

地球温暖化対策としての二酸化炭素の炭酸塩鉱物化プロセス

Mineral Carbonation Process of Carbon Dioxide as Mitigation Measures for Global Warming

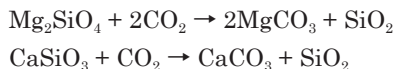
野口 美由貴*, 山崎 章弘*
Miyuki Noguchi and Akihiro Yamasaki**Abstract**

The mineral carbonation method is an effective countermeasure for global warming. In the mineral carbonation method, anthropogenically emitted carbon dioxide is captured and fixed as carbonates by using calcium or magnesium sources. For a practical mineral carbonation process, the carbonation reaction should be accelerated, and a huge amount of calcium or magnesium sources should be secured. Waste concrete is a calcium source with the highest CO₂ fixation potential in Japan at about 6 million tons annually. We have developed a new type of CO₂ fixation process by using waste concrete as a calcium source. The process is composed of four steps, namely, (1) absorption of CO₂ from flue gas stream by using an alkaline metal hydroxide solution such as sodium hydroxide, NaOH, (2) extraction of calcium ions from waste concrete by using a strong acid such as hydrochloric acid, HCl, (3) carbonation by mixing the two solutions obtained in the absorption step and the extraction step to form calcium carbonate as a precipitant, CaCO₃. The obtained calcium carbonate, where CO₂ in the flue gas is fixed in a solid form, can be used as a raw material for wide-range industries such as fillers in paper or plastics, additives, or cement. The remained solution of sodium chloride, NaCl, after carbonation and filtration of calcium carbonate, can be treated by the bipolar membrane electro dialysis (BPED), where sodium hydroxide and hydrochloric acid can be regenerated by electric power. By the regeneration step (4), the total process is closed as a cyclic process without consuming alkaline and acid. We have examined the characteristics of each step based on laboratory-scale experimental studies, and it was confirmed that the method can realize a negative CO₂ emission. Further reduction of the power consumption for step (4) is the key to improve the process efficiency.

I. はじめに

カルシウムやマグネシウムを含む岩石（鉱物）は、大気中のCO₂と反応して、炭酸塩を形成する。これが化学的風化作用と呼ばれる自然現象である¹⁾。

* 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University



これらの反応は極めて緩慢に地質学的な時間スケールをかけて進行し、岩石が大気中のCO₂の大規模なシンクとなる。生成する炭酸塩である炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムは水中への溶解度が小さく (CaCO₃: 15 mg/L, MgCO₃: 101 mg/L) また、自然環境下で安定に存在する。このような炭酸塩化による化学的風化作用を人為的に発生する二酸化炭素や大気中の二酸化炭素の固定に応用するのが、加速炭酸塩化 (Accelerated Mineral Carbonation)、あるいは炭酸塩鉱物化技術 (Mineral Carbonation Technology) であり、炭素隔離利用技術 (CCSU, Carbon Capture, Storage, and Utilization) の一つに位置づけられる²⁾。

図1に加速炭酸塩化の概念図を示した。カルシウム源やマグネシウム源としては固体の産業廃棄物 solid wastes や岩石 rock が考えられ、CO₂発生源としては火力発電所の排ガス (CO₂濃度 5-15%) あるいは大気中の二酸化炭素 (CO₂濃度 400 ppm) が想定される。炭酸塩化プラントにおいてカルシウム源やマグネシウム源中のカルシウムやマグネシウムは炭酸塩化反応によって炭酸塩、すなわち固体である炭酸マグネシウムや炭酸カルシウムとして固定される。



得られた炭酸塩は貯留、廃棄、埋め戻し材として処理することができる。炭酸塩鉱物化は、CO₂地中隔離 (geological sequestration) とは異なり、CO₂を再放出する可能性は極めて低く、より安定なCO₂固定法となる。

炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムの標準生成ギブズエネルギー変化は 298 Kにおいて、

$$\begin{aligned} \Delta_f G^0 (\text{CaCO}_3(\text{s}), \text{calcite}) &= -1128.8 \text{ kJ/mol} \\ \Delta_f G^0 (\text{MgCO}_3(\text{s})) &= -1012.1 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

であり、CO₂の標準ギブズ生成エネルギー (-394.36 kJ/mol) に比べると低く、これらの炭酸塩はCO₂に比べると熱力学的に安定である³⁾。すなわちCO₂を炭酸塩に変換する反応の標準ギブズエネルギー変化はマイナスであり、自発的に炭酸塩化反応が進行する。CaO ($\Delta_f G^0 (\text{CaO}(\text{s})) = -604.03 \text{ kJ/mol}$) やMgO ($\Delta_f G^0 (\text{MgO}(\text{s})) = -569.43 \text{ kJ/mol}$) から炭酸塩を生成する反応の標準ギブズエネルギー変化は、

$$\begin{aligned} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CaCO}_3(\text{s}) : \Delta_{\text{rxn}} G^0 &= -1128.8 - (-394.36 - 604.03) = -130.41 \text{ kJ/mol} \\ \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{MgCO}_3(\text{s}) : \Delta_{\text{rxn}} G^0 &= -1012.1 - (-394.36 - 569.43) = -48.31 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

となる。したがって、これらの炭酸塩化反応は外部からのエネルギー供給を必要としない。一方、カーボンリサイクル法として注目されているCO₂を原料とした燃料生成法であるメタネーションやメタノール合成では、メタンの標準ギブズ生成エネルギーは $\Delta_f G^0 (\text{CH}_4(\text{g})) = -50.72 \text{ kJ/mol}$ 、メタノールのそれは $\Delta_f G^0 (\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})) = -166.2 \text{ kJ/mol}$ といずれもCO₂のギブズエネルギーよりも高く、水素H₂の供給と加熱によるエネルギー供給が不可欠である。したがって、炭酸化反応によるCO₂固定は、エネルギーの観点からもより有利な方法であると言える。

生成する炭酸カルシウムは、現状採掘している石灰石の代替として用いることができる。工

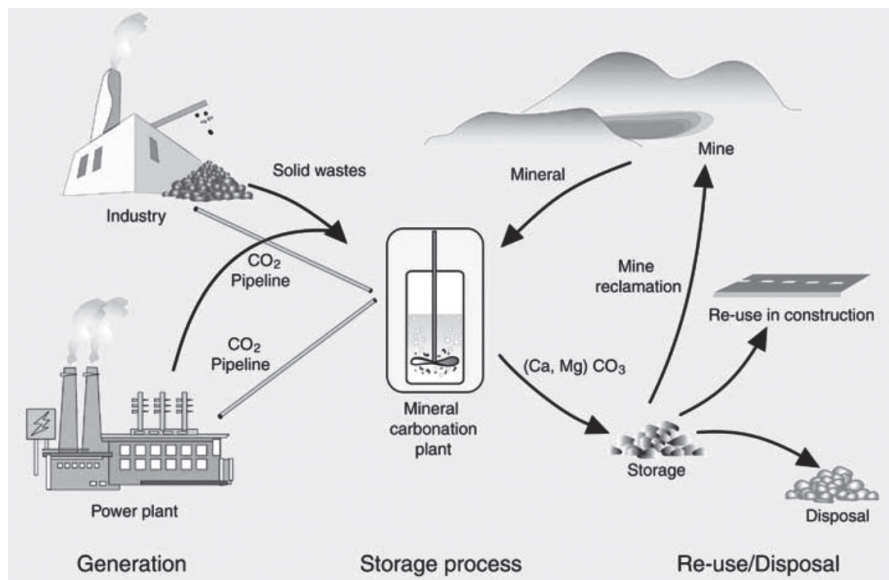


図1 炭酸塩化によるCCSの概念図⁴⁾

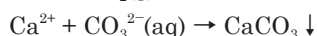
業原料としての炭酸カルシウムは主として石灰石を原料としており、我が国の生産量は年間1億7千万トン程度（石灰石）、約半分がセメント原料、20%程度がコンクリート骨材用、鉄鋼業に10%前後用いられている⁵⁾。石灰石由来の炭酸カルシウムと異なり、炭酸塩化によって製造した炭酸カルシウムは、排ガス中のCO₂を固定して製造したものであることから、カーボンニュートラルな材料といえる。また、数 μm 以下に粒径を制御し、さらに、高純度化した炭酸カルシウムは建材、製紙、プラスチック、ゴム、食品、医薬品などに、また、炭酸マグネシウムは胃腸薬原料、吸着剤、安定化剤、滑沢剤、香料保留剤、研磨剤などの用途を持つ⁶⁾。このような高付加価値化を炭酸塩化プロセスに組み込むことができれば、CO₂固定だけでなく、それに伴うコストの低減につながるものと考えられる。

炭酸塩鉱物化プロセスは、自然界における化学的風化といくつかの点で異なる^{7,8)}。第一に、実用的な炭酸塩鉱物化プロセスとするには、炭酸化の反応速度が自然界よりも何桁も大きい必要がある。第二に、対象となるCO₂は、大気中のCO₂（ ~ 400 ppm）だけでなく、効率や固定化ポテンシャルの規模の点から人為的な化石燃料の燃焼に伴う排ガス中のCO₂（5～10%程度）が主要なターゲットとなる。第三に、CO₂固定化ポテンシャルの増大のため、炭酸塩を形成するカルシウムやマグネシウムは、岩石や鉱物由来のものだけではなく、廃コンクリートや鉄鋼スラグ、石炭焼却灰などの産業廃棄物も対象となる^{7,9)}。これまでに数多くの炭酸塩化プロセスが提案されているが、地球温暖化対策としての炭酸塩化プロセスは、加速炭酸塩化プロセス（Accelerated Mineral Carbonation, AMC）と呼ばれ、直接法と間接法に大別できる。表1にそれぞれの特徴を示した。

直接法は、固体のカルシウムあるいはマグネシウム源をCO₂と直接反応させる方法であり、気固反応と液固反応に分類できる。気固反応は岩石の化学的風化と同じくCO₂ガスと固体のCaあるいはMg源を接触することで反応させる方法であり、簡便でエネルギー消費量も小さいが、反応の加速化は困難である。液固反応は高温、高圧下でCO₂を水中に溶解させ、スラリー状に分散させたCa源やMg源と反応させるものである。高温、高圧条件下でCO₂を溶解させることによ

て反応加速化が可能になるが、そのためには熱エネルギー、加圧のためのエネルギーが必要になる。また耐圧、耐熱性装置を必要とするため装置コストが高くなることが問題である。また、直接法では、生成物である炭酸塩とCa源やMg源の残留物の分離が困難であり、製品としての高品質な炭酸塩を得ることは難しい。

間接法は、酸やキレート剤あるいは酸性を呈するアンモニウム塩水溶液を用いてCa源やMg源からカルシウムイオンやマグネシウムイオンを抽出したのち、高pH下でCO₂と反応させて炭酸カルシウムを生成させる方法である。排ガス中のCO₂をアルカリ水溶液に吸収させて炭酸イオンCO₃²⁻とした溶液とカルシウムイオンを含む溶液を混合することによって炭酸カルシウムを得ることができる。



以上の反応は、すべてイオン反応であり、さらに沈殿生成により各イオンが溶液中から速やかに除去されるため、炭酸塩生成反応は速やかに進行する。その結果、カルシウム源からのカルシウムイオンの抽出過程が律速となるため、抽出速度の加速化が課題となる。カルシウムイオン抽出の加速化のために、薬剤を用いる方法（酸、キレート剤、アンモニウム塩）、あるいは高圧CO₂を用いる方法が提案されている（表1）。また、最終的な炭酸塩化反応はCa源やMg源の分離後に行うことが可能であるため、純度の高い炭酸塩を製造することも可能になる。しかしながら、添加剤のコストや、LCA的な観点からみた製造エネルギーに伴うCO₂排出量が問題となり、炭酸塩製造過程におけるCO₂排出量によっては正味のCO₂固定にならない場合も考えられる。

表1 炭酸塩加速化反応とその特徴

手法	速度	消費エネルギー	Ca, Mg 源	炭酸塩物性制御
直接法				
気固反応 ^{10,11)}	極めて緩慢	極小	限定的	困難、低純度
液固反応 ¹²⁾	加速可能	大	広範囲	困難、低純度
間接法				
酸 ¹³⁻¹⁵⁾	高速	大(酸)	広範囲	容易
キレート剤 ¹⁶⁾	高速	大(キレート)	限定的	可能
アンモニウム塩 ¹⁷⁾	中程度	小(自動再生)	限定的	可能

注 例として挙げたものはすべて一部分であり、膨大な研究例がある。たとえば、文献7)を参照。

II. カルシウム源としての廃コンクリート

我が国のCO₂排出量は、年間11.5億トンに達するが¹⁸⁾、これらのCO₂をすべて炭酸塩として固定するのに必要なカルシウムの量は10.5億トン、マグネシウムは6.3億トンとなり、化合

物である資源量としての重量はこの何倍にもなる。カルシウムやマグネシウムを含む橄欖石 Mg_2SiO_4 (Mg ~10%)、輝石 $CaMgSi_2O_6$ 、普通直閃石 $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ 、あるいはワラストナイト ($CaSiO_3$) などの塩基性鉱物を含む岩石をカルシウム源、マグネシウム源として利用する炭酸塩化プロセスが提案されている^{19, 20)}。我が国では、超塩基性鉱物の含有率が高い橄欖岩や蛇紋岩などの火成岩が豊富に存在するが²¹⁾、岩石の採掘可能な場所と CO_2 発生源が離れていることから、輸送に関わるコストやエネルギー消費などの観点から岩石を Ca あるいは Mg 源として利用することは、得策ではないと考えられる。他方、カルシウムやマグネシウムを含む塩基性廃棄物を Ca あるいは Mg 源として利用することも可能である。この場合、廃棄物の排出源である各種産業の立地場所と CO_2 発生源の立地場所が近接していることが多く、岩石の利用に比べて輸送コストやエネルギー消費量を抑えることが可能になる。また、産業廃棄物を利用することで、廃棄物量の削減にもつながる。図2に国内における炭酸塩化のためのカルシウム源、あるいはマグネシウム源としての廃棄物毎の CO_2 固定化ポテンシャルの推算値を示した²²⁾。このなかで最大の CO_2 固定化ポテンシャルを有するのは、廃コンクリートの618万トンである。廃コンクリートは、耐用年数(50~60年程度)を過ぎたコンクリート建造物の解体時に発生する建設廃棄物であり(図3)、我が国の年間排出量は4000万トン程度である²³⁾。今後、高度成長期に建設された多くのコンクリート建造物が解体されることが予想され、廃コンクリートの排出量が大幅に増加するものと考えられる。図4に廃コンクリートのリサイクルプロセスの概念図を示す。建設現場からリサイクル工場に搬入されたコンクリート塊は粉砕、分級を経てごく一部分が再生骨材として出荷されるのを除き、ほぼ全量が路盤材として再利用されている。名目上のリサイクル率は90%を超えているが²³⁾、路盤材への利用は今後の排出量の大幅な増加傾向、道路建設の見直しなどを考えると先細り傾向になるため、より有効な再利用法の開発が求められている。

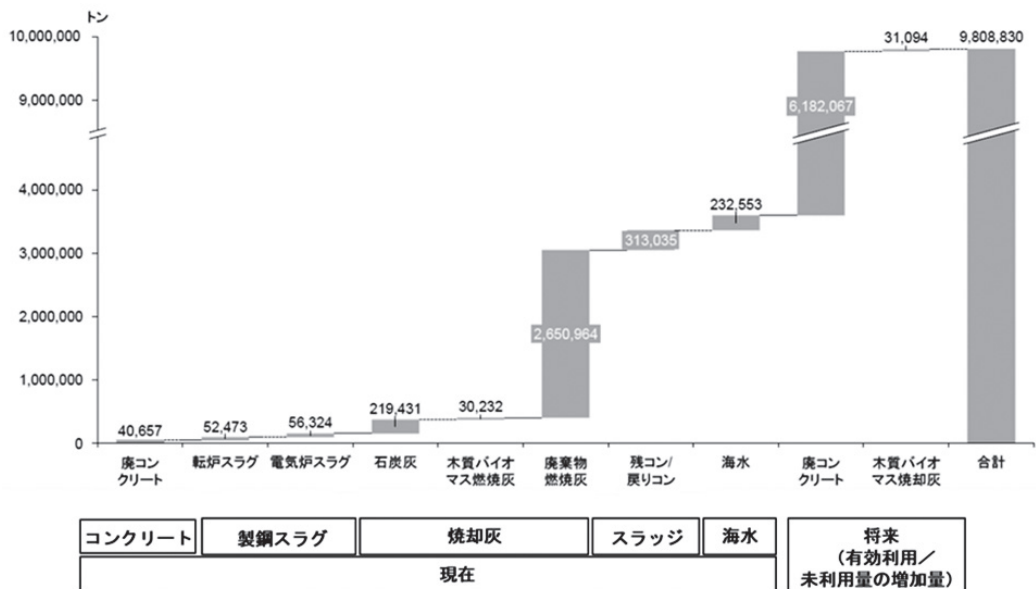


図2 各種産業廃棄物の CO_2 固定化、利用のポテンシャル²²⁾



図3 コンクリート廃材

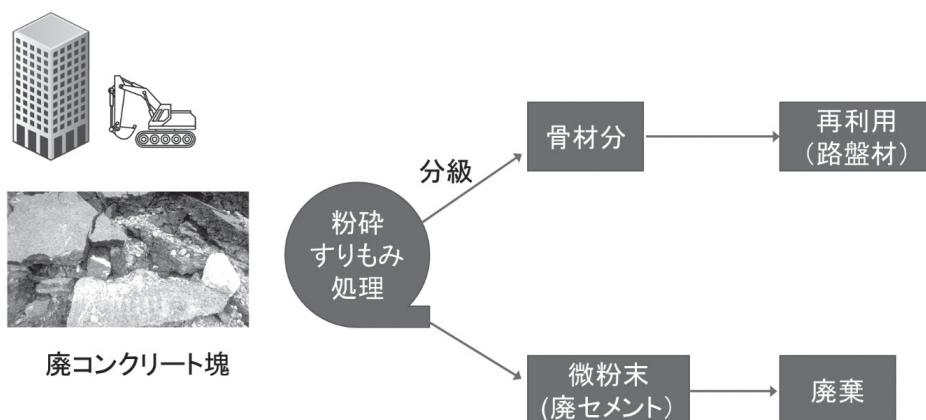
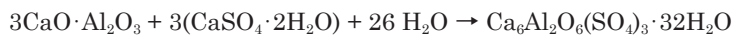


図4 廃コンクリートのリサイクルプロセスの概念図

コンクリートは、図5に示すように細骨材（砂）、粗骨材（砂利）、セメントを等量混合し、さらに水を混合して調製する最も一般的で広く使われている建設材料である。

生コンクリート中のセメント分は、水と反応（水和反応）を起こし、時間と共に固化することで、骨材成分を接着する働きをする。セメントの水和反応は、セメント中のカルシウム分である Alite ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)、Belite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$)、あるいはアルミニウムを含む成分 ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) や鉄を含む成分 ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)、石膏 ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が水分子と反応してケイ酸カルシウム水和物類 (Calcium-Silicate-Hydrates C-S-H, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) や水酸化カルシウム $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を生成する一連の反応である^{24, 25)}。



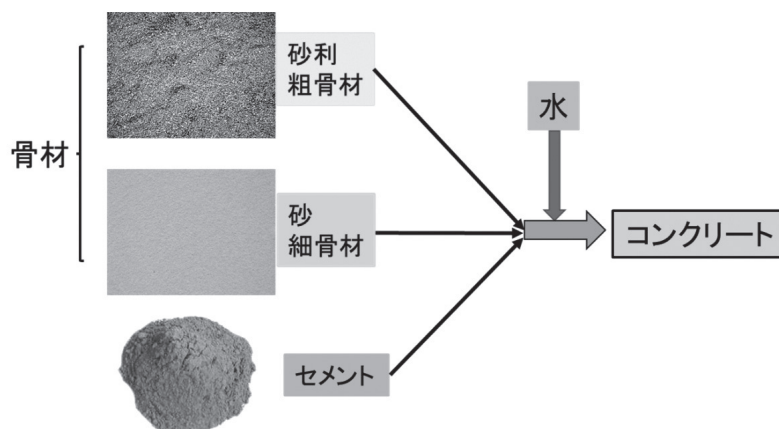


図5 コンクリートの調合

コンクリート中には、カルシウム分がケイ酸カルシウム水和物や水酸化カルシウムの形で含まれ、特に後者は塩基性を示す。コンクリート中のセメント水和物は以下の炭酸塩化反応により、炭酸カルシウムを生成する²⁴⁻²⁶⁾。

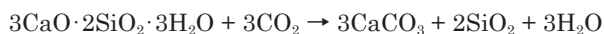
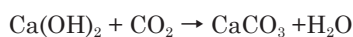


表2に示すように、骨材を除く廃セメント分のカルシウム含有量は重量で30%程度である。廃コンクリート全体ではカルシウム分は10%程度であり、廃コンクリートの年間排出量から計算すると、排出されるカルシウム量は、年間400万トン程度になる。このカルシウムの全量が炭酸カルシウム CaCO_3 になるとすると、 CO_2 固定ポテンシャルは、400万トン \times (44/40) = 440万トンになる。この値は、図2に示された値よりも小さいが、廃コンクリート中のセメント分の見積もり、廃コンクリートの排出量の増加を考慮すると、今後は、年間600万トン/年程度になると考えることができる。全世界の廃コンクリートの発生量は約20億トン/年程度とされており、これによる CO_2 固定化ポテンシャルは約5億トン/年となる。なお、中国のセメント使用量はここ10年程度年間20億トン程度であり、日本の生産量である年間5000万トンの40倍程度であることから、今後建設廃棄物としての廃コンクリートの処理は大きな問題となる可能性が高い。

表2 廃セメントの元素組成²⁷⁾

元素	Ca	Si	Al	Fe	Mg	Na	K	S
重量比 (%)	32.25	11.53	2.88	1.75	0.53	0.37	0.29	0.26

Ⅲ. 炭酸塩化反応の加速

1 圧カスイング法²⁸⁾

コンクリートの炭酸塩化反応は、大気中のCO₂によって緩慢に進行し、炭酸カルシウムを生成する。実現可能な温暖化対策としては、このようなコンクリートの炭酸塩化反応を加速化することが不可欠になる。炭酸塩化反応の加速化法には、カルシウム源中に含まれるカルシウムの活性化を行う必要がある。直接加速化の一つである圧カスイング法では、高圧CO₂とカルシウム源および水を接触させることでカルシウム分の溶解度を増加させ、水中にカルシウムイオンとして抽出したのち、低圧にすることで炭酸カルシウムの溶解度を低下させ析出させる方法である。

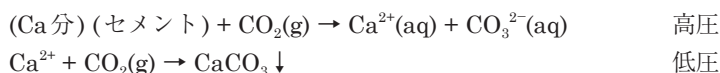


図6は、閉鎖系におけるCO₂圧力に対する炭酸カルシウムの水への溶解度を示したものである。平衡計算から、カルシウムイオンの溶解度はCO₂分圧の1/3乗に比例する。

$$[\text{CaCO}_3] = 0.676P_{\text{CO}_2}^{1/3} \text{ [g/L]}$$

例えば、CO₂分圧 10 atmで炭酸カルシウムを溶解させると、カルシウムの飽和濃度は1.456 Ca-g/Lであり、これを大気中のCO₂分圧 400×10^{-6} atmまで低下させると、溶解度は0.0498 Ca-g/Lになるので、その差である $1.456 - 0.0498 = 1.406$ g-Ca/L (CaCO₃として3.515 g) が析出する。これが、圧カスイング法による廃コンクリートを用いたCO₂固定法の原理である。

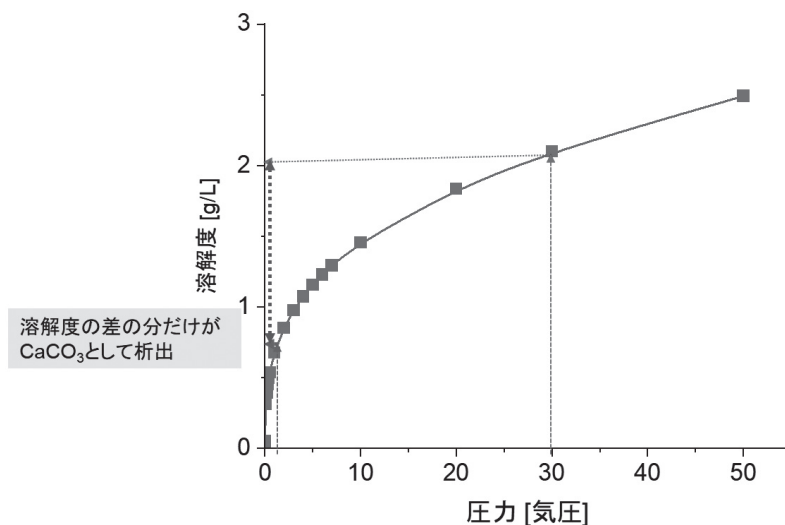


図6 炭酸カルシウムの溶解度 CO₂圧力の影響

実際のプロセスは、高圧抽出槽と低圧析出槽からなる（図7）。高圧抽出槽に廃コンクリートと水を導入したのち、高圧でCO₂を圧入し、攪拌によって廃コンクリートからのカルシウムイオン抽出を行う。カルシウム抽出後、高圧を保ちながら濾過をすることで、廃コンクリート残渣と

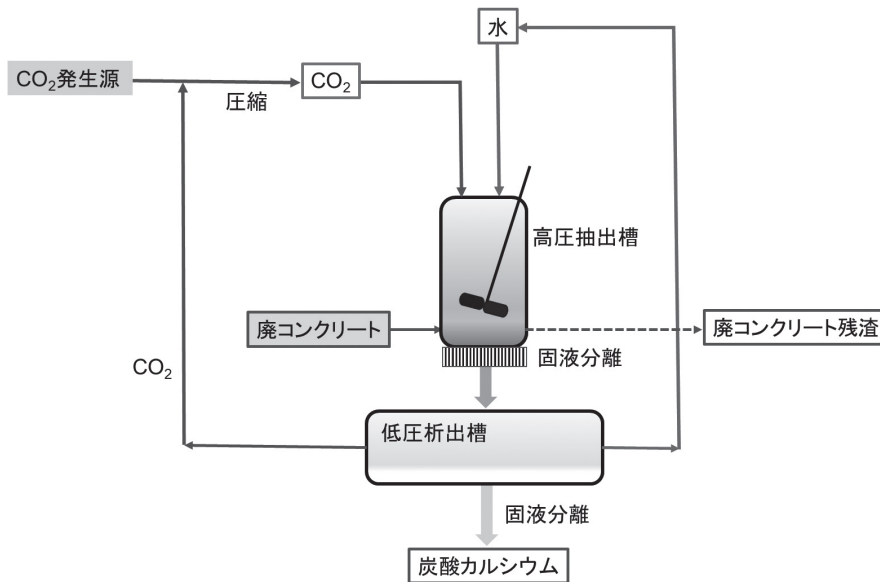
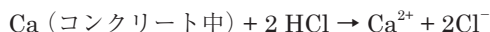


図7 圧力スイング法の概念図

Ca抽出溶液を固液分離する。ろ液を低圧抽出槽に送り込み、圧力を低下させることで炭酸カルシウムが析出する。炭酸カルシウムの沈殿と水は固液分離し、水は再利用する。リリースされたCO₂は排ガスと混合し分離・圧縮後再利用する。

2 酸を用いる方法 pHスイング法¹³⁾

pHスイング法は、酸を用いてカルシウムイオンCa²⁺を抽出する方法である。酸としては、塩酸HClや酢酸が用いられる。塩酸を用いる場合は、

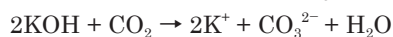
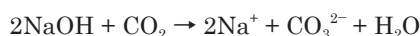


にしたがって、コンクリート中のカルシウムが抽出される。抽出液中のカルシウム濃度は、高濃度の塩酸を用いて最大で塩化カルシウムの溶解度である74.5 g/100 mL (Ca 154000 ppm)まで高めることが可能である。この抽出濃度は圧力スイング法(1500-2000 ppm)にくらべて極めて高い値となる。

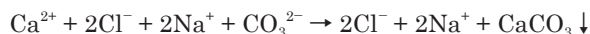
酸抽出による炭酸塩化加速化法では、カルシウムイオンCa²⁺の抽出に使用する酸のコスト、およびLCAからみた酸製造のためのエネルギー消費量および二酸化炭素排出量が問題になる。現在の工業プロセスにおいて塩酸1 tの製造には、0.183 t、硝酸1 tの製造には0.402 tのCO₂排出を伴う。カルシウム抽出に必要な塩酸あるいは硝酸の量は、Ca抽出量をCO₂固定量に換算して1 tのCO₂を1 tあたり固定1.66 t-HClおよび2.86 t-HNO₃である。これらを製造する際のCO₂排出量は、塩酸で0.303 t-CO₂、硝酸で1.15 t-CO₂となる。この時点で硝酸による抽出は正味のCO₂固定(Negative Emission)にならなくなる。さらに、塩酸の場合も抽出したカルシウムイオンを炭酸カルシウムとして析出させるには、pHを塩基性域にする必要があるため、アルカリによるpH調整が必要になる。そのために排ガス中のCO₂を強塩基である水酸化ナトリウムNaOHや水酸化カリウムKOHなどの水溶液に吸収させて炭酸塩溶液とし、Ca抽出液と混合することに

よって炭酸塩を析出させることになる。

- 吸収

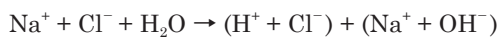


- 析出



NaOH 1 tを製造する際のCO₂排出量は0.883 tであり、1 tのCO₂吸収のために必要なNaOHの量である1.82 tを乗じると、1 t-CO₂固定あたりのCO₂排出量は1.61 t-CO₂となる。この時点で、カルシウム抽出に塩酸を用いた場合でもCO₂排出量が固定量を上回ることになる。以上の結果から、廃コンクリートから酸を用いてカルシウム抽出することによって炭酸塩化加速する方法で正味のCO₂固定を実現するには、酸、塩基の製造エネルギーを現状の工業プロセスに比べて大幅に低減する必要がある。

析出した炭酸カルシウムをろ過したのちの液中にはNaClが溶解している。NaCl水溶液から塩酸HClおよび水酸化ナトリウムNaOHを低エネルギーで再生し再利用することができれば、新たにこれらの薬剤をプロセスに投入することなく炭酸塩化反応を繰り返し進めることが可能になるものと考えられる。すなわち、



このような中性塩からの酸・塩基ペアの再生法として我々はバイポーラ膜を用いた電気透析法(BPED法)を考案した。

IV. バイポーラ膜電気透析 (BPED) 法による炭酸塩化^{27, 29)}

1 電気透析法

電気透析法 (ED: Electrodialysis) は、イオン交換膜を用いて対象となるイオンを電場を駆動力として輸送し、分離や濃縮を行う膜分離法の一つであり、海水脱塩、酸濃縮、食品工業など様々な分野で用いられている。電気透析法に用いられるイオン交換膜は、陰イオンのみを透過させる陰イオン交換膜 (AEM: Anion Exchange Membrane)、陽イオンのみを透過させる陽イオン交換膜 (CEM: Cation Exchange Membrane) である³⁰⁾。これらの二種類のイオン交換膜を組合せたセルを積層することで電気透析槽を構築する。膜の組み合わせ方法は、分離対象によって異なる。さらにバイポーラ膜 (BPM: Bipolar Membrane) とよばれる陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を積層させた複合膜 (図8) を用いたものをバイポーラ膜電気透析法 (BPED: Bipolar Membrane Electrodialysis) という。バイポーラ膜の研究開発は1950年代に始まっているが、通常のイオン交換膜に比べて価格が高いため、これまでのBPED法の工業的適用例は限られたものになっている。しかしながら、広範囲な対象に適用可能な省エネルギー分離法として注目されており、海水脱塩や中性塩からの酸塩基回収などに適用されている。

図8にバイポーラ膜の構造の模式図を示した。BPMを構成するAEMとCEMの隙間にある境

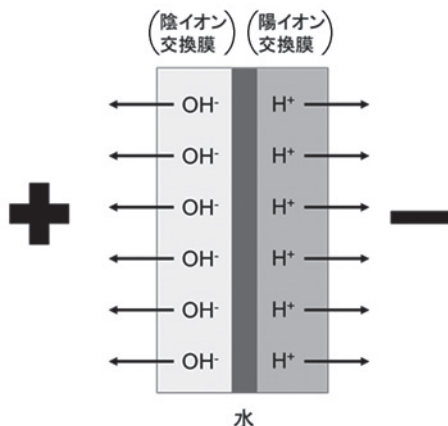


図8 バイポーラ膜 (BPM) の模式図

界層内の水分子は、電場によって水素イオンと水酸化物イオンに解離し、それぞれAEMおよびCEMを通じてバイポーラ膜の外側に移動する。バイポーラ膜による水分子からの水素イオン及び水酸化物イオンへの電離のギブズエネルギー変化 ΔG は次式で表される。

$$\Delta G = -FE = -RT \ln \left(\frac{10^{-14}}{c_{\text{H}^+}^0 c_{\text{OH}^-}^0} \right)$$

ここで、 F はファラデー定数、 E は水解離電圧、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $10^{-14} \text{ (mol/L)}^2$ は 25°C における水のイオン積 K_w 、 $C_{\text{OH}^-}^0 \text{ (mol/L)}$ および $C_{\text{H}^+}^0 \text{ (mol/L)}$ はバイポーラ膜を構成する陰イオン交換膜側の隣り合うセル中の水酸化物イオンの濃度、および陽イオン交換膜側の隣り合うセル中の水素イオンの濃度（正確には活量）である。上の式から、バイポーラ膜と隣り合うセル中のpH差が小さいほど、水の解離に必要なギブズエネルギーは小さく（解離電圧が低く）なる。バイポーラ膜の両隣のセルのpHが7の場合には理論的には解離に必要なエネルギー消費は0になる。これは、水の解離は自発的に起こるため、見かけの解離エネルギーは、バイポーラ膜と隣接するセルとの間のpH差に逆らって水素イオンあるいは水酸化物イオンを輸送するために必要なエネルギーであることを示す。つまり、AEM例では隣り合うセル中の水酸化物イオン濃度が高く、すなわちpHが高くなるほど、そのセルにバイポーラ膜から水酸化物イオンを輸送する抵抗が大きくなり、その結果、印加電圧やエネルギー消費量が大きくなる。したがって、BPEDによる酸や塩基の再生が進行するほどバイポーラ膜と再生セルの間のpH差が大きくなり、抵抗が増加し、再生のためのエネルギー消費量も増加することになる。BPEDのエネルギー消費量は、膜の持つ電気的な抵抗や、他のイオンとの競合などによっても増加する。

2 BPEDを用いた炭酸塩化プロセス^{27, 29)}

我々の研究グループが考案、提案しているBPED法による炭酸塩鉱物化技術は、 CO_2 炭酸塩化加速化法として、カルシウム源、マグネシウム源からアルカリ土類金属イオンを抽出する酸と、排ガス中の CO_2 を吸収するアルカリ金属水酸化物溶液をBPED法によって再生し、繰り返し使用するサイクリックなプロセスである。図9にプロセスの概要を示す。本プロセスは、

1. CO₂吸収ステップ
2. Ca抽出ステップ
3. 炭酸塩析出ステップ
4. 酸塩基再生ステップ

から構成される。これらのステップによって、新たな酸塩基の投入なしに炭酸塩化反応をサイクルに行うことができ、プロセスへのインプットは排ガス (CO₂) と廃コンクリート (Ca)、アウトプットは炭酸カルシウム (CaCO₃) および、抽出残渣、処理済排ガスとなる。塩水溶液からの酸塩基ペアの再生は全プロセス中で最もエネルギー消費量が高いステップであるが、BPED法を採用することにより、酸、塩基を新たに製造するよりも省エネルギー化が可能になるものと考えられる。以下、炭酸塩化サイクルを構成する各ステップの概要について述べる。

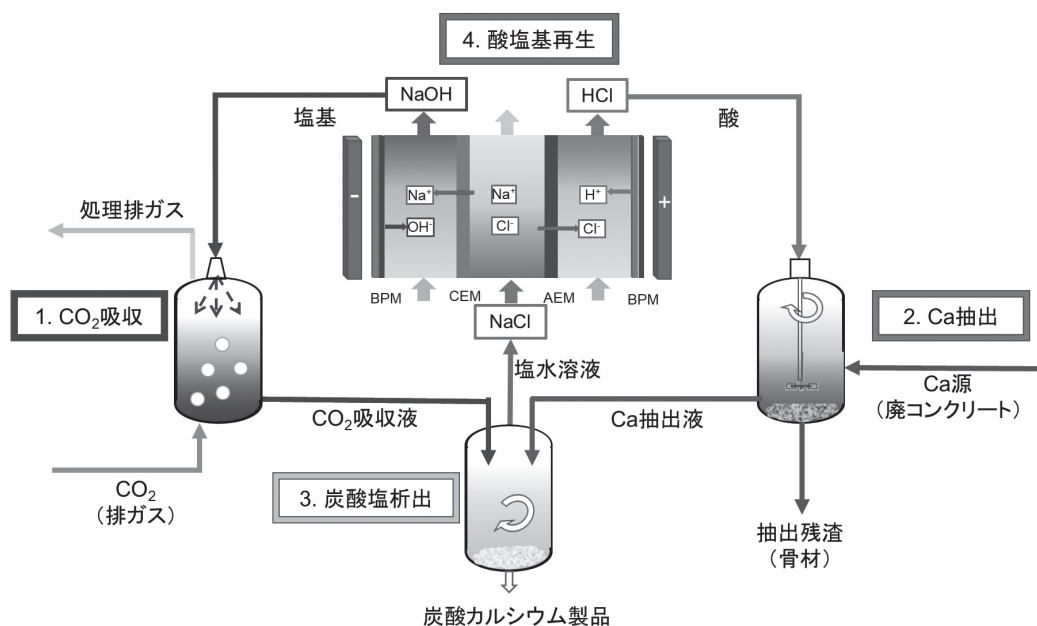


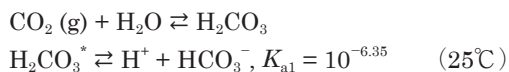
図9 BPED法を用いた炭酸塩化プロセスの概要図

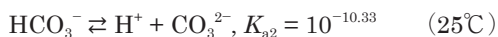
(1) CO₂吸収ステップ

水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物水溶液を用いて排ガス中のCO₂を吸収する。



これにより、排ガス中のCO₂をアルカリ金属の炭酸塩水溶液として得ることができる。水溶液中のCO₂は、以下のような平衡関係にある。





水に溶解したCO₂は、非解離の炭酸H₂CO₃、炭酸イオンCO₃²⁻、重炭酸イオンHCO₃⁻として存在する。主要な存在形態はCO₂吸収率、つまりpHに依存する、吸収率が低く、pHが10程度以上の領域では炭酸イオンCO₃²⁻が主要な形態となる。CO₂吸収率の増加と共にpHが低下することで重炭酸イオンHCO₃⁻の割合が増加し、さらにpHが6よりも小さい領域では非解離の炭酸H₂CO₃が主要な形態になる。このようなアルカリ金属水酸化物水溶液によるCO₂吸収プロセスは、反応吸収プロセスの代表的なものであり、これまでに広範囲の実用例がある。なお、本プロセスではCO₂の濃度が100%である必要はなく、燃焼排ガス(CO₂濃度5%-15%程度)、あるいは空気中のCO₂(CO₂濃度400ppm程度)を利用することが可能である。

(2) カルシウム抽出ステップ

塩酸などの酸を用いて廃コンクリートに含まれるカルシウム分をカルシウムイオンとして抽出する。



これにより、カルシウム(イオン)の抽出液を得る。抽出用の酸としては、硝酸、塩酸などの強酸、酢酸などの有機酸が考えられる。このステップでは、強酸ほど抽出速度が大きく、数分内ではほぼ量論濃度に達する。一方、酢酸などの弱酸の場合もやや緩慢ではあるが(数十分程度)抽出は進行し、カルシウムが過剰な条件ではほぼ量論濃度に達することがわかっている²⁹⁾。なお、後段で生成する炭酸カルシウムの純度向上のためには、カルシウム以外の金属イオンの溶出を極力抑えることが求められる。これは、カルシウムが過剰な条件で抽出を行うことで、最終pHがアルカリ側に傾き、鉄イオンやケイ素の抽出が抑制されることがわかっている²⁹⁾。なお、抽出後は残渣と抽出溶液の固液分離を行い、残渣を再生骨材として再利用することも可能である。

(3) 炭酸塩析出ステップ

(1)のCO₂吸収液と、(2)のカルシウム抽出液を混合し、炭酸カルシウムを析出させる。



生成した炭酸カルシウムはろ過、乾燥後、製品とする。このプロセスでは生成する炭酸カルシウムの高付加価値化のため、その純度、粒子径、結晶形態などを制御することが可能である。図10に得られた炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真を示す。5から10 μm程度の大きさの結晶が得られている、平行六面体状の結晶からカルサイトであることが予測され、実際にX線回折の結果からカルサイトであることが確認された。また、炭酸カルシウム純度は95%以上であった。炭酸カルシウムの固液分離後、液相にはCO₂吸収に用いたアルカリ金属イオンとCa抽出に用いた酸による塩水溶液(NaCl, KClなど)が残存する。

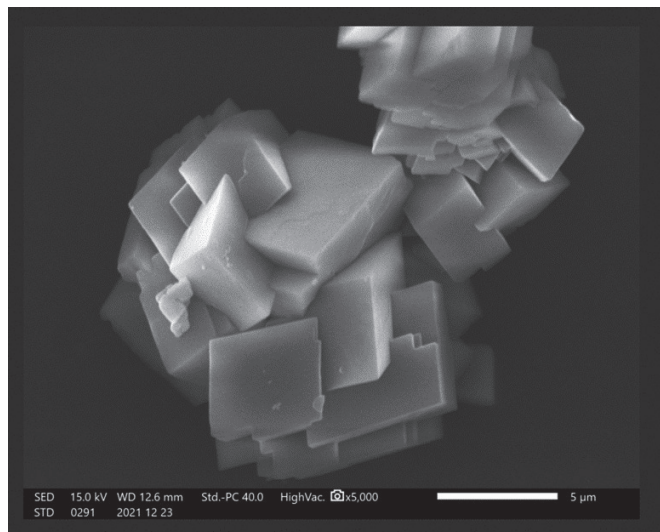


図10 炭酸カルシウムの結晶の電子顕微鏡写真

(4) 酸塩基再生ステップ

(3) の析出ステップで得られた塩水溶液から、BPED法を用いて酸、塩基を再生する。



再生された塩基NaOHは、(1) CO₂吸収ステップで、酸HClは(2) カルシウム抽出ステップで再利用する。これによって、新たに酸、塩基を追加することなく、炭酸塩化サイクルを連続的に運転することができる。

BPED法による酸塩基再生のための膜配置ユニット(3セル型)の例を図11に示す。膜ユニットは、2枚のバイポーラ膜(BPM)、陽イオン交換膜(CEM)、陰イオン交換膜(AEM)から構成される3つのセルからなる。ユニットの真ん中のセルに塩水溶液(NaCl)を供給し、電場を印加することにより塩水溶液中のNa⁺はCEMを透過して左側のセル(塩基回収セル)に移動、バイポーラ膜(BPM)から供給されるOH⁻により塩基NaOHが再生される。一方、塩水溶液中のCl⁻は印加電場によりAEMを透過して右側のセル(酸回収セル)に移動し、バイポーラ膜(BPM)から供給されるH⁺により酸であるHClが再生される。現状では、酸塩基再生のためのエネルギー消費は酸塩基ペア1 molあたり50から100 kJ/molである。仮に電気透析の電力をすべて天然ガス火力発電所によって供給された場合、天然ガス発電のCO₂排出原単位400 g-CO₂/kWhとすると、

$$400 \frac{\text{g-CO}_2}{\text{kWh}} = 400 \frac{\text{g-CO}_2}{\text{kWh}} \times \frac{1\text{kWh}}{3600\text{kJ}} \times \frac{1\text{t-CO}_2}{10^6 \text{g-CO}_2} = 1.11 \times 10^{-7} \frac{\text{t-CO}_2}{\text{kJ}}$$

したがって、NaOH、HClのペア1 molあたり、0.5 molのCaCO₃が生成し、0.5 molのCO₂が固定されるので、

$$1.11 \times 10^{-7} \frac{\text{t-CO}_2}{\text{kJ}} \times 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{0.5 \text{ mol-CO}_2}{22.0 \text{ g-CO}_2} \times \frac{10^6 \text{ g}}{1 \text{ t}} = 0.126 \frac{\text{t-CO}_2 \text{ emission}}{\text{t-CO}_2 \text{ fixed}}$$

$$1.11 \times 10^{-7} \frac{\text{t-CO}_2}{\text{kJ}} \times 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{0.5 \text{ mol-CO}_2}{22.0 \text{ g-CO}_2} \times \frac{10^6 \text{ g}}{1 \text{ t}} = 0.252 \frac{\text{t-CO}_2 \text{ emission}}{\text{t-CO}_2 \text{ fixed}}$$

となり、1 t の CO₂ を固定するのに必要な酸、塩基の再生に必要なエネルギーを得るために排出される CO₂ は 0.126 t から 0.252 t となる。これは、固定量の 1/8 から 1/4 程度の値であり、他のステップのエネルギー消費量はこれよりもずっと小さいと考えられることから、本方法が正味の CO₂ 排出量削減を実現可能とする方法であることを示している。

I で示した通り、BPED 法では、再生率が高くなるほど BPED の解離エネルギーが増大し、酸塩基再生のためのエネルギー消費量は大きくなる。したがって、低い再生率でプロセスを運転する方がエネルギー消費量は小さくなるはずである。しかしながら、再生率が低い場合には、塩基の pH が低く、酸の pH は高くなる。その結果、CO₂ 吸収ステップの吸収効率が低下、抽出ステップでのカルシウムの抽出効率が低下することになり、全体の効率（固定速度）が低下する。したがって、固定化速度の観点からは、高い再生率でサイクルを運転し、それぞれのステップの速度を加速化することが求められるが、その分、エネルギー消費量は大きくなる。したがって、本プロセスの実用化には、対象となる廃コンクリートに求められる処理速度と、エネルギー消費量の両方の観点から最適な運転条件、特に BPED 法における酸塩基再生率を決める必要がある。

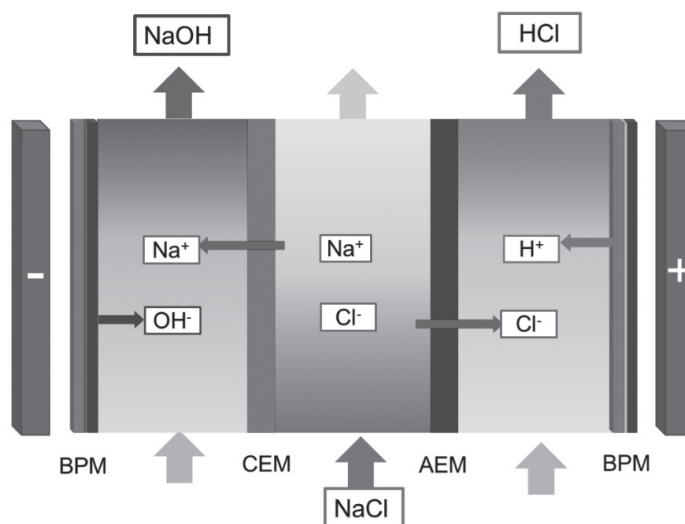


図 11 3 室型 BPED 法による塩 NaCl からの塩基 NaOH と酸 HCl の再生法の概念図
BPM (バイポーラ膜)、AEM (陰イオン交換膜)、CEM (陽イオン交換膜)

(5) 本方法の特徴と今後の課題

本方法の BPED 法による CO₂ 炭酸塩化固定化法は、以下のような特徴を有する。

- ① 排ガスからの CO₂ 分離を必要としないため、大気中の CO₂ の直接回収 (DAC, Direct Air

Capture) も含め広範囲のCO₂源に適用可能である。

- ② 4つのステップはすべて常温、常圧で運転可能である。また、BPED法による酸塩基再生は、平衡状態に近い条件で運転することができるため、酸塩基再生のエネルギー消費を大幅に低減することが可能である。また、BPEDに必要な直流電力は、太陽光発電などの再生可能エネルギーの直接利用が可能である。
- ③ 廃コンクリート以外の様々な含カルシウム、マグネシウム廃棄物、たとえば鉄鋼スラグや石炭灰など、あるいは塩基性岩石に適用可能である。その場合、CO₂固定化ポテンシャルが拡大可能となる。
- ④ 各ステップは分離されているため、別々の場所でそれぞれのステップを実施することも可能である。これにより、敷地や原料調達、輸送コスト、エネルギー消費を最小限に抑えるような最適配置が可能になる。
- ⑤ CO₂排出削減に加えて、産業廃棄物である廃コンクリートのリサイクルプロセスとしても位置付けることができる。廃コンクリートによるCO₂の固定化ポテンシャルは年間600万トン程度であるが、現状は、コンクリート廃材のほぼ全量が粉砕、分別、分級ののちリサイクルコンクリート(RC, recycled concrete)として路盤材に利用されている²⁸。一方、コンクリートに用いる骨材資源の不足が深刻であり、コンクリート廃材から骨材を再生する技術開発が進められ、すでに一部商業化もされている。廃コンクリートを再生骨材として利用するには、吸水率の問題がある。骨材表面に付着しているセメント成分は吸水率を増加させるため、再生骨材(特に高品質(H)の再生骨材)とするには、セメント成分を全て除去する必要がある。そのため、実際は再生骨材の使用はほとんど行われていない。元来、コンクリートの1/3はセメント分であるため、コンクリート廃材を再生骨材の原料という観点から見るとセメント分は余分な成分であるので、本法のようなセメント分を除去する処理法は、再生骨材の製造法としても利用可能であると考えられる。もちろん、酸によってセメント分を抽出した残渣を骨材としてそのまま利用することは困難であると考えられるが、洗浄などの適切な処理を行うことで高品位の再生骨材を供給することが可能になるものと期待される。このように、本手法を従来のコンクリートリサイクルのサプライチェーンに組み込むことにより、CO₂削減も含めてより効率的な廃コンクリートの処理が可能になるものと考えられる。
- ⑥ 炭酸塩化反応によって生成する炭酸カルシウムの用途は広範にわたる。また、高純度で均一粒径の炭酸カルシウムは高価値である。このような炭酸カルシウムは、紙、プラスチックへの添加物などとしての利用が期待できる。一方、低品質のものもセメント原料として利用することが可能である。いずれにせよ、本プロセスで製造される炭酸カルシウムは、排ガス中のCO₂の固定化を用いて製造している点で、石灰石由来のものとは異なり、カーボンリサイクル、あるいはカーボンオフセットに資するものと考えられる。

V. おわりに

BPED法による酸塩基再生を適用した炭酸塩化によるCO₂固定法について紹介した。本方法は、排ガス中あるいは大気中のCO₂を廃コンクリートなどの廃棄物中のカルシウム分と反応させ、炭酸カルシウムとして固定する方法である。CO₂とカルシウムによる炭酸塩化反応は、岩石の化学的風化作用と類似のものであるが、本方法はこれを加速化することで実用的な二酸化炭素削減が可能とするものである。

利益相反について

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

引用文献

- (1) 酒井治孝 2016年『地球学入門 第2版』東海大学出版部.
- (2) W. Seifritz. 1990. "CO₂ disposal by means of silicates." *Nature*, 345:486.
- (3) ピーター・アトキンス 2017年『アトキンス物理化学(上) 第10版』東京化学同人.
- (4) Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). 2005. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Cambridge University Press, Cambridge.
- (5) 石灰石鉱業協会ホームページ <https://www.limestone.gr.jp/introduction/qa.htm> 2022年9月30日アクセス
- (6) 日本石灰協会ホームページ <http://www.jplime.com/katuyou/katuyou01.html> 2022年9月30日アクセス
- (7) W. Liu, L. Teng, S. Rohani, Z. Qin, B. Zhao, C. C. Xu, S. Ren, Q. Liu, B. Liang. 2021. "CO₂ mineral carbonation using industrial solid wastes: A review of recent developments." *Chemical Engineering Journal*, 416:129093.
- (8) K. Armstrong *et al.* 2021. "Accelerated mineralization: general discussion." *Faraday Discuss.*, 230:213-226.
- (9) N. Czaplicka, D. Konopacka-Lyskawa. 2020. "Utilization of Gaseous Carbon Dioxide and Industrial Ca-Rich Waste for Calcium Carbonate Precipitation: A Review." *Energies*, 13, 6239:1-26.
- (10) W.K. O'Connor, *et al.* 2002. "Carbon dioxide sequestration by direct mineral carbonation: process mineralogy of feed and products." *Miner Metal Process*, 19:95-101.
- (11) P. Nielsen, *et al.* 2020. "Accelerated carbonation of steel slag monoliths at low CO₂ pressure – microstructure and strength development." *Journal of CO₂ Utilization*, 36:124-134.
- (12) S. Kwon, *et al.* 2011. "Factors affecting the direct mineralization of CO₂ with olivine." *Journal of Environmental Science*, 3:1233-1239.
- (13) Kakizawa, M., *et al.* 2001. "A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid." *Energy*, 26:341-354.
- (14) A.A. Park, *et al.* 2004. "CO₂ mineral sequestration: physically activated dissolution of serpentine and pH swing process." *Chemical Engineering Science*, 59:5241-5247.
- (15) G.L.A. Arce, *et al.* 2017. "Influence of physicochemical properties of Brazilian serpentinites on the leaching process for indirect CO₂ mineral carbonation." *Hydrometallurgy*, 169:142-151.
- (16) S. Khan, S., *et al.* 2021. "Mineral carbonation for serpentine mitigation in nickel processing: a step towards industrial carbon capture and storage." *Faraday Discuss*, 230:172.
- (17) S. Kodama *et al.* 2008. "Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution." *Energy*, 33:776-784.

- (18) 環境省、国立環境研究所、<https://www.env.go.jp/content/900518857.pdf> 2022年9月30日アクセス
- (19) F. J. R. Meysman and F. Montserrat. 2017. "Negative CO₂ emissions via enhanced silicate weathering in coastal environments." *Biology Letters*, 13:1-7.
- (20) D. J. Beerling, *et al.* 2020. "Potential for large-scale CO₂ removal via enhanced rock weathering with croplands." *Nature*, 583:242-248.
- (21) 番場猛夫、針谷 宥 1979年「北海道のかんらん岩、じゃ紋岩資源とその利用」『石膏と石灰』163:253-258.
- (22) NEDO「次世代火力発電等技術開発 次世代火力発電技術推進事業 CO₂排出削減のための要素技術開発」NEDO 2018年度～2019年度成果報告書, 2019.
- (23) 国土交通省 <https://www.mlit.go.jp/policy/shingikai/content/001361657.pdf> 2022年9月30日アクセス
- (24) T. Chen, X. Gao, L. Qin. 2019. "Mathematical modeling of accelerated carbonation curing of Portland cement paste at early age." *Cement Concrete Research*, 120:187-197.
- (25) B.J. Zhan, D.X. Xuan, C.S. Poon, C.J. Shi. 2019. "Mechanism for rapid hardening of cement pastes under coupled CO₂-water curing regime." *Cement and Concrete Composites*, 97:78-88.
- (26) B. Šavija, M. Luković. 2016. "Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities." *Constr. Build. Mater.*, 117:285–301.
- (27) D. Shuto, *et al.* 2014. "A CO₂ fixation process with waste cement powder via regeneration of alkali and acid by electrodialysis." *RSC Advances*, 4, 19778.
- (28) K. Katsuyama, A. Yamasaki, A. Iizuka A, M. Fujii, K. Kumagai, Y. Yanagisawa. 2005. "Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂." *Environmental Progress*, 24:162-170.
- (29) Shuto D., *et al.* 2015. "CO₂ Fixation Process with Waste Cement Powder via Regeneration of Alkali and Acid by Electrodialysis: Effect of Operation Conditions." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54:6569–6577
- (30) Tanaka, Yoshinobu. 2015. *Ion Exchange Membranes*, Elsevier.
- (31) 国立環境研究所 <https://tenbou.nies.go.jp/science/description/detail.php?id=68> 2022年9月29日アクセス