

微細な気-液界面反応場を用いた廃コンクリート抽出液からの 炭酸カルシウムの反応晶析

日大生産工(院) ○松田 ゆずは 日大生産工 亀井真之介
神奈工大・応用バイオ 和田 善成 塩事業セ・海水総研 野田 寧
日大生産工 藤井 孝宜, 松本 真和

1. 緒 言

晶析技術を活用したCO₂の回収・有効利用法として、CaまたはMgを含有する産業廃棄物を利用した炭酸塩化プロセスが考えられる。海水淡水化、ガス・油田、および製塩プラントから排出される廃かん水中のCaおよびMgを炭酸塩源に用い、その全てを炭酸塩に転換すると世界規模でのCO₂削減量は3.4億t/yとなる。さらに、廃コンクリートや鉄鋼スラグ中のCaおよびMgも利用すれば、15.1億t/yのCO₂削減が見込まれ、これは2050年までの世界基準での削減目標量の約38%に相当する。また、炭酸塩化プロセスの高効率化を図るためには、CO₂溶解の促進および結晶品質の向上が必要となる。特に、CaCO₃は熱力学的に最も安定なcalcite、準安定なaragonite、不安定なvateriteの3つの多形を有し、溶解度や密度などの物理化学的特性や形状は多形に依存するため、晶析プロセスにおいて多形制御が望まれている。そこで本研究では、局所的に高いイオン濃度積を達成できるCO₂ファインバブルの微細な気-液界面を結晶核化が進行する新規な反応場として用い、廃コンクリート抽出液からのCaCO₃の反応晶析を行った。本報告では、気泡の微細化がCaCO₃の析出多形および粒径に及ぼす影響について述べる。

2. 実験装置および方法

2.1 廃コンクリート微粉末からのCaの抽出

セメント製造企業より提供を受けた廃コンクリート微粉末25 gを1 mol/LのNH₄NO₃水溶液に4 h懸濁させ¹⁾、孔径0.2 μmのメンブレンフィルターを用いてろ過することで廃コンクリート抽出液を調製した。廃コンクリート抽出液中のCa濃度はEDTAによるキレート滴定法を用いて測定した。Ca以外の主要成分であるMg, K, およびSiの濃度はICP発光分析法により測定した。Ca, Mg, K, Siの濃度はそれぞれ63, 0.35, 0.69, 0.66 mmol/L, Caの抽出率は68%である。

2.2 CaCO₃の反応晶析

2.2.1 気泡発生装置

平均気泡径(d_{bbi})が40 μmのCO₂ファインバブルは、モーターの回転(1500 min⁻¹)によってインペラー背面に生じる負圧とインペラーの剪断力を利用した自吸式装置²⁾を用いて発生させた。CO₂モル供給速度(F_{CO_2})は1.78 mmol/(L・min)である。比較として、 d_{bbi} が200 – 2000 μmのCO₂気泡を同一の F_{CO_2} において分散式装置(散気板孔径: 65 – 300 μm)を用いて発生させた。

2.2.2 反応晶析操作

Fig. 1に半回分式反応晶析装置の概要を示す。pHが8.5、温度が303 Kの条件下で、廃コンクリート抽出液に d_{bbi} が40 – 2000 μmのCO₂気泡を連続供給し、CaCO₃を反応晶析させた。反応時間(t_r)は60 min以内とし、晶析中のpHは13.3 mol/LのNH₄OH水溶液の滴下により一定に保った。所定時間晶析後、結晶懸濁液を吸引ろ過し、373 Kで乾燥させた。固相生成物はXRD (Miniflex-2, リガク製)により同定し、粒径分布はレーザー式装置(SALD-2300, Shimadzu社製)により測定した。

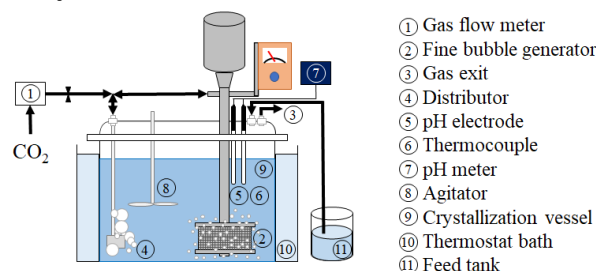


Fig. 1 Experimental apparatus

3. 実験結果および考察

3.1 気泡の微細化がCaCO₃多形収量の時間変化に及ぼす影響

d_{bbi} が40, 200, または2000 μmで得られたCaCO₃の各多形収量 W_i (i : total, calcite, aragonite, vaterite)の時間変化をFig. 2に示す。また、CO₂の累積供給量(Q_{CO_2})を破線で示す。気泡の微細

Reactive Crystallization of CaCO₃ from Concrete Powder Extracts
Using Fine Gas-Liquid Interfaces

Yuzuha MATSUDA Shinnosuke KAMEI Yoshinari WADA Yasushi NODA
Takayoshi FUJII and Masakazu MATSUMOTO

化にともない核発生誘導期 (τ ; 気泡供給開始から結晶核の生成が目視で確認されるまでの待ち時間) が短縮され, W_{total} が増大した。 d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$, t_r が 30 min での CO_2 基準の収率は約 89% である。 d_{bbi} が $2000 \mu\text{m}$ では, t_r によらず calcite と vaterite が生成し, t_r の増加にともない vaterite の選択率がわずかに減少した。 d_{bbi} を $200 \mu\text{m}$ 以下に減少させると, いずれの t_r においても vaterite が高選択的に得られた。これは, 気-液界面積・気泡滞留時間の増大による CO_2 物質移動の促進, およびファインバブルの負の表面電位による気-液界面近傍での Ca^{2+} 濃縮にともなう局所的なイオン濃度積の増大に起因すると推察される。

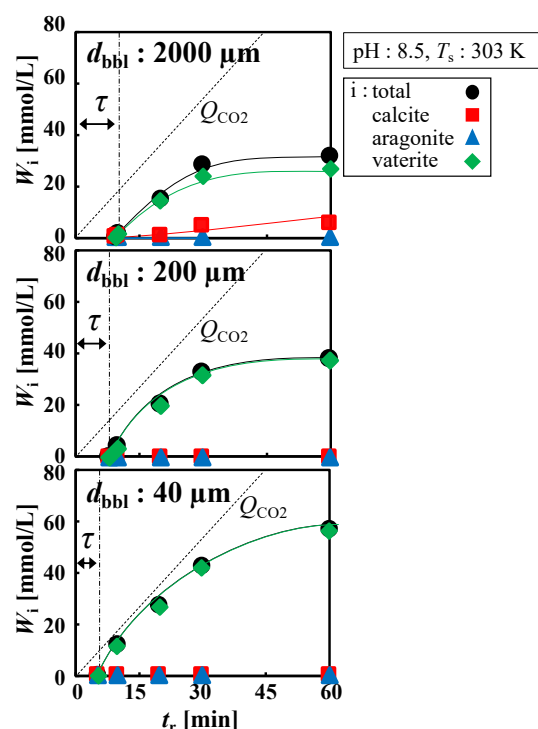


Fig.2 Time changes in W_i (i: total, calcite, aragonite, vaterite) at different d_{bbi} values

3.2 d_{bbi} を変化させた場合の粒径分布の比較

d_{bbi} が 40 , 200 , または $2000 \mu\text{m}$ で得られた CaCO_3 の粒径分布の時間変化を Fig. 3 に示す。いずれの t_r においても, d_{bbi} の減少にともない CaCO_3 の粒径分布が低粒径側に移行し, d_{bbi} が $40 \mu\text{m}$, t_r が 30 min では平均径が $6.2 \mu\text{m}$ の粒子が得られることがわかる。上述の結果は, 気-液界面での局所的なイオン濃度積の増大にともなう核発生の促進によって有効核数が増加し, 単位結晶あたりの結晶成長が抑制されたことに起因すると考えられる。

3.3 d_{bbi} と CaCO_3 の核発生速度および平均結晶成長速度の関係

d_{bbi} が核発生速度 (r_n) および平均結晶成長速度 (r_g) に及ぼす影響を Fig. 4 に示す。 r_n は核発生

誘導期の逆数として算出し, r_g は t_r が 30 min 以内における平均粒径の時間変化の傾きの平均から算出した。 d_{bbi} の減少にともない r_n が増加し, r_g が減少することがわかる。

3.1 - 3.3 の結果より, 廃コンクリート抽出液からの CaCO_3 の反応晶析における CO_2 気泡の微細化は, CO_2 物質移動の促進および気-液界面近傍での Ca^{2+} 濃縮にともなう局所的な高イオン濃度積の増大を引き起こし, 不安定型の多形を有する CaCO_3 微粒子の製造に有効であることを確認した。

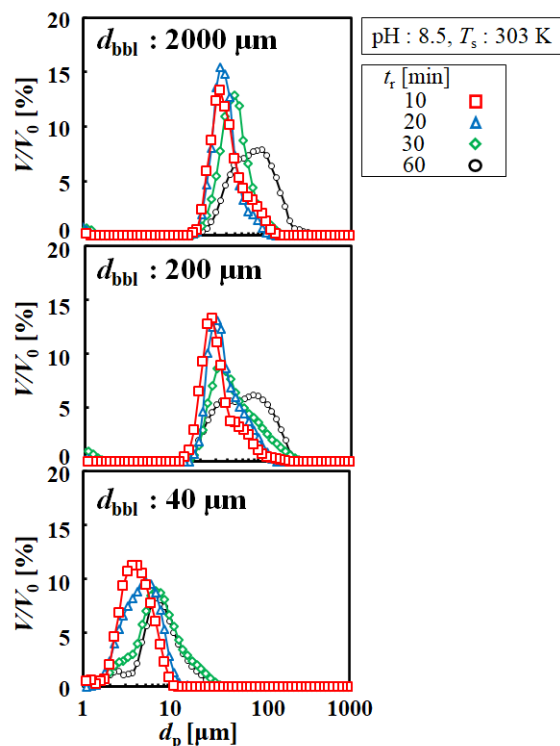


Fig. 3 Time changes in particle size distribution of CaCO_3 particles

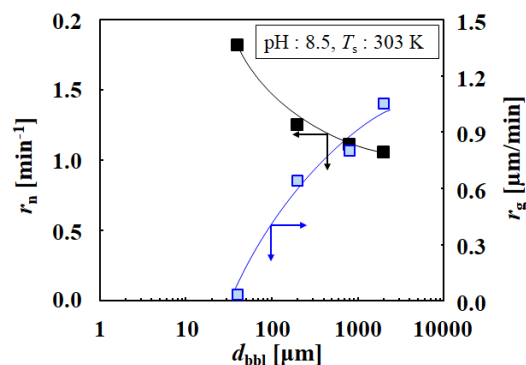


Fig. 4 Relationship between d_{bbi} and r_n or r_g

参考文献

- 1) H. Jo *et al.*, Chemical Engineering Journal, **254**, (2014) p.313-323.
- 2) M. Matsumoto *et al.*, Chemical Engineering Research and Design, **88**, (2010) p.1624-1630.