

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/17/2023

専攻名 (専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	山下 拓馬	指導 教員 Advisor	中垣 隆雄
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5221B097-2		
研究題目 Title	海水由来 Mg を用いた有価物併産カーボンリサイクルプロセスの実証と応用製品の研究				

1. 緒言

地球温暖化の主要因である CO_2 の大気隔離技術の早期普及が求められる中、 CO_2 を資源として再利用するカーボンリサイクル技術が注目されている。カーボンリサイクル技術ロードマップでは海水等に含まれる鉱物等を用いた炭酸塩化とその有効利用の拡大が、水素不要のカーボンリサイクルの短期実現目標の一つとして掲げられた。本研究室ではこれまでに、海水淡水化プラント由来の濃縮海水から石膏、食塩、塩酸などの有価物を併産しつつ、分離回収した Mg を用いて CO_2 を鉱物化するプロセスを開発してきたが、その詳細な連続運転条件は未確立であった。本研究では、各単位操作の内、海水組成に依存しない高純度 Mg の分離方法および CO_2 鉱物化速度の向上方法を確立し、得られた炭酸マグネシウムのコンクリート骨材等への有効利用方法について検討した。プロセスの概要を図 1 に示す。

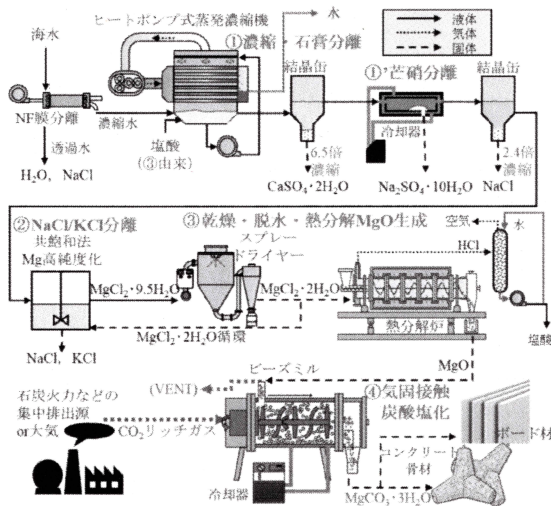


図 1 海水由来 Mg を用いた CO_2 鉱物化プロセス

2. 濃縮海水からの高純度 MgCl_2 スラリーの分離回収

海水は主に Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} のイオンと多量の H_2O から構成される。図 1 における操作①では、加圧蒸発と冷却による濃縮操作によって淡水を回収しつつ、 Ca^{2+} の全量と SO_4^{2-} の大半を石膏等の高純度な有価物として晶析させる。本操作をどのような組成の海水においても可能にするため、地球科学コード PHREEQC を用いたシミュレーションによって濃縮の進行に対する析出化合物種の変遷を予測した (図 2)。その結果、濃縮初期において石膏 (CaSO_4) が析出可能であると予測された。また、他化合物が混入しない濃縮倍率も予測したことで、実装に向けた多段階の蒸発濃縮操作方法を確立し、各化合物の高純度化も実現した。当該方法を採用した蒸発濃縮試験は共同研究先において実施され、本予測の高い精度と妥当性が実証された。

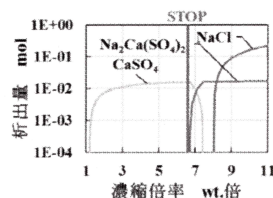


図 2 PHREEQC を用いた濃縮時の析出物予測結果

次に操作②では、残存する Na^+ および K^+ を析出分離し、 Mg^{2+} を全て液相の MgCl_2 スラリーとして回収するため、従来の塩酸

添加による分離法に対する代替法として溶融塩法、共飽和法の 2 つを比較検討した。いずれの方法も Na^+ ($\Delta G = -365 \text{ kJ/mol}$) および K^+ ($\Delta G = -295 \text{ kJ/mol}$) に対して、 Mg^{2+} ($\Delta G = -1830 \text{ kJ/mol}$) が圧倒的に安定なギブスエネルギーを持つことを利用して、優先的に溶媒 (H_2O) 不足となる NaCl/KCl 等の固体塩を溶液から析出させる分離法である。試験の結果、各方法の全てで連続運転に成功し、カチオン内の Mg 純度も 98 mol% 程度に達した。この内、溶液の腐食性発現の対策や温度制御が不要な共飽和法を実証用手法として選定し、150 L の連続分離実績を得た。

3. ビーズミルを用いた CO_2 鉱物化と研削の両立

操作④では、高純度 MgCl_2 スラリーから得られた MgO と CO_2 の気固接触によって炭酸マグネシウムの生成を実証した。従来研究として CO_2 インキュベータを用いた MgO の CO_2 鉱物化試験を実施した結果、反応完了に約 7 日を要しており、本操作の反応促進が課題であった。球体粉体と高湿度 (RH95%) 雰囲気仮定した気固反応を、炭酸塩生成物層の拡散と未反応の炭酸化層の反応速度の複合によってモデル化すると、 CO_2 濃度の上昇と粒径の縮小によって反応促進が期待できることが分かった。これを踏まえ、連続運転に適したビーズミルを導入し、研削と鉱物化反応を同時に実証した。粒径分布の測定結果から、ビーズミルを通した粉体は 1 時間で最大粒径約 $8 \mu\text{m}$ 、2 時間で約 $1 \mu\text{m}$ まで縮小された。次に、 CO_2 濃度をパラメータとした反応時間に対する CO_2 鉱物化挙動を図 3 に示す。試験の結果、100% 濃度ガスでは約 12 時間で反応完了した。また、50% においても反応律速の計算値と挙動が一致しており、導入先の条件ごとに反応時間を予測する方法を確立した。

図 3 CO_2 濃度をパラメータとしたビーズミル試験の CO_2 鉱物化挙動

4. ビーズミルによる炭酸マグネシウムの有効利用方法の検討

ここまでの 4 つの単位操作によって、海水由来 MgO を用いた CO_2 固定化が完了したが、得られた炭酸マグネシウムは有価物として有効利用する必要がある。ビーズミルを通して生成される炭酸マグネシウムは、 CO_2 鉱物化速度は向上するが、過剰な研削によって結晶サイズが小さく強度が低いという課題が残存した。そこで本研究では、これをコンクリート用細骨材や混和剤の一部として有効利用する多様な方法を検討した。その中でも、炭酸マグネシウムをソレルセメント成分に加えた後に細骨材、粗骨材、水を添加したコンクリート供試体では、高い強度を発現することが分かった。ソレルセメントの配合として、 $\text{MgO} : \text{MgCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$ の重量割合を変更しつつ、炭酸マグネシウムを添加した。これらの硬化体の強度を従来配合との相対値として図 4 に示す。圧縮強度測定試験の結果、同図の配合 A, B において硬化体の強度が従来の配合を特に大きく上回り、強度の課題解決の指針を得た。

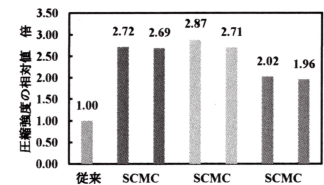


図 4 各コンクリート供試体の強度結果