

審査の結果の要旨

氏名 脇本 佳季

大気中の二酸化炭素ガス($\text{CO}_2(\text{g})$)の低減は、持続可能な社会を実現する上で解決しなければならない最も重要な工学的課題の一つであり、現在様々な規模や分布の $\text{CO}_2(\text{g})$ を排出源にする $\text{CO}_2(\text{g})$ の回収および貯留(CCS:Carbon-dioxide Capture and Storage)の可能性が検討されている。本研究は、内陸に分散して存在する中小規模 $\text{CO}_2(\text{g})$ 発生源に対する有効な $\text{CO}_2(\text{g})$ 固定化プロセスの開発として期待されている、薬液を用いるミネラルカーボネーション(鉱物の炭酸塩化)法によるCCSプロセスに関するものである。本論文は、考案した中性アミノ酸を薬液として利用するpH-スイングを行う新ミネラルカーボネーション法の技術的合理性の実証と実用化に向けた課題を検討したものであり、以下の6章から構成される。

第1章では、まず現在の $\text{CO}_2(\text{g})$ 排出状況とCCS技術全般を概観し、CCS技術開発のほとんどは大規模な地中の帯水層や海洋への炭酸ガス固定プロセスを用いることを前提としていること、そのために沿岸部の $\text{CO}_2(\text{g})$ の大規模発生源を主な対象としていることを指摘し、内陸に分散する中小規模 $\text{CO}_2(\text{g})$ 発生源に対する有効な $\text{CO}_2(\text{g})$ 固定化については、未だにプロセス探索の段階にあると現状を総括している。後者について注目して様々なプロセスの可能性調査を行い、自然界では長時間を要する塩基性鉱物の炭酸塩化反応を加速的に進行させるミネラルカーボネーション法が実用的と結論している。また、セメントや鉄鋼スラグなどから Ca^{2+} イオンを抽出した薬液を $\text{CO}_2(\text{g})$ と反応させ、 Ca^{2+} イオン源と $\text{CO}_2(\text{g})$ のみによってpH-スイングを行う新ミネラルカーボネーション法を提案し、アミノ酸水溶液を利用するpH-スイングプロセスの成立条件を検討して、中性アミノ酸であるアラニンの適合性を示している。最後に、中性アミノ酸のキレート化反応と錯体形成反応の機構解明、高い Ca^{2+} イオン抽出能の実証、複雑な結晶多形が現れるカルシウム炭酸塩の析出機構解明などの基礎的課題、ならびに試験プラントにおける実証試験による最適操業条件解明など、プロセス実用化に向けた開発課題を提示し、本研究の目的を示した。

第2章では、ミネラルカーボネーション法におけるアラニン(HL:Lはリガンド種)と Ca^{2+} とのキレート錯体形成の影響を検討するとともに、水溶液中に存在する Ca^{2+} とアラニンの安定キレート錯体種の同定、水溶液と平衡する $\text{CaL}_2(\text{s})$ および CaL_2 水和物固相溶解度とその安定性につ

いて実験的検討を行なっている. 水溶液中に溶解した $\text{CaL}_2(\text{aq})$ 錯体が主要な錯体種であり, 水溶液と平衡する固相が $\text{CaL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であることを解明し, 各錯体生成反応の平衡定数を決定して, pH による水溶液中の溶質化学種濃度の変化を明らかにした.

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^{2+} , Si^{4+} イオンの溶出反応について実験的検討を加え, アラニンの高い抽出能を実験的に明らかにするとともに, 生成するケイ酸カルシウム水和相やゲル相の平衡関係と水溶液中の錯体の同定を行なっている. これらの結果は, 残渣の分離性や不動態層形成による抽出速度の低下を生じない抽出残渣の制御を可能にするものである.

第4章では, アラニン水溶液からの $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 析出反応と結晶相変化について実験的追求を行なっている. 近年議論が盛んな非古典核生成理論による $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 結晶多形の生成反応に対して, 本研究では過飽和度の経時変化を精密測定した結果と, 析出した $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 粒子の微細構造の解析を行い, 古典核生成理論に基づいた水和した準安定な非晶質 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ (ACC: Amorphous Calcium Carbonate) 前駆体相のスピノーダル分解を仮定した古典的熱力学モデルを提案し, 水和 ACC 前駆体からの Vaterite 相や Calcite 相などの結晶多形選択機構について説明した.

第5章では, 容積 100L の反応槽で構成された実証設備を作製し, 第4章までの基礎的検討結果に基づいて, 連続 pH-スイング実証試験操業を行った. $\text{CO}_2(\text{g})$ ならびにセメント原料との反応効率やアミノ酸の消耗率などのプロセス特性を調査してその技術合理性と経済性について評価し, 見出されたプロセスの課題とその対策を整理し, 本プロセス実用化のために今後の取り組むべき課題とその対策を整理した.

第6章では, 本研究の成果を総括し, この pH-スイングを用いる新化学サイクルプロセスの可能性と課題について総括し, 本研究成果の意義と将来の展望を述べている.

以上のように, ミネラルカーボネーション法による炭酸ガス固定化プロセスの課題について熱力学的方法を駆使して基礎から実証化までを行った本論文は, 材料化学プロセスの開発研究に資するところが大きく, 博士(工学)の学位請求論文として合格と認められる.