x \leq 2, 0 \leq y \leq 2) \quad (2-4)$$

本章ではアラニン水溶液内の化学種について, speciationの計算結果とpH-全 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度( $C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ )を測定する実験結果をもとに $\text{Ca}^{2+}$ キレート錯体の挙動を明確ことを目的とする. また,  $\text{Ca}^{2+}$ キレート錯体が飽和濃度に達し,  $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩固体が析出する条件を明らかにし,  $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩の生成を抑制できるpHスイング領域を決定する.

## 2-2. 錯体を考慮したpHスイング領域

1章の1-6節では,  $\text{Ca}^{2+}$ キレート錯体の生成を考慮せずに, 中和滴定曲線(図1-19)を計算したが, 本節では $\text{CaL}_2(\text{aq})$ ((2-3)式が $x, y=0$ のとき)を含む計算を行う.  $[\text{CaL}_2]$ を含む $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の物質収支式は(2-5)式のように書き表される.

$$C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaL}_2] \quad (2-5)$$

電気的中性条件である(1-10)式と(2-5)式と全アラニン濃度( $C_{\text{HL}}^\circ = 1.0$ )より, 中和点( $C_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = C_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^*$ )では(2-6)式のように表される.

$$C_{\text{HL}}^{\circ} = 2C_{\text{Ca(OH)}_2}^* \approx [\text{L}^-] + 2[\text{CaL}_2] = 1.0 \quad (2-6)$$

錯形成定数が  $K_{\text{CaL}_2} = 10^{-1} \sim 10^5$  であるときの理論滴定曲線 ( $C_{\text{Ca(OH)}_2}$  に対するpH変化)は図2-1である。平衡定数に関係なく等電点、中和点、半量点は一定値を示す。しかし、半量点 ( $C_{\text{Ca(OH)}_2}^* = 0.25\text{M}$ ) における滴定曲線の傾きは、平衡定数が大きいほど緩やかになるため、アラニン水溶液は強い緩衝性を示す。したがって、 $\text{Ca}^{2+}$ イオンとアラニンとのキレート錯形成反応によって、アラニン水溶液は無機酸よりも多量の $\text{Ca}^{2+}$ イオンを溶出可能である。

ただし、キレート錯体濃度が飽和に達し水溶液中にCa錯塩として析出する場合には、水溶液中の  $C_{\text{HL}}^{\circ}$  が減少し  $C_{\text{Ca(OH)}_2}$  の低下に繋がる。また、 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出後のケイ酸カルシウム残さとCa錯塩の混合物をろ過すると、水溶液中のアラニンが消費されるため  $\text{Ca}^{2+}$ 溶出量は低下する。ミネラルカーボネーションの連続処理によって、次第に  $C_{\text{Ca(OH)}_2}$  は減少しpHスイング範囲も縮小する懸念がある。

このように、 $\text{Ca}^{2+}$ キレート錯体の種類、錯形成定数、及びCa錯塩の析出量が、pHスイング範囲の幅に大きく影響する可能性がある。また、複数の錯体が存在する可能性が高いため、アラニン水溶液を用いた $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応では $\text{Ca}^{2+}$ キレート錯体種の特定制とその濃度を正確に知る必要がある。

2-2. 錯体を考慮したpHスイング領域

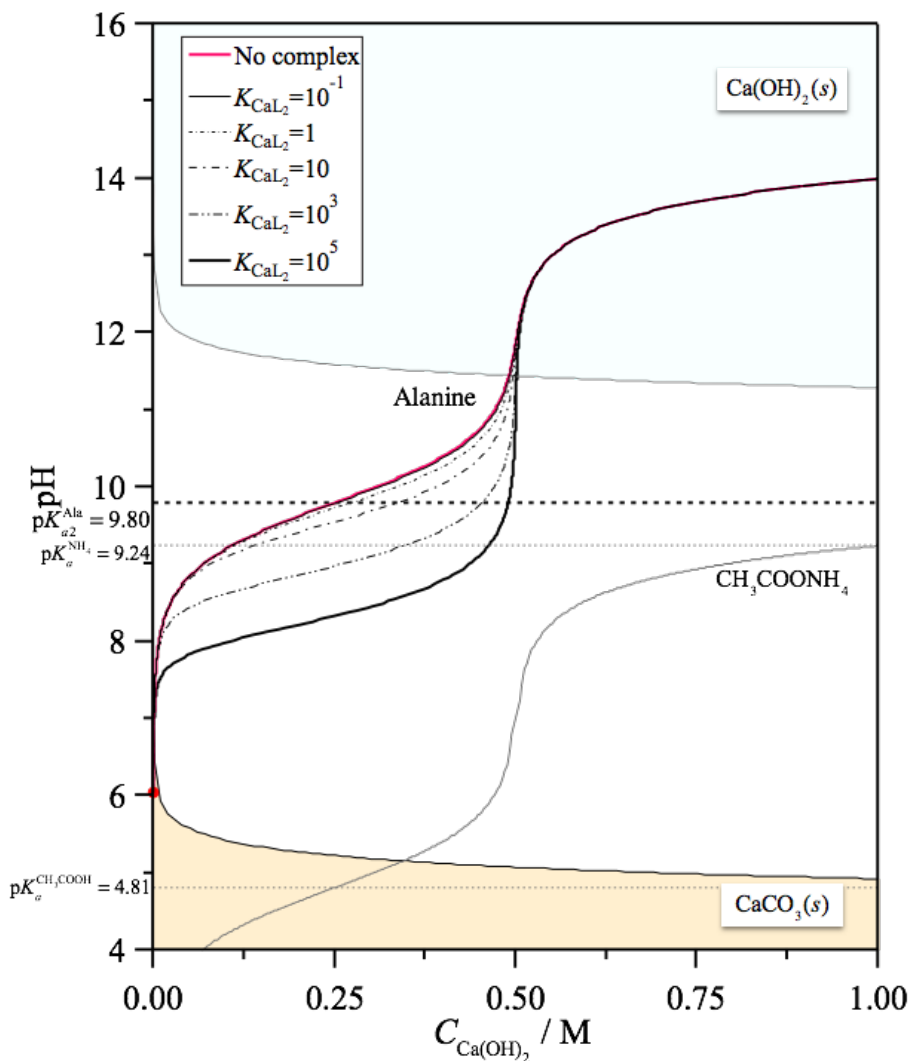


図2-1  $\text{CaL}_2(aq)$ 錯体を考慮した場合の1.0Mアラニン水溶液のpHスイング領域

### 2-3. Ca(II)-アラニン錯体

表2-1に示すように、Ca<sup>2+</sup>-アラニン系の錯体の存在については、Vacca(1985)<sup>1)</sup>やMaeda(1990)<sup>2)</sup>がCaL<sup>+</sup>の存在と錯形成定数 $\beta_{pqr}$ を報告している( $\beta_{pqr}$ の定義は表2-1を参照)。また、錯体が飽和して析出する固相は、Fox(2007)<sup>3)</sup>がCaL<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(s)であると報告している。

VaccaやMaedaは、他のアミノ酸とCaとのキレート錯体種を参考に錯体の存在種候補を挙げて実験値に良く一致する化学種を絞り込んでいる。Maedaの報告に基づいて具体的に説明すると、検討した候補化学種は、CaHL<sup>2+</sup>、CaHL<sub>2</sub><sup>+</sup>、CaL<sup>+</sup>、CaL<sub>2</sub>であり、自動滴定装置を用いてアラニン水溶液へCa(OH)<sub>2</sub>を逐次添加した際のpHとCa<sup>2+</sup>濃度の経時変化を測定している。複数想定される錯体種の錯形成定数をパラメータとする平衡反応式、物質収支式と電気的中性条件式から、6 < pH < 9範囲のpHとCa<sup>2+</sup>濃度の実験値と計算値を比較することによって錯体をCaL<sup>+</sup>と絞り込み、錯形成定数も決定している。

Maedaは、錯体種の解析にはpH < 9の実験値(pH, [Ca<sup>2+</sup>])のみ採用しており、測定バラツキが大きいことや、実験値と計算値は一致しないなどの問題がある。これは、水溶液から析出したCa<sup>2+</sup>錯塩の結晶構造が解析されていないために、物質を同定できないという問題があり、量論比を推算できなかったものと考えられる。このため、pH < 9の範囲のデータを用いた解析には問題があると考えられる。Maedaは支配的なキレート錯体種と推定したCaL<sup>+</sup>以外にも化学種が存在する可能性についても言及している。

Foxはアラニンと等量のCa(OH)<sub>2</sub>(s)を添加し、十分に反応を進行させるために還流して未反応Ca(OH)<sub>2</sub>(s)を除去した後、減圧脱水している。そして、粘性の高い溶液へと変化するまで保持した後、室温まで徐冷することにより白色結晶を得ている。得られた白色結晶の粉末X線回折(XRD)パターンを解析して空間群と原子座標を決定し、

表2-1 Ca-アラニン系の錯体と固体種

錯体	固体	Ref.
CaL <sup>+</sup> $\beta_{pqr} = 1.309$	-	A.Vacca(1985)
CaL <sup>+</sup> $\beta_{pqr} = 1.60$	-	M.Maeda(1990)
-	CaL <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O    平衡定数 報告なし	S.Fox(2007)

$$\beta_{pqr} = [\text{Ca}_p\text{H}_q\text{L}_r^{(2p+q-sr)^+}] / [\text{Ca}^{2+}]^p [\text{H}^+]^q [\text{L}^{s-}]^r$$

CaL<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (CL3H) であると報告している (Crystallography Open Database No.4307301). また, Foxは飽和アラニン量 (1.7mol/l) と等量のCa(OH)<sub>2</sub>を添加してCa-アラニン水溶液を作製した. このときの水溶液のpHとCa<sup>2+</sup>濃度を推定するために, Ca錯体及びCa<sup>2+</sup>錯塩が未析出であるという仮定のもとに前節と同様に理論滴定曲線を計算した結果 (図2-2), 中和点以上のpH=12.3, [Ca<sup>2+</sup>] = C<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub> = 0.98 mol/lであったと予想される. しかし, 前節で述べたようにCa<sup>2+</sup>錯塩であるCL3Hが生成すると, C<sub>HL</sub>が減少するため[Ca<sup>2+</sup>]の減少に繋がる.

MaedaもCa錯体種を検討しているが, 報告された当時には塩基性側pHで析出する固体の組成が不明であったためである. 十分な解析がされていないと考えられる. 本研究ではCL3Hの溶解度を決定し, 溶液に存在するCa錯体種の同定を行うとともに, pHの関数として各化学種の平衡濃度も計算する. 次節ではアラニン飽和水溶液のCa(OH)<sub>2</sub>滴定実験を行い, pHと水溶液中の全Ca<sup>2+</sup>濃度 ([Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>) の実験値と複数種のキレート錯体やCL3H析出を想定して計算される化学種濃度を比較検討し, 水溶液中に存在する錯体種を決定する.

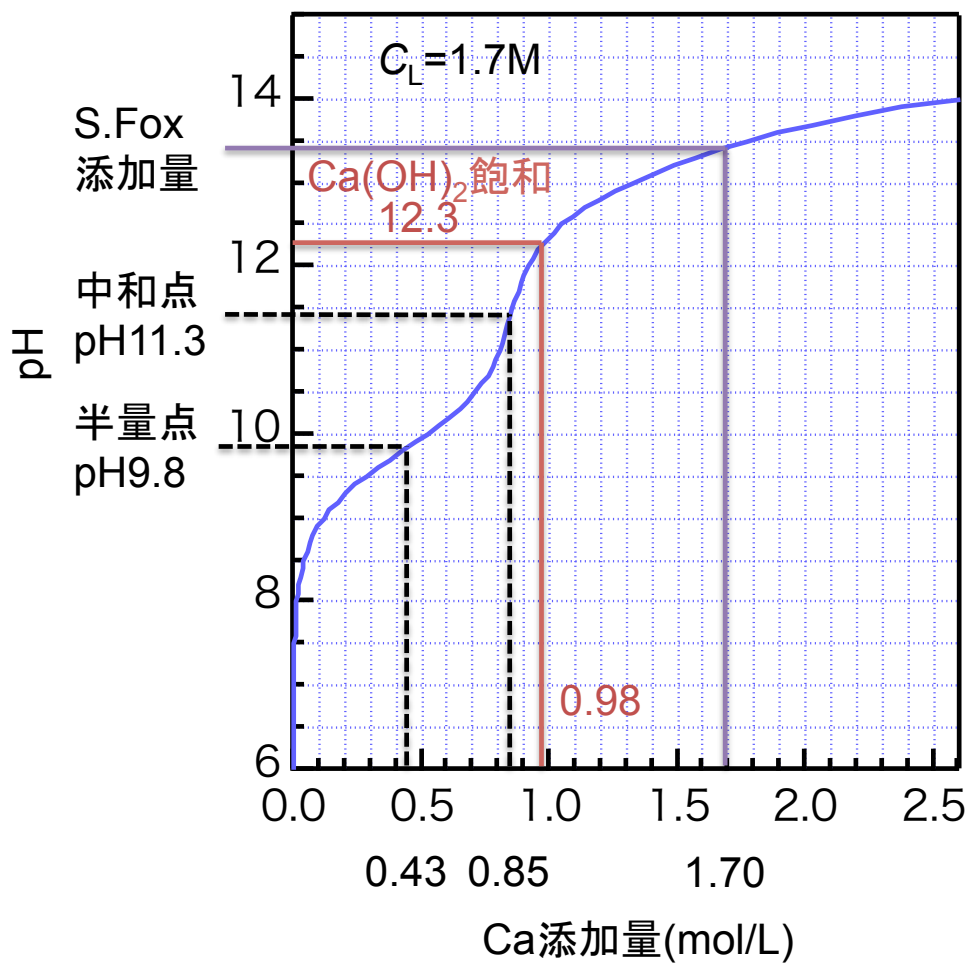


図2-2 Foxによるアラニン溶液へ添加されたCa(OH)<sub>2</sub>濃度の推定



### 2-4. 実験方法

#### (1) アラニン溶液へのCa(OH)<sub>2</sub>滴定実験

容量500ccの筒型セパラブルフラスコ(口内径φ75×胴径φ80×高さ120mm, 樹脂製四口セパラブルカバー)中の純水300mlをホットスターラー(アズワン製, RSH-1DN)で25°Cに保持し, 飽和溶解度である1.7 mol/lのDL-アラニン(和光純薬工業製, BIA0868)を投入後, 流量300cc/minのArガスを溶液へ導入しながら30分間380 rpmで攪拌保持した. 溶液へのガス導入は先端にガラスフィルター(φ8mm×10mm)をもつ円筒ガス噴射管(光信理化学製作所製, チューブ径φ6mm×長さ180mm)を液面から深さ約20mmにセットした(図2-3). 水溶液のpHはAg/AgClガラス電極(HORIBA製, 9621-10D)を用いて, PCと接続した卓上型pHメータ(HORIBA製, F-73)にて3秒間隔で計測した. アラニンの等電点6.2である, pH=6.2となったことを確認し, その後30分保持した. 次にArガス導入を停止し, 25°C, 380 rpmでCa(OH)<sub>2</sub>粉末(和光純薬工業製, 試薬特級038-16295)をCa(OH)<sub>2</sub>飽和(pH≒12.8)まで約0.1gずつ添加投入した. 投入直後は中和反応に伴う発熱があるために, pH計測値が15分間一定となるまで静置した後, 新たにCa(OH)<sub>2</sub>粉末を添加投入した. また, 投入直前にピペットで水溶液3mlをマイクロチューブへ採取し, 遠心機(アズワン製, RA-1508)で分離後の上澄み溶液をEDTA標準溶液によるキレート滴定を自動滴定装置(平沼産業製, COM-1700)で行い, [Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>を算出した.

#### (2) CL3H析出濃度の測定実験

(1)と同様にアミノ酸飽和水溶液にCa(OH)<sub>2</sub>を添加し, CL3Hが出現すると予想されるpH=9近傍からpH=12.5までの各懸濁溶液を調整する. その溶液をろ過し, 100°Cで蒸発乾固後, ろ過物と蒸発乾固物(CL3H)の重量測定を天秤で行った後, XRD分析により同定した. なお, CL3HとHLまたはCa(OH)<sub>2</sub>のXRDパターンのメインピーク強度比

より参照強度比法によってCL3H,  $\text{CaL}_2(\text{aq})$ の割合 (wt%)を見積もり,  $\text{CaL}_2(\text{aq})$ 飽和溶解度を算出した.

### (3) CL3H飽和溶解度測定

CL3Hの合成は, 2-1節で説明した $\text{F}_{\text{ox}}^3$ と同様の方法で行った. 溶解実験は1.7mol/Lのアラニン飽和水溶液50mlへCL3Hを所定量投入し, 25°Cで380rpmの条件で3時間平衡させた. このとき, 大気中の $\text{CO}_2$ との反応を防ぐために, グローブボックス内で溶解実験を行った. 攪拌終了後に, 水溶液を3ml採取し, 遠心分離後の溶液をICP分析を行い $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ を算出した.

### (4) $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩のFT-IR, ラマン分光測定

CL3Hの脱水による構造変化をAr雰囲気下で所定の温度まで昇温または降温し, 水和水脱離による官能基の変化を示す吸収ピークを測定した. ラマン分光測定は, RamanarT-64000(Jobin Yvon)の $\text{Ar}^+$ レーザーを光源とするビーム径100  $\mu\text{m}$ で検出器CCD(Jobin Yvon)を用い, 80-4000 $\text{cm}^{-1}$ 範囲を測定した. また, フーリエ変換赤外分光分析は, Varian-7000(Varian)のSiCのグローバー灯光源で検出器DTGSを用い, ZnSe (Zinc Selenide)レンズの減衰全反射(ATR:Attenuated Total Reflectance)法を用いた. 透過法の際にはKBr法が用いられるが, 高温下での $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩とKBrとのイオン交換反応の可能性があるので, 試料のみで測定可能なATR法を用い, 600-4000 $\text{cm}^{-1}$ の濃度範囲を測定した.

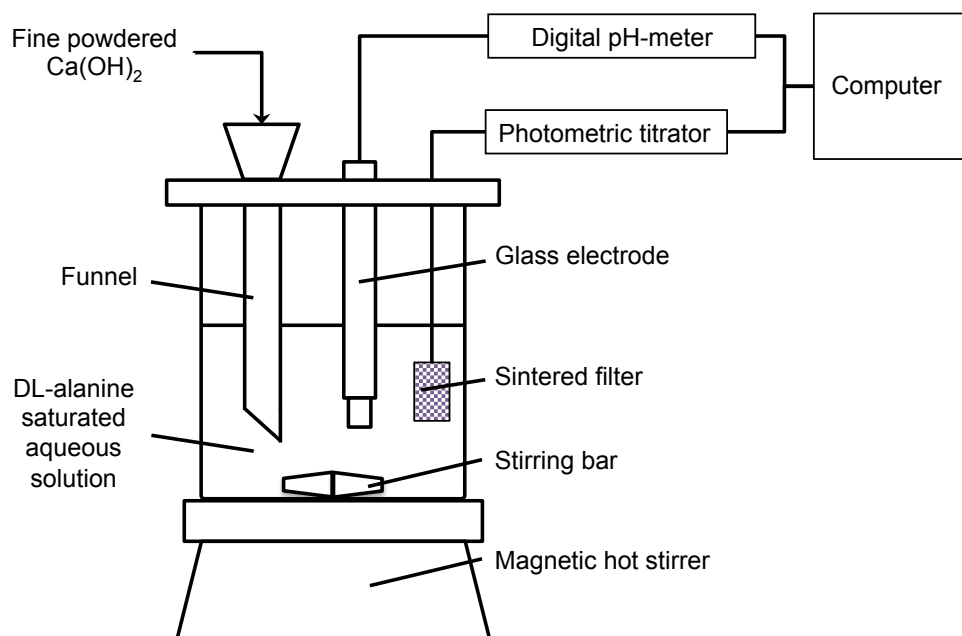


图2-3  $\text{Ca}^{2+}$ 溶出滴定実験装置

## 2-5. 錯体種を含む平衡計算

## 2-5-1. 錯体種を含む平衡計算方法

化学種の平衡濃度計算は厳密に、酸、塩基反応の化学平衡式、物質収支式と電気的中性条件を解き、各化学種濃度をpHの関数として求める。アラニンとCa水溶液内で析出物が存在する本研究の場合は水溶液中の化学種間だけでなく、析出した固体との平衡も考慮する必要がある。異なるpHの水溶液から析出するCL3H量 ( $n_{\text{CL3H}}$ )を蒸発乾固物重量から求め、固体析出により減少する水溶液内のアラニンと  $\text{Ca}^{2+}$ の物質収支式は  $n_{\text{CL3H}}$ を含む(2-7)～(2-8)式を用いる。

錯体種を考慮した平衡計算に利用するアラニンの酸解離定数と  $\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 間の反応の平衡定数はHSC chemistry<sup>4)</sup>の値 ( $\text{p}K_{a1}^{\text{HL}} = 10^{2.3}$ ,  $K_{a2}^{\text{HL}} = 10^{-9.8}$ 及び  $\text{p}K_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{sp}} = 22.6$ )を採用した(詳細の熱力学データはAppendix Vに示す)。アラニン飽和溶液(1.7 mol/l)へのCa添加量を  $x$  mol/lとし、存在する可能性のあるCa錯体種を考慮したアミノ酸とCaの物質収支式を次に示す。

$$[\text{L}^-]_{\text{total}} = [\text{HL}^{\circ}] + [\text{L}^-] + [\text{H}_2\text{L}^+] + 2[\text{CaL}_2^{\circ}] + [\text{CaL}^+] + [\text{CaHL}^{2+}] + 2[\text{CaHL}_2^+] = 1.7 - 2n_{\text{CL3H}} \quad (2-7)$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaL}_2^{\circ}] + [\text{CaL}^+] + [\text{CaHL}^{2+}] + [\text{CaHL}_2^+] = x - n_{\text{CL3H}} \quad (2-8)$$

電気的中性条件式は、(2-9)式で表される。

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{L}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaL}^+] + 2[\text{CaHL}^{2+}] + [\text{CaHL}_2^+] = [\text{OH}^-] + [\text{L}^-] \quad (2-9)$$

(2-6)式に平衡反応式、物質収支式を代入し、所定の  $x$  mol/lのときに平衡する各化学種濃度、pH及び錯形成の平衡定数を求める。計算される  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ は、ICP分析値

## 2-5-1. 錯体種を含む平衡計算方法

---

と $[\text{CaL}_2(\text{aq})]$ は次節で求めた実験値に良く一致するように、平衡定数をフィッティングして求めた(得られた結果は表2-4である).

## 2-5-2. 実験結果

アラニン溶液へCaを添加していくと、pH=10付近でわずかに白濁が認められた(図2-4). CL3H単相が析出するpHが不明であるため、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和までの3条件(pH=10, 11.5, 12.5)の白濁水溶液を作製し、白濁水溶液をスポイトやピペットで200cc採取し、シャーレに保管後100°Cで3時間乾固する(図2-5).

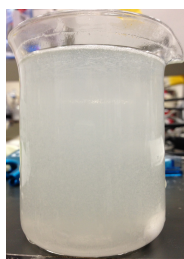


図2-4 pH=10付近の水溶液が白濁した様子

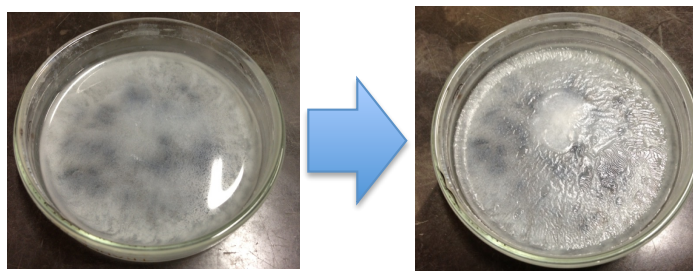


図2-5 pH=10白濁溶液乾固前(左), 100°C3時間乾固後(右)

pH=10, 11.5, 12.5の乾固物はシャーレから薬さじを用いて採取し、XRDにより結晶相を同定した(図2-6). その結果、3試料全てにCL3Hが存在しpH=10乾固物にはアラニン(HL(s)), pH=12.5乾固物には $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ も混在することがわかった.

これは、2-3節の滴定曲線(図2-2)の半等量点pH=9.8, 中和点pH=11.3, Ca(OH)<sub>2</sub>飽和点であるpH=12.3から推測される析出相と一致する。

支配的なCa錯体がCaL<sub>2</sub>(aq)と仮定すると, 中和点では(2-7)式の反応が完全に進行してCaL<sub>2</sub>(aq)が生成するため, HL(s)もCa(OH)<sub>2</sub>(s)も残らない. また, 半量点と中和点の間にあるpHと予想される9.8 < pH < 11.3ではHL(s)とCa(OH)<sub>2</sub>(s)との量論比2:1に比べてアラニンが過剰であり, 中和点以上のpHでCa(OH)<sub>2</sub>未飽和と予想される11.4 < pH < 12.3では逆にCa量が過剰となっている. pH > 12.3では添加するCa(OH)<sub>2</sub>粉末が未反応のまま沈殿する. 中和点前後の水溶液の乾固物には, 大気中で乾燥すると水の活量が低下したためにCaL<sub>2</sub>(aq)濃度が飽和に達し析出したCL3Hが混合していると考えられる. したがって, 図2-6のHL, CL3H及びCa(OH)<sub>2</sub>のメインピーク比より3相の割合を推定し, (2-10)式の化学量論比をもとにHL及びCa(OH)<sub>2</sub>の過剰量を求めた.

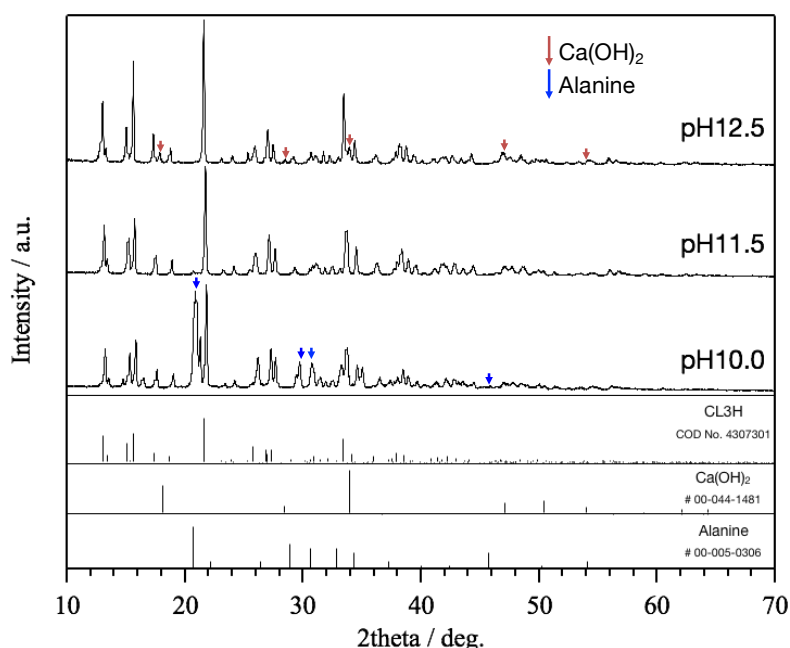


図2-6 pH=10, 11.5, 12.5における乾固物のXRDパターン

pHに対するCaL<sub>2</sub>(aq)とCL3H析出量を詳細に確認するために、10種類のpH溶液を作製する(表2-3)。また、pH<11.3では添加Ca<sup>2+</sup>量が全てCaL<sub>2</sub>(aq)に、pH>11.3では溶液のアラニンが全てCaL<sub>2</sub>(aq)に消費されており、乾固物がCL3Hを含む混合物と仮定した場合の結果を表中に示す。溶液が白濁するpH=10.3において、CaL<sub>2</sub>(aq)が飽和するときの溶解度は、(2-11)式の反応よりLog[CaL<sub>2</sub>]=-0.51と推定できる((2-12)式)。pH>10.3では蒸発乾固中の相変化も考えられるため、(2-13)に示したCL3Hが脱水して生成するCaL<sub>2</sub>(s)も析出している可能性があり、乾固品のXRDだけでは水溶液中に存在した析出物量を厳密に決定できない。常温常圧下での水溶液中の析出反応において、溶質が希薄な範囲では溶媒である水の活量は常にほぼ1とみなみなすことができる。



$$K_{\text{CaL}_2} = 10^{-0.51} = 0.31 \quad (2-12)$$

表2-3 乾固溶液pHとCaL<sub>2</sub>(aq)濃度

No.	pH	[CaL <sub>2</sub> (aq)] × 10 <sup>-2</sup>	Log[CaL <sub>2</sub> (aq)]
1	8.8	0.5	-2.3
2	8.9	2.0	-1.8
3	9.0	2.0	-1.6
4	9.2	1.0	-1.9
5	9.4	3.0	-1.6
6	10.3	31	-0.51
7	11.1	43	-0.37
8	11.7	44	-0.36
9	12.2	43	-0.37
10	12.5	44	-0.36

乾固品のXRD定量分析から推算した(表2-3)[CaL<sub>2</sub>(aq)], 析出CL3H量及び(2-7)～(2-10)式を利用して各化学種濃度を算出する. さらにCL3H濃度の計算値と初期値の差が, 0.0001以下となるまで繰り返し計算した結果, 表2-4に示すように2-3節に挙げた4種のうちCaL<sup>+</sup>, CaHL<sub>2</sub><sup>+</sup>を除く2種の錯体(CaHL<sub>2</sub><sup>2+</sup>, CaL<sub>2</sub>)の平衡定数が求まる. また, アラニン溶液にCa(OH)<sub>2</sub>を添加した際に, pHに対するCa<sup>2+</sup>濃度計測値と平衡定数を決めて算出されるHL-Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の化学種濃度の計算値を図2-7に表す. Ca<sup>2+</sup>とアラニンのキレート錯体の中で, CaL<sub>2</sub>(aq)が支配的な化学種と確認される. 一方, 既往の研究で存在が示唆されたCaL<sup>+</sup>を仮定すると, CL3Hが未析出や平衡定数が負になるなど計算結果が実験結果との矛盾が生じた. pH9付近の[CaL<sub>2</sub>(aq)]について, 乾固品のXRD定量分析から推算した実験値と計算値には大きな差が確認される. Ca<sup>2+</sup>溶出実験の途中で炭酸カルシウムが生成しており, ろ過時に未反応の残さと共に水溶液から取り除かれた可能性が考えられる.



表2-4 本研究で決定した平衡定数

Determination of chemical equilibrium constants ( $\beta_{pqr}$ ) for DL-alanine complexes with calcium(II) at 25°C.

Equilibrium concentration	$pqr$	$\log \beta_{pqr}$
$[\text{CaL}_2\text{3H}_2\text{O}(s)]$	102	-0.318
$[\text{CaL}_2(a)]$	102	1.17
$[\text{CaHL}]^{2+}$	111	9.52

the definition of stepwise stability constants;  $\beta_{pqr} = [\text{Ca}_p\text{H}_q\text{L}_r] / [\text{Ca}^{2+}]^p [\text{H}^+]^q [\text{L}]^r$

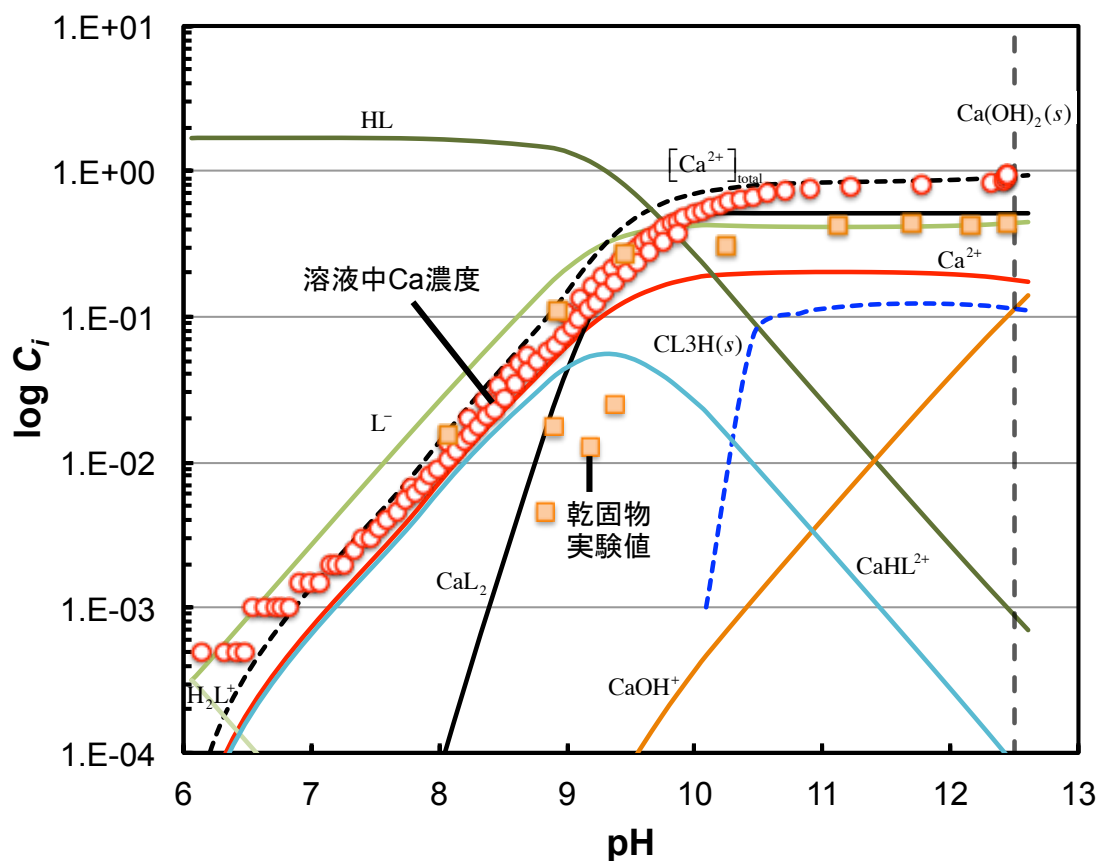


図2-7 HL-Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の各化学種濃度

## 2-6. 3水和物の飽和溶解度測定

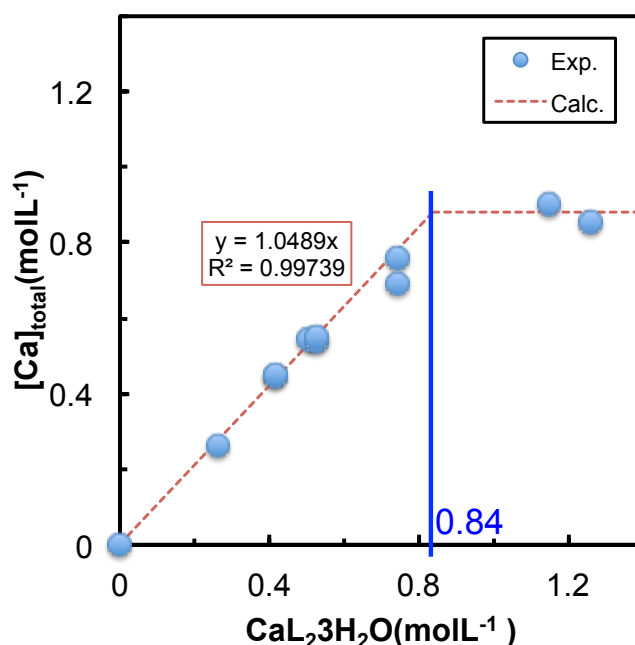
2-4-2節で予想したCaL<sub>2</sub>相, CL3H相の水への溶解度を実験的に検証する. CL3Hを含む水和物の水への溶解度は報告がないために, 常温常圧下で安定とされるCL3Hを用いて溶解度測定を行う. CL3Hの合成は2-3節のFox(2007)の報告<sup>3)</sup>と同様に減圧還流法で作製し, XRD分析による確認を行う. その後, Ar雰囲気グローブボックス内で50mlのアラニン飽和水溶液へ種々の量のCL3Hを投入し(表中の添加量), 3時間溶解保持する(表2-5). 溶解保持後の水溶液はpH=11.2~11.5で安定した.

表2-5 CL3H溶解条件

No.	投入量 (g)	定容量 (ml)	添加濃度 (mol/L)	溶解溶液pH	ICP分析値 [Ca <sup>2+</sup> ] <sub>total</sub>
1	3.515	50	0.260	11.2	0.263
2	5.631	50	0.417	11.3	0.448
3	5.642	50	0.418	11.3	0.450
4	6.820	50	0.505	11.4	0.548
5	7.089	50	0.525	11.1	0.543
6	7.141	50	0.529	11.4	0.553
7	10.004	50	0.741	11.3	0.695
8	10.007	50	0.741	11.1	0.763
9	15.504	50	1.148	11.2	0.900
10	17.038	50	1.262	11.5	0.853

図2-8にCL3H添加量に対するICP分析で測定した[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>の関係を示す. CL3Hが未飽和範囲では, 添加したCL3H濃度と溶解した[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>が等しい. 0.8mol/L以下の投入量では良く量論比を再現できており, グラフに示す直線の傾きは1である. 一方, 0.8mol/L以上のCL3Hを添加してもCa濃度の増加はほとんど観察されないため, CL3H(s)が飽和したものと判定した.

水溶液中で $\text{CaL}_2(s)$ が飽和する可能性について以下に述べる.  $\text{CL3H}(s)$ は $\text{CaL}_2\text{-H}_2\text{O}$ 擬二成分系の中間化合物として考えられる. Gibbsの相律  $F(\text{自由度}) = C(\text{成分の数}) + 2 - P(\text{相の数})$ より, 温度と圧力が一定条件では水の活量と水和水の活量が1で等しいときに水溶液は $\text{CL3H}(s)$ と二相平衡し, 加熱されて水和水の活量が上昇してくると $\text{CL3H}(s)$ は脱水して $\text{CaL}_2(s)$ になる. 低温では, (2-14)式に示した $\text{CL3H}(s)$ と平衡を考えると(2-15)式が成立する. なお, (2-15)式では $a_{\text{CL3H}}^s, a_{\text{H}_2\text{O}}^l = 1$ とした.

図2-8 CL3H添加量と $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ 

$$K_{\text{CaL}_2}^* = [\text{CaL}_2(aq)] = 10^{-0.51} = 0.31 \quad (2-15)$$

2-5-2節の計算で予測されたCL3Hの飽和溶解度は,  $[\text{CaL}_2(aq)] = 0.31 \text{ mol/L}$ のとき,  $\text{pH} = 11.1$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}} = 0.84 \text{ mol/L}$ である. この $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ となるCL3Hの飽和点を図2-8より読み取ると, CL3H添加量は $0.84 \text{ mol/L}$ と推定された. CL3H析出範囲の計算結果(表2-6)より,  $\text{pH} = 11.14$ のとき $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}} = 0.835 \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 11.22$ のとき

2-6. 3水和物の飽和溶解度

$[Ca^{2+}]_{total}=0.84\text{mol/L}$ であり, 推定値 $[Ca^{2+}]_{total}=0.84\text{mol/L}$ と良く一致する. またCL3Hの平衡定数は, (2-15)式からの予想値の0.31と実験値から得られた $\log \beta = [Ca^{2+}]_{free}^{-1}[L^{-}]^{-2}=(0.49)^{-1}(0.99)^{-2}=0.32$ は良く一致した.

表2-6 CL3H析出時の計算結果

Ca添加量 mol/L	pH	$[Ca^{2+}]_{free}$	$[CaL_2(a)]$	$[CL3H(s)] \times 10^{-2}$	$[L^{-}]$
0.835	11.14	0.490	0.311	2.09	0.99
0.84	11.22	0.489	↑	2.41	0.99
0.85	11.38	0.487	↑	2.89	0.99
0.86	11.55	0.483	↑	3.14	1.00
0.87	11.70	0.479	↑	3.18	1.00
0.88	11.82	0.475	↑	3.11	1.01
0.90	12.01	0.465	↑	2.76	1.02
0.92	12.16	0.456	↑	2.31	1.03
0.94	12.27	0.446	↑	1.80	1.04
0.96	12.36	0.436	↑	1.26	1.05
0.98	12.44	0.427	↑	0.71	1.06
1.00	12.51	0.418	↑	0.14	1.07
1.01	12.53	0.416	↑	0.00	1.08

## 2-7. 3水和物の安定性

2-6節でCL3Hの飽和溶解度定数の推定を行ったが、CL3H(s)が脱水してCaL<sub>2</sub>(s)となる脱水温度は未知である。CL3Hのような結晶水の脱水、吸水反応の平衡蒸気圧の研究は、静止法と流通法に分類される。一般に静止法は脱水、吸水反応の両方が測定可能であるのに対し、流通法は脱水反応は測定可能であるが吸水反応は平衡に到達し難い特徴がある<sup>5)</sup>。本研究では最初に飽和水蒸気雰囲気下でTG-DTA分析によりCL3Hが脱水する時の重量変化、熱量変化を測定し、その脱水挙動を検証する。次に、Ar雰囲気と飽和水蒸気雰囲気下で高温XRD分析によって脱水に伴う構造変化、及びAr雰囲気下でのラマン分光、FT-IRによる脱水に伴う官能基の変化を示す吸収ピークから脱水に伴う構造変化を検討し、CL3HとCaL<sub>2</sub>(s)の相関係について考察を加える。

前述の通りCaL<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系には、CL3H(s)以外に化合物の存在は確認されていない。**図2-10**ではCaL<sub>2</sub>(aq)とCL3Hの相関係は不明である。水和反応は $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} < 1$ で起こると考えられるが、溶液中の化学平衡計算は水の活量を1として計算している。また、水溶液の析出物を大気中でろ過分離および脱水し、評価試料を作製する溶液乾固法では、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ を制御できないためCL3H(s)以外の水和物について存在の有無を判断できない。

TG-DTA分析により、CL3H(s)またはCaL<sub>2</sub>(s)を一定の水蒸気雰囲気下で加熱したときに生じる重量や熱量の変化を確認する。CL3H(s)から結晶水が一部脱離した。水和物の水和モル数を検討するために、CL3HをAr雰囲気下で1°C/minで室温から600°Cまで昇温したTG-DTA曲線を示す(**図2-9**)。室温から昇温すると、100°C付近で大きな吸熱ピークと重量減少が確認され、CL3Hからの脱水が起きたことがわかる。さらに昇温すると、146~148°Cで結晶化によるものと考えられる小さな発熱ピーク、約250°Cでアラニンの溶解による吸熱ピークを示した後、分解・蒸発による重量減少が起きた

ものと考えられる。図2-10にTG曲線の変曲点と外挿点の交点より脱水開始温度は82.2°C, 完了温度は101°Cと予想される。初期重量13.61 mg ( $13.61 \div 270 = 5.0 \times 10^{-2}$  mmol) のCL3H(s)から脱水に伴う重量減少は2.67mg ( $2.67 \div 18 = 1.5 \times 10^{-1}$  mmol) であり, CL3Hに含有するCaL<sub>2</sub>1モルに対して3モル分の水和水の脱水が82.2°Cから始まり, 3モルの水に相当する20 wt%の重量減少と吸熱ピークであると確認された。

脱水開始温度82.2°Cよりも低温では吸熱ピークは確認されず, より水和数の多い水和水が存在する可能性は低い。また, 更に昇温を続けると150°C以上でアラニンの分解, 昇華が始まり, 280°C以上で著しく重量減少した。白金試料容器内の試料写真を図2-11に示すように, 初めは白色だったCL3H結晶が100~150°Cまでの加熱後は薄いグレーとなり小片化するが, アラニンの溶解, 蒸発を推定した250°C以上の加熱後は茶色く焦げて溶解した様子を確認できる。これは, 昇温によりCL3Hの脱水が進み初期試料の形状が変化し, さらに加熱するとアラニンを構成する酸素による部分酸化などにより溶解したと考えられる。

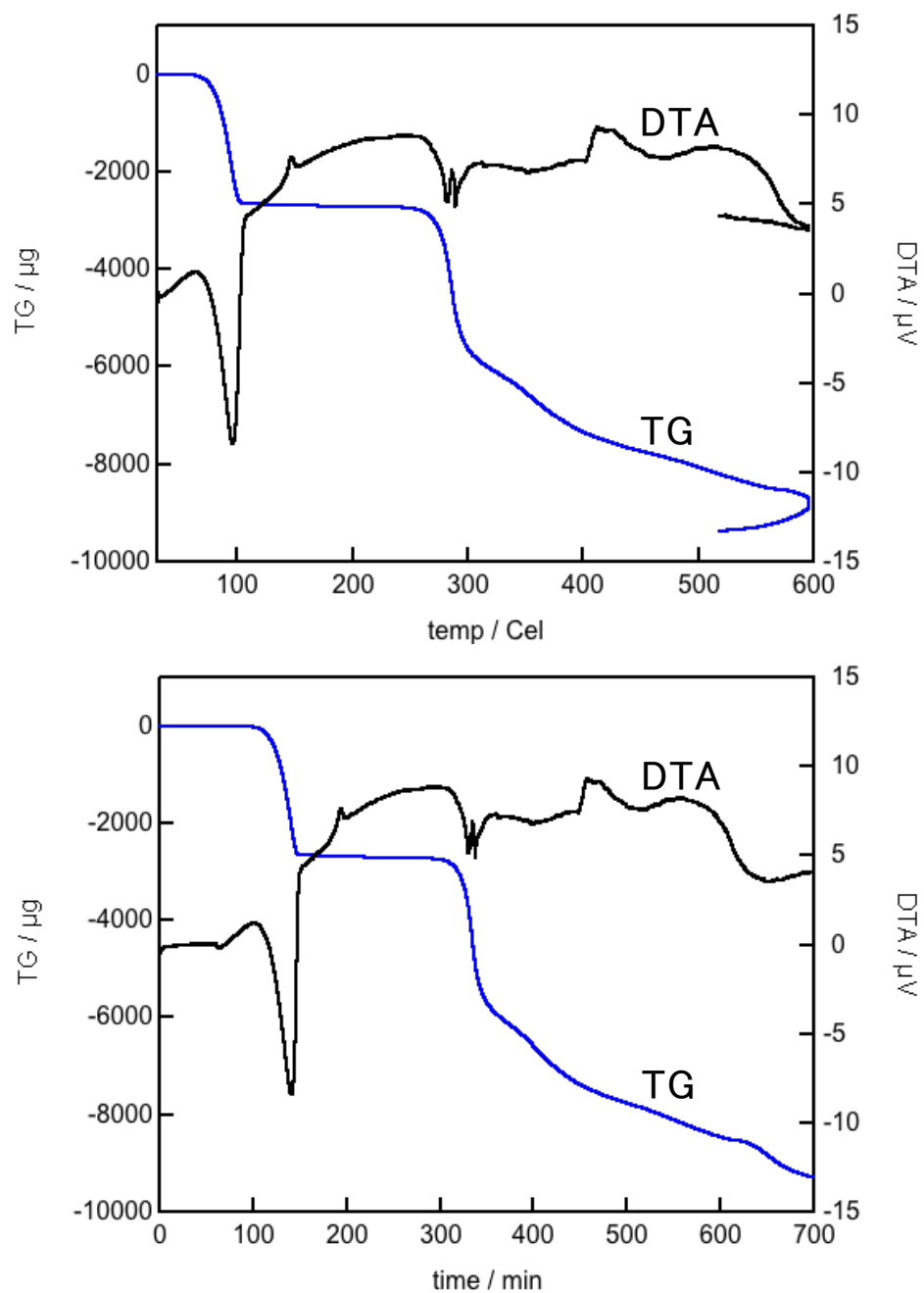


図2-9 Ar雰囲気下で昇温したCL3H(s)のTG-DTA曲線  
 (上図:横軸温度, 下図:横軸経過時間)

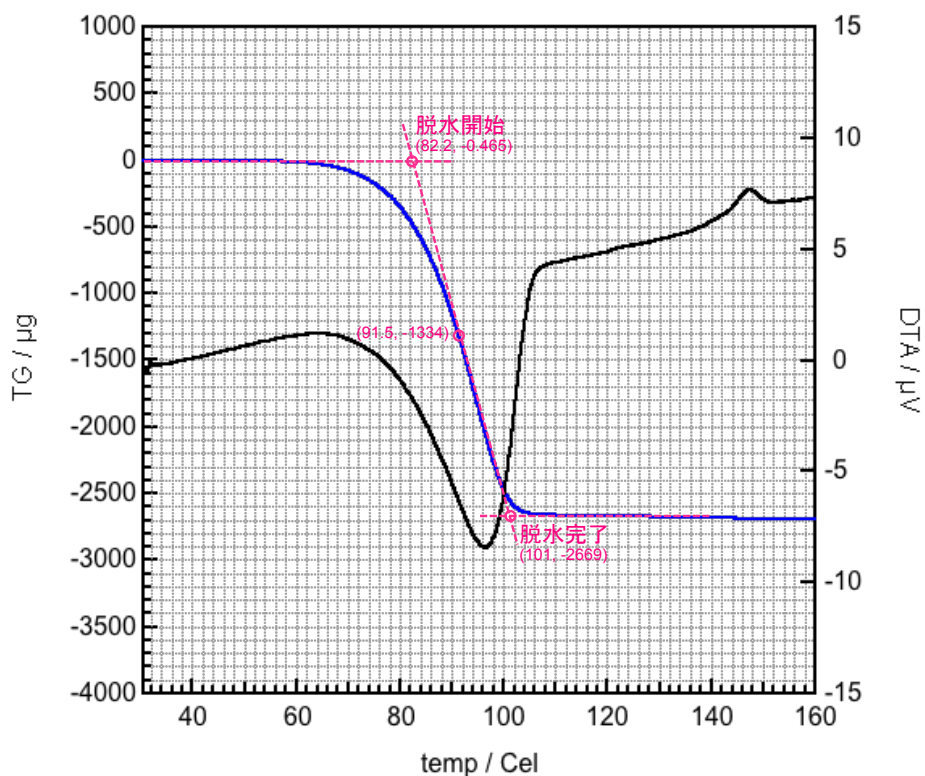


図2-10 Ar雰囲気下で昇温したCL3H(s)のTG-DTA曲線  
(室温から160°Cまで拡大図)

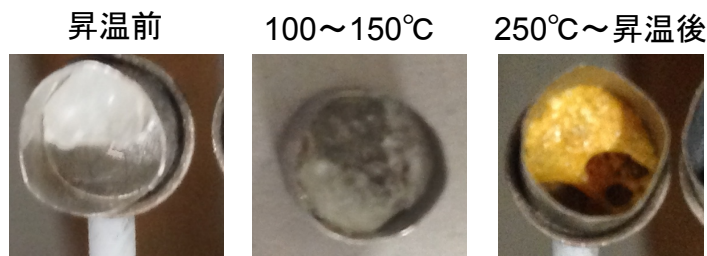


図2-11 Ar雰囲気でのTG-DTA昇温前後の試料

脱水開始温度の水蒸気分圧依存性を調べるために、8, 10, 15, 20°C飽和水蒸気下で1, 2, 10°C/minの昇温速度で加熱し、TG曲線の脱水開始温度を図2-10と同様に求めた結果を図2-12に示す。また、各昇温速度の結果を昇温速度ゼロに直線外挿した脱水開始温度は、実験値の回帰直線の切片から求めた。その結果、水蒸気分圧が低くなるに従い、脱水開始温度が低下していくことが確認される<sup>5)</sup>。



脱水開始温度を各水蒸気分圧でプロットしたグラフが図2-13(A), (B)である。

CaL<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系状態図が共晶系の場合を(A), 包晶系の場合を(B)とした。20°C飽和水蒸気雰囲気以外の実験値は、回帰直線で良くフィッティングできるためCaL<sub>2</sub>(s)-CL3Hの平衡蒸気圧線(直線[A])と考えられる。CL3Hは乾固溶液から得られることから、CL3H-溶液の二相平衡線(曲線[C])が存在する。このとき相関係の要求から二相平衡線直線[A]の延長は、これら二相と異なる液相に入るという熱力学的要請を考慮に入れると、CaL<sub>2</sub>(s)-溶液の二相平衡線は図中の曲線[C]のように表すことができる。そして、溶液-CaL<sub>2</sub>(s)-CL3Hの三相平衡する不変点の温度は、(A)では $T_e$ 、(B)では $T_p$ と表した。CaL<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系状態図について(A), (B)タイプの判断は、本実験では結論付けられなかった。しかし、包晶系で予想されるようなCL3Hと溶液の反応は観察されておらず、共晶系である可能性が高いものと判断した。

Ar雰囲気(露点-60°C以下,  $p_{H_2O} \leq -4.72$ )でCL3H(s)を30°Cから190°Cまで20°Cずつ加熱昇温後、15分間保持し測定したXRDパターン結果を図2-14(A)に示す。30~70°CまではCL3H構造を示しており、TG-DTAで予想された90°Cの脱水温度以上ではピークがブロード化し、170°C以上でCaL<sub>2</sub>(s)が再結晶化することによって鋭いピークが出現している。次に、20°C飽和水蒸気雰囲気( $p_{H_2O} = 10^{-1.64}$ )での高温XRDパターンを図2-14(B)に示す。

図2-13の $1/T$ と $\log p_{H_2O}$ の関係より、CaL<sub>2</sub>(s)/CL3H平衡時の温度と $p_{H_2O}$ はいずれかを設定すると一義的に決まる。図2-14(A)~(B)の高温XRD分析結果より、 $p_{H_2O} < 10^{-4.72}$ と水蒸気分圧が低いほど、CL3Hの解離温度の低下が予想される。(2-16)式よりCaL<sub>2</sub>(s)/CL3H平衡時の $\Delta_r G^\circ$ は $\Delta_r H^\circ$ と $\Delta_r S^\circ$ で表されるため、(2-17)式のように $\ln p_{H_2O}$ の温度依存性を示す式が求まる。昇温するとCL3Hの脱水反応が進行するため $\Delta_r H^\circ > 0$ であるから、 $\log p_{H_2O}$ が低下すると $1/T$ は大きくなる(解離温度が低下することと一致しており、高温XRDパターンより得られた結果は合理的である。

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{CaL}_2}^s (=1) p_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{CL}_3\text{H}}^s (=1)} \right) = -3RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2-16)$$

$$\ln p_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{1}{3} \left( \frac{\Delta_r H^\circ}{T} - \Delta_r S^\circ \right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{3T} + \frac{\Delta_r S^\circ}{3} \quad (2-17)$$

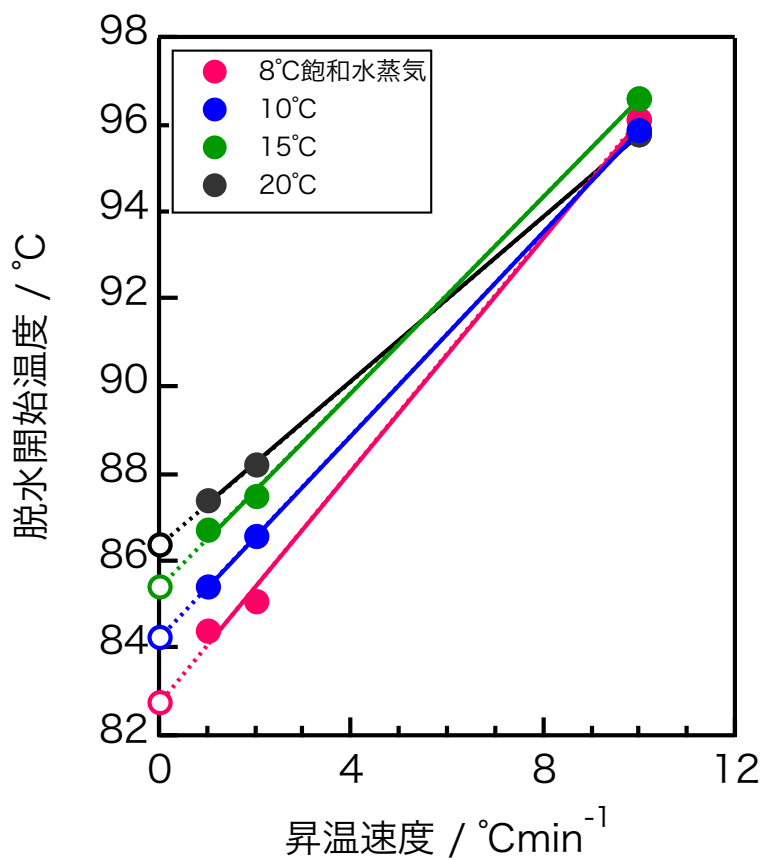


図2-12 各飽和水蒸気雰囲気中の脱水開始温度

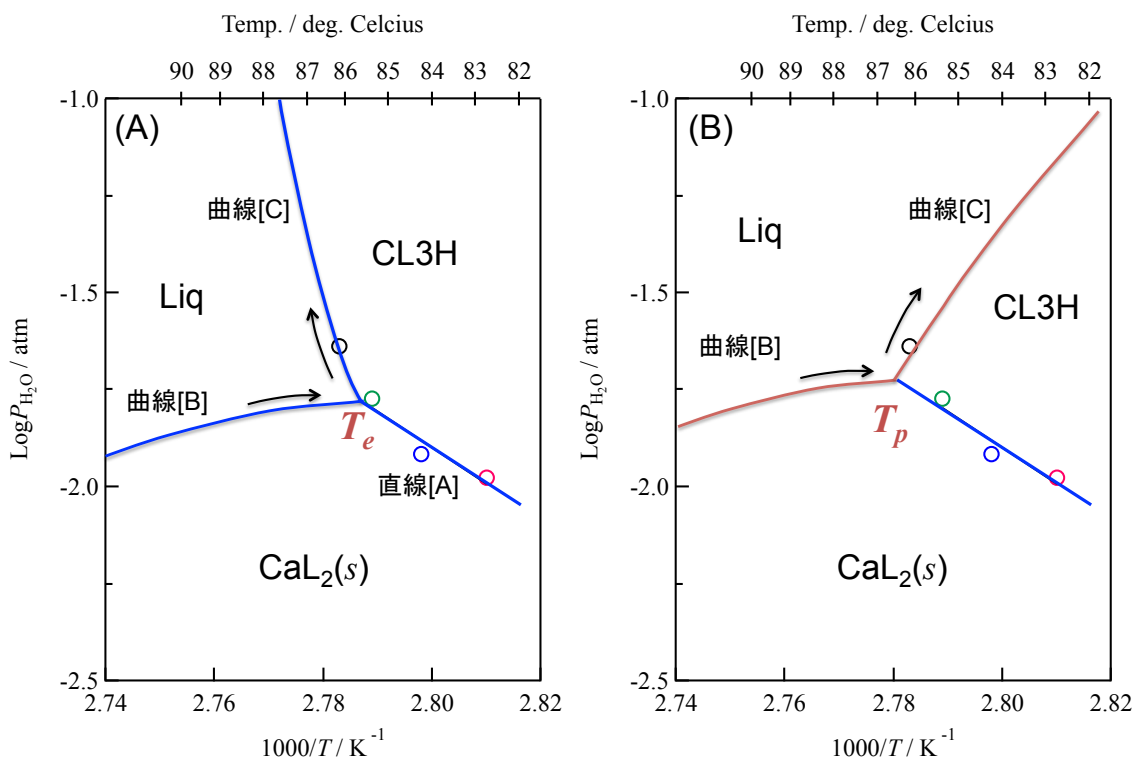


図2-13  $1/T - \log p_{\text{H}_2\text{O}}$  プロット  
 ((A) 共晶系, (B) 包晶系の場合に予想される相関係)

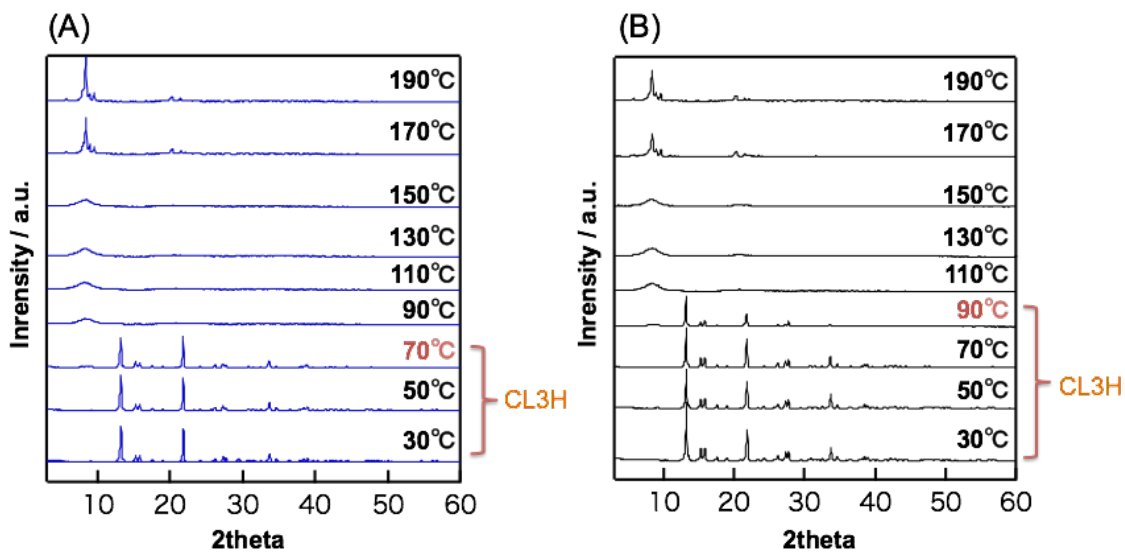


図2-14(A) Ar 雰囲気 ( $p_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-4.72}$ ), (B) 20°C 飽和水蒸気雰囲気下 ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-1.64}$ )  
 の高温XRDパターン

アミノ酸塩水和物であるCL3HやCaL<sub>2</sub>(s)のラマン分光, FT-IR測定に関する報告は見当たらないが, 類似した構造を有する. 酢酸塩水和物やリン酸マグネシウム水和物の脱水に伴うカルボキシラート(-COO<sup>-</sup>), メチル基(-CH<sub>3</sub>)及び水和水に関する振動ピーク変化が報告されている<sup>6-12)</sup>. これらのピーク波数を参考に, CL3Hの熱分解反応を検討する. 具体的に各波長を表2-5に示す. 水に関連したピークとしては, 1630-1600cm<sup>-1</sup>のH<sub>2</sub>O変角振動および3600-3000cm<sup>-1</sup>のOH伸縮振動があるが, 脱水により高波数側へ偏倚しピーク強度が弱くなると考えられる<sup>11)</sup>. また, 水和物が脱水するときのカルボキシラートに関するIRスペクトルの報告より, 1560cm<sup>-1</sup>の逆対称伸縮, 1460cm<sup>-1</sup>の対称伸縮, 650と610cm<sup>-1</sup>の面外と470cm<sup>-1</sup>の横ゆれ, 水和物のメチル基は2940cm<sup>-1</sup>の縮重伸縮, 2885cm<sup>-1</sup>の対称伸縮, 1400cm<sup>-1</sup>の縮重変角, 1320cm<sup>-1</sup>の対称変角, 1055の1015cm<sup>-1</sup>は横ゆれと報告されており, 脱水後もこれらピークは同じ波長に出現しているため, -COO<sup>-</sup>構造は維持されると言われている<sup>6)</sup>. また, 第一級アミン(-NH<sub>2</sub>), アミン塩(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)の吸収位置は, 報告されている波長<sup>12)</sup>を参考とする.

表2-5 グループ振動と波数領域

帰属グループ	振動の型	波数領域 / cm <sup>-1</sup>
水和水	H <sub>2</sub> O変角	1630-1600
	OH伸縮	3600-3000
カルボキシラート -COO <sup>-</sup>	逆対称伸縮	1560
	対称伸縮	1460
	面外	651, 610
	横ゆれ	470
メチル基 -CH <sub>3</sub>	縮重伸縮	2940
	対称伸縮	2885
	縮重変角	1400
	対称変角	1320
	横ゆれ	1055, 1015
第一級アミン -NH <sub>2</sub>	逆対称伸縮	3440-3880
	対称伸縮	3360-3320
	はさみ	1640-1560
	CN伸縮	1090-1070
	縦ゆれ	850-650
アミン塩 -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	NH伸縮	~3000
	縮重変角	1600-1575
	対称変角	1510-1490

Ar雰囲気下で25, 50, 80, 100, 110, 150, 170, 190°Cに加熱し, 30分保持後に測定したFT-IR, ラマン分光スペクトルの結果を図2-15~16に示す. 得られた両方のスペクトルの特徴的なピーク位置を図2-15~16に[A]~[D]のラベルで示す. [A]は-CH<sub>3</sub>の縮重または対称伸縮と縮重変角, [B]は水和水のOH伸縮と-NH<sub>2</sub>の対称伸縮, [C]は-COO<sup>-</sup>の対称伸縮と-CH<sub>3</sub>の縮重または対称変角, 及び[D]は-NH<sub>2</sub>のCN伸縮などの振動タイプに対応している. 水和水の吸収ピークはFT-IRでは50~80°C, ラマンでは80°C~100°Cの間で消失しており, ラマン分光測定に比べてFT-IR分析の方が低温でのCL3Hの脱水による変化を良く観察できている.

TG-DTA分析で得られた結果より, 脱水開始温度が82.2°C, 結晶化開始温度が150°Cと予想されたが, FT-IRスペクトルではその温度よりも低い50~80°C範囲でピークシフトが確認されている. この理由は, ラマン分光及びFT-IR分析時の水蒸気圧の相違や試料温度の測定誤差が考えられる. 他の理由としては, FT-IRは全反射法で測定したために, 低温で起こる試料表面の吸着水の脱離を観察している可能性が高い. 昇温時の水和水の脱離に伴うCL3H分子の構造変化と温度の関係は, 高温ラマンスペクトルの方が正確であると考えられる.

ラマンスペクトル観察では, TG-DTAで予想される脱水温度と結晶化温度と良く一致する変化が観察されている. CL3Hを昇温すると, 80~100°Cでは図2-16中の[A], [B], [C], 110~150°Cでは[C]の吸収位置でピークシフトが認められたが, [D]の吸収位置ではほとんど変化が見られなかった. 190°Cまで昇温すると, これら4つの吸収スペクトルは, 強度の低下や波数のシフトするだけで, 消滅することはなく, 脱水以外の構造変化は小さいことが想定される.

TG-DTA, 高温XRDやラマン分光の結果より, Ar雰囲気下における昇温過程において, 82°CでCL3Hの脱水が始まると共に非晶質構造のCaL<sub>2</sub>(s)が生成し, 98°Cで完全に脱水が完了する. さらに昇温すると, 約150°Cで結晶化が始まると考えられる.

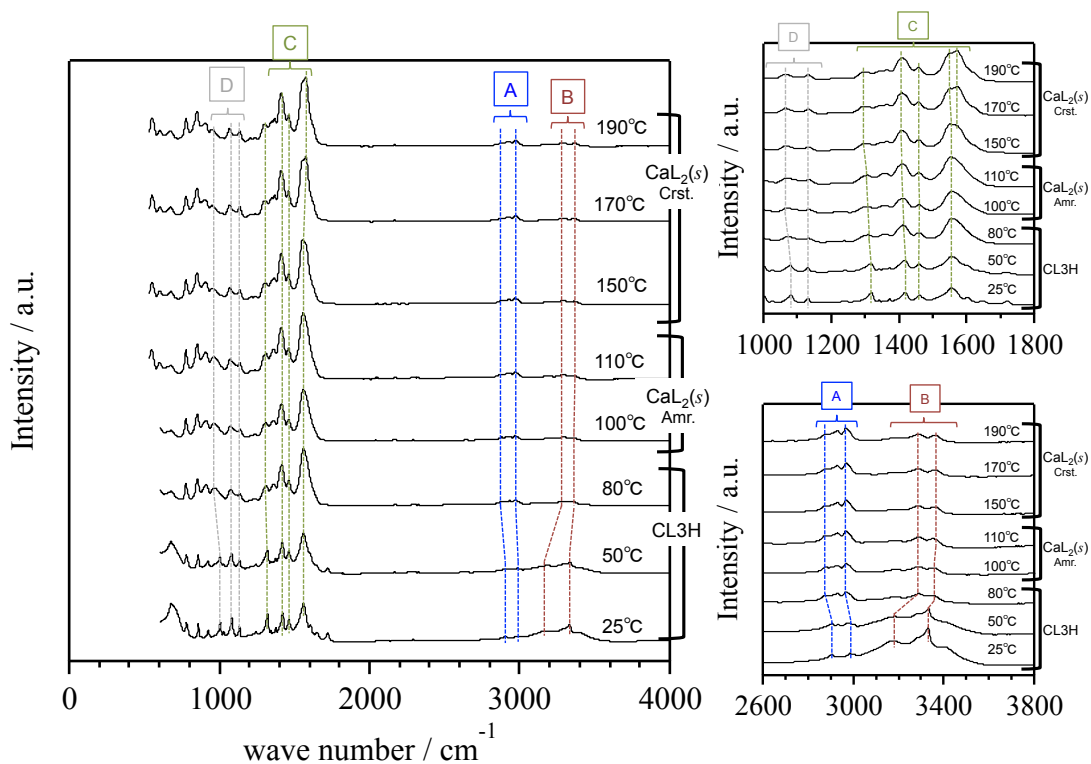


図2-15 高温FT-IRスペクトル

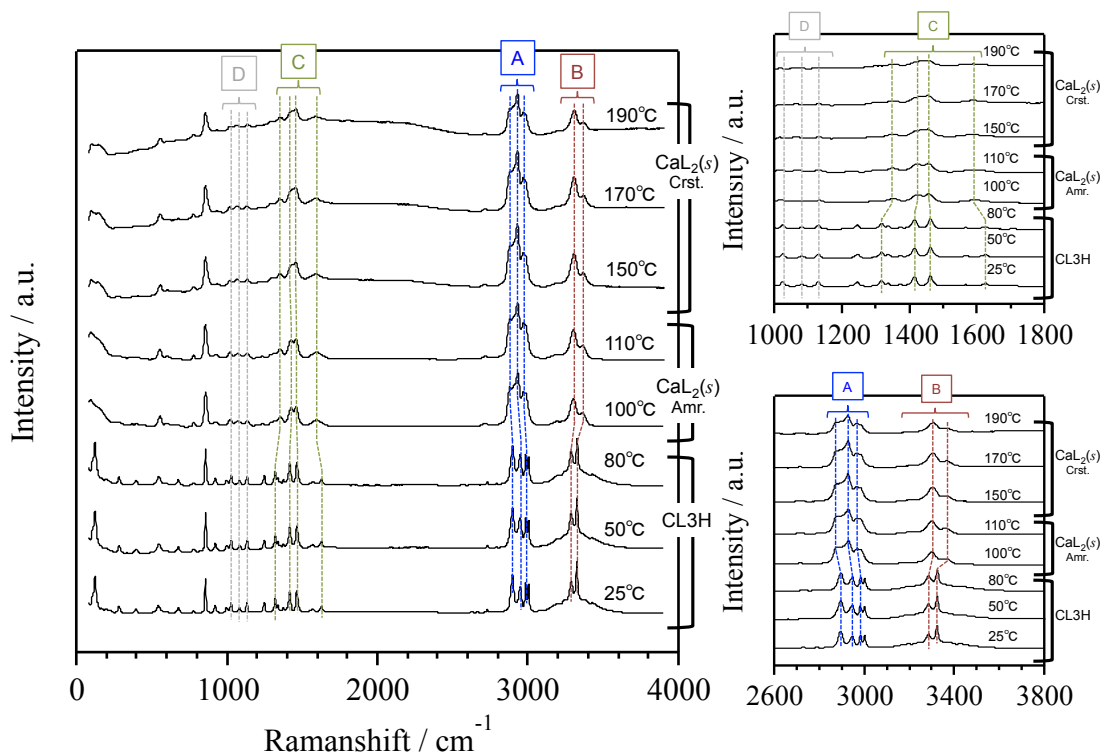


図2-16 高温ラマン分光スペクトル

## 2-8. 擬四元系組成状態図

アラニンとCa(OH)<sub>2</sub>の反応を状態図で考えると、Ca-H-L-O四元系の正四面体上で定比組成を仮定したCaO-CaL<sub>2</sub>-HL-H<sub>2</sub>O擬四元系状態図の四角形で表される(図2-17)。この擬四元系状態図へCaL<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系で判明したCa<sup>2+</sup>錯塩であるCL<sub>3</sub>H(s)とCaL<sub>2</sub>(s)を平衡相とした場合について、組成変化を表す。次に三相平衡を示す組成三角形を仮想し、3成分の活量を1として反応のGibbsエネルギー変化(Δ<sub>r</sub>G°)を計算することにより、残り1つの活量を求める。このとき、Ca<sup>2+</sup>錯塩の平衡定数は前節の結果を用いた。

室温における擬四元系組成状態図は図2-20となり、状態図の全体組成とそのH<sub>2</sub>O-rich範囲のみ拡大した組成状態図も示す。CaL<sub>2</sub>(s)-CL<sub>3</sub>H-HL, CaL<sub>2</sub>(s)-CL<sub>3</sub>H-CaOの三相平衡では、Δ<sub>r</sub>G°が負の値になった。2-5節のアラニン水溶液へのCa(OH)<sub>2</sub>添加実験においてpH10で析出物が確認されたのはCaL<sub>2</sub>(s)ではなくCL<sub>3</sub>Hであることが組成状態図からも確認される。水溶液中の溶質成分濃度は、非常に希薄であるために組成状態図ではH<sub>2</sub>O-rich領域の相関係が不明瞭である。そこで、図2-7で計算された化学種濃度[Ca<sup>2+</sup>]と[HL]を用いて、(2-18)～(2-19)式よりCa(OH)<sub>2</sub>(s)とHL(s)を基準とするlog a<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub>とlog a<sub>HL</sub>に変換した相対化学ポテンシャル図を図2-19に示す。

$$\log a_{\text{Ca(OH)}_2} = \log \frac{[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})][\text{OH}^-]^2}{K_{\text{sp}}^{\text{Ca(OH)}_2} (= 10^{-5.4})} \quad (2-18)$$

$$\log a_{\text{HL}} = \log \frac{[\text{HL}(\text{aq})]}{K_{\text{sp}}^{\text{HL}} (= [\text{HL}]_{\text{sat}}^\circ = 1.7)} \quad (2-19)$$

$\log a_{\text{Ca(OH)}_2}$ ,  $\log a_{\text{HL}} = 0$  のときに,  $\text{Ca(OH)}_2(s)$  と  $\text{HL}(s)$  は析出する.  $\log a_{\text{HL}} < -2.5$  では  $\log a_{\text{HL}} \geq 0$  を示すのは, 純水に比べてアラニン水溶液の方が多量の  $\text{Ca}^{2+}$  を溶出するためである. また,  $12.6 > \text{pH} \geq 10.1$  では  $\text{CL3H}/\text{水溶液}$  二相平衡,  $\text{pH} 12.6$  において  $\text{Ca(OH)}_2(s)/\text{CL3H}/\text{水溶液}$  三相平衡であることから, 図2-1から  $10^{-4}\text{M}$   $\text{Ca(OH)}_2$  添加時に炭酸カルシウムが飽和するpH値を読み取ると, 最適なpHスイング範囲は  $7 < \text{pH} < 10.1$  と推定された.

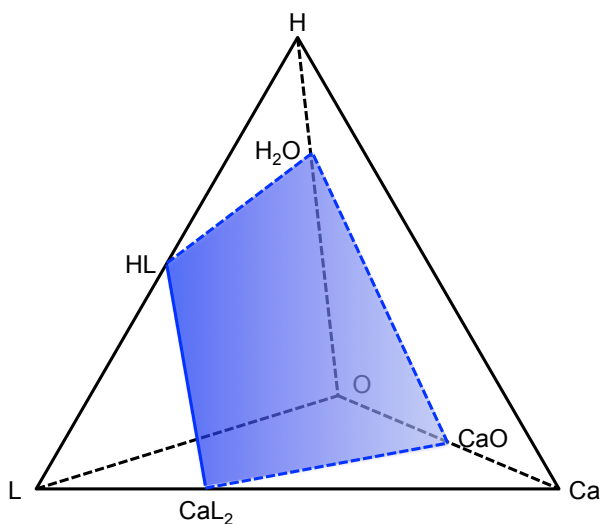


図2-17 CaO-CaL<sub>2</sub>-HL-H<sub>2</sub>O系状態図



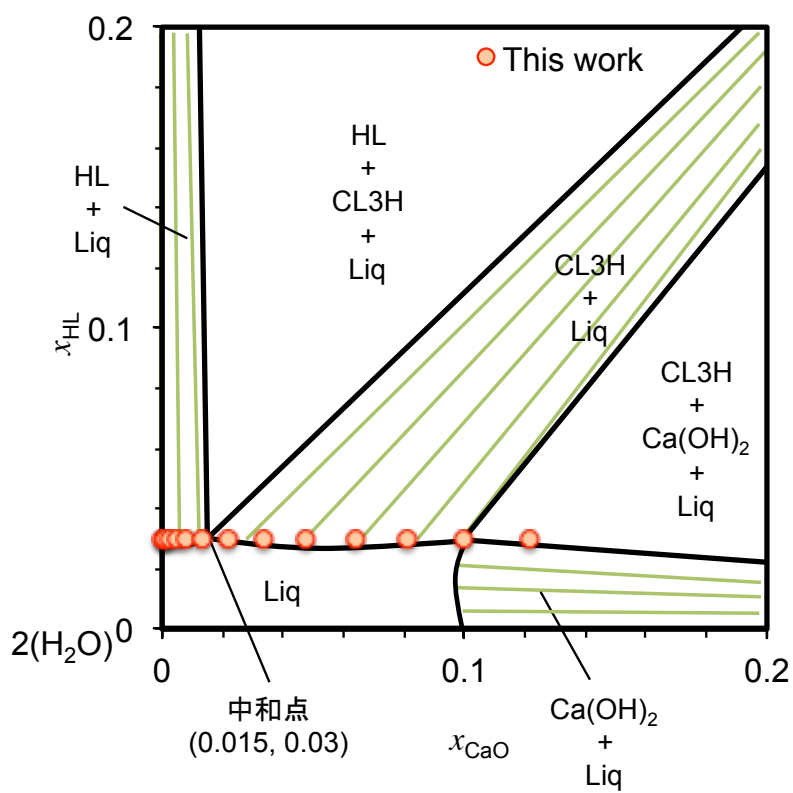
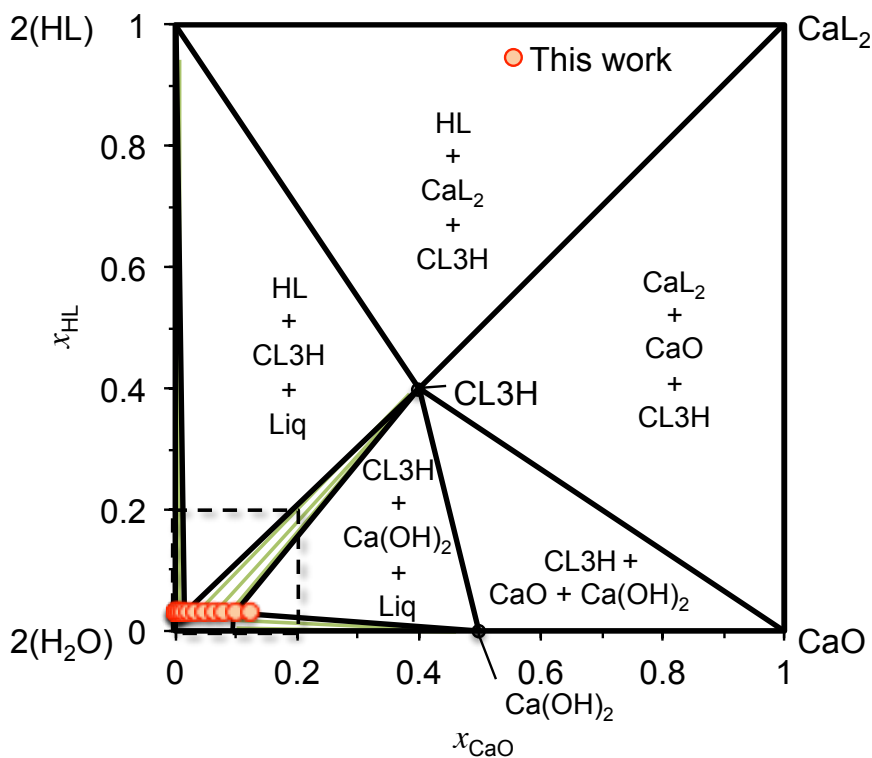


図2-18 CaO-CaL<sub>2</sub>-HL-H<sub>2</sub>O系状態図(下図はH<sub>2</sub>O-rich組成範囲)

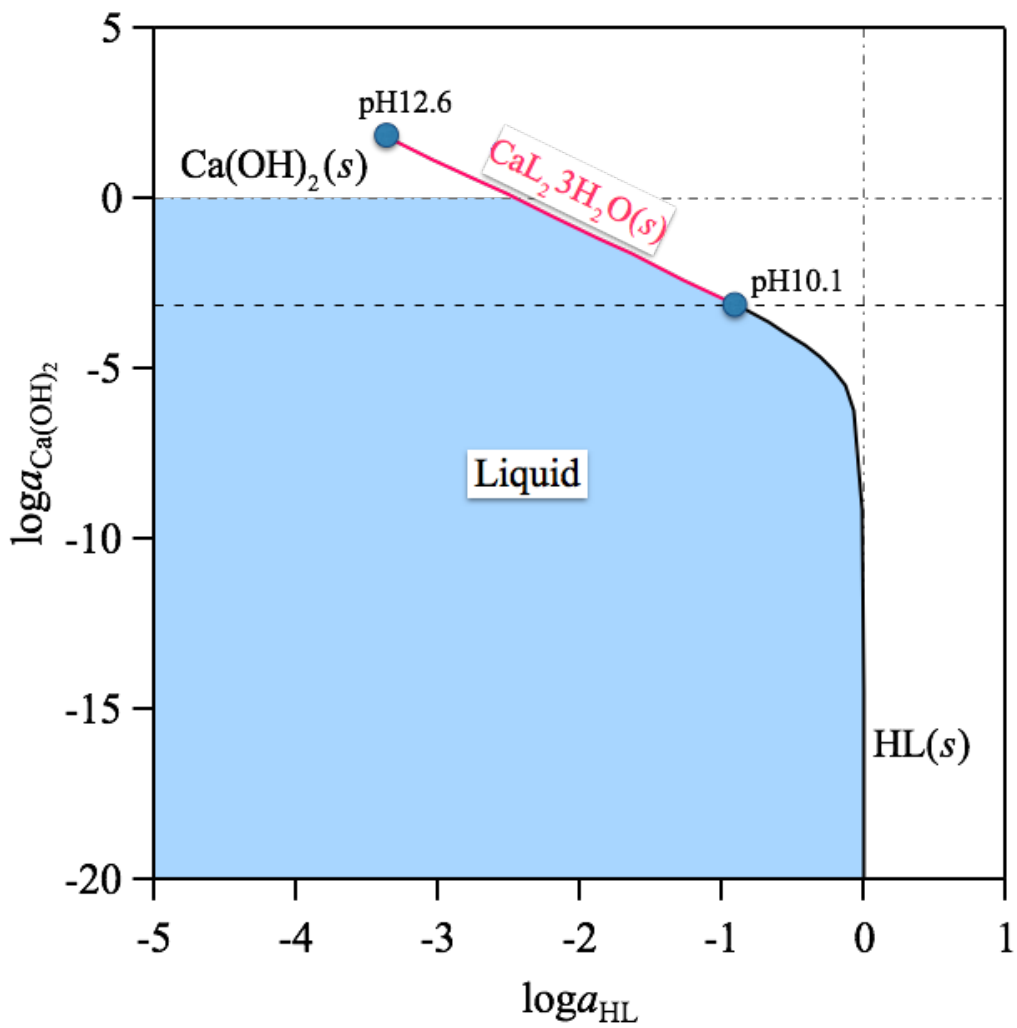


図2-19  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -HL系ポテンシャル状態図 ( $a_{\text{CaL}_2}, a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ )

## 2-9. 2章小括

Ca-アラニンのキレート錯体種を $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩の析出を考慮したspeciationの計算, 及びCL3Hの飽和溶解度測定で絞り込み, 既報の $\text{CaL}^+$ が支配的な錯体種ではなく $\text{CaL}_2(\text{aq})$ と新たに確認された. また, 可能性が示唆された錯体種と $\text{Ca}^{2+}$ 錯塩の平衡定数を見積もった. 析出するCL3Hの相安定性について, TG-DTA, XRD及びラマン分光の結果, CL3Hは $82^\circ\text{C}$ まで加熱すると水和水を脱離し始めて分解して非晶質化する. さらに $98^\circ\text{C}$ まで加熱すると全てが非晶質な $\text{CaL}_2$ となり,  $150\sim 170^\circ\text{C}$ まで加熱すると非晶質 $\text{CaL}_2$ は結晶化することが明らかになった.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ -HL系ポテンシャル状態図より,  $12.6 > \text{pH} \geq 10.1$ ではCL3H/水溶液二相平衡,  $\text{pH} 12.6$ において $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})/\text{CL3H}/$ 水溶液三相平衡である. また, CL3H生成によるアミノ酸損失量を抑制する最適なpHスイング範囲は $7 < \text{pH} < 10.1$ と推定された.

- 
- 1) A. Vacca and A. Sabatini: *Computational Method for Determination of Formation Constants*, (Plenum Press, New York, London, 1985), pp.99–158.
  - 2) M. Maeda, K. Okada, Y. Tsukamoto, K. Wakabayashi and K. Ito: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1990), 2337–2339.
  - 3) S. Fox, I. Büsching, W. Barklage and H. Strasdeit: *Inorg. Chem.*, **46**(3)(2007), 818–824.
  - 4) HSC Chemistry ver.8, (Outotec Research Oy. Pori, Finland, 2014).
  - 5) 斎藤安俊: *Busshitsukagaku notameno Netsubunseki no Kiso*, (Kyoritsu-Shuppan, Tokyo, 1990).
  - 6) 井上正志, 古南博, 大津博行, 乾智行: *Nippon Kagaku Kaishi*, **10**(1991), 1254–1260.
  - 7) 小川誠, 真鍋和夫: *J. Ceram. Soc. Japan*, **96**(9)(1988), 890–893.
  - 8) 真鍋和夫, 久保輝一郎: *J. Soc. Chem. Ind., Jpn.*, **70**(1)(1967), 13–17.
  - 9) 小川誠, 真鍋和夫: *Nippon Kagaku Kaishi*, **5**(1993), 600–604.
  - 10) 石井郁子, 傘孝之: *Bul. Nippon Dental Univ.*, (The Nippon Dental University, Tokyo, Vol.39, 2010), pp.37–41.
  - 11) 梅垣高士, 久野祐一, 山下仁大, 金澤孝文: *Gypsum & Lime*, **227**(1990), 28–33.
  - 12) 濱口宏夫, 岩田耕一, 日本分光学会: *Raman Spectroscopy*, (Kodansha, Tokyo, 2015), pp.181.

## 3章 ケイ酸カルシウムからのCa(II), Si(IV) 溶出反応

### 3-1. 背景

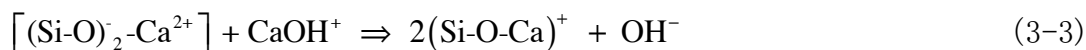
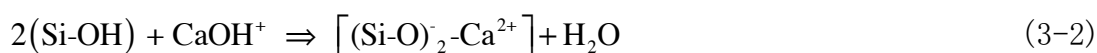
#### 3-1-1. 本章の目的

第2章よりアラニンにCa(OH)<sub>2</sub>(s)を溶解すると、アラニンとCa<sup>2+</sup>とのキレート錯体CaL<sub>2</sub>(aq)としてCa<sup>2+</sup>が溶出することが明らかになった。セメント中の主要成分であるCaOからは、同様にCaL<sub>2</sub>(aq)錯体としてCa<sup>2+</sup>の溶出が予想されるが、もうひとつの主要成分であるSiO<sub>2</sub>(s)から溶出するイオン形態や濃度は不明である。Si<sup>4+</sup>もアラニンとのキレート錯体や析出物を形成する場合には、アラニンがCa<sup>2+</sup>の溶出以外に消費されてしまい[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>の減少を招く。また、セメント中のケイ酸カルシウム鉱物相が、水と反応し水和してカルシウムシリケートゲル\*へと変化するアルカリシリカ反応(アルカリ骨材反応)が知られている<sup>1)</sup>。このゲルの生成過程は次のように考えられている。

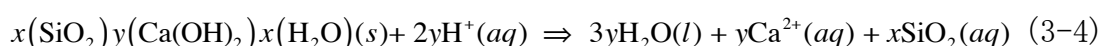
SiO<sub>2</sub>(s)表面では(3-1)式に示すように、水溶液のH<sup>+</sup>が反応しシラノール基(SiOH)を形成して弱酸性となっている。CaOH<sup>+</sup>は(3-2)式の反応によってOH<sup>-</sup>を放出する塩基であり、このCaOH<sup>+</sup>(aq)との(3-3)式の中和反応によって、H<sup>+</sup>とCa<sup>2+</sup>の置換反応が起こる。さらにCaOH<sup>+</sup>(aq)との中和反応が進むと、(3-3)式に示すように結合基であるシロキサン基(-Si-O-Si-)がCaOH<sup>+</sup>(aq)によって分断されて、低濃度のCa<sup>2+</sup>を含むアモルファスシリカゲルという比表面積の大きな水和物が形成する<sup>1)</sup>。なお、(3-2)式の生成物はケイ酸カルシウム水和物(Calcium Silicate Hydrate, CSH)と呼ばれる。このように、水溶液と平衡するケイ酸カルシウム相は、CSHやシリカゲルとして存在することが良く知られている。



\* シリカゲルとも呼ばれる。



カルシウムシリケートを主成分とするセメントと水溶液との反応メカニズムの解明は、セメントの硬化体物性に影響を及ぼすために従来よりコンクリート工学や廃棄物処理分野において重要である<sup>2-4)</sup>。コンクリート内部では、CSHへの吸水による膨張と脱水による固化が繰り返され、ひび割れを通じて表面にまで浸出が進むこともあるため、溶解挙動について多くの研究が行われてきた。セメントは建築構造材料用の反応硬化体や放射性廃棄物の地下処分場における放射性廃棄物の処理場外部への移動を遅延させるバリアとして機能する。セメントや他のケイ酸カルシウム鉱物の長期間使用を想定し、鉱物と地下水との接触により成分が溶解するような溶解反応((3-4)式)が考えられる。溶出する $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{Si}^{4+}]$ はケイ酸カルシウム鉱物中の工学的塩基度(CaO/SiO<sub>2</sub>モル比)と $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{Si}^{4+}]$ の飽和溶解度より決定されるため、CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系におけるケイ酸カルシウム相/液相(水溶液)との相関係について熱力学的な検討が行われている<sup>3-16)</sup>。



(3-2)式のCa<sup>2+</sup>とH<sup>+</sup>の置換反応が進むと、工学的塩基度が低下しケイ酸カルシウム鉱物中のCa<sup>2+</sup>が溶出する熱力学的駆動力を失う、あるいは表面に生成するCSHまたはシリカゲルの水和層が不動態化してCa<sup>2+</sup>の溶出反応速度が低下して停止する、などが考えられる。アラニン水溶液を用いたケイ酸カルシウム鉱物からのCa<sup>2+</sup>溶出反応についても純水と同様の可能性が考えられるために、本研究もケイ酸カルシウム相/液相との相関係について、熱力学的な検討を行い純水とアラニン水溶液の溶出反応における相違点を明らかにする。

### 3-1-1. 本章の目的

---

また、(3-1)～(3-3)式に示したケイ酸カルシウムの水和反応とアラニンと $\text{Ca}^{2+}$ とのキレート錯体反応の2つの反応によって、アラニン水溶液では多量に $\text{Ca}^{2+}$ イオンを溶出することが期待される。しかし、ケイ酸カルシウム鉱物が粘性の高いシリカゲルになる場合には、水溶液から残さをろ過分離することが困難になる。したがって、連続的なミネラルカーボネーションのために、シリカゲル未飽和となる条件(pH, 工学的塩基度)を明らかにする。

### 3-1-2. セメントとスラグのケイ酸カルシウム鉱物相

アラニン水溶液にケイ酸カルシウム鉱物相を含むセメントを浸漬したときに、浸漬前後の結晶相変化をXRDパターンとEELSスペクトルで解析した結果、及び工学的塩基度の異なるケイ酸カルシウムから溶出した $\text{Ca}^{2+}$ および $\text{Si}^{4+}$ の濃度の経時変化を $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 三元系組成状態図を用いて解釈することによって、シリカゲル不飽和条件を決定する。

#### 3-1-2-1. セメントとスラグの鉱物相

第1章で述べたように最適なCa原料は、高い塩基度を示す転炉スラグである。一定の塩基度が保証された転炉スラグを入手することが困難であるために、代用品として住友大阪セメント製の普通ポルトランドセメント(以下、セメントと略す)を用いる。表3-1に示すように、セメントと転炉スラグの鉱物相は、カルシウムシリケート( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ )相が多く含まれる。セメント中の鉱物組成は早期強度、長期強度と発熱量の特性を調整する目的で、各種カルシウムシリケート相、アルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )相やフェライト( $\text{C}_4\text{AF}$ )相の割合を調整している<sup>1, 17)</sup>。

転炉スラグは、精錬プロセスにおけるSi, P, Sなどの除去や成分調整を目的に添加されるフラックス(CaOなど)に由来した副産物である<sup>18-20)</sup>。セメントの組成は決まっており、C3SとC2Sのケイ酸カルシウム相が75%を占める。転炉スラグはケイ酸カルシウム相の組成範囲が0～約70%と大きく、FeOも最大40%含まれるという報告がある<sup>18)</sup>。

アミノ酸とCa<sup>2+</sup>とのキレート反応は、2つの素反応(3-5)～(3-6)式により構成される。総括反応は(3-7)式で表される。各素反応が示す平衡定数の対数をとると、両者とも正の値を示すことからCa<sup>2+</sup>溶出駆動力が桁違いに大きくなるため、従来の薬液法では溶出が困難であった低い塩基度の鉱物相からのCa<sup>2+</sup>溶出が可能になることが期待される。なお、(3-5)式の平衡定数はHSC Chemistryで熱力学データ(Appendix V)を用いて計算した値、(3-6)式の平衡定数は表2-4で決定した値を用いた。



表3-1中の鉱物相について、アラニン水溶液を用いた浸漬前後の構造変化を次節で述べる。

表3-1 セメントと転炉スラグを構成する鉱物相

鉱物相	略称	割合(wt%)	
		セメント <sup>1)</sup>	転炉スラグ <sup>18)</sup>
3CaO SiO <sub>2</sub>	C3S	50	0-70
2CaO SiO <sub>2</sub>	C2S	25	0-65
3CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C3A	9	-
4CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C4AF	9	-
その他	—	7	-
FeO	—	-	10-40
CaO	—	-	0-10
CaFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -CaTiO <sub>3</sub>	—	-	5-20



#### 3-1-2-2. 浸漬後のセメント結晶構造

2章ではアラニン溶液へ $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ を添加する場合の水溶液中における化学種の挙動を検討したが、本節では密閉容器中でアラニン飽和水溶液(1.7mol/L)へ0.2molCa/L相当のセメントを1日浸漬し、セメント中カルシウムシリケートの結晶構造、組織変化を確認することで溶出した鉱物相を判断する。浸漬試験前後試料の組織のSEM像と組織内の組成をEDX点分析した結果を図3-1に示す。浸漬試験後試料は、不均一な網目状組織となり表面からの $\text{Ca}^{2+}$ 溶出によるCa濃度の低下を確認した。特に、表面からの溶出反応が良く進んでいる様子が観察される。

試験前後試料のXRDパターン(図3-2)と各結晶相の比率を±10%の誤差で定量する参照強度比(RIR:Reference Intensity Ration)<sup>21)</sup>法の結果(表3-2)より、カルシウムシリケート( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ :C3Sと $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ :C2S)相と(Mg, Fe) $_2\text{SiO}_4$ (MFS)相は消失しているために、CaとSiは主にC3S, C2Sの両方から溶出したと考えられる。一方、アルミネート( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ :C3A)相とフェライト( $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_5$ :CAF)相は試験後も存在している。試験後のXRDパターンの $2\theta = 20 \sim 30^\circ$  範囲でバックグラウンド形状が盛り上がりしており、アモルファス相の出現が示唆される。XRDパターンで得られた結晶相とアモルファス相の面積比率から簡易的に求めた各相の割合は結晶相80%, アモルファス相20%であった(表3-2)。(3-2)式の反応によって、浸漬後に確認されたアモルファス相は、CSHやシリカゲルと予想されるが識別できない。

### 3-1-2-2. 浸漬後のセメント結晶構造

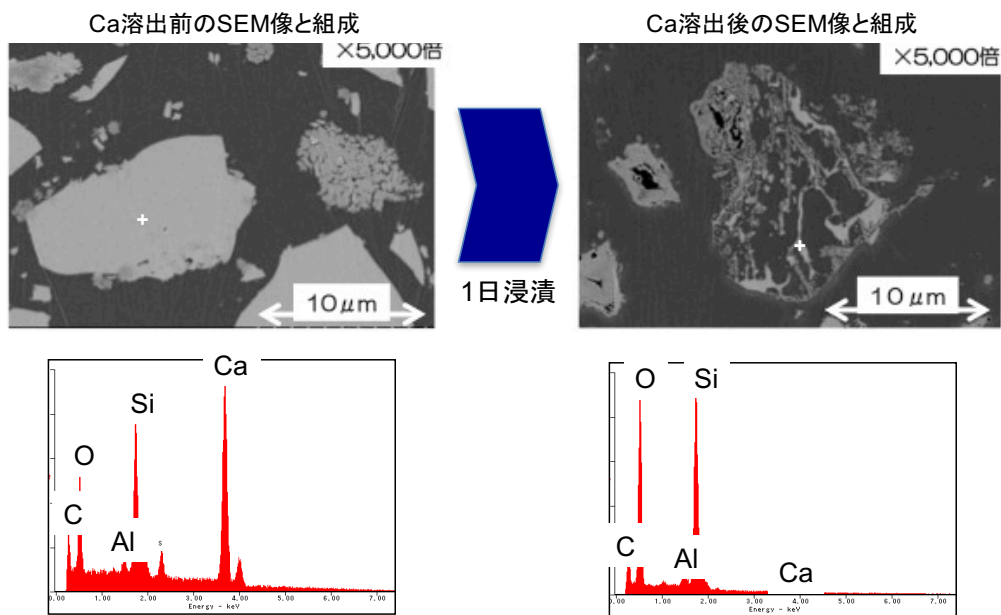
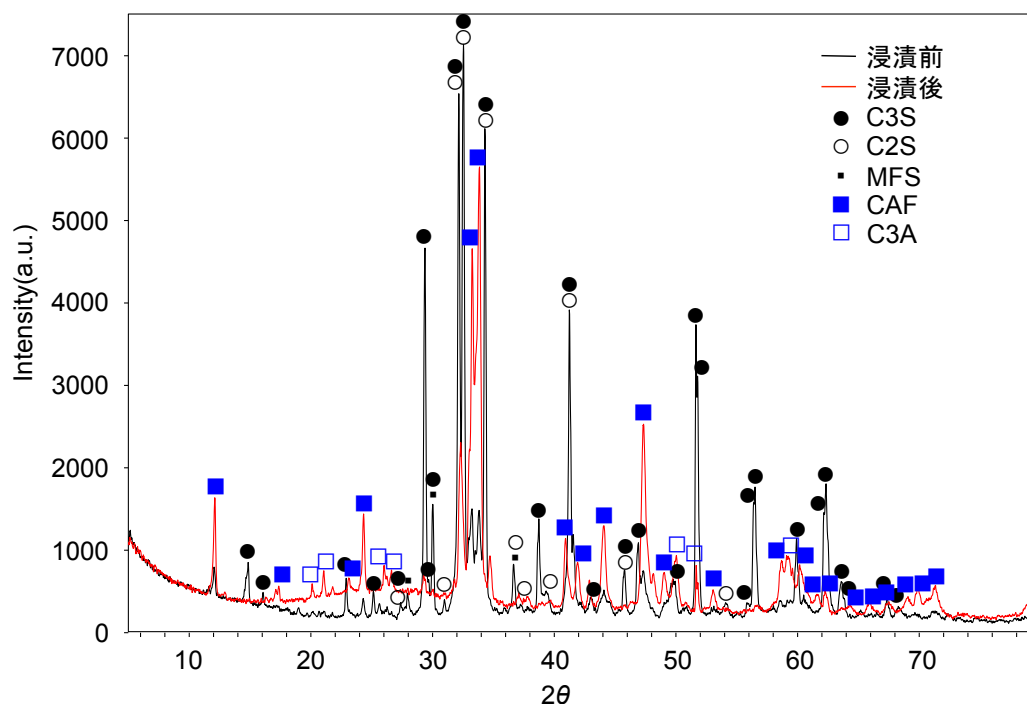


図3-1 セメントからのCa<sup>2+</sup>溶出前後組織と組成分析, 点分析の位置を(+)で示す

表3-2 浸漬前後のセメントの結晶相とRIR法による定量結果

鉱物相			RIR法による定量分析結果(wt%)	
略称	ICDD Card No.		浸漬前	浸漬後
3CaO SiO <sub>2</sub>	C3S	49-0442	60	0
2CaO SiO <sub>2</sub>	C2S	33-0302	20	0
(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	MFS	37-0415	9	0
Ca <sub>2</sub> (Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CAF	30-0226	8	60
3CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C3A	33-0251	6	40
結晶相の割合(面積比率)*			100	80
アモルファス相の割合(面積比率)*			0	20

\* 単純な面積比率のため, 定量精度は低い.

図3-2 セメントからのCa<sup>2+</sup>溶出前後試料XRDパターン

## 3-1-2-3. ケイ酸カルシウムのアモルファス相

前節で確認されたアモルファス相の構造解析を検討する。セメント浸漬後試料のSi-L端スペクトル実験値は、3種カルシウムシリケートのSi-L端スペクトルを規格化合成スペクトルで解析フィッティングを行い、最適な割合を算出した(図3-3)。浸漬後のEELS結果より、浸漬後の組織はCa<sup>2+</sup>溶出に伴いC3S相とC2S相は減少し、Si<sup>4+</sup>イオン周りの構造がCaSiO<sub>3</sub>(CS)相に類似するアモルファスへ変化したと考えられる。浸漬後のSi<sup>4+</sup>イオン周りの構造がCS相に類似したのは、C3S相またはC2S相のケイ酸カルシウムはアミノ酸と反応し、Ca<sup>2+</sup>を溶出することによりC/S比が低下したと解釈される。そして、ケイ酸カルシウムと水との反応により、アモルファスのCSHが生成したと推測される。しかし、アモルファスはシリカゲルである可能性もあり、EELSの結果のみからCSHであると断定するのは難しい。

C3S相とC2S相が純水と反応すると、カルシウムシリケート水和物(CSH)が生成すると報告されている(図3-4)<sup>2)</sup>。CSHのCa/Siモル比(n)は3以下、水和数(m)は4以下であり、水和とCa<sup>2+</sup>溶出反応が進行するとCSHのCa/Siモル比(C/S)\*は低下する。図3-5のCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系状態図<sup>15, 16)</sup>より、水溶液と平衡する固体はC/Sによって異なり、0 < C/S < 0.8ではCSH(I)とシリカゲル、0.8 < C/S < 1.5ではCSH(I)、1.5 < C/S < 2.0ではCSH(II)、2.0 < C/SではCSH(II)とCa(OH)<sub>2</sub>(s)と報告されている<sup>14)</sup>。これら2種類のCSHはC/Sの大きさに異なるが、両方ともアモルファスでありCSH(II)の方がCSH(I)に比べて結晶性が高いと報告されている<sup>13)</sup>。更にC/S ≤ 0.8では水溶液/シリカゲルの二相平衡、C/S ≤ 0.1では水溶液/SiO<sub>2</sub>相の二相平衡が成り立つと考えられている<sup>13)</sup>。

また、図3-5に二相平衡を示すタイラインとGreenbergの水溶液の組成範囲<sup>6)</sup>を追記する。水溶液が  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  一定を示す理想希薄溶体であると仮定すると、アミノ酸とCa<sup>2+</sup>とのキレート作用による水溶液へのCaO溶解度だけでなく、図3-1の組織変化よりSiO<sub>2</sub>の溶解度も向上すると予想される。したがって、ケイ酸カルシウム/アラニン水溶液の平衡関係が成り立つ場合には、水溶液の平衡組成は図3-5のGreenbergよりも下側(低い  $x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ )に位置し、ケイ酸カルシウムの平衡組成も低C/S側へシフトすると予想される。なお、2章の図2-18に示した結果より、アラニン(HL)とケイ酸カルシウムとの反応は厳密にはCaL<sub>2</sub>-CaO-HL-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O五元系で取り扱われるが、従来の純水とケイ酸カルシウムとの結果を比較できるように、本章ではアラニン水溶液が理想希薄溶体と近似できるものと仮定して、CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O三元系に還元して相関係の検討を進める。

\* CaO/SiO<sub>2</sub>モル比は工学的塩基度(Basicity, B)とも呼ばれるが、本章では作製したカルシウムシリケート組成に対応するB値で区別した3-9節を除いて、C/Sと略する。

一度Ca<sup>2+</sup>が溶出したケイ酸カルシウム残渣をアミノ酸飽和溶液へ浸漬する操作を繰り返して、広範囲のC/Sにおけるケイ酸カルシウムからのCa<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>溶出実験を行うことで、水溶液/CSHまたはシリカゲルの相平衡について次節で検討する. さらに、従来の報告で示唆される2種類のCSHについても、存在する可能性を議論する.

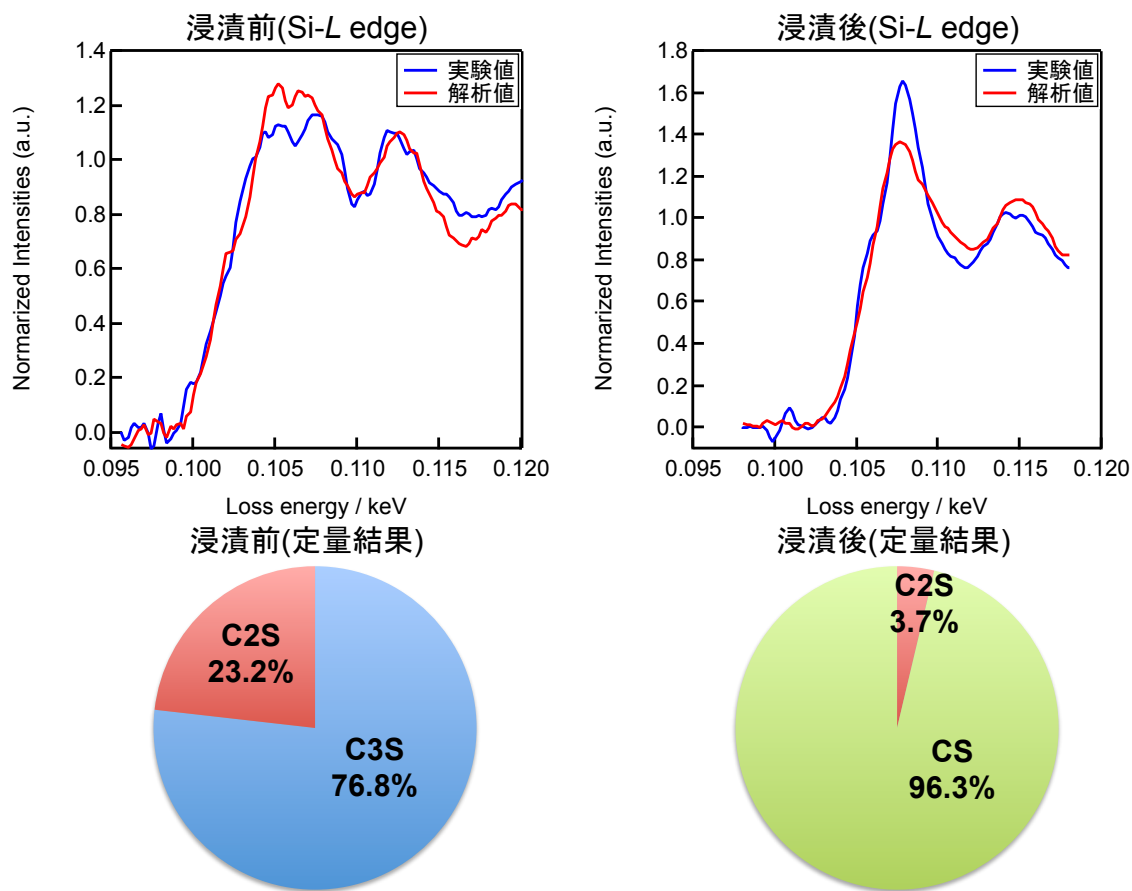


図3-3 浸漬試験前後のSi-L端EELSスペクトルと定量結果

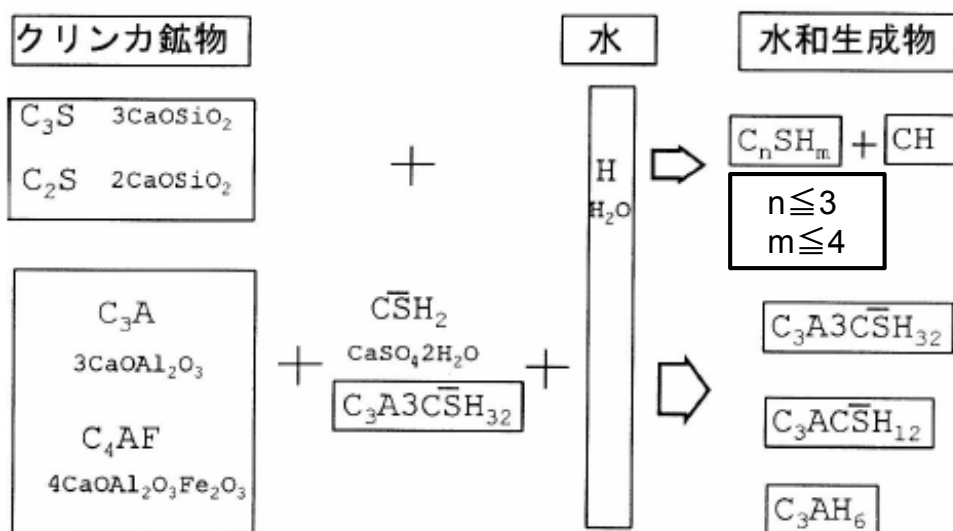


図3-4 セメント鉱物相の水和生成物<sup>2)</sup>

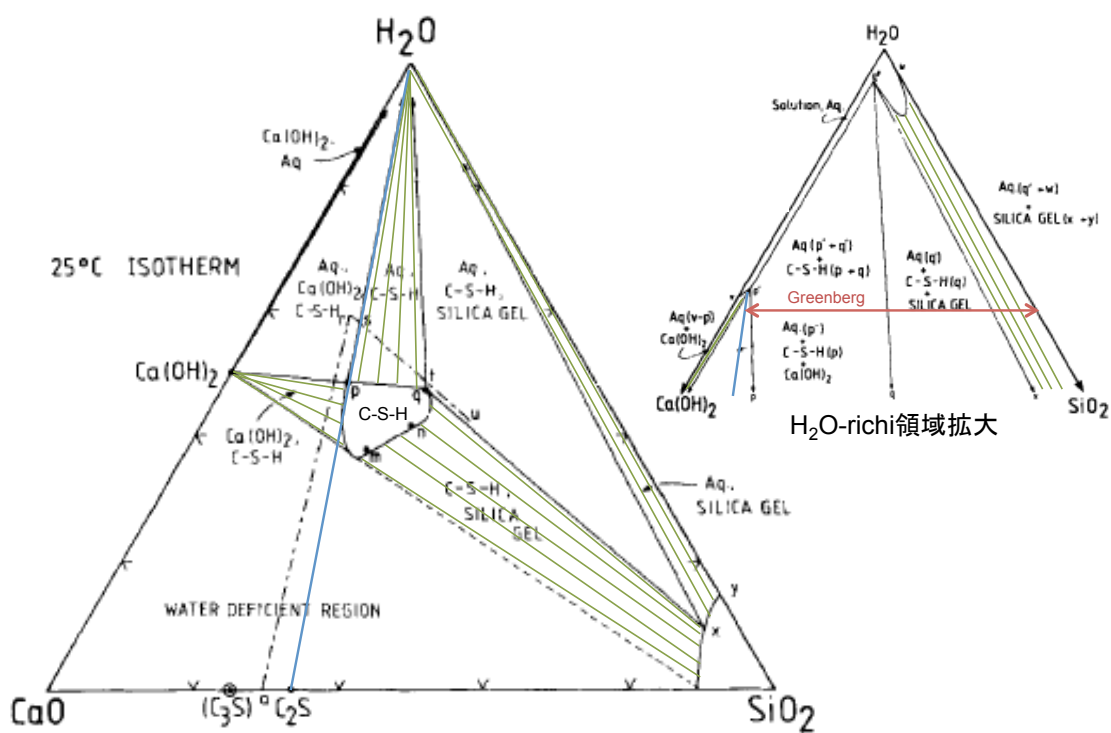


図3-5 CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系状態図<sup>15, 16)</sup>

## 3-2. アミノ酸水溶液下におけるCSH安定性

## 3-2-1. はじめに

本節ではアミノ酸水溶液下における固液平衡時の水溶液pH,  $[Ca^{2+}]_{total}$ ,  $[Si^{4+}]_{total}$ を測定し、液相と平衡するケイ酸カルシウム相のC/Sと結晶構造(CSHまたはシリカゲル)を確認し、水溶液がシリカゲル不飽和となる最適な $Ca^{2+}$ 溶出プロセスを検討する。

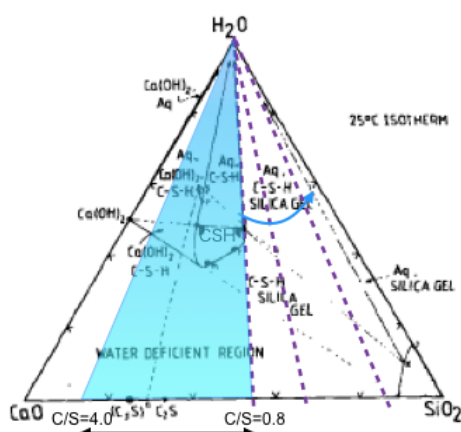


図3-6  $Ca^{2+}$ 溶出が望ましいC/S範囲(破線のC/Sはシリカゲル生成領域)

## 3-2-2. 実験方法

1.7mol/Lのアラニン飽和溶液に0.1~1.0molCa/L相当の住友大阪セメント製の普通ポルトランドセメント(セメント)を3回まで、0.1, 0.2molCa/L相当のセメントや12回まで浸漬を繰り返した実験(図3-7), 及び純水またはアラニン飽和水溶液に0.17molCa/L相当のC/S=2.9を示すケイ酸カルシウム(C2S+C3S共晶組織)を6回まで浸漬を繰り返した。C/S=2.9のケイ酸カルシウムを作製した理由は、C3S相やC2S相からの $Ca^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ イオン溶出挙動に注目するためである。なお、浸漬前のケイ酸カルシウム試料は、溶融凝固した試料からマイクロームを用いて図3-8に示す試料外観寸法で直方体に加工した。加工による亀裂や不純物による汚染を排除するために、測定面である浸漬面は溶融凝固した表面とし、直方体の残り5面をマイクロームで加工した。

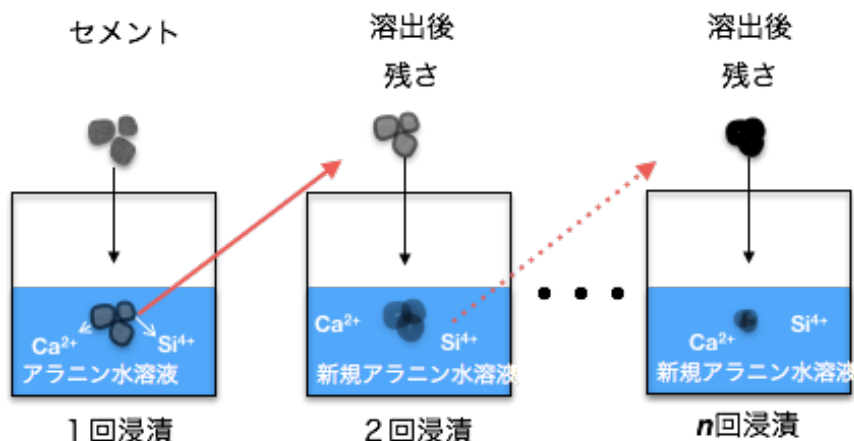


図3-7 浸漬繰り返し実験

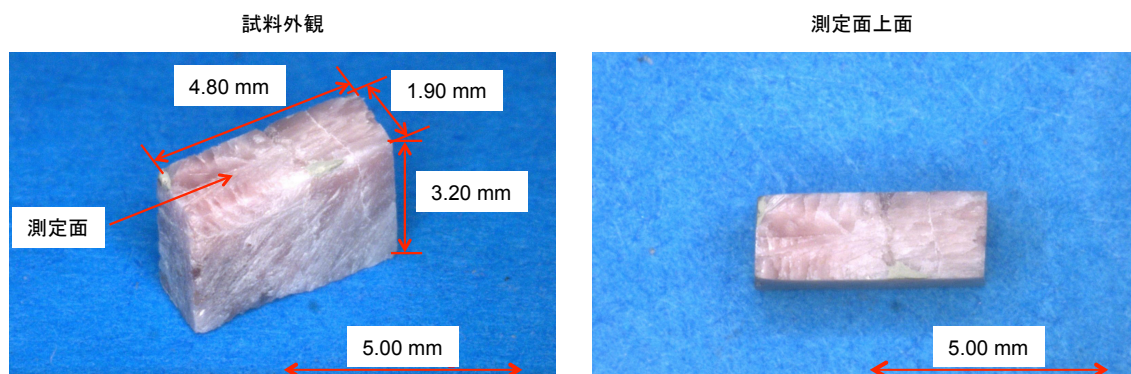


図3-8 ミクロトームで作製したC/S=2.9ケイ酸カルシウム直方体

浸漬実験に用いた実験装置は、セメントでは図2-3に示した装置を用い、C/S=2.9のケイ酸カルシウムでは予めアラニン飽和溶液30ccを入れたシャーレを用いた。セメントの浸漬実験では浸漬時間を30分、水溶液量は500～2000cc、水溶液の温度は25℃、及び攪拌速度は380rpm一定とした。また、ケイ酸カルシウムからのCa<sup>2+</sup>とSi<sup>4+</sup>の溶出実験は、水または飽和アミノ酸水溶液30cc溶液へ0.17molCa/l相当のケイ酸カルシウムを60分×1回浸漬品とシャーレに入れたアミノ酸水溶液へ60分×6回浸漬品の合計3試料を用意した。3試料の測定面が下向きになるようにアラニン水溶液へ浸漬し、浸漬後の測定面は無水エタノールで洗浄し自然乾燥した。そして、ケイ酸カルシウム表面から深さ方向の組織や結晶構造解析を行うために、測定面に対し垂直に切



断した。得られた断面組織に対して、表面から内部方向に向かい10 $\mu\text{m}$ 付近の組織を2点、20 $\mu\text{m}$ 以上の内部組織を2点の計4点で断面ラマン分光スペクトルを得た。他に、断面全体の構造解析として測定面のXRD分析及び測定面中央部のFT-IR分析を行った。

水溶液のpHはAg/AgClガラス電極(HORIBA製, 9621-10D)及びCa<sup>2+</sup>イオン濃度([Ca<sup>2+</sup>])はカルシウムイオンセンサ(HORIBA製, 6583-10C)を用いて、PCと接続した卓上型測定機(HORIBA製, F-73)にて3秒間隔で計測した。アラニンの等電点6.2である、pH=6.2となったことを確認し、純粋なArガスを導入し30分保持した。次にArガス導入を停止し、所定濃度のセメントを添加投入した。また、セメント投入直前時における水溶液の総Ca濃度([Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>)はピペットで水溶液3mlをマイクロチューブへ採取し、遠心機(アズワン製, RA-1508)で分離後の上澄み溶液をEDTA標準溶液によるキレート滴定を自動滴定装置(平沼産業製, COM-1700)を用いて測定した。

セメント浸漬実験開始後、1, 3, 5, 10, 15, 30分経過時にピペットで水溶液を採取し、キレート滴定分析によって[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>を測定し、30分経過時の水溶液のみICP分析で[Si<sup>4+</sup>]<sub>total</sub>を測定した。各浸漬後の懸濁溶液をろ過分離して得られたケイ酸カルシウム残さのXRD測定、FT-IR測定や断面組織のSEM観察及び断面ラマン分光測定により構造解析を行った。

## 3-2-3. セメント浸漬実験の結果と考察

図3-9の $[Ca^{2+}]_{total}$ とpHの経時変化によると、第1回目の浸漬においては浸漬後5分までの短時間で共に増加した後一定となったが、第2回目浸漬以降も同様に大きな初期増加の後に僅かに増加している。水和反応の進行は浸漬開始後200日以上経過しても確認されており、C/Sの低い出発原料ほど飽和濃度に到達するまでの時間が長い<sup>6), 12-15)</sup>。本実験では、1回浸漬後30分経過するとpH,  $[Ca^{2+}]_{total}$ が一定となっているので、2回目以降も30分を見かけの固液平衡とする。30分時の $[Ca^{2+}]_{total}$ ,  $[Si^{4+}]_{total}$ 実験値をもとに算出した固体中の未溶解C/Sは $Ca^{2+}$ 溶出前の3.1から1回浸漬で0.82, 3回浸漬で0.64と浸漬を繰り返すほど低下し、低いC/SほどpH,  $[Ca^{2+}]_{total}$ は増加率は小さくなっている。

図3-10のXRD測定より、1回目の浸漬後にはC3S相, C2S相とCaO相が消滅し、CSH (I), 及びCSH (II) 相のピークが出現した。浸漬を繰り返すほど、CSH (II) 相と同定される $2\theta \simeq 23^\circ$  のブロードピーク強度は増加している。この結果とpH,  $[Ca]_{total}$ 経時変化を考慮すると、1回浸漬時は5分以内にC3S相, C2S相とCaO相からの $Ca^{2+}$ 溶出が完了し(全CaOの74%), 2, 3回浸漬時はCSH (I), CSH (II) 相から僅かに $Ca^{2+}$ 溶出したと考えられる(全CaOの79-80%)。

アラニン飽和水溶液に、0.1~1.0molCa/L相当のセメントを一回浸漬したときや、0.1, 0.2molCa/l相当のセメント(残渣)を複数回浸漬した実験結果を、30分経過時のpH, C/Sで整理する。 $Ca(OH)_2(aq)$ と $SiO_2(aq)$ の濃度を用いて、 $Ca(OH)_2(s)$ と $H_2SiO_3(s)$ を基準とする相対化学ポテンシャルを(3-8)~(3-13)式より導出した。なお、 $Ca(OH)_2(aq)$ と $H_2SiO_3(s)$ の溶解度積はBernier(1992)<sup>5)</sup>の値( $pK_{sp}^{Ca(OH)_2} = 5.4$ ,  $pK_{sp}^{H_2SiO_3} = 9.9$ )を用いた。

3-2-3. セメント浸漬実験の結果

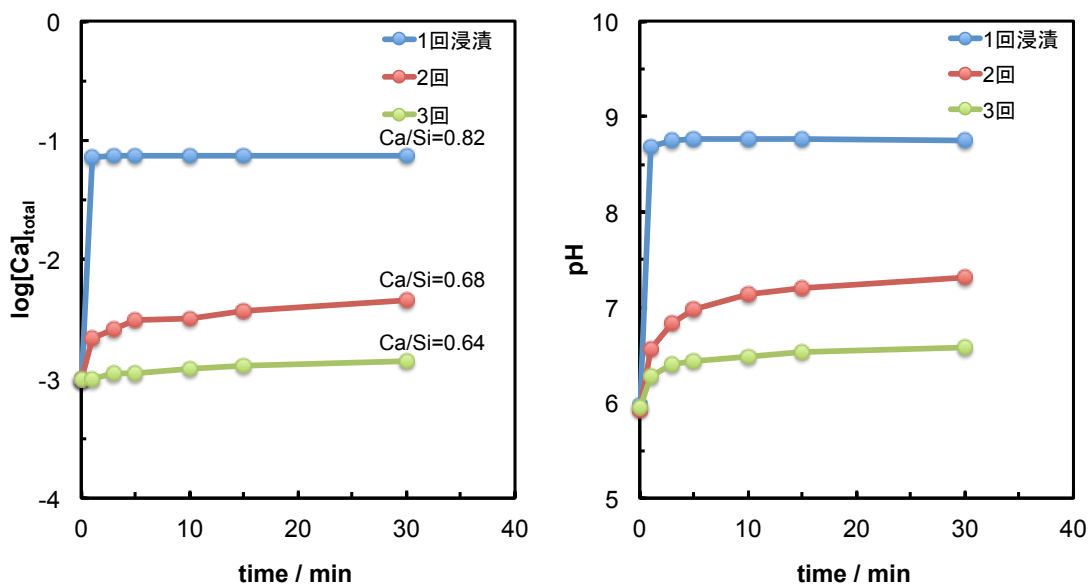


図3-9 浸漬回数別の $[Ca^{2+}]_{total}$ , pHの経時変化

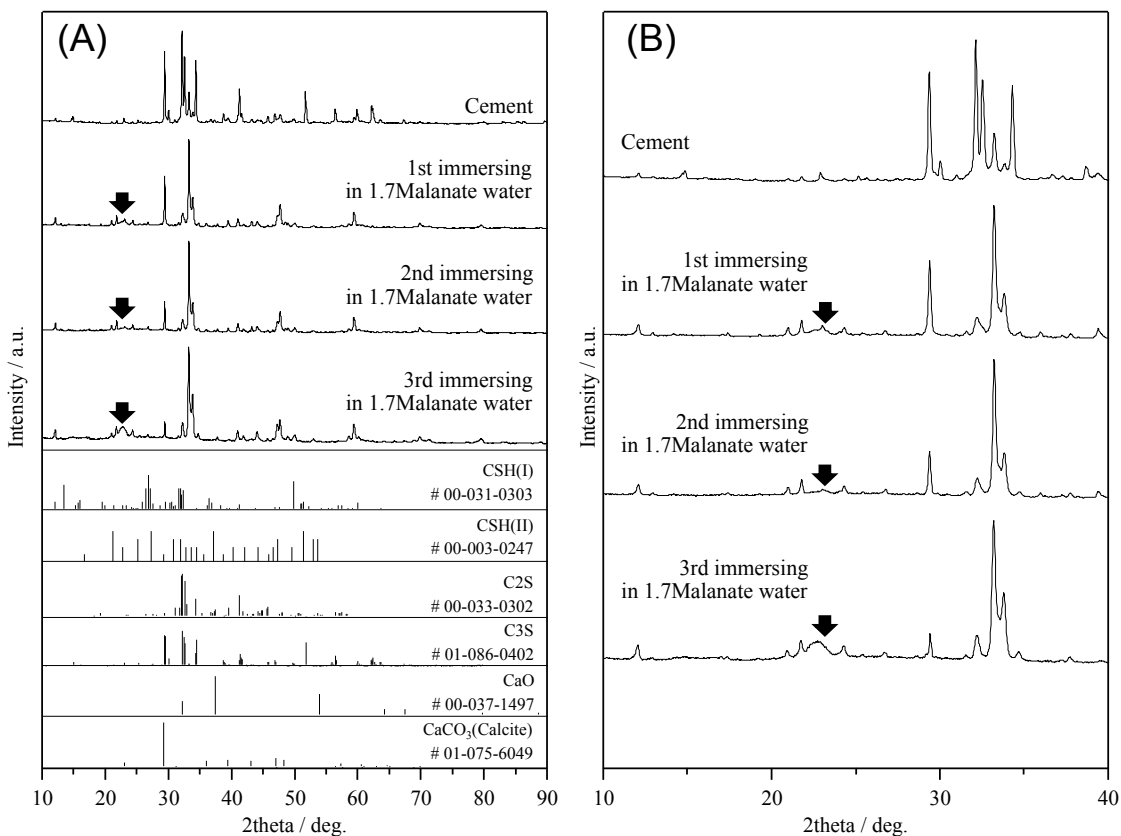
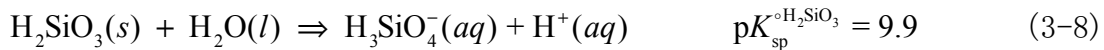


図3-10 セメントを1~3回浸漬したXRDパターン  
(A)  $2\theta = 10 \sim 90^\circ$ , (B)  $2\theta = 10 \sim 40^\circ$

アラニン飽和水溶液に、0.1～1.0molCa/L相当のセメントを一回浸漬したときや、0.1, 0.2molCa/l相当のセメント(残渣)を複数回浸漬した実験結果を、30分経過時のpH, C/Sで整理する。Ca(OH)<sub>2</sub>(aq)とSiO<sub>2</sub>(aq)の濃度を用いて、Ca(OH)<sub>2</sub>(s)とH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(s)を基準とする相対化学ポテンシャルを(3-8)～(3-13)式より導出した。なお、Ca(OH)<sub>2</sub>(aq)とH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(s)の溶解度積はBerner(1992)<sup>5)</sup>の値 ( $pK_{sp}^{\circ\text{Ca(OH)}_2} = 5.4$ ,  $pK_{sp}^{\circ\text{H}_2\text{SiO}_3} = 9.9$ )を用いた。



$$K_{sp}^{\circ\text{H}_2\text{SiO}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-(aq)]_{\text{sat}} [\text{H}^+]_{\text{sat}}}{a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ\text{s}} (=1) a_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ\text{liq}} (=1)} = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-(aq)]_{\text{sat}} [\text{H}^+]_{\text{sat}} \quad (3-9)$$

$$\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{s}} = \log \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-(aq)] [\text{H}^+]}{K_{sp}^{\circ\text{H}_2\text{SiO}_3} (= [\text{H}_3\text{SiO}_4^-(aq)]_{\text{sat}} [\text{H}^+]_{\text{sat}})} \quad (3-10)$$



$$K_{sp}^{\circ\text{Ca(OH)}_2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}(aq)]_{\text{sat}} [\text{OH}^-]_{\text{sat}}^2}{a_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ\text{s}} (=1)} = [\text{Ca}^{2+}(aq)]_{\text{sat}} [\text{OH}^-]_{\text{sat}}^2 \quad (3-12)$$

$$\log a_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{s}} = \log \frac{[\text{Ca}^{2+}(aq)] [\text{OH}^-]^2}{K_{sp}^{\circ\text{Ca(OH)}_2} (= [\text{Ca}^{2+}(aq)]_{\text{sat}} [\text{OH}^-]_{\text{sat}}^2)} \quad (3-13)$$

アラニン飽和水溶液下での浸漬繰り返しは12回まで行った。12回まで浸漬すると初期投入セメントが全溶解した。12回浸漬までのバッチ毎の[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>とpHの経時変化を図3-11に示す。図3-9と同様に、浸漬を繰り返すほどpHは低下し、12回浸漬ではpH=6と一定である。log[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub> < -3範囲の分析値は機器の測定下限値に近いため分析精度は悪いものの、同じく低下する傾向がある。

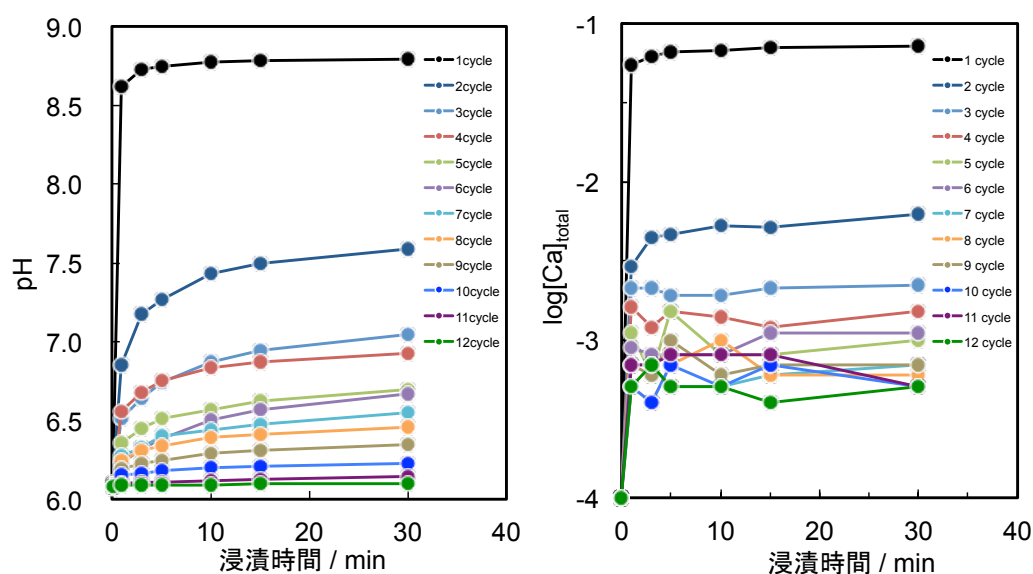


図3-11 12回繰り返し浸漬実験のpH,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ 経時変化

図3-11の実験結果を30分浸漬後に見かけの固液平衡を仮定して、pHまたはC/Sに対する $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ ,  $[\text{Si}^{4+}]_{\text{total}}$ 及び $a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^s$ ,  $a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^s$ を推定した。なお、 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ と $[\text{Si}^{4+}]_{\text{total}}$ の分析は、同じ浸漬時間で採取した溶液を用いた。このとき、 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ は $\text{CaL}_2(\text{aq})$ を除く $[\text{Ca}^{2+}(\text{aq})]$ ( $\text{Ca}^{2+}$ イオンセンサー計測値)、 $[\text{Si}^{4+}]_{\text{total}}$ は全て $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-(\text{aq})]$ と仮定し、(3-10)式と(3-13)式より $a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^s$ ,  $a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^s$ を導出した(図3-12)。pHに対する $a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^s$ グラフには2章の滴定実験の結果(赤丸)に加え、飽和アラニン水溶液へ0.1~2.9molCaO/L相当のセメントと $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合物を添加した結果、及び0.1molCaO/Lを12回まで浸漬した結果も丸マーカで表示した。なお、図3-12には本実験結果と比較するために、純水への浸漬実験の報告値<sup>5-15)</sup>もプロットした。

pHに対する $\log a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^s$ について、2章のアラニン水溶液への $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ の溶解結果と本節の各種条件で用いたカルシウムシリケート(セメントまたは残渣)の溶解結果を比べると良く一致しており、原料組成のC/Sが低下してもpHが同じときの $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ は殆ど一定であった。そして、高C/Sのカルシウムシリケートを浸漬すると、みかけの固液平衡時におけるpH,  $a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^s$ は上昇した。Greenbergが行った純水の浸漬実験より

も、飽和アラニン水溶液に浸漬した場合の方が、溶出後の $[Ca^{2+}]_{total}$ は向上する。このとき $\log a_{H_2SiO_3}^s$  が-1に漸近するのは、シリカゲル飽和であったと考えられる。1章で示したように、高C/Sのカルシウムシリケートを純水に浸漬する場合には、低い $a_{Ca(OH)_2}^s$  で $Ca(OH)_2(s)$ 飽和状態となり、低C/Sのものを水に浸漬する場合には、低い $a_{H_2SiO_3}^s$  でシリカゲル飽和状態となる。 $Ca^{2+}$ 溶出反応はいずれの場合でも停止する。

一方、飽和アラニン水溶液に浸漬した場合は、C/Sに依らずに溶液は $Ca(OH)_2$ 及び $H_2SiO_3(s)$ の未飽和状態であるため、 $Ca^{2+}$ 溶出反応が継続することが分かる。そのため、浸漬を繰り返し行ってC/Sが低下したカルシウムシリケート残渣をアラニン溶液に浸漬する場合も、 $Ca^{2+}$ は溶出する $H_2SiO_3(s)$ 未飽和状態にあったと予想される。

水溶液中の $Si^{4+}$ イオン、 $Ca^{2+}$ イオン濃度を、 $\log a_{H_2SiO_3}^s$  及び $\log a_{Ca(OH)_2}^s$  で示したポテンシャル状態図(図3-13)と組成状態図(図3-14)を用いて、平衡状態の相関係と $Si^{4+}$ 、 $Ca^{2+}$ 溶出プロセスのメカニズムを議論する。所定のC/Sで調整した $Ca(OH)_2(s)$ と $SiO_2(s)$ の混合物を水で溶出する実験について、pH、 $[Ca^{2+}]_{total}$ 及び $[Si^{4+}]_{total}$ を記録した報告は、Greenberg<sup>16)</sup>、Atkinson<sup>17)</sup>、Fujii<sup>19-20)</sup>、Chen<sup>21)</sup>、Flint<sup>22)</sup>、Grutzeck<sup>23)</sup>やRoller<sup>24)</sup>のものがある。Kalousek<sup>18)</sup>もC/Sに対する $[Ca^{2+}]_{total}$ 、 $[Si^{4+}]_{total}$ を報告しているが、pH計測値が記録されておらず相対活量を見積もることは出来ない。

液相と1固相または2固相が共存する平衡境界または三相平衡点を図3-13~14中に(a)~(e)のラベルで示した。図3-14に描いた液相と固相が二相共存のタイライン(c)、(e)の傾きは、固体の平衡組成である $Ca(OH)_2$ と $SiO_2$ モル組成比(C/S)に対応している。また、平衡点(b)、(d)は液相-CSH相の他に、 $Ca(OH)_2$ 相またはシリカゲル( $g-SiO_2$ )が三相平衡するときのC/Sである。図3-14[A]に示す $H_2O$ -rich組成範囲の拡大図を見ると、溶液組成が変化するが、溶液/CSH二相平衡(c)では $Ca^{2+}$ 溶出の進行と共に $H_2O$ -rich側へ溶液組成が変化するが、(e)では $Ca^{2+}$ 溶出と共に水溶液/ $g-SiO_2$ の二相平衡状態にあるものと考えられる。

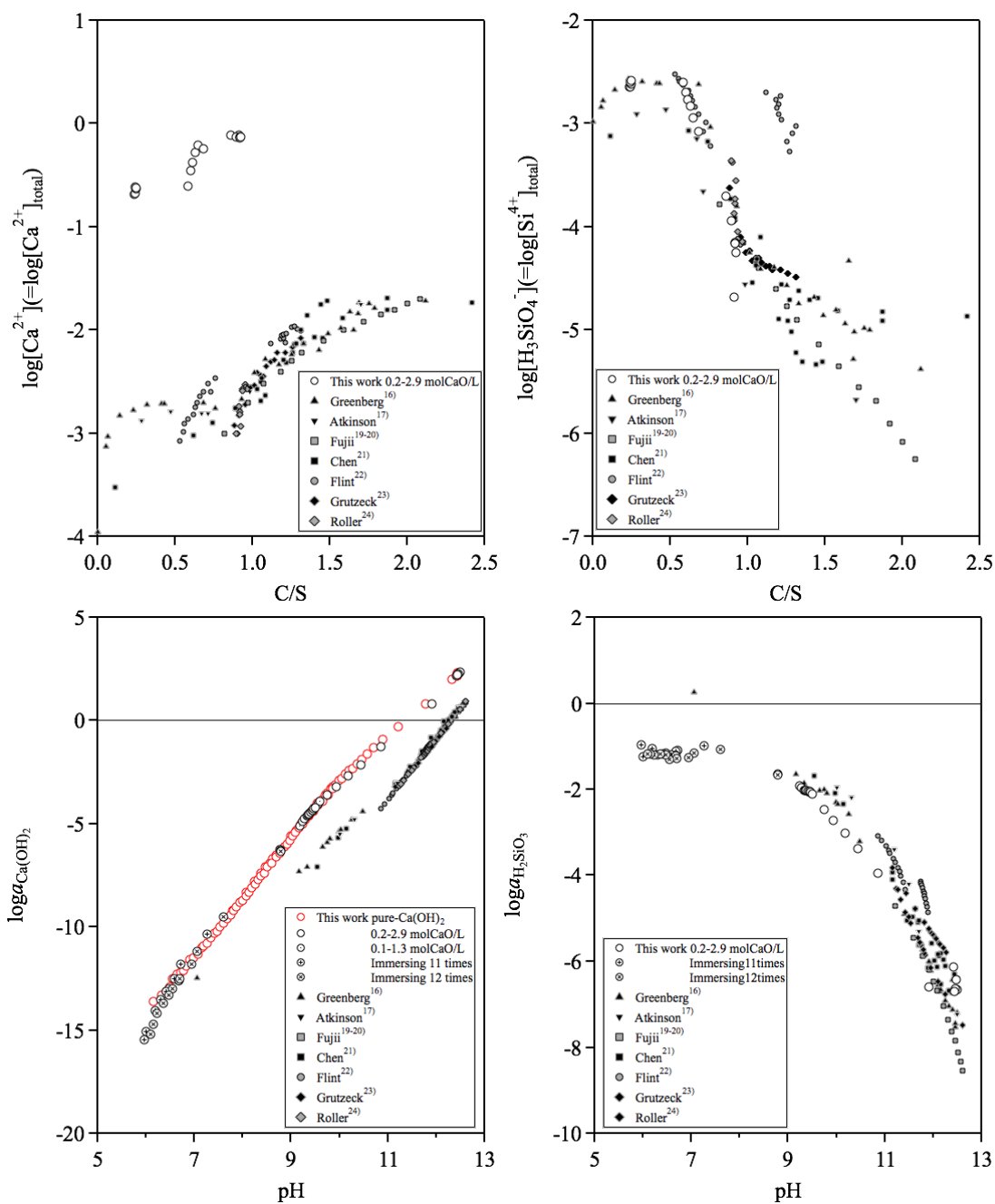


図3-12 固液平衡時のC/Sに対する $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}$ ,  $[\text{Si}^{4+}]_{\text{total}}$ と

pHに対する  $\log a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ ,  $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$

(d)では溶液/CSH/g-SiO<sub>2</sub>三相平衡時の溶液組成は一定となるが, CSH/g-SiO<sub>2</sub>比率が変化していく. この三相平衡の組成三角形(d)は, 図3-13では三相平衡点で表

される。このような考え方で、(a)～(e)で予想される相関係を順に検討し、**図3-14**の組成状態図に相境界線を記した。

二相領域(a)は、溶液/ $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ の二相平衡であり、組成状態図では  $x_{\text{SiO}_2}^{\text{liq}} \approx 0$  の理想希薄溶液と $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ のタイラインに相当する。このとき**図3-13**では、

$\log a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{s}} = 0$  の二相境界線になる。

三相共存(b)は、液相/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相/ $\text{CSH}$ 相の三相平衡に対応しており、**図3-13**では三つの相境界が交わる平衡点になる。組成状態図では、これら三相を頂点とする組成三角形となる。

二相領域(c)は、溶液/ $\text{CSH}(\text{s})$ と二相平衡であり、二相境界で表される。**図3-13**の $\text{CSH}$ 平衡境界線の傾きは、 $2 > \text{C}/\text{S} > 0.5$ では $\text{C}/\text{S}$ が低下するに従って $-1/2$ から $-2$ へと変化する。

三相共存(d)は、**図3-13**では(c)及び(e)、ならびに $\text{CSH}/\text{gel-SiO}_2$ の三つの相境界の交点に対応し、組成状態図(**図3-14**)では、液相/ $\text{CSH}/\text{gel-SiO}_2$ の三相三角形となる。

二相領域(e)は、溶液/ $\text{g-SiO}_2$ の二相平衡であり、**図3-13**では $\text{C}/\text{S}=0.16$ に相当する傾き $-6$ から傾きが連続的に垂直へと変化する。これは、 $\text{gel-SiO}_2$ の $\text{C}/\text{S}$ が $0$ に漸近することに対応している。

**図3-13**の二相領域の傾きは  $\frac{-1}{\text{C}/\text{S}}$  の関係を表しており、これから平衡する $\text{CSH}$ ならびに $\text{gel-SiO}_2$ の $\text{C}/\text{S}$ 比の組成範囲を指定することができる。

従来、 $\text{CSH}$ は $\text{CSH}(\text{I})$ と $(\text{II})$ に二相分離していると考えられていた<sup>13)</sup>。その場合には領域(c)は二つの不連続な節を有する2本の直線(二相分離の場合)またはわずかに屈曲した曲線(二次相転移の場合)で表されるはずであるが、これを支持する結果



は得られなかったため、本研究では幅広い組成を有する固溶体相と推定し、一つの連続曲線で表した\*。

アラニン溶液を交換しながら、 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出を繰り返す操作を考えると、例えば溶液/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /CSH三相共存条件に近い組成のCSHに純 $\text{H}_2\text{O}$ を加えた場合、溶液/CSH二相平衡のタイラインが $\text{H}_2\text{O}$ からCSH組成に引いた線分に対して、**図3-14[A]**図のように、水溶液/CSHの二相平衡状態で $\text{Ca}^{2+}$ 溶出が進行することが、組成状態図上で必要条件となる。なお、従来の $\text{H}_2\text{O}$  (l) 液相領域の境界線<sup>15, 16)</sup>では、液相/CSH/gel- $\text{SiO}_2$ の三つの相境界線を延長すると各々異なる相へ侵入しないため、熱力学的条件に矛盾するので朱線のように修正した。また、CSHの存在領域も**図3-14[B]**図のように、本研究結果を反映させて、高 $\text{SiO}_2$ 組成まで延長した。実際のミネラルカーボネーションプロセスでは、3-1節で述べたようにシリカゲルの生成は好ましくないため、 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出後の固体組成が $\text{C}/\text{S} > 0.5$ となるように溶出条件を管理することが必要と考えられる。

---

\* 図3-10, 図3-15に示すXRDパターン<sup>15)</sup>の参照カードデータは、従来の呼称に従い高C/S側組成のものをCSH(II), 低C/S側組成のものをCSH(I)と示している。

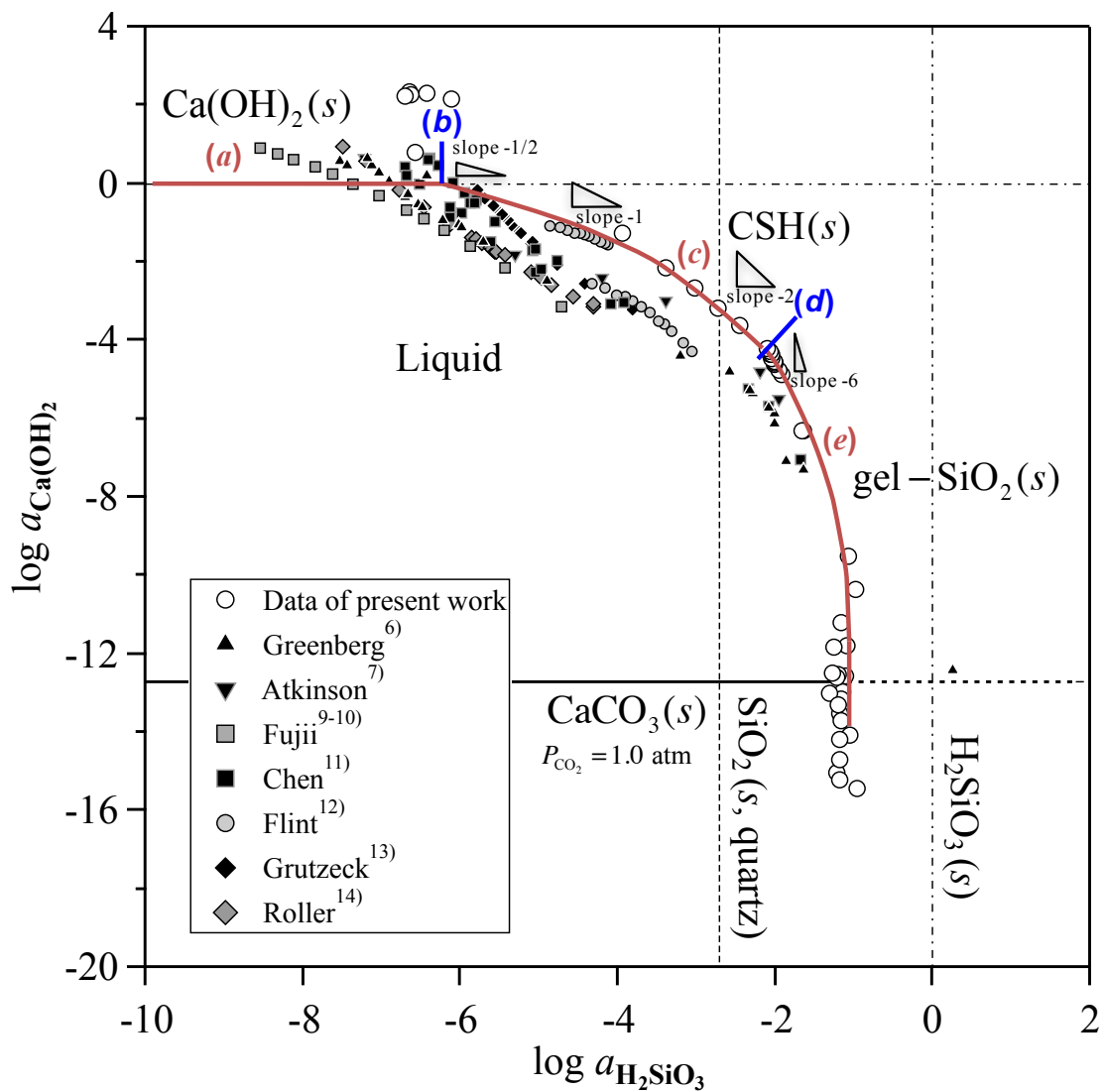


図3-13  $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} - \log a_{\text{Ca(OH)}_2}$  ダイアグラム: 図中にはこの溶液にCO<sub>2</sub>を吹き込んで平衡させた場合の  $a_{\text{Ca(OH)}_2}$  も示している.

3-2-3. セメント浸漬実験の結果

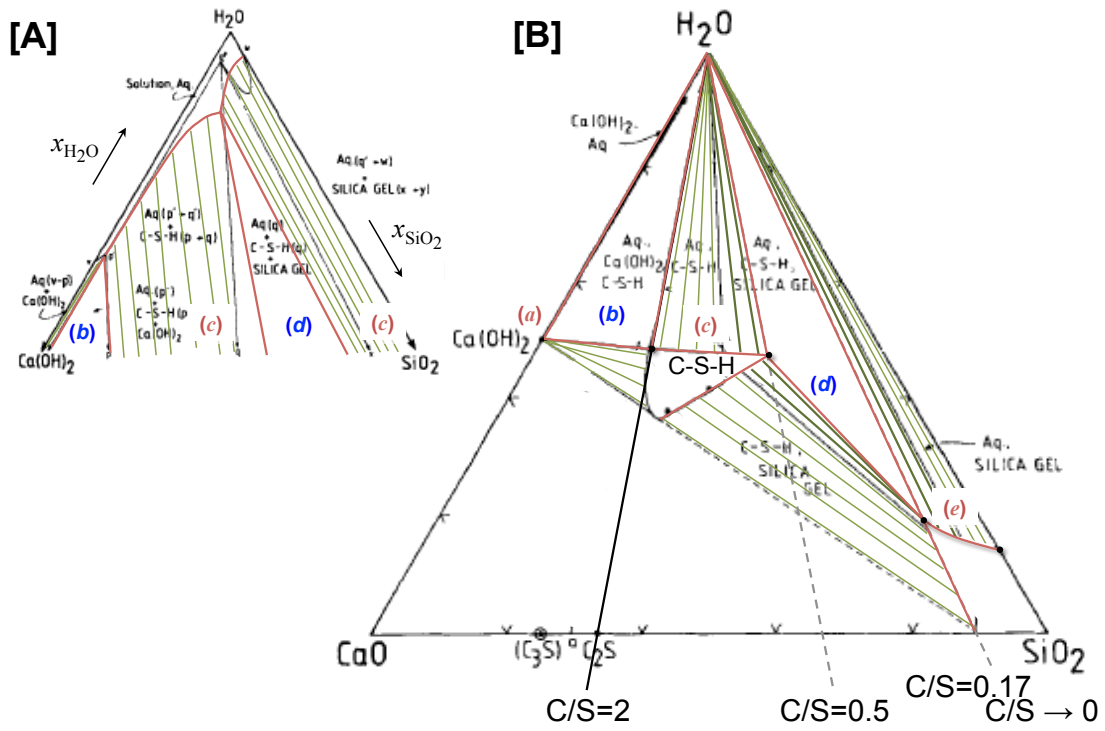


図3-14 予想される組成状態図，修正した相境界線を朱色，タイラインを緑色で示す。  
 ([A] H<sub>2</sub>O-rich組成の溶液組成，[B] 全体図)

### 3-2-4. C/S=2.9ケイ酸カルシウム浸漬後の構造解析

#### 3-2-4-1. はじめに

前節で述べたように、バッチ毎に更新したアミノ酸水溶液へセメントの浸漬を繰り返すほど $\text{Ca}^{2+}$ 溶出は進行した。この $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ の溶出反応と共に液相と平衡するC/S<2.0のケイ酸カルシウムはCSHやシリカゲルになることが予想された(図3-14)。

1回の浸漬では、水に比べてアミノ酸水溶液の方が $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Si}^{4+}$ の溶出量が多いが、ケイ酸カルシウムがアラニン水溶液へ完全に溶解することはない。この理由を想像すると、ケイ酸カルシウム粒子表面から内部方向に形成される $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Si}^{4+}$ の脱離層(反応層)の厚みが時間経過とともに拡大し反応層の化学ポテンシャル勾配も低下するためと考えられる。粒子内部の $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ は反応層がバリアとして働き、溶液側への溶出が困難になると考えられる。バリアによる溶出反応の遅延が生じているか否かを判断するためには、反応層の組織構造の形成や元素分布がどのように構築されているかを解析し考察する必要がある。本節ではC/S=2.9ケイ酸カルシウムの浸漬後、水溶液と平衡する固溶体がバリアとして作用すると予想した仮説を検証するためにケイ酸カルシウム残さのキャラクタリゼーションを行った。

#### 3-2-4-2. 構造解析結果と考察

浸漬後の3試料のXRD分析結果(図3-15)より、図3-10の結果と同じ傾向を示し、6回浸漬品では矢印で示すように $2\theta \approx 26^\circ$ 付近にCSH(I)のピークと一致するブロードなピークが出現した。セメントを浸漬したXRD分析結果と比較すると、ブロードピークを示す $2\theta$ が大きくなるが、理由は不明である。また、水に浸漬した場合やアラニン水溶液に1回浸漬した場合のXRD分析結果は、CSH(II) (10CaO 5SiO<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O ICDDNo.00-003-0247)のピークと良く一致した。したがって、水への浸漬や1回の浸

漬後の試料断面の表層組織(図3-16)には $\text{Ca}^{2+}$ 溶出による脱離は観察されないが、浸漬した測定面では $\text{Ca}^{2+}$ 溶出によって $\text{C2S} + \text{C3S}$ から $\text{CSH(II)}$ へ変化したことが分かる。さらに $\text{Ca}^{2+}$ 溶出を繰り返すと $\text{CSH(II)}$ から、 $\text{CSH(I)}$ へと変化するよう観察されている。

6回浸漬試料断面における断面ラマン測定結果より、更なる微細構造を検討する。図3-17に示すように、6回浸漬した試料断面における4カ所(反応層A, B及び基材C, D)を断面ラマン分光分析を行った。なお、反射電子像のコントラストでは、Ca濃度が高い組織では白く観察されことより、基材Cは $\text{C3S}$ 、基材Dは $\text{C2S}$ 、及び反応層A, Bは各相から $\text{Ca}^{2+}$ が溶出し形成された組織と考えられる。各ラマンスペクトルについて、表3-3に示す既往の研究(22-23)で報告されたピーク位置に帰属される波長と相を図3-17中に下矢印により示した。その結果、反応層A, Bの両方にはXRD分析で認められた $\text{C3S}$ と $\text{CSH(II)}$ 、基材C, Dには $\text{B}=2.9$ のケイ酸カルシウム組織である $\text{C3S}$ と $\text{C2S}$ が確認された。特に、反応層Aにはシリカゲルに帰属される $977\text{cm}^{-1}$ のピークが強く表れており、このシリカゲルの生成によってXRDパターンでは $2\theta \simeq 26^\circ$  付近に大きなブロードピークが表れたと考えられる。

同じ断面を測定し得られたFT-IRスペクトルを図3-18に示す。FT-IRスペクトルの結果は、XRD分析及びラマン分光測定で予想された結果と同じである。第一に $521, 3362\text{cm}^{-1}$ の吸収スペクトルは従来の報告にある $\text{CSH(II)}$ に帰属されるため、水またはアラニン水溶液に1回浸漬した試料には、 $\text{CSH(II)}$ が生成することが確認された。第二に6回浸漬した試料には $787, 1069\text{cm}^{-1}$ の吸収スペクトルが現れており、シリカゲルの生成が推定された。また、6回浸漬した試料にはシリカゲルと $\text{CSH(I)}$ や $\text{CSH(II)}$ など3相を超える相が確認されているが、 $\text{C3S}$ または $\text{C2S}$ からの $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応の進行速度が異なるためと予想する。

表3-3 CSH(I), -(II), C3S, C2Sやシリカゲルの吸収ピーク位置<sup>22-23)</sup>

Main hydrated phases	Wave-number (cm <sup>-1</sup> ) with intensity of the band (s=strong; m=medium; l=low)							
	O-H	O-H; H <sub>2</sub> O capit.	Si-OH (stretching vib.)	Si-O (asym. stretching vib.)		Si-O (sym. stretching vib.)	Si-O (out-of plane vib.)	Si-O (in-plane vib.)
CSH (II) <sup>21)</sup>		3352 l 1660 l		985 m 963 s	911 s	860 m 781 m	617 m 520 s 490 s	450 s
CSH (I) <sup>21)</sup>		3356 l 1640 l		1000 s 950 s	950 s	814 m	667 l 496 s	456 s
C3S <sup>21)</sup>					938 s 883 s	812 l		522 s 430 s
C2S <sup>21)</sup>					995 s 900 s	844 s 812 l		518 s
Portlandite -Ca(OH) <sub>2</sub> <sup>21)</sup>	3642 s							
Silica-gel <sup>22)</sup>			980 s		1070 l	800 m		

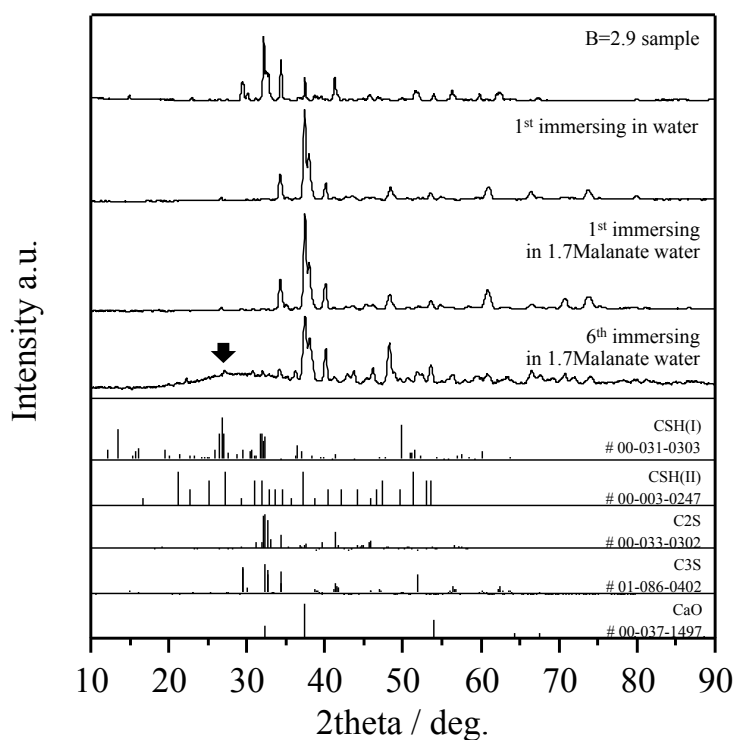


図3-15 水へ1回, アラニン水溶液へ1または6回浸漬試料のXRDパターン

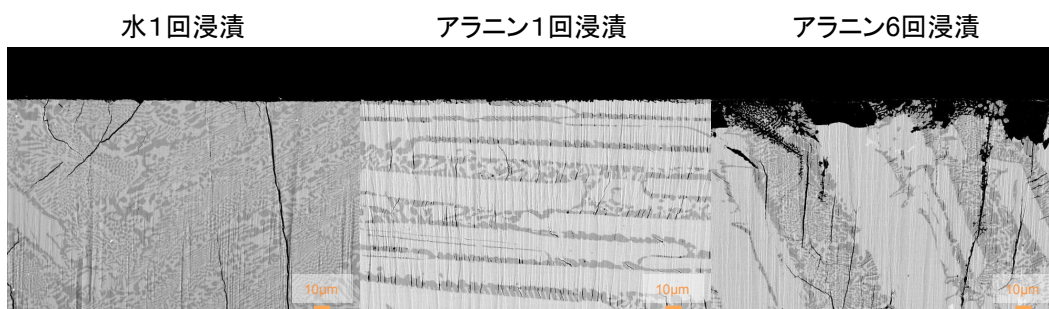


図3-16 水へ1回, アラニン水溶液へ1または6回浸漬試料のSEM写真 (×500)

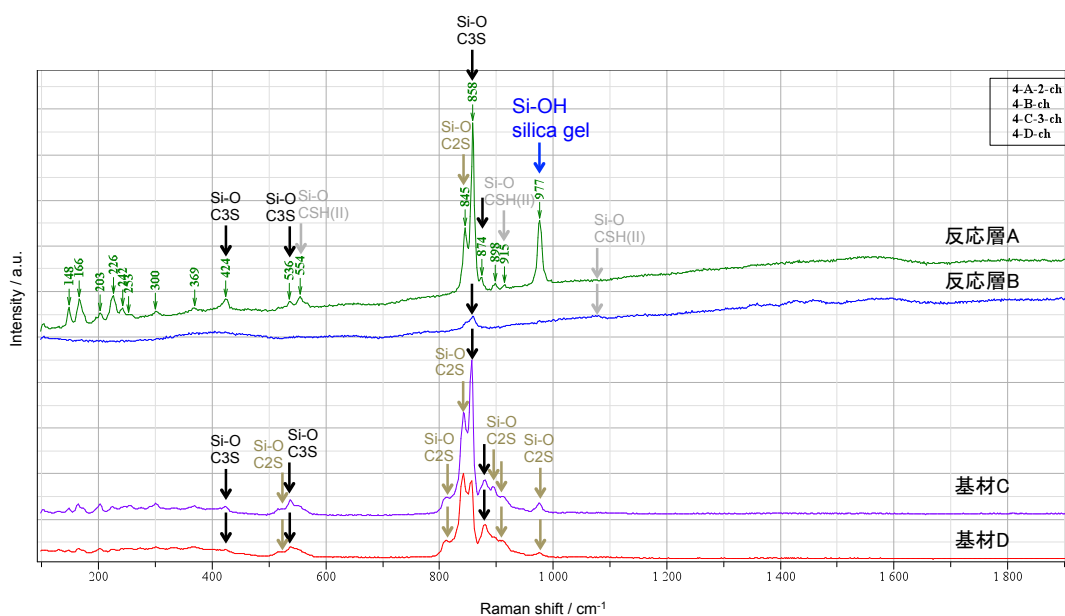
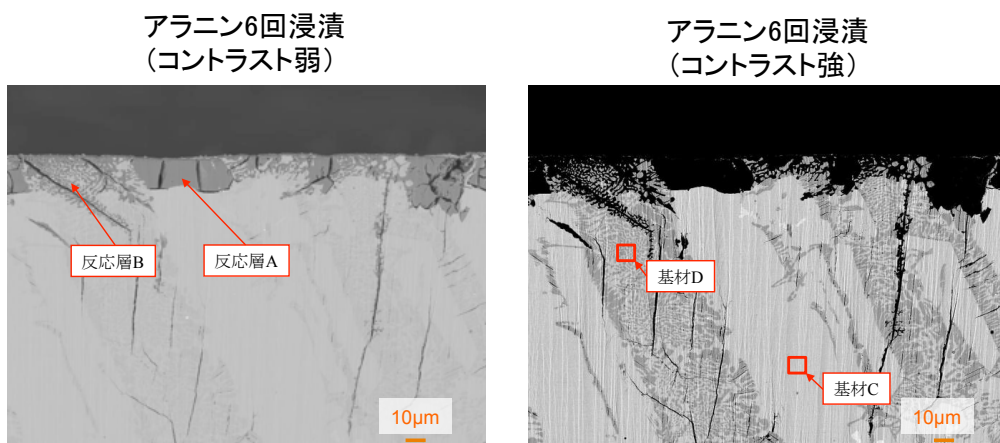


図3-17 6回浸漬試料断面のA~D点のラマンスペクトル

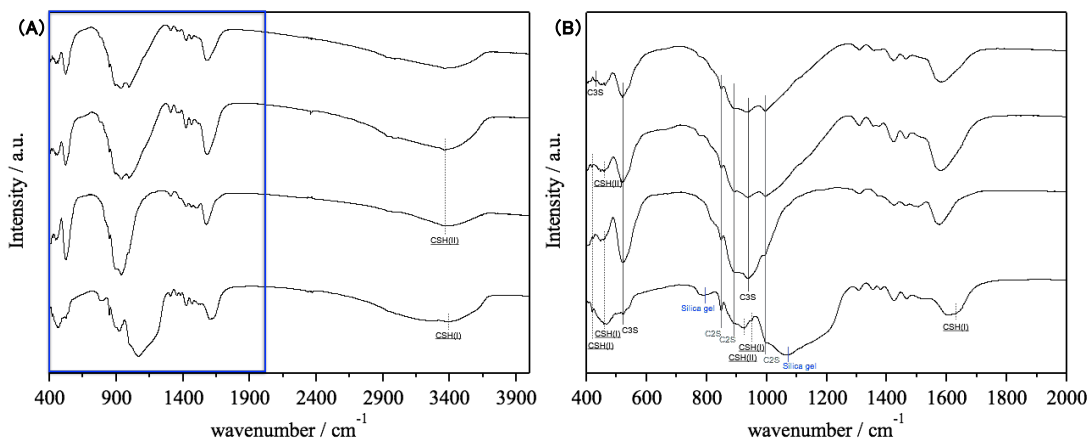


図3-18 水またはアラニン水溶液に浸漬前後のFT-IRスペクトル  
(A) 400~4000cm<sup>-1</sup>範囲のスペクトル, (B) 400~2000cm<sup>-1</sup>範囲の拡大図

### 3-3. CSH, シリカゲルの混合Gibbsエネルギー

#### 3-3-1. はじめに

前節ではアラニン溶液への浸漬によって、CSH相からgel-SiO<sub>2</sub>相までケイ酸カルシウム(カルシウムシリケート)相の組成が変化することが分かった。本節ではCa<sup>2+</sup>溶出後の水溶液中の[Ca<sup>2+</sup>]と[Si<sup>4+</sup>]から液相と二相平衡するCSH相(CSH)及びgel-SiO<sub>2</sub>相(gel-SiO<sub>2</sub>)について、CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の組成状態図をもとに検討を行う。

#### 3-3-2. 計算方法

CSH固溶体(CSHss)またはgel-SiO<sub>2</sub>固溶体(gel-SiO<sub>2</sub>ss)と水溶液が平衡している場合、CSHssと水溶液(liq)中のCaO, SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O三成分の化学ポテンシャルは等しいため、(3-14)式の関係を有する。ここで、c = CaO, s = SiO<sub>2</sub>, h = H<sub>2</sub>Oを表す。

$$\begin{aligned}\mu_c^{\text{CSH}} &= \mu_c^{\text{liq}} \\ \mu_s^{\text{CSH}} &= \mu_s^{\text{liq}} \\ \mu_h^{\text{CSH}} &= \mu_h^{\text{liq}}\end{aligned}\tag{3-14}$$

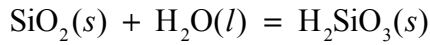
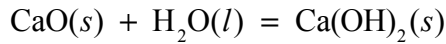
また、CSHssと水溶液が平衡しているときの水溶液の*i*成分の化学ポテンシャル( $\mu_i^{\text{liq}}$ )は、Gibbs-Duhemの式より(3-15)式のように表される。同様の関係式は、水溶液と平衡するCSHssの $\mu_i^{\text{CSH}}$ についても成立する((3-16)式)。

$$x_c^{\text{liq}} d\mu_c^{\text{liq}} + x_s^{\text{liq}} d\mu_s^{\text{liq}} + x_h^{\text{liq}} d\mu_h^{\text{liq}} = 0\tag{3-15}$$

$$x_c^{\text{CSH}} d\mu_c^{\text{CSH}} + x_s^{\text{CSH}} d\mu_s^{\text{CSH}} + x_h^{\text{CSH}} d\mu_h^{\text{CSH}} = 0\tag{3-16}$$

CSHss(またはgel-SiO<sub>2</sub>ss)は $a_{\text{H}_2\text{O}} \approx 1$ の水溶液と平衡しているため、(3-15)~(3-16)式左辺の3項目は $d\mu_h^{\text{liq}}$ ,  $d\mu_h^{\text{CSH}} \approx 0$ となることから、Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>擬二元系としての取り扱いができる(Appendix III参照)。ここで、





より、それぞれ(3-17)～(3-18)式で示されるCaO/Ca(OH)<sub>2</sub>、及びSiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>の平衡関係を用いると、

$$\mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \quad (3-17)$$

$$\mu_{\text{SiO}_2} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \quad (3-18)$$

と表されるため、(3-19)～(3-20)式が成立する。ここで、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$  は液体の純水が示す化学ポテンシャルである。

$$d\mu_{\text{CaO}} = d\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2} \quad (3-19)$$

$$d\mu_{\text{SiO}_2} = d\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \quad (3-20)$$

したがって、Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>擬二元系のGibbs-Duhemの式は、(3-21)～(3-22)式のように表わすことができる。ここで過去の報告をもとに、CSHssの組成が $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$ で一定と仮定した組成面(図3-19(A))を考える。

$$y_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{liq}} d\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{liq}} + y_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}} d\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}} = 0 \quad (3-21)$$

$$x_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{CSH}} d\mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{CSH}} + x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} d\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} = 0 \quad (3-22)$$

なお、CSHssの組成は(3-23)式のように簡略化され、水溶液中の総溶質濃度( $Y_{\text{C}}^{\text{liq}} + Y_{\text{S}}^{\text{liq}}$ )は、ほとんどゼロとみなせる程の希薄な一定値( $\beta$ )と仮定すると、理想希薄溶体として取り扱った水溶液組成( $y_{\text{C}}^{\text{liq}}$ ,  $y_{\text{S}}^{\text{liq}}$ )も(3-24)式と表すことができる。

$$x_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\text{CSH}} + x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} = 1 \quad (3-23)$$

### 3-3-2. 計算方法

$$Y_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{liq}} + Y_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}} = \beta$$

および

$$y_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{liq}} + y_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}} = 1 \quad (3-24)$$

(3-23) ~ (3-24) 式より,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ と $\text{Ca(OH)}_2$ の化学ポテンシャル比は, (3-25) 式で表され, 図3-13の勾配( $R$ )に相当する. 実際には図3-13の実験で得られた各々のデータは二次式で近似することができるため, 以下の関係式を利用して平衡組成( $x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}$ )を見積もった.

$$R = -\frac{d\mu_{\text{Ca(OH)}_2}}{d\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}} = -\frac{d \log a_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{liq}}}{d \log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}}} = -\frac{d \log a_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{CSH}}}{d \log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}}{x_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{CSH}}} = \frac{x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}}{1 - x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}} \quad (3-25)$$

(3-25)式の導出には(3-26)式を仮定しているが, 組成状態図において液相とCSH(またはgel-SiO<sub>2</sub>)が平衡する共役線(タイライン)の延長線が,  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ の頂点を通ると仮定したことに相当する. すなわち, 下式が成立するものとする.

$$\frac{x_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{CSH}}}{x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}} = \frac{y_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{liq}}}{y_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}}} \quad (3-26)$$

また, 組成状態図(図3-19)上に水色矢印で表したようにC/Sは組成比であるが,

CSHss(またはgel-SiO<sub>2</sub>ss)と平衡する水溶液には(3-21)式が成り立つため,

$\mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{liq}}$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}}$  は  $y_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{liq}}$  とpHの関数で表される.  $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 擬二元系における

CSHの混合Gibbsエネルギー( $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ )は, 正則溶体モデルを適用すると, (3-27)

式で表される. なお,  $\text{Ca(OH)}_2$ - $\text{H}_2\text{SiO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ 間の三元系相互作用パラメータは無視

できるだけ小さいと仮定する。また、 $\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SiO}_3$ 擬二元系におけるgel-SiO<sub>2</sub>の混合Gibbsエネルギー ( $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{gel-SiO}_2}$ ) も同様の方法で検討を行った。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}} &= (1-x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) \Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} + x_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} + (1-x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) \Delta \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\text{CSH}} + x_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \Delta \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} \\ &= (1-x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) \Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} + x_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} + \Omega_{\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} (1-x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}) x_{\text{H}_2\text{SiO}_3} + \Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}^{\text{ideal}} \end{aligned} \quad (3-27)$$

ここで、 $\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} = \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, \text{CSH}} - \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, s}$ 、 $\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} = \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, \text{CSH}} - \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s}$  は純粋な  $\text{Ca(OH)}_2(s)$  相とCSH構造の  $\text{Ca(OH)}_2$  相および純粋な  $\text{H}_2\text{SiO}_3(s)$  相とCSH構造の  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  相のGibbsエネルギー差を表し、このモデルにおける相互作用パラメータである  $\Omega_{\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}$  と共にフィッティングパラメータである。また、 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}^{\text{ideal}}$  はCSH相の理想混合のGibbsエネルギーである。 $\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}}$ 、 $\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}}$  は図3-20(A-1)、(B-1)の直線の傾きと切片より求め、 $\Omega_{\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}$  は図3-20(A-2)、(B-2)の $\alpha$ 関数が組成に対して、一定値を示すように最適値を求めた。

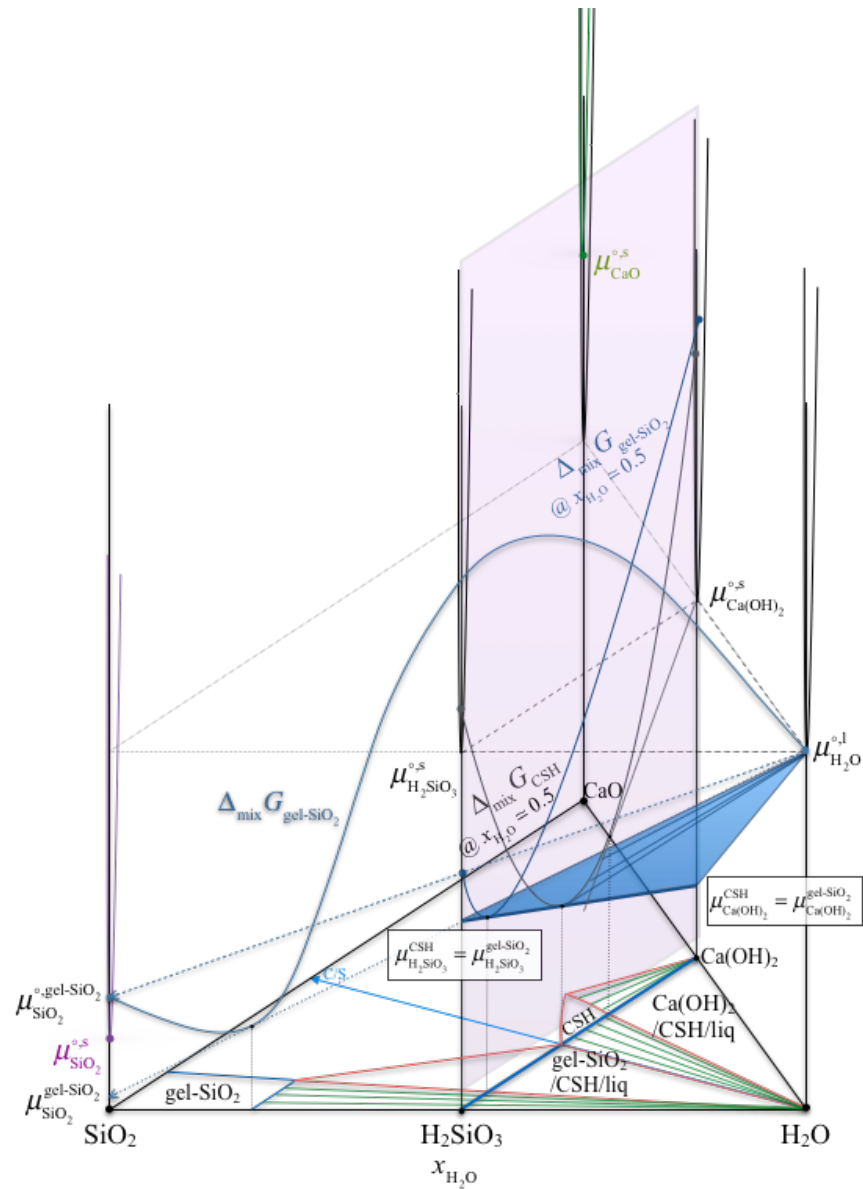


図3-19  $x_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0.5$ における $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{SiO}_3$ 擬二元系の組成面(薄紫色の面),  
 $\text{CSH}$ ,  $\text{gel-SiO}_2$ の $\Delta_{\text{mix}} G$ 模式図(液相/ $\text{CSH}$ / $\text{gel-SiO}_2$ の三相共存の場合(水色の平  
 面)),  $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系における $\text{gel-SiO}_2$ の $\Delta_{\text{mix}} G$ 模式図(青線):  $\text{CaO}(s)$ (緑線),  $\text{SiO}_2$   
 $(s)$ (紫線)のGibbsエネルギーも表記する.

## 3-3-3. 計算結果と考察

CSH, gel-SiO<sub>2</sub>のCa(OH)<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>の相対化学ポテンシャル $\Delta\mu_{\text{Ca(OH)}_2}$ と $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ は,  
 $\log a_{\text{Ca(OH)}_2} = \Delta\mu_{\text{Ca(OH)}_2} / (2.303RT)$ と $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = \Delta\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3} / (2.303RT)$ の関係より各活量  
 の対数と比例関係にある. この $\log a_{\text{Ca(OH)}_2}$ ,  $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ をパラメーターとする安定領域を  
 示した図3-21をポテンシャル状態図と呼ぶことにする. また,  $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ と $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{gel-SiO}_2}$ の  
 計算結果を図3-22へそれぞれ紅色と紫色の曲線でプロットした. なお, 図3-21の境  
 界線(実線)の低活量側は水溶液単相を表し, 境界線は液相と各固相の二相共存を  
 表す. この二相境界の延長線は, 各相と液相の準安定共存状態を表している. CSH/  
 液相の二相共存と予想されるCa(OH)<sub>2</sub>の活量係数とその $\alpha$ 関数(朱色の丸マー  
 カー)を図3-20(A-1)及び(A-2), gel-SiO<sub>2</sub>/液相の二相共存と予想されるH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>の  
 活量係数とその $\alpha$ 関数(濃紫色の丸マーカー)を図3-20(B-1)及び(B-2)に示す.

これらのフィッティングによりCSHssの $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ を表す3つのパラメーターは

$$\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} = 115 \text{ kJmol}^{-1}, \Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{CSH}} = 34.9 \text{ kJmol}^{-1} \text{ ならびに}$$

$\Omega_{\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} = -341 \text{ kJmol}^{-1}$ と推定した. また, 図3-20(B-1)より, Ca(OH)<sub>2</sub>組成の二  
 乗 $((1-x_{\text{H}_2\text{SiO}_3})^2 = (x_{\text{Ca(OH)}_2})^2)$ に対する $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ の傾きは $(x_{\text{Ca(OH)}_2})^2 = 0.023$ を境界と  
 して屈曲し,  $(x_{\text{Ca(OH)}_2})^2 < 0.023$ では $\alpha$ 関数は一定であるが, 0.023以上では組成に依  
 存することから $0 < (x_{\text{Ca(OH)}_2})^2 < 0.023$ についてはgel-SiO<sub>2</sub>単相領域の $\alpha$ 関数を示して  
 いるものと判断した. また, 図3-20(B-2)の $\alpha$ 関数に不合理性がないことを確認し,

gel-SiO<sub>2</sub>の $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{gel-SiO}_2}$ を表す3つのパラメータ,  $\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{Ca(OH)}_2}^{\circ, s \rightarrow \text{gel-SiO}_2} = 196 \text{ kJmol}^{-1}$ ,

$$\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{gel-SiO}_2} = -5.0 \text{ kJmol}^{-1}, \text{ および } \Omega_{\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SiO}_3}^{\text{gel-SiO}_2} = -297 \text{ kJmol}^{-1} \text{ と得られた.}$$

$(x_{\text{Ca(OH)}_2})^2 > 0.023$ ではCSH/gel-SiO<sub>2</sub>/液相の三相平衡になったと考えられ, gel-  
 SiO<sub>2</sub>ssの固溶限が $(x_{\text{Ca(OH)}_2})^2 = 0.023$  ( $x_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = 0.85$ )であるものとした.

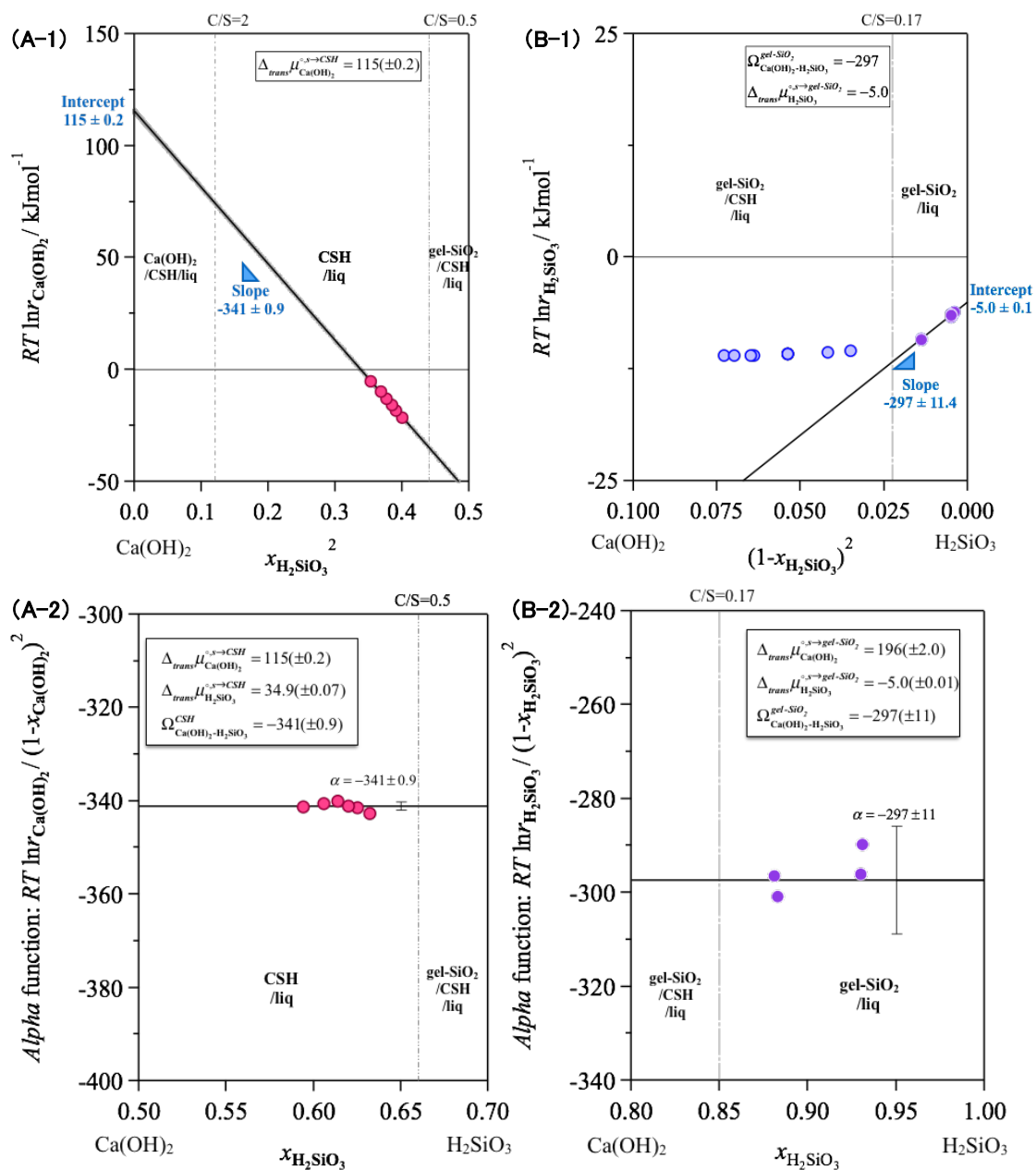


図3-20 Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>擬二元系における(A-1)CSHssの  $RT \ln \gamma_{\text{Ca(OH)}_2}$ , (B-1) gel-SiO<sub>2</sub>ssの  $RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ , (A-2)CSHssの  $\alpha$  関数, (B-2)gel-SiO<sub>2</sub>ssの  $\alpha$  関数

図3-21の化学ポテンシャル図及び図3-22の  $\Delta_{\text{mix}} G$  にプロットした実験値は、CSH/液相およびgel-SiO<sub>2</sub>/液相の二相共存と予想されるものを朱色と濃紫色の丸マーカー、CSH/gel-SiO<sub>2</sub>/液相の三相共存と予想されるものは薄紫色の丸マーカーで表した。

CSHの $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ については過去にGartner<sup>24)</sup>, Borjesson<sup>25)</sup>, Kersten<sup>26)</sup>, Atkinson<sup>7)</sup>, Rahman<sup>27, 28)</sup>及びCarey<sup>29)</sup>によって、いくつかの考察が報告されている。RahmanとCareyはCSHssを連続固溶体と仮定したモデル化をしており、 $\Omega_{\text{Ca(OH)}_2\text{-H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}}$ の組成依存性を考慮に入れた準正則溶体モデルを採用している。準正則溶体モデルが多用された理由は、C/S=2付近でCa(OH)<sub>2</sub>相/CSHの二相平衡と、C/S=1付近におけるCSH単相からCSH(I)相とCSH(II)相への相分離を記述するために、 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ の非対称性を導入する必要があるためと想像される。

これまで、Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>系のH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-rich組成範囲の実験結果が未確定であったために、 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{gel-SiO}_2}$ のモデル化は行われていない。既往研究の $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ は、Ca(OH)<sub>2</sub>相/CSH二相平衡条件のみを考慮したモデルであり、CSH/gel-SiO<sub>2</sub>の二相共存条件を無視したものとなっている。実際、Rahman(黒鎖線)やCarey(黄緑鎖線)の $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ をプロットした図3-22の黒い丸で囲む部分では、CSH/gel-SiO<sub>2</sub>の二相平衡は存在せず、CSH/純粋なH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>(s)相の二相平衡を前提とするものとなっている。これは、図3-22の $x_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = 1$ における $\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, \text{CSH}}$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, \text{s}}$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, \text{gel-SiO}_2}$ の関係から誤りであることがわかる。

さらに、CSH/gel-SiO<sub>2</sub>の二相平衡を仮定する場合には、RahmanやCareyの $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ から本研究結果から予想される $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{gel-SiO}_2}$  (青太線)への共通接線①, ②を図3-22に描画すると、高水和型のCSH固溶体は水溶液/CSH相の二相平衡よりも準安定相となり不合理が生じる。

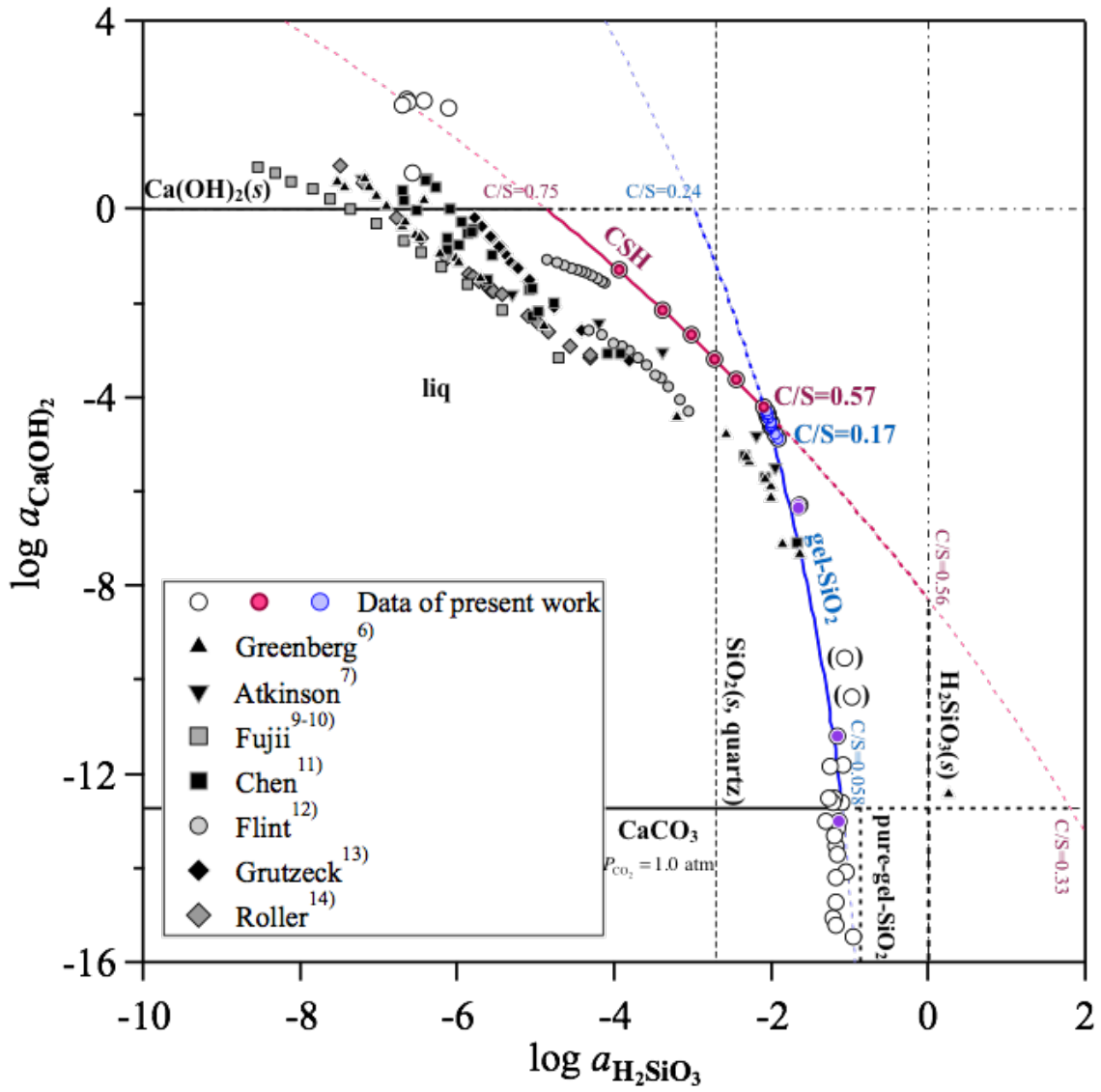


図3-21  $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} - \log a_{\text{Ca(OH)}_2}$  ポテンシャル状態図



3-3-3. 計算結果と考察

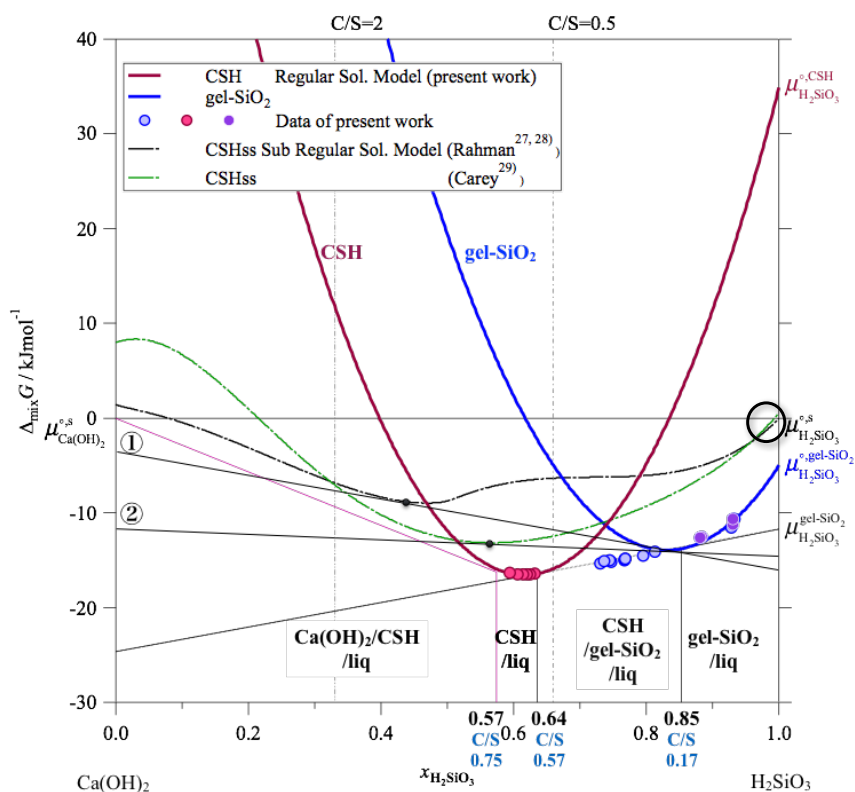


図3-22 CSH, gel-SiO<sub>2</sub>の  $\Delta_{\text{mix}}G$

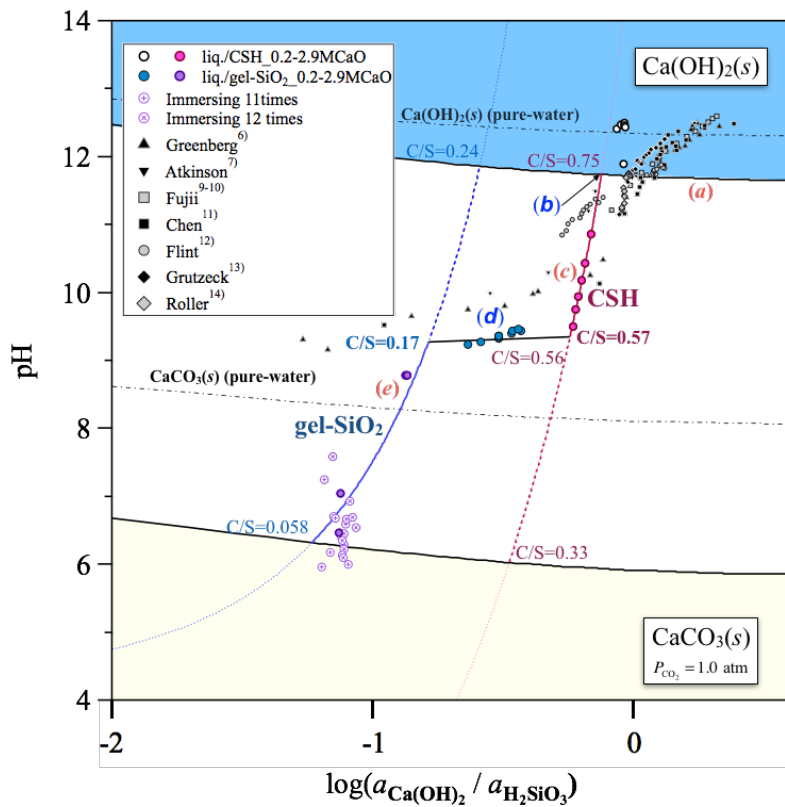


図3-23 pH- $\log(a_{\text{Ca(OH)}_2} / a_{\text{H}_2\text{SiO}_3})$

したがって、本研究ではCa(OH)<sub>2</sub>相/CSHとCSH/gel-SiO<sub>2</sub>の2つの二相平衡条件を満たすように $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ を推定したために、 $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ と $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{gel-SiO}_2}$ は矛盾のない関係となっている。

$\Delta_{\text{mix}} G_{\text{CSH}}$ と $\Delta_{\text{mix}} G_{\text{gel-SiO}_2}$ が正則溶体近似できたため、液相と平衡する固相の相関係を明示できるだけではなく、**図3-22**に示すCSHss, gel-SiO<sub>2</sub>ssの平衡組成( $x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}$ )や**図3-23**に示す平衡時のpHと工学的塩基度(C/S)との関係も推定できる。

**図3-22**からCa(OH)<sub>2</sub>相/CSH二相平衡の場合にはCSHssの平衡組成は

$x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} = 0.57$ , CSH/gel-SiO<sub>2</sub>二相平衡の場合にはCSHssとgel-SiO<sub>2</sub>ssの平衡組成は

$x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{CSH}} = 0.64$ と $x_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{gel-SiO}_2} = 0.85$ と求められる。**図3-23**より、CSHssまたはgel-SiO<sub>2</sub>ss平衡

組成に対応するC/S(pH)は、順にC/S=0.75(pH=11.8), C/S=0.57(pH=9.35),

C/S=0.17(pH=9.27)である。したがって、アラニン水溶液に対するCSHとgel-SiO<sub>2</sub>

の飽和線は、準安定状態も含めると $0.33 \leq C/S \leq 0.75$ と $0.058 \leq C/S \leq 0.24$ と**図3-23**

より読み取ることが出来る。また、C/S>0.75ではアラニン水溶液に対してCa(OH)<sub>2</sub>(s)

飽和、C/S<0.058では $p_{\text{CO}_2} = 1.0$ と平衡するCaCO<sub>3</sub>(s)飽和領域である。ここで、**図3-**

**23**のCaCO<sub>3</sub>(s)飽和領域内に青破線で示したCSHss飽和の延長線は、**図3-21**の青破

線に対応しており、C/S→0になると青破線は $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} \rightarrow 0$ に漸近するのではなく、

純粋なgel-SiO<sub>2</sub>の $\log a_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = \Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{gel-SiO}_2} / (2.303RT) = -0.88$ を示す黒破線に漸近

する。ここで、**図3-20**(B-2)で求められた $\Delta_{\text{trans}} \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\circ, s \rightarrow \text{gel-SiO}_2} = -5.0 \text{ kJmol}^{-1}$ を用いた。した

がって、C/S→0まで進行するときのCa<sup>2+</sup>溶出反応は、 $p_{\text{CO}_2} = 1.0$ ではgel-SiO<sub>2</sub>/液相/

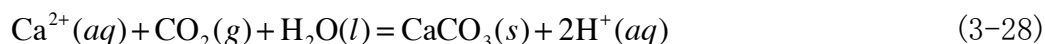
CaCO<sub>3</sub>の三相平衡で停止する。一方、 $p_{\text{CO}_2} \ll 1.0$ の場合にはCaCO<sub>3</sub>(s)飽和領域は

下向きに縮小し、純粋なgel-SiO<sub>2</sub>/液相/CaCO<sub>3</sub>三相平衡に到達するまで進行すると

予想される。

本研究で用いたアラニン水溶液に比べて、従来の純水を用いた場合には、次の様な相違が生じるものと考えられる。

- (1) 純水の場合には溶出後の $[Ca^{2+}]_{total}$ が減少するため、(3-28)式の生成物である $CaCO_3(s)$ 析出量は減少し、pHの下降量は小さくなる。その結果、アラニン水溶液に比べて純水の場合には図3-23中の鎖線で示すように $Ca(OH)_2(s)$ 飽和領域は縮小し、逆に $CaCO_3(s)$ 飽和領域は拡大する。



- (2) 図3-21の液相/CSHの二相平衡を示す境界線に比べて、既往の研究結果である純水を用いた実験結果は $\log a_{Ca(OH)_2}$ と $\log a_{H_2SiO_3}$ が共に低く、CSH不飽和状態であったと予想される。

図3-19で予想したように図3-22のgel-SiO<sub>2</sub>の $\mu_{H_2SiO_3}^{gel-SiO_2}$ は、純粋なH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>相の $\mu_{H_2SiO_3}^{°s}$ よりも下側に位置しており、純粋なH<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>相に比べて、H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>へCa(OH)<sub>2</sub>が固溶したgel-SiO<sub>2</sub>の方が安定であることを示している。純粋な無水H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>相と水和gel-SiO<sub>2</sub>を比較すると、水の活量が1の条件では水和gel-SiO<sub>2</sub>相の方が安定であり、純粋な無水H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>相は水と共存しないことを示している。

図3-21～23の結果から予想される相関係をCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系の組成状態図上に描いた(図3-24)。従来の組成状態図(黒破線)との主な相違は拡大図に示すように、液相/Ca(OH)<sub>2</sub>相/CSHの三相共存領域が大きく、液相/CSH二相共存領域が小さいことである。一方、シリカゲルへのCaOの溶解度は、これまでの予想値、C/S=0.17と一致する。また、本章の目的であるシリカゲル生成を抑制する条件はC/S>0.57(pH>9.35)と推定される。

仮にC/S=4を示す転炉スラグを用いてアラニン水溶液へ浸漬する場合には、Ca<sup>2+</sup>の溶出工程においてシリカゲルの生成を抑制するために、0.57<C/S<4.0が最適条件であると推定される。なお、水溶液がシリカゲル不飽和のときに、C/S基準で計算さ

れる転炉スラグのCa<sup>2+</sup>最大溶出率は、 $(4.0-0.57)/4.0=86\%$ と予想される。したがって、高C/SのCS原料を選択することは、固定可能なCO<sub>2</sub>量の増加に繋がるため、大きなメリットを生むと考えられる。

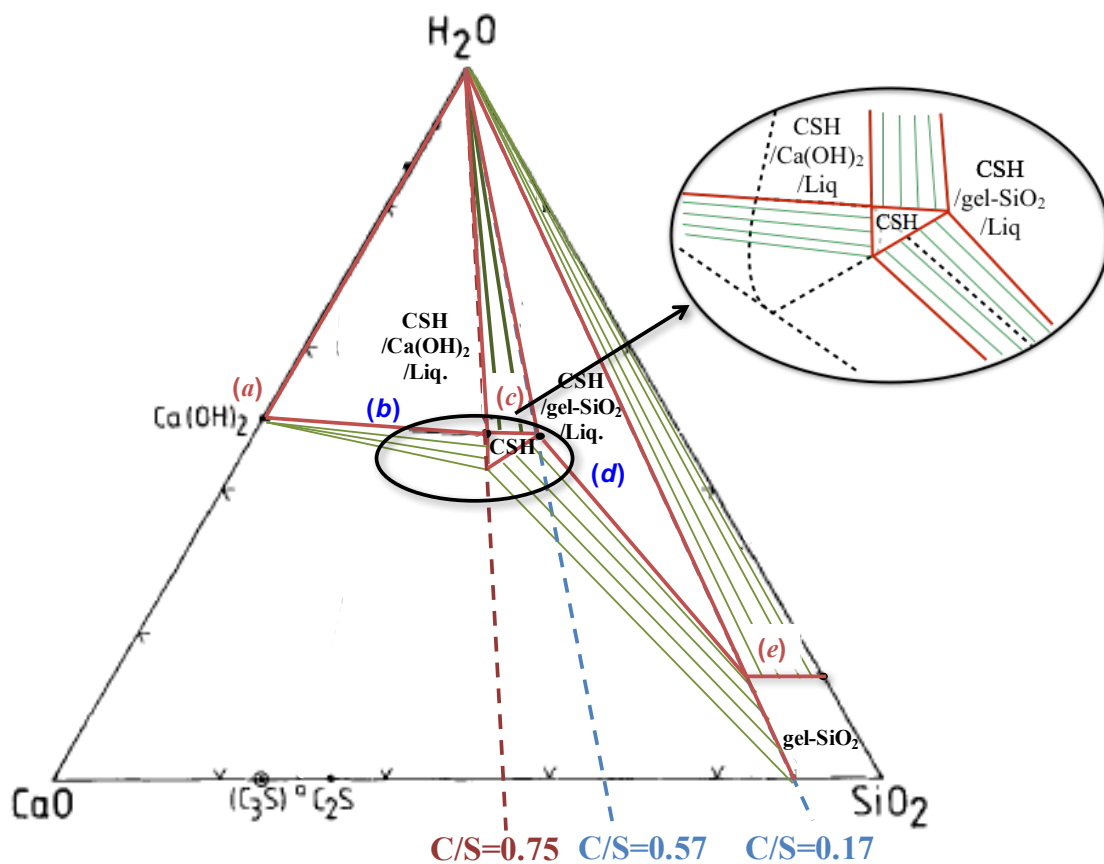


図3-24 本研究の結果を考慮したCaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系組成状態図: 丸で囲んだ部分は拡大図を示しており、従来の相境界線を黒破線で示す。

## 3-4. Ca(II), Si(IV) 溶出機構

Ca<sup>2+</sup>脱離層からはSi<sup>4+</sup>も溶出しており, Ca<sup>2+</sup>とSi<sup>4+</sup>の溶出を考えた総括反応を考える。Si<sup>4+</sup>溶出は, Ca<sup>2+</sup>溶出にともない電氣的に中性を保つために溶液中のプロトンと-O-Si-O-が結合して水和ケイ酸塩となり, 溶液中へ物理的に脱落したと考えられる。したがって, ケイ酸塩とアミノ酸との反応は, 図3-21に示すように, (3-29)式に示したSiO<sub>2</sub>と(3-21)式のCaOについて, ①ケイ酸塩表面の水との水和反応, ②Caとアミノ酸のキレート化反応, ③ケイ酸の溶出反応であり, ①~②の反応時間が早いため, 現状の結果からは区別できないが, ①と③の段階を説明したケイ酸塩の水和反応モデル<sup>32)</sup>と同様の水和過程が存在するものと仮定する。

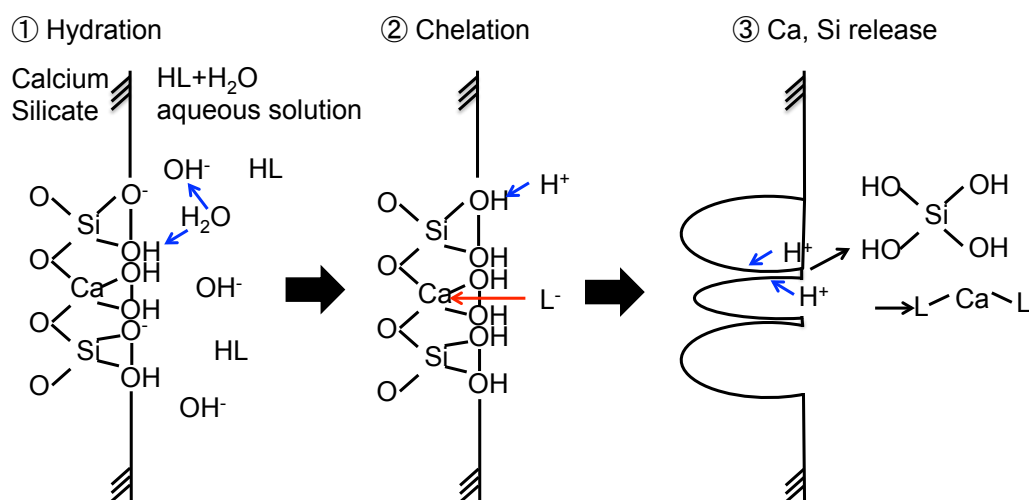
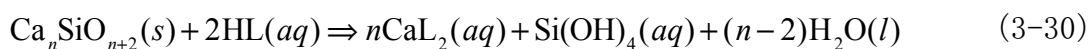


図3-21 Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>溶出機構

浸漬実験では合成原料(A)(B=1.3)からのCa<sup>2+</sup>溶出は少なく, 合成原料(B)(B=2.9)からのCa<sup>2+</sup>溶出は顕著である。その理由を結晶相の違いによるキレート反応性によるものと説明できる。合成原料(A)の結晶相はC3S2相とCS相, 合成原料(B)の結晶相はC3S2相とC2S相である。この構造はCa<sup>2+</sup>の配位構造である-O-Ca<sup>2+</sup>-O-の結合を基本としている。CS相のようにO<sup>2-</sup>が全て-O-Si<sup>4+</sup>-O-のネットワークに組み込まれている

とアラニンとのキレート反応でも溶解せず, C2S相やC3S相のように-O-Ca<sup>2+</sup>-O-の結合が存在するとキレート反応によるCa<sup>2+</sup>溶出が起これと考えられる(図3-22). よって, ケイ酸カルシウムのnCaOとSiO<sub>2</sub>の水和反応, 及びCa(OH)<sub>2</sub>とアラニン(HL)より錯体CaL<sub>2</sub>が生成するキレート反応より, アラニン水溶液とケイ酸カルシウムの総括反応はCa<sub>n</sub>SiO<sub>n+2</sub>(C3S相とC2S相)とHLが反応しCaL<sub>2</sub>とケイ酸(Si(OH)<sub>4</sub>)が生成する(3-30)式と書き表せる.



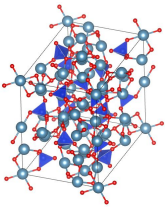
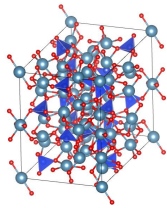
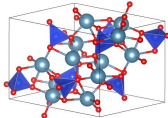
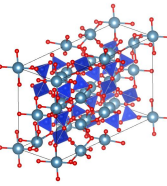
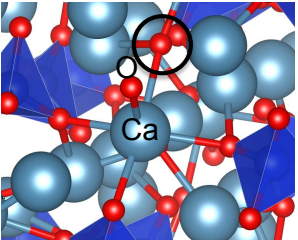
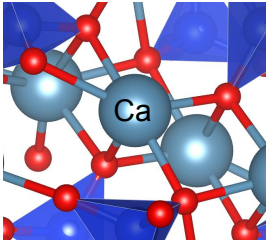
	C3S	C2S	C3S2	CS
結晶構造				
拡大図				
Caとのキレート反応	○		×	

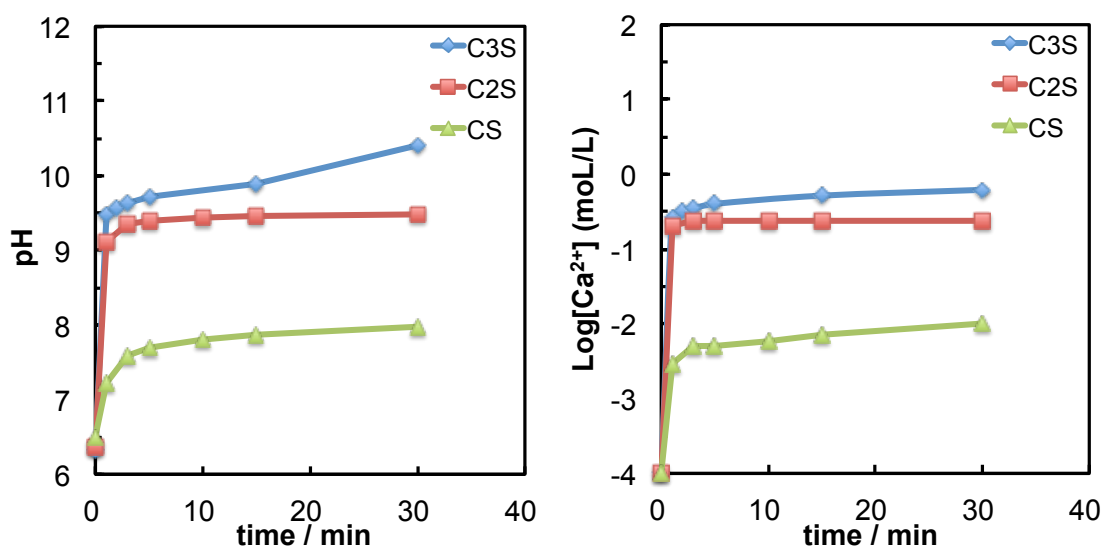
図3-22 ケイ酸カルシウム結晶構造とキレート反応性

結晶構造の-O-Ca<sup>2+</sup>-O-の結合を有するC3SおよびC2S単相化合物, 全てが-O-Si<sup>4+</sup>-O-と結合となったCS単相化合物の各3種類について, Ca<sup>2+</sup>溶出挙動を比較する. 1.7molCa/L相当量を1.7mol/Lの飽和アラニン水溶液に30分間浸漬したときのCa<sup>2+</sup>濃度とpHの経時変化を表3-4, 図3-23に示す. なお, t=0における[Ca<sup>2+</sup>]=10<sup>-4</sup>と

した。C3S相およびC2S相の浸漬直後のpH,  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が大きく増加するのに対し, CS相のpH,  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度はC3S相とC2S相の変化量の半分程度である。CS相の変化量が少ない理由は, 図3-22に示した $-\text{O}-\text{Si}^{4+}-\text{O}-$ 結合はキレート反応に対して不活性であり, この結合を切断できないためと考えられる。水和反応が進むと固体表面は $-\text{OH}$ 終端となるが, 表層部の $-\text{O}-\text{Si}^{4+}-\text{O}-$ 結合がキレート反応で切断できず不働態化して $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応が停止するために, CS相浸漬後の相変化量が少なかったと考えられる。

表3-4 C3S, C2S, CS各単相化合物を浸漬したpH,  $[\text{Ca}^{2+}]$ 経時変化

浸漬時間 min	C3S		C2S		CS	
	pH	$\text{Log}[\text{Ca}^{2+}]$	pH	$\text{Log}[\text{Ca}^{2+}]$	pH	$\text{Log}[\text{Ca}^{2+}]$
0	6.32	-4.00	6.36	-4.00	6.50	-4.00
1	9.49	-0.580	9.11	-0.684	7.22	-2.52
2	9.57	-0.491	9.36	-0.623	7.59	-2.30
3	9.63	-0.455	9.39	-0.631	7.70	-2.30
5	9.71	-0.396	9.43	-0.629	7.81	-2.22
15	9.89	-0.286	9.45	-0.622	7.86	-2.15
30	10.4	-0.208	9.48	-0.618	7.97	-2.00

図3-23 C3S, C2S, CS各単相化合物を浸漬したpH,  $[\text{Ca}^{2+}]$ 経時変化

### 3-5. XAFS測定によるCa(II), Si(IV)の存在形態の同定

#### 3-5-1. はじめに

ケイ酸カルシウムとアラニンが反応し生成する化学種は、(3-30)式より水溶液中の $\text{CaL}_2(aq)$ と固体として析出する $\text{CL}_3\text{H}$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ と予想されるが、それら化学種についての存在は確認できていない。本節では溶液中の $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ の存在形態をXAFSスペクトルを用いて検討を行う。

#### 3-5-2. 実験方法

合成品B(B=2.9)のケイ酸カルシウムをアラニン飽和溶液に浸漬し、表3-5に示したpHの条件でスラリー溶液を遠心分離し、沈殿物と上澄み溶液をスポイトで採取した。上澄み溶液、沈殿物の軟X線のXAFSは、Ca-K吸収端を1.4GeVのSAGA-LSのBL-11(図3-24(a))にて、Si-K吸収端を0.58GeVの立命館SRのBL-10で蛍光法を用いて測定した。SAGA-LSではSi(111)二結晶で分光された入射光が、He:Ar=70:30で混合したガスを用いた17cmイオンチャンバーで強度を計測される。試料は入射光に対して45°配置とし、蛍光X線の計測には90度°方向に設置したシリコンドリフト検出器(SII製SDD)を用いる(図3-24(b))。立命館SRでは、Si(220)二結晶で分光された入射光を用いて、Heガス雰囲気の大気圧下で溶液用セル(図3-25)に試料を設置し測定する。Ca<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>のXAFS測定は室温で行い、エネルギー校正にはCu箔を用いる。

図3-26(a), (b)に示す本実験で得られたXAFSスペクトルは、各吸収端の最高強度で規格化したものであり、Si-K端のXAFSスペクトルとCa-K端のXAFSスペクトルをそれぞれ図3-36~37に示した。図3-35(b)では、SiのXAFSスペクトルは全体的にベースラインのバラツキが大きいため、吸収端付近のXANESスペクトルを用いる。上澄み溶液との沈殿物に含まれるCa<sup>2+</sup>, Si<sup>4+</sup>化学種を同定するために、C3S相、シリカゲル相、



### 3-5. XAFS測定によるCa(II), Si(IV)の存在形態の同定

SiO<sub>2</sub>相, CL3H相の軟X線励起スペクトルを参照データとし, Si-K吸収端強度の高いNo.6の上澄み溶液と沈殿物のスペクトルと比較した.

表3-5 XAFS測定試料

サンプル No.	pH	上澄み溶液		沈殿物	
		Ca <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>
1	7.5	○	○	○	○
2	8.0	○	—	—	—
3	8.5	○	○	○	○
4	9.0	○	○	—	(○)
5	9.5	○	—	—	(○)
6	10.0	○	○	○	○

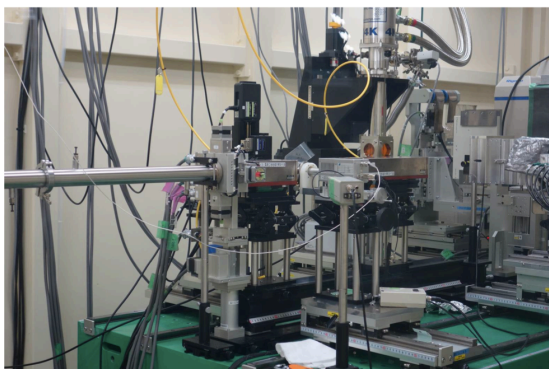


図3-24(a) SAGA-LSのBL-11

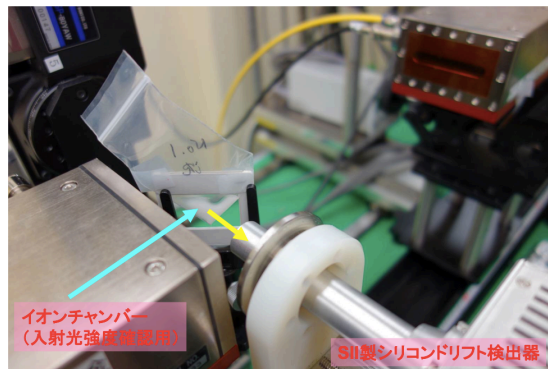


図3-24(b) Ca-XAFS測定時の試料

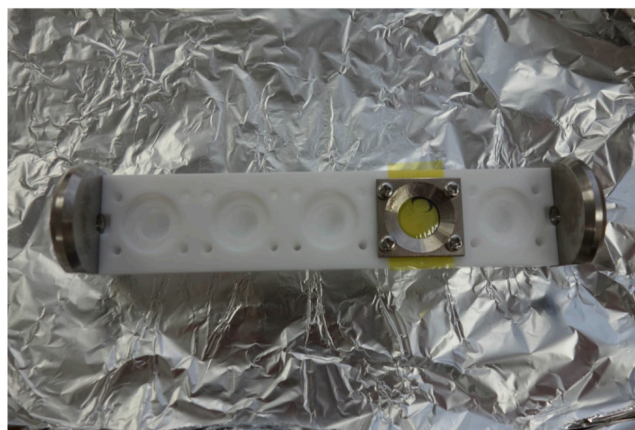


図3-25 Si-XAFS測定用の溶液セル

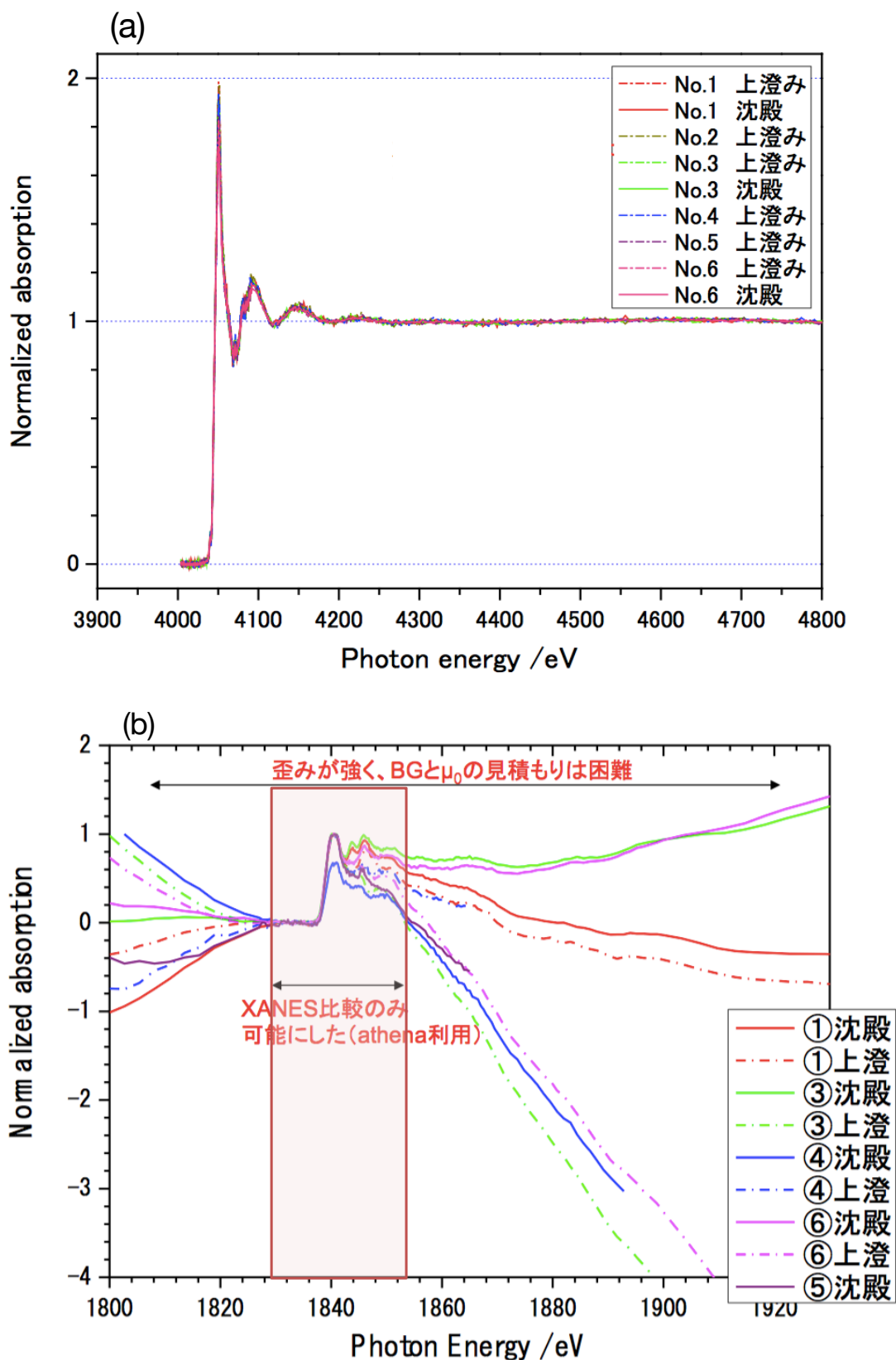


図3-26 全試料のCa, Si-XAFSスペクトル((a)Ca<sup>2+</sup>, (b)Si<sup>4+</sup>)

## 3-5-3. 実験結果と考察

Si-K端XANESスペクトルの結果より、上澄み溶液はシリカゲルに、沈殿物はC3S相に類似していることが確認される(図3-27). 上澄み溶液は、シリカゲル以外にSiO<sub>2</sub>(Quartz)相とも吸収端位置は一致したが、SiO<sub>2</sub>の特徴である1855eV付近のピークが現れないため、シリカゲルにより類似した構造を取っているものと推定される. また、Ca-K端スペクトルは上澄み溶液、沈殿物ともにCL3Hと良く一致したが、ピークトップに僅かな違いがある(図3-28). CL3H単相試料のXAFSスペクトルとの相異は、複数の錯体が存在するためと考えられる.

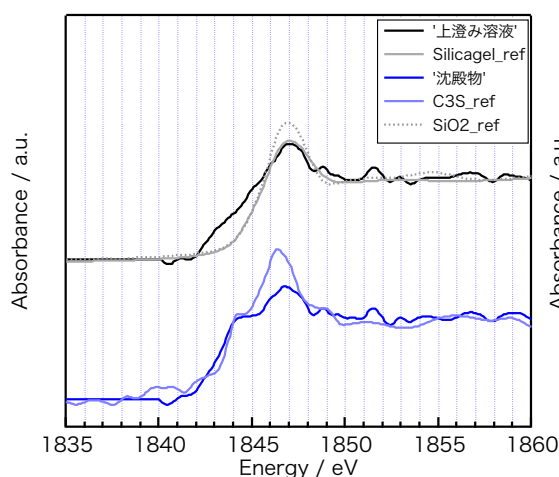


図3-27 Si-K端XANESスペクトル

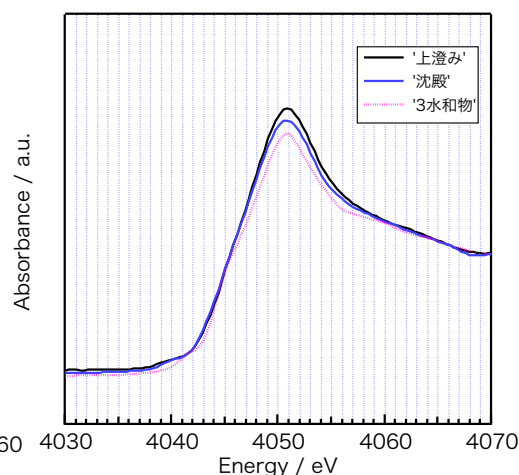


図3-28 Ca-K端XANESスペクトル

上澄み溶液、沈殿物中のCa<sup>2+</sup>錯体が複数存在する可能性について、以下に考察する. 平衡計算結果から存在が示唆された錯体(CaHL<sup>2+</sup>, CaHL<sub>2</sub><sup>+</sup>, CaL<sub>2</sub>)や仮想錯体(CaL<sup>+</sup>, CaH<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2+</sup>)の水和構造を、CL3H構造を初期値としMM2力場でモデル構築し、DV-X $\alpha$ 法で計算された励起スペクトルを実験値と比較して存在する錯体種を推定する.

構築したモデルは、CL3H構造のCa-7配位を基準として、水和水を減らしたCa-6配位と水和水を増やしたCa-8配位の3モデル、他のCaHL<sub>2</sub><sup>+</sup>, CaL<sub>2</sub>, CaL<sup>+</sup>, CaH<sub>2</sub>L<sub>2</sub><sup>2+</sup>に

についても同様に考えたCa-6~8配位の12モデルの合計15モデルである(図3-29). DV-X $\alpha$ 法を用いた電子状態の計算では, 自己無撞着場で電子状態が安定化するまで繰り返し行い, 安定した構造が得られるときに収束解とした.

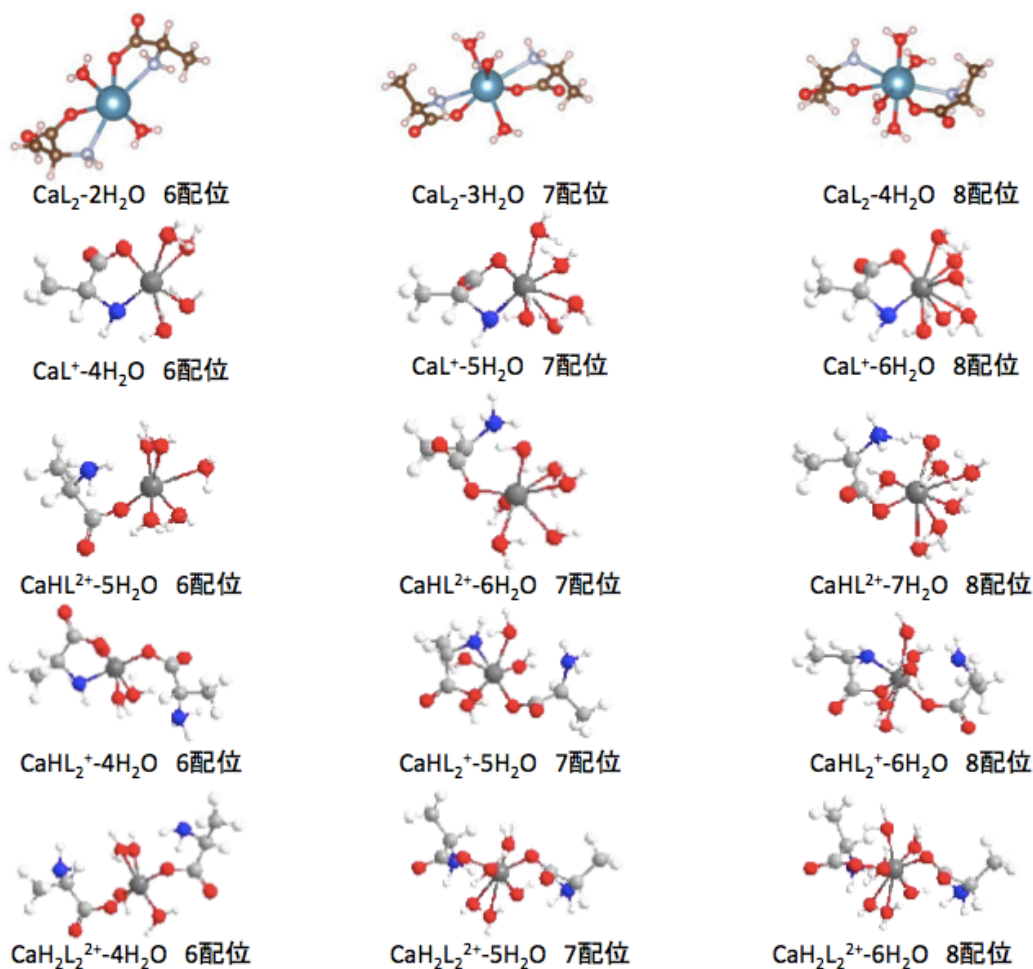


図3-29 構築した15モデルのCa錯体

計算に用いる軌道は, 以下の通りである. 原子上の電荷は, Ca(+2), Ca-OのO(-1), その他は中性とする. また, 計算による理論XANESスペクトル算出のために, 遷移状態(Ca1s軌道から電子を0.5個抜いた状態)で計算を行う.

Ca:1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p  
 N :1s 2s 2p 3s 3p  
 O :1s 2s 2p 3s 3p  
 C :1s 2s 2p  
 H :1s

電子構造の計算結果,  $\text{CaH}_2\text{L}_2^{2+}$ のCa-6~8配位の3モデル,  $\text{CaHL}_2^+$ のCa-8配位モデルは収束せず発散したため, 上記4モデルは安定に存在しない構造と判断した. また, 残り11モデルの電子状態にあるCa1s軌道からの遷移確率を計算し, 半値幅1.0eVのガウス関数を掛けることで, 理論Ca-K端XANESスペクトルを算出した.  $\text{CaL}_2$ ,  $\text{CaL}^+$ ,  $\text{CaH}_2\text{L}_2^{2+}$ ,  $\text{CaHL}_2^+$ のCa-6~8配位の理論スペクトル結果と沈殿物の実測スペクトルを図3-30に示す. 各理論スペクトルのCa-K吸収端位置は実測スペクトルに合うように補正し, 強度も実測スペクトルに合うように一定の倍数( $\times 333$ )を掛けて規格化した.

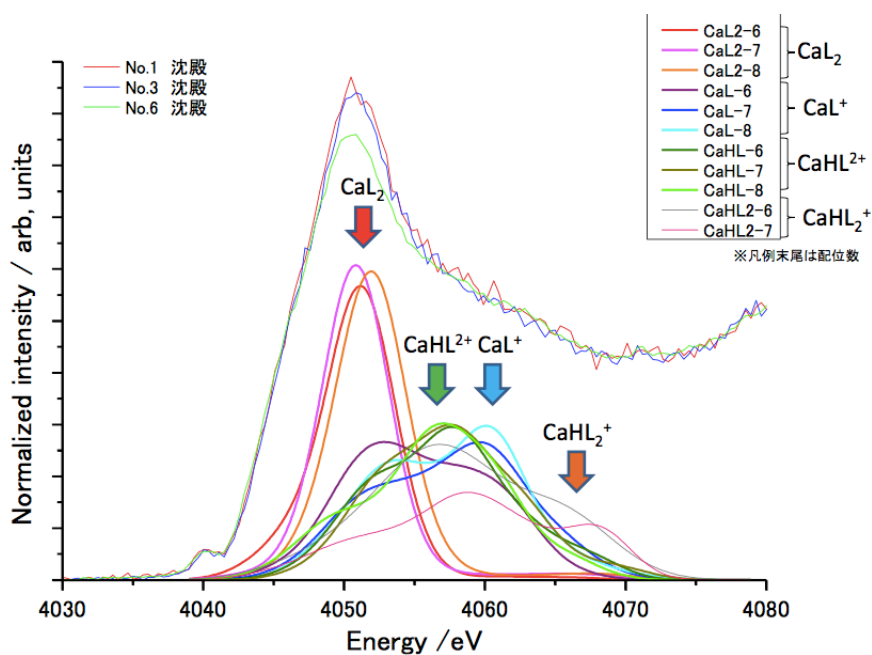


図3-30 沈殿物の実測スペクトルと各モデルの計算スペクトル

図3-30の実測値と計算スペクトルを比較すると, Ca-K吸収端位置の実測スペクトルと $\text{CaL}_2$ のCa-6~8配位モデルの計算スペクトルは, 低エネルギー側に鋭いピークを持つために,  $\text{CaL}_2(\text{aq})$ が存在する可能性は高いと考えられる. また,  $\text{CaHL}_2^+$ のCa-6, 7配位モデルの計算スペクトルの存在する4058eV付近のピークが, 実測スペクトルに現れていないために,  $\text{CaHL}_2^+(\text{aq})$ は存在しない, あるいは存在するとしても非常に微

量と考えられる. そのため, 実測スペクトルは,  $\text{CaL}_2$ と $\text{CaHL}^{2+}$ , ならびに $\text{CaL}^+$ の合成スペクトルで再現できる可能性が高く, これらが主要な化学種と推定した.

次に, 実測のCa-K端XANESスペクトルを理論Ca-K端XANESスペクトルで解析する場合, 実測のスペクトルには孤立原子の吸収形状( $\text{Ca}^{2+}$ 錯体種にかかわらず出現するCa-K吸収端ベース形状)が含まれる. そのため, 図3-30のように実測値と計算値を比較するために, 実測値から孤立原子の吸収形状分を差し引いた実測値補正スペクトルと計算値を比較することにする.

差し引く吸収形状は, XAFS解析プログラム(athena/artemis/FEFF8.20<sup>33</sup>)における孤立原子の理論スペクトル( $\mu_0$ )を用いる.  $\mu_0$ は吸収端近傍で負にならないように横軸のエネルギーを+1.5eV補正し, 実測スペクトルの下に凸形状(4070~4075eV付近)の高さが一致するように強度の規格化を行う. No.6の上澄み溶液と沈殿物について, 差し引く前の実測スペクトルと上記補正を行った孤立原子の吸収形状と差し引き後の結果を図3-31~32に示す. 実測補正スペクトルと $\text{CaL}_2$ と $\text{CaHL}^{2+}$ ,  $\text{CaL}^+$ の各割合を変えた合成スペクトルを比較した結果, 上澄み溶液のスペクトルは $\text{CaL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaHL}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の合成(図3-33), 沈殿物のスペクトルは $\text{CaL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ または $\text{CaL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{CaHL}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の合成スペクトルで再現できる(図3-34). 上澄み溶液, 沈殿物に共通して現れる理由は, 沈殿物固体からのスペクトルだけでなく, ろ過分離後の沈殿物に残存する溶液からのスペクトル情報も得ているためと考えられる. この結果より,  $\text{Ca}^{2+}$ 沈殿物は $\text{CaL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 錯体は $\text{CaHL}^{2+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と推定され,  $\text{Si}^{4+}$ はシリカゲルとして存在した可能性が高いと推定される. よって, 2-9節で化学種の平衡計算より予想された2種類の $\text{Ca}^{2+}$ イオン錯体と $\text{CL}_3\text{H}(s)$ がXAFS解析でも確認された.

上澄み溶液と沈殿物のCa-K端EXAFSスペクトルをFEFF8.20により,  $\text{Ca}^{2+}$ 周りの動系分布関数で表したものが図3-35である.  $\text{Ca}^{2+}$ に配位している $\text{O}^{2-}$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とは異なる位置に存在し, 新たにNも配位していることが確認された.

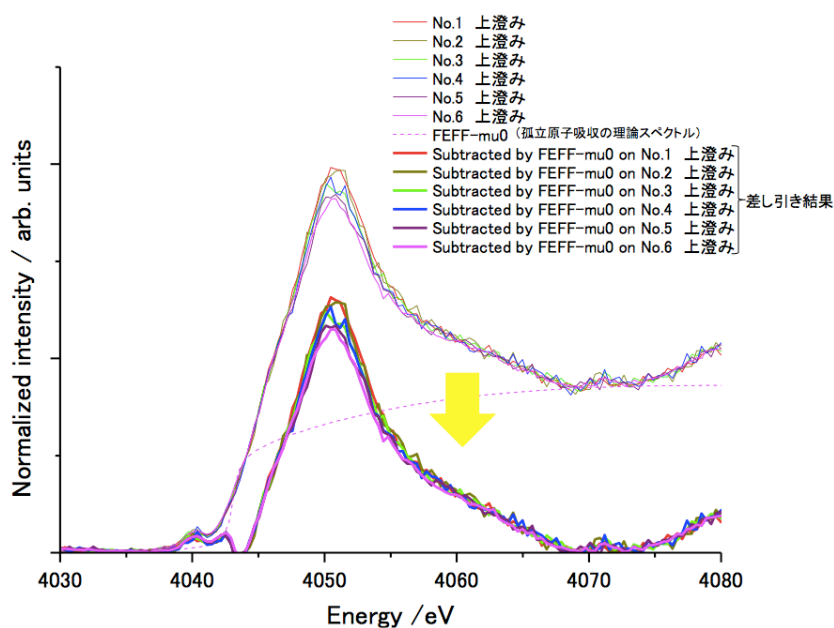


図3-31 上澄み溶液のCa-K端XANESスペクトルからmu0を差し引いたグラフ

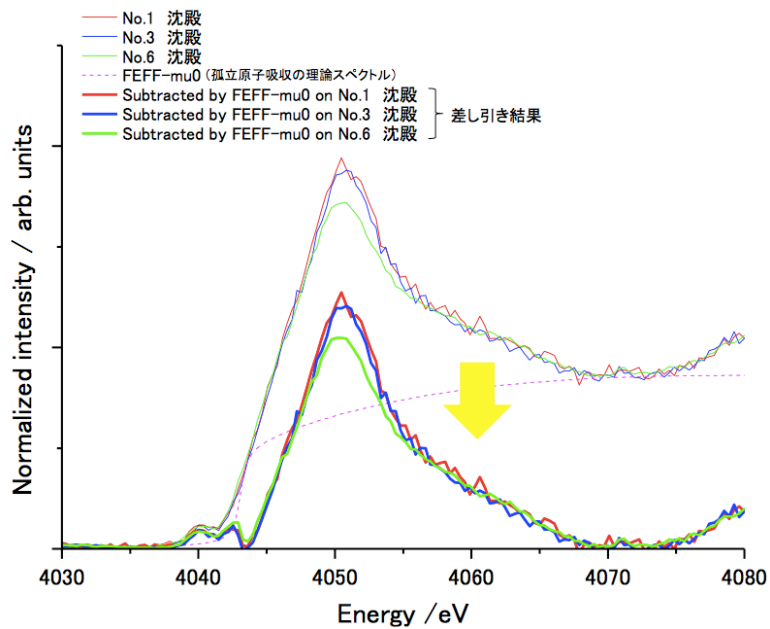


図3-32 沈殿物のCa-K端XANESスペクトルからmu0を差し引いたグラフ

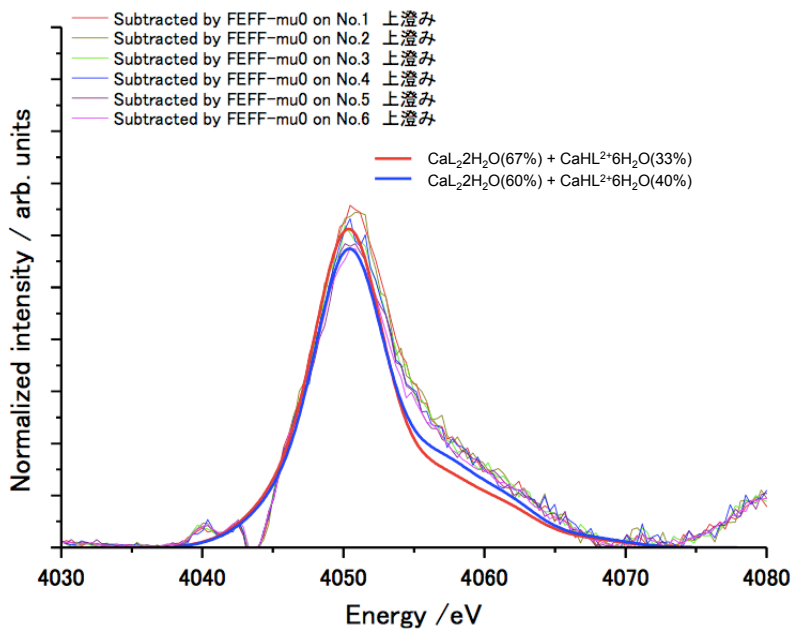


図3-33 上澄み溶液の実測, 合成スペクトル

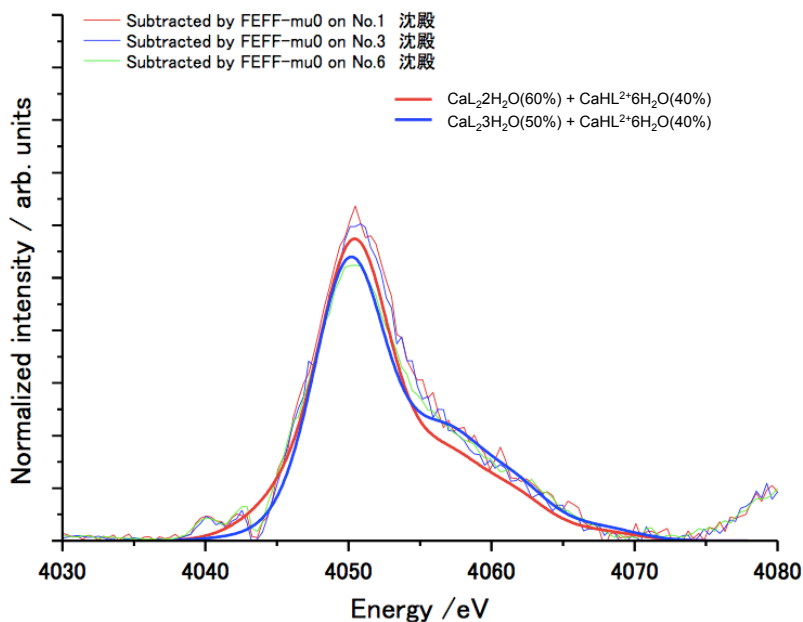


図3-34 沈殿物の実測, 合成スペクトル



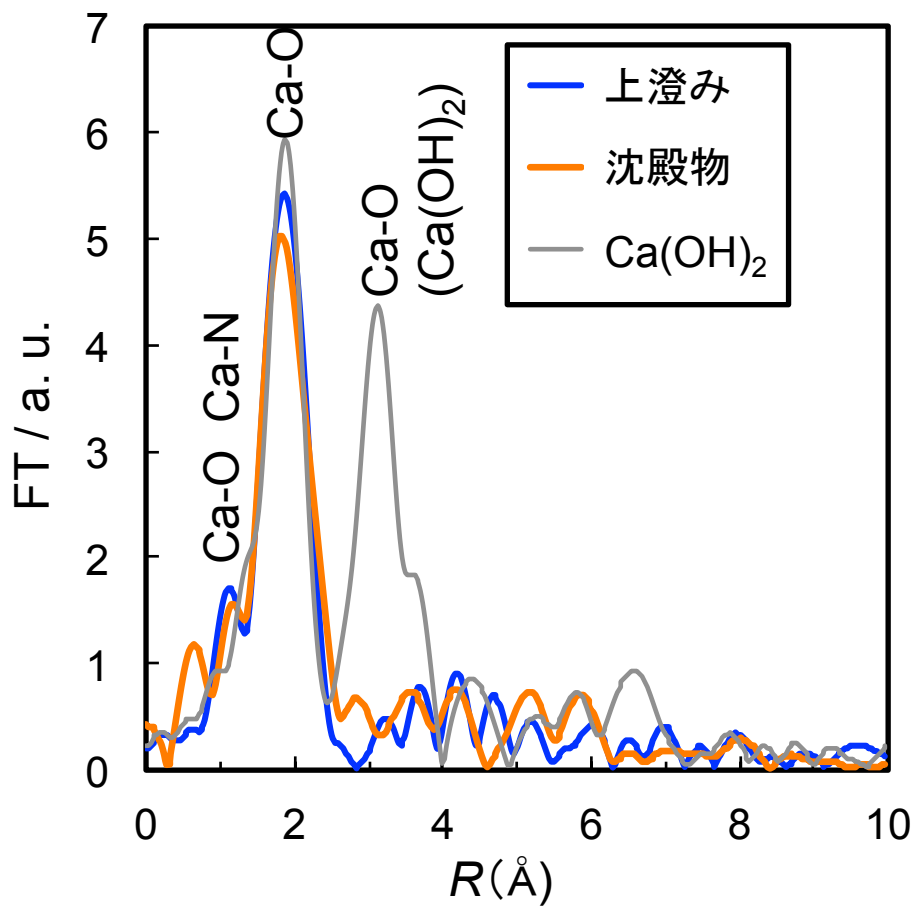


図3-35 Ca<sup>2+</sup>まわりの動系分布関数

## 3-6. 3章の小括

CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O三元系を水溶液と飽和したCa(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>擬二元系として取り扱い、CSH, gel-SiO<sub>2</sub>の混合Gibbsエネルギーを正則溶体モデルで記述し、相関係を検討を行い、以下の結論が得られた。

1. CSHは2種類の相ではなく、連続固溶体単相であると推定される。
2.  $C/S \geq 0.75$ ではCSH/Ca(OH)<sub>2</sub>相/液相の三相平衡、 $0.75 > C/S > 0.57$ ではCSH/液相の二相平衡、 $0.57 \geq C/S > 0.17$ ではgel-SiO<sub>2</sub>/CSH/液相の三相平衡、 $0.17 \geq C/S > 0.058$ ではgel-SiO<sub>2</sub>/液相の二相平衡である。
3.  $C/S = 0.17$ はCa(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>擬二元系状態図の  $x_{\text{H}_2\text{SiO}_3} = 0.85$ に対応し、Glasserが報告したgel-SiO<sub>2</sub>固溶体へのCaO溶解度と一致した。

また、 $C/S = 4.0$ を示す転炉スラグを浸漬する場合、後工程で水溶液からの分離が困難と予想されるシリカゲルの生成を抑制するためには、Ca<sup>2+</sup>の溶出工程では $0.57 < C/S < 4.0$ が最適条件であると推定される。なお、水溶液がシリカゲル不飽和のときに、 $C/S$ 基準で計算される転炉スラグのCa<sup>2+</sup>最大溶出率は、 $(4.0 - 0.57) \times 100 / 4.0 = 86\%$ と見込まれる。したがって、高 $C/S$ のCS原料を選択することは、固定可能なCO<sub>2</sub>量の増加に繋がるため、大きなメリットを生むと考えられる。

また、ケイ酸カルシウムのアミノ酸溶出反応後の水溶液のXAFS解析と分子動力学計算より、2章においてspeciationの計算と実験によって、存在が予想されたCa<sup>2+</sup>キレート錯体(CaL<sub>2</sub>, CaHL<sup>2+</sup>)及びCL<sub>3</sub>H(s)の生成が確認された。なお、水溶液中のSi<sup>4+</sup>はシリカゲルとして存在すると推定され、Quartzとは異なるSiO<sub>4</sub>構造を有するものと思われる。

- 
- 1) 日本セラミックス協会: *Ceramics Kougaku Handbook*, (Gihodoshuppan, Tokyo, 2002).
  - 2) Japan Cement Association: *Cement no Jyoshiki*, (Jpn. Cement. Assoc., Tokyo, 1989).
  - 3) H. F. W. Taylor: *Cement Chemistry 2nd Edition*, (Thomas Telford Publishing, London, 1997), pp.113-156.
  - 4) 藏重勲, 井元晴丈, 山本武志, 廣永道彦: *CRIEPI Research Report*, (Central Research Institute of Electric Power Industry, N05061, 2006), pp.1-40.
  - 5) U. R. Berner: *Waste Management*, **12**(1992), 201-219.
  - 6) S. A. Greenberg and T. N. Chang: *J. Phys. Chem.*, **69**(1)(1965), 182-188.
  - 7) A. Atkinson, J. A. Hearne and C. F. Knights: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **12**(1989), 2371-2379.
  - 8) G. Kalousek: *Proc. 3rd Int. Symp. Chem. Cement*, (London, 1952), pp. 296-311.
  - 9) K. Fujii and W. Kondo: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **66**(1983), C-220-221.
  - 10) K. Fujii and W. Kondo: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2**(1981), 645-651.
  - 11) J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. W. Taylor and H. M. Jennings: *Cem. Conct. Res.*, **34**(2004), 1499-1519.
  - 12) E. P. Flint and L. S. Wells: *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **12**(1934), 751-783.
  - 13) M. Grutzeck, A. Benesi and B. Fanning: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 665-668.
  - 14) P. S. Roller and G. Ervin: *J. Am. Chem. Soc.*, **62**(1940), 461-471.
  - 15) F. P. Glasser, E. E. Lachowski and D. E. Macphee: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(7)(1987), 481-485.
  - 16) F. P. Glasser, M. J. Angus, C. E. Mcculloch, D. Macphee and A. A. Rahman: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 44(1985), pp.849-858.
  - 17) 佐藤正己, 露木尚光, 梅村靖弘, 原田宏: *Proc. Jpn. Concrete Inst.*, **21**(1)(1999), 163-168.
  - 18) 井上勝彦, 中村健, 八木芳郎: *Tetsu-to-Hagané*, **63**(4)(1977), S67.
  - 19) 西之原一平, 加藤直樹, 丸岡敬和, 平井昭司, 江場宏美: *Tetsu-to-Hagané*, **99**(9)(2013), 552-558.
  - 20) 堀井和弘, 堤直人, 北野吉幸, 加藤敏朗: *Nippon Steel Technical Reports*, (Nippon Steel & Sumitomo Metal, Tokyo, No.394, 2012), pp.125-131.
  - 21) 片岡邦郎, 一色貞文: *Seisan-Kenkyu*, (Institute of Industrial Science of Tokyo, Tokyo, Vol.12, No.8, 1960), pp.311-316.
  - 22) M. Horgines, J. J. Chen and C. Bouillon: *WIT Transactions on Engineering Science*, **77**(2013), 251-262.
  - 23) S. Cho, F. Miyaji, T. Kokubo, K. Naanishi, N. Soga and T. Nakamura: *J. Ceram. Soc., Jpn.*, **104**(5)(1996), 399-404.
  - 24) E. M. Gartner and H. M. Jennings: *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(10)(1987), 743-749.

- 
- 25) S. Borjesson, A. Emren and C. Ekberg: *Cem. Conc. Res.*, **27**(11)(1997), 1649–1657.
  - 26) M. Kersten: *Environ. Technol.*, **30**(1996), 2286–2293.
  - 27) M. M. Rahman, S. Nagasaki and S. Tanaka: *Cem. Conc. Res.*, **29**(1999), 1091–1097.
  - 28) M. M. Rahman, S. Nagasaki and S. Tanaka: *Scientific basis for nuclear waste management XXII, Materials Research symposium Proc.*, (Materials Research Society, Pittsburgh, v. 556, 1999), pp.1237–1244.
  - 29) J. W. Carey and P. C. Lichtner: *Transport Properties and Concrete Quality: Materials Science of Concrete, Special Volume*, (American Ceramic Society, Wiley, New York, 2007), pp.73–106.
  - 30) H. F. W. Taylor: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(6)(1986), 464–467.
  - 31) M. Buil, E. Revertegat and J. Oliver: *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixes Wastes, 2nd Volume, STP1123*, (T. M. Gilliam and C. C. Wiles, American Society for Testing and Materials(ASTM), Philadelphia, 1992), pp.227–241.
  - 32) A. L. Ankudinov, C. E. Bouldin, J. J. Rehr, J. Sims and H. Hung: *Phys. Rev. B*, **65**(2002), 104107–104111.

## 4章 アラニン水溶液からの炭酸カルシウム析出とその組織変化

### 4-1. 背景と目的

#### 4-1-1. 背景

Ca<sup>2+</sup>が溶出したアラニン水溶液に、CO<sub>2</sub>(g)を通気することで炭酸カルシウム (CaCO<sub>3</sub>)が析出するが、大きな過飽和度のもとで水溶液から準安定なCaCO<sub>3</sub>相が析出した後、安定な構造へ相変化が起こることが知られている。CaCO<sub>3</sub>多形相については多くの研究が確立されており、古くより常温常圧で熱力学的に安定なCalcite相の他に高压相のAragonite相、準安定相のVaterite相の存在が知られている。他の多形相についてClarksonが最初の形成相としての非晶質炭酸カルシウム (Amorphous Calcium Carbonate, ACC)相の存在を最初に報告し、イオン積からACC相の溶解度積を決定している<sup>1)</sup>。この報告では、ACC相は無水物の非晶質炭酸カルシウムと考えられていたが、現在では種々の水分量を有する炭酸カルシウム水和相と考えられている。Calcite相は石灰石として天然に存在し、その構造はNaCl型の面心立方格子を体対角線方向に押しつぶした菱面体格子である。原子はNa<sup>+</sup>の位置にCa<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>の位置にCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が位置している。Aragonite相は貝殻や真珠として天然に存在し、その結晶系は斜方晶である。Vaterite相は天然には存在せず、合成により人工的にのみ合成される相であり、その結晶系は六方晶である。既報のSEM像<sup>2-4)</sup>と結晶構造を図4-1に示す。

CaCO<sub>3</sub>析出プロセスにおいて望ましい炭酸カルシウムの結晶多形は、表面積の小さなCalcite相である。Calciteへのアミノ酸付着量を低減するためには、単位体積当たりの表面積を低減することが必要であり、大きく粒成長した粒子が好ましい。準安定相に比べてCalcite相の方が界面エネルギーは大きいため、Calcite表面へのアミノ酸吸着は起こりやすい。

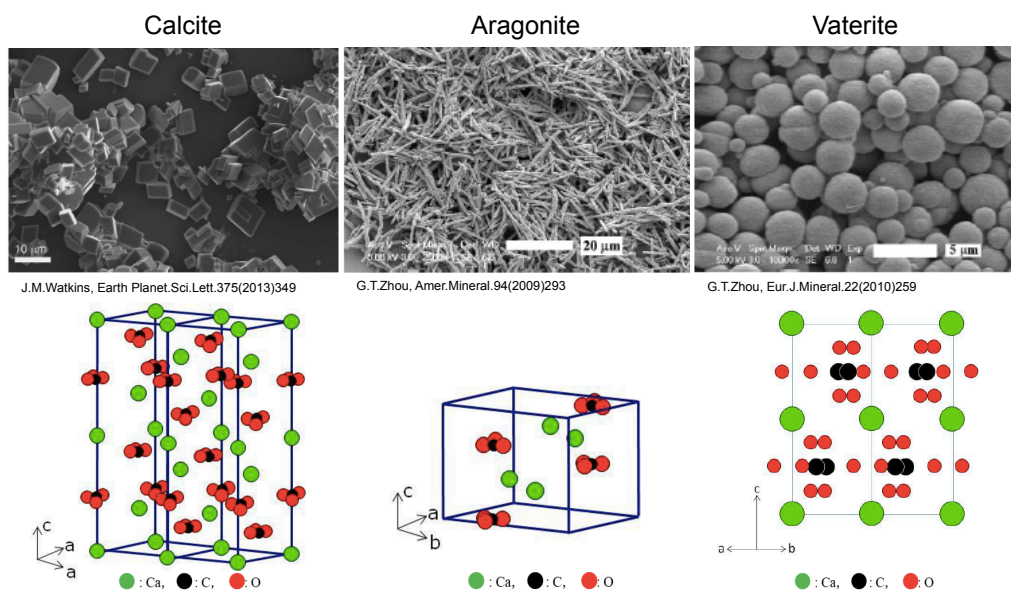


図4-1 CaCO<sub>3</sub>の多形結晶相の構造<sup>2-4)</sup>

水溶液からの炭酸カルシウム析出過程については、近年非常に活発な議論が続いている。ACC相がClarksonが報告した無水物ではなく水和物(CaCO<sub>3</sub>nH<sub>2</sub>O, n=1~6)と推定されており、水和物から準安定相または安定相への相変化プロセスが検討されている。析出過程を核生成前(pre-nucleation)、核生成時(nucleation)、核生成後(post-nucleation)に区切り、3つのグループの主張を以下に整理する(図4-2)。

GebauerとColfenは、pre-nucleationの核生成前クラスター(pre-nucleation clusters, PNCs)が重要な役割を担うと考え、計算機シミュレーション<sup>5-6)</sup>やcryo-TEMによる高pH溶液のin-situ観察<sup>7)</sup>などで検討を行っている。PNCsはコロイド状態の溶液であり、2種類の非晶質相(ACC I相, ACC II相)の前駆体として働く。そして、post-nucleation段階では、非晶質相はpH>10ではACC II型となり、pH<9.5ではACC I型が生成し、2種類のCalcite相, Vaterite相の核となる<sup>8-9)</sup>。2種類の非晶質相のNMR, EXAFSやFT-IR測定の結果、ACC I相はCalcite相(pc-ACC相)、ACC II相はVaterite相(pv-ACC相)と類似構造を持つと述べている<sup>9)</sup>。しかし、別の報告<sup>10)</sup>では10種類以上の非晶質相が存在することを示唆しており、(pre-)nucleationに予想される非晶質相がど

のように変化するかは明らかではない. in-situ観察<sup>7)</sup>により推定された二液相分離のメカニズムとnucleation段階の非晶質相の形成過程を結びつけることが困難であることがその理由である.

Gebauerはnucleation段階で液相と同一相であるPNCsの凝集により, 溶液が相分離すると説明している. PNCsは溶液との界面エネルギーを持たず, 低過飽和状態でもファンデルワールス力で凝集するクラスターである. このようにPNCsの凝集により濃度の濃淡が生じ, 二液相分離を起こすと推定している. PNCs凝集は過飽和度を必要としないことを強調し, 「非古典核生成理論 (Non-classical pathway)」のプロセスと名付けている<sup>11)</sup>. しかし, 液相中に溶解しているPNCsが非晶質相の核を形成すると予想しているが, PNCsから2種類の非晶質相や結晶相が生成する過程は明確にされていない.

一方, Baumgartnerは, 過飽和度を駆動力とする古典核生成理論に基づき, シミュレーションで固相の安定性を検討している<sup>12)</sup> (図4-2). post-nucleation段階における準安定相からの安定相析出の有無は, 核生成の臨界エネルギーと表面エネルギーの相対値を指標とし判断されると報告した. その結果, クラスター形成後, 非晶質相や結晶相へ直接変化する経路も存在すると指摘した. これらの議論は, 図4-2に示すように固相の相変化を対象とするものであり, 液相が相分離する理由については言及していない<sup>12)</sup>.

Botsは, 小角X線散乱(SAXS)と広角X線散乱(WAXS)の結果より各固相の割合を定量化することで, 安定性を検討している<sup>13)</sup>. post-nucleation段階では, 1種類の非晶質相が形成された後, Vateriteが析出し, Vateriteの溶解後にCalciteが再析出すると述べている. Baumgartnerと同様に, 液相の相分離に関する議論は行っていない<sup>13)</sup>. Botsのように析出するCaCO<sub>3</sub>の構造解析からは, 液相中の相分離を解析できないと予想される. 以上をまとめると, post-nucleationにおける相変化について研究は進ん

でいるが, (pre-)nucleationにおける非晶質相の生成と相分離に関する報告は少ない。次節では, 液相の相分離に関して既往の研究をまとめる。

水溶液から炭酸カルシウムが析出する(4-1)式の反応と(4-2)式の平衡定数から, Calcite相炭酸カルシウムの過飽和度 (Saturation Index, SI) は(4-3)式で定義される。水溶液中の $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ 濃度,  $\text{CO}_2$ 分圧とCalcite相の活量で表される平衡定数 ( $K_{\text{CaCO}_3}^\circ$ ) である(4-3)式の右辺が, Calcite相の活量 ( $a_{\text{CaCO}_3}$ ) が1と等しいとき $\text{SI}=0$ となり, 水溶液中の炭酸カルシウムは飽和する。また,  $a_{\text{CaCO}_3} > 1$ となる $\text{SI} > 0$ のとき炭酸カルシウムは水溶液に対して過飽和となって沈殿し,  $a_{\text{CaCO}_3} < 1$ となる $\text{SI} < 0$ のとき水溶液に対して不飽和となり溶解する。また, 準安定相のVaterite相やACC相が析出するときの過飽和度 ( $\text{SI}'$ ) は, Calcite相と同様にそれぞれの相について(4-1)式が成り立つので(4-3)式で表される。Calcite相のSIを基準にとると, 準安定相の過飽和度はCalcite相との差 ( $\text{SI}' - \text{SI}$ ) で示される。

室温下で有機酸であるアミノ酸水溶液からの $\text{CaCO}_3(s)$ の析出挙動は, アミノ酸を含まない水溶液からの析出と比べると次の特徴がある。 $\text{Ca}^{2+}$ 濃度が多いために(4-3)式で定義される過飽和度 (SI) が大きく, 析出する炭酸カルシウム構造はVaterite相が主であることが特徴である。なお,  $K_{\text{CaCO}_3}^\circ$  は(4-1)式よりCalciteが生成するときの平衡定数であり, Appendix Vの熱力学データを用いて算出した。



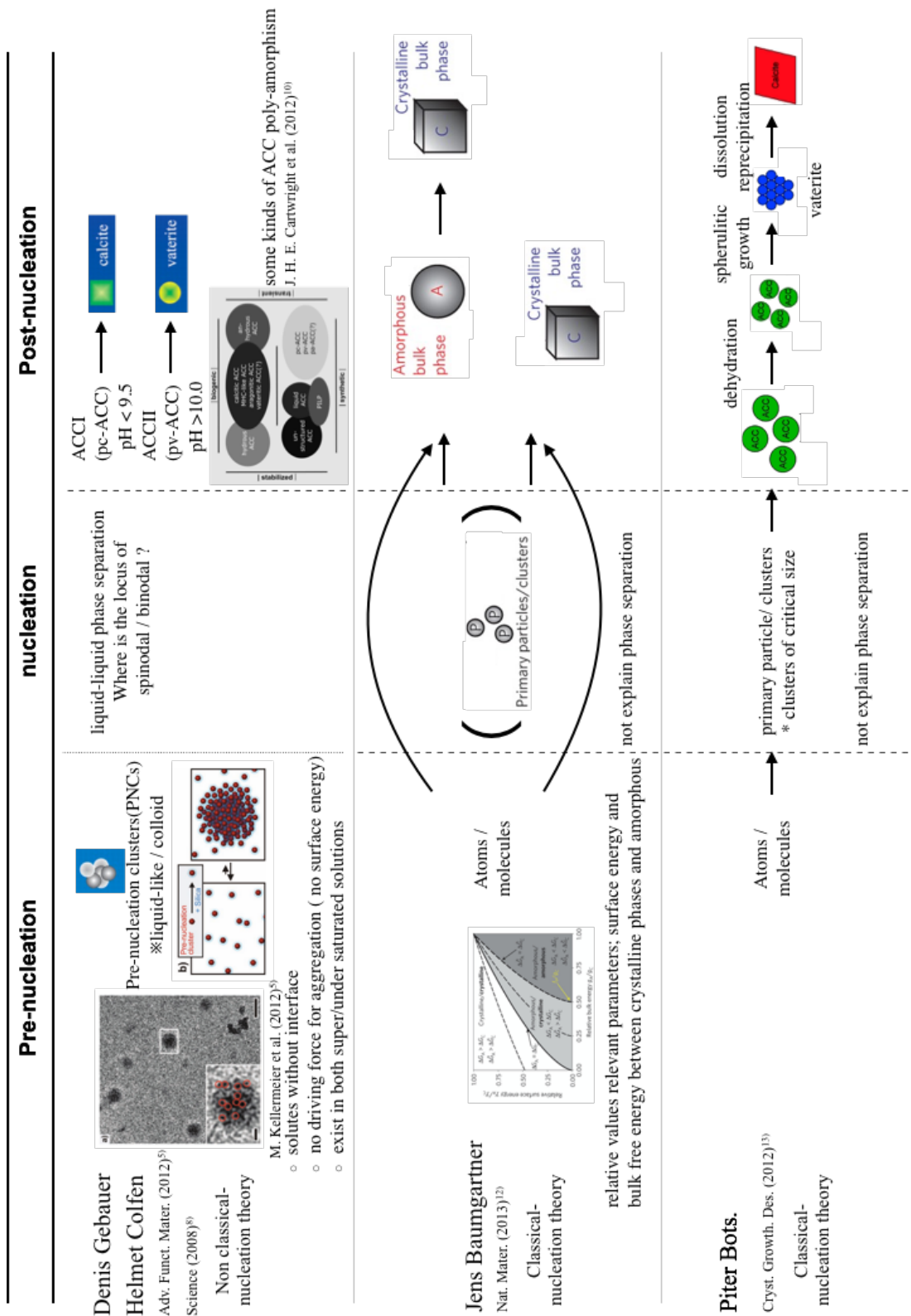
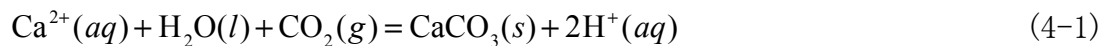


図4-2 CaCO<sub>3</sub>核生成前～後及び結晶相変化の考え方

#### 4-1-1. 背景

---



$$\log K_{\text{CaCO}_3}^\circ = \log(a_{\text{CaCO}_3}^{\text{s}} [\text{H}^+]^2 / [\text{Ca}^{2+}] p_{\text{CO}_2}) = -9.85 \quad (4-2)$$

$$\text{SI} = \log a_{\text{CaCO}_3}^{\text{s}} = 2\text{pH} + \log[\text{Ca}^{2+}] + \log p_{\text{CO}_2} + \log K_{\text{CaCO}_3}^\circ (= -9.85) \quad (4-3)$$

また, (4-3)式はCalcite相を基準とするCaCO<sub>3</sub>の活量に相当し, 1個のCalcite相のCaCO<sub>3</sub>一分子が過飽和の溶液から固体が析出するときの駆動力 ( $\Delta\mu_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{liq}} - \mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{s}} > 0$ ) を表した(4-4)式のように考えられる.

$$\Delta\mu_{\text{CaCO}_3} = k_{\text{B}} T \ln a_{\text{CaCO}_3} \quad (4-4)$$

Volmer & Weberの古典核生成理論では, 液相から固相への相変化について, 均一で過飽和な溶液から溶質分子が集合し半径  $r$  の球状結晶が生成すると, 分子1個の占める平均体積を  $v$  とすると  $4\pi r^3/3$  の体積内に  $4\pi r^3/(3v)$  個の分子があると考え, 溶液から半径  $r$  の球が析出すると,  $4\pi r^3 \Delta\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{l}\rightarrow\text{s}} / (3v)$  のエネルギー (バルクエネルギー) が溶液から失われる. このとき, 溶液と析出固体表面との親和性をあらわす表面エネルギーが必要であり, 単位表面積あたりの表面エネルギーを  $\sigma$  とすると,  $4\pi r^2 \sigma$  に相当する. したがって, 液相から1個のCaCO<sub>3</sub>分子が析出するGibbsエネルギー変化は, (4-5)式で表される. 以上の関係を図4-3に示す.

$$\Delta G_{\text{CaCO}_3}^{\text{l}\rightarrow\text{s}} = -\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{v} \Delta\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{l}\rightarrow\text{s}} + 4\pi r^2 \sigma \quad (4-5)$$

このGibbsエネルギー変化の極値 ( $r^*$ ,  $\Delta G_{\text{CaCO}_3}^{\text{l}\rightarrow\text{s}*}$ ) は, (4-6) ~ (4-7)式である.

$$r^* = \frac{2\sigma v}{\Delta\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{l}\rightarrow\text{s}*}} \quad (4-6)$$

$$\Delta G_{\text{CaCO}_3}^{\text{l} \rightarrow \text{s}^*} = \frac{16\pi\sigma^3 v^2}{3(\Delta\mu_{\text{CaCO}_3}^{\text{l} \rightarrow \text{s}^*})^2} \quad (4-7)$$

(4-4)式の  $\Delta\mu_{\text{CaCO}_3}$  は(4-3)式の過飽和度に対応しているため、過飽和度が大きいほど臨界核半径 ( $r^*$ )、臨界エネルギー ( $\Delta G_{\text{CaCO}_3}^{\text{l} \rightarrow \text{s}^*}$ ) は小さくなる。また、定常状態を仮定すると、単位時間当たり、液相単位体積当たりには発生する  $\text{CaCO}_3$  固体の核の数 ( $I$ ) は、活性化エネルギー ( $E_A$ ) と頻度因子 ( $A$ ) を用いて(4-8)式で表される。この結果、 $\Delta G_{\text{CaCO}_3}^{\text{l} \rightarrow \text{s}^*}$  が小さいほど  $I$  が大きくなることより、過飽和度が大きいほど核の数も増加する。

$$I = A \exp\left(\frac{-(E_A + \Delta G_{\text{CaCO}_3}^{\text{l} \rightarrow \text{s}^*})}{k_B T}\right) \quad (4-8)$$

ここでは、過飽和溶液から Calcite 相の  $\text{CaCO}_3$  が均一核生成することを想定したが、準安定な  $\text{CaCO}_3$  相から Calcite 相が核生成する場合も同じ考え方で理解することができる。

図4-4は、液相から臨界エネルギーを超え、最初に前駆体が核生成後、より安定な相へエネルギー障壁を超えて段階的に相変化を模式的に示したものである。この図は、多くの準安定な多形が予想される際の相安定性について、準安定性の高い相から順に出現する Ostwald の段階則<sup>14-16)</sup> (Ostwald's Law of Stages や Ostwald's Step Rule と呼ばれる) を表現したものであり、準安定相の前駆体や非晶質相 (Amorphous Calcium Carbonate, ACC) から結晶相への相変化を表している。そして、pre-nucleation において前駆体 ( $I$ ) は非晶質相の核となる可能性も指摘している。非晶質相の前駆体 ( $I$ ) の存在は、Wolf<sup>20)</sup>、Zhang<sup>21)</sup>、Xu<sup>22)</sup> や Faatz<sup>23)</sup> も報告している。

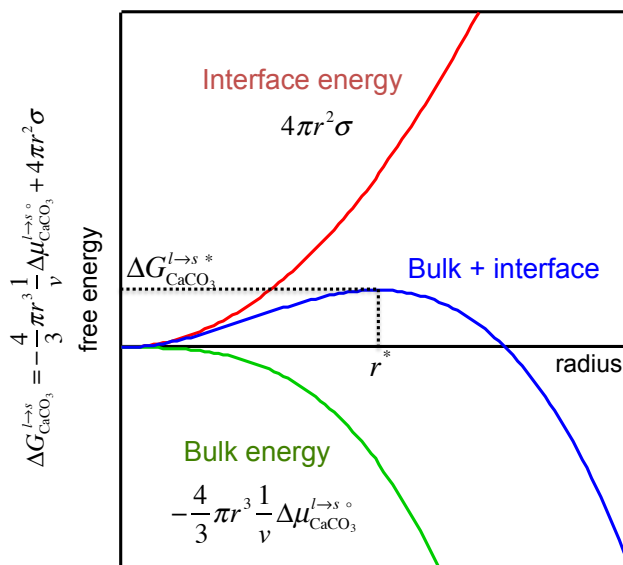


図4-3 CaCO<sub>3</sub>均一核生成のエネルギー図

Faatz<sup>23)</sup>は前駆体 (*I*) がバイノーダル不連続型またはスピノーダル連続型の相分離時に生成するとした (図4-5). Wallace<sup>6)</sup>はPNCsが液相との界面を持ち, H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>系のH<sub>2</sub>O-rich側液相においてバイノーダル領域 (バイノーダル点とスピノーダル点の組成領域: 図4-5に示すハッチング領域) で核生成-成長するとした. FaatzやWallaceの共通点は, (pre-)nucleationにおいて液相がバイノーダル型 (またはスピノーダル型) の相分離を生じ, 不連続型前駆体 (*I*) または連続相分解した前駆体 (*I*) が生成することである. 4-1節の通り, Gebauerは二液相分離が液相と同一相であるPNCsの凝集により起きると考えているが, 相分離のタイプは示していない. このように, (pre-)nucleationにおいて前駆体生成に関わるとされる二液相分離についての報告は様々あるが, nucleation段階を経由する安定相までのメカニズムはいまだに議論は収束していない. この理由は, 前駆体生成や非晶質相の析出が連続して進むためであり, 様々なin-situ観察によっても短時間で起こる相変化の経路をとらえられないためと考えられる. 本研究では, 古典核生成理論の立場に立って, この複雑なCaCO<sub>3</sub>相の析出過程について検討する. ここでは, Gowerが予想した前駆体 (*I*) が, 高過飽

和度の準安定ACC相と仮定することになり、過飽和度の低下によって2種類のACC相(s)や安定相へ変化する可能性があることに注目して議論を進める。

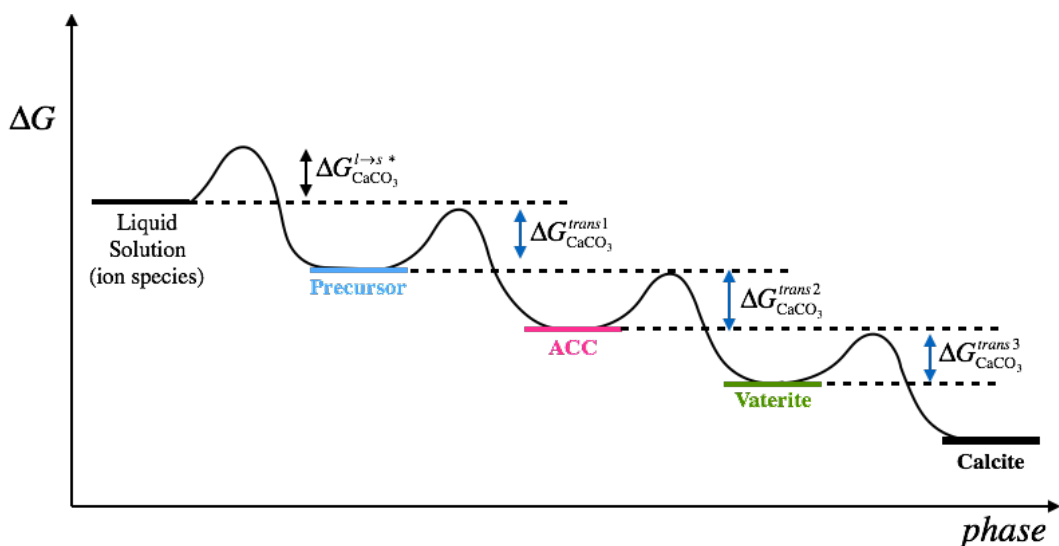


図4-4 液相からCalcite相までの段階的相変化の模式図

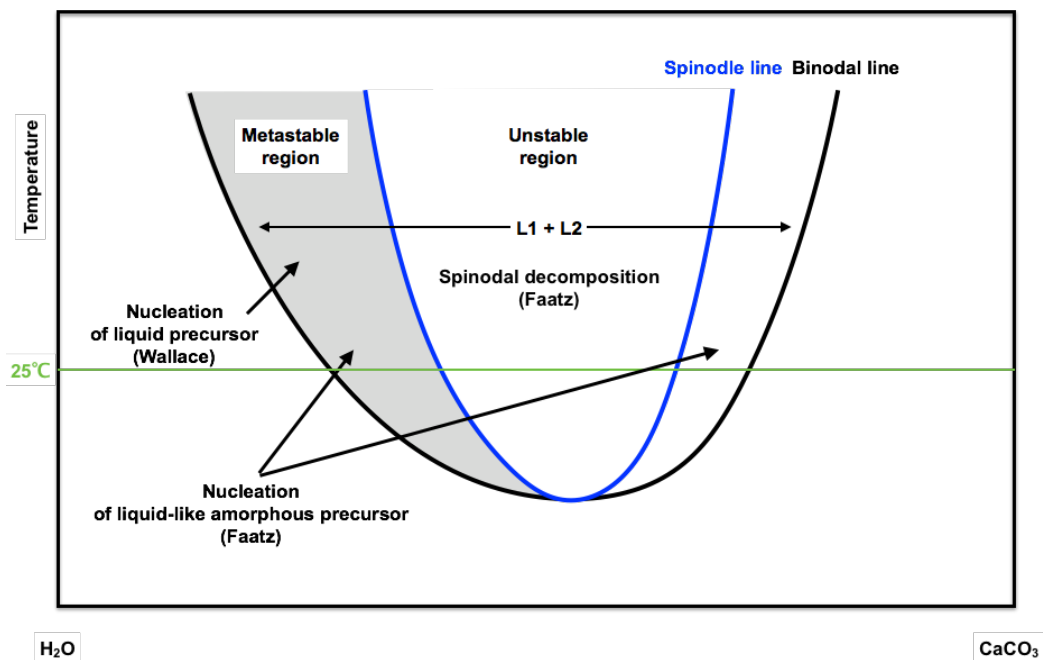


図4-5 前駆体の生成と相分離を仮想した液相の状態図 (Wallace<sup>6</sup>, Faatz<sup>23</sup>)の図をもとに作成)

#### 4-1-2. 非晶質相から結晶相への相変化の問題点

Redha<sup>24)</sup>は、ACC相は水和水モル比が異なる2つの結晶形を持つと述べており、それらの標準生成自由エネルギーを報告した。また、 $\text{CaCO}_3(s)$ 1モルに対する水和水のモル比は1.13~1.58の範囲の不定比性があることも推定している。また、2つの結晶形を持つのではなく、TiやVの酸化物で知られているマグネリ相( $\text{Ti}_2\text{O}_{2n-1}$  ( $n = 2, 3, \dots$ ))のように、不定比性が小さい範囲で鋭い混合のGibbsエネルギー曲線を有する多数の化合物が存在し、擬似的な不定比性化合物ACCの相のGibbsエネルギーは、それらを共通接線で結んだものにより近似されたものとも考えられる<sup>27)</sup>。いずれにせよ、中間体として生成するACC相の種類が不明であることが大きな問題である。

本節ではRedhaと同様、ACC相は2つの結晶系を持つと仮定したときに、各々のACC相から安定な結晶相への相変化のプロセスを考える。ACC相のGibbsエネルギーをRedhaの定義に合わせて、より準安定な相であるACC-2 ( $\text{CaCO}_3 \cdot 1.58\text{H}_2\text{O}$ )相とそれよりも安定な相とされるACC-4 ( $\text{CaCO}_3 \cdot 1.36\text{H}_2\text{O}$ )相を代表的な2つの形として選び、2種類のACC相の結晶化のエンタルピーから定比化合物の溶体と近似したときの混合自由エネルギー変化を求め、単一の不定比ACC相のGibbsエネルギー予想図(図4-6(a), (b))を示した。 $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 系の液相の混合Gibbsエネルギーは、水とCalcite型 $\text{CaCO}_3(s)$ を基準としたときに水と $\text{CaCO}_3(l)$ を結ぶ大きく上に凸の曲線で表され(図4-6(b))、図4-6(a)より水に対する $\text{CaCO}_3(s)$ の溶解度は非常に小さい。また、1atm, 25°Cにおける3種類の $\text{CaCO}_3$ 結晶相であるCalcite相, Aragonite相, Vaterite相の平衡定数<sup>1, 25-26)</sup>より、標準生成Gibbsエネルギーを求めた。これら各相のGibbsエネルギーに基づいて、水溶液から $\text{CaCO}_3(s)$ が核生成する駆動力と準安定のACC相から最も安定な結晶相までの相変化をOstwaldの段階則に従い検討する。

異なる相が平衡するとき各固相の混合Gibbsエネルギー ( $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{sol}}$ ) は,  $x_{\text{CaCO}_3}=0$  近傍の希薄組成 ( $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, liq}}$ ) における液相の  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{liq}}$  と共通接線を引くことができる.

0.85molCaCO<sub>3</sub>/lが析出した場合の平均組成  $\overline{x_{\text{CaCO}_3}} = 0.014$  ( [A] ) において液相からACC-2相が核生成すると, 平均組成①まで低下する. 液相からACC-2まで相変化するときのGibbsエネルギーは90.7 (=100-9.28) kJ/molとなり, このときCaCO<sub>3</sub>(s)の最安定相であるCalcite相に対するCaCO<sub>3</sub>(s)の相対化学ポテンシャル ( $\Delta\mu_{\text{CaCO}_3}$ ) は260から23.9kJ/molまで低下する. つぎに, ACC-2が成長した粒子から, 結晶水の脱離が起こりACC-4相が析出すると考えられる. ACC-2相は①から②までの  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ACC-2}}$  差を駆動力2.65 (=9.28-7.24) kJ/molとして粒成長後, 不均化反応により  $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, ACC-2}} = 0.388$  から  $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, ACC-4}} = 0.424$  へとACC-2相の結晶水が脱水して液相が生成するとともにACC-4相 (③  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ACC-4}} = 7.24$ ) の核生成が起こる. ACC-2相上に生成したACC-4相は液相と平衡し, CaCO<sub>3</sub>(s)の相対化学ポテンシャル ( $\Delta\mu_{\text{CaCO}_3}$ ) は23.9から17.1kJ/molまで低下する. 準安定相であるACC-4相が, ③から④までの  $\Delta_{\text{mix}} G^{\text{ACC-4}}$  差を駆動力5.87 (=7.24-1.37) kJ/molとして粒成長後,  $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, ACC-4}} = 0.424$  から  $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, Vat}} = 1$  へとACC-4相の結晶水がほぼ完全に脱離してVaterite相が核生成後, Calcite相への相変化が進む. なお, Clarkson<sup>1)</sup>がACC相を無水物として報告したGibbsエネルギー値も図4-6(a)中の丸(橙色)として示した. Clarksonの報告値は, Redhaの報告値とよく一致しているが, ACC相の組成がClarksonは無水物 ( $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, ACC}} = 1$ ) と考えており, Redhaの報告 ( $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, ACC-2}}, x_{\text{CaCO}_3}^{\text{e, ACC-4}}$ ) とは異なる.

DemichelisとGebauer<sup>27)</sup>はMD計算を用い, CaCO<sub>3</sub>(aq), CaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>(aq)やCaCO<sub>3</sub>の重合物とする(CaCO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>(aq)の安定性がpH9.0~10.0の範囲で異なることを示した. CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>よりもHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>が優勢な領域(pH9.5)では支配的なCaHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>(aq)や微かに存在するCaCO<sub>3</sub>(aq)は単独ではなく, 周囲にCa<sup>2+</sup>イオンやCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が会合したクラスター

( $\text{CaCO}_3$ )<sub>n</sub>(aq)として存在する可能性を指摘しており、このクラスターが前駆体に相当すると予想した。しかし、これらの前駆体から複数種のACC相(s, l)の生成と二液相分離のメカニズムには触れられていない。

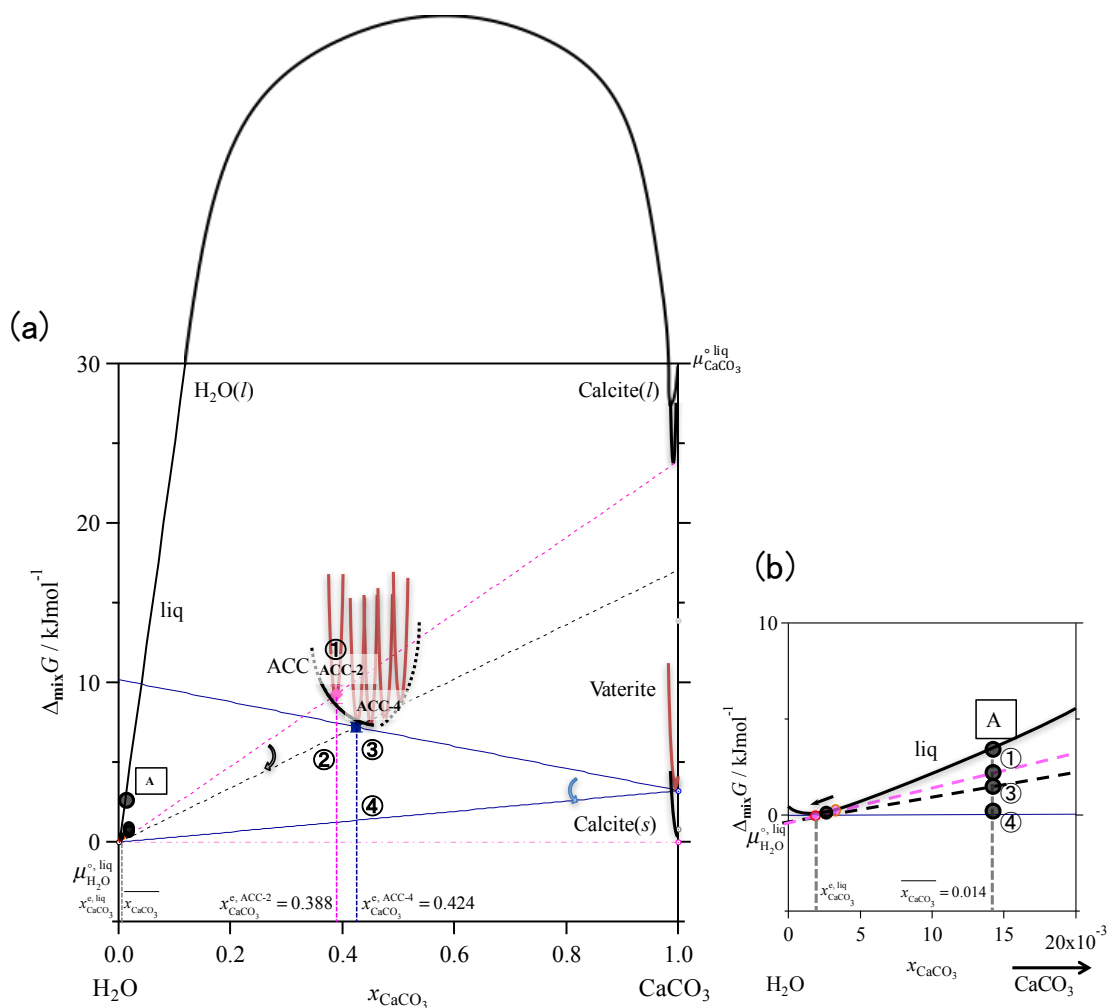


図4-6  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCO}_3$ 系における液相とACC相の  $\Delta_{\text{mix}}G$   
 ((a)全体図, (b)  $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{liq}}$  の  $\text{H}_2\text{O}$ -rich組成範囲拡大図)



#### 4-1-3. 本章の目的

坂本<sup>28-29)</sup>, Gebauer<sup>8)</sup>は, 純水から炭酸カルシウムが析出するときの過飽和度を測定し, VateriteやCalciteへの相変化を議論している. 本研究では古典核生成理論に基づき過飽和度の挙動が相変化に影響しているという立場に立って議論を進める. 坂本はヒスチジン, グリシン, プロリンやポリビニルアルコールなどを水溶液に添加し, 過飽和度のピーク(臨界過飽和度SI\*と呼ばれている)を低下させることにより炭酸カルシウムはCalcite相へと相変化が進むと説明している(図4-7). 4-1-1節で示したようにGebauerも臨界過飽和度が高いとACC II相を経由しVaterite相へ, 低いとACC I相を経由しCalcite相へと相変化が進むと述べている.

両者の研究ともに,  $\text{CaCO}_3(s)$ が1次, 及び2次核生成・成長する段階での反応は, (4-1)式における水溶液の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度, pH及び $p_{\text{CO}_2}$ の関数である過飽和度((4-3)式)の時間変化が観察可能なほど析出粒子表面の反応時間は遅く, 粒子表面から距離的に離れた溶液バルクで計測する $\text{Ca}^{2+}$ 濃度, pH及び $p_{\text{CO}_2}$ は無数に発生した核と水溶液との局所平衡の平均値を測定していると仮定している(図4-8). 溶液の初期pHが異なると, その反応経路が異なり, それぞれの相の析出駆動力であるイオン積の経時変化とACCI, II相の溶解度により説明できるとしている.

初期pHが9.0~9.75までの臨界過飽和度は, 時間と共に上昇して最大値を示した後には低下を示すが, 初期pHが9.0~9.75の範囲では, その最大値はpH上昇とともに上昇する. 初期pH=10.0の臨界過飽和度のピークトップは, 初期pH=9.75のものに比べて低下する. pH=9.5以下では前駆体としてACCI型相の析出後, 一旦溶解してCalcite相への結晶化が進み, pH=9.75以上ではACCII型相の析出後, 結晶化が進行すると推定している. この理由は, 最大値の臨界過飽和度が各々の初期形成相の核生成開始点と考えられるため, 時間経過とともに過飽和度が低下した後ではACCI,

-II 型ともに溶解, 析出型反応により, Vaterite相やCalcite相が二次核生成によって, 核生成・成長するものと考えている.

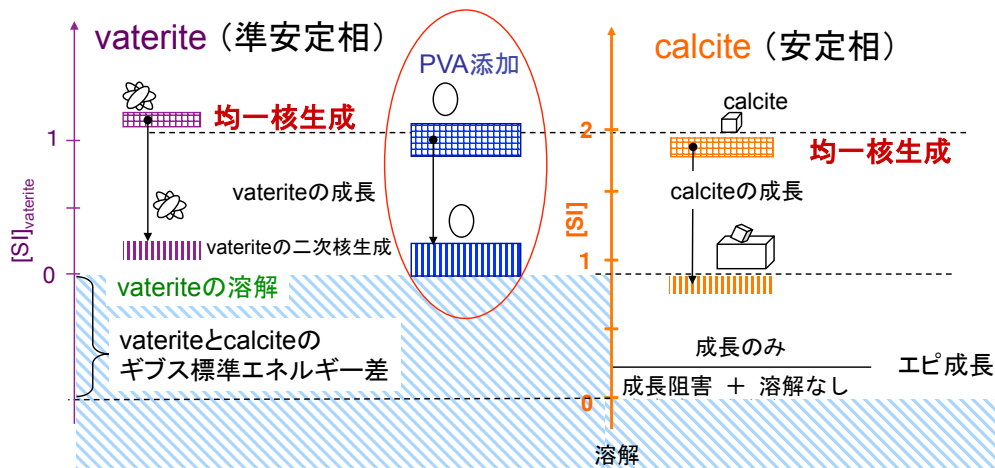


図4-7 Vaterite, Calciteの過飽和度(SI)の差と有機物添加によるSI降下<sup>28-29)</sup>

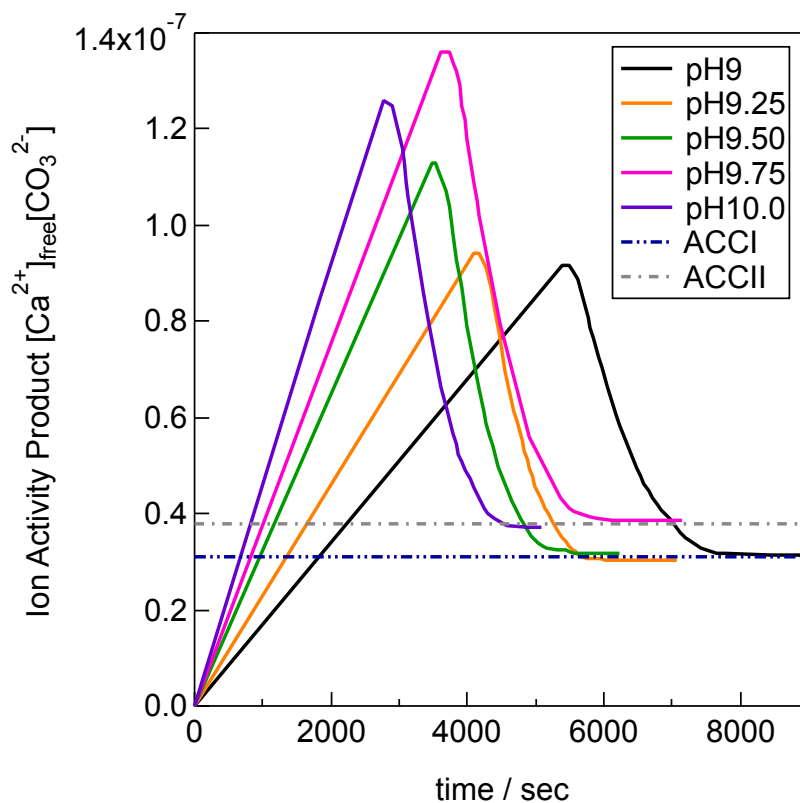


図4-8 初期pH別のイオン積経時変化<sup>8)</sup>

過飽和溶液から炭酸カルシウムの多形 ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  の Ikaite 相, 無水 ACC 相\*, Vaterite 相, Aragonite 相, Calcite 相) への核形成の駆動力と準安定相の関係は, (4-3) 式より安定相である Calcite 相を基準 ( $\text{SI}=0$ ) にして, 既報の多形の平衡定数<sup>1, 25-26)</sup> を用いて **図4-9** の "Precipitation Diagram" で表される. この図は, 0~90°C までの各相の SI を示しているが, 一定温度においては, Calcite 相に対する各平衡相の SI を示し, SI が大きいほど高い. 1次核生成の場合には高い過飽和度が必要であり, 2次核生成の場合でも, 1次核生成よりはかなり小さいと思われるが核生成のための臨界過飽和度を必要とし, 常に準安定相の SI より大きい臨界過飽和度を獲得したときに, 核生成の十分条件を満たす. 成長には過飽和度を要しないため, 一旦生成した核は過飽和度を消費しながら成長が継続する. 25°C における Vaterite 相の  $\text{SI}=0.57$  に対して, 坂本<sup>28-29)</sup> と Gebauer<sup>8)</sup> は  $\text{SI}=1.6$  の水溶液を用いており, 両者ともに Vaterite 相に対する過飽和度は 1 以上に大きい状態から析出実験を行っている. **図4-9** へプロットした点は, 坂本は **図4-7**, Gebauer は **図4-8** の  $\text{pH}=9.75$  の臨界過飽和度 ( $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]=1.36 \times 10^{-7}$ ) の報告値を示す. これらの結果は, 無水 ACC 相と Vaterite 相の平衡曲線の間位置するために, 無水 ACC 相は出現しないが Calcite, Aragonite, Vaterite の各相はいずれも生成可能である. ただし, 実際に 1次核生成する相は, 核生成頻度が寄与する確率論で決定されるが, 一般的には Ostwald の段階則により, 最も準安定性の高い相から生成する. Gebauer は, 結晶相の前駆体 (*s*, or *l*) として働くと思われる ACC 相 (*s*, or *l*) からの相変化が重要と指摘しているにも関わらず, 無水 ACC 相の析出条件以下の SI で実験していると思われ, 前駆体, ACC 相及び各結晶相の生成過程の関係を十分に議論できていない. また, Faatz<sup>23)</sup>, Bots<sup>13)</sup>, Pouget<sup>7)</sup>, Kellermeier<sup>5)</sup>, Wallace<sup>6)</sup> は  $\text{CaCO}_3$  析出時の SI を報告していないが, 水溶液の初期 SI 値を **図4-9** に示す. いずれの報告も Redha<sup>24)</sup> のように ACC を水和物と考えて

\* Clarkson の報告値<sup>1)</sup> は, 無水 ACC 相の値である.

おらず、 $\text{CaCO}_3$ 一成分系におけるSIと無水ACC相から結晶相への相変化過程を議論している。このような一成分系の取り扱いでは、Faatz, WallaceやGebauer<sup>8)</sup>が指摘したpre-nucleation段階における相分離によってACCまたは前駆体が生成するケースが仮に正しくても、SI降下と共に何らかの相分離を誘発する駆動力は説明し難い。本研究では $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 二元系における固/液平衡時のSIと $\text{CaCO}_3$ の相変化について水の活量( $a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}$ )に注目し検討する。

$\text{CaCO}_3$ 析出前の $\text{pH}=10$ を示す水溶液中の $\text{Ca}^{2+}$ 濃度( $[\text{Ca}^{2+}]$ )は、無機酸水溶液または純水では2-2節で述べたように、 $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = C_{\text{Ca}} = \frac{1}{4}C_{\text{HA}}^\circ = 2.5 \times 10^{-5} \text{M}$ である。一方、アラニン水溶液では図2-7より $[\text{L}] \approx 0.42 \text{M}$ 、 $[\text{CaL}_2(\text{aq})] \approx 0.52 \text{M}$ 、及び $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Alanine}} \approx 0.20 \text{M}$ である。したがって、無機酸水溶液の $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ に比べて、アラニン水溶液の $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{Alanine}}^\circ$ が $10^{3.9}$ 倍多い。図4-9に示すように $\text{pH} \geq 10$ の純水で行った坂本とGebauerに対して、本研究のアラニン水溶液でも $p_{\text{CO}_2}$ は同じと仮定すると、アラニン水溶液のSIは3以上大きい $\text{SI} \geq 4.5$ から結晶化することが予想される。 $\text{SI} \geq 4.5$ の高過飽和状態の水溶液から $\text{CaCO}_3$ 析出に伴う相変化は、前節で述べたように、ACC相の無水物ではなくACC相の水和物や前駆体も考慮した液相との相関係を考える必要がある。

したがって、前駆体や水和ACC相からのVaterite相やCalcite相までの結晶化過程については、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 二元系における固/液平衡時のSIを実験で測定し、非平衡状態で進行する相変化(SI降下)を推測するために $\text{CaCO}_3$ の構造解析も合わせて行い、その挙動を明らかにする。なお、ミネラルカーボネーションプロセスにおいて、ろ過分離時に $\text{CaCO}_3$ に付着する薬液消費量の抑制が期待されるため、比表面積の小さなCalcite相の生成プロセスの実現性も検討する。

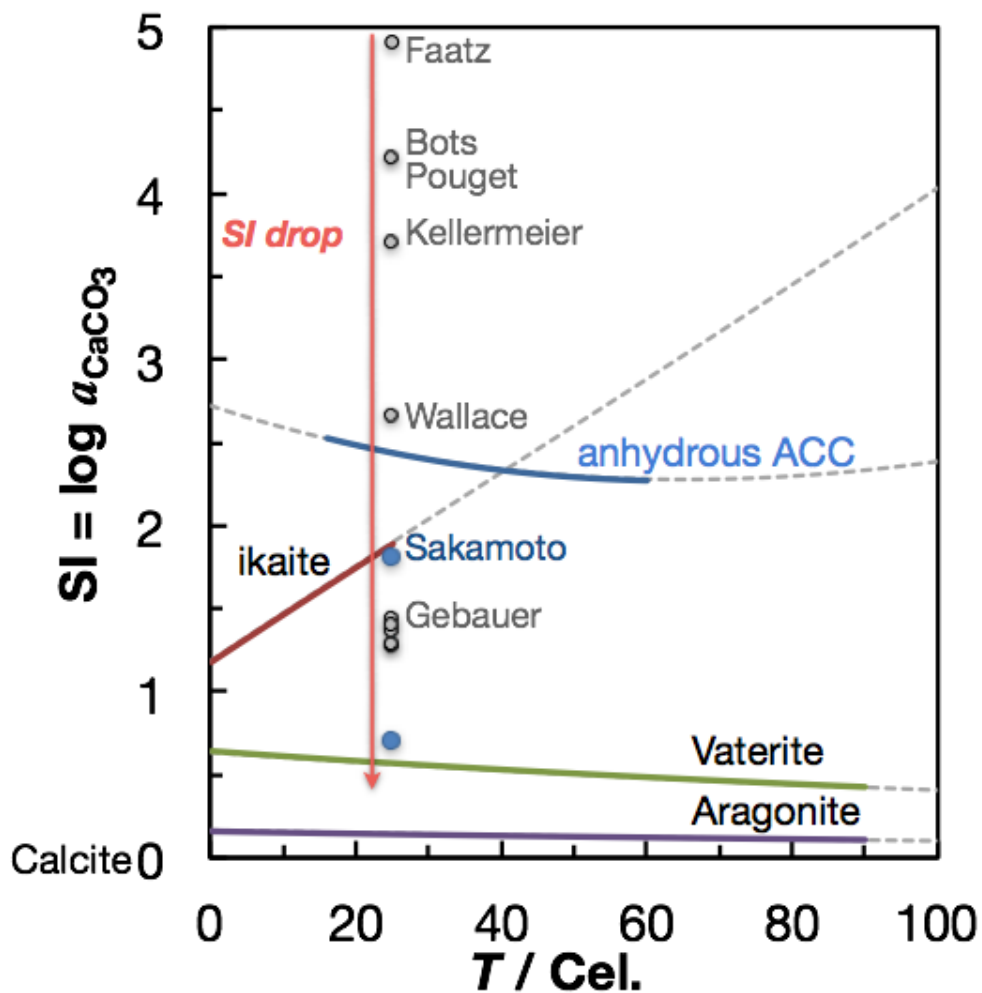
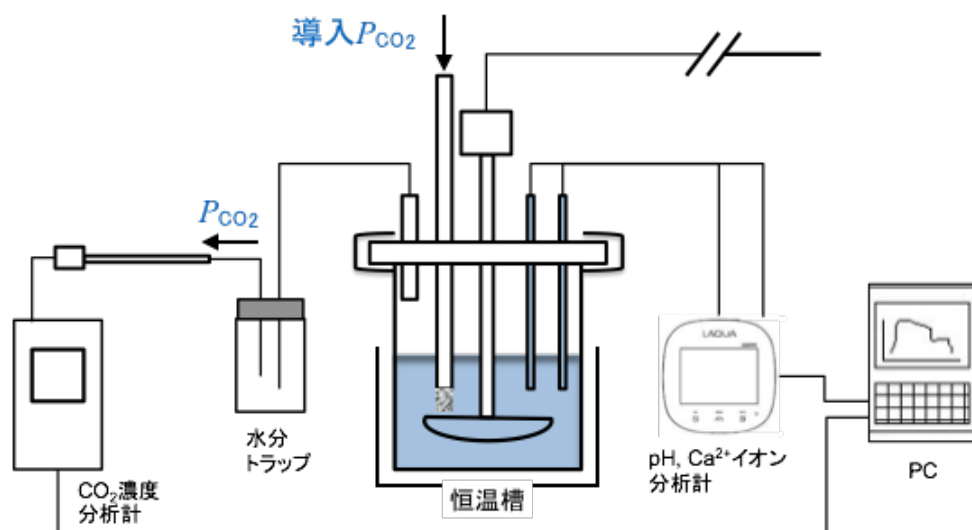


図4-9 Precipitation diagram: 各結晶相及び無水ACC相が示すSI値の温度依存性.

## 4-2. 実験方法

図4-10の析出実験容器は、樹脂製の蓋(直径160mm×厚さ10mm)とパイレックス製耐熱ガラス容器(IWAKI TE-32, 直径120mm×深さ120mm)の上部すり合わせ面(20mm)をねじ止め式クランプ(柴田科学 047450-31A)で固定し、所定の分圧(図4-10の導入 $P_{CO_2}$ )で通気する炭酸ガスの流出や大気の流れを抑制した。蓋には攪拌用のインペラ径100mmのテフロン羽根挿入部, ガス導入と排出用バルブ(ピスコ チェックバルブCVPC8-02B), pH電極(HORIBA 9615-10D)と $Ca^{2+}$ イオン電極(HORIBA 6583-10C)の固定用シリコン栓, 及び溶液採取用の小孔を設けた。また, 容器を25℃に保つために, ガラス容器を恒温水槽(アズワン TR-1AR, 槽内寸法194mm×336mm×156mm)内に固定した。

pH電極及び $Ca^{2+}$ イオン電極で測定したデータはHORIBA F-71型測定機よりPCに集録し, 水溶液へ通気して放出されるガス中の $CO_2$ 濃度( $P_{CO_2}$ )はIR赤外線センサプローブを接続したガス分析計(TESTO testo350)により計測し, PCへデータを集録した。ガス導入前,  $CaO(s)$ あるいは $Ca(OH)_2(s)$ 溶解後の水溶液中の総 $Ca$ 濃度( $Ca_{tot}$ )は, EDTA標準溶液を用いたキレート滴定によって求めた。

図4-10  $CaCO_3$ 析出実験装置と計測機器

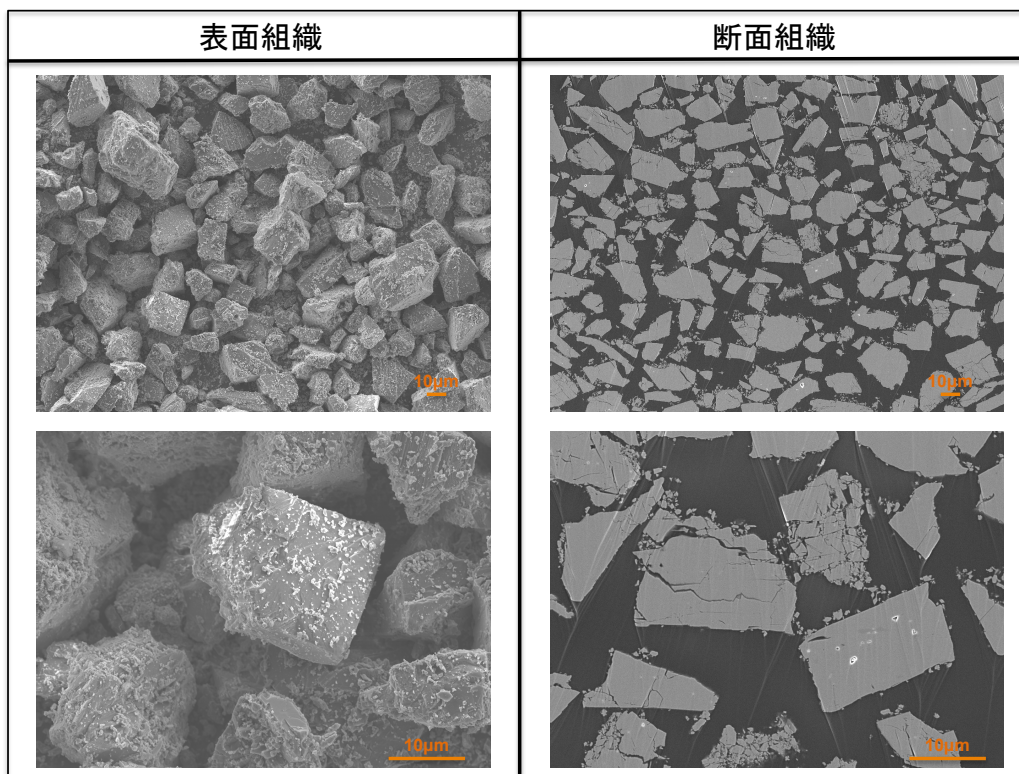
### (実験I.) 導入 $p_{\text{CO}_2}$ と $\text{CaCO}_3$ 相の関係

1.7mol/lのアラニン飽和水溶液を1L用意し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (特級試薬, 和光純薬 038-16-295) を0.3mol/l添加した水溶液へ1, 3, 10, 100vol%  $\text{CO}_2 + \text{Ar}$  混合ガス (導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.01, 0.03, 0.1, 1.0$ ) を  $\text{pH}=7.5$  付近まで通気して析出実験を行った。その後、懸濁溶液は吸引ろ過によって、固形物とろ液に分離し析出物を採取した。導入  $p_{\text{CO}_2}$  と析出物のXRD分析結果, 及び表面組織観察との関係を検討した。

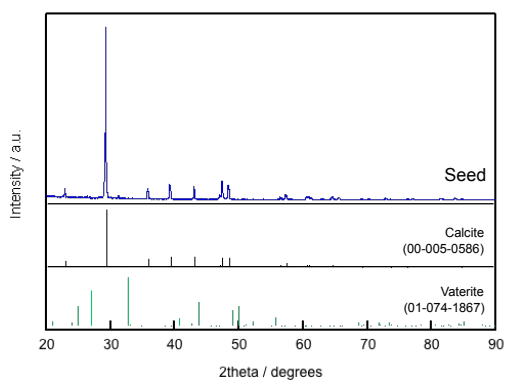
### (実験II.) シーディングによるCalciteの生成促進とSI測定

1.7mol/lアラニン飽和水溶液を1L用意し、0.80mol/lのCaO (特級試薬, 和光純薬 1305-78-8) を添加し、CaOの未溶解分と不純物をろ過分離後、0.16Mの重質炭酸カルシウムシード\* (白石工業(株)製ホワイトンP-70, 平均粒径 $24 \mu\text{m}$ ) を投入後15分間 $25^\circ\text{C}$ , 350rpm一定下で攪拌保持する。そして、60vol%Ar-40vol% $\text{CO}_2$ 混合ガス ( $p_{\text{CO}_2} = 0.4$ ) を流通し析出を行い、 $\text{pH}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度及び  $p_{\text{CO}_2}$  の経時変化からSIを求めた。また、一定時間で採取した溶液をろ過分離後、ろ液についてEDTAを用いたキレート分析から全Ca濃度を測定し、ろ過物についてSEMによる表面組織観察, XRD分析, FT-IRスペクトルや粒度分布を測定した。アラニン濃度, CaO濃度とシード濃度を一律に80, 50, 30, 10%と希釈した条件で得られたろ液, 析出物も同様の評価を行う。なお、シードの表面組織, XRD分析結果及び粒度分布を図4-11(a)~(c)に示す。シード表面は、重質炭酸カルシウム作製時の粉砕により不均一に角を持つ組織であり、シードの内部には空隙などが存在しないことが確認される。また、 $\text{pH}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 濃度と組織観察だけではなく、別バッチで溶液への流通後のガス分圧 ( $p_{\text{CO}_2}$ ) も測定し、(4-3)式で定義されるSIを算出する。

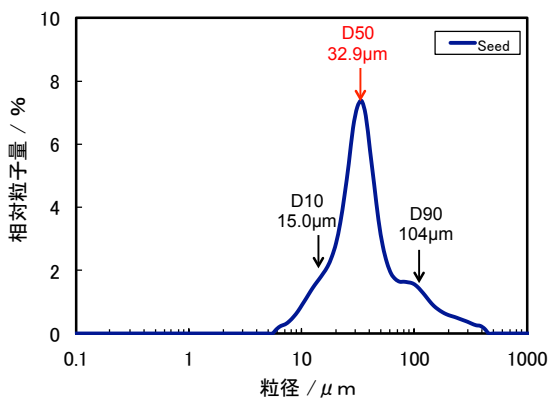
\* 重質炭酸カルシウムとは石灰石を粉砕して得られたものである。(出典) (一社)日本粉体工業技術協会: JIS Z 8901試験用粉体1説明書 16種, 17種 ((一社)日本粉体工業技術協会, 京都市, 2014), pp.23-24. URL: <http://appie.or.jp/wordpress/wp-content/uploads/2014/11/1JIS-1-20141106.pdf>



(a)表面, 断面組織 (× 500)



(b)XRDパターン



(c)粒度分布

図4-11 重質CaCO<sub>3</sub>シード(a)表面, 断面組織, (b)XRDパターン, (c)粒度分布



### 4-3. 実験結果と考察

#### 4-3-1. (実験I.) 導入する二酸化炭素分圧と炭酸カルシウム相

(4-3)式より, SIは導入  $p_{\text{CO}_2}$  の対数 ( $\log p_{\text{CO}_2}$ ) の増加に応じて上昇することが分かる. 導入  $p_{\text{CO}_2}$  の  $\text{CaCO}_3$  結晶構造への影響を検討する.  $\text{CaCO}_3$  結晶構造の回折パターンを図4-12に示すように, 導入  $p_{\text{CO}_2} = 1.0$  で析出した  $\text{CaCO}_3(s)$  は Vaterite 相のみであり, これは SI が高いためと説明できる. 導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.01 \sim 0.1$  で析出した  $\text{CaCO}_3(s)$  は, 低 SI のために Vaterite 相と Calcite 相が混在しており, さらに SI が更に低下すると Calcite 単相が析出することが予想される.  $1.0 \sim 100 \text{ vol}\% \text{CO}_2$  (導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.01 \sim 1.0$ ) で合成した  $\text{CaCO}_3(s)$  の SEM による表面観察 (図4-13~15) および 3DSEM 像 (図4-16), 表層部・内部の制限視野電子線回折 (図4-17~18) を用いた結晶構造及び微細構造観察結果を示す. また, 準安定相である Vaterite 粒子及び Calcite 結晶粒の断面観察を FIB/TEM により行い, その電子線回折結果と共に核生成成長過程について検討した. pre-nucleation 段階に予想される前駆体や ACC 相の存在を調べるために, Vaterite 相と Calcite 相が混在した組織の電子線回折結果と粒子内部の TEM 観察による格子縞から非晶質組織の存在を確認した (図4-19).

図4-13~15の表面SEM像より, 全て球状のVaterite相と一部直方体状のCalcite相を確認することができる. また, SIが低い条件では $2 \mu\text{m}$ 程度の微細な球体であり, 高い条件では球が粗大化した. 球体を20000倍までの高倍率で観察すると, 球はポーラス状であり, さらに微細な粒子から成る多結晶凝集体であることがわかる.

導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.01, 1.0$  で析出した  $\text{CaCO}_3$  の 3D 像に示すように, 導入  $p_{\text{CO}_2} = 1.0$  で析出した球体の Vaterite 相 (図4-16の紫色部分) 内部には空隙が多く密集している.

つまり, 高SIから析出するVaterite型CaCO<sub>3</sub>内部には空隙(図4-16の球体内部の緑色部分)が存在する. 一方, 導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.01$  で析出したCaCO<sub>3</sub>の表面SEM像と3D像は, 図4-11(b)のXRDパターンと同様に直方体のCalcite相(図4-16の黄色部分)と球体のVaterite相(図4-16の紫色部分)が混在した組織である. 低SIから析出したCalcite相内部には空隙が存在しないことが特徴である. 低SIから析出したCalcite相の内部には空隙を持つVaterite相の凝集体は観察されないこと, またはVaterite相表面にCalcite相が不均一核生成した可能性が高い.

Vaterite型CaCO<sub>3</sub>である球内部の空隙を詳細に確認するために, 導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.03, 1.0$  で析出した試料について, 収束イオンビームによる加工切断を行いVaterite相の断面TEM観察を行った. 図4-17~18に示すように, 各試料の表層部は50 nm程度の粒子が中心から外に向かい放射線状に連なった柱状組織であり, 粒子内部には微細な空孔も多く認められる. 中心部, 表層部の電子線回折より結晶であることは確認されるが, 導入  $p_{\text{CO}_2} = 1.0$  で得られた球状Vaterite粒子凝集体の中心部粒子のTEM像では格子縞を確認できない. このような組織が試料へのダメージなどにより発生した可能性は否定できないが, 非晶質構造を有するACC相である可能性が高い. 高SIでACC相が均一核生成後, SIの低下とともにACC相表面でVaterite相やCalcite相などの新相が二次核生成/成長が起きたと考えるのが妥当であり, 観察された組織はCaCO<sub>3</sub>相の成長過程を反映しているものと考えられる.

後述(4-4節)のように, ACCI相とACCII相(本論文ではこれ以降, それぞれをpc-ACC相とpv-ACC相と呼ぶ)はClarksonが報告したような無水物ではなく, Redhaの報告のような水和物であると考えるのが妥当である. なお, Redhaが報告したACC-4相及びACC-2相は, Gebauerが報告したACCII相(pv-ACC)と同一のものであると仮定して, 今後の議論を進めることにする.

4-4節で述べるように、 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ の水溶液中では、pv-ACC相は生成しないものと仮定する(図4-19)。また、pv-ACC相の相分離によって、Vaterite構造と類似した高水和相のH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC相と低水和相のVaterite類似相(low-H<sub>2</sub>O-Vaterite相)が生成すると仮定して本プロセスを説明する。本研究のモデルでは、不安定なH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC相が水溶液へ溶解するためにSIの急激な上昇が生じ、low-H<sub>2</sub>O-Vaterite相の核生成と成長が生じると推定している。なお、low-H<sub>2</sub>O-Vaterite相は結晶中の欠陥や粒界領域などに水を含有することが特徴であり、 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ の水溶液でもさらに脱水して安定化するが(図4-19)、Calcite相は必要なSIを獲得できないために水溶液中では不均一核生成・成長することはない。ただし、 $a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ となり無水Vaterite相への脱水が進行すると共にCalcite相のGibbsエネルギーが上昇するため、Calcite相へ相変化する駆動力を獲得できるようになると仮定する。このとき、図4-19よりCalciteはVaterite表面上に不均一核生成すると考えられる。Vaterite内部で観察された空隙がCalcite内部では観察されないのは、脱水によって不均質核の周囲ではCalciteが核生成・成長し、核(low-H<sub>2</sub>O-Vaterite)は次第にCalciteへと相変化した結果、緻密な組織が形成されたためと考えることができる。このモデルに至った経緯について、以降の節で説明する。

図4-20(A)の導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.01$ で析出した粒状Vaterite相と角状Calcite相の混在組織の制限視野電子線回折図より、Vaterite類似相内部ではハローリングとディフューズスポットが観察されるため低結晶性であることがわかる。一方、Calcite相内部では幾つかのシャープな回折点を確認されたことから高い結晶性を有することが分かる。

Vaterite類似相は純粋なVaterite相ではなく、非晶質または低結晶性相でわずかに水和した相(low-H<sub>2</sub>O-Vaterite)と推測される。Calcite粒内部を拡大すると、約170 nmの大きさの核のような組織が確認されており、この組織はナノ電子回折法で得られた数点の回折点に指数付けを行った結果、Calcite(単結晶)と一致した(図4-20

(A). また, 図4-20(B)に示す断面組織のEBSD測定より, 単一のCalcite粒内部の結晶方位は同じ向きであるものと推定される.

坂本の実験<sup>28, 29)</sup>(図4-7)のように, Vaterite相の溶解後Calcite相が均一または不均一核生成する場合, Calcite型CaCO<sub>3</sub>シードの添加によるSIの降下によって, シード表面上にCalcite相の不均一核生成が起こる可能性がある.

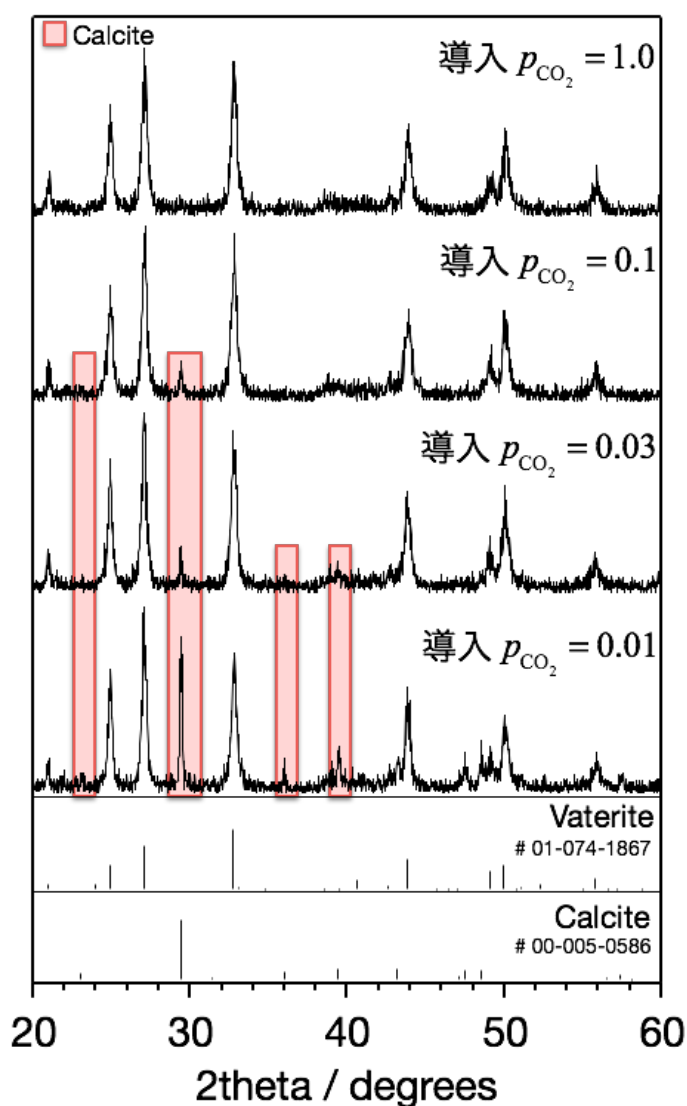


図4-12 導入  $p_{\text{CO}_2}$  とCaCO<sub>3</sub>のXRDパターン: ハッチング部はCalciteのピークを示す.

4-3-1. (実験I.) 導入する二酸化炭素分圧と炭酸カルシウム相

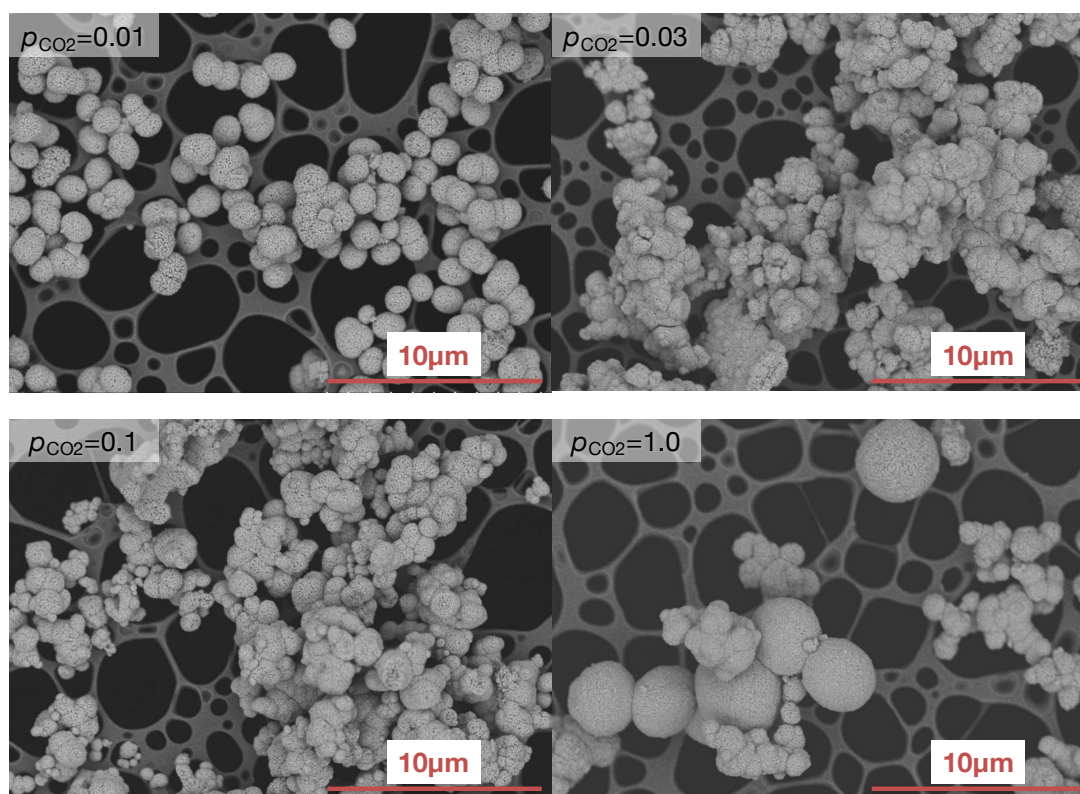


図4-13 導入  $p_{\text{CO}_2}$  とCaCO<sub>3</sub>の表面組織 (× 5000)

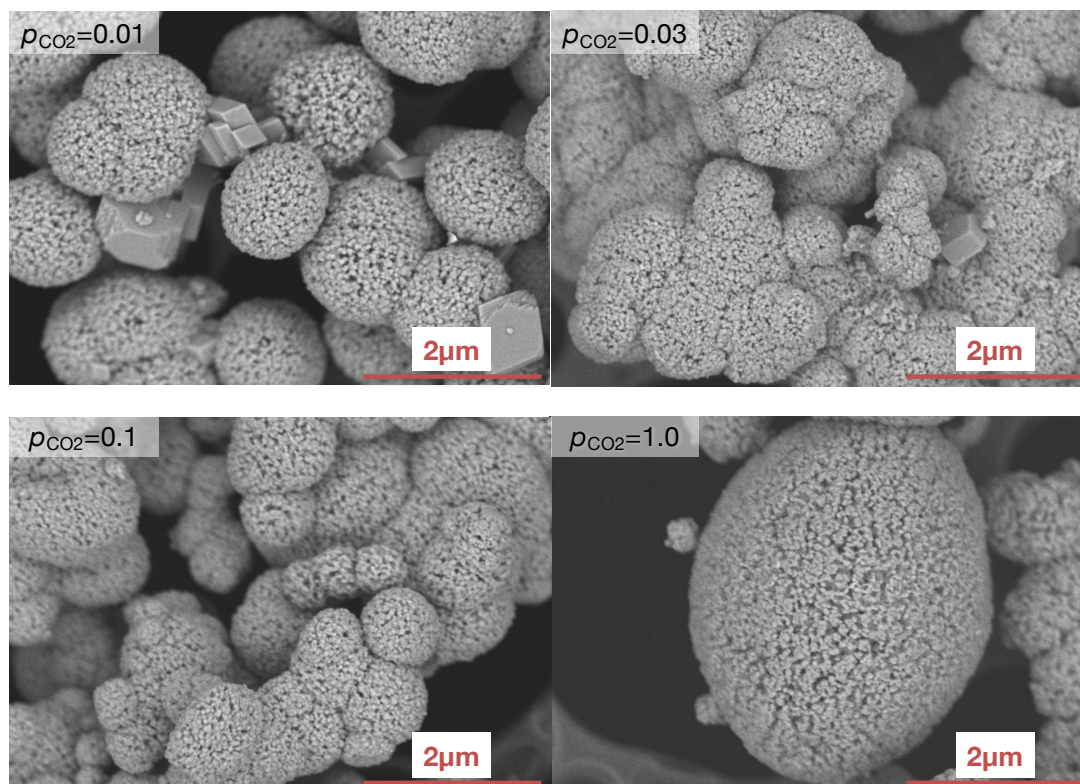


図4-14 導入  $p_{\text{CO}_2}$  とCaCO<sub>3</sub>の表面組織 (× 20000)

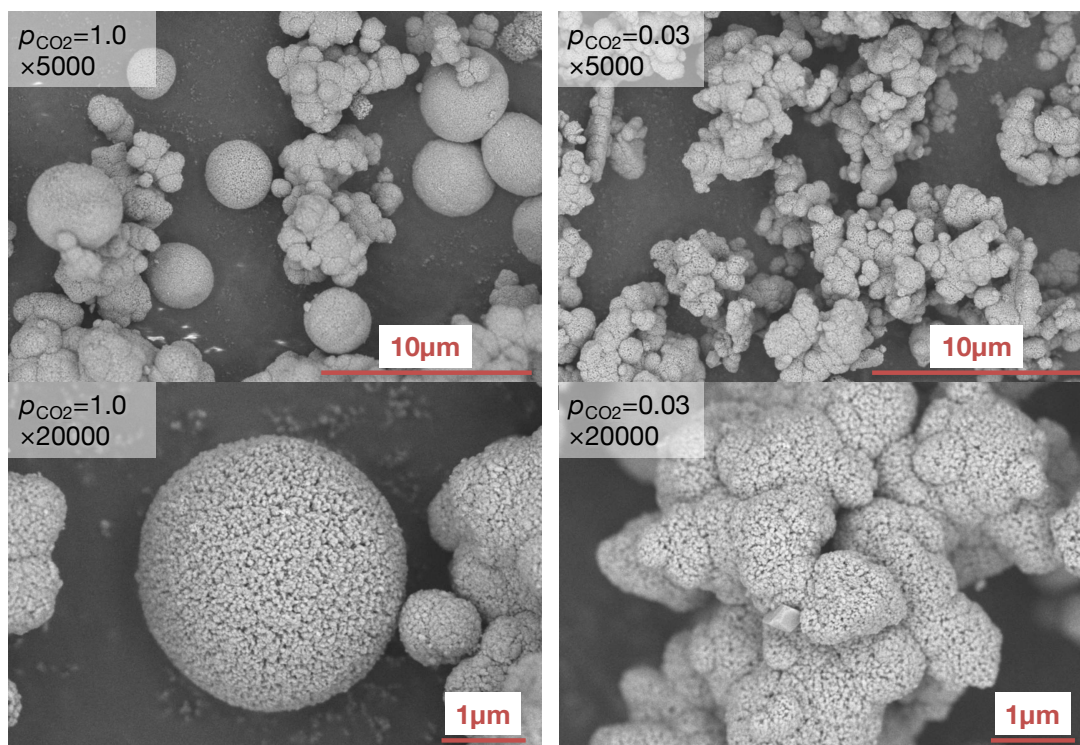


図4-15 導入  $p_{CO_2} = 1.0, 0.03$  の  $CaCO_3$  表面組織 ( $\times 5000, \times 20000$ )

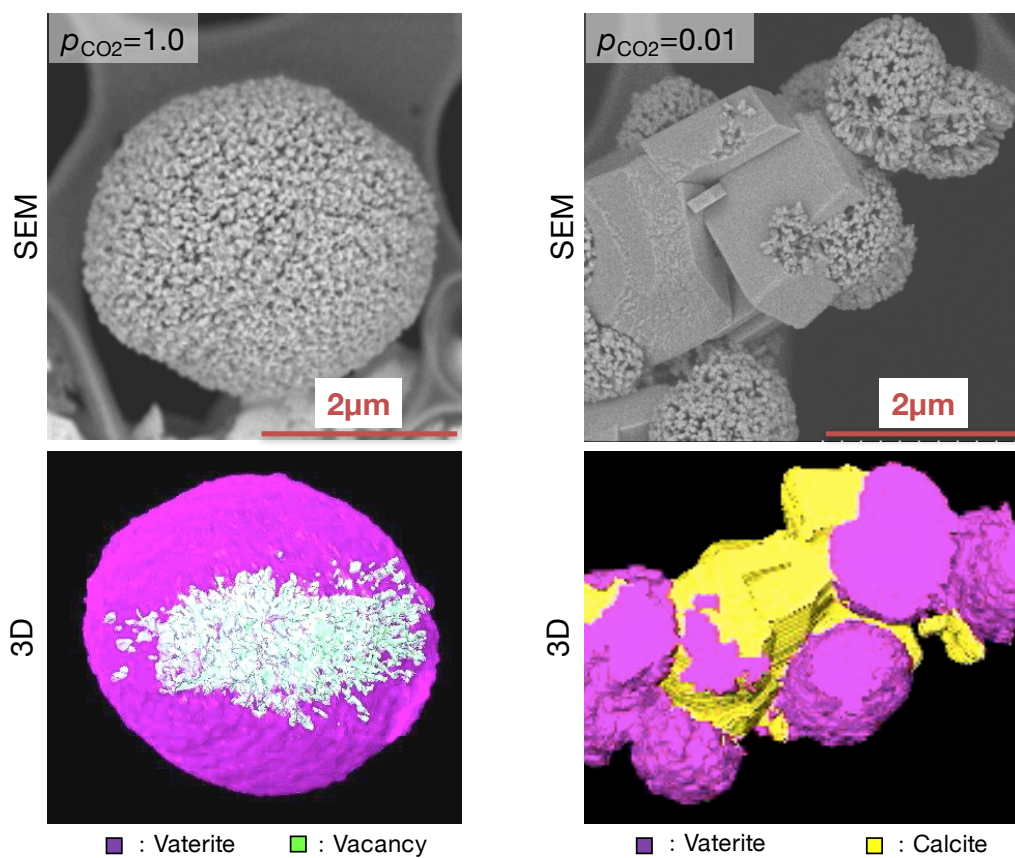


図4-16 導入  $p_{CO_2} = 1.0, 0.01$  の Vaterite, Calcite 表面組織と 3D-SEM 像

4-3-1. (実験I.) 導入する二酸化炭素分圧と炭酸カルシウム相

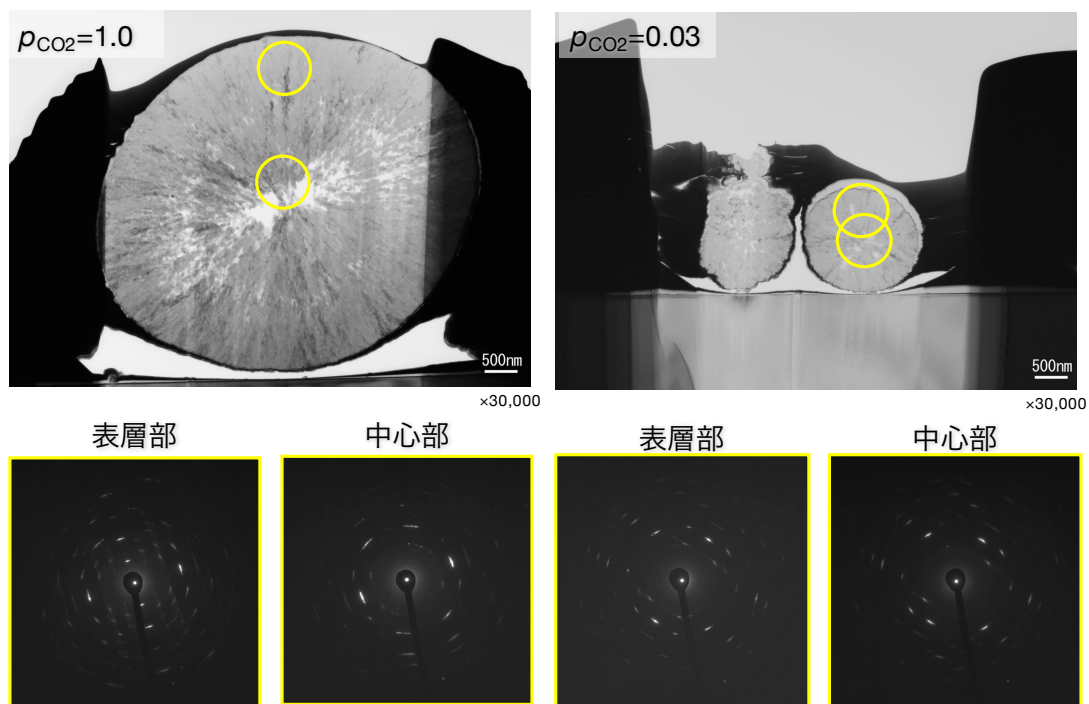


図4-17 導入  $p_{CO_2} = 1.0, 0.03$  の  $CaCO_3$  断面TEM像と制限視野電子線回折

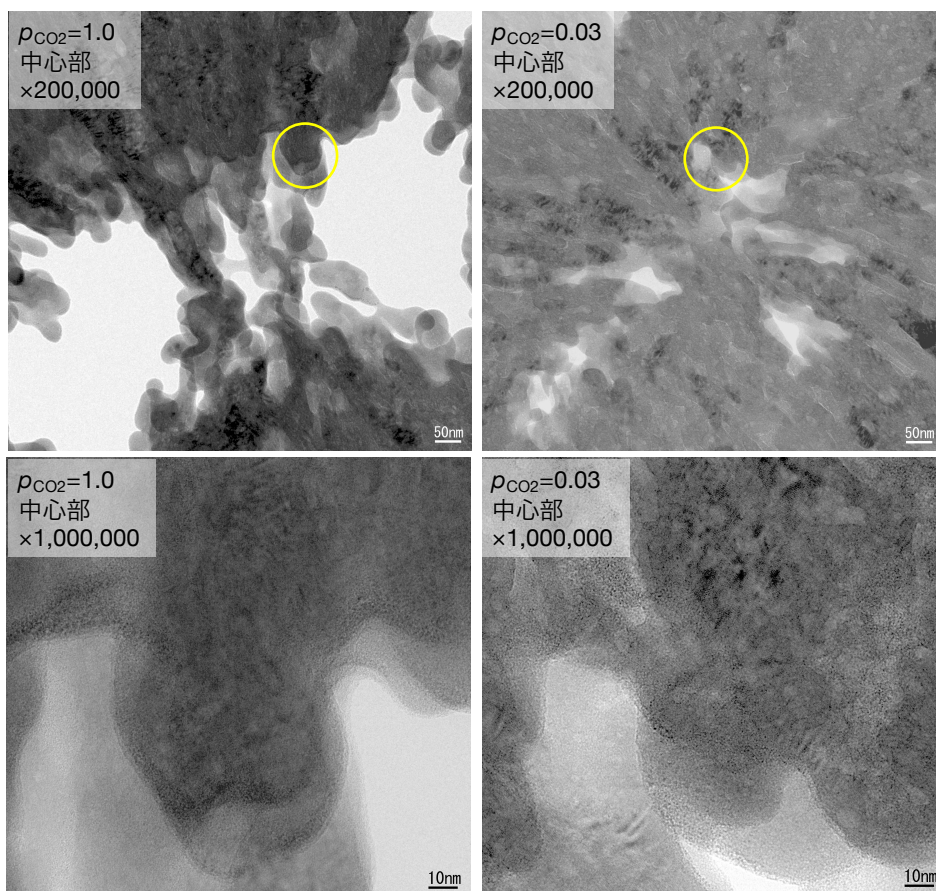


図4-18 導入  $p_{CO_2} = 1.0, 0.03$  の  $CaCO_3$  断面中心部におけるTEM像

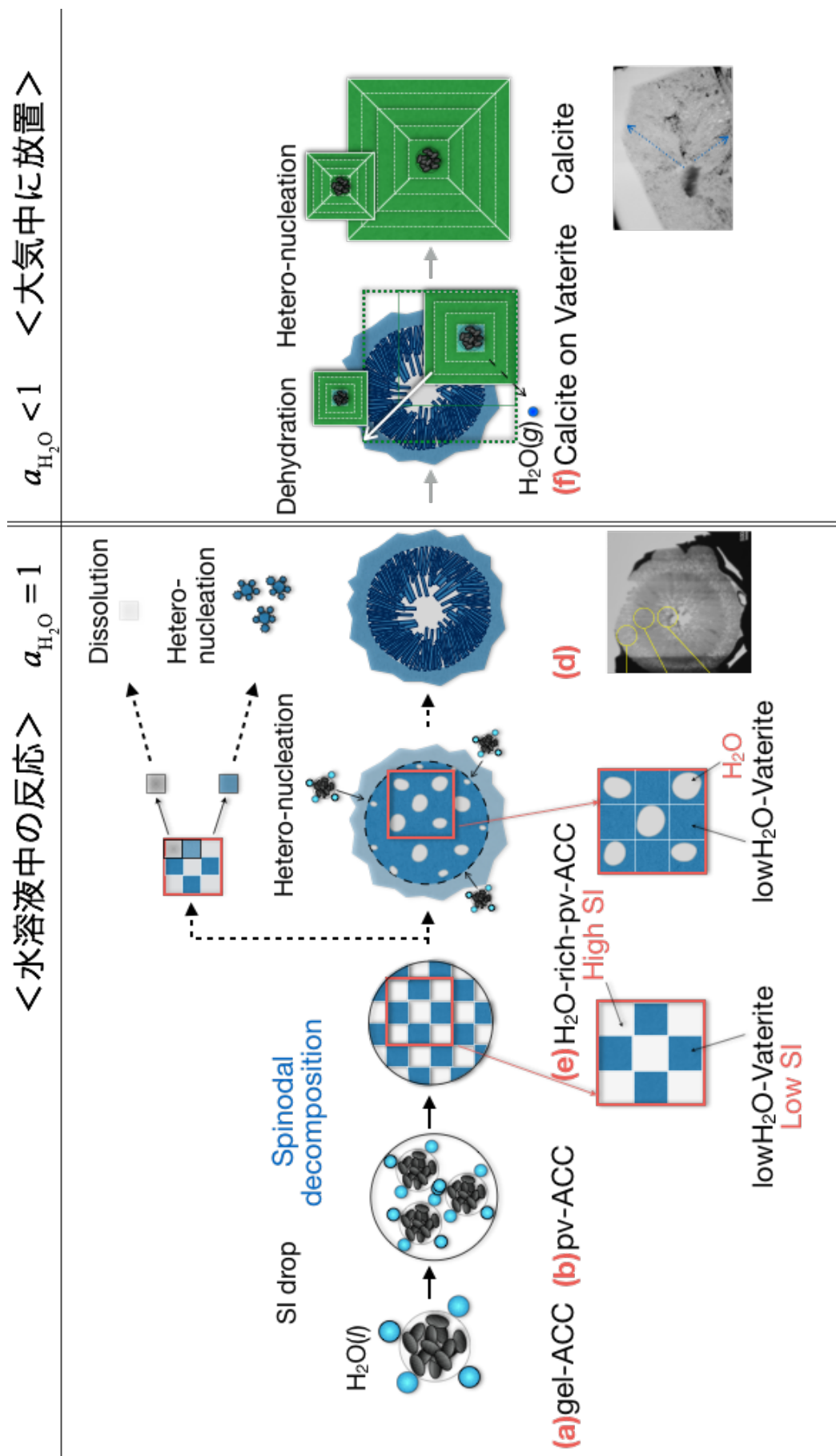


図4-19 ACC相, Vaterite相及びCalcite相の生成過程 (模式図)



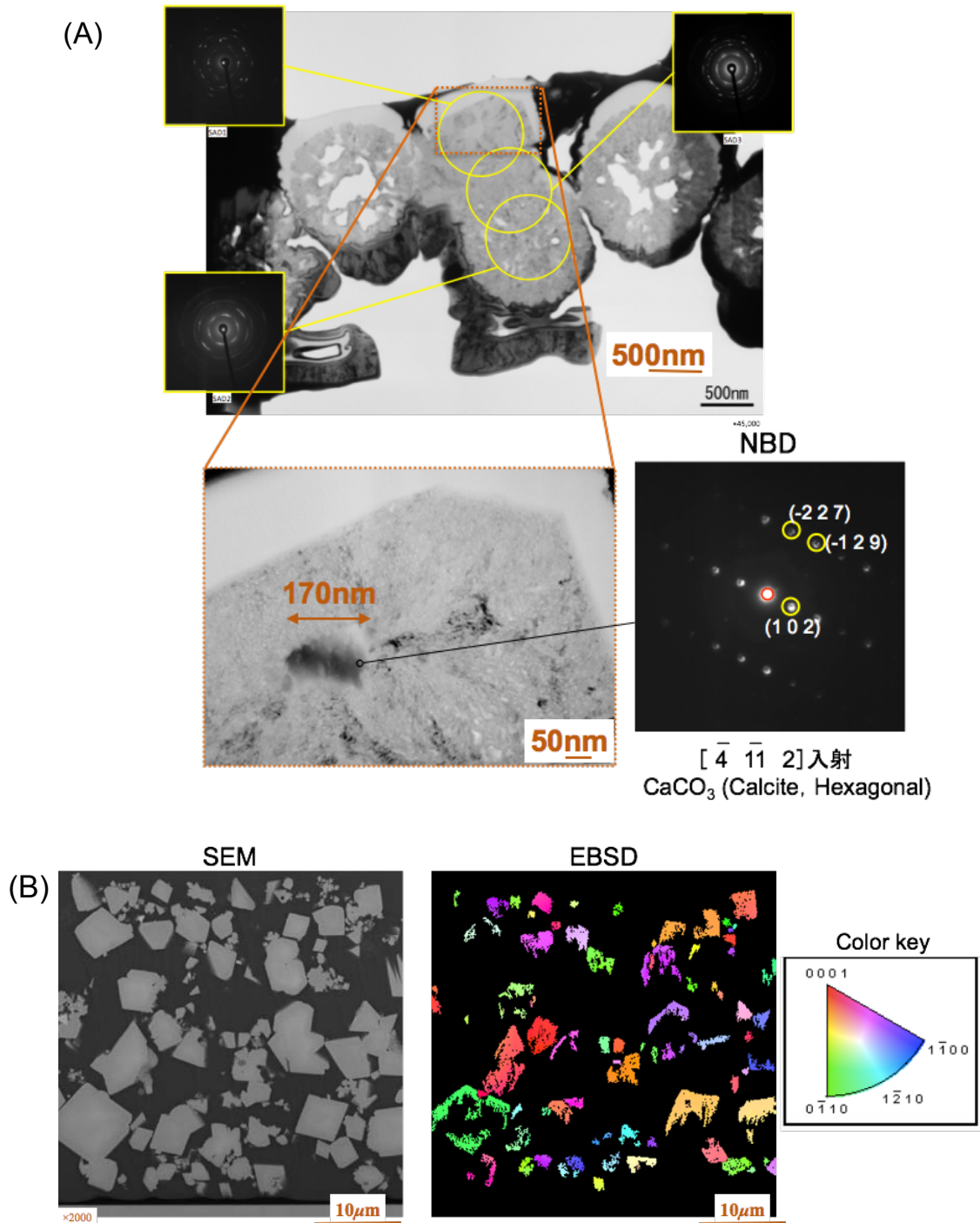


図4-20(A) 導入  $p_{\text{CO}_2} = 0.01$  のCaCO<sub>3</sub>断面TEM像と制限視野電子回折法, ナノ電子回折法によるデバイリングと回折点, (B) SEM観察と結晶方位解析

## 4-3-2. (実験II.) シーディングによるCalciteの生成促進

### 4-3-2-1. シード効果

シード無添加条件で0.80mol/lCaOを溶解した1.7mol/lアラニン飽和水溶液に40vol%CO<sub>2</sub>-60vol%Ar混合ガスを導入したときのpH, Ca<sup>2+</sup>イオン電極濃度, 水溶液中の全Ca濃度(以下, Ca<sub>tot</sub>と略す)と過飽和度の経時変化を図4-21に示す. また, 図中には得られたCaCO<sub>3</sub>表面組織とXRD分析結果及びFT-IRスペクトルも示した. 同じ濃度の飽和水溶液で0.16mol/lのシード添加した結果を図4-22に示す. 1.7mol/lアラニン飽和水溶液へ0.80mol/lのCaOを溶解し, 0.16mol/lシードを添加する各濃度条件を100%シード添加とする. 100%シード添加を基準として80, 50, 30, 10%へ希釈した条件における評価結果をAppendix IVの図A4-1~4に示す. 全ての条件で得られたCaCO<sub>3</sub>について, 粒度分布測定の結果を図4-23に示す.

pH10.0~8.0範囲ではCa<sup>2+</sup>濃度([Ca<sup>2+</sup>])も大きく減少し, 100%シード無添加条件で撮影した水溶液の様子からpH10.0になると水溶液が透明から薄く濁り始めることが確認される(図4-24). 更にCO<sub>2</sub>ガスを吹き込むと, pH, [Ca<sup>2+</sup>]は共にpH8.0付近で急激に低下した後, pH6.8近傍で一定になった. 100%シード無添加条件で撮影した水溶液の様子から, pH8.0になると水溶液が濃く白濁することが確認される(図4-24). これらのpH範囲で得られたCaCO<sub>3</sub>のXRDパターンより, シード添加/無添加に関係なくpH<8.0ではVaterite相のピークが確認され, シード無添加条件のpH10.0~8.0範囲ではCalcite相が確認されるが, 新たに析出したものと添加シードの識別はできない.

しかし, CaCO<sub>3</sub>の表面SEM観察結果より, 80%シード添加の1800秒, 50%シード添加の900, 1800秒及び30%シード添加の900秒の4サンプルでは, シード表面にVateriteを示す多数の粒径2-3 μmの球体とCalciteを示す粒径1 μm以下の直方体が確認される. 一定時間CO<sub>2</sub>ガスを吹き込んだ水溶液からCaCO<sub>3</sub>を濾過分離及び乾燥する際に, シード表面のVaterite相がCalcite相へ変化した可能性はあるものの, 他のサンプル

ルも同様の操作を行っているため、4サンプルのみが濾過処理によるものとは考えられない。シード添加条件における実験において8200秒後に採取されたサンプルの粒度分布(図4-23)は、シード量が少ないほど平均粒径6-7  $\mu\text{m}$ のピークは低下する。また、シード平均粒径に近い25  $\mu\text{m}$ のピークは、やや粒径が小さくなると共に上昇した。シード添加/無添加を比較すると、無添加では1  $\mu\text{m}$ 及び7  $\mu\text{m}$ 程度のVaterite粒子が不均一核生成しているがシード添加の場合にはシードの粒径は変化せず、無添加と同様に7  $\mu\text{m}$ 程度の粒子が生成している。この結果よりシード結晶による粒度分布改善の効果は認められなかった。

図4-21~22の100%シード添加/無添加を比較すると、pH10.0~8.0範囲の2700秒における両方のFT-IRスペクトルは、結晶相(Vaterite相、Calcite相)やアミノ酸とは異なるピーク形状を示しており、前駆体(s)や複数の水和ACC相が存在する可能性が高い。また、100%シード無添加条件のpH<8範囲となる3600秒後では、XRDパターンもIRスペクトルもVaterite構造を示した。この時の析出したCaCO<sub>3</sub>は上述の粒度分布をとると考えると、表面組織は2-3  $\mu\text{m}$ の微細な球状Vateriteが凝集した6-7  $\mu\text{m}$ 程度の球状多結晶粒子と推測される。

50~10%シード添加条件における[Ca<sup>2+</sup>]経時変化は、pH8.0付近で鋭いピーク(スパイク)を示す。前駆体や水和ACC相などの準安定相から準安定結晶相のVaterite相への相変化に伴うSIの低下と予想されるが、図A4-1~4に示す本実験では定かでない。[Ca<sup>2+</sup>]とC<sub>atot</sub>の低下する時間が実験毎に異なる理由は、C<sub>atot</sub>の分析完了までに時間差が生じたために、水溶液内で反応の進行がそれぞれ異なったためと考えられる。したがって、シード添加によるCalcite生成の効果は確認されず、シード無添加と同様に得られるCaCO<sub>3</sub>はVateriteであった。この理由をさらに詳細に調べるために、シード添加/無添加を含むCaCO<sub>3</sub>析出実験と同一条件の別バッチ実験を行い、pH,

4-3-2-1. シード効果

[Ca<sup>2+</sup>], Ca<sub>tot</sub>に加えて通気後に放出されたp<sub>CO<sub>2</sub></sub>も測定し, CaCO<sub>3</sub>/水溶液平衡時のSIを求めてCaCO<sub>3</sub>の相変化について検討した.

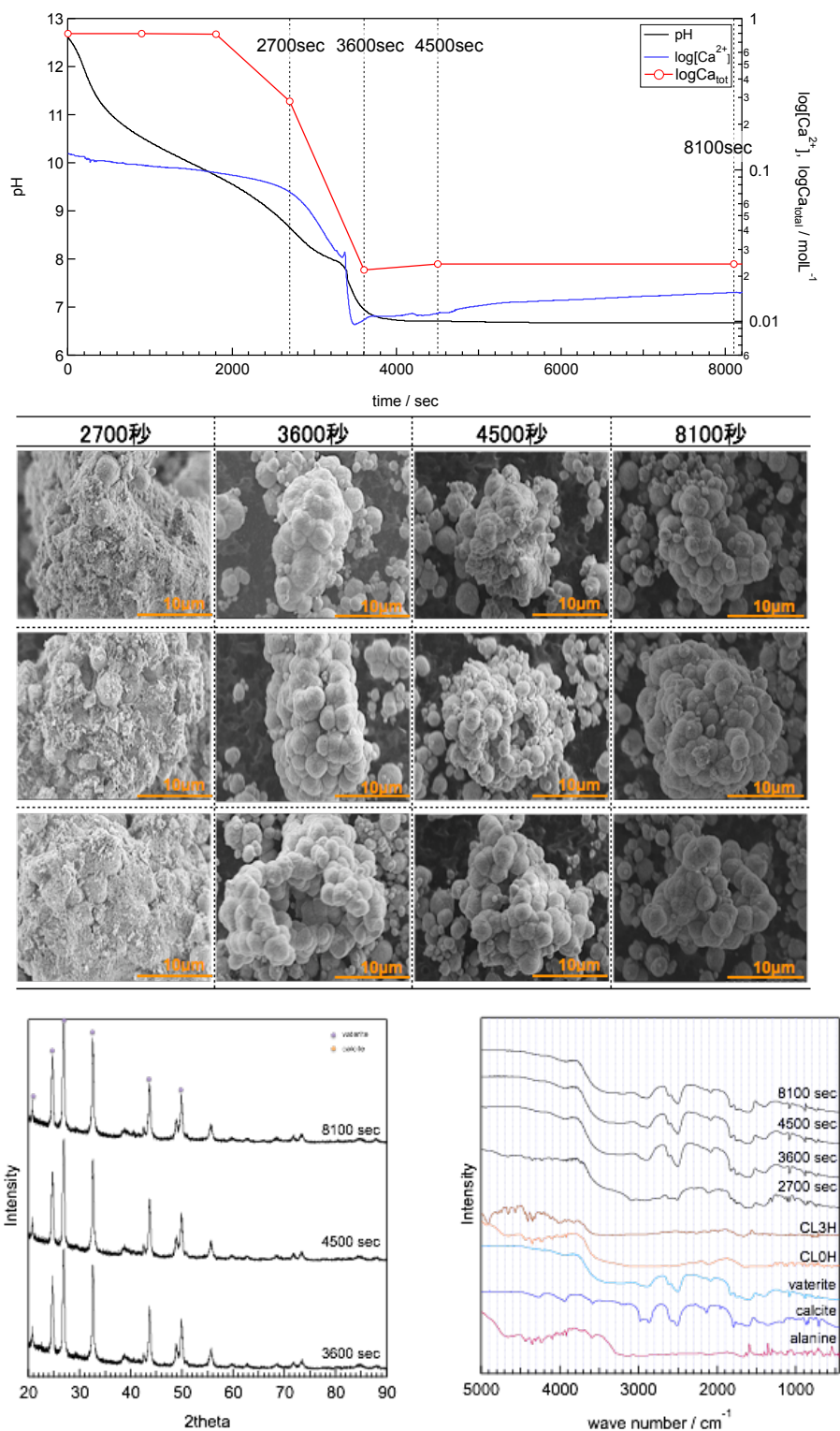


図4-21 100% シード無添加の析出物分析結果

4-3-2-1. シード効果

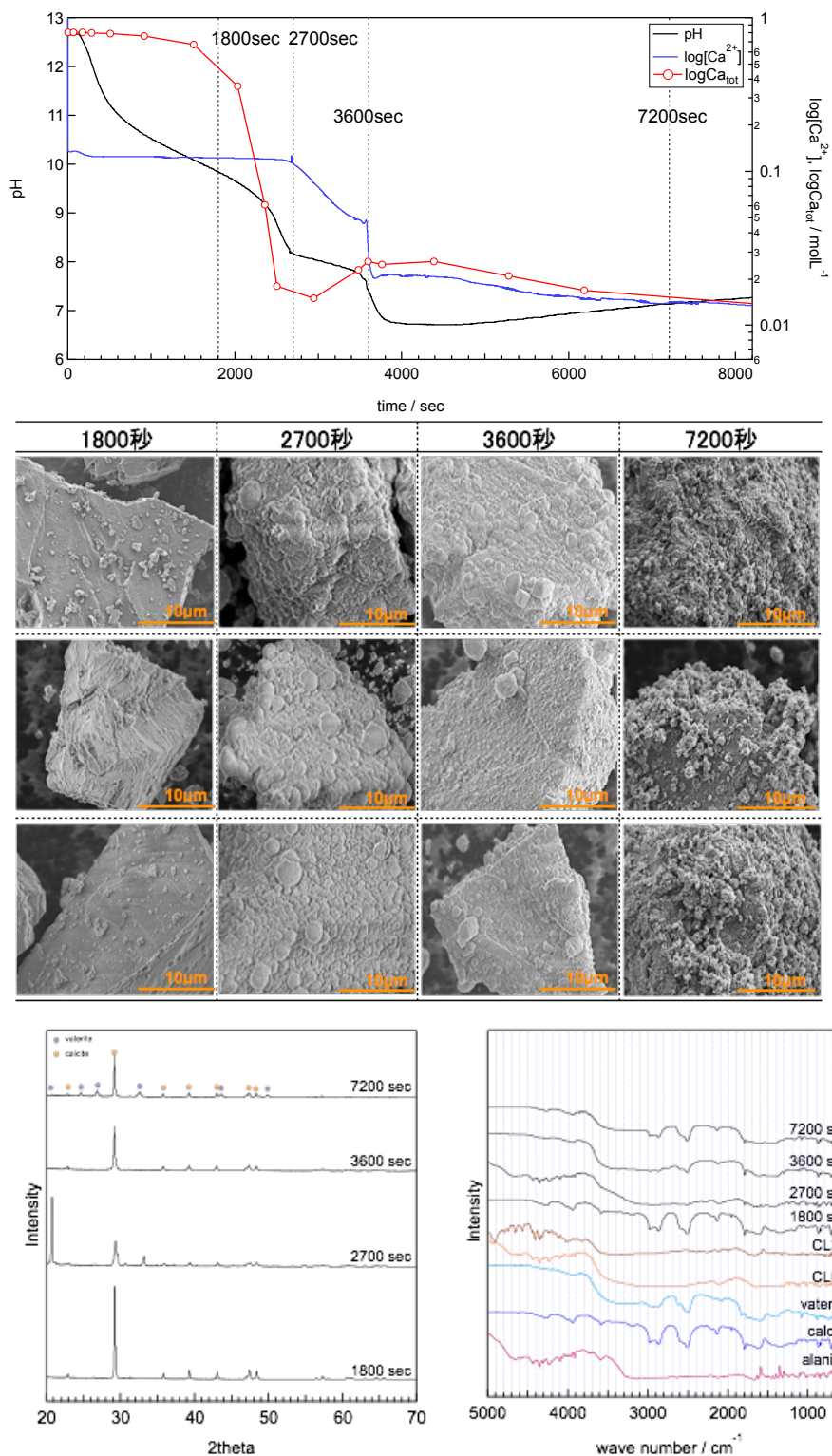


図4-22 100% シード添加の析出物分析結果

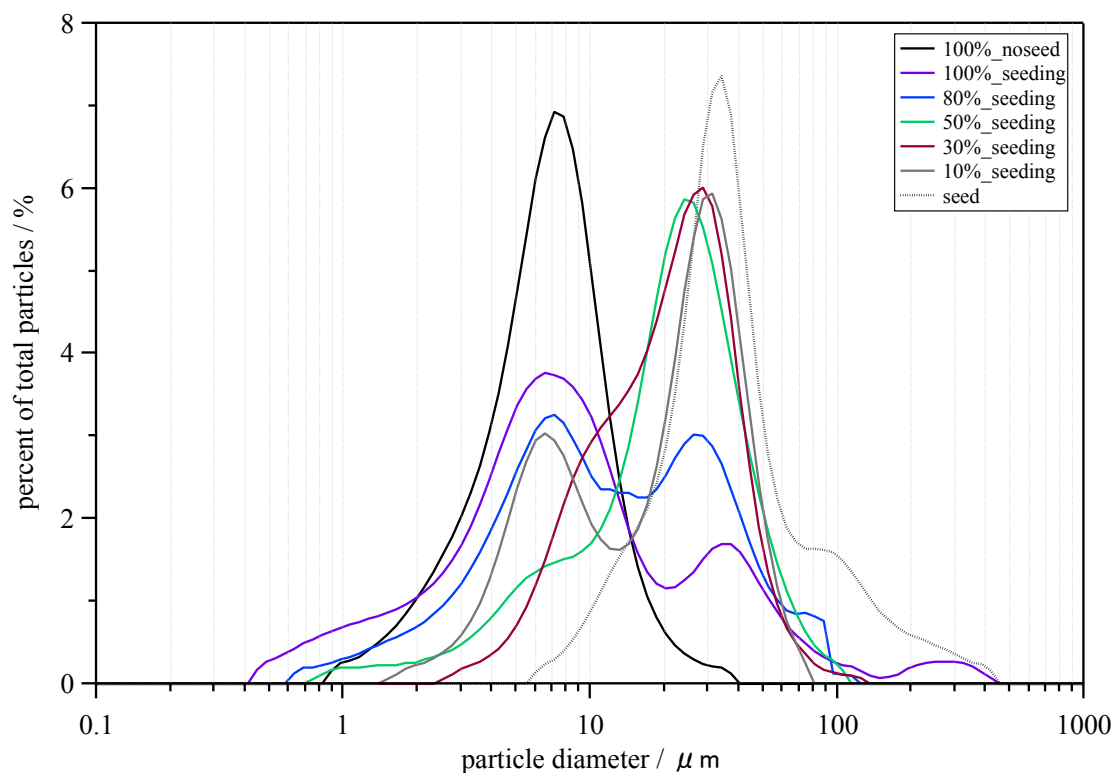


図4-23 各条件のCaCO<sub>3</sub>粒度分布

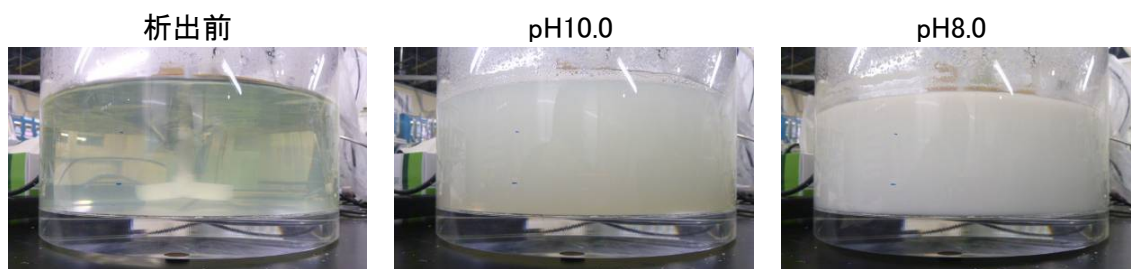


図4-24 100%シード無添加条件における水溶液の様子

## 4-3-2-2. 化学種計算と理論滴定曲線の計算

## A. 計算方法

Ca<sup>2+</sup>を含むアラニン水溶液にCO<sub>2</sub>(g)を通気しCalcite相のCaCO<sub>3</sub>が析出するときに、化学種の平衡濃度を計算する。なお、アラニンの酸解離定数はSillenの報告値<sup>31)</sup>、水への炭酸ガス溶解とイオン化反応及びCa<sup>2+</sup>(aq)/CaOH<sup>+</sup>(aq)の酸解離反応の平衡定数は2章と同様にHSC Chemistry<sup>32)</sup>の熱力学データを用い、CaL<sub>2</sub>(aq)、CaHL<sup>2+</sup>(aq)の錯形成定数は2章において見積もった値(logK<sub>CaL<sub>2</sub></sub>=1.17, logK<sub>CaHL</sub>=9.52)を採用した。Ca<sup>2+</sup>(aq)とCaCO<sub>3</sub>(s)が平衡する反応式は(4-9)式となり、平衡定数は(4-10)式で表される。



$$K_{\text{CaCO}_3} = a_{\text{CaCO}_3}^{\text{s}} (=1) / [\text{Ca}^{2+}(\text{aq})][\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = 10^{-8.48} \quad (4-10)$$

ヘンリーの法則に従い、一定のCO<sub>2</sub>分圧( $p_{\text{CO}_2}$ )で溶解した炭酸はCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>への2段階解離を示すため、(4-11)～(4-16)式の反応式と平衡定数で表される。ここで、水溶液への炭酸ガスの溶解反応((4-11)式)の平衡定数を $K_{\text{H}}$ 、溶解した炭酸(H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)について第一段階の酸解離定数を $K_{a1}^{\text{H}_2\text{CO}_3}$ 、及びHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>について第二段階の酸解離定数を $K_{a2}^{\text{HCO}_3}$ とする。



$$K_{\text{H}} = [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] / P_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} (=1) = 10^{-1.46} \quad (4-12)$$



$$K_{a1}^{\text{H}_2\text{CO}_3} = [\text{HCO}_3^-(\text{aq})][\text{H}^+(\text{aq})] / [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] = 10^{-6.40} \quad (4-14)$$

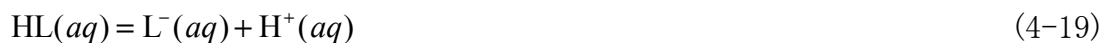


$$K_{a2}^{\text{HCO}_3} = [\text{CO}_3^{2-}(aq)][\text{H}^+(aq)] / [\text{HCO}_3^-(aq)] = 10^{-10.3} \quad (4-16)$$

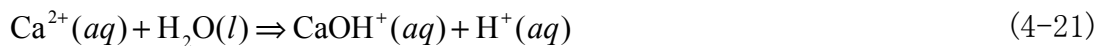
アラニン,  $\text{Ca}^{2+}(aq)$ の酸解離反応式及び平衡定数は, (4-17)～(4-22)式のように示される. アラニンの第一, 二段階の酸解離定数を  $K_{a1}^{\text{H}_2\text{L}}$ ,  $K_{a2}^{\text{HL}}$ ,  $\text{Ca}^{2+}/\text{CaOH}^+$ の酸解離定数を  $K_a^{\text{Ca}}$ とする.



$$K_{a1}^{\text{H}_2\text{L}} = [\text{HL}(aq)][\text{H}^+(aq)] / [\text{H}_2\text{L}^+(aq)] = 10^{-2.3} \quad (4-18)$$



$$K_{a2}^{\text{HL}} = [\text{L}^-(aq)][\text{H}^+(aq)] / [\text{HL}(aq)] = 10^{-9.8} \quad (4-20)$$

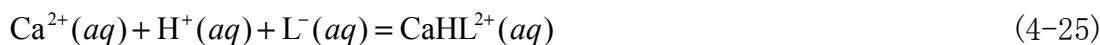


$$K_a^{\text{Ca}} = [\text{CaOH}^+(aq)][\text{H}^+(aq)] / [\text{Ca}^{2+}(aq)] = 10^{-12.8} \quad (4-22)$$

また,  $\text{CaL}_2(aq)$ ,  $\text{CaHL}^{2+}(aq)$ の錯形成反応と平衡定数 ( $K_{\text{CaL}_2}$ ,  $K_{\text{CaHL}}$ ) は, (4-23)～(4-26)式で与えられる.



$$K_{\text{CaL}_2} = [\text{CaL}_2(aq)] / [\text{Ca}^{2+}(aq)][\text{L}^-(aq)]^2 = 10^{1.17} \quad (4-24)$$



$$K_{\text{CaHL}} = [\text{CaHL}^{2+}(aq)] / [\text{Ca}^{2+}(aq)][\text{H}^+(aq)][\text{L}^-(aq)] = 10^{9.52} \quad (4-26)$$



ここでは、アラニン飽和溶液(1.70mol/l)と0.85mol/lの $\text{Ca}^{2+}$ が化学量論的に反応した溶液へ $x$  mol/lの炭酸ガスを通気した場合を考える。 $\text{CaCO}_3(s)$ は析出反応によって排出されるため、生成した $\text{CaCO}_3(s)$ を $n_{\text{CaCO}_3}$ として、溶液中のアラニン全濃度( $C_{\text{HL}}$ )、 $\text{Ca}^{2+}$ の全濃度( $C_{\text{Ca}}$ )、 $\text{CO}_2$ の全濃度( $C_{\text{CO}_2}$ )に関する物質収支式は(4-27)～(4-29)式で表すことができる。

$$C_{\text{HL}} = [\text{HL}^{\circ}] + [\text{L}^-] + [\text{H}_2\text{L}^+] + 2[\text{CaL}_2] + [\text{CaHL}^{2+}] = 1.70 \quad (4-27)$$

$$C_{\text{Ca}} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{CaL}_2] + [\text{CaHL}^{2+}] = 0.85 - n_{\text{CaCO}_3} \quad (4-28)$$

$$C_{\text{CO}_2} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = x - n_{\text{CaCO}_3} \quad (4-29)$$

電気的中性条件式は(4-30)式により表される。

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{CaHL}^{2+}] + [\text{H}_2\text{L}^+] + [\text{CaOH}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{L}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (4-30)$$

所定の $x$  mol/l(M)のときに、 $\text{CaCO}_3(s)$ が析出する水溶液中で平衡する化学種濃度、pH及び液相と平衡する $p_{\text{CO}_2}$ は、(4-25)～(4-28)式を解くことにより求まる(結果を図4-25に示す)。

## B. 計算結果と実験結果の比較

前節の計算で求められる化学種濃度と $\text{Ca}^{2+}$ -アラニン飽和溶液を炭酸により滴定したpH変化(理論滴定曲線)を図4-25～26に示す。2章で示したようにpH>10では0.12M $\text{CaCO}_3(s)$ 析出を考慮し、 $C_{\text{Ca}}=0.73\text{mol/l}$ 一定として計算している。

計算された図4-25より、炭酸添加前には $\text{Ca}^{2+}$ -アラニン飽和水溶液は $\text{Ca(OH)}_2(s)$ は未飽和であり、pH11.4を示す。炭酸を添加すると、 $\text{Ca}^{2+}$ の支配的なイオン種は、

pH11.4～9.0の範囲では $\text{CaL}_2(\text{aq})$ , pH<9の範囲では $\text{Ca}^{2+}$ イオンとなると予想される. また, 理論滴定曲線において $\text{CO}_2$ 全添加量が0.85Mのとき, 半量点は $\text{CO}_2$ 全添加量が0.43MのときでpH9.4になると考えられる. 半量点付近で水溶液の炭酸に対する緩衝作用が強くなり, pH>9が炭酸ガスを多量に吸収できる範囲と考えられる. さらに $\text{CO}_2$ を吸収させていくと, 中和点付近では大きなpH降下とともに $\text{CaCO}_3(\text{s})$ が析出する. このように計算によって予想されたpHの変化は, 平衡状態を仮定した場合に相当する. 実際の析出プロセスでは過飽和状態( $\text{SI}>0$ )の水溶液から準安定相であるACC相やVaterite相が析出する. したがって, 固/液平衡を仮定した理論滴定曲線と実際に実験で得られる滴定曲線の差異は, SI降下中の水溶液(または結晶水)/ $\text{CaCO}_3$ 固体界面における速度論的效果を表すものと考えられる\*.

シード添加/無添加や希釈率に関係なく, 時間の経過とともにpHはpH10.0から8.0まで低下するが, その変化は複雑な形状を示す. このような形状は, 横軸に炭酸添加濃度と縦軸にpHで表した理論平衡滴定曲線(図4-26)には現れない. この理由は, pH10.0から8.0は次節で述べる領域[A]～[C]に相当しており, 準安定なACC/水溶液の反応が関与していると予想される.

---

\* 一般に希薄な水溶液内の結晶成長の初期段階は, 水溶液内における溶質の拡散や析出した $\text{CaCO}_3$ 固体内における溶質の拡散に比べて, 固/液界面反応律速と考えられている.

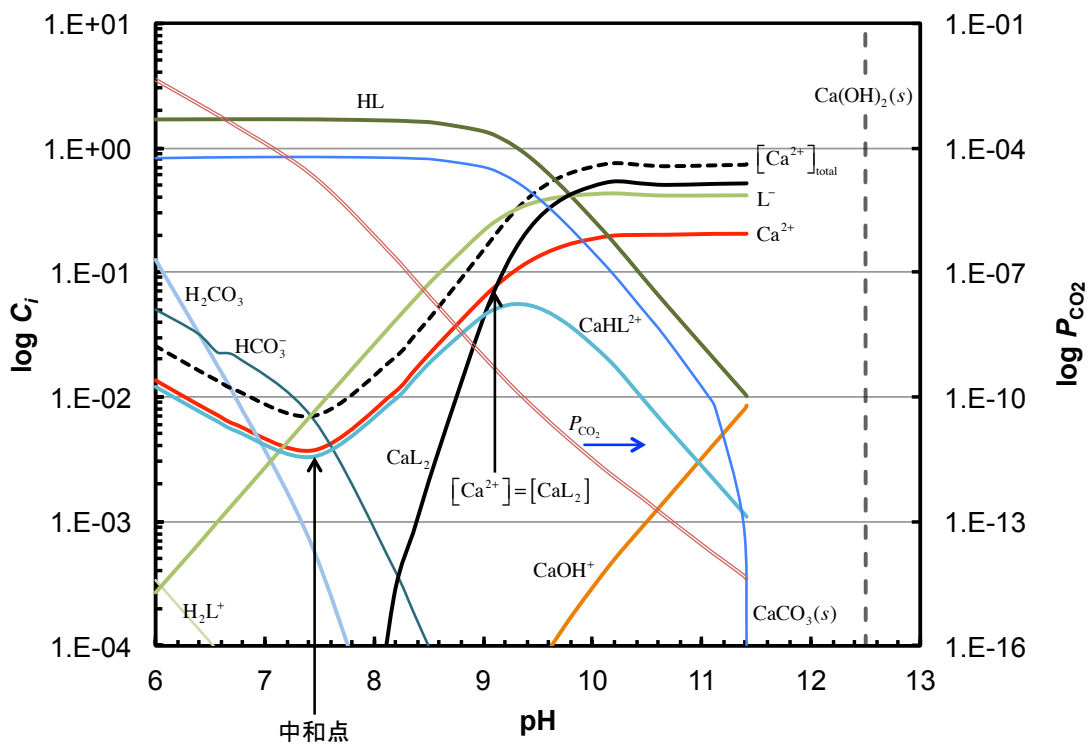


図4-25  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-CO}_2\text{-HL-H}_2\text{O}$ 系の平衡化学種濃度

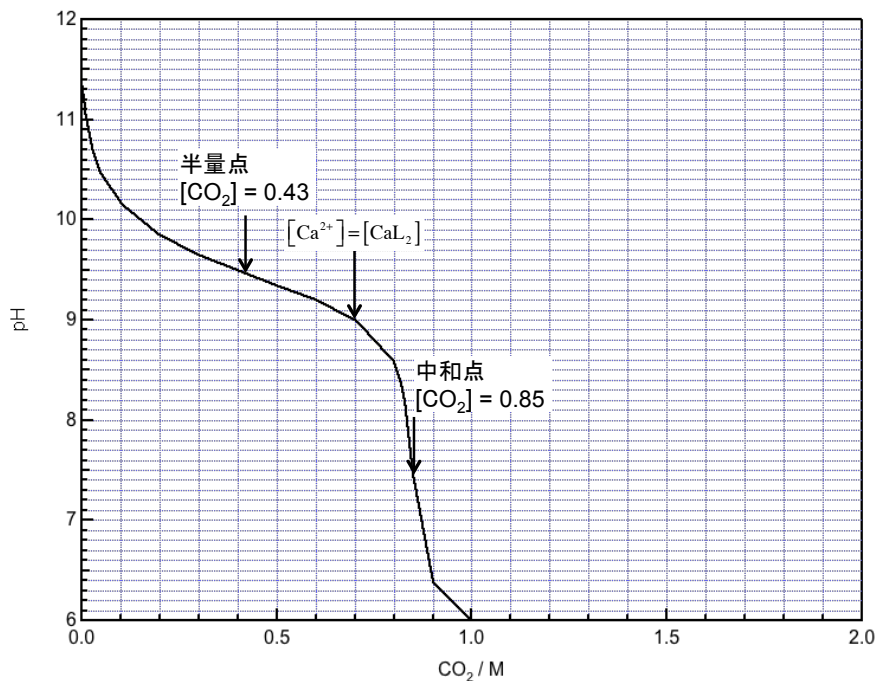
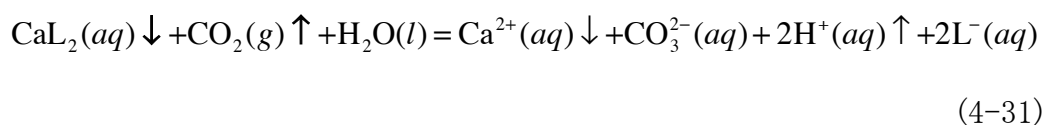


図4-26 理論中和滴定曲線

## 4-3-2-3. 水溶液内の炭酸カルシウム析出反応

図4-27～28及びAppendix IVの図A4-5～8にシード添加/無添加条件のpH,  $[Ca^{2+}]$ ,  $C_{atot}$ 及び  $p_{CO_2}$  の経時変化, 図4-29に各条件を比較したグラフを示す. 4-3-2-1節と同様に, 全ての条件でpH10.0～8.0範囲のpH曲線は2段階の変化を示している. また低シード添加条件では, 2段目のpH低下前にスパイクが観察され, その程度はシード添加量の低下とともに大きくなる. pH=8近傍で $[Ca^{2+}]$ と $C_{atot}$ の低下する時間が異なる理由は,  $C_{atot}$ を分析するまでの時間差が影響すると予想されたため, 水溶液内の反応を正確に表す計測値としてpH,  $[Ca^{2+}]$ , 放出された  $p_{CO_2}$  に注目する. これらの経時変化について, シード無添加条件のpH変化を時間経過と共に[A]～[D]領域に大別して整理する.

領域[A]  $CO_2$ ガスの吹き込みを開始すると, 100%シード添加/無添加を除く条件において, pH>9.0では $\log p_{CO_2} < -2$ の一定値を示すことより, 吹き込まれた $CO_2$ ガスのほとんどを吸収している([A]). なお, この範囲における $\log[Ca^{2+}]$ は, 僅かだが徐々に低下し始める. このときの水溶液は, 図4-24中のpH10.0に示すように薄く濁る. ここで, 100%シード添加/無添加を比べると,  $CO_2$ ガスを吹き込む前の水溶液はpH>10であるために過飽和となり,  $CaCO_3$ が析出していると考えられる(2章参照). さらに $CO_2$ ガスを導入すると, pH=12.4から10付近まで低下するまで,  $\log[Ca^{2+}]$ はほとんど変わらずに,  $\log p_{CO_2}$  は一定値から僅かに増加後, 減少する. この理由は, 図4-25で検討したpH=10付近の化学種濃度, 及び以下の(4-31)式を用いて説明することができる.



pH=10付近では、反応式に示す化学種の中で濃度が減少するものは  $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  と  $\text{CaL}_2(\text{aq})$  である(↓で表す)一方、濃度が増加するものは  $\text{H}^+(\text{aq})$  と  $\text{CO}_2(\text{g})$  である(↑で表す)。その他の化学種濃度は、ほとんど一定もしくは無視できるほど低い。ここで、**図4-25**より  $[\text{Ca}^{2+}]$  よりも  $[\text{CaL}_2]$  の減少量、 $[\text{H}^+]$  よりも  $p_{\text{CO}_2}$  の増加量は圧倒的に大きいので、水溶液へ  $\text{CO}_2$  ガスを通気すると、 $[\text{CaL}_2]$  は低下し  $p_{\text{CO}_2}$  は上昇すると考えられる。 $\log p_{\text{CO}_2}$  が弱いスパイクを示す点はSIが何らかの理由(後述)により臨界点に達して、 $\text{CaCO}_3$  の析出が始まることによるものと予想される。

領域[B]  $\text{CO}_2$  ガスを吹き込み  $9.0 > \text{pH} > 8.7$  になると、 $\text{CO}_2$  ガスの吸収量が次第に低下しはじめるため、 $\log p_{\text{CO}_2} = -2 \rightarrow -0.5$  まで徐々に漸近する。また、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$  は大きく低下し始める。このとき、以下の(4-32)式より  $\text{CaCO}_3$  析出に伴い  $[\text{Ca}^{2+}]$  は減少し、次第に一定値へ漸近する。また、 $[\text{Ca}^{2+}]$  の低下と共に pH と  $p_{\text{CO}_2}$  は上昇するが、**図4-25**より pH に比べて  $p_{\text{CO}_2}$  の方が大きく増加すると考えられる。



領域[C] さらに、 $8.7 > \text{pH} > 8.2$  になると、 $\log p_{\text{CO}_2}$  は一定または僅かに低下した後に pH=8.4 付近で突然スパイクが出現する。 $\log[\text{Ca}^{2+}]$  は単位時間当たりの低下率が限りなくゼロに近づいた後、スパイクが現れる。50%以下の希釈条件では pH、 $\log p_{\text{CO}_2}$ 、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$  の3種類の化学種に、その他の条件では  $\log p_{\text{CO}_2}$ 、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$  の2種類の化学種にスパイクが現れた。 $\log p_{\text{CO}_2}$ 、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$  の両方に現れるスパイクの大きさを各条件で比べると、希釈率の高い条件の方が大きくなる傾向を示した。また、3つの化学種のスパイクが出現する順番は**図A4-5~8**より、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$ 、pH、 $\log p_{\text{CO}_2}$  の順である。特に、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$  スパイクは大小の2種類が存在し、大きなものが最初に現れて消滅直後に小さなものは

現れた。その後、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$ の小さなスパイクとpHスパイクは同時に出現している。希釈率が高い条件では、最後に出現する $\log p_{\text{CO}_2}$ スパイクは時間に対してブロードな形状を示した。

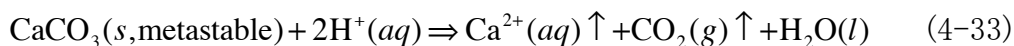
ここで、pH、 $\log p_{\text{CO}_2}$ 、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$ に共通して現れたスパイクは、以下に示す $\text{CaCO}_3$ の溶解・再析出反応によるものと考えられる。すなわち、 $[\text{H}^+]$ 、 $p_{\text{CO}_2}$ 及び $[\text{Ca}^{2+}]$ が(4-33)～(4-34)式の化学量論比に従って変化した結果と推測される。

準安定な $\text{CaCO}_3$ 相が、この領域のpH低下量( $[\text{H}^+] \doteq 10^{-0.5}$ )に相当して反応すると仮定すると、 $[\text{H}^+]$ の半分に相当する $[\text{Ca}^{2+}] \doteq 10^{-0.25}$ の $\text{Ca}^{2+}$ イオンが水溶液へ溶出する((4-33)式)。

しかし、水溶液には $\text{CO}_2(\text{g})$ が溶解することで、多量の $\text{HCO}_3^-$ が存在し、僅かに増加した $\text{Ca}^{2+}$ と反応した結果、安定相である $\text{CaCO}_3$ として再析出する((4-34)式)。

このように、準安定相である $\text{CaCO}_3$ の溶解と安定相である $\text{CaCO}_3$ の再析出が短時間で進行した結果、pHの経時変化には上昇と下降による鋭いスパイクが出現したと予想される。なお、溶解反応について、**図4-19**に示したように、準安定相である $\text{CaCO}_3$ の大きな粒内で安定相への相変化、または微細粒や大きな粒から剥離した断片的なものが水溶液へ溶出する2種類の反応経路が存在すると推測される。スパイク前後の試料(⑦, ⑧)のSEM観察結果(後述の**図4-30**)より、⑦では大きな粒が観察される一方、⑧では多数の微細粒が確認される。また、4-3-1節で述べたように、Vaterite粒内部においても相変化が進行したことが予想される。したがって、粒内/外において、相変化および溶解・再析出反応が考えられる。

3種類のスパイクが現れるまでのタイムラグは、測定機器のサンプリング間隔の違いや測定に用いたセンサーの応答性が異なる等の要因で発生したものと考えられる。



領域[D] pH<8.2範囲では $\log p_{\text{CO}_2}$ スパイク出現後、pHと $\log[\text{Ca}^{2+}]$ は急激に低下し、その後一定値へ漸近する一方、 $\log p_{\text{CO}_2}$ は約200~300秒後に導入 $p_{\text{CO}_2}$ と等しくなる。すなわち、 $\text{CO}_2$ ガス吸収は停止する。このとき水溶液内では、領域[C]で生成した安定相の $\text{CaCO}_3$ を核とする不均一核生成が急速に進行するために、水溶液の過飽和状態が解消する。その結果、pHと $\log[\text{Ca}^{2+}]$ が急激に低下した時の水溶液は、**図4-24**中のpH8.0の写真のように水溶液は濃く白濁する。

次に100%シード無添加条件で、10箇所pHで採取した $\text{CaCO}_3$ サンプル(①~⑩と標記)について表面SEM観察(**図4-30**)、顕微ラマン分光スペクトル(**図4-31**)、XRDパターン(**図4-32(a)**)と結晶相のメインピークの半値幅を示す(**図4-32(b)**)。**図4-24**よりpH10.0付近の水溶液は薄く濁っているため、サンプル採取が困難と予想されたが、①~②はゲル状のサンプルが得られた。①~②サンプルについて、XRDパターンがRedha<sup>24)</sup>の報告と同様にブロードとなり、ラマンスペクトルが結晶相とは異なるためACC相またはその前駆体の生成が予想される。ただし、ACC相の前駆体は、未だに構造が不明であるためXRDパターンのみでは同定できない。

全てのXRD分析結果にはCalciteとVateriteの回折線の現れる角度にブロードのピークが表れており、2つの結晶相の半値幅は③、④サンプルが最も大きい。pHの低下によってVateriteの半値幅は②~⑤サンプルでは徐々に大きくなり、⑤~⑦サンプルで

は急激に小さくなった後、⑦～⑩サンプルでは一定値を示した。なお、結晶性の低下が②～⑤サンプルの半値幅に現れたものと仮定した補助線を図4-32 (b)に示すと、Vateriteの③サンプルは大きく外れるため参考値(括弧で示す)とする。

Calciteの半値幅は④サンプルが最大値を示すが、⑤サンプルのpHまで低下するとCalciteは消滅する。熱力学的に安定であるCalciteがpH>9.0の水溶液中では析出し、7<pH<9では溶解するとは考えにくい。また、①～⑤のラマンスペクトルにはVateriteの吸収ピーク(ピーク位置: 1091, 1079cm<sup>-1</sup>)は出現したが、Gebauer<sup>9)</sup>によって報告(表4-1)されたCalciteのピーク(ピーク位置: 1083cm<sup>-1</sup>)は現れていない。したがって、①～④サンプルのCalciteは水溶液中で生成したものではなく、XRD分析中にVaterite水和相の脱水によって生成したものと予想される。水溶液中で析出物と考えられるVaterite水和相のXRD分析結果とラマンスペクトルに注目する。

①～⑩サンプルのラマンスペクトルでは④のpHでVateriteが出現後、⑤～⑩の全てで確認された。特に、⑤～⑦サンプルではVateriteピーク位置が高波数側へシフトしたことが確認され、これはVateriteが水和物(Vaterite水和相)になり、次第に低密度化した結果と解釈できる。さらにpHが⑧～⑩まで低下すると、⑦のVateriteピーク位置は④サンプルのピーク位置へ戻ることが確認されており、半値幅の結果を考慮するとVaterite水和相への結晶化が進んだ結果と推測される。なお、CalciteやVateriteと類似構造と予想されたpc-, pv-ACC相は、表4-1に示す吸収位置にそれらのピークを確認できなかった。

図4-30の表面組織には、②サンプルでは1 μmの微細粒が観察され、⑥サンプルでは微細粒が集まり表面に凹凸のある直径3 μm程度の球体を確認できる。また、⑦サンプルでは更に球体が直径10 μm程度まで粗大化し、スパイク後の⑧サンプルでは1 μmの微細粒になったことが確認できる。⑨～⑩サンプルでは、微細粒の凝集によって粗大化した直径2-3 μmの球体を確認された。



図4-19に示した組織形成プロセスより、スパイクが出現した前後に相当する⑦、⑧サンプルの組織変化は以下のように考えられる。⑦はpv-ACCから水和によって粗大化したH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCと微細なlowH<sub>2</sub>O-Vateriteが混在した組織と考えられ、スパイク後の⑧はそれらのうち不安定なH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCが溶解し、溶解しないlowH<sub>2</sub>O-Vateriteと新たに再析出したlowH<sub>2</sub>O-Vateriteであると考えられる。このとき、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCの溶解、及びlowH<sub>2</sub>O-Vateriteの析出反応(前述に示した領域[C]の反応)は、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC粗大粒内および粒外の水溶液においてH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCの水和水を放出しながら進行すると予想される。

なお、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCの溶解、及びlowH<sub>2</sub>O-Vateriteの析出反応は、水溶液/CaCO<sub>3</sub>(s)の非平衡状態で進行すると考える。これら2箇所の溶解、及び析出反応の結果、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC粒内では生成したlowH<sub>2</sub>O-Vateriteと水和水の痕跡が示され、水溶液中で新たに生成したlowH<sub>2</sub>O-Vateriteは不均一核生成・成長すると考えられる。水溶液へのlowH<sub>2</sub>O-Vateriteの析出によって、SIが急激に下降するとともに水溶液は濃く白濁(図4-24)したと考えられる。したがって、スパイクは不安定なH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCの溶解によるpH上昇とlowH<sub>2</sub>O-Vateriteの析出反応によるpH下降を示したものと推定される。

以上について、pHの[A]～[D]領域別にpH、 $\log p_{\text{CO}_2}$ 、 $\log[\text{Ca}^{2+}]$ の実験値が変化する方向、水溶液の様子及び予想されるCaCO<sub>3</sub>を表4-2に整理する。[A]領域でgel-ACC\*を予想する理由は、[B]領域のpv-ACCよりも高SIを有する相で、その構造は結晶性の低いゲル状ACCと考えられるためである。なお、[B]領域のpv-ACCと[C]領域のH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCとlowH<sub>2</sub>O-Vaterite境界(表4-2の青点線)は明瞭ではないと予想される。

\* 本研究では、ACCは全て固体と考えており、gel-ACCはpv-ACCよりも高SIのACC(s)を仮想している。

構造解析結果のみでは、複数のACC相を同定することはできなかつたため、  
 $\text{CaCO}_3$ の準安定状態を表すことが可能であるSIを用い、 $\text{CaCO}_3$ 及びその前駆体相の  
 安定性について議論を行うことにする。

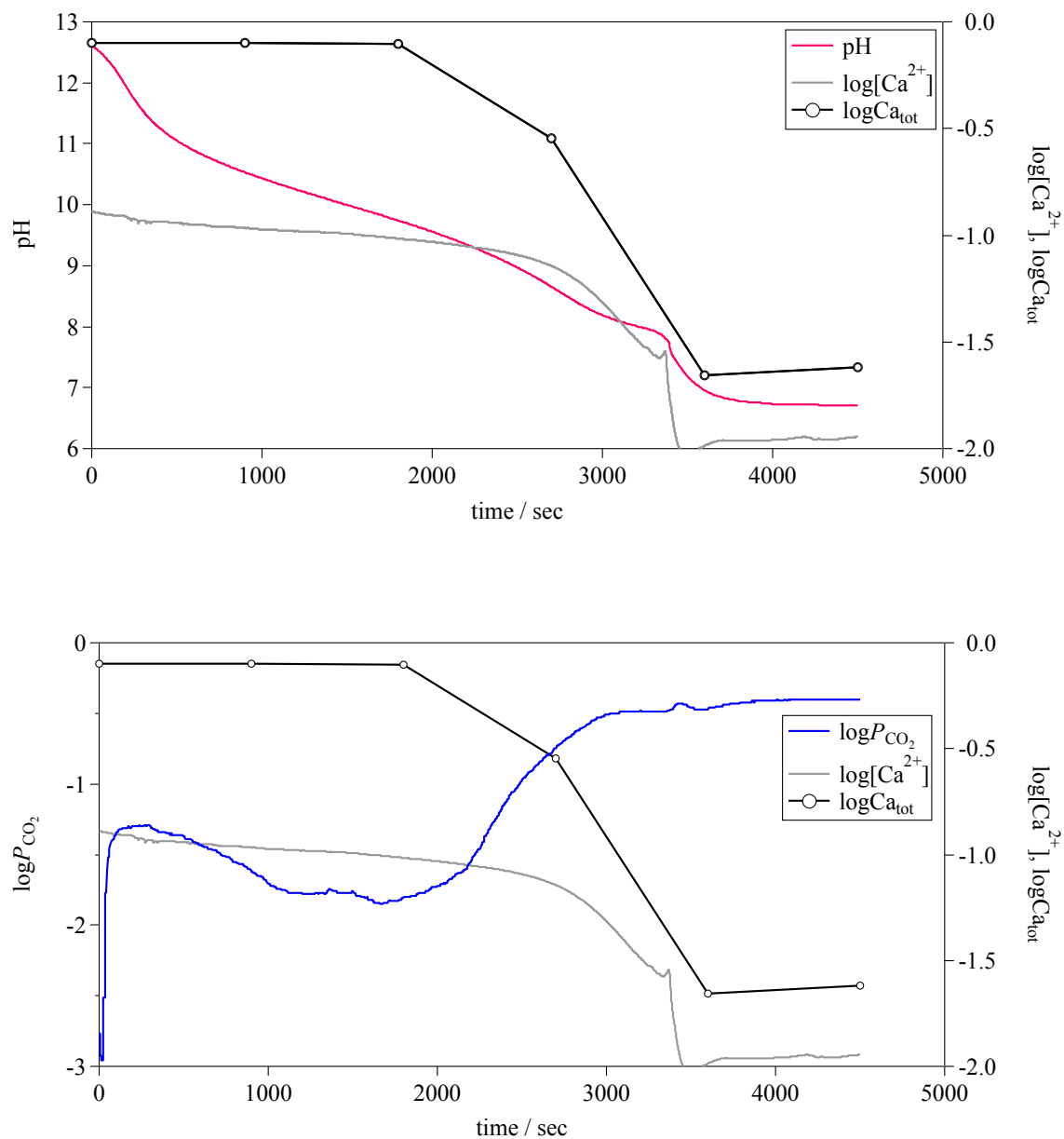


図4-27 100% シード無添加条件における $\text{CO}_2$ 吹き込み時の各測定値(上:pH,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ , 下: $P_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}_{\text{tot}}$ )の変化

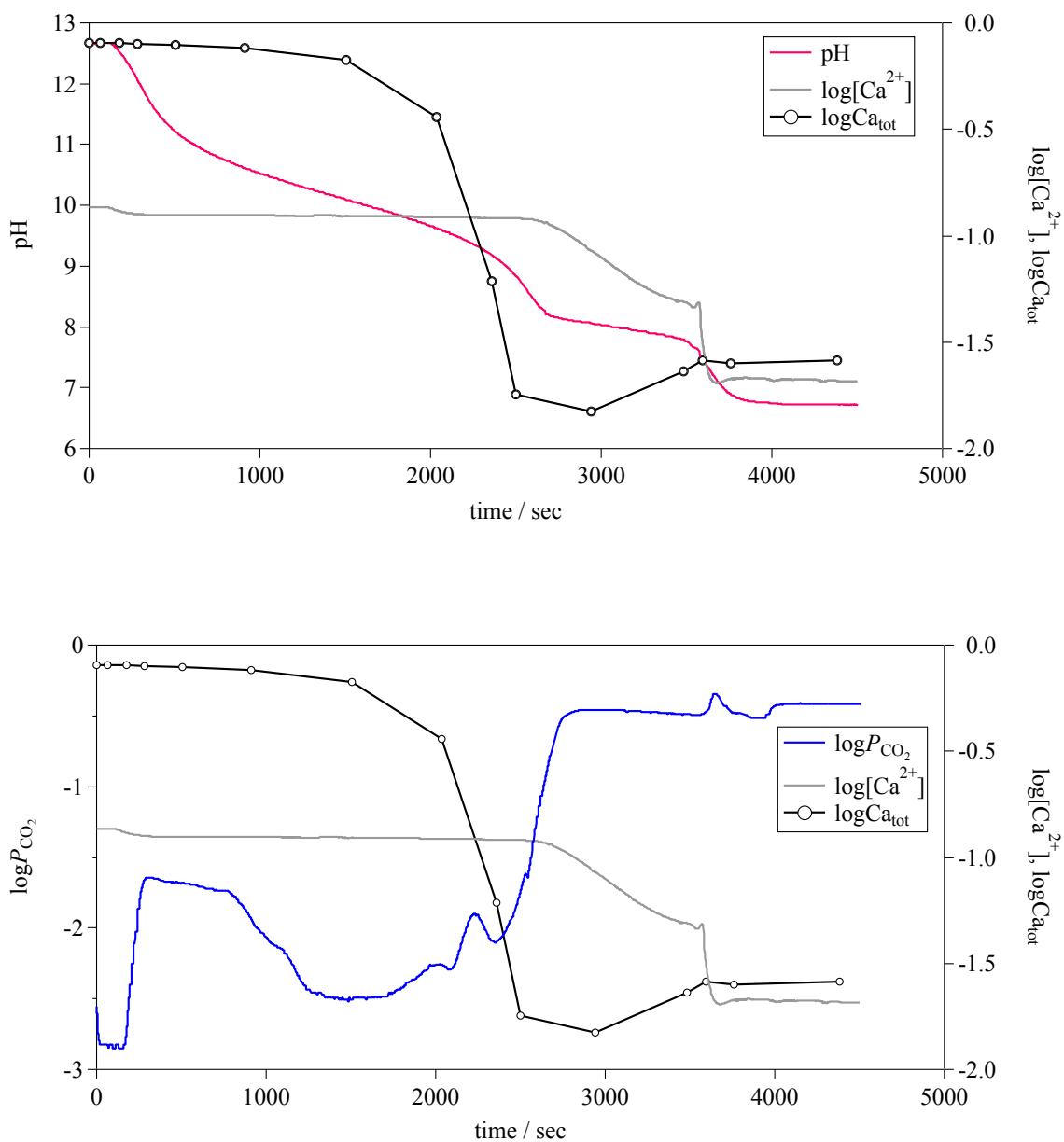


図4-28 100% シード添加条件におけるCO<sub>2</sub>吹き込み時の各測定値(上:pH, Ca<sup>2+</sup>, Ca<sub>tot</sub>, 下:P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, Ca<sup>2+</sup>, Ca<sub>tot</sub>)の変化

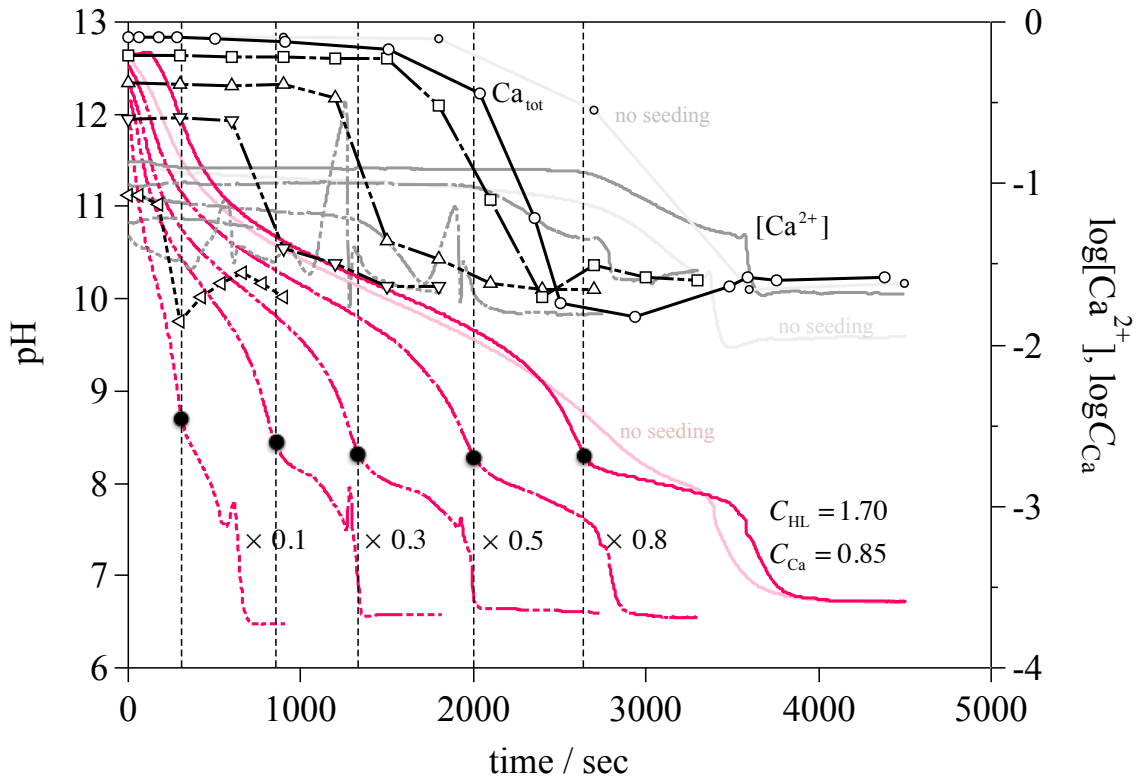


図4-29 各条件のpH,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca_{tot}$ 経時変化

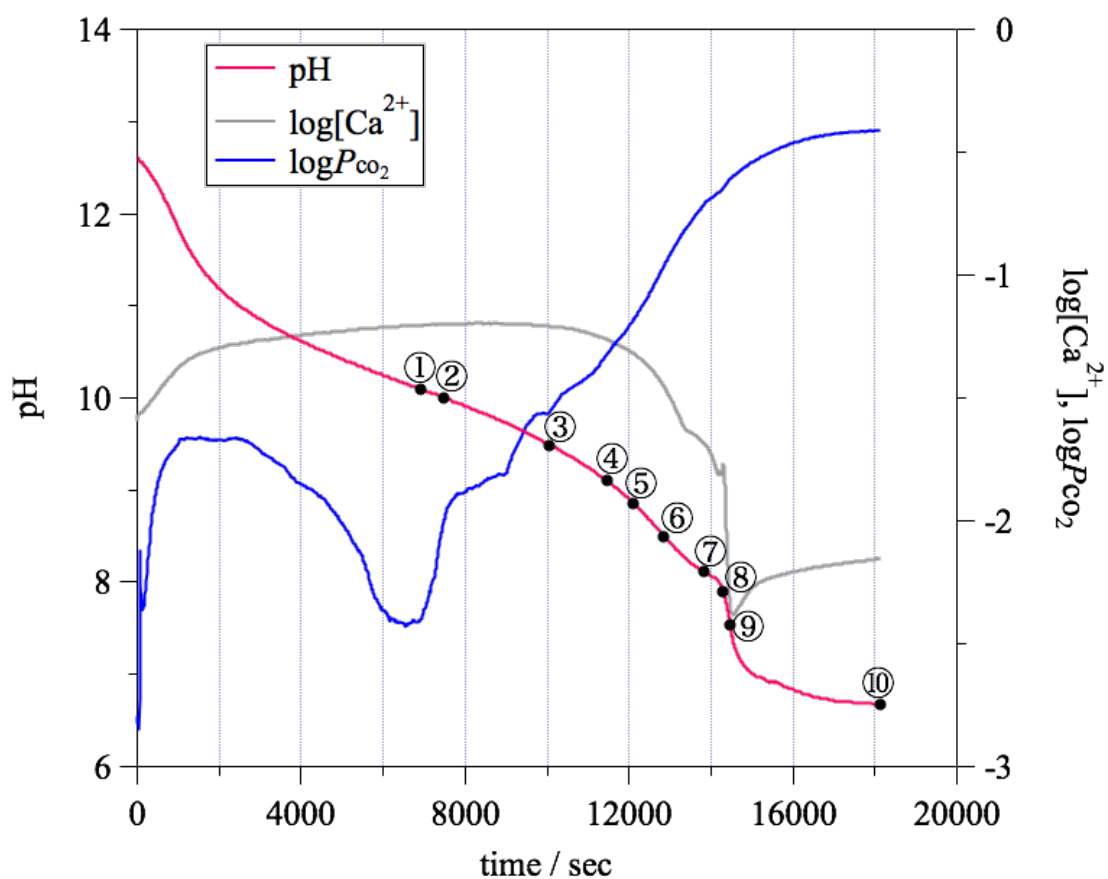
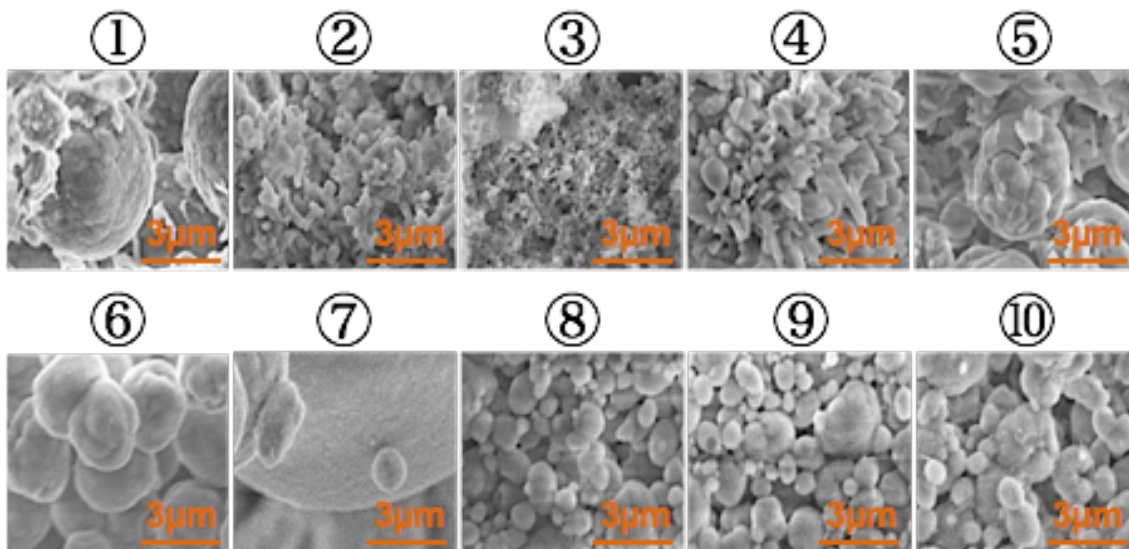


図4-30 CaCO<sub>3</sub>表面SEM像(上)と10箇所のサンプリング点(下)

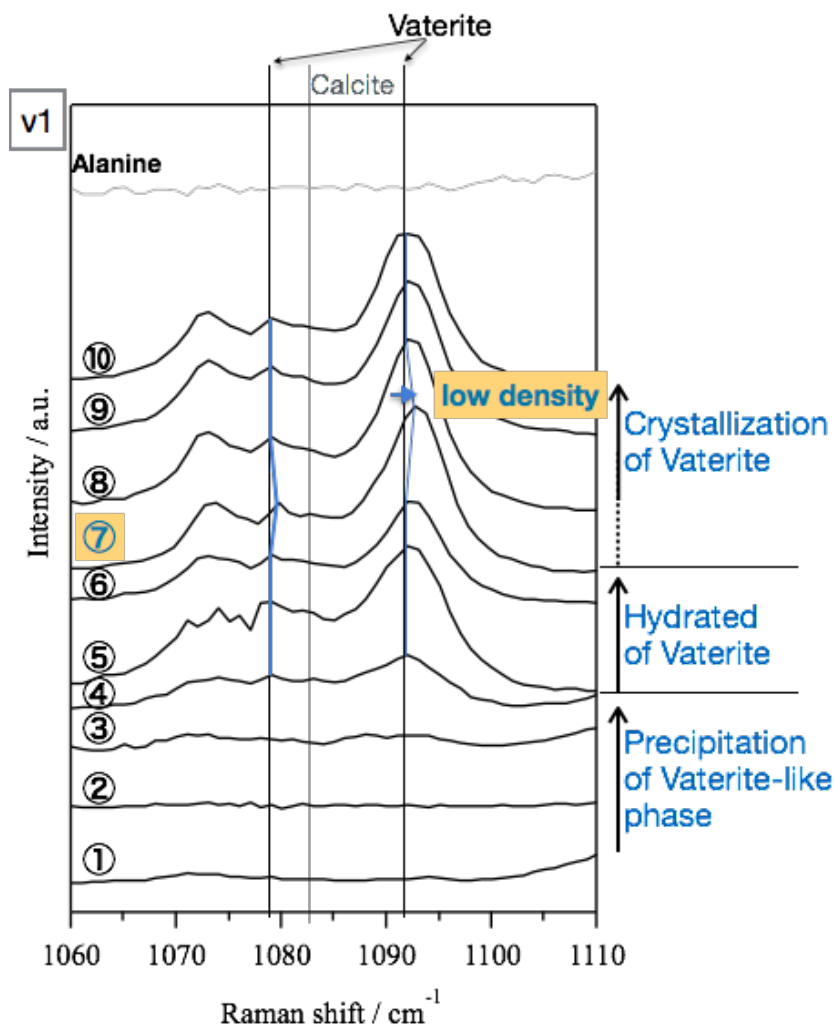


図4-31 10箇所のラマンスペクトル

表4-1 pc-ACC, pv-ACC吸収スペクトル(Gebauer et. al)<sup>9)</sup>

**Table S2.** IR band frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) for the different crystalline and amorphous calcium carbonates (cf. Figure S4 and see also section S2.2).<sup>a</sup>

Sample	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
pc-ACC	1074	862	1392, 1462	694, 723
pv-ACC	1026, 1071	864	1392, 1462	697, 721
calcite	1083 <sup>b</sup>	872	1392	712
vaterite <sup>b</sup>	1087, 1077	872	1385, 1462	744

<sup>a</sup> Commas are used to separate the values for splitted and doubled bands.

<sup>b</sup> The symmetric stretching of the carbonate ion is not IR-active if it preserves its planar structure and symmetry, as expected in calcite; the weak band at the given frequency indicates the presence of crystal defects in the specimen.

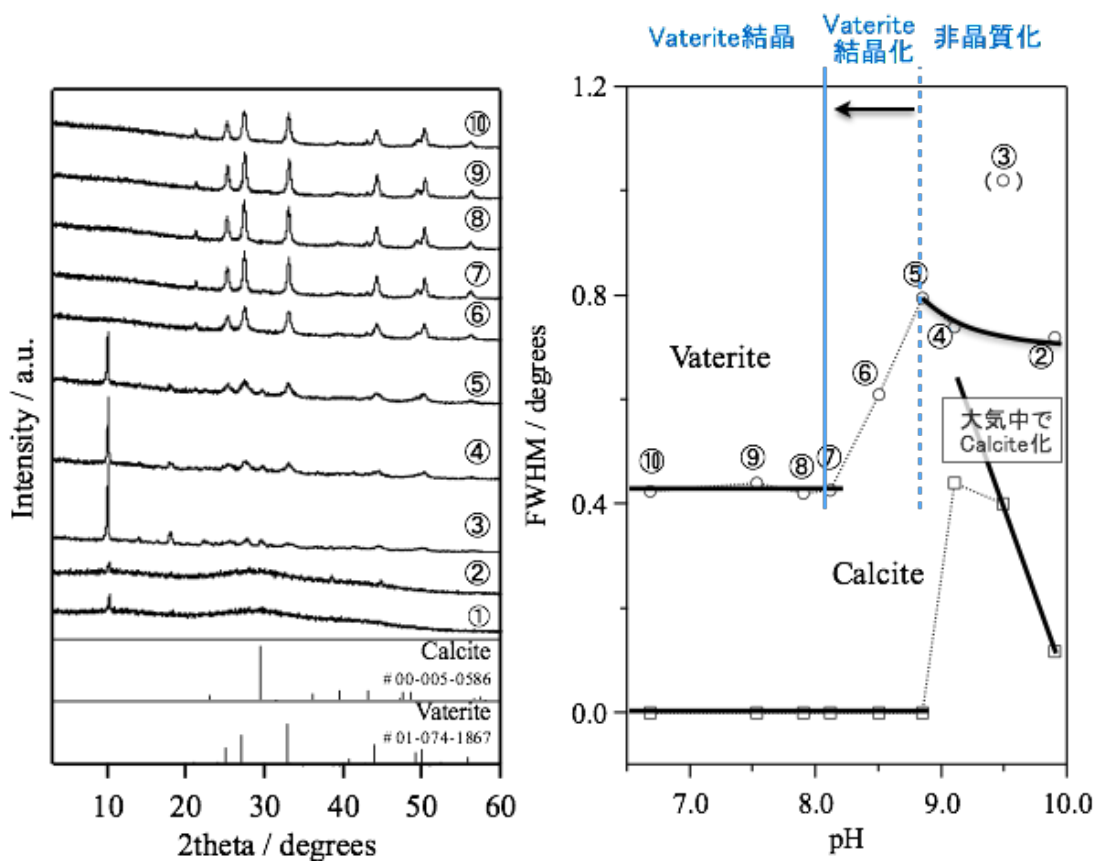


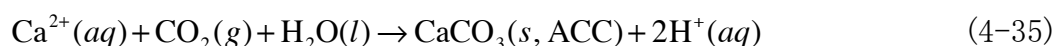
図4-32(a)10箇所のXRDパターン, (b) Calcite, Vateriteメインピークの半値幅

表4-2 pH領域と予想されるCaCO<sub>3</sub>相

	pH range	log[Ca <sup>2+</sup> ]	pH	log p <sub>CO<sub>2</sub></sub>	水溶液の濁り	予想されるCaCO <sub>3</sub>
[A]	12.4 > pH > 9.0	→	↘	—	薄い白濁	gel-ACC *非晶質構造
[B]	9.0 > pH > 8.7	↘	↘	↗	↓	pv-ACC *非晶質構造
[C]	8.7 > pH > 8.2	spike	spike	spike		2つの水和ACC相 (CaCO <sub>3</sub> nH <sub>2</sub> O) 高水和相: H <sub>2</sub> O-rich-pv-ACC 低水和相: lowH <sub>2</sub> O-Vaterite
[D]	8.2 > pH > 6.8	↘	↘	↗	濃い白濁	lowH <sub>2</sub> O-Vaterite (Vaterite類似構造)

## 4-3-3. 過飽和度と2種類のACC相

表4-3に示したように、ACC相にはgel-ACC相とpv-ACC相の2種類が存在すると予想される。前節では3種類のACC相の存在が想定されていたが、本研究ではpv-/pc-ACCは同一のものであるとみなした(理由は後述)。ここで準安定相の見かけの平衡定数と反応経路の関係を考えてみることにする。準安定相であるACC相の生成反応が過飽和状態で進む時の過飽和度(SI)変化を考える。この時のCaCO<sub>3</sub>(s)析出反応は以下の(4-35)式で表される。



この平衡定数  $K_{\text{ACC}}$  は、(4-36)式のように表すことができる。

$$\log K_{\text{ACC}} = \log a_{\text{ACC}}^{\text{s}} (= \text{SI}_{\text{ACC}}) - 2\text{pH} - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log P_{\text{CO}_2} \quad (4-36)$$

過飽和な状態にある時は、 $\log a_{\text{ACC}}^{\text{s}} (= \text{SI}_{\text{ACC}}) > 0$ となる。ここで  $\text{SI}_{\text{ACC}} = 0$ として計算した見かけの平衡定数は反応の進行とともに変化する。反応進行度のインデックスとしてpHをパラメータとしてとると、図4-33(a)に模式的に描いたように、反応の進行度(pHの低下)とともに見かけの平衡定数を  $K_{\text{ACC}}^*$ と表すと、

$\log K_{\text{ACC}}^* (= -2\text{pH} - \log[\text{Ca}^{2+}] - \log P_{\text{CO}_2})$ は上昇して一定値( $\log K_{\text{ACC}}^{\circ}$ )に漸近する。実際のプロセスでは、複数の準安定相が反応に進行とともに次々と現れて、飽和した準安定相は2つの準安定相が共存するときの値( $\log K_{\text{ACC}}^{\circ}$ )を境により安定な相へと次々に置き換わる。

シード無添加の実験で得られたデータ\*から見かけの  $\log K_{\text{ACC}}^*$  を算出し、図4-33(b)-(c)にプロットした。図からわかるように、CaCO<sub>3</sub>(s)析出反応の進行に伴って見かけの

\* 図4-23で説明したように、少ないシード添加条件ではシードからのCa<sup>2+</sup>溶出量が[Ca<sup>2+</sup>]に影響するため、(4-31)式による反応進行度の解析にはシード無添加の結果を基準とした。



$\log K_{\text{ACC}}^*$  は2カ所で飽和しているように観察される。水溶液/pv-ACCの二相共存領域にはpc-ACCの飽和点を確認できないため、表4-2とは異なりACC相はgel-ACC相とpv-ACC相の2種類だけが存在すると仮定した(表4-3)。また、水溶液と2種類の固相が共存する3カ所の飽和点([g/pv]~[V/C])をgel-ACC, pv-ACC, Vateriteのみかけの平衡定数と推定し、水溶液と一固相が共存する相境界線を[A]~[C]と示す。

各相の見かけの平衡定数は、gel-ACC相の飽和点[g/pv]より、gel-ACCでは  $\log K_{\text{gel-ACC}}^\circ = -16.0$ 、飽和点[pv/V]よりpv-ACCでは  $\log K_{\text{pv-ACC}}^\circ = -15.0$ 、及び飽和点[V/C]よりVateriteでは  $\log K_{\text{vaterite}}^\circ \approx -10.39$  と推定される(表4-3)。なお、[V/C]がVateriteの平衡定数よりも僅かに大きい(SIは僅かに小さい)と考えられる理由は、4-9節で説明する。

図4-33(d)に示す希釈率の異なるシード添加の場合には、gel-ACC, pv-ACCの平衡定数の飽和値は明瞭ではない。シード無添加の場合のみかけの平衡定数と一致すると推測されるが、これは反応の速度論的要因や水溶液条件の相違を反映している可能性があるため、水溶液はgel-ACCまたはpv-ACCと非平衡状態にあると予想される。

2種類のACC相、Vaterite相からCalcite相への相変化経路を考察するために、析出前の水溶液が最も高SIである100%シード無添加条件の結果をもとに検討を進める。

図4-34は安定相であるCalcite相を基準とするSIを、pHに対してプロットし各相の平衡関係を表したものであり、二相または三相平衡である表4-3の相境界線と飽和点も図示した。水溶液が2種のACC相と平衡する $\text{pH} > 8.2$  ([A], [B]の境界線)では、シード添加/無添加でSIを比べると、シード添加条件の方が低SIを示す一方、水溶液がVateriteと平衡する $\text{pH} < 8.2$  ([C]の境界線)では、シード添加に関係なくSIはほとんど同じ値を示した。したがって、シードを添加しても、Vateriteが生成するSIは変わらないことがわかる。なお、水溶液/gel-ACC相の二相平衡である $\text{pH} > 12$ のSIには、4-3-

2-3節と同様に表4-3に示した領域[A]の反応が予想される。7.0 > pH > 6.0ではpHの低下と共にSIが一定値へ漸近していくのは、水溶液が通気したCO<sub>2</sub>ガスを完全に吸収できなくなり、通気前後のP<sub>CO<sub>2</sub></sub>が等しくなるためである。図4-34中の点線で示すように、Calcite相が生成するSIは更に低いと予想されるため、P<sub>CO<sub>2</sub></sub> > 0.4のCO<sub>2</sub>ガスを反応に用いると、Calciteを得られる可能性はある。また、大気中でVateriteの脱水によっても、Calciteが生成する可能性はあると考えられる(詳細は4-9節を参照)。次節では、本節で予想された2つのACC及びVateriteと水溶液の平衡関係をもとに、CaCO<sub>3</sub>の組織形成過程を議論する。

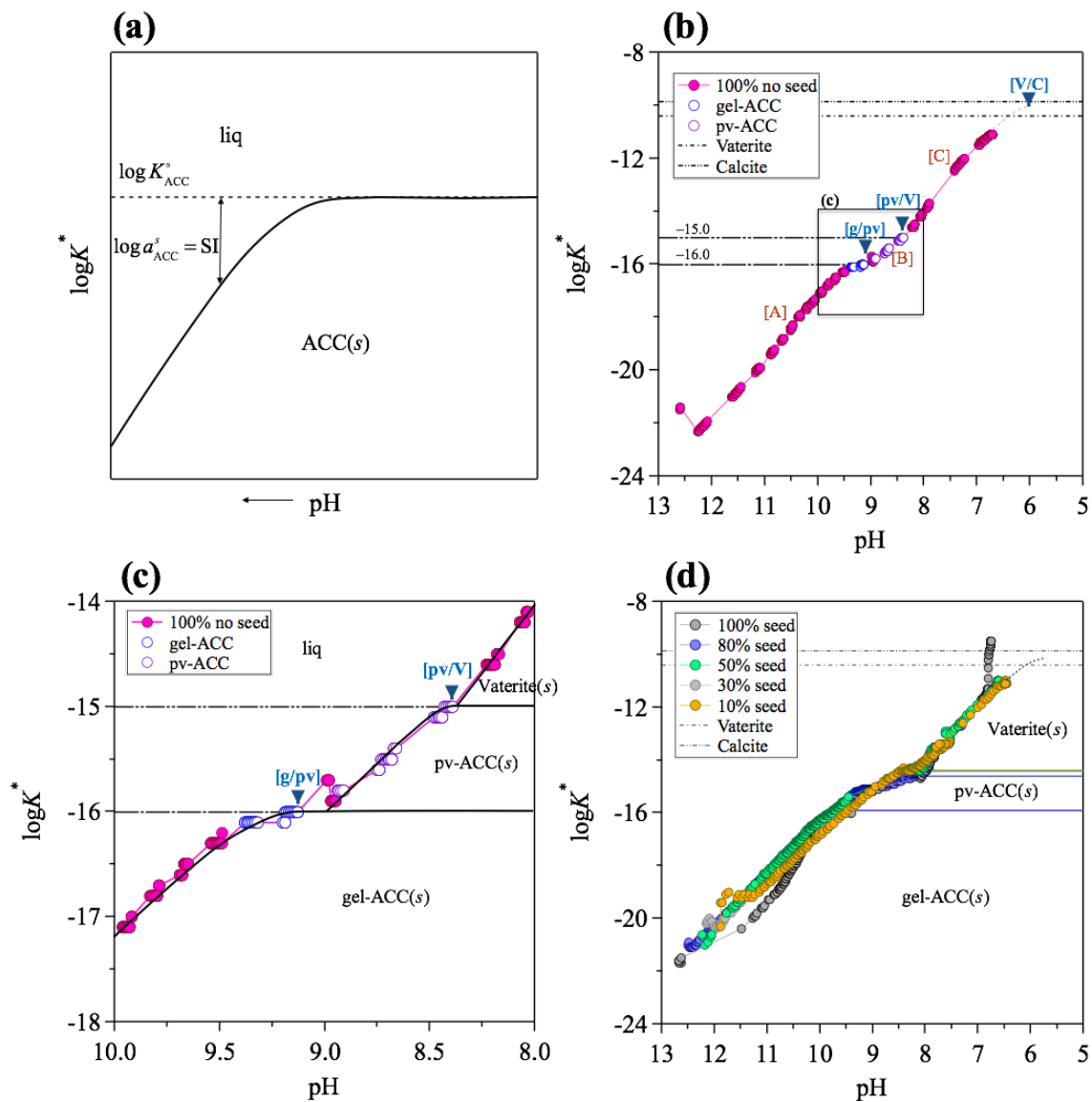


図4-33 pH- $\log K^*$  プロット: (a) 模式図, (b) シード無添加, (c) 予想される相境界, (d) シード添加 (破線, 鎖線は各相の飽和線)

表4-3 pH領域と $\log K_{ACC}^{\circ}$  (100%シード無添加条件)

二相平衡		三相平衡		CaCO <sub>3</sub> 相	水溶液中のCaCO <sub>3</sub> 析出反応式
Line	予想範囲	実験結果	Point pH, $\log K_{ACC}^{\circ}$		
[A]	12.4 > pH > 9.0	9.38 ≥ pH ≥ 8.95	[g/pv] pH = 9.13 $\log K_{ACC}^{\circ} = -16.0$	gel-ACC相	$CaL_2(a) + CO_2(g) + H_2O(l) = gel-CaCO_3(s) + 2H^+(a) + 2L^-(a)$
[B]	9.0 > pH > 8.2	8.94 ≥ pH ≥ 8.39	[pv/V] pH = 8.39 $\log K_{pv-ACC}^{\circ} = -15.0$	pv-ACC相	$Ca^{2+}(a) + CO_2(g) + H_2O(l) = pv-CaCO_3(s) + 2H^+(a)$
[C]	8.2 > pH > 6.8	8.23 ≥ pH ≥ 6.71	[V/C] pH = 6.0 $\log K_{Vaterite}^{\circ} = -10.39$	Vaterite相	$Ca^{2+}(a) + CO_2(g) + H_2O(l) = CaCO_3(s, Vaterite) + 2H^+(a)$

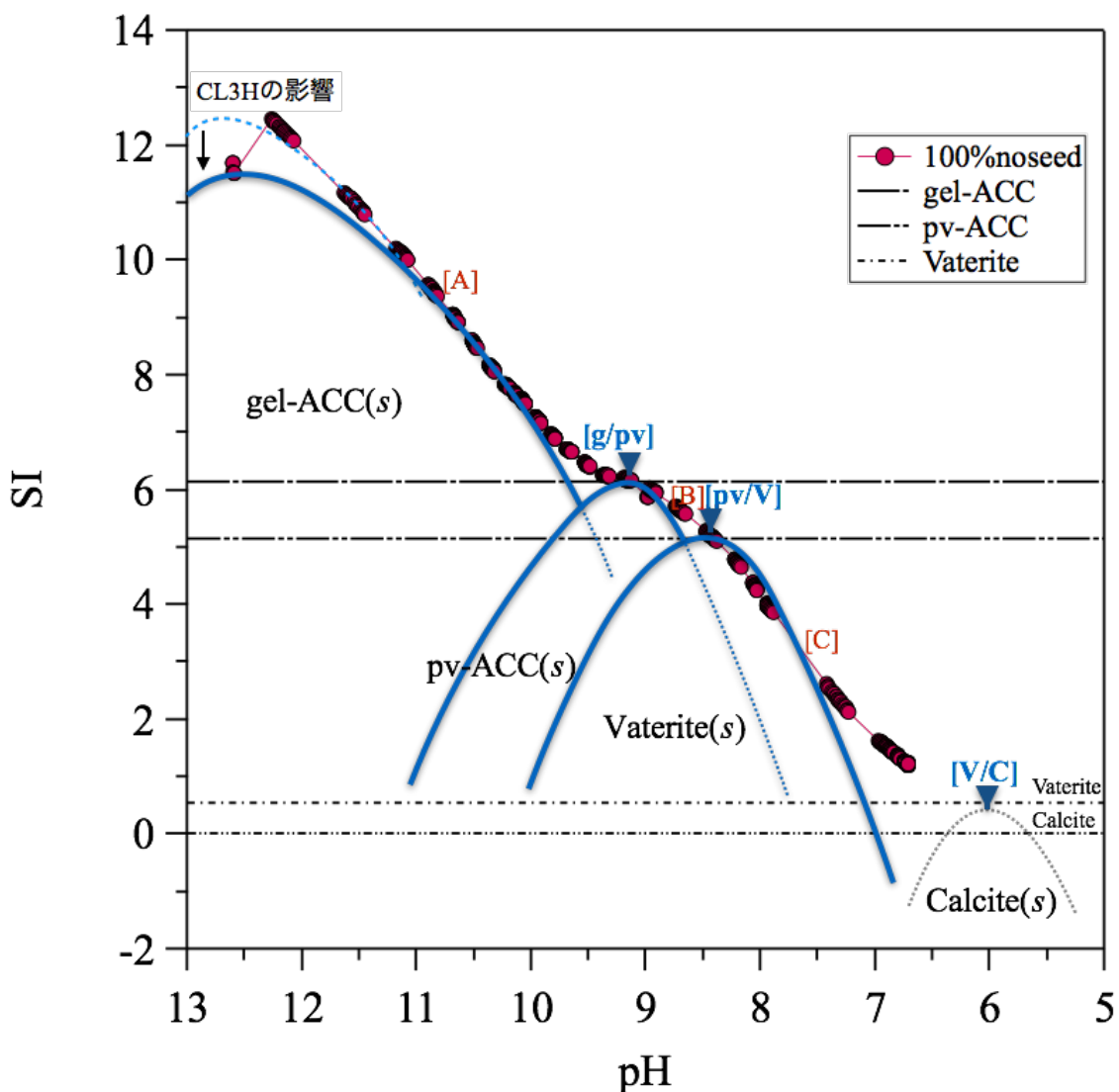


図4-34 pH-SIダイアグラム

## 4-4. ACC相から結晶相までの組織形成過程

ACC (s) 相及び液相のH<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>系の混合Gibbsエネルギーと飽和点[g/pv]～[V/C]のSIを模式図の図4-35に示す. なお, 飽和点[g/pv]～[V/C]で平衡するときの液相組成 ( $x_{\text{CaCO}_3}^{\text{liq}}$ ) と水溶液全体の平均組成 ( $\overline{x_{\text{CaCO}_3}}$ ) も図4-35に示す. 水和物と考えられるACC相のGibbsエネルギーの報告は, Redha<sup>24)</sup>の概算値, Bushuev<sup>33)</sup>によるMDシミュレーションによる構造最適化の計算結果による推定値がある. しかし, Bushuevの結果はACC 固溶体が安定相として存在するという不合理な結果となるため信用性は低く, ここでは考慮しない.

ここでは以下の4つの前提をもとに考察を加えることにする.

- (1)  $T=298.15\text{K}$ では水に対してCaCO<sub>3</sub>(s)は難溶解であるため, その溶解度は小さく, また液相は水 (H<sub>2</sub>O(l))-rich相とCaCO<sub>3</sub>-rich相に相分離すること
- (2) ACC固溶体はpv-ACC (s) と高SIのgel-ACC (s) の2種類であること
- (3) 2つのACC固溶体には水/CaCO<sub>3</sub>(s)との相互溶解度が存在すること
- (4) pv-ACC (s) は高水和数のH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC (s) とlow-H<sub>2</sub>O-Vaterite (低水和相であるVaterite類似相) に相分離すること

Christian<sup>34)</sup>, 西澤<sup>35)</sup>によると拡散支配の組織変化について, 潜伏期を含む初期過程は非/核生成型に分類され, 潜伏期や核生成の有無によって相変態の進行率と時間の関係が漸近型曲線またはシグモイド曲線の形式で記述され, 後者はジョンソン・メールの式 (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov rate equation, JMAK) と呼ばれる. gel-ACC, pv-ACC及びVateriteへの相変態の進行率とpHの関係 (図4-36 (i), (iii)), 及びシード無添加条件の各相への相変態の進行率と時間の関係 (図4-36 (ii), (iv)) を示す. その結果, gel-ACCは潜伏期をもつ核生成型であり, pv-ACCとVateriteは非核生成型で記述される.

pv-ACC生成・成長段階は、漸近型曲線でフィッティングすると、粒成長速度に比例する時間 $t$ の係数 $k$ や指数 $(-1/m)$ の $m$ は、 $k = -10^{-2.41} \text{sec}^{-1}$ および $m = -1.07$ と負の値を示す。本研究結果は、gel-ACCの消失と共にpv-ACCの生成が起こることを示している。また、Vateriteの非核生成/成長は、前後期に対応するステージI, IIに分けられる。組織変化開始から470秒経過した点で始まるステージIでは、pv-ACCからVateriteへの変態率を記述する式の時間 $t$ の係数 $k = 10^{-3.21} \text{sec}^{-1}$ 及び $m = 0.957$ により良くフィッティングすることができ、組織変化開始から950秒経過して始まるステージII(水溶液が濃く白濁後)では、時間 $t$ の係数 $k = 10^{-1.04} \text{sec}^{-1}$ 及び $m = 19.3$ で表すことができる。ステージIに比べてステージIIでは大きな正の値をパラメーターとする漸近型曲線でフィッティングされるが、これはVateriteへの相変化が迅速に進むことを示している。なお、ステージIIの開始点は、CO<sub>2</sub>ガス通気後3400秒経過したスパイク直後に相当する(表4-2)。

組織変化率より推測される相変態様式の違いをもとに、図4-35のGibbsエネルギーを用いることにより、CaCO<sub>3</sub>相の組織変化を以下のように説明できる。過飽和水溶液からgel-ACCが核生成・成長後、水溶液/gel-ACCの二相平衡の状態は(a)点(SI=[g/pv])に相当し反応の進行とともにSIの低下がおこり、gel-ACC全体がpv-ACCへ変化して水溶液/pv-ACCの二相平衡へと移行する((b)点(SI=[pv/V]))。

その後、pv-ACCは(b)点を平均組成としてH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)とlow-H<sub>2</sub>O-Vateriteへと連続的にスピノーダル型の相分離が開始する。(b)点の平均組成とする固体のGibbsエネルギーが低下するように、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)組成とlow-H<sub>2</sub>O-Vaterite組成はそれぞれ、H<sub>2</sub>O-rich側とCaCO<sub>3</sub>-rich側へ次第に偏移する。このとき、4-3-2-3節の領域[C], [D]における水溶液内の反応を考慮すると、僅かにH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCは溶解し、低水和相であるlow-H<sub>2</sub>O-Vateriteが再析出すると考えられる。

溶解析出反応は水溶液/固体の二相平衡で進行するのではなく、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC粒内または粒外において溶解する((e)点)。一方、粒外においてはlow-H<sub>2</sub>O-Vateriteの再析出が進行し、組成が(c)点に達するとSIは急激に低下する。pv-ACCの相分離によってlow-H<sub>2</sub>O-Vaterite組成は(d)点、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC組成は(e)点になるが、 $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ の水中ではH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACCは不安定であるため直ちに溶解する。一方、(d)点のlow-H<sub>2</sub>O-Vaterite相は水と共存できるVaterite類似相であり、この状態に留まるため最終的に水溶液/Vateriteの二相平衡になると考えられる。

図4-36(iv)のlow-H<sub>2</sub>O-Vateriteに確認された2つの成長ステージは、H<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)の消滅後、low-H<sub>2</sub>O-Vateriteの急速な生成・成長した結果とみなすことができる。また、前節で述べたように、表4-2のスパイクはH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)の急速な溶解・消滅とlow-H<sub>2</sub>O-Vateriteの析出を表していると考えられる。

シード添加条件で、gel-ACCとpv-ACCの生成が予想されるpHでCalciteが確認されたのは、水溶液から採取したACCは大気中で乾燥途中に、脱水が進行し生成した(d)点にあるVaterite相が不安定化して得た駆動力によりCalcite相へと変化した状態を観察したものと説明できる。

坂本<sup>28-29)</sup>やGebauer<sup>8)</sup>による純水を用いたCaCO<sub>3</sub>析出実験では、図4-9よりSI < 2を示すACC相の未析出状態から反応が始まり、SIの低下と共に純粋なVateriteが均一/不均一核生成する過程を観察したものと考えられる。また、Gebauerが報告したCalciteは水溶液から採取されたVaterite水和相が大気中で脱水されて、Vateriteを核とするCalciteの不均一核生成・成長が観察されたものと推定される。

pre-からpost-nucleationにおいて、Wallence<sup>6)</sup>、Faatz<sup>23)</sup>やGebauerらが議論してきた二液相分離(図4-5)を契機とする液体のような前駆体生成を必要としない新しいモデルと言える。本研究によるCaCO<sub>3</sub>析出過程は、Ostwaldの段階則に従いpre-

nucleation段階において水溶液からgel-ACC(s)が核生成し、nucleation段階におけるpv-ACC(s)への相変化・生成後、post-nucleation段階におけるpv-ACC(s)からのH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)とVateriteへの相分離過程が生じているものと説明される。これは、post-nucleation段階で2種類のACC相が、各々CalciteとVateriteへ変化すると報告したGebauerの見解とは異なるものである。

pv-ACC相の生成は水溶液と非平衡状態で進行すると予想され、非核生成型プロセスで連続的にH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)とVateriteに相分離すると仮定すると、これらの界面は通常、不明瞭であることからpre-nucleation段階でクラスターの凝集を予想したGebauerの見解と現象的には一致すると考えられる。

CaCO<sub>3</sub>相変化について、本研究の結果に基づき以下のように整理することができる。

- (1) 前駆体の生成ではなく、 $12 > SI > 6.2$ ではgel-ACC(s)の核生成・成長によって進行する。また、gel-ACC(s)は水溶液との界面を有すると考えられる。
- (2)  $6.1 > SI > 5.2$ では、gel-ACC(s)組織全体がpv-ACC(s)に変化する。
- (3)  $5.2 > SI \approx 0.54$ では、pv-ACC(s)が高水和数のH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)とVaterite\*に二相分離し、SIは低下する。最終的にH<sub>2</sub>O-rich-pv-ACC(s)が一気に溶解した後、Vateriteが生成・共存する。
- (4) 大気中または真空中でgel-ACC/pv-ACCのin-situ観察を行うと、low-H<sub>2</sub>O-Vaterite類似相の脱水に伴って、Vaterite相からCalcite相への相変化が生じる可能性があり、水溶液内の反応により進行するCaCO<sub>3</sub>の相変化とは異なる経路をとるものと考えられる。

ここで提案したモデルでは、Ca<sup>2+</sup>の大部分が一旦ACCとして析出した後に再溶解・析出プロセスによって一気に高まったSIのもとで反応が進行する。このとき、必要な

\* 4-3-2-3節で述べたように正確には水和水を有するlow-H<sub>2</sub>O-Vateriteであるが、Vateriteと略した。



$\text{CO}_3^{2-}$ はすでに吹き込んだ $\text{CO}_2$ から水溶液中またはACCとして系内に取り込まれており、新たな $\text{CO}_2$ 源を基本的には必要としない。pHと $[\text{Ca}^{2+}]$ の低下は $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{HCO}_3^-$ との反応を仮定することにより説明できるが、これもすでに水溶液中に存在しており、 $\text{CO}_2$ の供給を必要としない。

Calcite相を得るには、低いSIで反応を進行させることが必要と考えられるが、高SIを示すアラニン水溶液からの $\text{CaCO}_3$ 析出反応は不可避であり、その後の長時間時効や $a_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ の条件での析出プロセスが必要となる。したがって、Vateriteの凝集・核生成速度の向上を図るための新しいプロセス開発が必要である。

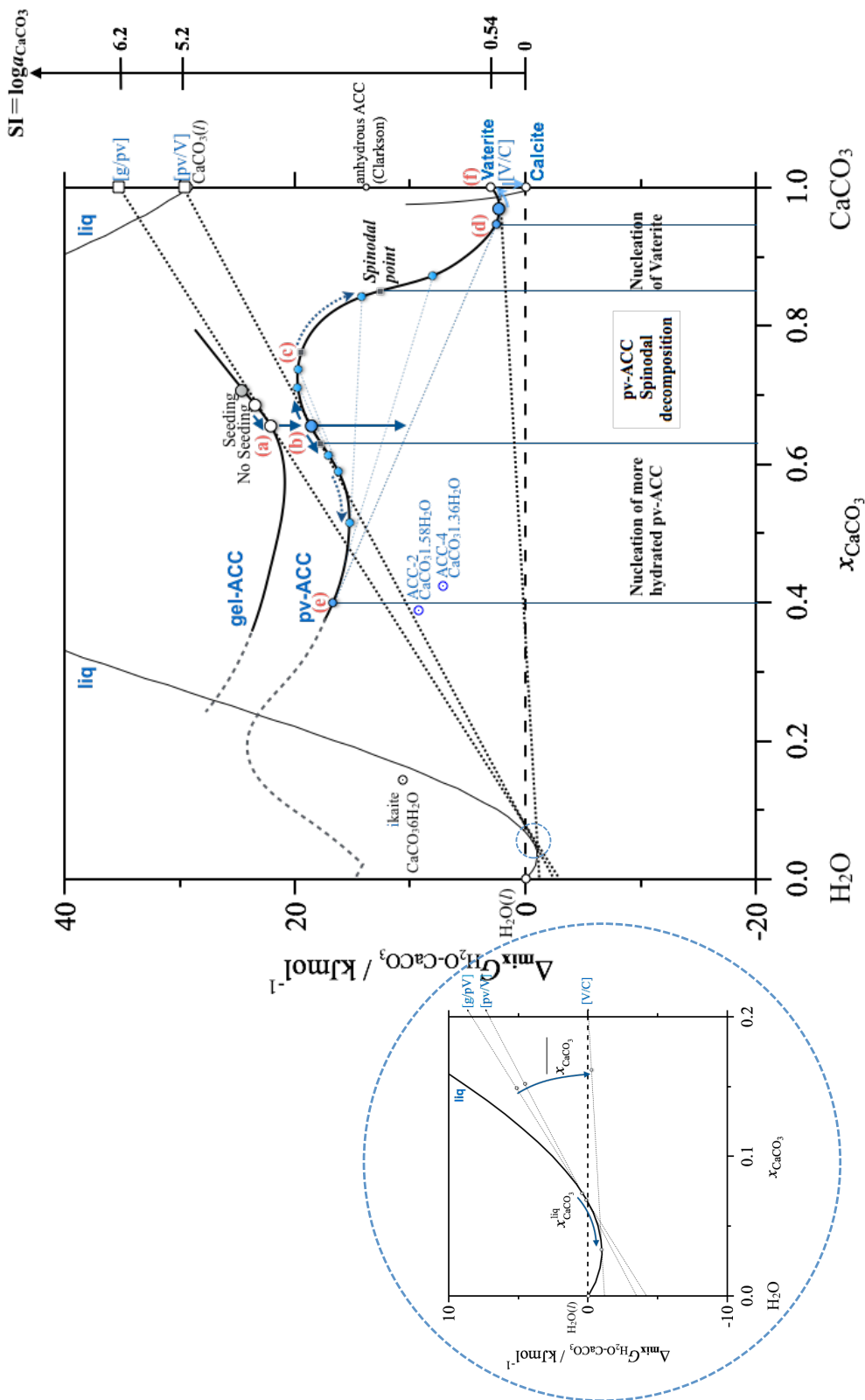


図4-35 H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>系の混合Gibbsエネルギーの模式図

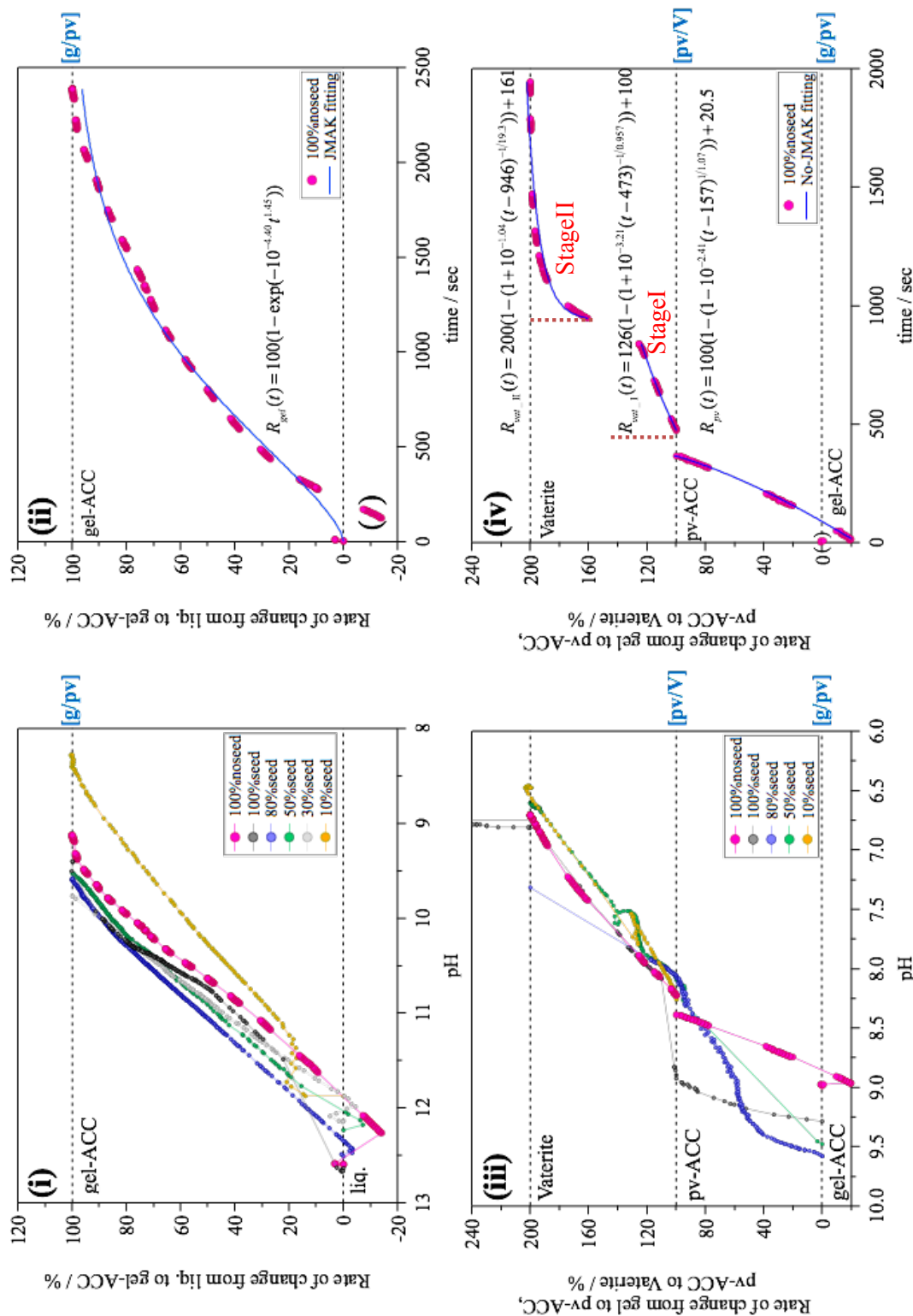


図4-36 2つのACC相及びVaterite相の変態率の(i), (iii)pH依存性, および(ii), (iv)経時変化

#### 4-5. 4章の小括

CaCO<sub>3</sub>の析出反応について古典核生成理論に基づき, 2つの準安定相 (gel-ACC およびpv-ACC) から結晶相であるVaterite相やCalcite相までの相変化について, SI, pHの経時変化と得られたCaCO<sub>3</sub>(s)組織観察の両方から検討し, 考案したpH-SIダイアグラムを用いることで合理的に相変化の過程を説明することができた. さらには, H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>系混合Gibbsエネルギー, pHまたは時間に対する相変態の進行率を用いることにより, 熱力学及び速度論をもとに準安定相から結晶相への生成経路と組織形成過程を説明した. また, 40vol%CO<sub>2</sub>を用いてアラニン水溶液から析出するCaCO<sub>3</sub>(s)はVateriteであり, 水溶液内でCalcite単相を得ることは困難であること, ならびにCO<sub>2</sub>ガスの溶解に関係なく, pv-ACCの相分離は自発的に進行するため, 5.2 > SIとなる8.39 > pHではCO<sub>2</sub>ガスは反応に関与しないことが明らかになった.

- 
- 1) J. R. Clarkson, T. J. Price and C. J. Adams: *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **88**(2)(1992), 243–249.
  - 2) J. M. Watkins, L. C. Nielsen, F. J. Ryerson and D. J. DePaolo: *Earth Planet. Sci. Lett.*, **375**(2013), 349–360.
  - 3) G. T. Zhou, Q. Z. Yao, J. Ni and G. Jin: *Amer. Mineral.*, **94**(2009)293–302.
  - 4) G. T. Zhou, Q. Z. Yao, S. Q. Fu and Y. B. Guan: *Eur. J. Mineral.*, **22**(2010), 259–269.
  - 5) M. Kellermeier, D. Gebauer, E. Melero–Garcia, M. Drechsler, Y. Talmon, L. Kienle, H. Colfen, J. M. Garcia–Ruiz and W. Kunz: *Adv. Funct. Mater.*, **22**(2012), 4301–4311.
  - 6) A. F. Wallace, L. O. Hedges, A. F. Martinez, P. Raiteri, J. D. Gale, G. A. Waychunas, S. Whitelam, J. F. Banfield and J. J. D. Yoreo: *Science*, **341**(2013), 1455–1458.
  - 7) E. M. Pouget, P. H. H. Bomans, J. A. C. M. Goos, P. M. Frederik, G. D. With and A. J. M. Sommerdijk: *Science*, **323**(2009), 455–458.
  - 8) D. Gebauer, A. Volkel and H. Colfen: *Science*, **322**(2008), 1819–1822.
  - 9) D. Gebauer, P. N. Gunawidjaja, J. Y. P. Ko, Z. Bacsik, B. Aziz, L. Liu, Y. Hu, L. Bergstrom, C. W. Tai, T. K. Sham, M. Eden and N. Hedin: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(2010), 8889–8891.
  - 10) J. H. E. Cartwright, A. G. Checa, J. D. Gale, D. Gebauer and C. I. Sainz–Diaz: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(2012), 11960–11970.
  - 11) D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergstrom and H. Colfen: *Chem. Soc. Rev.*, **43**(2014), 2348–2371.
  - 12) J. Baumgartner, A. Dey, P. H. H. Bomans, C. L. Coadou, P. Fratzl, A. J. M. Sommerdijk and D. Faivre: *Nat. Mater.*, **12**(2013), 310–314.
  - 13) P. Bots, L. G. Benning, J. D. Rodriguez–Blanco, T. R. Herrero and S. Shaw: *Cryst. Growth Des.*, **12**(2012), 3806–3814.
  - 14) A. V. Redha and A. Navrotsky: *Rev. Mineral. Geochem.*, **77**(2013), 73–121.
  - 15) S. Mann, *Struct. Bonding*, **54**(1983), 125–174.
  - 16) W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.*, **22**(1897), 289–330.
  - 17) L. B. Gower, *Chem. Rev.*, **108**(2008), 4551–4627.
  - 18) H. Colfen and M. Antonietti: *Mesocrystals and Nonclassical Crystallization*, (John Wiley & Sons, New York, 2008).
  - 19) J. Rieger, T. Frechen, G. Cox, W. Heckmann, C. Schmidt and J. Thieme: *Faraday Discuss.*, **136**(2007), 265–277.
  - 20) S. Wolf, J. Leiterer, M. Kappl, F. Emmerling and W. Tremel: *J. Am. Chem. Soc.*, **130**(2008), 12342–12347.
  - 21) Z. Zhang, D. Gao, H. Zhao, C. Xie, G. Guan, D. Wang and S. H. Yu: *J. Phys. Chem. B*, **110**(2006), 8613–8618.
  - 22) X. Xu, J. T. Han and K. Cho: *Langmuir*, **21**(2005), 4801–4804.
  - 23) M. Faatz, F. Grohn and G. Wegner: *Adv. Mater.*, **16**(2004), 996–1000.

- 
- 24) A. V. Redha, T. Z. Forbes, C. E. Killian, P. U. P. A. Gilbert and A. Navrotsky, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **107**(38)(2010), 16438–16443.
- 25) L. N. Plummer and E. Busenberg, Geochim. Cosmochim. Acta., **46**(1982), 1011–1040.
- 26) J. L. Bischoff, J. A. Fitzpatrick and R. J. Rosenbauer: J.Geol., **101**(1993), 21–23.
- 27) R. Demichelis, P. Raiteri, J. D. Gale, D. Quigley and D. Gebauer: Nat. Commun., **2**(2011), 590–597.
- 28) 坂本祐亮: 東京大学工学系研究科修士論文, (2006).
- 29) 坂本祐亮, 広岡慧, 尾山由紀子, 山口周: Proc. MMIJ Annual Meeting(2006), Vol. II, pp.151–152.
- 30) A. Navrotsky: J. Chem. Thermodynamics, **39**(2007), 2–9.
- 31) L. G. Sillen and A. E. Martell: *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, (The Chemical Society, London, 1964), pp.398.
- 32) HSC Chemistry ver.8, (Outotec Research Oy. Pori, Finland, 2014).
- 33) Y. G. Bushuev, A. R. Finney and P. M. Rodger: Cryst. Growth. Des., **15**(2015), 5269–5279.
- 34) J. W. Christian: *Transformations in Metals and Alloys*, (Pergamon Press, Oxford, 1965), pp.9.
- 35) 西澤泰二: *Micro Soshiki no Netsurikigaku*, (日本金属学会, 仙台市, 2005), pp.229–236.
- 36) J. Burke (平野賢一, 堀仁 訳): *The Kinetics of Phase Transformations in Metals (Kinzoku Souhentai Sokudoron Nyumon)*, (共立出版, 東京, 1972), pp. 183–194.

## 5章 実証プラントによる実現性評価

## 5-1. 本章の目的

これまでの基礎的な検討の結果、新たに考案したキレート錯体を媒介するpHスイングプロセスを用いたCO<sub>2</sub>固定化技術は実現可能な方法であることを示した。基礎的なラボ実験(ビーカー)規模でプロセスを構成する素過程を明らかにしたことで、スケールアップした実験設備においてもpH, [Ca<sup>2+</sup>]など測定値の経時変化やケイ酸カルシウム残さや生成する炭酸カルシウムの構造解析によって、溶液内反応を推定することが可能となった。しかし、設備運転時に発生が予想される機械故障や運転操作トラブルなどの設備に関する課題、及びCO<sub>2</sub>固定化プロセスに要する消耗費用や消費電力などを評価するためには大型化設備による検証が不可欠である。本章では2つの反応槽(Ca<sup>2+</sup>溶出槽, CaCO<sub>3</sub>析出槽)とろ過洗浄や沈殿貯留などの薬液循環のための付帯設備(各々の容積100L)から構成される実証試験システム(図5-1)を作製し、実際に薬液を循環させながら反応物や生成物を確認するとともに、実用化に向けた課題抽出とその解決案を検討する。そして、pHスイングを用いたCO<sub>2</sub>固定化プロセスの実現可能性について、評価することを目的とする。

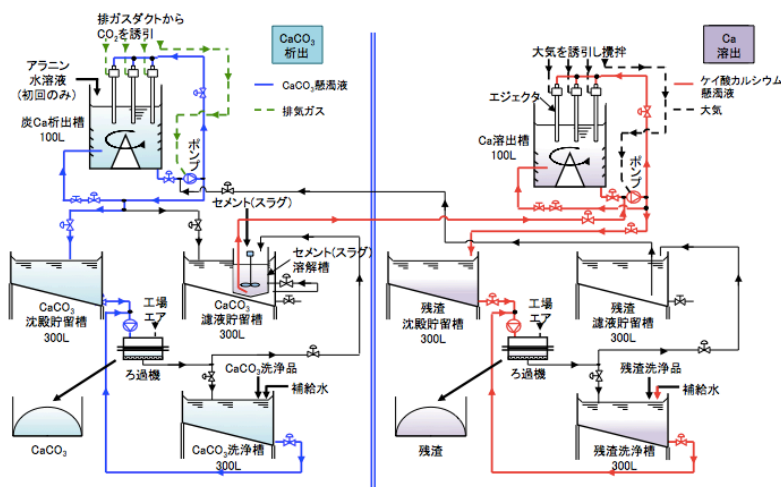


図5-1 実証試験機システムフロー図

## 5-2. 実証プラントへの排ガス輸送

実証設備の平面図(図5-2)と正面, 左側面写真(図5-3), 及びCO<sub>2</sub>発生源である工業炉からの排ガス中CO<sub>2</sub>を固定化処理する試験概略図(図5-4)と5m×5m×2mの設備サイズを含む作業エリア全体の見取り図(図5-5)を示す. 見取り図はセメントまたはスラグの投入やろ過物の除去などの作業エリアも含めて描画した. 固定化対象の約6vol%CO<sub>2</sub>(g)を含む排ガスは, 排気煙突出口部では僅かな差圧により平均流速100m<sup>3</sup>/minで排出され, 流体温度120°Cで大気へ自然放出される. 排ガスを実証設備まで輸送するために, 煙突から直径25cmで全長80mのパイプラインを分岐し配管途中には送風ブロアも設置した. CaCO<sub>3</sub>析出槽のエジェクタ入口では, 排ガスは煙突出口から設備までの管内で自然放熱することにより約30°Cまで降温しており, 流量0.1m<sup>3</sup>/minガスが固定化対象物として誘引される. ガス輸送パイプラインには煙突出口部の排ガスフードによるガス吸引やドレン処理装置への直前部のパイプラインに傾斜を付けて凝縮水を捕集する装置を付設したが, 描画においてはその詳細を略してある. なお, 図5-3中の設備正面からみて左上に設置した囲い式排気フードは, 未処理ガスに含有するSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>などが作業エリアに流入しないように設備稼働中は常時吸引した. なお, 実験機へのガス配管出口部における排ガス中のSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>濃度は, 排ガス分析計(testo-350J)を用いて測定した(表5-1).

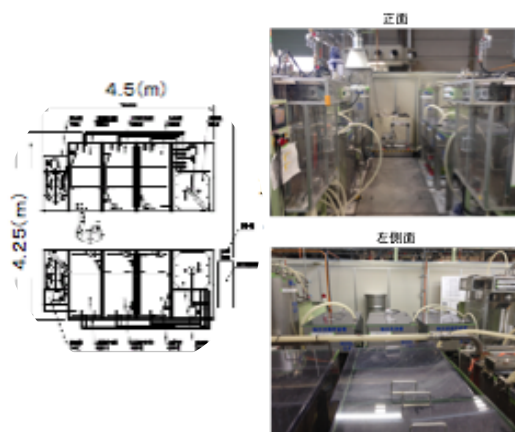


図5-2 実証設備の平面図(右側が正面) 図5-3 実証設備の正面, 左側面



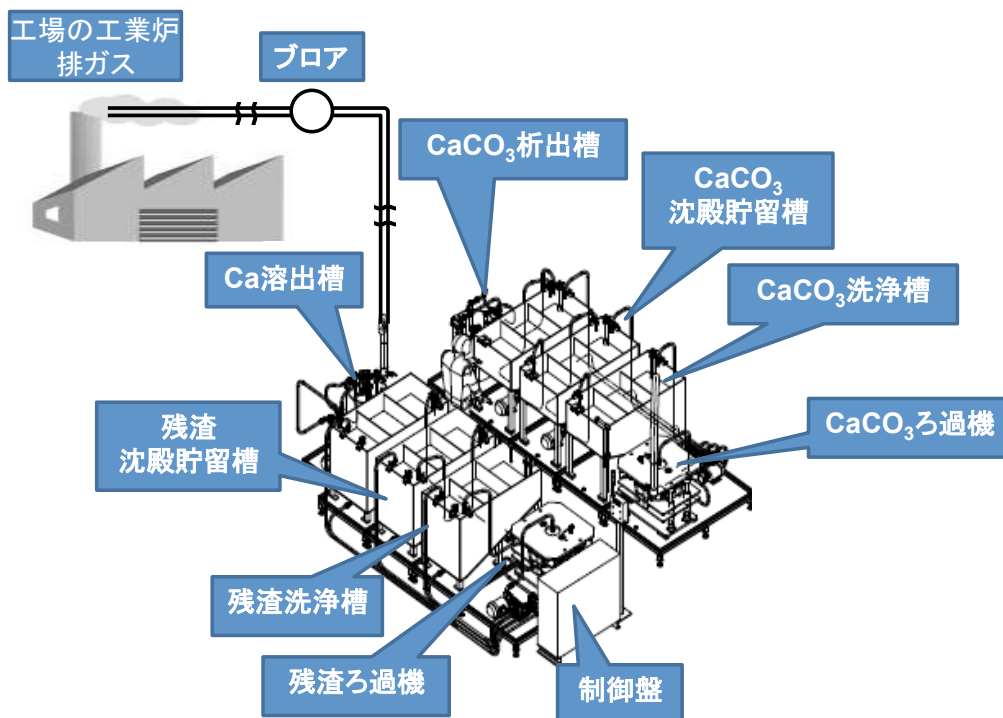


図5-4 工業炉排ガスのCO<sub>2</sub>固定化処理の試験概略図

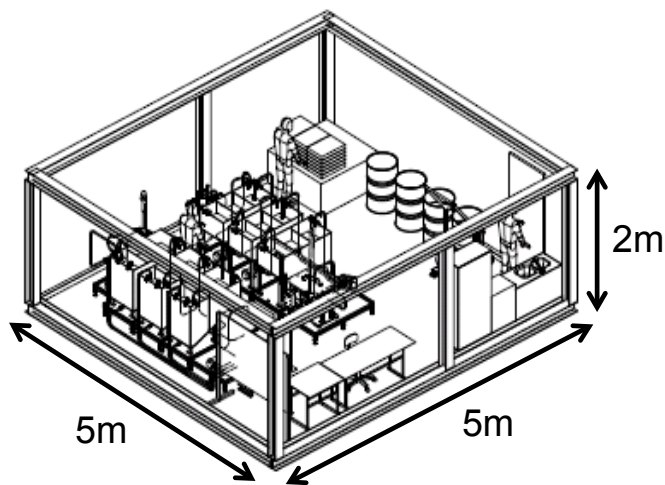


図5-5 CO<sub>2</sub>固定化実証試験の見取り図

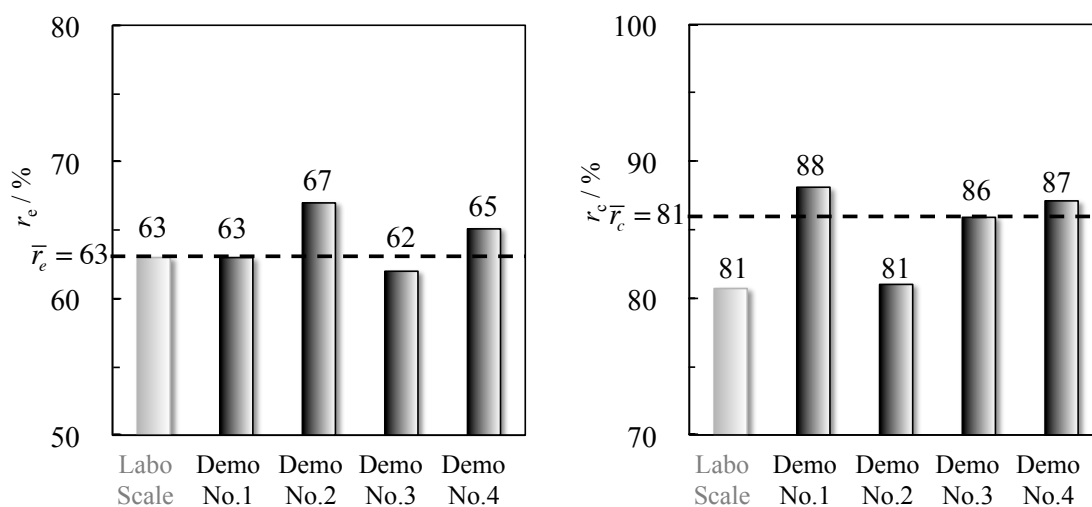
表5-1 排ガス中のSO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>濃度\*

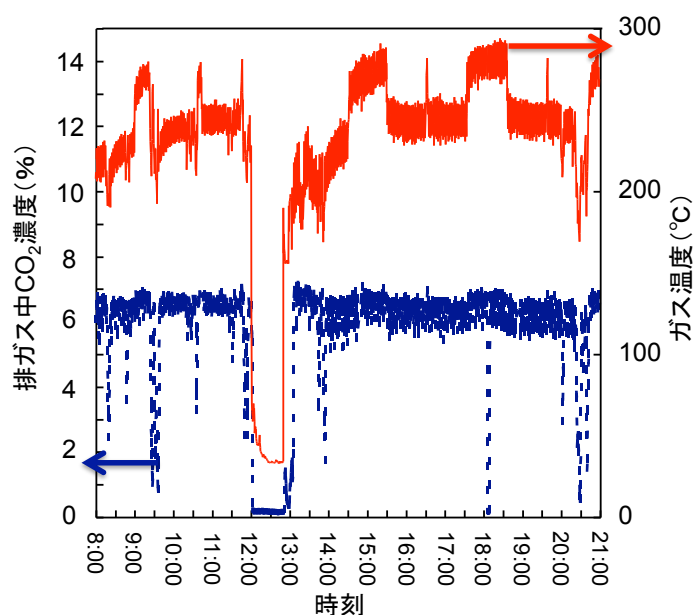
	単位: ppm				測定日
	NO <sub>x</sub>		SO <sub>x</sub>		
	NO	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	
排ガス中濃度 (煙突側面の観測位置)	92.7	—	< 2	—	2008.7.25.
実験機導入ガス中濃度	101	6.79	0.01	—	2015.4.16.-17.

\* 排ガス中のSO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>濃度が煙突側面の観測位置に比べて、実験機への導入配管出口の方が低くなるのは、ガス輸送パイプライン内に発生する凝縮水にSO<sub>x</sub>やNO<sub>x</sub>が溶解したと考えられる。なお、凝縮水のpHは約2以下を示すことが確認された。

## 5-3. 実証プラントの二酸化炭素固定化効率

4-7節で述べたように、1.0mol/Lのアラニン水溶液を実証プラントの各槽に注入後、0.2molCa<sup>2+</sup>/L相当のセメントを投入し30分攪拌保持後のCa<sup>2+</sup>溶出率( $r_e$ )、残渣ろ過後のCa<sup>2+</sup>溶出液に排ガスを30分通気し、反応前後の溶液をキレート滴定することにより[Ca<sup>2+</sup>]変化率を求めてCaCO<sub>3</sub>析出率( $r_c$ )を算出した。実証機を用いた4バッチ試験の反応効率( $r_e$ ,  $r_c$ )の評価は、上記手順でCa<sup>2+</sup>溶出試験とCaCO<sub>3</sub>析出試験からなるCO<sub>2</sub>(g)固定化処理を1バッチとして、処理後各槽の溶液を廃棄した後、新たに注入する水のpHが6付近となるまで工業用水を用いて何度も希釈洗浄を繰り返し、次のバッチ実験を行った(図5-6)。得られた4バッチ試験の平均反応効率( $r_e$ 平均値=64%,  $r_c$ 平均値=86%)は、ビーカーの効率( $r_e$ =63%,  $r_c$ =81%)と同等の能力を示した。また、反応効率の範囲は $r_e$ で最大5%,  $r_c$ で最大7%の差がある。この理由は、工業炉の燃焼バーナーが断続運転しており、実証設備へ誘引するCO<sub>2</sub>ガス流量やCO<sub>2</sub>濃度が変動するためである。ガス排気煙突側面にある観測穴に、ガス燃焼排ガス分析計(testo-350J)のプロープを挿入し、排ガス中CO<sub>2</sub>(g)濃度とガス温度の経時変化を測定すると、CO<sub>2</sub>濃度が急に6%から0%付近まで低下することが証拠である(図5-7)。

図5-6 実証試験のCa<sup>2+</sup>溶出率, CaCO<sub>3</sub>析出率

図5-7 排ガス中CO<sub>2</sub>濃度, ガス温度の経時変化

100L実証機のCO<sub>2</sub>(g)固定化効率( $r_{CO_2}$ )は原料セメントに含まれるCa<sup>2+</sup>総量を100%とすると、 $r_e$ と $r_c$ の積で割合を見積もることができる。例えば、Demo No.1では $r_e=63\%$ 、 $r_c=88\%$ なので、原料中のCa<sup>2+</sup>総量を基準とする $r_{CO_2}=55\%$ となる。つまり、原料中に含まれる総Ca<sup>2+</sup>量の55%がCO<sub>2</sub>固定化処理に利用され、残り45%は未溶出となり残渣に残存したと解釈できる。2-7節で示したspeciationの計算結果より、他の溶出元素との相互作用を無視すると、1.7mol/Lの飽和アラニン水溶液では0.83molCa/L(アラニン比49%Ca)を溶解能力がある。しかし、高い塩基度のケイ酸カルシウム結晶相は、3-9節で示唆されるようにC3S相またはC2S相で主に構成されるのでアラニン水溶液に易溶であるが、低い塩基度であればケイ酸カルシウム粒子表面にCSHゲルがバリア層として作用し難溶となる。実証設備とビーカでの1バッチ試験後のケイ酸カルシウム粒表面にもCSHゲル相が表れ、アラニン比最大13%Ca(=添加量0.2molCa/L×Ca<sup>2+</sup>溶出率0.67÷アラニン濃度1.0mol/L)で停滞したと考えられる。仮に、アラニン水溶液中に溶解したSi<sup>4+</sup>を除去する操作か更新した水溶液に浸漬後の残渣を溶解すると、バリ

アとして作用していたCSH相は消滅し、再び $\text{Ca}^{2+}$ と $\text{Si}^{4+}$ の溶出が起こるものと予想される。

$\text{Ca}^{2+}$ 溶出と $\text{CaCO}_3$ 析出を纏めて1サイクルと考えると、初回の1サイクル開始前に $\text{Ca}^{2+}$ 溶出槽へのアラニン添加のみで、2サイクル以降はろ過時に減少した水量と等量でろ過物を3度洗浄することにより、損失した水とろ過物に付着したアラニンの両方を反応槽に戻す。この補給水を用いたろ過物の洗浄操作を繰り返すことで、各槽の液量は一定に保持される。

アラニン水溶液を11サイクルまで繰り返し用いた回数と反応効率の推移を図5-8、31サイクルまで繰り返したときに水溶液に残存する16元素の濃度推移を図5-9に示す。6から31サイクルの残存する $[\text{Ca}^{2+}] \doteq 0.8\text{g/L}$  ( $[\text{Ca}^{2+}]_f \doteq 2.0 \times 10^{-2}\text{mol/L}$ ) について、以下で検討する。このサイクル実験においても、図5-6の $r_c$ 平均値=64% ( $[\text{Ca}^{2+}]_i = 1.1 \times 10^{-1}\text{molCa/L}$ ) を仮定すると、 $r_c$ が $[\text{Ca}^{2+}]$ の変化率 ( $([\text{Ca}^{2+}]_i - [\text{Ca}^{2+}]_f) \div [\text{Ca}^{2+}]_i$ ) より83%と推定される。この値は図5-6に示す $r_c$ 平均値=86%と比べても整合性があることから、 $\text{CaCO}_3$ 析出反応後に残存する $[\text{Ca}^{2+}]$ は炭酸イオンと未反応の $\text{Ca}^{2+}$ イオン量は約14%と解釈される。一方、6サイクル未満における残存する $[\text{Ca}^{2+}]$ が低いのは $r_c$ が高いことを示している。6サイクルを境に $[\text{Ca}^{2+}]$ が一定となるのは、Caと類似傾向である $[\text{SiO}_2]$ がサイクルを繰り返すと、溶液内に蓄積し6サイクル以降で飽和することが影響していると考えられる。

ここで、図5-9より6サイクル以降では $[\text{Si}^{4+}]_{\text{total}} \doteq 2.8\text{mM}$  ( $\log[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] \approx -2.0$ ) と一定値を示した。この $\log[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]$ 値に相当するC/Sは、3-2-3節の図3-12より $0 < C/S < 0.5$ と判断できるため、3-3-3節の図3-23より水溶液と平衡したケイ酸カルシウムはgel-SiO<sub>2</sub>と推定される。図3-24より水溶液と平衡する6サイクル以降のケイ酸カルシウム相は、 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出に伴いCSHからgel-SiO<sub>2</sub>へ移行したと予想される。

したがって、ろ過時に損失する水量に相当する水でアミノ酸を洗浄し反応槽へ戻す方法は薬剤の消耗を抑制するだけでなく、Ca-アラニン錯体を媒介とする化学プロセスを繰り返してもCO<sub>2</sub>固定化処理は継続することを確認することができた。

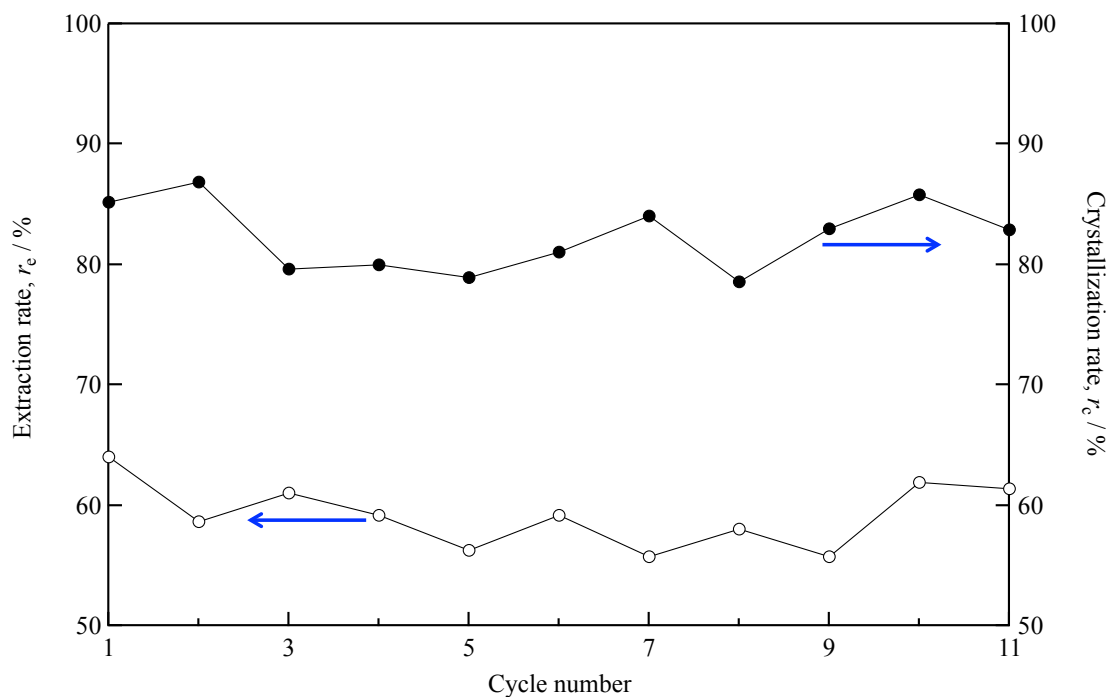


図5-8 11サイクルまでのCa<sup>2+</sup>溶出率, CaCO<sub>3</sub>析出率推移

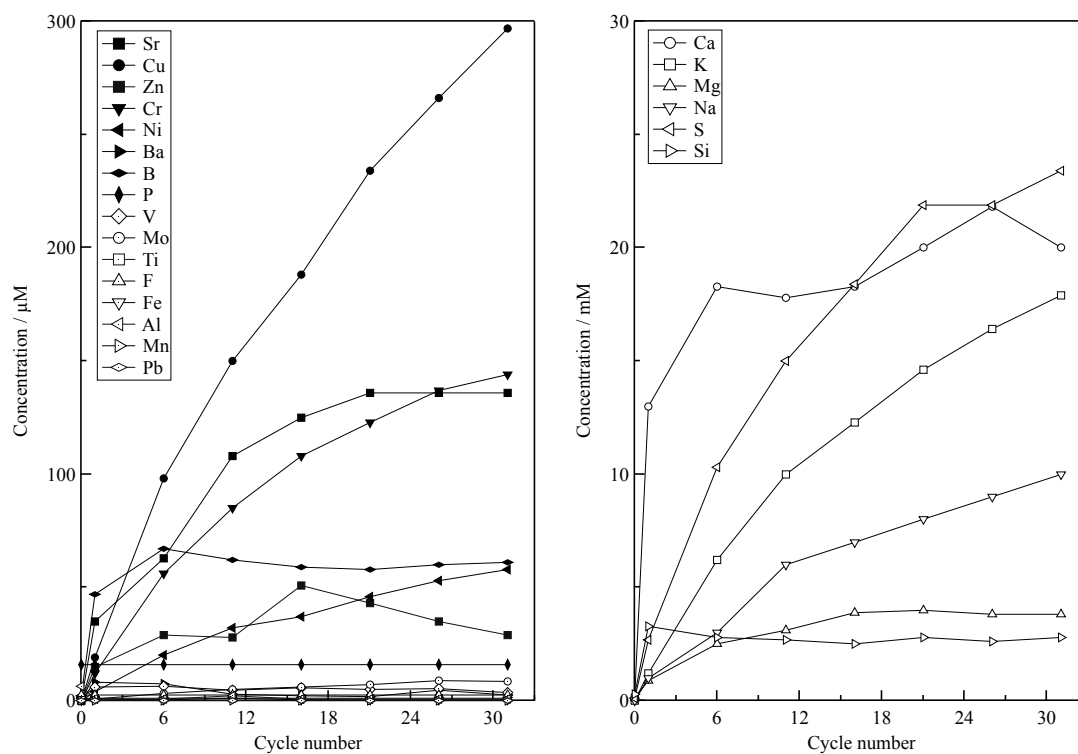


図5-9 31サイクルまでの溶出金属濃度推移

(左図は16元素全部, 右図は高濃度6元素)

## 5-4. 実用化課題

一般に実用化するための課題はQCD(品質Quality, コストCost, リードタイムDelivery)で整理され, これら課題を抽出し対応策を講じることで実用化のための主要課題に対して目処が立つこととなる. 前節まではQCDのうち優先される品質について検討を行い, 基礎的研究に基づき適切な制御技術を考案した. 本節では残り2つの指標について, 製作した実証設備の評価を行い課題を抽出する.

表5-2に示した各原単位数値を用いて, 消耗費収支及び工程リードタイムを以下に説明する. 図5-10に2013年11月からの実証設備の稼働後2014年4月までの設備改造によるリードタイム短縮経緯を示した. 実証設備とビーカーによる試験結果について大きな特徴を述べると, ビーカーによるラボ試験ではCa<sup>2+</sup>溶出時間とCaCO<sub>3</sub>(s)析出時間に着目し基礎検討を進めたため, これら反応時間はそれ程差異がなかった. しかし, 残渣とCaCO<sub>3</sub>(s)の両方ともろ過機を利用する反応槽中懸濁液のろ過工程と洗浄後の洗浄槽中懸濁液ろ過工程において, 長時間を要するという課題が判明した. この原因は, アミノ酸を含有することと残渣にはCSHまたはシリカゲルの発生により粘性の高い溶液となるために, 極端にろ過性能が低下したためである. このろ過性能が低下する課題の解決方法は, 実証設備で採用したエアージャケットろ過方式に問題があり, ろ過方式とろ布選定の変更が必要であることが判明した.

表5-2 試算に用いた原単位数値

大項目	詳細項目	価格, CO <sub>2</sub> 量	
コスト試算項目	工業用水	32 円/m <sup>3</sup>	
	ユーティリティ	市水	220 円/m <sup>3</sup>
		電力	10.3 円/kWh
	原料	セメント	19.8 円/kg
		アミノ酸	705 円/kg
	廃棄物	廃液費用	70 千円/m <sup>3</sup>
		廃棄物費用	200 円/kg
副産物	炭酸Ca, 残渣売価	31 円/kg	
固定化CO <sub>2</sub> 対象量	工業炉からのCO <sub>2</sub> 排出量 ※大型炉の1/100規模	14 tonCO <sub>2</sub> /年	

※上記項目には設備償却費, 人件費は除いた

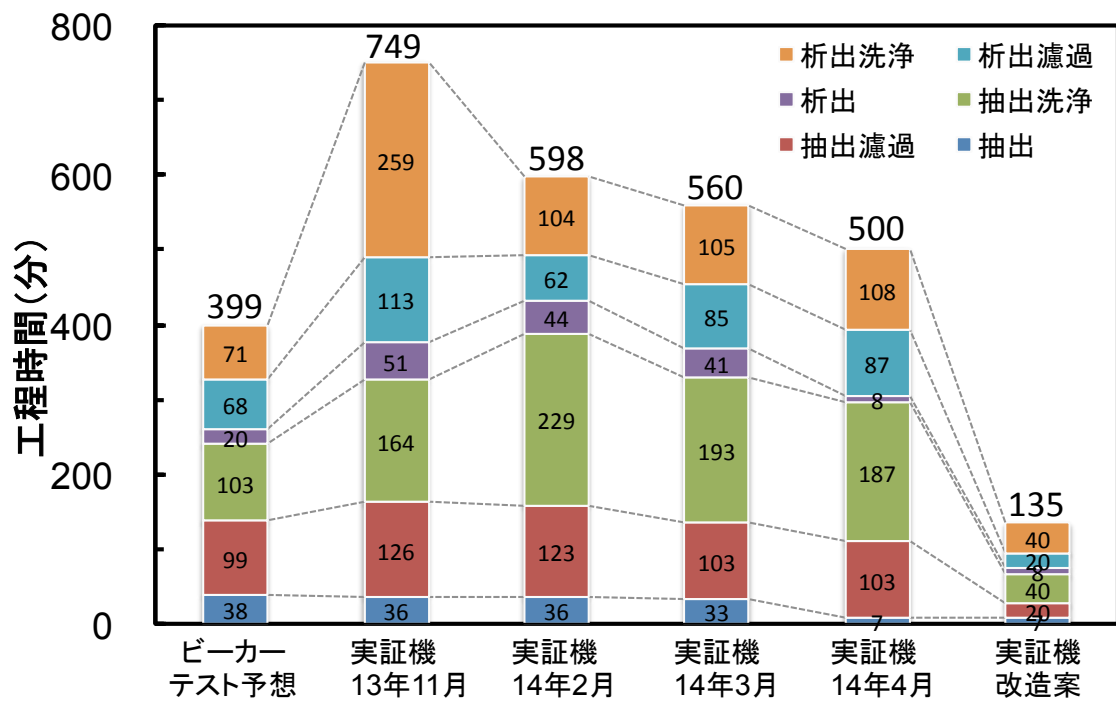


図5-10 リードタイム短縮のための改造効果経緯



図5-10で示した改造した設備について、評価された損益収支を纏めたのが表5-3である。一般に消耗費用には、設備償却費と人件費が含まれるので表5-3に合わせて記載した。損益収支を黒字とするためには、残渣とCaCO<sub>3</sub>の売却による収益が必須である。まず第一の課題は、残渣とCaCO<sub>3</sub>の両方に商品価値のある売却先の探索である。表中の改造案では仮想的に残渣を20円/kg、CaCO<sub>3</sub>を31円/kgで売却可能とし、それら売却による利益と消耗費の収支を試算したが、利益を上げるためには残渣とCaCO<sub>3</sub>を出来る限り付加価値の高い用途先への販売または新規用途先の開拓が重要であることがわかる。また同時に、収益を上げるだけでなく、消耗費を抑制することも重要である。大きな特徴を挙げると、CO<sub>2</sub>固定化サイクル回数に比例して、Ca原料であるセメント購入費用と処理後の残渣とCaCO<sub>3</sub>の廃棄物費用が増加することにより、消耗費全体を大きく押し上げるので、前述の改造案はCO<sub>2</sub>固定化処理サイクルのリードタイム短縮には有効な対策であるが、サイクル回数に応じて副成する残渣およびCaCO<sub>3</sub>の廃棄物処理費用が増えるために消耗費の合計が上昇する。CO<sub>2</sub>固定化処理1サイクル当たりの消費電力量を抑制しなければ、サイクル回数に応じて設備消費電力が増えコスト増大を招く。電力消費量の多いものは、Ca<sup>2+</sup>溶出槽とCaCO<sub>3</sub>(s)析出槽へガス誘引するエジェクターである。省エネエジェクターまたは他の溶液攪拌・ガス吸引装置への代替を比較検討し、省電力かつ高い反応効率が維持できるものを選ぶ必要がある。費用を抑制する上記要求からを満足する3つの課題を整理すると、①残渣とCaCO<sub>3</sub>の両方について用途先を開拓すること、②商品価値のあるセメントではなく廃棄物であるスラグや廃棄コンクリートのような低価格で入手可能な原料への代替、③溶液攪拌・ガス吸引方式を見直し、反応効率を維持可能な省電力品への代替、である。

表5-3 消耗費低減のための改造案経緯

項目	2013年11月		2014年2月		2014年3月		2014年4月		実証機改造案	
	算出式	金額 (千円/年)	算出式	金額 (千円/年)	算出式	金額 (千円/年)	算出式	金額 (千円/年)	算出式	金額 (千円/年)
回収処理回数	抽出率:63% ・炭酸Ca量:133.1(g/15L美露) ・セツ重量:1.6(kg/回(100L)) 年間時間:60分/時間×24時間/日×30日/月×12月/年=518400分/年 年間処理回数:518400分/年÷748.8分/回=691.3(回/年)⇒891(回/年)									
成Ca再利用	$133.1(g/回) \div 15(L美露) \times 100(L美露) \div 1000(g/kg) \times 691(回/年) \times 31(円/kg) \div 1000(円/千円)$	19.01	$133.1(g/回) \div 15(L美露) \times 100(L美露) \div 1000(g/kg) \times 865(回/年) \times 31(円/kg) \div 1000(円/千円)$	23.88	$133.1(g/回) \div 15(L美露) \times 100(L美露) \div 1000(g/kg) \times 865(回/年) \times 31(円/kg) \div 1000(円/千円)$	23.79	$133.1(g/回) \div 15(L美露) \times 100(L美露) \div 1000(g/kg) \times 1034(回/年) \times 31(円/kg) \div 1000(円/千円)$	28.44	$136.6(g/回) \div 15(L美露) \times 100(L美露) \div 1000(g/kg) \times 832(回/年) \times 31(円/kg) \div 1000(円/千円)$	108.42
残渣再利用	$1.6(kg/回) \times 0.64(CaO\%) \times (1-0.65(抽出率)) \times 691(回/年) \times 20(円/kg) \div 1000(円/千円)$	5.24	$1.6(kg/回) \times 0.64(CaO\%) \times (1-0.65(抽出率)) \times 865(回/年) \times 20(円/kg) \div 1000(円/千円)$	6.58	$1.6(kg/回) \times 0.64(CaO\%) \times (1-0.65(抽出率)) \times 865(回/年) \times 20(円/kg) \div 1000(円/千円)$	6.23	$1.6(kg/回) \times 0.64(CaO\%) \times (1-0.65(抽出率)) \times 1034(回/年) \times 20(円/kg) \div 1000(円/千円)$	7.44	$1.6(kg/回) \times 0.64(CaO\%) \times (1-0.65(抽出率)) \times 832(回/年) \times 20(円/kg) \div 1000(円/千円)$	26.09
労務費	$1人 \times 71(円/分) \times 748.8(分) \div 1000(円/千円)$	24.2	$1人 \times 71(円/分) \times 597(分) \div 1000(円/千円)$	30.5	$1人 \times 71(円/分) \times 596(分) \div 1000(円/千円)$	30.0	$1人 \times 71(円/分) \times 801(分) \div 1000(円/千円)$	35.9	$1人 \times 71(円/分) \times 835.3(分) \div 1000(円/千円)$	134.5
原料費	$1.6(kg/回) \times 19.8(円/kg) \times 691(回/年) \div 1000(円/千円)$	21.89	$1.6(kg/回) \times 19.8(円/kg) \times 865(回/年) \div 1000(円/千円)$	27.50	$1.6(kg/回) \times 19.8(円/kg) \times 865(回/年) \div 1000(円/千円)$	40.3	$1.6(kg/回) \times 19.8(円/kg) \times 796(回/年) \div 1000(円/千円)$	40.3	$1.6(kg/回) \times 19.8(円/kg) \times 1041(回/年) \div 1000(円/千円)$	55.2
廃液・アミ/酸	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
廃液・アミ/酸	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
廃液・ドレン水	$0.5(L/回) \times 133.7(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	133.70	$0.5(L/回) \times 865(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	86.80	$0.5(L/回) \times 865(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	86.50	$0.5(L/回) \times 1034(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	103.40	$0.5(L/回) \times 1034(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	103.40
廃棄物費	$0.5(L/回) \times 681(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	69.10	$0.5(L/回) \times 686(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	68.60	$0.5(L/回) \times 686(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	68.50	$0.5(L/回) \times 686(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	68.50	$0.5(L/回) \times 686(円/L) \times 200(円/L) \div 1000(円/千円)$	68.50
電力費	$3.3408(kWh/回) \times 691(回/年) \times 10.3(円/kWh) \div 1000(円/千円)$	23.78	$3.3408(kWh/回) \times 868(回/年) \times 10.3(円/kWh) \div 1000(円/千円)$	26.95	$3.3408(kWh/回) \times 865(回/年) \times 10.3(円/kWh) \div 1000(円/千円)$	11.0	$3.3408(kWh/回) \times 1034(回/年) \times 10.3(円/kWh) \div 1000(円/千円)$	13.1	$3.3408(kWh/回) \times 832(回/年) \times 10.3(円/kWh) \div 1000(円/千円)$	48.5
水(工業用水)	$100(L) \times 1000(L \times (1-0.04) \times (1-0.04)) \times (1-0.04) \times (1-0.04) \times 691(回/年) \times 0.04(円/m3) \div 1000(L/m3)$	0.5	$100(L) \times 1000(L \times (1-0.04) \times (1-0.04)) \times (1-0.04) \times (1-0.04) \times 865(回/年) \times 0.04(円/m3) \div 1000(L/m3)$	0.5	$100(L) \times 1000(L \times (1-0.04) \times (1-0.04)) \times (1-0.04) \times (1-0.04) \times 865(回/年) \times 0.04(円/m3) \div 1000(L/m3)$	0.5	$100(L) \times 1000(L \times (1-0.04) \times (1-0.04)) \times (1-0.04) \times (1-0.04) \times 1034(回/年) \times 0.04(円/m3) \div 1000(L/m3)$	0.5	$100(L) \times 1000(L \times (1-0.04) \times (1-0.04)) \times (1-0.04) \times (1-0.04) \times 832(回/年) \times 0.04(円/m3) \div 1000(L/m3)$	0.5
設備償却	$29220(千円) \div 6(年)$	4870.00	$29220(千円) \div 6(年)$	4870.00	$29220(千円) \div 6(年)$	4870.00	$29220(千円) \div 6(年)$	4870.00	$29220(千円) \div 6(年)$	4870.00
売却費	$41904.9$	41904.9	$41904.9$	41904.9	$41892.3$	41892.3	$41921.1$	41813.7	$41813.7$	
↑設備、人工除く	$-41880.6$	-41880.6	$-41870$	-41870	$-41862$	-41862	$-41885$	-41679	$-41679$	
CO <sub>2</sub> 固定化量(kgCO <sub>2</sub> /年)	$69(回/年) \times 0.133(kg-CaCO_3/回) \times (44/100)$	40.8	$868(回/年) \times 0.133(kg-CaCO_3/回) \times (44/100)$	50.8	$865(回/年) \times 0.133(kg-CaCO_3/回) \times (44/100)$	50.6	$1034(回/年) \times 0.133(kg-CaCO_3/回) \times (44/100)$	60.5	$832(回/年) \times 0.133(kg-CaCO_3/回) \times (44/100)$	224.2

## 5-5. 課題解決案

### 5-5-1. エジェクタ吸引

ガス導入方法を表5-4に示す4つのCASEで比較検討した結果を以下に列挙する。

#### 【CASE-1 エジェクター】

現行品であり、液循環ポンプ動力は(ニクニKTM32ND15Z)を用いて検討した。

#### 【CASE-2 散気装置】

市販の散気装置は圧損抵抗が低くなっており、エジェクターよりも気液混合動力の低減が期待できる。またフッ素コーティングが施されており、散気装置周囲への $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 析出を防止する可能性がある。散気装置はダイセンメンブレンPMD-Dとし、圧損抵抗はカタログより5kPaとする。液循環ポンプは既存の送液用のポンプ(ニクニKTM15UD02Z)を用いるものとする。

#### 【CASE-3 ガス循環】

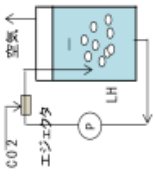
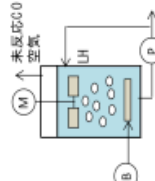
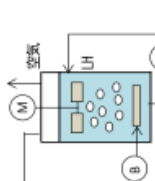
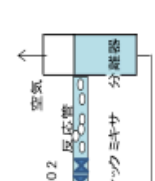
$\text{CaCO}_3(\text{s})$ 析出槽へ導入後、大気へ放出される未反応 $\text{CO}_2(\text{g})$ を極力抑制する狙いである。排ガス中 $\text{CO}_2(\text{g})$ 濃度は6%程度なので、未反応ガスをさらに反応させるためには、2倍のガス量を要する。そのために循環用ブロワ動力が大きくなる問題がある。湿り空気を吸込むので、ブロワ出口にはノックアウトドラムの設置や、析出槽を密閉構造にする必要がある。

#### 【CASE-4 スタティックミキサー】

一般にスタティックミキサーによる混合はエジェクターよりも低動力が期待される。気液混合長を延長すればミキサー内で析出反応が生じ、 $\text{CO}_2$ 析出反応効率の向上が期待できる。

表5-3に示すように4つのCASEについて比較検討した結果、CASE-2の散気装置の方がエジェクターよりも電力消費量が大幅に削減可能と予想されたので、 $\text{CaCO}_3$ 析出効率と電力消費量の関係を小型試験で確認し、実証機を改造・評価する。

表5-4 ガス吸引方式の検討

		Case-1 エジェクタ	Case-2 散気装置	Case-3 ガス循環	Case-4 スタティックミキサー
概念図					
特徴		エジェクタでCO2を吸引、混合、反応	散気装置でCO2を吹き込み、混合、反応	未反応CO2のために、ガスを循環	スタティックミキサーでCO2と液を混合 反応はライン上で行われる
メリット		ポンプによりCO2吸引も同時にできる 液せん断力が大きいので、析出による閉塞が少ない	シンプル 水処理用散気装置はプロフ動力小さい	未反応CO2のを削減するために、ガスを循環	シンプル 配管を長くすれば、CO2の反応の最大化
課題		ポンプ動力が大きい	散気装置の周りで炭酸カルシウムの析出の恐れ	CO2は 6%、残りは空気なので、 ガス循環動力が大きい	配管、スタティックミキサーの圧力損失が大きい
主要機器		液ポンプ、エジェクタ、析出槽 (無圧)	プロフ、散気装置 (ディスクタイプ)、 液循環ポンプ、攪拌機、析出槽 (無圧)	プロフ、ノックアウトドラム、液循環ポンプ、 散気装置 (ディスクタイプ)、攪拌機、 析出槽 (圧力容器)	液ポンプ、プロフ、スタティックミキサー、 固液気分離器
ポンプ	流量 $\ell/m\text{in}$	80	80	80	80
	CO2 $\ell/3/m\text{in}$	0.25	0.25	0.5	0.25
圧縮機	揚程 (m)	40	5	5	14.4
	Pd吐出圧力 $\text{kPa(g)}$		123	123	144
動力 (kW)	吸引量 $Q_s \text{ m}^3/m\text{in}$		0.25	0.5	0.25
	プロフ動力 (kW)	—	0.21	0.43	1.01
	ポンプ動力 (kW)	3.90	0.18	0.18	0.53
	攪拌機動力 (kW)	—	0.02	0.02	—
	合計動力 (kW)	3.90	0.41	0.63	1.54
備考		報告書その5 散気装置について	報告書その8 スタティックミキサーについて		

### 5-5-2. ろ過洗浄

ろ過洗浄方法を表5-5に示す5つのCASEで比較検討した結果を以下に列挙する。現行ろ過機は図5-4に示したように、残渣とCaCO<sub>3</sub>毎に専用ろ過機を設け2台設置した結果、ろ過処理時間が長くCO<sub>2</sub>の固定化量の減少を招く非効率なものであった。ろ過物(残渣, CaCO<sub>3</sub>)の物性に対する現行品のろ布とろ過方式がミスマッチであると予想されたために、100Lの懸濁溶液を処理対象にろ過処理時間を短縮し減価償却費(設備費)低減する効果的な処理方式を再検討した。なお、残渣とCaCO<sub>3</sub>の両方を1台のろ過機で分離することを前提とした。

#### 【CASE-1 フィルター方式】

単純な構造でありラインフィルターで固液分離する方式(現行品)であるが、適切なろ布を選定する必要がある。ろ過物を簡単に短時間で回収するのは困難である。

#### 【CASE-2 フィルタープレス】

下水汚泥の脱水処理など、化学・薬品などのプロセスにおいて汎用的な方法である。最初にスラリーをろ室に打ち込みプレコートを形成後、濾室を圧搾し脱水する。この方式のメリットは、ろ過物である固形粒子径が小さいものでも、脱水できることである。

#### 【CASE-3 真空脱水】

連続脱水可能であるが加圧力は1 kg/cm<sup>2</sup>以下であるために、脱水性能は悪い。

#### 【CASE-4 ベルトプレス】



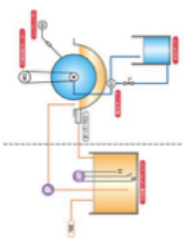
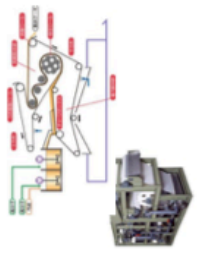
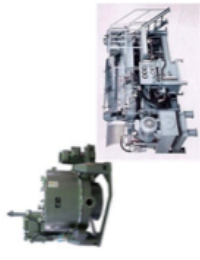
単純な構造であり2個のベルト間でスラリーを圧搾して脱水する処理を連続して行うことができる。しかし、一般的に懸濁液に凝集剤を入れてフロックを形成し脱水する必要があるために、本研究のような製品化を狙うろ過物への凝集剤の混入が許容できない処理には、使用不適と考えられる。

#### 【CASE-5 遠心脱水機】

遠心力を利用して脱水することが特徴であり、大量かつ連続処理の場合に適する。

表5-4の示すように5つのCASEを比較検討した結果、CASE-2のフィルタープレス方式が妥当である。ろ過方式だけではなく最適なる布の選定も必要であり、総合的にろ過性能と電力消費量の関係を小型試験で確認し、実証機を改造・評価する。

表5-5 ろ過方式の検討一覧

	CASE-1	CASE-2	CASE-3	CASE-4	CASE-5
概念図					
原理	便重上、斜めに表示 流路中の濾布で濾過、脱水 ケーキの引出しは基本的に手動 機器メーカーは高濃度スラリー への使用を推奨せず	濾布圧縮による濾過 一般的な固液分離の装置	スラリーをドラム周囲に付着させ、 ドラム内部からの減圧吸引によって 脱水	ロール圧縮による脱水	バケツ型 バケツ内にスラリーを投入 し、回転遠心力による脱水 デカンター 回転筒の中にスラリーを投入 し、遠心力で連続脱水。
ケーキ 含水率	—	○ (下水汚泥ベース) 55-75%	× (下水汚泥ベース) 75-85%	○ (下水汚泥ベース) 70-80%	× 70-90% (下水汚泥ベース)
特徴	簡単 小規模、低濃度固形分の除去	含水率が低いよ(脱水できる) 濾布の管理に注意を要する	濾布の目詰まりの可能性あり 吸引力低下で濾過性能が低下	連続自動化可能 濾布の目詰まりの可能性がある 通常はスラリーに凝集剤を投入し、 フロック状態で脱水	原水の水質により 脱水性能が大きく異なる。
価格	— 最も安い	△ 高価	○ 安価	△ 高価 (比較的安価)	○ 安価
必要動力	—	実証設備のスラリー 100L、3-4%) ・プレコーディング時 0.4-0.75 kW ・圧搾時 0.4-0.75 kW エア駆動のダイヤフラムポンプ用			
評価	— ケーキの取出し方法が未定	○	△ 脱水性能が悪い	× 製品への凝集剤混入は不可	△

### 5-5-3. 転炉スラグの可能性検討

Ca<sup>2+</sup>原料に転炉スラグを用いた場合に、副産物として発生する残渣の有価物化の可能性を検討した結果、水稲用育苗培土、肥料、PRE緑化工法<sup>1)</sup>の3つが用途先として候補に挙げられ、その中でも水稲用育苗培土として利用する方法がひとつの可能性と考える。その理由は、pH<4の酸性硫酸塩土壌への改良資材として転炉スラグ残さを利用する場合、残さに含まれる未溶解のケイ酸カルシウム、フェライト相やウスタイト相から土壌に必要な養分であるCaやFeが供給され、微量成分であるリン酸、Mnなども持続的に供給される<sup>2)</sup>。また、アラニン水溶液を用いたCa<sup>2+</sup>溶出後の残さは低塩基度を示すため、土壌のFe、Mn、Bが失われない条件pH>6.5を満足する可能性が高い<sup>2)</sup>。残さに付着したアラニンからも土壌へNは供給できると予想する。転炉スラグを農業利用することは農地に対する使用量や塩基度の最適条件の決定などの課題のため広く普及していないが<sup>2)</sup>、本研究プロセスによって低塩基度に調整された残さは土壌改良材として利用できると考える。

全国農業協同組合連合会において、「くみあい育苗培土」を取り扱っている<sup>3)</sup>。そのうち、水稲用育苗培土とは、土壌やピートモスなどの原料を用いて混合・造粒するなど一定の製造管理のもとで工場生産されており、窒素、りん酸、カリウムなど必要な肥料成分、水分、pH、物理性等が適正であり、出芽および生育に支障がないものをいう<sup>4)</sup>。ここでは水稲用育苗培土としての好ましい品質を残渣が満足する場合を前提とする。

入手した3ロット分の転炉スラグの外観は粉末と20mm程度の塊が混在したものである(図5-11)。採取した粉末試料を全量溶解後ICP分析により元素組成分析した結果を表5-6、浸漬前と17回浸漬後のXRDパターン(図5-12)、及びRIR法による結晶相の定量分析結果(表5-7)を示す。表5-5中の転炉スラグの塩基度はB=4程度であるが、表5-6の主要な結晶相にはケイ酸カルシウムのC2S相( $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>)以外にフェライト

5-5-3. 転炉スラグの可能性検討

相 ( $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ )もウスタイト相 ( $\text{FeO}$ )も含まれており、少量ながらCSH相 ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )も存在することが確認された。



図5-11 転炉スラグの外観写真

表5-5 転炉スラグ組成

試料名	T-Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	塩基度
転炉スラグ No.1	20.6	11.1	43.7	5.45	2.39	0.78	3.9
転炉スラグ No.2	21.3	11.2	44.6	4.70	2.97	2.97	4.0
転炉スラグ No.3	21.1	10.9	44.9	5.26	2.56	2.56	4.1

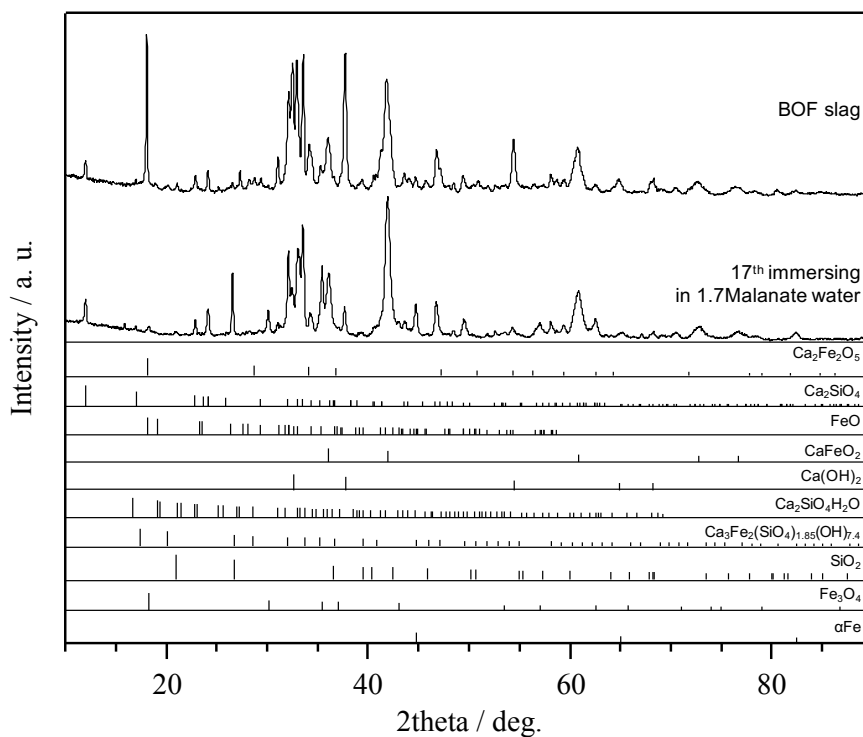


図5-12 転炉スラグ浸漬前後のXRDパターン



表5-6 転炉スラグ浸漬前及び17回浸漬後のRIR法による定量分析結果

鉱物相	ICDD Card No.	RIR法による定量割合(wt%)	
		浸漬前	17回浸漬後
2CaO Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47-1744	30	35
2CaO SiO <sub>2</sub>	33-0302	20	15
FeO	06-0615	20	30
CaO FeO	21-0917	15	3
Ca(OH) <sub>2</sub>	37-0415	7	-
2CaO SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	29-0373	5	-
Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>1.85</sub> (OH) <sub>7.4</sub>	75-0553	3	-
SiO <sub>2</sub>	46-1045	-	5
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	19-0629	-	9
α-Fe	06-0696	-	2
合計		100	99

1.7mol/Lのアラニン飽和水溶液に1.0mol/L相当の転炉スラグを投入し、30分間攪拌保持する浸漬実験を17回繰り返したときのpHとCa<sub>tot</sub>の経時変化を図5-13、17回浸漬後の結晶相(図5-12)と定量分析結果を表5-6に示す。図3-12で示したセメントの結果と同じpHで総Ca濃度([Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>)を比較すると、セメントの[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>≒0.08に対して転炉スラグの[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>≒0.04とCa<sup>2+</sup>溶出総量は約50%、r<sub>e</sub>は8%から4%に低下した。この結果より、塩基度B≒4と高くてもケイ酸カルシウム結晶相の割合が多くなければ、[Ca<sup>2+</sup>]は増加しないことと、セメントには存在せずに転炉スラグに存在するCSH相が固体表面のバリア層として働きCa<sup>2+</sup>溶出率が低くなるものと予想される。なお、浸漬後に確認されたマグネタイト相(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)やαFeは、(Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>1.85</sub>(OH)<sub>7.4</sub>)や(Ca, Fe)Oの溶解物と予想される。

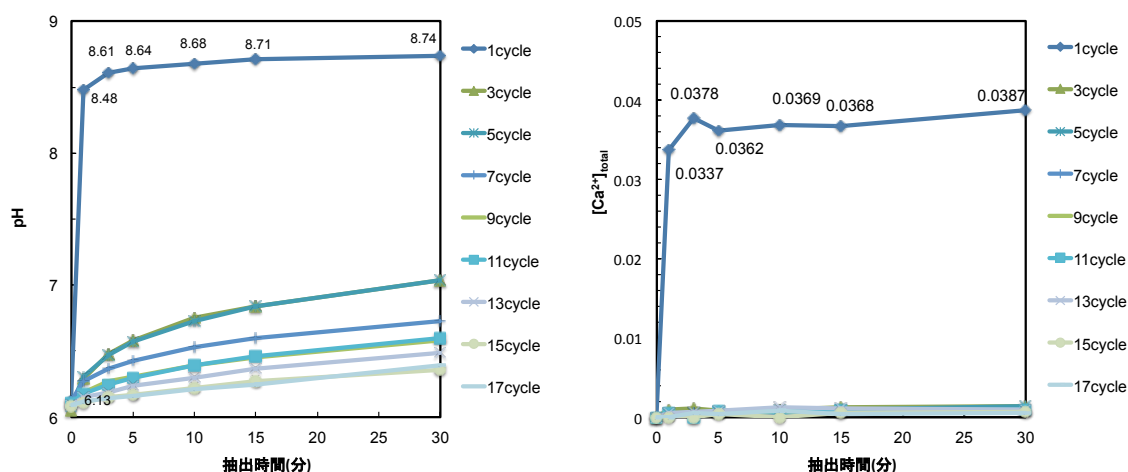


図5-13 転炉スラグ溶解後のpHと[Ca<sup>2+</sup>]<sub>total</sub>経時変化  
(残渣繰り返し浸漬実験)

次に、1.7 mol/Lのアラニン飽和水溶液に1.0 mol/L相当の転炉スラグを投入し、60分間攪拌後残渣を15分間でろ過分離したCa<sup>2+</sup>溶出液へ10 vol%CO<sub>2</sub>-90 vol%N<sub>2</sub>ガスを1 L/minで30分間導入したときのpHと[Ca<sup>2+</sup>]の経時変化を図5-14に示す。残さの浸漬を繰り返した実験の初回と同様に、pHはセメントと同程度まで上昇するが[Ca<sup>2+</sup>]はセメントに比べて約50%であった。析出後のCaCO<sub>3</sub>をXRD分析結果を確認すると、セメントを用いて生成したVaterite型CaCO<sub>3</sub>と同様に、転炉スラグを用いてもVateriteであることが確認された。したがって、セメントに比べてC2S相の割合が少ないために $r_e$ は低下するが、Ca<sup>2+</sup>原料にセメントの代替として転炉スラグが利用可能であると判明した。

5-5-1～3節の解決案を実証設備に導入し改造した場合の消耗費に関して、図5-15に示すように大幅なコストダウン効果が予想される。表5-1中の固定化対象のCO<sub>2</sub>量である14 ton-CO<sub>2</sub>/年と図5-15の改造後の消耗費総額約100千円/年より、CO<sub>2</sub> 1 tonあたりの原単位コストは、100 千円/年 ÷ 14 ton-CO<sub>2</sub>/年 = 7100円/ton-CO<sub>2</sub>と試算できる。これは残渣とCaCO<sub>3</sub>の売却による収益費を除外したコストであり、売却による利益を考慮すると更なる減額が見込まれる。また、14 ton-CO<sub>2</sub>/年をベースに

CaCO<sub>3</sub>生成量を試算すると、14 ton-CO<sub>2</sub>/年(31.8 kmol-CO<sub>2</sub>/年)と等しいモル量である31.8 kmol-CaCO<sub>3</sub>/年(≒32 ton-CaCO<sub>3</sub>/年)の生成量を導出できる。

仮に転炉スラグを用いる場合に必要となる転炉スラグ量と処理後の残渣量を試算すると、年間の転炉スラグ必要量は $31.8 \text{ kmol-CO}_2/\text{年} \times 56 \div \text{転炉スラグ中CaO割合}$  0.45より4.0 ton-転炉スラグ/年と予想され、 $r_e=4\%$ の効率とすると残さ発生量は3.8 ton-残渣/年と推定される。これらの売却総額は残渣は前述の水稲用育苗培土の単価20 円/kg $\times 3.8 \times 10^3 \text{ kg-残渣/年} = 76 \text{ 千円-残渣/年}$ に加え、CaCO<sub>3</sub>は現在自動車産業の工場などで利用される構造材のバリ取りのためのショットブラストに付帯した集塵機におけるバリ由来の金属粉による爆発や火事を防ぐ防爆材としての単価31 円/kg $\times 3.2 \times 10^4 \text{ kg-CaCO}_3/\text{年} = 992 \text{ 千円-CaCO}_3/\text{年}$ の両方の収益から、原単位コスト $7100 \text{ 円/ton-CO}_2 \times 14 \text{ ton-CO}_2/\text{年} = 99 \text{ 千円/年}$ を差し引いても赤字にならない可能性がある。したがって、実証設備は改造案の対策を行うことでCO<sub>2</sub>固定化処理プロセスはコスト面から考えても、十分に採算性のある処理方法となる可能性が明らかになった。

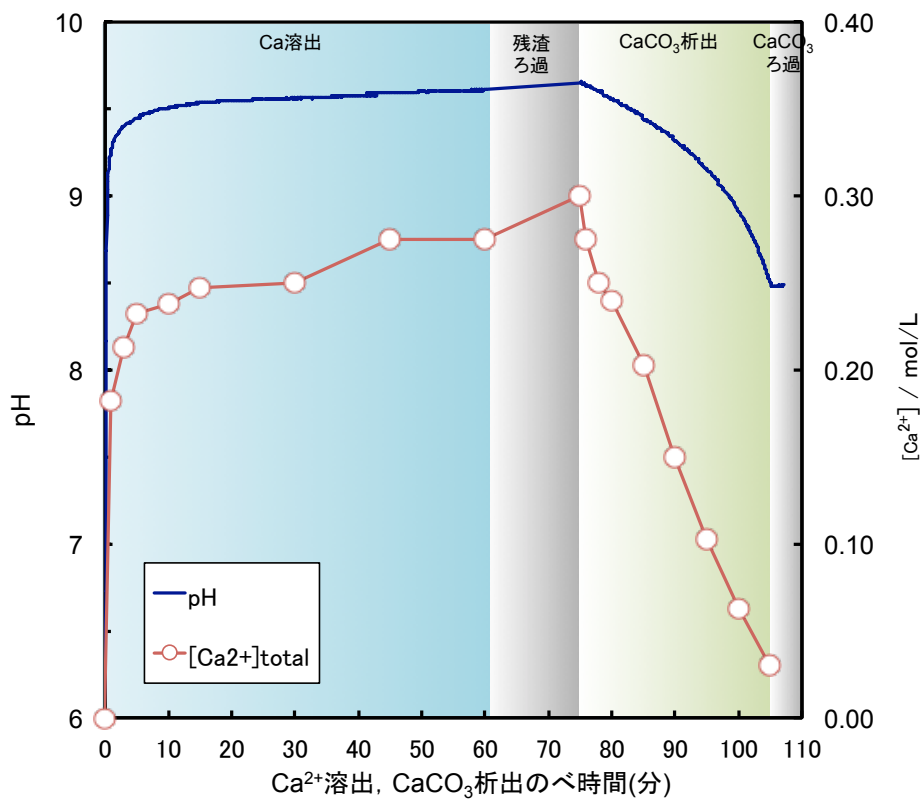


図5-14 転炉スラグ(1.0M Ca)を用いた $Ca^{2+}$ 溶出,  $CaCO_3$ 析出時のpHと $Ca_{tot}$ 経時変化

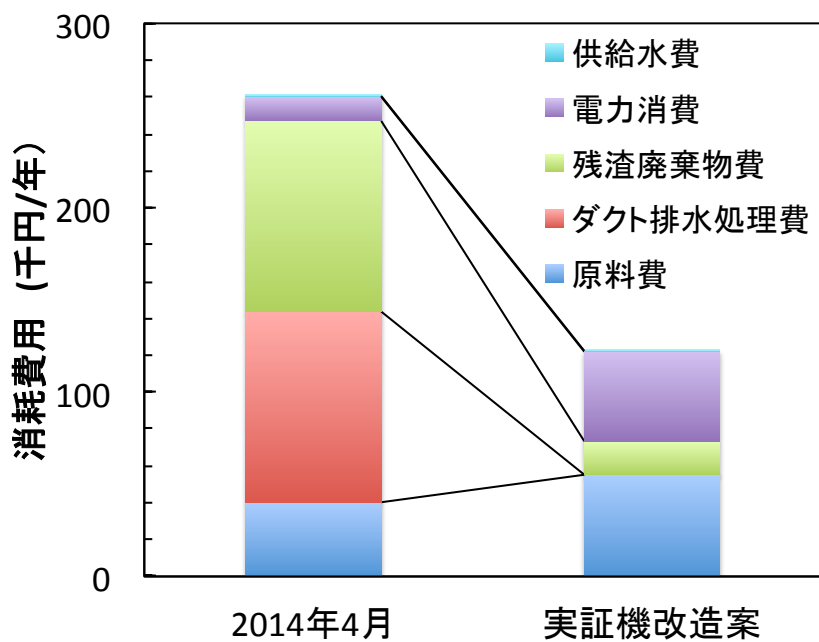


図5-15 解決案により予想される消耗費

## 5-6. 5章の小括

4章までの2 L以下ビーカーを用いたラボスケールによる基礎的な検討に基づき、100 LのCa<sup>2+</sup>溶出・CaCO<sub>3</sub>析出反応槽を含む実証設備を製作しQCDを評価した。その結果、スケールアップした実証設備においても反応効率はビーカー実験と同等の能力であると確認された。また、CO<sub>2</sub>固定化処理は、高額の操業費と長時間の操業時間が予想されたために、エジェクタとろ過機の変更、及びスラグの代替利用などの改良を加えることにより、コスト収支の問題解決が可能であり、充分実用化が可能な範囲にあることを示すことができた。

- 
- 4) PRE緑化工法協会ホームページ: *Introduction of PRE Planting*, (PRE Plantion Association, Yokohama)(2016. 6. 1).  
URL: <http://www.pregreen.jp/introduction/index.html>
  - 5) 後藤逸男:「製鋼スラグの農業利用の現状と今後の課題」製鋼スラグの新機能探索と海洋環境での利用技術開発シンポジウム, (日本鉄鋼協会, Tokyo, 2011), pp. 22-48.
  - 6) 全国農業協同組合連合会ホームページ: *Kumiai Iku-byou Bai-do no Hinshitsu no Kangaekata*, (National Federation of Agricultural Cooperative Associations, Tokyo)(2016. 6. 1).  
URL: [https://www.zennoh.or.jp/eigi/pdf\\_hiryo/hiryo\\_ikunae-baido.pdf](https://www.zennoh.or.jp/eigi/pdf_hiryo/hiryo_ikunae-baido.pdf)
  - 7) (株)関東農産ホームページ: *Sui-tou-you Iku-byou*, (Kanto Nousan Co., Ltd., Nasu)(2016. 6. 1).  
URL: [http://www.kantoh-ap.co.jp/products/products\\_1.html](http://www.kantoh-ap.co.jp/products/products_1.html)

## 6章 総括と今後の展望

ミネラルカーボネーションによるCO<sub>2</sub>固定化技術は、内陸地に分散した小規模CO<sub>2</sub>発生源に対して省エネルギーかつ低コストで炭酸ガス固定化ができる有効な方法である。しかし、CO<sub>2</sub>固定化処理バッチプロセス毎にセメントや鉄鋼スラグからのCa<sup>2+</sup>溶解と炭酸塩化のために、酸とアルカリ薬剤を多量に消費することによるコストの問題があり、スラグと弱酸-弱塩基の緩衝溶液の検討や廃棄セメントと高圧炭酸ガスの検討などに代表される多くの基礎研究が行われている。大気圧下でのCO<sub>2</sub>(g)固定化プロセスは、Ca<sup>2+</sup>溶出反応とCaCO<sub>3</sub>(s)析出反応の二種類のプロセスから構成される。薬剤が表面に吸着した析出物が分離・回収されてしまうために薬剤損失が生じるが、生成する炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)粒子の結晶構造や表面積、粒度の違いによりその程度は大きく変化し、投入する薬剤の利用効率やプロセスコストが変化する。

本研究では、Ca<sup>2+</sup>供給原料にアルカリ土類金属を含有する鉄鋼スラグ等のケイ酸塩を用い、アミノ酸水溶液中でのCa<sup>2+</sup>とのキレート反応と炭酸塩生成による緩衝作用を利用する化学サイクルによる新規プロセスを提案し、その実用化に向けた開発研究を行った。本プロセスのユニークな点は、溶媒として緩衝作用が大きいアミノ酸溶液を用い、炭酸ガスとCa源の酸/塩基作用を利用したpHスイングを利用する化学サイクルプロセスを構成することであり、原則としてアミノ酸以外の薬剤を必要としないという大きなコストメリットが挙げられることである。その実用化のために必要なアミノ酸溶液中のCa<sup>2+</sup>溶出反応とCa炭酸塩析出反応の二つのプロセスの機構解明を行い、最適なアミノ酸の選定と必要な操業条件を決定して実証プラントにより検証した。本研究は、【過程I】Ca<sup>2+</sup>溶出反応による弱酸性から塩基性への溶液の高pH化、【過程II】溶液とCO<sub>2</sub>ガスとの反応によるCaCO<sub>3</sub>析出反応と塩基性から弱酸性への低pH化、という二段階プロセスから構成される化学サイクルを構成して二酸化炭素の固定を行うもので

ある。この化学サイクルは、一次反応により薬液を炭酸塩化で消費することなく、弱酸性から塩基性のpH範囲を往復し、CO<sub>2</sub>を安全かつ安定なCaCO<sub>3</sub>中に封じ込めて固定化するプロセスである。本研究ではこの新化学サイクルプロセスの実現に向けて多開発研究をまとめたものであり、以下の6章から構成される。

第1章では、ミネラルカーボネーションによるCO<sub>2</sub>固定化のためのアミノ酸水溶液を媒介するpHスイングプロセスの概要を説明し、これまで報告されている炭酸ガス固定化プロセスに関する既往の研究成果をまとめ、その薬液法による炭酸ガス固定化プロセス課題を整理するとともに、本研究の目的を明らかにした。次に、プロセスの満たすべき基本的な条件について、無機塩を用いた緩衝溶液と酸性～塩基性アミノ酸溶液を対象にCa<sup>2+</sup>溶出とCO<sub>2</sub>吸収時の中和滴定曲線のpHスイング範囲、Ca<sup>2+</sup>溶出と炭酸塩化反応の成立条件を明らかにした。

第2章では、1章で最適とされる中性アミノ酸のアラニンとCa<sup>2+</sup>とのキレート錯体が生成すると、水溶液中の総Ca<sup>2+</sup>濃度の増加によってpHスイング範囲が拡大すると考えられるが、Ca<sup>2+</sup>とアラニンとの安定なキレート錯体種については不明な点が多く、その平衡定数、溶解度などについて検討を加えている。具体的には、①CaL<sub>2</sub>3H<sub>2</sub>O (CL3H)の沈殿析出を考慮した錯体種を含む化学種の平衡計算、②溶解度測定、③動的測定による蒸気圧測定を行い、安定なキレート種と析出相を同定した。その結果、水溶液からの析出物はCL3Hであること、飽和アラニン水溶液へ多量にCa含有物を添加すると、固体表面にアラニンが吸着して反応を停滞させる阻害層となるためにCa(OH)<sub>2</sub>過飽和となることを、Ca(OH)<sub>2</sub>-HL系ポテンシャル状態図を用いて示した。

第3章では、セメントやスラグの主成分であるケイ酸カルシウムからのCa<sup>2+</sup>、Si<sup>4+</sup>の溶出反応について、水溶液/固体の平衡論による検証を行う。実証稼働を想定するとCa<sup>2+</sup>溶出反応だけではなく、Si<sup>4+</sup>の挙動についても明らかにする必要がある。具体的には、シリカゲル生成による設備内部への付着やろ過性低下による稼働効率の低下



を招く可能性がある。アミノ酸へのケイ酸カルシウム浸漬試験後の残渣の結晶相変化とCSH固溶体に関連する構造解析により $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応が遅延する原因を検討し、CSHあるいはシリカゲルのバリア層の形成がその原因であることを明らかにした。

第4章では、アラニン水溶液からの $\text{CaCO}_3$ 析出反応と組織変化を検証した。既往の研究では古典核生成理論に従わないという報告があったが、過飽和度(SI)の経時変化より古典核生成理論で説明できることを示した。析出反応の解明がこれまで成功していない原因は、準安定相であるACC相の相分離と準安定相を経由する相変化の経路であることを示した。本研究では、pH-SIダイアグラム、 $\text{H}_2\text{O}-\text{CaCO}_3$ 系の混合Gibbsエネルギー図及び時間またはpHに対する相変態の進行率ダイアグラムを用いて、 $\text{CaCO}_3$ 相の生成が始まるSIまたは $\text{CaCO}_3$ の相対化学ポテンシャル( $\Delta\mu_{\text{CaCO}_3}$ )により整理し、Ostwaldの段階則に従って2種類のACCからVaterite相、およびCalcite相までの反応経路を考察した。また析出した $\text{CaCO}_3$ 粒子の微細構造解析も同時に行うことにより、Vaterite相粒子断面のTEM観察組織からgel-ACCの核生成、pv-ACCとVateriteのスピノーダル型相分離による組織形成過程を推定した。Vaterite相からCalcite相への相変化について整合性を確認した結果、アラニン水溶液からCalcite単相を得ることは難しいと結論付けた。

第5章では、100L容積の反応槽などで構成された実証設備を製作し、第4章までの基礎的検討結果にもとづいて、連続実証試験操業を行った。炭酸ガスならびにセメント原料との反応の効率やアミノ酸の消費率などのプロセスの性能を調査してその技術合理性と経済性について評価し、見出された3種類の課題とその対策方法を整理した。その内容は、①セメント購入費低減のための高塩基度転炉スラグなどの代替 $\text{Ca}^{2+}$ 源の検討、②炭酸塩析出反応に必要なガス吸引エジェクタの消費電力低減、③セメント残渣ならびに $\text{CaCO}_3$ のろ過洗浄の消費電力低減と時間短縮に向けた、最適ろ過方式への変更であり、これらの改善によりこの新プロセスの実用化に向けた障害を解

消できることを示すとともに、本プロセスの実用化の実現のために今後の取り組むべき方向性を整理した。

第6章では、本研究の成果を総括した。

## Appendix I. ケイ酸カルシウム化合物の作製方法

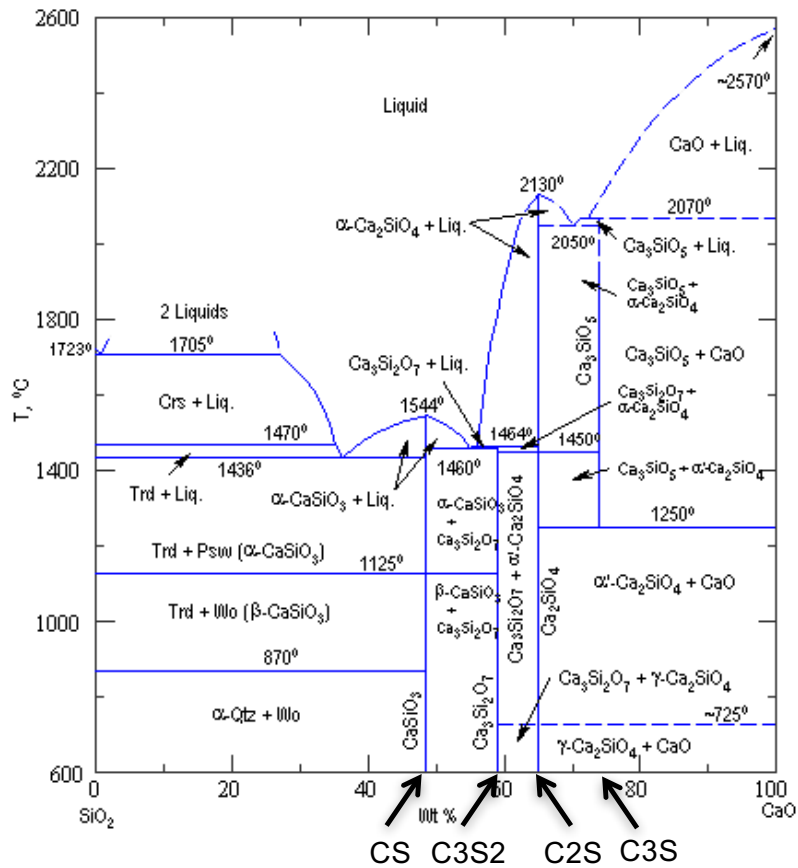
アモルファスの構造解析は、X線吸収微細構造測定 (X-ray Absorption Fine Structure; XAFS), 中性子回折 (Neutron Diffraction; ND), 透過電子顕微鏡 (TEM) による高分解能電子顕微鏡観察 (High-Resolution Electron Microscopy; HREM) や電子エネルギー損失分光 (Electron Energy-Loss Spectroscopy; EELS) が用いられる。各測定方法の特徴をみると、XAFSやNDは、空間分解能がなく分析試料の観察位置を指定することが困難である。HREMは観察位置を指定できるが、TEM観察用に試料を薄片化するだけでなく、試料表面の凹凸に配慮する必要がある。EELSは同じくTEM観察するが、試料の厚さや表面粗さへの制約は少ない。しかし、HREMはアモルファス構造を表す像を得られるが、EELSは対象試料に予想される複数の標準スペクトルを用意した後に解析する必要がある。

前節で作製した浸漬試験後の試料は、 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出によりカルシウムシリケートとMFSが消失している。これら鉱物相に共通する $\text{Si}^{4+}$ のイオン挙動に注目し、浸漬試験後に出現したアモルファス構造をSi-L端のスペクトルを個別の標準スペクトルを用いて解析する。

標準スペクトルには、**図A1-1**のCaO-SiO<sub>2</sub>系状態図<sup>1)</sup>に存在する単相酸化物 (C3S, C2S, CS) 相の3種類を用いる。4種類の単相化合物は**表A1-1**に示すように、CaOとSiO<sub>2</sub>を混合した混合物をプラズマアーク熔融凝固法で合成し、合成前後の重量も**表A1-1**示す。原料のCaOはCa(OH)<sub>2</sub>を電気炉で800°C×2時間焼成し作製した。熔融時の僅かな蒸発やスプラッシュとして飛散するために、凝固後の重量減少が確認された。カルシウムシリケート単相化合物の合成法は、田中、山口、林が報告した焼成法<sup>2-4)</sup>が一般的である。しかし、焼成化を進めるためには1550°C×4時間の仮焼を6回以上繰り返す必要があり、仮焼後に大気中へ取り出し空冷する際の相変化も懸念される。本研究では、十分に化合物化を進めるために、一度電気炉で高温焼成した試料

を完全溶融にした後、水冷銅るつぼ内で急冷凝固するプラズマアーク溶融法<sup>5)</sup>を採用する。φ40×30mmの水冷銅るつぼ内に高温焼成試料を入れ、プラズマアークのフレーム輻射熱で試料表面を溶融後、試料にプラズマアークを照射して全溶融する。この後、照射を止めた試料は、水冷銅るつぼ内で急冷凝固する。一度の操作するだけでは試料全体が均一に溶融しないために、凝固試料を反転し再溶融、凝固を6回繰り返して均一化を図った。得られた合成試料はXRDで主成分が単相化合物であることを確認した(図A1-2)。XRDにより同定された結晶相を表A1-2に示す。

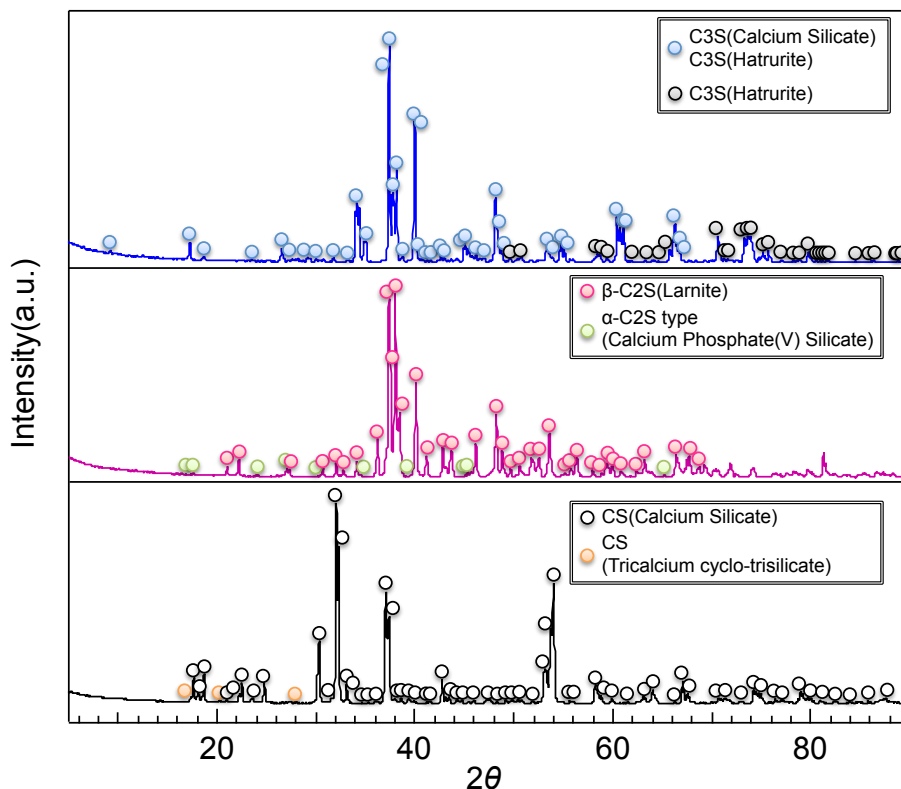
作製した各単相試料の最表面を保護するため、高真空蒸着装置にてカーボン膜とFIB装置(FEI製 Dualbeam System Nova200 Nano-lab)にてタンゲステン膜をコーティングした後、FIBマイクロサンプリングにて試料小片を摘出し、FIB加工により薄片化した。さらにFIB加工によるダメージ層を除去するために、FIBで低加速仕上げ(加速電圧:5kV)を行いTEM観察用の薄片試料とした。また、浸漬試験前後のSi<sup>4+</sup>イオン周りの構造解析をEELS分析(Gatan製 Model 863GIF Tridiem)を用いて行った。



図A1-1 CaO-SiO<sub>2</sub>系状態図<sup>1)</sup>

表A1-1 CaO-SiO<sub>2</sub>系化合物の焼成, 溶融凝固条件

結晶相		焼成原料		焼成温度(°C)	プラズマアーク溶融・凝固重量		
CS	CaOSiO <sub>2</sub>	組成(wt%)	CaO	SiO <sub>2</sub>	1450	溶融前(g)	溶解後(g)
			48.3	51.7			
		仕込み量(g)	26.6	28.5			
	合計	55.0			42.9	42.4	
C2S	2CaOSiO <sub>2</sub>	組成(wt%)	CaO	SiO <sub>2</sub>	1630	溶融前(g)	溶解後(g)
			65.1	34.9			
		仕込み量(g)	35.8	19.2			
	合計	55.0			52.4	51.7	
C3S	3CaOSiO <sub>2</sub>	組成(wt%)	CaO	SiO <sub>2</sub>	1630	溶融前(g)	溶解後(g)
			73.7	26.3			
		仕込み量(g)	40.5	14.5			
	合計	55.0			40.0	36.4	



図A1-2 CS, C2S, C3S合成試料粉末のXRDパターン

表A1-2 CaO-SiO<sub>2</sub>系化合物合成品のXRD分析結果

合成試料	同定された物質		ICDD カード No.
CaOSiO <sub>2</sub> (CS)	主成分	Ca(SiO <sub>3</sub> )	89-6463
	少量	α-Ca <sub>3</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	89-6485
	—	—	—
	—	—	—
2CaOSiO <sub>2</sub> (C2S)	主成分	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Larnite	33-0302
	微量	α-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> type Ca <sub>14.92</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2.35</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>5.65</sub> Calcium Phosphate(V) Silicate	33-0302
	—	—	—
	—	—	—
3CaOSiO <sub>2</sub> (C3S)	主成分	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Calcium Silicate	31-0301
		Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Hatruite	86-0402
	—	—	—

- 
- 1) M. Hillert, B. Sundman and X. Wang: CALPHAD, **15**(1)(1991), 53-58.
  - 2) 田中俊次, 草下幸雄, 功刀雅長: J. Soc. Mater. Sci., Jpn., **12**(120)(1963), 669-673.
  - 3) 山口悟郎, 宮部久子, 天野勝江, 小松進: J. Ceram. Soc., Jpn., **65**(737)(1957), 99-104.
  - 4) 林国郎, 福井雅男, 上井勲: J. Ceram. Soc., Jpn., **89**(4)(1981), 165-170.
  - 5) 賀集誠一郎, 林主税: J. Jpn. Inst. Met., **31**(4)(1967), 413-419.

## Appendix II. ケイ酸カルシウム結晶相と反応性

## A2-1. はじめに

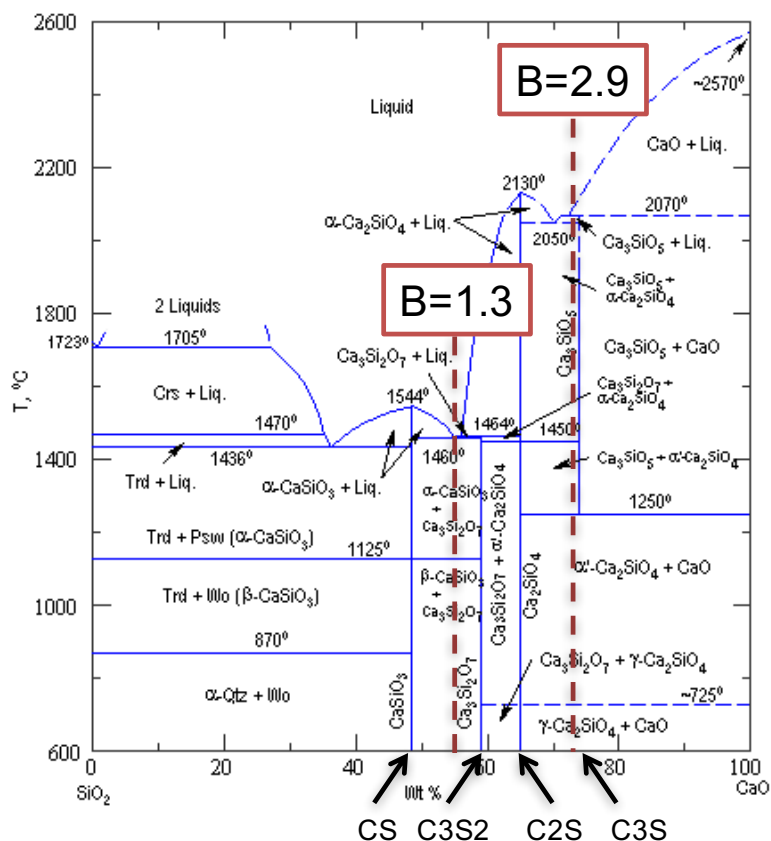
3-2-4-2節でアラニン水溶液に浸漬したセメントからの $\text{Ca}^{2+}$ 溶出は、主にC3S相またはC2S相からと判断され、前節で $\text{Ca}^{2+}$ の溶出とともにCSH相からシリカゲル生成まで進行することが分かった。本節ではCaO-SiO<sub>2</sub>系の定比化合物を含む合成試料を作製し、 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出性について組織の濃度分布を確認する。

## A2-2. 実験方法

工学的塩基度(B)が最低の高炉スラグ(B=1.2)から最大のセメント(B=3.1)の2種類の合成原料(A), (B)を作製し(表A2-1), その溶出挙動を調べる。合成原料(A), (B)のBを図A2-1のCaO-SiO<sub>2</sub>系組成状態図に示し、相関係を確認するとB=1.3ではCS相-C3S2相, B=2.9はC2S相-C3S相またはC2S相-CaO相がそれぞれ二相平衡している。そのため、合成原料(A), (B)は前節で作製したCS, C3S2, C2S, C3Sを表A2-1のモル比で混合し、前節と同様の方法で熔融凝固体を作製した。合成原料(B)は、含有するC3Sが1250°C以下でC2SとCaOに分解するため、合成後直ちに浸漬試験を行った。

急冷凝固後の合成原料(A), (B)のXRD結果を図A2-2に、同定された結晶相のRIR法による定量分析結果を表A2-2に示す。合成原料(A)はC3S2相とCS相、合成原料(B)はC3S相, C2S相, CaO相で構成されている。また、XRDピークから推定した定量値は数%以上の誤差を含む可能性があることを考慮すると、合成原料(A)のC3S2相/CS相比率は概ね妥当と考えられる。そして、合成原料(B)の結晶相の割合はC3S相が一部分解し、C2S相とCaO相が増加したと考え、CaO相とC2S相からC3S相が合成されると仮定した量論比で修正し得られるC3S相/C2S相の割合は80/20となり妥当である。

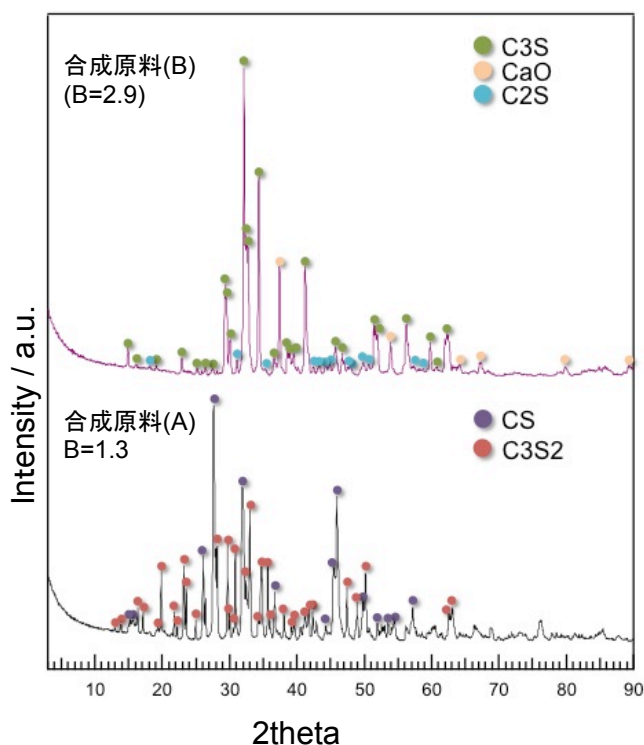




図A2-1 CaO-SiO<sub>2</sub>系組成状態図上の合成原料組成(A)B=1.3, (B)B=2.9

表A2-1 合成原料(A), (B)の組成と結晶相割合

種類	塩基度 B B=CaO(mol)/SiO <sub>2</sub> (mol)	組成		組成		結晶相混合モル比			
		CaOmL%	SiO <sub>2</sub> mol%	CaOwt%	SiO <sub>2</sub> wt%	C3S	C2S	C3S2	CS
セメント	3.1	75.6	24.4	74.3	25.7				
高炉スラグ	1.3	56.5	43.5	54.8	45.2				
転炉スラグ	4.5	81.8	18.2	80.8	19.2				
電炉系 酸化スラグ	2.0	66.7	33.3	65.1	34.9				
電炉系 還元スラグ	3.1	75.6	24.4	74.3	25.7				
合成品A	1.3	56.5	43.5	54.8	45.2			3	2
合成品B	2.9	74.4	25.6	73.1	26.9	9	1		



図A2-2 合成原料(A), (B)のXRDパターン

表A2-2 同定した結晶相とRIR法による定量分析結果

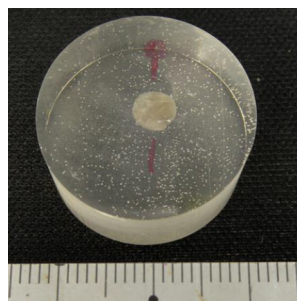
試料	同定物質	ICDD カード No.	理論割合(wt%)	RIR法定量値(wt%)
合成品A B=1.3	$\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ : C3S2	76-0623	60	48
	$\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ : CS	74-0874	40	52
合成品B B=2.9	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ : C3S	31-0301	90	68
	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ : C2S	33-0302	10	25
	CaO	37-1497	0	7

合成原料(A), (B)は銅るつぼ内で凝固したボタン型になっているために、①手粉碎でφ20mm以下まで破碎したものをジルコニア球体(φ11mm)を用いて、②1週間のボールミル加工により角部を除去する。この粒成物を分級しφ4~5mmの粒を採取し、③球体研磨により形状を整えたφ4mmの浸漬試験球体を作製する(図A2-3)。

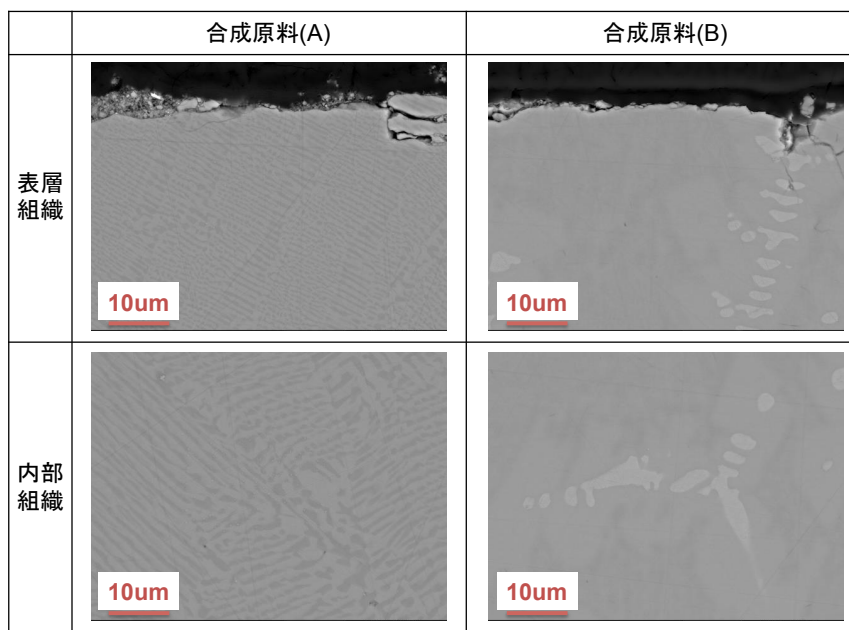


図A2-3 浸漬試験用球体作製のながれ

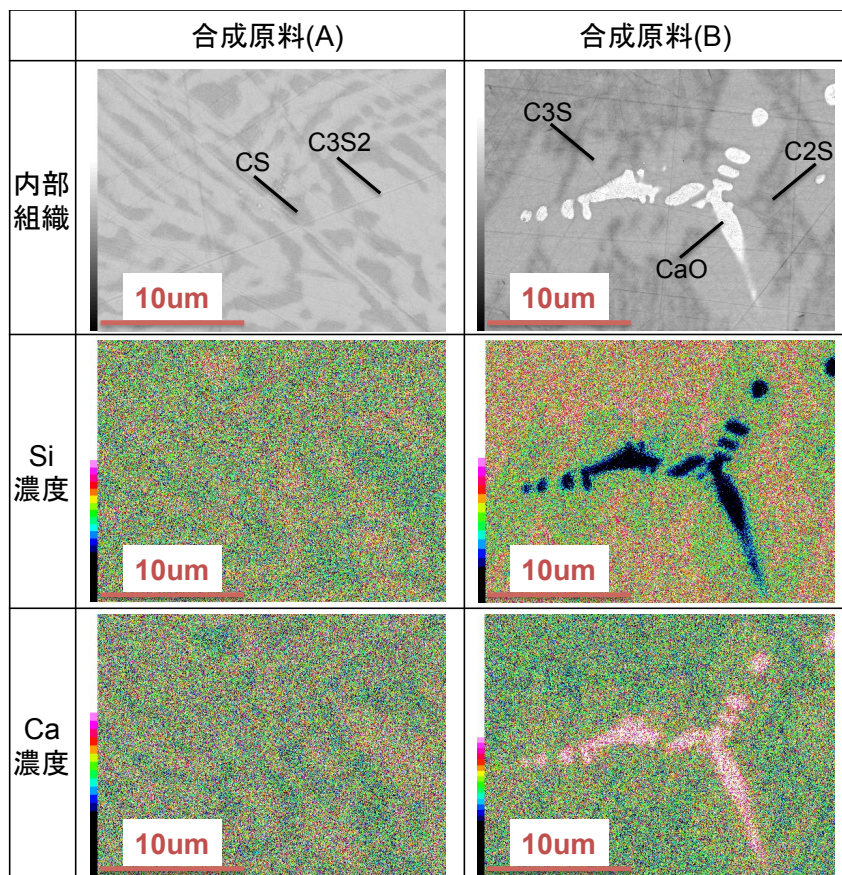
合成原料(A), (B)の球体加工品を樹脂埋め込みし, 無水アルコールを用いて断面研磨した試料をOs蒸着し, 試料の表層, 内部組織の反射電子像を加速電圧15kVでSEM観察した. 合成品B球体を樹脂埋め込み後, 研磨した様子を図A2-4に示す. また, 表層, 内部組織の2000倍でSEM観察した結果を図A2-5, 内部組織のCa, Si濃度マッピング結果を図A2-6に示す.



図A2-4 研磨後の球体断面(合成原料(B))



図A2-5 合成原料(A), (B)の表層, 内部組織(×2000)



図A2-6 合成原料(A), (B)の内部組織とCa, Si濃度マッピング(×2000)

## A2-3. 実験結果

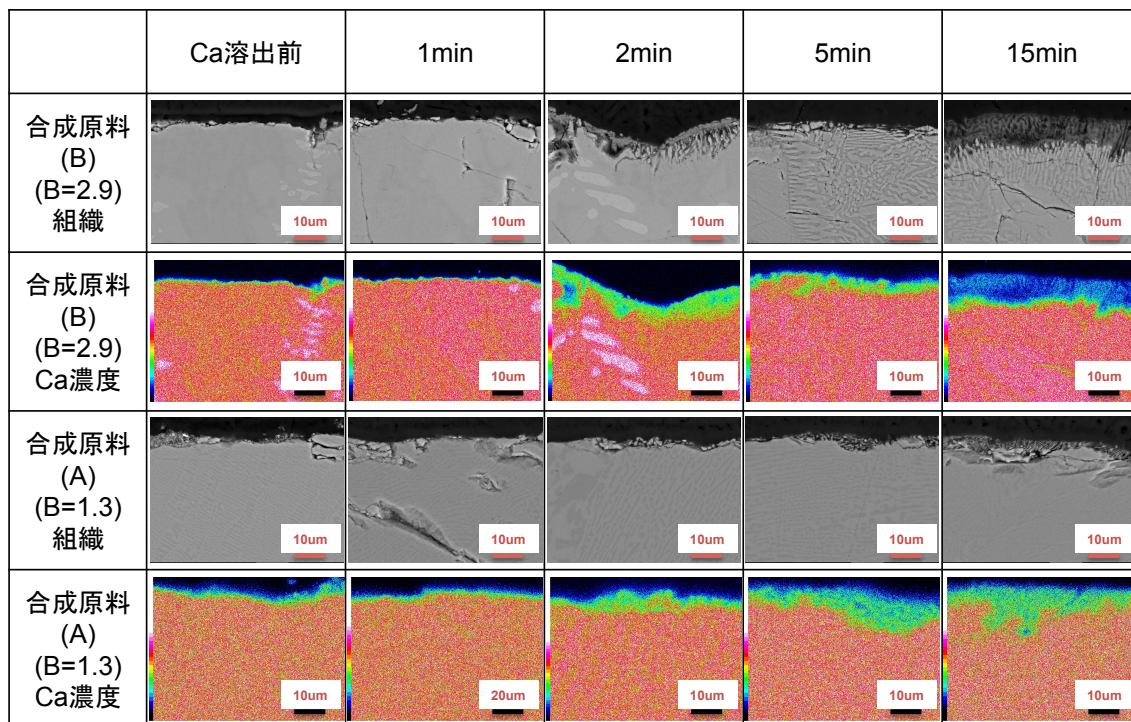
図A2-6に示した合成原料(A)の縞状組織はCa, Si濃度の分布が対応しており, 交互に晶出した共晶組織で構成されている. XRD分析結果で確認されたC3S2相とCS相の対応を考えると, 反射電子像の白いコントラスト部分は, CS相に比べて重い原子が存在するC3S相であり, 黒い部分はCS相と考えられる.

合成原料(B)はC3S相とC2S相との平衡相を室温で2日間保持すると, 図A2-5(B), -6(B)のC3S相は室温では安定ではないために, C3S相は分解しC2S相-CaO相平衡へ変化した. 結晶相は白いコントラスト順にCaO相, C3S相, C2S相である. 反射電子像より, CaO相はC3S相に包まれており, 周囲の黒い部分のC2S相と接していない. つまり, 熔融凝固法によって, 高温で安定なC3S相が水冷されて析出しており, 時間が経ちC3S相の分解と共に, C2S相とCaO相が晶出したと考えられる.

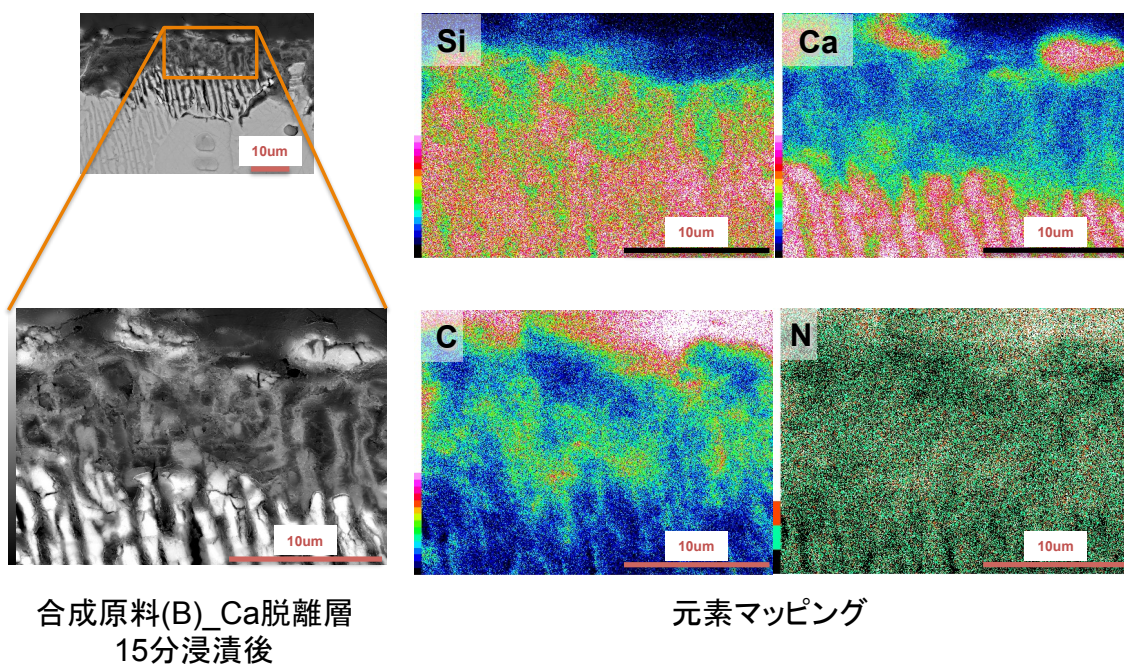
Ca<sup>2+</sup>溶出前と1, 2, 5, 15分浸漬後の合成原料A, Bの表層組織(2000倍の反射電子像)とCa<sup>2+</sup>濃度マッピング結果を図A2-7に示す. 両方の試料とも時間が経過するにつれて, 表面のCa<sup>2+</sup>濃度が減少しCa<sup>2+</sup>脱離層が大きくなることが確認される. 高塩基度の合成原料B(B=2.9)の方が, 15分経過後の表面Ca<sup>2+</sup>濃度は顕著に低下している.

B=2.9の15分経過試料のCa<sup>2+</sup>脱離層に着目し, Ca, Si, C, N元素マッピング結果を図A2-8に示す. C, N元素マッピングより表面付近において, アラニンの存在を期待したが, 試料周囲の樹脂の可能性があるので, 脱離層組織中のアラニンの存在形態を確認することはできなかった.

Ca<sup>2+</sup>脱離層を評価するために, 浸漬後試料の断面に加工し表面から中心に向かいCa, Si, O元素の線分析(照射ビーム直径5, 10  $\mu$  m)を行い, 平均情報として得られたCa<sup>2+</sup>濃度が大きく変化する位置を求めた(図A2-9)結果, Ca<sup>2+</sup>脱離層では表面からのSi<sup>4+</sup>濃度減少も確認された. 合成原料(A)のCa<sup>2+</sup>脱離層は厚み2  $\mu$  m, 合成原料(B)のCa脱離層は15  $\mu$  mと確認される.

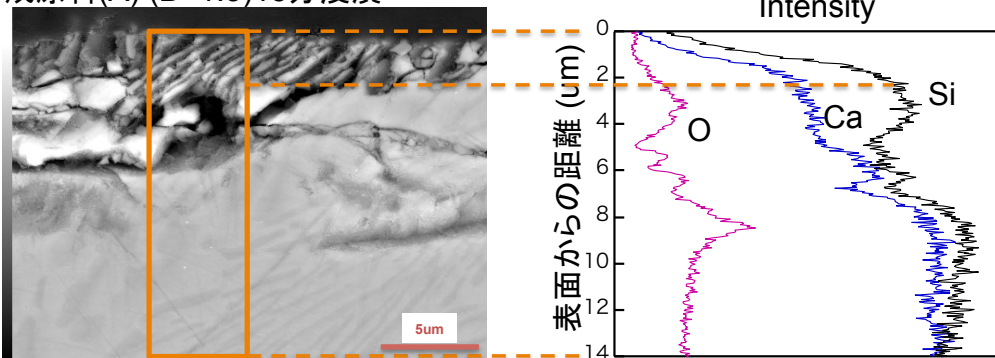


図A2-7 合成原料(A), (B)のCa<sup>2+</sup>溶出後組織とCa<sup>2+</sup>濃度マッピング(×2000)

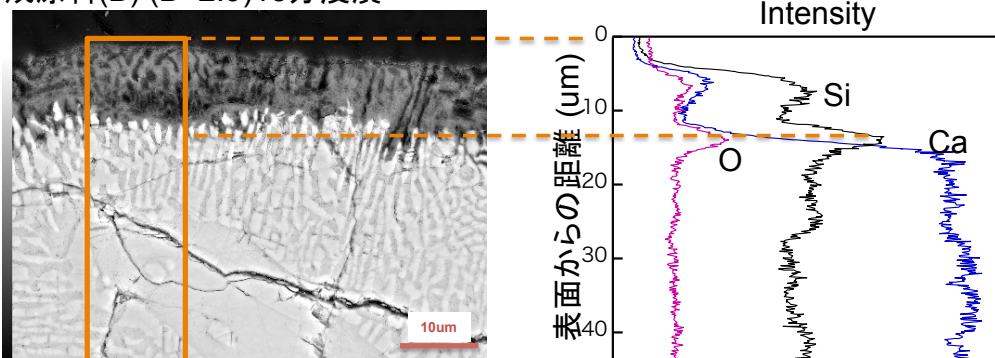


図A2-8 合成原料(B)の15分浸漬後のCa<sup>2+</sup>脱離層と元素マッピング

合成原料(A) (B=1.3)15分浸漬



合成原料(B) (B=2.9)15分浸漬



図A2-9 合成原料(A), (B)の15分浸漬後のCa脱離層と元素マッピング

## Appendix III. 多成分系の理想希薄溶体における活量係数の取り扱い

$P, T$ 一定下の0, 1, 2,  $\dots$ ,  $K$ 元系を考える. ただし0は溶媒でその他の成分に比べて圧倒的に高濃度 ( $x_0 \approx 1$ ) であり, Raoult則が成立するものと仮定する. このとき $K$ 元系の  $G_{\text{mix}}$  は(A3-1)式で表される.

$$x_0\mu_0 + \sum_{i=1}^K x_i\mu_i = G_{\text{mix}} \quad (\text{A3-1})$$

Gibbs-Duhemの式より(A3-1)式は(A3-2)式となる. なお,  $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$  より  $d\mu_i = RT d \ln a_i = RT(d \ln x_i + d \ln \gamma_i)$  と(A3-2)式より(A3-3)式が得られる. ここで, 溶媒組成  $x_0$  について  $x_0 d \ln x_0 = x_0 \frac{dx_0}{x_0} = dx_0$  の関係を用いた.

$$x_0 d\mu_0 + \sum_{i=1}^K x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{A3-2})$$

$$x_0 d \ln a_0 + \sum_{i=1}^K x_i d \ln a_i = x_0 (d \ln x_0 + d \ln \gamma_0) + \sum_{i=1}^K x_i d \ln a_i = dx_0 + x_0 d \ln \gamma_0 + \sum_{i=1}^K x_i d \ln a_i = 0 \quad (\text{A3-3})$$

溶媒組成に対してRaoult則が成り立つ場合には,  $dx_0 = 0$  および  $d\gamma_0 = 0$  なので(A3-3)式左辺の第一, 二項はゼロになり(A3-4)式が得られる.

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^K x_i d \ln a_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^K x_i d \ln \gamma_i &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A3-4})$$

$K=2$ の場合には(A3-4)式は(A3-5)式のように書き表されるので, 水溶液中の溶質総濃度を  $\beta$  とするとき溶質の活量係数は(A3-6)式と示される.



$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (\text{A3-5})$$

$$\frac{d \ln \gamma_2}{d \ln \gamma_1} = -\frac{x_1}{x_2} = -\frac{x_1}{1-x_1} \quad (\text{A3-6})$$

したがって、溶媒組成がRoult則に従う場合には溶質成分の活量係数は、(A3-6)式のように組成で記述できる。

## Appendix IV. 80-10%シード添加の析出物分析結果

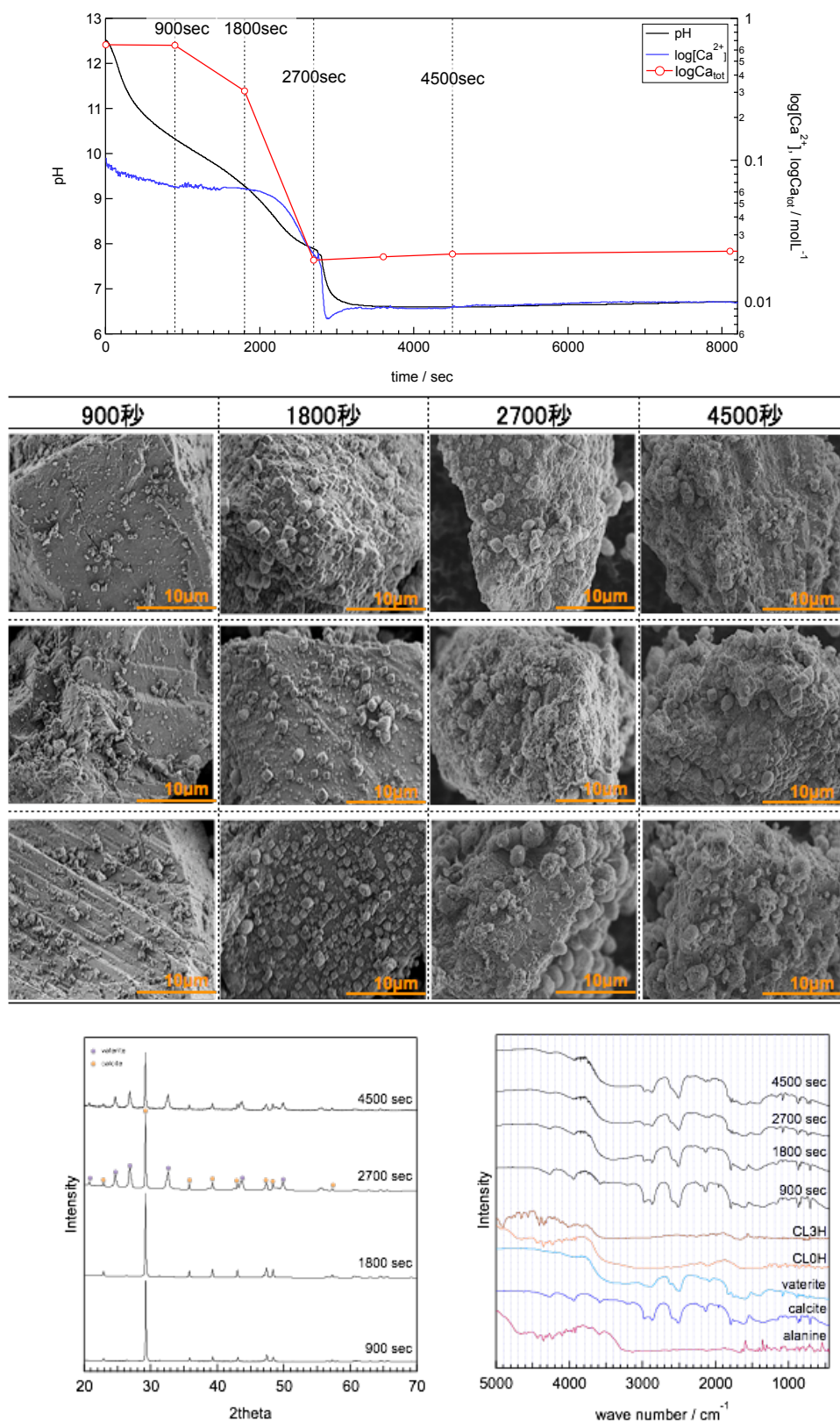
### A4-1. はじめに

1.7mol/lアラニン飽和水溶液へ0.80mol/lのCaOを溶解し, 0.16mol/lシードを添加する各濃度条件を100%シード添加とする. 100%シード添加を基準として80, 50, 30, 10%へ希釈した条件における評価結果を図A4-1~4に示す.

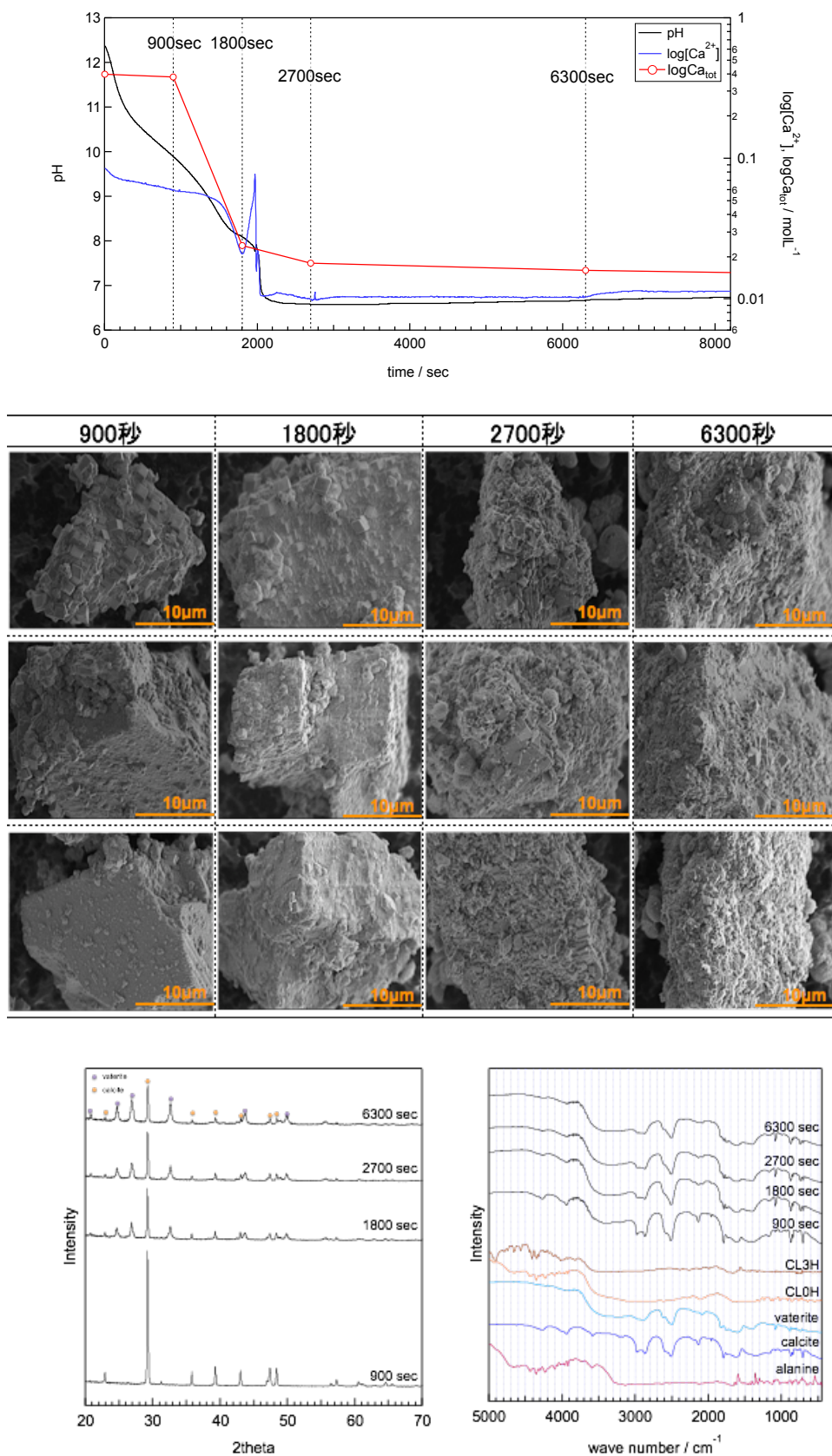
### A4-2. 実験方法

1.7mol/lアラニン飽和水溶液を1L用意し, 0.80mol/lのCaO(特級試薬, 和光純薬1305-78-8)を添加し, CaOの未溶解分と不純物をろ過分離後, 0.16Mの重質炭酸カルシウムシードを投入後15分間25°C, 350rpm一定下で攪拌保持する. そして, 60vol%Ar-40vol%CO<sub>2</sub>混合ガス( $p_{\text{CO}_2} = 0.4$ )を流通し析出を行い, pH, Ca<sup>2+</sup>濃度及び $p_{\text{CO}_2}$ の経時変化からSIを求めた. また, 一定時間で採取した溶液をろ過分離後, ろ液についてEDTAを用いたキレート分析から全Ca濃度を測定し, ろ過物についてSEMによる表面組織観察, XRD分析, FT-IRスペクトルを測定した.

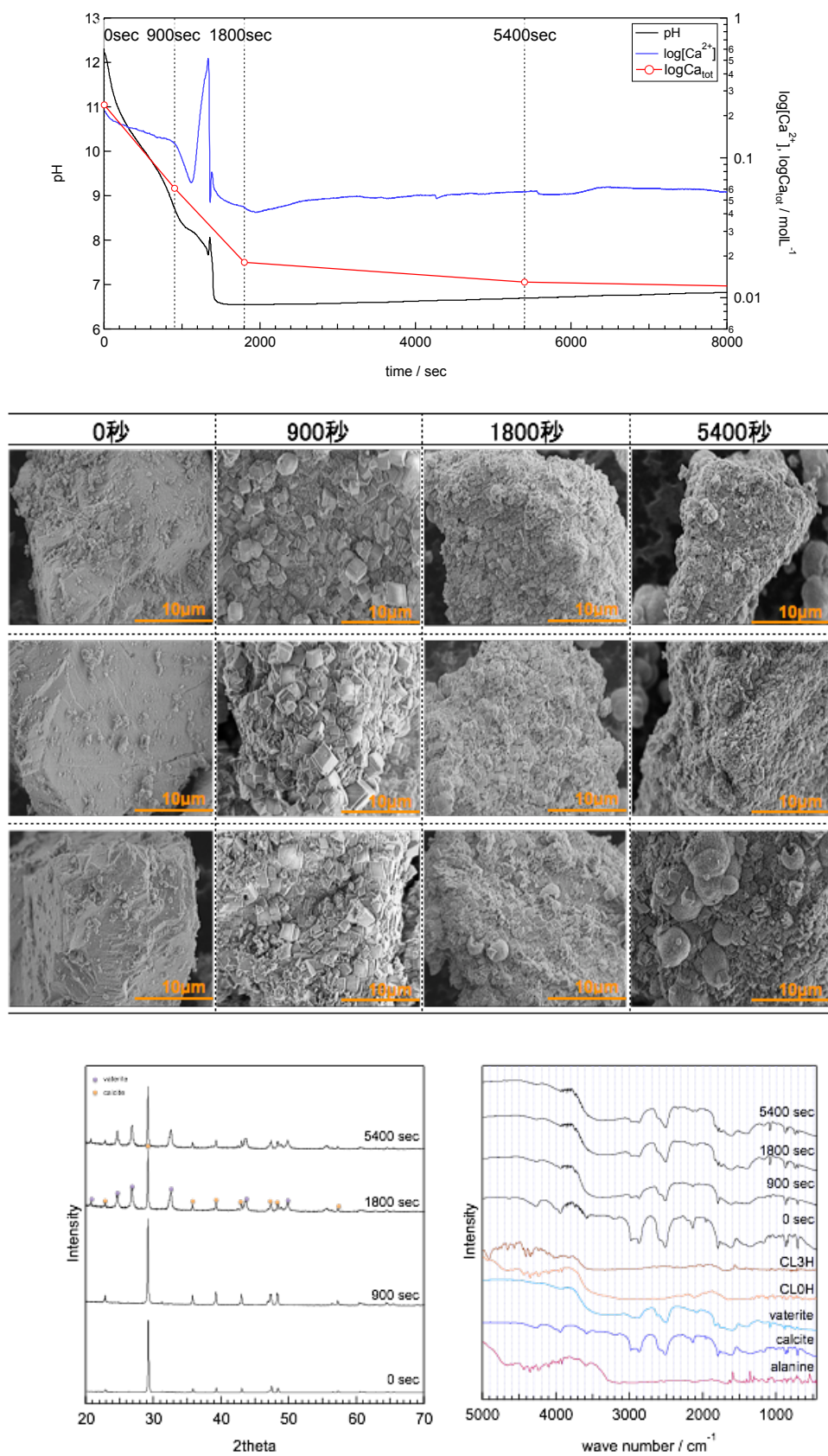
A4-3. 実験結果



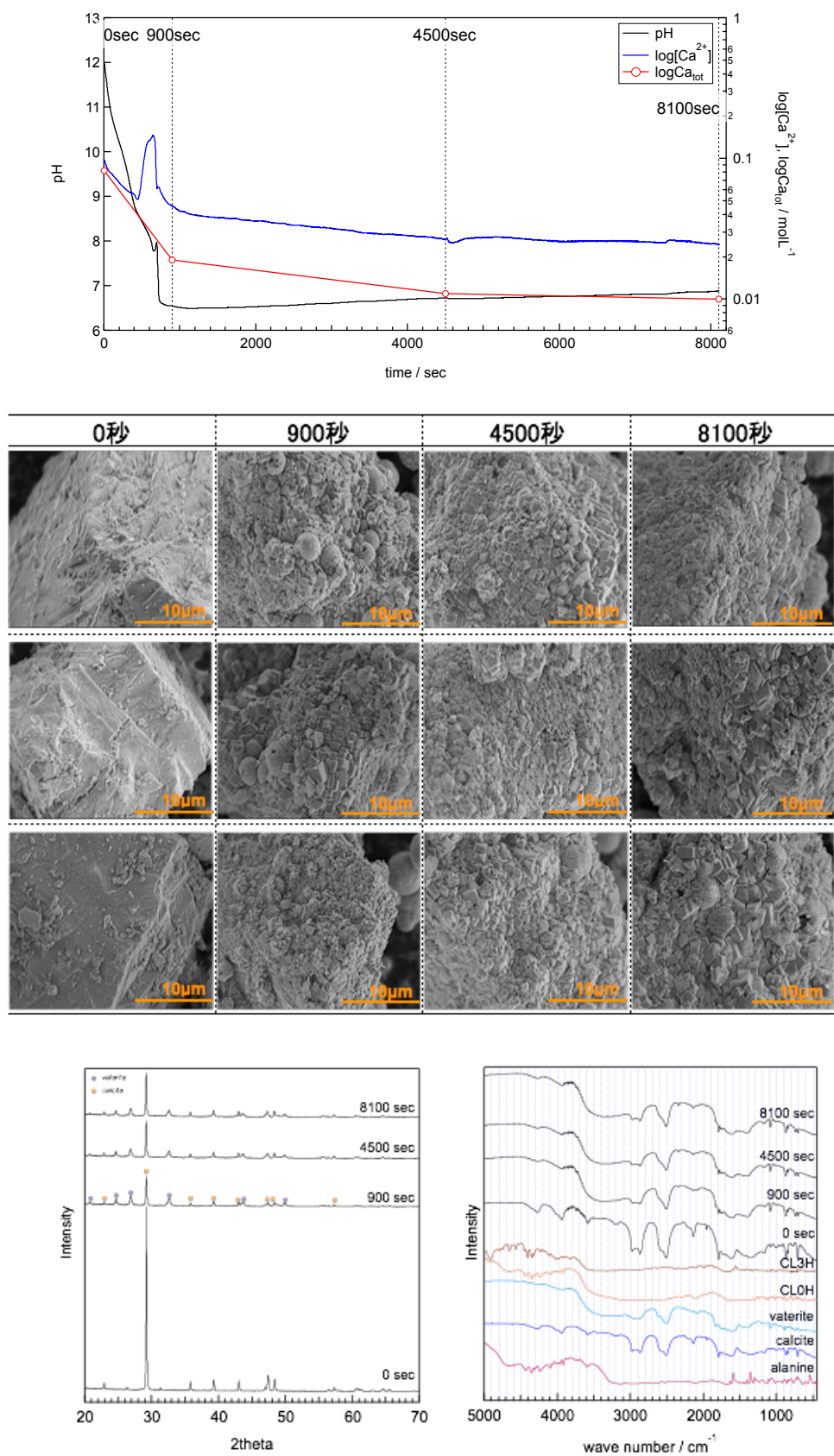
図A4-1 80% シード添加の析出物分析結果



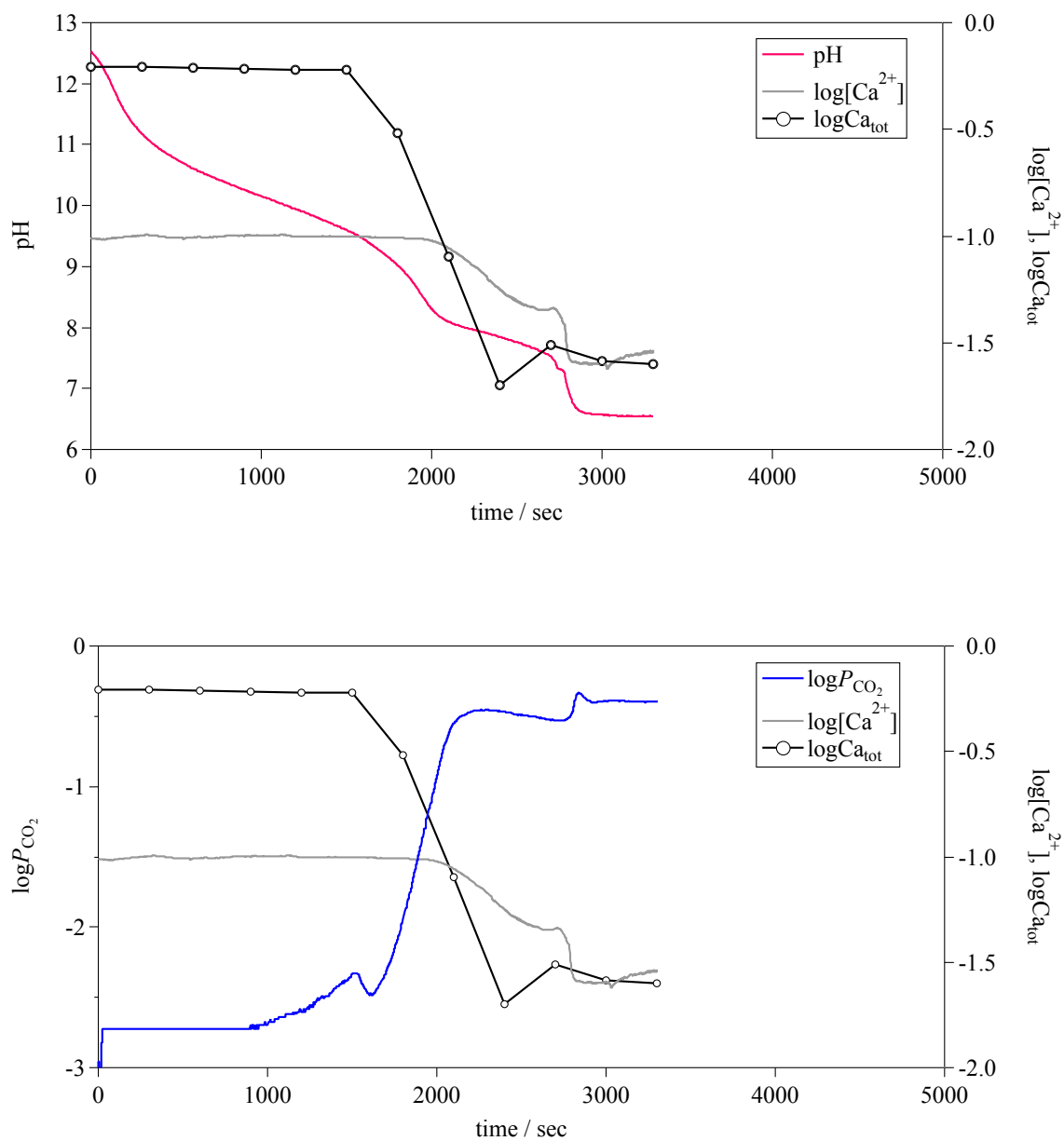
図A4-2 50% シード添加の析出物分析結果



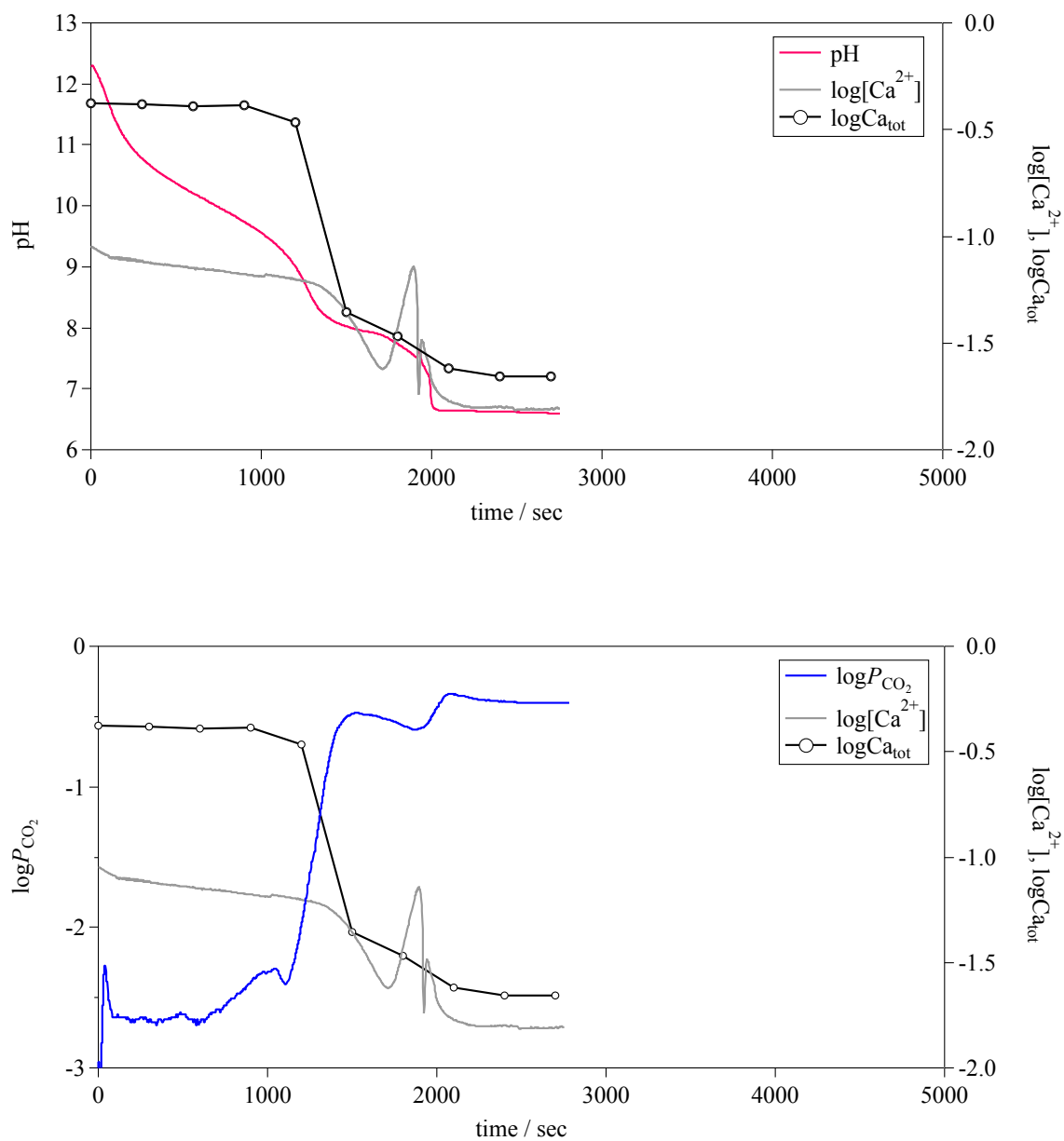
図A4-3 30% シード添加の析出物分析結果



図A4-4 10% シード添加の析出物分析結果

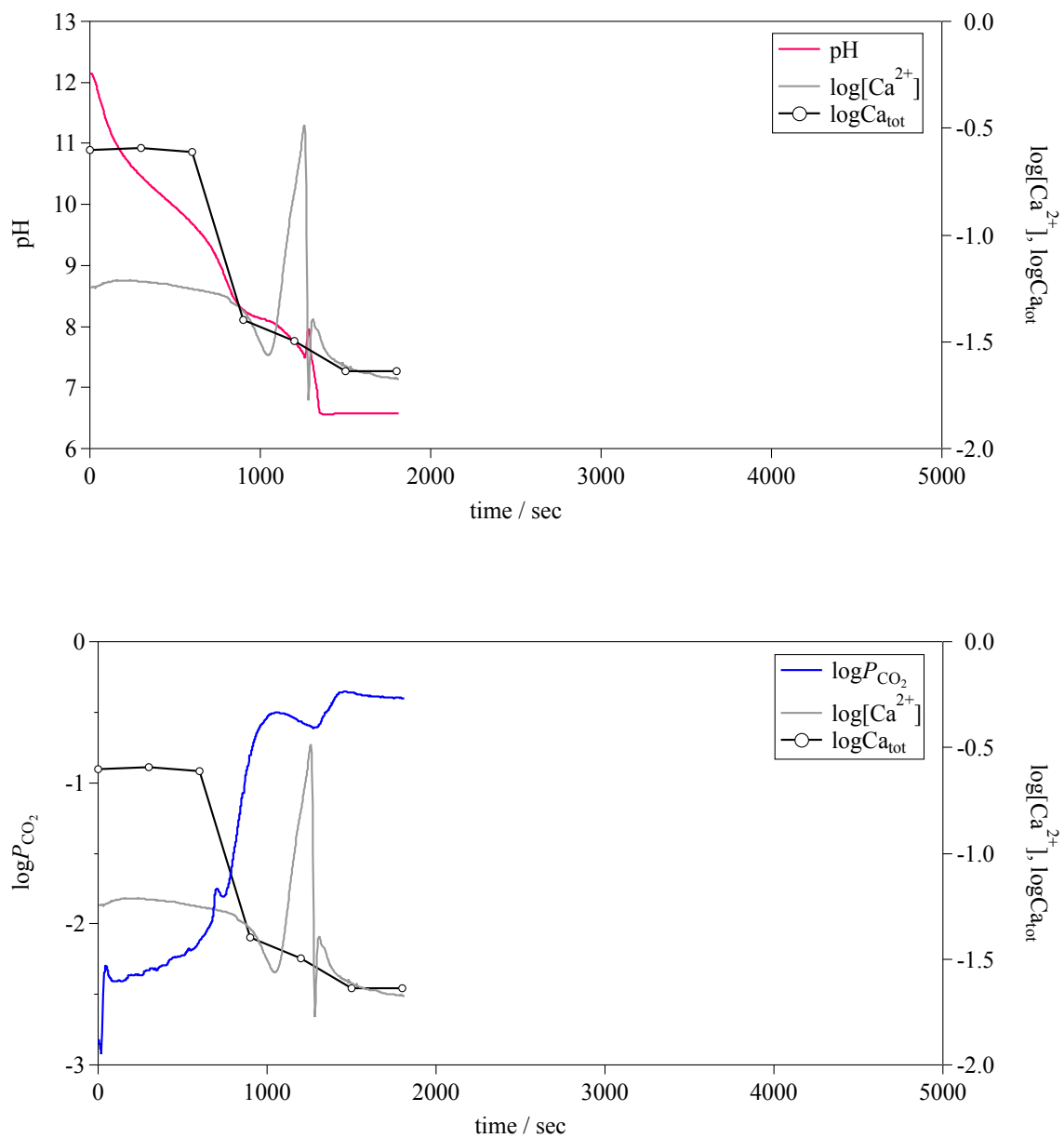


図A4-5 80% シード添加(上:pH,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca_{tot}$ , 下: $P_{CO_2}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca_{tot}$ )

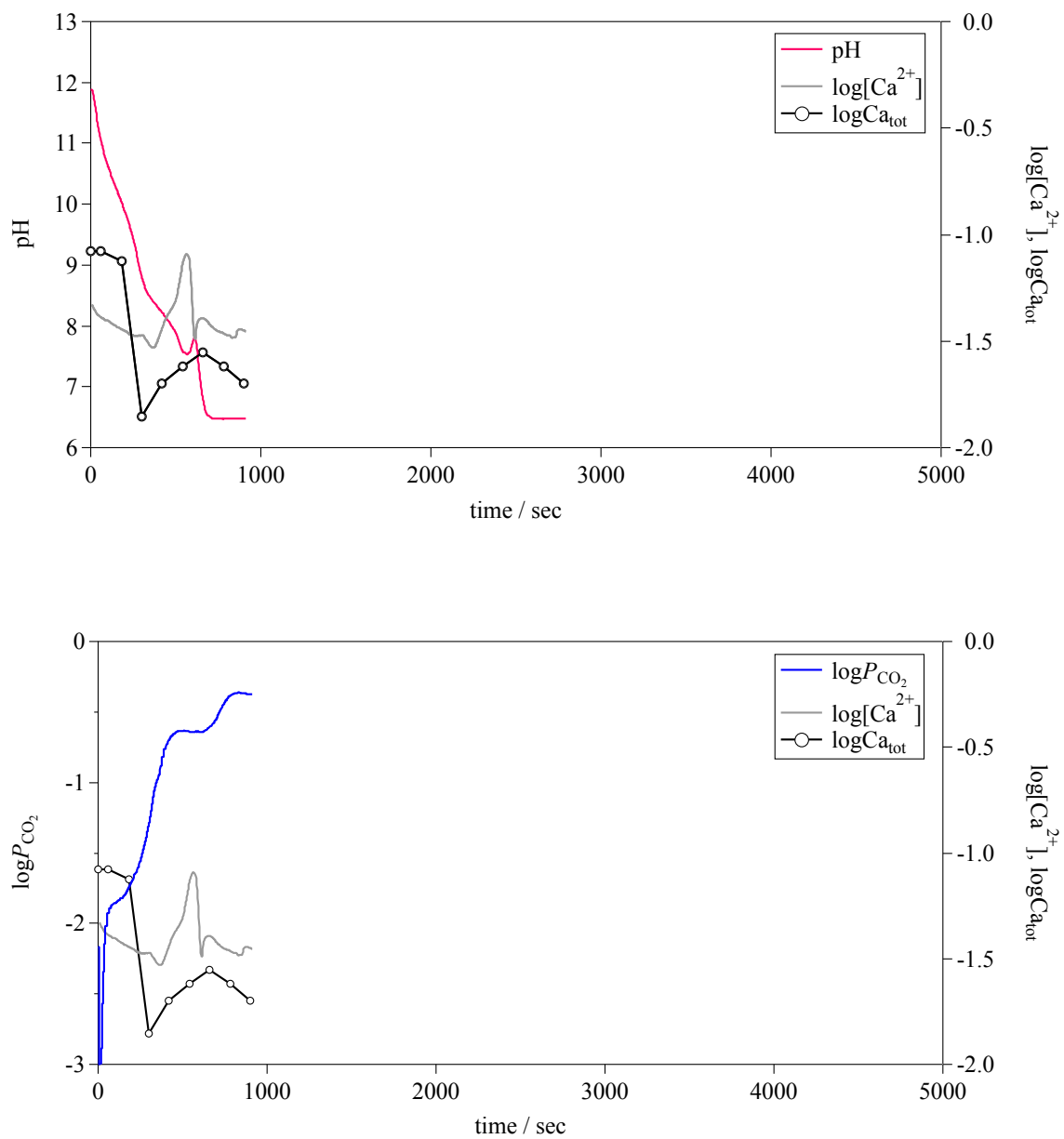


図A4-6 50% シード添加(上:pH,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca_{tot}$ , 下: $P_{CO_2}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca_{tot}$ )





図A4-7 30% シード添加(上:pH, Ca<sup>2+</sup>, Ca<sub>tot</sub>, 下:P<sub>CO<sub>2</sub></sub>, Ca<sup>2+</sup>, Ca<sub>tot</sub>)



図A4-8 10% シード添加(上:pH,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca_{tot}$ , 下: $P_{CO_2}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ca_{tot}$ )

## Appendix V. 本研究で用いた熱力学データ一覧

## A5-1. はじめに

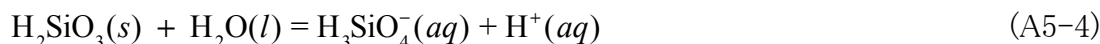
本研究で用いた熱力学データ(表A5-1)は, 熱力学計算プログラムHSC Chmistry ver.8<sup>1)</sup>の各種データ及びClarkson<sup>2)</sup>とBerner<sup>3)</sup>の報告値である. なお, 定圧比熱( $C_p$ )は4つの係数(A~D)で示される(A5-1)式(Kelleyの式<sup>4)</sup>)を用い,  $T_1$ ,  $T_2$ は(A5-1)式が有効である温度域の上下限值である. 1atm,  $T = T_1$ 条件で平衡するとき,  $H_T$ はそれぞれの元素の生成熱をゼロとした標準生成エンタルピー,  $S_T$ は標準エントロピーである.

$$C_p(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = A + B \cdot 10^{-3}T + C \cdot 10^5T^{-2} + D \cdot 10^{-6}T^2 \quad (\text{A5-1})$$

また, Berner<sup>3)</sup>と同様に, Quartz/ $\text{SiO}_2(am)$ の反応式((A5-2)式)より平衡定数は(A5-3)式で表され, 本研究では $\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{am}} + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \mu_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{s}}$ を考えており, 3-2-3節の(3-8)~(3-9)式で示したように(A5-4)~(A5-5)式で書き表される.



$$K_{\text{SiO}_2(am)} = a_{\text{SiO}_2(am)} / \left( a_{\text{SiO}_2(\text{quartz})} (=1) \right) = a_{\text{SiO}_2(am)} = 10^{-2.71} \quad (\text{A5-3})$$



$$K_{\text{sp}}^{\circ\text{H}_2\text{SiO}_3} = \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-(aq)]_{\text{sat}} [\text{H}^+]_{\text{sat}}}{a_{\text{H}_2\text{SiO}_3}^{\text{os}} (=1) a_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} (=1)} = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-(aq)]_{\text{sat}} [\text{H}^+]_{\text{sat}} = 10^{-9.9} \quad (\text{A5-5})$$

他に25°C, 1atm一定下における15種類の酸性, 中性, 塩基性アミノ酸の酸解離定数は, 第1章の表1-9に示した. なお, Sillen<sup>5)</sup>は定圧比熱を報告していない.

## A5-2. 熱力学データ

Formula	Common Name	$T_1$ (K)	$T_2$ (K)	$H_f^\circ$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$S_f^\circ$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	references
H <sub>2</sub> O(g)	Water	298.1	1100	-241.8	188.8	28.41	12.48	1.284	0.360	JANAF 85 <sup>6)</sup> , Glushko 94 <sup>7)</sup> , Landolt 01 <sup>8)</sup>
H <sub>2</sub> O(l)	Water	273.2	495.0	-285.8	69.95	186.9	-464.2	-19.56	548.6	JANAF 85 <sup>6)</sup> , Glushko 94 <sup>7)</sup> , Landolt 01 <sup>8)</sup>
H <sup>+</sup> (aq)	Hydrogen ion	273.1	333.1	0	0	0	0	0	0	Shock 88 <sup>9)</sup> , NBS 82 <sup>10)</sup> , Helgeson 69 <sup>11)</sup>
OH <sup>-</sup> (aq)	Hydroxyl ion	273.1	333.1	-230.0	-10.71	40929	-169401	-7180	197090	Shock 88 <sup>9)</sup> , NBS 82 <sup>10)</sup> , Helgeson 69 <sup>11)</sup>
CO <sub>2</sub> (g)	Carbon dioxide	50.00	298.1	-393.5	213.77	22.23	56.20	0.105	-22.52	Barin 93 <sup>12)</sup> , Frenkel 94 <sup>13)</sup>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq)	Carbonic acid	298.1	398.0	-699.7	187.44	0	0	0	0	NBS 82 <sup>10)</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	Bicarbonate ion	273.1	333.1	-689.9	98.45	20292	-83795	-3548	97286	Shock 88 <sup>9)</sup> , NBS 82 <sup>10)</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	Carbonic trioxide ion	273.1	333.1	-675.2	-50.00	69525	-287938	-12200	334778	Shock 88 <sup>9)</sup> , NBS 82 <sup>10)</sup>
Ca <sup>2+</sup> (aq)	Calcium ion	273.1	333.1	-543.1	-56.48	12430	-51307	-2168	59346	Shock 88 <sup>9)</sup> , NBS 82 <sup>10)</sup>
CaO(s)	Calcium oxide	100.0	298.1	-634.9	38.10	17.35	122.76	-1.375	-117.1	JANAF 98 <sup>14)</sup> , Barin 89 <sup>15)</sup> , Landolt 99 <sup>16)</sup>
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	Calcium hydroxide	298.1	1023.0	-985.9	83.40	89.25	33.15	-10.35	-0.023	Barin 93 <sup>12)</sup> , Glushko 94 <sup>7)</sup> , Landolt 99 <sup>16)</sup>
CaCO <sub>3</sub> (s, Calcite)	Calcium carbonate, Calcite	298.1	1603.0	-1207	91.71	99.54	27.14	-21.48	0.002	Barin 93 <sup>12)</sup> , Glushko 94 <sup>7)</sup> , Landolt 99 <sup>16)</sup>
CaCO <sub>3</sub> (s, Aragonite)	Calcium carbonate, Aragonite	298.1	1200.0	-1207	88.62	98.50	36.40	-23.68	-8.916	Knacke 91 <sup>17)</sup> , Bard 85 <sup>18)</sup>
CaCO <sub>3</sub> (s, Vaterite)	Calcium carbonate, Vaterite	298.1	300.0	-1202	95.27	0	0	0	0	Yungman 99 <sup>19)</sup>
CaCO <sub>3</sub> (s, ACC)	Anhydrous Calcium carbonate									Clarkson <sup>2)</sup>
CH <sub>3</sub> COONO <sub>2</sub> (aq)	Alanine	273.1	298.1	-552.8	167.4	58383	-258055	-8895	322915	Shock 90 <sup>20)</sup> , Plyasunov 01 <sup>21)</sup> , Slop 98 <sup>22)</sup>
CH <sub>2</sub> COONO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (aq)	Alanate ion	273.1	333.1	-505.9	126.6	18005	-74331	-3147	86280	Slop 98 <sup>22)</sup>
CH <sub>3</sub> COOH(aq)	Acetic acid	273.1	298.1	-485.8	178.7	22744	-99807	-3466	124653	Sussex 77 <sup>23)</sup> , NBS 82 <sup>10)</sup> , Plyasunov 01 <sup>21)</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)	Acetate ion	298.1	300.0	-485.8	86.6	-6.276	0	0	0	Wagman 68 <sup>24)</sup>
NH <sub>3</sub> (aq)	Ammonia	273.1	298.1	-81.17	109.0	15257	-66938	-2344	83413	NEA 03 <sup>25)</sup> , Shock 89 <sup>26)</sup> , Plyasunov 01 <sup>21)</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	Ammonium ion	273.1	333.1	-133.3	111.2	590.9	-2143.5	-89.67	2431	Shock 88 <sup>9)</sup> , NBS 82 <sup>10)</sup>
SiO <sub>2</sub> (s)	quartz	298.1	500.0	-910.7	41.46	-61.08	378.2	17.08	-296.9	Knacke 91 <sup>17)</sup> , SGTE 94 <sup>27)</sup> , Landolt 01 <sup>8)</sup>
SiO <sub>2</sub> (am)	Amorphous silica									Berner <sup>3)</sup>
H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (s)	Metasilicic acid									-

- 
- 1) HSC Chemistry ver. 8, (Outotech Research Oy. Pori, Finland, 2014).
  - 2) J. R. Clarkson, T. J. Price and C. J. Adams: *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **88**(2)(1992), 243–249.
  - 3) U. R. Berner: *Waste Management*, **12**(1992), 201–219.
  - 4) K. K. Kelley: *High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds*, (Bulletin / United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 584, Washington, 1960), pp.6.
  - 5) L. G. Sillen and A. E. Martell: *Stability Constants of Metal-ion Complexes, Supl. 1*, (The Chemical Society, London, 1964, 1971).
  - 6) Chase M. W., Jr., Davies C. A., Downey J. R., Jr., Frurip D. Journal, McDonald R. A., Syverud A. N.: *JANAF thermochemical tables third edition part II, Cr-Zr*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**(1)(1985), pp.927–1856.
  - 7) V. P. Glushko: Thermocenter of the Russian Academy of Sciences, (IVTAN Association, Izhorokaya 13/19, 127412 Moscow, Russia, 1994).
  - 8) Landolt–Börnstein: *Thermodynamic Properties of Inorganic Material*, (Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), Springer–Verlag, Berlin–Heidelberg, 2001).
  - 9) E. L. Shock and H. C. Helgeson: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**(8)(1988), 2009–2036.
  - 10) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. P. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall: *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values for Inorganic and C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> Organic Substances in SI Units, Suppl. No. 2*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**(1982).
  - 11) H. C. Helgeson: *Am. J. Sci.*, **267**(7)(1969), 729–804.
  - 12) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and II*, (VCH, Verlags Gesellschaft, Weinheim, Germany, 1993).
  - 13) M. Frenkel, G. J. Kabo, K. N. Marsh, G. N. Roganov and R. C. Wilhoit: *Thermodynamics of organic compounds in the gas state, Vols. I and II*, (Thermodynamics Research Center, The Texas A&M System, College Station, Texas, 1994).
  - 14) Chase Malcolm, *NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, Monograph No. 9, 1998).
  - 15) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and II*, (VCH, Verlags Gesellschaft, Weinheim, Germany, 1989).
  - 16) Landolt–Börnstein: *Thermodynamic Properties of Inorganic Material*, (Scientific Group Thermodata Europe (SGTE), Springer–Verlag, Berlin–Heidelberg, 1999).
  - 17) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselman: *Thermochemical properties of inorganic substances, 2nd ed.*, (Springer–Verlag, Berlin, 1991), pp.1–1113.
  - 18) A. J. Bard, R. Parsons and J. Jordan: *Standard potentials in aqueous solution*, (Marcel Dekker Inc., New York, 1985), pp.1–848.

- 
- 19) V. S. Yungman, V. P. Glushko, V. A. Medvedev and L. V. Gurvich: *Thermal Constants of Substances, Vol. 1 - 8*, (Wiley, New York, 1999).
  - 20) E. L. Shock and H. C. Helgeson: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(4)(1990), 915–945.
  - 21) A. V. Plyasunov and E. L. Shock: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(21)(2001), 3879–3900.
  - 22) E. L. Shock: <http://geopig.asu.edu>, Department of Chemistry and Biochemistry, Arizona State University, <http://www.earthsci.unibe.ch/t>, <http://www.nmt.edu>, (2016. 6. 1).
  - 23) J. B. Pedley and J. Rylance: *Computer Analyzed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds*, (University of Sussex, Brighton, UK, 1977).
  - 24) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey and R. H. Schumm: *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties [Part 3]. Tables for the first 34 elements in the standard order of arrangement, NBS Technical Note 270-3*, (National Bureau of Standards, Washington, 1968), pp. 1–274.
  - 25) R. Guillaumont, T. Fanghänel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer and M. H. Rand: *Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc, Chemical Thermodynamics, Vol. 5*, (OECD Nuclear Energy Agency (NEA), Elsevier, 2003), pp.1–918.
  - 26) E. L. Shock, H. C. Helgeson and D. A. Sverjensky: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**(9)(1989), 2157–2183.
  - 27) Scientific Group Thermodata Europe: Grenoble Campus, 1001 Avenue Centrale, BP 66, F-38402 Saint Martin d'Hères, France, 1994.

## 謝辞

本研究をまとめるにあたり、多くの方々よりご教授承りましたことを明記し、ここに厚く御礼申し上げます。

学部4年生のときより、常に終始厳しくも優しさを持ち懇切なるご指導とご鞭撻を承りました東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻山口周教授に心より感謝申し上げます。またご多忙の折、貴重な時間を割いて、誤字脱字の修正から専門用語の定義や考察内容まで多くの修正内容を指摘し、きめ細かな論文指導を頂きました同新領域創成科学研究科 物質系専攻月橋文孝教授、同マテリアル工学専攻森田一樹教授、同システム創成学専攻藤田豊久教授、同マテリアル工学専攻松野泰也准教授(現千葉大学大学院工学研究科 建築都市科学専攻 教授)、同マテリアル工学専攻澁田靖准教授に深く感謝いたします。

公私にわたり有益なご助言を賜りましたマテリアル工学専攻イオニクス研究室三好正悟助教(現NIMS)、田中和彦技術職員、土屋敬志博士(現理科大)、DongYoung Kim博士(現サムスン電子)や湯越秘書をはじめ、研究室の皆様にも心より感謝いたします。

本研究は、アイシン精機株式会社の山内康仁取締役社長(現顧問)より希有な機会を与えていただき開始した人材育成と戦略的イノベーション創造をめざした挑戦であり、新技術を具現化するために、同社の水島寿之取締役副社長(現トヨタ自動車専務役員)、西川昌宏常務役員(現専務役員)、試作工場の篠田俊哉工場長(現工機工場長)と中川徹太郎主席技師ならびに西尾ダイカスト工場後藤正治工場長(現アイシン北海道取締役社長)をはじめとする方々の格別なるご協力と温かい御支援を頂きましたことに深く感謝いたします。また、後工程を考えたモノづくりについて、基礎的な実験から設備化実現まで、性能向上だけではなく収支やコスト概算まで徹底的に

議論をしてきました開発部の小島敏也主任技士に多大なご協力を受け賜りました。ここに感謝致します。

研究の厳しさをはじめ市場原理やビジネスとは何かなど、俯瞰的な視点について、ご指導賜りました東京大学元理事・副学長前田正史教授に深く感謝いたします。

本研究を始める前の暗中模索の時期に、アイシン精機(株)小山敏之氏(現パーカー熱処理工業)の紹介でお会いする機会に恵まれ、有益な御助言を頂きました千葉工業大学工学部機械サイエンス学科山下智司教授、東京大学後藤佐吉名誉教授、東京大学増子昇名誉教授にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

最後に長期単身生活を御容赦頂き、私を献身的に支え続けてもらいました妻脇本正恵と息子脇本実享、和歌山より応援していただきました母脇本千代美に心より感謝申し上げます。

平成28年9月16日

脇本 佳季