

## 論文の内容の要旨

論文の題目 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

氏名 脇本 佳季

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】 $\text{Ca}^{2+}$ 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 $\text{CO}_2$ ガスとの反応による $\text{CaCO}_3$ 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、 $\text{CO}_2$ を安全かつ安定な $\text{CaCO}_3$ 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 $\text{CO}_2$ 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 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出と $\text{CO}_2$ 吸収時の中和滴定曲線のpHスイング範囲、Ca抽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 $\text{Ca}^{2+}$ とのキレート錯体が生成すると、水溶液中の総 $\text{Ca}^{2+}$ 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、 $\text{Ca}^{2+}$ 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、① $\text{CaL}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 過飽和となることを、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -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 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 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 $\text{Ca}^{2+}$ 溶出反応だけではなく、 $\text{Si}^{4+}$ 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CaCO<sub>3</sub>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、H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>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、CaCO<sub>3</sub>相の生成が始まるSIまたはCaCO<sub>3</sub>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CaCO<sub>3</sub>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耗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Ca<sup>2+</sup>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CaCO<sub>3</sub>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。